

Witold MIELCAREK

UWARUNKOWANIA TECHNOLOGICZNE WARYSTORÓW TLENKOWYCH

Pracę dedykuję pamięci doc. dr. inż. Jana Chmielewskiego organizatorowi Pracowni Badań Strukturalnych, której wyposażenie umożliwiło realizację tej i wielu innych prac.

Dedykuję ją też prof. dr inż. Zbigniewowi Cymbrykiewiczowi, prekursorowi badań nad warystorami i ceramiką półprzewodnikową.

Składam też podziękowania wielu osobom biorącym udział w badaniach nad warystorami.

STRESZCZENIE

W pracy na tle literatury i badań własnych przedstawiono zagadnienia związane z technologią wytwarzania dominujących obecnie warystorów tlenkowych. Celem przeprowadzonych badań było określenie warunków uzyskiwania warystorów o powtarzalnych i stabilnych charakterystykach przy zminimalizowanej ilości dodatków - tlenków bizmutu i antymonu.

Warystory – rezystory o rezystancji zmieniającej się w zależności od przyłożonego napięcia, znajdują zastosowanie w układach ochrony przed przepięciowej praktycznie w pełnym zakresie napięć i prądów. Podstawowym elementem budowy warystora tlenkowego są ziarna tlenku cynku rozdzielone warstwą tlenku bizmutu zapewniającej powstanie bariery potencjałowej. Na konieczność podjęcia tych prac wskazywało pojawianie się w wytworzonych partiach warystorów podgrupy elementów o znacznie gorszych charakterystykach oraz pogarszanie się parametrów warystorów w zakresie prądów upływu (punkt pracy) w wyniku chwilowego wzrostu temperatury. Warystory te wytworzono z surowców technicznych stosowanych zwykle w procesie produkcyjnym. Jak wykazały badania mikrostruktury oraz przesłanki literaturowe, wady te były spowodowane niejednorodnością rozmiarów ziaren tlenku cynku i występowaniem obszarów fazy bogatej w tlenek bizmutu. Niejednorodności te w przypadku występowania zmian temperatury powodowały powstawanie lokalnych naprężeń i pogarszanie się właściwości elektrycznych. W celu określenia warunków i mechanizmów wzrostu ziaren tlenku cynku w trakcie spiekania warystora wykonano analizy morfologii ziaren ZnO otrzymanego z rozkładu octanu cynku i metodą spray-pyrolisis. Analizy morfologii ziaren wykonano przy pomocy mikroskopów elektronowych – transmisyjnego, skaningowego i optycznego. Pomiaru składu fazowego i wielkości kryształitów wykonano metodami rentgenografii proszkowej. Przeprowadzone badania wykazały, że tlenek cynku początkowo krystalizuje w formie igieł, które w temperaturach 600-700°C przyjmują korzystne obłe formy. Tlenek cynku otrzymywany metodą spray-pyrolisis przyjmuje obłe formy już w niższych temperaturach. Na podstawie uzyskanych danych oceniono właściwości różnych frakcji tlenku cynku: uzyskanego metodą przemysłową (spalania par metalu) oraz tlenku reaktywnego o ziarnach zawierających znaczną ilość mikroporów. Najlepsze wyniki uzyskano dla frakcji o jednorodnych mikronowych ziarnach. Warystory wykonane z tej frakcji wykazywały odporność na zmiany temperatury. Warystory wykonane z tlenku aktywnego charakteryzowały drobne ziarna i wysokie napięcia pracy. Zahamowanie wzrostu ziaren było tu spowodowane występowaniem mikroporów wewnątrz ziaren, podobnie jak w przypadku aglomeratów zbudowanych z małych ziaren dla tlenku otrzymywanego metodą spalania par cynku. Tak więc tlenek stosowany w warystorach powinien mieć jednorodne mikronowe ziarna pozbawione mikroporów i aglomeratów.

Drugim znaczącym składnikiem warystora jest tlenek bizmutu. Występuje on w szeregu odmianach polimorficznych, których występowanie potwierdzono w warystorze. Jednak istotne znaczenie w formowaniu granicy ziaren ma amorficzna nanometrowa lub atomowa warstwa tlenku bizmutu. Tlenek krystalizujący w większych mikronowych obszarach w trakcie wygrzewania stabilizującego elektryczne właściwości warystora ulega przemianie polimorficznej $\beta \rightarrow \gamma$. Mniejsza przewodność jonów tlenu przez odmianę γ w porównaniu do odmian β czy δ ma zapobiegać migracji jonów tlenu z obszaru złącza i obniżaniu się międzyziarnowej bariery potencjałowej. Mniejszą przewodność odmiany γ potwierdzono badaniami własnymi dla tlenku cynku (który jest również dobrym przewodnikiem jonów tlenu) domieszkowanego tlenkiem bizmutu oraz dla masy warystorowej. Wywołany wygrzewaniem spadek przewodności (około dwukrotny) jest zbyt mały aby wyjaśnić znaczące zahamowanie procesu degradacji. Wygrzewanie to powoduje również znaczne zmniejszenie współczynników nieliniowości w zakresie niskoprądowym, przypuszczalnie związane z naprężeniami wywołanymi przez przemianę polimorficzną. Zahamowanie procesu degradacji może być spowodowane relaksacją naprężeń i/lub, jak podaje literatura, poprzez eliminację mobilnych międzywęzłowych jonów cynku ze strefy zubożonej obszaru złącza. Najlepsze rezultaty uzyskano stosując wygrzewanie w tlenie pod zwiększonym ciśnieniem, wzbogacające w tlen granice ziaren, a zarazem eliminujące jony międzywęzłowe. Poza czynnikami związanymi z przemianami polimorficznymi czy oddziaływaniem międzywęzłowych jonów cynku, na degradację mogą mieć wpływ inne dodatki. Dobre rezultaty daje zastosowanie fryty szklanej dodawanej do masy warystorowej. Stwierdzono też, że dodatek tlenku kobaltu znakomicie zwiększający współczynniki nieliniowości, powoduje również zahamowanie procesu degradacji.

Inne dodatki jak tlenek manganu nie tworzący własnych faz krystalicznych przyspiesza reakcję pirochlorku $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_6$ z ZnO i uwolnienie tlenku bizmutu co stwierdzono na podstawie analizy reakcji w układzie $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$. Dodatkiem oddziałującym w różnicowany sposób jest tlenek antymonu. Powoduje on zahamowanie wzrostu ziaren, poprawia współczynnik nieliniowości i ukierunkowuje reakcje chemiczne w warystorze tworząc pirochlorek. Wzorując się na tej reakcji wykonano warystory oparte o tlenek tytanowo-bizmutowy o niższych napięciach warystorowych i większych ziarnach.

Radykalną poprawę struktury warystora uzyskano jednak stosując tlenek barowo-bizmutowy $\text{BaBiO}_{2.77}$ i jako reagent TiO_2 . Znaczne rozproszenie reagenta (w poprzednich przypadkach był to tlenek cynku – główny składnik warystora) i poprawy zwilżalności granic ziaren umożliwiły wielokrotne zmniejszenie ilości dodawanego tlenku bizmutu i antymonu przy zachowaniu wysokich współczynników nieliniowości. Warystory te charakteryzuje odporność na procesy degradacji nawet bez stosowania dodatkowego wygrzewania. Zmniejszenie ilości antymonu i bizmutu powoduje eliminację obszarów wyłączonych z przewodzenia prądu – spinelu atymonowo-cynkowego i obszarów bogatych w tlenek bizmutu.

Zastosowanie tlenku barowo-bizmutowego z tlenkiem tytanu zamiast tlenku bizmutu i antymonu oraz tlenku cynku o jednorodnych mikronowych ziarnach umożliwia uzyskanie warystora o wysokich parametrach eksploatacyjnych przy obniżonych kosztach wytwarzania.

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

α	- współczynnik nieliniowości charakterystyki prądowo-napięciowej warystora
$\alpha_{0.01-0.1\text{mA}}$	- współczynnik nieliniowości w zakresie prądów 0.01-0.1 mA
BET	- metoda pomiaru powierzchni właściwej proszków
δ	- odchylenie standardowe
D	- średnica podstawy kryształitu
EDS	- analizator energii elektronów
f	- zmierzony profil dyfrakcyjny
g	- aparaturowy profil dyfrakcyjny
h	- profil dyfrakcyjny kryształitów
H	- wysokość kryształitu
HREM	- wysokorozdzielczy mikroskop elektronowy
I_{AC}	- natężenie prądu zmiennego
I_{DC}	- natężenie prądu stałego
PDF	- powder diffraction files, karty identyfikacyjne dyfraktogramów rentgenowskich
SEM	- skaningowy mikroskop elektronowy
SP	- proces pirolizy aerozolu
STEM	- skaningowy transmisyjny mikroskop elektronowy
TEM	- transmisyjny mikroskop elektronowy
TSC	- prąd stymulowany termicznie
TWR	- temperaturowy współczynnik rezystancji
U_{AC}	- napięcie przy prądzie zmiennym
U_{DC}	- napięcie przy prądzie stałym
$U_{1/1}$	- napięcie przy 1 mA na 1 mm grubości warystora

1. Wstęp

Niepożądane efekty związane z występowaniem przepięć, czyli niekontrolowanych wzrostów napięcia, towarzyszyły już pierwszym zastosowaniom elektryczności. Takim pierwotnym, spektakularnym źródłem przepięć są błyskawice, zwyczajowo uznawane za symbol energetyki czyli dziedziny, która ujarzmiła elektryczność. Ma on przypominać o niszczącej sile elektryczności. Obecnie udaje się skutecznie ograniczyć negatywny wpływ przepięć stosując różnego rodzaju ochronniki, w tym oparte na warystorach czyli rezystorach o zmiennej rezystancji (variable resistor - VR). Warystory są powszechnie stosowane zarówno w urządzeniach elektronicznych jak i energetycznych. Te, które są stosowane w urządzeniach małych mocy przypominają pastylkowy kondensator. Warystory stosowane w urządzeniach energetycznych są walcami o średnicy kilkudziesięciu milimetrów obudowanymi rurowymi korpusami ceramicznymi, epoksydowymi lub silikonowymi.

Wraz z upływem lat technologia warystorów ulega ciągłej transformacji. Postęp jest stymulowany koniecznością obniżania kosztów wytwarzania i podwyższania jakości warystorów. Stosowanie warystorów przyczynia się do obniżenia kosztów eksploatacji urządzeń poprzez lepsze zabezpieczenia przed awariami, co jest szczególnie ważne w eksploatacji systemów energetycznych. Dzięki niskim kosztom wytwarzania i zapewnieniu wysokiego poziomu ochrony przeciwprzepięciowej zwiększył się obszar stosowania warystorów. Warystory tlenkowe obecnie służą do ochrony urządzeń pracujących w całym zakresie napięciowym - od kilku do kilkuset tysięcy woltów w ogranicznikach sieci energetycznych.

Pierwsze ceramiczne warystory wykonywane były z węgla krzemu. W latach siedemdziesiątych zostały one wyparte przez warystory tlenkowe tzw. MOV (metal oxide varistors). Warystory tlenkowe charakteryzują się silnie nieliniową zależnością prądu od napięcia i absorpcją dużych energii. W porównaniu z innymi układami np. energoelektronicznymi są one tańsze i prostsze w konstrukcji. Jednak, aby mogły być produktem rynkowym muszą mieć ściśle określone i powtarzalne parametry elektryczne. Wymaga to znajomości i opanowania zjawisk zachodzących w ceramice warystorowej, których rozważanie wychodzi daleko poza zasięg jednej dziedziny wiedzy. Aktualnie tematyka prac skupia się głównie wokół zagadnień mechanizmu przewodzenia, roli dodatków i mechanizmów degradacji.

W prezentowanej pracy, na podstawie badań własnych, stwierdzono wpływ zróżnicowania wielkości ziaren tlenku cynku, podstawowego składnika warystora, na odporność na zmiany temperatury. Przeprowadzono analizę wa-

runków formowania krystalitów i ziaren tlenku cynku. Wykonano badania morfologii ziaren, spieków oraz właściwości warystorów wykonanych z przemysłowych tlenków cynku o zróżnicowanej budowie. Uzyskano warystory o zwiększonej odporności na zmiany temperatury i zaproponowano kryteria doboru tlenku cynku o optymalnej formie ziaren.

Przeanalizowano wpływ tlenku bizmutu i jego odmian polimorficznych na charakterystyki prądowo-napięciowe i ich degradację. Zaprezentowano i omówiono wyniki badań nad rolą wybranych domieszek Co, Mn i Ba w ceramice warystorowej. Ustalono, że tlenek manganu, nie tworzący własnych faz krystalicznych, wywiera znaczący wpływ na fazy krystaliczne i kinetykę procesów zachodzących w trakcie spiekania warystora. Na podstawie powyższych badań zaproponowano nową technologię warystorów polegającą na domieszkowaniu ceramiki warystorowej związkiem barowo-bizmutowym, zamiast tlenkiem bizmutu. Uzyskano poprawę mikrostruktury warystora przez eliminację nieaktywnych elektrycznie bogatych w bizmut skupisk fazy międzyziarnowej.

Na podstawie literatury i badań własnych warystorów domieszkowanych różną ilością tlenku kobaltu, omówiono zjawisko degradacji. Stwierdzono, że kobalt wpływa hamująco na degradację powodującą asymetrię charakterystyk prądowo-napięciowych. Potwierdzono też znaczący wpływ kobaltu na nieliniowość charakterystyk prądowo-napięciowych warystora.

W końcowej części pracy przedstawiono sposoby stabilizacji charakterystyk warystorów poprzez wprowadzenie dodatków szkłotwórczych lub w procesie dodatkowego wygrzewania w zmodyfikowanych atmosferach. Zaprezentowano wyniki pomiarów przewodności jonów tlenu tlenku cynku, układu tlenek bizmutu-tlenek cynku i warystorów z różnymi odmianami polimorficznymi tlenku bizmutu. Badania te przeprowadzono w celu wyjaśnienia mechanizmów przewodzenia tlenu w ceramice warystorowej i ich wpływu na degradację.

2. ZASADA DZIAŁANIA WARYSTORA

Działanie warystora można przedstawić posługując się modelem strumienia z zastawką. Gwałtowny przyływ powoduje tylko niewielki wzrost poziomu wody ponad zastawkę i odpowiednio większy jej odpływ. Analogicznie, wzrost napięcia na warystorze ponad wartość nominalną powoduje gwałtowny wzrost prądu upływu i ograniczenie wzrostu napięcia. Właściwość ta wynika z nieliniowości charakterystyki prądowo-napięciowej I-U warystora.

Pierwsze stosowane na dużą skalę warystory były wykonywane ze spieczonego węgla krzemu. Nieliniowość charakterystyk tych warystorów tłumaczono na wiele sposobów, między innymi: inwersją typu przewodnictwa na granicach ziaren, emisją elektronów z ostrych krawędzi ziaren, przebijaniem powierzchniowych warstw tlenku krzemu lub miejscowym przegrzewaniem. Zjawiska te, w miarę wzrostu napięcia miały powodować nieliniowy wzrost przepływającego prądu [251]. Jednak warystory z węgla krzemu charakteryzują się niskim współczynnikiem nieliniowości ($\alpha=6-8$) charakterystyki prądowo napięciowej. Dlatego dla zapewnienia odpowiedniego poziomu ochrony, przy ich stosowaniu często potrzebne są dodatkowe elementy konstrukcyjne, co komplikuje i zwiększa koszt urządzeń. Wprowadzenie warystorów tlenkowych przyniosło zasadniczą poprawę współczynnika nieliniowości i zwiększenie poziomu ochrony.

Pierwszą pracą donoszącą o nieliniowych właściwościach układu $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ była praca Kosmana i Pettsolda [116]. Była ona poprzedzona pracą [115] dotyczącą dielektrycznych właściwości omawianego układu. Pierwsze warystory z tlenku cynku domieszkowanego tlenkiem alkalicznym [155] nie przynosiły rewelacyjnych wyników (w przypadku domieszkowania tlenkiem baru maksymalna wartość α wynosiła 7). Wysoki współczynnik nieliniowości rzędu kilku dziesiątek uzyskał Matsuoka z zespołem [156] dopiero dla spieku tlenku cynku z dodatkami tlenków bizmutu, antymonu, kobaltu, manganu, i chromu. Dalsze badania [157] wykazały, że powodem wzrostu nieliniowości charakterystyki I-U jest występowanie warstwy tlenku bizmutu rozdzielającej ziarna tlenku cynku.

2.1. Technologia wytwarzania

Warystory są wytwarzane typową technologią stosowaną w ceramice. Składniki masy, po odważeniu, poddaje się procesowi mielenia i homogenizacji [41, 43]. Następnie po uformowaniu granulatu warystory prasuje się zwykle w formę walca i spieka. Średnice gotowych warystorów wynoszą od kilku do stu mm, przy wysokości do kilkudziesięciu mm. Wyróżniającą się konstrukcyjnie grupą są warystory z wewnętrznym wielowarstwowym układem elektrod. Są one wytwarzane technologią „green tape”. Na elastyczne folie z wypełniaczem ceramicznym nanosi się elektrody, a następnie całość składa się w „kanapkę” i spieka [13, 81, 92, 159]. Układ ten zapewnia zminimalizowanie odległości między elektrodami do kilkudziesięciu mm i uzyskanie minimalnych napięć roboczych rzędu kilku woltów [50].

Kompozycje materiałowe warystorów mogą być różne. Jednak większość z nich opiera się o skład podany przez Matsuokę [156], w którym podstawowy-

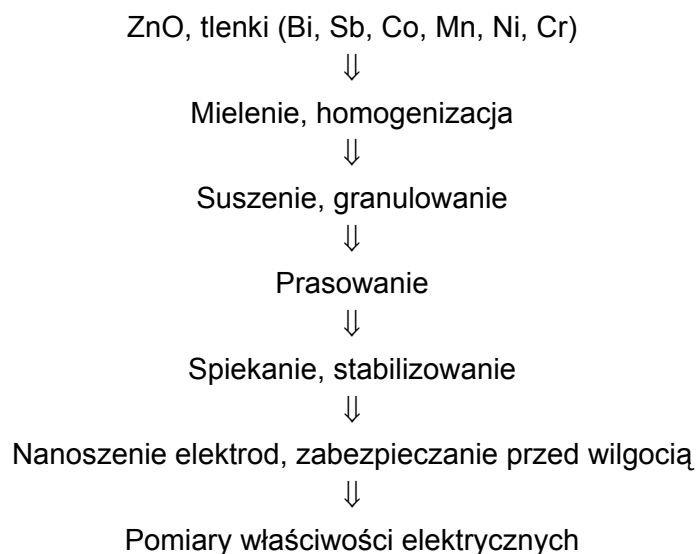
mi domieszkami tlenku cynku są tlenki bizmutu, kobaltu, antymonu, manganu i chromu. Zwykle w produkcji stosuje się surowce techniczne o ustalonych i stabilnych właściwościach [166,168]. Dla zbadania właściwości wykonano próbne partie warystorów według technologii przedstawionej w pracy [39, 40]. Do wytwarzania masy warystorowej zastosowano surowce o klasie czystości cz.d.a. Podstawowy skład masy zaprezentowano w tabeli 1.

Tabela 1

Skład typowej masy warystorowej w %mol.

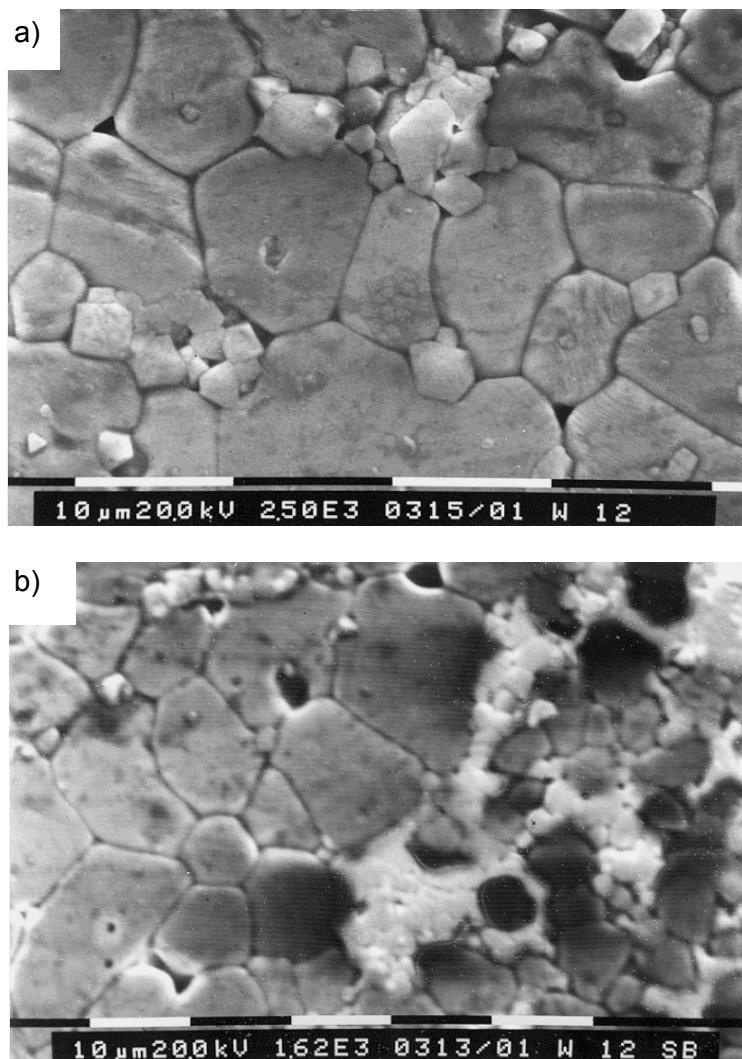
Tlenek	Bi_2O_3	Sb_2O_3	Co_2O_3	MnO	Cr_2O_3	NiO	ZnO
Ilość	1,0	1,0	0,5	0,5	0,4	0,8	95,8

Sposób wytwarzania warystorów przedstawiono na diagramie:



Odważone składniki mas mielono i mieszano na mokro w wodzie, w młynku kulowym przez 18 h. Po wysuszeniu masy wytwarzano granulát, z którego prasowano warystory. Jako lepiszcze stosowano kwas poliwinylowy. Średnica wyprasowanych warystorów wynosiła zwykle 15 mm, a wysokość 2,5 mm. Po spieczeniu, na czołowe powierzchnie warystorów, naparowywano próżniowo srebrne elektrody. Jedną z modyfikacji metod otrzymywania mas i warystorów jest zastosowanie technologii mikrofalowej do suszenia i spiekania [269].

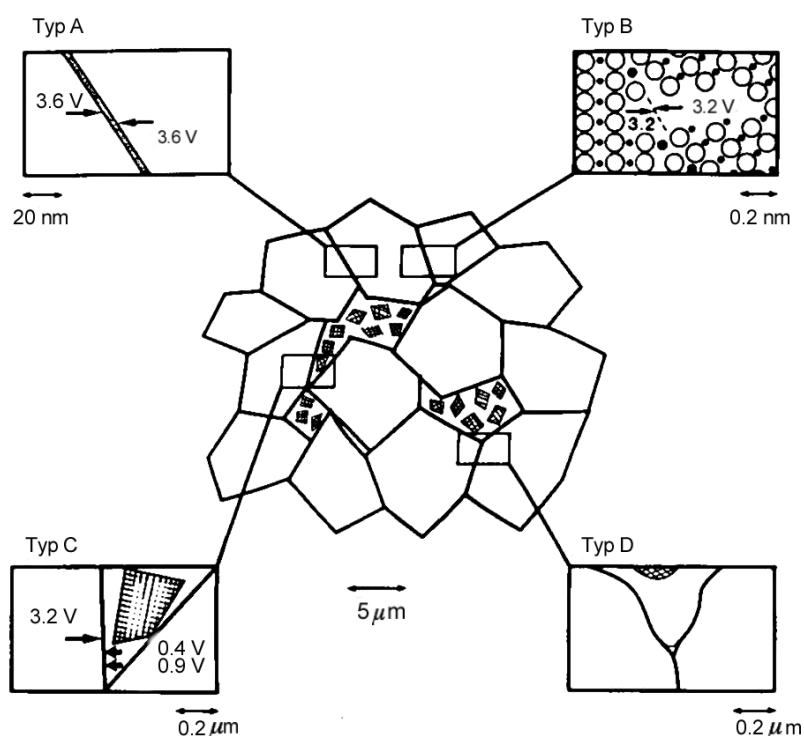
2.2. Mikrostruktura i jej rola



Rys.1. Mikrostruktura typowego warystora. Próbkę polewowaną i trawioną termicznie.

- a) obszar z ziarnami ZnO i spinelem antymonowo-cynkowym,
- b) obszar z bogatą w bizmut fazą międzyziarnową.

W ceramice warystorowej z tlenku cynku, podobnie jak w większości materiałów ceramicznych, podstawowym elementem mikrostruktury są ziarna. Ziarna te, w przypadku warystorów, powinny mieć możliwie małą rezystancję. Nieliniowe właściwości charakterystyki prądowo-napięciowej są związane z barierą potencjałową występującą na granicach ziaren [53, 86, 87, 145, 210]. Mikrostrukturę typowego warystora przedstawiono na rys.1.



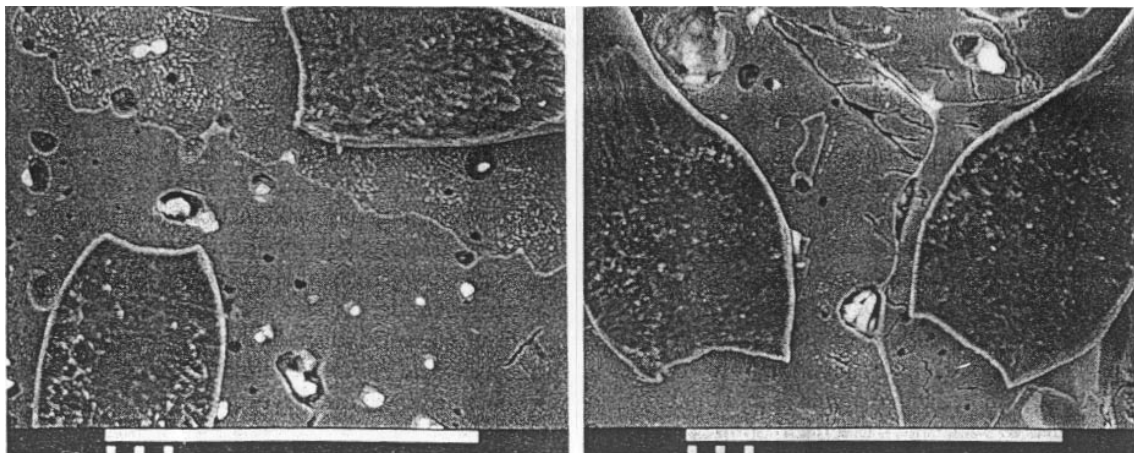
Rys.2. Schemat struktury warystora. Widoczne ziarna ZnO, spinelu oraz obszary międzyziarnowe [197].

Mikrostrukturę typowego warystora przedstawiono na rys.1.

Na zdjęciu 1a przedstawiono mikrostrukturę typowego warystora z ziarnami tlenku cynku w formie nieregularnych obłych wielościanów o zróżnicowanych wielkościach. Na granicach oraz wewnątrz ziaren znajdują się mniejsze ziarna o ostrych krawędziach. Są to ziarna spinelu antymonowo-cynkowego. Widoczne na zdjęciu 1b jasne obszary są bogatą w bizmut fazą międzyziarnową. Strukturę warystora z różnymi formami granic ziaren przedstawiono schematycznie na rys.2.

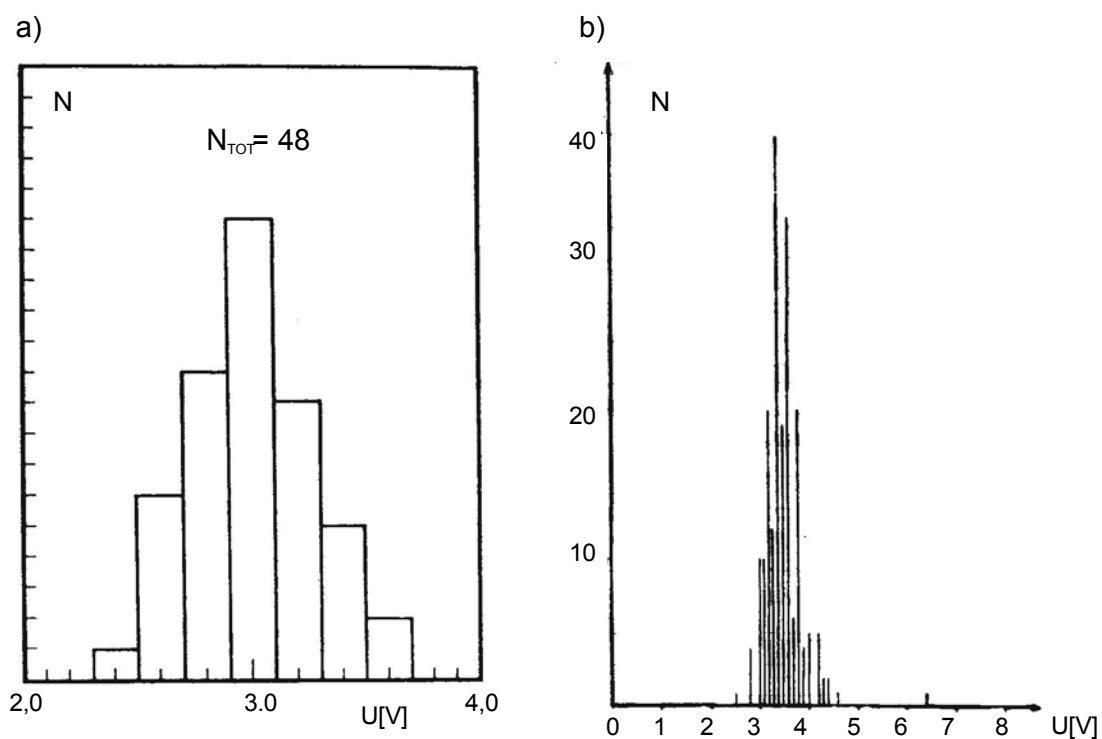
W strukturze warystora występują cztery rodzaje granic ziaren. W typach A i B, dominujących w warystorze, ziarna są rozdzielone nanometrową lub atomową warstwą tlenku bizmutu. Typy C i D występują w obszarach z fazami międzyziarnowymi – spinelem oraz tlenkiem bizmutu.

Właściwości elektryczne granic ziaren można badać bezpośrednio, niosząc mikroelektrody na wypolerowaną powierzchnię warystorów pocienionych do grubości 0,1 mm [146, 259] (rys.3).



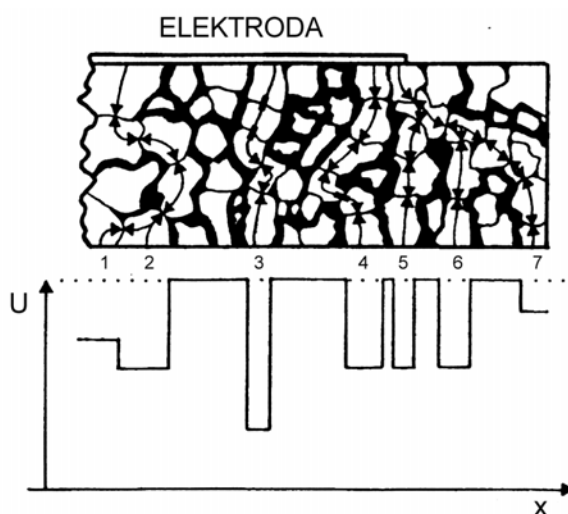
Rys.3. Ziarna warystora ze zgrzanymi elektrodami pomiarowymi [259]. Widoczne są cienkie linie granic ziaren oraz dwie elektrody.

Charakterystyki prądowo-napięciowe granic międzyziarnowych przedstawiono na rys.4.



Rys.4. Spadki napięć na granicach ziaren przy prądzie $5 \mu A$:

a - według [259], b - według [57]. N – ilość granic ziaren.



Rys.5. Ścieżki przepływu prądu w warystorze z ziarnami o zróżnicowanej wielkości [91]:

x – współrzędna położenia elektrody punktowej.

struktury warystora. Zróżnicowanie dróg przepływu prądu przedstawiono schematycznie na rys.5.

Spadki napięć w danym sektorze warystora zależą od ilości granic międzyziarnowych, a w efekcie, od rozmiarów ziaren. Wypadkowy spadek napięcia na warystorze jest wynikiem wyrównania napięć poprzez zróżnicowanie prądów upływu. Ścieżki o mniejszej ilości granic przewodzą większe prądy. Powoduje to wzrost spadków napięć na poszczególnych granicach oraz ziarnach i wyrównanie napięć dla poszczególnych ścieżek. Jednak zbyt duże zróżnicowanie długości ścieżek [271] powoduje powstanie lokalnych wzrostów temperatury, co może doprowadzić do przebicia i zniszczenia warystora. Zagrożenie to jest szczególnie istotne przy przepływie dużych prądów [2, 95]. Obszary o znacznej ilości małych ziaren lub większych ilościach fazy międzyziarnowej nie biorą udziału w przewodzeniu prądu i są zbędnymi elementami struktury warystora.

2.3. Właściwości elektryczne

Jak wynika z przeprowadzonej analizy, o przepływie prądu w warystorze decyduje układ ziaren, ich rezystancja i napięcia przebicia granic ziaren. Napięcia przebicia granic ziaren ulegają zmianom w zależności od budowy (grubości) i lokalnych niejednorodności składu chemicznego. Istotne znaczenie ma również skład chemiczny warystora i technologia wykonania. Modele opisujące przepływ prądu przez warystor opisują zwykle wypadkową charakterystykę prądowo-napięciową. Jest wiele modeli tłumaczących zjawisko przewodzenia prądu. Pierwszy model został zaproponowany przez Matsuokę [157]. Wiąże on

Zbliżone wartości napięcia (3,6 V) zaobserwowali [198, 258] dla bogatej w bizmut amorficznej warstwy o grubości ok. 2 nm. Stanowi ona około 80 % aktywnych granic. Napięcie przebicia równe 3,2 V występuje dla 20 % granic utworzonych z atomów bizmutu. Część autorów np. [138, 185, 222] nie stwierdziła występowania fazy międzyziarnowej. W większych ilościach tlenek bizmutu gromadzi się w miejscach styków trzech lub więcej ziaren.

Drogi przepływu prądu w warystorze zależą od mikro-

nieliniowy charakter przewodnictwa z ładunkiem przestrzennym występującym w strefie międzyziarnowej. Opiera się on na modelu bariery potencjałowej występującej na granicach ziaren w ceramice pozystorowej opartej na tytanianie baru. Model ten zaproponował Heywang w pracy z 1961 roku [86, 87]. Inne modele przewodnictwa warystora uwzględniały zjawisko tunelowania nośników przez cienką warstwę międzyziarnową [140] lub tunelowania przez barierę Schottky'ego [16, 93, 138, 185]. Rozważano model zakładający występowanie podwójnej bariery [24, 25] czy podwójnego złącza (heterojunction) Schottky'ego [51, 53, 59]. Zjawisko tunelowania przez pojedyncze złącze rozpatrywano w pracy [58], a z uwzględnieniem dodatkowo prądu dziurowego, w pracach [20, 147, 210]. Efekt bocznikowania podwójnych złączy analizowali [52, 141]. Jedne z ostatnich prac uwzględniały dyfuzję dziur powiązaną z generacją par elektron-dziura [106], czy wysokoomowymi barierami na granicach ziaren - Halls i Leach [79].

Ogólnie modele przewodnictwa można podzielić na dwie grupy. Jedna grupa zakłada powiązanie przewodnictwa z występowaniem na granicy ziaren typu n stanów powierzchniowych typu p - układ n-p-n. Powoduje to powstanie dwóch przeciwsobnych złączy – model z podwójną barierą Schottky'ego. Druga zakłada, że ziarna typu n o małej rezystancji są mocno zdefektowane, co jest charakterystyczną cechą dla tlenku cynku. Stopień zdefektowania radykalnie maleje w pobliżu granic ziaren (pasma zabronione tlenku cynku – 3,2 eV) powodując wzrost rezystancji i powstanie układu n-i-n. Przepływ elektronów przez takie złącze powoduje występowanie bariery potencjału.

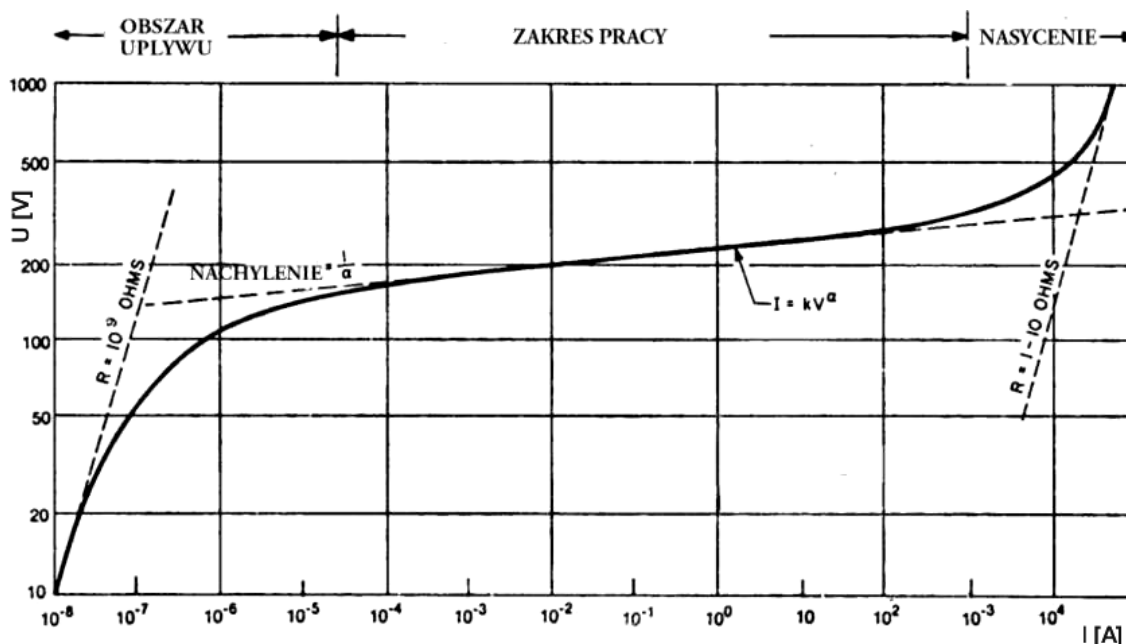
Obie grupy modeli dobrze oddają przebieg charakterystyki I-U przy współczynniku nieliniowości α nie większym od 25. Przy wyższych współczynnikach należy uwzględnić efekty tunelowania lub generacji nośników. Charakterystykę przewodzenia prądu dla typowego warystora przedstawiono na rys.6.

Charakterystyki I-U warystora nie da się wyrazić jedną zależnością i wyróżnia się zwykle trzy zakresy przewodzenia:

1. Zakres poniżej napięcia przebicia, zwany również zakresem prądów upływu, w którym przewodnictwo [139, 140] jest wynikiem emisji termoelektronowej Schottky'ego przez barierę potencjału:

$$I = I_0 \exp[-(E_b - \beta F^{1/2}) / kT]$$

gdzie: I_0 - prąd wyjściowy, β - stała, k - stała Boltzmana, F - natężenie pola elektrycznego, E_b - wysokość bariery Schottky'ego, T - temperatura.



Rys.6. Charakterystyka przewodzenia prądu typowego warystora [53].

W tym zakresie napięć zależność $I-U$ ma charakter omowy. W normalnych warunkach pracy warystor pracuje w tym zakresie napięć. Również tego zakresu pracy warystora dotyczą rozważania na temat degradacji.

- Po osiągnięciu tzw. napięcia przebicia warystora, które jest nieco wyższe od napięcia pracy chronionego urządzenia, zaczyna się zakres przewodzenia warystora. Mechanizm przewodzenia polega na zjawisku tunelowania elektronów przez barierę wspomaganym procesem kreacji dziur, a wielkość prądu nie zależy, jak poprzednio, od temperatury, lecz od napięcia i współczynnika nieliniowości. Właściwości warystora w tym zakresie pracy określa wzór empiryczny na charakterystykę $I-U$:

$$I = k_a U^\alpha$$

gdzie: k_a – stała,

$\alpha = [\log(I_1 / I_2)] / [\log(U_1 / U_2)]$ - współczynnik nieliniowości,

$I_1 / I_2, U_1 / U_2$ - zakresy prądów i napięć.

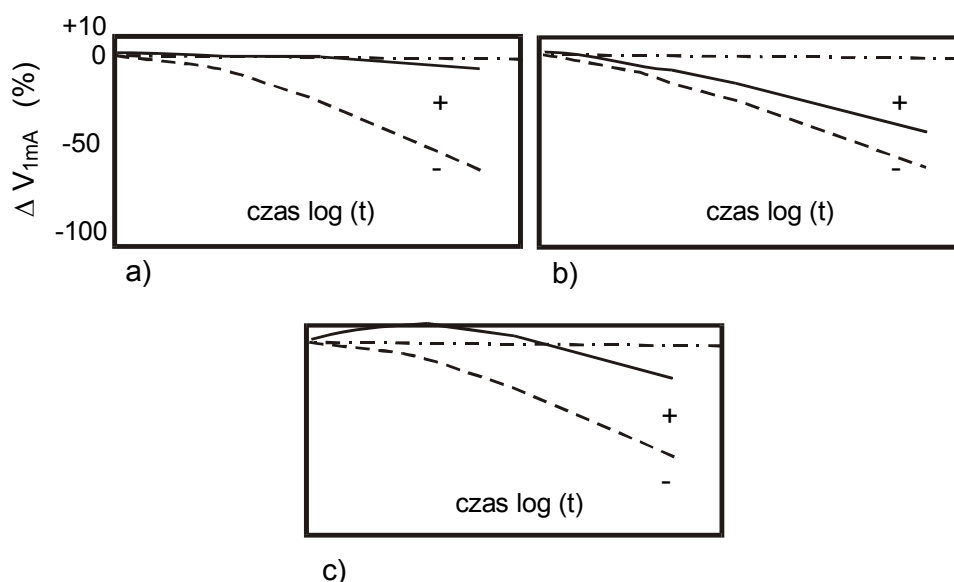
- Trzeci zakres pracy, nazywany zakresem nasycenia, charakteryzuje się szybkim wzrostem napięcia na warystorze spowodowanym wzrostem rezystancji ziaren ZnO wynikającym z braku nośników prądu.

Poza wymaganiami dotyczącymi przebiegu charakterystyki I-U, ważnym zagadnieniem jest zapewnienie stabilności charakterystyk w warunkach eksploatacyjnych.

Pierwsze doniesienia o pogarszaniu się właściwości elektrycznych warystorów w czasie eksploatacji pojawiły się pod koniec lat siedemdziesiątych. Zaobserwowano zmiany charakterystyki prądowo-napięciowej, szczególnie w zakresie prądów upływu (rys.7, 8). Przy prądach stałych zmiany te były asymetryczne. Zjawisko degradacji było po raz pierwszy opisane przez Edę, Igę i Matsukę [54]. W pracy [206] sklasyfikowano trzy rodzaje degradacji charakterystyk I-U wyróżniające się:

- a) małymi zmianami napięcia w kierunku polaryzacji,
- b) dużymi zmianami napięcia w kierunku polaryzacji,
- c) początkowym wzrostem, a następnie spadkiem napięcia.

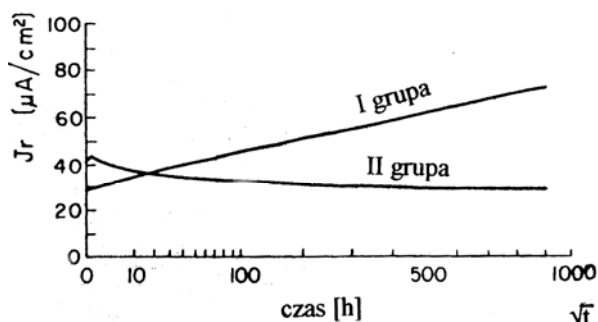
We wszystkich przypadkach obserwowano szybszy spadek napięć przy przeciwnej polaryzacji warystora (rys.7).



Rys.7. Przykładowe zmiany napięcia warystora w czasie przy przepływie prądu stałego [206].

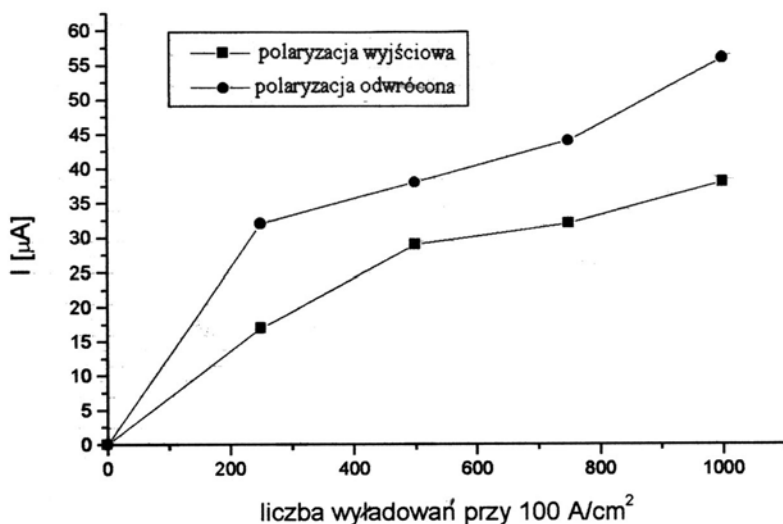
Podobne zmiany zachodzą również dla prądu zmiennego [62] (rys.8).

Autorzy powyższych prac stwierdzili, że istnieje możliwość spowalniania procesu degradacji poprzez modyfikację składu i technologii wytwarzania warystora.



Rys.8. Zmiany prądu upływu warystora w temperaturze 130°C i napięciu zmiennym $U_{AC}=0,65U_{1mA DC}$ [62].

Degradację wywołują również serie impulsów symulujących przebiegi występujące w trakcie pracy warystora (rys. 9).



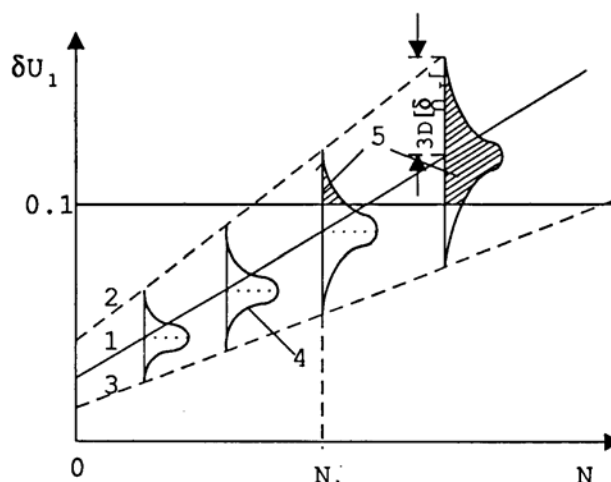
Rys.9. Degradacja prądu upływu wywołana udarami impulsowymi [12].

Udary impulsowe powodują także zróżnicowanie charakterystyk warystorów zamontowanych w stosie ogranicznika [277], a nawet powodują ich rozpad [2]. Zmiany parametrów elektrycznych wywołanych udarami impulsowymi (rys.10) można wykorzystać do oceny jakości warystorów [21, 277].

Prąd upływu rośnie również pod wpływem naprężeń mechanicznych [122].

Rys.10. Symulacyjne modele trwałości warystorów tlenkowych [277].

Prosta 1 oznacza wartość średnią względnych zmian napięcia warystorowego, proste 2 i 3 – granice zakresów zmian dla przedziału 3σ , 4 – rozkłady statystyczne, 5 – część rozkładu określająca prawdopodobieństwo uszkodzenia warystora.

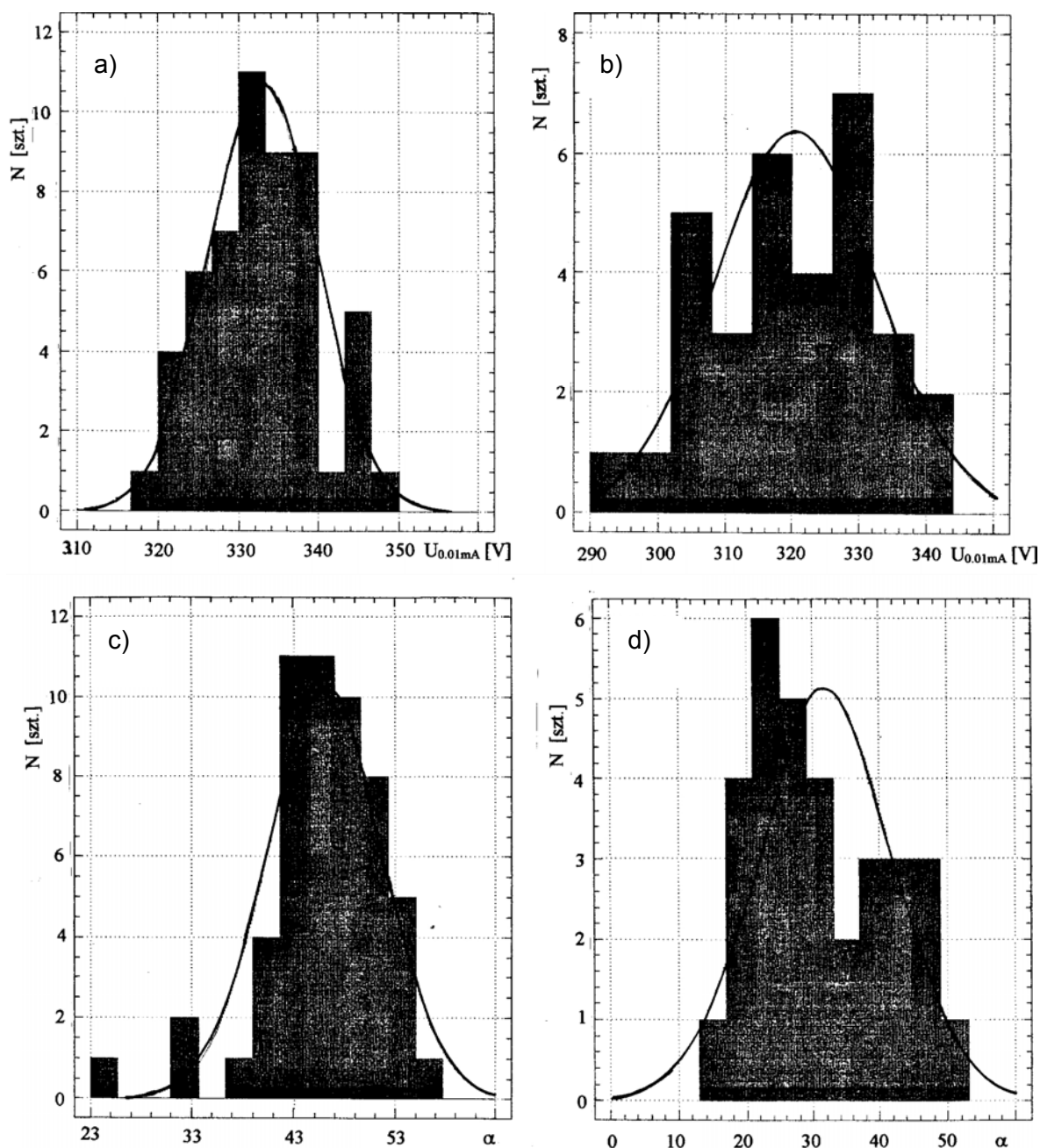


Podsumowując, można stwierdzić, że właściwości warystora zależą od wielu czynników: rodzaju materiałów wyjściowych, sposobu przygotowania masy, warunków wypalania oraz metody stabilizacji parametrów elektrycznych.

2.4. Stabilność charakterystyk I-U warystorów

Warystory jako elementy działające na zasadzie „progowej” muszą charakteryzować się powtarzalnością i stabilnością charakterystyk. Zwykle wymaga się, aby zmiana punktu pracy warystora pod wpływem różnych czynników wymuszających (udarów prądowych, długotrwałego obciążenia prądem upływu, zmianami temperatury) nie przekraczała 10% napięcia charakterystycznego [265]. Warunki te są określane przez producenta lub odpowiednie normy. Dla zbadania wpływu technologii i właściwości surowców wyjściowych wykonano partie warystorów według opisu przedstawionego w punkcie 2.1.

Podstawową właściwością warystorów powinna być odporność na zmiany temperatury. Zmiany temperatury występują w trakcie pracy warystora jak i podczas jego produkcji podczas lutowania doprowadzeń, fluidyzacji itd. W celu zbadania wpływu temperatury warystory nagrzano do 250°C z szybkością 2°C/min. symulując warunki produkcyjne czy eksploatacyjne. Wyniki pomiarów – napięcia warystorów przy prądzie 0,01 mA oraz współczynniki nieliniowości α dla próbek wyjściowych i wygrzanych przedstawiono na rys.11.



Rys.11.

a) histogram napięć $U_{0,01mA}$ warystorów wyjściowych, b) napięć $U_{0,01mA}$ warystorów wygrzanych, c) współczynników nieliniowości $\alpha_{0,01-0,1mA}$ warystorów wyjściowych, d) współczynników nieliniowości $\alpha_{0,01-0,1mA}$ warystorów wygrzanych.

W celu oceny zmian właściwości elektrycznych, wykonano obliczenia odchyłek standardowych napięć i współczynników nieliniowości. Dla próbek wyjściowych odchylenie standardowe dla napięć wynosi $\delta=7$ przy $U_{\text{sr.}}=333$ V (tj. $\pm 6,3$ % dla przedziału $\pm 3\delta$). Po wygrzaniu średnie napięcie maleje o 12 V a odchylenie standardowe wzrasta do $\delta=12$ przy $U_{\text{sr.}}=321$ V (tj. ± 11 % dla $\pm 3\delta$). Podobne zmiany wykazują histogramy współczynników nieliniowości.

Początkowo odchylenie standardowe wynosi $\delta=5$ przy współczynniku nieliniowości $\alpha_{sr}=46$ i wzrasta do $\delta=10$ przy znacznym spadku współczynnika nieliniowości do $\alpha_{sr}=29$ dla próbek wygrzanych. Wartości statystyki Kołmogorowa wynoszą $D+/-=0,06$ dla próbek wyjściowych i $D+/-=0,1$ dla wygrzanych. Wartości te potwierdzają zgodność badanych rozkładów ze stosowanym do obliczeń rozkładem normalnym.

Jak wykazały pomiary wykonane po dłuższym wygrzewaniu, początkowe zmiany charakterystyk wywołane wygrzewaniem ulegają regresji [172], co przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Wpływ warunków dodatkowego wygrzewania w 250°C na charakterystyki I-U warystorów, współczynniki nieliniowości i napięcie jednostkowe $U_{1/1}$ (przy 1 mA przeliczone na 1mm grubości) [172].

Warystory	Czas	$U_{0,01 \text{ mA}}$	α	$U_{0,1}$	α	U_1	α	U_{10}	$U_{1/1}$
	[h]	[V]		[V]		[V]		[V]	[V/mm]
Wyjściowe		264	44	282	47	299	39	307	139
Wygrzewane 250°C	0	205	17	249	25	278	29	303	129
	6	187	19	222	33	248	24	285	126
	70	247	32	265	32	285	35	304	138

Zmiany charakterystyki prądowo-napięciowej warystora są szczególnie duże przy niskich prądach. Po wygrzaniu w 250°C przez 6 h wystąpił spadek napięcia warystora $U_{0,01 \text{ mA}}$ z 264 V do 187 V, a współczynnika nieliniowości z 44 do 19. Przy dłuższym wygrzewaniu następuje jednak regeneracja napięć i współczynników nieliniowości. Wskazuje to na wpływ wewnętrznych naprężeń termicznych ulegających relaksacji przy dłuższym wygrzewaniu. Przyczyną tego efektu mogą być niejednorodności w wielkościach i rozkładzie ziaren tlenku cynku – dominującego składnika warystora.

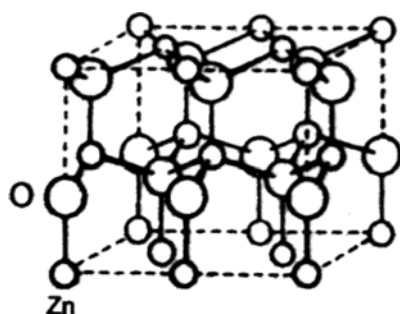
3. TLENEK CYNKU

Tlenek cynku znajduje szerokie zastosowanie jako pigment do farb (biel cynkowa), wypełniacz do tworzyw sztucznych, do otrzymywania innych związków cynku oraz w lecznictwie między innymi jako maść antyseptyczna. W elektrotechnice znalazł szerokie zastosowanie w warystorach.

Podstawowym elementem struktury warystora są ziarna tlenku cynku oddzielone od siebie nanometrową warstwą tlenku bizmutu z rozpuszczonymi

domieszkami. Wielkość, kształt oraz konfiguracja ziaren wpływają na właściwości elektryczne warystora. Ziarna te formują się w trakcie procesu spiekania warystora. O przebiegu procesu spiekania decydują między innymi, rodzaj domieszek, morfologia spiekanych materiałów i charakterystyka temperaturowa procesu spiekania. Kształtując te parametry można pośrednio modyfikować właściwości elektryczne, a w szczególności napięcie na jednostkę grubości warystora.

3.1. Właściwości fizyczne ZnO



Rys.12. Schemat komórki krystalicznej ZnO [1].

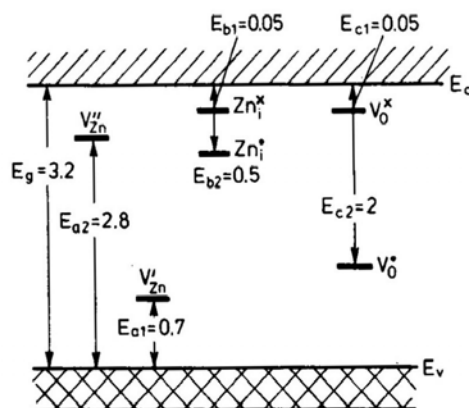
Głównym składnikiem warystorów tlenkowych jest tlenek cynku. Występuje on w przyrodzie jako minerał o nazwie cynkit. Tlenek cynku krystalizuje w heksogonalnej formie o strukturze typu wurcytu. Stałe sieci w temperaturze otoczenia wynoszą $a = 3,496 \pm 0,0442 \text{ \AA}$ $c = 5,2062 \pm 0,031 \text{ \AA}$ [1]. Schemat komórki krystalicznej przedstawiono na rys.12.

Tlenek cynku należy do specyficznej grupy tlenków o właściwościach półprzewodnikowych. Szerokość pasma zabronionego wynosi 3,2 eV co jest charakterystyczne dla izolatorów [46]. Poziom 4s jonów Zn^{2+} tworzy pasmo przewodnictwa [128]. Inną wyróżniającą cechą ZnO jest występowanie nadmiaru cynku [36, 261] lokującego się w pozycjach międzywęzłowych Zn. Nadmiar atomów cynku w odniesieniu do atomów tlenu wynosi od kilku do kilkudziesięciu ppm [126], a stężenie ich ulega zmianom w zależności od sposobu otrzymywania i warunków wygrzewania. Powoduje to powstanie defektów w ilości $1,5 \cdot 10^{15} \div 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [90, 131]. Atomy te łatwo ulegają jonizacji. Cynk oddając dwa ostatnie elektrony uzyskuje stabilną ośmioelektronową powłokę, co umożliwia uzyskanie wyższych stopni jonizacji. Energia jonizacji jednowartościowego jonu cynku wynosi 0,05 eV, a dwuwartościowego 0,2 eV [247]. W temperaturze pokojowej atomy cynku są zjonizowane [251]. Energia aktywacji migracji tych jonów wynosi około 0,55 eV [261] i jest niska w odniesieniu do energii aktywacji ruchu atomów węzłowych. Proces jonizacji międzywęzłowych atomów cynku prowadzi do generacji nośników w paśmie przewodnictwa i powstanie przewodnictwa typu n. W tlenku cynku występują również wakanse tlenowe o energiach aktywacji 0,05 i 2 eV [121]. Poziomy 2s i 2p tlenu stanowią obsa-

dzony obszar pasma walencyjnego. Uzyskanie przewodnictwa typu p jest też możliwe lecz wymaga zastosowania dużych ciśnień tlenu w celu skompensowania nadmiaru cynku [47]. Na rysunku 13 przedstawiono model pasmowy tlenku cynku [186].

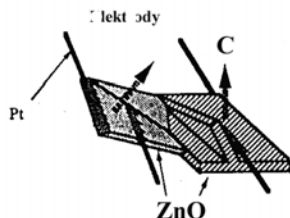
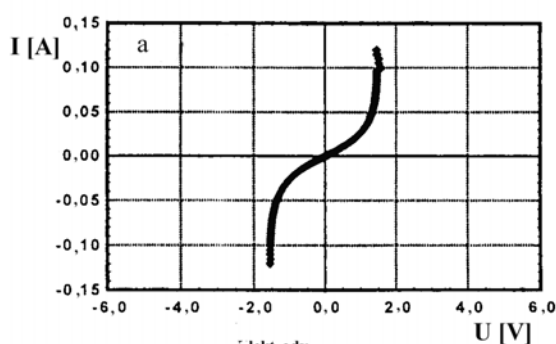
Jak wspomniano, w temperaturze pokojowej międzywęzłowe atomy cynku są całkowicie zjonizowane. Jest to przyczyną wysokiego przewodnictwa σ tlenku cynku, rzędu $10^{-1} \Omega\text{m}$. Wartość przewodnictwa zależy od metody otrzymywania tlenku i uzyskanego składu stechiometrycznego.

Wysokie przewodnictwo nie wyklucza jednak występowania efektu warystorowego w czystym tlenku. Jak wykazały ostatnio przeprowadzone badania, złącza pojedynczych kryształów wykazują silnie nieliniową charakterystykę prądowo-napięciową [192] (rys.14). Efektu tego nie udało się wyjaśnić ani modelem podwójnej bariery Schottky'iego, ani też modelem punktowego wzrostu temperatury (ciepła Joule'a).

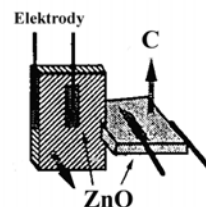
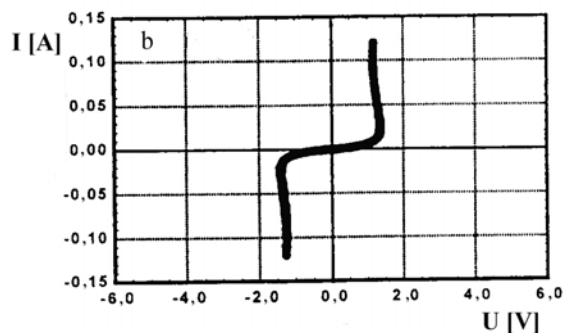


Rys.13. Model pasmowy ZnO [186].

a)



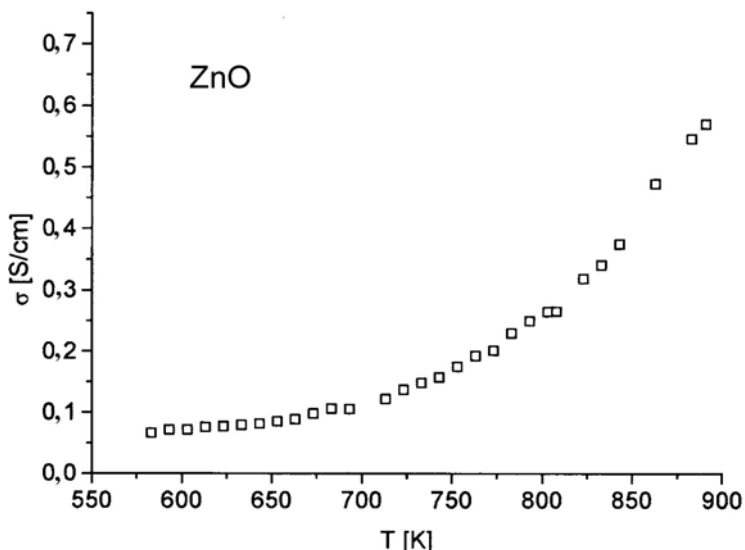
b)



Rys.14. Charakterystyki prądowo-napięciowe złącza pojedynczych monokryształów ZnO w zależności od konfiguracji ułożenia monokryształów a) i b). Strzałka oznacza kierunek osi krystalograficznej c [192].

Inną znaczącą cechą polikryształu ZnO jest dobre przewodnictwo jonów tlenu. W spieczonym polikryształe ZnO, jak wykazały przeprowadzone badania,

energia aktywacji ruchu jonów tlenu pod wpływem pola elektrycznego wynosi 0,3-0,5 eV i jest niska, w porównaniu do energii aktywacji dyfuzji jonów tlenu w monokryształe ZnO, która wynosi od 3,6-4,2 eV [262]. Przewodność jonową zmierzono metodą czteropunktową stosując przekładki z tlenku cyrkonu oddzie-



Rys.15. Przewodność jonowa tlenku polikrystalicznego tlenku cynku w funkcji temperatury.

lające prąd elektronowy. Zależność przewodności jonowej tlenku w funkcji temperatury przedstawiono na rys.15.

Wysokie przewodnictwo jonowe materiałów polikrystalicznych spowodowane jest przez defekty liniowe i powierzchniowe [186] wzdłuż których proces dyfuzji może następować wielokrotnie szybciej niż poprzez defekty punktowe monokryształu. Jest to przyczyną większej prze-

wodności jonowej polikryształu, w porównaniu z monokryształem. Wysokie przewodnictwo jonów tlenu w warystorze jest przyczyną niestabilności charakterystyk U-I w czasie i jest zjawiskiem niepożądanym.

Reasumując, tlenek cynku wykazuje szereg istotnych właściwości predysponujących go do zastosowań w elektrotechnice:

- jest silnie zdefektowanym półprzewodnikiem,
- w sieci krystalicznej występują międzywęzłowe atomy cynku,
- złącza monokryształów wykazują nieliniowe właściwości elektryczne,
- materiał polikrystaliczny charakteryzuje wysokie przewodnictwo jonów tlenu,
- właściwości elektryczne można łatwo modyfikować domieszkami,
- elementy z tlenku cynku można łatwo wytwarzać typowymi technologiami ceramicznymi.

Właściwości te, wyróżniają korzystnie tlenek cynku spośród innych tlenków. Jediną niekorzystną cechą, przy stosowaniu tlenku cynku w warystorach, jest wysokie przewodnictwo jonów tlenu.

3.2. Mechanizm spiekania tlenku cynku

W warystorze, poza właściwościami elektrycznymi ziaren, równie istotna jest ich morfologia – kształt, zróżnicowanie wielkości i konfiguracji ziaren w spieku. Zagadnienia kształtowania ziaren oraz eliminacja porów są podstawowymi problemami materiałoznawstwa metali i ceramiki. Są one analizowane teoretycznie i doświadczalnie w odniesieniu do poszczególnych rodzajów materiałów [23, 104, 124]. Ostatnio, do opisu mechanizmu wzrostu ziaren i struktur stosuje się numeryczne metody statystycznego modelowania [242] w układzie trójwymiarowym. Anizotropia wielkości ziaren oraz zróżnicowanie współczynników rozszerzalności termicznej prowadzą do powstawania naprężeń [234] i mikropęknięć [241].

W materiałach ceramicznych wyróżnia się zasadniczo dwa rodzaje procesów spiekania – procesy zachodzące bez fazy ciekłej i w jej obecności [47, 201]. Na przebieg procesu spiekania ma również istotny wpływ rodzaj atmosfery [30, 80]. Gupta [70] wraz z Colbe [74, 75] analizując warunki spiekania tlenku cynku stwierdzili, że energia aktywacji procesu spiekania wynosi $60,5 \pm 10$ kcal/mol, a proces wzrostu ziaren (liniowy w układzie linearno-logarytmicznym) zachodzi efektywnie w temperaturze 900°C . Inne źródła [5, 191, 238] stwierdzają rozpoczęcie procesu spiekania już przy 700°C . W temperaturach 1350 – 1400°C zachodzi wtórny wzrost porowatości.

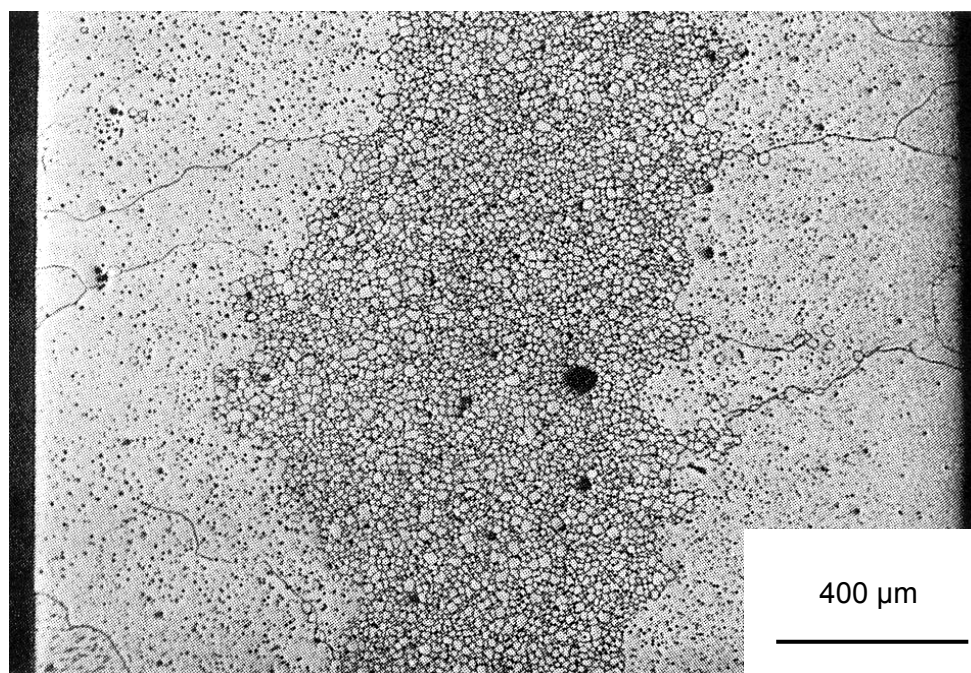
Spiekanie w atmosferze tlenu powoduje zmniejszenie szybkości wzrostu ziaren. Wynika to ze zmniejszenia współczynnika dyfuzji cynku (spadku ilości międzywęzłowych jonów cynku) w obecności tlenu [74,75]:

$$(D_{\text{Zn}})_{\text{pow.}}/(D_{\text{Zn}})_{\text{tlen}} = 1,7$$

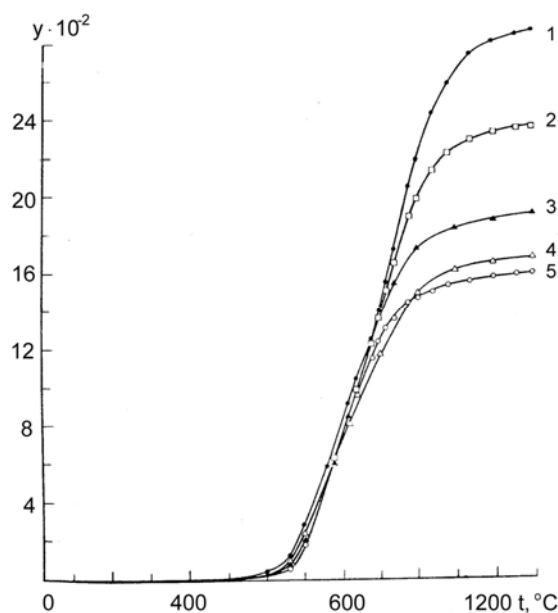
W przypadku spiekania w temperaturach wyższych od 1300°C zaobserwowano, że rozmiary ziaren tlenku cynku przy powierzchni próbki są znacznie większe, w porównaniu z ziarnami wewnątrz próbki [235]. Przyczyną zróżnicowania jest wzrost ciśnienia parcjalego tlenu uwięzionego w zamkniętych porach wewnątrz próbki. Powoduje to spadek ilości międzywęzłowych jonów cynku i zahamowanie wzrostu ziaren rys. 16.

Do nadmiernego rozrostu pojedynczych ziaren w spieku mogą się również przyczyniać śladowe domieszki, jak ma to miejsce w przypadku tlenku glinu domieszkowanego krzemionką [11].

Na mechanizm spiekania ma również wpływ początkowa porowatość (stopień sprasowania) próbki. Próbkę o mniejszej gęstości ulegają większemu skurczowi w trakcie spiekania (rys.17).



Rys.16. Mikrostruktura próbki ZnO spiekanej w 1450°C przez 1h. Zdjęcie mikroskopowe zglądu przekroju podłużnego [235].



Rys.17. Skurcz wypraski tlenku cynku w zależności od porowatości początkowej.

(1 – 65,5; 2 – 57,7; 3 – 47,5; 4 – 43,0; 5 – 40,5 %).

Temperatura spiekania 1200°C [238].

Istotne dla przebiegu procesu spiekania jest wstępne wygrzewanie. Poddając wygrzewaniu tlenek cynku przez 90 h w 450°C stwierdzono [32] wzrost jednorodności morfologii próbki i zanik (po spieczeniu) dużych porów. Od wielkości ziaren wyjściowego proszku zależy również wielkość ziaren w spieczonej próbce [15]. Stosując tlenki uzyskane w procesie chemicznego strącania, o wielkościach ziarna od 8 do 0,3 μm i powierzchniach B.E.T. od 1,2 do 7,9 m^2/g [191] otrzymano ziarna o rozmiarach odpowiednio od 9 μm do 46 μm dla próbek spiekanych w tych samych warunkach.

Na przebieg procesu spiekania mają istotny wpływ aglomeraty występujące w wyjściowym proszku. Zaglomerowanie ziaren utrudnia proces spiekania i hamuje ich wzrost, z powodu występowania granic oraz porów wewnątrz aglomeratu [19]. Tlen zawarty w mikroporach aglomeratu jest w tym przypadku inhibitorem wzrostu ziaren, podobnie jak tlenek antymonu. Zahamowanie procesu wzrostu ziaren powoduje wzrost napięcia warystora [79].

Tak więc, zróżnicowanie gęstości wypraski, wielkości ziaren wyjściowego proszku, występowanie aglomeratów są przyczyną niepożądanego zróżnicowania wielkości ziaren spieku. Występowanie frakcji drobnych, niepowiązanych w aglomeraty, ziaren w proszku wyjściowym powoduje powstanie w spieku dużych kilkudziesięciomikronowych ziaren, a duże ziarna oraz aglomeraty w materiale wyjściowym przyczyniają się do powstania spieku o małych ziarnach.

3.3. Metody otrzymywania tlenku cynku

Wytwarzanie tlenku cynku ma wieloletnią tradycję sięgającą początków przemysłu chemicznego. Wyróżniającą pozycję i znaczący udział w produkcji cynku i tlenku cynku już w końcu XIX w. miał kapitał polski.

Tlenek cynku można otrzymywać na drodze chemicznego strącania, metodą termicznego rozkładu, spalając pary cynku oraz innymi metodami. W zależności od zastosowanych prekursorów i warunków procesów otrzymuje się różne rodzaje komercyjnego tlenku cynku.

3.3.1. Chemiczne strącanie/współstrącanie na mokro, metoda sol-żel

Jedną z metod otrzymywania drobnoziarnistych reaktywnych materiałów jest chemiczne strącanie/współstrącanie na mokro [78, 89]. Polega ono na wytrąceniu, z roztworów rzeczywistych, wodorotlenków lub trudno rozpuszczalnych soli danych metali np. szczawianów lub węglanów o rozdrobnieniu koloidalnym, stąd często ta metoda jest zwana, od ang. sol-żel (roztwór- koloid). Następnie, przez odpowiednią ich obróbkę cieplną doprowadza się do rozkładu soli i syntezy tlenków. Strąconą w postaci koloidu sól przemywa się wodą i dekantuje po osadzeniu osadu. Bardziej trwałe koloid uzyskuje się przez dekantację i odwirowywanie osadu, zamiast osadzania grawitacyjnego. Dalsza obróbka polega na suszeniu osadu w temperaturze 100-110°C, co powoduje przejście koloidu w żel. Ostatni etap polega na kalcynacji osadu. Na tym, etapie strącone sole przechodzą w tlenki. Przereagowany materiał jest następnie rozdrabniany

w celu likwidacji aglomeratów. Tak otrzymane tlenki, oprócz tego, że mają pożądaną stopień rozdrobnienia, są bardziej reaktywne.

W celu otrzymania tlenku cynku [244], jako prekursorów użyto $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ lub ZnCl strącanych zasadą amonową NH_4OH . Prowadząc proces w temperaturach powyżej 55°C uzyskano ziarna o wielkościach do kilku μm i zróżnicowanej budowie, od zaglomerowanych sferycznych brył do pręcików (graniastosłupów) o wielkości do kilku μm . Mürbe i inni [191] strącając chlorek, azotan lub octan cynku kwaśnym węglanem amonu, uzyskali zróżnicowane sferyczne ziarna nie większe od 1 μm , o różnej reaktywności i zróżnicowanym stopniu zaglomerowania. Dalsze zmniejszenie wielkości ziaren do pojedynczych nm uzyskano [270, 273] obniżając temperaturę procesu.

Stosując środki powierzchniowo czynne w procesie strącania azotanu cynku węglanem amonu, [283] uzyskano „mikroemulsję” tlenku cynku. Spowodowało to wzrost powierzchni właściwej tlenku cynku z 12,1 m^2/g , dla otrzymywanych w procesie „strącania objętościowego”, do 26,4 m^2/g .

Dobre rezultaty w procesie otrzymywania drobnoziarnistych tlenków osiągnięto stosując mocznik [243]. Strącanie rozpuszczonych soli cynku - siarczanu czy azotanu przy użyciu mocznika zastosowano również w pracy [264], uzyskując heksagonalne graniastosłupy o podstawie 1,9 μm i wysokości 4,4 μm lub formy wrzecionowate o średnicy 0,8 μm i długości 5 μm .

Metoda strącania jest wykorzystywana przy przemysłowej produkcji tlenku cynku. Na rynku jest dostępny „tlenek cynku reaktywny” o deklarowanej powierzchni ziaren 30 m^2/g .

Opisana metoda umożliwia również współstrącanie z innymi tlenkami stosowanymi w warystorach poprawiając homogeniczność masy. Takahashi i Umemoto [254] strącając roztwór azotanów cynku i bizmutu, uzyskali równomierne rozmieszczenie mikrometrowych ziaren tlenu bizmutu w osnowie tlenku cynku. Warystory wykonane z tak otrzymanego materiału charakteryzowały się wysokim napięciem jednostkowym 2 kV/mm. Powyższą technologię można zastosować również do syntezy pozostałych składników warystora [132].

Metody chemicznego strącania umożliwiają uzyskanie tlenku cynku o zróżnicowanej morfologii, jednak są trudne w stosowaniu. Warunki przebiegu procesów sol-żel utrudniają również kontrolowanie mechanizmu wzrostu krystalitów i ziaren.

3.3.2. Termiczny rozkład związków metaloorganicznych - morfologia krystalitów i ziaren tlenku cynku

Tlenki cynku można otrzymywać na drodze termicznego rozkładu soli. Stosowano w tym celu węglan cynku lub kwaśny węglan cynku $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

[126]. Dla otrzymania krystalitów tlenku cynku o zróżnicowanej wielkości, w zależności od temperatury wygrzewania, zastosowano cynkowy hydronitrat $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ [143].

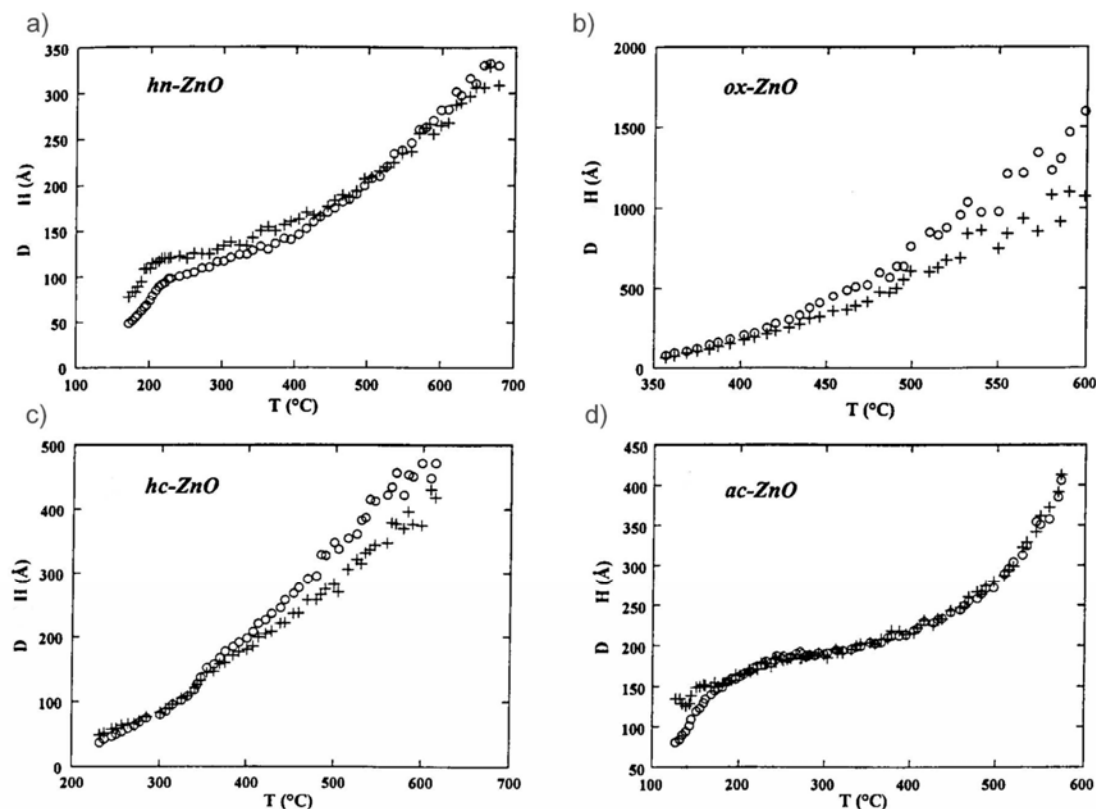
Podstawowym elementem struktury ziaren ZnO są krystality. Komórka krystaliczna, stanowiąc najmniejszy powtarzający się element budowy kryształu, nie prezentuje wyodrębnionej fizycznie formy. Jest nią dopiero krystalit, monokryształ z pozbawioną defektów jednorodną siecią krystaliczną. Analiza form krystalitów, warunków powstawania i transformacji umożliwia kontrolę procesu wzrostu ziaren. Morfologię krystalitów można badać uzupełniającymi się metodami mikroskopii elektronowej lub rentgenograficznymi. W pierwszym przypadku, z bezpośrednich obserwacji uzyskujemy informację o pojedynczych krystalitach. Badając morfologię metodami rentgenograficznymi uzyskujemy uśrednioną informację z wielu milionów krystalitów biorących udział w dyfrakcji promieni rentgenowskich.

Pierwszą pracę dotyczącą pomiarów krystalitów tlenku cynku metodami rentgenowskimi opublikował Louër i inni [143]. Badania wykonano dla krystalitów otrzymanych z termicznego rozkładu $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$. W następnych pracach [7] oraz [6], przedstawiono analizę morfologii krystalitów tlenku cynku otrzymanych na drodze termicznego rozkładu kwaśnego węglanu $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, octanu $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, winianu $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, uwodnionego azotanu $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$. Zbadano również zmiany morfologii krystalitów w zależności od temperatury, w zakresie temperatur 280-750°C. Stosując analizę Fouriera rentgenowskich profili dyfrakcyjnych, określono metodą Warrena-Averbacha-Bertut kształt tych krystalitów jako cylindryczne lub heksagonalne słupy (rys.18).

Charakterystyczną cechą budowy krystalitów są zbliżone do siebie wymiary podstawy i wysokości. Rosną one proporcjonalnie z temperaturą. W zależności od użytego prekursora stwierdzono pewne zróżnicowanie rozmiarów krystalitów. Jedną z przyczyn ograniczających wzrost krystalitów jest występowanie defektów, głównie błędów ułożenia.

Podobne zależności uzyskano [113, 112] dla tlenku cynku otrzymanego w procesie termicznego rozkładu octanu cynku. Program AWPX zastosowano po raz pierwszy do obliczeń krystalitów wolframu. Do obliczeń parametrów krystalitów wykorzystuje on numeryczną metodę regularyzacji Tichonowa. Profil dyfrakcyjny f , pochodzący od rozmiarów krystalitów, wyznaczono z par profili linii dyfrakcyjnych pochodzących od mierzonych próbek h i od wzorca g , poprzez rozwiązanie splotowych równań całkowych:

$$\int_{-\sigma}^{+\sigma} g_{hkl}(s-t) f_{hkl}(t) dt = h_{hkl}(s)$$



Rys.18. Średnica D i wysokość H kryształitów ZnO w funkcji temperatury otrzymanych:

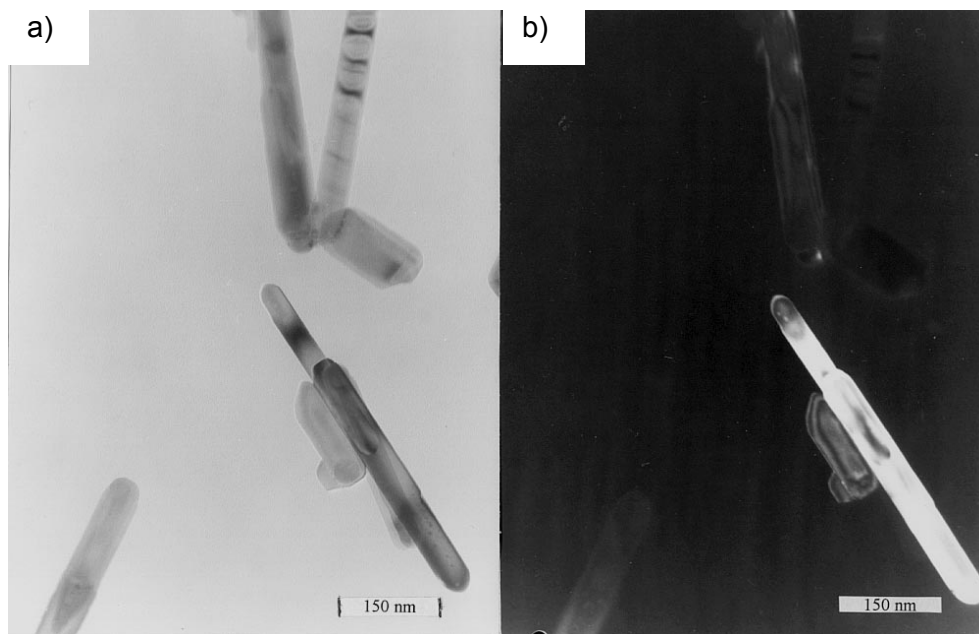
a) z azotanu (hn); b) z winianu (ox); c) z węglanu (hc); d) z octanu (ac) [6].

oooo - średnica D, +++++ - wysokość H

Metoda ta umożliwia określenie formy kryształitów, wyznaczenie rozmiarów podstawy, wysokości, rozkładu wielkości kryształitów oraz naprężeń. Kryształity modelowano jako graniastosłupy o podstawach rombowych, graniastosłupy o podstawach sześciokątnych, jako walce obrotowe lub kule. Badania wykonano dla kryształitów ZnO otrzymanych z termicznego rozkładu octanu cynku.

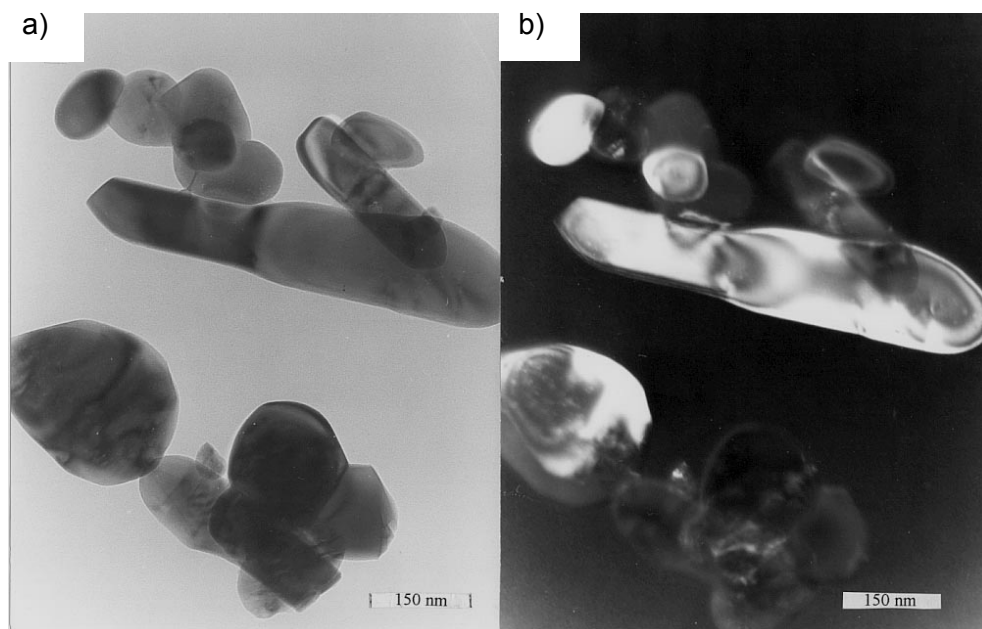
Pomiary derywatograficzne i analiza rentgenowska wykazały, że już w temperaturze 300°C w pełni zachodzi rozkład octanu i wykrystalizowanie subkryształicznego tlenku cynku. Wykazują to również zdjęcia wykonane przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM), (rys.19).

Ziarna tlenku cynku przybierają tu formę igieł (wiskersów) charakterystycznych dla swobodnie rosnących kryształów tlenku [118, 119], podobnie jak w pracach [84, 158, 111]. Wymiar podstawy jest rzędu kilku setnych mikrometra, a długość w granicach kilku dziesiątych mikrometra. Wzdłuż osi kryształu są widoczne ciemniejsze poprzeczne linie związane z defektami struktury, dyslokacjami oraz błędami ułożenia. Wzrost temperatury powyżej 500°C powoduje



Rys.19. Zdjęcia TEM próbki otrzymanej z octanu cynku wygrzanego w 300°C
a) wykonane w jasnym polu, b) wykonane w ciemnym polu [171].

przekształcanie się igłowych ziaren w formy owalne. Na rysunku 20 przedstawiono zdjęcia TEM dla próbki wygrzewanej w 700°C.



Rys.20. Zdjęcia TEM próbki otrzymanej z octanu cynku wygrzanego w 700°C
a) wykonane w jasnym polu, b) wykonane w ciemnym polu [171].

Transformacja form igłowych jest wynikiem aktywizacji procesów spiekania, przeważających nad procesem swobodnego wzrostu ziaren [201]. Struktura krystaliczna jest silnie zdefektowana, co jest widoczne w postaci ciemnych linii na jasno świecących płaszczyznach krystalicznych (zdjęcie w ciemnym polu, rys.20b). Formę oraz średnie rozmiary krystalitów tlenków cynku wygrzewanych w różnych temperaturach przedstawiono w tabeli 3. Obliczenia wykonano programem AWPX.

Tabela 3

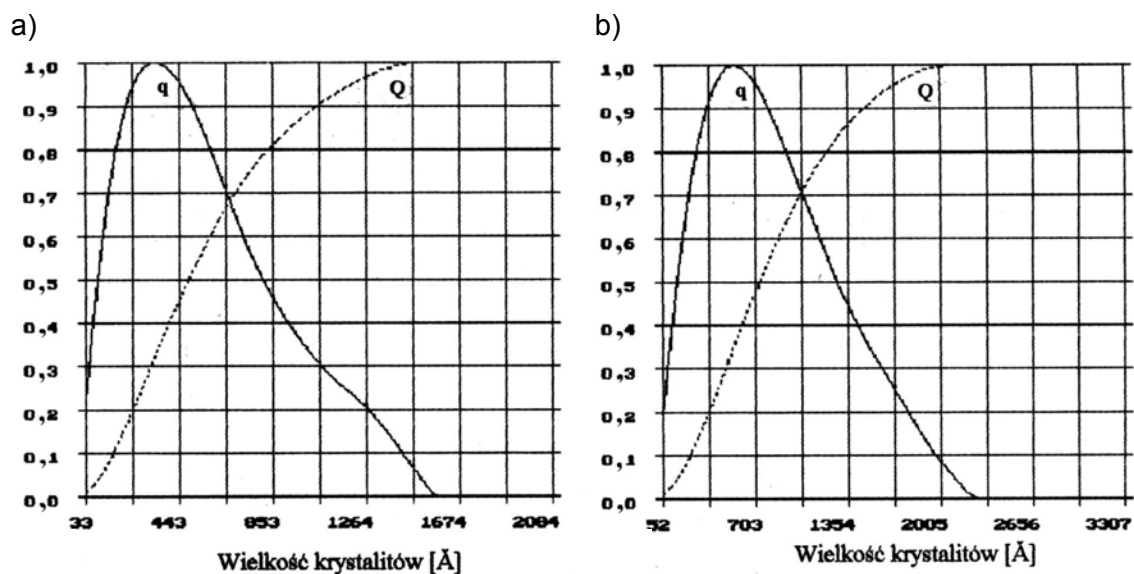
Wielkości krystalitów tlenku cynku w zależności od temperatury wygrzewania.

Temperatura wygrzewania	podstawa d	wysokość h	d/h	$\sqrt{\text{objętość}}$	odkształcenie
°C	[nm]	[nm]	-	$[\sqrt{\text{nm}^3}]$	[%]
350	53,6	51,4	1,04	109	0,18
400	55,5	44,3	1,25	101	0,24
500	57,7	44,9	1,28	101	0,18
600	73,8	56,6	1,31	225	0,19
700	96,6	67,3	1,42	463	0,19

Rozmiary krystalitów odpowiadają wielkościom widocznym na zdjęciach TEM. Mają one formę graniastosłupów. W trakcie wygrzewania do temperatury 500°C objętość krystalitów nie zmienia się. Dopiero powyżej 500°C objętość krystalitów wzrasta, przy czym podstawa rośnie szybciej niż wysokość, a krystality przyjmują formę płytkową. Mimo tak znacznego wzrostu objętości krystalitów, rozkłady ich wielkości zachowują swój charakter, z zaznaczającą się wyraźnie asymetrią rozkładu (rys.21).

Analiza przebiegu rozkładów i ich dystrybuant wskazuje na występowanie dużej frakcji drobnych krystalitów. Wzrost temperatury powoduje proporcjonalny wzrost wszystkich frakcji krystalitów. I tak, dla temperatury 300°C, 50 % krystalitów jest mniejsze od 45 nm, a dla 700°C – od 70 nm.

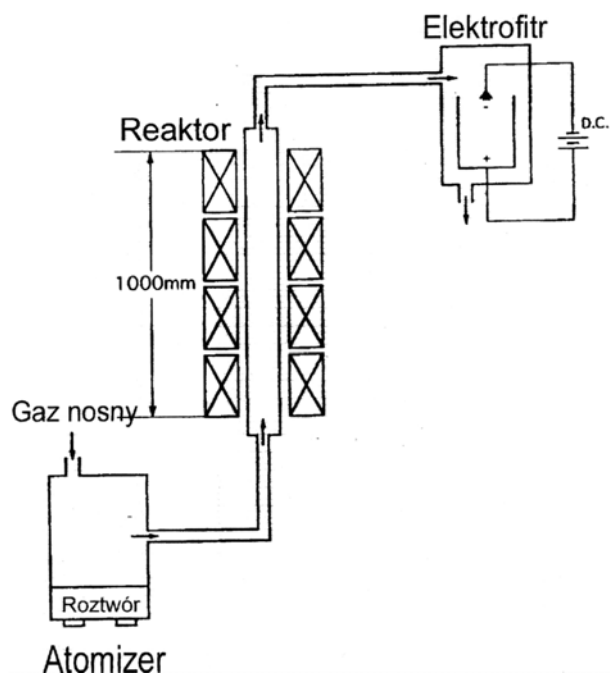
Przeprowadzone badania wskazują, że dla uzyskania korzystnej obłej formy ziaren należy stosować temperatury wygrzewania z zakresu 600-700°C. Wygrzewanie w tych temperaturach powoduje zmniejszenie ilości defektów i przewagę krystalitów płytkowych, korzystniejszych od igłowych, do zastosowań w warystorze. Stosowanie wyższych temperatur uaktywnia proces spiekania. Z drugiej strony, sprzyja powstawaniu aglomeratów utrudniających spiekanie. Określając stosunek wysokości komórki h do podstawy d, można ocenić warunki krystalizacji badanego tlenku, gdyż zależy ona od temperatury procesu. Potwierdzają to również wyniki uzyskane przez Louër'a i współautorów [6].



Rys.21. Rozkłady q i dystrybucy Q wymiarów krystalitów ZnO dla płaszczyzny $h k l$ (010) wygrzewanych w: a) 300°C, b) 700°C.

3.3.3. Metoda „spray-pyrolysis”- (SP) wytwarzania materiałów subkrystalicznych

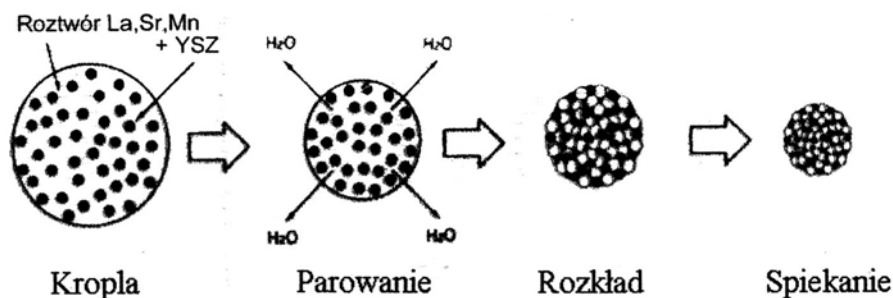
Istotną modyfikacją opisywanych metod otrzymywania tlenków metali na drodze chemicznego strącania lub termicznego rozkładu jest metoda nazywana w terminologii angielskiej „spray pyrolysis” (SP) metoda rozkładu termicznego aerozoli zawierających roztwory soli metali. Metoda ta, wykorzystując elementy obu poprzednich, umożliwia otrzymanie jednorodnych mieszanin różnych związków o mikronowych [164] i mniejszych [237] ziarnach. Podczas tego procesu roztwór soli jest przeprowadzany w aeroszol i w tej postaci przechodzi przez szereg reaktorów (rys.22).



Rys.22. Schemat instalacji SP z elektrofiltrem [63].

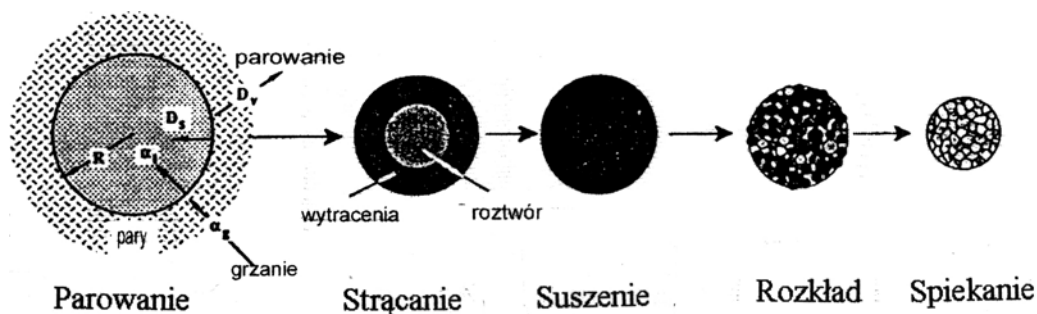
W pierwszym etapie procesu, roztwór soli podlega atomizacji i rozpyleniu w aerozol. Proces ten może odbywać się na szereg sposobów, przy pomocy atomizerów ultradźwiękowych lub pneumatycznych. Stosowane atomizery powinny umożliwiać wytworzenie dużej ilości małych kropli przy małych prędkościach wypływu. Prędkość przepływu kropli determinuje pośrednio warunki reakcji związane z czasem pobytu w poszczególnych sektorach instalacji. Duża szybkość wypływu wymaga instalacji o odpowiednio dużych rozmiarach, co utrudnia kontrolę procesu.

W procesie SP można wyróżnić kilka podstawowych etapów. Jak przedstawiono na rys.23, początkowo zachodzi odparowanie rozpuszczalnika - zwykle wody. Powoduje to zagęszczenie, a następnie skurcz kropli, przesycenie roztworu wewnątrz kropli i wytrącanie się soli na jej powierzchni. Jest to tzw. powierzchniowe strącanie, gdyż wewnątrz kropli ciągle znajduje się zagęszczony roztwór. Następnie, w trakcie suszenia, następuje dyfuzja rozpuszczalnika przez porowatą powierzchnię kropli i jej wysuszenie.

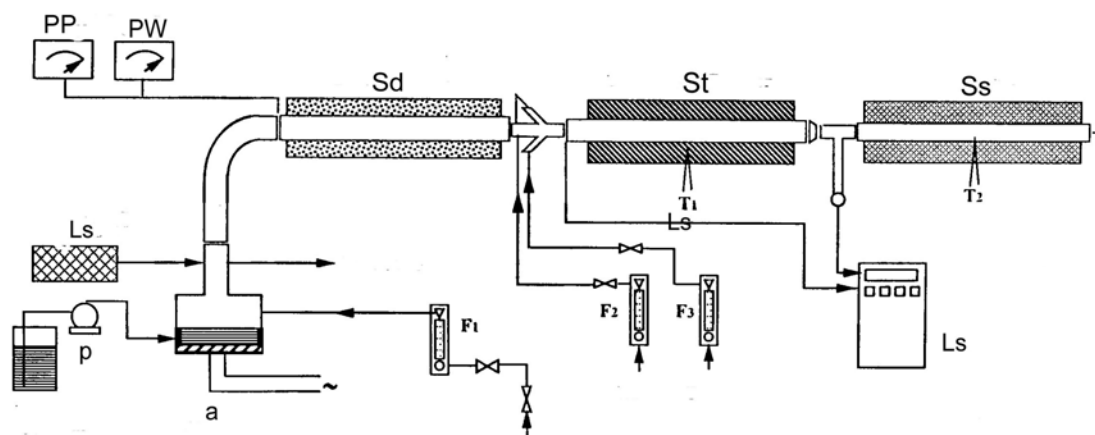


Rys.23. Stadia procesu SP [63].

Obecność fazy stałej na powierzchni kropli zapobiega koagulacji poszczególnych składników roztworu. Podobne etapy tego procesu przedstawiono w pracy [164], gdzie oprócz efektu suszenia wyróżniono fazę strącania w momencie przesycania się roztworu (rys.24).



Rys.24. Proces SP z wyróżnioną fazą strącania [164].



Rys.25. Schemat instalacji SP [164].

Pod wpływem ciepła zachodzi rozkład strąconych związków do tlenków (termoliza). Metoda SP łączy więc wszystkie etapy metody sol – żel (chemicznego strącania związków na mokro), która jest dwuetapowa, gdyż strącane związki są dodatkowo poddawane wygrzewaniu formującemu ziarna.

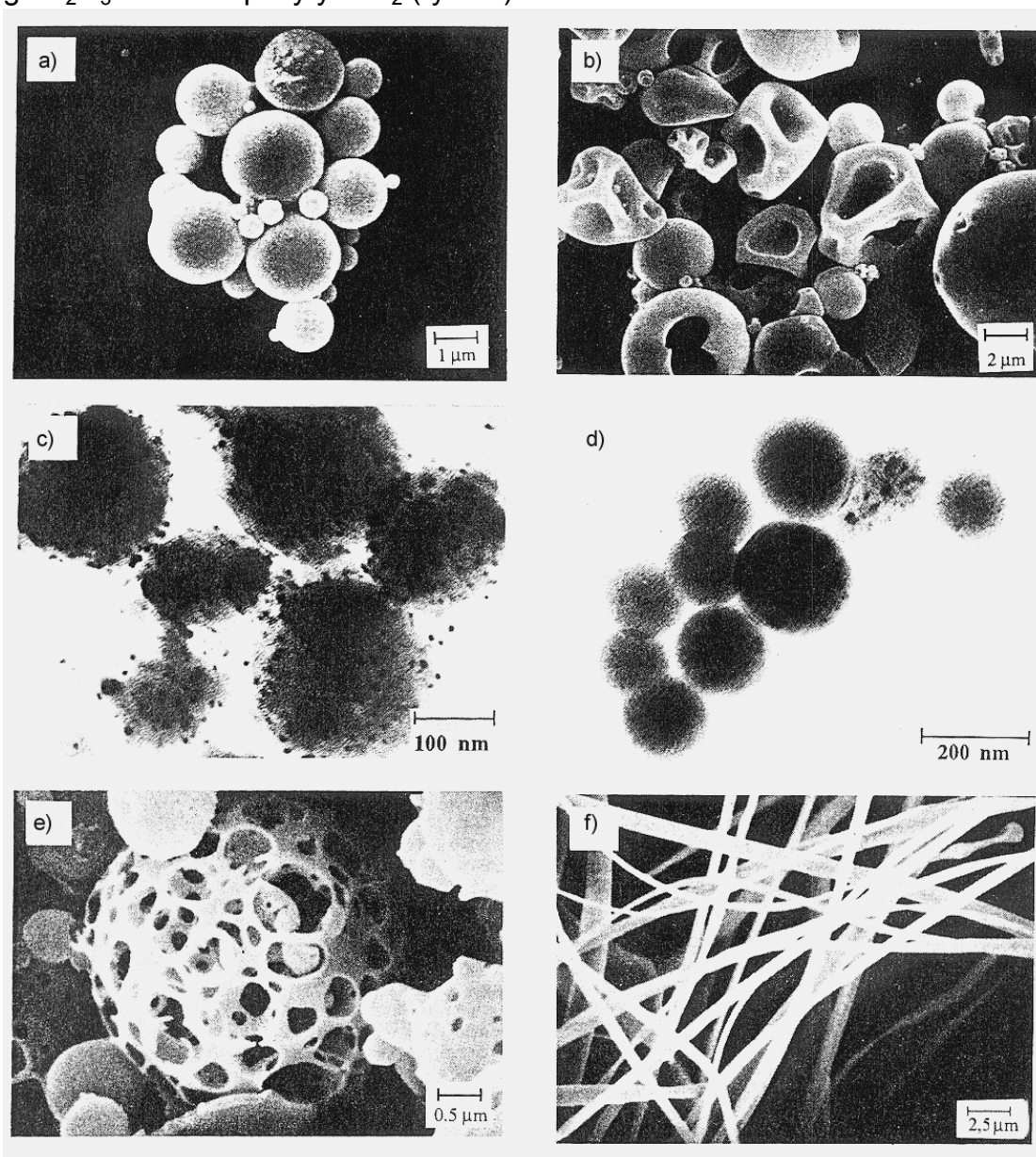
Na morfologię końcowego produktu, poza warunkami procesu SP, mają również wpływ wyjściowe związki [164]. W przypadku strącania zachodzącego w całej objętości, po spieczeniu uzyskuje się lite ziarno o kształcie zbliżonym do kulistego. Jeśli zachodzi powierzchniowe strącanie, a we wnętrzu pozostaje roztwór, to po spieczeniu otrzymuje się formy silnie porowate (np. baloniki tlenku cyny). Z kolei, podczas przetwarzania się lub uplastyczniania nośnika wytrącają się ziarna o nieregularnych formach geometrycznych. Wpływ rodzaju wytwarzanych związków na przebieg procesów i postać końcową ziarna jest mniej znaczący. Jedynie w przypadku zastosowania soli metali może zachodzić zjawisko zróżnicowania się składu chemicznego.

Jeden z bardziej rozbudowanych wariantów urządzeń do produkcji na skalę półtechniczną przedstawiono na rys.25.

Instalacja zbudowana jest z utradźwiękowego atomizera (a) do którego roztwór jest dostarczany mikropompką (p). Przepływ, wytworzonego w atomizerze aerozolu, wymuszany jest przez gaz nośny podawany również do atomizera przez przepływomierz (F1). Na wyjściu atomizera, przed suszarką, zainstalowano laserowy miernik wielkości cząstek (Ls), mierniki ciśnienia (PP) oraz wilgotności (PW). Po przejściu przez suszarkę dyfuzyjną (Sd) i doprowadzeniu gazów reakcyjnych przepływomierzami (F2) i (F3), aerozol przepływa przez piec do termolizy (St), a następnie przez piec do syntezy (Ss). Po syntezie produkt jest odbierany w instalacji odbiorczej.

Spektakularnym przykładem możliwości procesu SP jest wyprodukowanie materiału katody dla ogniwa z elektrolitem stałym [63]. Ogniwo uzyskuje najlepsze parametry jeśli składniki: (perowskit - $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ oraz YSZ - tlenek cyrkonu stabilizowany itrem), są rozmieszczone równomiernie w materiale katody. Dzięki zastosowaniu metody SP, każde z ziaren, pomimo, że ich wielkość jest mniejsza od $1\text{ }\mu\text{m}$, zawiera wewnątrz równomiernie rozmieszczone komponenty (rys.23).

Metodą tą można wytwarzać katalizatory Al_2O_3 - Pt, ZrO_2 stabilizowanego Y_2O_3 nanokompozyty ZrO_2 (rys.26).



Rys.26. Zdjęcia skaningowe SEM produktów otrzymanych metodą SP:

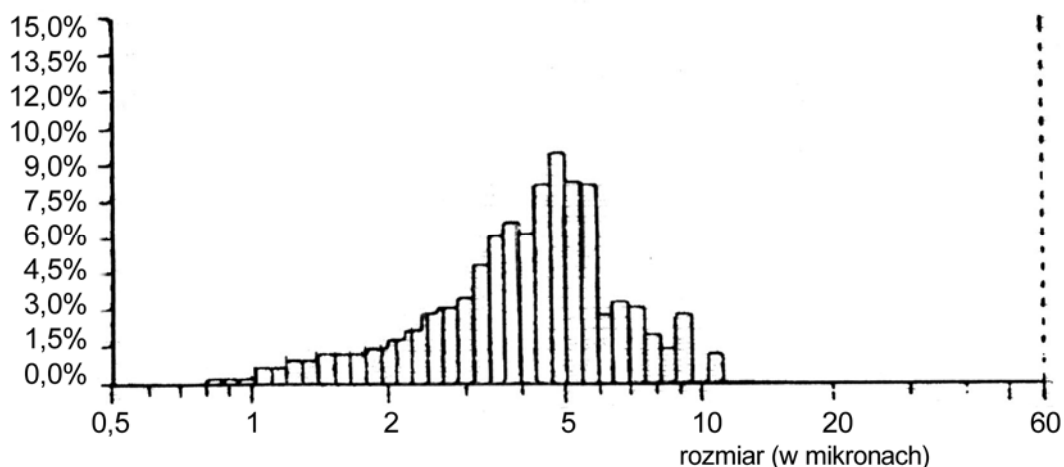
a), b) ziarna ZrO_2 o zróżnicowanej morfologii, c), d), e) nanokompozyty katalizatorów Al_2O_3 - Pt, D) ZrO_2 stabilizowany Y_2O_3 [164].

Preparaty przedstawione na rys.26 charakteryzują się bardzo drobnym uziarnieniem (przeważnie mniejszym od $1\ \mu\text{m}$), o bardzo zróżnicowanej morfologii ziaren, którą uzyskuje się w sposób kontrolowany.

Metoda ta znalazła również zastosowanie do wytwarzania materiałów proszkowych przeznaczonych do produkcji warystorów [103, 182, 245]. Tiffée i Seitz [260] zsyntetyzowały tlenek cynku modyfikowany kobaltem używając jako prekursorów octanu cynku i kobaltu. Stosując termiczną dekompozycję rozpylonych roztworów soli (Evaporative Decomposition of Solutions EDS) uzyskali ziarna ZnO domieszkowane Co, w formie $12\ \mu\text{m}$ płatków o małych krystalitach rzędu $150\ \text{nm}$. Również [231] uzyskali tlenek cynku o nanometrycznych ziarnach, do zastosowania w warystorach. Metoda SP jest praktycznie jedyną metodą umożliwiającą w stosunkowo prosty sposób otrzymywanie homogenicznych materiałów o zróżnicowanym składzie i submikronowych ziarnach.

3.3.3.1. Morfologia krystalitów i ziaren tlenku cynku otrzymanego metodą SP

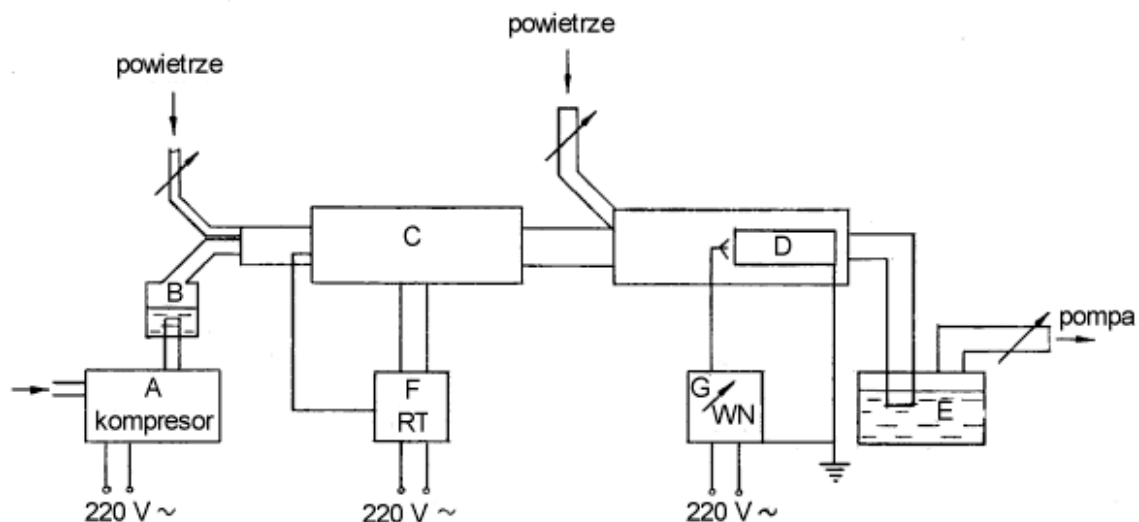
W celu zbadania mechanizmów krystalizacji wytworzono tlenek cynku metodą SP. Jako prekursor zastosowano $0,5\ \text{mol}$ roztwór wodny octanu cynku. Do rozpylania roztworu użyto nebulizatora M90 zasilanego sprężonym powietrzem. Przy ciśnieniu roboczym $0,2\text{--}0,4\ \text{MPa}$ zapewnia on uzyskanie kropeł o wielkości nie przekraczającej $10\ \mu\text{m}$ (rys.27) przy wydajności $0,3\ \text{ml/min}$.



Rys.27. Rozkład wielkości cząstek aerozolu uzyskanego z nebulizatora M90.

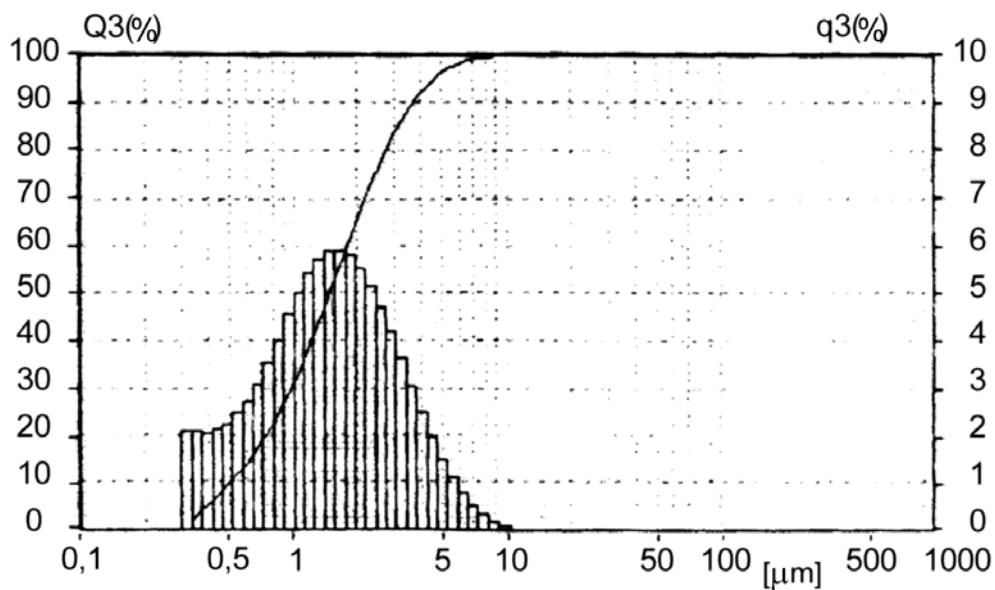
Krople aerozolu są zasysane przez podciśnienie panujące w układzie i trafiają do komory pieca, wykonanej z rury kwarcowej. Na wlocie pieca, zachodzi suszenie aerozolu, a w dalszych częściach – piroliza i spiekanie ziaren

proszku. Ziarna na wylocie pieca są wylapywane przez elektrofiltr i cyklon zapewniający regulację podciśnienia i szybkość przepływu aerozolu w instalacji (rys.28).



Rys.28. Schemat wykonanej instalacji SP.

A - kompresor, B - nebulizator, C - piec, D - elektrofiltr, E - płuczka, F - regulator temperatury, G - zasilacz wysokiego napięcia.

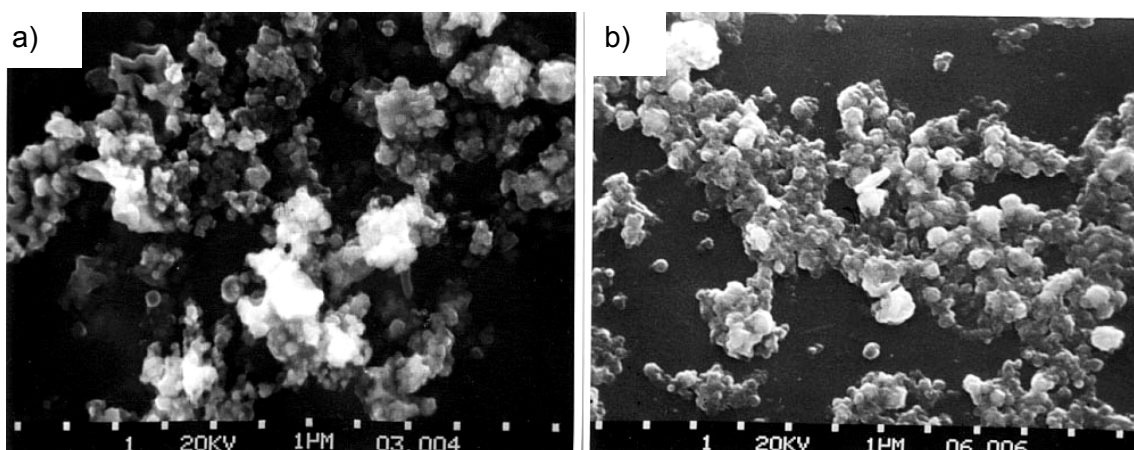


Rys.29. Dystrybuanta (Q) oraz rozkład wielkości ziaren tlenku cynku (q) dla próbki otrzymanej w temperaturze 580°C. Pomiar wykonany analizatorem laserowym.

Piec jest zasilany przez mikroprocesorowy regulator temperatury. Uzupełnieniem instalacji jest filtr wodny wyłapujący ziarna przelatujące poprzez elektrofiltr oraz pary związków powstałych w procesie pirolizy.

Na podstawie wcześniej określonych warunków krystalizacji tlenku cynku, wytypowano następujące temperatury prowadzenia procesu: 300°, 430°, 580°, 800° i 950°C. Przykładowy rozkład ziaren tlenku cynku, otrzymywanego przy 580°C, zamieszczono na rys.29.

Otrzymany w tych warunkach tlenek charakteryzuje się małymi ziarnami: 10% (objętościowo) ziaren jest mniejszych od 0,5 μm , a 50% od 1,47 μm . Morfologię ziaren tlenków cynku otrzymanych w temperaturach 300°C i 580°C przedstawiono na zdjęciach wykonanych na mikroskopie skaningowym (SEM) (rys.30).

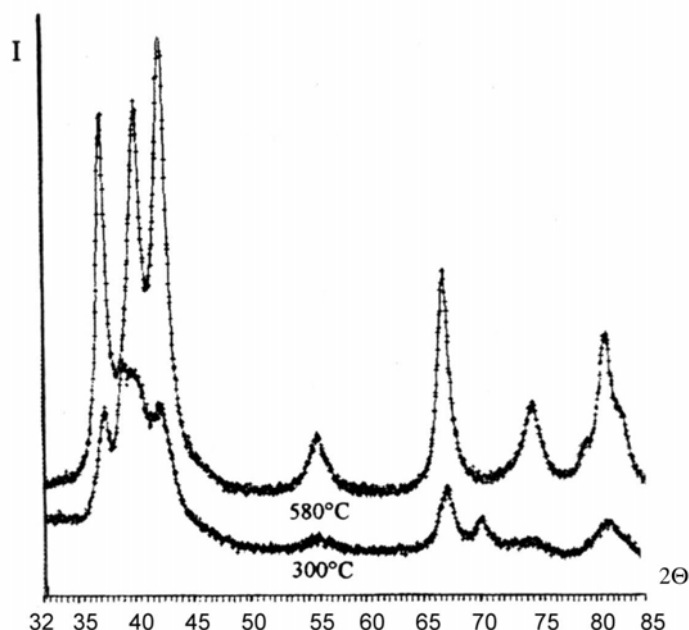


Rys.30. Zdjęcia skaningowe ziaren tlenku cynku otrzymanego metodą SP w temperaturach: a) 300°C i b) 580°C.

Ziarna tlenku cynku są drobne i tworzą rozległe, słabo związane aglomeraty. Rozmiary poszczególnych agregatów nie przekraczają 1-2 μm , co odpowiada wartości zmierzonej za pomocą analizatora laserowego. Temperatura procesu SP nie powoduje istotnego różnicowania morfologii tlenków. Wskazuje to na znaczący wpływ rodzaju aerozolu na rozmiary zaglomerowanych cząstek tlenku. Tworzeniu się aglomeratów sprzyjają również elektrostatyczne właściwości tlenku cynku.

Dla zbadania wpływu warunków procesu SP na budowę krystalitów tlenku cynku wykonano pomiary rentgenowskie próbek otrzymanych w różnych temperaturach. Dyfraktogramy próbek tlenku cynku w różnych stadiach krystalizacji przedstawiono na rys.31.

Porównując zmierzone widma dyfrakcyjne z danymi identyfikacyjnymi kartoteki PDF, już w temperaturze 300°C stwierdzono występowanie krystalicznego tlenku cynku. Charakteryzuje się on drobnymi krystalitami o czym świad-



Rys.31. Rentgenowskie dyfraktogramy tlenków cynku otrzymanych metodą SP w różnych temperaturach.

czy znaczne poszerzenie profili dyfrakcyjnych zmniejszające się z temperaturą procesu. Podobna zależność występowała dla preparatów otrzymywanych drogą termicznego rozkładu octanu cynku. Analizę krystalitów wykonano stosując program AWPX. Do rozdzielania nakładających się linii dyfrakcyjnych preparatów wytworzonych w niskich temperaturach zastosowano program DHN_PDS. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

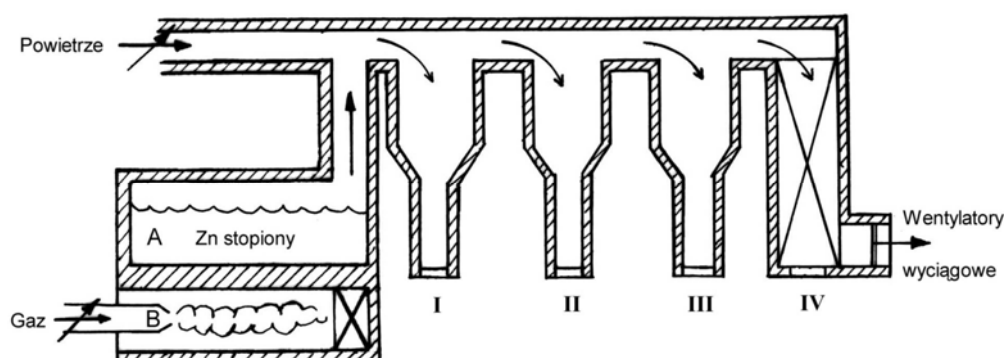
Intensywność refleksu I_{110} , średnica podstawy D_{VM} , wysokość H_{VM} , pierwiastek średniej objętości $\sqrt{V_{VM}}$ i odkształcenie sieci krystalicznej E_A krystalitów tlenków cynku otrzymanych metodą SP [114].

$T [^{\circ}C]$	300	430	580	800	950
I_{110}	790	2300	3500	3300	3850
$D_{VM} [Å]$	78	105	101	142	584
$H_{VM} [Å]$	31	38	51	102	371
$\sqrt{V_{VM}} [Å]$	55	69	74	117	463
D_{VM}/H_{VM}	2,50	2,74	1,97	1,39	1,57
$E_A [\%]$	0,93	0,53	0,24	0,12	0,13

Intensywność refleksów dyfrakcyjnych zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury procesu, co świadczy o wzroście stopnia skryształizowania tlenku. W niskich temperaturach prowadzenia procesu krystality są małe i wynoszą około 55 Å. W znaczący sposób rosną dopiero przy prowadzeniu procesu powyżej 800°C. Krystality przybierają formę płytkową. Iloraz średnicy podstawy do wysokości D/H wynosi 2,5 przy temperaturze procesu 300°C i maleje z temperaturą. Świadczy to o zanikaniu formy płytkowej na korzyść walcowej lub gra-

niastosłupowej. W porównaniu do tlenku cynku otrzymywanego drogą termicznego rozkładu octanu, krystality otrzymane metodą SP kilka razy mniejsze, co wynika z ograniczonej ilości octanu cynku w kropli i krótszego czasu reakcji. Jednak morfologia krystalitów zależy tylko w pewnym stopniu od sposobu otrzymywania. W każdej metodzie otrzymywania dominujące są formy płytkowe, gdyż wzrost w kierunku osi c jest ograniczany przez błędy ułożenia. Rozmiary krystalitów są zwykle mniejsze od ziaren widocznych na zdjęciach skaningowych SEM. Bezpośrednią obserwację krystalitów można przeprowadzić na transmisyjnym mikroskopie elektronowym TEM. Metoda SP sprzyja uzyskiwaniu krystalitów i ziaren o obłych formach. Tlenek powstaje już w niskiej temperaturze 300°C. Jednak jego struktura krystaliczna jest słabo wykształcona a tlenek łatwo tworzy aglomeraty nawet w przypadku stosowania metody SP. Przy termicznym rozkładzie octanu już w niskich temperaturach powstają formy igłowe. Dopiero w temperaturach wyższych od 700°C występuje wzrost aktywności procesów spiekania co sprzyja powstawaniu form owalnych. Procesowi temu towarzyszy również szybki wzrost wielkości krystalitów. Stosowanie wyższych temperatur powoduje spiekanie ziaren i powstawanie zwartych spieczonych aglomeratów, co jest niekorzystne w zastosowaniach do warystorów.

3.4. Otrzymywanie tlenku cynku przemysłową metodą spalania par metalu

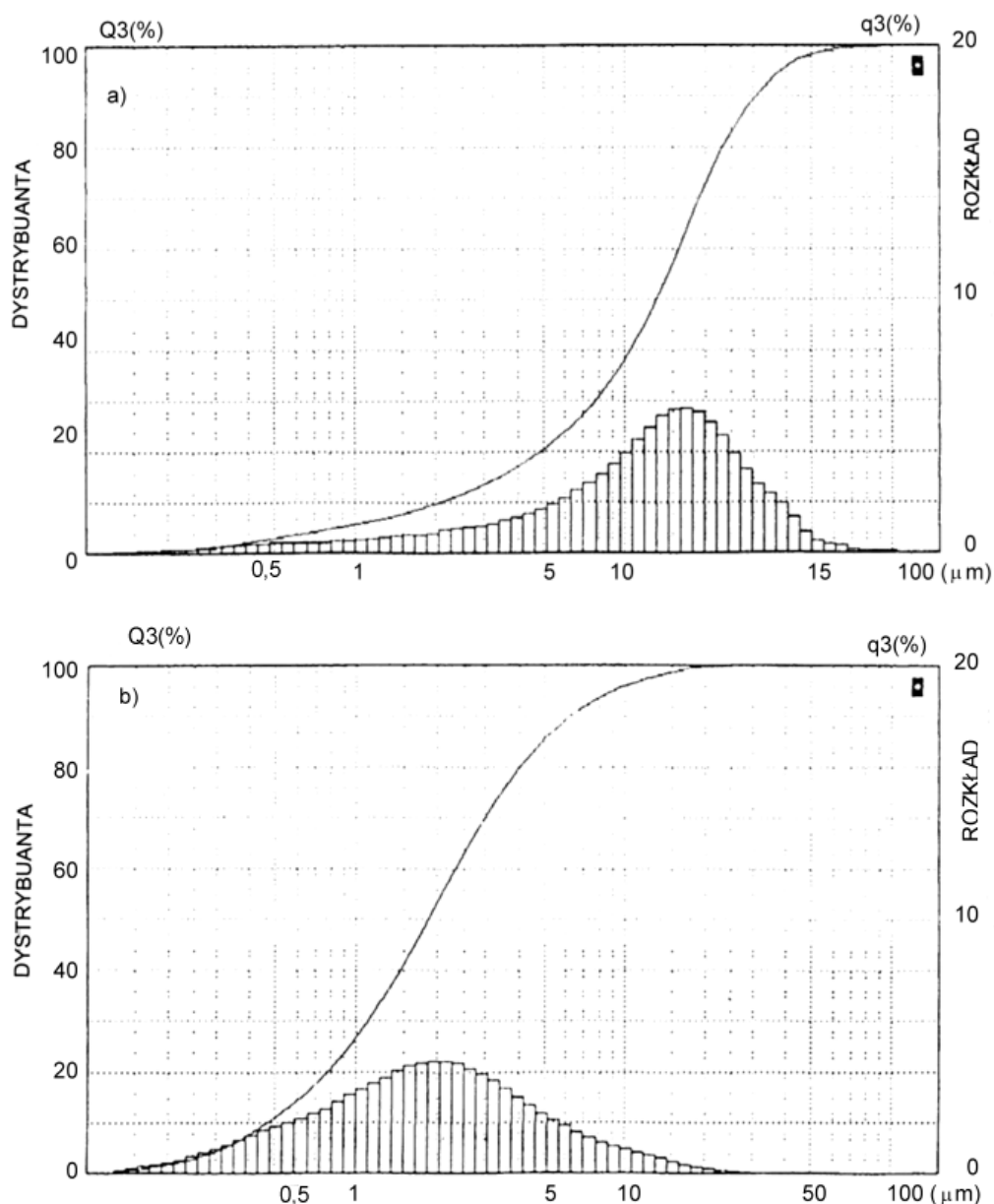


Rys. 32. Schemat instalacji przemysłowej do otrzymywania tlenku cynku z par metalu.
A-wanna z cynkiem, B - palnik gazowy I, II, III – węzły odbiorcze instalacji, IV – filtry i wentylatory wyciągowe.

Metody otrzymywania tlenku cynku opisane w poprzednim rozdziale, są stosowane na skalę laboratoryjną. W produkcji przemysłowej najbardziej rozpowszechniona jest metoda spalania par cynku. Stosowane są też chemiczne metody otrzymywania tzw. reaktywnego tlenku cynku.

Instalację do wytwarzania tlenku cynku z par metalu przedstawiono na rys.32.

Cynk, znajdujący się w wannie jest ogrzewany do temperatury parowania. W nowocześniejszych rozwiązaniach dno wanny wykonane jest z węgla krzemu, a do ogrzewania wanny stosuje się gaz ziemny. Rozwiązanie takie zapewnia lepszą kontrolę warunków parowania i uzyskanie tlenku o podwyższonej jakości. Znad wanny pary cynku zasysane są do reaktora, gdzie



Rys.33. Rozkład wielkości (q) ziaren i dystrybuanty (Q):

a) frakcja I, b) frakcja IV. Zmierzono przy pomocy analizatora laserowego.

mieszając się z powietrzem ulegają spalaniu, tworząc tlenek. W zależności od warunków przebiegu procesu spalania, rozkładu temperatury i ciśnienia parcyjnego tlenu, powstają zróżnicowane morfologicznie formy tlenku cynku. Podciśnienie, wytworzone przez system wentylatorów wyciągowych, zasysa tlenek do instalacji odbiorczej. W trakcie przelotu przez instalację, tlenek w zależności od właściwości tj. wielkości ziaren i stopnia zaglomerowania oraz warunków panujących w instalacji, ulega separacji na różne frakcje oznaczone symbolicznie I, II, III i IV.

W celu zbadania stopnia zróżnicowania pobranych próbek, wykonano pomiary rozkładów wielkości ziaren dla frakcji I i IV (rys.33).

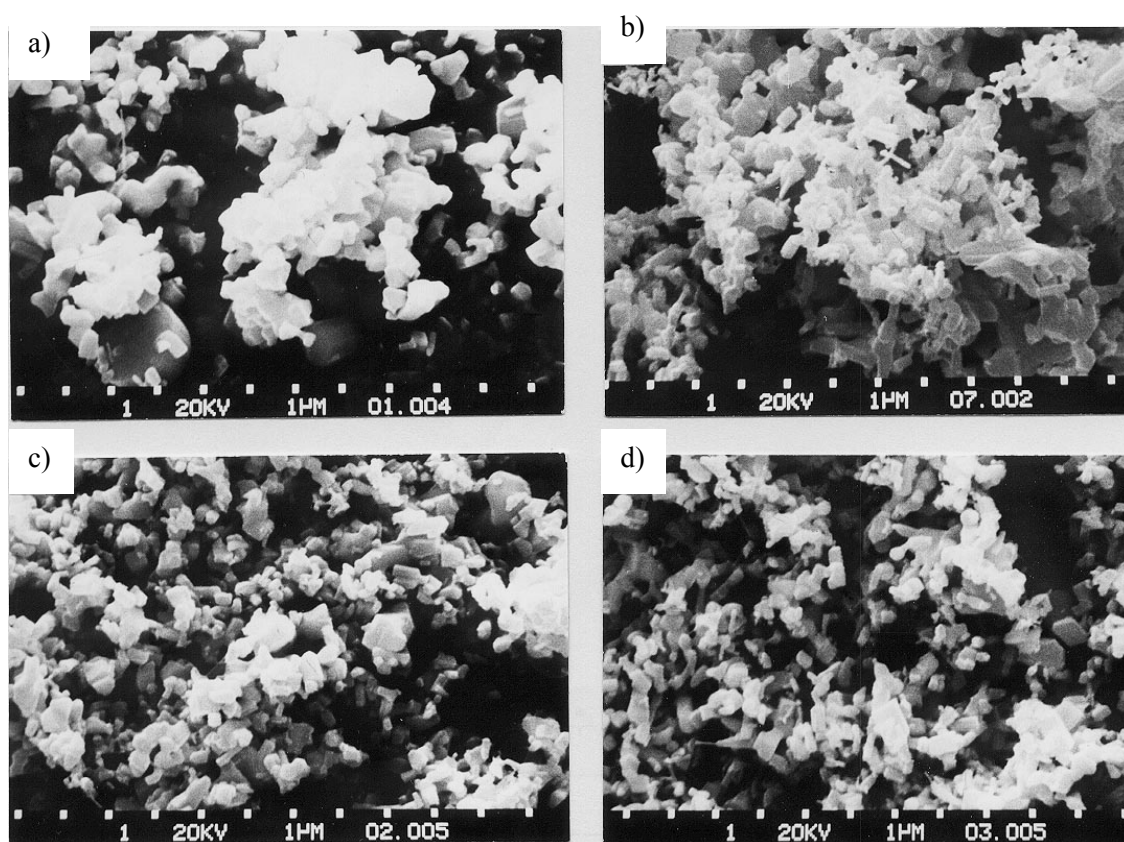
Zróżnicowanie wielkości ziaren w poszczególnych węzłach odbiorczych jest duże. Jak widać na rys.33, frakcja I ma większe ziarna od frakcji IV. Zakresy wielkości ziaren poszczególnych frakcji badanych tlenków oraz powierzchnię B.E.T. przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5
Wielkości ziaren badanych frakcji tlenków cynku (zmierzone przy pomocy analizatora laserowego) i powierzchnie ziaren B.E.T.

Frakcja ziaren	Wielkość ziaren frakcji [μm]			
	I	II	III	IV
do 25%	6,4	1,0	1,0	0,9
do 50%	13,6	2,3	2,0	1,8
do 90%	30,7	9,0	8,5	6,2
B.E.T. [g/m^2]	1,8	2,6	2,7	3,4

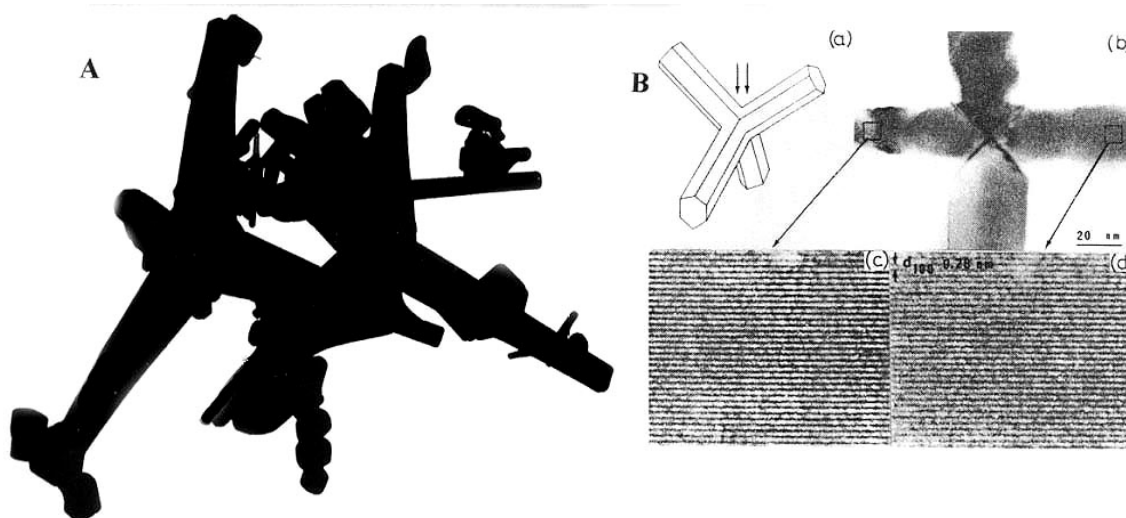
W badanych próbkach frakcja I różni się zdecydowanie od pozostałych. Ziarna frakcji I są największe i posiadają najmniejszą powierzchnię właściwą próbki. Próbki pozostałych frakcji są mniej zróżnicowane. Frakcja IV ma najmniejsze ziarna i najbardziej rozwiniętą powierzchnię B.E.T. Właściwości te mają związek z morfologią ziaren, co przedstawiono na rys.34.

Frakcję I tworzą duże kilku kilkunastomikrometrowe aglomeraty, zbudowane ze spieczonych, małych 0,3-1,0 mikrometrowych ziaren. Frakcję II tworzą rozległe aglomeraty o słabo związanej gąbczastej strukturze. W tej frakcji, obok ziaren o formach zbliżonych do sześciangu, występują również ziarna w formie igieł, które tworzą czasami czteroramienne formy. Frakcję III tworzą luźno związane kilkumikrometrowe aglomeraty 0,3-1,0 mikrometrowych ziaren. Podobną budowę, ale mniejsze aglomeraty ma, frakcja IV.



Rys.34. Zdjęcia skaningowe SEM frakcji tlenków cynku:
a) frakcja I, b) frakcja II, c) frakcja III, d) frakcja IV [168].

Nieregularne czteroramienne ziarna, formy utworzone z wiskersów (rys.36) zaobserwowali również inni badacze [179, 250], (rys.35) badając tlenek otrzymany metodą spalania par cynku w temperaturach 850 – 1070°C.



Rys.35. Zdjęcia TEM. Czteroramienne formy tlenku cynku:
– A) [179] – B), (a), (b) model i ziarno, (c) i (d) struktura krystalitów –warstwy atomowe [250].

Zaobserwowane tu różnice w budowie ziaren wyjściowych proszków mają swoje konsekwencje we właściwościach wyprasek i spieków.

3.4.1. Wpływ morfologii ziaren tlenku cynku na proces spiekania ceramiki

W celu zbadania wpływu morfologii ziaren proszku tlenku cynku na ziar-
na spieku, wykonano próbki spieków poszczególnych frakcji czystego, niedo-
mieszkowanego ZnO, bowiem domieszki wpływają w różny sposób na wzrost
ziaren. Na przykład antymon tworząc spinel antymonowo-cynkowy oddziałuje
hamująco, a tlenek bizmutu lub baru przyspiesza wzrost ziaren tlenku cynku
[282].

Frakcje tlenków cynku charakteryzuje zróżnicowana morfologia. W tabeli
6 podano gęstość wyprasek i spieków poszczególnych frakcji.

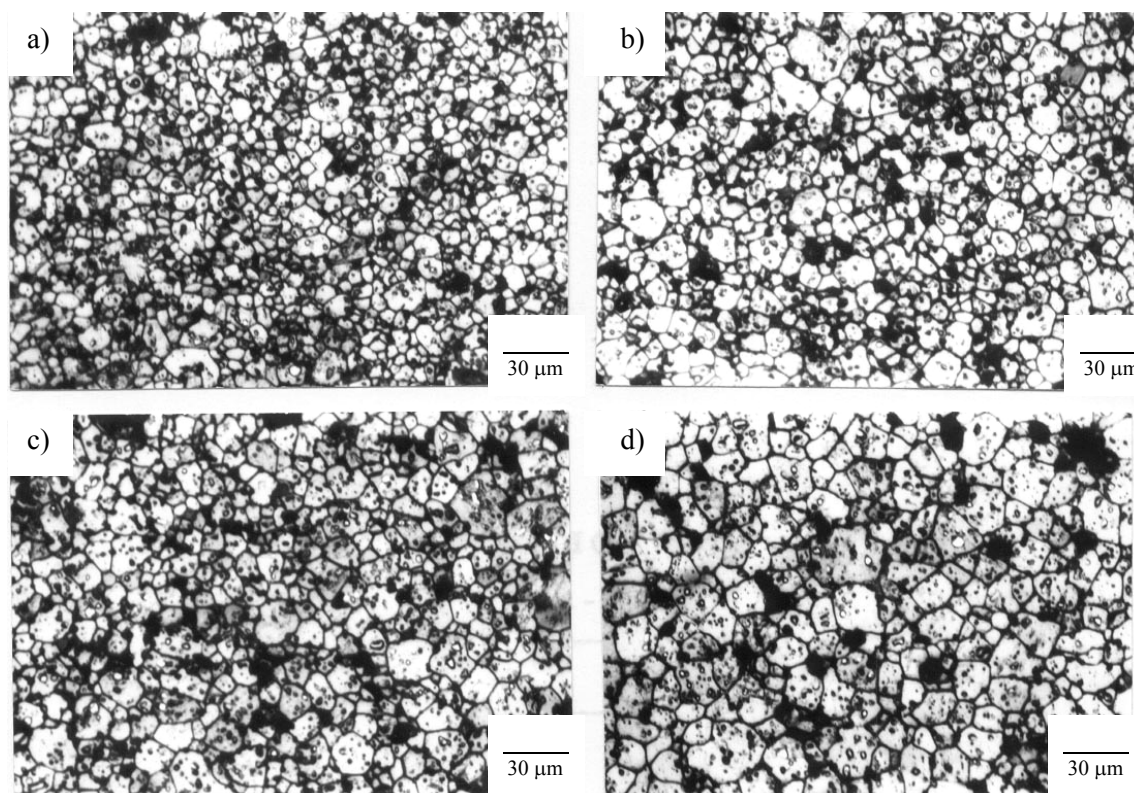
Tabela 6

Gęstość próbek w procentach gęstości teoretycznej tlenku cyn-
ku ($5,606 \text{ g/cm}^3$) przed i po spieczeniu w $1200^\circ\text{C}/1\text{h}$ [167].

Rodzaj próbki	Gęstości próbek[% $\rho_{\text{teor.}}$]			
Frakcja	I	II	III	IV
Wypraska	44,1	48,1	49,5	49,3
Spiek	95,3	96,7	95,8	97,8

Najmniejszą gęstość mają wypraski z frakcji I i II, z tlenku o gąbczastych,
mocno zaglomerowanych ziarnach. Wypraski frakcji III i IV, o mniejszych aglo-
meratach wykazują większą gęstość. Po spieczeniu, największą gęstość równą
97,8 % teoretycznej (o 2,5 % większą od pozostałych) ma próbka IV. Zróżnico-
wanie gęstości, wynikające z budowy ziaren, znajduje odzwierciedlenie w mor-
fologii ziaren spieków. Na rysunku 36 przedstawiono szlify spieków badanych
tlenków, a w tabeli 7 wyniki pomiarów wielkości ziaren.

Najmniejsze ziarna spieczonego tlenku, obserwuje się dla frakcji I. Ziarna
spieczonego tlenku frakcji II są większe i występują mostki z dużych, sąsiadują-
cych ze sobą ziaren, bocznikujących skupiska małych. Występowanie tego typu
mostków powoduje w warystorze nierównomierny rozkład przepływu prądu, co
jest zjawiskiem szkodliwym. Podobną strukturę ziaren ma próbka III. Frakcję IV
charakteryzują duże jednorodne ziarna, o maksymalnej wielkości około $21 \mu\text{m}$,
przy czym wymiar połowy ziaren jest dwukrotnie mniejszy od maksymalnego
(tab. 7).



Rys.36. Zdjęcia mikroskopowe mikrostruktury spieków tlenków cynku.

a) frakcja I, b) frakcja II, c) frakcja III, d) frakcja IV [167]. Próbki trawiono termicznie.

Tabela 7

Wielkość ziaren w spiekach próbek tlenków frakcji I-IV [167].

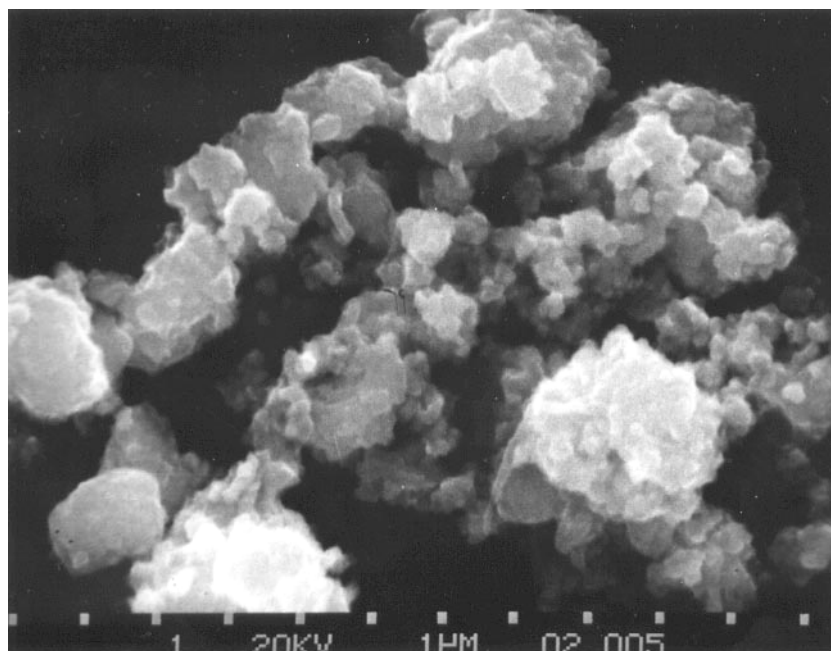
Frakcja ziaren	Wielkość ziaren w spieku [μm]			
	I	II	III	IV
do 50%	4,5	5,5	6,7	10,7
do 95%	13	17	19	21

W pozostałych próbkach wymiar połowy ziaren jest około trzykrotnie mniejszy od maksymalnego. Wynika to z bardziej jednorodnego rozkładu wielkości ziaren spieku w próbce IV, co predysponuje tę frakcję do zastosowań w warystorze.

3.4.2 „Aktywny” tlenek cynku

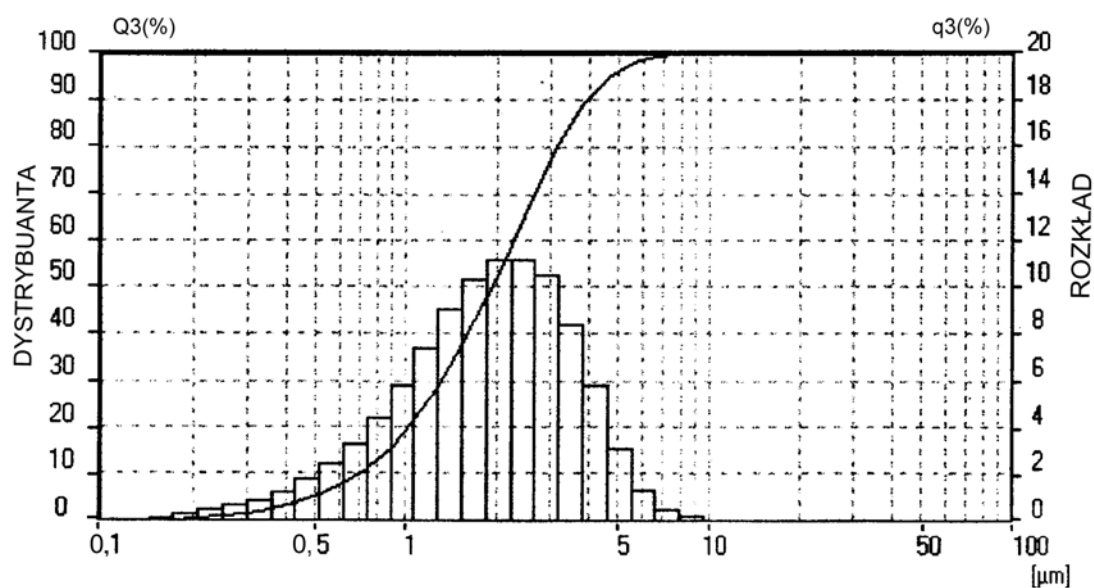
Na skalę przemysłową tlenek cynku jest również otrzymywany metodą chemicznego strącania. Tak otrzymany tlenek znany jest na rynku pod nazwą „aktywny”. Cechą jego jest wysoka aktywność chemiczna wynikająca z dużej

powierzchni właściwej, $30 \text{ m}^2/\text{g}$ i małych mikronowych ziaren. Ich morfologię przedstawiono na rys.37.



Rys.37. Zdjęcie skaningowe SEM ziaren „aktywnego” tlenku cynku.

Ziarna tlenku cynku o wielkości kilkudziesiętnych części mikrometra są silnie związane w aglomeraty o wielkościach do kilkunastu mikrometrów. Rozkład wielkości ziaren/aglomeratów przedstawiono na rys.38. W tabeli 8 zamieszczono wartości liczbowe.



Rys.38. Dystrybuanta (Q) oraz rozkład wielkości (q) ziaren „aktywnego” tlenku cynku. Zmierzono przy pomocy analizatora laserowego.

Tabela 8

Rozkład wielkości ziaren i wartość B.E.T. „aktywnego” ZnO.

Wielkość ziaren [μm]			B.E.T. m^2/g
do 25%	do 50%	do 90%	
1,2	1,9	3,9	27,7

Na podstawie przebiegu dystrybucji można stwierdzić, że rozkład wielkości ziaren w skali logarytmicznej jest normalny. Ziarna są małe, większość nie przekracza $4 \mu\text{m}$, a 50 % przekracza $1,9 \mu\text{m}$. Powierzchnia właściwa ziaren B.E.T. jest duża – $27,7 \text{ m}^2/\text{g}$, podczas gdy dla tlenków o podobnych ziarnach, otrzymywanych metodą spalania par metalu wynosi $3\text{--}6 \text{ m}^2/\text{g}$. Świadczy to o dużej porowatości ziaren. Tak znaczna porowatość ziaren proszku utrudnia uzyskanie odpowiedniej gęstości wyprasek. Dla wypraski z tlenku aktywnego gęstość wypraski wynosiła 43,6 % gęstości teoretycznej, podczas gdy dla próbki słabo zaglomerowanej IV uzyskano 49 %. Gęstość wypraski spieczonej w $1200^\circ\text{C}/1\text{h}$ jest mała i wynosi 64,2 %, podczas gdy dla tlenku frakcji IV wynosi 98 %. Duża porowatość i mały rozmiar ziaren świadczą o hamującym wpływie tlenu, zawartego w mikroporach, na proces spiekania.

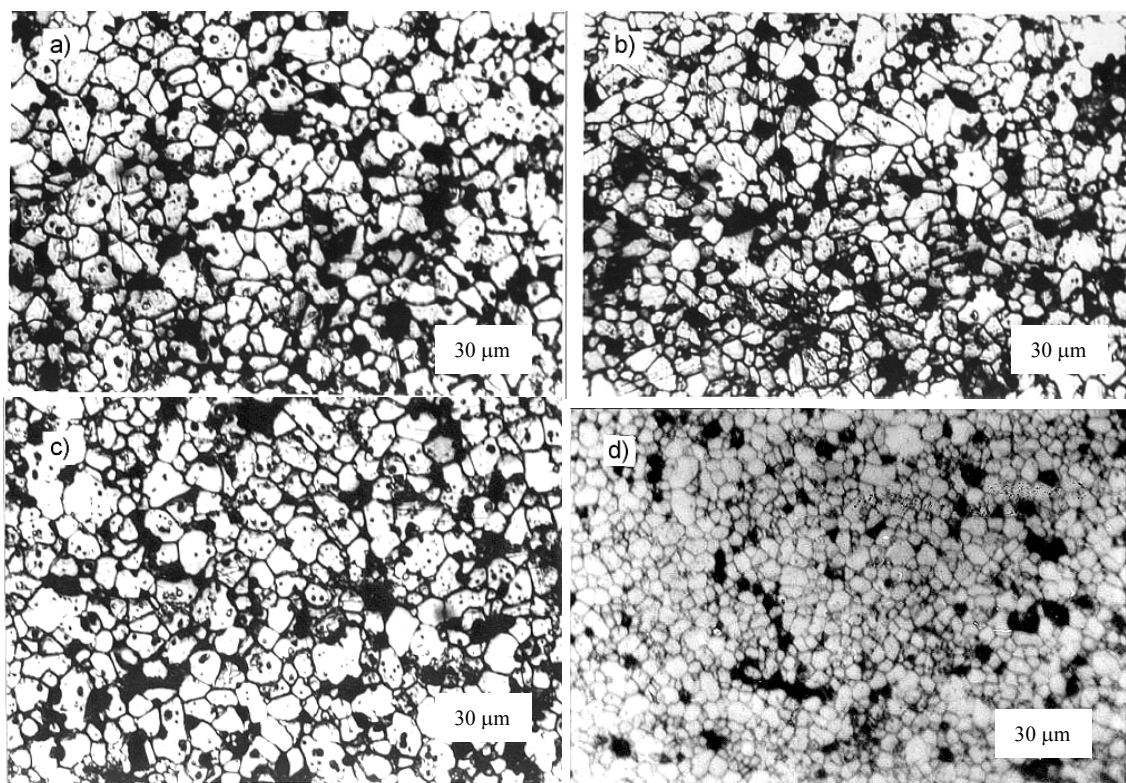
Przeprowadzone badania wykazały, że tlenek cynku stosowany do produkcji warystorów powinien mieć jednorodne i nie większe niż $1\text{--}2 \mu\text{m}$ ziarna nie tworzące aglomeratów. Występowanie w tlenku mikroporowatych aglomeratów jest przyczyną powstania w warystorze frakcji małych ziaren. Ziarna te nie biorą zwykle udziału w przewodzeniu prądu i są zbędnym elementem struktury warystora.

3.5. Właściwości warystorów z przemysłowych tlenków cynku

W celu zbadania wpływu rodzaju tlenku cynku na strukturę warystora wykonano zgłady. Warystory wykonano z różnych rodzajów tlenku cynku według metody opisanej w rozdziale 2.1. Zdjęcia mikrostruktury przedstawiono na rys.39.

Struktura warystorów jest mniej zróżnicowana od struktury spieków wyjściowych czystych tlenków. Ujednorodnienie mikrostruktury jest spowodowane oddziaływaniem domieszek przyspieszającego wzrost ziaren - tlenku bizmutu i hamującego - tlenku antymonu. Mimo uśredniającego wielkość ziaren działania

dotyków, można zauważyć w warystorach z tlenków frakcji I i III występowanie skupisk kilku mikronowych ziaren rozdzielonych kilkunastomikronowymi ziarna-



Rys.39. Mikrostruktura warystorów otrzymanych z poszczególnych frakcji i „aktywnego tlenku cynku:

a) frakcja I, b) frakcja III, c) frakcja IV, d) „reaktywny” ZnO. Zdjęcia mikroskopowe. Próbkę trawiono termicznie (950°C, 1h) [167].

mi, co powoduje niejednorodny rozptyw prądu w warystorze. Najbardziej jednolitą pod względem formy i wielkości ziaren mikrostrukturę, uzyskano dla tlenku cynku frakcji IV. Próbkę tę charakteryzuje bardziej równomierny rozkład ziaren. Małe ziarna nie tworzą wyróżniających się skupisk i są równomiernie rozmieszczone z dużymi. Warystor wykonany z tlenku „aktywnego” charakteryzuje się znacznie mniejszymi ziarnami niż wykonany z tlenków otrzymywanych w procesie spalania par cynku (rys.39 d).

Mikrostruktura warystorów ma wpływ na właściwości elektryczne. Warystory wykonane z tlenków frakcji II i IV mają zbliżone napięcia jednostkowe $U_{1/1}$ - 162 i 165 V/mm (napięcie przy prądzie 1 mA na 1 mm grubości próbki) i wysokie współczynniki nieliniowości α - większe od 50. Warystor z tlenkiem frakcji I ma również wysokie współczynniki nieliniowości, ale wyższe napięcie jednostkowe - 171 V/mm. W tej grupie tlenków, najwyższe napięcie jednostkowe (równe 209 V) i niższe współczynniki nieliniowości, charakteryzują warystory wyko-

nane z tlenku frakcji III. Współczynniki nieliniowości α i napięcia jednostkowe omawianych warystorów przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9

Właściwości elektryczne warystorów z różnych rodzajów tlenku cynku.

Frakcja	Współczynniki nieliniowości α			$U_{1/1}$
	0,01 - 01 mA	0,1 - 1 mA	1 - 10 mA	[V/mm]
I	51	56	54	171
II	51	56	51	162
III	16	40	47	209
IV	55	59	54	165
„Aktywny”	53	56	-	347

Najwyższe napięcia jednostkowe równe 347 V/mm wykazuje warystor o najmniejszych ziarnach wykonany na bazie tlenku „aktywnego” [160]. Ponadto, warystory wykonane z tlenków frakcji IV o jednorodnych ziarnach nie wykazują zmian charakterystyki w wyniku podgrzewania do temperatury 250 °C (tabela 10). Zmiany te są charakterystyczne dla warystorów wykonanych z tlenku o zróżnicowanych ziarnach (rozdz. 2.4.).

Tabela 10

Zmiany charakterystyk I-U warystora z frakcji IV po wygrzewaniu.

Warystor	Czas	$U_{0,01mA}$	α	$U_{0,1mA}$	α	U_{1mA}	α	U_{10mA}	$U_{1/1}$
	[h]	[V]		[V]		[V]		[V]	[V/mm]
Wyjściowy	-	494	70	510	56	539	50	554	190
Wygrzewany 250°C	0	490	67	507	57	528	54	551	190
	120 h	487	57	507	55	528	53	551	187

Jak wynika z przeprowadzonych badań, jednorodną wielkość ziaren warystora można osiągnąć stosując tlenek o niezaglomerowanych, jednakowych ziarnach. Zastosowanie takiego tlenku zapewnia również uzyskanie większej odporności na zmiany temperatury w trakcie procesu produkcji i eksploatacji. Frakcje drobnych ziaren, mniejszych od 1 μm powodują powstanie dużych ziaren po spieczeniu. Z kolei, silnie spieczone aglomeraty zawierające mikropory i inne defekty, przyczyniają się do powstania w warystorze drobnych ziaren praktycznie wyłączonych z przewodzenia prądu.

4. TLENEK BIZMUTU I JEGO ROLA

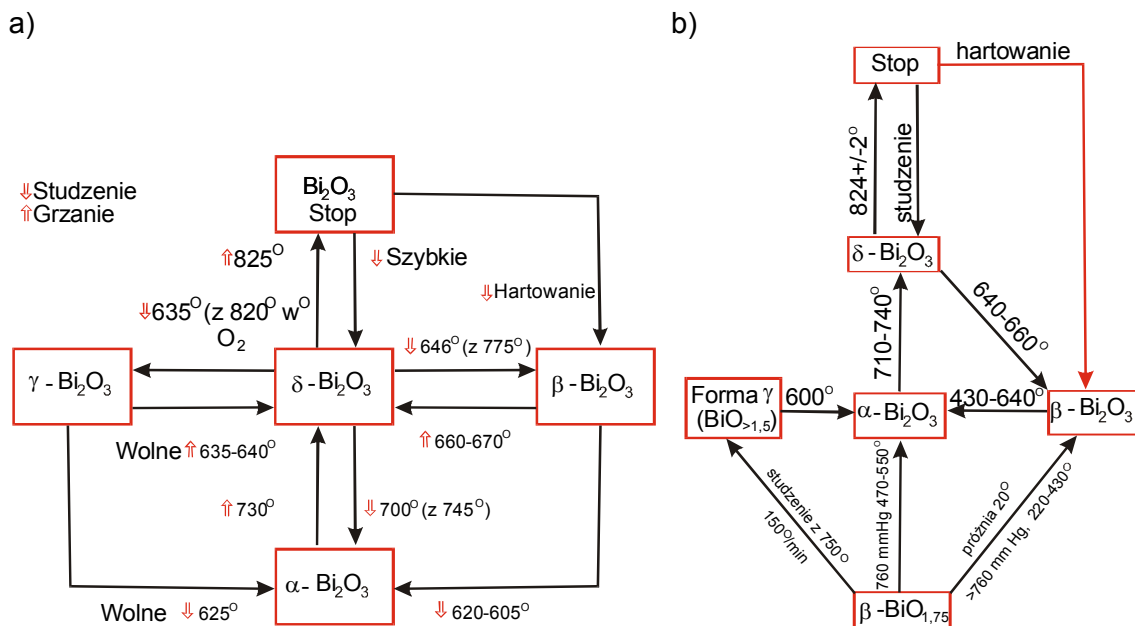
Pierwszymi warystorami stosowanymi na skalę masową, były warystory z węgliku krzemu. Obecnie dominują warystory z tlenku cynku, w których jednym z podstawowych dodatków formujących właściwości warystorowe, obok tlenku kobaltu jest tlenek bizmutu. Podobną rolę pełni tlenek prazeodymu z tlenkiem lantanu [187, 188]. Właściwości warystorowe wykazuje również tlenek prazeodymu bez dodatku lantanu [3, 4, 134]. W oparciu o tlenek prazeodymu, wykonano nawet serię ograniczników przepięć [189].

Warystory wykonywano również stosując:

- spinele NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 , MnCoCrO_4 [216],
- związek BaCoO_{3-x} ($0.12 > x > 0$) oraz MCoO_{3-x} ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$) [217],
- układ $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ [195],
- układ $\text{ZnO-V}_2\text{O}_5$ [88, 263],
- dwutlenek cyny SnO_2 [211].

W warystorach zastosowanie znajduje ponadto tlenek tytanu domieszko- wany tlenkami Nb, Ba, Bi [283], Bi, Nb, Sr [223], W [148], ceramika bez- tlenkowa As-Sb-Se [49], czy układ $\text{CaF}_2\text{-NaF}$ [108]. Jednak najefektywniejszym dodatkiem okazał się tlenek bizmutu.

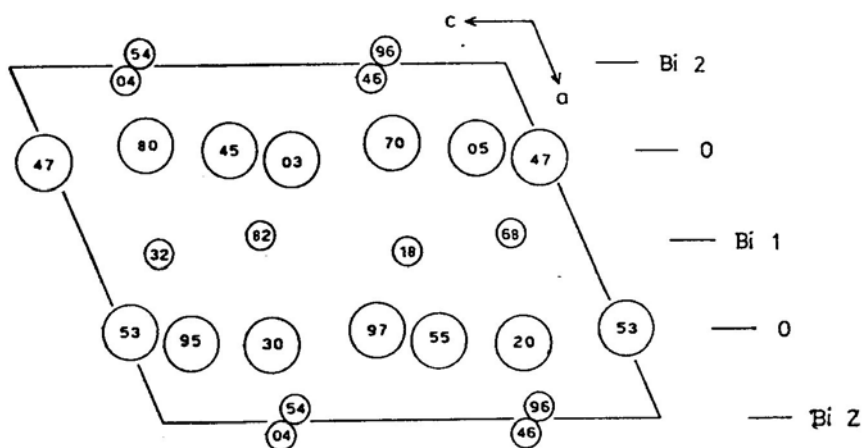
Tlenek bizmutu Bi_2O_3 , występuje w czterech odmianach polimorficznych podstawowej α oraz wysokotemperaturowych – β , γ i δ [64, 137, 162, 227]. Między odmianami polimorficznymi Bi_2O_3 – α , β , γ , δ występują zależności tempera- turowe. W schematach przemian podanych przez [64, 162, 163] wyjściową for- mą jest forma $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, która przy podgrzewaniu ulega transformacji w formę δ , a następnie ulega stopieniu w temperaturze 825°C . Stosując szybkie studzenie stopu, uzyskuje się formę δ , która przekształca się w temperaturze ok. 650°C w formę β . Forma β powstaje również, bez fazy pośredniej δ , w trakcie bardzo szybkiego studzenia stopu. W temperaturach poniżej $640 - 650^\circ\text{C}$ forma β prze- chodzi w wyjściową formę α (rys.40).



Rys.40. Zależności fazowe tlenku bizmutu:

a) według [162], b) według [64].

4.1. Struktura odmian polimorficznych tlenku bizmutu



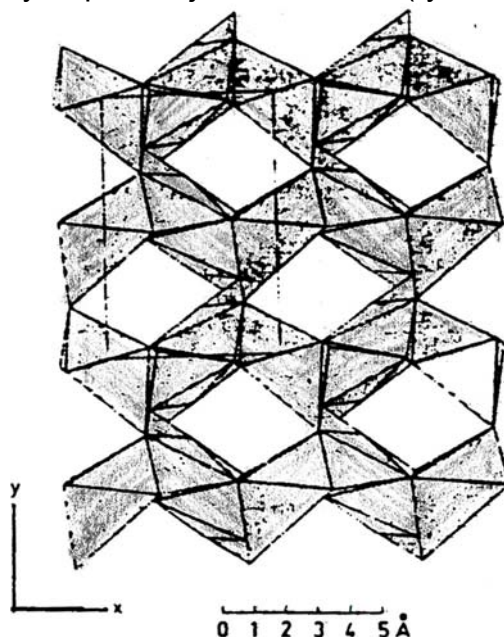
Rys. 41. Rzut położenia atomów w strukturze α-Bi₂O₃ na płaszczyznę (010) [83]. Liczby oznaczają położenie atomów w % stałej sieci b.

Podstawową niskotemperaturową odmianą tlenku bizmutu jest odmiana α. Jej strukturę określono jako jednoskośną i ustalono położenia atomów bizmutu i przybliżone położenia tle-

nu w komórce elementarnej [151, 240, 270]. Wymiary jednoskośnej komórki elementarnej wynoszą: $a = 5,8486(5)$, $b = 8,166(1)$, $c = 7,5097(8)$ Å, $\beta = 113,00(1)^\circ$. Podobne wartości podał [83]: $a = 5,8496(3)$, $b = 8,1648(4)$,

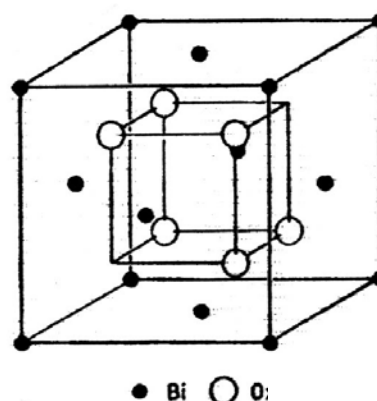
$c = 7,5101(4) \text{ \AA}$, $\beta = 112,97(3)^\circ$. Komórka elementarna tlenku bizmutu zbudowana jest z ułożonych na przemian warstw atomów bizmutu i tlenu (rys.41).

Liczba koordynacyjna atomów bizmutu wnosi 5 lub 6, a tleny tworzą nieforemne wielościany wokół bizmutu. Długości wiązań Bi-O są zróżnicowane i zawierają się w przedziale 2,08-2,80 $\text{\AA}$. W strukturze występują równoległe do osi c kanały o minimalnym „przekroju” około 2,5 $\text{\AA}$ (rys. 42).

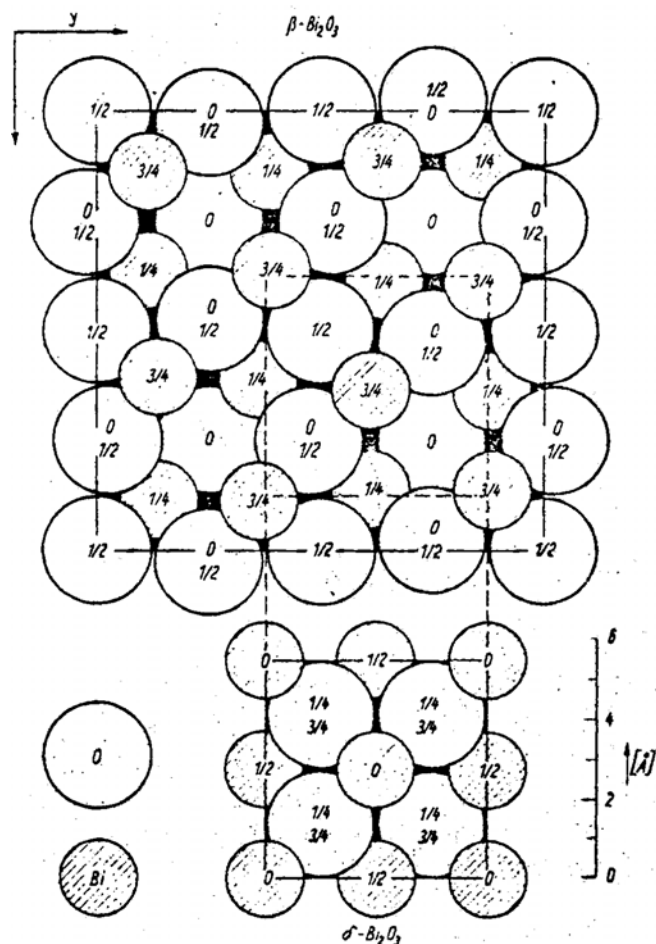


Rys.42. Struktura $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Kanały 2,5 $\text{\AA}$ równoległe do osi z [151].

Odmiana α tlenku bizmutu nie jest strukturą najgęstszego upakowania. Charakteryzuje ją jedynie przewodnictwo elektronowe. Jak wspomniano jednoskośna odmiana $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ przekształca się, w temperaturze 729°C, w kubiczną ściennie centrowaną, typu fluorytu, odmianę δ . Stała sieci omawianej komórki krystalicznej wynosi $a = 5,525 \text{ \AA}$ [240], a przy 774°C – 5,6595(4) $\text{\AA}$ [83]. Model komórki $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ przedstawiono na rys.43. Cechą charakterystyczną jest występowanie uporządkowanych defektów – luk tlenowych leżących wzdłuż kierunku $\langle 111 \rangle$. Jest to przyczyną wysokiej przewodności jonów tlenu. Zjawisko to, z powodu znacznej ruchliwości anionów, nosi nazwę „stopionej podsieci”.



Rys.43. Model komórki $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [83].

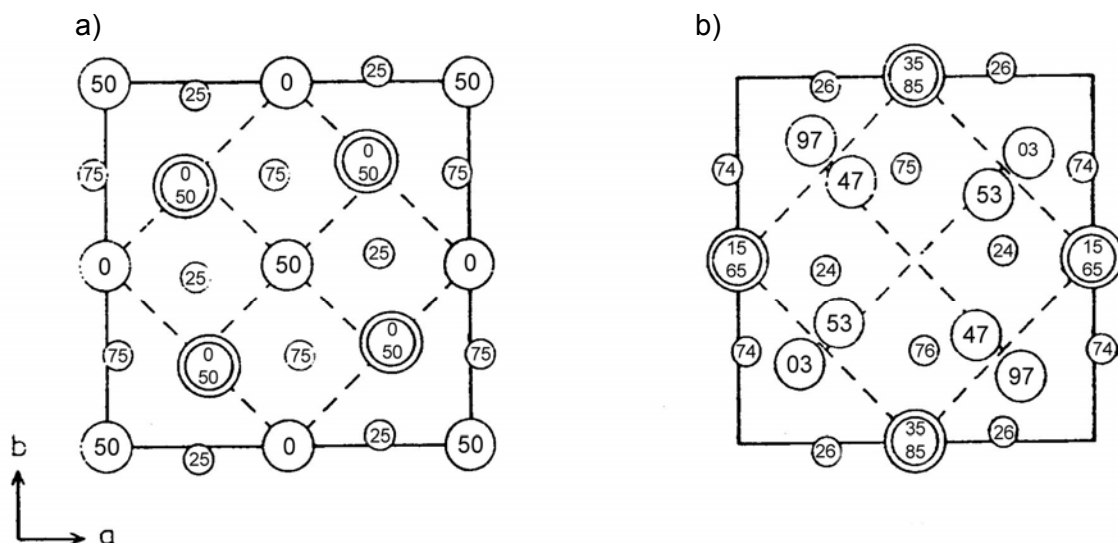


Rys.44. Rzut położenia atomów Bi i O na płaszczyznę (001) w komórkach krystalicznych β - Bi_2O_3 i δ - Bi_2O_3 [64].

O uporządkowaniu luk tlenowych świadczy brak refleksu płaszczyzny (110) [83]. Współczynnik obłożenia pozycji anionów wynosi $3/16$. Dzięki wysokiej przewodności jonów tlenu odmiana δ - Bi_2O_3 i jej modyfikacje innymi tlenkami znajdują zastosowanie w ogniwach paliwowych i pompach jonowych. W trakcie studzenia poniżej 650°C odmiana δ przekształca się w metastabilną formę β . Sillen [240] oraz Gattow i Schutze [64], określili komórkę krystaliczną odmiany β jako tetragonalną o stałych sieciowych $a=10,95 \text{ \AA}$ i $c=5,63 \text{ \AA}$. Rzut położenia atomów Bi i O w komórkach krystalicznych β - Bi_2O_3 i δ - Bi_2O_3 przedstawiono na rys.44.

Widma rentgenowskie obu form są zbliżone, a forma β jest tu nadstrukturą formy δ o lukach tlenowych obsadzanych losowo. Powoduje to spadek przewodności jonów tlenu. Autorzy Gattow i Schutze [64], przez dogrzewanie tlenku β - Bi_2O_3 w atmosferze wzbogaconej w tlen, uzyskali formę β - $\text{Bi}_2\text{O}_{3,5}$. Rentgenowskie widma dyfrakcyjne obu form są prawie identyczne. Świadczy to o braku znaczących różnic w budowie komórek krystalicznych. Dokładniejsze badania wykonane na monokryształach [8] wykazały, że komórka krystaliczna formy β ma odmienną budowę niż forma δ . Wymiary komórki krystalicznej wynoszą $a=7,7425$ i $c=5,6313 \text{ \AA}$. Podobne rezultaty zamieszczono w pracach [83, 285]. Strukturę β - Bi_2O_3 przedstawiono na rys.45.

Podobnie jak forma δ odmiana β ma również strukturę typu fluorytu. Forma ta wraz z obniżaniem temperatury przekształca się w formę α .



Rys.45. Rzut struktury β - Bi_2O_3 na płaszczyznę (0 0 1):
a) według [240], b) według [8].

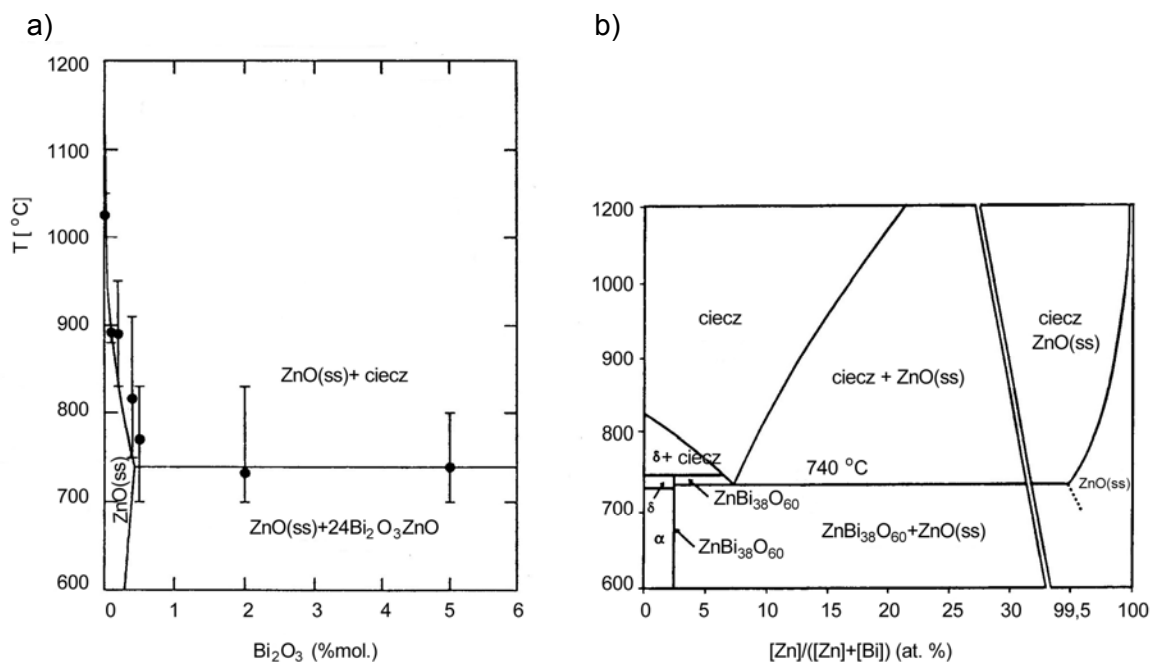
Metastabilna forma γ - Bi_2O_3 jest otrzymywana przez odpowiednie studzenie stopu lub innych wysokotemperaturowych odmian polimorficznych tlenku bizmutu. Odmiana ta może również występować w niskich temperaturach. Formę γ zidentyfikował Sillen w 1937 roku [240] a w 1945 opracował strukturę z Aurivillius'em [9]. Kubiczna ($a=10,245 \text{ \AA}$), przestrzennie centrowana bcc forma γ jest, pod względem struktury, równoważna sillenitowi $\text{Si}_2\text{Bi}_{24}\text{O}_{40}$, (nazwa pochodzi od nazwiska odkrywcy). W sillenicie atom Si zastępuje atom Bi zajmujący centralną pozycję w komórce krystalicznej. W literaturze opisano wiele związków o ogólnym wzorze $\text{M}_2\text{Bi}_{24}\text{O}_{39}$ – np. $\text{Co}_2\text{Bi}_{24}\text{O}_{40}$, $\text{FeBi}_{25}\text{O}_{40}$ oraz $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ [35]. Podstawienia te stwierdzono również dla Al, Zr, Ce, Tl i Pb. Odmiana γ - Bi_2O_3 wykazuje niską przewodność jonów tlenu. Obok głównych form krystalicznych tlenku bizmutu, zidentyfikowano formy zawierające mniej tlenu - $\text{Bi}_2\text{O}_{2,33}$, $\text{Bi}_2\text{O}_{2,75}$, BiO [162, 163], β - $\text{Bi}_2\text{O}_{2,5}$ [285,286] oraz metastabilną formę ω - Bi_2O_3 [68], która w temperaturze 900°C przechodzi w odmianę δ - Bi_2O_3 .

Jak wynika z przeprowadzonej analizy, tlenek bizmutu w zależności od odmiany, ma bardzo zróżnicowaną budowę i właściwości. Z czterech podstawowych odmian polimorficznych, dwie - α i γ nie wykazują przewodnictwa jonów tlenu. Wynika to z ich budowy krystalicznej – braku luk tlenowych. Luki tlenowe rozłożone losowo w strukturze charakteryzują odmianę β . Ich uporządkowanie powoduje w odmianie δ wzrost przewodności tlenu, co sprzyja migracji jonów tlenu i wystąpieniu efektów degradacji warystora. Istotną rolę odrywa stężenie tlenu w trakcie spiekania oraz dodatki bezpośrednio oddziałujące na formę

krystaliczną i właściwości tlenku bizmutu. Ze względu na niskie przewodnictwo jonów tlenu, najbardziej korzystne właściwości mają odmiany α i γ .

4.2. Układ ZnO-Bi₂O₃

Podstawową mikrostrukturę warystora tworzy układ tlenków ZnO-Bi₂O₃. Maksymalna ilość dodawanego tlenku bizmutu nie przekracza zwykle kilku procent. Wzajemna rozpuszczalność związków jest niewielka i tworzą układ dwufazowy ciało stałe - ciecz. Temperatura topnienia tlenku cynku wynosi 1975°C [22], a czystego tlenku bizmutu 825°C. Szereg autorów podaje zbliżone wykresy fazowe [205, 221] rys. 46.



Rys.46. Zależności fazowe w układzie ZnO- Bi₂O₃.

a – Safronov i inni [221], b – Peigney i Rousset [205].

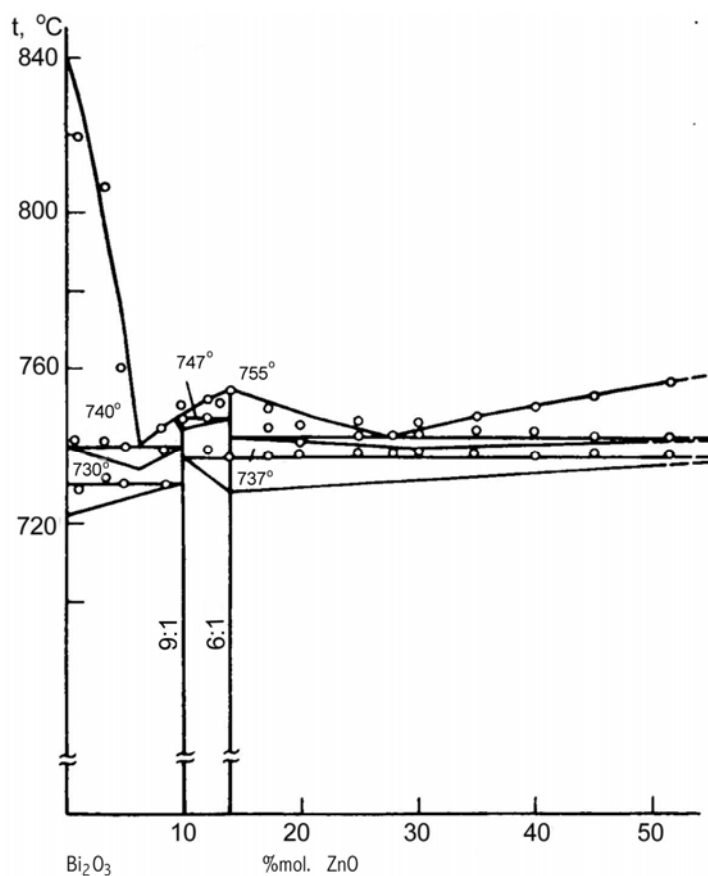
Dodatek ZnO obniża temperaturę równowagi układu ciecz-ciało stałe do 740°C. Przy większych ilościach tlenku cynku występuje związek $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ – γ -Bi₂O₃.

Zidentyfikowano również związki $9\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ i $6\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ [117] (rys.47).

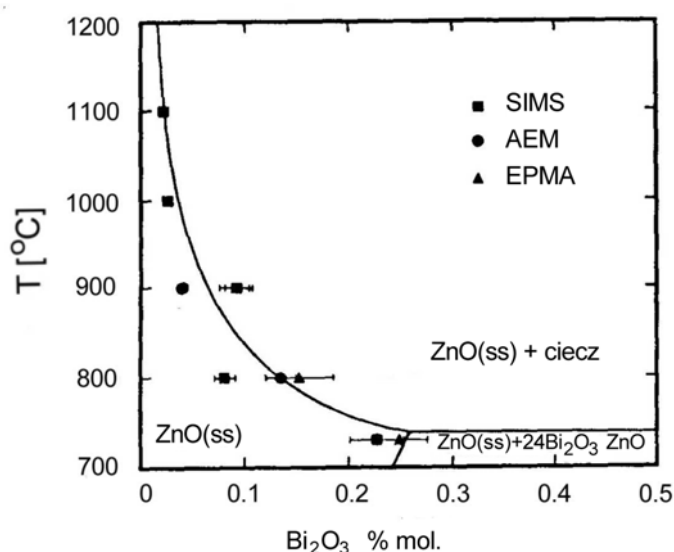
Przy zawartościach tlenku bizmutu mniejszych od 0,24 %mol. temperatura równowagi (ss.-liq.) gwałtownie rośnie (rys.48) co wyjaśnia konieczność stosowania wyższych temperatur w przypadku przesycania cienkich granic międzyziarnowych. Także przy nierównomiernym rozkładzie tlenku bizmutu w próbce, powstają lokalne zmiany warunków spiekania i zróżnicowanie wielkości ziaren tlenku cynku [129].

Badając układ $(\text{ZnO})_{99,4}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,4}$ autorzy [123] stwierdzili, że dodatek 0,4 %mol. tlenku bizmutu powoduje wzrost

objętości komórki krystalicznej tlenku cynku z 54,907 do 54,964 Å³ – o 0,1%, co przypisano rozpuszczaniu się bizmutu w tlenku cynku.



Rys.47. Zależności fazowe w układzie ZnO- Bi₂O₃ [117].

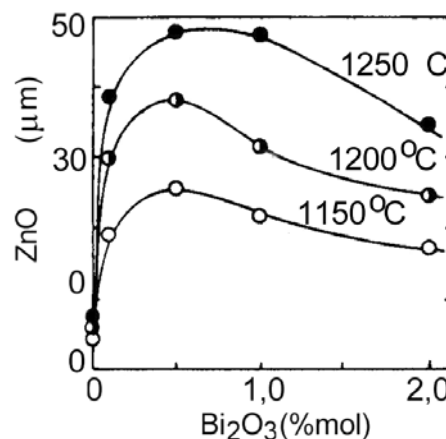


Rys.48. Równowaga fazowa w układzie ZnO- Bi₂O₃ przy małych ilościach Bi₂O₃ [97].

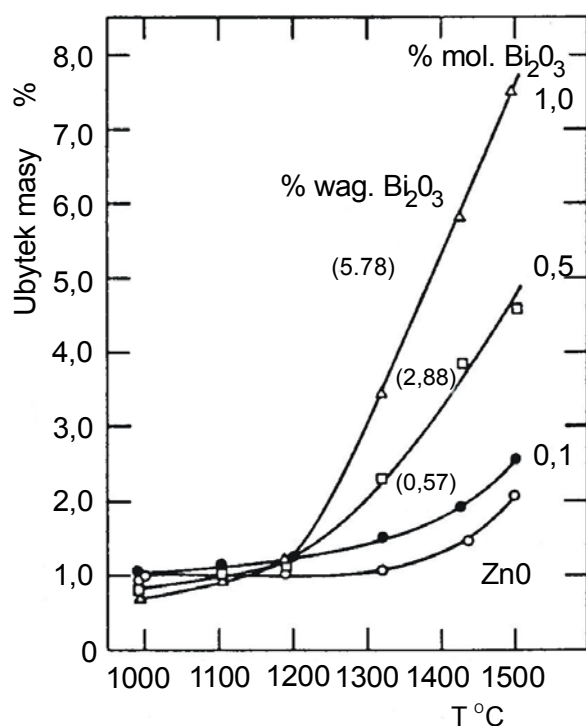
4.3. Proces spiekania w układzie ZnO-Bi₂O₃

Jak wcześniej wspomniano, w układzie ZnO-Bi₂O₃ w podwyższonych temperaturach, powyżej 740°C, występuje stan równowagi ciało stałe - ciecz. Obecność cieczy znacząco przyspiesza proces spiekania [19, 47, 276]. Tlenek bizmutu, jako faza ciekła, wpływa również na morfologię ziaren ZnO [105, 275]. Szybkość wzrostu ziaren tlenku cynku zależy również od ilości tlenku bizmutu [230], co przedstawiono na rys. 49.

Autorzy ci stwierdzili stymulujący wpływ tlenku bizmutu na wzrost ziaren tlenku cynku, szczególnie w zakresie po-



Rys.49. Zależność wielkości ziaren ZnO od zawartości Bi₂O₃, temperatury wygrzewania [230].



Rys.50. Straty masy w układzie ZnO-Bi₂O₃ w zależności od temperatury [275].

niżej 0,2 %mol. Przyspieszenie to jest spowodowane efektem transportu masy, poprzez fazę ciekłą, związanym z procesem dyfuzji jonów cynku w warstwie przygranicznej [47]. Przy większych zawartościach Bi₂O₃, w zakresie 3-12 %mol., szybkość wzrostu ziaren maleje [48]. Jest to spowodowane zanikiem mechanizmu przygranicznej dyfuzji jonów Zn²⁺ mającego znaczny udział w procesie wzrostu ziaren. Ze wzrostem ilości tlenku bizmutu rośnie również energia aktywacji procesu wzrostu ziaren z 150 kJ/mol do 270 kJ/mol.

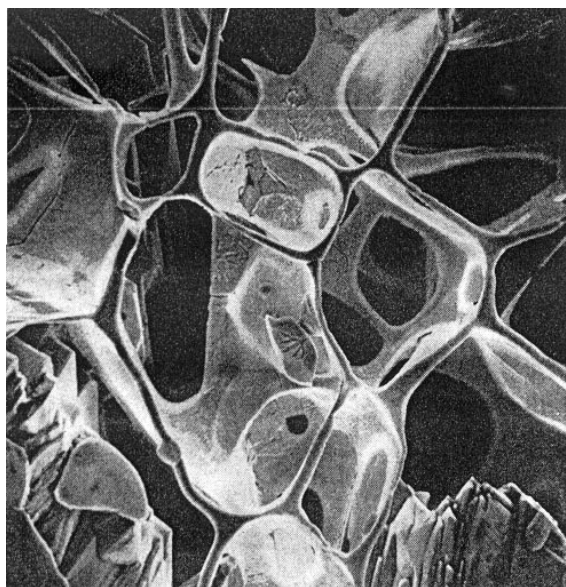
Efekt ubocznym tego zjawiska jest różnicowanie się wielkości ziaren ZnO, w zależności od lokalnej ilości tlenku bi-

zmutu. Innym szkodliwym zjawiskiem jest parowanie tlenku bizmutu, które zmienia w niekontrolowany sposób atmosferę (zmniejsza zawartość tlenu) i niszczy wymurówkę pieca. Z drugiej strony, wzrost stężenia par tlenku bizmutu sprzyja procesowi przesycania granic międzyziarnowych tlenkiem. Świadczy o tym pojawianie się właściwości warystorowych przy wyższych temperaturach spiekania, powyżej 1100°C. Zależność ubytku masy próbki w funkcji temperatury i zawartości tlenku bizmutu przedstawiono na rys.50.

Jak wynika z przedstawionego wykresu, nawet w zwykle stosowanych temperaturach spiekania 1100-1300°C, następują znaczące straty masy związane z sublimacją tlenku bizmutu, przy braku ubytków masy ZnO. Jego utrata pogarsza właściwości elektryczne warystora [165]. O ilości traconego tlenku bizmutu świadczy również występowanie warstwy spinelu na powierzchni warystora. Antymon rozpuszczony w ciekłym tlenku bizmutu wskutek parowania wydziela się na powierzchni, gdzie reaguje z tlenkiem cynku tworząc spinel.

4.4. Budowa i właściwości granic międzyziarnowych

Tlenek bizmutu tworząc fazę ciekłą wpływa aktywnie na proces spiekania, ułatwia transport masy między ziarnami tlenku cynku równocześnie je separując. Penetracja granic ziaren ZnO następuje przez dyfuzję stopionego Bi_2O_3 [13, 31, 197]. Przy stężeniach poniżej 0,58 %mol. tworzy się 1 nm amorficzna warstwa z szybkami łączącymi ziarna tlenku cynku. Powoduje to wydadne przyspieszenie procesu spiekania już poniżej temperatury eutektyki - 740°C [144]. Na zwilżalność granic ziarnowych wywiera również wpływ odmiana polimorficzna [56] tlenku bizmutu. Najlepiej zwilża ziarna odmiana α , podobnie jak faza amorficzna. Natomiast odmiana δ nie zwilża ziaren tlenku cynku.



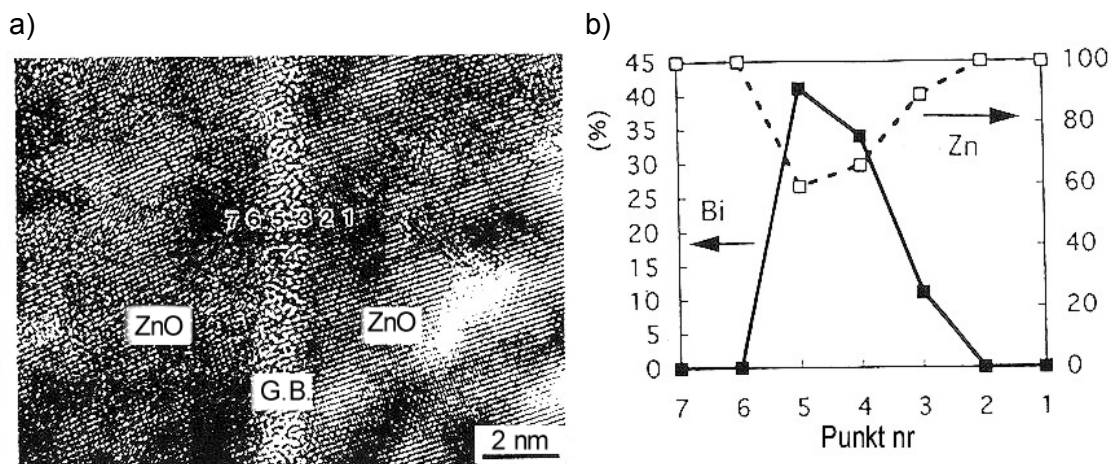
Rys.51. Szkielet tlenku bizmutu rozgraniczający ziarna tlenku cynku.

Zdjęcie skaningowe SEM [184].

Wytrawiając tlenek cynku uwidocznia się rozgraniczający ziarna szkielet tlenku bizmutu (rys.51).

Budowa granicy ziaren ma znaczący wpływ na właściwości warystora. Morfologię granicy badało wielu autorów. Lee i Chiang [133], stosując skaningowy transmisyjny mikroskop elektronowy (STEM), analizowali próbki z małą ilością tlenku Bi_2O_3 . Dla dodatku 0,11 %mol. (0,349 % objętościowych, przy 850°C) stwierdzili całkowite zwilżanie granic międzyziarnowych monowarstwą o ułamkowej grubości 0,47-0,69 monowarstwy tlenku. Podobne wyniki uzyskano w pracy [199]. W obszarze międzyziarnowym zidentyfikowano zróżnicowane formy tlenku (warstwę o ułamkowej grubości, amorficzny Bi_2O_3 , fazę α Bi_2O_3), a także bogatą w bizmut pirochlorową formę $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$. Analizując metodami STEM i EDS [33, 109], określono grubość warstwy tlenku bizmutu na 2–5 nm. Grubość warstwy z pomiarów pojemności warystora określono na 40 nm [185].

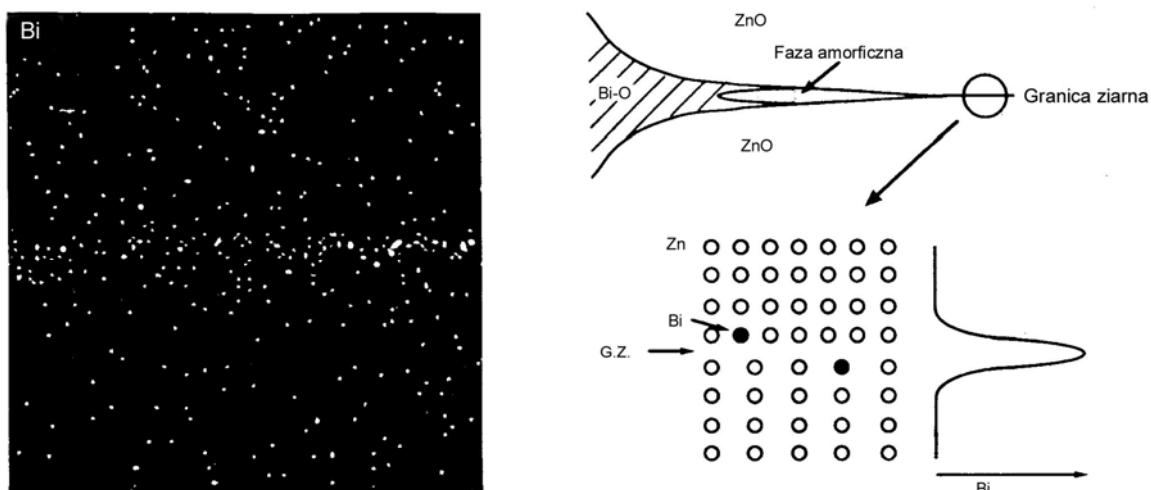
Stosując wysokorozdzielczy transmisyjny mikroskop elektronowy (HREM) z spektroskopem energii (EDS), Kobayashi i inni [110] stwierdzili, że w układzie $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$, przy grubości warstwy poniżej 4 nm, tlenek bizmutu występuje w postaci amorficznej (rys.52).



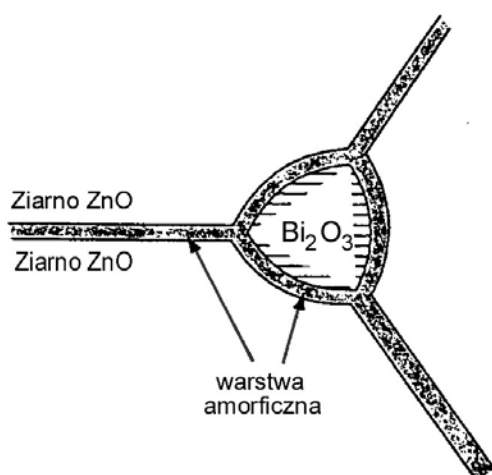
Rys.52. Widok granicy ziaren:

a) amorficzna warstwa tlenku bizmutu, b) rozkład bismutu na granicy według [110]. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego HREM.

Amorficzność cienkich warstw międzyziarnowych bogatych w bizmut, stwierdzili również [276] stosując TEM. Warstwa ta przechodzi w co najwyżej półatomową warstwę Bi w obszarze międzyziarnowym ZnO . Model transformacji: forma krystaliczna – monowarstwa, przedstawiono na rys.53.



Rys.53. Model transformacji form tlenku bizmutu na granicy ziaren ZnO [110].



Rys.54. Model budowy międzyziarnowej warstwy tlenku bizmutu [272].

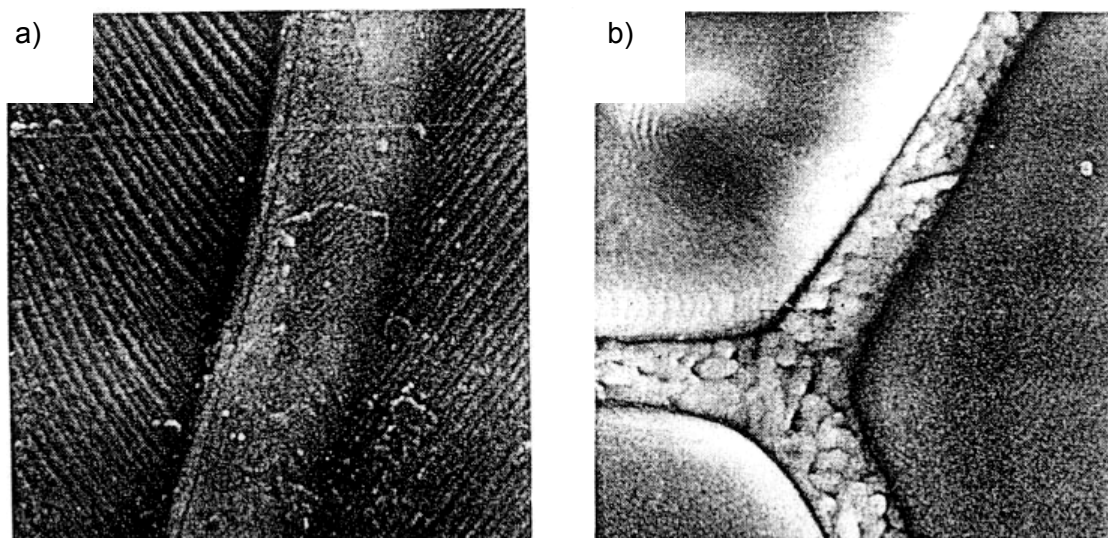
W jednej z ostatnich prac [272], zasugerowano model, w którym krystaliczny tlenek bizmutu występuje jedynie w punktach węzłowych co najmniej trzech lub więcej granic ziaren tlenku cynku (rys.54).

Faza amorficzna oddziela tu zarówno ziarna jak i krystaliczny tlenek bizmutu od ziaren tlenku cynku. Ma więc szerszy zasięg niż w poprzednich modelach. Wskazuje to na decydującą rolę fazy amorficznej w procesach zachodzących na granicy ziaren.

4.5. Rola odmian polimorficznych tlenku bizmutu

Granica faz w układzie ZnO-Bi₂O₃ jest obszarem o silnie zróżnicowanych właściwościach fizycznych. Już w trakcie studzenia, podczas krzepnięcia ciekłego tlenku bizmutu następuje wzrost objętości [257] i powstanie naprężeń. Innym źródłem naprężeń są przemiany polimorficzne. Przykładem niszczącego

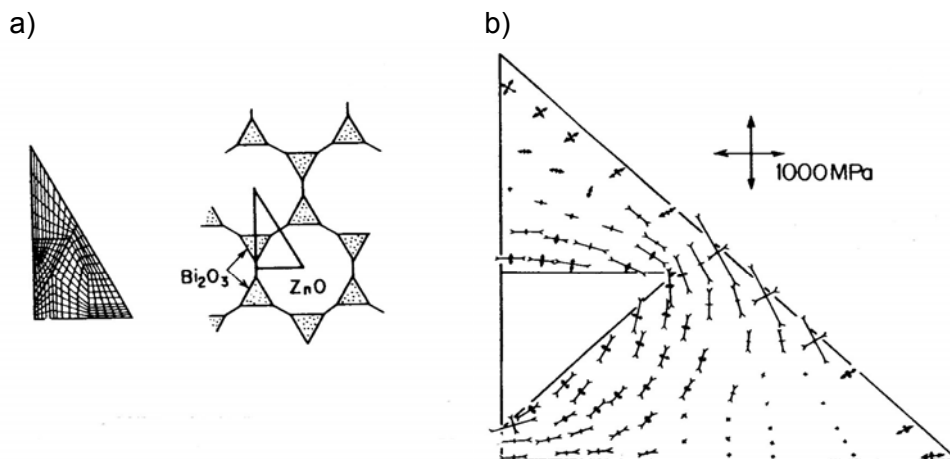
działania naprężeń wywołanych przemianami fazowymi tlenku bizmutu jest pękanie osnowy międzyziarnowej [98], ustępujące po powtórным wygrzaniu w 900°C (rys.55).



Rys.55. Mikrostruktura próbek ZnO-Bi₂O₃:

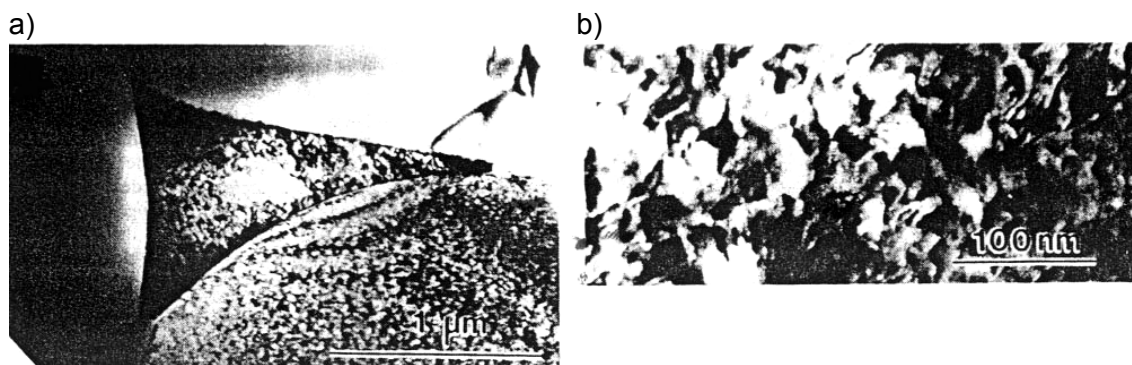
a) nie wygrzewanych, b) wygrzewanych w 700°C [98].

Stwierdzono, że spękanie warstwy międzyziarnowej jest związane z przemianą fazową $\alpha \rightarrow \gamma$ tlenku bizmutu. Naprężenia te są wynikiem zmniejszenia się objętości elementarnej komórki krystalicznej (o około 3 %), związanego z przemianą polimorficzną [137]. Destrukcja granic ziaren powoduje również zmniejszenie współczynnika nieliniowości charakterystyk prądowo-napięciowych [99, 256], co jest efektem niepożądanym. Podobny 3 % efekt spadku objętości komórki krystalicznej zachodzi w trakcie przemiany $\beta \rightarrow \gamma$ Bi₂O₃. Dodatkowym źródłem destrukcyjnych naprężeń są różnice TWR (rys.56).



Rys.56. Model rozkładu naprężeń termicznych w spieku warystorowym ZnO-Bi₂O₃ [256].

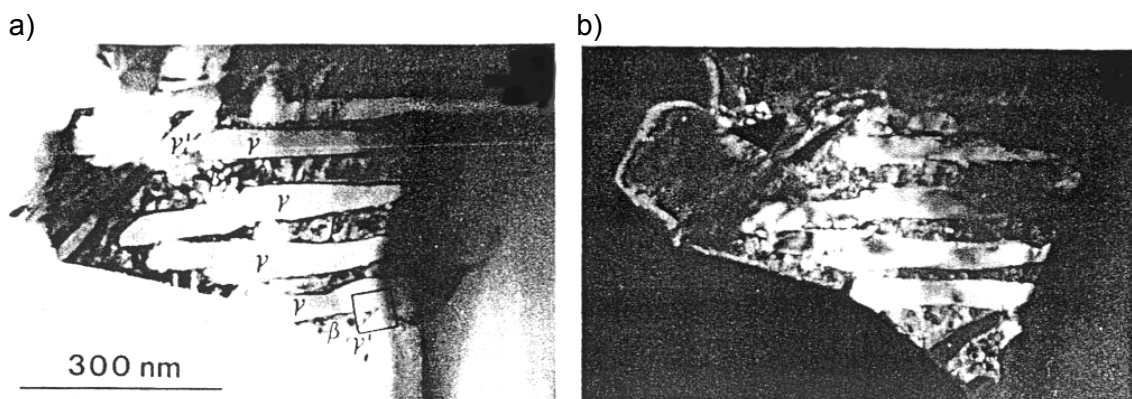
Występowanie naprężeń w fazie β stwierdzili również Cerva i Russwurm [27] metodami mikroskopii elektronowej (rys.57).



Rys.57. Mikrostruktura punktu potrójnego:

a) zdjęcie w ciemnym polu, b) widoczne różnice kontrastu wywołane lokalnymi naprężeniami. Zdjęcia z mikroskopu elektronowego TEM [27].

Indukowana wygrzewaniem przemiana $\beta \rightarrow \gamma$ Bi_2O_3 powoduje również rozpad krystalitów na mniejsze bloki (rys.58).



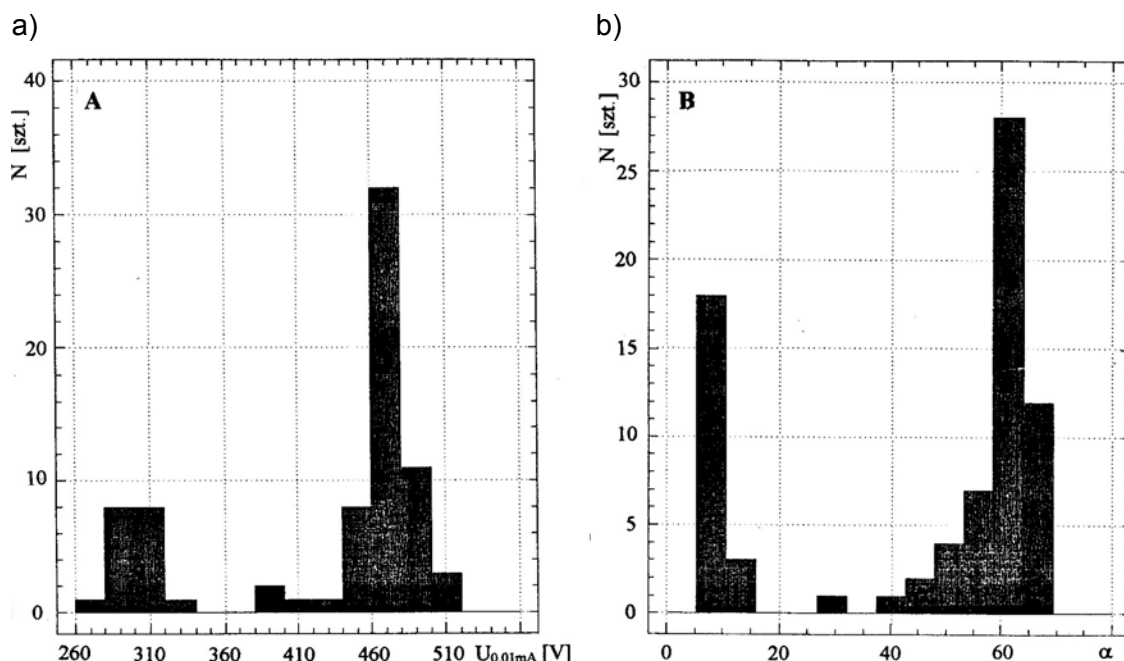
Rys.58. Układ ziaren β - Bi_2O_3 i γ - Bi_2O_3 granicy międzyziarnowej próbki spiekanej i wygrzewanej:

a) zdjęcie w jasnym polu, b) zdjęcie w ciemnym polu [27].

Jak stwierdzono [27], krystaliczne fazy tlenku bizmutu występują w obszarach styku wielu ziaren. W obszarach tych tlenek bizmutu występuje w odmianach α , β i δ . Odmiana γ może powstawać spontanicznie w trakcie studzenia lub w wyniku dodatkowego wygrzewania. Przemiana w formę γ powoduje powstanie defektów, naprężeń oraz znaczne obniżenie współczynników nieliniowości w zakresie prądów upływu.

4.5.1. Wpływ przemiany polimorficznej $\beta \rightarrow \gamma$ Bi_2O_3 na charakterystyki I-U warystorów

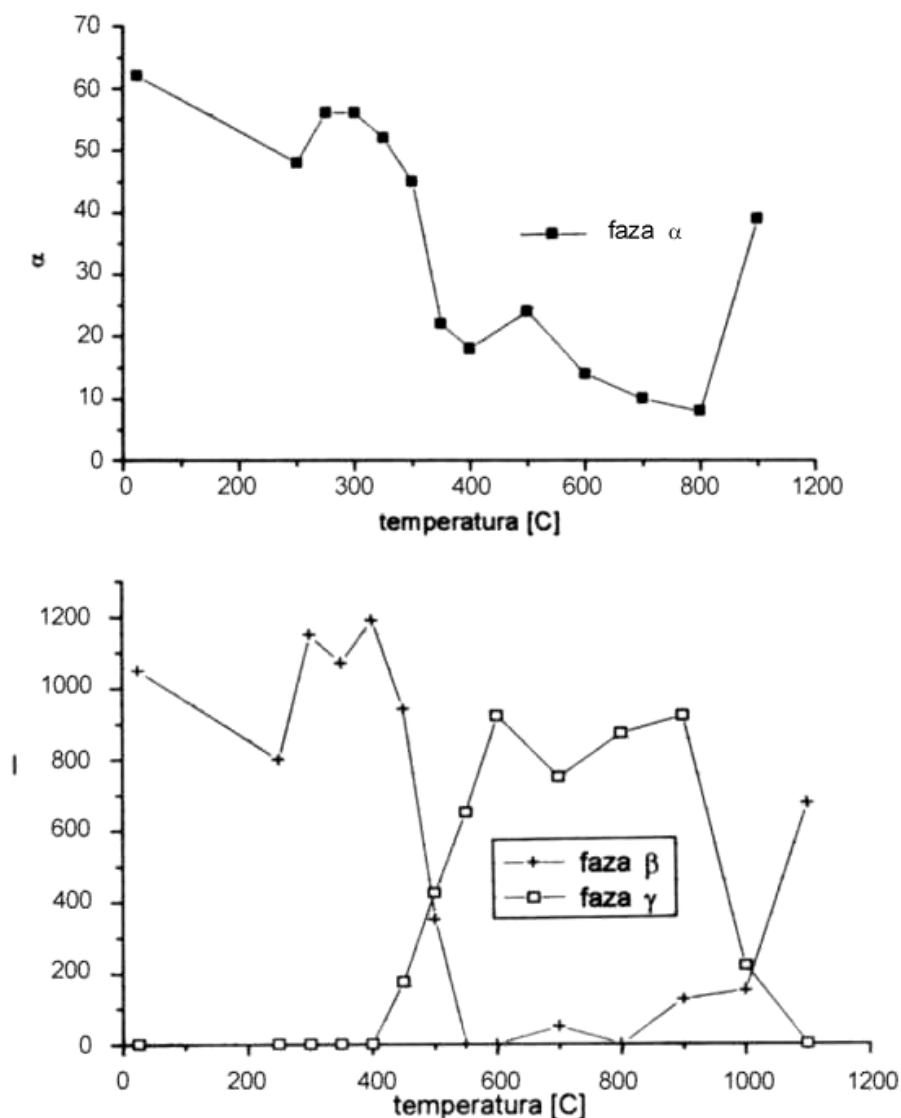
Spektakularnym przykładem roli przemiany jest spontaniczny podział partii 100 warystorów na dwie grupy: o wysokich napięciach $U_{0,01\text{mA}}=470\text{ V}$ i współczynnikach nieliniowości $\alpha_{0,01-0,1\text{mA}}=60$ i o niskich ($U_{0,01\text{mA}} = 270\text{ V}$ i $\alpha = 10$) [171, 175] (rys.59).



Rys.59. Rozkłady dwumodalne:

a) histogramy napięć $U_{0,01\text{mA}}$, b) histogramy współczynników nieliniowości $\alpha_{0,01-0,1\text{mA}}$ [171, 175]

Jak wykazały przeprowadzone badania rentgenowskie, w grupie warystorów o znacznie gorszych parametrach występowała odmiana γ tlenku bizmutu, podczas gdy w próbkach o lepszych parametrach, występowała odmiana β (δ). Przemianę polimorficzną $\beta \rightarrow \gamma$ można wywołać stosując dodatkowe wygrzewanie warystorów. Zmiany współczynnika nieliniowości α w zależności od zawartości faz β oraz γ tlenku bizmutu w funkcji temperatury wygrzewania przedstawiono na rys.60.



Rys.60. Zależność współczynnika nieliniowości α od faz β i γ tlenku bizmutu w funkcji temperatury [174, 180].

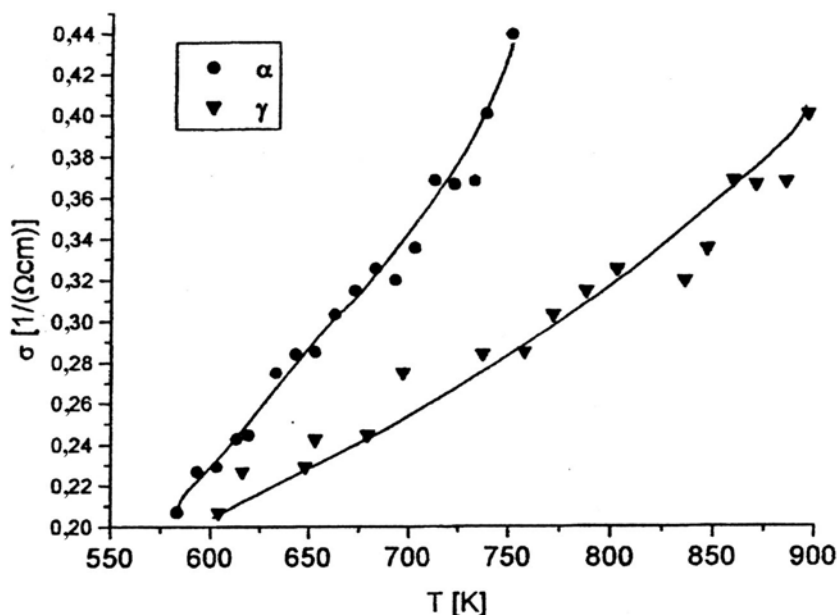
Początkowo, do temperatury 400°C, utrzymuje się faza β (lub δ) i wysokie współczynniki nieliniowości α rzędu 50-60. W zakresie temperatur 400-600°C zachodzi sukcesywnie przemiana fazowa $\beta \rightarrow \gamma$ i znaczący spadek współczynnika nieliniowości związany z naprężeniami i defektami w strukturze warystora wywołanymi przez przemianę. Przy temperaturach wygrzewania wyższych od 900°C następuje wzrost współczynnika nieliniowości związany z regeneracją formy β . W temperaturach tych następuje ponowne przetopienie tlenku bizmutu [180].

Polimorfizm tlenku bizmutu wprowadza element niestabilności charakterystyk prądowo-napięciowych warystora – przemiana $\beta \rightarrow \gamma$ może zachodzić spontanicznie, jak też w trakcie dodatkowego wygrzewania związanego np. z wypalaniem elektrod, czy stabilizacją charakterystyki I-U.

4.5.2. Przewodność jonowa odmian tlenku bizmutu w układzie $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$

Jak wcześniej wspomniano (pkt. 4.1.), odmiany polimorficzne tlenku bizmutu charakteryzuje zróżnicowanie przewodności tlenu, co według [94, 202] ma wpływ na degradację właściwości elektrycznych – szczególnie w zakresie prądów upływu.

W celu zbadania wpływu odmian polimorficznych tlenku bizmutu na przewodność jonów tlenu w układzie $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ wykonano próbki o składzie $(\text{ZnO})_{0,97}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,03}$ i odmianach polimorficznych α i γ . Obie próbki wykazują znaczną przewodność jonów tlenu (rys.61).



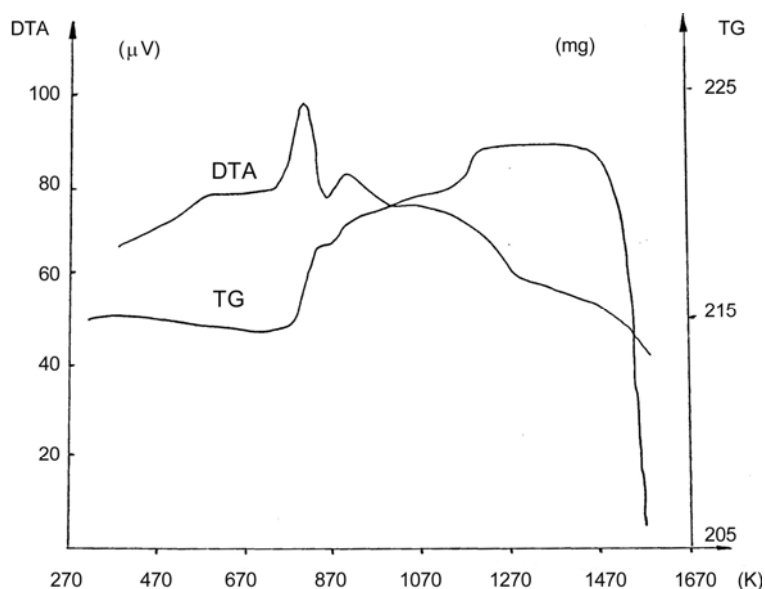
Rys.61. Przewodności jonowe tlenu w układzie $(\text{ZnO})_{0,97}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,03}$ dla odmian α i γ tlenku bizmutu w funkcji temperatury.

Odmiana α , charakteryzująca się przewodnictwem elektronowym, w omawianym układzie wykazuje nawet wyższe przewodnictwo jonowe tlenu niż odmiana γ . Zależność przewodności jonowej tlenu od temperatury jest większa w przypadku odmiany α niż γ .

Z zależności temperaturowych przewodności jonów tlenu wynika, że energia aktywacji procesu jest mniejsza w przypadku odmiany α niż γ , podczas gdy dla czystego tlenku zachodzą zależności odwrotne. Zjawisko to może tłumaczyć występowanie na granicach ziaren tlenku cynku cienkiej amorficznej warstwy tlenku bizmutu opisaną przez Wang i Chiang'a [272] i przedstawioną na rys.54.

5. MODYFIKACJE UKŁADU ZnO-Bi₂O₃

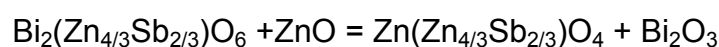
Układ ZnO-Bi₂O₃ jest układem podstawowym w technologii omawianych warystorów tlenkowych. Jego właściwości fizyko-chemiczne decydują o mikrostrukturze i technologii wytwarzania warystorów. Jednak parametry elektryczne warystorów, oparte wyłącznie na układzie Bi₂O₃ - ZnO, są niezadowalające. Poprawę ich uzyskano przez stosowanie odpowiednich dodatków. Znaczne polepszenie właściwości warystorowych uzyskał Matsuoka dodając tlenki kobaltu, manganu i antymonu [156, 157]. Układowi temu poświęcono szereg prac. Już w 1975 roku Wong [274], analizując reakcje zachodzące w trakcie spiekania warystora na wyekstrahowanym kwasem nadchlorowym preparacie stwierdził, że oprócz linii dyfrakcyjnych spinelu antymonowo-cynkowego Zn₇Sb₂O₁₂, występują linie związku Bi₂(Zn_{4/3}Sb_{2/3})O₆ o strukturze pirochlorku. Związek ten należy do szerokiej klasy związków nazwaną od jej reprezentanta – minerału pirochlorku. Typowy pirochlork ma skład stechiometryczny A₂B₂O₇.



Rys.62. Derywatogram masy warystorowej [42].

Zawiera on jon trójwartościowy A (tu Bi) i czterowartościowy, zastępowany przez element podsieci spinelu (Zn_{4/3}Sb_{2/3}) o średniej wartościowości równej trzy. Niższa wartościowość elementu podsieci spinelu powoduje zdefektowanie struktury (brak ładunku wnoszonego przez siódmy brakujący anion tlenowy).

W wyższych temperaturach uaktywnia się reakcja fazy pirochlorowej z tlenkiem cynku [276]:



W wyniku tej reakcji, wykorzystując elementy podsieci pirochloru (Zn_{4/3}Sb_{2/3}) powstaje spinel antymonowo-cynkowy i ciekły tlenek bizmutu. Przebieg reakcji potwierdzono pomiarami wykonanymi za pomocą rentgeno-wskiej

przystawki wysokotemperaturowej [170]. Reakcja syntezy pirochlorku zachodzi poniżej temperatury topnienia tlenku bizmutu (825°C) począwszy od 600°C [100, 101] lub nawet 500°C [42] (rys.62).

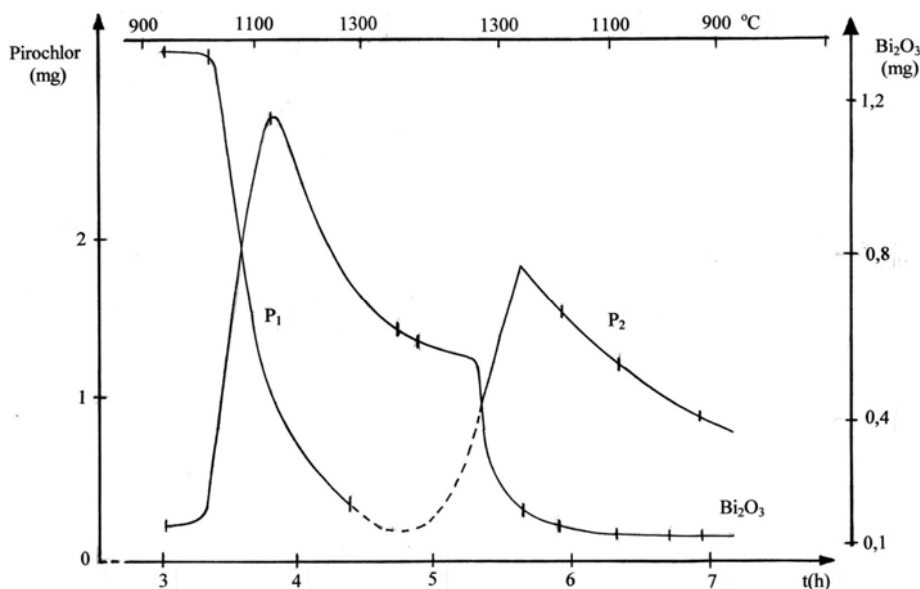
Pirochlor może zawierać również dodatki innych tlenków stosowanych w warystorach. Skład chemiczny określony na podstawie mikroanalizy EDX podali [198] (tab.11).

Tabela 11

Skład chemiczny fazy pirochlorowej określony na podstawie mikroanalizy EDX .

Pierwiastek	Sb	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Bi
% wagowy	30,7	0,2	1,5	0,5	1,0	15,5	50,6

Głównymi składnikami fazy pirochlorowej są bizmut, antymon i cynk. Skład chemiczny pirochlorku może ulegać zmianie. Występowanie pirochlorku o różnym składzie chemicznym stwierdzili [66]. W trakcie wzrostu temperatury, kiedy zachodzi reakcja w ciele stałym, stwierdzono występowanie pirochlorku $\text{Bi}_{1,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,7}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_7 - \text{P}_1$. Z kolei, przy studzeniu, kiedy to następuje krystalizacja z przesyconego roztworu powstaje $\text{Bi}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{1,2}\text{Sb}_{1,8}\text{O}_7 - \text{P}_2$. W pirochlorku powstałym w trakcie studzenia, znacząco wzrasta ilość cynku kosztem bizmutu (rys.63).



Rys.63. Zawartość fazy pirochlorowej i wolnego tlenku bizmutu w warystorze w funkcji temperatury [66].

Wyniki te potwierdzają znaczący udział manganu i antymonu w procesie formowania się fazy międzyziarnowej.

5.1. Warystory z $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Jak wynika z danych literaturowych [149, 150], istnieje możliwość zastąpienia pirochlorku związkiem tytanowo-bismutowym. Tytanian bizmutu pełni podobną rolę jak pirochlorek w przypadku warystorów z dodatkiem tlenku antymonu. Dla wzmocnienia oddziaływania tytanu korzystne jest domieszkowanie warystora związkiem bizmutowo-tytanowym [149, 150], gdyż formuje się trudniej niż pirochlorek. Tlenek tytanu najbardziej aktywnie oddziałuje na wzrost ziaren w obecności tlenku bizmutu.

W celu określenia warunków syntezy, mieszaniny tlenków spiekano w temperaturach 900°C i 1050°C. Analiza rentgenowska [177] wykazała, że temperatura spiekania 900°C jest zbyt niska bowiem w próbce pozostają nie przereagowane składniki wyjściowe. Dopiero wygrzewanie w temperaturze 1050°C doprowadziło do powstania $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. W preparacie, poza silnymi liniami $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, występują śladowe linie innych faz tytanowo-bismutowych. Spieczony $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ rozdrobniono w młynku perełkowym, a warystor wykonano w sposób przedstawiony w pkt. 2.1. Skład warystora podano w tabeli 12, a wyniki analizy rentgenowskiej warystora zaprezentowano w tabeli 13.

Tabela 12

Skład masy warystorowej [% molowy].

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Co_2O_3	MnO	NiO	Cr_2O_3	ZnO
1	0,5	0,5	0,8	0,4	96,8

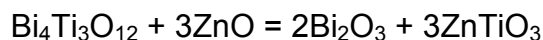
Tablela 13Analiza rentgenowska warystora z domieszką $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Dane pomiarowe		ZnO 36-145		ZnTiO ₃ 39-190		$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 27-50	
d [Å]	I/I ₁₀₀	d [Å]	I/I ₁₀₀	d [Å]	I/I ₁₀₀	d [Å]	I/I ₁₀₀
5,956	1			5,952	8		
						5,464	2
				3,759	7		
				3,425	6	3,460	3
3,199	4					3,195	100
2,977	7			2,976	45	2,950	2
2,821	83	2,817	55	2,801	1	2,817	15
2,735	2					2,740	25
2,605	75	2,604	40	2,660	2	2,646	1
2,526	7			2,532	100		

c.d. tabeli 13

Dane pomiarowe	ZnO 36-145	ZnTiO ₃ 39-190	β-Bi ₂ O ₃ 27-50
2,475 100	2,475 100		
2,331 1		2,331 2	2,347 1
2,115 1		2,101 9	2,185 1
			2,146 1
			2,004 1
1,978 3			1,961 20
			1,934 11
1,910 45	1,912 20	1,931 2	
		1,835 3	1,876 1
			1,783 2
1,716 2		1,715 15	
			1,689 11
1,657 2		1,650 1	1,656 20
			1,650 12
1,622 84	1,626 30	1,618 25	

Spieczony warystor zawiera tlenek bizmutu i odwrócony spinel ZnTiO₃. Powstaje on w wyniku wysokotemperaturowej reakcji:



Charakterystyki prądowo-napięciowe podano w tabeli 14.

Tabela 14

Charakterystyki napięciowo-prądowe warystora z Bi₄Ti₃O₁₂.

U _{0,01mA}	α	U _{0,1mA}	α	U _{1mA}	α	U _{10mA}	U _{1/1}
[V]		[V]		[V]		[V]	[V/mm]
44	4	87	5,5	121	14	143	48

W porównaniu z masą domieszkowaną tlenkiem antymonu, napięcie jednostkowe U_{1/1} (dla tej samej temperatury spiekania) zmniejszyło się z około 190 V/mm do 48 V/mm, a także zmalały współczynniki nieliniowości. Jest to charakterystyczne dla warystorów niskonapięciowych.

5.2. Warystory z BaBiO_{2,77}

W typowych warystorach fazą krystaliczną tworzącą podstawę szklistą jest pirochlor Bi₂(Zn_{4/3}Sb_{2/3})O₆ wzbogacony innymi pierwiastkami. Wzorując się na

mechanizmie oddziaływania pirochlorku czy tytanianu bizmutu, na podstawie analizy związków bizmutu z innymi tlenkami, zaproponowano zastąpienie tlenku bizmutu, tlenkiem barowo bizmutowym.

Bar, jako dodatek poprawiający właściwości warystorowe był już stosowany przez [155] i następnie przez wielu innych badaczy [44, 215, 216, 283]. Yang i Wu [284] stwierdzili, dla warystorów z tlenku tytanu, że próbki zawierające bar i bizmut wykazują lepsze właściwości elektryczne niż zawierające tylko bizmut, lub wyłącznie bar. Korzystając z tych przesłanek postanowiono zbadać wpływ baru na właściwości warystora opartego na typowym składzie domieszek tlenków Bi, Sb, Co, Mn, Ni, Cr. Na podstawie analizy związków baru i bizmutu, do badań wytypowano związek BaBiO_{3-x} , zakładając, że podobnie jak w przypadku związku pirochlorowego $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_6$, rozłoży się on na drodze reakcji z innym składnikiem warystora [178].

Tlenek barowo-bizmutowy syntetyzowano z mieszaniny tlenku bizmutu i wodorotlenku baru. Warunki syntezy (750°C , 2 h) określono metodami rentgenograficznymi.

W celu zbadania wpływu związku $\text{BaBiO}_{2,77}$ na właściwości warystorów wykonano dwa rodzaje mas o analogicznym składzie chemicznym (tablica 15), lecz różnym sposobie domieszkowania :

A - w oparciu o związek $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ z dodatkiem baru,

B - ze związkiem $\text{BaBiO}_{2,77}$ z dodatkiem TiO_2 .

Tabela 15

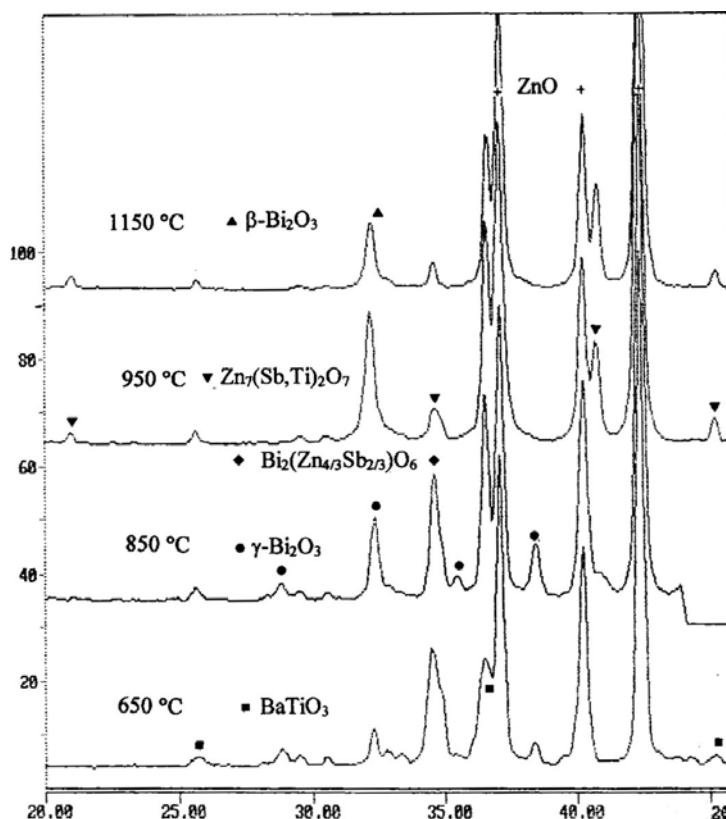
Skład chemiczny mas z dodatkiem baru.

Masa	Ilość dodatków (%mol.)									
	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{BaBiO}_{2,77}$	TiO_2	Sb_2O_5	Co_2O_3	NiO	MnO	Cr_2O_5	ZnO
A	-	-	1,5	0,75	0,5	0,5	0,5	0,25	0,25	95,75
B	1,7	0,2	-	-	0,5	0,5	0,5	0,25	0,25	96,1

Podobnie, jak w przypadku reakcji pirochloru $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_6$ z ZnO [274], w celu uwolnienia w wysokich temperaturach tlenku bizmutu, do mas dodano tlenek tytanu (masa A) lub tytanian bizmutu (B). Proces uwalniania Bi_2O_3 może zachodzić również na drodze reakcji z innymi dodatkami, z wyłączeniem tlenku cynku, który nie tworzy związków z barem.

Próbki warystorów wykonano z surowców o stopniu czystości cz. d. a. Zastosowano dwie temperatury spiekania: 1100°C i 1250°C . Dodatkowo, w celu określenia przebiegu reakcji i dokładniejszej identyfikacji faz krystalicznych, wy-

konano masę A3 o składzie jak masa A, tylko z trzykrotnie zwiększoną ilością dodatków. Zależności fazowe w funkcji temperatury wygrzewania przedstawiono na rys.64.



Rys.64. Fazy krystaliczne masy A3 w zależności od temperatury wygrzewania. Dyfraktogramy rentgenowskie - promieniowanie Co filtrowane Fe.

Jak widać, refleksy BaTiO_3 pojawiły się już w temperaturze 650°C natomiast linie dyfrakcyjne pochodzące od $\text{BaBiO}_{2,77}$ zanikły w wyniku reakcji z TiO_2 . Zaobserwowano też słabe linie fazy γ - Bi_2O_3 (PDF 23-385) oraz niekształconą linię pirochlorku $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_6$. W temperaturze 850°C wzrasta ilość fazy γ - Bi_2O_3 , a zawartość pirochlorku nie ulega zmianie. Zasadnicze zmiany obserwuje się w temperaturze 950°C . Poza liniami BaTiO_3 , pojawiają się linie spinelu $\text{Zn}_7(\text{Sb,Ti})_2\text{O}_{12}$ i tlenku bizmutu, powstałych w wyniku rozpadu fazy pirochlorkowej. Dalszy wzrost temperatury do 1150°C nie powoduje zmian ilościowych w fazach krystalicznych. Występuje spinel $\text{Zn}_7(\text{Sb,Ti})_2\text{O}_{12}$, tytanian baru BaTiO_3 i zdeformowany β - Bi_2O_3 .

Analiza rentgenowska wykonana dla próbki A3 spiekanej w 1150°C (tabela 16) wykazała występowanie BaTiO_3 (PDF 31-174), spinelu $\text{Zn}_7(\text{Sb,Ti})_2\text{O}_{12}$ [178], β Bi_2O_3 (PDF 27-50), fazy podstawowej ZnO i BaCr_2O_4 (PDF 20-372),

szczególnie na powierzchni (tablica 16). Świadczy to o dużej ilości rozpuszczonych pierwiastków Cr, Ba, Ti i Sb w ciekłym tlenku bizmutu. Wydostający się na powierzchnię wzbogacony tlenek paruje, a zawarte w nim pierwiastki tworzą związki pokrywające powierzchnię warystora.

Tabela 16

Analiza rentgenowska próbki A3. Próbka spiekana w 1150°C.

Dane pomiarowe		Pow. ¹⁾	Szlif ²⁾	Fazy									
				ZnO PDF 5-644		BaTiO ₃ PDF 31174		Zn ₇ (Sb,Ti) ₂ O ₁₂		Bi ₂ O ₃ PDF 2750		BaCr ₂ O ₄ PDF 20-372	
				d	I	d	I	d	I	D	I	d	I
2θ	d [Å]												
21,1	4,889	6	3					4,917	18	5,464	2	5,291	8
22,8	4,529	1										4,505	15
23,4	4,414	1										4,367	20
25,7	4,025	7	2			4,032	12						
26,1	3,964	7										3,937	30
26,7	3,877	1										3,817	10
28,3	3,662	11										3,636	33
29,6	3,504	33	1							2,460	3	3,509	100
30,6	3,392	14	2									3,375	43
32,2	3,228	18	15							3,195	100	3,205	45
32,8	3,175	22	-									3,155	75
34,7	3,002	11	8					3,011	45	2,950	2		
36,1	2,889	11	-										
36,6	2,851	78	34			2,849	100					2,857	35
37,1	2,814	100	62	2,817	70					2,817	15		
37,8	2,763	9								2,740	25	2,740	55
40,2	2,605	89	42	2,604	55					2,646	1	2,525	8
40,8	2,568	54	23					2,568	100				
42,4	2,475	100	100	2,475	100			2,458	25				
44,7	2,354	2								2,345	1	2,358	30
45,2	2,329	11	3			2,326	30						
47,0	2,245	3										2,237	15
48,8	2,167	11								2,183	1	2,160	55
49,2	2,150	8										2,146	70
49,7	2,130	9	5					2,129	35				
50,3	2,106	3										2,105	20
52,7	2,017	22	8			2,016	35						
53,8	1,992	4	6					2,007	14			1,953	15
56,0	1,907	24	23	1,912	25								
58,6	1,829	1										1,894	10
59,6	1,801	2				1,802	10						
62,0	1,738	3	2					1,738	20				
64,0	1,689	7	4										
66,0	1,643	22	15					1,639	25				
66,8	1,626	78	41	1,626	40							1,626	30
73,0	1,505	13	9			1,505	20	1,505	40				
74,7	1,475	26	33	1,477	35								

¹⁾ Pow. – powierzchnia przed szlifowaniem.

²⁾ Szlif – powierzchnia zeszlifowana o 50 µm.

W próbce szlifowanej dominują: BaTiO_3 (PDF 31-174), β - Bi_2O_3 (PDF 27-50) i $\text{Zn}_7(\text{Sb,Ti})_2\text{O}_{12}$ o stałej sieci $a = 8,517 \text{ \AA}$. Stała sieci spinelu $\text{Zn}_7(\text{Sb,Ti})_2\text{O}_{12}$ jest mniejsza od stałej spinelu α - $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ($a=8,585 \text{ \AA}$) oraz spinelu $\text{Zn}_{1,91}\text{Ni}_{0,15}\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}\text{Cr}_{0,23}\text{Sb}_{0,57}\text{O}_4$ ($a=8,56 \text{ \AA}$) występującego w wariatorze o typowym składzie. Spinel tytanowo-cynkowy $\text{Zn}_{1,54}\text{Ni}_{0,16}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,42}\text{Ti}_{0,78}\text{O}_4$ wariatora z dodatkiem tlenku tytanu (bez tlenku antymonu) [14] ma najmniejszą stałą sieci ($a=8,45 \text{ \AA}$). Sugeruje to wbudowywanie się tytanu w strukturę spinelu $\text{Zn}_7(\text{Sb,Ti})_2\text{O}_{12}$.

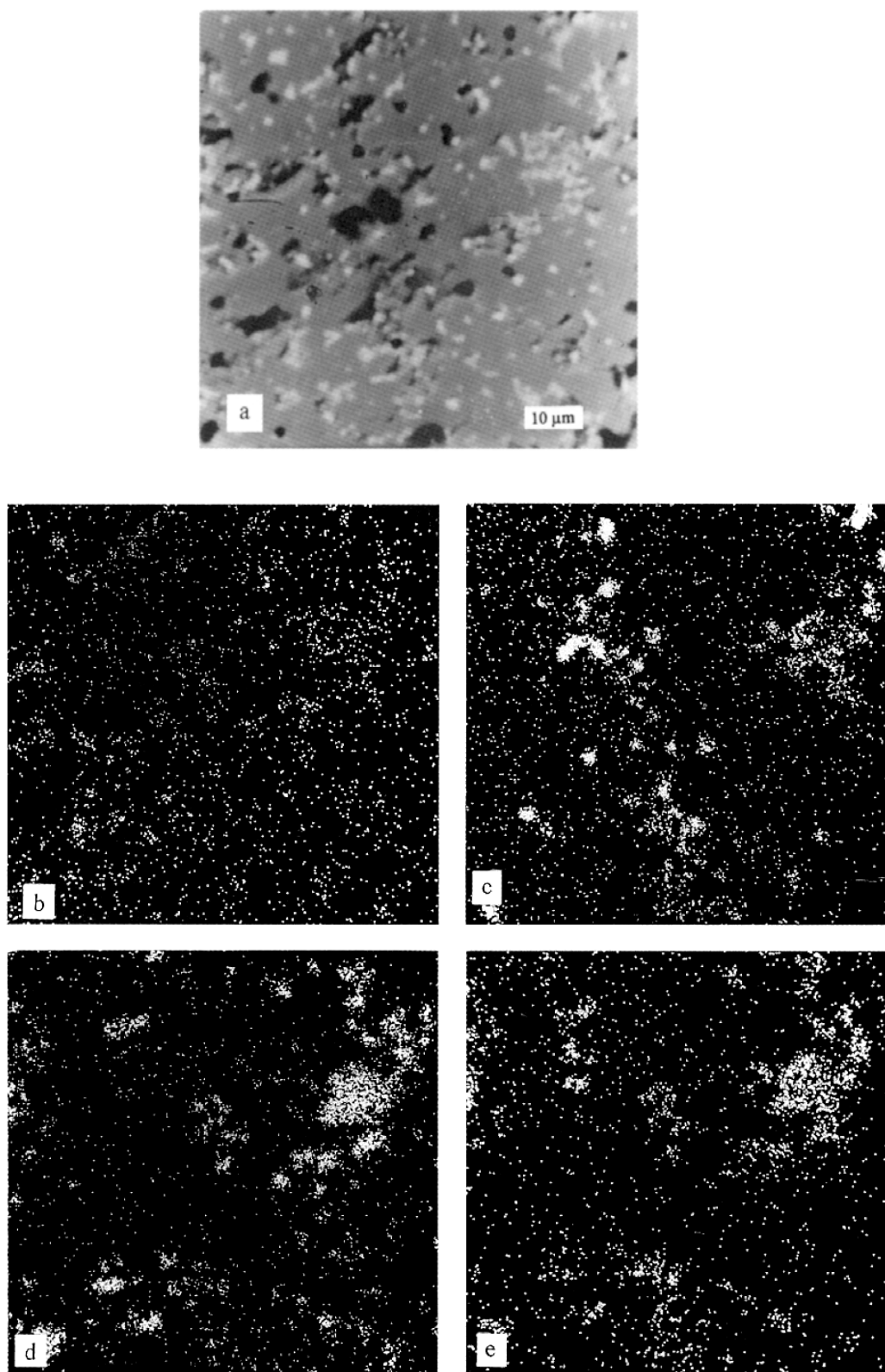
W wariatorach A i B o składach podanych w tabeli 15 stwierdzono występowanie fazy β - Bi_2O_3 . W próbce A drugą, wyraźnie wyróżniającą się fazą jest spinel antymonowo-cynkowy z dodatkiem tytanu. W próbce B występuje Zn_2TiO_4 , powstający z reakcji dodanego $\text{Bi}_4(\text{TiO}_4)_3$ z ZnO . Rozpad ten przebiega przez fazę pośrednią, którą jest BiTi_2O_7 .

Dodatkowych informacji o roli poszczególnych pierwiastków dostarczają zdjęcia rozkładu pierwiastków, wykonane metodami mikroanalizy rentgenowskiej. Na rysunku 65a przedstawiono zdjęcie skaningowe pole-rowanej próbki A. Kontrast zależy tu od liczby atomowej pierwiastka - jaśniejsze obszary obrazują cięższe pierwiastki. W tym przypadku, jasne pola są obszarami bogatymi w bizmut, ciemniejsze - w antymon i pozostałe lżejsze pierwiastki. Bizmut jest równomiernie rozproszony w próbce i nie tworzy wyodrębnionych skupisk. Próbką ta wykazuje również znaczną dyspersję faz krystalicznych powstałych z reakcji dodawanych związków. Wielkości poszczególnych ziaren nie przekraczają kilku mikrometrów. Na rysunku 65 b, c i d przedstawiono rozkłady odpowiednio Ba, Ti i Sb. Porównując te rozkłady można wyróżnić obszary wspólnego występowania tych pierwiastków. Obszary o zwiększonej koncentracji Ba i Ti odpowiadają tytanianowi baru. Pozostałe skupiska baru zawierają związek baru z chromem. Obszary bogate w Sb i Ti stanowią spinel antymonowo-cynkowy wzbogacony w tytan.

Odmienna sytuacja występuje w drugiej próbce B, w której ma miejsce wyraźna segregacja składników (rys.66). Tlenek bizmutu tworzy tu wyodrębnione kilkumikrometrowe skupiska (rys.66 b) w matrycy tlenku cynku. Duże, kilkumikrometrowe skupiska zawierają pewne ilości Ti (rys.66 d) oraz antymonu (rys.66 e). Bar jest rozproszony równomiernie, a jego koncentracje występują głównie w obszarach z Ti i Sb (rys.66 c).

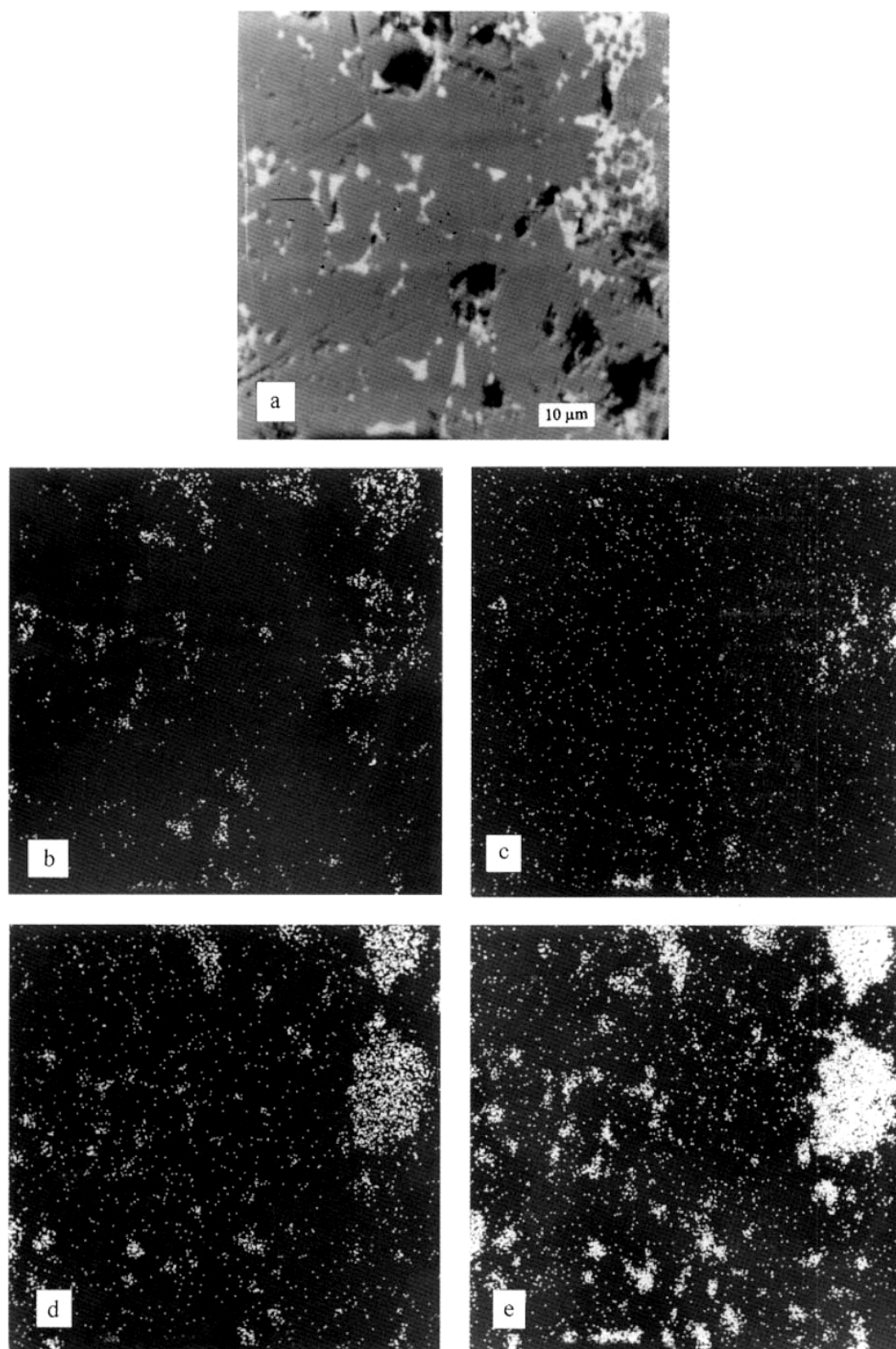
Różnice w strukturze znajdują odzwierciedlenie we właściwościach elektrycznych, co przedstawiono w tabeli 17.

Próbkę A, w porównaniu z próbką B, charakteryzują znacznie wyższe współczynniki nieliniowości α rzędu 40-50, podczas gdy dla próbki B nie przekraczają one 24. Próbką B ma również niższe gradienty napięć. W obu przypadkach gradienty napięć zależą od temperatury spiekania i maleją ze wzrostem temperatury.



Rys.65. Próbk A.

a) mikrostruktura, b) rozkład bizmutu, c) rozkład baru, d) rozkład tytanu, e) rozkład antymonu.



Rys.66. Próbką B.

a) mikrostruktura, b) rozkład bizmutu, c) rozkład baru, d) rozkład tytanu, e) rozkład antymonu.

Tabela 17

Charakterystyki I-U i współczynniki nieliniowości α warystorów A i B spiekanych w 1100 i 1250°C.

Warystor	Temperatura spiekania	$U_{10\mu A}$ [V]	α	$U_{100\mu A}$ [V]	α	U_{1mA} [V]	α	U_{10mA} [V]	$U_{1/1}$ [V/mm]
A	1100°C	428	54	447	46	470	39	498	235
A	1250°C	227	36	243	40	258	40	274	117
B	1100°C	155	11	190	21	212	24	234	95
B	1250°C	50	8	67	6	96	14	114	41

W typowych warystorach reakcja pirochloru bizmutowo-antymonowo-cynkowego przebiega ze składnikiem dominującym w warystorze czyli tlenkiem cynku. W przypadku zastosowania tlenku barowo-bizmutowego reakcja ta zachodzi z rozproszonymi, występującymi w małych ilościach dodatkami (Ti, Cr, Sb). Sprzyja to lepszej dyspersji wydzielającego się tlenku bizmutu. Dodatek baru może również modyfikować właściwości tlenku bizmutu poprawiając zwilżalność obszarów międzyziarnowych.

W wyniku reakcji powstają: tytanian baru, chromian barowy oraz spinel cynkowo-antymonowo-tytanowy. Wyższe gradienty napięcia oraz współczynniki nieliniowości są wynikiem lepszego uformowania granic ziaren. Brak skupisk, jednorodne rozproszenie tlenku bizmutu eliminuje defekty (lokalne naprężenia) związane z występowaniem obszarów o innych właściwościach fizykochemicznych, co powinno poprawić odporność na udary lub szoki temperaturowe. Istnieje również możliwość modyfikowania przebiegu reakcji rozkładu przy pomocy innych dodatków.

5.2.1. Warystory ze zmniejszoną ilością domieszek

Zastosowanie tlenku barowo-bizmutowego w masie warystorowej spowodowało równomierne rozproszenie tlenku bizmutu w spieczonym warystorze i zanik nieaktywnych elektrycznie międzyziarnowych obszarów. Zgodnie z sugestią Lee i Chiang [133], już dla dodatku 0,11 %mol. (0,349% objętościowych, przy 850°C) następuje całkowite zwilżanie granic międzyziarnowych monowarstwą tlenku o ułamkowej grubości 0,47-0,69 nanowarstwy, co wystarczy do wytworzenia elektrycznie aktywnej granicy ziaren [110].

W celu sprawdzenia możliwości zmniejszenia ilości dodatków, przy zachowaniu dobrych właściwości elektrycznych, wykonano warystory, sukcesywnie zmniejszając ilość domieszek. Najlepsze rezultaty uzyskano przy domiesz-

kowaniu tlenkiem barowo-bismutowym na poziomie dziesiątych części procenta molowego i przy kilkakrotnie, poza kobaltem, zmniejszonych ilościach pozostałych domieszek. Charakterystyki prądowo-napięciowe przedstawiono w tabeli 18.

Tabela 18

Charakterystyki prądowo-napięciowe i współczynniki α warystora o zredukowanej ilości domieszek.

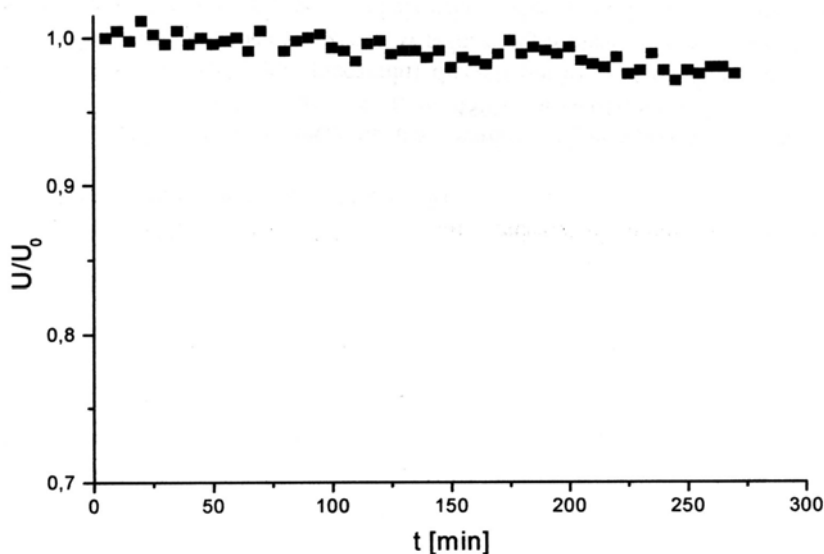
$U_{10\mu A}$ [V]	α	$U_{100\mu A}$ [V]	α	U_{1mA} [V]	α	U_{10mA} [V]	$U_{1/1}$ [V/mm]
415	69	450	58	447	60	465	193

Warystor charakteryzują wysokie współczynniki nieliniowości przy typowym napięciu jednostkowym 193 V/mm. Również zmiany degradacyjne wywołane przez przepływ prądu 50 μA w 115°C są niewielkie (tabela 19, rys.67) w porównaniu z typowymi niestabilizowanymi warystorami, gdzie wynoszą zwykle ok. 50%.

Tabela 19

Zmiany napięć U wywołane przez przepływ prądu 50 μA , w 115°C przez 5h. Napięcia po degradacji w 22°C przy (Pol.+) zgodnym i (Pol.-) przeciwnym kierunku przepływu prądu.

U_{w23C} [V]	U_{w115C} [V]	$U_{w115C\ 5h}$ [V]	Pol + [V]	Pol. – [V]
424	415	410	418	420



Rys.67. Zmiany degradacyjne wywołane przez przepływ prądu 50 μA w 115°C w funkcji czasu.

Również zmiany wywołane starzeniem prądem zmiennym w podwyższonej temperaturze 115°C przez 500 h, wywołują zmiany napięcia charakterystycznego przy 1 mA nie przekraczające 10% dopuszczanych przez normy (tabeli 20).

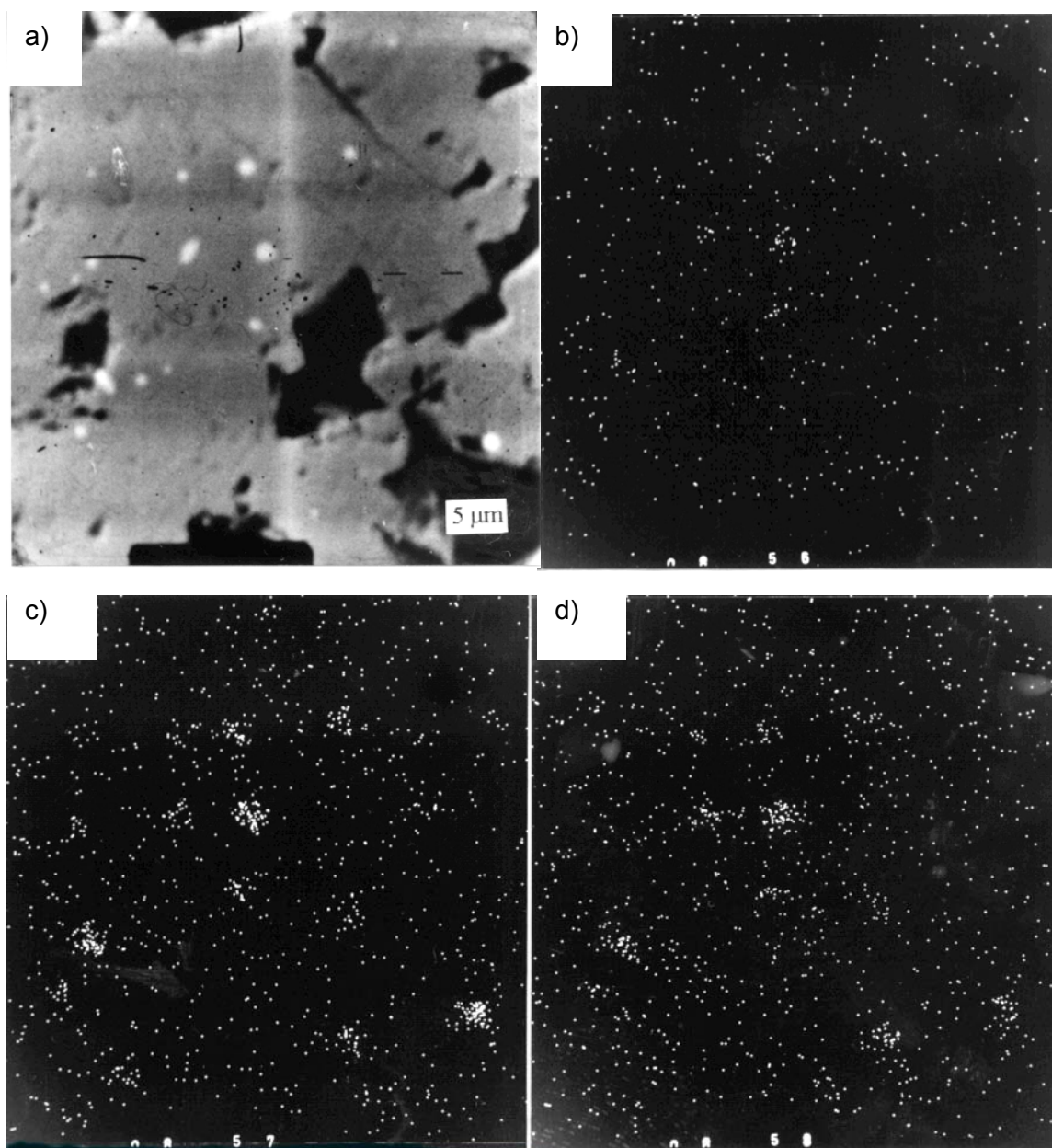
Tabela 20

Zmiany charakterystyk wywołane starzeniem prądem zmiennym w 115°C przez 500 h.

Rodzaj próbki	$U_{10\mu A}$ [V]	α	$U_{100\mu A}$ [V]	α	U_{1mA} [V]	α	U_{10mA} [V]	$U_{1/1}$ [V/mm]
wyjściowa	415	69	450	58	447	60	465	193
starzona	351	25	389	43	411	55	430	179

Dla zidentyfikowania faz krystalicznych występujących w warystorze, a zarazem ustalenia rodzaju zachodzących reakcji, wykonano analizę rentgenowską faz znajdujących się wewnątrz i na powierzchni próbki. Na powierzchni, poza tlenkiem cynku, stwierdzono obecność tytanianu baru i ślady tlenku bizmutu. Wewnątrz próbki, po zeszlifowaniu warstwy powierzchniowej, nie stwierdzono występowania innych faz krystalicznych, poza tlenkiem cynku. Obecność tytanianu baru na powierzchni świadczy o rozkładzie tlenku barowo-bizmutowego na tlenek bizmutu i tytanian baru. W wyniku parowania tlenku bizmutu, który unosi ze sobą rozpuszczone w nim pierwiastki, na powierzchni pozostaje tytanian baru. Wewnątrz warystora nie wykryto obecności innych faz krystalicznych poza tlenkiem cynku. Dla stwierdzenia obecności śladowych faz krystalicznych wykonano zdjęcia skaningowe szlif i rozkładów pierwiastków (rys.68).

Mikroanaliza rozkładu pierwiastków wnętrza próbki wykonana dla zglądu (rys.69) wykazała występowanie małych, około mikronowych ziaren składających się głównie z baru i tytanu – ziaren tytanianu baru z niewielką ilością antymonu. Układ ten różni się zasadniczo od typowego warystora gdzie obok małych ziaren spinelu antymonowo cynkowego występują kilkunastomikrometrowe obszary z fazą bogatą w bizmut. W wyniku zastosowania związku barowo-bizmutowego zamiast tlenku bizmutu, nastąpiło równomierne rozproszenie bizmutu, znaczne zmniejszenie ilości fazy krystalicznej i wielkości jej ziaren a w rezultacie ujednoludnienie struktury warystora przy zachowaniu dobrych właściwości elektrycznych.

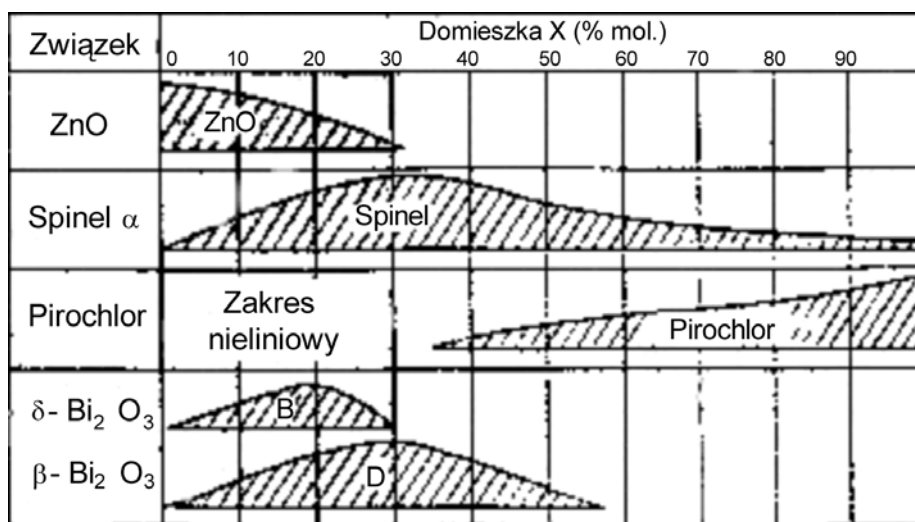


Rys.68. Warystor ze zredukowaną ilością domieszek:
a) mikrostruktura b) rozkład antymonu, c) rozkład baru, d) rozkład tytanu

6. ROLA TLENKÓW ANTYMONU MANGANU I TYTANU

Poza tlenkiem bizmutu będącym podstawowym składnikiem fazy międzyziarnowej, właściwości warystora są formowane przez szereg innych dodatków. Dodatki te wywierają wpływ na proces spiekania i formowanie się faz krystalicznych.

W szerokim zakresie dla $x=0-100\%$, wpływ domieszek na fazy krystaliczne warystora zbadał Inada [100] dla układu: $(100-x)\text{ZnO} + x/6(\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$ (rys.69).

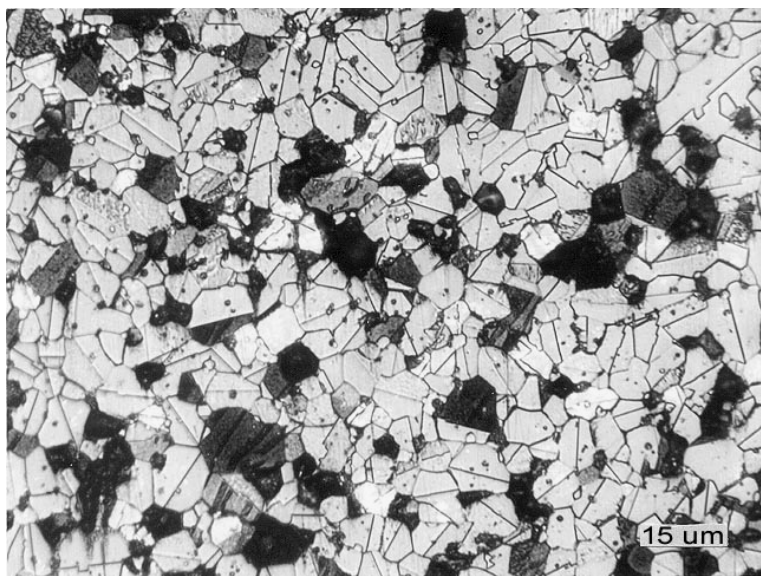


Rys.69. Zależność faz krystalicznych od ilości domieszek w układzie $(100-x)\text{ZnO} + x/6(\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$. Temperatura spiekania 1350°C [100].

Przy zawartości dodatków do $x=30$ występują fazy charakterystyczne dla warystora, przy czym zakresowane pola B oraz D odpowiadają domieszkowanym fazom δ oraz β Bi_2O_3 . Domieszkowanie w zakresie stężeń x od 1 do 6 %mol. ma praktyczne znaczenie dla uzyskania efektu warystorowego. Fazy bogate w bizmut zawierają głównie Zn, Sb i Cr. Dodatkami, które nie tworzą własnych faz krystalicznych są mangan i kobalt [233]. Przy wyższych ilościach dodatków występuje faza pirochlorowa i spinel. Badając rozkład pierwiastków w warystorze [102] stwierdzono również obecność kobaltu i manganu w tlenku cynku.

Spinel antymonowo cynkowy, w warystorach o typowym składzie, jest jednym z podstawowych elementów struktury warystora. Tworzy on małe, kilkumikrometrowe ziarna, lokujące się na granicach ziaren tlenku cynku lub wewnątrz nich [278]. W zależności od proporcji antymonu i bizmutu, spinel antymonowo cynkowy może powstawać w wyniku rozpadu pirochloru oraz z bezpośredniej reakcji z tlenkiem cynku. W układzie $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$ poniżej 700°C , tlenek antymonu odparowuje, osiada i kondensuje na powierzchniach ziaren tlenku cynku tworząc cienką warstwę, a w wyższych temperaturach tworzy spinel [120]. Tworzące się ziarna spinelu utrudniają wzrost ziaren tlenku cynku poprzez hamowanie ruchu granic [67,107]. Inną przyczyną hamowania wzrostu

ziaren jest formowanie się, pod wpływem antymonu, bliźniaków w ziarnach tlenku cynku [229] (rys.70).

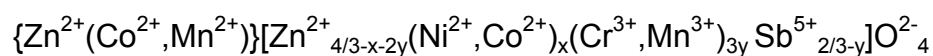


Rys.70. Zdjęcie mikroskopowe mikrostruktury warystora – bliźniaki tlenku cynku [179]. Trawione chemicznie.

Dokładna analiza składu chemicznego spinelu [14] wykazała, że spinel antymonowy wyekstrahowany z warystora przy pomocy NaOH ma wzór chemiczny:

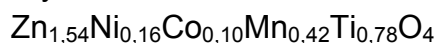


i stałą sieci komórki krystalicznej $a=8,56 \text{ \AA}$ oraz formułę:

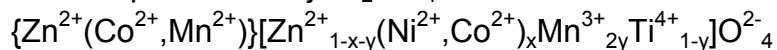


gdzie: $x=0,23$ $y=0,1$ dla warystorów wysokonapięciowych.

W warystorach niskonapięciowych z dodatkiem tlenku tytanu, spinel ma skład chemiczny:



z $a=8,45 \text{ \AA}$ o formule podstawowej Zn_2TiO_4



gdzie: $x=0,25$ $y=0,20$.

Poza rolą inhibitora wzrostu ziaren tlenku cynku, antymon poprawia właściwości nieliniowe i przyczynia się do wzrostu napięcia warystorowego [61].

Dodatkiem wywołującym przeciwny efekt niż antymon jest tytan. Powoduje on przyspieszenie wzrostu ziaren i obniża napięcie warystorowe [17, 249]. Tlenek tytanu wykazuje właściwości nieliniowe także w układzie tlenków Ti-Nb-Bi, Ti-Nb-Bi domieszkowanym strontem [45], Ti-Ba-Bi [285]. Efekt warystorowy wykazują również masy wykonane na bazie tytanianu strontu [127] lub w układzie tlenku cynku domieszkowanym mieszaniną tlenku bizmutowo-tytanowego [200, 203].

W celu zbadania wpływu tlenku tytanu własności elektryczne warystorów wykonano masę o składzie podanym w tabeli 21.

Tabela 21

Skład masy warystorowej z tlenkiem tytanu [%mol.]

Bi_2O_3	TiO_2	Co_2O_3	MnO	NiO	Cr_2O_3	ZnO
1	1	0,5	0,5	0,8	0,4	95,8

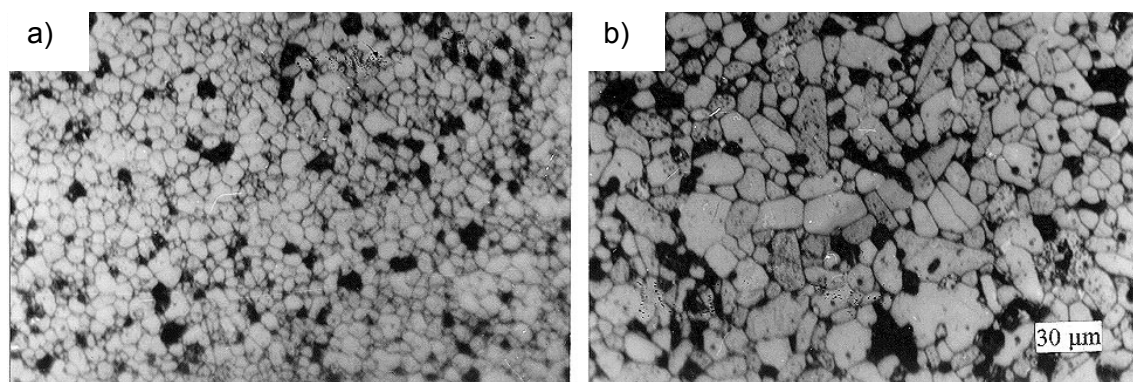
W masie tej tlenek antymonu, który jest inhibitorem wzrostu ziaren, zastąpiono tlenkiem tytanu. Tlenek tytanu, w obecności tlenku bizmutu tworzy ciętką warstwę wokół ziaren ZnO transportującą materiał do rosnących ziaren. Do masy użyto „reaktywnego” tlenku cynku. Warystory wykonano według metody opisanej w punkcie 2.1. i spiekano w temperaturze 1250°C . Charakterystyki prądowo-napięciowe wykonanych warystorów przedstawiono w tabeli 22.

Tabela 22

Charakterystyki napięciowo-prądowe warystora z tlenkiem tytanu.

$U_{0,01 \text{ mA}}$	α	$U_{0,1 \text{ mA}}$	α	$U_{1 \text{ mA}}$	α	$U_{10 \text{ mA}}$	$U_{1 \text{ mA}/1 \text{ mm}}$
[V]		[V]		[V]		[V]	[V/mm]
431	32	463	42	490	49	514	161

W porównaniu do warystorów domieszkowanych tlenkiem antymonu o napięciu jednostkowym 347 V/mm , warystory te wykazują znacznie mniejsze napięcie jednostkowe - 161 V/mm . Spadek napięcia jednostkowego jest wynikiem większych rozmiarów ziaren (rys.71).



Rys.71. Zdjęcia mikroskopowe mikrostruktury warystorów:

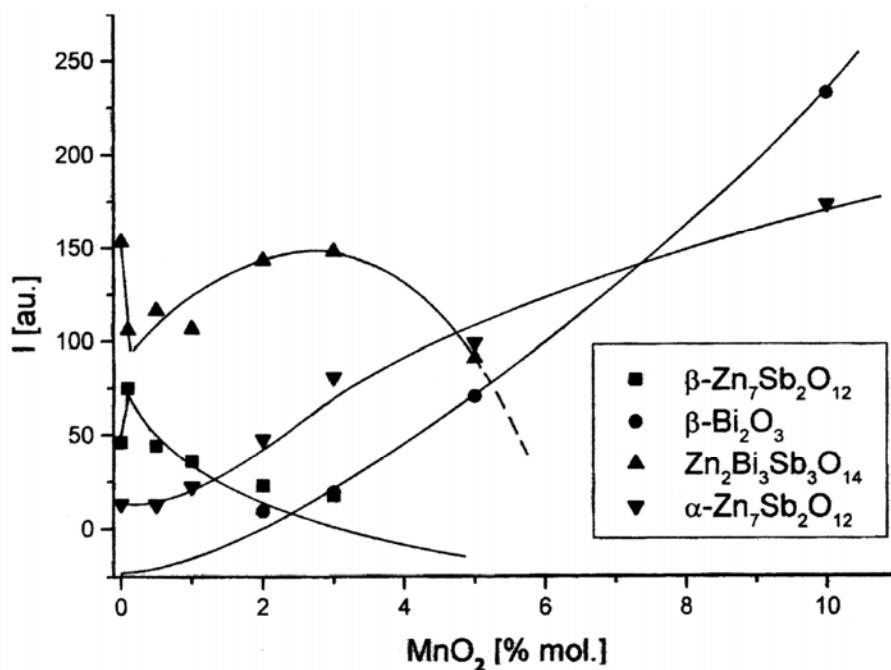
a) domieszkowanych tlenkiem antymonu, b) domieszkowane tlenkiem tytanu. Próbkę trawioną termicznie.

Ziarna warystora domieszkowanego tlenkiem tytanu są kilkakrotnie większe od ziaren warystora domieszkowanego tlenkiem antymonu. Wynika to z wpływu tlenku tytanu, który przyspiesza wzrost ziaren ZnO [161]. W wyniku reakcji zachodzących w trakcie spiekania, powstaje tlenek bizmutu w formie β i odwrócony spinel tytanowo-cynkowy. Warystory niskonapięciowe można również wykonać na bazie spinelu antymonowocynkowego [60].

Dodatkiem który nie tworzy własnych faz krystalicznych, w omawianym układzie, jest mangan. Chemiczne domieszkowanie tlenku cynku, w procesie strącania, mieszaniną tlenków bizmutu i manganu przyspiesza proces spiekania i przyczynia się do eliminacji porów [204]. Domieszkowanie tlenku cynku manganem w ilości 0,1-1,2 %mol. przyspiesza wzrost ziaren i obniża energię aktywacji ich wzrostu z 200 kJ/mol dla niedomieszkowanych do 100-150 kJ/mol dla domieszkowanych. Pomiary właściwości elektrycznych wskazują, że nadmiar manganu tworzy na granicach ziaren cienką amorficzną lub krystaliczną fazę sprzyjającą dyfuzji, co zwiększa szybkość ich wzrostu [82]. Natomiast Moriga i Nakabayashi [183] stwierdzili metodą XAFS, że jony Mn są na trzecim stopniu wartościowości i lokują się w lukach o liczbie koordynacyjnej 6 (oktaedrycznych) komórki krystalicznej tlenku bizmutu.

W celu zbadania wpływu dodatku manganu na fazy krystaliczne w układzie $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ wykonano masy o zawartości: po 10 %mol. tlenków Bi_2O_3 i Sb_2O_3 oraz o zmiennej ilości MnO_2 [170]. Do mieszaniny wyjściowych tlenków dodawano dwutlenek manganu w ilościach - 0, 0,1, 0,5, 1, 3 i 5 %mol. Preparaty, w formie sprasowanych pastylek, wygrzewano w 1050°C przez 6 h. Analizę jakościową i ilościową powstałych faz krystalicznych wykonano metodami rentgenografii proszkowej. W próbkach zidentyfikowano fazy: α i β spinelu $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, β - Bi_2O_3 oraz związek w formie pirochloru $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_7$.

Pomiary półilościowe zawartości faz krystalicznych wykonano dla wybranych refleksów o odległościach międzypłaszczyznowych odpowiednio $d=1,645 \text{ \AA}$ i $d=3,267 \text{ \AA}$ dla α i β - $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, $d=3,192 \text{ \AA}$ dla β - Bi_2O_3 i $d=1,852 \text{ \AA}$ dla pirochloru (rys72).



Rys.72. Wpływ tlenku manganu na fazy krystaliczne w układzie ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ [170].

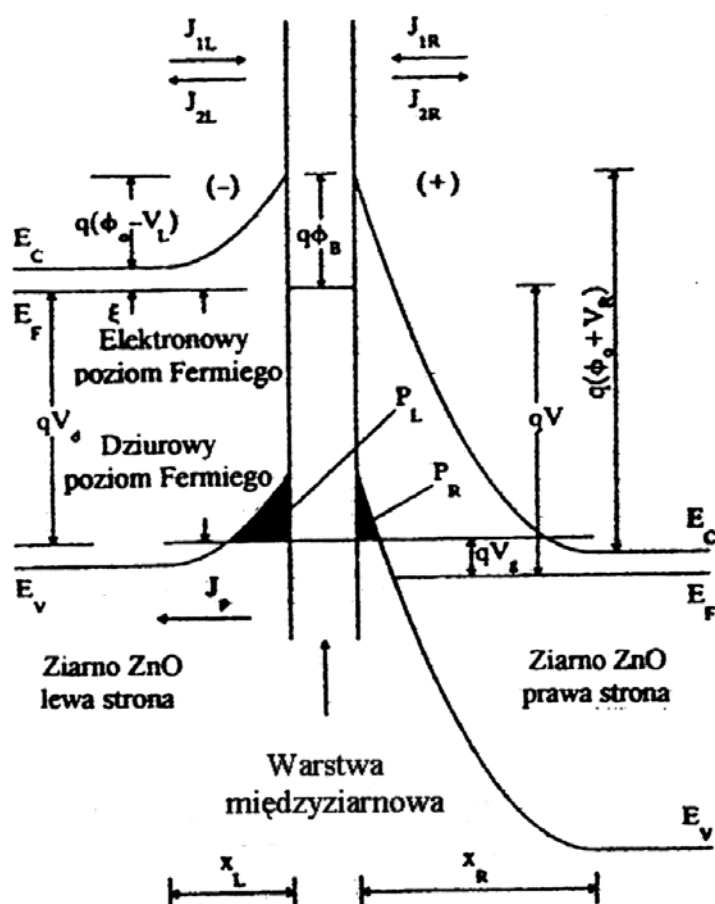
Początkowo, dla próbki wyjściowej bez tlenku manganu, poza ZnO występowały dwie fazy krystaliczne: $\beta\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ i pirochlorowa $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_6$. Niewielki dodatek 0,1 %mol. MnO_2 powodował wyraźny wzrost ilości spinelu $\beta\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, przy jednoczesnym spadku fazy pirochlorowej. Dalszy wzrost ilości tlenku manganu powodował spadek zawartości spinelu $\beta\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ i pojawienie się drugiej odmiany polimorficznej spinelu $\alpha\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$. Przy zawartości 5 % MnO_2 odmiana $\beta\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ zanikła na korzyść formy $\alpha\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, której ilość rosła z dodatkiem tlenku manganu. W zastosowanych warunkach wygrzewania (1050°C) maksimum zawartości fazy pirochlorowej wystąpiło przy 2 % dodatku MnO_2 , by szybko zmaleć przy wzroście zawartości tlenku manganu. Spadek ilości fazy pirochlorowej związany jest ze wzrostem zawartości odmiany $\alpha\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ i krystalicznego tlenku bizmutu. Jest to zgodne z ogólnie przyjętym zapisem reakcji zachodzących w trakcie spiekania warystora [274]. Tlenek manganu w dominujący sposób wpływa na szybkość reakcji i rodzaj faz powstających w czasie spiekania warystora: spinelu, pirochloru i tlenku bizmutu, nie

tworząc przy tym własnych form krystalicznych. W wyniku zachodzących reakcji powstają produkty o przeciwnym działaniu na strukturę warystora - spinel $\alpha\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ będący inhibitorem wzrostu ziaren, oraz ciekły w temperaturach wyższych od 740°C , tlenek bizmutu wydatnie przyspieszający wzrost ziaren w zakresie małych stężeń.

7. WPŁYW TLENKU KOBALTU NA CHARAKTERYSTYKI I-U WARYSTORÓW

Poza omówionymi wcześniej tlenkami bizmutu, antymonu, tytanu i manganu, tlenek kobaltu [106, 157, 260] w znaczący sposób wpływa na kształto-

wanie się elektrycznych właściwości warystora. Działanie kobaltu wspomagane jest często przez niewielkie domieszki glinu [252]. Kobalt nie tworzy jednak własnych charakterystycznych faz i wbudowuje się w sieć krystaliczną tlenku cynku, tlenku bizmutu lub spinelu antymonowo-cynkowego. Tlenek cynku, będący półprzewodnikiem typu n o dużej przerwie energetycznej (3,2 eV), zawdzięcza swoje wysokie przewodnictwo prądu występowaniu międzywęzłowych atomów cynku Zn_i . Nadwyżka Zn_i w odniesieniu do atomów tlenu wynosi

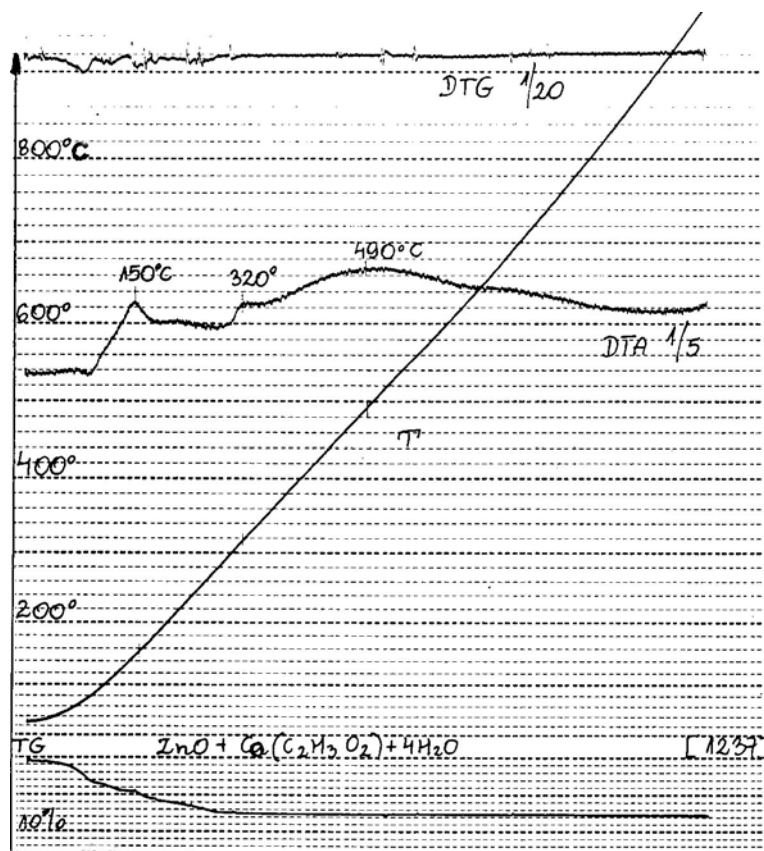


Rys.73. Model bariery potencjału na granicy ziaren uwzględniający prąd dziurowy [106].

od kilku do kilkudziesięciu ppm [126], a ich stężenie ulega zmianom w zależności od sposobu otrzymywania ZnO. Atomy te są zjonizowane już w temperaturze otoczenia.

Stan ten ulega zmianie po wprowadzeniu jonów kobaltu łatwo wbudowujących się w sieć ZnO. Moriga i Nakabayaschi [183] stosując fluorescencyjny analizator XAFS stwierdzili, że jony Co wbudowują się w matrycę sieci ZnO. Duża mobilność jonów kobaltu, podobnie jak międzywęzłowych jonów cynku [71, 72, 73], może być jedną z przyczyn zjawiska degradacji warystorów. Z drugiej strony, kobalt tworząc dodatkowy poziom pułpkowy 1,2 eV [106] powyżej pasma walencyjnego tlenku cynku, ułatwia generację par elektron-dziura. Podobny mechanizm obserwowano w przypadku krzemu domieszkowanego złotem (powstają centra generacji-rekombinacji) [154]. Energia aktywacji par elektron-dziura wynosi około 2 eV [208, 209]. Według literatury [106, 128, 261, 268], pary elektron-dziura generowane przez stany Co powodują znaczne zwiększenie prądu upływu, w zakresie przewodzenia warystora. Również zapełnianie stanów pułpkowych jest uznawane za przyczynę degradacji [225, 226]. Przesłanki te wskazują na wpływ dodatku kobaltu na degradację elektrycznych właściwości warystora. Znaczący wpływ kobaltu na mechanizm przewodzenia prądu w warystorze udokumentowali w pracy [106] Kim i Oh. Autorzy ci powiązali nieliniowość charakterystyki warystora z dyfuzją dziur w obszarze bariery potencjału zubożonej w ładunki (rys.73). Stwierdzono, że przy zawartościach kobaltu powyżej 0,1 %mol. Znacząco wzrasta nieliniowość charakterystyki prądowo-napięciowej. Tlenek kobaltu, wbudowując się w miejsce cynku, powoduje wzrost ilości międzywęzłowego Zn_i i wzrost przewodności. Wzrost ilości międzywęzłowego Zn_i przyspiesza również wzrost ziaren ZnO w trakcie spiekania [28]. W wyniku procesu degradacji kobalt wykazuje tendencję do koncentrowania się na granicach ziaren ZnO [29]. Zwiększona ilość jonów międzywęzłowych oraz występowanie dodatkowych poziomów pułpkowych może wpływać na stabilność charakterystyk prądowo napięciowych warystorów.

W celu zbadania oddziaływania kobaltu na właściwości elektryczne wykonano warystory z różną zawartością tlenku kobaltu: 1, 0,5, 0,125 i 0 %mol. Aby uzyskać równomierny rozkład domieszki, kobalt dodawano do tlenku cynku w roztworze wodnym octanu kobaltu. Warunki kalcynacji (rys.74) ustalono na podstawie danych literaturowych [32] oraz własnych pomiarów.



Rys.74. Derywatogram próbki 99,5 %mol. ZnO i 0,5 %mol. octanu kobaltu.

Początkowo, w temperaturze 150°C, zachodzi proces dehydroksylacji. Następnie, w temperaturze 320°C obserwuje się dalszy rozpad octanu i formowanie się tlenku. Próbkę tlenku cynku z domieszką octanu kobaltu kalcynowano w temperaturze 550°C, zapewniającej pełny rozkład octanu, jednak niższej od temperatury spiekania. Warystory z modyfikowanego tlenku cynku wykonano według metody opisanej w punkcie 2.1. Z masy wykonano granulat i wyprasowano próbki w formie dysków o średnicy 14 mm i grubości 2,6 mm. Warystory spieczono w temperaturze 1250°C przez 1 h i studzono wraz z piecem. Po zeszlifowaniu warstwy powierzchniowej, na czołowe strony pastylek naparowano elektrody Ag. Charakterystyki prądowo-napięciowe i współczynniki nieliniowości α przedstawiono w tabeli 23.

Przebieg charakterystyk prądowo-napięciowych wykazuje silną zależność od zawartości kobaltu, szczególnie w zakresie prądów upływu. Przy zawartości 1 %mol. kobaltu współczynnik nieliniowości α jest wysoki i w zakresie prądów 0,01-0,1 mA wynosi 89. Przy zawartości 0,125 %mol. maleje do 44. W zakresie 1-10 mA współczynniki α wynoszą 52 i są jednakowe.

Tabela 23

Charakterystyki prądowo - napięciowe i współczynniki nieliniowości α .
Napięcia przeliczone na 1mm grubości warystora.

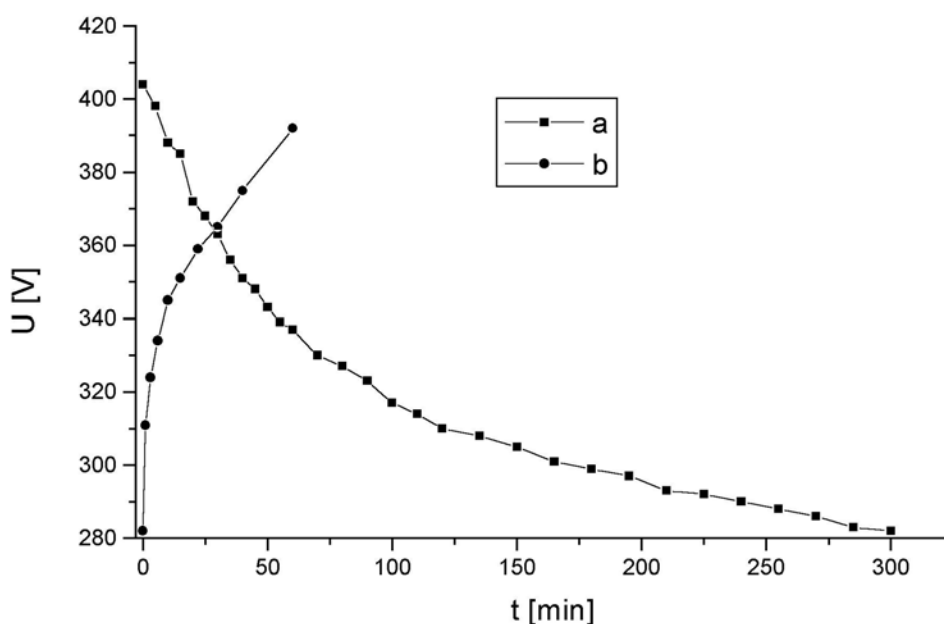
Mierzona wielkość	Zawartość kobaltu [%mol].				
	1	0,5	0,125	0,03	0
$U_{0,01 \text{ mA}}$ [V]	198	215	197	261	218
α	89	65	44	13	13
$U_{0,1 \text{ mA}}$ [V]	204	224	209	309	262
α	68	60	50	21	23
$U_{1 \text{ mA}}$ [V]	210	232	248	334	290
α	52	52	52	-	-
$U_{10 \text{ mA}}$ [V]	220	242	228	-	-

Znaczący spadek współczynników nieliniowości α i wzrost napięć warystorów występuje przy niższych (<0,125%mol.) zawartościach kobaltu. Dla próbki bez dodatku i z 0,03 %mol. kobaltu współczynniki α nie przekraczają 25, a napięcia jednostkowe wynoszą odpowiednio 290 i 334 V. Już dodatek 0,125 %mol. powoduje znaczący spadek napięcia jednostkowego do 248 V, a przy 1 %mol. do 210 V. Przebieg charakterystyk prądowo-napięciowych oraz współczynników nieliniowości wskazuje, że progowa ilość kobaltu wynosi około 0,125 %mol. i jest znacznie niższa od stosowanej zwykle w warystorach – 0,5 %mol. Wskazuje to na ważną rolę pułapek akceptorowych generowanych przez jony kobaltu w paśmie zabronionym ZnO.

8. DEGRADACJA CHARAKTERYSTYK I-U WARYSTORÓW

Warystory, jako elementy przeznaczone do pracy ciągłej, powinny działać niezawodnie w długim czasie, zachowując deklarowane parametry ochrony. Jednak dominującą cechą warystora jest silna zależność rezystancji od napięcia, co utrudnia utrzymanie stałości wymaganych parametrów. Czynnikiem negatywnie oddziałującym są udary prądowe, długotrwałe oddziaływanie napięcia pracy oraz podwyższona temperatura. Powodują one obniżenie napięć warystora i wzrost prądu upływu w punkcie pracy. W skrajnym przypadku, przy lawinowym wzroście prądu upływu, rozbieganie termiczne i jego zniszczenie, a w następstwie awarię chronionego układu. Analiza procesów zachodzących

w trakcie degradacji dostarcza również szeregu informacji o mechanizmie przewodzenia prądu w warystorze. Efekt degradacji charakterystyk prądowo-napięciowych może być związany z zapełnianiem się pułapek lub ruchem jonów w obszarze bariery (pułapkowy charakter zmian degradacyjnych) [225].

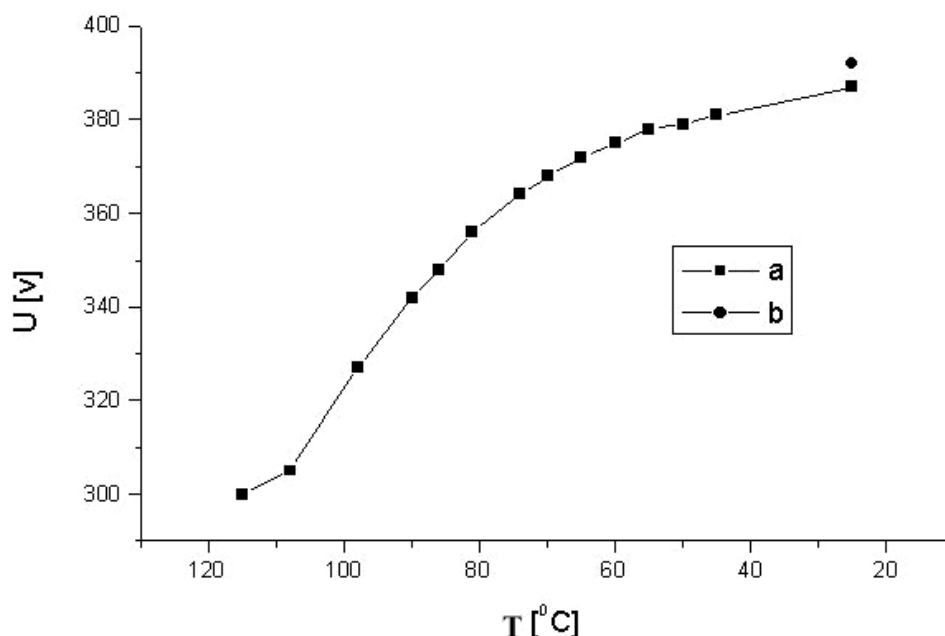


Rys.75. Efekt degradacji. a) zmiany napięcia wywołane przepływem prądu stałego $50\ \mu\text{A}$ w temperaturze 115°C , b) regresja po odłączeniu napięcia.

Do badań zjawiska degradacji zastosowano metodę polegającą na pomiarze zmian napięcia warystora przy stałym prądzie upływu równym $50\ \mu\text{A}$ (zapewnia to stały układ ścieżek przewodzących) i podwyższonej temperaturze (115°C) [37, 38, 176]. Charakterystyczny przebieg zmian napięcia przedstawiono na rys.75. W początkowym okresie zmiany przebiegają szybciej. Potem proces ulega nasyceniu. Po odłączeniu napięcia w 115°C następuje szybka regeneracja. Poziom napięcia, po 0,33 h, wraca do wartości wyjściowej. Wskazuje to na odwracalność tej składowej procesu degradacji, co stwierdzili również [71, 73].

Podobny efekt powrotu wartości napięcia (regresji) występuje po cyklu starzeniowym przy obniżaniu temperatury i utrzymywaniu stałego prądu $50\ \mu\text{A}$. W trakcie obniżania temperatury wartość napięcia wzrasta i w krótkim czasie ustala się na wartości charakterystycznej dla danej temperatury (rys.76).

Wzrost napięcia przy obniżaniu temperatury jest wynikiem ustalania się stanu równowagi termodynamicznej ładunku w obszarze granicy i procesem regeneracji bariery potencjałowej granicy ziarna. Proces regeneracji bariery jest funkcją czasu i temperatury. Usunięcie czynnika wymuszającego, prądu lub



Rys.76. Wzrost napięcia warystora a - ze spadkiem temperatury po degradacji, przy $50 \mu\text{A}_{\text{DC}}$ b - napięcie wyjściowe.

temperatury aktywizującej degradację, powoduje szybki powrót charakterystyki do stanu wyjściowego. Napięcie warystora wzrasta do wartości początkowej. Wskazuje to na zależność efektu degradacji od czynników neutralizujących ujemną barierę tj. zapelniania się pułapek lub przemieszczania się ruchliwych jonów tworzących stany powierzchniowe na granicach ziaren.

Drugim, trwałym efektem związanym z degradacją jest asymetria charakterystyk I-U w zakresie prądów upływu [71, 85]. Asymetria ta związana z deformacją barier potencjałowych przy przepływie prądu w kierunku przewodzenia. Jak wykazały badania własne, efekt ten utrzymuje się przez długi czas i zmiany te zanikają samoistnie (tabela 24).

Efekt powrotu charakterystyk I-U, mający miejsce po ustąpieniu czynników wymuszających - prądu i podwyższonej temperatury, świadczy o termodynamicznej stabilności efektu warystorowego i samoistnym odtwarzaniu się stanów odpowiedzialnych za występowanie na granicach ziaren bariery potencjału.

Tabela 24

Charakterystyki I-U warystorów wyjściowych i zdegradowanych, zmierzone po 18h i 6-ciu latach.

Rodzaj próbki	Czas	$U_{0,01mA}$	α	$U_{0,1mA}$	α	U_{1mA}	α	$U_{10 mA}$	$U_{1/1}$
		[V]		[V]		[V]		[V]	[V/mm]
Wyjściowa	-	355	60	369	67	382	56	398	191
Starzona (polaryzacja+)	18h	350	52	366	61	380	59	395	190
Starzona (polaryzacja-)	18h	289	15	348	32	374	49	392	187
Starzona (polaryzacja+)	6 lat	348	46	368	61	380	56	396	190
Starzona (polaryzacja-)	6 lat	346	45	366	57	379	58	394	190

Efekt degradacji wyjaśniano przy pomocy szeregu modeli. Przyczynę degradacji upatrywano w zapełnianiu się pułapek elektronowych [65, 225], orientacji dipoli [147], migracji jonów [69, 73] oraz desorpcji tlenu [94, 202 253]. Z przedstawionych modeli opisujących niestabilność warystorów, szerzej poparty wynikami doświadczalnymi jest model oparty na analizie wpływu defektów struktury na migrację jonów w obszarze bariery [72]. W modelu tym barierę potencjału na granicach ziaren tworzą ujemnie naładowane wakansy cynkowe V_{Zn} kompensowane przez nieruchome trójwartościowe donorowe jony Bi i Sb oraz międzywęzłowe jony Zn_i . Migrujące, pod wpływem pola elektrycznego, międzywęzłowe jony Zn_i (znajdujące się w strefie zubożonej) reagują z wakansami V_{Zn} powodując neutralizację ujemnego ładunku, a w efekcie obniżanie się wysokości bariery potencjałowej. Procesowi temu sprzyja niska energia aktywacji ruchu międzywęzłowych jonów Zn_i - rzędu 0,55 eV, podczas gdy energia aktywacji węzłowych atomów cynku jest rzędu 3,2 eV, a tlenu 7,2 eV. Ruchliwość międzywęzłowych jonów cynku jest większa od ruchliwości wakansów tlenowych oraz wbudowanych w sieć ZnO atomów bizmutu i antymonu ($BiZn^+$ $SbZn^+$) [77]. Spadek ilości wakansów V_{Zn} wywołany degradacją potwierdzono stosując spektroskopię pozytronowo-anihilacyjną [218]. Stąd, usunięcie metastabilnych jonów (pierwiastków) z obszaru zubożonego złącza przez wygrzanie w 600°C, poprawia stabilność warystorów. Potwierdzają to pomiary, w funkcji temperatury, gęstości pułapek L_1 -0,17 V i L_2 -0,20-0,26 V, jedno i dwuwartościowych jonów Zn_i . W wyniku wygrzewania w 600°C spada koncentracja pułapek L_2 z $7,33 \cdot 10^{14}$ do $4,67 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [219].

Dodatkowych informacji o efekcie degradacji dostarczyły badania nad zachowaniem się warystorów pod działaniem impulsów prądowych. Stwierdzono [136, 220], że koncentracja donorów Nd nie zmienia się lecz zmniejsza się gęstość stanów powierzchniowych. Maleje przy tym szerokość bariery Schotky'ego w wyniku redukcji ujemnych ładunków (jonów tlenu) spulapkowanych na granicach ziaren ZnO (dodatnie ładunki są generowane w strefie zubożonej, a degradacja jest promowana przez defekty powstające w trakcie

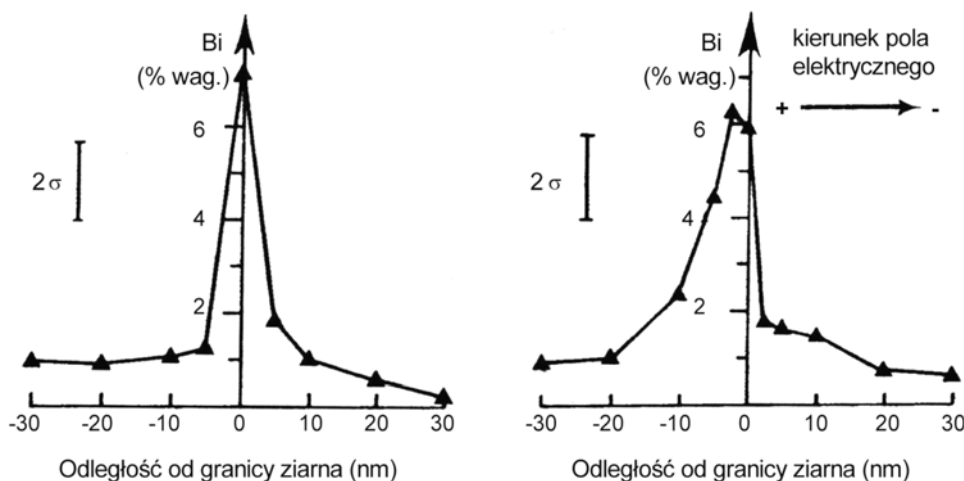
spiekania). Autorzy ci wiążąc zmiany charakterystyk przewodzenia ze zmianami rozkładu kationów i redukcją ilości jonów tlenu na granicach ziaren, zaproponowali modyfikację modelu Gupty [72] uwzględniającą wakanse tlenowe V_o w strefie zubożonej i jony tlenu O_{ad} adsorbowane na granicach ziaren. Chemisorbcję tlenu na granicach ziaren stwierdzili również Raghu i Kutty [214]. Model zakładający chemisorbcję tlenu pozwala wyjaśnić straty masy zachodzące w trakcie starzenia warystora i zahamowanie degradacji w atmosferze bogatej w tlen. Podobnie Bai i Tseng [12] łączą degradację ze zmianami w rozkładzie kationów i zmniejszaniem się ujemnej składowej bariery potencjału, spowodowanej desorpcją atomów tlenu z granic ziaren lub reakcją V_o^* z jonami tlenu. Autorzy prac [10, 152, 153] stwierdzili jednak, że udział tlenu związanego na powierzchni ziaren w potencjale bariery jest niewielki i wynosi 0,25 eV. Wskazuje to na zasadniczą rolę stanów powierzchniowych w mechanizmie przewodzenia warystora.

Castro i Alado [26], badając wpływ prądu o odwracanej polaryzacji (w podwyższonej temperaturze 140°C), rozróżnili dwa rodzaje degradacji: odwracalną i nieodwracalną. Degradacja odwracalna występuje przy niskich napięciach i temperaturach. Jej przyczyną nie może być dyfuzja międzywęzłowych jonów Zn_i , gdyż silne pole elektryczne w pobliżu granic ziaren uniemożliwia dyfuzję dodatnich jonów w głąb ziaren. Efekt degradacji autorzy przypisali dyfuzji niezidentyfikowanych ujemnych jonów w niskopoloowy obszar warstwy zubożonej. Degradacja nieodwracalna jest wynikiem działania temperatur wyższych od 200°C i wysokich napięć powodujących deformacje barier i wzrost ziaren. W obu przypadkach degradacja, poprzez zmianę rozkładu domieszek, wywołuje zmiany w kształcie bariery bez zmiany jej wysokości.

Podobne zależności stwierdzono w badaniach własnych, przy czym degradacja odwracalna występuje przy przepływie prądu w zakresie prądów upływu w podwyższonej temperaturze (115°C). Efekty z nią związane ustępują po wyłączeniu napięcia lub obniżeniu temperatury. W porównaniu z opisywanym w pracy [26] modelem, efekty trwałe związane z degradacją, powodujące asymetrię charakterystyki I-U, powstają w tych samych warunkach. Utrzymują się one przez długi czas, nawet kilkuletni (tablica 24). Asymetria ta wywołana degradacją (związaną z przemieszczaniem się jonów tlenu) znajduje odzwierciedlenie w zmianach rozkładu bizmutu na granicy ziaren [196, 197] (rys.77). Pomiar wykonano przy pomocy mikroskopu STEM/EDX [197].

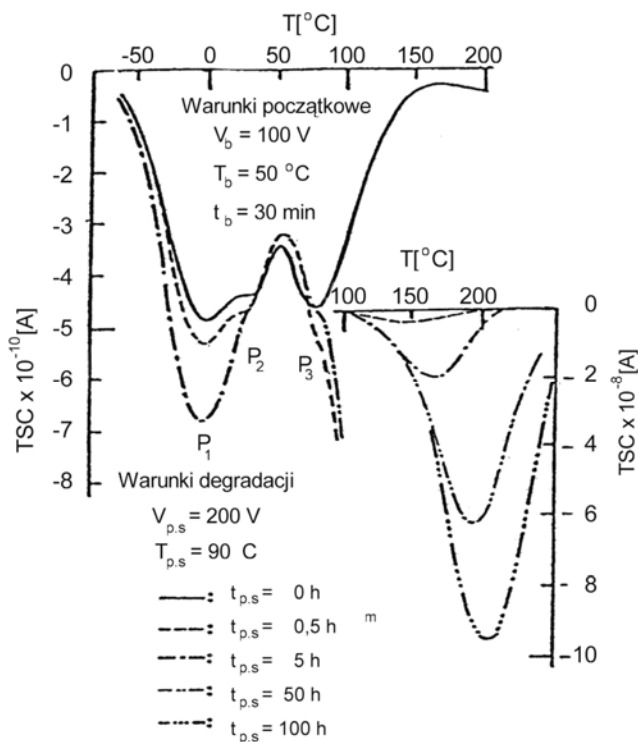
Zmiany te dotyczą granic prostopadłych do pola elektrycznego wywołującego przepływ prądu, co świadczy o związku degradacji ze zmianami rozkładu jonów w obszarze aktywnej bariery. Podobny efekt zarejestrowano w pracy [29] dla kobaltu. Stucki i Greuter [246] stwierdzili, na podstawie pomiarów mikroskopowych XPS, ubytek tlenu z granicy ziarna. Powstające w wyniku degradacji, zmiany w mikrostrukturze, są wykrywalne metodami mikroanalizy.

Wywołują one długotrwały efekt makroskopowy w postaci asymetrii charakterystyk napięciowo-prądowych. Zmiany te prawdopodobnie powodują większą deformację jednej z barier potencjału (w modelu n-p-n), której ładunek ulega częściowej neutralizacji.



Rys.77. Rozkład bizmutu na granicach ziaren ZnO

a) granica równoległa do pola elektrycznego, b) granica prostopadła do pola elektrycznego [197].

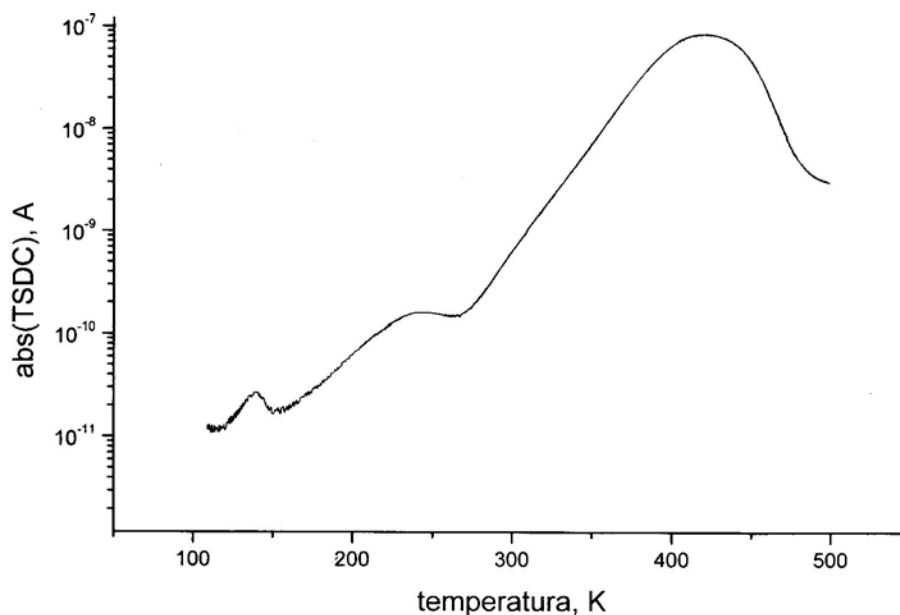


Rys.78. Maksima TSC i ich zmiany w zależności od stopnia degradacji [193].

Jak stwierdzono, podgrzanie do temperatury około 400°C, powoduje zanik asymetrii i powrót charakterystyk do wartości wyjściowych. Efekt ten jest związany z przepływem prądu TSC. Mierzac metodą TSC warystor pocięty na sześć jednakowych plastrów [226] stwierdzono jednakowy stopień degradacji w całej objętości. Występowanie czterech maksimów TSC stwierdzili Nawata i inni [193, 194] (rys.78).

Piki P_1 , P_2 , P_3 występują w próbkach nie poddawanych degradacji. Pik P_4 występuje tylko

w próbkach degradowanych, a jego wielkość zależy od stopnia degradacji. Podobny przebieg prądów TSC, z charakterystycznym maksimum wysokotemperaturowym, uzyskali Tuszewska i Korycki [266, 267] oraz [67] (rys.79).

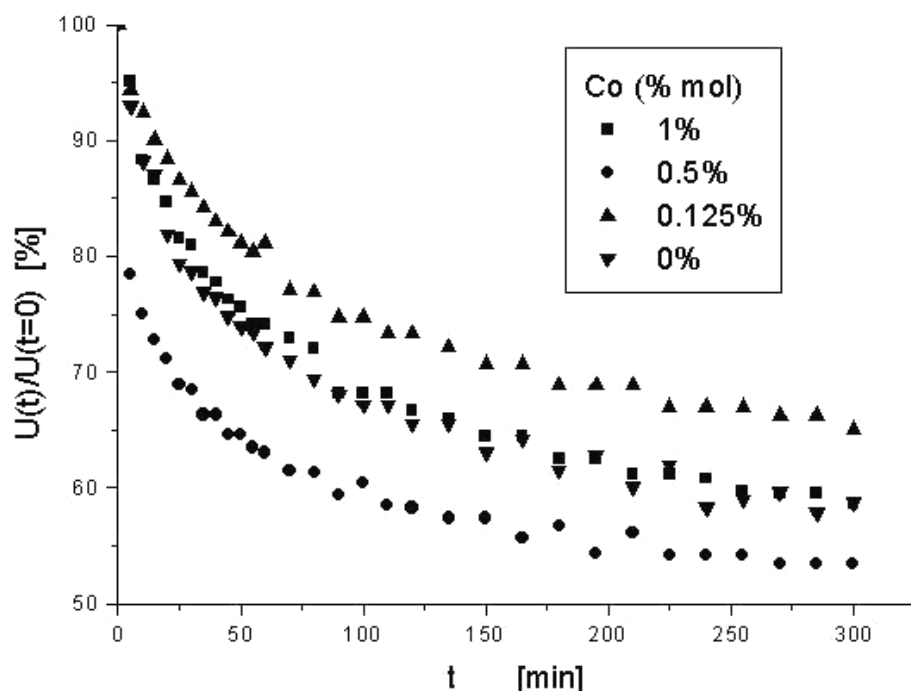


Rys.79. Widmo TSD warystora ZnO po degradacji [67].

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury i wyników badań można stwierdzić, że w warunkach normalnych warystor znajduje się w stanie równowagi. Zmiany charakterystyki wywołane działaniem czynników zewnętrznych – prądu i temperatury ulegają regresji. Trwałe zmiany występują przy stosowaniu silnych pól elektrycznych i temperatur wyższych od 200°C [26]. Degradację taką mogą wywoływać również silne impulsy udarowe [266, 267, 277].

8.1. Wpływ kobaltu na degradację charakterystyk I-U

Biorąc pod uwagę silne oddziaływanie kobaltu na właściwości elektryczne warystorów zbadano wpływ kobaltu na degradację. Badania przeprowadzono dla próbek o różnej zawartości kobaltu [173], przy prądzie stałym 50 μ A i temperaturze 115°C, rejestrując zmiany napięcia warystora w czasie. Przebiegi zmian napięcia w czasie starzenia przedstawiono na rys.80.



Rys.80. Zmiany napięcia warystora w 115°C przy 50 μ A przy różnych zawartościach kobaltu [173].

Napięcie na warystorze (przy stałym prądzie) początkowo szybko spada. Z upływem czasu starzenia szybkość zmian maleje dążąc asymptotycznie do stałej wartości. Największe zmiany oraz najmniejszy temperaturowy współczynnik rezystancji (TWR) wykazuje próbka z największą ilością kobaltu. Zmiany starzeniowe warystorów z różną zawartością kobaltu odniesione do wartości wyjściowych napięcia przedstawiono w tabeli 25.

Tabela 25

Zmiany starzeniowe napięć (50 μ A, 115°C) warystorów z różną zawartością kobaltu, w odniesieniu do napięć wyjściowych [173].

Ilość kobaltu [%mol]	Napięcie wyjściowe U_w [V]	Napięcie w 115°C [% U_w]	Napięcie w 115°C przy prądzie 50 μ A, po 5h [% U_w]	Napięcie w 115°C, po 0,33 h od wyłączenia prądu [% U_w]	Asymetria napięcia +/- po 18 h w 22°C [% U_w]
1	479	98	52	89	97 / 92
0,5	513	89	48	84	98 / 94
0,125	489	86	56	83	99 / 96
0,03	685	75	48	64	84 / 74
0,0	620	71	41	63	96 / 89

Po podgrzaniu do temperatury 115°C, napięcie ulega obniżeniu wraz ze spadkiem zawartości kobaltu. Temperaturowy współczynnik rezystancji (TWR) przy 50 μ A rośnie ze spadkiem zawartości kobaltu (z 0,02 %/°C przy 1 %mol. kobaltu do 0,3 %/°C dla próbki bez kobaltu). W 115°C, dla próbki z dodatkiem 1 %mol. Kobaltu, spadek napięcia warystora wynosi 2 %, a bez dodatku – 29 %.

Efekt degradacji wywołany przepływem prądu w 115°C jest największy dla warystora z 1 %mol. kobaltu – spadek napięcia na warystorze po 5 h starzenia wynosi 46 %. Dla próbki bez kobaltu jest mniejszy i wynosi 30 %. W efekcie, łączny spadek napięć wynosi około 50-60 % i nie wykazuje istotnej zależności od ilości dodanego kobaltu. Silna zależność temperaturowa dla próbki bez kobaltu wynika prawdopodobnie z mniejszej ilości nośników ładunku, w porównaniu z próbkami domieszkowanymi kobaltem. W temperaturze pokojowej napięcie charakterystyczne próbki bez dodatku kobaltu jest wyższe – (290 V/mm), podczas gdy współczynniki nieliniowości są niskie ($\alpha=13$). Odmienna sytuacja występuje dla warystora domieszkowanego kobaltem. Napięcie charakterystyczne wynosi 248-210 V/mm. Dodatek kobaltu, zwiększając ilość nośników w tlenku cynku, umożliwia szybszy wzrost prądu przy małych zmianach napięcia, a zarazem wzrost współczynnika nieliniowości ($\alpha=89$) i zmniejszenie współczynnika TWR.

Po odłączeniu napięcia następuje szybki proces regeneracji. Napięcie wraca w znaczącym stopniu do poziomu wyjściowego w czasie 0,33 h przy 115°C. Wskazuje to na odwracalność tego rodzaju procesu degradacji.

Drugim istotnym efektem degradacji jest występowanie trwałej (nawet wieloletniej) asymetrii charakterystyk prądowo-napięciowych. Zmiany w kierunku przewodzenia prądu powodującego degradację są niewielkie, a znaczniejsze w kierunku przeciwnym (dla złącza spolaryzowanego w kierunku przewodzenia w trakcie starzenia), co przedstawiono w tabeli 24. Różnice te są największe w zakresie prądów upływu i maleją ze wzrostem prądu warystora. Zmiany te można powiązać z asymetrycznym przemieszczeniem jonów (rys.77).

Z drugiej strony, z efektem degradacji jest ściśle związane gromadzenie się ładunku w warystorze - zwykle proporcjonalnie do stopnia degradacji [51, 55]. Jest to stan metastabilny. W wyniku podgrzania do 400 K następuje przepływ prądu, co stwierdzili [207], a zgromadzony ładunek zanika. Charakterystyki warystorów po podgrzaniu powracają do wartości wyjściowych. Ilość zgromadzonego ładunku (elektronów i dziur) zależy od natężenia prądu, czasu i temperatury procesu starzenia. Zgromadzony ładunek rozkłada się równomiernie w całej objętości warystora [225, 226], a głębokość pułapek (energię aktywacji) obliczono na 0,8 eV. Warystory poddane działaniu prądu zmiennego nie wykazują efektów TSC, gdyż zmiany charakterystyki są symetryczne. Wykonane pomiary impedancji wykazały występowanie maksimum w temperaturze 400-410 K.

Występowanie maksimum prądu TSC, związanym z efektem degradacji, w temperaturach 430-480 K stwierdzili [193, 194], co powiązano z procesem migracji jonów. Występujące w niższych temperaturach trzy maksima nie wykazywały zależności od czasu starzenia. Deformacja bariery jest również wiązana z procesem migracji jonów.

W pracy, do pomiarów prądów TSC, próbki starzono w 115°C prądem stałym o natężeniu 50 μA , a następnie schładzano pod napięciem do temperatury ciekłego azotu. W trakcie kontrolowanego, liniowego wzrostu temperatury, mierzono prąd próbki. Wyniki przedstawiono w tabeli 26.

Tabela 26

Wartości maksimum prądów TSC, temperatury ich występowania i energia aktywacji procesu E w zależności od zawartości tlenku kobaltu.

Co ₂ O ₃ [% mol.]	1	0.5	0.125	0
J _{max} * 10 ⁻⁸ [A]	8,8	25	30	100
T _{max} [K]	415	420	430	445
E [eV]	0,39	0,39	0,45	0,39

W wyniku podgrzania próbki po pomiarach TSC asymetria napięć zanikła, a charakterystyki I-U wróciły do wartości wyjściowych. Najwyższy prąd TSC (największy ładunek) zarejestrowano dla próbki bez kobaltu. Kilkunastokrotnie mniejszy prąd zaobserwowano dla próbek z dodatkiem 1 %mol. kobaltu. Dla próbki bez kobaltu, temperatura maksimum prądu TSC wynosiła 445 K i obniżyła się do 415 K, przy 1 %mol. Co. Podobna zależność między stopniem degradacji a wielkością maksimum prądu TSC i temperaturą jest charakterystyczna również dla warystora o coraz wyższych stopniach degradacji [55, 193]. Wskazuje to na ten sam mechanizm gromadzenia się ładunku w badanych próbkach.

Dodatek kobaltu obniża temperaturowy współczynnik rezystancji oraz wpływa hamująco na degradację związaną z przemieszczeniem jonów w obszarze bariery spolaryzowanej w kierunku przewodzenia. Kobalt nie oddziałuje na degradację związaną z barierą spolaryzowaną w kierunku zaporowym.

9. SPOSOBY POPRAWY STABILNOŚCI WARYSTORÓW

Stabilność właściwości elektrycznych warystorów decyduje o niezawodności działania chronionych układów. Aktualnie nie ma ogólnie przyjętych zasad oceny oraz sposobów badania stabilności. Są jedynie normy dotyczące wyrobów np. ograniczników przepięć, gdzie zawarte są wymagania odnoszące się

do warystorów. Wymagania te określają temperaturę badania, czas, rodzaj i sposób narażania oraz zakres zmian parametrów.

Można wyróżnić dwa rodzaje uszkodzeń - kiedy punkt pracy przesuwają się w stronę wyższych, lub kiedy przesuwają się w stronę niższych napięć. W pierwszym przypadku obniża się poziom ochrony, co dla wielu użytkowników jest nieuchwytnie w trakcie eksploatacji urządzenia. W drugim, następuje zwarcie połączone czasami z pożarem urządzenia. Przy dużej konkurencji rynkowej np. w sprzęcie AGD [213], prowadzi to do utraty zaufania odbiorców i strat nieporównywalnych z ceną warystora.

Do poprawy stabilności charakterystyk elektrycznych warystorów można zastosować kilka metod:

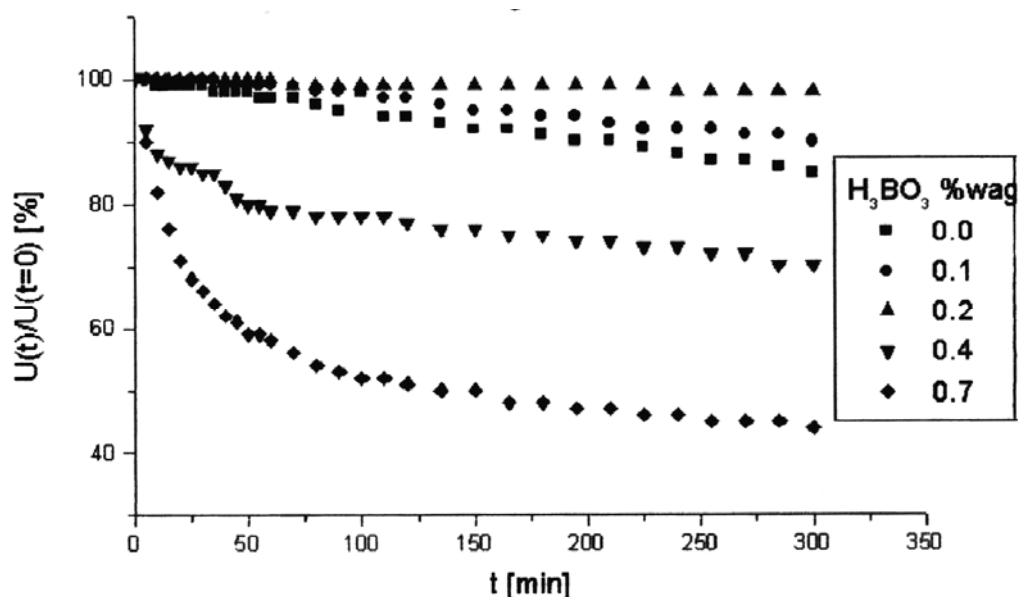
- wprowadzenie odpowiednich dodatków szkłotwórczych lub jonów jednowartościowych,
- dodatkową obróbkę termiczną w zakresie 550-800°C,
- dodatkowe wygrzewanie w atmosferze tlenu pod zwiększonym ciśnieniem.

Domieszkując masę warystorową węglanem sodu [76] uzyskano poprawę stabilności charakterystyk warystorów, jak domniemano, poprzez blokadę jednowartościowymi jonami Na lokującymi się na pozycjach międzywęzłowych, zajmowanych zwykle przez międzywęzłowe jony cynku. Jednak dodatek sodu w ilości 0,1 %mol, poza zahamowaniem procesu degradacji, powoduje obniżenie współczynnika nieliniowości [38].

Na podstawie dokładniejszej analizy mechanizmu wbudowywania się domieszek stwierdzono jednak, że jon Na podstawia cynk w pozycjach węzłowych oraz międzywęzłowych [18] i nie przyczynia się do hamowania procesu degradacji przez eliminację międzywęzłowych jonów cynku.

Innym sposobem zmniejszenia skutków degradacji charakterystyk warystorów jest dodanie fryty szklanej ($\text{PbO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$), co potwierdzono pomiarami TSC [236]. Dodatki szkłotwórcze $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ powodują znaczny wzrost odporności na degradację przy prądzie stałym [279] przez zmniejszenie koncentracji wakansów cynkowych. Dodatki te powodują również zwiększenie współczynnika nieliniowości i obniżenie prądu upływu. Tworzą one ciągłą warstwę międzyziarnową [135], częściowo krystalizującą jako $5\text{ZnO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, w przypadku spiekania w wyższych temperaturach.

Badania wykonane dla typowej masy warystorowej z dodatkami 0,1, 0,2, 0,4, i 0,7 %wag. kwasu borowego [169, 279], potwierdziły hamujący wpływ dodatku szkłotwórczego na degradację mierzoną przy prądzie stałym 50 μA i w 115°C (rys.81) Najmniejsze zmiany zachodzą dla dodatku 0,2 %wag. kwasu borowego.



Rys.81. Charakterystyki degradacji warystorów przy prądzie stałym ($50 \mu\text{A}$ w 115°C), w zależności od ilości kwasu borowego [169].

Pomiary charakterystyk wykonane po starzeniu prądem zmiennym w podwyższonej temperaturze 115°C , w ciągu 500 h przy napięciu odpowiadającym punktowi pracy wykazały, że optymalna ilość dodanego kwasu borowego wynosi 0,1 %wag. Największe zmiany wystąpiły przy 0,2 %wag. kwasu borowego. Współczynniki nieliniowości zmalały kilkanaście razy, a napięcie charakterystyczne $U_{1/1}$ (przy 1 mA na 1 mm grubości) znacznie wzrosło (tabela 27).

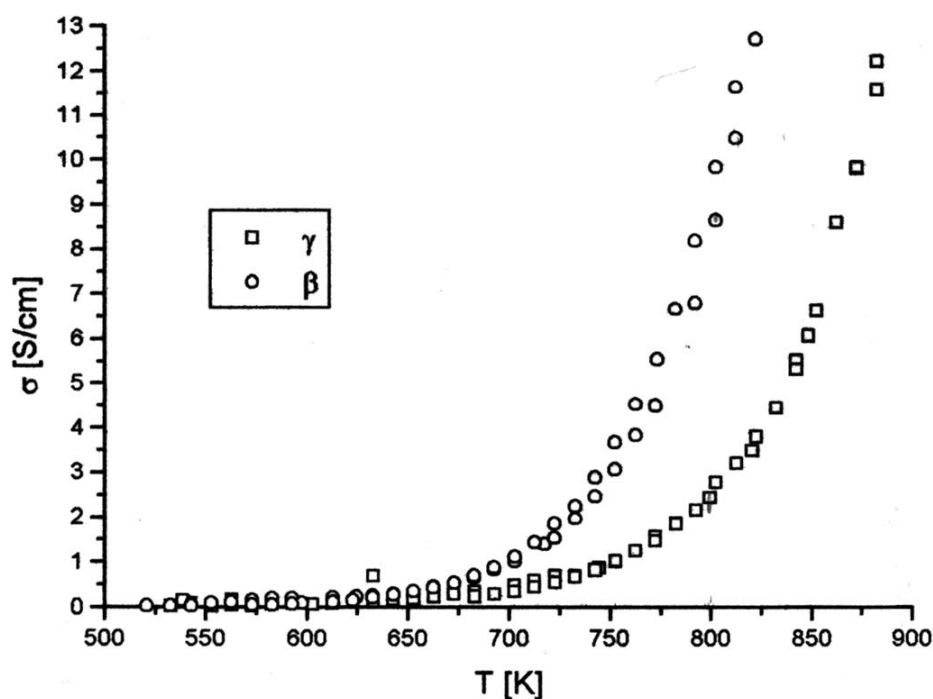
Tabela 27

Wpływ dodatku kwasu borowego na charakterystyki I-U warystorów wyjściowych i starzonych przy prądzie zmiennym ($U_{AC}=0,566 U_{1\text{mA DC}}$) w 115°C przez 500 h.

Napięcia (V) przy prądzie (mA)		$U_{0,01}$		$U_{0,1}$		U_1		U_{10}	$U_{1/1}$
Współczynnik nieliniowości			α		α		α		
bez kwasu borowego	wyjściowa	367	62	381	64	395	52	413	172
	starzona	270	11	335	23	371	42	392	161
0,1 %wag.	wyjściowa	373	73	385	64	399	49	418	173
	starzona	363	48	381	60	396	52	414	172
0,2 %wag.	wyjściowa	366	41	387	61	402	59	418	175
	starzona	108	3	262	3	533	16	614	232

Znaczne zmiany charakterystyki występują również dla próbki bez dodatku kwasu borowego. Wskazuje to na występowanie pewnego optymalnego poziomu ilości domieszki szklotwórczej. Oceniając odporność warystora na degradację, należy uwzględnić różnice w zachowywaniu się warystora przy starzeniu prądem stałym i zmiennym.

Drugą metodą zaproponowaną w pracach [72, 73] oraz następnie w [96, 212, 232] jest dodatkowe wygrzewanie powodujące usunięcie mobilnych jonów jak np. międzywęzłowych jonów cynku z obszaru przygranicznego i transformację form krystalicznych tlenku bizmutu. Jak wykazały przeprowadzone pomiary, transformacja ta jest związana ze spadkiem (około trzykrotnym, przy 800 K) przewodności jonów tlenu w warystorze (rys.82). Wygrzewanie to powoduje jednak spadek współczynników nieliniowości i napięć w zakresie prądów upływu (rys.60).



Rys.82. Przewodność jonów tlenu w warystorze, w zależności od odmiany polimorficznej tlenku bizmutu.

Przewodność jonów tlenu warystora jest znacznie wyższa niż przewodność czystego tlenku cynku (0,25 S/cm przy 800 K) lub tlenku cynku domieszkowanego tlenkiem bizmutu (0,32-0,55 S/cm przy 800 K). Świadczy to o promującym przewodność jonową wpływie innych dodatków. Już dodatkowe wygrzewanie powoduje zahamowanie procesu degradacji (tabela 28), a nawet pojawienie się tendencji powrotu do wartości początkowych, sprzed wygrzewania.

Napięcie charakterystyczne $U_{1\text{mA DC}}$ wzrasta z 340 do 386 V, co może doprowadzić do przekroczenia deklarowanego poziomu ochrony.

Tabela 28

Charakterystyki I-U warystorów wyjściowych, dodatkowo wygrzewanych w 750°C i starzonych prądem zmiennym ($U_{AC}=0,566 U_{1\text{mA DC}}$) w 115°C przez 320 h.

Rodzaj próbki	$U_{0,01\text{mA}}$ [V]	α	$U_{0,1\text{mA}}$ [V]	α	$U_{1\text{mA}}$ [V]	α	$U_{10\text{ mA}}$ [V]	$U_{1/1}$ [V/mm]
Wyjściowa	372	48	391	58	407	53	425	194
Wygrzana	283	13	340	27	340	45	390	176
Starzona	298	18	356	32	386	42	409	184

Prąd upływu będzie w tym przypadku malał w trakcie eksploatacji. Utrzymanie deklarowanych parametrów warystora w zakresie $\pm 10\%$ $U_{1\text{mA DC}}$, współczynnika temperaturowego napięcia oraz prądu upływu, wymaga dobrania warunków wygrzewania.

Tabela 29

Charakterystyki I-U warystorów wyjściowych, dodatkowo wygrzewanych w 750°C w atmosferze azotu (4 atm.), powietrza (10 atm.) i tlenu (10 atm.), starzonych prądem zmiennym ($U_{AC}=0,566 U_{1\text{mA DC}}$) w 115°C przez 320 h.

Rodzaj próbki	$U_{0,01\text{mA}}$ [V]	α	$U_{0,1\text{mA}}$ [V]	α	$U_{1\text{mA}}$ [V]	α	$U_{10\text{ mA}}$ [V]	$U_{1/1}$ [V/mm]
Wyjściowa	372	49	390	57	406	53	424	193
Wygrzewana w azocie	239	8	315	19	356	51	374	170
Starzona	181	5	299	13	362	44	382	172
Wygrzewana w powietrzu	328	29	356	39	378	48	396	180
Starzona	338	35	361	47	379	53	397	181
Wygrzewana w tlenie	334	29	362	43	382	45	402	182
Starzona	333	27	363	46	382	45	403	182

Innym sposobem poprawy stabilności, jest dodatkowe wygrzewanie w atmosferze tlenu [94, 99, 202]. Wygrzewanie to, podobnie jak w poprzednim przypadku, związane jest również z transformacją $\beta \rightarrow \gamma$ tlenku bizmutu. W wyniku wygrzewania zanika degradacja przy prądzie stałym. W celu określenia wpływu atmosfery, warystory wygrzano w różnych atmosferach – azotu, powietrza i tlenu. Największe zmiany (napięć i współczynników nieliniowości) wystąpiły dla próbek wygrzewanych w atmosferze azotu (tab. 29). W trakcie starzenia

zmiany te ulegają dalszemu pogłębieniu. Warystory wygrzewane w powietrzu wykazują mniejsze zmiany, a w wyniku działania prądu i podwyższonej temperatury następuje regresja tych zmian, podobnie jak w przypadku wygrzewania w normalnych warunkach.

Najmniejsze zmiany parametrów warystora występują w przypadku wygrzewania w atmosferze tlenu. W przypadku wygrzewania w powietrzu zmiany są większe. Wygrzewanie w azocie powoduje zdecydowane pogorszenie właściwości warystorów. Wskazuje to na znaczącą rolę tlenu w formowaniu właściwości warystorowych. Najlepsze rezultaty uzyskano przy wygrzewaniu pod zwiększonym ciśnieniem tlenu czy powietrza. Metoda ta wymaga stosowania pieca ciśnieniowego. W zależności od wymagań, wystarczającą poprawę stabilności można uzyskać przez dodatkowe wygrzewanie w powietrzu. Najprostszą metodą poprawy stabilności jest modyfikacja składu dodatkami szkłotwórczymi.

10. PODSUMOWANIE

Powodem podjęcia badań nad właściwościami warystorów były problemy z uzyskaniem powtarzalnych charakterystyk prądowo-napięciowych wytwarzanych warystorów. Wygrzewanie związane np. z procesem fluidyzacji powodowało obniżenie napięć i współczynników nieliniowości. Zmiany te przypisano niejednorodnościom struktury warystora, a w szczególności zróżnicowaniu w wielkościach ziaren tlenku cynku – dominującej fazy warystora. W celu zwyfikowania wpływu morfologii ziaren tlenku cynku wykonano warystory z tlenków o zróżnicowanej budowie ziaren cynku. Najlepsze rezultaty - odporność na zmiany temperatury, uzyskano dla tlenku o nie związanych w aglomeraty swobodnych ziarnach. Występowanie aglomeratów i mikroporów wewnątrz ziaren wyjściowego tlenku cynku sprzyja tworzeniu się w spieczonym warystorze frakcji małych ziaren, gdyż tlen uwięziony w porach hamuje ich wzrost. Małe ziarna i ich skupiska są wyłączone z przewodzenia prądu, ponieważ są bocznikowane przez większe ziarna o mniejszej ilości barier potencjałowych. Zastosowanie do wytwarzania warystora tlenku cynku o ziarnach zaglomerowanych o dużej ilości mikroporów (tlenek „aktywny”) powoduje powstanie małych ziaren w całej objętości warystora i wzrost napięcia charakterystycznego.

W celu określenia warunków wzrostu krystalitów i ziaren wykonano badania tlenku cynku metodami mikroskopii elektronowej i rentgenografii proszkowej. Stwierdzono, że w procesie rozkładu termicznego octanu cynku, w niskich temperaturach 300°C - 500°C, powstają ziarna o wydłużonych igłowych for-

mach. Średnica ich odpowiada wielkości podstawy krystalitów. Wysokość krystalitów jest ograniczona przez „błędy ułożenia”, naprężenia sieci krystalicznej i jest zwykle równa lub mniejsza od podstawy. Uniemożliwia to uzyskanie krystalitów o większych rozmiarach równych rozmiarowi ziarna. Ze wzrostem temperatury, powyżej 700°C, następuje wzrost krystalitów, a ziarna z igłowych stają się obłe z tendencją do łączenia się w aglomeraty. Zastosowanie metody SP umożliwia uzyskanie drobnych, kilkusetnanometrowych ziaren o obłych formach i krystalitach o wymiarach podstawy znacznie większych od wysokości. Metoda ta jednak nie nadaje się do produkcji dużych ilości tlenku cynku.

Najkorzystniejszą metodą uzyskania właściwego tlenku cynku o mikronowych, odseparowanych ziarnach jest segregacja tlenku wyprodukowanego metodą spalania par metalu.

Podstawą działania warystora są właściwości granic ziaren układu ZnO-Bi₂O₃. Aktywne elektrycznie granice ziaren są granicami utworzonymi przez kilkunanometrową amorficzną warstwę tlenku bizmutu lub warstwę pojedynczych atomów. Trzecią formą występowania tlenku bizmutu w warystorze, jest krystaliczny tlenek występujący w skupiskach na granicy trzech lub więcej ziaren. Może on występować w kilku odmianach polimorficznych α , β , δ i $\tilde{\gamma}$. W obszarach tych może również znajdować się faza pirochlorowa i spinel antymonowo-cynkowy. Powoduje to występowanie naprężeń związanych z krzepnięciem ciekłego tlenku bizmutu, przy studzeniu warystora. Naprężenia towarzyszą też przemianom polimorficznym, co może być przyczyną powstawania mikropeknięć. Istotną właściwością odmian polimorficznych jest zróżnicowanie przewodności jonowej tlenu związane z odpornością na degradację. Odmianę α charakteryzuje wyłącznie przewodnictwo elektronowe Z pozostałych, odmianę δ charakteryzuje wysokie przewodnictwo jonowe tlenu, β mniejsze, a najmniejsze przewodnictwo jonowe tlenu wykazuje odmiana γ . Właściwości te dotyczą czystych tlenków.

W zmierzonym w pracy układzie (ZnO)_{0,97}(Bi₂O₃)_{0,03}, wyższe przewodnictwo jonowe wykazuje odmiana α tlenku bizmutu niż γ . Zbliżone wartości przewodnictwa jonowego tlenu wykazuje czysty tlenek cynku, co może być przyczyną wysokiego przewodnictwa układu. Obniżenie przewodnictwa dla formy γ jest wynikiem efektów związanych z dodatkowym wygrzewaniem (750°C), koniecznym dla transformacji α - γ . W warystorze właściwości tlenku bizmutu są dodatkowo modyfikowane przez inne domieszki: Mn, Cr, Ni, Sb.

Tlenek bizmutu tworzący granice ziaren w warystorze, pomimo dodania go w czystej formie, tworzy w niskich temperaturach fazę pośrednią Bi₂(Zn_{4/3}Sb_{2/3})O₆ (pirochlorową) reagującą w temperaturach wyższych od 1050°C z tlenkiem cynku, w wyniku której tworzy się spinel antymonowo-cynkowy i uwalnia ciekły tlenek bizmutu. Przy studzeniu reakcja ta może zachodzić w odwrotnym kierunku. Warunki jej przebiegu decydują o właściwościach wary-

stora. Możliwość modyfikacji jej przebiegu zbadano dla układu tlenków $(\text{ZnO})_{0,8}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,1}$ ze zróżnicowanymi ilościami dodatku tlenku manganu, od 0-10 %mol. Tlenek manganu nie tworzy własnych faz krystalicznych wbudowując się w pozostałe fazy krystaliczne. Przy małych ilościach manganu, występuje spinel antymonowo-cynkowy w formie β , śladowe ilości formy α i faza pirochlorowa. Ze wzrostem ilości manganu, już przy 0,1 %mol, następuje znaczący wzrost ilości spinelu α kosztem β oraz formy β tlenku bizmutu (kosztem fazy pirochlorowej).

Wyniki badań wskazują, że oprócz modyfikowania właściwości elektrycznych, tlenek manganu przyspiesza rozpad pirochlorku i oddziałuje na formę krystaliczną spinelu antymonowo-cynkowego.

Dodatkiem nie tworzącym własnych faz krystalicznych, formującym w istotny sposób właściwości elektryczne warystora, jest tlenek kobaltu (najdroższy składnik warystora). Jak wykazano, poprawia on współczynniki nieliniowości już przy dodatku 0,125 %mol., choć zwykle stosuje się dodatek 0,5-1,0 %mol., ze względu na obniżenie TWR. Dodatek kobaltu przyspiesza degradację pod wpływem działania prądu stałego w podwyższonej temperaturze. Wskazuje to na działanie kobaltu promujące wzrost ilości jonów międzywęzłowych cynku i pułapek z nimi związanych. Jak stwierdzono, napięcie warystora szybko się regeneruje po wyłączeniu prądu wywołującego degradację oraz podczas obniżania temperatury przy włączonym prądzie.

Drugim efektem związanym z degradacją charakterystyk I-U jest powstanie asymetrii charakterystyk – złącze spolaryzowane w kierunku przewodzenia wykazuje długotrwałe obniżenie napięcia warystorowego. Asymetria ta zanika po wygrzaniu w podwyższonych temperaturach generując prąd TSC. Pomiar prądu TSC wykazały występowanie maksimum, którego wielkość i położenie zależą od ilości kobaltu. Najwyższe maksimum i najwyższa temperatura 445 K wystąpiły przy próbce bez kobaltu. Dodatek 1 %mol. spowodował piętnastokrotny spadek prądu TSC i obniżenie temperatury do 415 K. Świadczy to o hamującym wpływie kobaltu na degradację związaną z deformacją bariery potencjału, której przyczyną jest przemieszczanie się jonów.

Zmiany te (asymetria charakterystyk) zanikają również samoistnie po długim czasie (kilku latach). Wskazuje to na stabilność termodynamiczną granic ziaren warystora.

Analizując możliwości modyfikacji warystorów w kierunku obniżenia napięć pracy, przy zachowaniu grubości warystora, wykonano warystory z dodatkiem tlenku tytanu (zastępującym tlenek antymonu). Pozwoliło to na ponad dwukrotne obniżenie napięcia jednostkowego warystora, z 347 V/mm do 161 V/mm. Obniżenie napięcia do 48 V/mm grubości uzyskano stosując wcześniej sprepa-

rowany tytanian bizmutu $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Dalsza analiza sposobów ukierunkowywania reakcji zachodzących w trakcie spiekania warystora wykazała możliwość zastąpienia tlenku bizmutu, tlenkiem barowo-bizmutowym BaBiO_{3-x} . Bar nie tworzy związków z tlenkiem cynku, łatwo reaguje natomiast z tlenkiem tytanu, chromu, antymonu i innymi pierwiastkami. Jak wykazała rentgenowska mikroanaliza rozkładu pierwiastków, tlenek bizmutu powstały z rozpadu tlenku barowo-bizmutowego jest rozłożony równomiernie wzdłuż granic ziaren i nie tworzy zbędnych skupisk. Zakładając, że aktywne elektrycznie granice międzyziarnowe są utworzone poprzez nanometrową lub atomową warstwę tlenku bizmutu stwierdzono, że możliwe jest znaczne zmniejszenie ilości dodatków i korzystne ujednorodnienie struktury warystora.

Równie istotnymi, jak problemy związane z technologią, są problemy z poprawą stabilności parametrów warystorów. Dobre wyniki uzyskano stosując dodatek fryty szklanej $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ lub innych składników szkłotwórczych. Badając zachowanie warystorów wykonanych we własnym zakresie, z różnymi ilościami kwasu borowego stwierdzono, że ich odporność na działanie degradacyjne prądu stałego i zmiennego jest zróżnicowana. Przy prądzie stałym najlepiej stabilizował charakterystyki dodatek 0,2 %wag. kwasu borowego, który przy prądzie zmiennym powodował znacznie większe zmiany, które były nawet większe od występujących w próbce niedomieszkowanej. Najlepsze rezultaty przy prądzie zmiennym uzyskano dla dodatku 0,1 %wag.

Najlepszą stabilizację charakterystyk uzyskuje się poprzez wygrzewanie w tlenie w podwyższonej temperaturze. Powoduje to eliminację ruchliwych kationów z obszaru granic ziaren i wzbogacenie bariery w tlen.

W pracy przedstawiono sposoby rozwiązania dwóch podstawowych problemów technologii warystorów:

- ujednolicenia wielkości ziaren tlenku cynku w warystorze,
- uzyskanie jednorodnego rozkładu tlenku bizmutu .

Zbadano również wpływ dodatków antymonu, tytanu, manganu i kobaltu na właściwości warystora. Omówiono zjawisko degradacji i przedstawiono sposoby stabilizacji charakterystyk prądowo-napięciowych.

LITERATURA

1. Abrahams S.C., Bernstein I.L.: Remeasurement of the structure of heksagonal ZnO. *Acta Crystall. B* 29 (1963) p. 4306
2. Akbar M., Ahmad M.: Failure study of metal-oxide surge arresters. *Electr. Pow. Syst. Res.* 50 [2] (1999) p. 79-82
3. Alles A.B., Burdick V.L.: The effect of liquid-phase sintering on the properties of Pr_6O_{11} -based ZnO varistos. *J. Appl. Phys. Lett.* 70 [11] (1991) p. 6883-90
4. Alles A.B., Puskas R., Callahan G., Burdick V.L.: Compositional effects on the liquid-phase sintering of praseodymium oxide-based zinc oxide varistors. *J. Am. Ceram. Soc.* 76 [8] (1993) p. 2098-102
5. Al-Tounusi A., Puyane R., Hashmi M.S.J.: Rate-controlled shrinkage of ZnO varistors. *J. Mater. Process. Tech.* 56 [1-4] (1996) p. 891-96
6. Audebrand N., Auffrédic J.-P., Louër D.: X-ray diffraction study of the early stages of the growth of nanoscale zinc oxide crystallites obtained from thermal decomposition of four precursors. General concepts on precursor-dependent microstructural properties. *Chem. Mater.* 10 (1998) p. 2450-61
7. Auffrédic J.-P., Boulitif A., Langford J.I., Louer D.: Early stages of crystallite growth of ZnO obtained from an oxalate precursor. *J. Am. Ceram. Soc.* 78 [2] (1995) p. 323-28
8. Aurivillius B., Malmros G.: Crystal structure of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. *Trans. Roy. Inst. Techn. Stockholm* 291 (1972) p. 3
9. Aurivillius B., Sillen L.G.: The structure of $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. *Nature* 155 (1945) p. 305-6
10. Babbista J.L., Mantas P.Q.: High temperature characterization of electrical barriers in ZnO varistors. *J. Electroceram.* 4 [1] (2000) p. 215-224
11. Bae I.-J., Baik S.: Abnormal grain growth of alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [5] (1997) p. 1149-56
12. Bai S.-N., Tseng T.-Y.: Degradation phenomena due to impulse-current in zinc oxide varistors. *J. Am. Ceram. Soc.* 78 [10] (1995) p. 2685-89
13. Barsoum M.W., Elkind A.: Low breakdown voltage varistors by grain boundary diffusion of molten Bi_2O_3 in ZnO. *J. Am. Ceram. Soc.* 79 [4] (1996) p. 962-66
14. Bather K.H., Hinz D., Mattern N., Bitterlich M., Bruckner W.: Spinel phases in ZnO varistors. *Phys. State Solid (A)* 61 (1980) K9-12
15. Benson W.E., Wert J.A.: The effect of initial grain size distribution on abnormal grain growth in single-phase materials. *Acta Mater.* 46 [15] (1998) p. 5323-33
16. Bernasconi J., Strassler S., Knecht B., Klein H. P., Menth A.: Zinc oxide based varistor. A possible mechanism. *Solid State Commun.* 21 (1977) p. 867-70
17. Bernik S., Zupanc P., Colar D.: Influence of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, Sb_2O_3 and Cr_2O_3 doping on low-voltage varistor ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 [6-7] (1999) p. 709-39
18. Binks D.J., Grimes R.W.: Incorporation of monovalent ions in ZnO and their influence on varistor degradation. *J. Am. Ceram. Soc.* 76 [9] (1993) p. 2370-72
19. Bim I.: Grain growth of $\text{UO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the presence of liquid phase. *J. Am. Ceram. Soc.* 51 [7] (1968) p. 373-76
20. Blatter G., Greuter F.: Carrier transport through grain boundaries in semiconductors. *Phys. Rev. B* 33 (1986) p. 3952-66
21. Boggs S., Andoh H.: A statistical approach to prediction of ZnO arrester element characteristics. *IEEE T. Power Delivery* 16 [4] 2001 p. 604-10

22. Brown E. H.: Zinc oxide: properties and applications. New York: Pergamon Press (1976) p. 112
23. Bucki J.J.: Odtwarzanie rozkładu objętości ziarn metodą symulacji geometrii kryształu. Inż. Mater. [6] (1996) s. 186-90
24. Castro M. S, Nunez G. M, Resaco D. E, Aldao C. M.: Prebreakdown conduction in ZnO varistors. J. Am. Ceram. Soc. 75 [4] (1992) p. 800-4
25. Castro M.S, Aldao C.M.: Prebreakdown conduction in zinc oxide varistors: Thermionic or tunnel currents and one-step or two-step conduction processes. Appl. Phys. Lett. 63 [8] (1993) p. 1077-79
26. Castro M.S, Aldao C.M.: Different degradation processes in ZnO varistors. Ceram. Intern. 22 [1] (1996) p. 39-43
27. Cerva H., Russwurm W.: Microstructure and crystal structure of bismuth oxide phases in zinc oxide varistor ceramics: J. Am. Ceram. Soc. 71 [7] (1988) p. 522-30
28. Chen Y-C., Shen C-Y., Wu L.: Grain growth processes in ZnO varistors with various valence states of manganese and cobalt. J. Appl. Phys. 69 [12] (1991) p.8363-67
29. Chiang Y-M., Kingery W.D, Levinson L.M.: Compositional changes adjacent to grain boundaries during electrical degradation of a ZnO varistor. J. Appl. Phys. 53 [3] (1982) p.1765-69
30. Chiou B.S., Chung M.Ch.: Effect of copper additive on the microstructure and electrical properties of polycrystalline zinc oxide. J. Am. Ceram. Soc. 75 [12] (1992) p. 3363-68
31. Chiou B.S., T-C. Chen J-G. Duh: A ZnO varistor derived from metal oxide diffusion. J. Phys. D: Appl. Phys. 22 (1989) p. 844-847
32. Chu M-Y., De Jonghe L-C., Lin M. K. Lin F.J.: Precoarsening to improve microstructure and sintering of powder compacts. J. Am. Ceram. Soc. 74 [11] (1991) p. 2902-11
33. Clarke R.: Grain-boundary segregation in a commercial ZnO-based varistor. J. Appl.Phys. 50 [11] (1979) p. 6829-32
34. Coa M., Takata D.,Tsubone H.,Yanagida: Dependence of electrical conductivity of ZnO on degree of sintering. J. Am. Ceram. Soc. 59 [1-2] (1976) p. 4-8
35. Craig D.C., Stephenson N.C.: Structure studies of some body-centred cubic phases of mixed oxides involving Bi_2O_3 : The structures of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ and $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$: J. Solid State Chem. 15 (1975) p. 1-8
36. Crayenest F.V., Maenhout W.,Vorst V., Dekeyser W.: Interpretation of the yellow colour of heat treated ZnO powder. Phys. State. Solid 8 (1965) p. 841-46
37. Cymbrykiewicz Z., Mielcarek W.: Doskonalenie technologii i optymalizacja własności warystorów do odgromników WN. . Dokumentacja Techniczna. Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław 1988
38. Cymbrykiewicz Z., Mielcarek W.: Doskonalenie technologii warystorów celem uzyskania jednorodności i zmniejszenia degradacji. Dokumentacja Techniczna. Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław 1989, 24 s.
39. Cymbrykiewicz Z., Mielcarek W.: Odgromniki o warystorach z tlenku cynku. Dobór składu chemicznego masy na warystory do odgromników. Dokumentacja Techniczna. Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław 1979, 35 s.
40. Cymbrykiewicz Z., Mielcarek W.: Opracowanie technologii produkcji w skali laboratoryjnej warystorów z ZnO do odgromników. Dokumentacja Techniczna. Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław 1981
41. Cymbrykiewicz Z., Mielcarek W.: Optymalizacja technologii warystorów do odgromników WN. Dokumentacja Techniczna. Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław 1987

42. Cymbrykiewicz Z., Mielcarek W.: Procesy i reakcje zachodzące podczas spiekania warystora. *Prz. Elektrotech.* 69. [9] (1993) s. 177-79
43. Cymbrykiewicz Z., Mielcarek W.: Technologia produkcji warystorów do odgromników WN. Dokumentacja Techniczna. Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław 1986, 30 s.
44. Cymbrykiewicz Z., Mielcarek W.: Technologia produkcji warystorów do odgromników WN. Technologia w skali laboratoryjnej warystorów z ZnO z dodatkami Al, B i Ba i pokryciem izolacyjnym powierzchni bocznych. Dokumentacja Techniczna. Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław 1985
45. Date S.K., Santhosh P.N., Kharat D.K: Effect of strontium substitution in (Nb, Bi) doped TiO_2 varistors. *Mater. Lett.* 28 [1-3] (1996) p.37-41
46. Delaney R.A., Kaiser H.D.: Polycrystalline zinc oxide dielectrics. *J. Electrochem. Soc. Solid State Sci.* 114 [8] (1967) p. 833-42
47. Dereń J., Haber J., Pampuch R.: *Chemia ciała stałego*. Warszawa: PWN 1977
48. Dey D., Bradt R.C.: Grain growth of ZnO during Bi_2O_3 liquid phase sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 75 [9] (1992) p. 2559-34.
49. Dey S.K., LaCourse W.C.: Varistor like behavior in As-Sb-Se glass ceramics. *Phys. Chem. Glass* 28 [2] (1987) p. 59-62
50. Dziedzic A., Golonka L., Mielcarek W.: New configuration of LTCC passive components, 12th European & Packaging Conference IMAPS, 7-9.06.(1999), s. 3-9
51. Eda K.: Conduction mechanism of non-ohmic zinc oxide ceramics. *J. Appl. Phys.* 49 [5] (1978) p. 2964-72
52. Eda K.: Electrical properties of ZnO- Bi_2O_3 metal oxide heterojunction-A clue of a role of intergranular layers in ZnO varistors. In: Grain boundaries in semiconductors. Materials Research Society Symposia Proceedings. Ed. Pike G.E., Seager C.H., Leamy H.J. New York; Amsterdam: Elsevier 1982 p. 381-92
53. Eda K.: Zinc oxide varistors. *IEEE Electr. Insul. Mag.* 5 [6] (1989) p. 28-41
54. Eda K., Iga A., Matsuoka M.: Degradation mechanism in non-ohmic ZnO ceramics. *J. Appl. Phys.* 51 [5] (1980) p. 2678
55. Eda K., Matsuoka M.: Thermally stimulated current in non-ohmic ZnO ceramics. *Jpn. J Appl. Phys.* 16 [1] (1977) p. 195-96
56. Elfving M., Osterlund R., Olsson E.: Differences in wetting characteristics of Bi_2O_3 polymorphs in ZnO varistors materials. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [9] (2000) p.2311-14
57. Einzinger R.: Mikrokontaktmessungen an ZnO Varistoren. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 52 [7] 1975 s.244-46
58. Einzinger R.: Metal-oxide varistor action – a homojunction breakdown mechanism. *Appl. Surf. Sci.* vol. 1 (3) (1978) 329-40
59. Emtage P.R.: The physics of zinc oxide varistors. *J. Appl. Phys.* 48 [10] (1977) p. 4372-83
60. Ezhilvalavan S., Kutty T.R.: Low-voltage varistors based on zinc antimony spinel $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$. *Appl. Phys. Lett.* 68 [19] (1996) p. 2693-95
61. Ezhilvalavan S., Kutty T.R.: Effect of antimony oxide stoichiometry on the nonlinearity of zinc oxide varistor ceramics. *Mater. Chem. Phys.* 49 [3] (1997) p. 258-69
62. Fujiwara Y., Shibuya Y., Imataki M., Nitta T.: Evaluation of surge degradation of metal oxide surge arrester. *IEEE Trans. Power App. PAS* 101 [4] (1982) p. 978-85
63. Fukui T., Obuchi T., Ikuchara Y., Ohara S., Koderu K.: Synthesis of (La,Sr) MnO_3 –YSZ composite particles by spray pyrolysis. *J. Am Ceram. Soc.* 80 [1] (1997) p.261-63

64. Gattow G., Schutze D.: Uberein Wismut (III)-oxid mit Hoherem Sauerstoff-gehalt ($\square$ -Modification). *Z. F. anorg. U all. Chem.* 328 (1964) p. 44-67
65. Gracia-Belmonte G., Bisquert J., Fabregat-Santiago F.: Effect of trap density on the dielectric response of varistor ceramics. *Solid State Electron.* 43 [12] (1999) p.2123-27
66. Graciet M., Salomon R., Le Felem G., Hagenmuller P., Buchy F.: Physico-chemical properties and conduction mechanisms in ZnO based ceramic varistors. *Nouv. J. de Chem.* 4 [1] (1980) p. 29-33
67. Gubański A., Mielcarek W., Paściak G.: Pomiary prądów TSD wariystora. W: Postępy w elektrotechnologii. Materiały konferencyjne. Szklarska Poręba, 14-16 września 1994 Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław, PWroc., Polski Komitet Materiałów Elektrotechnicznych SEP. [B.m.: b.w. 1994] s. 323-26
68. Gualtieri A.F., Immovilli S., Prudenziati M.: Powder X-ray diffraction data for the new polymorphic compound $\square$ - Bi_2O_3 *Powder Diff.* 2 [20] (1997) p. 90-2
69. Gupta T.K.: Application of zinc oxide varistors. *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [7] (1990) p.1817-40
70. Gupta T.K.: Possible correlation between density and grain size during sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 55 [5] (1972) p.276-77
71. Gupta T.K., Carlson W. G.: Barrier voltage and its effect on stability of ZnO varistor. *J. Appl. Phys.* 53 [11] (1982) p.7401-9
72. Gupta T. K. Carlson W.G.: A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor. *J. Mater. Sci.* 20 [10] (1985) p.3487-500
73. Gupta T.K., Carlson W. G., Hower P.L.: Current instability phenomena in ZnO varistors under continuos ac stress. *J. Appl. Phys.* 52 [6] (1981) p. 4104-11
74. Gupta T.K., Colbe R.L.: Sintering of ZnO. I: Densification and grain growth. *J. Am. Ceram. Soc.* 51 [9] (1968) p. 521-25
75. Gupta T.K., Colbe R.L.: Sintering of ZnO. II: Density decrease and pore growth during the final stage of the process. *J.Am.Ceram. Soc.* 51 [9] (1968) p. 525-28
76. Gupta T.K., Miller A.C.: Improved stability of the ZnO varistor via donor and acceptor doping at the grain boundary. *J. Mater. Res.* 3 [4] (1988) p. 745-54
77. Gupta T.K., Straub W.D.: Effect annealing on the ac leakage components of the ZnO varistor. I. Resistive current. *J. Appl. Phys.* 68 [2] (1990) p. 845-50
78. Haile S.M., Johnson D.W., Wiseman G.H., Bowen H.K.: Aqueous precipitation of spherical zinc oxide powders for varistor applications. *J. Am. Ceram. Soc.* 72 [10] (1989) p. 2004-8
79. Halls D.C. Leach C.: Processing-induced resistive barriers in ZnO varistor material. *J. Mater. Sci.* 30 (1995) p.2733-37
80. Han J-H., Kim D-Y.: Fabrication of dense ZnO-varistors by atmosphere sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 [7] (1998) p. 765-70
81. Han J-H., Lee D-H., Kim D-Y.: Fabrication of low-voltage ZnO varistors by a two-step process. *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 [4] (1995) p. 371-75
82. Han J., Mantas P.Q., Senos A.M.R.: Grain growth in Mn-doped ZnO. *J. Eur. Ceram.* 20 [16] (2000) p. 845-50
83. Harvig H. A., Weenk J. V.: Phase relations in bismuthsesquioxide. *Z .Anorg. Allg. Chem.* 444 (1978) p. 167-77
84. Hashimoto S., Yamaguchi A.: Growth of morphology and mechanism of a hollow ZnO polycrystal. *J. Am. Ceram.Soc.* 79 [4] (1996) p. 1121-23
85. Hayashi M., Haba M, Hirano S., Okamoto H., Watanabe M.: Degradation mechanism of zinc oxide varistors under dc bias. *J. Appl. Phys.* 53 [8] (1982) p.5754-62

86. Heywang W.: Barium titanat als Sperfsichthalbleiter. *Solid State Electron.* 3 [1] (1961) p. 51-58
87. Heywang W.: Resistivity anomaly in doped barium titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 47 [10] (1964) p. 484-90
88. Hing H.H., Knowles K.M.: Characterization of $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ phases in V_2O_5 -doped ZnO varistors. *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 [6-7] (1999) p. 721-30
89. Hingorani S., Pillati V., Kumar P., Multani M.S., Shah D.O.: Microemulsion mediated synthesis of zinc-oxide nanoparticles for varistor studies. *Mater. Res. Bull.* 28 (1993) p. 1303-10
90. Hodakowskij I.L., Elkin A.E.: Eksperimentalnoje opredelenije rastworimosti cinkita w wodie i wodnyh rastworah NaOH pri temperaturach 100, 150 i 200 C. *Geohimia* 10 (1975) s. 1490-97
91. Hohenberger G., Tomandl G., Ebert R., Taube T.: Inhomogeus conductivity in varistor ceramics methods of investigation. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [9] (1991) p. 2067-72
92. Horio N., Hiramatsu M., Nawata M., Imaeda K., Torii T.: Preparation of zinc oxide/metal oxide multilayered thin films for low-voltage varistors. *Vacuum* 51 [4] (1998) p. 719-22
93. Hover P.L., Gupta T.K.: A barrier model for ZnO varistors. *J. Appl. Phys.* 50 (1979) p. 4847-83
94. Hozer L.: *Półprzewodnikowe materiały ceramiczne z aktywnymi granicami ziaren*. Warszawa: PWN 1990
95. Huda M.D. Puyane R., El Baradie M.A., Hashmi M.S.J.: Failure modeling for ZnO varistors. *J. Mater. Process.* 77 [3-5] (1998) p. 273-77
96. Hui-Quing S., Xiang-Hong G., Ze-Chun C.: Effect of annealing on phase structure and degradation of a zinc oxide varistor with Si-additive. *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 [1] (1997) p. 55-9
97. Hwang J.H., Manson T.O., Dravid V.P.: Microanalytical determination of ZnO solidus and liquidus boundaries in the $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ system. *J. Am. Ceram. Soc.* 77 [6] (1994) p. 1499-504
98. Iga A., Matsuoka M., Masuyama T.: Effect of phase transition of intergranular Bi_2O_3 layer in nonohmic ZnO ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 15 [6] (1976) p. 1161-62
99. Iga A., Matsuoka M., Masuyama T.: Effect of heat-treatment on current creep phenomena in nonohmic zinc oxide ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 15 [9] (1976) p. 1847-50
100. Inada M.: Crystal phases of nonohmic zinc oxide ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 17 [1] (1978) p. 1-10
101. Inada M.: Formation mechanism of nonohmic zinc oxide ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 [3] (1980) p. 409-19
102. Inada M.: Microstructure of nonohmic zinc oxide ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 17 [4] (1978) p. 673-77
103. Ivers-Tiffée E., Seitz K.: Characterization of varistor-type raw materials prepared by the evaporative decomposition of solutions technique. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 66 [9] (1987) p. 1384-88
104. Kenkre V.M., Endicott M.R.: A theoretical model for compaction of granular materials. *J. Am. Ceram. Soc.* 79 [12] (1996) p. 3045-54
105. Kim J., Kimura T., Yamaguchi T.: Effect of bismuth oxide content on the sintering of zinc oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* 72 [8] (1989) p. 1541-44

106. Kim M-S., Oh H-H., Kim Ch.K.: Role of the hole diffusion current on the theory of conduction in ZnO varistor. *Jpn J. Appl. Phys.* 30 [11 B] (1991) p. 1917-20
107. Kimura T., Kajiyama H., Kim J., Yamaguchi T.: Effect of inclusion size on the densification of ZnO-Zn₇Sb₂O₁₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 72 [1] (1989) p. 140-41
108. Kingery W.D., E. Niki M.D.: Sintering of oxide and carbide-metal compositions in presence of a liquid phase. *J. Am. Ceram. Soc.* 44 [1] (1961) p. 29-35
109. Kingery W.D., Vander Sande J.B., Mitamura T.: A scanning transmission electron microscopy investigation of grain-boundary segregation in a ZnO-Bi₂O₃ varistor. *J. Am. Ceram. Soc.* 62 [3-4] (1979) p. 221-22
110. Kobayashi K.I., O.Wada M. Kobayashi Y. Takada: Continuous existence of bismuth at grain boundaries of zinc oxide varistor without intergranular phase. *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [8] (1998) p. 2071-76
111. Kodaira K, Matsushita T., Saito J.: Vapor growth of ZnO needle crystals. *Chem. Lett.* (1975) p. 589-90
112. Kojdecki M. A., Mielcarek W.: Dependence of size and shapes of crystallites in zinc oxide powder on annealing temperature. *Mater. Sci. Forum* 321-324 (2000) p. 1040-45
113. Kojdecki M.A., Mielcarek W.: Struktura krystaliczna proszku tlenku cynku. XXXV Konferencja Krystalograficzna. 29-30.06.1993. Wrocław: Instytut Niskich Temperatur PAN 1993, s.107
114. Kojdecki M.A., Mielcarek W.: Crystalline microstructure of zinc oxide powder produced by spray pyrolysis. W: XVIII Conference on Applied Crystallography. *Proceeding.* Wisła 4-7.09.2000, s p 225-8
115. Kosman M.S., Gesse J.A.: Dielektryczeskaja pronikajemost okisi cinka s primiestju okisi bismuta. *Izvest. Akad. Nauk S.S.R. Ser. Fiz.* 22 [3] (1958) s. 315-18
116. Kosman M.S., Petcsold E.G.: O wozmoznosti izgotowlenija simietriczeskich varistorov iz okisi cinka c primiestju okosi bizmuta. *Uczonyje zapiski LGPT im. A.I. Gercena* 207 (1961) s. 191-96
117. Kosova.W., Kitvickij W.A., Skorinkov W.M., Ustalova O.N., Korigina T.I.: Fazovaja diagrama sistemy Bi₂O₃. *Neorg. Mater.* 12 [3] (1976) p.466-70
118. Krajczyk L., Mielcarek W., Paściak G.: Krystalizacja ZnO i rozkład ich wielkości. W: XXXVIII Konferencja Krystalograficzna. Wrocław, 27-28.06.1996
119. Krajczyk L., Mielcarek W., Paściak G.: Zinc oxide grains and crystallites originated due to thermal decomposition of zinc acetate. W: *Proceedings of the 20th Conference of ISHM. International Society for Hybrid Microelectronics Poland Chapter.* Jurata, September 15-18, 1996. Wrocław 1997, s. 185-87
120. Krasevec V., Trontelj M., Golc L.: Transmission electron microscope study of antimony-doped zinc oxide ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [4] (1991) p. 760-66
121. Kröger F.A.: The chemistry of imperfect crystals. 2nd ed. Amsterdam: North-Holland/American Elsevier 1964
122. Krsge J.S., Sakshaug E.C., Fishman H., Ellis H.F: A history of the development of metal oxide technology at GE for utility system surge arresters. In: *Advances in varistor technology.* Ed. Lionel L., Levinson L.M. 2nd International Varistor Conference (Schenectady N.Y., 1988). Vol. 3. Ceramic transactions. Westerville, Ohio Am. Ceram. Soc. 1989 p. 207-17
123. Krstanovic I.R., Radakovic A.A., Ristic M.M.: Incorporation of Bi-Ion in CdO and ZnO lattice. In: *Advances in varistor technology.* Ed. Lionel L., Levinson L.M. 2nd International Varistor Conference (Schenectady N.Y., 1988). Vol. 3. Ceramic transactions. Westerville, Ohio Am. Ceram. Soc. 1989 p. 431-34

124. Kurzydłowski K.J., Bucki J.J., Czerepko W., Łazęcki D.: The evolution of polycrystal microstructure during grain growth. *Arch. Nauki o Mater.* 14 [1-2] (1993) p. 83-97
125. Kutty T.R., Ezhilvalavan S.: Zinc oxide ceramics formulated with barium orthosilicate for operation in the 3-15 V battery range. *Mater. Lett.* 27 [6-8] (1996) p.355-61
126. Kutty T.R., Raghau N.: Characterization of chemically prepared ZnO powders in relation to the nonlinear resistors. *J. Eur. Ceram. Soc.* 11 [1993] p. 161-70
127. Kutty T.R., Philip S.: Low voltage varistors based on SrTiO₃ ceramics. *Mater. Sci. Eng. B* 33 (1995) p. 58-66
128. Kuzmina I.P., Nikitenko W.A.: *Okis cinka*. Moskwa: Nauka 1984
129. Kwiatek A.: Właściwości elektryczne i struktura tlenku cynku domieszkowanego tlenkiem bizmutu. Praca magisterska Instytut Elektrotechniki Oddz. Wrocław, Politechnika Wrocławska 1982
130. Lange F.F.: Sinterability of agglomerated powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 67 [2] (1984) p. 83-9
131. Laudise R.A., Kolb E.D.: The solubility of zincite in basic hydrothermal solvents. *J. Am. Mineral.* 45 (1963) p. 642-48
132. Lauf R.F., Bond W.D.: Fabrication of high-field zinc oxide varistors by Sol-Gel processing. *Ceram. Soc. Bull.* 63 [2] 1984 p. 278-81
133. Lee J.R., Chiang Y.M.: Bi segregation at ZnO grain boundaries in equilibrium with Bi₂O₃-ZnO liquid. *Solid State Ionics* 75 (1995) p. 79-88
134. Lee Y.S., Liao K.-S., Tseng T.-Y.: Microstructure and crystal phases of praseodymium in zinc oxide ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 71 [9] (1996) p. 79-84
135. Lee Y.S., T.-Y Tseng T.Y.: Phase identification and electrical properties in ZnO-glass varistors. *J. Am. Ceram. Soc.* 75 [6] (1992) p. 1636-40
136. Leite E.R., Varela J.A., Longo E.: A new interpretation for the degradation phenomenon of ZnO varistors. *J. Mater. Sci.* 27 [1992] p. 5325-29.
137. Levin E.M., R.S. Roth: Polymorphism of bismuth sesquioxide. I. Pure Bi₂O₃. *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect.A* 68 [2] (1964) p. 189-95
138. Levin J.O.: Theory of varistor electronic properties. *Crit. Rev Solid State* 5 [4] (1975) p. 597-608
139. Levinson L. M., Philipp H. R.: Conduction mechanisms in metal oxide varistors. *J. Solid State Chem.* 12 [3-4] (1975) p. 292
140. Levinson L. M., Philipp H. R.: The physics of metal oxide varistors. *J.Appl. Phys.* 46 [3] (1975) p. 1332- 41
141. Levinson L. M., Philipp H. R.: Zinc oxide varistors - a review. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 65 (1986) p. 639-46
142. Long W., Shen Ch-Y., Chen Y-Ch., Wei Y-F., Chen M-H., Huang K-Ch.: The microstructure of ZnO doped with antimony oxide. *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 [11A] (1991) p. 2850-56
143. Louer D., Vargas R. I., Auffredic J-P.: Morphological analysis and growth of crystallites during annealing of ZnO. *J. Am. Ceram. Soc.* 67 [2] (1984) p. 136-141
144. Luo J., Wang H., Chiang Y-M.: Origin of solid-state activated sintering in Bi₂O₃ doped ZnO. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [4] (1999) p. 916-20
145. Mahan G. D.: Theory of ZnO varistors. In: Grain boundaries in semiconductors. Materials Research Society Symposia Proceedings. Ed. Pike G.E., Seager C.H, Leamy H.J. New York; Amsterdam: Elsevier 1982 p. 133

146. Mahan G.D., Levinson L.M., Philipp H.R.: Single grain junction studies of ZnO varistors. Theory and experiments. *Appl. Phys. Lett.* 33 [9] (1978) p. 8300-307
147. Mahan G.D., Levinson L.M., Philipp H.R.: Theory of conduction in ZnO varistors. *J. Appl. Phys.* 50 [4] (1979) p. 2799-2812
148. Makarov V., Trontelj M.: Novel varistor material based on tungsten oxide. *Sci. Lett.* 13 (1994) p. 937-39
149. Makovec D., Kolar D., Trontelj M.: Sintering and microstructural development of metal oxide varistor ceramics. *Mater. Res. Bull.* 28 (1993) p. 803-11
150. Makovec D., Trontelj M.: Extended defects in ZnO ceramics containing $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ additive. *J. Am. Ceram. Soc.* 77 [5] (1994) p. 1202-208
151. Malmos G.: The crystal structure of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. *Act. Chem. Scand.* 24 (1970) p. 384-96
152. Mantas P.Q., Baptista J.L.: Barrier height formation in ZnO varistors. *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 [7] (1995) p. 605-15
153. Mantas P.Q., Baptista J.L.: High temperature characterization of electrical barriers in ZnO varistors. *J. Electroceram.* 4 [1] (2000) p. 215-24
154. Marciniak W.: *Przyrządy półprzewodnikowe i układy scalone*. Warszawa: WNT 1987
155. Matsuoka M., Masuyamai T., Iida Y.: Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali earth metal oxide. *Jpn. J. Appl. Phys.* 8 (1969) p. 1275-79
156. Matsuoka M., Masuyamai T., Iida Y.: Non-linear electrical properties of zinc oxide ceramics. *J. Jpn. Soc. Appl. Phys. Suppl.* 39 (1970) p. 94-101
157. Matsuoka M.: Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 10 [6] (1971) p. 736-46
158. Matsushita T., Kodaira K., Saito J.: Growth of ZnO needle crystals by vapor phase reaction method. *J. Cryst. Growth* 26 (1974) p. 147-8
159. Maxwell J., Chan N., Templeton A.: Transients vs electronic circuits. Part III: Multilayer varistors. *Power Conversion & Intelligent Motion* 22 [6] (1996) p. 62-70
160. Mazurek B., Mielcarek B., Paściak G., Prociów K.: Dependence of varistor breakdown voltage on the ZnO grain morphology. W: 21 International Spring Seminar on Electronics technology. ISSE'98. Conference Proceedings. Neusiedl am See, Austria, May 4-7, 1998. [B.m.]: Inst. Mater. Sci. Electr. Eng. Vienna Univ. Technol. 1998 s. 113-15
161. Mazurek B., Mielcarek B., Paściak G., Prociów K.: The influence of TI-chemical forms breakdown voltage of ZnO varistors. W: 21 International Spring Seminar on Electronics technology. ISSE'98. Conference Proceedings. Neusiedl am See, Austria, May 4-7, 1998. [B.m.]: Inst. Mater. Sci. Electr. Eng. Vienna Univ. Technol. 1998 s. 273-275.
162. Medernach J.W., Synder R.L.: Powder diffraction and structures of the bismuth oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* 61 [11-12] (1978) p. 494-97
163. Medernach J.W.: On the structure of evaporated bismuth oxide thin films. *J. Solid State Chem.* 15 (1975) p. 352-59
164. Messing G.L., S-Ch Zhang, G.V. Jayanthi: Ceramic powder synthesis spray pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.* 76 [11] 1993 p. 7-26
165. Metz R., Delau H., Vignallou J.R., Achard N., Ekhatib M.: Electrical properties of varistors in relation of their true bismuth composition after sintering: *Mater. Chem. Phys.* 63 [2] (2000) p. 157-62
166. Mielcarek W.: *Analiza surowców i półproduktów dla półprzewodnikowych materiałów ceramicznych (warystorów) do ochronników przepięciowych*. Dokumentacja Techniczna. Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław 1991

167. Mielcarek W.: Choice of the zinc oxide for varistor applications. W: Proceedings of the 16-th Conference of ISHM. International Society for Hybrid Microelectronics Poland Chapter. Cracow, September 28-29, 1992. Wrocław 1993 s. 21-24
168. Mielcarek W.: Określenie warunków technicznych odbioru dla surowców do produkcji warystorów (ZnO , Cr_2O_3 , Sb_2O_3). Dokumentacja Techniczna. Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław 1990
169. Mielcarek W.: Określenie wpływu dodatków boru do masy warystorowej. Dokumentacja Techniczna. Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław 1992
170. Mielcarek W.: Phase relations in the system ZnO with additions of Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO_2 . XI-th Conf. On Appl. Cryst. Silesian Univ. Katowice 1984 s. 550-53
171. Mielcarek W., Adamowska M. Opracowanie metody badań stabilności półprzewodnikowych ceramicznych elementów nieliniowych oraz mas o zwiększonej odporności na degradację własności elektrycznych. Dokumentacja Techniczna. Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław 1992
172. Mielcarek W., Murach G.: Określenie optymalnych warunków spiekania warystora. Dokumentacja Techniczna. Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław 1991
173. Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociów K., Gubański A.: Cobalt addition influence on varistors electrical varistor. Prz. Elektrotech. z. spec. (2001) s. 179-82
174. Mielcarek W., Paściak G.: The effect of postsintering heat treatment on zinc oxide varistors. W: 16-th International Spring Seminar on Electronic Technology (ISSE'93). Szklarska Poręba, April 25-28, 1993. Wrocław: 1993 s. 105-108
175. Mielcarek W., Paściak G., Rutkowska M.: Powtarzalność i stabilność I-U charakterystyk warystorów. W: Postępy w elektrotechnologii. Materiały konferencyjne. Szklarska Poręba, 14-16 września 1994. Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław, PWroc., Polski Komitet Materiałów Elektrotechnicznych SEP. [B.m.: b.w. 1994 s. 317-21
176. Mielcarek W., Paściak G.: Stability investigation of varistor. Proceedings of the 17-th Conference of ISHM. International Society for Hybrid Microelectronics Poland Chapter. Rzeszów-Solina, September 15-18, 1993. Wrocław 1994
177. Mielcarek W., Paściak G., Prociów K.: Opracowanie technologii niskonapięciowych warystorów tlenkowych. Dokumentacja Techniczna. Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław 1997
178. Mielcarek W., Prociów K.: $\text{BaBiO}_{2.77}$ role in promoting varistor property in zinc oxide ceramics. J. Eur. Ceram. Soc. 5 (2001) p. 711-17
179. Mielcarek W., Raczyński J., Kisała A.: Badania własności fizycznych i strukturalnych próbek warystorów tlenkowych. Dokumentacja Techniczna. Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław 1983
180. Mielcarek W., Zboromirska-Wnukiewicz B.: Opracowanie nowoczesnych ochronników przeciwprzepięciowych M.O.V. do aparatów niskiego napięcia. Dokumentacja Techniczna Instytut Elektrotechniki Oddział Wrocław 1993
181. Miyayama M., Terada H., Yanagida H.: Stabilisation of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ by Sb_2O_3 doping. J. Am. Ceram. Soc. 64 [1] (1981) C-19
182. Milosevic O., Uskokovic D., Karanovic I., Tomasevic-Canovic M.: Synthesis of ZnO varistor precursor powder by means of the reaction spray process. J. Mater. Sci. 28 [19] (1993) p. 5211
183. Moriga T., Nakabayaschi I.: Local structures around Co and Mn ions in ZnO -based varistors. J. Synchrotron. Radiat [6] (1999) p. 546-8
184. Morris G.: Electrical properties of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 56 [7] (1973) p. 360-64

185. Morris G.: Physical properties of electrical barriers in varistors. *J. Vac. Sci. Technol.* 13 [4] (1976) p. 926-31
186. Mrowiec S. Defekty struktury i dyfuzja atomów w kryształach jonowych. Warszawa: PWN 1974
187. Mukae K, Tsuda K.: C-t characteristics of Pr doped ZnO varistors. *J. Jpn Ceram. Soc.* 100 [8] (1992) p. 1048-52
188. Mukae K., Tsuda K.: Non-ohmic properties of ZnO-rare earth metal oxide- Co_3O_4 ceramics. *Jpn J. Appl. Phys.* 16 [8] (1977) p. 1361-68
189. Mukae K, Tsuda K., Shiga S.: Zinc oxide-praseodymium oxide for surge arresters. *IEEE T. Power Deliver* 3 [2] (1988) p. 591-97
190. Murakami K., Yagi I., Kaneko S.: Oriented growth of tin oxide thin films on glass substrates by spray pyrolysis of organic compounds. *J. Am. Ceram. Soc.* 79 [10] (1996) p. 2557-62
191. Mürbe Ju., Mürbe Jo, Puhlfürss P. Reaktive Zinkoxide für den Einsatz in Niederspannungsvaristoren. *Hermisdorfer Tech. Mitteil.* 70 (1990) p. 2522-6
192. Nakamura Y., Harada T., Kuribara H., Kishimoto A., Motohira N., Yanagida H.: Nonlinear current-voltage characteristics with negative resistance observed at ZnO-ZnO single contacts. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [11] (1999) p. 3069-74
193. Nawata M., Kawamura H., Ieda M.: Effect of DC pre-stress on electric properties of zinc oxide ceramics. In: *Sixth International Symposium on High Voltage Engineering*. New Orleans. Aug. 28-Sept. 1, 1989. New Orleans: Mississippi State Univ. 1989, 26.06 p. 1-3
194. Nawata M., Kawamura H., Ieda M., Kanematsu A.: Studies on degradation mechanism of zinc oxide ceramics varistor by thermally stimulated current. In: *Advances in varistor technology*. Ed. Lionel L., Levinson L.M. 2nd International Varistor Conference (Schenectady N.Y., 1988). Vol. 3. Ceramic transactions. Westerville, Ohio Am. Ceram. Soc. 1989 p. 186-193
195. Nicholson G.C.: Grain growth in magnesium oxide containing liquid phase. *J. Am. Ceram. Soc.* 48 [10] (1965) p. 525-28
196. Olsson E. Interfacial microstructure In ZnO varistor materials. Doctorial thesis. Chalmers Tekniska Högskola. Goteborg 1988
197. Olsson E., Dunlop G.L.: The effect of Bi_2O_3 content on the microstructure and electrical properties of ZnO varistor materials. Department of Physics. Chalmers University of Technology. Goteborg S-412 96
198. Olsson E., Dunlop G.L.: Characterisation of individual interfacial barriers in a ZnO varistor material. Department of Physics Chalmers University of Technology. Goteborg. S-412 96
199. Olsson E., Falk L.K., Dunlop G.L., Osterlund R: The microstructure of a ZnO varistor material. *J. Mater. Sci.* 20 (1985) p. 4091-98
200. Osmokrovic P., Kartalovic N., Krivokapic I., Stojanovic M., Loncar B.: Radioactive resistance of elements for over-voltage protection of low-voltage systems. *Nucl. Instrum. Meth. B* 140 (1-2) (1998) p.143-51
201. Pampuch R., Haberko K., Kordek M.: Nauka o procesach ceramicznych. Warszawa: PWN 1991 s. 328-48.
202. Paściak G.: Warystory tlenkowe. Rozprawa doktorska. Wrocław: Politechnika Wrocławska. Wydział Elektroniki 1997 (praca niepublikowana).
203. Peigney A., Andrianjatovo H., Legros R., Rousset A.: Influence of chemical composition on sintering of bismuth-titanium-doped zinc oxide. *J. Mater Sci.* 27 (1992) p. 2397-2405

204. Peigney A., Carles V. Rousset A.: Phase -transformation and microstructure evolution during the sintering of bismuth-manganese chemically doped zinc oxide powders. *Mater. Res. Bull.* 31 [5] (1996) p. 503-12
205. Peigney A., Rousset A.: Phase transformations and melting effects during the sintering of bismuth-doped zinc oxide powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 79 [8] (1996) p. 2113-26
206. Philipp H.R., Levinson L.M.: Degradation phenomena in zinc oxide varistors –a review. In: *Advances in electronic ceramics. Vol. 7. Additives and interfaces in electronic ceramics.* Ed.: Yan M.F., Hener A.H. Columbus, Ohio: Am. Ceram. Soc. 1984 p. 1-21
207. Philipp H.R., Lewinson L.M.: High-temperature behavior of ZnO-based ceramic varistors. *J. Appl. Phys.* 50 [1] (1979) p. 383
208. Phillip H.R., Levinson L.M.: Optical method for determining the grain resistivity in ZnO-based ceramic varistors. *J. Appl. Phys.* 47 [3] (1976) p. 1112-16
209. Philipp H.R., Levinson L.M.: Tunneling of photoexcited carriers in metal oxide varistors. *J. Appl. Phys.* 46 [7] (1975) p. 3206-7
210. Pike G.E.: Semiconductor grain boundary admittance theory. *Phys. Rev.B* 30 (1984) p. 795-802
211. Pinaro S.A., Bueno P.R., Longo E., Varela J.A.: Microstructure and electric properties of a SnO₂ varistor. *Ceram. Intern.* 25 [1] (1999) p. 1-6
212. Prisching. D., Pecina A.H.: Temperature behavior of ZnO varistors before and after post sintering heat treatment. *Mater. Lett.* 43 [5-6] (2000) p. 295-302
213. Pyane R.: Applications and product development in varistor technology. *J. Mater. Process. Tech.* 55 [3-4] (1995) p. 286-77
214. Raghu N., Kutty T.R.: Relationship between nonlinear resistivity and the varistor forming mechanism in ZnO ceramics. *Appl. Phys.Lett.* 60 [1] (1992) p. 100-2
215. Raghu N., Kutty T.R.: Varistors based on mixed-phase ceramics containing ZnO and negative temperature coefficient spinels. *Appl. Phys. Lett.* 58 [10] (1991) p. 1050-52
216. Raghu N., Kutty T.R.: ZnO-based voltage-limiting resistors with MCoO_{3-x} (M=Ba, Sr) as the only forming additive. *Mater. Sci. Eng. B* 13 (1992) p. 181-197
217. Raghu N., Ravi V.: Kutty T.R.: ZnO varistors with BaCoO_{3-x} (0.12>x>0) as the only formulation phase. *Mater. Res. Bull.* 26 (1991) p. 261-68
218. Ramanachalam M.S., Rohatgi A., Schaffer J.P., Gupta T.K.: Characterization of ZnO varistor degradation using lifetime positron - nihilation spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 69 [12] (1991) p. 8380-86
219. Rohatgi A, Pang S.K, Gupta T.K, Straube W.D: The deep level transient spectroscopy studies of a ZnO varistor as a function of annealing. *J.Appl. Phys.* 63 [11] (1988) p. 5375-79
220. Russel J.D., Leach C.: Depth resolved conductive mode imaging of varistor grain boundaries. *Acta Mater.* 46 [17] (1998) p. 6227-35
221. Safronov G.M., Batog V.N., Stepanczyuk T.V., Fedorov P.M.: Equilibrium diagram of the bismuth oxide-zinc oxide system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 16 [3] (1971) p. 460-1
222. Santhanam A. T., Gupta T.K., Carlson W.G.: Microstructural evaluation of multicomponent ZnO ceramics. *J. Appl. Phys.* 50 [2] (1979) p. 852-59
223. Santhosh P.N., Kharat D.K.: Effect of strontium substitution in (Nb, Bi) doped TiO₂ varistors. *Mater. Lett.* 28 [1-3] (1996) p. 37-41
224. Sato S.: Effect of sintering atmosphere on zinc oxide varistor. *Metal Powder Reports* 53 (1998) p. 36

225. Sato K., Takada Y.: A mechanism of degradation in leakage currents through ZnO varistors J. Appl. Phys. 53 [12] (1982) p. 8819-26
226. Sato K., Takada Y., Maekawa H., Ototake M., Tominaga S.: Electrical conduction of ZnO varistors under continuous DC stress. Jpn. J. Appl. Phys. 19 [5] (1980) p. 909- 17
227. Schumb W.C., Rittner E.S.: Polymorphism of bismuth trioxide. J. Am. Chem.Soc. 65 [6] (1943) p. 1055-60
228. Selim F.A., Gupta T.K., Hower P.L., Carlson W.G.: Low voltage ZnO varistor: device process and defect model. J. Appl. Phys. 51[1] (1980) p. 765-68
229. Senda T., Bradt R.C.: Grain growth of zinc oxide during the sintering of zinc oxide-antimony oxide ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 74 [6] (1991) p. 1296-302
230. Senda T., Bradt R.C.: Grain growth in sintered ZnO and ZnO- Bi₂O₃ ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 73 [1] (1990) 106-14
231. Shah D.O., Singhal M., Cchabra V., Kang P.: Synthesis of ZnO nanoparticles for varistor application using Zn-substituted aerosol OT microemulsion. Mater. Res. Bull. 32 [2] (1997) p.239-47
232. Shao H-Q., Gao X-H., Cao Z-Ch.: Effect of annealing on phase structure and degradation of a zinc oxide varistor with Si-additive. J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) s. 55-9
233. Shen Ch-Y. L. Wu L.: Effect of addition on conduction properties of ZnO varistors. Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) p. 2043-46
234. Shiau F.S., Fang T-T, Leu T-H: Effect of particle-size distribution on the microstructural evolution in the intermediate stage sintering. J. Am. Ceram. Soc. 80 [12] (1997) p. 286-90
235. Shin S-D., Sone C-S., Han J-H., Kim D-Y.: Effect of sintering atmosphere on the densification and abnormal grain growth of ZnO. J. Am. Ceram. Soc. 79 [2] (1996) p. 565-67
236. Shohata N., Yoshida J.: Effect of glass on nonohmic properties of ZnO ceramic varistors. Jpn. J. Appl. Phys. 16 [2] (1977) p. 2299-300
237. Siegel R.: Gas phase synthesis and mechanical properties of nanomaterials. Analysis 24 [6] (1996) p. 10-12
238. Siemiruk I.S., Telnyh T.F., Kolczin W.W., Wostrecowa A.W., Toropowa G.S.: Wlijanie poristosti na kinetiku spekanija okisa cinka. Neorg. Mater. 26 [7] (1990) s. 10-13
239. Sillen L.G.: Crystal structure of monoclinic α Bi₂O₃. Z. Krist. 103 (1941) p. 274 - 90
240. Sillen L.G.: X-Ray studies on bismuth trioxide. Ark. Kemi. Miner. Geol. 12A [18] (1937) p. 1-15
241. Sirdhar N., Yang W., Srolovitz D.: Microstructural mechanics model of anisotropic-thermal-expansion-induced microcracking. J. Am. Ceram. Soc. 77 [5] (1994) p.1123-38
242. Sławuta K., Jeziorski J.: Symulacja rozrostu ziarn polikryształu metodą Monte-Carlo. Inż. Mater. [6] (1996) s.180-85
243. Sonder E., Quinby T.C., Kinser D.L.: ZnO varistors made from powders produced using a urea process. J. Am. Ceram. Soc. Bull. 64 [4] (1985) p. 665-68
244. Sossina M.H., Johnson D.W. Jr., Wiseman G.H., Bowen H.K.: Aqueous precipitation of spherical zinc oxide powders for varistor application J. Am. Ceram. Soc. 72 (10) (1989) p.2004-8
245. Sousa V.C., Segadaes A.M., Moreli M.R., Kiminami R.H.G.A.: Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. Intern. J. Inorg. Mater. 1 [3-4] (1999) p.235-41
246. Stucki F., Greuter F.: Key role of oxygen at zinc-oxide varistor grain-boundaries. Appl. Phys. Lett. 57 [5] (1990) p.446-8

247. Sukkar M.H., Tuller H.L.: Defect equilibria in ZnO varistor materials. In: Advances in electronic ceramics. Vol. 7. Additives and interfaces in electronic ceramics. Ed.: Yan M.F., Hener A.H. Columbus, Ohio: Am. Ceram. Soc. 1984 p. 71-90
248. Sutorik A.C., Neo S.S., Treadwell D. R., Laine R. M.: Synthesis of ultrafine β "-alumina powders via flame spray pyrolysis of polymeric precursors. J. Am. Ceram. Soc. 81 [6] (1998) p. 1477-86
249. Suzuki H., Bradt R.: Grain growth of ZnO in ZnO-Bi₂O₃ ceramics with TiO₂ additions. J. Am. Ceram. Soc. 78 [5] (1995) p. 1354-60
250. Suyama Y., Tomokiyo Y., Manabe T., Tanaka E. Shape and structure of zinc oxide particles prepared by vapor-phase oxidation of zinc vapor. J. Am. Ceram. Soc. 71 [5] (1988) p. 391-95
251. Świt A., Półtorak J.: Przyrządy półprzewodnikowe. Warszawa: WNT 1979
252. Takata M., Tsubone D., Yanagida H.: Dependence of electrical conductivity of ZnO on degree of sintering. J. Am. Ceram. Soc. 59 [1-2] (1976) p. 4-8
253. Takahashi K., Miyoshi T., Meada K., Yamazaki J.: Degradation of zinc oxide varistors. In: Grain boundaries in semiconductors. Materials Research Society Symposia Proceedings. Ed. Pike G.E., Seager C.H., Leamy H.J. New York; Amsterdam: Elsevier 1982 p. 399-404
254. Takahashi K., Umemoto K: Synthesis of ZnO-Bi₂O₃ precursor powder by a coprecipitation method. Ceram. Powder Sc. IV p. 533-38
255. Takehana M., Nishimo T., Suguwara K., Suguwara T.: Preparation of zinc oxide varistor by a wet chemical method. Mater. Sc. and Eng. B. 41 [1] (1996) p.186-9
256. Takemura T., Kobayashi M., Takada Y., K. Sato K.: Effects of bismuth sesquioxide on the characteristics of ZnO varistors. J. Am. Ceram. Soc. 69 [5] (1986) p. 430-36
257. Takemura T., Kobayashi M., Takada Y., K. Sato K.: High-temperature X-ray diffraction measurements of ZnO varistor ceramics. Jpn. J. Appl. Phys. 25 [2] (1986) p. 295-6
258. Tanaka S., Takahashi K.: Direct measurements of voltage -current characteristic of single grain boundary of ZnO varistors. J. Eur. Ceram. Soc. 19 [6-7] (1999) p. 727-30
259. Tao M., Bui A., Dorlanne O., Loubiere A.: Different "single grain junction" within a ZnO varistor. J. Appl. Phys. 61 (4) 1987) p. 1562-67
260. Tiffée E.I., Seitz K.: Characterization of varistor-type raw materials prepared by the evaporative decomposition of solutions technique. Am. Ceram. Soc. Bull. 66 [9] (1987) p. 1384-88
261. Thomas D.G.: Interstitial zinc and zinc oxide. Phys Chem. Solid 3 (1957) s. 229-37
262. Tomlis G.W., Routbort J.L.: Oxygen diffusion in single-crystal zinc oxide. J. Am. Ceram. Soc. 81 [4] (1998) p. 869-
263. Tsai J.K., Wu T.B.: Microstructure and nonohmic properties of ZnO -V₂O₅ ceramics. Jpn. J. Appl. Phys. 34 [1995] p. 6452-57
264. Tsuchida T., Kitajima S.: Preparation of monodispersed, uniform particles of ZnO and Al₂O₃ and application for ZnAl₂O₄ formation. J. Mater. Sci. 27 (1992) p. 2713-18
265. Tuszevska B., Korycki P.: Opracowanie analizy literatury i stanu normalizacji w zakresie odgromników beziskiernikowych, opracowanie wstępnych wymagań technicznych dla warystorów i odgromników niskiego napięcia oraz wyniki badań warystorów. Dokumentacja Techniczna Nr 8/NWN/81. Warszawa 1981, 48 s.
266. Tuszevska B.: Zbadanie możliwości oceny stopnia degradacji warystorów z tlenków metali na podstawie prądów termicznie stymulowanych. Opracowanie metody i wykonanie projektu stanowiska badawczego. Sprawozdania Instytutu Elektrotechniki Nr. 42/1/NWN/89. Warszawa 1989, 32 s.

267. Tuszeńska B., Korycki P.: Badania degradacji próbek warystorów z tlenków metali o kontrolowanej technologii wytwarzania z wykorzystaniem metody TSC. Sprawozdania Instytutu Elektrotechniki Nr. 27/NWN/1990
268. Van Eracynest F., Van Vorst W., Delecryser W.: Interpretation of the yellow colour of heat treated ZnO powder. *Phys. State Solid* 8 (1965) p. 841-46
269. Varama H.K., Ananthakumar S., Warriar K.G.K., Damodaran A. P.: Synthesis of zinc oxide varistors through microwave-derived precursor. *Ceram. Intern.* 22 [1] (1996) p. 53-9
270. Visvanath R.N., Ramasamy S., Ramamoorthy R., Jayavel P., Nayarajan L.: Preparation and characterisation of nanocrystalline ZnO based materials for varistor applications. *Nanostruct. Mater.* 6 [5-8] (1995) p. 993-97
271. Vojta A., Qingzhe W., Clarke D.R.: Influence of microstructural disorder on the current transport behavior of varistor ceramics. *Comput. Mater. Sci.* 6 [1] (1996) p. 51
272. Wang H., Chiang Y-M.: Thermodynamic stability of intergranular amorphous films in bismuth-doped zinc oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [1] (1998) p. 89-96
273. Wong E.M., Bonevich J. E., Searson P. C.: Growth kinetics of nanocrystalline ZnO particles from colloidal suspensions. *J. Phys. Chem. B* 102 [40] 1998 p. 7770-75
274. Wong J.: Microstructure and phase transformation in a highly non-ohmic metal oxide varistor ceramic. *J. Appl. Phys.* 46 [4] (1975) p. 1653-9
275. Wong J.: Sintering and varistor characteristics of ZnO-Bi₂O₃. *J. Appl. Phys.* 51 [8] (1980) p. 4453-59
276. Wong J., Rao P., Koch E.F.: Nature of an intergranular thin-film phase in a highly non-ohmic metal oxide varistor. *J. Appl. Phys.* 46 [4] (1975) p. 1827-30
277. Wróblewski Z., Jaworski M.: Symulacyjne modele trwałości warystorów tlenkowych. *Prz. Elektrotech.* [6] (1998) s. 145-49
278. Wu L., Shen C-Y., Chen Y-C., Wei Y-F., Chen M-H., Huang K-H.: The microstructure of ZnO varistor doped with antimony oxide. *Jpn J. Appl. Phys.* 30 [11A] (1991) p. 2850-56.
279. Wu J-M., Shyu J-J.: Electrical properties and degradation improvement of ZnO varistors doped with PbO-B₂O₃ based glasses. *J. Mater. Sci.* 24 (1989) p. 1881-88
280. Xue Ya.K., Tiandiao W., Yin H., Ming De T., Ming Jing T.: Sol-gel process doped ZnO nano-powder and their grain growth. *Mater. Res. Bull.* 32 [9] (1997) p. 1165-71
281. Xue Y.K., Yin H., Ming De T. Ming Jing T.: Analysis of ZnO varistors prepared from nano-sized ZnO precursors. *Mater. Res. Bull.* 33 [11] (1998) p. 1703-15
282. Yang S.Ch., German R.M.: Grain growth kinetics in liquid-phase-sintered zinc oxide-barium oxide ceramics. *J. Am. Ceram Soc.* 74[12] (1991) p. 3085-90
283. Yang S.-L., Wu J.-M.: Novel niobium-doped titania varistor with added barium and bismuth. *J. Am. Ceram. Soc.* 76 [1] (1993) p.145-52
284. Yang S-L., Wu J-M.: Varied atmosphere compensation-exploring the roles of barium and bismuth in (Ba,Bi,Nb)-doped TiO₂. *J. Am. Ceram Soc.* 78 [8] (1995) p. 2203-8
285. Zav'jalova A. A., Imanov R. M.: Structure of Bi₂O_{2.5} thin films. *Kristallografija* 16 [3] (1971) p. 437-39
286. Zav'jalova A. A., Imanov R.M., Pinsker Z.: An electron diffraction study of the thin films in the Bi-O system. *Kristallografija* 9 [6] (1964) p. 724-28

Rękopis dostarczono, dnia 26.06.2002 r.

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. Stanisław Nowak, prof. dr hab. inż. Leszek Golonka.

THE ESSENCE OF KNOWING-HOW IN VARISTOR TECHNOLOGY

Witold MIELCAREK

SUMMARY *The research was aimed at clarifying the essence of metal oxide varistors (MOV) technology. The necessity of undertaking this challenge was dictated by the troubles with processing of commercial varistors with satisfying properties. The other prompt to this research was given by deterioration of varistor properties during varistor operation. Efforts fructified in development of varistors maintaining excellent electrical properties at reduced rate of dopants. Varistor samples, laboratory made for the necessity of this work were based on typically used in commercial varistors, technically pure raw materials.*

Varistors being resistors with variable (depending on applied voltage) resistivity are widely used for protection of electrical devices against voltage surges. The electrical properties of varistors are controlled by charge and defect profile of ZnO grain boundaries. As it was anticipated from literature data and confirmed experimentally by author, the main varistor faults are effected by non-homogeneity of ZnO grains and Bi₂O₃ intergranular layers. Non-homogeneity of the sizes of ZnO grains and the width of Bi₂O₃ leads, during passing of the current, to the local overheatings and deterioration of varistor electrical properties. Morphology of varistors was examined by scanning, optical and electron transmittance microscopy. The process of ZnO grain growth during sintering was watched and compared in varistor samples made of ZnO powders sensitized by different methods. X-ray powder diffractometer was used for measurements of crystal phases and crystallite sizes.

The carried out examination revealed that at the beginning ZnO crystallizes in the form of needles and at 600-700 °C it transforms into desirable oval shape. ZnO synthesized by spray-pyrolysis method shapes in oval at lower temperatures. The comparison of two different commercially available ZnO powders: so called "active" one with large specific area BET and the one synthesized by combustion of Zn vapors led author to conclusion that ZnO suitable for varistor application is to be characterized by equal in size micronous ZnO grains without pores and agglomerates.

The other meaningful component of varistor is Bi₂O₃. The presence of monomolecular layer of Bi₂O₃, separating ZnO grains, is essential for development of varistors property in ZnO ceramics. Bi₂O₃ has several crystal forms and α , β , γ and δ are deducible in varistors. Bi₂O₃ crystal phases differ in structure and properties. During stabilizing heating of varistors the β - Bi₂O₃ transforms to γ - Bi₂O₃. This transformation benefits the varistor with the lower oxygen ion conductivity retarding the migration of oxygen ions from ZnO grain boundaries. The lower oxygen conductivity of γ phase

was confirmed experimentally by author in both ZnO-Bi₂O₃ systems and in varistor samples. But even twice as much diminishment of Bi₂O₃ oxygen conductivity does not account for retarding varistor suitability for degradation as much as it takes place. It was anticipated by author that because β to γ transformation is accompanied with stresses, during additional heating strain relaxation must and occurs (lower nonlinearity coefficient α is the prove). The process of relaxation is opposite to degradation.

Author's studies on varistor degradation led him to the conclusion that the best hindering of degradation is achievable by heating of varistors under higher pressure in oxygen atmosphere. The other approach how to hinder varistor degradation worked out by author consisted in adding varistor ceramics with glass frit.

Author's experimentally confirmed discovery that cobalt dopant, remarkably enhancing α coefficients is also the essential factor in hindering varistor degradation. Author's study on role of Mn dopant ended in conclusion that Mn advances the pirochlore reaction with ZnO, delivering the additional amount of Bi₂O₃ liquid at lower sintering temperature. The role of Sb in ZnO varistor ceramics is rather complicated. It acts mainly as ZnO grain retardant and as a precursor of pirochlore phase, it is a promoter of varistor property in ZnO ceramics. Assuming similarity between Sb and Ti behavior, a new technology of varistors doped with titan-bismuth oxide was developed by author. Varistors processed according to this technology are characterized by lower (due to larger ZnO grains) characteristic voltage in comparison with the ones doped with Sb.

Anyway, the fundamental improvement of homogeneity of varistor structure and electrical properties at the same time was achieved with development by author the technology of varistors doped with BaBiO_{2.77} and TiO₂. The Bi₂O₃ phase in varistors made with this technology has much better uniformity of dispersion, for the Bi₂O₃ phase in this system is formed due to reaction of pirochlore phase with TiO₂ instead of ZnO, as it takes place in standard varistor technology. Varistors made with this technology acquire the excellent electrical properties at reduced rate of dopants, due to better wettability of ZnO grain boundaries in this system.

Dr inż. Witold Mielcarek (ur. 1947) uzyskał dyplom magistra inżyniera w specjalności Materiałoznawstwo Elektroniczne na wydziale Łączności Politechniki wrocławskiej w 1970 r. Doktoryzował się w Instytucie Elektrotechniki w 1978 r. Od początku kariery zawodowej pracuje w Pracowni Badań Strukturalnych, której od 1990 r. jest kierownikiem. Prowadzi badania materiałów elektrotechnicznych z wykorzystaniem metod analizy rentgenowskiej, mikroanalizy rentgenowskiej, mikroskopii elektronowej i optycznej w ramach prac realizowanych w Instytucie i dla zleceniodawców zewnętrznych. W latach 80-tych brał udział we wdrażaniu technologii wytwarzania warystorów w zakładach ZWAR-Przasnysz. Współpraca ta, z różnym natężeniem, była kontynuowana do czasów obecnych. Aktualnie prace te są prowadzone w ramach grantu KBN. W pracowni prowadzono również prace, nad miniaturyzacją czujnika tlenków azotu z wykorzystaniem technologii warstw grubych (grant KBN). Zajmuje się również w ramach Akredytowanego Laboratorium Badawczego badaniami palności materiałów stosowanych w elektrotechnice.



Jest członkiem: SEP, IMAPS-Poland (Stowarzyszenie Technik Mikroelektronicznych), ISHM (Technika Hybrydowa), PTTS (Polskie Towarzystwo Techniki Sensorowej), a dla relaksu PTTK.

Dr inż. Witold Mielcarek opublikował około stu publikacji w czasopismach zagranicznych i krajowych i materiałach konferencyjnych, jest autorem wielu patentów. Specjalizuje się w rentgenowskich badaniach: krystalitów, polimorfizmu i reakcji zachodzących w ciele stałym.