

Modellierung des elektrischen Verhaltens von Varistoren

Dissertation

am Institut für Struktur- und Funktionskeramik
Montanuniversität Leoben

von

Michael Hofstätter



zur Erlangung des akademischen Grades des Doktors der
montanistischen Wissenschaften.

Leoben, 31. Oktober 2013

Für David und Ella

Danksagung

Besonders danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Peter Supancic, der mich immer förderte und forderte, für neue Problemstellungen aktivierte und auch zur späten Stunde Zeit für mich fand.

Ebenso gilt mein großer Dank Prof. Dr. Robert Danzer, der mir die Möglichkeit gab die vorliegende Arbeit zu verfassen und zu meiner fachlichen und charakterlichen Weiterentwicklung beigetragen hat.

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Instituts für Struktur- und Funktionskeramik für die freundschaftliche Atmosphäre, die Hilfsbereitschaft und den fachlichen Rat.

Bei Christian Teichert und Andreas Nevosad bedanke ich mich für die Zusammenarbeit und Unterstützung in diesem Projekt.

Den Mitarbeitern der Firma EPCOS OHG Deutschlandsberg danke ich für die Bereitstellung der Proben, für die fruchtbringenden Diskussionen und für Beteiligung am Projekt, allen voran Dr. Christoph Auer, Dr. Monika Piber und Dr. Manfred Schweinzger.

Die österreichische Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) sei für Förderung des Bridge-Projekts 824890 (Zusammenhang zwischen dem Mikrogefüge und den makroskopischen, elektrischen Eigenschaften von Zinkoxid-Varistoren) in dankenswerter Weise erwähnt.

Mein herzlicher Dank gilt meinen Eltern für die Möglichkeiten, die sie mir gaben.

Zum Schluss möchte ich den wichtigsten Menschen in meinem Leben danken: meinen Kindern, David und Ella, die mit ihrer Neugier und Lust die Welt zu entdecken ein Vorbild eines jeden Wissenschaftlers sind und meiner Frau Bettina für ihre moralische Unterstützung, für ihr Verständnis in schwierigen Zeiten und für ihre bedingungslose Liebe.

Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese vorliegende Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, am 31. Oktober 2013

Michael Hofstätter

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen und Materialeigenschaften	5
2.1. Allgemeine Eigenschaften ZnO	5
2.1.1. Kristallstruktur	5
2.1.2. Mechanische Eigenschaften	6
2.1.3. Thermodynamische Eigenschaften	8
2.1.4. Elektrische Eigenschaften	9
2.2. Herstellung von Varistoren	10
2.3. Charakterisierung der Kennlinie	12
2.4. Theorie des Varistoreffekts an einer Korngrenze	13
3. Modellierung der Varistorkeramik	23
3.1. Stand der Technik in der gefügebasierten Modellierung	25
3.2. Das Gefüge	26
3.2.1. Erzeugung der Basisverteilung von Ellipsoiden	27
3.2.2. Anordnung der Ellipsoide	28
3.2.3. Übertragung auf ein diskretes Gitter	31
3.2.4. MC-Kornwachstum	32
3.2.5. Beispiele für simulierte Gefüge	33
3.3. Kennlinie der einzelnen Korngrenze	35
3.4. Das Gleichungssystem	38
3.5. Der Solver	39
3.6. Benchmarks	42
3.6.1. Vergleich mit anderen Solvern	43
3.6.2. Skalierung	44

4. Grundlegende Studien	47
4.1. Einfluss der Schaltspannungen der Einzelkorn Grenzen	53
4.2. Einfluss des α -Werts der Korn Grenzen	57
4.3. Einfluss des Korn Grenzen Widerstands	62
4.4. Einfluss des Gefüges	64
4.5. Zusammenfassung	68
5. Experimentelle Untersuchungen	71
5.1. Proben	71
5.2. Kennlinienmessung	74
5.3. Thermografie	75
5.3.1. Versuchsaufbau und Lock-In Thermografie	77
5.4. Elektrolumineszenz	82
5.5. Kennlinienmessung einzelner Korn Grenzen	84
5.5.1. Ergebnisse	86
5.6. Druckabhängige Kennlinienmessung	88
5.6.1. Versuchsaufbau	89
5.6.2. Ergebnisse	90
5.7. Interpretation der Ergebnisse	90
5.8. Druckabhängige Kennlinien von MLV	94
5.9. Zusammenfassung	96
6. Piezoelektrische Simulationen	97
6.1. Modellierung des piezoelektrischen Einflusses auf die Kennlinie einer Korn Grenze	97
6.1.1. Monopolnäherung	98
6.1.2. Dipolnäherung	100
6.2. Berechnung der mechanischen Spannungen	103
6.3. Ergebnisse des Monopolmodells	107
6.3.1. Gleichverteilte Orientierung der Körner	107
6.3.2. Texturiertes Gefüge	110
6.4. Ergebnisse des Dipolmodells	112
6.4.1. Gleichverteilte Orientierung der Körner	112

6.4.2. Texturiertes Gefüge	114
6.5. Vergleich der Modelle mit den Experimenten	117
6.5.1. Simulationen von MLVs	118
6.6. Zusammenfassung	121
7. Zusammenfassung	123
A. Pseudo-Code einer grundlegenden Netzwerksimulation	137

1. Einleitung

Varistor ist ein Kunstwort und setzt sich aus den englischen Wörtern *VARiable* und *resISTOR* zusammen. Treffender ist die alternative Bezeichnung VDR, die für *voltage dependent resistor* steht. Der Name beschreibt auch schon die wichtigste Eigenschaft von Varistoren, nämlich die spannungsabhängige Strom-Spannungs-Kennlinie. Diese Spannungsabhängigkeit ist stark nichtlinear und ausgehend von einem sehr hohen Widerstand kann die Stromstärke innerhalb weniger Volt Spannungserhöhung drastisch um mehrere Größenordnungen ansteigen.

Elektrische und elektronische Systeme sind aus der heutigen Gesellschaft nicht mehr wegzudenken. Vom Smartphone bis zu Hochspannungstransformatoren, von Steckbuchsen bis zu Leistungsgeneratoren haben alle Geräte eines gemeinsam: sie müssen vor destruktiven Überspannungen geschützt werden. Varistoren sind ein wichtiger Teil in der Gruppe der Überspannungsschutzelemente. Sie besitzen Ansprechzeiten von weniger als 1 ns und außerordentlich hohe Energieabsorptionskapazitäten [1, 2]. Hervorzuheben ist auch der große Spannungsbereich, in dem sie eingesetzt werden. Sie werden sowohl zum Schutz von Hochspannungstransformatoren (~ 1.2 MV) als auch als Sicherungselemente von elektronischen Schaltungen (~ 6 V) benutzt. Diese hervorragenden Eigenschaften machen Varistoren zu unverzichtbaren passiven Bauelementen in der Elektro- und Elektronikindustrie.

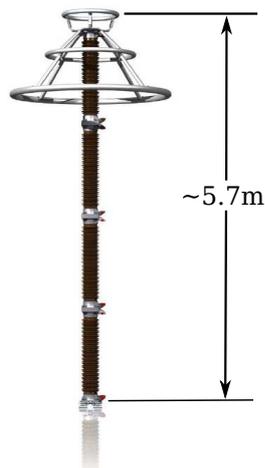
Da der Varistoreffekt von den Korngrenzen verursacht wird, tritt dieser nur in polykristallinen Materialien auf. In den Korngrenzen werden durch eine geeignete Dotierung Elektronen an Akzeptoren gebunden [3]. Diese elektrische Ladung an den Korngrenzen erzeugt eine elektrische Potenzialbarriere (eine sogenannte Doppelte Schottky Barriere, DSB), die den hohen Widerstand bei niedrigen Spannungen erklärt [4]. Elektronen, welche die Barriere überwinden,

werden im elektrischen Feld stark beschleunigt. Ab Erreichen einer charakteristischen Spannung pro Korngrenze ist die Energie der Elektronen so hoch, dass Elektron-Loch Paare durch Stoßionisation erzeugt werden [5]. Das so erzeugte Elektron nimmt am Ladungstransport teil und erhöht somit die Leitfähigkeit. Das Loch (Defektelektron) bewegt sich zur Korngrenze und kann dort mit einem gebundenen Elektron rekombinieren [6]. Durch diese Rekombination wird die elektrische Ladung und somit auch die elektrische Potenzialbarriere verringert. Deswegen kann eine größere Anzahl von Elektronen die Barriere überwinden und ein selbstverstärkender Lawineneffekt wird ausgelöst [7]. Durch den Abbau der Barriere beginnt die Leitfähigkeit des Varistor stark zuzunehmen bis die Leitfähigkeit durch den Kornwiderstand begrenzt wird.

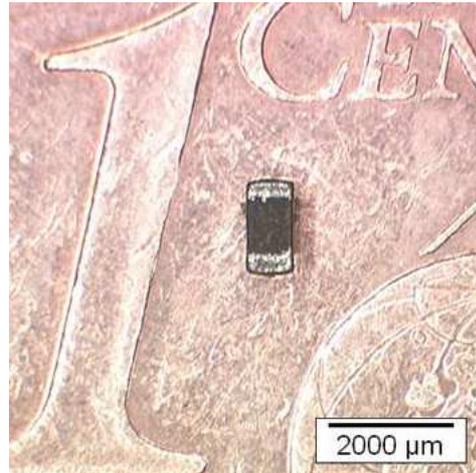
In der Anwendung wird der Varistor parallel zu dem zu schützenden Schaltkreis geschaltet. Im normalen Betriebszustand liegt die Betriebsspannung unter der Schaltspannung des Varistors und der Varistor befindet sich im Zustand geringer Leitfähigkeit. Tritt nun eine gefährliche Überspannung auf, wird der Varistor hochleitfähig und kann auf diese Weise die schädliche Ladung ableiten. Da die charakteristische Schaltspannung pro Korngrenze typischerweise bei 3 V fixiert ist, kann die Schaltspannung eines Bauteils nur durch die Anzahl der Korngrenzen in Serie verändert werden. Für eine gegebene Schaltspannung ist unter Berücksichtigung der Korngrößenverteilung auch die Größe des Bauteils, genauer der Elektrodenabstand, bestimmt (siehe Abb. 1.1).

Die Entwicklung von Varistoren begann 1930 bei Bell Systems in den USA. Die dort entwickelten Varistoren basierten auf Siliziumkarbid (SiC) und sollten Selen Gleichrichter als Überspannungsschutzelemente ablösen, welche bis dahin die Bellschen Telefonanlagen schützten. 1969 veröffentlichte Matsuoka eine neue Varistor Rezeptur auf Basis von Zinkoxid (ZnO). ZnO ist bis heute das wichtigste kommerzielle Varistormaterial und wird von allen führenden Herstellern verwendet.

Im Bereich von Niederspannungsvaristoren für den Halbleitermarkt ist es ein industrielles Bestreben robuste Varistoren mit definierten Eigenschaften mit Schaltspannungen von wenigen Volt zu entwickeln. Dieser Prozess führt zu Bauteilen mit wenigen bis nur einer aktiven Korngrenze in Serie. Durch die starke Nichtlinearität des Varistoreffekts kann eine einzelne Korngrenze das ge-



(a) Hochspannungsvaristor



(b) Multilayervaristor(MLV)

Abb. 1.1: Exemplarische Darstellung eines Hochspannungsvaristors (Varistorelemente sind in einer Kaskade geschaltet) (a) (ca. 800 kV Schaltspannung) und eines Niederspannungsvaristors (Multilayervaristor in der SMD-Bauweise) (b) (ca. 6 V Schaltspannung). Die Schaltspannung des Varistors bestimmt auch dessen Abmessungen (siehe Text).

samte Bauteilverhalten bestimmen. Somit ist die Kenntnis der Einflussgrößen auf die Kennlinie der Korngrenze essenziell für die korrekte Funktionsweise und Weiterentwicklung dieser Bauteile. Um die Auswirkungen der einzelnen Korngrenzenkennlinie auf die Bauteileigenschaften zu verstehen und studieren zu können, ist ein Simulationsmodell notwendig.

Das Wechselspiel von Theorie und Experiment ist in der Wissenschaft unabdingbar. Experimente dienen zum Überprüfen von bestehenden Theorien und können ebenso Befunde liefern, die neue Modelle notwendig machen. Ein geeignetes Modell beschreibt konsistent experimentelle Befunde und kann Ergebnisse von noch nicht durchgeführten Experimenten vorhersagen. Nur das intensive Zusammenwirken von Experimenten, Modellierung und Simulation führt zu sinnvollen Fragestellungen und treibt damit einen tiefgreifenden Erkenntnisgewinn im Bereich dieser hoch nichtlinearen Materialphysik voran.

Die vorliegende Arbeit beschreibt sowohl theoretische, als auch experimentelle Untersuchungen von Varistormaterial. Nach den allgemeinen Grundlagen von ZnO und Varistoren in Kap. 2 wird in Kap. 3 ein neues mesoskopisches,

dreidimensionales Simulationsmodell entwickelt, welches auch realistische Varistorgefüge berücksichtigt. Anschließend werden in Kap. 4 die Auswirkungen der Parameter der Korngrenzenkennlinie auf die elektrische Kennlinie von Bauteilen durch grundlegende theoretische Studien gezeigt.

In den experimentellen Studien (Kap. 5) wird neben den Messungen der Bauteilkennlinie auch ein Messaufbau zur Bestimmung von Kennlinienparametern der einzelnen Korngrenze realisiert. Mittels thermografischer Methoden ist es möglich die orts aufgelöste Stromverteilung in Varistoren qualitativ zu erfassen. Da ZnO-Kristalle einen ausgeprägten piezoelektrischen Effekt aufweisen, werden zum Abschluss des experimentellen Teils die Auswirkungen von mechanischen Spannungen auf die elektrische Kennlinie präsentiert.

Die experimentellen Befunde können mit dem aktuellen Korngrenzenmodell nicht hinreichend erklärt werden. Deswegen wird in Kap. 6 ein neues Modell zur Beschreibung der Korngrenzen vorgeschlagen. Mittels der dreidimensionalen Varistorsimulation können die Auswirkungen des neuen Korngrenzenmodells auf Bauteile untersucht werden. Eine Verifikation des Modells erfolgt durch den experimentellen Teil. Weiters wird auf Basis dieser Erkenntnisse ein neues Gefügedesign für Varistormaterialien simuliert, welches in Hinblick auf Anwendungen verbesserte Eigenschaften gegenüber herkömmlichen Varistoren zeigt.

2. Grundlagen und Materialeigenschaften

ZnO ist ein halbleitendes Material, das auch in letzter Zeit mit großen Interesse untersucht wurde [8]. Die Verwendungsmöglichkeiten von ZnO umfassen optoelektronische Bauelemente [9], transparente Elektroden [10], Spintronics [11], Piezotronics [12, 13, 14] oder eben auch Varistoren und vieles mehr. In diesem Abschnitt werden zuerst allgemeine Eigenschaften von ZnO beschrieben. In den einzelnen Unterkapiteln wird das Einkristallverhalten besprochen und danach die für Varistoren wichtigen polykristallinen Eigenschaften. Anschließend wird das momentan akzeptierte physikalische Modell des Varistoreffekts erklärt und der aktuelle Stand bei Bauteilsimulationen vorgestellt. Dies soll nur im Überblick geschehen und es wird auf die weiterführende Literatur für eine detaillierte Beschreibung verwiesen.

2.1. Allgemeine Eigenschaften ZnO

2.1.1. Kristallstruktur

ZnO kann bei Raumtemperatur in verschiedenen Modifikationen auftreten: dem hexagonalen Wurtzit, dem kubischen Sphalerit oder auch im kubisch flächenzentrierten Natriumchloridgitter [15]. Die ersten beiden Phasen sind typisch für die sp^3 kovalente Bindung der binären II-VI Hauptgruppen Halbleiter. Der Sphalerit ist eine metastabile Phase von ZnO, die nur erzeugt werden kann, indem man ZnO auf einem geeigneten Substrat aufwächst [16]. Das Natriumchloridgitter bildet sich erst bei Drücken größer 6 GPa [17]. Die stabilste Phase unter Normalbedingungen ist der Wurtzit mit der Raumgruppe $P6_3mc$

und den Gitterkonstanten $a = 3.2495 \text{ \AA}$ und $c = 5.2069 \text{ \AA}$ [17]. Das Wurtzitgitter setzt sich aus zwei hexagonal dichtest gepackten (hcp) Untergitter zusammen, die sich gegenseitig durchdringen. Jedes Untergitter besteht aus einer Atomsorte, wobei jedes Zn-Atom von vier O-Atomen in einem Tetraeder (grau und gelb markiert in Abb. 2.1) umgeben ist und umgekehrt. Alternativ kann man die Struktur auch erklären als hcp Gitter von Zn-Atomen, wo die Hälfte der Tetraeder Lücken mit O-Atomen gefüllt ist bzw. umgekehrt.

Durch die unterschiedlichen Gitterabstände in den einzelnen Raumrichtungen des Wurtzits ergeben sich auch unterschiedliche physikalische Eigenschaften. Wie alle Kristallgitter ohne Inversionszentrum (ausgenommen das kubische Gitter 432) ist ZnO piezoelektrisch [18]. Das Verhältnis der Gitterparameter c/a und der Abstand der Zn- und O-Schichten ist kleiner als im idealen Zustand (exakte tetragonale Konfiguration). Dadurch kommt es zu einer Trennung der Ladungsschwerpunkte und ZnO ist somit spontan polarisiert. Entlang der polaren Achse, der c -Achse, ist der Kristall entweder Zn (0001) oder O (000 $\bar{1}$) terminiert, wodurch diese Grenzflächen unterschiedliche chemische und physikalische (i.e. elektronische Struktur) Eigenschaften besitzen [19].

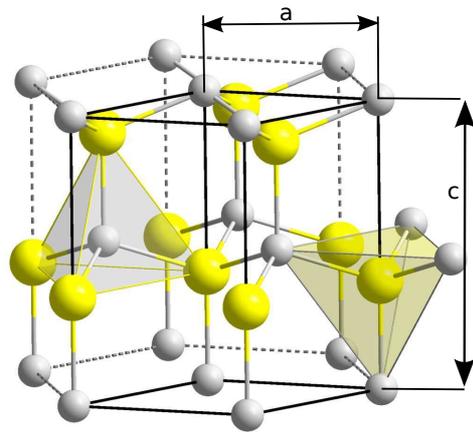


Abb. 2.1: Hexagonale Wurtzit Struktur von ZnO (O gelb, Zn grau). Die fetten, schwarzen Linien deuten eine Elementarzelle an.

2.1.2. Mechanische Eigenschaften

In einem Material mit hexagonalen Gitter existieren aufgrund der Symmetrie fünf unabhängige elastische Konstanten [18]. In Tabelle 2.1 sind die vergleichsweise niedrigen Werte für die elastischen Konstanten aus Experimenten (Ultraschallmessung) und Ab-Initio Rechnungen angegeben, die gut überein-

stimmen. Da ZnO auch piezoelektrisch ist, sind mechanische und elektrische Größen durch folgende Gleichungen gekoppelt:

$$\vec{S} = s^E \vec{T} + d \vec{E} \quad (2.1a)$$

$$\vec{D} = d \vec{T} + \epsilon^T \vec{E}, \quad (2.1b)$$

wobei S die Dehnung, T die Spannung, s^E der Elastizitätstensor bei konstantem elektrischen Feld, E das elektrische Feld, D die dielektrische Verschiebung, ϵ^T die Permittivität bei konstanter mechanischer Spannung und d der piezoelektrische Tensor ist. Die Werte der piezoelektrischen Verzerrungskoeffizienten, die über folgende Beziehung definiert werden: $d_{ij} = \left(\frac{\partial S_i}{\partial E_j} \right)^T$, sind in Tabelle 2.2 eingetragen. Für ZnO ergeben sich 3 unabhängige Koeffizienten.

Mit der Näherung von Voigt kann man aus den anisotropen Einkristallparametern den isotropen E-Modul und die Poissonsche Querdehnungszahl ν für ein polykristallines Gefüge mit gleichverteilten Kornorientierungen bestimmen. Bei der Approximation von Voigt wird angenommen, dass alle Körner die gleiche Dehnung erfahren. Dehnungen, die durch Scherspannungen über Korngrenzen übertragen werden, sind in diesem Modell nicht berücksichtigt. Deswegen kommt es zu einer Überschätzung der polykristallinen Materialparameter und die Voigt-Werte stellen ein obere Grenze dar. Mit dem Kompressionsmodul in dieser Näherung

$$B = \frac{2}{9} \left(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33} \right) \quad (2.2)$$

und dem polykristallinen Schubmodul

$$G = \frac{1}{30} (C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{55} + 12C_{66}) \quad (2.3)$$

ergibt sich $B = 120$ GPa und $G = 43$ GPa. Weiters kann der E-Modul mit

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (2.4)$$

Tabelle 2.1.: elastische Konstanten von ZnO [20]

	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa	C_{33}/GPa	C_{44}/GPa	C_{66}/GPa
Sim.	195	111	93	200	40	42
Exp.	203	116	105	207	43	43

Tabelle 2.2.: piezoelektrische Konstanten von ZnO [17]

$d_{31}/(\text{pC/N})$	$d_{33}/(\text{pC/N})$	$d_{15}/(\text{pC/N})$
-5.43	11.67	-11.34

und die Querdehnungszahl

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (2.5)$$

berechnet werden ($E = 116 \text{ GPa}$, $\nu = 0.33$).

2.1.3. Thermodynamische Eigenschaften

Aus der Anisotropie des hexagonalen Gitters resultieren stark unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten parallel und normal zur c-Achse des Einkristalls. In Abb. 2.2 sind die temperaturabhängigen Ausdehnungskoeffizienten normal und parallel zur c-Achse dargestellt. Bei Raumtemperatur ist $\alpha_{\parallel c} = 3.0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ und $\alpha_{\perp c} = 4.6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Ein interessantes Detail ist der negative Wärmeausdehnungskoeffizient unter 100 K bzw. 130 K in Abb. 2.2. Vereinfacht kann dieser Effekt dadurch erklärt werden, dass bei tiefen Temperaturen vor allem niederenergetische Torsionsschwingungen angeregt werden. Diese Torsionsschwingungen bewirken im Mittel eine Verkürzung der Gitterparameter und somit den negativen Wärmeausdehnungskoeffizienten [21].

Die Wärmeleitfähigkeit von ZnO-Einkristallen hängt stark von der vorhergehenden Behandlung ab. Wärmeleitfähigkeiten von 50 W/mK bis 130 W/mK sind für Einkristalle möglich [22].

Varistoren werden bei der Herstellung bei ca. 1300 K gesintert (siehe Kap. 2.2). Durch den Unterschied der Ausdehnungskoeffizienten bezüglich den Raum-

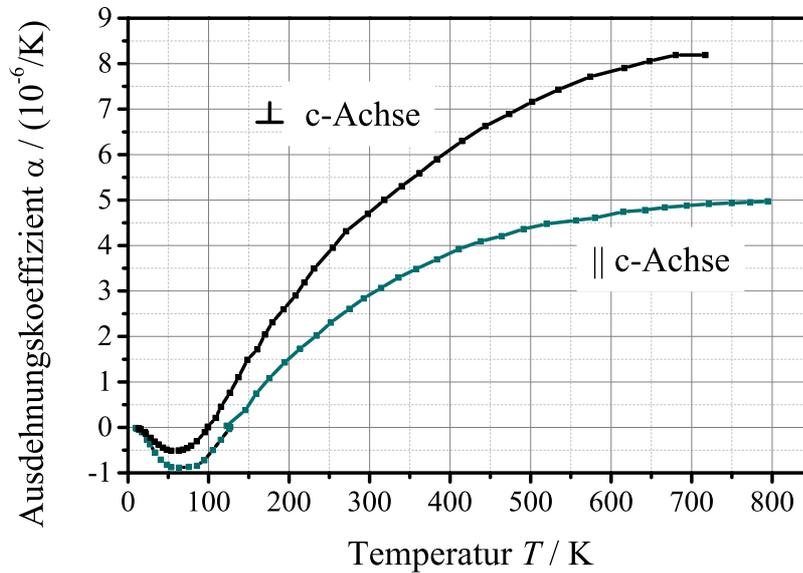


Abb. 2.2: Temperaturabhängiger differentieller Wärmeausdehnungskoeffizient von einem ZnO Einkristall. Die Werte variieren stark mit der Temperatur und der Kristallachse (nach [24])

richtungen können während des Abkühlens im polykristallinen Gefüge von Varistoren Eigenspannungen bis zu 200 MPa entstehen [23].

Die Wärmeleitfähigkeit von gesinterten, polykristallinen ZnO liegt bei ca. 40 W/mK bei Raumtemperatur und nimmt bei 1000 K auf ca. 4 W/mK ab [22]. Diese Abnahme wird größtenteils durch Phonon-Phonon-Streuung verursacht.

2.1.4. Elektrische Eigenschaften

Grundsätzlich ist ZnO durch seine Bandlücke von ca. 3,2 eV [25] ein elektrischer Isolator. Doch bereits undotiertes ZnO wird aufgrund von intrinsischen Defekten (Zn_O , Zn_I , V_O) zu einem n-leitenden Halbleiter. Für ZnO-Einkristalle bei Normalbedingungen (i.e. 20°C, 1 bar Luftdruck) ergibt sich durch diese Defekte eine Ladungsträgerkonzentration n in der Größenordnung von $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [26, 8]. Bei einer Mobilität μ der Ladungsträger von $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ergibt sich für die Leitfähigkeit mit

$$\sigma = en\mu \quad (2.6)$$

ein Wert von ca. 0,3 S/cm. Für technisch nutzbare Varistoren ist dieser Wert zu niedrig und wäre stark umgebungsabhängig, weswegen sie zusätzlich noch mit Donatoren, wie z.B. Al, versehen werden. Mit diesen Donatoren erreicht man Ladungsträgerkonzentration bis 10^{19} e/cm³.

2.2. Herstellung von Varistoren

Varistoren können aus verschiedensten Materialien, wie z.B. SiC, ZnO, SnO oder TiO₂, hergestellt werden, wobei ZnO die größte technische Bedeutung besitzt [27]. Die meisten Varistoren enthalten einige Metalloxide als Additive, die auch zusätzliche Phasen neben dem Wurtzit des ZnO bilden können. Ein wichtiger Zweck der Additive ist der Einbau als Donatoren im halbleitenden ZnO. Das kann z.B. Al, Co, Fe oder Sb sein [28]. Andere Additive, Bi oder Pr, segregieren an den Korngrenzen und sind dort verantwortlich für die Bildung der elektrischen Barriere [29]. Eine typische Zusammensetzung für Varistoren besteht zu 97 mol% aus ZnO, 0,5 mol% aus Bi₂O₃ und MnO und zu 1 mol% aus CoO und Sb₂O₃ [28].

Die Formgebung der Varistoren kann auf zwei Arten geschehen. Die erste Möglichkeit erfolgt durch Verpressen eines Granulats. Dazu wird aus einem Pulver mit der erwähnten Zusammensetzung eine Suspension hergestellt. Aus der Suspension wird durch Sprühtrocknen ein Granulat erzeugt und in die gewünschte Form (meist zylindrisch) gepresst. Der ungesinterte Formkörper (auch Grünkörper genannt) wird anschließend bei Temperaturen bis zu 1600 K über Flüssigphasensintern konsolidiert. Die zweite Möglichkeit ist das Folienziehen. Dazu wird die Suspension mit einem Binder versehen und in Folien gezogen. Die Folien werden mit metallischen Innenelektroden bedruckt und anschließend gestapelt, verpresst und vereinzelt. Aufgrund der metallischen Innenelektroden sind die Sintertemperaturen auf ca. 1300 K limitiert. Durch die verschiedene Additive im Rohmaterial können neben dem Wurtzit noch

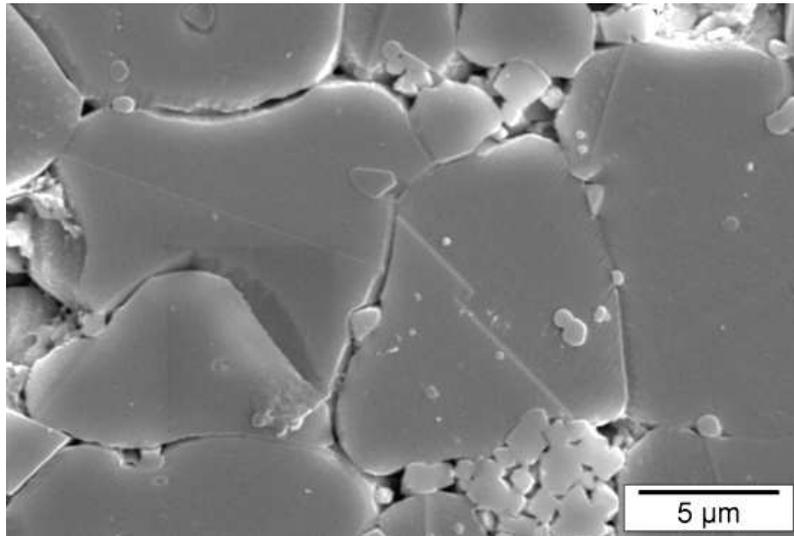


Abb. 2.3: REM Bild eines typischen ZnO:Bi Varistor Gefüges nach einer Ätzung mit Flusssäure. Man erkennt die ZnO Körner, die teilweise Zwillinge ausgebildet haben. Die kleinen Sb-Spinellkörner befinden sich in den Zwickel oder auch in den ZnO Körnern selbst. Die Bi-Glasphase wurde durch das Ätzen gelöst.

weitere Phasen (Bi-reiche Glasphase, Sb Spinell) gebildet werden. Der prinzipiellen Aufbau des Gefüges ist in Abb. 2.3 ersichtlich.

Das Abkühlen von der Sintertemperatur ist von entscheidender Bedeutung für die Funktionsweise von Varistoren. Es hat sich gezeigt, dass ein schnelles Abkühlen oder Abschrecken die Eigenschaften als Varistor verschwinden lassen. Ursache dafür ist eine zu dicke Schicht des Bi zwischen den Korngrenzen [1]. Bei langsamen Abkühlen sammelt sich das Bi_2O_3 in den Tripelpunkten und hinterlässt nur eine Atomlage von Bi Atomen zwischen den Korngrenzen. Dieses Verhalten wird durch eine temperaturabhängige Änderung der Adhäsion zwischen der Glasphase und dem ZnO erklärt. Bei der Sintertemperatur dominieren die adhäsiven (zwischen zwei Stoffen) Kräfte gegenüber den kohäsiven (innerhalb eines Stoffs) und das Bi_2O_3 segregiert zwischen den Körner. Beim Abkühlen kehrt sich der Effekt um und die kohäsiven Kräfte dominieren über den adhäsiven, welche die Anlagerung in den Tripelpunkten bewirkt. Dieser Schritt ist essenziell für funktionierende Varistoren. Weiters ist ein Erhöhung der O-Konzentration zur Korngrenze hin wichtig für die Funktionalität [30]. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wird der Varistoreffekt durch an

Akzeptoren gebundene Elektronen in den Korngrenzen verursacht. Im entsprechenden Bandmodell der Elektronen würde das bedeuten, dass elektronische Zustände in der Bandlücke von ZnO in den Korngrenzen existieren (i.e. Interfacezustände). Die genaue Ursache dieser Interfacezustände ist noch immer nicht vollends geklärt. Untersuchungen haben aber gezeigt, dass der Monolayer der Dotieratome (Bi, Pr) nicht verantwortlich für die Interfacezustände (vgl. Kapitel 2.4) ist. Der Monolayer stabilisiert hingegen akzeptorartige Defekte (V_{Zn}, O_I) in einem Bereich nahe der Korngrenze [31]. Ab-Initio Rechnungen von nicht stöchiometrischen Korngrenzen ergaben Zustandsdichten im Interface die zum Modell des Varistors passen [32].

2.3. Charakterisierung der Kennlinie

Die Varistorkennlinie wird üblicherweise in drei Bereiche unterteilt: den Leckstrombereich oder Sperrbereich, den Schaltbereich und den Hochstrombereich. In Abb. 2.4 ist eine typische Kennlinie mit den drei Bereichen gezeichnet. Bei Spannungen kleiner als einer charakteristischen Spannung, der Schaltspannung, befindet sich der Varistor in einem hochohmigen Zustand. Der Strom wird durch den Widerstand der Korngrenzen limitiert. Dieser Bereich ist der Normalbetriebszustand des Varistors. Im Schaltbereich reduziert sich der Widerstand der Korngrenzen drastisch und die Stromstärke I nimmt über Größenordnungen massiv nach einem Potenzgesetz

$$I \sim V^\alpha \quad (2.7)$$

zu, wobei α der Nichtlinearitätskoeffizient ist. Dieser kann Werte bis zu 100 annehmen. Wird die Spannung weiter erhöht, geht die Kennlinie in einen ohmschen Bereich über, den Hochstrombereich. Hier wird der Strom durch den Widerstand der Körner begrenzt. Der Unterschied zwischen den spezifischen Widerständen im Sperrbereich ($\rho \approx 10^8 \Omega\text{m}$) und im Hochstrombereich ($\rho \approx 10^{-2} \Omega\text{m}$) kann mehr als zehn Größenordnungen überstreichen.

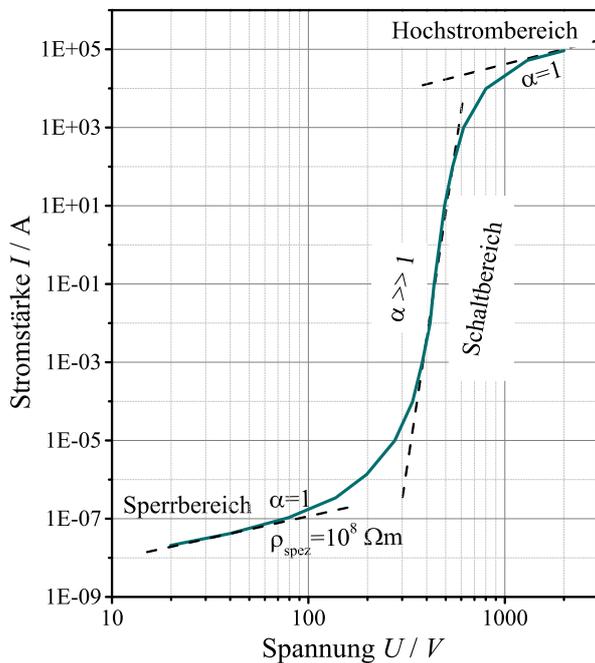


Abb. 2.4: Typische Varistorkennlinie mit den drei verschiedenen Bereichen: Sperrbereich, Schaltbereich mit $\alpha = 38$ und Hochstrombereich (nach [33])

2.4. Theorie des Varistoreffekts an einer Korngrenze

Die Grundlagen zur Beschreibung des Varistoreffekts wurde zwischen 1970 und 1980 gelegt. Levinson und Philips [3] haben erkannt, dass die Korngrenzen für den Effekt verantwortlich sind und sich dort eine Barriere ausbildet, die von den Elektronen mittels thermionischer Emission oder Tunneleffekt überwunden werden. Ein Barrieren-Modell mit an Akzeptoren gebundenen Elektronen wurde von Emtage [34] erstmals erwähnt. Pike und Seager [4] studierten die Auswirkungen von verschiedenen Zustandsdichten auf die Strom-Spannungskennlinien. Mahan und Pike [35] erklärten den Zusammenbruch der Barriere durch Stoßionisation erzeugte Löcher (i.e. Elektron-Löcher, Defektelektronen), die in der Korngrenze mit den Elektronen rekombinieren und die Barriere dadurch abbauen. Die bis heutige akzeptierte Theorie geht auf Blatter et al. zurück [36, 7, 5] und soll im folgenden genauer erklärt werden, da sie in dieser Arbeit modifiziert werden wird.

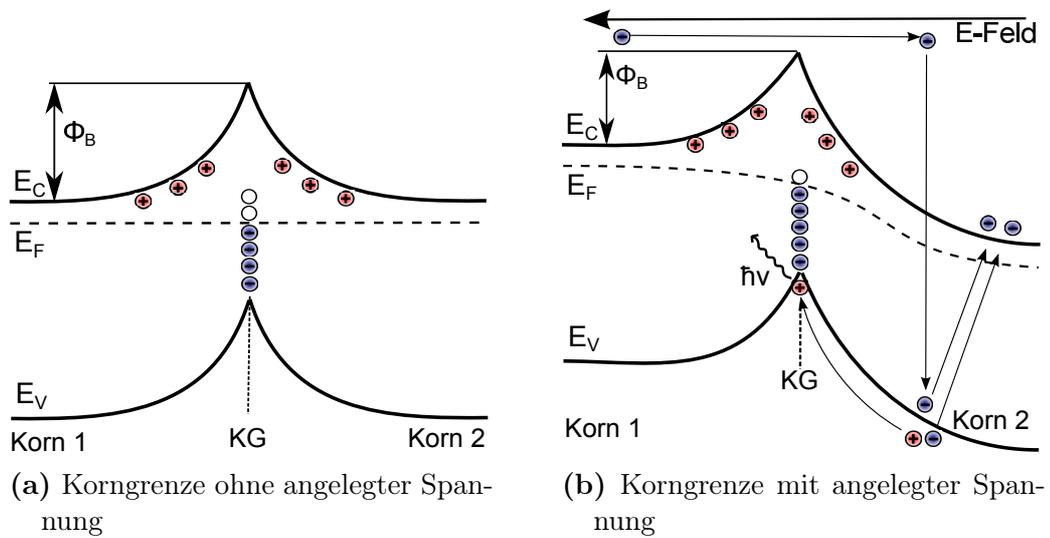


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Varistoreffekts: In (a) wird durch die Ladung im Interface eine Potenzialbarriere (Doppelte Schottky Barriere, DSB) ausgebildet. Durch Stoßionisation werden Elektron-Loch Paare erzeugt, wobei die Elektronen die Majoritätsladungsträgerdichte erhöhen und die Defektelektronen die Barriere abbauen (siehe (b)). Der Abbau der Barriere ist leuchtend, da durch die Rekombination des Elektrons mit dem Defektelektron ein Photon emittiert wird.

ZnO ist ein Halbleiter und besitzt eine Bandlücke von ca. 3,2 eV. Bi oder Pr Atome segregieren an die Korngrenzen und erzeugen dort indirekt Zustände für Elektronen, die in der Bandlücke von ZnO liegen. Diese Zustände liegen 0,60 eV bis 1,1 eV unter der Leitungsbandkante E_C [37, 38, 39] und sind damit unterhalb des Fermi-Niveaus von ZnO. Diese Zustände sind verantwortlich für die Ausbildung der Potenzialbarriere, da sich dadurch Elektronen aus dem Korn im Interface akkumulieren. Abseits der Interface-Ladungsdichte q_I , im Bulk des Korns, bilden sich aufgrund der Coulombkraft positiv geladene Raumladungszonen. Die Raumladungszonen und Interfaceladung führen zu einer Bandverbiegung des Leitungs- und Valenzbands. Diese Bandverbiegung erzeugt eine elektrische Potenzialbarriere, die Doppelte Schottky Barriere (DSB), die für den hohen Widerstand der Varistoren verantwortlich ist (siehe Abb.2.5a). Durch Anlegen einer Spannung entsteht ein elektrisches Feld, welches eine zusätzliche Bandverbiegung verursacht. Elektronen können mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Barriere überwinden und werden jenseits der Barriere durch das vorherrschende elektrische Feld stark beschleunigt. Ab einer gewissen Spannung, der Schaltspannung U_B , werden die Elektronen derart beschleunigt, dass sie über Stoßionisation ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband anheben. Im Valenzband entsteht dadurch ein Defektelektron (Loch) (vgl. Abb.2.5b), das sich aufgrund des elektrischen Feldes in die entgegengesetzte Richtung bewegt. Das angeregte Elektron erhöht die Ladungsträgerdichte, somit die Leitfähigkeit und löst damit einen Lawineneffekt aus. Dieser rein elektronische Effekt kann die Nichtlinearitäten, die in Varistoren auftreten, nicht erklären. Zusätzlich zur Elektronenvervielfachung bewirken die Löcher einen Abbau der Barriere. Sie bewegen sich vom Ort der Erzeugung zum Interface, wo sie mit den Interfaceelektronen unter Abgabe eines Photons rekombinieren und dadurch die Barriere abbauen. Das emittierte Photon kann mit einem Mikroskop detektiert werden und ist ein direkter Nachweis für diesen Effekt.

Die räumliche Ausdehnung des Interfaces beträgt ungefähr 1 nm, die der Raumladungszone liegt im Bereich von ca. 50 nm [36]. Eine δ -förmige negative Ladungsdichte (i.e Flächenladungsdichte) q_I in der Korngrenze ist aufgrund dieser Größenverhältnisse eine gute Näherung für das Modell. Die Abschirmung

der Interfaceladung in der Raumladungszone wird durch positiv ionisierte Donatoren verursacht, deren Energielevel knapp unter der Leitungsband liegt (i.e. shallow donor, Al). Unter der Annahme, dass innerhalb der Verarmungsbreite d eine Ionisierung der Donatoren stattgefunden hat, kann die Raumladungszone mit einem Rechteckprofil angenähert werden. Es können auch tiefe Donatoren berücksichtigt werden indem ein weiteres Rechteckprofil dem ersten überlagert wird [7]. In der 1D-Näherung (möglich durch die Translationinvarianz entlang der Korngrenzenebene) erhält man für die ortsabhängige Ladungsdichte $\rho_q(x)$ mit der Donatordichte n_{bulk}

$$\rho_q(x) = e \cdot n_{bulk} (\Theta(x - x_l) - \Theta(x - x_r)) - q_I \cdot \delta(x) \quad , \quad (2.8)$$

wobei Θ und δ die Heaviside- und Diracsche Delta Funktion und e die Elementarladung ist. In der Ladungsdichte wird auf die Berücksichtigung von energetisch tief gelegenen Donatorenzuständen verzichtet, da Zustände knapp unter E_F das Verhalten dominieren. Die beiden Größen x_l und x_r bezeichnen die Breite der Verarmungsschichten. Für das gesamte Volumen muss die Ladungsneutralität gelten, d.h.

$$Q = \int \rho_q(x) dV = 0 \quad . \quad (2.9)$$

Löst man für diese Ladungsdichte die Poisson Gleichung [40]

$$\Delta\Phi(x) = \frac{\rho_q(x)}{\epsilon_0\epsilon_{ZnO}} \quad (2.10)$$

mit den geeigneten Randbedingungen (am Rand der Verarmungsschicht gibt man ein Potenzial vor und das elektrische Feld muss verschwinden), erhält man den Ausdruck für die Bandverbiegung und somit die Höhe der Potenzialbarriere Φ_B in Abhängigkeit der angelegten Spannung V :

$$\Phi_B(V) = \frac{(q_I^2 - 2n_{bulk}V\epsilon)^2}{8en_{bulk}q_I^2\epsilon} \quad . \quad (2.11)$$

Die Ladungsdichte in der Korngrenze q_I wird über eine Zustandsdichte $D(E)$ beschrieben, die bis zu E_F aufgefüllt wird.

Im einfachsten Modellfall ist $D(E)$ δ -förmig und liegt bei der Energie E_I , was auch experimentell näherungsweise (Gaußverteilung mit einer kleinen Standardabweichung bezogen auf die Bandlücke) bestätigt wurde [39]. Die relative energetische Lage E_I der Zustandsdichte $D(E)$ zum Valenzband E_V wird als konstant angenommen. Dadurch führt eine Nettoladung in der Korngrenze zu einer Erhöhung der Lage der Zustandsdichte, da sich auch die Valenzbandkante erhöht. Dieser Effekt wird in 2.12 durch die Addition von Φ_B berücksichtigt:

$$D(E) = n_I \delta(E - (E_I + \Phi_B)) \quad . \quad (2.12)$$

Die Nettoladungsdichte q_I in der Korngrenze erhält man durch die Integration der besetzten Zustände über dem Fermi-Level gemäß

$$q_I = e \int_{\xi_I^n}^{\infty} D(E) f_I(E) dE \quad , \quad (2.13)$$

wobei

$$f_I(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \xi_I(V)}{k_B T}\right)} \quad (2.14)$$

die Fermiverteilung für die Besetzung in der Korngrenze ist. Die Integration in 2.12 wird vom Fermi-Level des neutralen Interfaces bis ins Unendliche durchgeführt. Durch Anlegen einer Spannung wird das Fermi-Level im Interface um $\Delta\xi$ abgesenkt [41]:

$$\xi_I(V) = E_F - \Delta\xi(V) \quad (2.15a)$$

$$= E_F - k_B T \ln \left(\frac{2}{1 + \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right)} \right) \quad . \quad (2.15b)$$

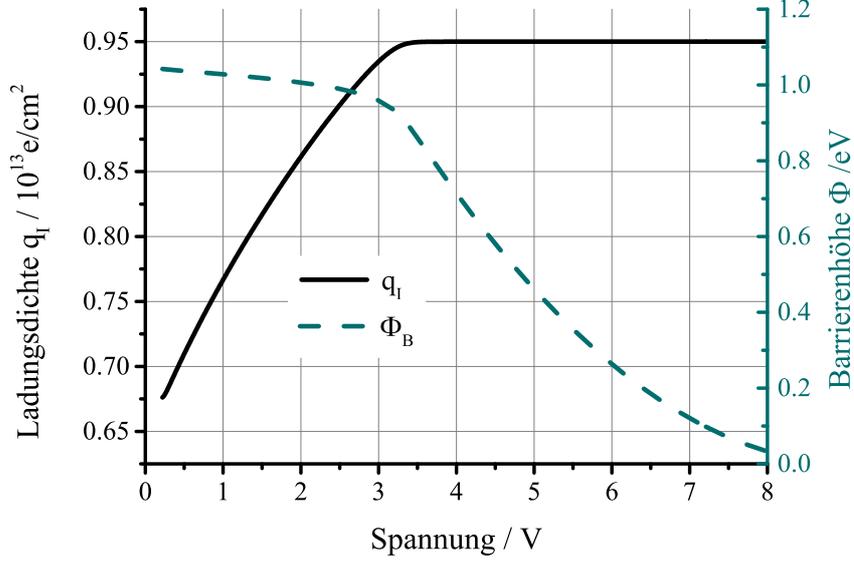


Abb. 2.6: Nettoladungsdichte q_i im Interface und Barrierenhöhe Φ_B in Abhängigkeit der Spannung ($T = 300 \text{ K}$, $n_I = 0.95 \cdot 10^{13} \text{ e/cm}^2$, $n_{bulk} = 10^{18} \text{ e/cm}^3$, $E_I = 2.05 \text{ eV}$, $\epsilon = 9$)

Das Interface Fermi-Level ξ_I tritt im Integral von Gl. 2.13 zur Berechnung der Ladungsdichte q_I auf. Die Lösung des Integrals ist

$$q_I(\Phi_B, V) = \frac{en_I}{1 + \frac{2\exp\left(\frac{-E_F + \xi_I + \Phi_B}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-V}{k_B T}\right)}} \quad (2.16)$$

Durch Einsetzen von Gl. 2.16 in Gl. 2.11 erhält man eine implizite Funktion von Φ_B

$$\Phi_B = \frac{(q_I(\Phi_B, V))^2 - 2en_{bulk}\epsilon V}{8en_{bulk}\epsilon q_I(\Phi_B, V)^2} \quad (2.17)$$

Abb. 2.6 zeigt die selbstkonsistente Lösung für Φ_B und q_I . Im Gleichgewicht ergibt sich mit den angegebenen Parameter die Ladungsdichte in der Korngrenze ($(T = 300 \text{ K}$, $n_I = 0.95 \cdot 10^{13} \text{ e/cm}^2$, $n_{bulk} = 10^{18} \text{ e/cm}^3$, $E_I = 2.05 \text{ eV}$, $\epsilon = 9\epsilon_0$) zu ca. $0.65 \cdot 10^{12} \text{ e/cm}^2$ und eine Barrierenhöhe von 1.11 eV . Durch Anlegen einer Spannung würde man nach Gl. 2.11 eine quadratische Abnahme von Φ_B erwarten. Diese quadratische Abnahme wird durch einen Anstieg von q_I

teilweise kompensiert, der durch Absenkung von ξ_I induziert wird. Dieser Kompensationseffekt wird im Englischen *barrier pinning* genannt [42]. Die Höhe der Kompensation wird durch die Anzahl der nicht besetzten Zustände in der Korngrenze bestimmt. Bei einer hohen Anzahl unbesetzter Zustände kommt es zu sub-ohmschen Verhalten im Leckstrombereich (i.e. die Stromstärke steigt bei zunehmender Spannung unterproportional an), während bei einer geringen Anzahl der unbesetzten Zustände der Strom stärker als ohmsch ansteigt.

Der Stromtransport über die Korngrenzen kann bei Raumtemperatur durch thermionische Emission beschrieben werden [43, 44]. Bei niedrigen Temperaturen (<150 K) wird auch der Tunnelstrom relevant [45, 46]:

$$j = \frac{A_R T}{k_B} \int_0^{\phi_B} f_i(E) P(E) dE \quad , \quad (2.18)$$

wobei $P(E)$ die Transmissionswahrscheinlichkeit für ein Elektron ist. Diese kann beispielsweise mit der Wentzel-Kramer-Brillouin Näherung für eine parabolische Barriere berechnet werden [47].

Mit der Lösung der Gl. 2.11 ergibt sich für die bei Raumtemperatur relevante thermionische Stromdichte j

$$j(V) = A_R T^2 e^{-\frac{\Phi_B(V)}{k_B T}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{V}{k_B T}}\right) \quad (2.19)$$

mit der Richardson Konstante A_R und der Boltzmann Konstante k_B . Die Korngrenze ist in elektrischer Hinsicht in Serie mit dem Korninneren geschaltet. Daraus folgt, dass die gesamte angelegte Spannung V_{gr} sich auf das Korninnere und die Korngrenze aufteilt. Der Strom durch Korn und Korngrenzen wird bestimmt durch

$$j(V) = \sigma_{gr} (V_{gr} - V) / d \quad , \quad (2.20)$$

wobei σ_{gr} die Kornleitfähigkeit und d der Korndurchmesser ist.

Abb. 2.7 zeigt den Strom-Spannungs-Verlauf über eine Korngrenze. Bei niedrigen Spannungen wird der Strom durch die Korngrenze limitiert. In diesem Bereich zeigt die Kennlinie das sub-ohmsche Verhalten, welches durch den *Barrier-Pinning* Effekt hervorgerufen wird. Im Schaltbereich steigt die Strom-

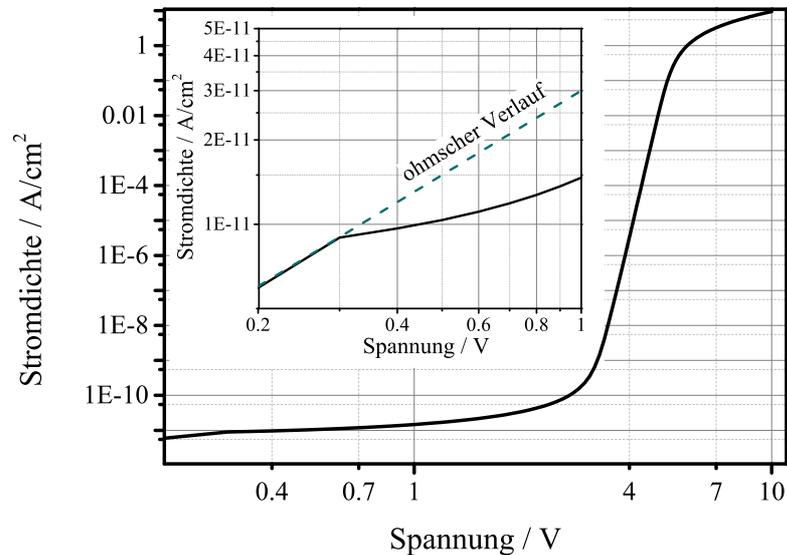


Abb. 2.7: Strom-Spannungs-Verlauf einer Korngrenze mit einem Korn in Serie ($\sigma_{gr} = 10.8 \text{ S/cm}$, $d = 5 \mu\text{m}$). Im Inset ist der sub-ohmsche Stromverlauf erkennbar, der durch den sogenannten Barrier-Pinning Effekt verursacht wird.

stärke stark nichtlinear an und wird bei hohen Spannungen durch die Kornleitfähigkeit begrenzt.

Zum Abschluss dieses Unterkapitels wird das vorgestellte Modell noch kurz diskutiert. In dieser Herleitung wurde der Einfluss der Minoritätsladungsträger (i.e. Defektelektronen, Löcher) vernachlässigt.

Defektelektronen können durch Stoßionisation mit heißen Elektronen erzeugt werden. Die Defektelektronen bewegen sich zur Korngrenze und können mit den dort gebundenen Elektronen rekombinieren und bewirken auf diese Weise eine Reduktion der Barriere und somit den drastischen Stromanstieg. Der Anstieg in der hier gezeigten Herleitung wird nur durch die vollständig besetzten Zustände in der Korngrenze hervorgerufen. Blatter et. al [5] hat die Elektron-Loch Erzeugungsrate und den Einfluss auf die Kennlinie mit Hilfe der Boltzmanntransportgleichung untersucht. Allerdings wurden in seinen Rechnungen grobe Näherungen verwendet. So wurde die relative Dielektrizitätskonstante von ZnO als isotrop angenommen, obwohl Werte von sechs bis neun abhängig

von der Richtung im Kristall realistisch sind. Diese wirkt sich vor allem auf die Breite der Verarmungsschicht aus. Auch wurde die Streurrate der Elektronen als isotrop angenommen. Rechnungen von GaN, das wie ZnO im Wurtzit kristallisiert, zeigten eine starke Richtungsabhängigkeit der Stoßionisationsrate [48, 49]. Eine derartige Richtungsabhängigkeit könnte ein Erklärung für die unterschiedliche Schaltspannungen einzelner Korngrenzen sein [50, 51].

3. Modellierung der Varistorkeramik

Um einen Varistor, das heißt eine polykristalline Keramik, zu simulieren existieren zwei Ansätze. Die erste Methode ist eine kontinuumsmechanische Näherung, wie es z.B. bei der Finiten Elemente Methode üblich ist. Dazu muss die spannungsabhängige Leitfähigkeit über große Bereiche eines Varistors bzw. über viele Korngrenzen gemittelt werden. Durch diese Mittelung können lokale Phänomene, wie sie z.B. durch einzelne große Körner verursacht werden, nicht abgebildet werden. Sollte man diese Effekte vernachlässigen können stößt man spätestens beim Versuch kleine Varistoren mit wenigen Volt Schaltspannung zu simulieren. Bei diesen Bauteilen wird das Verhalten durch einzelne Korngrenzen bestimmt, die das kontinuumsmechanische Modell nicht berücksichtigen kann. Die zweite Methode ist eine mesoskopische, gefügebasierte Näherung, die auch in dieser Arbeit verwendet wird. Im Folgenden werden die Näherungen, Annahmen und Möglichkeiten dieses Modells, das auch Netzwerkmodell genannt wird, besprochen.

Eine typische elektrische Kennlinie eines Varistor(-korngrenze) kann in drei Bereiche unterteilt werden: in den Sperrbereich, in den Schaltbereich und in den Hochstrombereich. In den beiden erstgenannten Bereichen wird der Strom durch den Widerstand der Korngrenzen limitiert, der in den dementsprechenden Spannungsbereichen viel größer ist als der Widerstand des Korninneren. Das heißt es gilt für den Sperr- und Schaltbereich folgende Beziehung:

$$\rho_{KG} \gg \rho_{bulk} \quad . \quad (3.1)$$

3. Modellierung der Varistorkeramik

Solange die Ungleichung 3.1 erfüllt ist, liegt das gesamte Korninnere näherungsweise auf einem Äquipotenzialvolumen, und beinahe die gesamte Spannung fällt nur an den Korngrenzen ab. Bei der Simulation von Varistoren mit einem Netzwerkmodell wird dieses Äquipotenzialvolumen nur durch einen Punkt dargestellt, der auf einem bestimmten Potenzial liegt. Die Korngrenzen werden durch nichtlineare Widerstände repräsentiert, die entsprechend dem Varistor Gefüge miteinander verbunden werden. Dadurch entsteht ein äquivalentes elektrisches Netzwerk, welches diesem Modell auch seinem Namen gibt. Abb. 3.1 zeigt exemplarisch ein Widerstandsnetzwerk in einem regelmäßigen Voronoi-Netzwerk. Sobald die Bedingung 3.1 nicht mehr erfüllt ist, das heißt im Hochstrombereich, wird es durch diese Diskretisierung zu signifikanten Abweichungen vom realen Materialverhalten kommen.

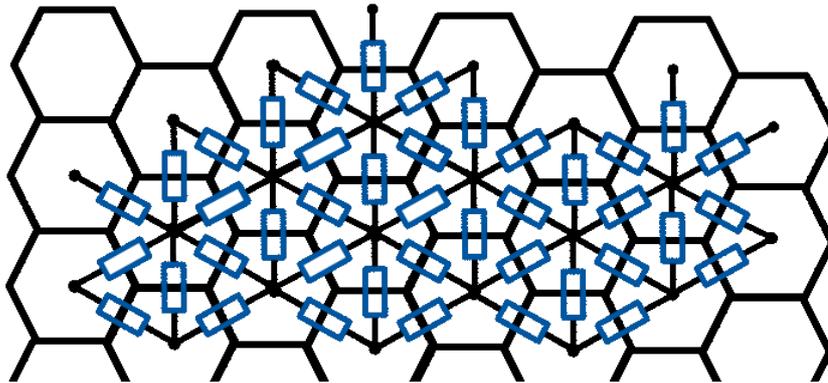


Abb. 3.1: Netzwerkmodell eines Varistors. Jedes Korn ist über nichtlineare Widerstände (blau markiert) mit den Nachbarkörnern verbunden und bildet auf diese Weise ein Widerstandsnetzwerk, welches das elektrische Verhalten eines Varistors abbildet

Um das Modell eines polykristallinen Varistorbauteils mathematisch zu definieren und eine Strom-Spannungs-Kennlinie zu berechnen, werden wie bei allen Arten von physikalischen Simulationen, drei Dinge benötigt:

1. Geometrie: ein Gefüge, das das topologische Widerstandsnetzwerk bestimmt
2. Materialeigenschaft (konstitutive Gl.): Kennlinien für die einzelnen Korngrenzen

3. Physik: das 1. Kirchhoffsche Gesetz, das das Gleichungssystem des Problems bestimmt

Das 1. Kirchhoffsche Gesetz besagt, dass die Summe aller Ströme durch einen Knoten (Korn) null ergeben müssen. Die konsequente Anwendung des 1. Kirchhoffsche Gesetz auf alle N Knoten (Körner) führt unter gegebenen Randbedingungen auf ein nichtlineares Gleichungssystem mit N Variablen (i.e. Potentiale der Körner). Dieses nichtlineare Gleichungssystem wird mit einem speziellen Lösungsalgorithmus gelöst. Nach einem kurzen Überblick über den Stand der Technik in der Varistorsimulation werden diese Punkte im Folgenden näher erläutert.

3.1. Stand der Technik in der gefügebasierten Modellierung

Erste gefügebasierte Simulationen von Varistoren wurden mit dem sogenannten *Brick-Layer* Modell [52, 53] durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein zweidimensionales Netzwerk von regelmäßig angeordneten Knoten. Jeder Knoten repräsentiert den Mittelpunkt eines Kornes und die nächsten Nachbarn werden mit einer nichtlinearen Kennlinie miteinander verbunden. Verschiedene Korngrößen werden einfach durch eine ohmsche Kennlinie, entsprechend der Kornleitfähigkeit, zwischen einzelnen Knoten realisiert und auf diese Weise zu Körnern unterschiedlicher Größe zusammengefasst. Mit diesem Modell konnten erste Erkenntnisse zu der Lokalisierung von Strompfaden gewonnen werden. Weiters wurden elektro-thermisch gekoppelte Simulationen durchgeführt, die das selbstverstärkende Aufheizen (i.e. *thermal runaway*) zeigen, das zu einem Ausfall des Varistors führen kann (*Puncture failure* [54]).

Ein Schritt zu realistischeren Gefügen wurde von Bartkowiak und Mahan [55] durchgeführt. Das Gefüge wurde in ihren Simulationen mittels ungeordneter Voronoi Netzwerken dargestellt. Ein Voronoi Netzwerk wird gebildet in dem man einen Raum mit einer festgelegten Anzahl von Punkten nach der Wigner Methode (Wigner Zelle) zerlegt. Mit diesen Voronoi Gefügen untersuchten sie den Einfluss von verschiedenen Korngrößenverteilungen (i.e. Grad der Unord-

nung im Voronoi-Netzwerk) auf den Stromtransport und die Schalteigenschaften. So stellten sie beispielsweise fest, dass die Schaltspannung eines Bauteils in Abhängigkeit der Standardabweichung der Korngrößenverteilung asymptotisch gegen einen unteren Grenzwert läuft. Auch der Einfluss von ohmschen Korngrenzen auf die makroskopischen Eigenschaften wurde ergründet [56, 57].

Zeitabhängige elektro-thermische Berechnungen wurden von Zhao [58, 59] in Hinblick auf das Aufheizverhalten und mögliches Aufschmelzen einzelner Pfade vollzogen. Aus den resultierenden Temperaturverteilungen wurden die mechanischen Beanspruchungen der Varistoren ermittelt, um die Ausfallursache *cracking* [60] besser zu verstehen. Die Kapazität der Korngrenzen berücksichtigte Long et al. in ihrer Arbeit [61], welche nötig ist um zeitabhängige Schaltvorgänge zu verstehen.

Alle erwähnten Modelle basieren auf zweidimensionalen Netzwerken. Nan und Clarke [62] entwickelten einen statistischen Ansatz zur Simulation von Varistoren, der zwar integrale Effekte beschreibt, aber für lokale Untersuchungen keine Aussagen machen kann. Mit demselben Modell wurden auch Untersuchungen zum piezoelektrischen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit durchgeführt [23], die qualitative Abhängigkeiten aufzeigte, aber es wurde kein Vergleich zu experimentellen Ergebnissen vollzogen.

3.2. Das Gefüge

Für die Erzeugung des Gefüges wurden verschiedene Vorgehensweisen versucht. In einer ersten Variante wurde analog zur Literatur mit Voronoi-Netzwerken begonnen, die eine einfache Möglichkeit darstellen Gefüge zu erzeugen. Ein großer Nachteil ist, dass bei diesen Netzwerken auch unphysikalische Strukturen entstehen (z.B: Cluster Bildung von kleinen oder großen Körner, zu große oder kleine Korngrenzenwinkel, Zwickel in dem 4 oder mehr Körner zusammentreffen,...).

Eine andere Variante war, das Gefüge über eine Monte Carlo (MC) Potts Simulation zu erzeugen. Diese Methode erzeugte durchaus realistische Strukturen, aber man war bei den Kornverteilungsparametern eingeschränkt, da die Ausgangskonfigurationen immer sehr ähnlich waren.

Die dritte Methode ist in der Lage verschiedene Gefüge zu erzeugen indem die Ausgangskonfiguration angepasst wird. Eine Gefügesimulation besteht nun aus mehreren Schritten:

1. Erzeugung von Ellipsoiden gemäß einer Verteilung, die ein Basisreservoir für die weiteren Schritte definieren.
2. Eine Stichprobe aus dem Basisreservoir wird im Modellvolumen so dicht wie möglich angeordnet. Lücken zwischen den Ellipsoiden sind noch vorhanden.
3. Die Ellipsoide werden auf ein diskretes Gitter übertragen und mittels eines zelluläre Automaten werden die Lücken gefüllt.
4. Schlussendlich wird ein Wachstumsalgorithmus angewendet der die Grenzflächenenergie minimiert (Monte Carlo Simulation eines Potts-Modell).

Die einzelne Schritte werden anhand von Beispielen erklärt. Technisch umgesetzt wurde diese Methode mit dem Softwarepaket *mbuilder* [63].

3.2.1. Erzeugung der Basisverteilung von Ellipsoiden

Um möglichst viel Freiheit bei der Erzeugung der Kornform zu haben, werden im Allgemeinen Ellipsoide erzeugt. Dadurch besteht auch die Möglichkeit texturierte Gefüge zu erstellen. Für die Definition eines Ellipsoids werden folgende Parameter benötigt:

- Mittelpunktkoordinaten,
- drei Achsenlängen,
- Lage der Achsen im Raum.

Alle Parameter können aus beliebigen Verteilungen (z.B. Gleich-, Normal-, Lognormalverteilung, ...) gezogen werden und somit wird die Ausgangskonfiguration für die weiteren Schritte festgelegt. Für Varistoren (ihr Gefüge ist nicht texturiert) ist es allerdings ausreichend Kugeln zu verwenden. Bei Kugeln wird nur ein Radius benötigt und die Lage der Achsen ist überflüssig.

Nach der Festlegung eines Modellvolumens V_0 wird in einem ersten Schritt ein Reservoir aus der vorgegebenen Grundverteilung gezogen, welche die Mächtigkeit des Modellvolumens V_0 bei weitem übersteigt. Im nächsten Schritt wird aus dem Reservoir eine Teilmenge ausgewählt und so dicht wie möglich angeordnet.

3.2.2. Anordnung der Ellipsoide

Um eine möglichst hohe Packungsdichte zu erreichen, werden die Ellipsoide mit einem Simulated-Annealing Algorithmus im Volumen angeordnet. Ziel ist es, ein möglichst hohes Füllvolumen bei geringer Überlappung der einzelnen Kugeln zu erreichen. Das Füllvolumen wird aus rechentechnischen Gründen über Monte-Carlo Integration berechnet, wobei die einzelnen Mittelpunkte der Gesamtmenge als Integrationspunkte dienen. Für alle Integrationspunkte werden die einschließenden Kugeln bereits vorab bestimmt. Die Optimierung wird über ein Metropolis-Hastings Verfahren erreicht, bei dem eine Kostenfunktion minimiert wird. Die Kostenfunktion erniedrigt sich um einen Wert γ falls ein MC-Integrationspunkt von genau einem Ellipsoid eingeschlossen ist. Falls der Integrationspunkt von mehreren Ellipsoiden eingeschlossen ist, erhöht sich die Kostenfunktion um ν

$$\nu = \frac{-\omega}{1 - 1/\chi^2} \left(1 - \frac{E^2}{\chi^2} \right) \quad , \quad (3.2)$$

das ein Maß für die Größe des Überlapps ist. Wichtigster Parameter in Gl. 3.2 ist die Funktion E , die ein Ellipsoid beschreibt:

$$E = \left(\frac{i - x}{a} \right)^2 + \left(\frac{j - y}{b} \right)^2 + \left(\frac{k - z}{c} \right)^2 \quad . \quad (3.3)$$

i, j, k beschreiben einen MC-Integrationspunkt, x, y, z das Zentrum des Ellipsoids und a, b, c die dazugehörigen Halbachsen. ω und χ sind Parameter um α

anzupassen (typische Werte sind $\omega = 1$ und $\chi = 0.95$). Für die Kostenfunktion K ergibt sich somit

$$K = \sum_i -\gamma\delta(1 - N_i^E) + \nu\Theta(N_i^E - 1) \quad , \quad (3.4)$$

wobei N_i^E wobei die Anzahl der Ellipsoide ist, die den i -ten Integrationspunkt einschließen. δ und Θ bezeichnen die Dirac-Delta Distribution und die Heaviside-Stufen Distribution.

Im Metropolis-Hastings Algorithmus wird ein neuer Zustand des Systems durch eine zufällige Operation herbeigeführt. In diesem Fall sind die Operationen:

- verschieben innerhalb der Stichprobe;
- addieren eines Ellipsoids aus dem Reservoir zur Stichprobe;
- subtrahieren eines Ellipsoids aus der Stichprobe;
- austauschen eines Ellipsoids aus der Stichprobe mit einem Ellipsoid aus dem Reservoir.

Nach Ausführen der Operation wird die Kostenfunktion des neuen Zustandes mit der Kostenfunktion des vorherigen Zustands verglichen. Besitzt der neue Zustand einen geringeren Wert, wird dieser immer akzeptiert. Erhöht sich die Kostenfunktion wird das dazugehörige Boltzmann Gewicht bei einer künstlichen Temperatur β (Startwert 2) bestimmt. Mit der Wahrscheinlichkeit des Boltzmann Gewichts wird der neue Zustand übernommen. Durch die Akzeptanz von Zuständen mit einer höheren Kostenfunktion besteht die Möglichkeit aus lokalen Minima zu entkommen. β wird mit der Zeit (MC-Schritte) erniedrigt, um schlussendlich das globale Minimum zu erreichen und somit die dichteste Packung zu erhalten. Abb. 3.2 zeigt das Ergebnis einer solchen Optimierung in einem Würfel mit der Kantenlänge von 100 μm . Die Kugeldurchmesser sind normalverteilt mit einem Mittelwert von 10.7 μm und einer Standardabweichung von 1.4 μm .

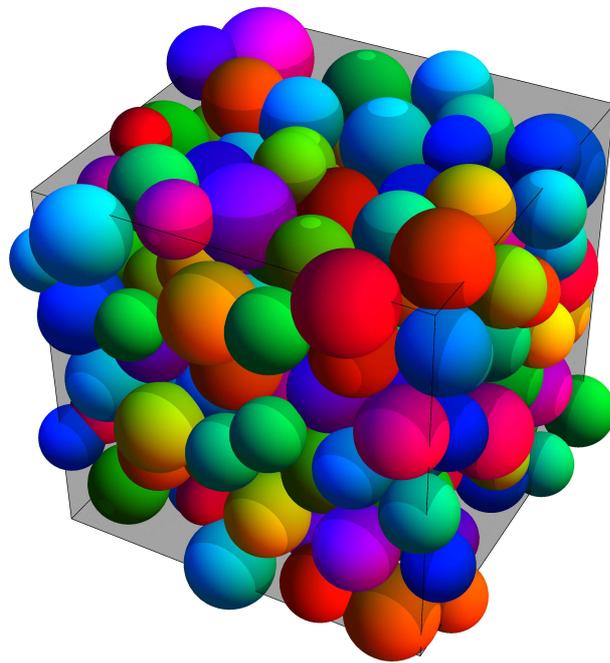


Abb. 3.2: Beispiel einer dichten Kugelpackung mit verschiedenen Kugelradien
($5.3 \mu\text{m} \pm 0.7 \mu\text{m}$)

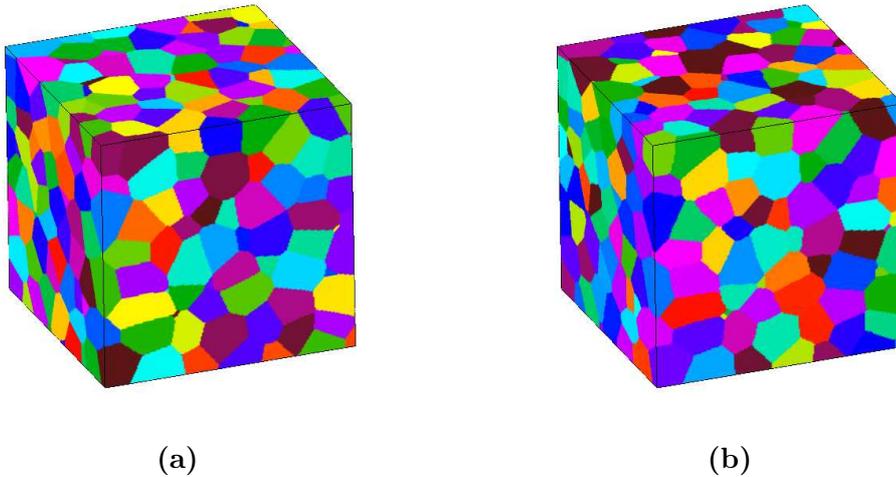


Abb. 3.3: Beispiel eines Gefüge nach dem zellulären Automaten (a) und der MC-Simulation (b)

3.2.3. Übertragung auf ein diskretes Gitter

Nach dem zuvor beschriebenen Schritt enthält das Volumen noch immer Leerräume. Die Leerräume werden mittels eines zellulären Automaten befüllt. Dazu wird das Volumen zunächst in ein diskretes Gitter unterteilt. Die einzelnen Gitterpunkte werden Voxel genannt, ein Kunstwort von Volumen und Pixel. Danach werden die Ellipsoidzentren, beginnend mit dem größten, als Nukleationspunkte auf das Gitter gebracht. Die weiteren Ellipsoidzentren werden zu den Zeitpunkten $t_i = (l_{max} - l_i)/l_{max}$ eingefügt, wobei l die größte Halbachse des jeweiligen Ellipsoids ist. Daraus folgt, dass zum Zeitpunkt $t = 1$ alle Ellipsoide erzeugt werden. Weiters wachsen sie entsprechend ihrer Halbachsen, sodass sie zum Zeitpunkt $t = 1$ die Größe aus der Optimierung erreicht haben. Der zelluläre Automat lässt die Körner in die Leerräume weiterwachsen bis alle gefüllt sind. Jedem Voxel ist nun eine eindeutige Identifikationsnummer (ID) zugeordnet. Bereiche mit der gleichen ID werden einem Korn zugeordnet. Abb. 3.3a zeigt ein Gefüge nach der Aufbereitung durch den zellulären Automaten.

3.2.4. MC-Kornwachstum

Der Algorithmus des zellulären Automaten füllt das Volumen zwar vollständig aus, aber es führt zu unrealistischen Gefügen (zu kleine oder große Korngrenzenwinkel, Zwickeltopologie, zu viele kleine Körner,...), die in einem realen Gefüge aufgrund der ungünstigen Grenzflächenenergie nicht vorhanden sind. Um diese Fehler zu korrigieren, wird ein Wachstumsalgorithmus als letzter Schritt auf das Gefüge des zellulären Automaten angewendet. Die Simulation basiert auf der Minimierung der Grenzflächenenergie. Die Grenzflächenenergie beträgt

$$E = \frac{1}{2} J(r) \sum_{i=1}^{N^2} \sum_{j=1}^{NN} (1 - \delta_{S_i S_j}) \quad , \quad (3.5)$$

wobei S eine eindeutige Nummer eines jeden Kornes ist. i ist eine Laufvariable über alle Voxel und j die Laufvariable der nächsten Nachbarn des j -ten Voxel. J ist die Grenzflächenenergie pro Nachbar, der von Ort, Orientierung oder anderen Parametern abhängen kann.

Die Minimierung der Grenzflächenenergie erfolgt abermals mit dem Metropolis Hastings Algorithmus im diesen sogenannten MC-Potts Modell [64, 65, 66]. Im ersten Schritt wird ein Voxel zufällig ausgewählt. Besitzt dieser Voxel Nachbarn mit einer unterschiedlichen ID, wird die ID des Voxels in die ID des Nachbarn umgewandelt. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zustände wird berechnet, um die Akzeptanzwahrscheinlichkeit für den neuen Zustand zu bestimmen. Bei einer Verringerung der Energie wird der neue Zustand immer akzeptiert, während bei einer Erhöhung nur mit der Wahrscheinlichkeit des Boltzmann Gewichts eine Akzeptierung stattfindet. Dieses Vorgehen führt zu stabileren Kornstrukturen. In Abb. 3.3b ist ein Gefüge nach der MC-Simulation dargestellt. So kommen im Vergleich zum Gefüge des zellulären Automaten Körner, die in einem spitzen Winkel zusammenlaufen, seltener vor. Bei einer längeren Simulationsdauer würden sie komplett verschwinden. Zunehmend mit der Simulationsdauer wachsen auch die Körner und die Korngrößenverteilung kann sich verändern. Große Körner wachsen auf Kosten kleiner (Ostwald Reifung).

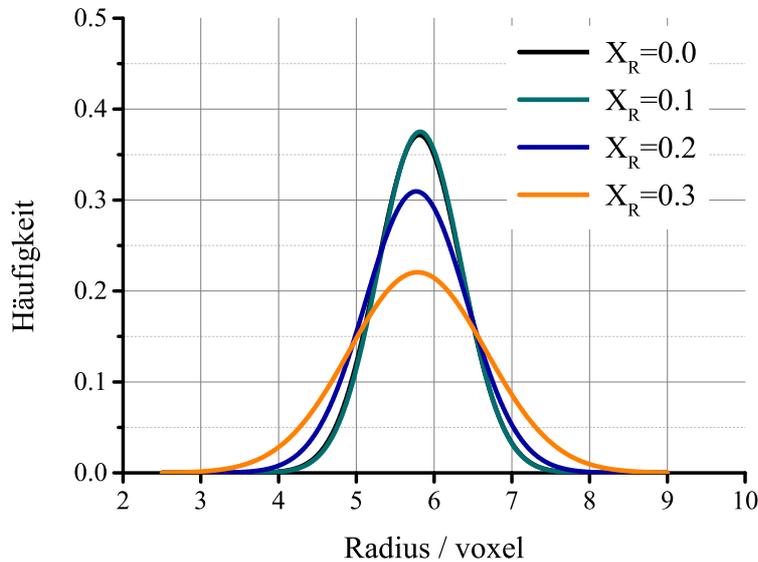


Abb. 3.4: Korngrößenverteilungen (äquivalenter Kugelradius) mit verschiedenen Werten des Parameters X_R

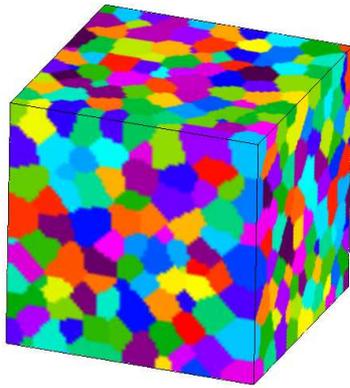
3.2.5. Beispiele für simulierte Gefüge

Mit den vorgestellten Werkzeugen ist es nun möglich beliebige Gefüge zu erstellen. Die Leistungsfähigkeit dieser Gefügenerzeugungsmethode soll nun anhand einiger Beispiele demonstriert werden. Für einphasige Keramiken (ZnO:Pr) hat es sich als zweckmäßig erwiesen [63] folgende Verteilungsfunktion für die Radien der Kugeln zu verwenden:

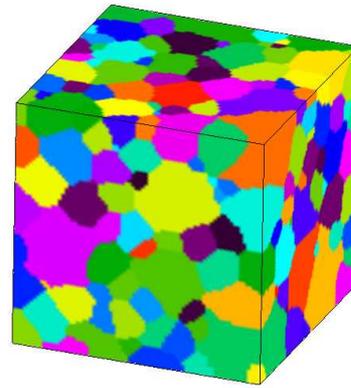
$$r = R \cdot e^{N \cdot X_R} \quad . \quad (3.6)$$

R ist die mittlere Länge der Halbachse, N eine normalverteilte Zufallszahl und X_R steuert die Breite der Verteilung. Zuerst sollen die Auswirkungen von X_R auf das resultierende Gefüge gezeigt werden. Dazu wurde ein Würfel mit der Kantenlänge 100 Voxel als Volumen gewählt. Der mittlere Radius R betrug 5 Voxel und X_R variierte im Bereich von (0.0-0.3) Voxel. In der MC-Simulation wurden immer 15 MC-Sweeps¹ durchgeführt.

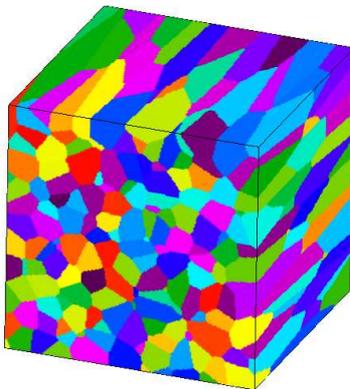
¹Ein MC-Sweep sind N Versuche ein ID zu ändern, wobei N die Anzahl der Voxel ist.



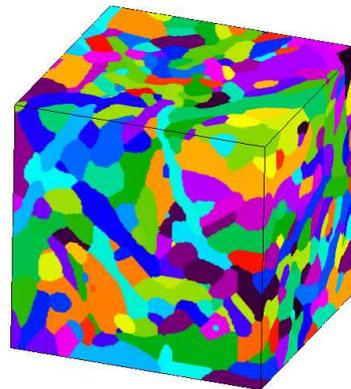
(a) Gefüge mit schmaler Korngrößenverteilung



(b) Gefüge mit breiter Korngrößenverteilung



(c) Gefüge mit texturierten, zigarrenförmigen Körnern



(d) Gefüge mit gleichverteilt orientierten, zigarrenförmigen Körnern

Abb. 3.5: Exemplarische Darstellung verschiedener Gefüge

In Abb. 3.4 sind die Korngrößenverteilungen (Radien der äquivalenten Kugelvolumen) für die verschiedenen X_R Werte dargestellt. Ein $X_R = 0.0$ bedeutet eine monodisperse Anfangsverteilung, jedoch wird durch den zellulären Automaten und der MC-Simulation die Verteilung verbreitert. Dadurch decken sich die Verteilungen für $X_R = 0.0$ und $X_R = 0.1$. Erst bei größeren Werten für die Breite der Anfangsverteilung ($X_R \geq 0.2$) beginnen auch resultierenden Korngrößenverteilungen breiter zu werden.

Für $X_R = 0.1$ und $X_R = 0.4$ sind die Gefüge in den Abb. 3.5a und 3.5b dargestellt. Weiters zeigen Abb. 3.5c und 3.5d Gefüge mit gestreckten Körnern. Der Unterschied zwischen beiden Abbildungen ist, dass in einer alle Ellipsoide ausgerichtet oder texturiert sind, während als Vergleich eine gleichverteilte Kornorientierungsverteilung gegeben ist. Weitere Möglichkeiten von *mbuilder* wären z.B. Gefüge mit bimodalen Korngrößenverteilungen oder 2-phasige Systeme zu erzeugen.

3.3. Kennlinie der einzelnen Korngrenze

Die integrale Kennlinie eines Varistors wird mit Hilfe eines Netzwerkmodells berechnet. Dazu wird jedes Korn aus dem simulierten Gefüge über einen nicht-linearen spannungsabhängigen Widerstand mit seinen Nachbarkörnern verbunden (Abb.3.1). Der nichtlineare spannungsabhängige Widerstand wird durch eine stückweise definierte Funktion, ähnlich von Bartkowiak [55, 56, 57], beschrieben, die in erster Linie von der Spannungsdifferenz U der Nachbarkörner abhängt, aber auch weitere Parameter wie die Kontaktfläche oder Kornorientierung beinhalten kann. Die Stromstärke I über eine Korngrenze wird mit

$$I(U) = \begin{cases} U \frac{A}{\rho_0} \left(1 + \left(\frac{|U|}{U_B} \right)^\alpha \right) & \text{für } |U| \leq U_0 \\ U \frac{A}{\rho_0} \left(1 + \left(\frac{U_0}{U_B} \right)^\alpha \right)^a \left(1 + \frac{U_0^c}{U_B^\alpha |U|^{c-\alpha}} \right)^{-b} & \text{für } |U| > U_0 \end{cases} \quad (3.7)$$

berechnet, wobei U_B die Schaltspannung beschreibt. In der Modellkennlinie ist U_B jene Spannung, bei der die Leitfähigkeit auf das Doppelte des Anfangswerts

3. Modellierung der Varistorkeramik

gestiegen ist. α ist der Nichtlinearitätskoeffizient und bestimmt die Steilheit der Kennlinie. Weitere wichtige Parameter sind A und ρ_0 , die der Fläche der Korngrenze und dem spezifischen Flächenwiderstand entsprechen. Der erste Teil der Kennlinie ($U < U_0$) besitzt eine positive Krümmung zunehmender Steigung und beschreibt den Sperr- und einen Teil des Schaltbereichs. Ab U_0 besitzt die Kennlinie eine negative Krümmung und bestimmt auch den Hub der Kennlinie. Konstanten, die keine physikalische Bedeutung haben, sind a , b und c mit typischen Werten von 3.5, 2.5 und 70. Mit diesen Konstanten kann die Form der Kurve angepasst werden.

Zusätzlich wurden noch folgende Randbedingungen für die einzelnen Konstanten festgelegt, wodurch aus Gl. 3.7 eine einfach stetig differenzierbare² Funktion ($C^1 - \text{stetig}$) wird:

$$a - b = 1 \quad (3.8a)$$

$$c = \alpha \left(1 + \frac{1}{b} \right) \quad (3.8b)$$

$$U_0 = U_B \sqrt[\alpha]{d} \quad (3.8c)$$

$$c > \alpha \quad (3.8d)$$

$$d > 1. \quad (3.8e)$$

Durch die Einführung von d kann der Hub der Kennlinie, unabhängig von U_B , konstant gehalten werden. Eine stetig differenzierbare Funktion hat den großen Vorteil, dass man eine analytische Ableitung bilden kann, mit deren Hilfe die Auflösung des Gleichungssystem beschleunigt wird, wie später noch genauer diskutiert wird.

Die wichtigsten Parameter sind die Schaltspannung U_B und der Nichtlinearitätskoeffizient α , die das Verhalten der Kurve am meisten beeinflussen. In Abb. 3.6 sind exemplarische Kornkennlinien dargestellt. Beginnend mit einem ohmschen Bereich, der durch ρ_0 definiert ist, steigt die Stromstärke ab der Schaltspannung U_B proportional zu U^α an und geht dann wieder in einen ohmschen Bereich über. Physikalisch betrachtet wird der Strom zuerst durch den Wider-

²Aufgrund des Betrags ist diese Funktion genau genommen nur schwach differenzierbar.

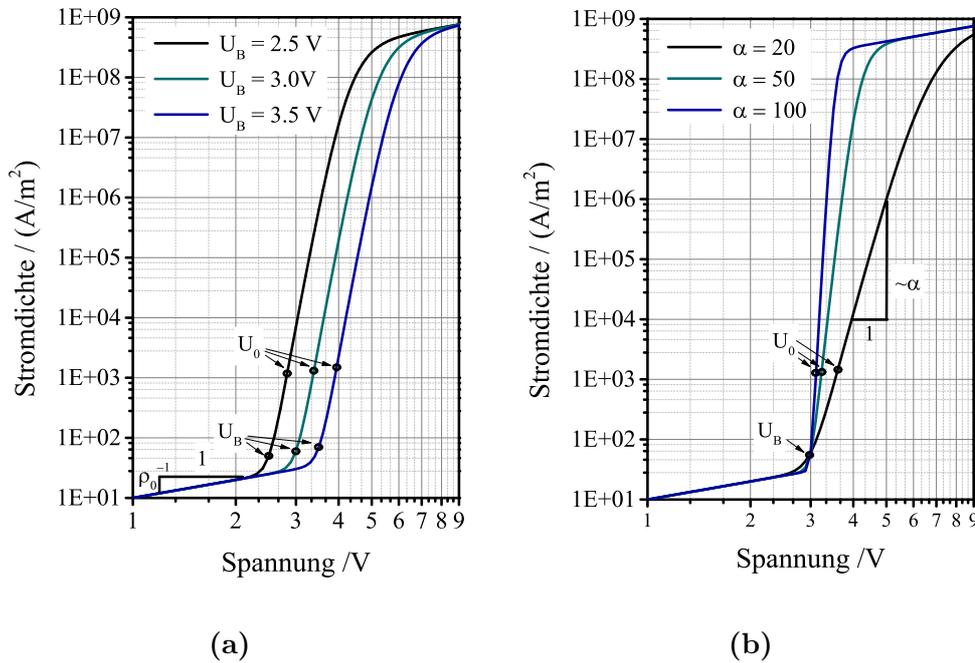


Abb. 3.6: In (a) wird die Schaltspannung U_B bei einem $\alpha = 30$ von 2,5 V auf 3,5 V erhöht. In (b) sind Kennlinien bei 3 verschiedenen α Werten bei einer Schaltspannung $U_B=3\text{V}$ dargestellt.

stand der Korngrenze limitiert (erster ohmscher Bereich, Leckstrombereich). Mit steigender Spannung wird die Korngrenzbarriere abgebaut (nichtlinearer Bereich) bis der Strom durch die Leitfähigkeit des Zinkoxids begrenzt wird (zweiter ohmscher Bereich, Hochstrombereich). In Abb. 3.6a wird die Schaltspannung U_B von 2,5 V über 3,0 V auf 3,5 V bei einem α von 30 erhöht. Der Übergang in den nichtlinearen Bereich verschiebt sich entsprechend der Schaltspannung.

In Abb. 3.6b wird der α -Wert bei konstanter Schaltspannung $U_B = 3\text{V}$ variiert. Durch einen höheren α -Wert wird nicht nur die Kennlinie steiler, sondern es verschmälert sich auch der Übergangsbereich zwischen Leckstrom und Hochstrom.

Ein Nachteil der Formulierung der Kennlinienfunktion Gl. 3.7 ist, dass bei einer Änderung des spezifischen Korngrenzenwiderstandes ρ_0 nicht nur der Sperrstrom verändert wird, sondern die gesamte Kennlinie. Der Hochstrom-

bereich müsste unverändert bleiben, da er nur vom Widerstand der Körner bestimmt wird. Abhilfe schafft hier eine Kennlinienfunktion nach Vojta et al. [53]:

$$I(U) := UA\left(\sigma_{gb} + \frac{\sigma_{gr}}{2} (1 + \tanh(s(|u| - U_M))\right) \quad . \quad (3.9)$$

Diese Funktion hat den Vorteil, die Leitfähigkeit (Widerstand) der Korngrenzen σ_{gr} unabhängig von der Leitfähigkeit (Widerstand) der Körner σ_{gb} wählen zu können. Allerdings ist hier die Schaltspannung abhängig von den Leitfähigkeiten:

$$U_B = U_M + \operatorname{atanh}\left(\frac{2\sigma_{gb}}{\sigma_{gr}} - 1\right) / s \quad . \quad (3.10)$$

Damit die Schaltspannung U_B konstant bleibt, muss U_M für jede Korngrenzleitfähigkeit σ_{gb} entsprechend angepasst werden. U_B ist auf die gleiche Weise definiert wie in Gl. 3.7. Der Parameter s bestimmt die Steilheit der Kurve und ein typischer Wert liegt bei 5. Der Verlauf dieser Kennlinienfunktion ist im Allgemeinen sehr ähnlich der Funktion Gl. 3.7.

3.4. Das Gleichungssystem

Das 1. Kirchhoffsche Gesetz, welches besagt, dass die Summe aller Ströme durch einen Knoten null ist, definiert das nichtlineare Gleichungssystem. Die Knoten im 1. Kirchhoffsche Gesetz entsprechen den Körnern in der Varistorsimulation und es muss für alle Körner gelten:

$$\sum_{k=1}^{NN} I(U_i - U_k) = 0 \quad i \forall \text{ Körner} \quad , \quad (3.11)$$

wobei U_i das Potenzial des i -ten Korn ist. NN bezieht sich auf die Anzahl der nächsten Nachbarn des Korns i und wird durch das simulierte Gefüge bestimmt. Die Kennlinienparameter pro Korngrenze werden im Allgemeinen unterschiedlich sein. Beispielsweise wird die Korngrenzenfläche variieren oder es können die Parameter (z.B. U_B, ρ_0) von der Missorientierung der Körner zueinander

oder von der Richtung abhängen. Auf diese Weise wird ein stark nichtlineares Gleichungssystem definiert, welches das elektrische Verhalten beschreibt.

Um einen Bauteilkennlinienpunkt zu berechnen, muss dieses hoch nichtlineare Gleichungssystem für bestimmte Randbedingungen gelöst werden, was typischerweise iterativ ausgehend von geeigneten Startbedingungen erfolgt.

An bestimmten Körnern am Rand des Gefüges wird ein Potenzial vorgegeben. Diese stellen den Kontakt zur Elektrode dar, wobei es zwei Gebiete geben muss, die auf unterschiedlichem Potenzial liegen, damit eine Potentialdifferenz und somit eine elektrische Spannung entstehen kann. Randbedingungen, die den Freiheitsgrad (i.e. Potenzial) vorgeben, werden auch Dirichletsche Randbedingung genannt. Allen übrigen Randkörnern wird eine Neumann Randbedingung auferlegt, die der Ableitung des Freiheitsgrads nach der Flächennormalen ein bestimmten Wert vorschreibt. In diesem Fall muss der Strom für die verbliebenen Randkörner aus dem simulierten Gefüge null sein.

3.5. Der Solver

Das Gleichungssystem wird mit dem Trust-Region-Dogleg-Solver von *Matlab* gelöst, der sich durch seine Robustheit auszeichnet [67]. Dieser soll im Folgenden kurz erläutert werden. Das Gleichungssystem 3.11 hat die Form $F(x) = 0$, wobei F eine stetig differenzierbare Funktion $\mathbb{R}^n \mapsto \mathbb{R}^n$ ist. x bezeichnet den gesuchten Lösungsvektor und entspricht den Potenzialen $\{U_i\}$. Man kann zeigen, dass für das Varistorproblem die Lösung des Gleichungssystem mit der Optimierungsaufgabe $\min f(x)$ gleichzusetzen ist [68], wobei f auf folgende Weise definiert ist:

$$f(x) := \frac{1}{2} \|F(x)\|^2 = \frac{1}{2} F(x)^T F(x) \quad . \quad (3.12)$$

Die grundlegende Idee zur Lösung des Gleichungssystem ist, dass die Funktion F durch eine einfachere, in der Regel eine quadratische, Funktion q_k in einem gewissen Bereich, der *trust-region* δ_k , um einen Punkt x_k genähert werden kann:

$$f(x_k + d) \approx q_k(d) := \frac{1}{2} \|F(x_k) + F'(x_k)d\|^2 \quad , \quad (3.13)$$

mit der Jacobi Matrix F' . Durch ausmultiplizieren der obigen Gleichung erhält man

$$q_k(d) = f(x_k) + \nabla f(x_k)^T d + \frac{1}{2} d^T J_k^T J_k d \quad , \quad (3.14)$$

das zusammen mit

$$\min q_k(d) \quad \text{u.d.N.} \quad \|d\| \leq \delta_k \quad (3.15)$$

das Trust-Region-Teilproblem ergibt. Für die Bestimmung des Vertrauensbereichs sei auf die Literatur verwiesen [69, 70, 71]. Die Lösung des Trust-Region-Teilproblems erfolgt nun mit einer Dogleg Strategie nach Powell [72]. Dazu gehen wir vom aktuellen Iterationspunkt x_k und minimieren die quadratische Näherung q_k in Richtung des negativen Gradienten $-\nabla f(x_k)$. Das führt zu dem Problem

$$\min q_k(-t\nabla f(x_k)) = \min \left(f(x_k) - t\|\nabla f(x_k)\|^2 + \frac{1}{2}t^2\nabla f(x_k)^T J_k^T J_k \nabla f(x_k) \right), \quad (3.16)$$

welches die eindeutige Lösung

$$t_k^{CP} := \frac{\|\nabla f(x_k)\|^2}{\nabla f(x_k)^T J_k^T J_k \nabla f(x_k)} \quad (3.17)$$

besitzt. Der Lösungspunkt

$$x_k^{CP} = x_k - t_k^{CP} \nabla f(x_k) \quad (3.18)$$

wird als *Cauchy-Punkt* bezeichnet. Falls dieser bereits außerhalb der Trust-Region liegt, wird der Schnittpunkt mit Trust-Region-Sphäre als neuer Iterationspunkt x_{k+1} gewählt. Befindet sich der Punkt innerhalb der Sphäre, wird

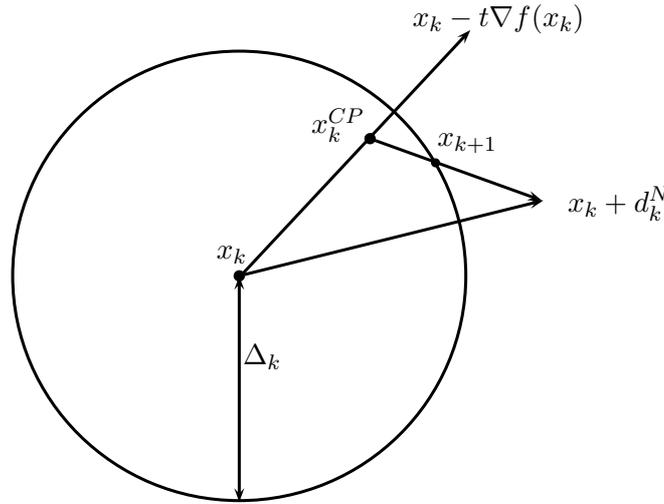


Abb. 3.7: Skizze zum Dogleg Algorithmus. Vom aktuellen Iterationspunkt x_k wird zuerst ein Steepest-Descent-Schritt bis maximal zum Cauchy-Punkt x_k^{CP} ausgeführt. Liegt x_k^{CP} noch innerhalb des Vertrauensbereichs mit dem Radius Δ_k wird eine Newton-Iteration durchgeführt. Der Schnittpunkt mit dem Vertrauensbereich ist der neue Iterationspunkt x_{k+1}

eine Newton-Iteration (Newtonscher Algorithmus zur Lösung von Gleichungssystemen) durchgeführt in Richtung des *Newton-Punkts* (vgl. Abb. 3.7)

$$x_k^N := x_k - \nabla f(x_k)^T J_k^T J_k \nabla f(x_k) \quad (3.19)$$

bis maximal zum Rand der Trust-Region-Umgebung und setzt diesen Punkt anschließend als neuen Iterationspunkt.

Wesentlich für die numerische Lösung von nichtlinearen Problemen ist die geeignete Wahl von Startwerten für den iterativen Lösungsalgorithmus. In der aktuellen Version werden die einzelnen Spannungsschritte seriell gelöst, da als Startpunkt für den aktuellen Spannungswert die Potenziale der vorangegangenen Lösung mit $\{U_i\} \cdot \frac{U_{\Delta,k}}{U_{\Delta,k-1}}$ hoch skaliert werden, wobei $U_{\Delta,k}$ die Spannungsdifferenz der Randbedingungen des k -Schritts ist. Der Startpunkt für den ersten Schritt ist die entsprechende ohmsche Lösung im Leckstrombereich. Durch diese Methodik wird immer ein Startpunkt definiert, der sich nahe der Lösung befindet.

In den Berechnungen der einzelnen Iterationsschritte muss immer die Jacobi-Matrix bestimmt werden. Bei einer numerischen Berechnung der Jacobi-Matrix wird ein Finites-Differenzen-Verfahren verwendet, welches das Gleichungssystem $n + 1$ auswerten muss, wobei n die Anzahl der Variablen (i.e. Körner) ist.

Einen Ausweg dieser rechenintensiven Prozedur stellt die analytische Berechnung der Jacobi-Matrix J_f dar. Dadurch lässt sich die Rechenzeit zur Lösung des Gleichungssystems drastisch reduzieren (vgl. Kap. 3.6).

Das i,k 'te Element der Jacobi-Matrix wird mit

$$\frac{\partial I_i}{\partial U_k} = \begin{cases} -\frac{1}{\rho_0} (1 + U_B^{-\alpha} |U_i - U_k|^{\alpha-1} (|U_i - U_k| + \alpha (U_i - U_k) \operatorname{sgn}(U_i - U_k))) & \text{für } |U_i - U_k| \leq U_0 \\ \frac{(1 + U_0 \alpha U_B^{-\alpha})^a (1 + U_0^c U_B^{-\alpha} |U_i - U_k|^{a-c})^{-b}}{\rho_0} \left(-1 + \frac{b(a-c)(U_i - U_k) U_0^c \operatorname{sgn}(U_i - U_k)}{|U_i - U_k| (U_0^c + U_B^\alpha |U_i - U_k|^{-a+c})} \right) & \text{für } |U_i - U_k| > U_0 \end{cases} \quad (3.20)$$

berechnet, wobei I_i Gleichung 3.11 für das i -te Korn ist. Wird als Kennlinie für die Korngrenze hingegen Gl. 3.9 verwendet ergibt sich für das i,k 'te Element der Jacobi-Matrix

$$\frac{\partial I_i}{\partial U_k} = \frac{A}{2} (2\sigma_{gb} + \sigma_{gr} + s (U_i - U_k) \sigma_{gr} (\operatorname{sech}(s (|U_i - U_k| - U_B)))^2 \operatorname{sgn}(U_i - U_k) + \sigma_{gr} \tanh(s (|U_i - U_k| - U_B) - V_B)). \quad (3.21)$$

3.6. Benchmarks

Folgende Benchmarks wurden auf einem PC mit Intel Xeon X5570 Prozessoren mit 2.93 GHz und acht Kernen berechnet. Der Arbeitsspeicher hatte eine Größe von 74 GB, wobei nur wenige GB für die Berechnung benötigt werden. Bei den parallelen Lösungsverfahren (alle Mathematica Solver) wurden alle acht

Kerne zur Berechnung verwendet. Bei den übrigen Lösungsverfahren wurde aufgrund des seriellen Algorithmus nur ein Kern verwendet. Lediglich bei einzelnen Berechnungsschritten (z.B. Matrizeninversion) wurde eine automatische Parallelisierung durchgeführt.

3.6.1. Vergleich mit anderen Solvern

Als Benchmark wurde ein Gefüge mit 263 Körner gewählt, welches an zwei gegenüberliegenden Flächen mit ohmschen Kennlinien mit den Elektroden verbunden wurde. Der Ablauf entspricht dem oben beschriebenen, wobei aber unterschiedliche Solver verwendet wurden. Die Einstellungen in den einzelnen Solvern wurden so angepasst, dass alle zu einer vergleichbaren (Abweichung kleiner als 0.001) Lösung kamen. Verwendet wurden folgende Verfahren bzw. Solver:

- Newton-Raphson mit Schrittweitensteuerung (Mathematica, parallel)
 - Backtracking
 - Brent
 - MoreThuente;
- KINSOL aus dem SUNDIALS Package [73] (C++ mit Parameterübergabe aus Matlab, seriell);
- Trust region dogleg mit und ohne analytische Jacobi-Matrix (Matlab, seriell).

Die Mathematica Solver arbeiteten mit einem parallelen Lösungsverfahren. Das heißt jeder Spannungsschritt verwendet die entsprechende ohmsche Lösung als Startwert und ist somit von der vorherigen Lösung unabhängig. Die übrigen Lösungsverfahren rechneten seriell und starten mit der vorherigen hochkalierten Lösung. Es wurden 150 Kennlinienpunkte zwischen einem und 16 V berechnet.

Die drei Mathematica Solver benötigten zwischen 900 und 1000 Sekunden (wall-time) um die Bauteilkennlinie zu berechnen, während der KINSOL und

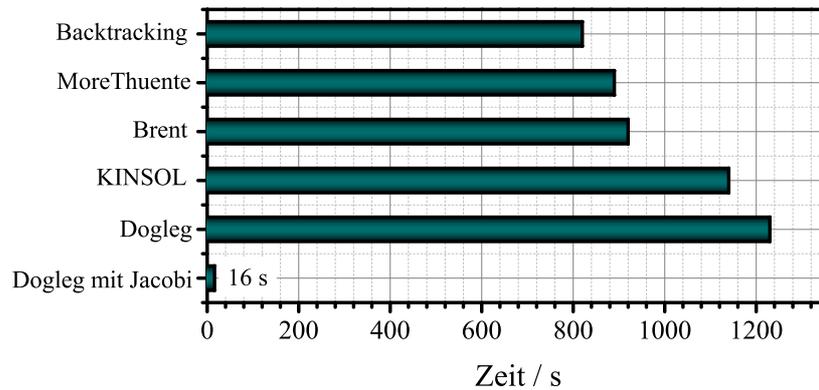


Abb. 3.8: Vergleich der Lösungszeiten der verschiedenen Solver. Es wurde ein System mit 263 Körner mit 150 Kennlinienpunkten simuliert. Die Implementierung einer analytische Berechnung der Jacobi Matrix reduzierte die Berechnungsdauer dramatisch.

der Trust-Region-Dogleg Solver ohne analytische Jacobi-Matrix ca. 1200 s dauerte (vgl. Abb. 3.8). Obwohl der Mathematica Solver mit acht Kernen rechnet, waren die Berechnungszeit nur um ca. 1/6 schneller als die serielle Berechnung mit einem Kern. Der kleine Unterschied ist auf die besseren, das heißt näher an der Lösung liegenden, Startwerte in der seriellen Methode zurückzuführen. Die Implementierung der analytischen Jacobi-Matrix-Berechnung reduzierte die Solver Zeit auf 16 s und demonstriert damit den Aufwand der zur Berechnung der Jacobi-Matrix nötig ist.

3.6.2. Skalierung

Der nächste Benchmark betrachtet die Rechenzeit abhängig von der Systemgröße. Dazu wurde zuerst ein Gefüge in einem Würfel mit der Kantenlänge 30 und einer mittleren Korngröße (äquivalenter Korndurchmesser) sieben erzeugt. Durch die Streuung der Korngrößen ergab sich eine minimale Anzahl von vier Korngrenzen in Serie und somit eine Schaltspannung von 12 V. Die Spannung wurde über die z-Flächen aufgebracht. Danach wurde die Kantenlänge des Würfels in x- und y-Richtung immer verdoppelt und in z-Richtung konstant gehalten. Dadurch soll ein fairer Vergleich zwischen den verschiedenen Systemgrößen gewährleistet werden, da die Anzahl der zu berechnenden Kenn-

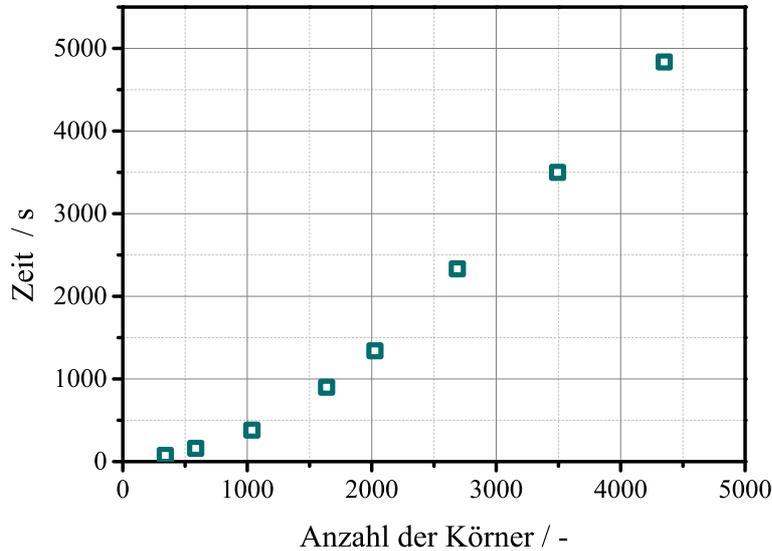


Abb. 3.9: Zeit zur Berechnung einer Kennlinie über der Systemgröße

linienpunkte für eine gesamte Kennlinie einen konstanten Wert besitzt. Es wurden 120 Kennlinienpunkte von 1 V bis 25 B in 0.2 V Schritten berechnet. Der Solver hat als Abbruchkriterium einen Wert TOL , der größer sein muss als der aufsummierte Fehler von Gl. 3.11. Bei der Berechnung von größeren System müsste die Lösung genauer sein um das gleiche Abbruchkriterium zu erreichen. Deswegen wurde TOL relativ zur Systemgröße gewählt, das heißt der durchschnittliche Fehler pro Korn ist konstant. Außerdem wird TOL auch an die gesamte Stromstärke angepasst:

$$TOL_k = TOL_{rel} \cdot n \cdot I_{k-1} \quad , \quad (3.22)$$

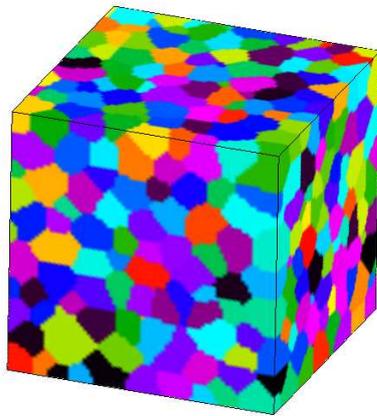
wobei TOL_{rel} die relative Toleranz ($\sim 10^{-12}$), n die Anzahl der Körner und I_{k-1} der gesamte Strom der letzten Iteration ist. Für die erste Iteration wurde ein Wert für TOL_1 gewählt, der erfahrungsgemäß genau genug ist ($\sim 10^{-24}$). Es zeigt sich, dass das Lösungsverfahren eine Konvergenzordnung zwischen 1 und 2 besitzt. (siehe Abb. 3.9).

4. Grundlegende Studien

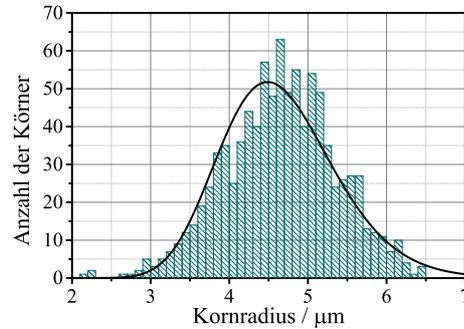
In diesem Kapitel werden einige grundlegende Studien zeigen, wie sich bestimmte mikroskopischen Parameter auf die makroskopische Kennlinie auswirken. Als Parameter werden, ungeachtet der physikalischen Ursachen, die Schaltspannung, der Nichtlinearitätskoeffizient α_{gr} , der spezifische Widerstand der Korngrenzen und die Korngrößenverteilung variiert. Als Einführung in diese Thematik dient eine exemplarische Rechnung eines Standardmodells, in der die relevanten Größen vorgestellt und erklärt werden.

Die Topologie ist durch ein Gefüge in Würfelform mit der Kantenlänge $75\ \mu\text{m}$ vorgegeben. Das Gefüge besitzt eine Diskretisierung von $75 \times 75 \times 75$ Voxel. Die mittlere Korngröße beträgt $4.7\ \mu\text{m}$ mit einer Standardabweichung von $0.7\ \mu\text{m}$ (vgl. Abb. 4.1). Das Gefüge beinhaltet ca. 1000 Körner und stellt ein Volumenelement dar, welches repräsentativ für einen Varistor ist.

Eine simulierte Kennlinie eines Bauteils erhält man, indem man einzelne Kennlinienpunkte berechnet und anschließend interpoliert. In diesem Beispiel werden Kennlinienpunkte beginnend bei $1\ \text{V}$ in $0.2\ \text{V}$ Schritten bis $80\ \text{V}$ berechnet. Als Korngrenzenkennlinie wurde die Funktion Gl. 3.7 verwendet und besaß für alle Korngrenzen die gleichen Parameter (Standardkennlinie: $\rho_0 = 10\ \Omega/\text{m}^2$, $U_B = 3\ \text{V}$, $\alpha = 30$, $a = 3.5$ und $d = 50$). Die interpolierte Kennlinie ist in Abb. 4.2a dargestellt. Beginnend mit einem ohmschen Bereich steigt die Kennlinie ab ca. $21\ \text{V}$ stark an. Da die Schaltspannung einer individuellen Korngrenze bei $3\ \text{V}$ liegt folgt daraus, dass elektrische Pfade mit sieben Korngrenzen in Serie existieren. Diese Zahl deckt sich mit der Erwartung wenn man den Abstand der Elektroden ($75\ \mu\text{m}$) durch den mittleren Korndurchmesser ($9.4\ \mu\text{m}$) dividiert (7.9 Korngrenzen). Der Übergang vom Schaltbereich in den Hochstrombereich erstreckt sich im Gegensatz zur Korngrenzenkennlinie auf einen größeren Bereich. Die Ursache dafür ist, dass bei höheren Spannungen auch Pfade mit ei-



(a) Gefügebild



(b) Histogramm der äquivalenten Kugelradien des simulierten Gefüges

Abb. 4.1: Gefüge für die Untersuchung der Kennlinienparameter

ner größeren Anzahl an Korngrenzen zu schalten beginnen. Daraus folgt, dass wenn die Pfade mit sieben Korngrenzen bereits im Hochstrombereich sind noch immer Pfade im Schaltbereich existieren. Dieser Effekt verursacht die Verbreiterung des Schaltbereich-Hochstrombereich Übergangs.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist Steilheit der Kennlinie im Schaltbereich bzw. in Abhängigkeit der Spannung. Ein Maß für die Steilheit ist der Nichtlinearitätskoeffizient α . Man geht davon aus, dass die Leitfähigkeit von der Spannung auf folgende Weise abhängt:

$$I = \underbrace{\sigma_0 \left(\frac{U}{U_N} \right)^{\alpha-1}}_{\sigma(U)} \cdot U \quad , \quad (4.1)$$

wobei U_N eine Normierungskonstante ist. Diese Gleichung wird logarithmiert und ergibt damit

$$\log I = \alpha \log U - (\alpha - 1) \log U_N + \log \sigma_0 \quad . \quad (4.2)$$

Das integrale α_I erhält man aus folgender Gleichung

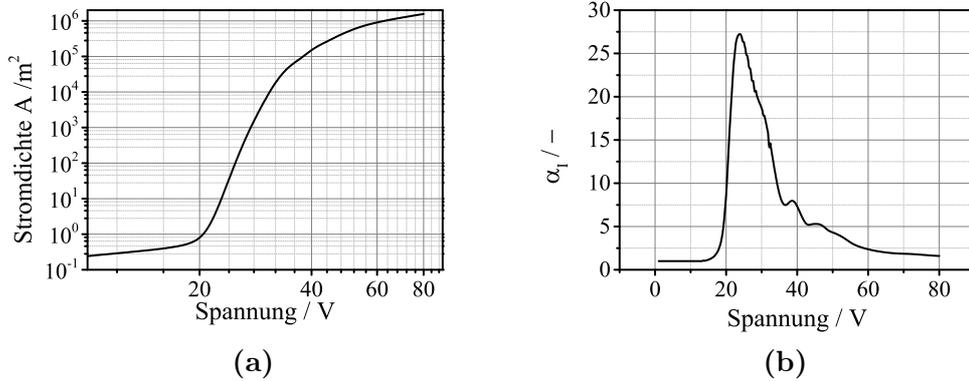


Abb. 4.2: Strom-Spannungs-Kennlinie (a) und α_I Verlauf (b)

$$\alpha = \frac{d(\log I)}{d(\log U)} \quad (4.3)$$

Der spannungsabhängige α_I -Verlauf ist Abb. 4.2b dargestellt. Im Sperrstrombereich hat α_I ein Wert von 1, welcher einem ohmschen Verlauf entspricht. Ab der Schaltspannung steigt α_I auf den maximalen Wert von 27.5. Das maximale α_I der Korngrenzenkennlinie (30) wird nicht erreicht, da noch nicht alle Pfade im Schaltbereich sind. Dadurch reduziert sich der α_I Wert für ein Bauteil. Bei ca. 40 V ist ein zweites lokales Maximum erkennbar. Dort ist ein Großteil der Pfade bereits im Hochstrombereich und nur einige verbliebene Strompfade kommen in den Schaltbereich und sorgen damit für den zweiten Anstieg. Anschließend geht α_I auf 1 zurück.

Um einen Einblick über das ortsaufgelöste Schaltverhalten zu erhalten werden 3D Bilder bei verschiedenen Spannungen gezeigt. Als relevante Größe wird die Wärmeerzeugungsrate (i.e. elektrische Leistungsdichte) über dem simulierten Gefüge farbkodiert dargestellt. Die Leistung, die in einem Korn umgesetzt wird, ist definiert als die Summe der halben elektrischen Leistung über alle Korngrenzen eines Kornes. Da an der elektrischen Leistung einer Korngrenze

zwei Körner beteiligt sind, wird die Leistung auf beide aufgeteilt und somit halbiert. Die Leistung $P_{gr,i}$ des Kornes i ist somit

$$P_{gr,i} := \frac{1}{2} \sum_j^{NN} (U_i - U_j) \cdot I_{ij} \quad (4.4)$$

und analog dazu die Leistungsdichte des Kornes i

$$p_{gr,i} := \frac{1}{2V_i} \sum_j^{NN} (U_i - U_j) \cdot I_{ij} \quad . \quad (4.5)$$

Die Leistungsdichte p_{gr} ist in Abb. 4.3 für das betrachtete Gefügevolumen bei verschiedenen Spannungen farbkodiert dargestellt. Bei kleinen Spannungen befinden sich alle Pfade noch im Sperrstrombereich und die Leistungsdichte ist homogen über das Bauteil verteilt (vgl. Abb. 4.3a). Bei 25 V ist eine drastische Kanalisation auf lediglich drei Pfade ersichtlich (vgl. Abb. 4.3b). Dieser Effekt wird dadurch verursacht, dass nur drei Pfade mit sieben Korngrenzen in Serie existieren. Nimmt die Spannung weiter zu so verteilt sich die Leistung wieder homogener über das Bauteilvolumen.

In Abb. 4.4 ist integrale Leistungsdichte p_I und die Leistungsdichte zweier ausgewählter Körner p_{gr} über der Spannung dargestellt. Aufgrund der Topologie existieren Körner die eine überproportionale Leistungsdichte ($p_{gr,1}$) aufweisen. Diese entsprechen den Körnern auf den Strompfaden, die zuerst in den Schaltbereich kommen (vgl. Abb. 4.3b). Ebenso befinden sich Körner im Gefüge deren Leistungsdichte unterdurchschnittlich ($p_{gr,2}$) ist. Der Mittelwert aller Kornleistungsdichten resultiert wieder in der integralen Leistungsdichte p_I .

Um diese Strom- bzw. Leistungslokalisierung quantifizierbar zu machen, wird als Vergleichsgröße ein effektives Absorptionsvolumen ζ eingeführt. Das effektive Absorptionsvolumen wird als der Anteil des Volumen definiert, in dem ein bestimmter Anteil der elektrischen Leistung umgesetzt wird. In dieser Arbeit wurde der Grenzwert mit 95% der elektrischen Leistung festgelegt:

$$\zeta_{95} := \frac{V_{0.95P}}{V_{ges}} \quad . \quad (4.6)$$

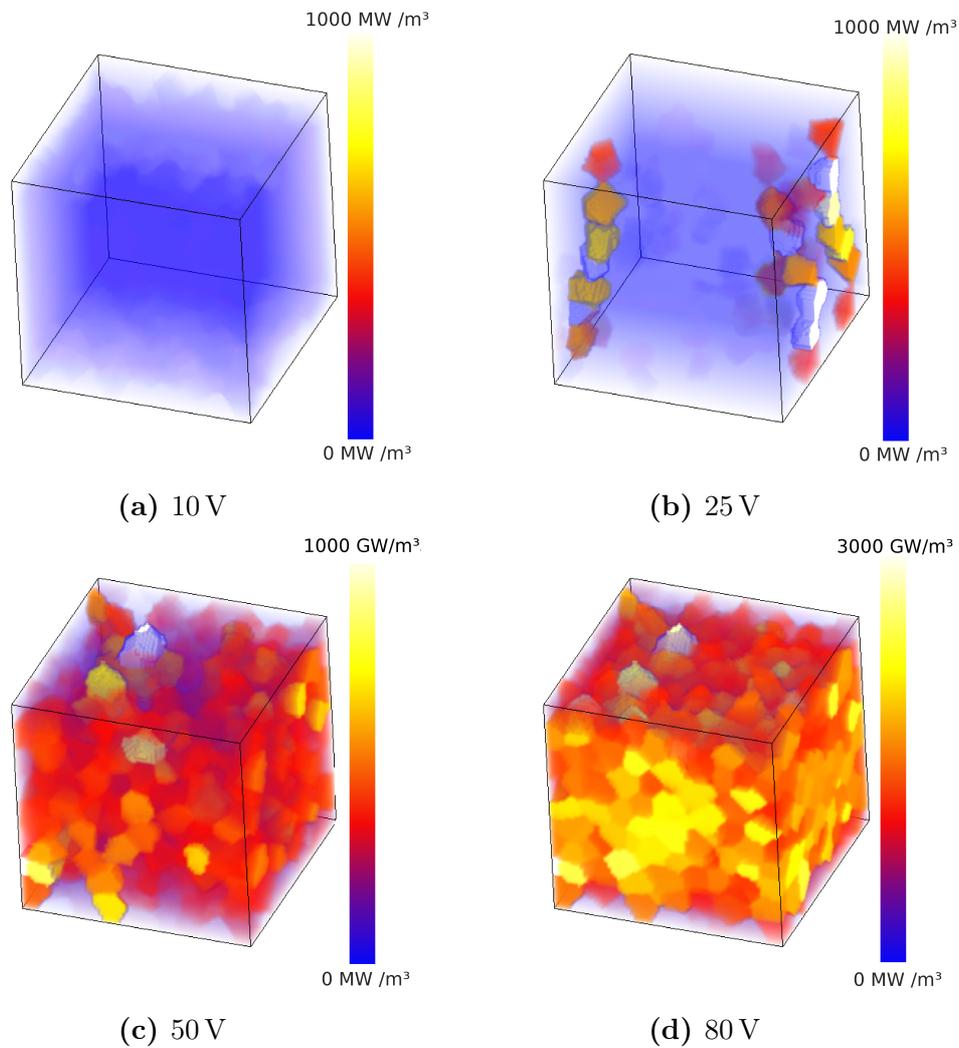


Abb. 4.3: Ortsaufgelöste Leistungsdichte über dem simulierten Gefüge bei verschiedenen Spannungen. Die Farbskala wurde zur besseren Darstellung angepasst.

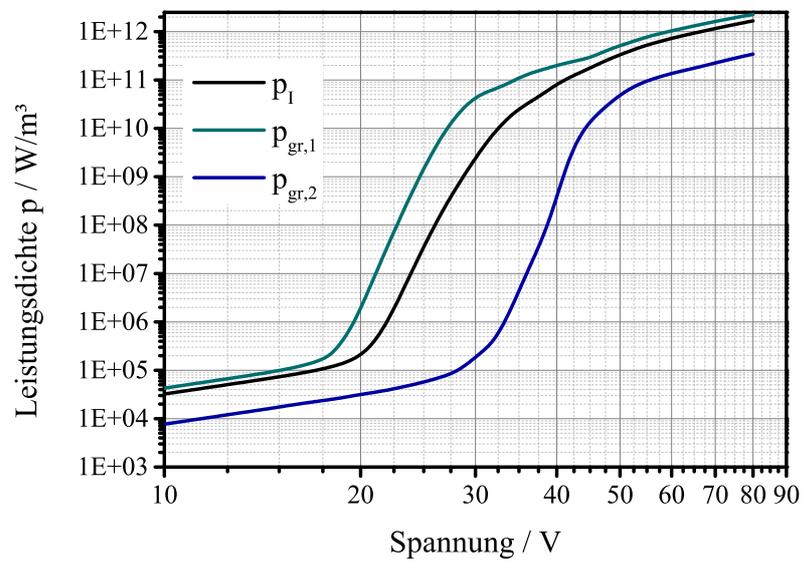


Abb. 4.4: Integrale Leistungsdichte p_I und die Leistungsdichte zweier Körner p_{gr} über der Spannung aufgetragen. Im Schaltbereich werden einzelne Körner ($p_{gr,1}$) überproportional stark belastet, während andere Körner ($p_{gr,2}$) deutlich schwächer als im Mittel (p_I) belastet werden.

ζ_{95} kann somit die Werte nahe 0, für eine stark inhomogene Leistungsverteilung bzw. bis 0.95 für eine homogene Leistungsverteilung annehmen.

Ein typischer Verlauf (vgl. Abb. 4.5) von ζ_{95} beginnt mit einem hohen konstanten Wert im Sperrbereich, gefolgt von einer starken Abnahme während des Schaltvorganges. Nach Erreichen eines Minimums steigt ζ_{95} wieder an und nähert sich asymptotisch 0.95 im Hochstrombereich (vgl. Abb. 4.5). Dieser Verlauf beschreibt sozusagen ein Tal. Neben dem Absolutwert des Minimums ist auch die Breite dieses Tals ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung der Volumeneffizienz. Je breiter das Tal ist, desto länger wird die Energie in einem kleinen Volumen umgesetzt. Somit steigt die Wahrscheinlichkeit für Ausfälle wie z.B. Lochbrand (engl. puncturing). Als Breite für dieses Tal wird der Spannungsbereich von $\zeta_{95} = 0.5$ der fallenden Flanke bis $\zeta_{95} = 0.5$ der steigenden Flanke definiert.

Alle Simulationen, die in dieser Arbeit gezeigt werden, sind isotherme Rechnungen. Der Widerstand von Varistoren besitzt jedoch einen negativen Temperaturkoeffizienten (vgl. Gl. 2.19). Durch die Erwärmung würde die Kanalisation aufgrund der Reduzierung des Widerstands verstärkt (selbstverstärkender Effekt) werden. Somit sind diese Rechnungen eine obere Grenze für die Volumeneffizienz bei einem sehr schnellen Schaltvorgang, da hier die eingebrachte Energie vernachlässigt werden kann.

4.1. Einfluss der Schaltspannungen der Einzelkorn Grenzen

Die Schaltspannung ist einer der wichtigsten Parameter zur Charakterisierung der Kennlinie. In der Literatur [50, 51, 74] wie auch in dieser Arbeit wurde die Streuung der Schaltspannung von einzelnen Korn Grenzen (siehe Kap. 5) gemessen. Die Ursache der Streuung der Schaltspannung ist bis heute ungeklärt. Für die Kennlinie der einzelnen Korn Grenze wird in diesem Abschnitt Gl. 3.7 mit folgenden Parametern verwendet: $\rho_0 = 10 \Omega/\text{m}^2$, $\alpha = 30$, $a = 3.5$ und $d = 50$. Den einzelnen Korn Grenzen wird eine zufällige, aus einer Normalverteilung gezogene, Schaltspannung zugewiesen. Die Normalverteilung hat einen Mittelwert

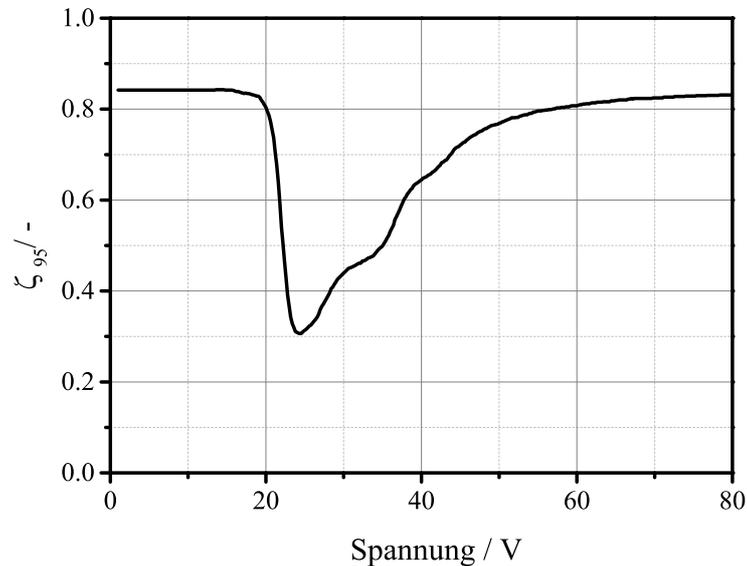


Abb. 4.5: Auftragung von ζ_{95} über der Spannung für das Standardmodell. Die ζ_{95} Kurve ist ein Maß für die Homogenität des Stromflusses. Je niedriger der ζ_{95} -Wert desto inhomogener ist die Wärmezeugung.

von 3 V mit verschiedenen Standardabweichungen $\sigma_{VB} = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$. Um zu kleine oder sogar negative Schaltspannungen zu verhindern, wird die Verteilung bei 1 V abgeschnitten. Durch diese Limitierung entsteht in der Wahrscheinlichkeitsdichte an der Stelle 1 V ein Dirac-Delta Peak mit der Höhe $0, 7 \cdot 10^{-24}, 3 \cdot 10^{-7}$ und $4.2 \cdot 10^{-4}$ für die entsprechenden Standardabweichungen. Der Einfluss des Abschneidens bei 1 V auf die Normalverteilung ist also äußerst gering und somit vernachlässigbar. Als Gefüge wurde dasselbe verwendet wie im einführenden Standardbeispiel.

In einer Kette von nichtlinearen Korngrenzen, die eine ausreichende Länge hätte, würde eine Zunahme der Verteilungsbreite keine Auswirkung auf die integrale Kennlinie haben, da eine kleine Schaltspannung durch eine hohe kompensiert würde. Anders verhält es sich bei 3D-Netzwerken. Bei einer Zunahme der Verteilungsbreite der Schaltspannung der Korngrenzen wird die Schaltspannung des Bauteils geringer (Abb. 4.6). Die Pfade mit den kleinsten Schaltspannungen bestimmen das Verhalten für die Bauteilkennlinien. Die

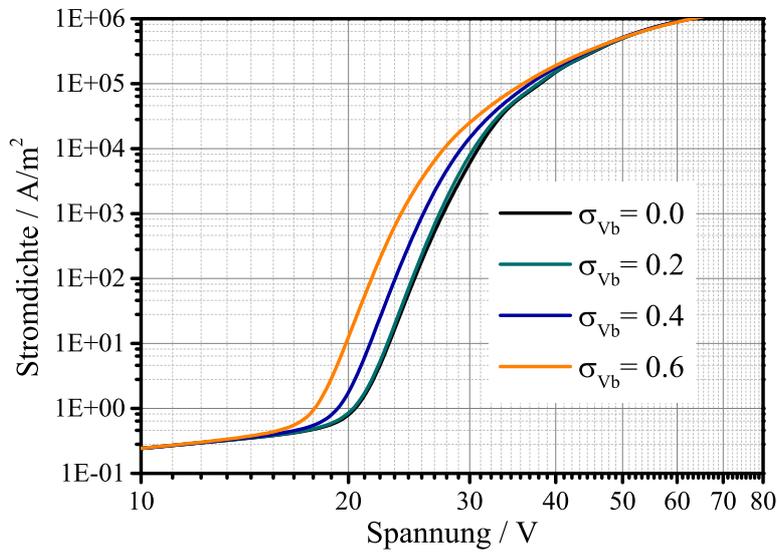


Abb. 4.6: Einfluss der Schaltspannungsstreuung auf die I-U Charakteristik von repräsentativen Volumen

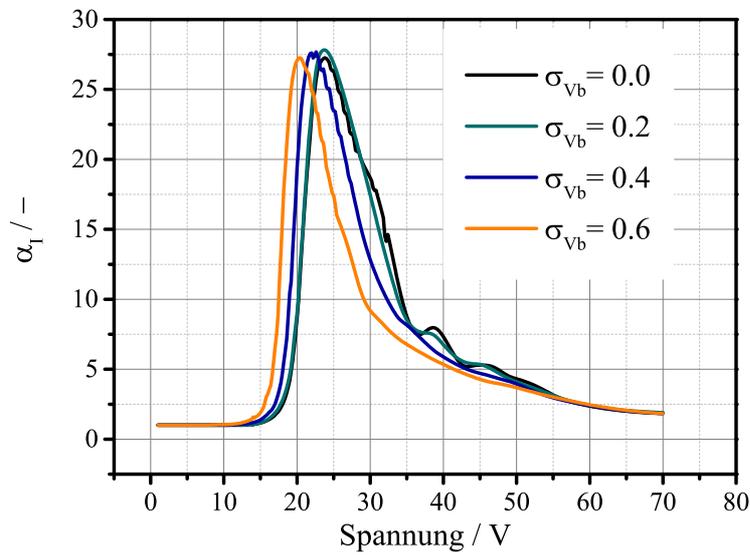


Abb. 4.7: Einfluss der Schaltspannungsstreuung auf den spannungsabhängiger α_I -Verlauf

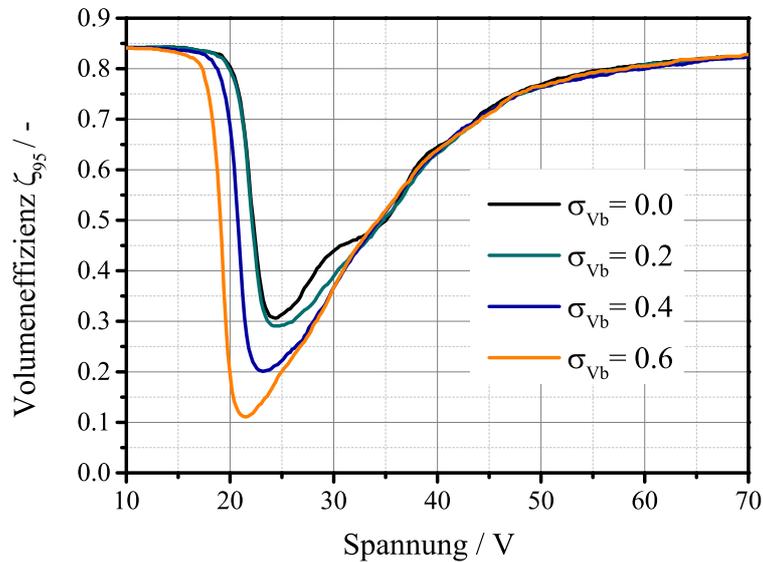


Abb. 4.8: Einfluss der Schaltspannungsstreuung auf die Volumeneffizienz

Schaltspannung sinkt von anfänglich 21 V bei $\sigma_{Vb} = 0.0$ auf 17 V bei $\sigma_{Vb} = 0.6$. Des Weiteren erkennt man in Abb. 4.7, dass der α_I -Wert mit einer breiteren Schaltspannungsverteilung kaum abnimmt. Bei der Kennlinie von $\sigma_{Vb} = 0.0$ sind nach dem Maximum von α_I noch zwei weitere Anstiege bei 40 V und 45 V erkennbar. Bei diesen Spannungen befindet sich die Bauteilkennlinie bereits im Hochstrombereich. Jedoch sind sekundäre Strompfade noch im Schaltbereich und verursachen diese kleinen Anstiege. In der Kennlinie von $\sigma_{Vb} = 0.6$ sind diese Anstiege nicht mehr erkennbar. Die Streuung der Schaltspannung führt dazu, dass die Strompfade mit der gleichen Anzahl an Korngrenzen unterschiedliche Schaltspannungen haben. Die Schaltspannungen von primären, sekundären und tertiären Pfaden überlappen und somit wird die Anzahl der Pfade kontinuierlich erhöht und der α_I -Verlauf verschmiert.

Die Volumeneffizienz nimmt im Gegensatz zu α_I im Schaltbereich signifikant ab. Im Sperrbereich liegt der Wert von ζ_{95} bei allen untersuchten Schaltspannungsverteilungen bei einem Wert von 0.85. Beim Erreichen der jeweiligen Schaltspannungen von σ_{Vb} sinkt die Effizienz von 0.3 bis auf 0.1 bei dem ent-

sprechenden Minimum. Die Breite der Volumeneffizienz nimmt von 13 V auf 18 V zu.

4.2. Einfluss des α -Werts der Korngrenzen

Der zweite untersuchte Einflussparameter ist der Nichtlinearitätskoeffizient α . Das simulierte Gefüge ist dasselbe wie im vorigem Abschnitt. Als Kennlinie wird abermals Gl. 3.7 mit folgenden Parametern verwendet: $\rho_0 = 10^{13} \Omega\text{m}^2$, $U_B = 3\text{ V}$, $a = 3.5$ und $d = 50$. α wird in diesem Kapitel auf zwei Arten verändert. Zuerst wird der Mittelwert von α konstant gehalten und die Standardabweichung variiert. Anschließend wird allen Korngrenzen das gleiche α ($\sigma_\alpha = 0$) zugeordnet, aber der Wert wird von 20 bis 50 geändert.

In den Bauteilkennlinien ist kein signifikanter Unterschied bei der Änderung der Standardabweichung zu erkennen (siehe Abb. 4.9). Die Schaltspannung bleibt konstant bei 21 V. Im α_I -Verlauf ist ein leichter Anstieg auf 29 bei ($\sigma_\alpha = 9$) gegenüber 27.5 bei ($\sigma_\alpha = 0$) erkennbar (siehe Abb. 4.10). Die stärkste Abhängigkeit ist in der Volumeneffizienz sichtbar. Während das Minimum bei ($\sigma_\alpha = 0$) noch bei 0.3 liegt, sinkt es bei ($\sigma_\alpha = 9$) auf 0.18 ab (siehe Abb. 4.11).

Einen massiven Einfluss auf das Schaltverhalten hat hingegen der Mittelwert von α . Ein Ansteigen des Mittelwerts hat natürlich auch eine steilere Kennlinie der Bauteile zu Folge (vgl. Abb. 4.12). Der maximale α_I -Wert steigt entsprechend dem Mittelwert. Zusätzlich zum globalen Maximum im α_I -Verlauf zeigen sich mehrere lokale Maxima bei höheren Mittelwerten für den Nichtlinearitätskoeffizienten (siehe Abb. 4.13). Durch steilere Korngrenzenkennlinien verringert sich die Überlagerung der einzelnen Strompfade im makroskopischen Verhalten. Dadurch wird das Schalten der einzelnen Strompfade im α_I -Verlauf sichtbar.

Beeindruckend sind die Auswirkungen bei steigendem Mittelwert von α auf die Volumeneffizienz (siehe Abb. 4.14). Bei $\alpha = 20$ liegt das Minimum noch bei 0.45 und sinkt bei $\alpha = 30$ auf 0.30 wie bei den vorangegangenen Simulationen. Erhöht sich der α -Wert weiter auf 50, sinkt das Minimum auf 0.025. Bei 0.025 ist der Sättigungswert bezüglich des betrachteten Gefüges erreicht, der durch einen einzelnen Strompfad vorgegeben ist. Es existieren zwar mehrere Pfade

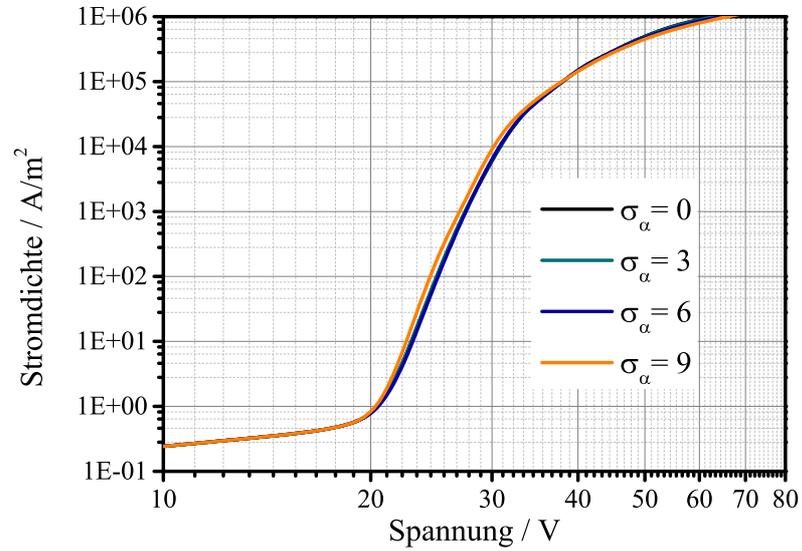


Abb. 4.9: Einfluss der α Streuung auf die I-U Charakteristik von repräsentativen Volumen

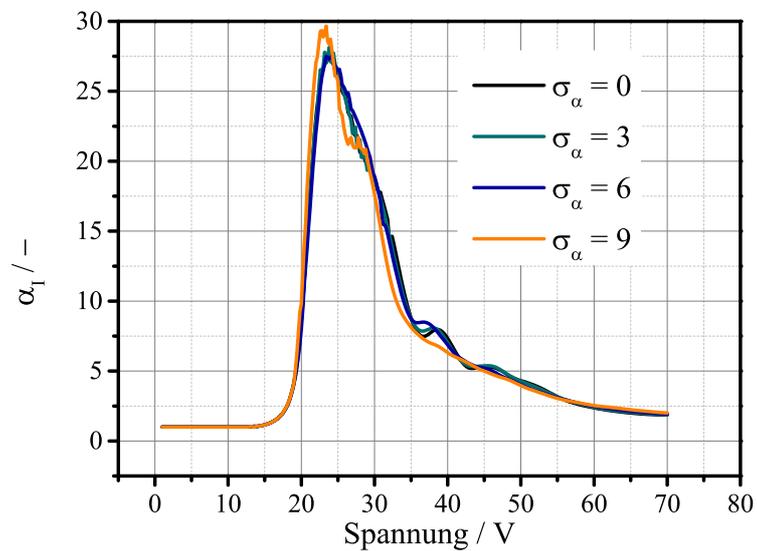


Abb. 4.10: Einfluss der α Streuung auf den spannungsabhängiger α_I -Verlauf

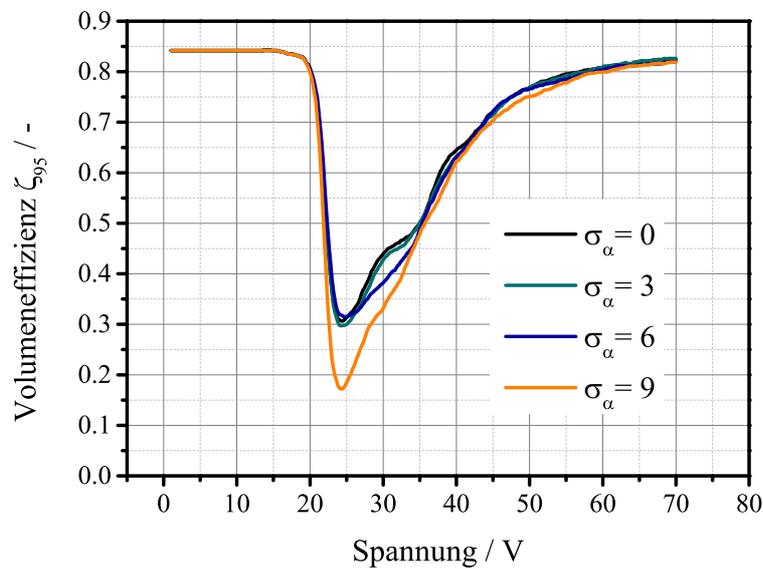


Abb. 4.11: Einfluss der α Streuung auf die Volumeneffizienz

mit der gleichen Anzahl an Korngrenzen, aber sie unterscheiden sich einerseits durch die Korngrenzenflächen und andererseits durch die Kornvolumina. Das heißt, ein Großteil der umgesetzten Energie wird über diesen einen Strompfad umgesetzt.

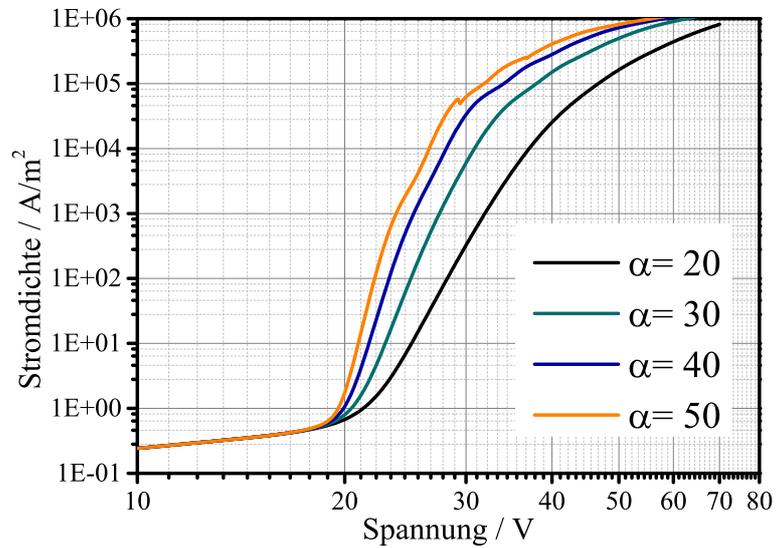


Abb. 4.12: Einfluss des mittleren α Werts auf die I-U Charakteristik von repräsentativen Volumina

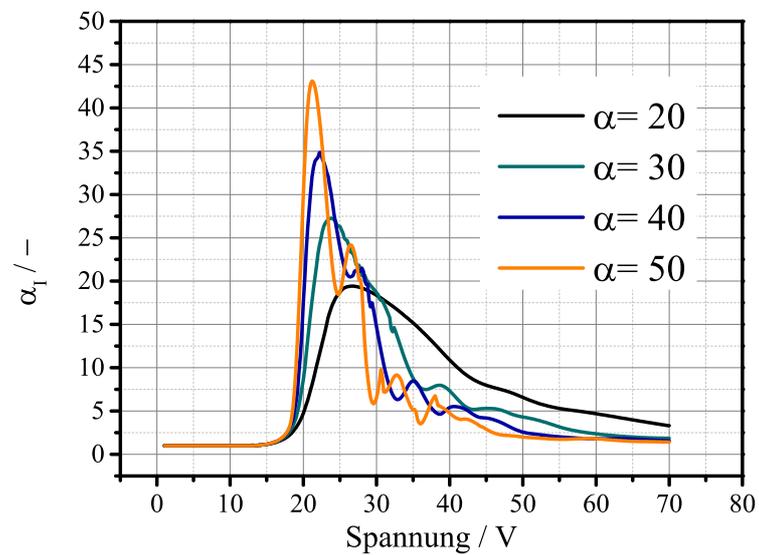


Abb. 4.13: Einfluss des mittleren α Werts auf den spannungsabhängigen α_I -Verlauf

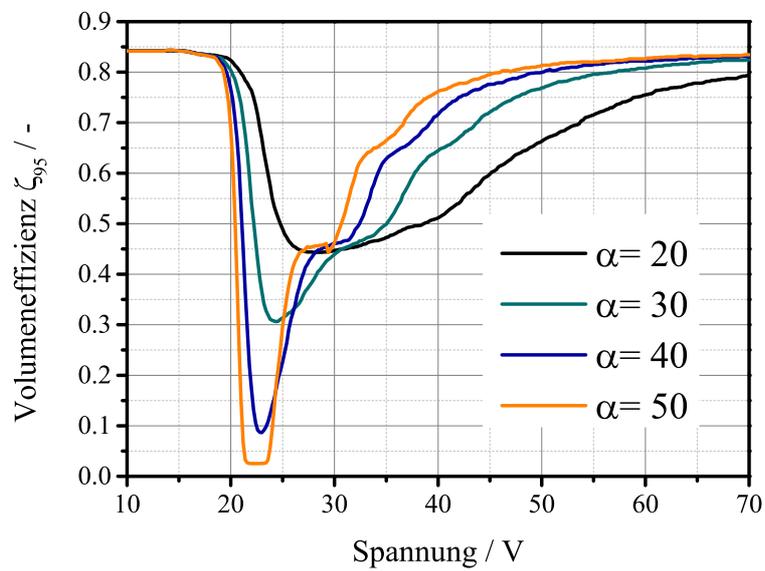


Abb. 4.14: Einfluss des mittleren α Werts auf die Volumeneffizienz

4.3. Einfluss des Korngrenzenwiderstands

Als letzter Parameter der Kennlinie wird die Abhängigkeit der makroskopischen Kennlinie von der Sperrstromleitfähigkeit der Korngrenzen untersucht. Der Sperrstrom wird maßgeblich durch die Barrierenhöhe und somit durch die Interfaceladungsdichte bestimmt. Da die Interfaceladungsdichte von Korngrenze zu Korngrenze variieren kann, verändert sich die Sperrstromleitfähigkeit entsprechend. Das simulierte Gefüge ist abermals dasselbe wie im ersten Kapitel dieses Abschnitts. Für die Kennlinie wurde hier Gl. 3.9 verwendet, um die Probleme, wie sie in Kapitel 3.3 diskutiert wurden, zu vermeiden (Anmerkung: Ansatz zur Entkopplung der Sperrstromleitfähigkeit vom Hub der Kennlinie). Für die Kornleitfähigkeit σ_{gr} wurde ein Wert 1080 S/m verwendet. Der Widerstand des Korns, der für den Hochstrombereich verantwortlich ist, wurde über den Kornradius und der Korngrenzfläche approximiert. Für die Schaltspannung wurde ein konstanter Wert von 3 V gewählt. Dazu wurde U_M entsprechend Gl. 3.10 angepasst. Mit $s = 3.5$ besitzt die Kennlinie ein α von 30. σ_{gb} ist der Variationsparameter und wurde konsistent zu den vorherigen Simulationen auf 10^{-1} S/m² gesetzt. Als Verteilungsfunktion wurde die logarithmische Normalverteilung gewählt. Die Parameter der Verteilung wurden so bestimmt, dass das Maximum der Dichtefunktion bei 10^{-1} liegt. Bei einer bestimmten Standardabweichung σ_σ folgt für μ :

$$\mu = \ln(x) + \sigma^2 \quad (4.7)$$

mit $x = 10^{-1}$. Die Leitfähigkeit wurde mit 10^{-4} nach unten begrenzt und nach oben mit σ_{gr} .

Mit zunehmender Standardabweichung der Leitfähigkeiten steigt erwartungsgemäß auch der Sperrstrom, da sich Pfade mit höheren Leitfähigkeiten bilden. Der Anstieg geht über vier Größenordnungen bei $\sigma_\sigma = 3$ im Vergleich zu $\sigma_\sigma = 0$ (siehe Abb. 4.15). Im α_I -Verlauf sind wie in der vorausgegangen Simulation mehrere lokale Maxima zu finden (siehe Abb. 4.16). Die in dieser Simulation verwendete Kennlinie Gl. 3.9 hat einen schärferen Übergang vom Schaltbereich in den Hochstrombereich gegenüber Gl. 3.7. Dadurch sind diese lokalen Maxima bereits bei niedrigeren α_I Werten sichtbar. Der maximale α_I

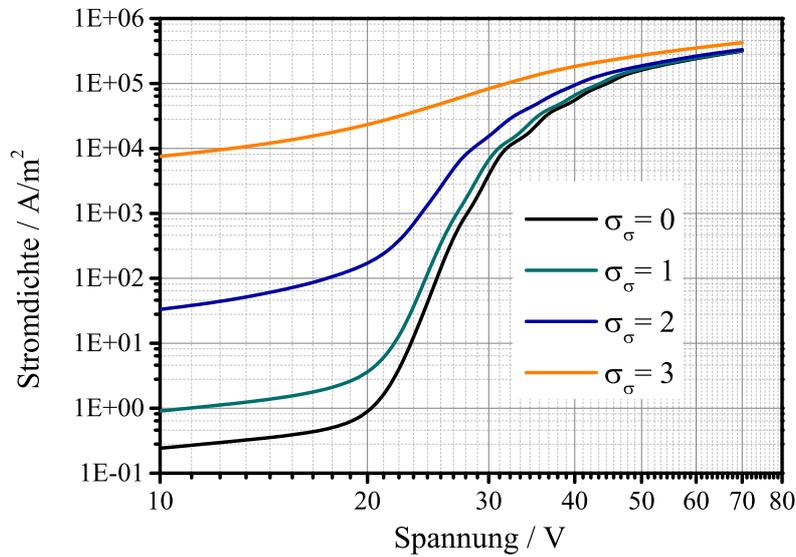


Abb. 4.15: Doppel-logarithmische U-I Kennlinie für verschiedene Standardabweichungen der Sperrstromleitfähigkeit. Mit zunehmender Standardabweichung erhöht sich der drastisch Leckstrom

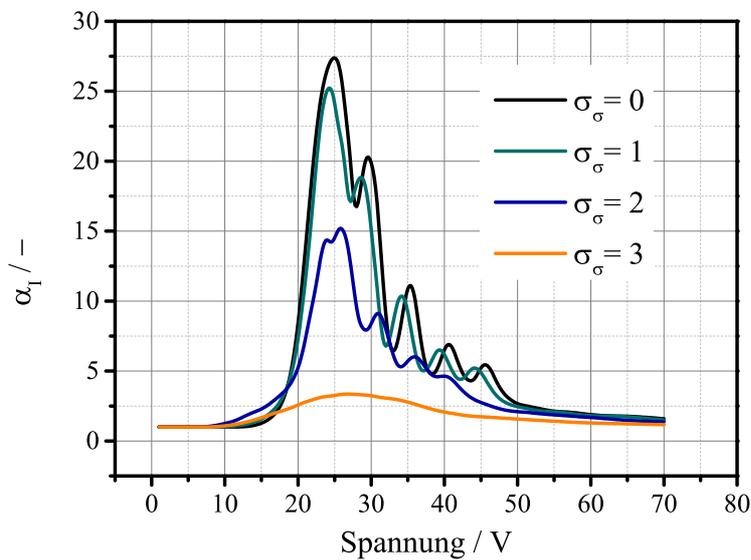


Abb. 4.16: Spannungsabhängiger α_I -Verlauf für verschiedene Standardabweichungen der Sperrstromleitfähigkeit. Mit zunehmender Standardabweichung nimmt der maximale α_I Wert ab.

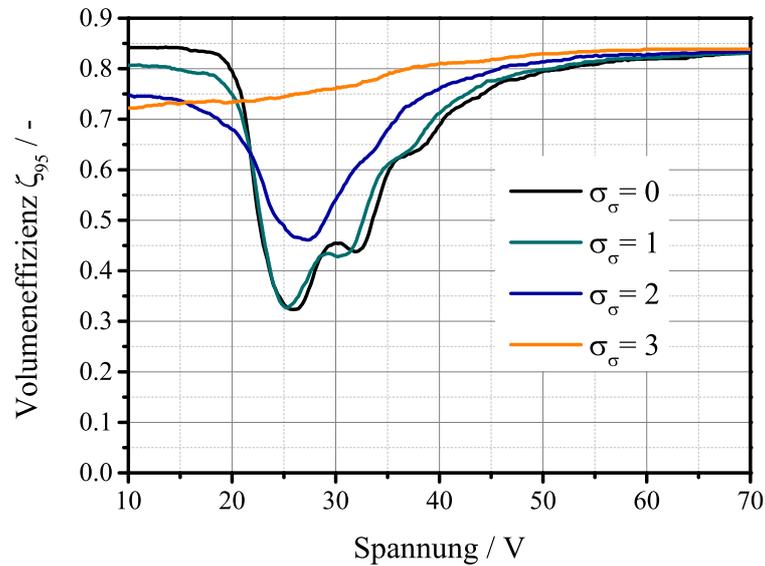


Abb. 4.17: Volumeneffizienz für verschiedene Standardabweichungen der Sperrstromleitfähigkeit

Wert nimmt bei dieser Parameterstudie von 27.5 auf 3.5 ab, verursacht durch Pfade, die Korngrenzen enthalten, die praktisch ohmsches Verhalten zeigen. Für die Volumeneffizienz hat das zur Folge, dass sie mit zunehmender Sperrstromleitfähigkeit steigt. Durch die erwähnten ohmschen Korngrenzen existieren immer Vorzugspfade. Im Sperrbereich wird dadurch ζ_{95} bei einer breiteren Verteilung herabgesetzt (siehe Abb. 4.17). Das Minimum des Verlaufs steigt hingegen. Dieses gegenteilige Verhalten geht soweit bis die Volumeneffizienz im Sperrbereich niedriger ist als im Schaltbereich.

4.4. Einfluss des Gefüges

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird noch der Einfluss der Streuung der Korngrößenverteilung diskutiert. Es wurde ein Würfel mit einer Kantenlänge von $75 \mu\text{m}$ und einer Auflösung von $1 \mu\text{m}$ simuliert. Der mittlere Kornradius betrug ca. $4.8 \mu\text{m}$. Für die Korngrenzenkennlinien wurde Gl. 3.7 mit folgenden Parametern für alle Korngrenzen verwendet: $\rho_0 = 10 \Omega\text{m}^2$, $U_B = 3 \text{V}$, $\alpha = 25$,

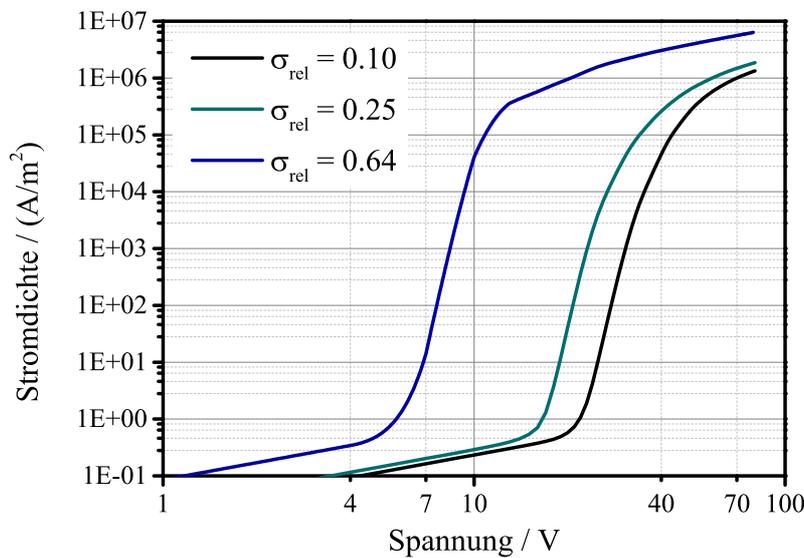


Abb. 4.18: Doppel-logarithmische U-I Kennlinie für verschiedene Gefügeverteilungen

$a = 3.5$ und $d = 50$. Die Kennlinien wurden für drei verschiedene relative Standardabweichungen (bezogen auf die mittlere Korngröße) berechnet.

In Abb. 4.18 sind die Kennlinien und in Abb. 4.19 die spannungsabhängigen α_I -Verläufe für die relative Standardabweichung $\sigma_{rel} = 0.1, 0.25$ und 0.64 dargestellt. Bei der gegebenen mittleren Korngröße sollten im Durchschnitt neun Körner und somit acht Korngrenzen in Serie in diesem Gefüge sein. Das ergibt eine Schaltspannung von 24 V in guter Übereinstimmung mit der Simulation bei einer relativen Standardabweichung von 0.1 . Dort liegt die Schaltspannung ebenfalls bei 24 V . Bei $\sigma_{rel} = 0.25$ sinkt die Schaltspannung hingegen bereits auf 21 V , da Pfade mit einer Korngrenze weniger als im Durchschnitt existieren. Dieser σ_{rel} -Wert entspricht einem realistischen Gefüge. Erhöht man die relative Standardabweichung weiter auf $\sigma_{rel} = 0.64$ sind Schaltspannung von 6 V möglich.

Der α_I -Verlauf ist relativ unabhängig von der Gefügestreuung. Die Lage des Maximums korreliert natürlich mit der Schaltspannung. Außerdem sind zwei Stufen nach dem Maximum erkennbar. Diese Stufen werden durch die sekun-

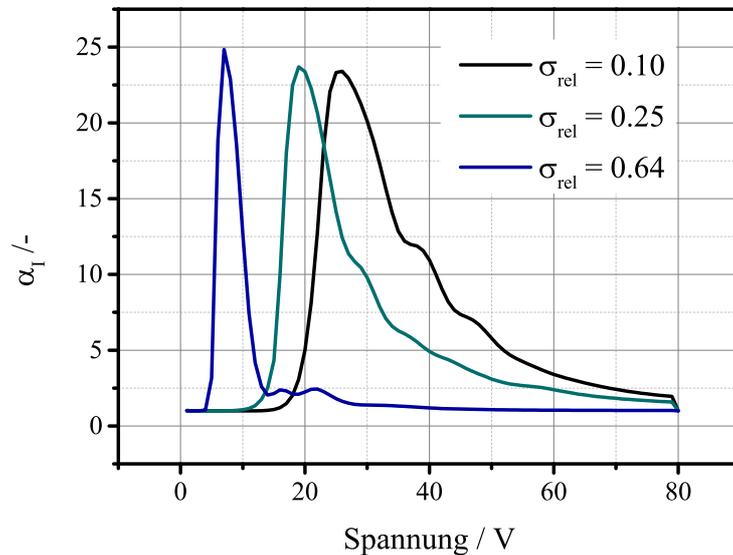


Abb. 4.19: Spannungsabhängiger α_I -Verlauf für verschiedene Gefügeverteilungen

dären und tertiären Strompfade verursacht. Die primären Pfade sind bei diesen Spannungen bereits im Hochstrombereich und die sekundären bzw. tertiären erlangen einen signifikanten Anteil am Gesamtstrom.

Die Verlauf der Schaltspannung in Abhängigkeit der Gefügestreuung wurde untersucht indem für jede relative Standardabweichung 25 Gefüge erzeugt wurden. Die Kennlinie jedes Gefüges wurde berechnet und daraus die Schaltspannung bestimmt. Aus den Schaltspannungen einer Gefügekategorie wurde der Mittelwert bestimmt und über die jeweilige Standardabweichung aufgetragen (siehe Abb. 4.20). In Abb. 4.20 ist zu erkennen, dass die mittlere Schaltspannung kontinuierlich abnimmt. Dieses Ergebnis unterscheidet sich im Vergleich zu Arbeiten von Bartkowiak et al. [55]. In seiner Arbeit wurden ähnliche Untersuchungen mit zweidimensionalen Voronoi-Netzwerken durchgeführt. Dabei variierte er die Unordnungen in den Netzwerken und bestimmte die Schaltspannung. Zuerst nimmt die Schaltspannung ebenfalls ab, nähert sich jedoch anschließend asymptotisch einem Grenzwert. Diese asymptotische Annäherung ist in den hier präsentierten Simulation nicht vorhanden. Die Ursache liegt in der Art der Gefügenerzeugung. Bei den Voronoi-Netzwerken wird die Grö-

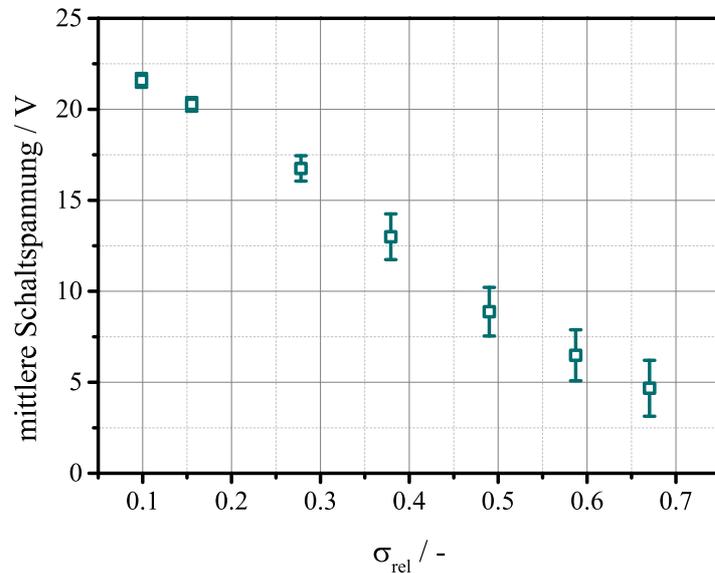


Abb. 4.20: Mittlere Schaltspannungen von 25 verschiedenen Gefügen bei einer relativen Standardabweichung

ßenverteilung durch Verschieben der Mittelpunkte der Voronoi-Zellen erreicht. Dadurch bleibt jedoch die Zahl der Körner konstant und man ist mit der Verteilungsbreite limitiert. Bei der hier angewandten Methode ist Zahl der Körner nicht erhalten und man kann beliebige Verteilungen ohne Limitierungen erstellen und somit auch die kontinuierliche Abnahme der Schaltspannung erklären. Aufgrund der größeren Standardabweichungen nimmt auch die mittlere Korngröße zu und überlagert den Einfluss der Verteilungsbreite.

Der Einfluss des Gefüges auf die Volumeneffizienz ζ_{95} wird in Abb. 4.21 gezeigt. Unabhängig von der Verteilungsbreite hat die Volumeneffizienz einen Wert von ca. 0.85 unterhalb der Schaltspannung. Bei $\sigma_{rel} = 0.10$ sinkt ζ_{95} ab der Schaltspannung auf ein Minimum von 0.37. und steigt anschließend wieder. Das Minimum liegt bei $\sigma_{rel} = 0.25$ bei 0.10 und bei $\sigma_{rel} = 0.64$ bei 0.23. Die Lage des Minimums ist durch die Schaltspannung der Kennlinie bestimmt. Die Ursache des höheren Minimums der Volumeneffizienz von $\sigma_{rel} = 0.64$ gegenüber $\sigma_{rel} = 0.25$ ist, dass die stromführenden Körner des dritten Gefüges bereits einen signifikanten Anteil am Gesamtvolumen haben. Die Breite des

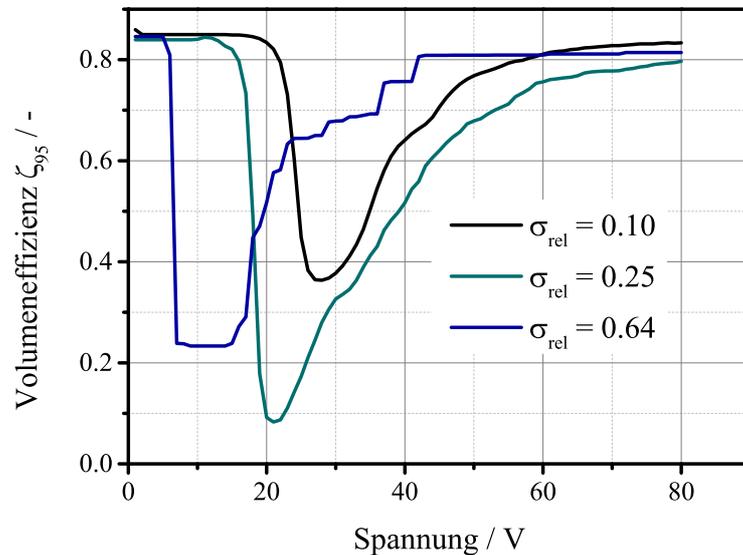


Abb. 4.21: Volumeneffizienz für verschiedene Gefügeverteilungen

Tals ist bei $\sigma_{rel} = 0.25$ am größten. Wie bereits erwähnt, ist das Gefüge mit $\sigma_{rel} = 0.25$ vergleichbar mit einem realistischen Gefüge. Durch das niedrigste Minimum und dem breitesten Tal ist es am empfindlichsten gegenüber *Puncture* Ausfälle, da der Strom am stärksten und am längsten während des Anstiegs eines Überspannungspuls konzentriert wird. Mit einem homogenen Gefüge könnte ein Teil der Ausfälle verhindert bzw. die Energieabsorptionsrate erhöht werden.

4.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Auswirkungen von einzelnen Kennlinienparametern, ungeachtet der physikalischen Ursache, und dem Gefüge auf die Bauteilkennlinie und die Volumeneffizienz untersucht. Die wesentliche Ergebnisse sind vereinfacht und zusammengefasst folgende:

- **Je breiter die Schaltspannungsverteilung der Korngrenzen, desto geringer die Bauteilschaltspannung und die Volumeneffizienz.**

- Die Streuung der α -Werte wirkt sich nur gering auf die Bauteilkennlinie aus.
- Je größer der Mittelwert von α ist, desto kleiner wird die Volumeneffizienz.
- Die Streuung des Korngrenzenwiderstands erhöht in erster Linie den Sperrstrom.
- Ein homogenes Gefüge reduziert die Bauteilstreuung und erhöht die Volumeneffizienz.

5. Experimentelle Untersuchungen

Keine noch so große Zahl von Experimenten kann beweisen, dass ich recht habe; ein einziges Experiment kann beweisen, dass ich unrecht habe.

(Albert Einstein)

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus den experimentellen Untersuchungen an Varistoren gezeigt. Zum Teil wurden für die Charakterisierung auch neue Messtechniken entwickelt und bereits bestehende weiterentwickelt. Im Fokus der experimentellen Untersuchungen stehen die elektrischen Kennlinien von Bauteilen, die Stromverteilung durch den Varistor und die elektrischen Kennlinien einzelner Korngrenzen. Zusätzlich erfolgt die elektrische Charakterisierung druckabhängig. Ergänzend werden thermografische Analysen durchgeführt, um die orts aufgelöste Stromverteilung zu bestimmen.

5.1. Proben

In dieser Arbeit wurden drei Arten von Varistoren experimentell untersucht:

1. Bulk-Proben: Proben aus einer kommerziellen Bi-basierten Varistormasse. Die Bauteile hatten eine quaderförmige Geometrie mit den Abmessungen 3.5 mm x 3.5 mm x 0.66 mm. Die Korngröße betrug $12 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$

5. Experimentelle Untersuchungen

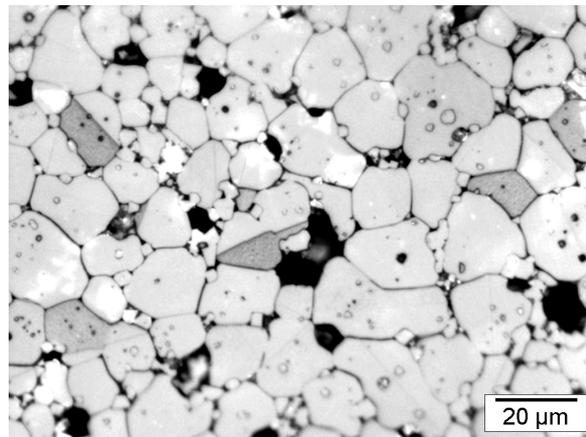
(Linienchnittverfahren¹). Bei diesen Proben entspricht das gesamte Bauteilvolumen dem aktiven, stromdurchflossenen Volumen.

2. MLV1: Vielschichtvaristoren (engl.: MultiLayerVaristor) aus einer Pr-basierten Varistormasse mit den Aussenabmessungen 0.25 mm x 0.25 mm x 0.5 mm. Diese Vielschichtbauteile besitzen lediglich zwei Innenelektroden mit einem Abstand von 20 μm . Die Elektroden überlappen sich mit einer Fläche von 16150 μm^2 . Somit ist das aktive Volumen dieser Proben mit 16150 μm^2 x 20 μm viel kleiner als das Bauteilvolumen. Die Korngröße beträgt 7.7 $\mu\text{m} \pm 3.0 \mu\text{m}$ (Linienchnittverfahren).
3. MLV2: wie MLV1, nur ist die Korngröße mit 6.7 $\mu\text{m} \pm 3.2 \mu\text{m}$ kleiner (Linienchnittverfahren).

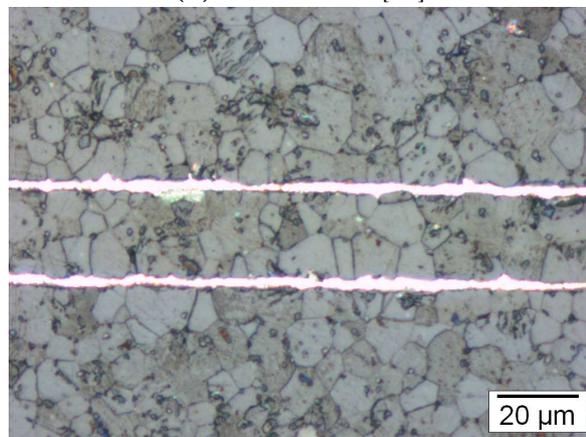
Als Einschub im experimentellen Teil wird an dieser Stelle versucht mit dem Simulationsmodell die Schaltspannung von den MLV Proben vorherzusagen. Für diesen Zweck wurden aus rechentechnischen Gründen Gefüge generiert, die dem halben aktivem Volumen der MLV Proben entspricht. Es wurde eine Parameterstudie durchgeführt, wobei für drei verschiedene relative Standardabweichungen die mittlere Korngröße von 9 μm auf 3 reduziert wird. Für jede mittlere Korngröße und Standardabweichung wurden 25 verschiedene Gefüge erzeugt und die Kennlinie berechnet. Aus jeder Kennlinie wurde die Schaltspannung bestimmt und für die jeweilige Korngröße gemittelt.

In Abb. 5.2 ist die mittlere Schaltspannung über der mittleren Korngröße für die drei verschiedenen Standardabweichungen aufgetragen. Aufgrund der gegebenen mittleren Korngröße von 7.7 μm und 6.7 μm würde man bei 20 μm Elektrodenabstand zwei und drei Varistor Korngrenzen in Serie und somit eine Schaltspannung von ca. 6 V bzw. ca. 9 V erwarten. Man erkennt in der Abb. 5.2, dass Übergangsbereiche existieren, wo bei einer gegebenen Korngröße und Standardabweichung sowohl 3 V, als auch 6 V Schaltspannung möglich ist. Die mittleren Korngrößen der Proben sind in der Abb. 5.2 markiert. Mit der

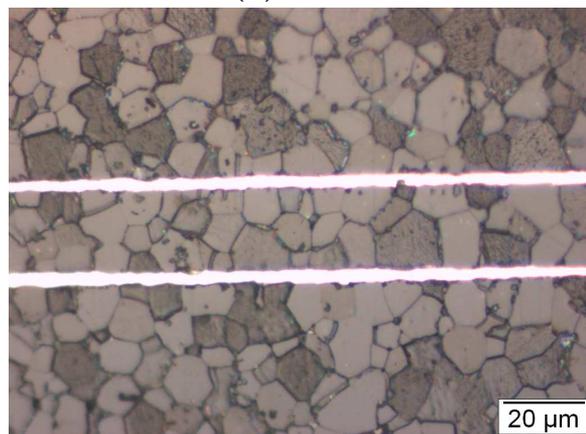
¹Die Umrechnung der mittleren linearen Schnittlänge auf einen Korndurchmesser erfolgt durch eine Multiplikation mit einer Konstante K (1.3-1.4, abhängig von der Standardabweichung) unter der Annahme, dass die Körner eine sphärische Form besitzen [75, 76].



(a) Bulk-Probe [77]



(b) MLV1



(c) MLV2

Abb. 5.1: Schliffbilder von den polierten und geätzten Bulk- (a), MLV1- (b) und MLV2-Proben (c)

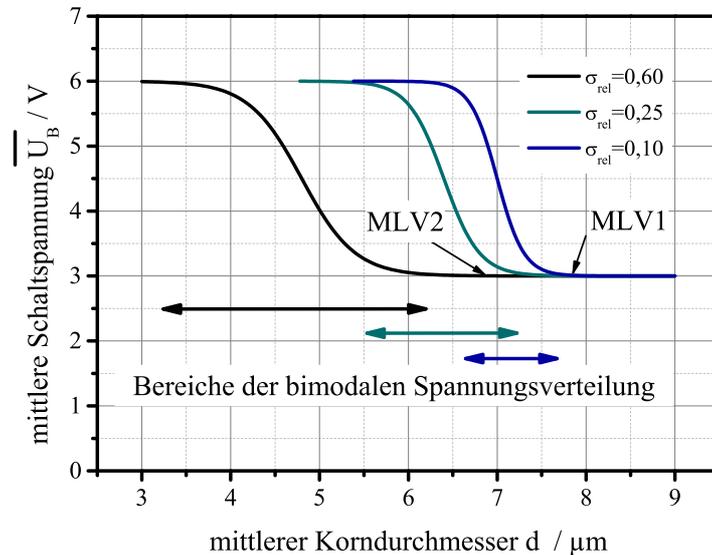


Abb. 5.2: Simulierte mittlere Schaltspannung für die MLV Proben über der mittleren Korngröße bei verschiedenen relativen Standardabweichung (siehe Text). Für die MLV Proben sind 3 V Schaltspannung zu erwarten

gegebenen Standardabweichung der Korngrößenverteilung ist eine Schaltspannung von 3 V zu erwarten. Aufgrund der Streuung der Korngrößen existieren zwischen den Innenelektroden des MLV auch Pfade mit lediglich einer Varistorkorngrenze.

5.2. Kennlinienmessung

Die Kennlinienmessung wurde mit einem Digitalmultimeter mit kombinierter DC-Quelle (Keithley[®] SMU 2410, USA) durchgeführt. Dabei wurde der Strom vorgegeben und die Spannung gemessen, um eine Überlastung des Varistors zu vermeiden, die durch eine spannungsgesteuerte Messung verursacht werden könnte. Um kapazitive Einflüsse in der Kennlinienmessung zu vermeiden, wurde eine Wartezeit zwischen dem Einschaltzeitpunkt des Stroms und der Spannungsmessung eingeführt. Diese betrug bei 100 nA 8 s und reduzierte sich

ab 1 mA schrittweise auf 0.01 s. Die Integrationszeit der Spannungsmessung betrug 20 ms.

Exemplarische Kennlinien für die Proben MLV1 und MLV2 sind in Abb. 5.3 dargestellt. Die Kennlinien wurden mit unterschiedlichen Spannungspolaritäten gemessen und sind mit FWD für die eine Polarität und REV für die andere Polarität bezeichnet. Die Vorhersage der Schaltspannungen für diese beiden Probenarten wird durch die Messung bestätigt. Der Sperrstromleitfähigkeit der MLV2 Proben ist deutlich niedriger als bei den MLV1 Proben. Durch die kleinere Korngröße der MLV2 Proben sind weniger Pfade mit lediglich einer Varistorkorngrenze zu erwarten und somit auch eine niedrigere Leitfähigkeit.

Abgesehen von den Schaltspannungsunterschieden sticht noch ein weiteres Merkmal der Kennlinien heraus. Manche Proben zeigen eine signifikante Asymmetrie des Stroms bezüglich der Spannungspolarität (MLV1.1 und MLV2.2). Die Asymmetrie im Sperrbereich betrug bis etwa eine Größenordnung bei der gleichen elektrischen Spannung. Bereits aus dieser Kennlinie der Bauteile muss man schlussfolgern, dass die Kennlinie der individuellen Korngrenzen asymmetrisch sein muss. Die asymmetrischen Eigenschaften werden in den folgenden Abschnitten noch bestätigt.

Bei den Bi-basierten Varistor-Proben war dieser Effekt nicht messbar da sie als Bulk Proben bereitgestellt wurden. Die Schaltspannung betrug 150 V, womit 50 Korngrenzen in Serie geschaltet sind. Die asymmetrischen Effekte mitteln sich und sind integral nicht feststellbar.

5.3. Thermografie

Um die Stromverteilung durch den Varistor qualitativ zu bestimmen, wurde die Technik der Infrarotthermografie angewendet [78]. Dabei wird der Varistor elektrisch angeregt. Die elektrische Anregung erzeugt Joulesche Wärmequellen, die proportional zur lokalen Stromdichte j zum Quadrat ist: $p = j^2 \cdot \rho$. Die orts aufgelöste Temperaturverteilung wird mit Hilfe der Thermografie sichtbar gemacht und ist somit ein Maß für die Stromverteilung.

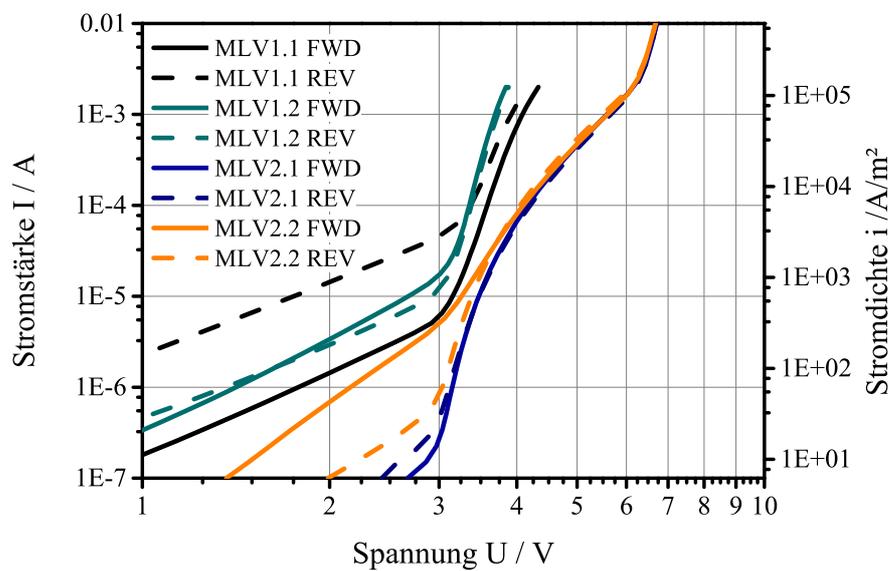


Abb. 5.3: Exemplarische Kennlinien von verschiedenen MLV in unterschiedliche Stromrichtungen (FWD und REV). Es wurden Bauteile gefunden mit annähernd symmetrische Verhalten (MLV1.2 und MLV2.1), aber auch mit stark asymmetrischen Kennlinie (MLV1.1 und MLV2.2). Der Unterschied im Sperrstrombereich der asymmetrischen Teile beträgt bis etwa eine Größenordnung

5.3.1. Versuchsaufbau und Lock-In Thermografie

Die Varistoren wurden für die thermografischen Untersuchungen auf Platinen gelötet, mit Kabel kontaktiert und eingebettet. Über die Kabel ist es möglich die Varistoren auch im eingebetteten Zustand zu vermessen. Die Proben wurden geschliffen, wobei die Schliffebene normal zur Elektrodenfläche lag. Die Schliffebene war im Versuch auf die Infrarotkamera (Cedip Flir JADE3 MWIR) ausgerichtet. Die Infrarotkamera besitzt einen Indium-Antimonid-Detektor, der im mittleren Infrarotspektrum ($3.6\ \mu\text{m}$ bis $5.1\ \mu\text{m}$) eingesetzt wird. Die Auflösung des Detektors beträgt 320×240 Pixel. Um die untersuchte Probe möglichst bildfüllend abzubilden, wurde eine Mikroskoplinse verwendet. In der höchsten Vergrößerung konnte ein Ausschnitt von $1.6\ \text{mm} \times 1.2\ \text{mm}$ bildfüllend dargestellt werden (d.h. ein Pixel entspricht $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$). Der Detektor wandelt die thermische Strahlung in ein elektrisches Signal um. Mit Hilfe einer Kalibrierung ist das elektrische Signal in eine Temperatur umrechenbar. Da eine qualitative Aussage über die räumliche Stromverteilung erfasst werden soll, wird ab hier auf die Umrechnung verzichtet.

Wird an einem Varistor Spannung angelegt, erzeugt der durchfließende Strom Joulesche Wärme. Aufgrund von Gefügeeinflüssen (vgl. Kap. 4) ist die Stromverteilung und die damit verbundene Wärmequellenverteilung stark inhomogen. Durch die Wärmeleitfähigkeit des Materials werden Temperaturunterschiede ausgeglichen. Das führt zu einer geringeren Ortsauflösung.

Um die Detektion der Hauptstrompfade mit hoher Ortsauflösung zu ermöglichen, wird die Technik der Lock-in Thermografie verwendet. Dazu wird ein sinusförmiges Spannungssignal an die Probe angelegt, dessen Mittellage im Ausmaß einer Amplitudenhöhe verschoben ist (vgl. 5.4):

$$V(t) = \pm V_L + V_L \sin(\omega t). \quad (5.1)$$

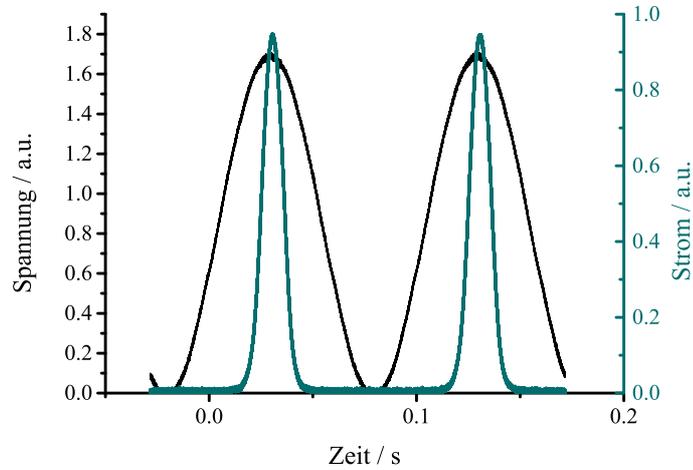


Abb. 5.4: Typischer zeitabhängiger Verlauf des Spannung- und Stromsignals während der Lock-in Thermografie.

Dadurch wird einerseits die Spannung nur in einer Richtung angelegt (pulsierende Gleichspannung) und andererseits deckt sich die Lock-in Frequenz mit der Frequenz der größtenteils erzeugten Wärme, da folgendes gilt:

$$p(t) = \left(\frac{V(t)}{l} \right)^2 \cdot \sigma \quad (5.2a)$$

$$= \left(\frac{V_L}{l} \right)^2 (1 + \sin(\omega t))^2 \cdot \sigma \quad (5.2b)$$

$$= \left(\frac{V_L}{l} \right)^2 \left(1 + 2\sin(\omega t) + \underbrace{\sin^2(\omega t)}_{=\frac{1}{2}(1-\cos(2\omega t))} \right) \cdot \sigma \quad , \quad (5.2c)$$

wobei l der Elektrodenabstand und ω die Kreisfrequenz der Anregung ist. Die erzeugte Wärmeleistung setzt sich nun aus eineinhalb Teilen konstanter, zwei Teilen mit der Frequenz ω und zu einem halben Teil mit der Frequenz 2ω zusammen (vgl. Gl. 5.2c). Wenn die Spannung um den Nullpunkt oszilliert, würden die ersten beiden Summanden in Gleichung 5.2c wegfallen und der alternierende Anteil hätte die Frequenz 2ω , also die doppelte Lock-in Frequenz.

Die maximale Spannung ($2V_L$) wurde so gewählt, dass die Schaltspannung der Varistoren knapp überschritten wurde. Dadurch werden in der Probe nur wenige Strompfade aktiviert. Abb. 5.4 zeigt einen typischen zeitabhängigen Spannungs- und Stromverlauf, der für die thermografischen Untersuchungen eingestellt wurde. Während die Spannung sinusförmig verläuft ist beim Strom nur ein schmaler Peak (bei der maximalen Spannung) zu finden. Das Strommaximum tritt zeitlich geringfügig verzögert im Vergleich zum Spannungsmaximum auf, was sich durch die Kapazität der Varistoren erklären lässt.

Nach einer kurzen transienten Einschwingphase wird das Temperatursignal quasi-periodisch mit einem zunächst ansteigender Temperatur-Mittelwert, der asymptotisch einen Grenzwert anstrebt. Erst hier ist streng genommen ein periodischer Vorgang erreicht. Aber dadurch, dass bei der Auswertung nur Signale mit der Frequenz ω berücksichtigt werden, kann bereits ab dem quasi-periodischen Bereich mit der Aufnahme begonnen werden. Die Aufnahmedauer einer Thermografiemessung betrug etwa die 30- bis 50-fache Periodendauer des elektrischen Anregungssignal. Die erhaltene Bildserie wurde anschließend pixelweise entlang der Zeitachse Fourier transformiert. Durch die nicht-linearen Strom-Spannungs-Kennlinie der Varistoren, dem 2ω Anteil aus Gl. 5.2c und dem diffusivem Wärmetransport ist das Temperatursignal an der Oberfläche nicht mehr harmonisch. Daraus folgt, dass neben den Fourier-Koeffizienten der Lock-In Frequenz, weitere Fourier-Koeffizienten der Oberschwingungen nötig sind um das Temperatursignal korrekt zu konstruieren. Nichtsdestotrotz steckt die wesentliche Information des Temperatursignal in der Hauptmode und nur diese wurden für die weitere Auswertung herangezogen.

Aus den Fourier-Koeffizienten der Hauptmode kann man zwei Informationen gewinnen. Die Amplitude ist proportional zum Temperaturanstieg pro Periode an der Oberfläche und wird zur genauen örtlichen Lokalisierung des Strompfades genutzt. Liegt die Wärmequelle nahe der Oberfläche, so ist das Temperatursignal mit der elektrischen Anregung in Phase. Je tiefer die Wärmequelle unter der Oberfläche liegt, desto stärker verschiebt sich das Temperatursignal an der Oberfläche relativ zur Anregung, da die Wärme erst zur Oberfläche fließen muss. Der Phasenwinkel zwischen Temperatur und der elektrischen Anregung ist somit ein Maß für die Tiefe der Wärmequelle und so-

5. Experimentelle Untersuchungen

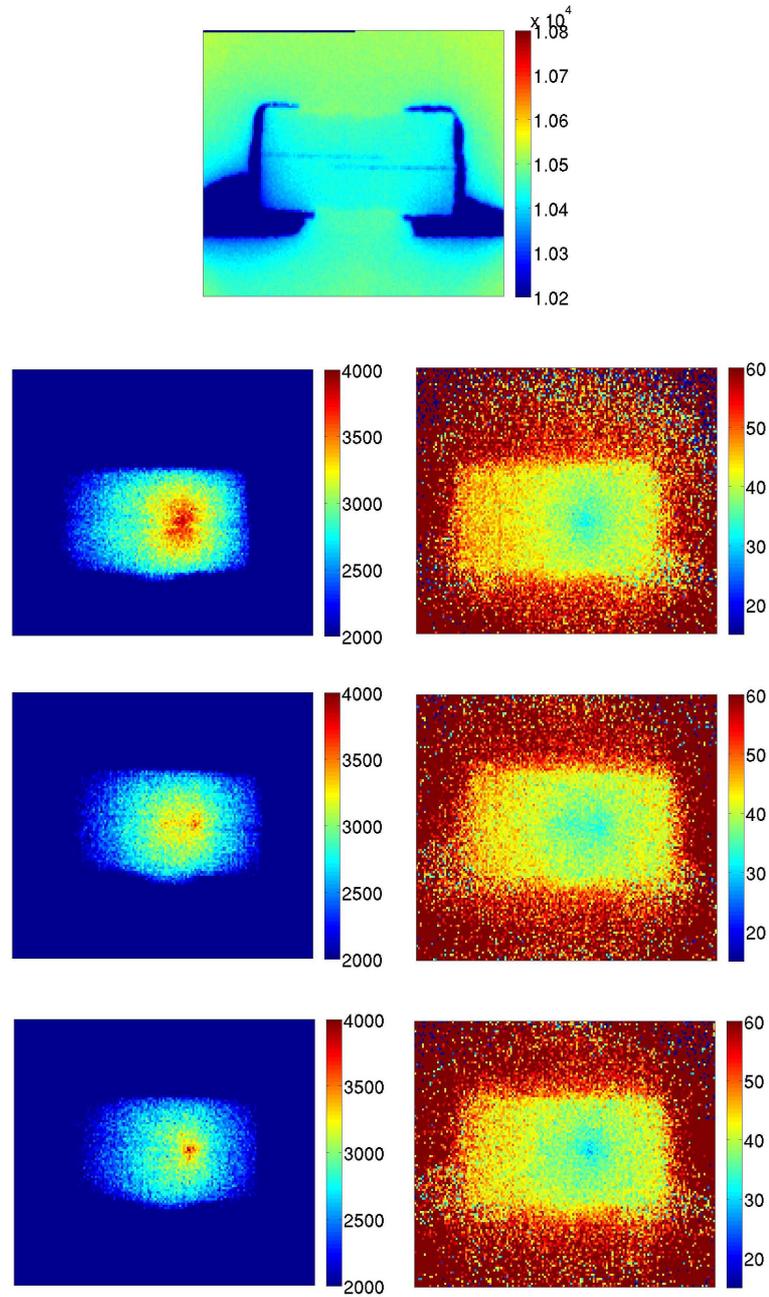


Abb. 5.5: In der ersten Zeile ist ein Temperaturbild dargestellt, indem man die Innenelektroden und Kappen erkennen kann. Ab der zweiten Zeile sind Amplituden- (links) und Phasenbild (rechts) eines Varistors bei unterschiedlichen Abtragtiefen illustriert. Je näher der stromführende Pfad an der Oberfläche ist, desto mehr lokalisiert er sich. Außerdem reduziert auch der Phasenwinkel (40° in der ersten Zeile bis 20° in der dritten)

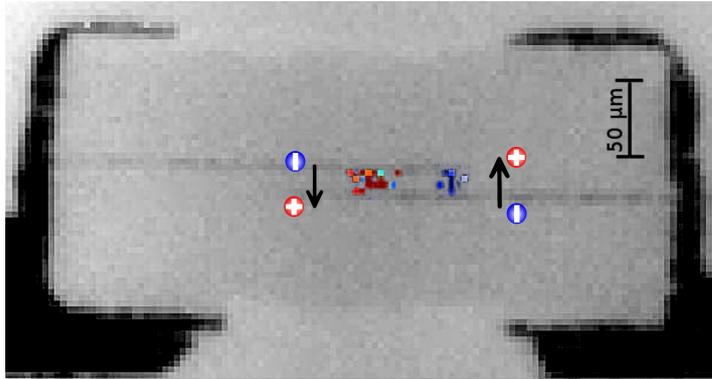


Abb. 5.6: Thermogram, eines angeschliffenen MLV1-Bauteils, mit den eingefügten polaritätsabhängigen Amplitudenbilder. Die Strompfade sind ca. $60\ \mu\text{m}$ voneinander entfernt

mit des Strompfades. Durch die räumliche Ausdehnung des Strompfades und der Kapazität des Varistors ist die Tiefenbestimmung jedoch ungenau. Eine quantitative Bestimmung der Pfadtiefe ist dadurch nicht möglich, sondern es werden lediglich Tendenzen wiedergegeben. Doch diese qualitative Information wird zur Freilegung der Pfade genutzt, indem der Varistor soweit abgeschliffen wird, bis die Phasenverschiebung zwischen dem Temperatursignal und der elektrischen Anregung verschwindet. In der Praxis wird der Varistor sukzessiv geschliffen und anschließend die beschriebenen thermografischen Untersuchungen durchgeführt. Durch diese iterative Methode ist es möglich den Hauptstrompfad freizulegen. Exemplarisch für die gesamte Methode ist der schrittweise Prozess in Abb. 5.5 dargestellt. Das Abtragen des nicht stromführenden Materials bewirkt im Amplitudenbild eine Lokalisierung des Strompfades. Um die genaue Position zu bestimmen, wurde anschließend das Amplitudenbild transparent über das Temperaturbild gelegt. Im Temperaturbild sind die Kapfen und die Innenelektroden durch den kleineren Emissionskoeffizienten gut von der Keramik unterscheidbar. Dadurch wird eine genaue Positionsbestimmung des Strompfades möglich.

Diese Technik wurde an ausgesuchten Bauteilen mit unterschiedlichen Spannungspolaritäten angewandt. Dabei offenbarte sich, dass sich bei manchen Proben je nach angelegter Spannungsrichtung die Hauptstrompfade verändern. Abb. 5.6 zeigt die beiden semi-transparenten polaritätsabhängigen Amplitu-

denbilder im Temperaturbild überlagert für die Probe MLV1.1. Die Hauptstrompfade wurden in den Amplitudenbilder rot und blau eingefärbt. Die entsprechenden elektrischen Potentiale und Stromrichtungen sind daneben gezeichnet. Der gemessene Abstand dieser Strompfade beträgt $60\ \mu\text{m}$ und liegt somit deutlich über der Auflösungsgrenze. Dieser experimentelle Befund belegt, dass der Kennlinienverlauf der einzelnen Korngrenzen stark von der Polarität abhängt.

5.4. Elektrolumineszenz

Die Ursache für die hohe Nichtlinearität des Varistoreffekts liegt im transienten Abbau der elektrostatischen Barriere, welche durch eine negative Ladungsträgerschicht an der Korngrenze erzeugt wird. Der Abbau erfolgt durch strahlende Rekombination von Elektron-Loch-Paaren in der Korngrenze [6]. Diese Strahlung liegt teilweise im optischen Frequenzband und lässt sich mit einem Lichtmikroskop messen. Das Auftreten dieser Lumineszenz ist ein qualitativer Beleg für stromdurchflossene Korngrenzen, wobei eine bestimmte Potenzialdifferenz überschritten sein muss.

Diese Methode wurde verwendet, um die aktiven Korngrenzen abhängig von der Spannungspolarität zu bestimmen. Dabei gab eine Stromquelle (Keithley® 2400, USA) einen Quellstrom von $3,5\ \text{mA}$ vor. Die Proben wurden mit einem Lichtmikroskop bei 500-facher Vergrößerung und mit 2s Belichtungszeit untersucht. Die Auswertung der Bilder ergab, dass in diesem Strombereich nur wenige Korngrenzen aktiv waren. Somit findet der Stromtransport nur über einige Pfade statt, die eine relative hohe Leistungsdichte absorbieren müssen. Legt man den gleichen Strom in umgekehrter Richtung an verschwindet die optische Emission einzelner Korngrenzen, während andere zu leuchten beginnen (vgl. Abb. 5.7). Auch dieser Befund belegt, dass die Strom-Spannungskennlinien einzelner Korngrenzen asymmetrisch bezüglich der Spannungspolarität ist, unter der Annahme, dass die Elektrolumineszenz proportional zur lokalen Stromdichte ist.

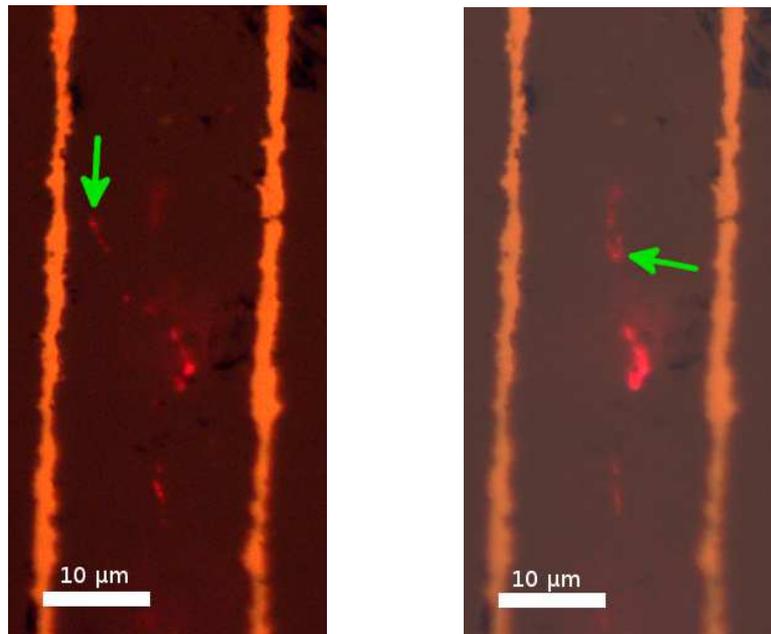
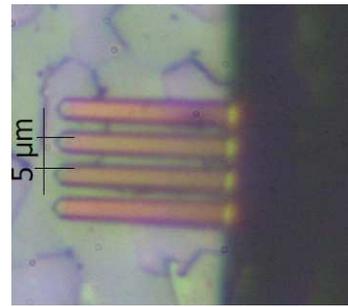


Abb. 5.7: Elektrolumineszenz (rot) eines Multilayervaristor (MLV1) mit unterschiedlicher Spannungspolarität. Die Innenelektroden erscheinen in den Bildern orange. Abhängig von der Polarität sind unterschiedliche Korngrenzen aktiv (vgl. grüne Pfeile)



(a) Kleindiek Mikromanipulator mit Messkopf und Probe



(b) 4 Messspitzen auf einem Varistorgefüge

Abb. 5.8: Aufbau zur Kennlinienmessung von individuellen Varistorkorngrenzen

5.5. Kennlinienmessung einzelner Korngrenzen

Im Netzwerkmodell ist die elektrische Kennlinie einzelner Korngrenzen ein wesentlicher Eingangsparameter. Deswegen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Messstand zu Kennlinienmessung von einzelnen Korngrenzen entwickelt, indem die Strom-Spannungs-Kennlinien zwischen zwei benachbarten Körnern aufgenommen wurden. In der Literatur sind einige Arbeiten zu diesem Thema zu finden. Diese basieren auf Fotolithografie [50, 79, 80, 81, 82] oder auf Messungen mit einem 2-Pol Messverfahren [83, 74]. Während man durch die Behandlung im Rahmen der Fotolithografie das Risiko einer Materialveränderung hinnimmt, wird bei der 2-Pol Messung der Kontaktwiderstand mitgemessen. Der Kontaktwiderstand ist kaum kontrollierbar [84] und kann auch in der gleichen Größenordnung wie der Korngrenzenwiderstand liegen [85]. Aus diesem Grund wurde ein Aufbau mit 4-poligen Messkonzept entwickelt, bei dem die polierte Oberfläche ohne weitere Behandlung vermessen werden kann.

Der Aufbau besteht aus einem Mikromanipulator (Kleindiek[®], Deutschland) mit einem Messkopf (Capres[®], Dänemark) (Abb. 5.8). Der Messkopf besteht aus einem Siliziumchip, auf dessen Vorderseite vier vergoldete Balken angebracht sind. Der Vorteil der 4-Pol Messung ist, dass durch die äußeren Kontakte ein Strom eingepreßt und innen die Spannung stromlos gemessen wird. Durch diese Methode kann die Korngrenze unabhängig vom Kontaktwiderstand vermessen werden. Für die Messung werden je zwei Messkontakte in einem Korn

platziert. Die geometrische Anordnung der Messkontakte (vier parallele Kontakte auf $15\ \mu\text{m}$ (vgl. Abb. 5.8 b))) bedingt einen Korndurchmesser der zu vermessenden Körner von mindestens $8\ \mu\text{m}$. Die elektrische Charakterisierung erfolgt mit einem Digitalmultimeter mit kombinierter DC-Quelle (Keithley® 2636A, USA).

Die Leitfähigkeit der Körner ist im betrachteten Spannungsbereich um Größenordnungen höher als die der Korngrenze. Dadurch liegt näherungsweise das gesamte Korn auf dem annähernd gleichen elektrischen Potenzial und der Spannungsabfall findet nur an den Korngrenzen statt. Bei dieser Methode wird der gesamte Strom zwischen zwei benachbarten Körnern gemessen. Da als Proben angeschliffene und polierte Varistoren verwendet wurden, existieren Seitenpfade, die parallel zu der vermessende Korngrenze geschaltet sind. Der gemessene Strom fließt nicht nur über die untersuchte Korngrenze, sondern auch über Seitenpfade der dreidimensionalen Probe. Um den Einfluss dieser parallel geschalteten Seitenpfade auf die gemessenen Kennlinie zu bestimmen, wurde eine Simulation mit dem Netzwerkmodell durchgeführt. Für die Simulation wurden folgende Annahmen getroffen:

- alle Korngrenzen besitzen die gleiche spezifische Kennlinie,
- nur die Korngrenzenfläche wird bei den Berechnungen berücksichtigt.

Für diese Untersuchung wurde ein Gefüge in einem Würfel mit 186 Körner modelliert. Die Kennlinie der Korngrenze wurde nach Gl. 3.7 mit den Parametern $U_B = 3\ \text{V}$, $U_0 = 3.2441\ \text{V}$, $\alpha = 50$ und $c = 70$ modelliert. In Abb. 5.9 sind die Simulationsergebnisse dargestellt. Im Sperrbereich ist der Strom durch die parallelen Pfade ca. fünfmal so hoch wie der Strom durch die zu vermessende Korngrenze. Die Schaltspannung ist im Gesamtstrom marginal höher als die Schaltspannung der Korngrenze. Die einzelne Korngrenze schaltet zwar früher, aber das wird durch die höhere Leitfähigkeit der parallelen Pfade überdeckt. Der Nichtlinearitätskoeffizient ist in beiden Kennlinien gleich. Im Hochstrombereich würde es noch weitere nichtlineare Anstiege im Gesamtstrom geben, jedoch sind diese aufgrund zu hoher Leistungsdichten mit dem derzeitigen Aufbau nicht messbar.

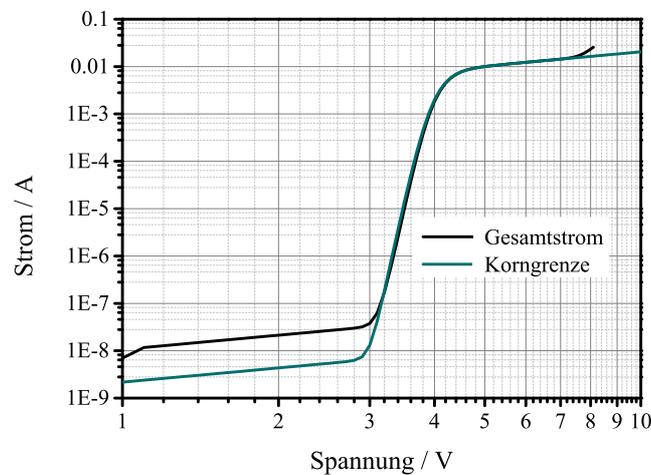


Abb. 5.9: Simulation der 4-Punkt Messung mit einem Vergleich des gemessenen Gesamtstroms und Kennlinie der einzelnen Korngrenze.

Aus der Simulation lässt sich für Messergebnisse der betrachteten Korngrenze folgendes ableiten: grundsätzlich ist die gemessene Kennlinie ein oberen Grenzwert für die Korngrenzenkennlinie. Die Schaltspannung und der Nichtlinearitätskoeffizient lässt sich über diese Methode bestimmen, jedoch nicht die Sperrstromleitfähigkeit.

5.5.1. Ergebnisse

Abb. 5.10 zeigt eine typische Kennlinie einer Korngrenze mit unterschiedlichen Spannungspolaritäten einer ZnO-Pr Probe. Der maximale Strom wurde auf 10 μ A limitiert um Schädigungen an der Messspitze oder der Probe vorzubeugen. Die unterschiedlichen Schaltspannungen sind abhängig von der Polarität der angelegten Spannung. Die beiden linken Elektroden sind am Low-Kanal der SMU angeschlossen. Liegt eine positive Spannung an den beiden rechten Elektroden an, wird diese Richtung als Forward (Fwd) definiert. Die umgekehrte Richtung wird Reverse (Rev) genannt. Während die Schaltspannung in der Fwd-Polarität bei 3.5 V liegt, schaltet der Varistor in der Rev-Polarität bereits bei 3.1 V. Solche Asymmetrien wurden auch im Sperrbereich sowie bei dem Nichtlinearitätskoeffizienten α gefunden. Die Asymmetrie im Sperrbereich

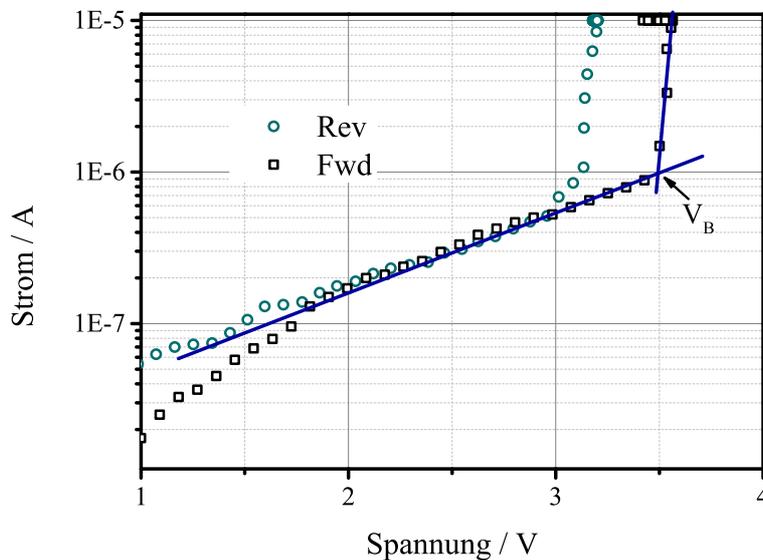


Abb. 5.10: Exemplarische Messung einer Korngrenze (MLV1). Die Kennlinienparameter werden aus stückweise gefitteten Geraden (blau) bestimmt (vgl. Text).

kann, wie durch die Simulation der Messung gezeigt, nicht eindeutig der betrachteten Korngrenze zugeordnet werden. Dennoch belegt dieser Befund, dass die Korngrenzen auch im Sperrbereich asymmetrisch sind.

Schaltspannungen und α -Werte unterliegen einer Streuung, die im Folgenden statistisch untersucht wird. Die Bestimmung der Kennlinienparameter erfolgte über einen Fit der logarithmischen Daten mittels zweier Geraden (siehe Abb. 5.10). Der Schnittpunkt der Geraden bestimmt die Schaltspannung in dieser Auswertung. Die Steigung der zweiten Geraden entspricht dem α -Wert. Eine Analyse der Kennlinien von ca. 50 verschiedenen Korngrenzen zeigt, dass der Mittelwert der Schaltspannungen bei 3.1 V liegt. Der größte beobachtete Wert liegt bei 3.6 V, der kleinste bei 2.2 V. Auch die α -Werte streuen in einem Bereich von 1 bis 100. Eine mögliche Erklärung für die Verteilung der Schaltspannung wäre eine Abhängigkeit von der Kornorientierung des Korns in das die Elektronen fließen. Diese These erhält Unterstützung aus den Ergebnissen von semi-klassischen Monte-Carlo Rechnungen mit der Boltzmann-Transport-Gleichung von Galliumnitrid, das wie ZnO in der Wurtzit Struktur kristallisiert. Die Rech-

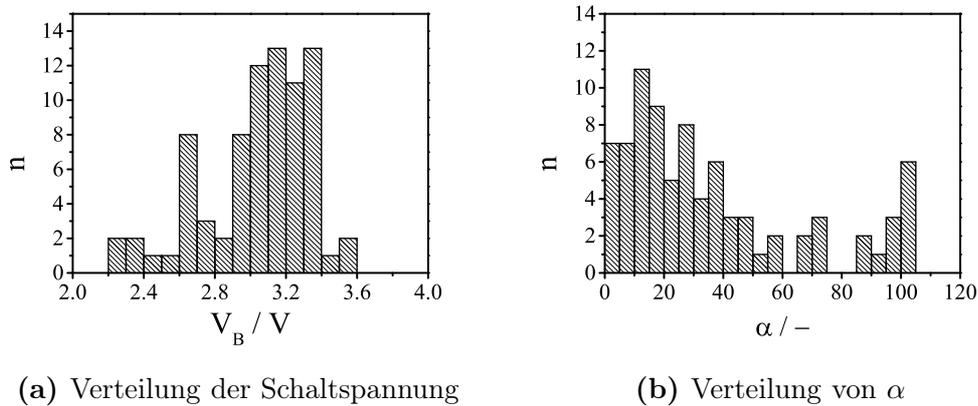


Abb. 5.11: Histogramm der Schaltspannungen und α -Werte einer ZnO-Pr Probe (MLV1)²

nungen zeigen eine starke Abhängigkeit der Stoßionisationsrate von der Richtung des elektrischen Feldes im reziproken Gitter [48]. Da der Zusammenbruch der elektrischen Barriere durch Löcher ausgelöst wird, die durch Stoßionisation erzeugt werden, wäre somit eine Beziehung zur Kornorientierung gegeben. Ebenfalls würde sich die Streuung der α -Werte erklären lassen. Es wurde versucht die Kennlinienparameter mit dem Winkel zwischen c -Achse (ermittelt durch Electron-Back-Scattered-Diffraction, EBSD) und Korngrenzenebene zu korrelieren. Es konnte aber kein signifikanter Zusammenhang gefunden werden. Jedoch wurde die Lage der Korngrenzenebene durch eine auf die Oberfläche senkrecht stehende Ebene entlang der Korngrenze approximiert, was eine große Unsicherheit in diese Betrachtung bringt.

5.6. Druckabhängige Kennlinienmessung

In den vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass der Strom bei entgegengesetzten Spannungen in unterschiedlichen Pfaden durch den Varistor fließt. Dies konnte auf eine asymmetrische Strom-Spannungs-Kennlinien individueller Korngrenzen zurückgeführt werden. Die physikalische Ursache dieser Asymmetrie ist bis heute unbekannt. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Leitungsban-

²Diese Messungen wurden von Andreas Nevosad im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt, Institut für Physik, MUL

der der beiden beteiligten Körner auf einem unterschiedlichen Energieniveau liegen. Dies hätte eine Asymmetrie der Kennlinien zufolge, wie es schon bei Heterostrukturen bewiesen wurde [86]. Die Energieniveaus könnten durch Oberflächenladungen, die durch den piezoelektrischen Effekt induziert werden [87], lokal verändert werden. Stimmt diese Annahme, müsste sich die elektrische Kennlinie unter mechanischen Spannungen verändern. Deswegen wurden die elektrische Kennlinie unter mechanischen Druck gemessen um diese Hypothese zu überprüfen. Sollte sich diese These bestätigen, hätte der Piezoeffekt auch schon Auswirkungen auf die unbelastete Probe, weil aufgrund der anisotropen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Einkristalls (siehe Kap. 2.1.3) Mikroeigen-
spannungen im Gefüge zu erwarten sind.

5.6.1. Versuchsaufbau

In dieser Arbeit wurde die druckabhängige Kennlinie unter uniaxialem Druck einer quaderförmigen Varistorprobe (siehe Kap. 5.1) gemessen. Dazu wurden zwei Kraftübertragungselemente, bestehend aus einer Halbkugel, die auf einem weiteren quaderförmigen Varistor (Dummy-Varistor) geklebt wurde, angefertigt. Zwischen den beiden Varistoren des Kraftübertragungselement wurde die eigentliche Probe positioniert (siehe Abb. 5.12). Die beiden Halbkugeln gewährleisten eine uniaxiale Krafteinleitung. Stahl und ZnO haben unterschiedliche elastische Konstanten und es kommt dadurch zu verschiedenen Querdehnungen unter Druck. Die unterschiedlichen Querdehnungen induzieren reibungsbedingt Schubspannungen im Varistormaterial. Die Schubspannungen werden von den Dummy-Varistoren kompensiert, sodass in der Probe näherungsweise eine uniaxiale Belastung herrscht [88]. Die Krafteinleitung erfolgt durch eine Universalprüfmaschine (Messphysik Midi) mit elektrisch isolierenden Stempeln aus Siliziumnitrid. Die Probe ist an den Stirnseiten metallisiert und wird mit Silberleitpaste über die Dummy-Varistoren weiter kontaktiert. Die Kennlinienmessung wurde analog zu Kap. 5.2 realisiert.

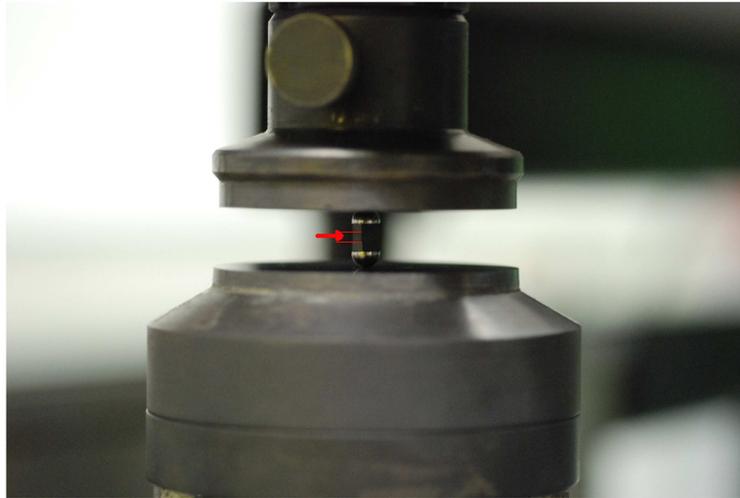


Abb. 5.12: Aufbau zur druckabhängigen Kennlinienmessung. Die Probe (roter Pfeil) befindet sich in der Mitte zwischen 2 Dummy-Varistoren und Halbkugeln

5.6.2. Ergebnisse

Abb. 5.13 zeigt exemplarisch die Kennlinien bei verschiedenen Drücken in doppellogarithmischer Auftragung. Man erkennt einen massiven Anstieg des Stroms im Sperrbereich, der bei 202 MPa in einem weiten Bereich mehr als das 500-fache erreicht. Eine Asymmetrie in Abhängigkeit von der Spannungspolarität, wie sie bei einzelnen Korngrenzen gefunden wurde, konnte nicht festgestellt werden. Es fällt auf, dass sich der Übergang zwischen dem Sperrbereich und dem Schaltbereich mit zunehmenden Druck über einen größeren Spannungsbereich verbreitert. In Kapitel 4.3 konnte gezeigt werden, dass eine solche Verbreiterung vor allem auf unterschiedliche spezifische Widerstände im Sperrbereich zurückzuführen ist.

5.7. Interpretation der Ergebnisse

Im Folgenden wird versucht den beobachteten Druckeffekt mit dem Piezoeffekt zu korrelieren. Aus den Kennlinien ist es möglich die Barrierenhöhe zu bestimmen indem man Gl. 2.19 nach Φ auflöst. An dieser Stelle sei explizit darauf hingewiesen, dass es sich bei der Bestimmung von Korngrenzparametern aus integralen Messmethoden um stark gemittelte Werte handelt. Deswegen wer-

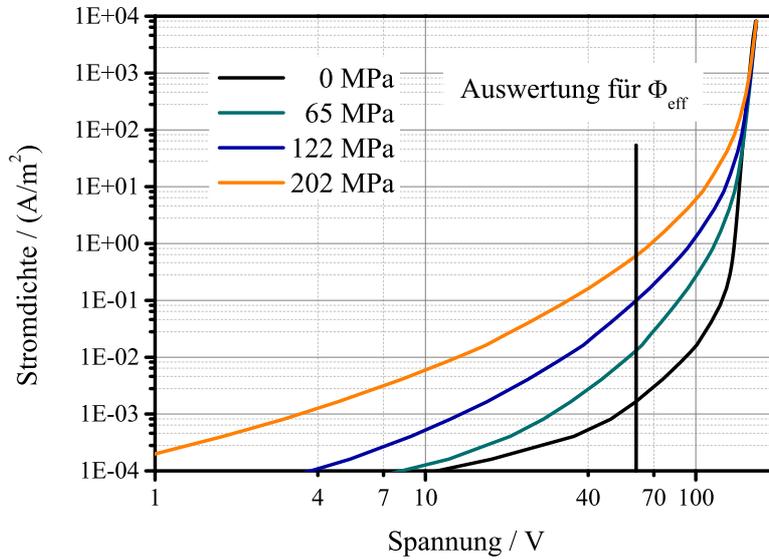


Abb. 5.13: Druckabhängige Kennlinien von Varistoren. Der Strom im Sperrbereich nimmt exponentiell mit dem Druck zu. Die senkrechte Linie markiert die Spannung bei der die effektive Barrierenhöhe bestimmt wurde (siehe Text).

den diese Größen in dieser Arbeit als Effektivwerte bezeichnet. So erhält man beispielsweise bei der Berechnung der mittleren Schaltspannung der einzelnen Korngrenze auf Basis der integralen Kennlinien einen zu niedrigen Wert [55]. Diese Abweichung kommt dadurch zustande, da die Anzahl der Korngrenzen zwischen den Elektroden über die mittlere Korngröße bestimmt wird, aber die integrale Kennlinie durch den Pfad mit den wenigsten Korngrenzen determiniert ist. Die Abweichung für die Barrierenhöhe ist wesentlich geringer, da die genaue Anzahl der Korngrenzen einen geringeren Einfluss hat. Außerdem ist hier die Abhängigkeit von der mechanischen Spannung im Fokus und nicht die absolute Barrierenhöhe.

Für die effektive Barrierenhöhe erhält man nach der Umformung von Gl. 2.19:

$$\Phi_{eff}(\sigma) = k_B T \ln \left(\frac{j(\sigma)}{AT^2 \left(1 - e^{-\frac{V}{k_B T}}\right)} \right). \quad (5.3)$$

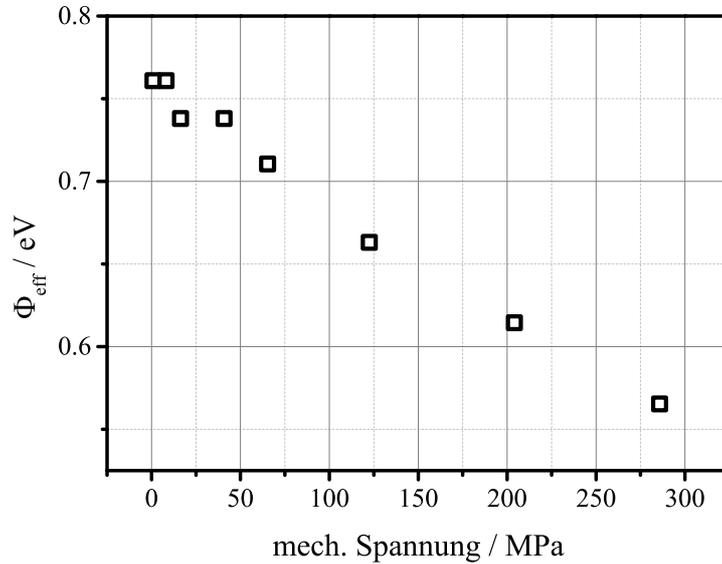


Abb. 5.14: Effektive Barrierenhöhe (siehe Gl. 5.3) über der mechanischen Spannung ($A = 300000 \text{ A/m}^2\text{K}^2$, $T = 300 \text{ K}$, $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$.)

Der Zusammenhang zwischen der effektiven Barrierenhöhe und der Spannung ist in Abb. 5.14 dargestellt. Für den Ausgangszustand wurde eine effektive Barrierenhöhe von 0.76 eV errechnet. Die Barrierenhöhe nimmt mit zunehmender Spannung kontinuierlich ab, bis zu einem Wert von 0.67 eV bei 270 MPa. Aus der Barrierenhöhe ist es möglich die Interfaceladungsdichte mit

$$Q_{\text{eff}} = \sqrt{8\Phi_{\text{eff}}e\varepsilon_0\varepsilon_{\text{ZnO}}n_{\text{bulk}}} \quad (5.4)$$

zu bestimmen. Die Abhängigkeit der effektiven Interfaceladung Q_{eff} (abgeleitet aus der effektiven Barrierenhöhe) ist in Abb. 5.15 gezeigt. Die berechneten Werte decken sich mit den Literaturangaben [37, 89]. Die effektive Interfaceladungsdichte nimmt wie die Barrierenhöhe mit zunehmender mechanischer Spannung ab. Verghese et al. [23] stellten ein Modell vor, welches den Einfluss von piezoelektrischen Oberflächenladungen beschreibt. Die wesentliche Annah-

me besteht darin, dass sich die effektive Ladungsdichte aus der Interfaceladung und der Piezoladung zusammensetzt:

$$Q_{eff} = Q_I(V) + Q_{Piezo} \quad . \quad (5.5)$$

Das heißt, Q_{eff} besteht aus einem konstanten Anteil (Q_I) und einem von der mechanischen Spannung abhängigen Teil Q_{Piezo} . In einem Gefüge mit einer hohen Anzahl an Korngrenzen in Serie werden die Barrieren gleichermaßen erhöht wie erniedrigt. Die einzelnen Strompfade zeigen somit eine Widerstandserhöhung und -erniedrigung, jedoch bestimmen jene Pfade mit dem niedrigsten Widerstand die integrale Stromstärke. Daraus folgt, dass sowohl Druck als auch Zug zu einer Erhöhung des Stroms bei der gleichen elektrischen Spannung führt. Nichtsdestotrotz sollte die Abhängigkeit der berechneten effektiven Interfaceladung Q_{eff} von der Spannung linear sein. Die Steigung dieser Geraden ist proportional zu einer effektiven mittleren piezoelektrischen Konstante d von polykristallinen ZnO. Zur Mittelung der effektiven piezoelektrischen Konstante kommt es einerseits durch die gleichverteilte Lage der Korngrenzebenen im Raum und andererseits durch die verschiedenen Strompfaden des Varistors. Die Gleichverteilung der Korngrenzen äußert sich darin, dass d kleiner als d_{33} ist. Mit diesem Annahmen ergibt sich aus Gl. 5.5

$$Q_{eff} = Q_I(V) + d \cdot \sigma \quad . \quad (5.6)$$

In Abb. 5.15 sind die effektive Interfaceladungsdichten über den mechanischen Spannungen aufgetragen und nach Gl. 5.6 gefittet. Für die effektive piezoelektrische Konstante d ergibt sich aus diesem Zusammenhang ein Wert von $1.9 \cdot 10^7$ e/N. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der piezoelektrischen Konstante von ZnO und ist, wie erwartet, kleiner als der d_{33} Wert durch die oben angeführten Effekte.

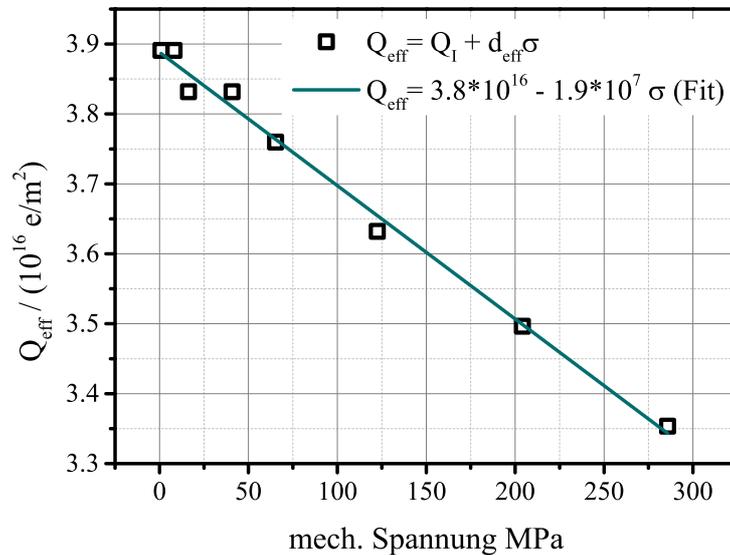


Abb. 5.15: Effektive Flächenladungsdichte der Korngrenze in Abhängigkeit der mechanischen Spannung ($\varepsilon_{ZnO} = 8.5$, $n_{\text{bulk}} = 10^{24} \text{ e/m}^3$).

5.8. Druckabhängige Kennlinien von MLV

Neben den Bulk-Proben wurden auch druckabhängige Messungen an MLV2-Bauteilen durchgeführt³. Der größte Unterschied der beiden Probenarten liegt in der Anzahl der Korngrenzen zwischen den Elektroden. Bei den Bulk-Proben hat man eine ausreichende Anzahl von Korngrenzen in Serie (ca. 50) um eine Mittelung der Barriereigenschaften und somit der Kennlinie zu erreichen. Bei den MLV Probe existieren nur ein bis zwei Korngrenzen in Serie. Dadurch kann eine einzelne Korngrenze das gesamte Bauteilverhalten bestimmen, wie es zum Beispiel schon in der Beschreibung der Proben gezeigt wird.

Die abgerundeten Kappen der MLV2 Bauteile wurden abgeschliffen, um parallele Flächen zu erhalten, die anschließend gedrückt werden können. Dadurch, dass sich das aktive stromleitende Volumen nur auf einen kleinen Bereich im Inneren des Bauteils beschränkt, können etwaige Randeffekte durch Ungenauigkeiten in der Krafteinleitung vernachlässigt werden.

³Die Messungen wurden von Nadine Raidl im Rahmen ihrer Diplomarbeit unter Betreuung des Autors durchgeführt.

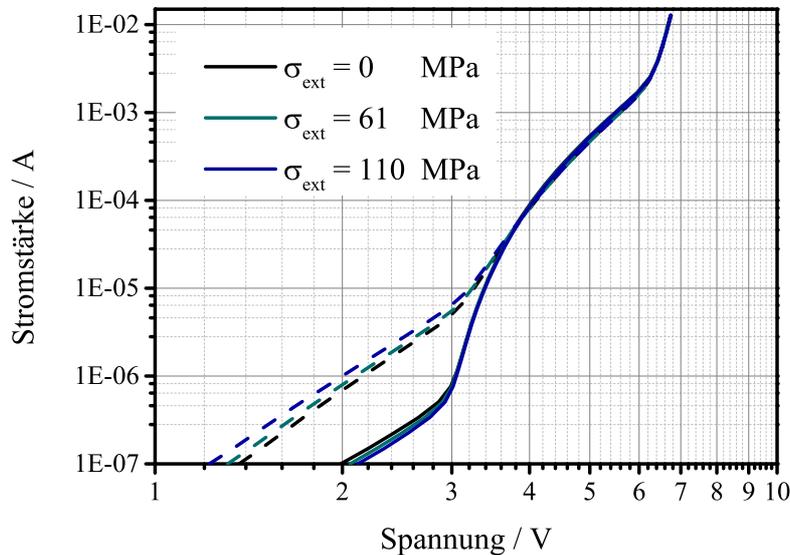


Abb. 5.16: Druckabhängige Strom-Spannungs Kennlinien einer MLV2-Probe (strichliert entspricht Fwd, durchgezogen Rev).

In Abb. 5.16 sind druckabhängige Kennlinien eines MLVs, der normal zur Stromrichtung gedrückt wurde, dargestellt. Bereits die drucklosen Kennlinien sind stark asymmetrisch bis zur Schaltspannung, wobei bei dieser Probe zwei Schaltspannungen erkennbar sind. Die erste liegt bei ca. 3 V und die zweite bei ca. 6 V. Der erste Knick wird durch wenige Pfade mit nur einer Korngrenze verursacht, während der Großteil der Pfade mindestens zwei Korngrenzen besitzt. Die erste Schaltspannung in der Stromrichtung mit dem kleineren Widerstand (strichlierte Linien) liegt bei etwa 3.2 V, während in der Stromrichtung mit dem höheren Widerstand der Varistor bereits bei 3 V schaltet. Dieser Schaltspannung-Widerstand-Zusammenhang ist bereits in Abb. 5.3 erkennbar. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Asymmetrie mit steigendem mechanischen Druck zunimmt. Das heißt während der Widerstand in eine Stromrichtung zunimmt, sinkt der Widerstand in die andere Richtung. Weitere Proben zeigten eine Widerstandserhöhung oder eine Widerstandsverringernung in beide Stromrichtungen. Eine derartige Beobachtung wurde bis jetzt in der Literatur nicht beschrieben.

5.9. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine Reihe von Untersuchungsmethoden vorgestellt und zum Teil neue Effekte präsentiert. Zusammengefasst sind die wichtigsten Ergebnisse:

- **Varistorkorngrenzen sind asymmetrisch bezüglich ihrer Strom-Spannungs-Kennlinie, was Leckstrom, Schaltspannung und Nicht-linearitätskoeffizienten betrifft.**
- **Die Kennlinienparameter unterliegen einer Streuung.**
- **Die Asymmetrie der Korngrenzen führt zur polaritätsabhängigen Strompfaden durch den Varistor.**
- **Erhöhung des mechanischen Drucks führt zu einem überproportionalen Anstieg des Stroms im Sperrbereich bei den Bulk Proben.**
- **Bei MLVs mit wenigen elektrischen aktiven Korngrenzen kann der Sperrstrom unter mechanischen Druck sowohl zu als auch abnehmen.**

Auf Basis dieser experimentellen Befunde soll ein neues Modell der Korngrenze entwickelt werden, das die Auswirkungen mikroskopisch als auch makroskopisch wiedergibt.

6. Piezoelektrische Simulationen

Alles sollte so einfach wie möglich gemacht werden, aber nicht einfacher.

(Albert Einstein)

Im Kapitel der experimentellen Untersuchungen wurden Effekte, wie die Druckabhängigkeit oder die Asymmetrie der Kennlinie gezeigt. Hier wird nun ein Modell entwickelt, das diese Einflüsse auf Basis des piezoelektrischen Effektes beschreiben kann. Dieses Modell führt grundsätzlich zu asymmetrischen Kennlinien, die in der gleichen Größenordnung liegen wie die experimentellen Befunde.

6.1. Modellierung des piezoelektrischen Einflusses auf die Kennlinie einer Korngrenze

In diesem Kapitel werden zwei Modelle des piezoelektrischen Einfluss auf die doppelte Schottky Barriere (DSB) vorgestellt. Die grundsätzliche Idee ist, dass die durch mechanische Spannungen erzeugten piezoelektrischen Oberflächenladung die Barrierehöhe ϕ_B und somit die einzelne Korngrenzenkennlinie verändert. In einem polykristallinen Varistorgefüge sind immer Mikroeigenstressungen durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten vorhanden, die mit extern angelegten mechanischen Spannungen überlagert werden.

In einer einfachen Variation der Monopolnäherung analog des Modells von Verghese et al. [23] wird nur der Nettoeffekt von den induzierten Oberflächenladungen berücksichtigt. In einer Weiterentwicklung wird nicht nur der Effekt der Monopolladung, sondern auch ein Dipolfeldbeitrag der induzierten Ladung berücksichtigt, die in dieser Arbeit genannte Dipolnäherung.

6.1.1. Monopolnäherung

Bei der folgenden Betrachtung geht man generell davon aus, dass in der Abwesenheit von mechanischen Spannungen alle Korngrenzen dieselbe Zustandsdichte besitzen (Vernachlässigung von orientierungsabhängigen Effekten zwischen den Körnern). Die Konsequenz daraus wäre, dass alle Korngrenzen die exakt gleiche spezifische Kennlinie zeigen würden. Durch mechanische Spannungen können jedoch Oberflächenladungen induziert werden, die die bereits existierende Ladung modifiziert. Die gesamte Interfaceladung setzt sich nun aus einem elektrisch spannungsabhängigen Ladungsteil $Q_I(V)$ und einem mechanisch spannungsabhängigen Ladungsteil $Q_{Piezo}(\sigma)$ zusammen:

$$Q_{ges} = Q_I(V) + Q_{Piezo}(\sigma) \quad . \quad (6.1)$$

$Q_I(V)$ wird durch Gl. 2.13 beschrieben. Der piezoelektrische Anteil $Q_{Piezo}(\sigma)$ hängt vom mechanischen Spannungszustand der beteiligten Körner, der Kornorientierung und der Lage der Korngrenze im Raum ab. Die induzierten Oberflächenladungen der beiden Körner werden einfach addiert und somit ergibt sich:

$$Q_{Piezo}(\sigma) = Q_{Piezo}^l + Q_{Piezo}^r \quad (6.2a)$$

$$= \mathbf{n} \left(\underbrace{\sigma_{jk}^l d_{ijk}^l}_{\mathbf{P}^l} - \underbrace{\sigma_{jk}^r d_{ijk}^r}_{\mathbf{P}^r} \right) \quad , \quad (6.2b)$$

wobei σ der mechanische Spannungstensor und d der piezoelektrische Tensor ist. Dabei gilt die Einsteinsche Summenkonvention. Die hochgestellten Indizes l bzw. r bezeichnen das linke bzw. rechte Korn der Korngrenze. \mathbf{P}^l bzw. \mathbf{P}^r

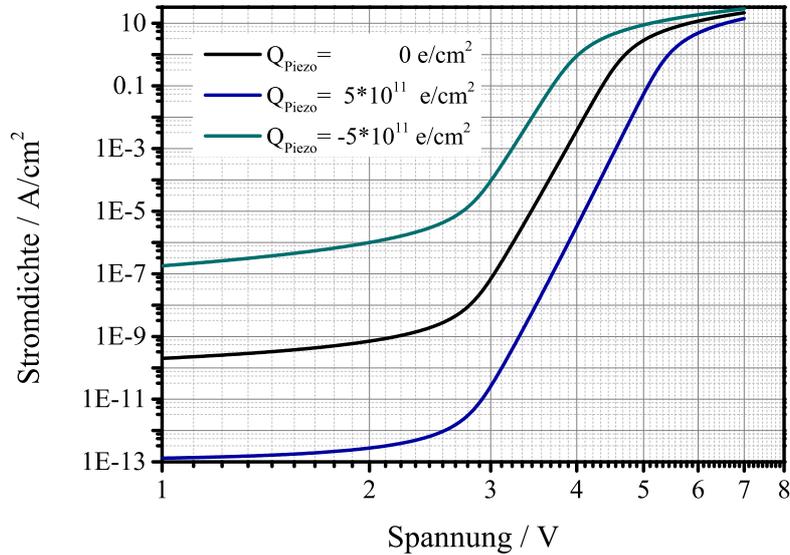


Abb. 6.1: Strom-Spannungs-Kennlinien einer Korngrenze für verschiedene piezoelektrischen Oberflächenladungen im Monopolmodell.

sind die Polarisationsvektoren des linken und rechten Korns. Die Korngrenze wird als Ebene angenähert, wobei \mathbf{n} der normierte Flächennormalenvektor ist.

Für die Barrierenhöhe ergibt sich damit

$$\phi_B(V, \sigma) = \frac{((Q_I + Q_{Piezo})^2 - 2n\varepsilon|V|)^2}{8n\varepsilon(Q_I + Q_{Piezo})^2}. \quad (6.3)$$

Bei einer mechanische Spannung von 100 MPa in zwei Körnern, deren c -Achse antiparallel zu einander ist und die Korngrenzenebene normal auf diese steht, würde eine induzierte Oberflächenladung von $7.283 \cdot 10^{11} \text{ e/cm}^2$ entstehen. Da dieser etwa 10% der Interfaceladungsdichte beträgt, hat der piezoelektrische Anteil der Ladungsdichte einen signifikanten Einfluss auf die Barrierenhöhe. Mit Hilfe von Gl. 2.19 kann die Stromdichte berechnet werden. In Abb. 6.1 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien für drei verschiedene piezoelektrische Ladungsdichten dargestellt. Ohne Druck (schwarz) liegt die Sperrstromdichte bei zwei Volt bei 10^{-9} A/cm^2 . Stehen die Körner unter mechanischer Spannung, sodass an den Korngrenzen piezoelektrische Ladungsdichten von

$\pm 50 \cdot 10^{11} \text{e/cm}^2$ induziert werden, führt dies zu einer Erhöhung bzw. Erniedrigung der Leitfähigkeit im Sperrbereich um ca. 3 Größenordnungen, jedoch nicht zur einer Abhängigkeit der Polarität.

Für die anschließenden Netzwerksimulation wurden die Kennlinien in Abhängigkeit von Q_{Piezo} mit Gl. 3.9 gefittet. Nach der Berechnung der auftretenden Oberflächenladungen der einzelnen Korngrenzen werden den entsprechenden Korngrenzen die korrespondierenden Parameter zugewiesen.

6.1.2. Dipolnäherung

Im vorigen Kapitel wurde ein Modell vorgestellt, in welchem sich die piezoelektrischen Ladungen mit der Interfaceladung in einer Ebene befindet und sich dadurch einfach addieren. Mit diesem Modell kann zwar eine Druckabhängigkeit beschrieben werden, jedoch nicht Effekte wie die Asymmetrie der Strom-Spannungs-Kennlinien individueller Korngrenzen. Deswegen wird das Modell des piezoelektrischen Einflusses mit einem asymmetrisch Anteil, nämlich mit der Berücksichtigung des Dipolfelds, erweitert. Der Ausgangspunkt der Näherung ist Abb. 6.2 skizziert.

In der Korngrenzenschicht befindet sich der Hauptteil der Ladung, der durch die Interfacezustände verursacht wird. In diesem Modell wird angenommen, dass die jeweiligen Piezoladungen räumlich in einem bestimmten Abstand $d/2$ (ca. 0.5 nm) von der Interfaceschicht getrennt sind. Zusätzlich zum Monopolbeitrag entsteht ein elektrisches Feld, ein Dipolfeld (elektrische Doppelschicht vgl. [40]), über die Korngrenze, das zu einem Potentialsprung führt. Das Dipolfeld führt auch zu einer Änderung der Breite der Verarmungsschicht, aber da die Dipolflächendichte klein gegenüber der Korngrenzenladung ist, wird diese Änderung vernachlässigt. Die Höhe des Potentialsprungs $\Delta\Phi$ ergibt sich mit der Dipolladung Q_D aus der Lösung der Poisson Gleichung zu

$$Q_D = Q_{Piezo}^l - Q_{Piezo}^r \quad (6.4a)$$

$$\Delta\Phi = -\frac{1}{2\varepsilon} Q_D \cdot z \quad , \quad (6.4b)$$

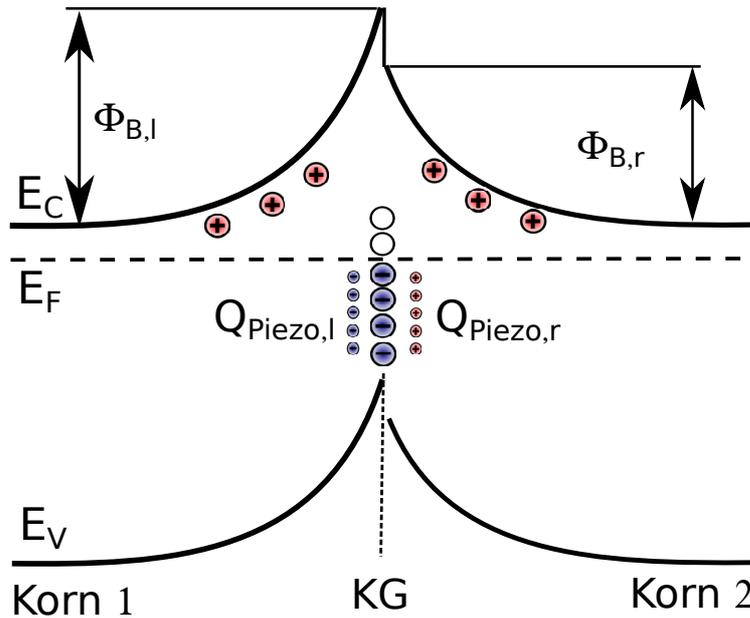


Abb. 6.2: Skizze zur Erklärung der Dipolnäherung. Piezoelektrische Oberflächenladungen beider Körner können zu einem Potentialsprung führen.

wobei z der Abstand der beiden Ladungsschichten ist. Der Potentialsprung bewirkt, dass die linke und rechte Barrierenhöhe $\Phi_{B,l}$ und $\Phi_{B,r}$ unterschiedlich hoch werden. In Abb. 6.3 ist die Abhängigkeit der beiden Barrierenhöhen von der mechanischen Spannung dargestellt. Dabei wird angenommen, dass die polaren c -Achsen der Körner parallel sind und normal auf die Korngrenzenebene stehen. Die negative Seite der polaren Achse ist beim linken Korn zur Korngrenze gerichtet, während beim rechten Korn die positive Seite zur Korngrenze zeigt. In der Monopolnäherung würden sich die beiden Ladungsdichten aufheben und man hätte keinen Effekt. Bei der Dipolnäherung hingegen kommt es durch das elektrische Feld zu einer Aufspaltung der linken und rechten Barrierenhöhe. Die linke Barriere erhöhet sich und die rechte erniedrigt sich. Bei 200 MPa beträgt der Potentialsprung 0.26 eV, wobei eine Dicke z der Korngrenzenschicht von 1 nm angenommen wurde.

Auf den elektrischen Transport hat eine solche Aufspaltung gravierende Auswirkungen. Aus der Theorie der Heteroübergänge ist es bekannt, dass der Stromtransport vor allem von der in Sperrstromrichtung betriebenen Barriere limitiert wird [86, 90, 91]. Für den Fall, dass die beiden Polarisationsladungsdich-

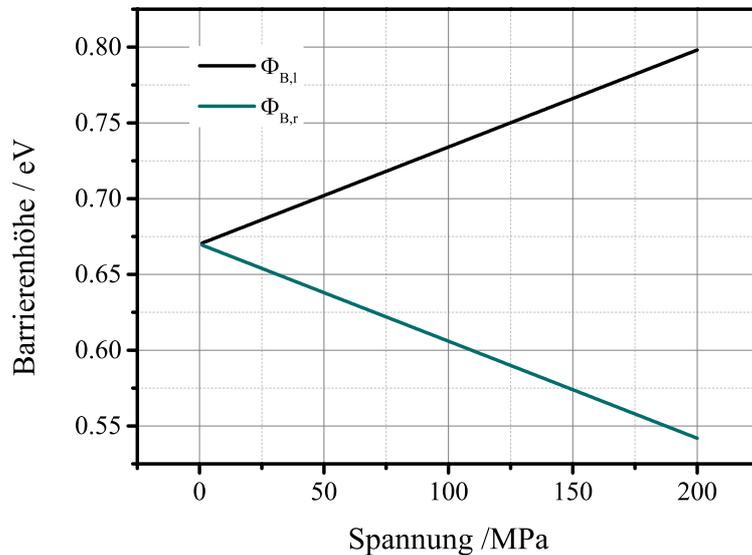


Abb. 6.3: Linke und rechte Barrierenhöhe über mechanischen Druck (vgl. Text).

ten nicht gleich groß sind, wird der Monopolanteil nach Gl. 6.3 berücksichtigt und der verbleibende Anteil nach der Dipolnäherung berechnet. Boltzmann-Transport-Rechnungen [5] haben gezeigt, dass die angelegte Spannung plus der Barrierenhöhe ca. 3.7 V erreichen muss, damit die Elektronen genügend Energie besitzen um die Stoßionisation und somit den Varistoreffekt zu verursachen. Durch die veränderte Barrierenhöhe wird somit auch die Schaltspannung geändert.

In Abb. 6.4 ist die mit Gl. 3.9 gefitteten, polaritätsabhängigen Strom-Spannungskennlinien dargestellt, wobei Fwd den Ladungstransport in das rechte Korn von Abb. 6.2 bezeichnet. Rev ist die Bezeichnung für die entgegengesetzte Richtung. Die Kennlinien wurden für eine mechanische Spannung von 100 MPa mit derselben Orientierung der c-Achsen berechnet. Der größte Unterschied ist im Sperrstrombereich zu finden. Durch die ungleichen Barrierenhöhen unterscheidet sich der Strom um zwei Größenordnungen bei derselben Spannung. Außerdem weichen auch die Schaltspannungen aus den oben angeführten Gründen voneinander ab. Der Nichtlinearitätskoeffizient ist in beiden Kurven der glei-

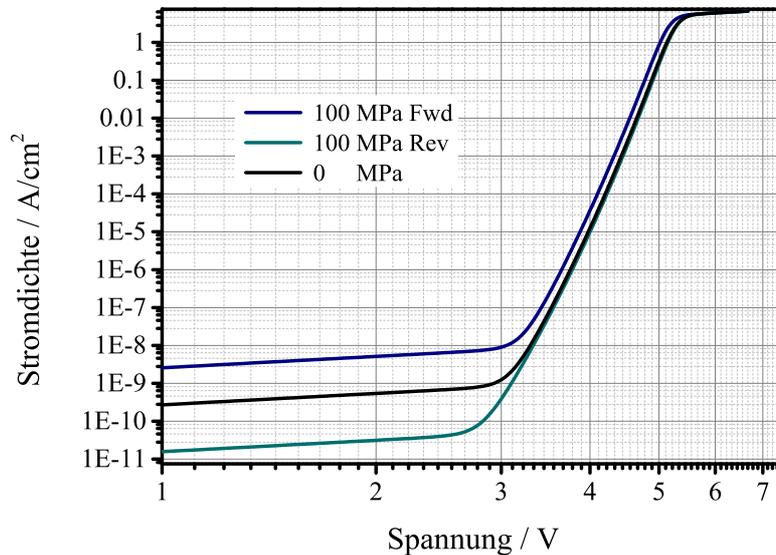


Abb. 6.4: Polaritätsabhängige Strom-Spannungs-Kennlinien bei 100 MPa Druck mit dem Dipolmodell berechnet. Als Vergleich ist die drucklose Kennlinie mitgezeichnet.

che, da angenommen wird das die Stoßionisationsrate nur eine Funktion der Spannung und nicht der Kornorientierung ist.

6.2. Berechnung der mechanischen Spannungen

Mechanische Spannungen in den Bauteilen werden auf zwei Arten erzeugt. Erstens werden sie durch den anisotropen Wärmeausdehnungskoeffizienten verursacht. Die einzelnen Körner schrumpfen während des Abkühlens unterschiedlich stark in den verschiedenen Kristallrichtungen. Durch die Bindung an Nachbarkörner wird der Rückgang behindert und es treten Spannungen auf. Die zweite Art der Spannung wird durch äußere Kräfte erzeugt wie sie zum Beispiel bei den druckabhängigen Versuchen eingebracht wurden.

Die mechanischen Spannungen wurden mit einem kommerziellen FEM-Softwarepaket berechnet (Ansys) berechnet. Dazu wurde das Voxel-basierte Gefü-

gemodell nach Ansys importiert. Abb. 6.5 zeigt ein Gefüge in Ansys. Jeder Voxel wurde in Ansys durch ein finites Element (ein quadratisches 20 Knoten Element, SOLID186) implementiert und jedem Korn wurde eine zufällige Orientierung und entsprechend die thermo-mechanischen Eigenschaften (siehe Tab. 2.1 und Abb. 2.2) zugewiesen. In Ansys wurden die Elementkoordinatensysteme gedreht, um die Kornorientierung zu modellieren. Die Sintertemperatur von Varistoren liegt zwischen 1000 °C und 1200 °C. In der Simulation wurde angenommen, dass Spannungen bis 1000 °C abgebaut werden können. Ab 1000 °C wird das Gefüge auf Raumtemperatur abgekühlt und die auftretenden Spannungen berechnet. Als Randbedingung wird der Knoten im Ursprung des Koordinatensystems fixiert, um eine Translation des gesamten Körpers zu verhindern. Zusätzlich wird noch im zweiten Eckpunkt der x-y Ebene durch den Ursprung die x- und z-Auslenkung unterbunden. In einem dritten Eckpunkt dieser Ebene wird noch die y-Auslenkung verhindert, wodurch der Körper keine Rotationen mehr ausführen kann. Diese Randbedingungen sind ausreichend um die Sintereigenstressungen zu berechnen.

Für die Berechnungen der Spannungen durch äußere Kräfte müssen noch zusätzliche Randbedingungen definiert werden. In diesen Simulationen wird dazu eine Kraft in den Knoten auf der z-Achse bei $z=h$ eingeleitet. Weiters werden alle Knoten der x-y Ebene auf der Höhe $z=h$ mit dem Krafteinleitungsknoten und alle Knoten der Ebene $z=0$ in z-Richtung gekoppelt. Durch diese Kopplung in z-Richtung wird ein idealer Stempel simuliert, der eine unendlich hohe Steifigkeit besitzt. Die Reibungseffekte werden in der Simulation vollkommen vernachlässigt. Experimentell ist dieser reibungsfreie Kontakt zwischen Stempel und Probe durch die unterschiedlichen elastischen Konstanten nur schwer umzusetzen. Deswegen wurde mit einer Sandwichkonstruktion gearbeitet, in der die Dummy-Varistoren die Reibungskräfte absorbieren sollen (siehe Kap. 5.6).

Die finite Elemente Lösung muss für die Kennlinienberechnungen im Netzwerkmodell weiter verarbeitet werden. Im Allgemeinen ist zu erwarten, dass es, auch innerhalb eines Kornes, zu einer inhomogenen Spannungsverteilung kommt. Um eine Berechnung des piezoelektrischen Einflusses einfach zu gestalten, wird von einem mittleren Spannungsfeld pro Korn ausgegangen. Die

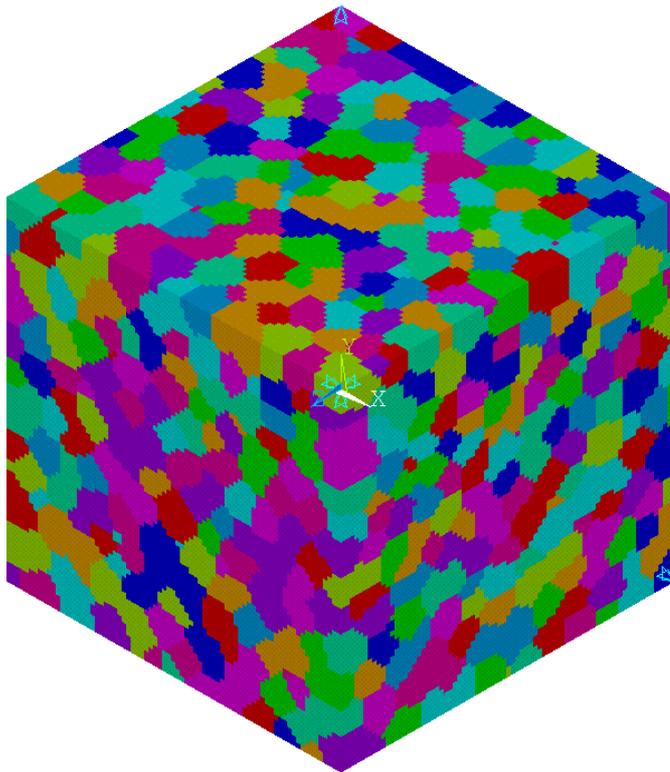


Abb. 6.5: Gefüge mit ca. 2200 Körner in Ansys. Für piezoelektrische Simulationen muss das repräsentative Volumen groß sein, um eine ausreichende Mittelung zu erreichen.

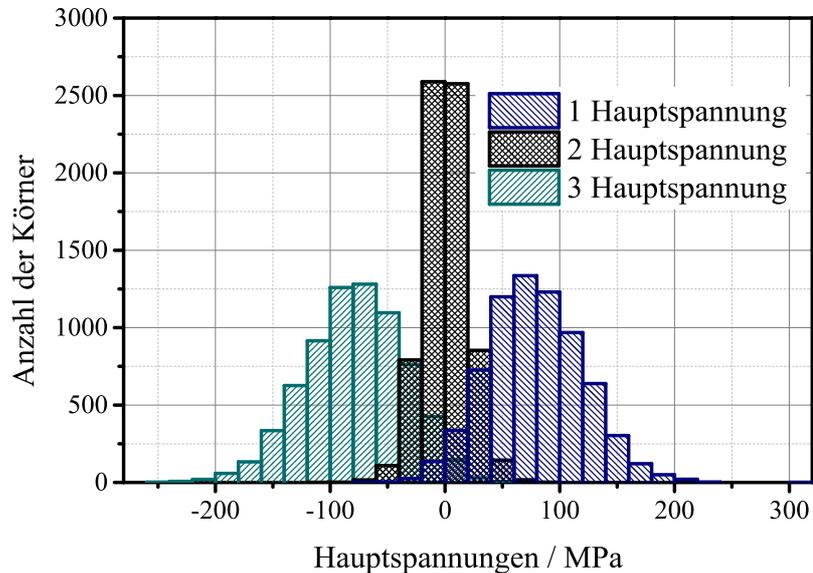


Abb. 6.6: Histogramm der drei Hauptachsenspannungen der einzelnen Körner ohne äußere Kraft. Es treten Spannungen bis 200 MPa in einzelnen Körner auf.

mittlere Spannung jedes Kornes ist eine Eingangsgröße für das Netzwerkmodell. Der Spannungstensor kann, wie alle symmetrische Matrizen, diagonalisiert werden. In der Diagonale dieser Matrix stehen die Eigenwerte. Diese Eigenwerte entsprechen den Spannungswerten entlang den Hauptachsen.

Für den Fall ohne äußere Spannung ist ein Histogramm von den drei Hauptachsenspannungen in Abb. 6.6 gezeichnet. Man kann erkennen, dass Spannungen bis zu 200 MPa auftreten. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den Raman Untersuchungen von Verghese et al. [23] überein. Die Konsistenz der finiten Elemente Simulation kann durch eine Summenbildung der Hauptspannungen überprüft werden. Da keine äußeren Kräfte wirken, müssen sich die inneren Spannungen gegenseitig kompensieren. Daraus folgt, dass die Summe aller Spannungen null ergeben muss. Diese Bedingung ist innerhalb der numerischen Genauigkeit erfüllt und führt somit zu keinem Widerspruch.

Das Ergebnis der mechanischen Simulation für das gleiche Gefüge mit 200 MPa Druck ist in Abb. 6.7 gezeigt. Darin ist zu erkennen, dass die dritte Hauptachsenspannung Werte bis zu 400 MPa annehmen kann. Außerdem wird

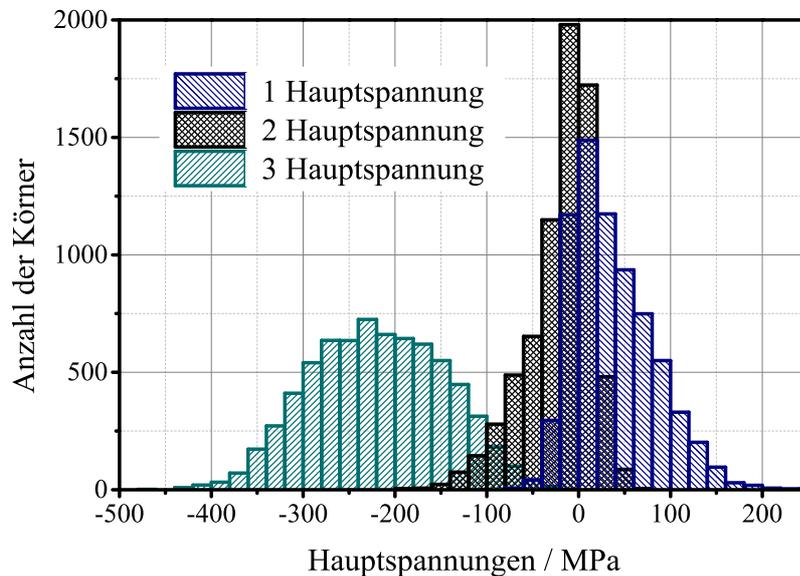


Abb. 6.7: Histogramm der drei Hauptachsenspannungen der einzelnen Körner mit 200 MPa eingeleiteten Druck.

die Verteilungsbreite größer. Der Mittelwert der Hauptachsenspannungen liegt, entsprechend des äußeren Drucks, bei 200 MPa.

6.3. Ergebnisse des Monopolmodells

Im den nachfolgenden beiden Unterkapitel werden die Ergebnisse für zwei verschiedene Kornorientierungsverteilungsfunktionen (engl. orientation distribution function, ODF) diskutiert. Zuerst wird eine Gleichverteilung der Kornorientierung (isotropes Randomgefüge) angenommen und mit den experimentellen Befunden verglichen. Anschließend werden die Ergebnisse für ein speziell texturiertes Gefüge im Vergleich zu den gleichverteilten Bauteilen diskutiert.

6.3.1. Gleichverteilte Orientierung der Körner

Die mechanische Spannungsverteilung, die in einem Varistor mit gleichverteilten Kornorientierungen auftritt, wurde bereits im Kapitel 6.2 besprochen. Aus

dieser Spannungsverteilungen wurden die Kennlinien mit Gl. 6.3 berechnet und mit Gl. 3.9 gefittet. Das simulierte Gefüge besteht aus einem Würfel aus ca. 2200 Körnern und hat als Minimum 10 Körner Serie. Mehrere Simulationen mit unterschiedlichen gleichverteilten ODFs führten zu gleichartigen mechanischen Spannungsverteilungen und somit kann dieses Gefüge als repräsentativ angesehen werden.

In Abb. 6.8 sind die simulierten Strom-Spannungs-Kennlinien mit den entsprechenden externen uniaxialen mechanischen Spannungen der experimentellen Untersuchungen dargestellt. Die Kennlinien zeigen qualitativ das gleiche Bild wie die Experimente, jedoch steigt der Strom im Sperrstrombereich um das 1000- bis 2000-fache an. Das ist um das doppelte bis vier-fache größer als die Experimente dies zeigten. Nichtsdestotrotz zeigen die Simulationen, dass mit Hilfe eines piezoelektrischen Modells der Einfluss des Drucks erklärt werden kann. Auch die Größenordnung des Effekts ist richtig und deswegen kann man die prinzipiellen Auswirkungen auch mit diesem Modell untersuchen. In den Kennlinien ist der Übergangsbereich zwischen Sperr- und Schaltbereich richtig wiedergegeben. Elektrische Messungen der einzelnen Korngrenzenkennlinien haben immer einen scharfen¹ Übergang zwischen Sperr- und Schaltbereich gezeigt, wenn auch mit unterschiedlichen α . Auch die Kennlinie der MLVs mit wenigen Korngrenzen zeigen einen scharfen Übergang. Nur die größeren Bauteile zeigen einen weichen Übergang zwischen Sperr- und Schaltbereich. Für diese Simulationen wurde ebenfalls eine Funktion mit scharfem Übergang verwendet. Der hier sichtbare, weiche Übergang wird durch die stark unterschiedlichen Leitfähigkeiten im Sperrbereich verursacht. Betrachtet man eine Serienschaltung von stark unterschiedlichen Widerständen, fällt an den höheren Widerständen mehr Spannung ab. Das passiert auch im Varistor, nur wird bei den hohen Widerständen (Korngrenzen) die Schaltspannung erreicht und diese werden leitfähig. Da nur einzelne Korngrenzen in dieser Serienschaltung schalten ist der α -Wert relativ gering, aber als weicher Übergang zwischen Sperr- und Schaltbereich erkennbar.

¹Als scharf wird ein Übergang bezeichnet, wenn der Wechsel zwischen Sperrstrom- und Schaltbereich innerhalb einer Größenordnung in der Stromstärke erfolgt. Ein weicher Übergang überstreicht mehrere Größenordnungen in der Stromstärke.

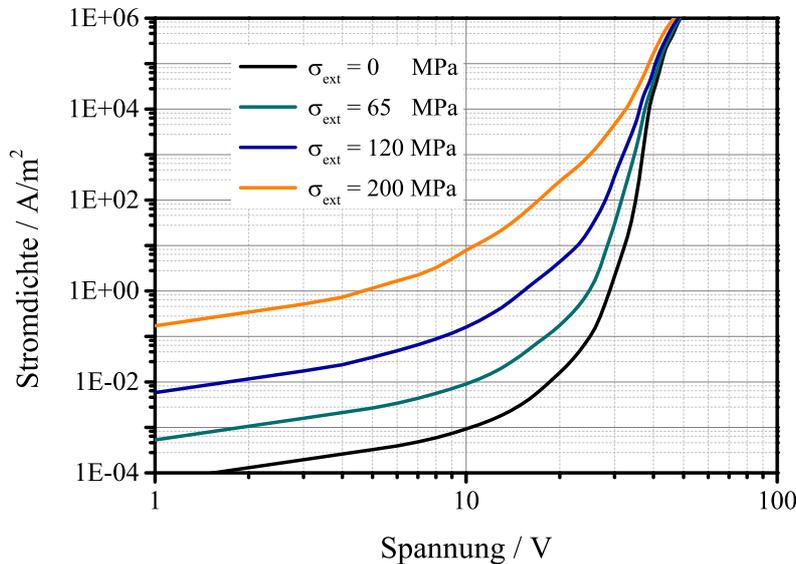


Abb. 6.8: Simulierte Kennlinien unter externen uniaxialen mechanischen Spannungen inklusive der Eigenspannungen. Der Sperrstrom steigt um mehr als das 1000-fache.

Durch die mechanischen Spannungen werden die elektrischen Barrieren einzelner Korngrenzen verringert, was zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führt. Diese selektive Erhöhung erzeugt einige lokale Strompfade, welche die Volumeneffizienz auch im Sperrstrombereich stark absinken lassen. In Abb. 6.9 ist die Volumeneffizienz $\zeta_{0.95}$ für verschiedene externe mechanische Spannungen abgebildet. Bei niedrigen elektrischen Spannungen liegt der höchste Wert bei 0.35 ($\sigma_{ext} = 0$ MPa) und sinkt bei höheren mechanischen Druckspannungen ($\sigma_{ext} = 200$ MPa) auf 0.18 ab. Ab ca. 100 MPa zeigt sich ein interessanter Effekt: die Volumeneffizienz steigt bis zur Schaltspannung, fällt danach auf das Minimum und steigt anschließend wieder. Das kann durch den selben Effekt, der für den weichen Übergang verantwortlich ist, erklärt werden. Durch das Schalten einzelner Korngrenzen in der Serienschaltung, gleichen sich die Widerstände und somit die Leistungsdichten immer mehr an und die Leistung wird über ein größeres Volumen dissipiert: die Volumeneffizienz steigt. Erst

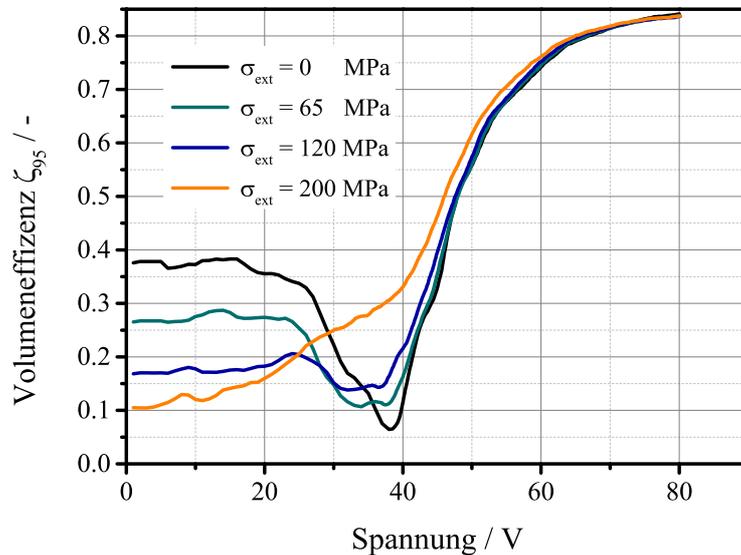


Abb. 6.9: Volumeneffizienz $\zeta_{0.95}$ über der elektrischen Spannung für verschiedene externe mechanische Spannungen.

das Schalten einer gesamten Serienschaltung führt zur einer Kanalisation des Stroms und zum Absinken der Volumeneffizienz.

6.3.2. Texturiertes Gefüge

In einem speziell texturierten Gefüge, das heißt in diesem Fall in einem Gefüge wo alle Körner die gleich Orientierung besitzen, liegen keine Eigenspannungen durch die unterschiedlichen, richtungsabhängigen Wärmeausdehnungskoeffizienten vor, da alle Körner auf die gleiche Weise schrumpfen können. Für ZnO würde schon eine parallele Ausrichtung der c-Achse ausreichend sein, um eigenspannungsfrei zu sein, da der Wärmeausdehnungskoeffizient entlang der a-Achsen gleich ist. Für das piezoelektrische Monopol Modell hat die Texturierung eine weitere Auswirkung oder besser gesagt keine Auswirkung. Alle c-Achsen sind parallel und an den Korngrenzen trifft dadurch immer eine Zn-terminierte Seite auf eine O-terminierte Seite. Daraus folgt, dass bei Anlegen eines äußeren Drucks zwar Oberflächenladungen induziert werden, aber diese vom zweiten Korn kompensiert werden. Dadurch ergibt sich keine Ände-

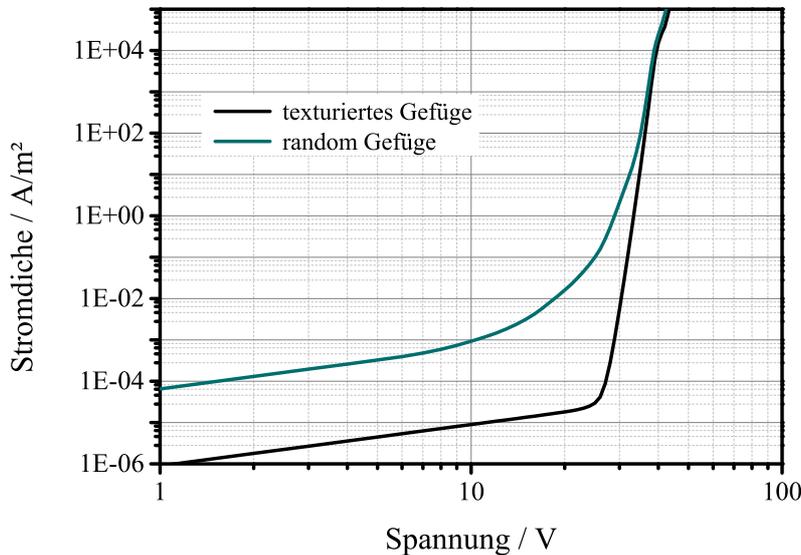


Abb. 6.10: Vergleich der simulierten Kennlinien von einem gleichverteiltem und einem perfekt ausgerichteten, texturierten Gefüge.

nung der Barrierenhöhe und konsequenterweise ändert sich die makroskopische Kennlinie unter Druck nicht.

In Abb. 6.10 sind die drucklosen Kennlinien eines texturierten mit dem eines gleichverteilten Gefüges miteinander verglichen. Der größte Unterschied ist im Sperrstrom erkennbar. Im texturierten Gefüge ist er um das 100-fache niedriger als im gleichverteilten Gefüge. Im texturierten Gefüge sind alle Barrieren gleich hoch und es gibt keine lokalen gut leitfähigen Pfade, die den Sperrstrom erhöhen. Weiters ist dadurch auch der Übergang des Sperrbereichs in den Schaltbereich viel schärfer. Es kommt, im Gegensatz zum gleichverteilten Gefüge, zu einem gleichmäßigen Schalten des gesamten Varistors, wodurch dieser scharfe Übergang gewährleistet wird.

Der Unterschied in der Volumeneffizienz ist ebenfalls beachtlich. In einem texturierten Gefüge würde die Volumeneffizienz anfänglich bei 0.89 liegen. Erst im Schaltbereich fällt sie auf ihr Minimum von 0.05, um anschließend wieder zu steigen (vgl. 6.11).

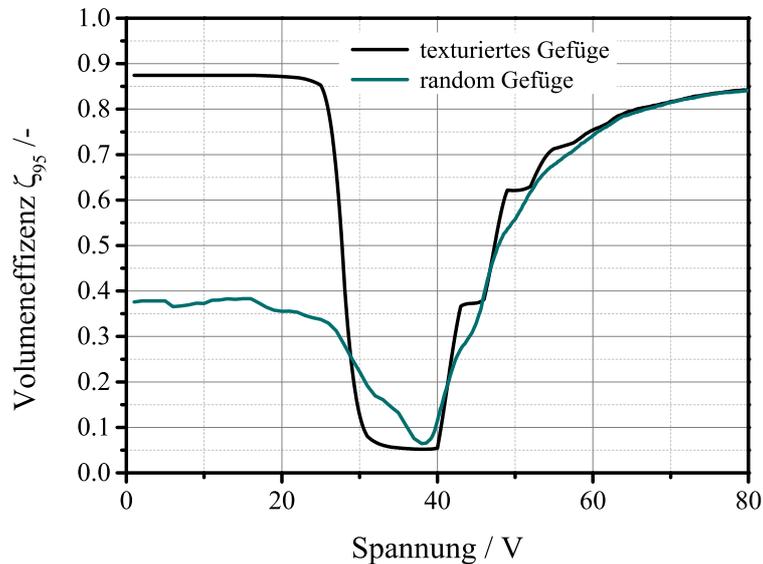


Abb. 6.11: Vergleich der Volumeneffizienz ζ_{95} von einem gleichverteiltem und einem perfekt ausgerichteten, texturierten Gefüge

6.4. Ergebnisse des Dipolmodells

Die Simulationen für das Dipolmodell wurden mit einem ähnlichen Gefüge wie in den Studien des Monopolmodells durchgeführt. Daraus folgt, dass die mechanische Spannungsverteilung im Gefüge gleich sein sollte. In den Dipolstudien wird die Kennlinie immer mit zwei unterschiedlichen Spannungspolaritäten berechnet, da sich die Asymmetrie der einzelnen Kennlinie auch auf die Bauteilkennlinie auswirken kann.

6.4.1. Gleichverteilte Orientierung der Körner

In Abb. 6.8 sind die simulierten Strom-Spannungs-Kennlinien des Dipolmodells mit den entsprechenden mechanischen Spannungen der experimentellen Untersuchungen dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer zufälligen gewählten, aber für alle weiteren Versuche gleichbleibenden Spannungspolarität (Fwd) und die unterbrochenen (strichlierten) Linien der umgekehrten Spannungspolarität (Rev). Man erkennt, dass das Gefüge groß genug ist, um

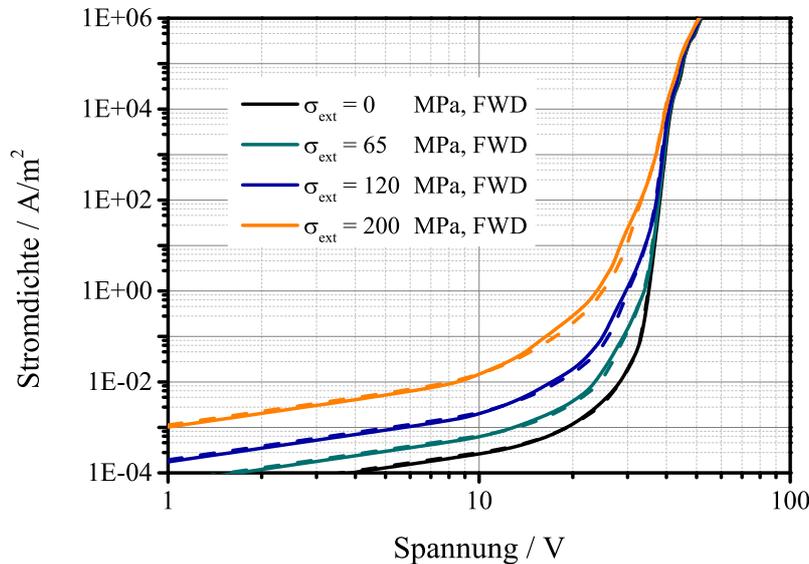


Abb. 6.12: Simulierte Kennlinien für verschieden mechanische Spannungen in einem gleichverteiltem Gefüge mit dem Dipolmodell. Durchgezogene Linien entsprechen der Fwd-Polarität und strichlierte der Rev-Polarität.

eine statistische Mittelung zu erreichen, da sich die Kennlinien in beiden Spannungspolaritäten decken.

Der Anstieg im Sperrstrombereich hat den Faktor 500 bei 200 MPa und entspricht somit recht genau dem Wert, der bei den Messungen der Bulk-Proben ermittelt wurde. Auch der Übergangsbereich zwischen Sperr- und Schaltbereich zeigt ein Verhalten wie bei den experimentellen Untersuchungen. Die Ursache für den weichen Übergang ist dieselbe, wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben. Die Schaltspannung bleibt in den Simulation annähernd konstant.

Die Volumeneffizienz reicht von 0.64 ohne äußeren Druck bis zu 0.28 bei 200 MPa (vgl. Abb. 6.13). Ihr Minimum liegt bei 40 V bei allen Spannungen. Interessant ist die Tatsache, dass sich die Volumeneffizienz abhängig von der Spannungspolarität ist. Die makroskopischen Strom-Spannungs-Kennlinien sind annähernd symmetrisch. Somit muss sich das stromdurchflossene Volumen ändern, um auch die Volumeneffizienz zu verändern. Daraus kann man schlussfolgern, dass sich die lokalen Strompfade geändert haben.

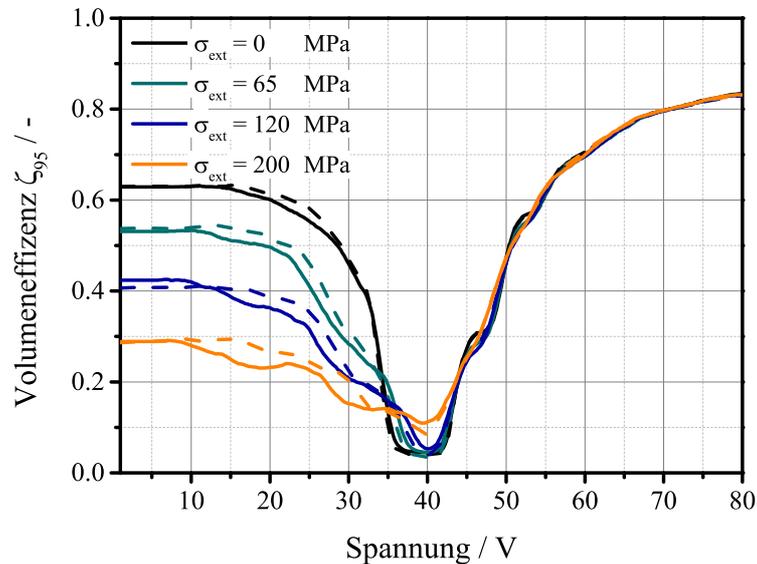


Abb. 6.13: Volumeneffizienz über der elektrischen Spannung für verschiedene mechanische Spannungen im Dipolmodell. Durchgezogene Linien entsprechen der Fwd-Polarität und strichlierte der Rev-Polarität.

6.4.2. Texturiertes Gefüge

Gemäß den Modellvoraussetzungen müssen in einem texturierten Gefüge die mechanisch spannungsfreien Kennlinien symmetrisch sein, da keine Eigenspannungen vorliegen. In Abb. 6.14 sind Strom-Spannungs-Kennlinien gezeichnet. Der äußere Druck wird entlang der z -Achse eingebracht, welche auch die Richtung des elektrischen Feldes ist. Ohne Druck zeigt auch die Simulation symmetrische Kennlinien bezüglich der Polarität. Sobald Druck auf die Probe ausgeübt wird, werden die Kennlinie asymmetrisch bezüglich der Spannung. Während in einer Polaritätsrichtung der Widerstand sinkt, steigt der Widerstand in die andere Richtung. Dies bestätigt und erklärt die experimentellen Ergebnisse der druckabhängigen Kennlinien von MLV, die eine ähnliche Abhängigkeit gezeigt haben. Bei den simulierten Kennlinien ist im Gegensatz zu den Experimenten ein scharfer Übergang zwischen Sperr- und Schaltbereich gegeben. Da in diesen Simulation alle Barrieren sehr ähnlich verändern, kann es nicht zu den oben beschriebenen Effekten kommen, die für den weichen Über-

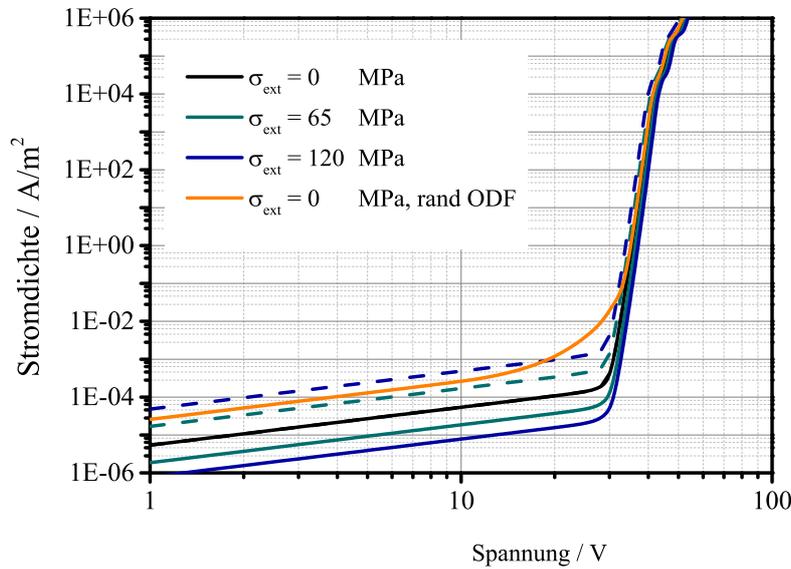


Abb. 6.14: Simulierte Kennlinien für verschieden mechanische Spannungen in einem voll texturierten Gefüge mit dem Dipolmodell. Durchgezogene Linien entsprechen der Fwd-Polarität und strichlierte der Rev-Polarität. Als Vergleich wurde die Kennlinie eines Randomgefüges ohne externe Spannungen eingezeichnet.

gang verantwortlich sind. Die Volumeneffizienz besitzt beinahe einen idealen Verlauf (vgl. Abb. 6.15). Im Sperrbereich besitzt sie einen Wert von 0.88 und verändert sich nur minimal mit dem Druck. Alle druckabhängigen Verläufe fallen im Schaltbereich auf einen Wert von 0.05. Der Anstieg der Volumeneffizienz im Hochstrombereich erfolgt bei unterschiedlichen Spannungen, da sich die Schaltspannung auch mit Druck verändern kann.

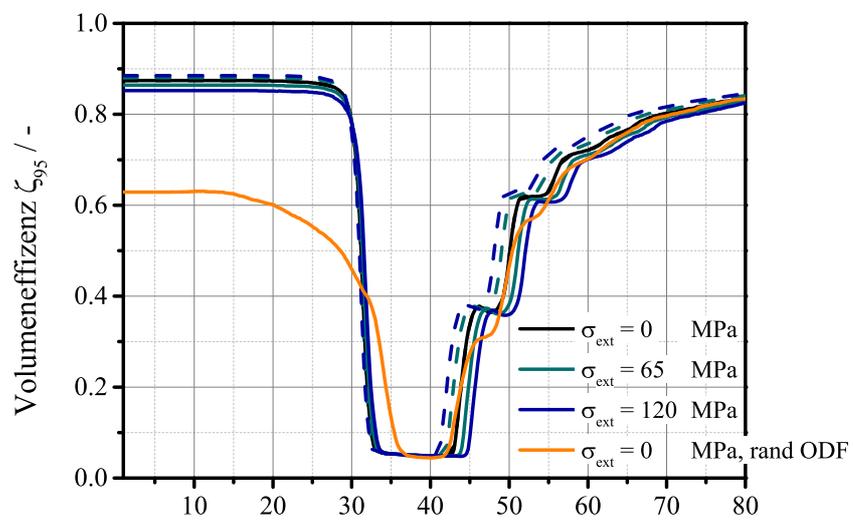


Abb. 6.15: Volumeneffizienz über der elektrischen Spannung für verschiedene mechanische Spannungen in einem voll texturierten Gefüge. Durchgezogene Linien entsprechen der Fwd-Polarität und strichlierte der Rev-Polarität. Als Vergleich wurde die Kennlinie eines Randomgefüges ohne externe Spannungen eingezeichnet.

6.5. Vergleich der Modelle mit den Experimenten

In Kapitel 5 wurden Effekte beobachtet die mit den aktuellen Theorien nicht erklärbar waren. Deswegen wurde am Anfang dieses Kapitel ein neues Modell vom Autor vorgeschlagen, dass die Effekte beschreiben kann. Nun werden die Modelle mit dem Experiment verglichen um ihre Gültigkeit zu überprüfen.

Dazu wurden die simulierten Kennlinien des Monopol- und Dipolmodells in eine Leitfähigkeit für die geprüfte Bulk-Probengeometrie umgerechnet. In der vorherigen Simulationen wurde die mechanisch spannungsfreie Barrierenhöhe ($\Phi_{0,M} = 0,91 \text{ eV}$, $\Phi_{0,D} = 0,88 \text{ eV}$,) derart angepasst, sodass nach der Simulation ohne äußere Kraft inklusive Eigenspannungen, die mittlere Barrierenhöhe, derselben des Experiment näherungsweise entsprechen. Das Monopolmodell kommt ohne weitere Parameter aus. Im Dipolmodell ist jedoch der Abstand z mit 1 nm zwar realistisch gewählt, dennoch ein Parameter.

In Abb. 6.16 ist die Leitfähigkeit für das Monopol-, das Dipolmodell und das Experiment über der äußeren mechanischen Spannung in einer semi-logarithmischer Skala gezeigt. Der Verlauf des Monopolmodells ist zu steil im Vergleich zu dem Experiment und die Leitfähigkeit liegt bei 200 MPa um das 1000-fache über dem experimentellen Ergebnis. Das Dipolmodell zeigt hingegen eine gute Übereinstimmung und hat eine maximale Abweichung um den Faktor zwei. Somit ist das Dipolmodell gut geeignet die Bulk-Probe zu beschreiben.

In den Simulationen des texturierten Gefüges ist der Sperrstrom um das 10-fache geringer als in einem gleichverteilten Gefüge. Außerdem ist der Übergang vom Sperrbereich in den Schaltbereich schärfer und die Volumeneffizienz ist über einen weiten Spannungsbereich höher. Varistoren mit einem texturierten Gefüge hätten somit deutliche Vorteile gegenüber herkömmliche Varistoren, wenn die Barriereigenschaften gleich bleiben. Eine Textur könnte eine Möglichkeit sein gegenwärtige Varistormaterialien weiterzuentwickeln.

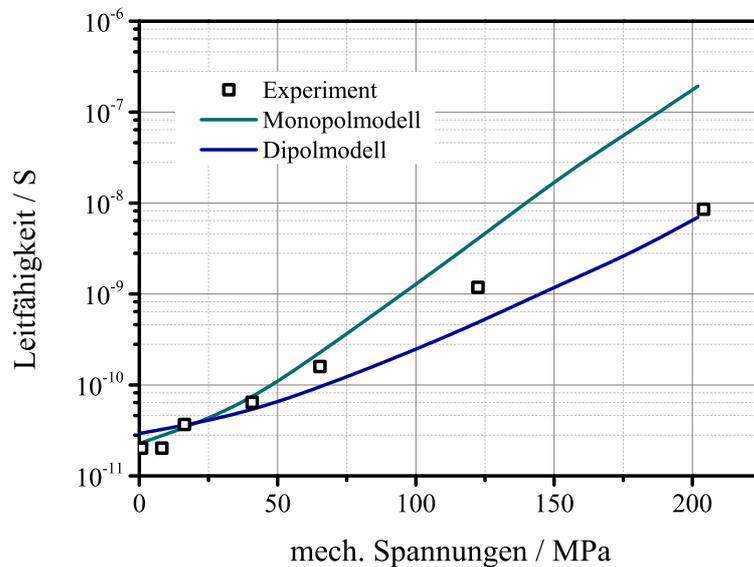


Abb. 6.16: Die Leitfähigkeit der Bulk-Proben aus dem Monopol-, dem Dipolmodell und der experimentellen Messungen über der äußeren mechanischen Spannung

6.5.1. Simulationen von MLVs

Im Gegensatz zu den Bulk-Proben ist bei den MLV-Proben, aufgrund der geringen Anzahl von Korngrenzen in Serie, keine Mittelung mehr gegeben. Das Verhalten der Proben ist durch die lokale Konfiguration der dominanten Strompfade bestimmt und kann dadurch eine starke Streuung aufweisen. So wurde in Einzelfällen in den druckabhängigen Kennlinienmessungen von MLVs beobachtet, dass sich die Leitfähigkeit im Sperrstrombereich, abhängig von der Polarität der angelegten Spannung, erhöhen oder erniedrigen kann (vgl. Abb. 5.16). Das Dipolmodell kann diesen Effekt für eine einzelne Korngrenze wiedergeben. Bei den Bulk Bauteilen wurde dieser Effekt nicht gemessen, da auf Grund der großen Anzahl der Körner immer Pfade existieren bei denen sich die Barriere erniedrigt und somit auch der Widerstand des gesamten Bauteils. Nur bei den simulierten texturierten Bulk-Teilen konnte man diesen Effekt beobachten. Die Kornorientierung in den MLV Bauteilen ist gleichverteilt und deswegen ist dieser Effekt eigentlich nicht zu erwarten. Jedoch befinden sich nur mehr einige 100 bis 1000 Körner in der aktiven Schicht der MLVs bzw. sind

nur einzelne Strompfade widerstandsbestimmend, die das Bauteilverhalten dominieren. Ob sich nun der Widerstand in eine Polaritätsrichtung erhöht oder erniedrigt, hängt von der lokalen Konfiguration der Kornorientierungen ab. Deswegen wurden Kennlinien gemessen, die in beiden Polaritäten eine Widerstandserhöhung, eine Widerstandserniedrigung oder wie im hier besprochenen Beispiel eine Widerstandserhöhung und -erniedrigung zeigten. Bei einer zufälligen Kornorientierungsverteilung wäre auch das Ergebnis der Simulation ein stochastisches aus diesen drei Möglichkeiten.

An dieser Stelle soll jedoch nur die prinzipielle Ursache dieses Effekts aufgezeigt werden. Deswegen wurde die Orientierung der c-Achsen bei der Gefügegenenerierung auf die obere Hemisphäre der ODF limitiert, wobei die mittlere Stromrichtung der Polvektor ist. Durch diese Einschränkung ist der mechanische Spannungszustand im Gefüge unverändert gegenüber einem Gefüge mit einer zufälliger Verteilung der Kornorientierungen, da der Wärmeausdehnungskoeffizient zwar richtungsabhängig, aber unabhängig vom Vorzeichen des Richtungsvektors ist. Jedoch wird der Barrierenerhöhung bzw. -verringern eine räumliche Vorzugsrichtung gegeben.

Ein Beispiel für die simulierten druckabhängigen Kennlinien mit den angeführten Bedingungen und einem Gefüge, das der halben aktiven Schicht eines MLVs entspricht (Abmessungen: $95\ \mu\text{m} \times 85\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$, mittlerer Korndurchmesser: $6\ \mu\text{m}$, relative Standardabweichung: 0.2), ist in Abb. 6.17 dargestellt. Die Kennlinien zeigen das beschriebene Verhalten, wobei aber eine unterschiedliche große Widerstandserhöhung und -verringern. Somit ist das Dipolmodell auch in der Lage diese druckabhängigen Effekt zu beschreiben, sofern das Gefüge die entscheidenden Konfigurationen aufweist.

Die Wärmeerzeugungsraten der vorangegangenen Simulation bei 7 V in beiden Stromrichtungen sind in Abb. 6.18 abgebildet. Man kann erkennen, dass die Körner mit den höchsten Wärmeerzeugungsraten auf unterschiedlichen räumlichen Pfaden liegen. Somit lässt sich auch das Ergebnis der thermografischen Untersuchungen mit der Simulation und dem Dipolmodell beispielhaft nachvollziehen.

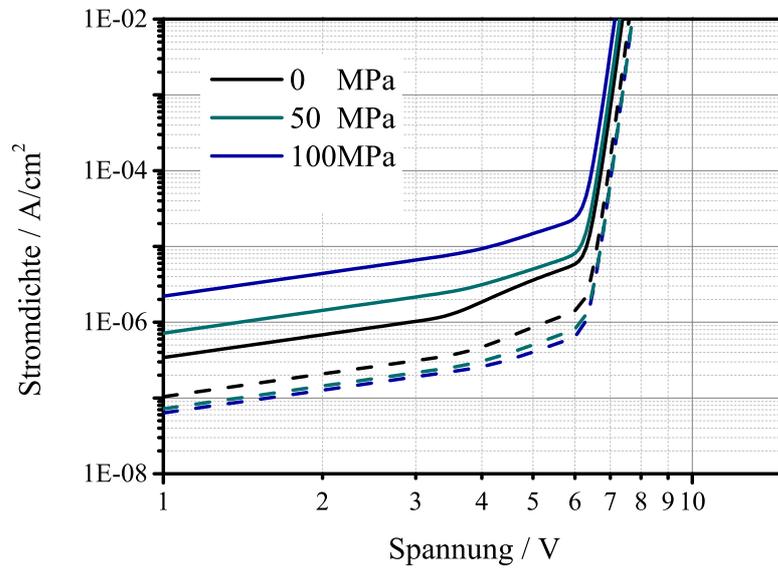


Abb. 6.17: Druckabhängige asymmetrische Kennlinien von MLV. Unter Druck erniedrigt sich der Widerstand in der Fwd-Richtung (durchgezogen) und erniedrigt sich in der Rev-Richtung (strichliert).

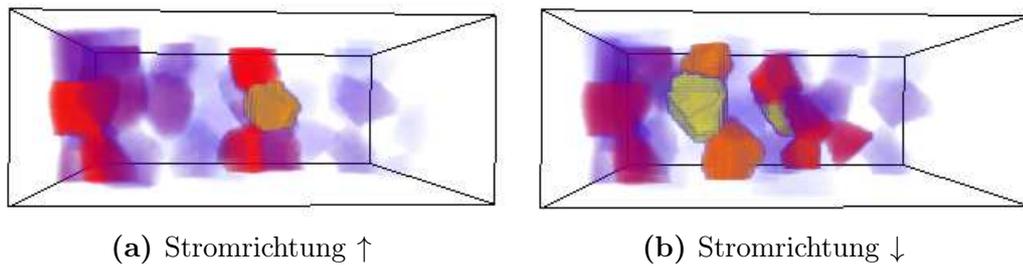


Abb. 6.18: Simulierte polaritätsabhängige Strompfade durch den Varistor.

6.6. Zusammenfassung

Durch die Einführung eines neuen piezoelektrischen Korngrenzenmodells, das Dipolmodell, ist es möglich die druckabhängigen Kennlinien von Bulk-Varistoren sowohl qualitativ als auch quantitativ zu beschreiben. In dem Dipolmodell wird der Dipolbeitrag der piezoelektrisch induzierten Oberflächenladungen berücksichtigt, was schließlich zu asymmetrischen Strom-Spannungs-Kennlinien der individuellen Korngrenze führt.

Die Zunahme der Leitfähigkeit kann mit dem Dipolmodell korrekt wiedergegeben werden. In den Simulationen der Bulk-Proben zeigte sich, analog zum Experiment, eine Verbreiterung des Übergangs von Sperrbereich zum Schaltbereich (vgl. Kap.5.6) bei zunehmender Spannung. Weiters lassen sich dadurch Effekte, wie die Zu- und Abnahme des Widerstands im Leckstrombereich von MLV Bauteilen unter Druck (vgl. Kap.5.8) beschreiben. Ebenso ist das Modell dazu in der Lage die von der Stromrichtung abhängige Pfade (vgl. Kap.5.3 und Kap. 5.4) beispielhaft zu nachvollziehen.

Druckabhängige Simulationen von texturierten Varistorgefügen weisen einen um das 10-fache geringeren Leckstrom, sowie eine schärferen Übergang von Sperrbereich in den Schaltbereich auf. Somit könnten texturierte Gefüge eine vielversprechende Möglichkeit sein, um eine neue Klasse von Varistormaterialien zu entwickeln.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein dreidimensionales elektrische Modell von Varistoren (Netzwerkmodell) entwickelt, welches realistische Gefüge berücksichtigt. Durch das Netzwerkmodell ist es möglich, den Einfluss von mikroskopischen Parametern, die das Verhalten der Strom-Spannungs-Kennlinie einzelner Korngrenzen bestimmen, auf die Bauteilkennlinien zu studieren.

In den experimentellen Untersuchungen wurden Strom-Spannungs-Kennlinien von Vielschichtvaristoren (engl. MultiLayerVaristor, MLV) gemessen, die ein ausgeprägtes asymmetrisches Verhalten bezüglich der Spannungspolarität aufweisen. Diese Asymmetrie konnte mit einem neu entwickelten Messaufbau von MLV-Proben bis zur individuellen Varistorkorngrenze verfolgt werden. Die Auswirkungen dieser Asymmetrie auf die Stromverteilung durch den Varistor konnte erstmals mit der Lock-In Thermografie nachgewiesen werden: abhängig von der angelegten Spannungspolarität verlaufen die Hauptstrompfade räumlich getrennt durch das Bauteil.

In der Literatur wurde bereits berichtet, dass auch in ZnO durch mechanischen Druck über den piezoelektrischen Effekt Oberflächenladungen erzeugt werden können, welche die elektrische Potenzialbarriere an den Korngrenzen verändern. Von einer Asymmetrie wurde dabei nie berichtet. In dieser Arbeit durchgeführte druckabhängige Messungen von Bulk-Proben bestätigten dieses Ergebnis. Ähnliche Messungen an MLV-Proben mit nur wenigen Korngrenzen in Serie offenbaren einen vollkommen konträren Befund. Die bereits vorhandene Asymmetrie der MLV-Probe kann durch die mechanische Spannung noch weiter verstärkt werden.

Mit den aktuellen Modellen der Varistorkorngrenze lässt sich dieser Befund nicht vereinbaren. Deswegen wird in dieser Arbeit ein neues Modell, das sogenannte Dipolmodell, zur Beschreibung der Auswirkungen von piezoelektrisch

induzierten Oberflächenladungen auf die Potenzialbarriere vorgeschlagen. Die induzierten Oberflächenladungen zweier benachbarter Körner befinden sich auf der Kornoberfläche und sind räumlich durch die Korngrenzschicht voneinander getrennt. Die Höhe der Oberflächenladung hängt von der Kornorientierung, dem lokalen mechanischen Spannungszustand und der Korngrenzenebene ab. Bei einer unterschiedlich hohen Oberflächenladung der Körner existiert ein elektrisches Feld und somit eine Potentialdifferenz zwischen den benachbarten Körnern. Diese Potentialdifferenz führt zu unterschiedlichen hohen Potentialbarrieren in den beiden Körnern. Da der Strom größtenteils durch die in Sperrstromrichtung betriebene Barriere limitiert ist, führen die unterschiedlich hohen Barrieren auch zu einer Asymmetrie der Strom-Spannungskennlinien.

Das Dipolmodell diente als Eingangsparameter für die Netzwerksimulation von Bauteilen. Eine Simulation der druckabhängigen Kennlinienmessung zeigt, dass die Auswirkungen der mechanischen Spannungen auf die elektrische Leitfähigkeit sowohl qualitativ als auch quantitativ durch das Dipolmodell beschrieben wird. In der theoretischen Untersuchung von MLV Proben wurden die experimentell beobachteten Effekte, wie die Zunahme der Asymmetrie unter Druck oder die von Spannungspolarität abhängigen Strompfade, bestätigt.

Mikroeigenstressungen sind in einem polykristallinen Varistorgefüge mit gleichverteilter Kornorientierung aufgrund des anisotropen Wärmeausdehnungskoeffizienten immer vorhanden. Daraus folgt, dass der piezoelektrische Effekt auch ohne äußere Kraft die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst. Richtet man die Körner entsprechend ihrer Orientierung aus (Textur) so verschwinden im idealen Fall die Eigenstressungen. Eine Simulation des texturierten Gefüges zeigt, dass der Leckstrom um mehr als eine Größenordnung geringer sein kann. Außerdem ist der Übergang vom Sperr- in den Schaltbereich schärfer, was sich ebenfalls günstig auf die Performance der Varistoren in der Anwendung auswirkt. Texturierte Gefügedesigns sind somit eine vielversprechende Möglichkeit eine neue Klasse von Varistormaterialien zu entwickeln.

Auch wenn das Dipolmodell in der Lage ist die oben beschriebenen Effekte richtig zu beschreiben, so kann es die Breite der Streuung der Schaltspannung quantitativ nicht erklären. Gemessene Werte befinden sich im Bereich zwischen 2.2 V bis 3.6 V, während im Dipolmodell Schaltspannungen von 2.6 V bis 3.4 V

bei den vorkommenden mechanischen Spannungsfeldern möglich sind. Ebenfalls kann die Variation der α Werte nicht mit dem Dipolmodell wiedergegeben werden. Diese Fragestellungen verlangen detaillierte oder neue Lösungsansätze und können in Zukunft mit Ab-Initio Simulationen, semi-klassische Transportrechnungen und den passenden Experimenten vielleicht beantwortet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] D. R. Clarke. Varistor Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3):485–502, 1999. [1](#), [11](#)
- [2] F. Greuter and G. Blatter. Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, 5:111–137, 1990. [1](#)
- [3] L. M. Levinson and H. R. Philipp. The physics of metal oxide varistors. *Journal of Applied Physics*, 46(3):1332, 1975. [1](#), [13](#)
- [4] G. E. Pike and C. H. Seager. The dc voltage dependence of semiconductor grain-boundary resistance. *Journal of Applied Physics*, 50(5):3414–3422, 1979. [1](#), [13](#)
- [5] G. Blatter and D. Baeriswyl. High-field transport phenomenology: Hot-Electron generation at semiconductor interfaces. *Physical Review B*, 36(12):6446–6464, 1987. [2](#), [13](#), [20](#), [102](#)
- [6] G. E. Pike, S. R. Kurtz, P. L. Gourley, H. R. Philipp, and L. M. Levinson. Electroluminescence in ZnO varistors: Evidence for hole contributions to the breakdown mechanism. *Journal of Applied Physics*, 57(12):5512, 1985. [2](#), [82](#)
- [7] G. Blatter and F. Greuter. Electrical breakdown at semiconductor grain boundaries. *Physical Review B*, 33(12):3952–3966, 1986. [2](#), [13](#), [16](#)
- [8] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, and H. Kalt. 65 years of ZnO research - old and very recent results. *Physica Status Solidi (B)*, 247(6):1424–1447, April 2010. [5](#), [9](#)

- [9] D. C. Look, B. Claffin, Ya. I. Alivov, and S. J. Park. The future of ZnO light emitters. *Physica Status Solidi (a)*, 201(10):2203–2212, August 2004. 5
- [10] T. Minami, T. Yamamoto, and T. Miyata. Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 366:63–68, 2000. 5
- [11] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, Rajeev Ahuja, J. M. Osorio Guillen, Borje Johansson, and G. A. Gehring. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO. *Nature Materials*, 2(10):673, 2003. 5
- [12] Y. Zhang, Y. Liu, and Z. L. Wang. Fundamental theory of piezotronics. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 23(27):3004–13, July 2011. 5
- [13] Z. L. Wang. Progress in piezotronics and piezo-phototronics. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 24(34):4632–46, September 2012. 5
- [14] Z. L. Wang. Piezopotential gated nanowire devices: Piezotronics and piezo-phototronics. *Nano Today*, 5(6):540–552, December 2010. 5
- [15] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4):041301, 2005. 5
- [16] A. Ashrafi and C. Jagadish. Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *Journal of Applied Physics*, 102:71101, 2007. 5
- [17] C. Jagadish and S. Pearton. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*. Elsevier Ltd, 1 edition, 2006. 5, 6, 8
- [18] J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, 5 edition, 1985. 6
- [19] O. Dulub, L. A. Boatner, and U. Diebold. STM study of the geometric and electronic structure of ZnO. *Surface Science*, 519:201–217, 2002. 6

- [20] I. R. Shein, V. S. Kiiko, Yu. N. Makurin, M. A. Gorbunova, and A. L. Ivanovskii. Elastic parameters of single-crystal and polycrystalline wurtzite-like oxides BeO and ZnO: Ab initio calculations. *Physics of the Solid State*, 49(6):1067–1073, June 2007. [8](#)
- [21] G. D. Barrera, J. A. O. Bruno, T. H. K. Barron, and N. L. Allan. Negative thermal expansion. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(4):R217–R252, February 2005. [8](#)
- [22] T. Olorunyolemi, A. Birnboim, Y. Carmel, I. K. Lloyd, S. Smith, and Rob Campbell. Thermal Conductivity of Zinc Oxide: From Green to Sintered State. *Journal of the American Ceramic Society*, 85:1249–53, 2002. [8](#), [9](#)
- [23] P. M. Verghese and D. R. Clarke. Piezoelectric contributions to the electrical behavior of ZnO varistors. *Journal of Applied Physics*, 87(9):4430–4438, 2000. [9](#), [26](#), [92](#), [98](#), [106](#)
- [24] H. Ibach. Thermal Expansion of Silicon and Zinc Oxide (II). 257(11):257–265, 1969. [9](#)
- [25] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. *Physical Review B*, 52(20):316–319, 1995. [9](#)
- [26] J. Nause and B. Nemeth. Pressurized melt growth of ZnO boules. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4):S45–S48, April 2005. [9](#)
- [27] Y. Chiang, D. Birnie, and W. D. Kingery. *Physical Ceramics*. 1997. [10](#)
- [28] K. Eda. Zinc Oxide Varistors. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 5(6):28, 1989. [10](#)
- [29] R. van de Krol and H. L. Tuller. Electroceramics—the role of interfaces. *Solid State Ionics*, 150:167–179, 2002. [10](#)
- [30] F. Stucki and F. Greuter. Key role of oxygen at zinc oxide varistor grain boundaries. *Applied Physics Letters*, 57(5):446, 1990. [11](#)

- [31] Y. Sato, J. P. Buban, T. Mizoguchi, N. Shibata, M. Yodogawa, Takahisa Yamamoto, and Yuichi Ikuhara. Role of Pr Segregation in Acceptor-State Formation at ZnO Grain Boundaries. *Physical Review Letters*, 97(10):106802, September 2006. [12](#)
- [32] W. Körner, P. D. Bristowe, and C. Elsässer. Density functional theory study of stoichiometric and nonstoichiometric ZnO grain boundaries. *Physical Review B*, 84(4):045305, July 2011. [12](#)
- [33] EPCOS. *SIOV metal oxide varistors*. 2011. [13](#)
- [34] P. R. Emtage. The physics of zinc oxide varistor. *Journal of Applied Physics*, 48(10):4372, 1977. [13](#)
- [35] G. D. Mahan, L. M. Levinson, and H. R. Philipp. Theory of conduction in ZnO varistors. *Journal of Applied Physics*, 50(4):2799, 1979. [13](#)
- [36] G. Blatter and F. Greuter. Carrier transport through Grain boundaries in semiconductors. *Physical Review B*, 33(6):3952–3966, 1986. [13](#), [15](#)
- [37] J. P. Gambino, W. D. Kingery, G. E. Pike, H. R. Philipp, and L. M. Levinson. Grain boundary electronic states in some simple ZnO varistors. *Journal of Applied Physics*, 61(7):2571–2574, 1987. [15](#), [92](#)
- [38] F. Greuter. Electrically active interfaces in ZnO varistors. *Solid State Ionics*, 75(94):67–78, January 1995. [15](#)
- [39] R. A. Winston and J. F. Cordaro. Grain-boundary interface electron traps in commercial zinc oxide varistors. *Journal of Applied Physics*, 68(12):6495, 1990. [15](#), [17](#)
- [40] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 3: Elektrodynamik*. Springer, 2004. [16](#), [100](#)
- [41] R. K. Mueller. Current Flow across Grain Boundaries in n-Type Germanium. I. *Journal of Applied Physics*, 32(4):635, 1961. [17](#)

- [42] D. Fernandez-Hevia, J. de Frutos, A. C. Caballero, and J. F. Fernandez. Mott–Schottky behavior of strongly pinned double Schottky barriers and characterization of ceramic varistors. *Journal of Applied Physics*, 92(5):2890, 2002. [19](#)
- [43] M.S. Castro and C.M. Aldao. Thermionic, tunnelling, and polarization currents in zinc oxide varistors. *Journal of the European Ceramic Society*, 17(12):1533–1537, January 1997. [19](#)
- [44] M. S. Castro and C. M. Aldao. Prebreakdown conduction in zinc oxide varistors: Thermionic or tunnel currents and one-step or two-step conduction processes. *Applied Physics Letters*, 63(8):1077, 1993. [19](#)
- [45] S. T. Li, Y. Yang, and L. Zhang. A New Method for Studying the Conduction Mechanism of ZnO-based Varistor Ceramics. In *Proceedings of the 2008 International Symposium on Electrical Insulating Materials*, page 384, 2008. [19](#)
- [46] L. Sheng-Tao, Y. Yan, Z. Le, C. Peng-Fei, and L. Jian-Ying. Effect of Tunneling Current on Schottky Barrier Height in ZnO Varistors at Low Temperature. *Chinese Physics Letters*, 26(7):077201, July 2009. [19](#)
- [47] G. Czycholl. *Theoretische Festkörperphysik*. Springer, 2007. [19](#)
- [48] F. Bertazzi, M. Moresco, and E. Bellotti. Theory of high field carrier transport and impact ionization in wurtzite GaN. Part I: A full band Monte Carlo model. *Journal of Applied Physics*, 106(6):063718, 2009. [21](#), [88](#)
- [49] M. Moresco, F. Bertazzi, and E. Bellotti. Theory of high field carrier transport and impact ionization in wurtzite GaN. Part II: Application to avalanche photodetectors. *Journal of Applied Physics*, 106(6):063719, 2009. [21](#)
- [50] T. C. van Kemenade and R. K. Eijnhoven. Direct determination of barrier voltage in ZnO varistors. *Journal of Applied Physics*, 50(2):938–941, 1979. [21](#), [53](#), [84](#)

- [51] E. Olsson and G. L. Dunlop. Characterization of individual interfacial barriers in a ZnO varistor material. *Journal of Applied Physics*, 66(8):3666, 1989. [21](#), [53](#)
- [52] A. Vojta and T. Vojta. Current localization in nonlinear inhomogeneous media. *J. Phys.: Condens. Matter*, 8:461–467, 1996. [25](#)
- [53] A. Vojta and D. R. Clarke. Microstructural origin of current localization and “puncture” failure in varistor ceramics. *Journal of Applied Physics*, 81(2):985–993, 1997. [25](#), [38](#)
- [54] H. Wang, M. Bartkowiak, F. Modine, R. Dinwiddie, L. Boatner, and G. Mahan. Nonuniform Heating in Zinc Oxide Varistors Studied by Infrared Imaging and Computer Simulation. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(8):2013–2022, 1998. [25](#)
- [55] M. Bartkowiak and G. D. Mahan. Nonlinear currents in Voronoi networks. *Physical Review B*, 51(16):10825–10832, 1995. [25](#), [35](#), [66](#), [91](#)
- [56] M. Bartkowiak, G. D. Mahan, F. A. Modine, and M. A. Alim. Influence of ohmic grain boundaries in ZnO varistors. *Journal of Applied Physics*, 79(1):273, 1996. [26](#), [35](#)
- [57] M. Bartkowiak, G. D. Mahan, F. A. Modine, M. A. Alim, R. Lauf, and A. Mcmillan. Voronoi network model of ZnO varistors with different types of grain boundaries. *Journal of Applied Physics*, 80(11):6516–6522, 1996. [26](#), [35](#)
- [58] G. Zhao, R. P. Joshi, V. K. Lakdawala, and H. P. Hjalmarson. Electrothermal Simulation Studies for Pulsed Voltage Induced Energy Absorption and Potential Failure in Microstructured ZnO Varistors. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 14(4):1007–1015, 2007. [26](#)
- [59] Guogang Zhao, Ravi P. Joshi, and Harold P. Hjalmarson. Electrothermal Model Evaluation of Grain Size and Disorder Effects on Pulsed Voltage Response of Microstructured ZnO Varistors. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(4):1188–1193, April 2008. [26](#)

-
- [60] K. Eda. Destruction mechanism of ZnO varistors due to high currents. *Journal of Applied Physics*, 56(10):2948, 1984. 26
- [61] W. Long, J. Hu, J. He, and J. Liu. Time-Domain Response Simulation of ZnO Varistors by Voronoi Network with an Actual Grain Boundary Model. *Journal of the American Ceramic Society*, 1550:1547–1550, February 2010. 26
- [62] C. Nan and D. R. Clarke. Effect of variation in Grain Size and Grain Boundary Barrier Heights on the Current- Voltage Characteristics of ZnO Varistors. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(12):3185–3192, 1996. 26
- [63] D.M. Saylor, J. Fridy, B. S. El-dasher, K. Jung, and A. D. Rollett. Statistically Representative Three-Dimensional Microstructures Based on Orthogonal Observation Sections. *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, 35:1969–1979, 2004. 27, 33
- [64] A. Miyake. Monte Carlo simulation of normal grain growth in 2- and 3-dimensions: the lattice-model-independent grain size distribution. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 130(2):121–133, January 1998. 32
- [65] Q. Yu and S. K. Esche. A Monte Carlo algorithm for single phase normal grain growth with improved accuracy and efficiency. *Computational Materials Science*, 27(3):259–270, May 2003. 32
- [66] P. Streitenberger and D. Zöllner. Evolution equations and size distributions in nanocrystalline grain growth. *Acta Materialia*, 59(10):4235–4243, June 2011. 32
- [67] N. Conn, N. Gould, and P. Toint. *Trust-Region Methods*. 2000. 39
- [68] G. Cimatti. Variational formulation for a non-local elliptic problem in the theory of varistors. *Applicable Analysis*, 88(1):107–110, January 2009. 39
- [69] A. Sartenaer. Automatic Determination of an Initial Trust Region in Non-linear Programming. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 18(6):1788–1803, November 1997. 40

- [70] D. C. Sorensen. Newton's method with a model trust region modification*. *SIAM J. NUMER. ANAL.*, 19(2):409–426, 1982. [40](#)
- [71] T. Steihaug. The Conjugate Gradient Method and Trust Regions in Large Scale Optimization. *Siam J. Numer. Anal.*, 20(3):626–637, 2010. [40](#)
- [72] M.J.D. Powell. A Fortran Subroutine for Solving Systems of nonlinear Algebraic Equations. Technical report, 1968. [40](#)
- [73] L. Livermore. SUNDIALS: Suite of Nonlinear and Differential/Algebraic Equation Solvers. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 31(3):363–396, 2005. [43](#)
- [74] S. Tanaka and K. Takahashi. Direct measurements of voltage–Current characteristics of single grain boundary of ZnO varistors. *Journal of the European Ceramic Society*, 19(6-7):727–730, June 1999. [53](#), [84](#)
- [75] J. Han and D. Kim. Analysis of the proportionality constant correlating the mean intercept length to the average grain size. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(8):3185–3188, August 1995. [72](#)
- [76] J. Han and D. Kim. Determination of three-dimensional grain size distribution by linear intercept measurement. *Acta Materialia*, 46(6):2021–2028, March 1998. [72](#)
- [77] P. Supancic. Results of investigations on Energy Varistors. Technical report, Institut für Struktur- und Funktionkeramik, 2010. [73](#)
- [78] O. Breitenstein, M. Langenkamp, F. Altmann, D. Katzer, A. Lindner, and H Eggers. Microscopic lock-in thermography investigation of leakage sites in integrated circuits. *Review of Scientific Instruments*, 71(11):4155–4160, 2000. [75](#)
- [79] A. Tanaka and K. Mukae. ICTS Measurements of Single Grain Boundaries in ZnO:rare-earth Varistor. *Journal of Electroceramics*, 4:55–59, 1999. [84](#)

- [80] R. P. Rodrigues, J. Hwang, and V. Dravid. 4-Probe Micropatterning and Electrical Measurements Across Individual Grain Boundaries in Electroceramics. *Journal of Electroceramics*, 3(3):245–254, 1999. [84](#)
- [81] K. Mukae and A. Tanaka. Electronic characterization of single grain boundary in ZnO:Pr varistors. *Ceramics International*, 26(6):645–650, July 2000. [84](#)
- [82] K. Mukae, A. Ohi, and A. Tanaka. Electronic interface states at grain boundaries in ZnO:Pr varistors by single grain boundary measurements. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(10-11):1871–1874, January 2001. [84](#)
- [83] M. Tao, B. Ai, O. Dorlanne, and A. Loubiere. Different single grain junctions within a ZnO varistor. *Journal of Applied Physics*, 61(4):1562, 1987. [84](#)
- [84] L. J. Brillson and Y. Lu. ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts. *Journal of Applied Physics*, 109(12):121301, 2011. [84](#)
- [85] R. Shao, S. V. Kalinin, and D. A. Bonnell. Local impedance imaging and spectroscopy of polycrystalline ZnO using contact atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 82(12):1869, 2003. [84](#)
- [86] C. van Opdorp. *Si-Ge isotype Heterojunction*. PhD thesis, 1969. [89](#), [101](#)
- [87] O. Dorlanne, B. Ai, P. Destruel, and A. Loubiere. Electrical characteristics of zinc oxide varistors subjected to hydrostatic pressure. *Journal of Applied Physics*, 57(12):5535, 1985. [89](#)
- [88] K. D. Debschütz, B. Caspers, G. A. Schneider, and G. Petzow. Critical Evaluation of the Compression Creep Test. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(10):2468–2474, 1993. [89](#)
- [89] P. R. Bueno, E. R. Leite, M. M. Oliveira, M. O. Orlandi, and E. Longo. Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism. *Applied Physics Letters*, 79(1):48, 2001. [92](#)

- [90] W. G. Oldham and A. G. Milnes. Interface states in abrupt semiconductor heterojunctions. *Solid State Electronics*, 7:153–165, 1964. [101](#)
- [91] C. Cheng, J. He, and J. Hu. Naturally asymmetrical double-Schottky barrier model: Based on observation of bicrystal. *Applied Physics Letters*, 101(17):173508, 2012. [101](#)

A. Pseudo-Code einer grundlegenden Netzwerksimulation

A. Pseudo-Code einer grundlegenden Netzwerksimulation

```
1  %Definition von globalen Variablen
2
3  global grainid nn nnarea areavec bc0 bc1 bc0log bc1log
4  global spannung jacovec jaconnvec neq sysspannung
5  global rg alphasmatrix VBmatrix areamatrix v0 c VBvec
6  global alphavec v0vec cvec sigmacont
7
8  %=====
9  %Parameter
10 step=stepmax; %maximale Schrittweite des Solvers
11 rg=10^13; %Widerstand der Korngrenzen A/mum2
12 scalef=10^-4 %Skalierungsfaktor
13 rg=rg*scalef;
14 sigmacont=10;
15
16 %Einlesen des Gefueges und analysieren
17 matr=importvti('gefuege.vti');
18 graindata=calcnnl(matr);
19 nn={graindata.nn};
20 nnarea={graindata.flaeche};
21 vol=[graindata.Vol];
22 dimensions=size(matr);
23
24 %Auswahl fuer die dirichletschen Randbedingungen
25 switch elektroden
26
27     case 'x'
28         bc0=unique(matr(1, :, :));
29         bc1=unique(matr(end, :, :));
30         gesamtfl=dimensions(2)*dimensions(3)*10^-12;
31     case 'y'
32         bc0=unique(matr(:, 1, :));
33         bc1=unique(matr(:, end, :));
34         gesamtfl=dimensions(1)*dimensions(3)*10^-12;
35     case 'z'
36         bc0=unique(matr(:, :, 1));
37         bc1=unique(matr(:, :, end));
38         gesamtfl=dimensions(1)*dimensions(2)*10^-12;
39
40 end
41
42 %Erzeugung von Kennlinienparameter fuer jede Korngrenze :z.B. normalverteilt
43 VBwerte = normrnd(3, var, length(jacovec), 1);
44 VBwerte(VBwerte<1)=1;
45 VBmatrix = sparse(jacovec, jaconnvec, VBwerte, neq, neq);
46 VBmatrix=triu(VBmatrix)+(triu(VBmatrix, 1))';
47 VBvec=full(VBmatrix(find(VBmatrix)));
48
49 alphawerte = normrnd(30, 0, length(jacovec), 1);
50 alphasmatrix = sparse(jacovec, jaconnvec, alphawerte, neq, neq);
```

A. Pseudo-Code einer grundlegenden Netzwerksimulation

```
51 alphamatrix=triu(alphamatrix)+(triu(alphamatrix,1))';
52 alphavec=full(alphamatrix(find(alphamatrix)));
53
54 areamatrix=sparse(jacovec ,jaconnvec ,areavec ,neq ,neq);
55 areamatrix=(areamatrix+areamatrix')/2;
56
57 v0=50.^(1./alphamatrix).*VBmatrix;
58 v0(isnan(v0))=0;
59 v0vec=full(v0(find(v0)));
60
61 c=alphamatrix./2.5+alphamatrix;
62 cvec=full(alphamatrix(find(alphamatrix)));
63
64 %Initialisieren der Solversparameter
65 fnormtol = 1.0e-9*neq;
66 tolX = eps;
67 msbset = 10;
68 options = optimset('TolFun',fnormtol,'TolX',tolX,'MaxIter',5000,...
69     'Jacobian','on','Display','iter');
70 spannung=spannlow;
71 sysspannung=spannlow;
72 startlength=(spannhigh-spannlow)/step
73 y0 = ones(neq,startlength+1);
74
75 fyend = ones(neq,startlength);
76 erg=zeros(2,startlength);
77 ergspann=zeros(1,startlength);
78 strpgr=zeros(neq,startlength);
79 leistpergrdens=zeros(neq,startlength);
80
81
82 %Loesen des ohmschen Problems üfr den ersten Startwert
83 ohmsch1=sparse(jacovec ,jaconnvec ,-areavec ,neq ,neq);
84 ohmsch2=sparse(grainid ,grainid , cellfun(@sum,nnarea) ,neq ,neq);
85 ohmsch3=sparse(bc0 ,bc0 ,-100000000 ,neq ,neq);
86 ohmsch4=sparse(bc1 ,bc1 ,1000000000 ,neq ,neq);
87 ohmsch=ohmsch1+ ohmsch2+ohmsch3+ ohmsch4;
88 y0(:,1) = (ohmsch\bc1log')*spannung;
89
90
91 %Schleife ueber alle Spannungsschritte
92 k=1;
93 stepcount=0;
94 while spannung < spannhigh
95
96     k=k+1;
97     spannung=spannung+step;
98     sysspannung= spannung;
99
100     % Loesen des k-ten Spannungsschritt; Genauigkeit
```

A. Pseudo-Code einer grundlegenden Netzwerksimulation

```

101     % wird an die Stromstaerke angepasst
102     fnormtol=10^-10*erg(1,k-1);
103     options = optimset('TolFun',fnormtol,'TolX',tolX,'MaxIter',1000,...
104                       'Jacobian','on','Display','iter');
105
106     x0=y0(:,k)*spannung/ergspann(k-1);
107     [y,fy,exitflag]=fsolve(@sysfn,x0,options);
108
109     stepcount=stepcount+1;
110     if stepcount == 3 && step < stepmax
111         step=step*2
112         stepcount=0;
113     end
114
115     %Abfrage ob Solver erfolgreich, ansonsten kleineren Spannungsschritt
116     while exitflag < 1;
117         stepcount=0;
118         spannung=spannung-step/2;
119         step=step/2
120         x0=y0(:,k)*spannung/ergspann(k-1);
121         sysspannung= spannung;
122         [y,fy,exitflag]=fsolve(@sysfn,x0,options);
123     end
124
125     %Zuweisen der Zielgroessen
126     y0(:,k+1)=y';
127     fyend(:,k)=fy';
128     %Strom, Leistungsdichte... berechnen
129     strpgr(:,k)=strompergr(y);
130     leistungpergrdens(:,k)=leistungpergr(y)*scalef./(vol*10^-18); % Skalieren
131     erg(1,k) = sum(arrayfun(@iohm,y(bc0)))/gesamtfl*scalef; %üRckskalieren
132     erg(2,k) = sum(arrayfun(@iohm,y(bc1)-spannung))/gesamtfl*scalef
133     ergspann(k)=spannung;
134     sigmacont=erg(1,k)/spannung*1000;
135
136 end
137
138 %=====
139 %SubFunction: Korngrenzenkennlinie
140 function strom=stromnonlinear(voltagediff,vb,alpha,area,v0,c)
141 global rg
142
143 if abs(voltagediff) <= v0
144     strom=area.*voltagediff./rg.*(1+(abs(voltagediff)./vb).^alpha);
145 else
146     strom=area.*voltagediff./rg.*(1+(v0./vb).^alpha).^3.5*...
147     (1+v0^c./(vb.^alpha)./abs(voltagediff).^(c-alpha)).^(-2.5);
148 end
149 return
150 %SubFunction: Korngrenzenkennlinie abgeleitet

```

A. Pseudo-Code einer grundlegenden Netzwerksimulation

```

151 function strom=stromnonlineareriv (voltage_diff ,vb, alpha , area , v0 , c)
152 global rg
153 a = 3.5;
154 b=2.5;
155 if abs(voltage_diff) <= v0
156     strom=area ./ rg.*(1+vb.^(-alpha).*abs(voltage_diff).^(alpha-1).*...
157     (abs(voltage_diff)+alpha.*voltage_diff.*sign(voltage_diff)));
158 else
159     strom=area.*((1+v0.^alpha.*vb.^(-alpha)).^a.*((1+(v0.^c).*...
160     (vb.^(-alpha)).*(abs(voltage_diff).^(alpha-c)).^(-b))...
161     *(1+(b.*(c-alpha).*voltage_diff.*(v0.^c).*sign(voltage_diff)...
162     ./ (abs(voltage_diff).*(v0.^c+vb.^alpha.*(abs(voltage_diff)...
163     .^(c-alpha)))))).)/ rg;
164 end
165 return
166
167 %=====
168 %Fehlervektor und Jacobimatrix berechnen function [fy, jac] = sysfn(y)
169
170 global grainid nn bc0 bc1 bc0log bc1log sysspannung jacovec jaconnvec
171 global neq VBmatrix alphamatrix areamatrix v0 c VBvec alphavec areavec
172 global v0vec cvec sigmacont
173
174 fy=zeros(1,neq);
175 jac41=zeros(1,neq);
176
177 for i=1:neq;
178     fy(i) = sum(arrayfun(@stromnonlineareriv,y(i)-y(nn{i}),nonzeros(VBmatrix(i,:)),...
179     nonzeros(alphamatrix(i,:)), nonzeros(areamatrix(i,:)),nonzeros(v0(i,:)),...
180     nonzeros(c(i,:))))+iohm(y(i)).*bc0log(i)+iohm(y(i)-sysspannung).*bc1log(i);
181     jac41(i) = sum(arrayfun(@stromnonlineareriv,y(i),y(nn{i}),nonzeros(VBmatrix(i,:)),...
182     nonzeros(alphamatrix(i,:)), nonzeros(areamatrix(i,:))...
183     ,nonzeros(v0(i,:)),nonzeros(c(i,:))));
184 end
185 jac1=sparse(jacovec,jaconnvec,-arrayfun(@stromnonlineareriv,...
186     (y(jacovec)-y(jaconnvec)),VBvec,alphavec,...
187     areavec,v0vec,cvec),neq,neq);
188 jac2=sparse(bc0,bc0,ones(length(bc0),1)*sigmacont,neq,neq);
189 jac3=sparse(bc1,bc1,ones(length(bc1),1)*sigmacont,neq,neq);
190 jac4=sparse(grainid,grainid,jac41,neq,neq);
191 jac=jac1+jac2+jac3+jac4;
192 %jac=0;
193 return

```