



Elektro-mechanische Charakterisierung von Varistoren

Diplomarbeit am
Institut für Struktur- und Funktionskeramik
Montanuniversität Leoben

Martin Stoiser

Leoben, 29. Februar 2016

*Meinen Eltern
Anna und Walter*

Eidesstattliche Erklärung

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

Leoben, am 29.02.2016

.....

Danksagung

Ich danke dem Vorstand des Instituts für Struktur- und Funktionskeramik o. Univ. Prof. Dr. Robert Danzer, der mir die Verfassung dieser Arbeit ermöglicht hat und seinen Mitarbeitern für die stete Unterstützung und den freundlichen Umgang.

Mein herzlicher Dank gilt dem Betreuer der Diplomarbeit, Ao. Univ. Prof. Dr. Peter Supancic, der mich zu jeder Zeit mit seinem fachlichen Wissen unterstützt hat und mir stets mit Rat und Tat zur Seite gestanden ist.

Ein besonderer Dank gilt Dipl. Ing. Nadine Raidl und Dr. Michael Hofstätter, welche mich in die „kleine Welt“ der Varistoren eingeführt und mir alles notwendige Wissen zur Erstellung dieser Arbeit vermittelt haben. Ihre umfangreiche Unterstützung und Betreuung sowie der freundschaftliche Umgang werden mir stets in bester Erinnerung bleiben.

Ich danke der Material Center Leoben Forschungs GmbH für die Möglichkeit innerhalb eines COMET-Projektes auf einem aktuellen Forschungsgebiet mitzuarbeiten. In dieser Diplomarbeit sind Teile dieser Arbeit dargestellt. Ein weiterer Dank gilt der Firma Epcos OHG für die Bereitstellung des Probenmaterials.

Der österreichischen Bundesregierung (insbesondere dem Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie und dem Bundesministerium für Wirtschaft, Familie und Jugend) vertreten durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG), und den Ländern Steiermark und Tirol, vertreten durch die Steirische Wirtschaftsförderungsgesellschaft mbH (SFG) sowie die Standortagentur Tirol wird für die Förderung im Rahmen des COMET Förderprogramms herzlich gedankt.

Ich möchte auch meinen Freunden und Studienkollegen, die mich durch mein Studium begleitet haben und denen ich hoffentlich noch lange verbunden bleibe, für ihre Unterstützung, die schönen gemeinsamen Stunden und ihre treue Freundschaft recht herzlich danken.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern sowie meiner Schwester für die Ermöglichung meines Studiums und ihre immerwährende Unterstützung auf meinem Lebensweg.

Abstract

Varistor ceramics are resistors with highly non-linear electrical characteristics. These functional ceramics are widely used in parallel with circuits to protect devices from voltage surge. Varistors are made of polycrystalline zinc oxide (ZnO), made semiconducting by addition of several dopants. Dopant ions, which are situated at the grain boundary interface, trap electrons, what leads to the formation of potential barriers. The current flow through the bulk is limited by these electrostatic barriers, the so-called Double Schottky Barriers (DSB). When mechanical stress is applied to ZnO, additional piezoelectrical charges are induced at the DSB, which causes a change of the electrical characteristics (i.e. “piezotronic” effect).

The modification of the characteristic I-V-curves of Multilayer Varistors (MLV) in respect to uniaxial applied compressive stress is subject to this thesis. The impact of the piezoelectric effect is investigated in detail by a variation of testing setups with respect to the orientation of the electrical field vector and the applied load.

For the first time micro four point probe measurements on single grain boundaries in combination with applied tensile as well as compressive stresses are performed. In a special preparation process thin sections of MLV are bond to ceramic cantilevers. A micro four point bending stage is used for compressive or tensile loading of the cantilever and to transfer the mechanical strain to the thin section.

The macroscopic compressive stress tests clearly show drifts of the I-V-curves and also modifications of the natural asymmetry, both caused by the “piezotronic” effect. The electro-mechanical microscopic investigations on single grains reconfirm the detected effects. The tendency of a measured drift under compressive stress goes into reverse when tensile stress is applied.

Kurzfassung

Varistorkeramiken weisen einen hoch nicht-linearen spannungsabhängigen Widerstand auf. Diese Funktionskeramiken werden in vielen Anwendungsbereichen als Überspannungsschutzelemente eingesetzt. Den Basiswerkstoff für Varistoren stellt polykristallines Zinkoxid dar, das speziell dotiert wird, sodass an den Korngrenzen negative Oberflächenladungen induziert werden und sich Elektronenbarrieren ausbilden, die als Doppel-Schottky-Barrieren (DSB) bezeichnet werden. Diese Potentialbarrieren limitieren den Stromfluss und sind für den Varistortypischen Schaltvorgang verantwortlich. Die Strom-Spannungs-Charakteristik wird außerdem durch piezoelektrisch induzierte Ladungen an den DSB beim Aufbringen von mechanischer Spannung beeinflusst (i.e. „piezotronischer“ Effekt).

In dieser Arbeit wurde einerseits die Änderung des elektrischen Verhaltens unter Einwirkung von uniaxialer mechanischer Druckspannung an Multilayer-Varistoren (MLV) mit einer Bauteilgröße von unter 1 mm untersucht. Hierbei wurden verschiedene geometrische Anordnungen in Bezug auf die Orientierungen des elektrischen Feldvektors und der angelegten Druckkraft geprüft, um die Auswirkungen des piezoelektrischen Effekts detailliert zu studieren.

Andererseits wurden erstmals Mikro 4-Pol-Messungen mit anliegenden Zug- und Druckspannungen an einzelnen Zinkoxid-Korngrenzen durchgeführt. Aus MLV hergestellte Dünnschliffe wurden auf Biegebalken aufgeklebt, um ihnen mit Hilfe eines Mikro 4-Punkt-Biegeauflagers eine mechanische Zug- beziehungsweise Druckspannung aufzuprägen.

Die makroskopischen Druckversuche an MLV-Proben zeigen Verschiebungen der charakteristischen Strom-Spannungs-Kennlinien sowie Veränderungen der natürlichen Asymmetrie. Dieser Befund ist auf den „piezotronischen“ Effekt zurückzuführen. Die direkten mikroskopischen Untersuchungen an einzelnen Korngrenzen bestätigten die beobachteten Effekte. Die Richtung der unter Druckspannungen gemessenen Verschiebungen der Kennlinien kehrt sich bei aufgetragenen Zugspannungen um.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Materialeigenschaften von Zinkoxid	3
2.1.1. Kristallstruktur	3
2.1.2. Mechanische Eigenschaften	5
2.1.3. Elektrische Leitfähigkeit	5
2.2. Gefügeeigenschaften	6
2.2.1. Gefügebau	6
2.3. Der Varistoreffekt	8
2.3.1. Ausbildung einer Doppel-Schottky-Barriere	8
2.3.2. Strom-Spannungs-Charakteristik	10
2.3.3. Degradation	12
2.4. Herstellung von ZnO-Varistoren	12
3. Experimentelle Durchführung	15
3.1. Probenmaterial	15
3.2. I-U-Charakterisierung von MLV unter uniaxialem Druck	17
3.2.1. Präparation	17
3.2.2. Prüfaufbau	18
3.2.3. Versuchsdurchführung	19
3.3. I-U-Charakterisierung einzelner MLV-Korngrenzen unter mechanischer Spannung	21
3.3.1. Präparation	21
3.3.2. Prüfaufbau	25
3.3.3. Versuchsdurchführung	27
4. Resultate und Diskussion	31
4.1. I-U-Charakterisierung von MLV unter uniaxialem Druck	31
4.2. I-U-Charakterisierung einzelner MLV-Korngrenzen unter mechanischer Spannung	36
5. Zusammenfassung	42
Quellenverzeichnis	44
Anhang A	46
Anhang B	48

1. Einleitung

Spannungsabhängige keramische Widerstände sind in vielen technischen Anwendungsgebieten unerlässliche Bestandteile von elektrischen Schaltungen, um diese effektiv vor Überspannungen zu schützen. Die weitverbreitete Bezeichnung für einen solchen spannungsabhängigen Widerstand lautet „Varistor“ (Variable Resistor). Keramische Varistorbauteile wirken wie reversible Schalter, welche bei niedrigen angelegten elektrischen Spannungen einen sehr hohen elektrischen Widerstand aufweisen. Bei hohen angelegten Spannungen hingegen sinkt der Widerstand drastisch über mehrere Größenordnungen [1]. In Schaltkreisen werden Varistoren parallel zu Verbrauchern geschaltet. Im Falle eines unkontrolliert auftretenden Überschlags gewährleisten sie den Schutz des Verbraucherbauteils, indem sie große Ströme aufnehmen und ableiten. Varistoren finden heutzutage in einem sehr breiten Spannungsbereich von wenigen Volt in der Halbleitertechnik bis hin zu einigen Megavolt bei Hochspannungstransformatoren Anwendung.

Erste Entwicklungen auf dem Gebiet der elektrokeramischen Varistoren wurden in den 1930er Jahren von Bell System hervorgebracht [2], doch erst um 1971 wurden von Matsuoka [3] in Japan erste Zinkoxid-basierte Varistorkeramiken hergestellt. Halbleitendes Zinkoxid gilt bis heute als das State-of-the-Art Grundmaterial für kommerziell eingesetzte Varistoren. Die ZnO-Keramik wird mit Bismutoxid (Bi_2O_3) oder Praseodymoxid (Pr_2O_3) dotiert, um die Halbleitereigenschaften des Bulkmaterials und insbesondere die Ausbildung der für den Varistoreffekt entscheidenden, speziellen Konfiguration der Korngrenzen zu erreichen. Es entstehen Potentialbarrieren, welche aus Elektronen und beidseitig angrenzenden positiv wirkenden Verarmungszonen gebildet werden [4]. Diese Ladungsträgerkonfiguration und das daraus resultierende elektrische Feld wird als Doppel-Schottky-Barriere (DSB) bezeichnet.

Die Doppel-Schottky-Barrieren limitieren bei niedrigen am Varistor angelegten Spannungen den Stromfluss; es fließt nur ein sehr geringer Leckstrom. Je höher die Potentialbarriere ist, desto größer ist der Widerstand der Korngrenze.

Erst bei Überschreitung eines kritischen angelegten elektrischen Feldes, der sogenannten Schaltspannung, sind Leitungselektronen in der Lage die Potentialbarriere zu überwinden und danach durch Stoßionisation Elektronen-Loch Paare zu erzeugen. Die so angeregten Elektronen werden in das Leitungsband

angehoben und tragen infolgedessen zum Stromfluss bei. Die Löcher wandern zur Korngrenze und rekombinieren dort mit den aufgebauten negativen Ladungsträgern, was zu einer Erniedrigung der Potentialbarriere führt. Dieser sich selbst stark nicht-linear verstärkende Vorgang führt dazu, dass der Widerstand des Varistors lawinenartig abnimmt.

Der piezoelektrische Effekt, i.e. die Änderung der elektrischen Polarisierung des Kristalls bei Aufbringen einer mechanischen Spannung, hat durch die induzierten Polarisationsladungen ebenfalls Einfluss auf die Höhe der Potentialbarriere an den Zinkoxidkorngrenzen [5]. Dieser ist abhängig von der Lage der Polarisationsvektoren der beiden beteiligten Körner. So kann die Doppel-Schottky-Barriere durch Aufbringen einer Druckspannung sowohl erhöht als auch erniedrigt werden.

Wie Raidl et al. [6] zeigen konnten, kann durch den piezoelektrischen Effekt auch die natürliche Asymmetrie der Strom-Spannungs-Charakteristik bei unterschiedlichen Stromrichtungen hervorgerufen werden. In der Korngrenzschicht entsteht ein Versatz der Bandstruktur aufgrund der induzierten Polarisationsladungen mit unterschiedlichen Vorzeichen links und rechts der Barriere.

Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit soll die Charakterisierung einzelner Korngrenzen bezüglich ihrer Strom-Spannungs-Kennlinie in Abhängigkeit von mechanischer Spannung sein. Es werden einerseits makroskopische uniaxiale Druckversuche an quaderförmigen Vielschicht-Varistoren (mit ein bis zwei Korngrenzen in Serie) durchgeführt und die I-U-Charakteristik bezüglich beider äußerlich anzulegender Spannungspolaritäten aufgenommen. Andererseits werden erstmals ausgewählte Korngrenzen mit Hilfe eines Mikro 4-Pol-Messaufnehmers unter Einwirkung mechanischer Spannung analysiert.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden wichtige theoretische Grundlagen zum Verständnis des in dieser Arbeit untersuchten Materials und die dem Varistoreffekt zu Grunde liegenden physikalischen Mechanismen zusammengefasst. Dabei wird zunächst das Verhalten des ZnO-Einkristalls beschrieben; anschließend die Eigenschaften von polykristalliner Varistorkeramik.

2.1. Materialeigenschaften von Zinkoxid

2.1.1. Kristallstruktur

Zinkoxid kann in drei verschiedenen Kristallmodifikationen auftreten. Das in Abbildung 1 (a) dargestellte kubisch flächenzentrierte Natriumchloridgitter ist eine metastabile Phase, die nur unter hohen Drücken (~ 10 GPa) erzeugt werden kann. Die Zinkblendestruktur von ZnO, wie in Abbildung 1 (b) gezeigt, ist wiederum nur durch Aufwachsen auf einem kubischen Substrat stabil herzustellen [7].

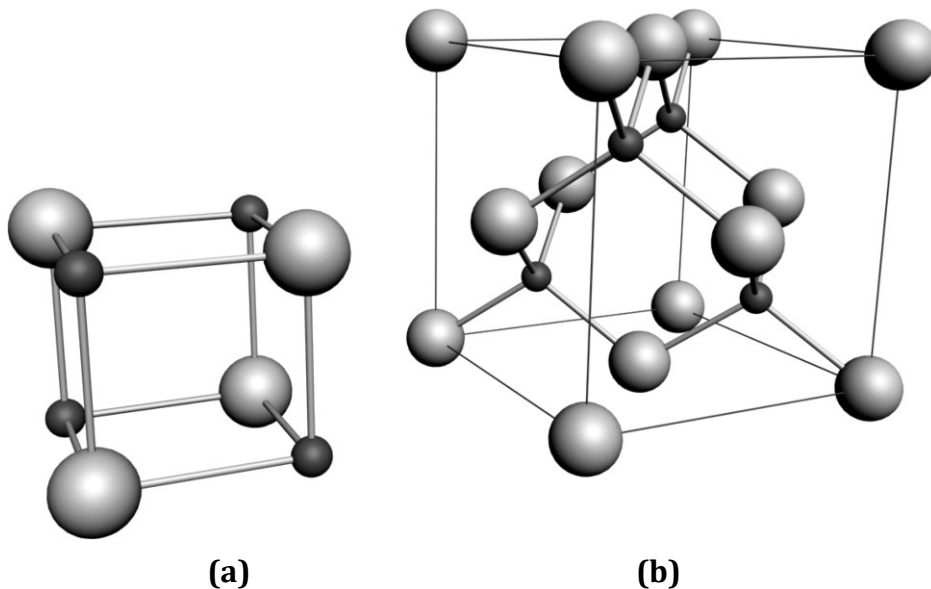


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Natriumchloridstruktur von ZnO in (a) und der Zinkblendestruktur in (b). In jeweils einer Einheitszelle sind Sauerstoffatome als große, hellgraue Kugeln, Zinkatome als kleine dunkelgraue Kugeln abgebildet. [7]

Die dritte Kristallstruktur, in der Zinkoxid unter Normalbedingungen stabil als feste Phase vorliegt, ist die Wurtzitstruktur. Wie in Abbildung 2 zu sehen, handelt es sich um ein hexagonales Raumgitter, welches aus zwei sich durchdringenden Untergittern

aus Zn^{2+} und O^{2-} Ionen besteht. Auf diese Weise ist jedes positiv geladene Zinkion tetraedrisch von negativ geladenen Sauerstoffionen umgeben und umgekehrt. Die Gitterabstände in den einzelnen Raumrichtungen sind unterschiedlich und die Abstände der Zn- und O-Schichten ist geringer als in der idealen tetragonalen Konfiguration. Diese Anordnung besitzt kein Inversionszentrum, was bedeutet, dass die ZnO-Wurtzitstruktur piezoelektrisch ist. Die Grenzflächen der Einheitszelle normal zur polaren Achse c (wie in Abbildung 2 gezeigt) sind entweder Zink terminiert in (0001) Richtung oder Sauerstoff terminiert in $(000\bar{1})$ Richtung und weisen auf Grund dessen auch unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften auf. In Tabelle 1 sind die Gitterkonstanten der ZnO-Wurtzitstruktur angeführt. Zinkoxid ist grundsätzlich ein Isolator mit einer direkten Bandlücke von ca. 3.4 eV [7]. Durch nicht vermeidbare intrinsische Defekte stellt sich jedoch selbst bei hochreinem ZnO eine gewisse elektrische Leitfähigkeit ein (intrinsischer Halbleiter).

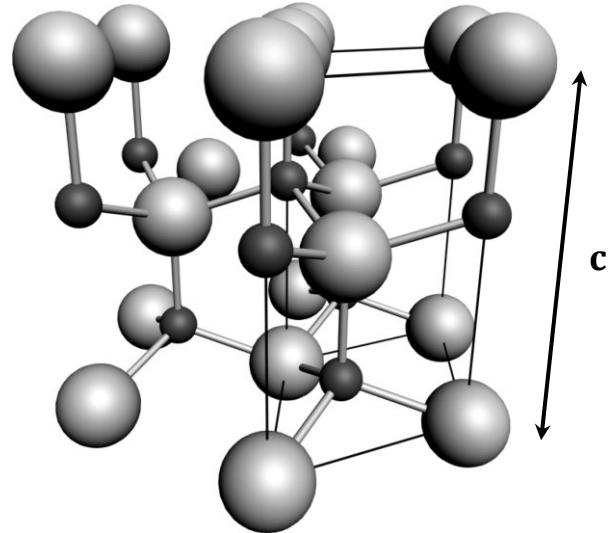


Abbildung 2: Die hexagonale Wurtzitstruktur von ZnO. O-Atome sind hellgrau, Zn-Ionen sind dunkelgrau dargestellt. Die Einheitszelle ist durch schwarze Linien gekennzeichnet [7].

Tabelle 1: Auflistung der Gitterkonstanten a und c , sowie der theoretischen Dichte von ZnO [7].

a	3.2495	[Å]
c	5.2069	[Å]
Theor. Dichte	5605	[kg/m ³]

2.1.2. Mechanische Eigenschaften

Das hexagonale Kristallgitter wird durch fünf unabhängige elastische Konstanten beschrieben, die für Raumtemperatur in nachstehender Tabelle 2 aufgelistet sind. Weiters sind die drei unabhängigen piezoelektrischen Konstanten angeführt. Der piezoelektrische Effekt führt dazu, dass bei jeder mechanischen Spannungsbelastung Oberflächenladungen am Einkristall induziert werden. Die Anisotropie von ZnO zeigt sich auch sehr ausgeprägt in Form des Wärmeausdehnungskoeffizienten α , welcher in die c-Achsenrichtung fast doppelt so groß ausfällt wie in die a-Richtung, siehe Tabelle 2.

Tabelle 2: Elastische Konstanten c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} , und c_{44} , sowie die piezoelektrischen Konstanten d_{31} , d_{33} und d_{15} von ZnO bei Raumtemperatur [7].

c_{11}	209	[GPa]
c_{12}	120	[GPa]
c_{13}	104	[GPa]
c_{33}	216	[GPa]
c_{44}	44	[GPa]
d_{31}	$-5.43 \cdot 10^{-12}$	[C/N ⁻¹]
d_{33}	$11.67 \cdot 10^{-12}$	[C/N ⁻¹]
d_{15}	$-11.34 \cdot 10^{-12}$	[C/N ⁻¹]
Therm. Ausdehnungskoeff. α_a	$4.31 \cdot 10^{-6}$	[K ⁻¹]
Therm. Ausdehnungskoeff. α_c	$2.49 \cdot 10^{-6}$	[K ⁻¹]

2.1.3. Elektrische Leitfähigkeit

Wie in Abschnitt 2.1.1 erwähnt, handelt es sich bei ZnO um einen intrinsischen n-Typ Halbleiter. Durch die Herstellung (i.e. Sinterprozess) wird eine von Details der Prozessführung abhängige Dichte an Sauerstoffleerstellen und Elektronen eingestellt. Es werden in der Literatur Werte für die Ladungsträgerdichte von $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [7] angegeben. Für kommerziell eingesetzte Varistorbauteile muss die Ladungsträgerdichte jedoch definiert eingestellt werden, was durch Donator-Dotierung mit dreiwertigen Kationen (meist mit Al_2O_3) bewerkstelligt wird. Die spezifische Leitfähigkeit von ZnO-Körnern kann Werte von 10^2 Sm^{-1} [1] übersteigen.

2.2. Gefügeeigenschaften

Im polykristallinen Gefüge werden die makroskopischen Eigenschaften maßgeblich von der Gefügetextur bestimmt. Die zur Herstellung von Standardvaristormaterialien verwendeten Verfahren führen zu Gefügen mit räumlich gleichverteilten Kristallrichtungen, sodass die resultierenden Eigenschaften isotrop erscheinen. Dies führt zum Verschwinden des piezoelektrischen Effekts, zu isotropen elastischen Eigenschaften und Wärmeausdehnungskoeffizienten. Jedoch bewirken die Korngrenzen in Keramikgefügen einen zusätzlichen Effekt in Hinblick auf die elektrische Leitfähigkeit: den Varistoreffekt.

2.2.1. Gefügebau

ZnO-Varistorkeramiken sind mit Oxiden verschiedener Elemente wie Bi, Sb, Co, Mn, Ni, Cr, u. a. in geringem Mol%-Anteil dotiert, um die besonderen elektrischen Eigenschaften einzustellen. Man kann zwischen Gruppen von notwendigen Dotierstoffen unterscheiden; einerseits Oxide wie Bi_2O_3 , Pr_2O_3 , welche notwendig sind um den Varistoreffekt auszubilden und andererseits jene $3d$ -Übergangsmetalloxide, welche das charakteristische nicht-ohmsche Verhalten der Varistorkeramiken verstärken beziehungsweise stabilisieren.

Die Varistorwerkstoffe, die Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit sind, werden primär mit Praseodymoxid dotiert. Ein Schliffbild des Gefüges eines MLV ist in Abbildung 3 dargestellt. Neben der Hauptphase bestehend aus ZnO-Körnern entsteht im Flüssigsintervorgang eine zweite praseodymreiche Phase, welche die Zinkoxid-Körner umschließt [1]. Diese intergranulare Pr-Phase liegt nach der Abkühlung auf Raumtemperatur nur mehr in den Tripelpunkten zwischen den ZnO-Körnern vor, die Grenzflächen der polyedrischen Hauptphase bleiben jedoch von einem feinen Film benetzt, was die Grundlage für die Ausbildung der Potentialbarrieren bildet. Der mit einer Dicke von 1 nm bis 1 μm , zwischen den ZnO-Körnern liegende Pr-reiche Film hingegen wirkt als Isolator mit einem Widerstand in der Größenordnung von $10^6 \Omega \text{ m}$ [1].

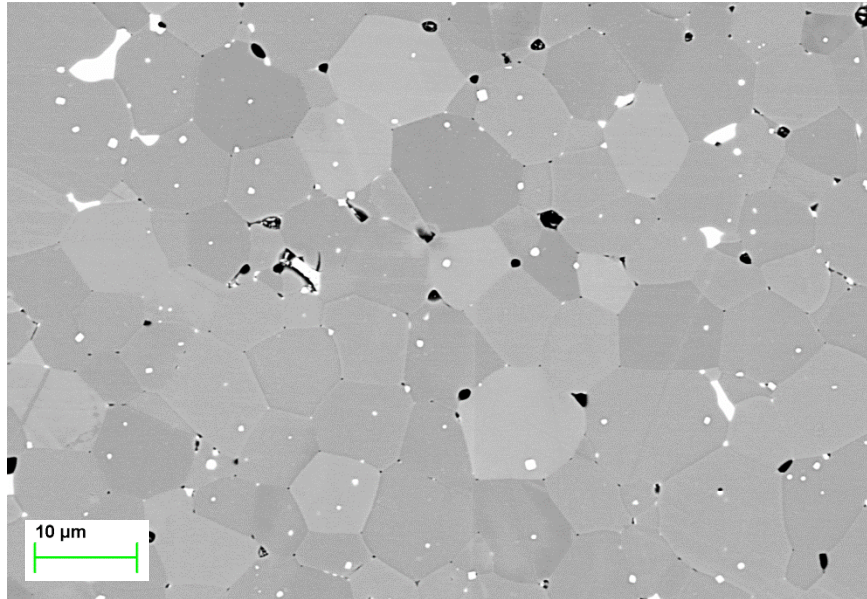


Abbildung 3: Korngefüge einer mit Praseodymoxid dotierten ZnO-Keramik. Neben der Hauptphase aus ZnO sind in den Kornzwickeln Pr-reiche Phasen sowie Poren zu erkennen.

Die mechanischen Eigenschaften von ZnO-Varistorkeramiken werden von der Tatsache geprägt, dass es sich um ein Mehrphasensystem mit Pr-reicher Phase in den Kornzwickeln handelt. Des Weiteren besitzt die ZnO-Matrix relativ große Körner [8]. Die elastischen Kennwerte der ZnO-Varistormassen lassen sich aufgrund der Isotropie von Kornorientierungen durch zwei Konstanten (z.B.: E-Modul und poissonsche Querdehnungszahl) sowie durch einen Wärmeausdehnungskoeffizient beschreiben. Eine theoretische Berechnung auf Basis der Einkristalldaten (siehe Tabelle 2) führt auf einen E-Modul von 116 GPa, gemessen wurde 115 ± 2 GPa [9]. Die poissonsche Querdehnungszahl wurde ebenfalls rechnerisch bestimmt. In Tabelle 3 sind diese Raumtemperaturwerte angeführt.

Tabelle 3: Auflistung der elastischen Konstanten bzw. des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α für ein isotropes Varistorgefüge bei Raumtemperatur (eigene Messungen [9; 10]).

Elast. Modul E	115 ± 2	[GPa]
Querdehnungszahl ν	0.33	[-]
Therm. Ausdehnungskoeff. α	5.43	[ppm/K]

2.3. Der Varistoreffekt

2.3.1. Ausbildung einer Doppel-Schottky-Barriere

Die Entstehung einer Doppel-Schottky-Barriere (DSB) kann modellhaft als Zusammenführung zweier identer ZnO-Körner mit dazwischenliegender dünner Grenzschicht aus höher dotierter ZnO-Phase dargestellt werden [4; 2]. Durch den hohen Dotierstoff- und Defektgehalt hat die Grenzschicht ein anderes Fermi-Niveau und weist Akzeptorzustände auf. Wie in Abbildung 4 skizziert, fließen Elektronen aus dem Bulk in die Grenzschicht bis das energetische Gleichgewicht hergestellt und das Fermi-Level an die Höhe des Fermi-Levels der angrenzenden ZnO-Körner angeglichen ist. Es entsteht an der Korngrenze eine Anhäufung von negativen Ladungsträgern, sowie beidseitig daran angrenzende positiv wirkende Raumladungszonen aufgrund der Coulombkraft. Sie bewirken ein elektrostatisches Feld mit einer Potentialbarriere in der Grenzschicht.

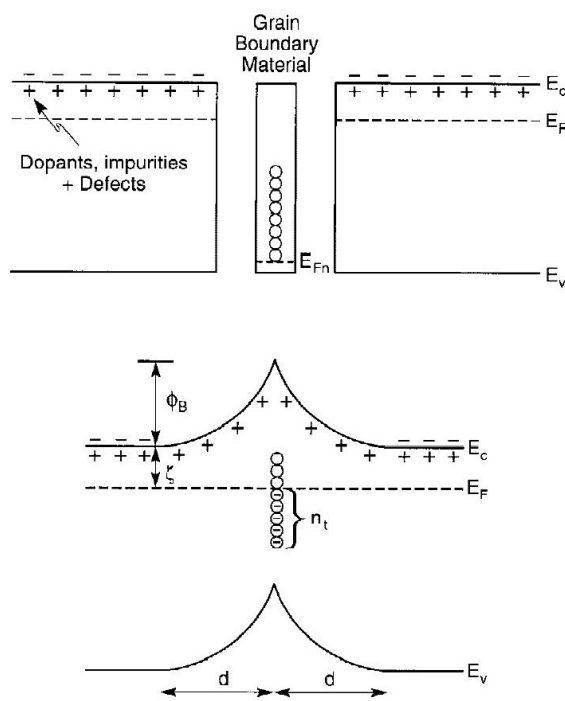


Abbildung 4: Modell zur Entstehung einer Doppel-Schottky-Barriere von Pike [4; 2].

Wird nun eine äußere Spannung angelegt, so kommt es zu einer Bandkrümmung, wie in Abbildung 5 (a) dargestellt. Pike konnte zeigen, dass ein Teil der Elektronen, welche durch das anliegende elektrische Feld vereinzelt die Potentialbarriere überwinden, nach dem Übertritt stark beschleunigt werden, sodass es zur Stoßionisation kommt [4]. Einerseits werden Elektronen in das Leitungsband gehoben und tragen so zur Erhöhung der Leitfähigkeit bei. Andererseits entstehen bei der Stoßionisation auch Elektronenfehlstellen, also Löcher, die sich aufgrund des vorherrschenden elektrischen Feldes zur Grenzfläche bewegen und dort mit den akkumulierten Barriere-Elektronen unter Emission eines Photons rekombinieren.

Dieser Mechanismus des Abbaus der Potentialbarriere und der Erhöhung der Leitfähigkeit durch die angeregten Elektronen wirkt als Lawineneffekt. Er stellt die

Erklärung für die starke Nichtlinearität des Widerstandes von Varistoren dar. Der Vorgang der Rekombination unter Aussendung eines Photons (Elektrolumineszenz) kann mittels herkömmlicher Lichtmikroskopie direkt nachgewiesen werden.

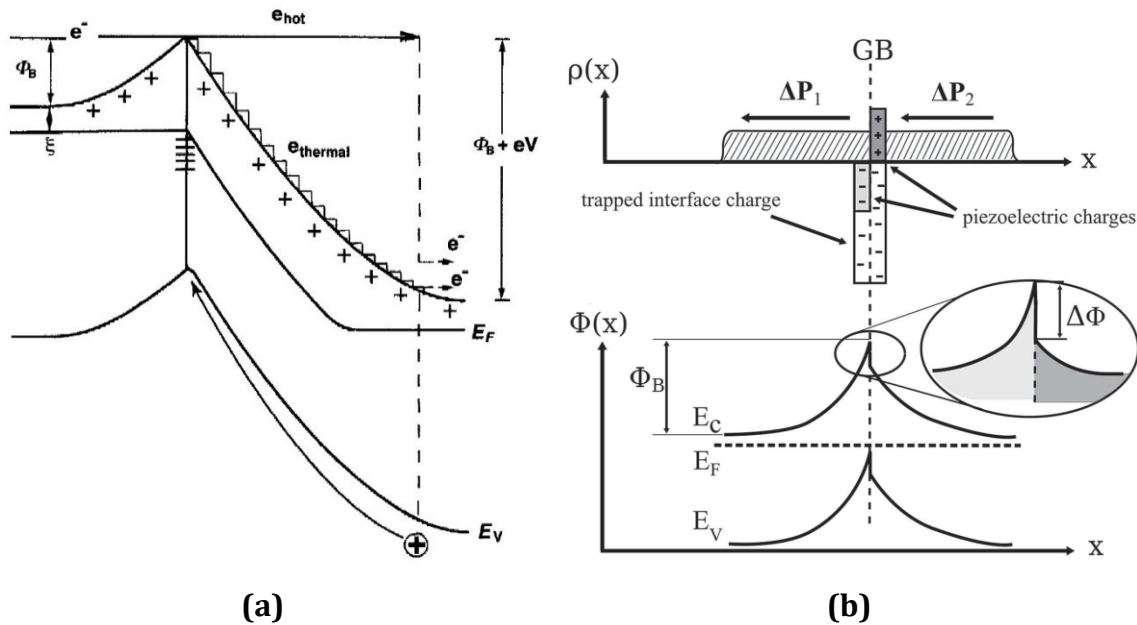


Abbildung 5: (a) Bandstruktur einer Varistor-Korngrenze unter angelegter elektrischer Spannung. Durch den Stoßionisationsvorgang hebt ein beschleunigtes Elektron ein weiteres in das Leitungsband und erzeugt ein Defektelektron (Loch), das in der Grenzschicht unter Erniedrigung der Potentialbarriere rekombiniert [2]. (b) Bezüglich des piezoelektrischen Effekts erweitertes Modell einer DSB. Ergänzend zu den negativen Ladungen und der beidseitigen Verarmungszone befinden sich gegenpolige piezoelektrische Ladungen in der Grenzschicht, wodurch ein Versatz in der Bandstruktur hervorgerufen wird [6].

Das Modell nach Pike [4] verlangt jedoch nach einer Erweiterung unter der Berücksichtigung des piezoelektrischen Effekts. Wie Raidl et al. [6] zeigen konnten, beeinflussen die durch mechanische Spannung induzierten, piezoelektrischen Ladungen an den Grenzflächen der ZnO-Körner die Bandstruktur der Doppelschottky-Barriere.

Die Lage der polaren Achse, der an der DSB beteiligten Körner zueinander, bestimmt die Auswirkung auf die Potentialbarriere. Aufgrund der bei ZnO mit unterschiedlichen Vorzeichen vorliegenden piezoelektrischen Konstanten (angeführt in Tabelle 1) sind die polare und die c-Achse zwar parallel gelegen, aber für longitudinal wirkende mechanische Spannung gegensätzlich orientiert. Wird transversal zur c-Achse belastet, sind die beiden Vektoren gleich orientiert. Die Spitze des Polarisationsvektors wird als „Head“, der Schaft als „Tail“ bezeichnet.

Werden Varistorkorngrenzen mechanischen Spannungen ausgesetzt, können zwei unterschiedliche Effekte beobachtet werden. Einerseits kommt es bei einer „Head-to-Head“ Konfiguration zu einer Verringerung der Gesamthöhe der Potentialbarriere, da positive piezoelektrische Ladungen im Interface induziert werden. Eine „Tail-to-Tail“ Konfiguration führt zu einer Erhöhung der Potentialbarriere durch zusätzliche negative Ladungsträger.

Bei einer „Head-to-Tail“ Konfiguration werden auf einer Seite der Grenzschicht positive Ladungen induziert, am gegenüberliegenden Korn sammeln sich jedoch negative piezoelektrische Ladungen an der Grenzfläche. Dies bedingt einen Versatz der Bandstruktur, d.h. eine Erniedrigung der Potentialbarriere an der „Head“-Seite und eine Erhöhung an der „Tail“-Seite, illustriert in Abbildung 5 (b).

2.3.2. Strom-Spannungs-Charakteristik

Erhöht man die an ein Varistor-Bauteil angelegte elektrische Spannung U , so kommt es ab einer bestimmten, sogenannten Schaltspannung zu einer schlagartigen Verringerung des elektrischen Widerstandes, beziehungsweise zu einer Erhöhung der Stromstärke I um mehrere Größenordnungen. Dieses stark nichtlineare Verhalten im Schaltbereich kann mit dem Potenzgesetz

$$I \propto U^\alpha \quad (1)$$

beschrieben werden. Der Nichtlinearitätskoeffizient α liegt für viele kommerzielle Bauteile im Bereich von 30–80 [2]. Der Schaltvorgang ist besonders kurz und läuft innerhalb von Nanosekunden ab und ist, teilweise mit Hysterese, voll reversibel [11].

Diese besondere Charakteristik von Varistoren wird bevorzugt mit Diagrammen in doppellogarithmischer Auftragungen von Strom I über Spannung U , oder normalisiert mit Stromdichte j über elektrischer Feldstärke E beschrieben. Eine typische j - E Kennlinie ist in Abbildung 6 (a) dargestellt [2]. Es wird zwischen drei Bereichen der j - E Kennlinie unterschieden: dem Leckstrombereich unterhalb der Schaltspannung, dem Schaltbereich und dem Hochstrombereich.

Im Normalbetrieb, wie in Abbildung 6 (b) als Überspannungsschutzelement parallel zum Verbraucher geschaltet, befindet sich die angelegte Spannung im oberen Leckstrombereich des Varistors. Der Widerstand des Bauteils ist durch die Wirkung der Doppel-Schottky-Barrieren hoch und folgt einem ohmschen Verhalten. Es fließt nur ein Leckstrom.

Nach Durchschreiten des stark nichtlinearen Bereichs bei der charakteristischen Schaltspannung sind die DSB abgebaut und der Bauteilwiderstand wird durch die Kornleitfähigkeit des dotierten Zinkoxids bestimmt. Dieser Hochstrombereich zeigt ebenfalls eine ohmsche Charakteristik.

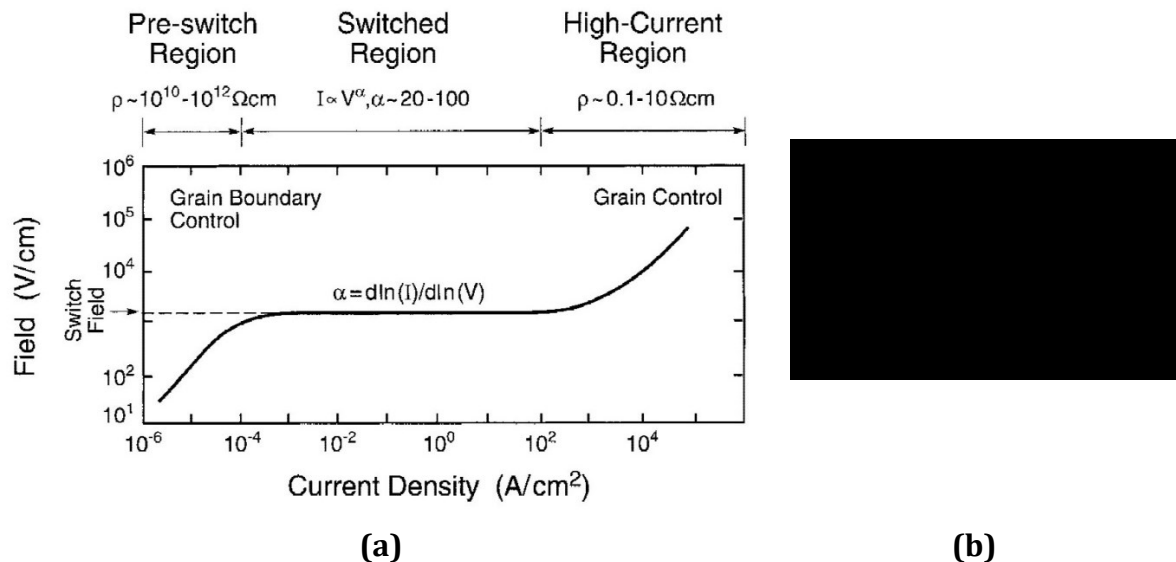


Abbildung 6: (a) Typische doppellogarithmische J - E Kennlinie mit Kennzeichnung des Leckstrombereichs (Pre-Switch Region), Schaltbereichs (Switched Region) und Hochstrombereichs (High-Current Region) [2] (b) Schematische Schaltung eines Varistorbauteils parallel zum Verbraucher als Überspannungsschutz [12]

Der in Abschnitt 2.3.1 beschriebene Einfluss des piezoelektrischen Effekts auf die Bandstruktur der DSB wirkt sich in Multilayer-Varistoren aufgrund des geringen Abstands der Elektroden mit nur ein bis zwei Korngrenzen direkt auf die I-U Kennlinien aus. Sodass bei Vergleich der I-U Kennlinien eines MLV bei unterschiedlicher Polung der außen angelegten Spannung (Vorwärts- und Rückwärtsstromrichtung) eine Asymmetrie der Kennlinien festzustellen ist. Bei Varistoren großer Bauformen ist diese Kennlinienasymmetrie aufgrund der tausenden in Serie geschalteten Körner und der vielen parallelen Strompfade nicht messbar.

Die natürlich auftretende Asymmetrie in kommerziell verarbeiteten Varistorbauteilen wird durch mechanische Eigenspannungen hervorgerufen, eingebracht durch den Herstellungsprozess [6]. Diese Asymmetrie kann durch eine zusätzlich aufgebrachte mechanische Spannung je nach Konfiguration noch verstärkt, verringert oder nicht verändert werden.

2.3.3. Degradation

Als Degradation wird der Alterungsvorgang eines Varistors bezeichnet, der üblicherweise durch eine große Anzahl an Strompulsen oder dauerhaft anliegende Spannungen verursacht wird. Die Folge ist ein Anstieg des Stromflusses im Leckstrombereich. Der Schaltbereich, sowie der Hochstrombereich bleiben unbeeinflusst.

In der Literatur werden zwei Mechanismen beruhend auf Elektromigration als Ursachen für Degradation von Varistoren angeführt [2]. Positiv geladene interstitielle Zinkionen, sowie weitere Ionen der Dotierstoffe diffundieren langsam unter dem angelegten elektrischen Feld aus der Verarmungszone hin zur Korngrenzschicht. Dort neutralisieren sie die Elektronen der Potentialbarriere und erhöhen so den Leckstrom.

Der zweite Mechanismus wird mit der Chemisorption von Sauerstoff an den Korngrenzen und dessen Desorption während der Degradation in Verbindung gebracht. Diese Sauerstoffionen können in weiterer Folge in die Verarmungszone migrieren und dort rekombinieren.

2.4. Herstellung von ZnO-Varistoren

Je nach Anwendungsgebiet, zum Beispiel im Hochspannungsbereich oder in der Halbleitertechnik, muss der Varistor bezüglich der Anzahl an Körnern zwischen den Elektroden sowie seiner elektrischen Lastaufnahmefähigkeit designt werden. Daraus resultiert eine große Bandbreite an Formen und Größen der verschiedenen Bauteile.

Varistoren für den Überspannungsschutz von Energienetzen (Hochspannungen von 30 kV bis 1 MV) oder für Leistungsanlagen wie zum Beispiel Brückengleichrichter und Elektrofahrzeuge sind in Baugrößen im Bereich von Zentimetern bis maximal Dezimetern ausgeführt. Der bevorzugte Formgebungsprozess für derartige Bauteile beruht auf dem Verpressen eines sog. Keramikgranulats, welches das keramische Grundpulver samt beigemischten Additiven enthält. Der auf diese Weise erzeugte Grünkörper wird anschließend bei Temperaturen von rund 1300°C gesintert. Durch die Wahl der Abkühlrate nach dem Flüssigphasensintern kann das Verhalten des Varistors (dessen Strom-Spannungscharakteristik) beeinflusst werden. Abschließend werden die Mantelflächen des Bauteils mit einer Glasschicht versehen und an den Deckflächen beidseitig Metallisierungen aufgebracht [1; 13].

Um für den Niederspannungseinsatz im Bereich weniger Volt hinreichend geringe Elektrodenabstände und damit nur wenige Korngrenzen in Serie zu realisieren, werden industriemäßig Vielschichttechniken eingesetzt. Vielschicht-Varistoren bzw. Multilayer-Varistoren (MLV) weisen grundsätzlich den gleichen Aufbau auf, wie es von Vielschichtkondensatoren bekannt ist (siehe schematischer Aufbau, Abbildung 7). Die Kantenlänge solcher MLV liegt im Bereich von einigen hundert Mikrometern. Der kommerziell am häufigsten genutzte Herstellungsprozess für Varistoren dieser Klasse ist das Folienziehen.

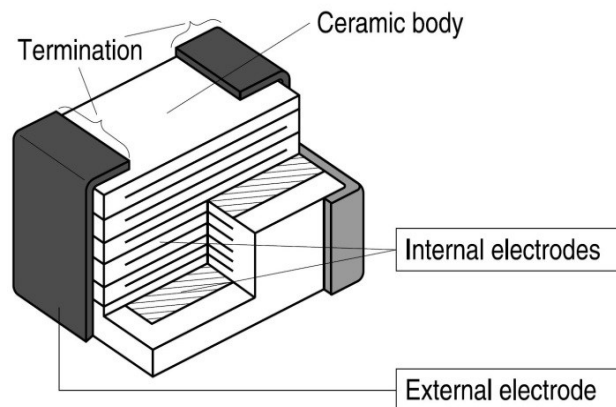


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines Multilayer-Varistors. Der Varistor besteht aus schichtweise aufgebauten Keramiklagen, die in der aktiven Zone von den Innenelektroden unterteilt werden. Zur Kontaktierung erhalten die Bauteile stirnflächig Außenelektroden [14].

Die gesamte Herstellungsrouten ist in Abbildung 8 nachvollzogen. Zinkoxid-Pulver bildet den Ausgangspunkt des Prozesses. Nach Zugabe von Bindern und Dotierstoffen (vorrangig Metalloxide, welche die Ausbildung des Varistor-Effekts bewirken, die Defektkonzentration erhöhen, oder die Korngröße beeinflussen) wird die entstandene Suspension zu Folien vergossen. Auf die getrockneten keramischen Folienblätter werden im Siebdruckverfahren die Innenelektroden mittels Metallpaste aufgedruckt. Nach Stapelung und Laminierung der bedruckten Folienblätter, werden diese in der gewünschten Bauteilgröße vereinzelt. Der Binder wird ausgebrannt und im Flüssigphasensintern bei Temperaturen um $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ wird das für ZnO-Varistoren typische, in Abschnitt 2.2.1 beschriebene, Korngefüge ausgebildet. Eine langsame Abkühlung auf Raumtemperatur gewährleistet, dass sich die flüssige Praseodymreiche Glasphase an die Kornwickel zurückziehen kann und zwischen den ZnO-Körnern einen dünnen dotierstoffreichen Film hinterlässt.

Nach dem Sinterprozess wird die Oberfläche der Bauteile beim Gleitschleifen gereinigt und entgratet. Abschließend werden die beiden Stirnflächen jedes Bauteils in ein Metallbad getaucht um Außenelektroden für die weitere Kontaktierung in Schaltungen aufzubringen.

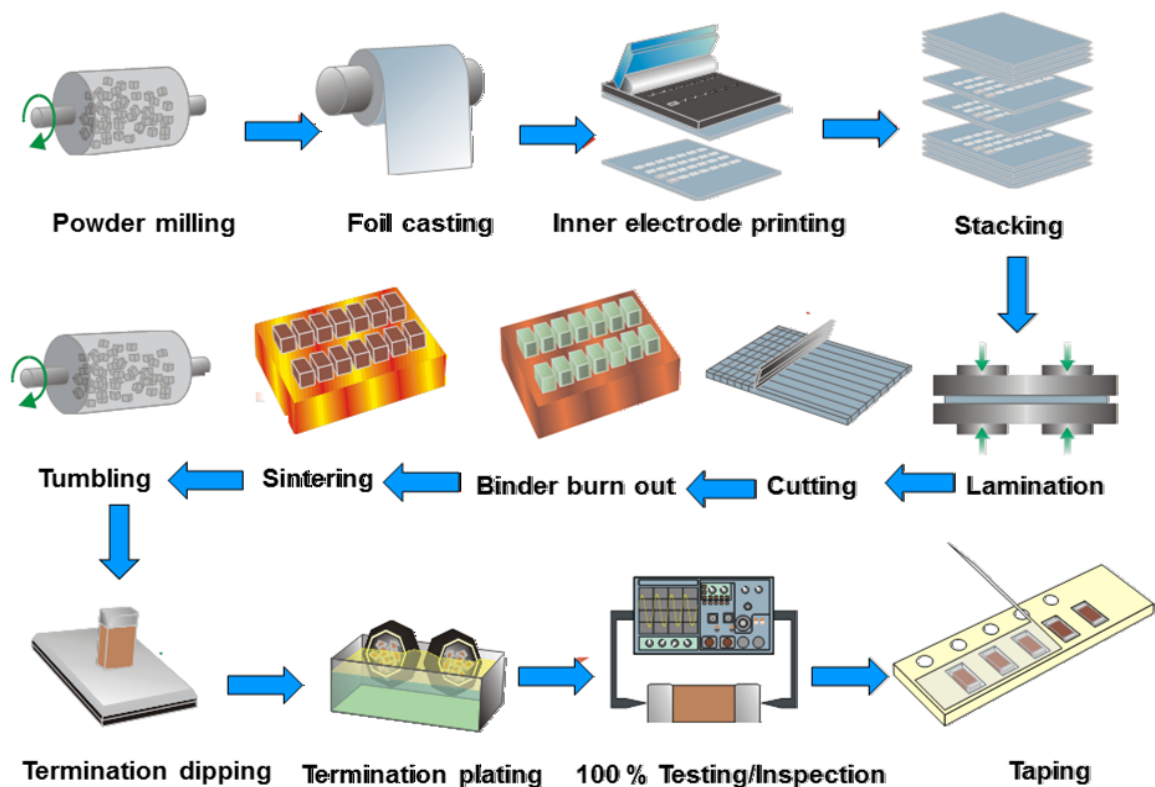


Abbildung 8: Kommerzielle Herstellungsrute für keramische Vielschichtbauteile [15]

Bei dem in Abbildung 7 gezeigten Vielschichtdesign wird durch die Anzahl der gestapelten Schichten von Zinkoxid und Elektrode, die Schaltspannung des Bauteils nicht verändert. Da die Innenelektroden parallel geschaltet sind, steigert eine Vervielfachung der Schichten nur die Belastbarkeit bezüglich Stromdichte und Energieabsorptionsvermögen. Eine Änderung der Schaltspannung des Varistor-Bauteils wird durch die in Serie geschalteten Zinkoxid-Körner erreicht.

3. Experimentelle Durchführung

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Versuche und deren Aufbau im Detail beschrieben. Im ersten Teil wird auf frühere Untersuchungskonzepte aufgebaut und die elektro-mechanische Charakterisierung von Multilayer-Varistorbauteilen in neuem Umfang durchgeführt [16]. Im zweiten Teil wird erstmals die Untersuchung des Verhaltens einzelner Korngrenzen unter mechanischer Spannung mittels mikroelektronischer Messtechnik behandelt.

3.1. Probenmaterial

Alle in dieser Diplomarbeit beschriebenen Untersuchungen wurden an speziellen Testbauteilen durchgeführt, die jedoch auf kommerziellen Fertigungslinien der Firma EPCOS OHG, Österreich erzeugt wurden. Die Proben bestehen aus einer Praseodym-basierte Varistormasse mit Außenabmessungen von rund $530 \times 290 \times 230 \mu\text{m}^3$ (i.e. Bauform 0201, was sich auf die Größe von $2/100 \text{ inch} \times 1/100 \text{ inch}$ bezieht, dargestellt in Abbildung 9).



Abbildung 9: Multilayer-Varistoren des Typs MLV 0201 der Firma EPCOS OHG im Größenvergleich mit bunten Pfefferkörnern auf Millimeterpapier.

Diese MLV besitzen zwei Innenelektroden mit einer Breite von $95\ \mu\text{m}$. Diese sind mit einem Normalabstand von $20\ \mu\text{m}$ voneinander entfernt angeordnet und überlappen auf einer Länge von $170\ \mu\text{m}$, was ein elektrisch aktives Volumen zwischen den Elektroden von rund $3,23 \times 10^{-4}\ \text{mm}^3$ ergibt. Wie am Querschliff einer MLV-Probe in Abbildung 10 gut ersichtlich sind die beiden Innenelektroden jeweils mit einer kappenförmigen Außenelektrode aus Silber verbunden um eine einfache Kontaktierung zu ermöglichen. Dieser Aufbau führt dazu, dass nur ein sehr geringer Bereich des Bauteilvolumens elektrisch beschaltet wird. Dieses Volumen, auch aktive Zone genannt, enthält gerade einmal rund 1000 ZnO-Körner, deren mittlere Korngröße im Linienschnittverfahren mit $6.7 \pm 3.2\ \mu\text{m}$ [16] ermittelt wurde.

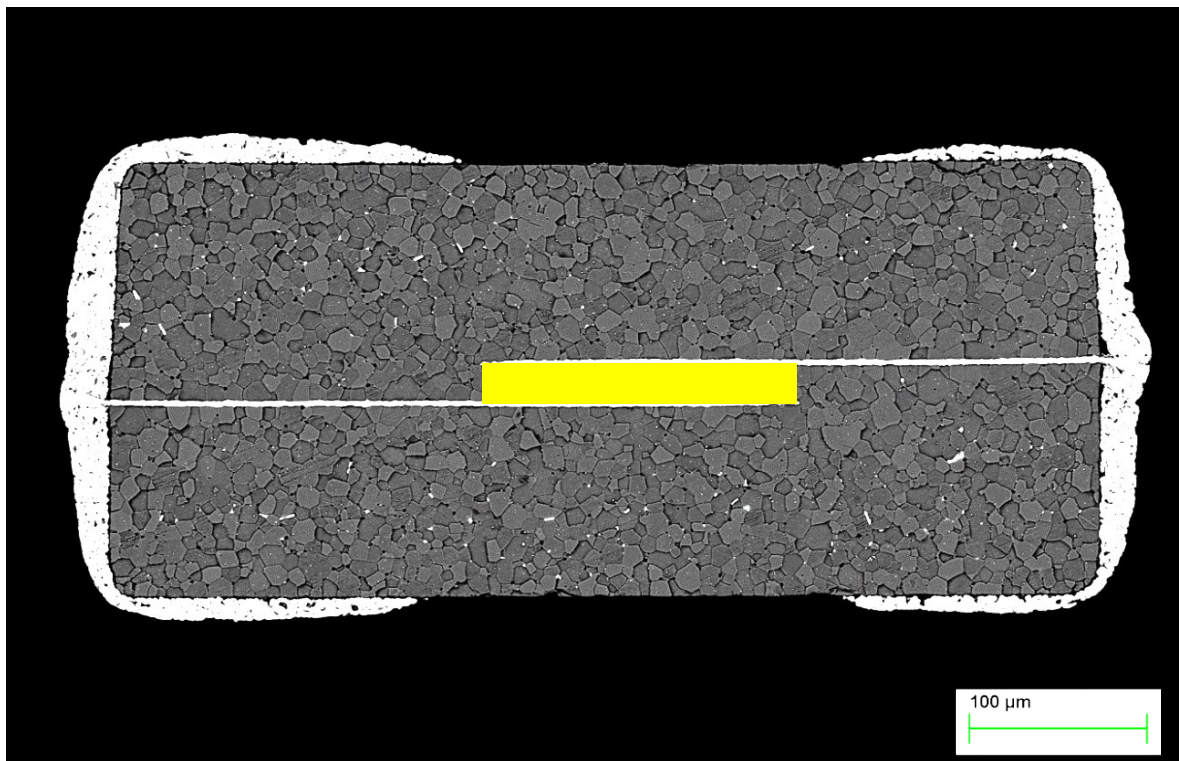


Abbildung 10: Aufnahme eines MLV 0201-Querschliffs erzeugt mittels Elektronenrückstreuung an einem Rasterelektronenmikroskop. Die überlappenden Innenelektroden sind deutlich zu erkennen. Nur wenige Körner liegen zwischen den Innenelektroden in Serie. Die elektrisch aktive Zone ist im Schliffbild gelb schattiert.

Zwischen den aus Palladium bestehenden Innenelektroden befinden sich nur mehr 2 – 3 Körner in Serie. Das bedeutet, dass die dominanten Strompfade mit lediglich 1 – 2 seriell geschalteten Korngrenzen in der aktiven Zone vorliegen und der Schaltvorgang des Bauteils bei rund 3 Volt eintritt.

3.2. I-U-Charakterisierung von MLV unter uniaxialem Druck

3.2.1. Präparation

Zur detaillierten Studie des elektrischen Verhaltens der MLVs unter uniaxialem Druck wurden drei Prüfkfigurationen festgelegt. Dies ermöglicht es, Veränderungen in der I-U-Charakteristik in Bezug auf die Lage des einwirkenden Kraftvektors zur Lage des elektrischen Feldvektors zu analysieren. Es wird zwischen stehender und liegender Position sowie paralleler beziehungsweise orthogonaler Lage der Vektoren zueinander unterschieden. In Abbildung 11 sind die drei notwendigen Präparationsarten dargestellt.

Die Konfiguration „liegend P“ bezeichnet jene Präparation, bei der Kraftvektor und E-Feldvektor parallel verlaufen. Um eine gleichmäßig ebene Auflage zur Krafteinleitung gewährleisten zu können, werden die Außenelektroden der Proben der Konfiguration „liegend P“ an den Breitseiten vorsichtig mittels feinem Siliziumkarbid-Schleifpapier (Körnung 15 μm) abgetragen. Danach wird der Varistor mittels Sekundenkleber auf einem Glasträger fixiert, sodass die Innenelektroden parallel zur Glasfläche liegen. Die Außenelektroden werden mit Silberleitpaste kontaktiert.

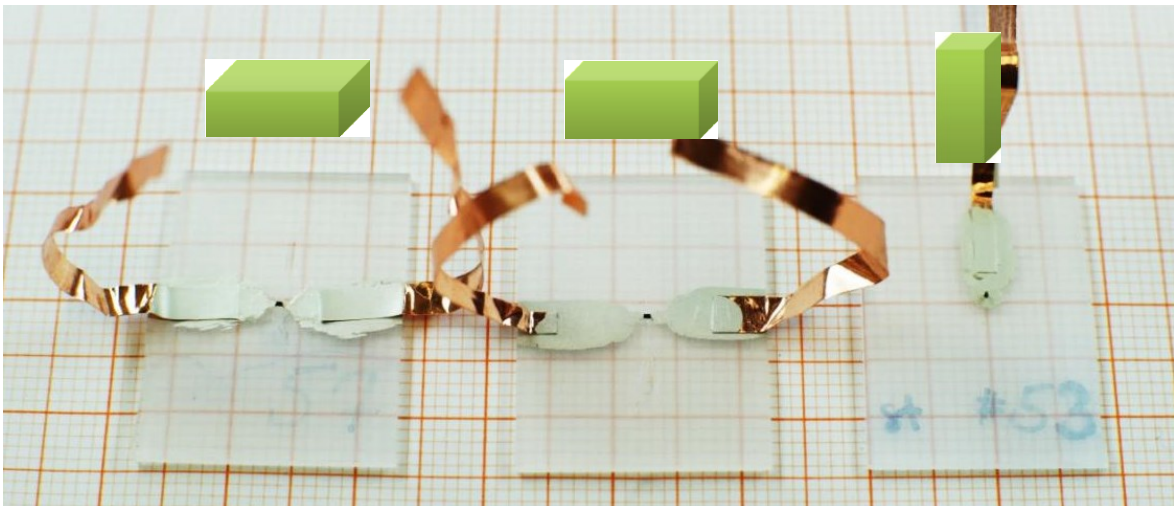


Abbildung 11: Exemplarische Darstellung der Präparationsarten: „liegend P“ mit der 290 μm messenden Kante am Glasträger, links, und Konfiguration „liegend O“ in der Mitte und „stehend O“, rechts. Die grünen Blöcke symbolisieren die jeweilige Lage des Varistors auf dem Glasträger.

Um an einer liegenden Probe eine Krafteinleitung normal (orthogonal) zum E-Feldvektor zu gewährleisten, wird der MLV an den schmalen Seiten plan geschliffen und an einer dieser beiden Seiten aufgeklebt. Danach erfolgt wieder eine Kontaktierung mittels Silberleitpaste.

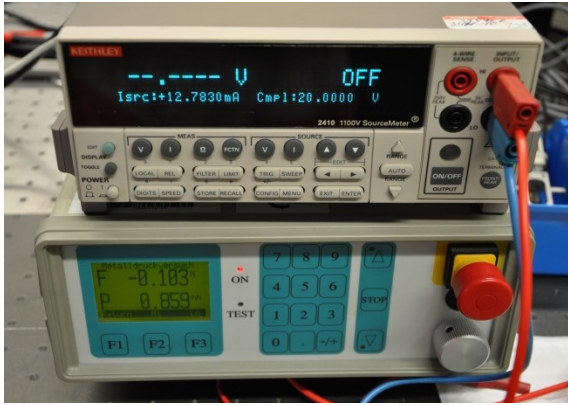
Als Konfiguration „stehend O“ wird das Einleiten der Kraft orthogonal zum elektrischen Feldvektor bei vertikal positionierter Probe bezeichnet. Hierbei werden die Stirnflächen der Varistorprobe durch Anschleifen geebnet ohne dabei die Außenelektroden vollständig zu entfernen. Die Probe wird anschließend stehend mit einer Stirnfläche nach unten auf einen, mit Silberleitpaste bestrichenen Glasträger geklebt.

Die Proben wurden in der Reihenfolge „stehend O“, dann „liegend O“ und abschließend „liegend P“ umpräpariert um jeweils an ein und derselben Probe alle drei Konfigurationen untersuchen zu können.

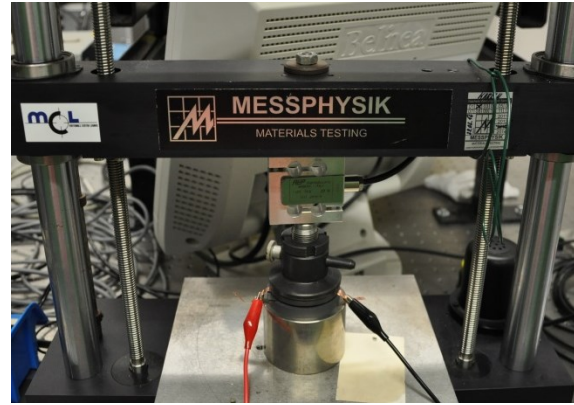
Grundlage dieses Messaufbaus ist das Aufbringen von uniaxialen Druck. Das Bauteildesign ermöglicht es ohne weitere Vorkehrungen als die hier beschriebene Kappeneinebnung eine solche Uniaxialität der Krafteinleitung annehmen zu können. Das Abschleifen der äußeren Kappen an den jeweiligen Seiten verhindert das Auftreten von Spannungskonzentrationen bei der Krafteinleitung. Weitere Einflüsse wie Schiefheit der Proben bzw. der Auflager oder eventuell auftretende Ausrichtungsfehler werden vernachlässigt, da, wie in 3.1 beschrieben, nur etwa ein Prozent des Bauteilvolumens zentral im Inneren des MLVs die aktive Zone bildet und Einflüsse durch geometrische Fehler bis in diese Tiefe als weitgehend abgeklungen angenommen werden können.

3.2.2. Prüfaufbau

Die elektrische Messung der Multilayer-Varistoren wurde mit einem Digitalmultimeter mit kombinierter DC-Quelle (Keithley Sourcemeter SMU 2410, USA), zu sehen in Abbildung 12 (a), bewerkstelligt [17]. Die Messsoftware Agilent VEE Pro [18], betrieben auf einem Dell Latitude Laptop wurde mittels GPIB-Kabel zur Ansteuerung der DC-Quelle eingesetzt.



(a)



(b)

Abbildung 12: (a) Digitalmultimeter mit kombinierter DC-Quelle Keithley Sourcemeter SMU 2410 oben und Mess- und Steuereinheit DOLI EDC 510 unten. (b) Messphysik μ -Strain Spindelprüfmaschine mit eingelegter, kontaktierter Probe.

Die Aufbringung der mechanischen Druckspannung wurde mit Hilfe einer Spindelprüfmaschine des Typs „ μ -Strain“ der Firma Messphysik (Fürstenfeld, Österreich), durchgeführt. Die Prüfmaschine wurde mit einer 20 N Kraftmessdose und einem keramischen Stempel am Querhaupt bestückt. An der Unterseite diente ein stählerner Vollzylinder und eine darauf liegende Siliziumnitrid-Scheibe als Auflage und zur Gewährleistung der Isolation hin zu den Kabelkontaktierungen, abgebildet in Abbildung 12 (b). Die Ansteuerung der Spindelprüfmaschine erfolgte mittels Mess- und Steuereinheit EDC 510 der Firma DOLI Elektronik GmbH (München, Deutschland) [19].

3.2.3. Versuchsdurchführung

Die Glasträger mit den präparierten Varistorproben wurden zentral auf der keramischen Scheibe platziert. Kupferklebeband diente als Kontaktierung zwischen der Silberleitpaste am Glasträger und Krokodilklemmen an den Kabeln zum Sourcemeter. Mittels Blockprogramm in der Messphysik-Software wurden zuvor festgelegte Spannungsniveaus schrittweise angefahren. Die Berechnung der aufzubringenden Prüfkräfte erfolgte mit

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2)$$

wobei die Änderung der Bezugsfläche, je nach Prüfkongfiguration zu berücksichtigen ist. Die ausgewählten mechanischen Spannungen und zugehörigen Prüfkräfte sind in Tabelle 4 aufgelistet. Ein limitierender Faktor in der Auswahl der Spannungen war die mit gesicherter Genauigkeit maximal messbare Kraft der Messdose von 18N. Die Prüfgeschwindigkeit zum Anfahren der Kraft wurde mit 0.1 mm/min festgelegt.

Tabelle 4: Die definierten Spannungsniveaus und die daraus berechneten aufzubringenden Prüfkraften für die drei unterschiedlichen Prüfkfigurationen

Spannung σ	„liegend P“	„liegend O“	„stehend O“
[MPa]	Kraft F [N]	Kraft F [N]	Kraft F [N]
10	1.54	1.22	0.67
60	9.24	7.31	4.22
110	16.90	13.41	7.34

Auf jedem Spannungsniveau wurden elektrische Messungen in Vorwärts- (FWD) und Rückwärtsstromrichtung (REV) durchgeführt. Um eine Überlastung der Varistorproben zu verhindern, wurden alle Kennlinien stromgesteuert gemessen. Die Obergrenze für den Strom wurde durch das vom Sourcemeter maximal ausgegebene Signal von 20 mA vorgegeben. Dadurch wird der messbare Bereich der I-U-Kennlinie auf den Leckstrombereich und einen Teil des nicht-linearen Schaltbereichs limitiert. Da für die hier angestrebten Untersuchungen des Varistorverhaltens in Hinblick auf den Einfluss des piezoelektrischen Effekts ohnehin nur der Leckstrom- und Schaltbereich von Interesse sind, wurde in der Messsoftware Agilent VEE Pro die Stromobergrenze auf 10 mA festgelegt. Auf diese Weise soll auch eine zu starke Erwärmung und daraus möglicherweise resultierende Degradation der Proben verhindert werden. Die Grenze für höchstzulässige Spannungen wurde auf die Schaltspannungen der MLV angepasst und die Integrationszeit für die Messung der Spannung vorgegeben. Die detaillierten Einstellungen der Messsoftware Agilent VEE Pro sind in Anhang A beschrieben.

Aufgrund eines asymptotischen Verhaltens, d.h. dass sich die Strom- und Spannungswerte erst nach einer gewissen Verzögerung stabil einstellen (ähnlich einer Sättigung beim Ladevorgang eines Kondensators), wurden für jeden Messpunkt des Stroms etwa 100 I-U-Messungen in einer Messzeit von rund 80 Sekunden durchgeführt und nur das jeweils letzte Wertepaar für die resultierende Kennlinie berücksichtigt [16].

Nach Erreichen der maximalen mechanischen Spannung von 110 MPa wurde die Probe wieder entlastet bis auf 10 MPa, wo zwei weitere I-U-Kennlinien (in FWD- und REV-Stromrichtung) aufgenommen wurden um eine möglicherweise auftretende Remanenz in der I-U-Charakteristik der MLVs zu detektieren.

3.3. I-U-Charakterisierung einzelner MLV-Korngrenzen unter mechanischer Spannung

Aufbauend auf Arbeiten von Hofstätter, Nevosad et al. [20–22] wurde im Zuge dieser Diplomarbeit unter Betreuung von Dipl. Ing. Nadine Raidl der Messaufbau zur Mikro 4-Pol-Messung und die dafür notwendige spezielle Präparation der Varistorproben derart weiterentwickelt, dass erstmals die Messung der I-U-Charakteristik einzelner Korngrenzen unter mechanischer Zug- und Druckspannung erfolgreich ausgeführt werden konnte.

Biegebalken mit aufgeklebten Varistor-Dünnschliffen (Dicke $< 10 \mu\text{m}$) werden in einem Mikro 4-Punkt Biegeaufleger belastet, um dem Dünnschliff über die Randfaserspannung des Balkens eine Biegespannung aufzuprägen. Durch Variation der Auflagerabstände können sowohl Druck-, als auch Zugspannungen im Dünnschliff eingestellt werden. Unter mechanischer Last wird dann die elektrische Messung einzelner Korngrenzen durchgeführt, um das Verhalten der I-U-Charakteristik mit der Änderung der mechanischen Spannung zu untersuchen.

3.3.1. Präparation

Die in Kapitel 3.1 beschriebenen Pr-basierten Varistoren wurden zur elektro-mechanischen Charakterisierung auf Korn-Niveau in spezieller Dünnschlifftechnik präpariert, um zu vermeiden, dass parasitäre Ströme, welche auf parallelen Pfaden in der Tiefe verlaufen, die Messung der einzelnen Korngrenze verfälschen.

Die Varistoren wurden für die Präparation zunächst einzeln in einer Schliffform in eine dünne Schicht Kunststoffmasse eingebettet (Füllhöhe der Form ca. 3 mm), wobei auf die Lage der Innenelektroden parallel zur Deckfläche des Schliffs zu achten ist (d.h. mit der Breitseite unten). Die erzeugten Scheiben wurden mit doppelseitigem Klebeband mit der, den Varistor fassenden, Stirnfläche auf einen Schliff-Dummy geklebt. Dies dient der besseren Handhabbarkeit in den folgenden Arbeitsschritten.

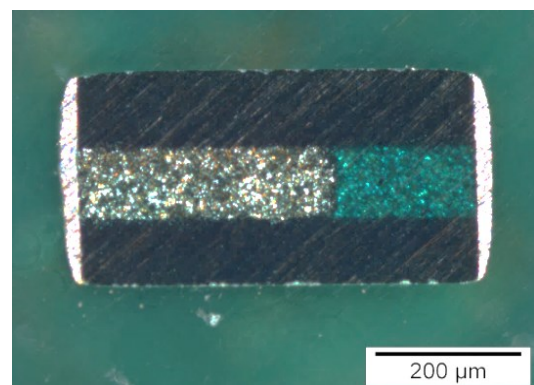


Abbildung 13: Schliffpräparation eines MLV mit Schliffebene kurz vor der ersten Innenelektrode, die zweite, tieferliegende Innenelektrode scheint durch die Varistormasse grünlich hindurch.

Die freie Stirnseite der aufgeklebten Scheibe wurde anschließend mit Siliziumkarbid-Schleifpapier mit 5 μm Körnung bis zum Erreichen einer Scheibendicke von ungefähr 200 μm ausgedünnt, sodass der Varistor bereits leicht angeschliffen wurde. Danach wurde zur Vermeidung des Einbringens von Eigenspannungen nur mehr mittels Poliertuch und Diamantsuspension (9 μm Körnung) die Varistorprobe weiter abgetragen bis die erste der beiden Innenelektroden an die Schliffoberfläche trat (Abbildung 13). Ab diesem Zeitpunkt wurde die Körnung der Diamantsuspension schrittweise weiter auf 6 μm , 3 μm und schließlich 1 μm reduziert bis die erste Innenelektrode vollständig abgetragen und die Oberfläche der Schliffprobe eine hohe Qualität aufwies. Alle Schleif- und Poliervorgänge wurden an einer Poliermaschine der Firma Struers GmbH (Puch, Österreich) mit einer Umlaufgeschwindigkeit von 150 U/min durchgeführt. Diese Schlifffläche bildet die Unterseite des zu erzeugenden Dünnschliffs und ist zusätzlich noch mit einer chemo-mechanischen Oxidpoliersuspension zur Verstärkung des Oberflächenreliefs zu behandeln. Die noch ca. 120 μm hohe Probe wurde anschließend mit Hilfe von Aceton aus der Kunststoffmasse ausgebettet.

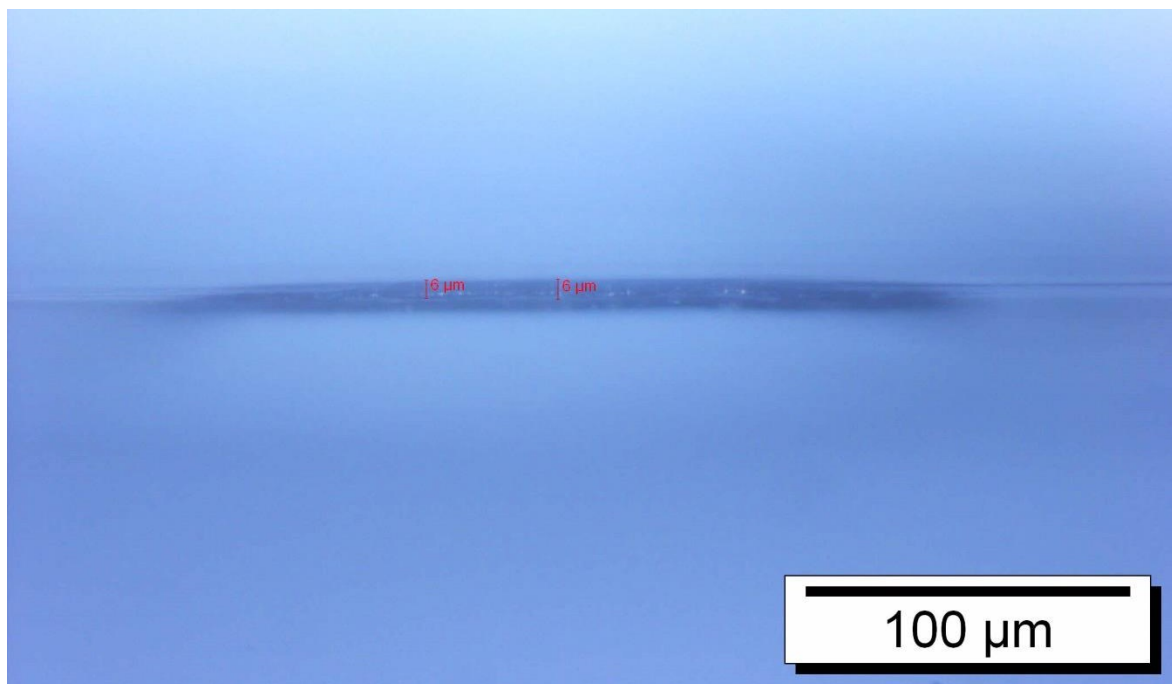


Abbildung 14: Aufnahme der Seitenansicht eines fertig präparierten Dünnschliffs im Lichtmikroskop. Die Messung der Probendicke ist mit großer Ungenauigkeit behaftet, da generell die Tiefenschärfe nicht ausreichend groß ist und der Dünnschliff zu den Kanten hin abflacht.

Der nächste Präparationsschritt beinhaltet das Verkleben des Varistors mit einem aus Siliziumnitrid gefertigten Biegebalken mit Maßen von 1 mm x 3 mm x 55mm. Es wurde eine feine Schicht des Klebstoffs „UHU plus endfest 2-K-Epoxidharzkleber“ in

der Mitte der Breitseite des Biegebalkens aufgetragen und die Probe mit der polierten Seite zum Balken hin aufgeklebt. Zur raschen Erzielung einer homogenen Endfestigkeit des Klebstoffs wurde der Biegebalken für 45 Minuten bei 70 °C ausgehärtet.

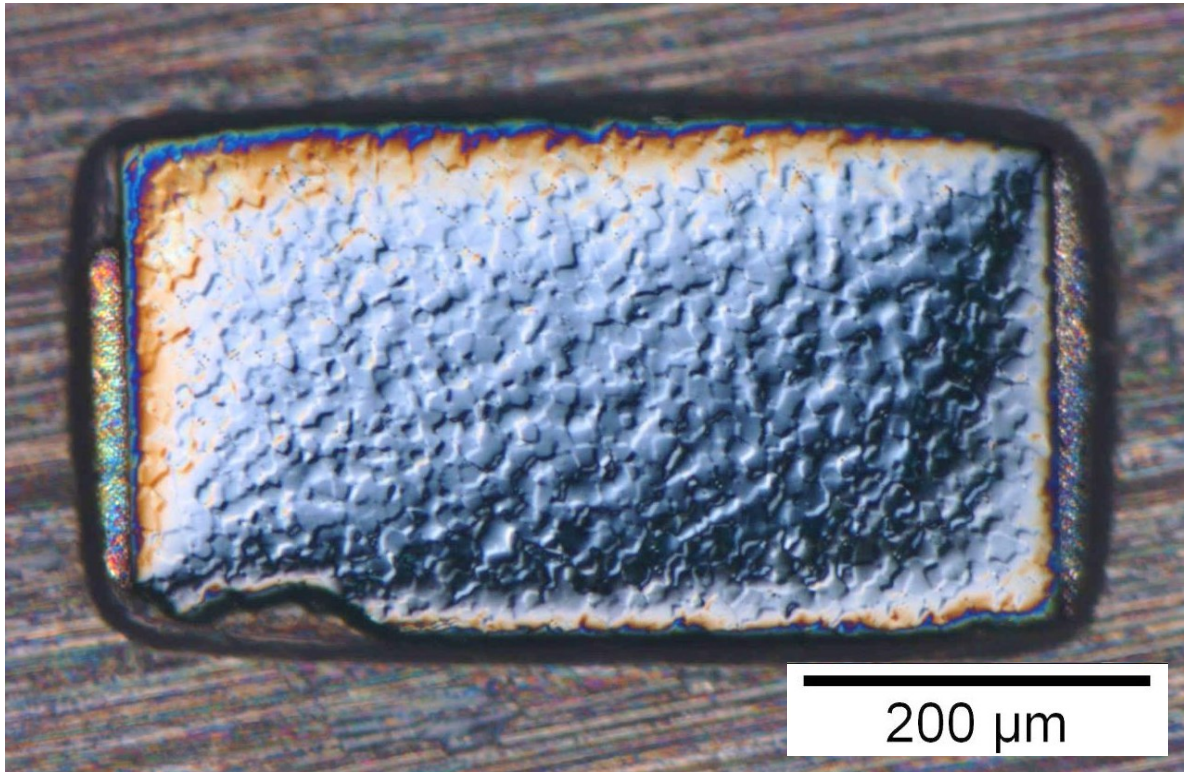


Abbildung 15: LiMi-Aufnahme eines fertiggestellten MLV-Dünnschliffs im Nomarski-Kontrast. Die durch chemo-mechanischen Abtrag entstandenen Höhenunterschiede sind deutlich zu sehen.

Der Verbund aus Biegebalken und Varistorprobe wurde anschließend wieder mit doppelseitigem Klebeband auf eine Dummy-Schliffmasse geklebt um den Varistor weiter abzuschleifen. Es wurde wieder mit SiC-Schleifpapier mit 5 µm Körnung bei minimalem Anpressdruck gearbeitet. Vor dem Erreichen der noch vorhandenen Innenelektrode wurde dann wieder auf Poliertuch mit 9 µm Diamantsuspension umgestellt. Nach dem Überschreiten der zweiten Innenelektrode wurde bei minimalem Abtrag mit 6 µm, 3 µm und 1 µm Diamantsuspension eine Dünnhheit von unter 20 µm erreicht – was durch die Methodik dieser Präparation garantiert wird, da der Innenelektrodenabstand der Bauteile bei 20 µm liegt. Es ist möglich, Dicken der Dünnschliffe unter 10 µm zu erreichen, wie in Abbildung 14 zu sehen. Eine exakte Vermessung der Höhe der erzeugten Dünnschliffe ist jedoch beispielsweise durch Messungen mittels Rasterelektronenmikroskopie möglich.

Eine sehr geringe Dicke im Bereich der mittleren Korngröße wird angestrebt, da auf diese Weise bei der elektrischen Korngrenzcharakterisierung mögliche parallele Strompfade in der Tiefe der Probe vermieden werden können.

Eine Ätzung der aufpolierten Dünnschliffoberfläche ist nicht möglich, da dies die polaren Oberflächen der ZnO-Körner verändern würde, was sich wiederum auf das elektrische Verhalten der Korngrenzen auswirkt. Daher wurde zur Sichtbarmachung des Korngefüges wieder die chemo-mechanischen Oxidpoliersuspension eingesetzt. So entstehen geringe Höhenunterschiede zwischen den einzelnen Körnern, welche im Lichtmikroskop bei schräger Beleuchtung die Korngrenzen gut sichtbar machen. Noch deutlicher wird das Relief des Dünnschliffs, wie in Abbildung 15 ersichtlich, durch die Verwendung des Differentialinterferenzkontrasts (Nomarski-Kontrast).

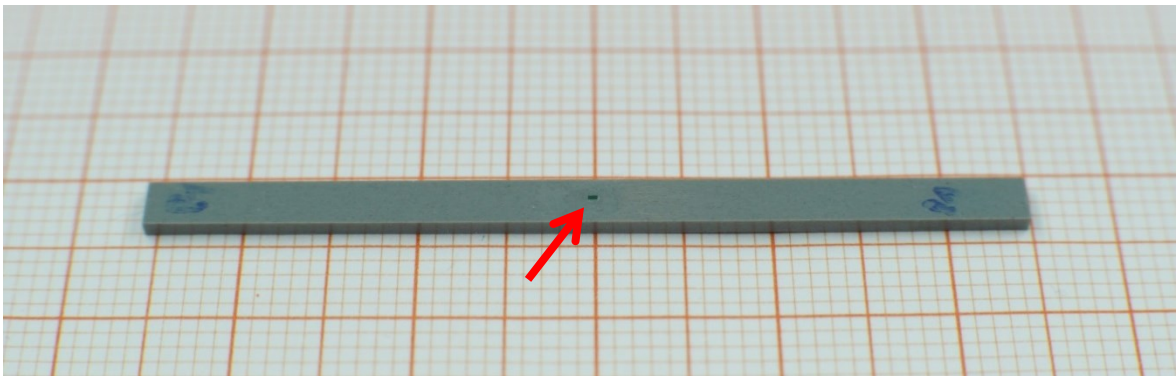


Abbildung 16: Makroskopische Aufnahme des fertiggestellten Dünnschliffs, aufgeklebt auf einem Siliziumnitrid-Biegebalken. Der rote Pfeil markiert die Position des Varistors am Biegebalken.

Vollständig präparierte MLV-Dünnschliffe, dargestellt in Abbildung 16, wurden ausschließlich mit destilliertem Wasser gereinigt und zur Verwahrung ständig im Exsikkator gelagert um jegliche Art der Oberflächenveränderung der freigelegten ZnO-Körner zu vermeiden.

3.3.2. Prüfaufbau

Um den Varistor-Dünnschliff einer mechanischen Belastung auszusetzen, wird der Biegebalken in einem Mikro-4-Punkt-Biegeaufleger der Firma Deben (Bury St Edmunds, Großbritannien) UK Limited eingespannt. Für das bestehende Biegesystem wurden neue Auflager konstruiert, um sowohl die Druck-, als auch die Zugseite des Biegebalkens obenliegend frei zugänglich für die elektrische Messung ansteuern zu können. Das Biegesystem von Deben UK Limited ist in Abbildung 17 gezeigt [23].

Für die Biegeversuche wurde der obere Rollenabstand durch Verschieben der Hebel auf 30 mm eingestellt. Um zwischen Zug- und Druckbelastung der Balkenoberseite zu wechseln, wurden zwei Auflager mit fixen Rollenabständen (20 mm für Druck und 40mm für Zug) verwendet.

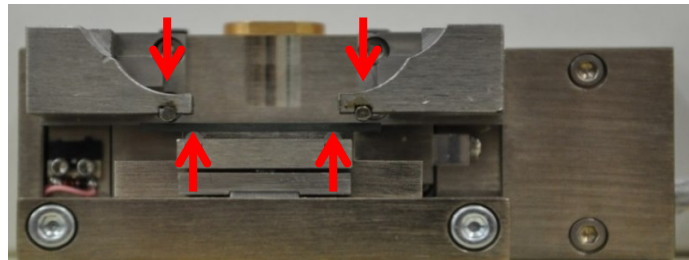


Abbildung 17: Mikro-4-Punkt-Biegeaufleger der Firma Deben UK Limited in der Auflager-Konfiguration für Zugspannungsmessungen am Dünnschliffbalken, die Auflagerrollen sind mit roten Pfeilen markiert.

Das Mikro-4-Punkt-Biegeaufleger hat eine integrierte 75 N Kraftmessdose und einen elektrischen Antrieb samt Getriebe zur Steuerung der oberen Auflager. Die Kommunikation mit der zugehörigen Messsoftware Microtest [24] wird über ein USB 2.0 Kabel zum Messlaptop hergestellt.

Das Biegesystem wird in einem Digitalmikroskop der Firma Keyence (Osaka, Japan) verbaut, sodass das Objektiv genau zwischen den oberen Auflagerhebeln Platz findet. Um unter dem Objektiv direkt die elektrische Messung an den Korngrenzen durchführen zu können, gewährleistet das Keyence Mikroskop einen Arbeitsabstand von über 7 mm. Das Mikroskop ist mit einer Digitalkamera der Marke PixelINK ausgestattet, siehe Abbildung 18. Diese ist per USB 2.0 mit dem Messlaptop verbunden und wird mittels PixelINK-Bildverarbeitungssoftware angesprochen.

Die elektrische Messung wird mit einem Sourcemeter SMU 2634B Keithley (Cleveland, USA) [25] durchgeführt und am Messlaptop über die Software Keithley TSP Express gesteuert und aufgezeichnet. Die Kontaktierung der ZnO-Körner am Dünnschliff geschieht mit einem Mikromanipulator der Firma Kleindiek Nanotechnik GmbH (Reutlingen, Deutschland) [26]. Der in Abbildung 19 (a) detailliert dargestellte Mikromanipulator ist in drei Achsen steuerbar und erlaubt das präzise Ansteuern von Oberflächen in μm Größenordnung. Er fasst mittels Chiphalter einen Messkopf der Firma Capres A/S (Kongens Lyngby, Dänemark).

Der Messkopf hält einen Siliziumchip, auf dem 4 Messspitzen mit einer Länge von rund $25\ \mu\text{m}$ in regelmäßigem Abstand von $5\ \mu\text{m}$ angeordnet sind. Die Messspitzen, zu sehen auf einer Rasterelektronenaufnahme in Abbildung 19 (b), sind ca. $1\ \mu\text{m}$ dick und haben eine Breite von $3\ \mu\text{m}$. Die Messfühler bestehen aus mit Gold beschichtetem Silizium und weisen eine Federkonstante von rund $5\ \text{N/m}$ auf [22].

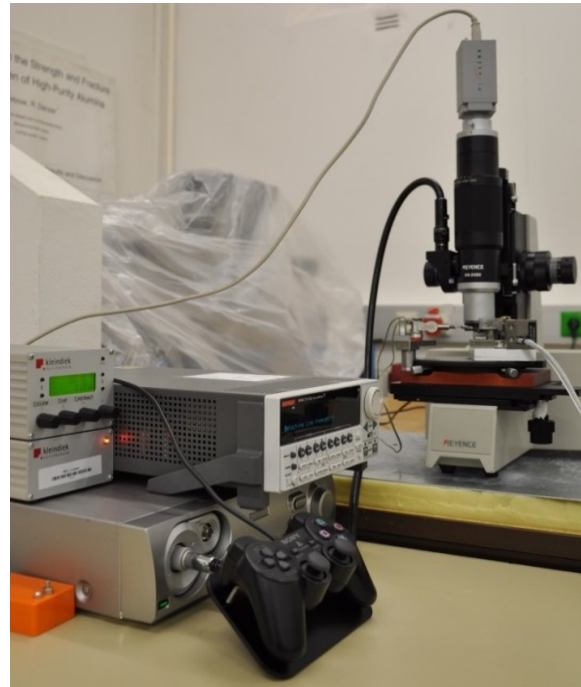


Abbildung 18: Übersicht des Prüfaufbaus. Keyence Digitalmikroskop samt PixeLink Kamera und Mikroskoplichtquelle. Deben Biegesystem und Mikromanipulator sind auf dem Mikroskoptisch montiert. Steuereinheit mit Controller, sowie Keithley SMU 2634B und Schaltbox links.



Abbildung 19: (a) Detailaufnahme des Mikromanipulators der Firma Kleindiek Nanotechnik GmbH samt Messkopf der Firma Capres A/S. (b) REM-Aufnahme der 4 vergoldeten Messspitzen.

3.3.3. Versuchsdurchführung

Der Ein- oder Umbau des Messkopfs in den Mikromanipulator erfordert eine ruhige Handhabung, Sauberkeit und Präzision. Es ist darauf zu achten, den Messkopf eben und bis zum Anschlag im Chiphalter zu montieren, um eine gute Kontaktierung zu erhalten. Die ertragbare Last des Mikromanipulators liegt bei rund 2 N, was besondere Vorsicht bedingt. Außerdem ist dieser Montagevorgang ausschließlich mit Handschuhen und Pinzette durchzuführen um eine Verunreinigung des Equipments zu vermeiden.

Bei neu eingebauten Messspitzen ist zuallererst eine Leckstrom-Messung durchzuführen, um eine mögliche Verunreinigung oder Herstellungsfehler anhand eines zu hohen Leckstroms detektieren zu können (Richtwert für den Widerstand $\rho > 100 \text{ M}\Omega$). Danach wird eine erste 4-Pol-Testmessung auf einem Ruthenium-Dünnschicht-Messstandard zur Verifizierung der korrekten Funktionsweise der Widerstandsmessung durchgeführt. Die Messparameter für die Messsoftware Keithley TSP Express sind in Anhang B detailliert dargestellt.

Anschließend kann das Deben Biegesystem unter dem Objektiv eingerichtet und fixiert werden. Der Dünnschliffbiegebalken wird in das, mit passenden Auflagern bestückte Biegesystem eingelegt, zentral ausgerichtet und mittels Deben Microtest Software auf eine geringe Vorkraft von 1 N vorgespannt. Die passende Lage der Probenoberfläche wird durch Fokussierung des Digitalmikroskops auf die Balkenoberfläche in geringster Vergrößerung kontrolliert.

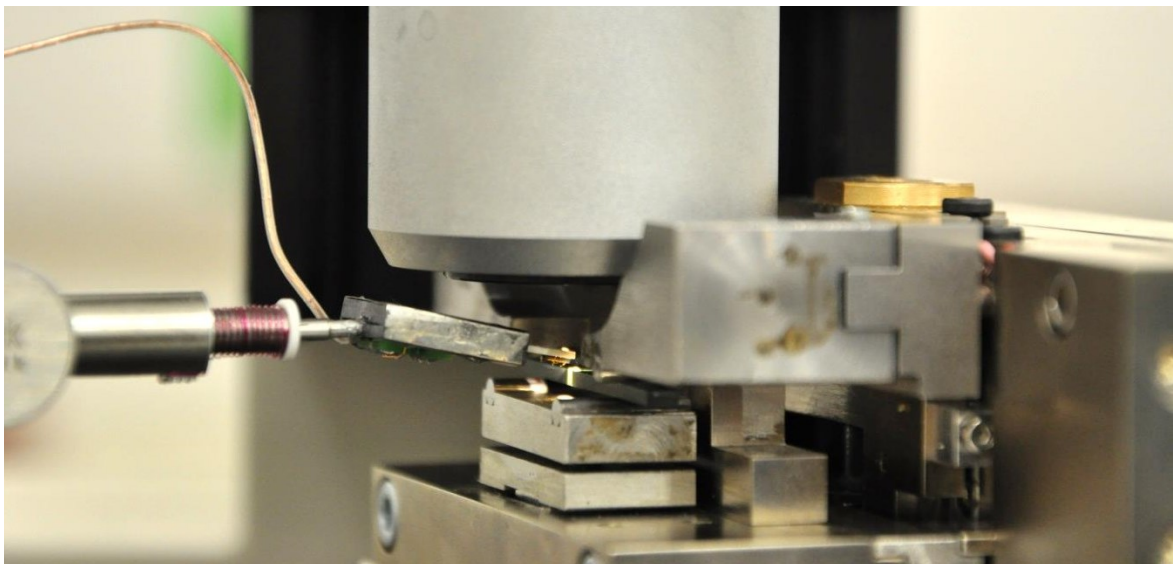


Abbildung 20: Deben Biegesystem mit eingespanntem Dünnschliff-Biegebalken und aufgesetztem Messkopf unter dem Objektiv.

Der am Mikromanipulator eingebaute Messkopf wird im ersten Schritt grob auf die Position der Varistorprobe eingestellt und dann auf einer Einrichthilfe horizontal eben ausgerichtet, um zu gewährleisten, dass alle 4 Messspitzen möglichst gleichförmig in Kontakt mit der Probenoberfläche treten. Der Mikromanipulator wird vorsichtig wieder zwischen Objektiv und Probenoberfläche manövriert und langsam abgesenkt (Abbildung 20). Am Mikroskop muss die Fokusebene wiederholt zwischen Dünnschliff und Messspitzen gewechselt werden, um abschätzen zu können in welchem Abstand zur Probenoberfläche sich der Messkopf beim Absenken noch befindet. Bei einem Abstand von einigen Mikrometern kann, bei Fokussierung auf den Dünnschliff, eine ausgewählte Korngrenze mittels Mikromanipulator angefahren und die Messspitzen in der kleinsten Schrittgröße abgesenkt werden. Es müssen jeweils zwei Messspitzen auf den beiden Seiten der zu testenden Korngrenze platziert sein. Im Mikroskopbild sichtbar werdende Interferenzstreifen beim Erreichen der Oberfläche und eine leichte Durchbiegung der Messspitzen, stellen die Indikatoren für den mechanischen Kontakt zwischen Spitzen und Probenoberfläche dar.

Ob ein stabiler elektrischer Kontakt besteht, wird mittels Kontakttestmessung überprüft. Die Messparameter der Prüfsoftware Keithley TSP Express sind in Anhang B detailliert beschrieben. Mittels Schaltbox (Abbildung 18) werden die Messkanäle so vertauscht, dass durch Anlegen einer Spannung an die beiden oberen Messspitzen einerseits und die beiden unteren Messspitzen andererseits der Kontakt mit der Probenoberfläche geprüft werden kann, ohne die Korngrenze bereits mit einem Stromfluss zu belasten.

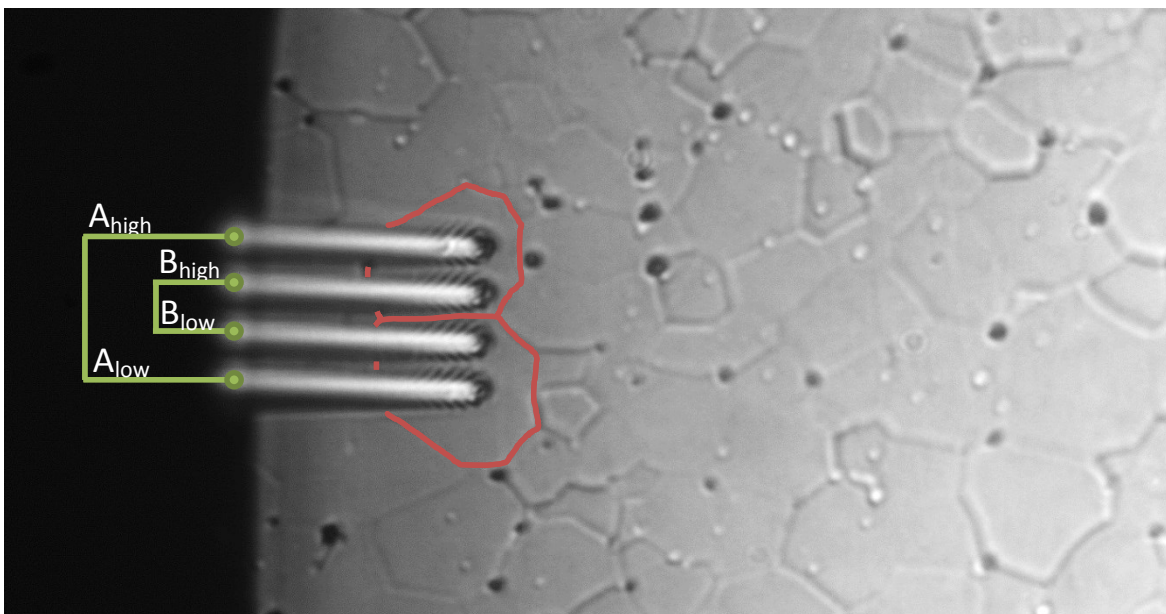


Abbildung 21: 4-Pol-Messung an einer Zinkoxidkorngrenze eines Dünnschliffs. Die zwei zu messenden, benachbarten Körner sind rot umrandet. Die Schaltung der Messkanäle ist grün gekennzeichnet.

Ist an beiden Spitzenpaaren eine ausreichend niedrige Kontaktspannung ($< 3 \text{ V}$) vorhanden, so kann durch Umschalten der Schaltbox wieder die für die 4-Pol-Messung notwendige Messkanalkonfiguration eingestellt werden. In Abbildung 21 ist eine Korngrenze mit aufgesetzten Messspitzen und deren Schaltung dargestellt.

Um eine Verfälschung der elektrischen Messung durch Leitungs- und Kontaktwiderstände des Messaufbaus zu vermeiden, wird in der sogenannten 4-Pol- oder 4-Punkt-Anordnung gemessen. Dabei wird über die äußeren Kanäle A_{high} und A_{low} ein definierter Strom eingespeist. An den beiden inneren Messspitzen (auf B_{high} und B_{low} geschaltet) wird der an der Korngrenze auftretende Spannungsabfall hochohmig, also idealerweise stromlos, gemessen.

Die I-U-Kennlinienmessungen wurden jeweils zweimal in die Vorwärts- (FWD) und Rückwärtsstromrichtung (REV) ausgeführt. Die Einstellungen der Keithley TSP Express Software zur Kennlinienmessung sind im Anhang angeführt. Nach einer ersten I-U-Charakterisierung auf Vorspannungsniveau (1 N), wurde der Biegebalken auf höhere Druck- beziehungsweise Zugspannungen belastet und wieder jeweils zweimal in FWD und REV Stromrichtung charakterisiert.

Um von den, in der Randfaser des Siliziumnitrid-Biegebalkens, vorherrschenden mechanischen Spannungen σ_B auf jene im ZnO-Dünnschliff schließen zu können, wurde die Formel zur Berechnung der Randfaserspannung in 4-Punkt-Biegung

$$\sigma_B = \frac{3F(L-l)}{2bh^2} \quad (3)$$

mit der Kraft F [N], den Auflagerabständen l [mm] oben und L [mm] unten, sowie den Balkenabmessungen Breite b [mm] und Höhe h [mm] herangezogen.

Es wird angenommen, dass die äußerst dünn aufgetragene Klebstoffschicht die wirkende Kraft vom Balken auf den Dünnschliff überträgt, sonst aber keinen Einfluss auf den Schichtverbund Balken-Dünnschliff hat und die Dehnung ε_B der Biegebalkenrandfaser gleich der Dehnung ε_{ZnO} des ZnO-Dünnschliffs ist.

Auf Basis einer 1D-Betrachtung (unter Vernachlässigung der Querdehnung) ergibt sich

$$\varepsilon_B \cong \varepsilon_{ZnO} \quad (4)$$

mit $\varepsilon_B = \frac{\sigma_B}{E_B}$ und $\varepsilon_{ZnO} = \frac{\sigma_{ZnO}}{E_{ZnO}}$. Durch Einsetzen von Gleichung (4) in Gleichung (3)

und Umformung ergibt sich die für eine gewünschte mechanische Spannung σ_{ZnO} im ZnO-Dünnschliff notwendige Kraft F nach der Formel:

$$F = \sigma_{ZnO} \frac{E_B}{E_{ZnO}} \frac{2bh^2}{3(L-l)} \quad (5)$$

mit den elastischen Moduln des Siliziumnitrid-Balkens (Material FSNS der Firma FCT, Deutschland) $E_B = 310$ GPa [27] und der ZnO-Varistorkeramik der Firma Epcos OHG, Deutschlandsberg mit $E_{ZnO} = 115$ GPa [9]. Die auf diese Weise errechneten Prüfkräfte für die ausgewählten Zugspannungen (mit 30-20 mm Auflager) und Druckspannungen (mit 30-40 mm Auflager) mit idealer Breite $b = 3$ mm und Höhe $h = 1$ mm des Biegebalkens sind in Tabelle 5 aufgelistet. Für die Messungen wurden die verwendeten Biegebalken vermessen, um die korrekten Prüfkräfte individuell zu berechnen.

Tabelle 5: Prüfkräfte für die I-U-Charakterisierung der einzelnen MLV-Korngrenzen für Zugspannungen (mit 30 – 20 mm Auflager) und Druckspannungen (mit 30 – 40 mm Auflager) mit Breite $b = 3$ mm und Höhe $h = 1$ mm.

Spannung σ [MPa]	Kraft F [N]
Vorspannung	1
10	5.4
40	21.6
80	43.1

4. Resultate und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Messergebnisse der in dieser Diplomarbeit durchgeführten Versuche dargestellt und diskutiert. Es sei erwähnt, dass für alle durchgeführten Versuche Serien von Proben beziehungsweise Korngrenzen gemessen wurden, hier jedoch nur ausgewählte, aussagekräftige Messergebnisse stellvertretend präsentiert werden.

4.1. I-U-Charakterisierung von MLV unter uniaxialem Druck

Für die Untersuchung der Multilayer-Varistoren unter uniaxialem Druck wurde ein und dieselbe Probe jeweils in allen drei in Abschnitt 3.2 beschriebenen Prüfkfigurationen elektrisch charakterisiert, um den Zusammenhang der zu beobachtenden Effekte besser evaluieren zu können. Die I-U-Charakteristik einer MLV-Probe in Prüfkfiguration „stehend O“, das heißt Druckspannung normal zur Stromrichtung, ist in Abbildung 22 beschrieben.

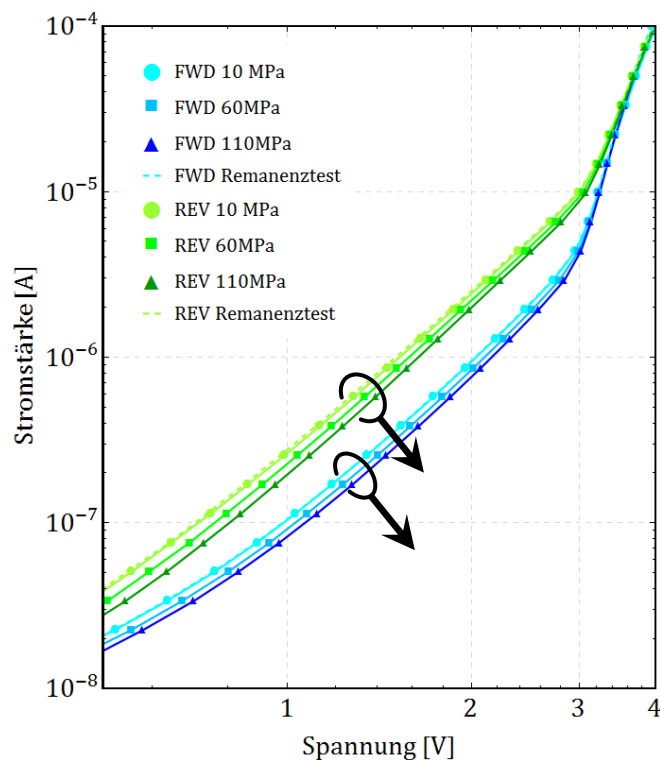


Abbildung 22: Charakteristische Strom-Spannungs-Kennlinien der Probe MLV0201_#60 in Prüfkfiguration „stehend O“ (Druckspannung normal zur Stromrichtung). Gemessen wurden FWD- und REV-Stromrichtung unter Druckspannungen von 10, 60 und 110 MPa, sowie eine zweiten Messung bei 10 MPa beim Entlasten der Probe, gekennzeichnet als Remanenztest.

Die Messwerte sind in doppellogarithmischer Auftragung der Stromstärke I über der Spannung U dargestellt. Eine Aufnahme der gesamten Varistorkennlinie vom Leckstrom- bis in den Hochstrombereich ist aufgrund der Gefahr der Zerstörung der Probe (Wärmeentwicklung) nicht möglich, sodass sich die hier dargestellten Resultate auf den Leckstrombereich und einen Teil des Schaltbereichs beschränken.

Die Kennlinien entsprechen grundsätzlich dem idealen Kennlinien-Verhalten, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben. Bei rund 3 Volt setzt der Schaltvorgang ein und die Kennlinie knickt. Der Strom steigt schlagartig um 2 bis 3 Größenordnungen. Bei diesem Schaltvorgang sind Kornpfade mit lediglich 2 Körnern in Serie, das bedeutet mit nur einer Korngrenze, dominant. Potentiell ebenfalls auftretende Strompfade mit mehr als einer Korngrenze zwischen den Elektroden schalten erst bei rund 6 Volt und sind hier nicht dargestellt.

Es wurden auf jedem Druckspannungslevel beide Spannungspolaritäten, also sowohl Vorwärts- (FWD), als auch Rückwärtsstromrichtung (REV) gemessen. Die in Abbildung 22 beschriebene Probe zeigt auf allen Druckspannungsniveaus stark unterschiedliche I-U-Kennlinien in Bezug auf die beiden Spannungspolaritäten, d.h. die Kennlinien in FWD- und REV-Stromrichtung sind asymmetrisch.

Da aufgrund der Schaltspannung von 3 V davon auszugehen ist, dass ein Strompfad mit lediglich einer Korngrenze die I-U-Charakteristik dominiert, kann die vorherrschende Asymmetrie der Kennlinien auf eine natürliche Asymmetrie der dominanten Korngrenze zurückgeführt werden [28].

Durch die aufgebrachte Druckspannung kommt es zu einer Leitfähigkeitsänderung. In FWD-Richtung sinkt die Leitfähigkeit mit steigender Druckspannung. Aber auch in der entgegengesetzten Stromrichtung (REV) wird die Leitfähigkeit durch eine Erhöhung der Druckspannung erniedrigt. Die an der Korngrenze piezoelektrisch induzierten Polarisationsladungen erhöhen die elektrische Barriere.

Bei allen durchgeführten Versuchen wurden auch beim Entlasten auf dem 10 MPa Druckspannungsniveau I-U-Kennlinien in FWD- und REV-Stromrichtung aufgenommen, um zu klären, ob die bei angelegter mechanischer Spannung auftretenden Effekte vollständig reversibel sind oder ob eine gewisse Remanenz nach der mechanischen Belastung zu beobachten ist. Diese Messungen sind in den Abbildungen als Remanenztest beschriftet. Die in Abbildung 22 dargestellten Messungen weisen keine Remanenz der Kennlinienverschiebung auf, d. h. der beobachtete Effekt ist besonders reversibel.

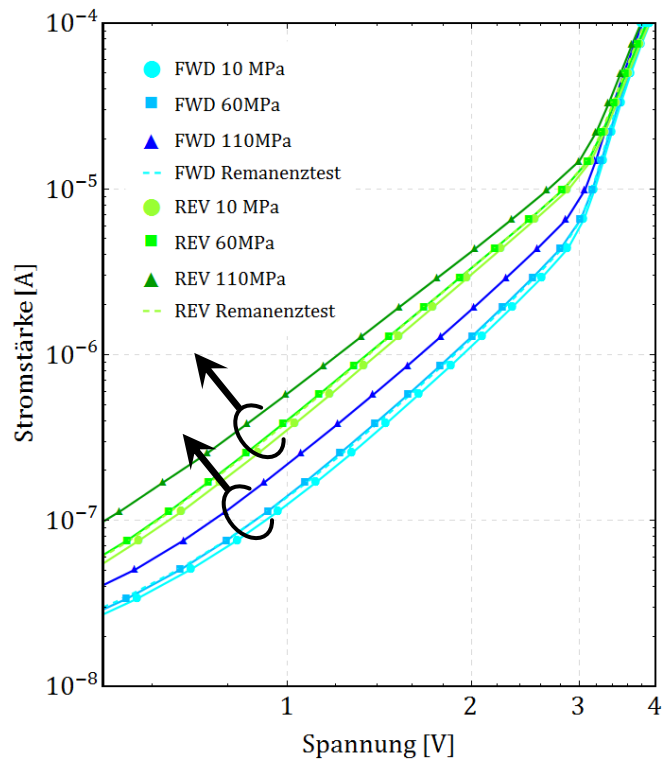


Abbildung 23: Charakteristische Strom-Spannungs-Kennlinien der Probe MLV0201_#60 in Prüfkonfiguration „liegend P“ (Druckspannung parallel zu den Stromrichtungen). Sowohl FWD- als auch REV-Stromrichtung gemessen unter Druckspannungen von 10, 60 und 110 MPa, sowie einer zweiten Messung bei 10 MPa beim Entlasten der Probe (Remanentztest)

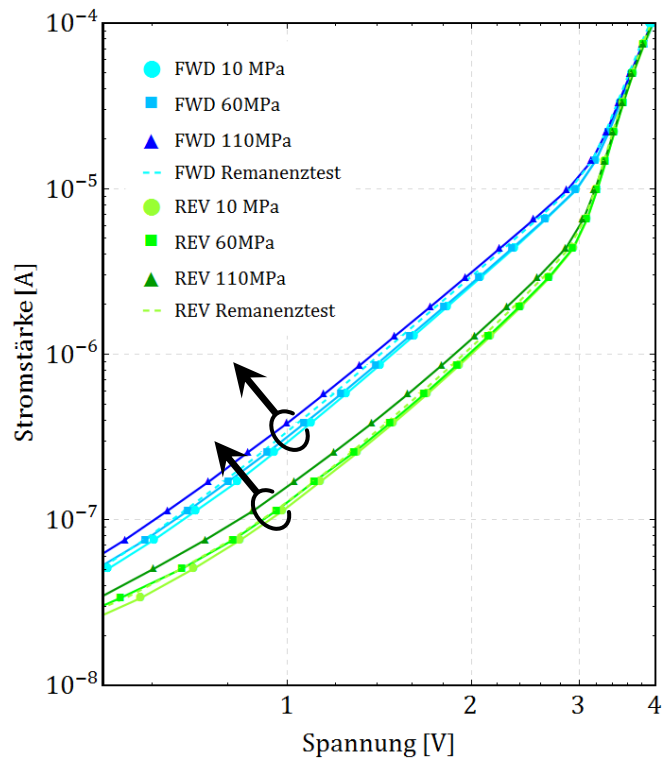


Abbildung 24: Charakteristische Strom-Spannungs-Kennlinien der Probe MLV0201_#60 in Prüfkonfiguration „liegend O“ (Druckspannung normal zu den Stromrichtungen) in FWD- und REV-Stromrichtung unter Druckspannungen von 10, 60 und 110 MPa, sowie einer zweiten Messung bei 10 MPa beim Entlasten der Probe, gekennzeichnet als Remanentztest.

Die Abbildung 23 und Abbildung 24 zeigen die beiden anderen Prüfkfigurationen „liegend P“ und „liegend O“ derselben MLV-Probe. Auch in diesen beiden Versuchsanordnungen wird unabhängig von der Polarisierung (FWD oder REV) derselbe Druckeffekt auf die I-U-Kennlinien beobachtet. Im Gegensatz zur Konfiguration „stehend O“ (Abbildung 22) werden in diesen beiden Anordnungen die Kennlinien zu höheren Stromstärken verschoben. Der fließende Leckstrom wird mit steigender mechanischer Spannung erhöht.

Die den Stromfluss dominierenden Körner und deren Orientierung sind, aufgrund der Tatsache, dass sich das elektrisch aktive Volumen im Inneren des MLVs befindet, mit dieser Messmethode nicht detektierbar. Trotzdem erlaubt die Tatsache, dass die Form der Kennlinien dieser Probe in allen drei Konfigurationen gleichartig ist, die Schlussfolgerung, dass das Varistorverhalten stets von derselben Korngrenze bzw. denselben Korngrenzen dominiert wird.

Es ist von einer „Head-to-Head“ oder „Tail-to-Tail“ Anordnung der Polarisationsvektoren der beiden an der Korngrenze anliegenden ZnO-Körner auszugehen, da die Asymmetrie der I-U-Charakteristik durch die Druckspannungen nicht verändert wird. Es kommt zu einer Verringerung der Gesamthöhe der Potentialbarriere durch die Induzierung positiver piezoelektrischer Ladungen in zwei der Prüfanordnungen. In der dritten Konfiguration „stehend O“ bewirken zusätzliche negative piezoelektrische Ladungen an der Korngrenzschicht eine Erhöhung der Potentialbarriere. Diese experimentelle Beobachtung steht im Konsens mit den piezoelektrischen Konstanten (Abschnitt 2.1.1) und deren unterschiedlichen Vorzeichen.

Es ist weiters anzumerken, dass die in Abbildung 23 und Abbildung 24 gezeigten Messungen eine gewisse Remanenz in der Kennlinienverschiebung zeigen. Die Ursache für das Auftreten dieser Remanenz ist nicht bekannt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Druckspannungen eine mechanische Veränderung des Korngefüges bewirken. So könnte eine Veränderung der feinen Pr-reichen Oxidschicht auftreten. Andererseits ist eine schrittweise eintretende Degradation, wie in Abschnitt 0 beschrieben, nicht auszuschließen, da die Proben im Laufe der Versuchsreihen sehr häufig in den Schaltbereich hinein bestromt werden und die Wärmeentwicklung das Degradieren der Kennlinie begünstigt.

Im Zuge der Experimente wurde auch der Effekt der Asymmetrieänderung beobachtet. Eine Probe, die ein solches Verhalten aufweist, ist in Abbildung 25 dargestellt. Die natürlich auftretende, sehr deutlich ausgeprägte Asymmetrie der I-U-Kennlinien wird durch die aufgebrauchte mechanische Spannung noch weiter verstärkt.

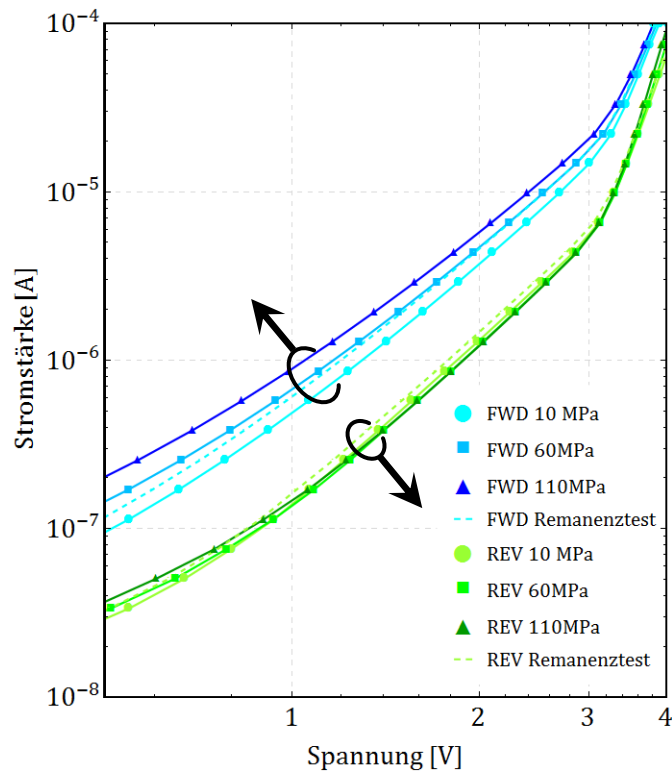


Abbildung 25: Verstärkung der Asymmetrie der Strom-Spannungs-Kennlinien der Probe MLV0201_#57 in Prüfkonfiguration „liegend 0“ (Druckspannung normal zu den Stromrichtungen) in FWD- und REV-Stromrichtung unter Druckspannungen von 10, 60 und 110 MPa, sowie einer zweiten Messung bei 10 MPa beim Entlasten der Probe, gekennzeichnet als Remanenztest.

In Vorwärtsstromrichtung steigt die Leitfähigkeit mit steigender Druckspannung sehr stark an. Der Effekt ist tendenziell reversibel, wenn auch ein gewisses Maß an Remanenz ersichtlich ist. Die Messungen in entgegengesetzter Spannungspolarität zeigen den umgekehrten Effekt. Der fließende Leckstrom nimmt mit steigender mechanischer Spannung ab. Der Effekt ist in dieser Stromrichtung nur schwach ausgeprägt. Eine Remanenz wurde in den REV-Messungen hingegen nicht detektiert.

Nach Raidl et al. [6] handelt es sich bei den in dieser Probe dominanten Körner und deren Polarisationsvektoren um eine „Head-to-Tail“ Kombination. Auf der einen Kornseite werden positive Ladungen in der Korngrenze induziert, am gegenüberliegenden Korn sammeln sich jedoch negative piezoelektrische Ladungen an der Grenzfläche. Die Erhöhung des Versatzes der Bandstruktur ist die Folge und spiegelt sich makroskopisch in der Verstärkung der Asymmetrie wieder.

4.2. I-U-Charakterisierung einzelner MLV-Korngrenzen unter mechanischer Spannung

Basierend auf den Untersuchungen zur Auswirkung des piezoelektrischen Effekts auf die I-U-Charakteristik von Raidl, Hofstätter und Nevosad [6, 15, 19, 21] einerseits und den in dieser Diplomarbeit erarbeiteten Ergebnissen der Charakterisierung von MLVs unter uniaxialem Druck andererseits, ist zu erwarten, dass die Anwendung der Mikro 4-Pol-Messung unter Zug- und Druckspannungen neue Möglichkeiten zur Untersuchung der Doppel-Schottky-Barriere auf Kornniveau bringt.

Die Bestätigung der in Kapitel 4.1 beobachteten Phänomene bei Aufbringung von mechanischer Druckspannung soll hier in expliziter Form direkt an der Kornbarriere erfolgen. Die Möglichkeit, dem Varistor-Dünnschliff neben Druckspannungen bei der Mikro 4-Pol-Messung auch Zugspannungen aufprägen zu können, ermöglicht des Weiteren die direkte Überprüfung des Einflusses des piezoelektrischen Effekts auf die I-U-Charakteristik.

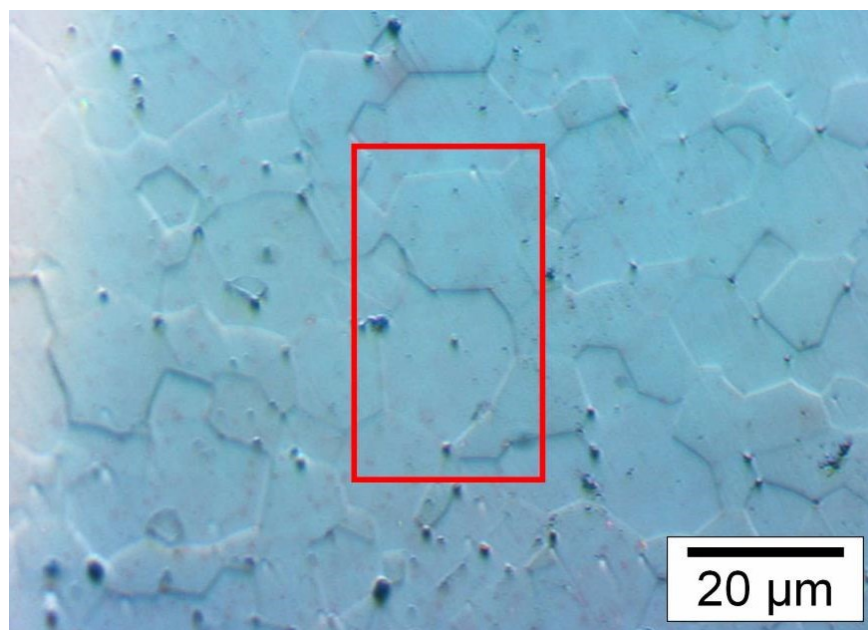


Abbildung 26: LiMi-Aufnahme eines chemo-mechanisch polierten Dünnschliffs. Die im Folgenden diskutierten Messungen wurden an der rot eingetragten Kornbarriere durchgeführt.

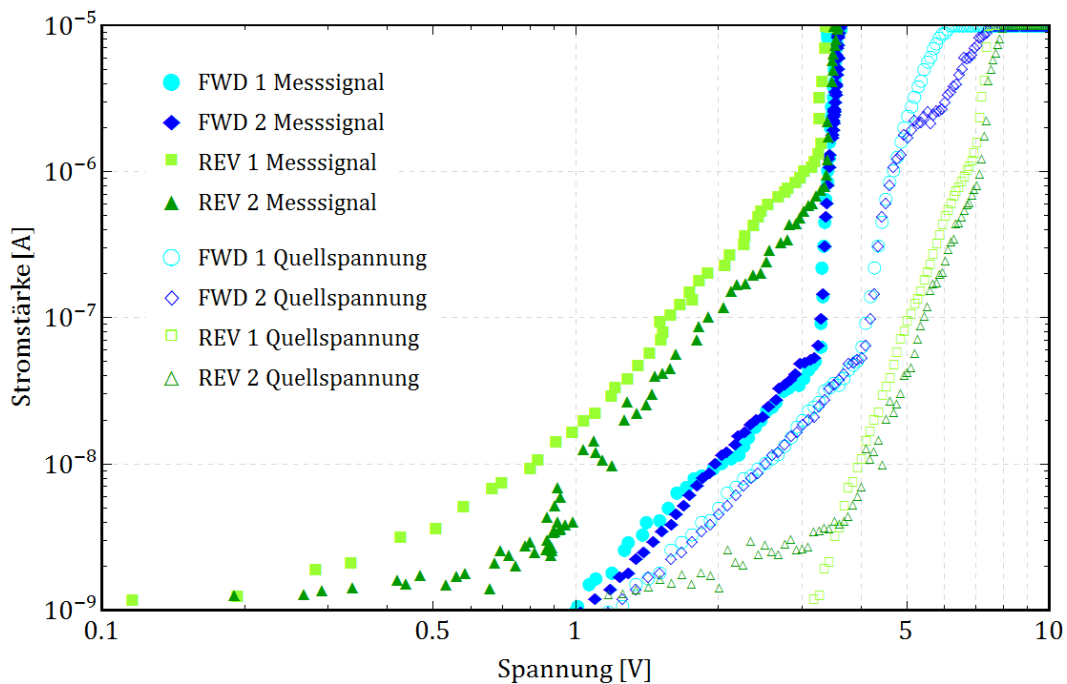


Abbildung 27: Vergleich der in Vorwärts- (FWD) und Rückwärtsstromrichtung (REV) gemessenen I-U-Kennlinien einer einzelnen Korngrenze eines Dünnschliffs mittels Mikro 4-Pol-Messung ohne aufgeprägte mechanische Spannung. Es wurden jeweils 2 aufeinanderfolgende Messungen durchgeführt. Die jeweils angelegten Quellspannungen sind zusätzlich aufgetragen.

Die in Abbildung 27 dargestellten Mikro 4-Pol-Messungen an einer einzelnen Korngrenze eines Dünnschliffs ohne äußerliche mechanische Spannung zeigen den Vergleich zwischen Strom-Spannungs-Kennlinien in FWD- und REV-Stromrichtung. Es ist sehr deutlich eine vorhandene Asymmetrie bei unterschiedlichen Spannungspolaritäten erkennbar.

Die elektrischen Messungen an den Dünnschliffen wurden stets zweimal in Folge durchgeführt (siehe Abschnitt 3.3.3). Die beiden Messungen in Vorwärtsstromrichtung decken sich über den gesamten Messbereich sehr gut. Die in grün dargestellten I-U-Kennlinien, gemessen in Rückwärtsstromrichtung, weichen im Leckstrombereich etwas voneinander ab, der Kurven-Trend ist jedoch gut übereinstimmend. Die Messdaten im unteren Leckstrombereich (< 10 nA) unterliegen einem großen Rauschen und werden in den nachfolgenden Betrachtungen der Ergebnisse nicht berücksichtigt. Die relativ großen Differenzen zwischen der Messspannung an der Korngrenze und der außen angelegten Quellspannungen sind in Abbildung 27 gut ersichtlich.

In den Abbildung 28 und Abbildung 29 sind repräsentative Ergebnisse der Mikro 4-Pol-Messung in Vorwärtsstromrichtung (FWD) und Abhängigkeit der mechanischen Spannung dargestellt. Abbildung 28 zeigt die gemessenen Strom-Spannungskennlinien unter Zunahme der aufgeprägten Druckspannung.

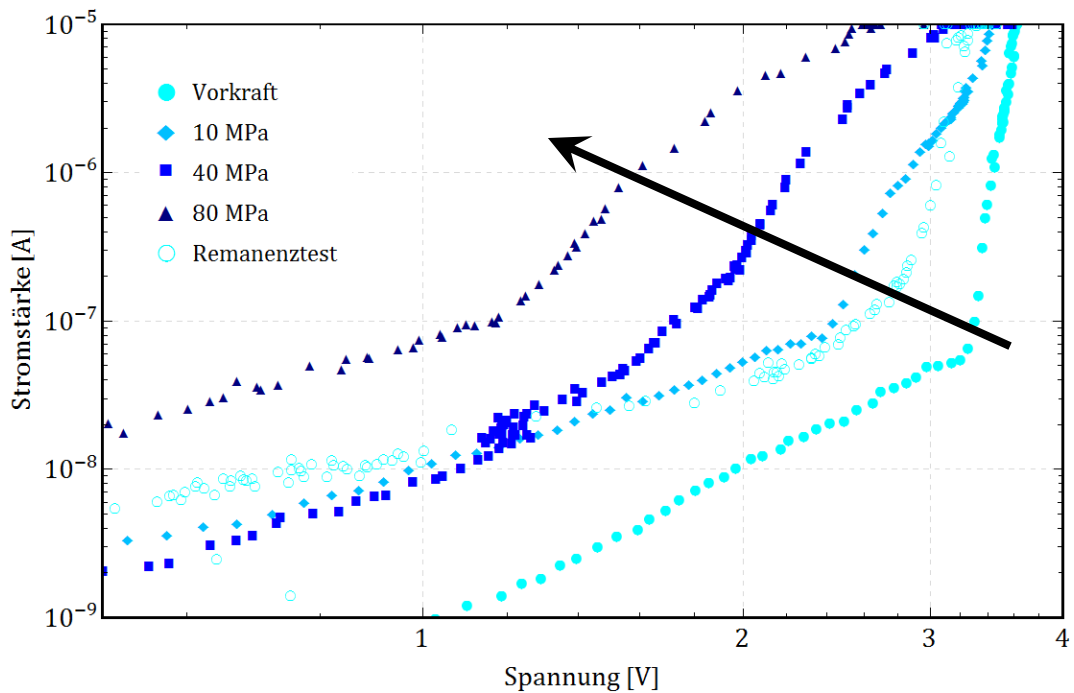


Abbildung 28: Charakteristische FWD I-U-Kennlinie der Korngrenze #01 des Dünnschliffs 78DS unter Vorkraft und bei Druckbelastungen von 10, 40 und 80 MPa sowie einer zweiten Messung beim Entlasten der Probe auf Vorkraftniveau (Remanenztest). Der Trend der Kennlinien-Verschiebung ist durch den schwarzen Pfeil markiert.

Die in FWD-Richtung gemessenen I-U-Kennlinien unter Druckspannung zeigen eine äußerst starke Verschiebung zu höheren Leitfähigkeiten im Leckstrombereich mit zunehmender mechanischer Druckspannung. Außerdem sinkt die Schaltspannung in sehr großem Maße mit zunehmender mechanischer Spannung. Die bei der Entlastung des Biegebalkens durchgeführte zweite Messung bei Vorkraft zeigt, dass die Verschiebung der Kennlinien im Trend reversibel ist, aber eine gewisse Remanenz erhalten bleibt.

In Abbildung 29 ist die I-U-Charakteristik derselben Korngrenze in derselben Spannungspolarität (FWD) unter Zugbeanspruchung dargestellt. Die Messungen unterliegen teilweise großen Schwankungen, deren mögliche Ursachen am Ende dieses Kapitels genauer diskutiert werden. Ein klarer Trend ist dennoch ersichtlich und durch den grünen Pfeil markiert. Die Leitfähigkeit im Leckstrombereich sinkt und die Schaltspannung steigt.

Die Messung zur Überprüfung einer eventuell auftretenden Remanenz liegt sogar bei höheren Stromwerten als die erstmalige Messung bei Vorkraft. Diese Tatsache und die instabilen Messwerte auf den verschiedenen Spannungsniveaus lassen den Schluss zu, dass die oftmalige Beschaltung der Korngrenze zu einer zunehmenden Degradation führt.

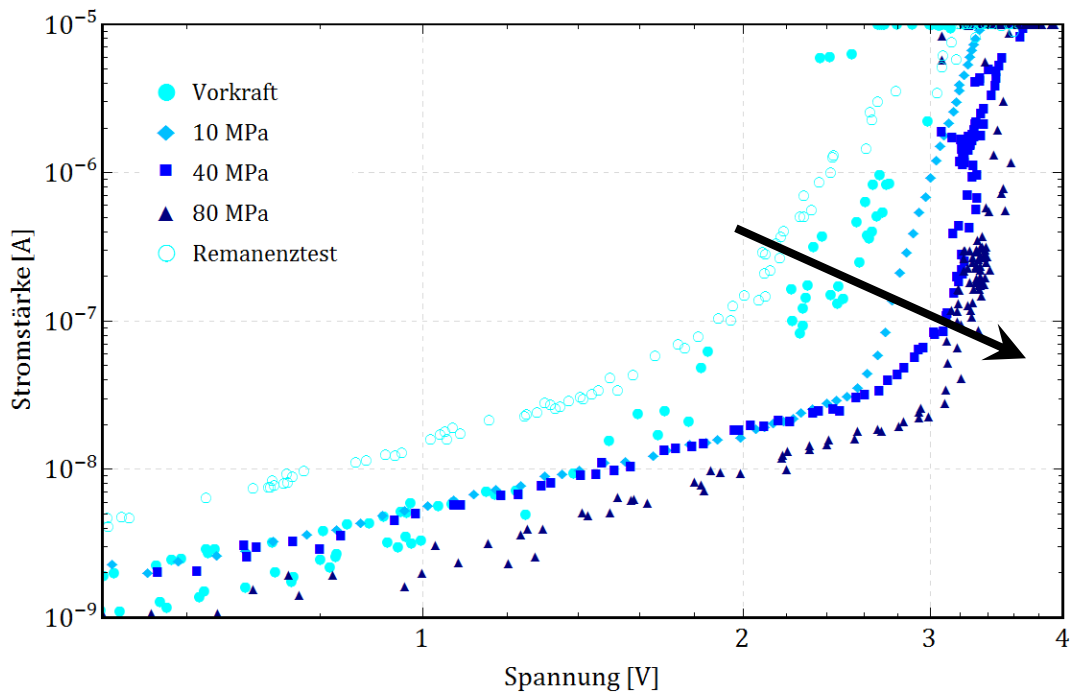


Abbildung 29: Charakteristische FWD I-U-Kennlinie der Korngrenze #01 des Dünnschliffs 78DS unter Vorkraft und bei Zugbelastungen von 10, 40 und 80 MPa sowie einer zweiten Messung beim Entlasten der Probe auf Vorkraftniveau (Remanenztest). Der Trend der Kennlinien-Verschiebung ist durch den schwarzen Pfeil markiert.

Die Strom-Spannungs-Messungen an derselben Korngrenze in Rückwärtsstromrichtung (REV) sind in Abbildung 30 und Abbildung 31 gezeigt. Die I-U-Kennlinien folgen denselben Trends wie die Messungen in FWD-Richtung, das heißt es kommt zu keiner Änderung der Asymmetrie. Unter aufgeprägten Druckspannungen findet eine Verschiebung des Schaltpunktes hin zu niedrigeren Spannungen statt und der Leckstrom erhöht sich mit steigendem Druck.

Die Messungen zeigen nach Reduktion der mechanischen Druckspannung eine starke Remanenz. Außerdem ist die Kurvenform dieser Messreihe auffällig. Es tritt ein weiterer Knick in der I-U-Kennlinie bei rund 2 Volt angelegter Spannung auf und die Leckströme vor diesem Knick sind bemerkenswert niedrig.

Die in Abbildung 31 dargestellte Messreihe der REV-Spannungspolarisation unter aufgeprägten Zugspannungen zeigt wiederum genau gegenteiliges Verhalten. Die Schaltspannung steigt mit Erhöhung der angelegten Zugspannung und die Leitfähigkeit im Leckstrombereich sinkt. Der in Abbildung 30 deutlich erkennbare zweite Knick im Kennlinienverlauf ist auch in den Messungen unter Zug teilweise erkennbar. Die Kennlinienverschiebung weist eine hohe Reversibilität auf.

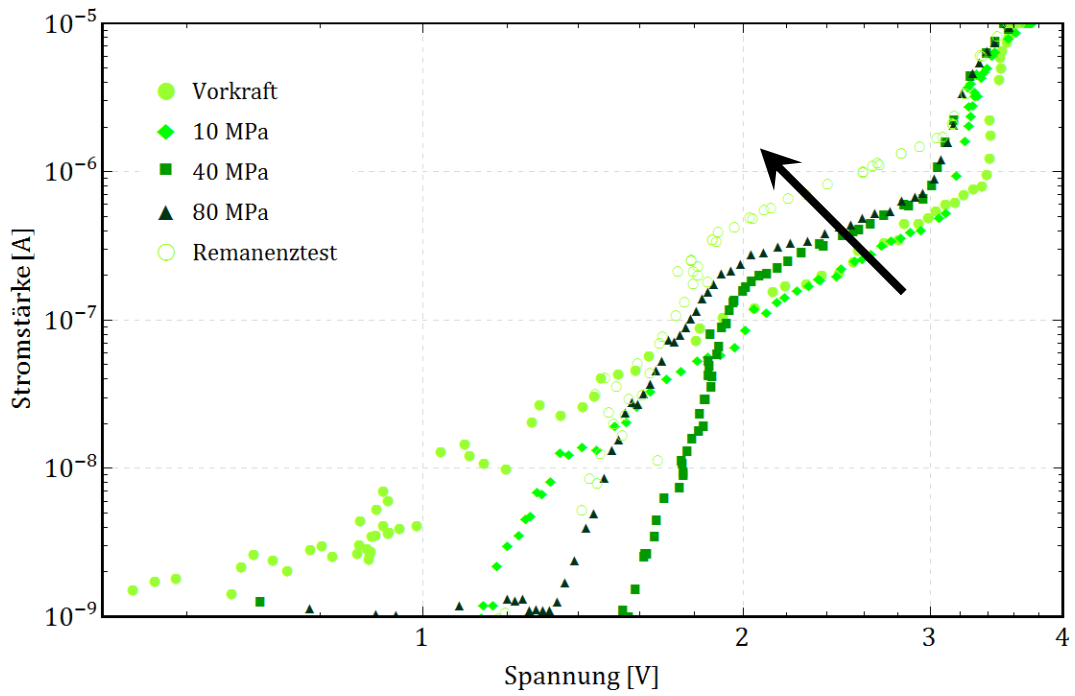


Abbildung 30: Charakteristische REV I-U-Kennlinie der Korngrenze #01 des Dünnschliffs 78DS unter Vorkraft und bei Druckbelastungen von 10, 40 und 80 MPa sowie einer zweiten Messung beim Entlasten der Probe auf Vorkraftniveau (Remanenztest). Der Trend der Kennlinien-Verschiebung ist durch den schwarzen Pfeil markiert.

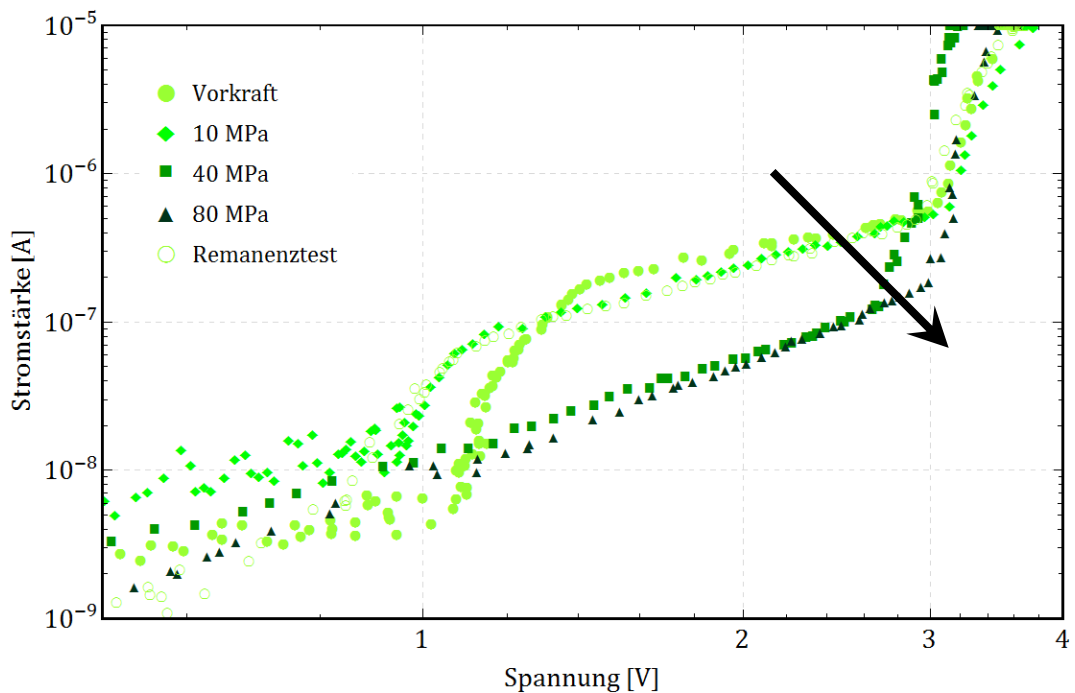


Abbildung 31: Charakteristische REV I-U-Kennlinie der Korngrenze #01 des Dünnschliffs 78DS unter Vorkraft und bei Zugbelastungen von 10, 40 und 80 MPa sowie einer zweiten Messung beim Entlasten der Probe auf Vorkraftniveau (Remanenztest). Der Trend der Kennlinien-Verschiebung ist durch den schwarzen Pfeil markiert.

Insgesamt ergeben die Mikro 4-Pol-Messungen ein konsistentes Bild. Die Trends der Kennlinienverschiebungen sind in den FWD- und REV-Polaritäten jeweils gegengleich in Bezug auf die aufgeprägten Druck- und Zugspannungen. Dies steht in Einklang mit dem Modell für die piezotronische Modifikation der Doppel-Schottky-Barriere.

Nichtsdestotrotz unterliegen die Messergebnisse nicht vernachlässigbaren Messunsicherheiten, die sich in teilweise instabilen Kennlinien widerspiegeln.

Eine wichtige Fehlerquelle, welche die Kennlinienform stark beeinflussen kann, stellt die große lokale Wärmeentwicklung während des Stromflusses durch die Korngrenze dar. Degradation der Kennlinie ist eine Folge und bewirkt eine Steigerung des im Leckstrombereich fließenden Stroms.

Es wurde auch ein Einfluss der umgebenden Atmosphäre auf die Messung, beziehungsweise den erzielbaren elektrischen Kontakt der Messspitzen mit der Probe festgestellt. Die relative Luftfeuchtigkeit scheint zu bewirken, dass sich nach einiger Zeit ein Wasserfilm auf der Probenoberfläche bildet, der ebenfalls zu einer Erhöhung des Leckstroms, aber auch zu einer Veränderung der Korngrenze selbst führen kann [29].

Die größte detektierte Fehlerquelle stellt der Kontakt der Messspitzen mit der Oberfläche der ZnO-Körner dar. Wie in Abbildung 26 gut ersichtlich, ergeben sich durch die chemo-mechanische Politur, welche für die Sichtbarmachung der Korngrenze notwendig ist, Höhenunterschiede zwischen den einzelnen Körnern. Dies führt dazu, dass die Messspitzen links und rechts der Korngrenze nicht immer unter gleichem Druck aufgesetzt werden können. Diese Problematik konnte bei den Kontakttests vor den eigentlichen I-U-Messungen stets beobachtet werden. Ein Spitzenpaar zeigte meist Kontaktspannungen von 2 bis 3 Volt, während das andere Paar niedrigere Kontaktspannungen (< 1 Volt) aufwies. Auch Verunreinigungen der Messspitzen können dazu führen, dass kein gleichmäßiger mechanischer Kontakt zur Probenoberfläche erzielt werden kann.

Es ist des Weiteren auch bekannt, dass die Materialkombination Gold – Zinkoxid, wie sie zwischen den Messspitzen und der Dünnschliffoberfläche vorherrscht, grundsätzlich relativ hohe Kontaktspannungen bedingt [30]. So wurden im Zuge dieser Diplomarbeit auch erste Anstrengungen zur Adaption des Messspitzenmaterials durch Besputterung mit Titan und Wolfram unternommen. Eine Materialumstellung wird für weiterführende Arbeiten angestrebt.

5. Zusammenfassung

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurde die elektro-mechanische Charakterisierung des Verhaltens von Zinkoxid-basierten Varistoren anhand zweier unterschiedlicher Prüfsetups durchgeführt.

So wurde im Bauteilgrößenbereich (Sub-Millimetermaßstab) die I-U-Charakterisierung von Multilayer-Varistoren unter uniaxialem Druck durch Weiterentwicklung eines vorhandenen Prüfaufbaus [16] vorangetrieben. Dies hat eine umfangreiche Studie des Bauteilverhaltens und Rückschlüsse auf die stromführenden Korngrenzen ermöglicht. Hierfür wurden Varistoren in drei unterschiedlichen geometrischen Konfigurationen (parallel und zweimal orthogonal) geprüft.

Die für den Varistoreffekt verantwortlichen Potentialbarrieren werden durch piezoelektrisch induzierte Ladungen an den polaren Korngrenzflächen modifiziert. Diese Änderung ist richtungsabhängig und wird durch die piezoelektrischen Konstanten von ZnO (unterschiedlichen Vorzeichen) beschrieben. Die Änderung der Prüfkonfiguration, d.h. der Lage des mechanischen Kraftvektors in Bezug auf den E-Feldvektor, bewirkt auch eine Änderung der Leckstromleitfähigkeit (für FWD und REV in dieselbe Richtung). Diese Mechanismus wird bei gegengleicher Anordnung der polaren Achsen der benachbarten Körner beobachtet („Head to Head“ oder „Tail to Tail“ Anordnungen).

Ein weiterer, außerordentlicher Effekt konnte im Zuge der durchgeführten Messungen detektiert werden, nämlich die Änderung der natürlich auftretenden Asymmetrie unter Druckspannung. Dieses Verhalten ist auf gleichgerichtete polare Achsen, d.h. eine „Head to Tail“ Anordnung, der an der Korngrenze anliegenden Zinkoxidkörner zurückzuführen.

Die Messergebnisse zeigen, dass mit dem verwendeten Prüfsetup stabile Messdaten aufgenommen werden können. Der Einfluss des piezoelektrischen Effekts auf die Korngrenzbarriere wird durch die Verschiebung der Kennlinien unter steigender mechanischer Druckspannung deutlich sichtbar. Die Messungen zeigen größtenteils keine Remanenz, was darauf schließen lässt, dass die MLV-Proben durch die Präparation und Druckbelastung keinen Schädigung erfahren.

Im zweiten Teil der Diplomarbeit konnte durch die Verwendung spezieller Messtechnik auf mikroskopischer Ebene das elektro-mechanische Verhalten einzelner Varistorkorngrenzen untersucht werden. Der entwickelte Prüfaufbau

erlaubt neben der elektrischen Charakterisierung unter Druck-, auch jene unter Zugspannungen. Die Multilayer-Varistoren werden als Dünnschliffe mit Dicken unter 10 μm präpariert und auf keramische Biegebalken aufgeklebt. Die Einspannung des Biegebalkens in ein 4-Punkt Biegesystem ermöglicht es, dem Dünnschliff eine definierte mechanische Zug- oder Druckspannung aufzuprägen.

Die Messergebnisse der I-U-Charakterisierung einzelner MLV-Korngrenzen unter mechanischer Spannung sind teilweise mit starken Messunsicherheiten behaftet, die von relativ hohen Kontaktspannungen zwischen der Keramik und den Messspitzen herrühren. Damit zusammenhängend könnte ein undefinierter Wärmeeintrag am Kontakt das Messergebnis verfälschen. Dennoch zeigen die Resultate klare Trends bezüglich der Kennlinienverschiebung unter mechanischer Spannung.

Die Ergebnisse sind konsistent mit den Beobachtungen aus dem ersten Teil der Diplomarbeit und zeigen, dass sich bei Umkehrung der außen aufgeprägten mechanischen Spannung auch die Verschiebung der Kennlinien umkehrt. Dieses Ergebnis stützt die These, dass piezoelektrisch induzierte Korngrenzladungen die Barrieren direkt beeinflussen.

Die Messung direkt an der Korngrenze in den speziellen Dünnschliffproben ermöglicht die Eliminierung einiger Einflussfaktoren auf die zu messende Kennlinie, wie parallel auftretende Strompfade in der Tiefe der Probe oder die geometrisch bedingten Unsicherheiten bei der Krafteinleitung, wie sie bei der Messung am Multilayer-Varistor, beschrieben in Kapitel 4.1, existieren. Die Mikro 4-Pol-Messung ermöglicht die detaillierte Studie des Zusammenhangs von Kornorientierung und I-U-Charakteristik, da einerseits explizit eine ausgewählte Korngrenze angesteuert und elektrisch untersucht werden kann. Andererseits wird mit Methoden wie EBSD oder Ätzung die Charakterisierung dieser Korngrenze bezüglich der Orientierung der c-Achse möglich.

Einen limitierenden Faktor des hier beschriebenen Mikro 4-Pol-Messaufbaus stellen die verhältnismäßig großen Messspitzen mit einer Gesamtbreite von über 15 μm dar. Dies schränkt die Anzahl an potentiell messbaren Korngrenzen mit ausreichend großen Körnern stark ein. Zur Charakterisierung von realistischen kommerziellen Gefügen wird eine weitere Miniaturisierung der Messspitzen in Kombination mit 4 unabhängig voneinander platzierbaren Kontakten notwendig sein.

Die Verbesserung des elektrischen, wie auch mechanischen Kontakts zwischen Probe und Messspitzen wird eine deutliche Verringerung der auftretenden Messfehler bewirken und eine noch genauere Untersuchung der Potentialbarriere zum Beispiel in Bezug auf die Veränderung der Schaltspannung ermöglichen.

Quellenverzeichnis

- [1] Moulson, A.J., and Herbert, J.M., *Electroceramics*, 2nd ed., Wiley, Chichester, Hoboken, NJ, 557 p., 2003.
- [2] Clarke, D.R., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, 485–502, 1999.
- [3] Michio Matsuoka, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 10, 736, 1971.
- [4] Pike, G.E., "Semiconducting Polycrystalline Ceramics", in: *Materials Science and Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [5] Verghese, P.M., and Clarke, D.R., *J. Appl. Phys.*, Vol. 87, 4430–4438, 2000.
- [6] Raidl, N., Supancic, P., Danzer, R., and Hofstätter, M., *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, Vol. 27, 2031–2035, 2015.
- [7] Coleman, V.A., and Jagadish, C., "Basic Properties and Applications of ZnO", in: *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier, pp. 1–20, 2006.
- [8] Ramírez, M.A., Rubio-Marcos, F., Fernández, J.F., Lengauer, M., Bueno, P.R., Longo, E., and Varela, J.A., *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 91, 3105–3108, 2008.
- [9] P. Supancic, I. Kraveva, I. Petschenig, Thermophysikalische Charakterisierung von sechs keramischen MLV-Massen, 2013.
- [10] Supancic, P., Danzer, R., Charakterisierung von MLV-Materialien: Porosität in Bauteilen & thermo-physikalische Eigenschaften, 42, 2008.
- [11] Greuter, F., Perkins, R.S., and Holzer M., *Cigré Technical Brochure : Evaluation of Stresses of surge arresters and appropriate test procedures*.
- [12] <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schutzbeschaltung-vdr.svg>, aufgerufen am 14.02.2016.
- [13] EPCOS AG, *SIOV metal oxide Varistors*, 2011.
- [14] EPCOS AG, *CTVS – Ceramic transient voltage suppressors, SMD multilayer varistors (MLVs), low clamping voltage series*, 29 p.
- [15] <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:MLCC-Manufacturing-Process.png>, aufgerufen am 14.02.2016.
- [16] Raidl, N., *Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Zinkoxid-Varistoren*, Leoben, 2013.
- [17] Keithley USA, Documents SMU 2410, <http://www.keithley.de/products/dcac/voltagesource/highvoltage/?path=2410/Documents#7>, aufgerufen am 28.02.2016.
- [18] Agilent, VEE Pro User's Guide, <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/E2120-90011.pdf>, aufgerufen am 28.02.2016.
- [19] DOLI Elektronik GmbH, EDC Dokumentation, <http://www.doli.de/service/downloads-edc/dokumente/>, abgerufen am 28.02.2016.
- [20] Hofstätter, M., *Modellierung des elektrischen Verhaltens von Varistoren*, Leoben, 2013.

- [21] Nevosad, A., Hofstätter, M., Supancic, P., and Teichert, C., *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 34, 1963–1970, 2014.
- [22] Nevosad, A., *Conductive probe based investigations on ZnO varistor ceramics*, Leoben, 2013.
- [23] Deben UK Limited, Plan View Materials Testing in th SEM,
<http://deben.co.uk/wp-content/uploads/2012/12/Gatan-MTEST300B-2000B.pdf>, aufgerufen am 28.02.2016.
- [24] Deben UK Limited, Microtest Operation Manual V6.13,
http://deben.wpengine.com/wp-content/uploads/2013/08/MT-manual-6_13-May-2013-SW_V6_2_65-only.pdf, aufgerufen am 28.02.2016.
- [25] Keithley USA, Documents SMU 2636A,
<http://www.keithley.de/products/dcac/currentvoltage/s500/?path=2636A/Documents#5>, aufgerufen am 28.02.2016.
- [26] Kleindiek, MM3A-EM Micromanipulator Brochure,
<http://www.nanotechnik.com/fileadmin/public/brochures/mm3a-em.pdf>, aufgerufen am 28.02.2016.
- [27] FCT Ingenieurkeramik GmbH, Siliziumnitridwerkstoffe für den Maschinen- und Apparatebau, <http://www.fct-keramik.de/fct/FCT-I/de/Maschinen-und-Apparatebau-1>, abgerufen am 25.02.2016.
- [28] Nevosad, A., Hofstätter, M., Wiessner, M., Supancic, P., and Teichert, C., 2013.
- [29] Chen, W.-P., and Chan, H.L.W., *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85, 1625–1627, 2002.
- [30] Brillson, L.J., and Lu, Y., *J. Appl. Phys.*, Vol. 109, 121301, 2011.

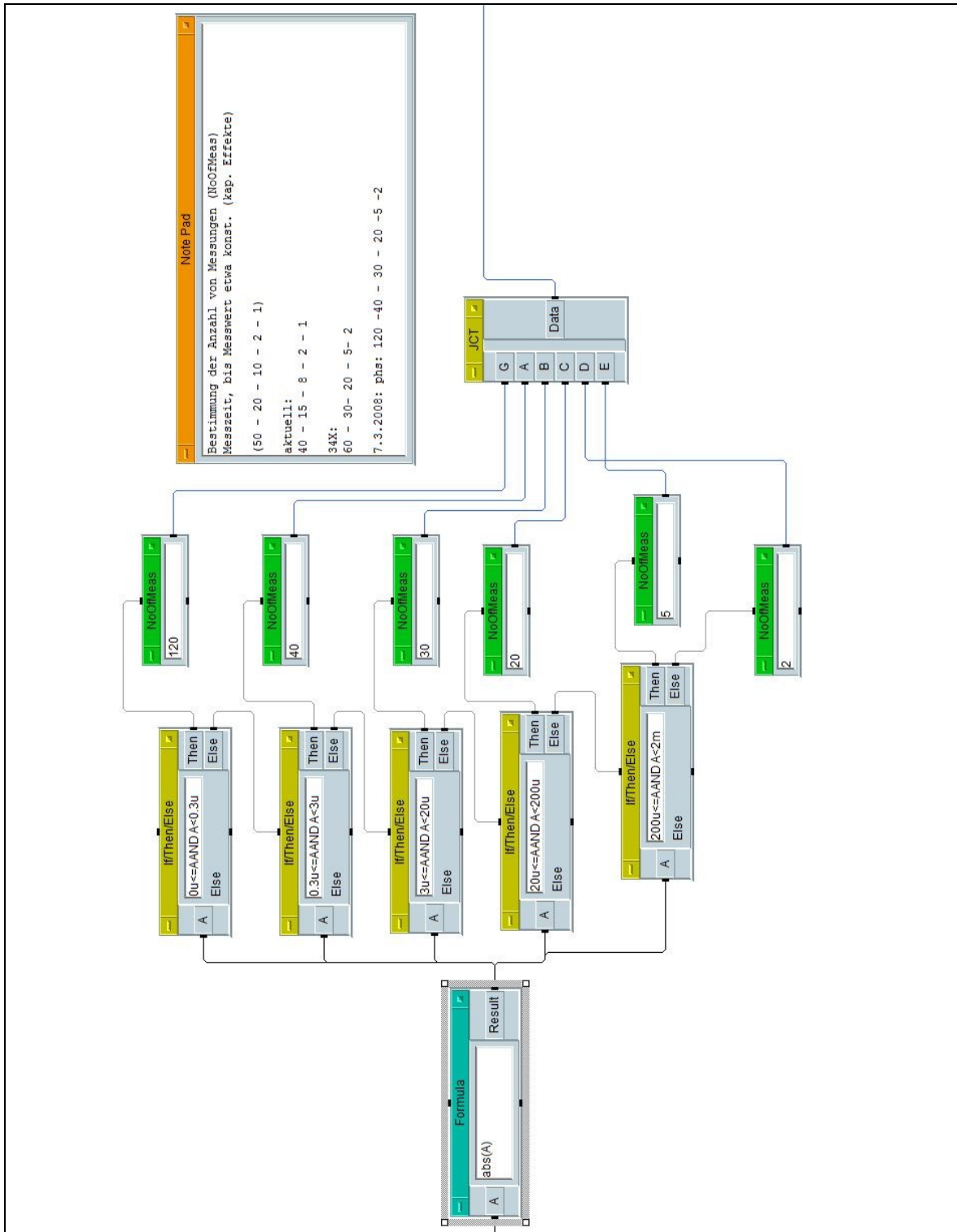


Abbildung 33: Teil 2 des verwendeten Messparametersatzes für die Messsoftware Agilent VEE Pro zur Charakterisierung der MLV unter uniaxialen Druckspannungen, Programm abgelegt unter: g4134m\D:\Dateien_mst\DA_mst_daten\µStrain_MLV0201_s\MLV0201_#60_s\

Anhang B

Messparameter Keithley TSP Express

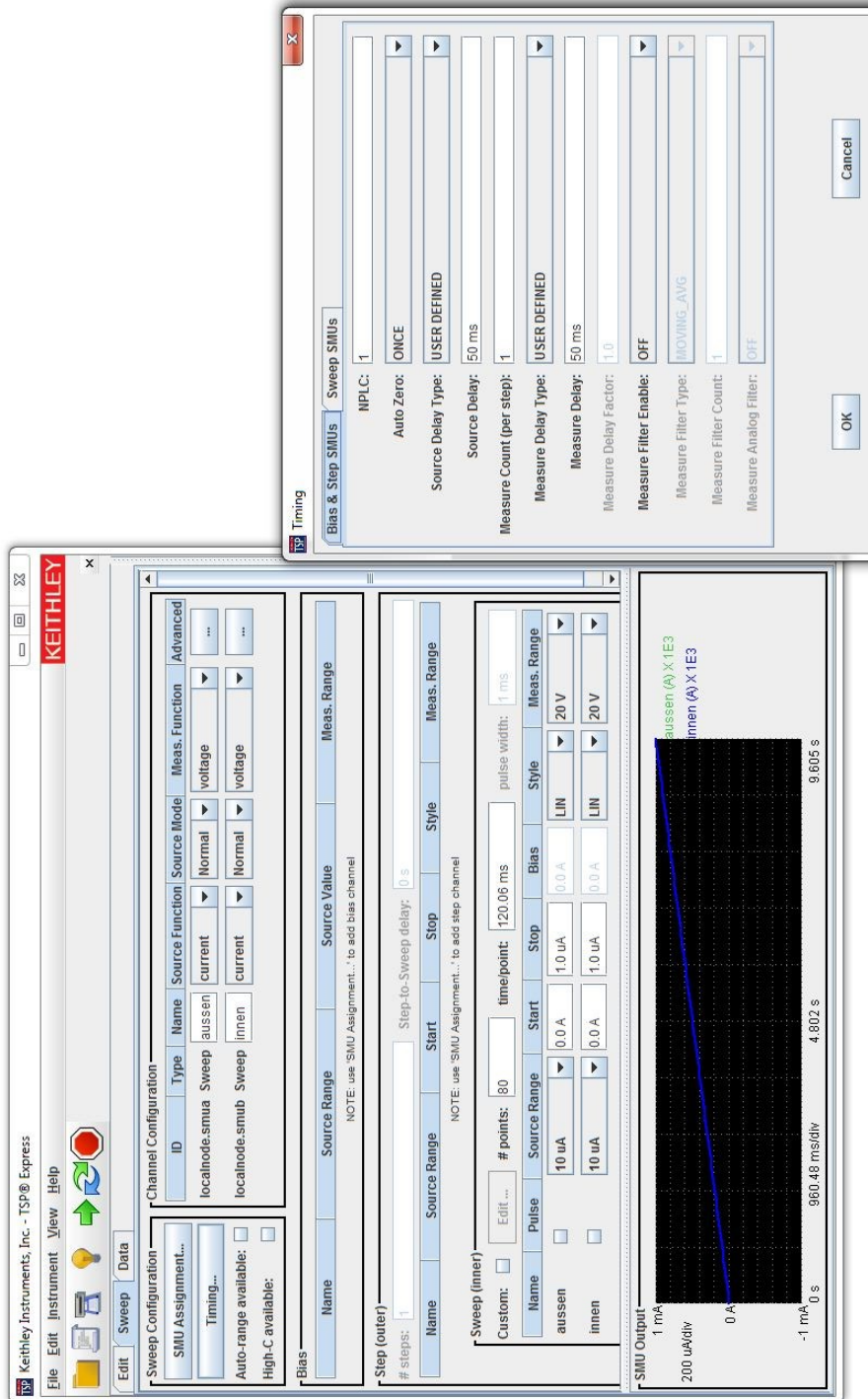


Abbildung 34: Prüfparameter der Messsoftware Keithley TSP Express für den Kontakttest vor der 4-Pol-Messung. Ein rampenförmiger Quellstrom wird an beiden Messkanälen vorgegeben. Programm abgelegt unter: g4134m\D:\Dateien_mst\DA_mst_daten_Vorlagen4PolMessung\

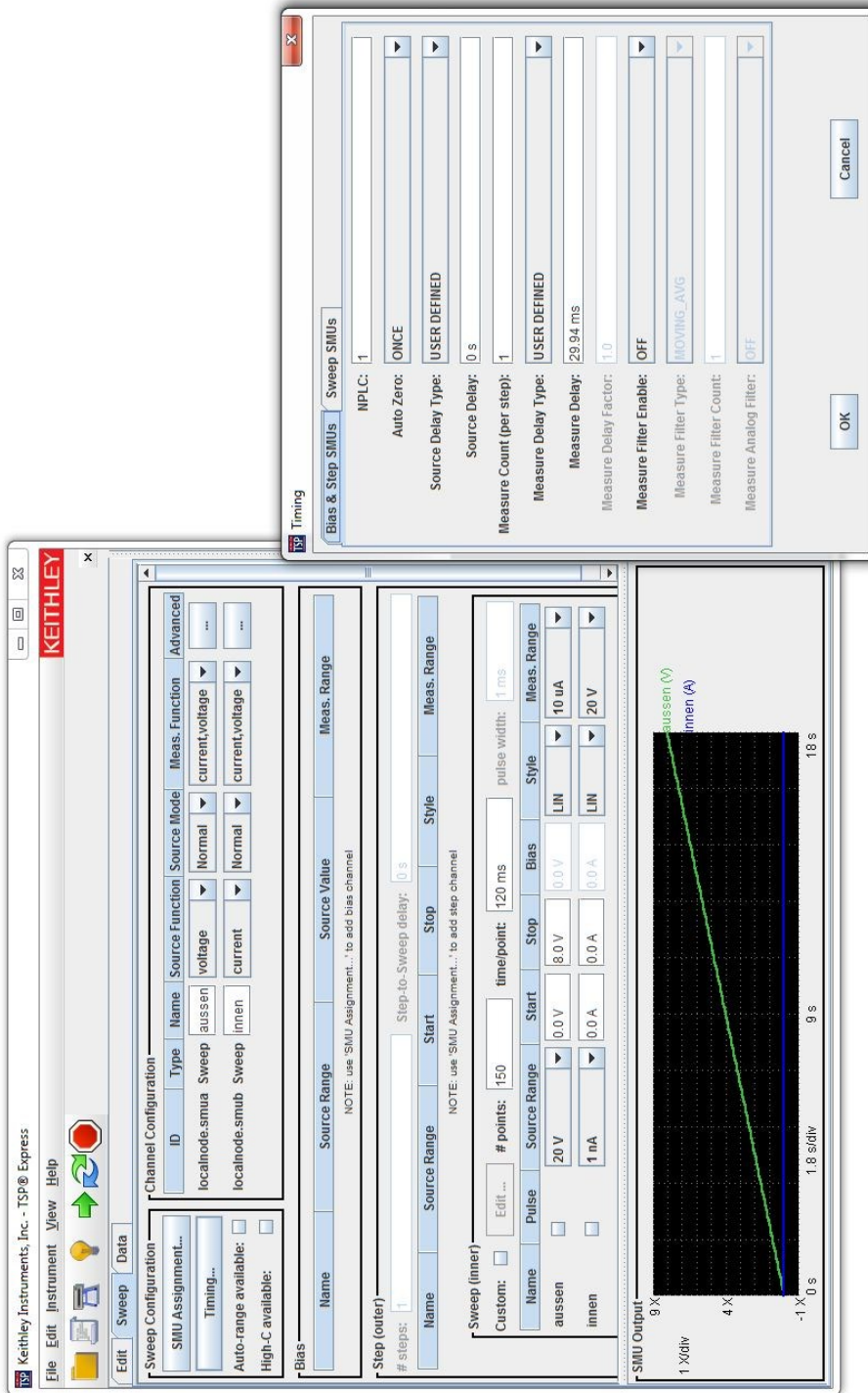


Abbildung 35: Prüfparameter der Messsoftware Keithley TSP Express für die 4-Pol-Messung. Eine rampenförmige Quellspannung wird an den äußeren Messspitzen vorgegeben. Programm abgelegt unter: g4134m\D:\Dateien_mst\DA_mst_daten_Vorlagen4PolMessung\

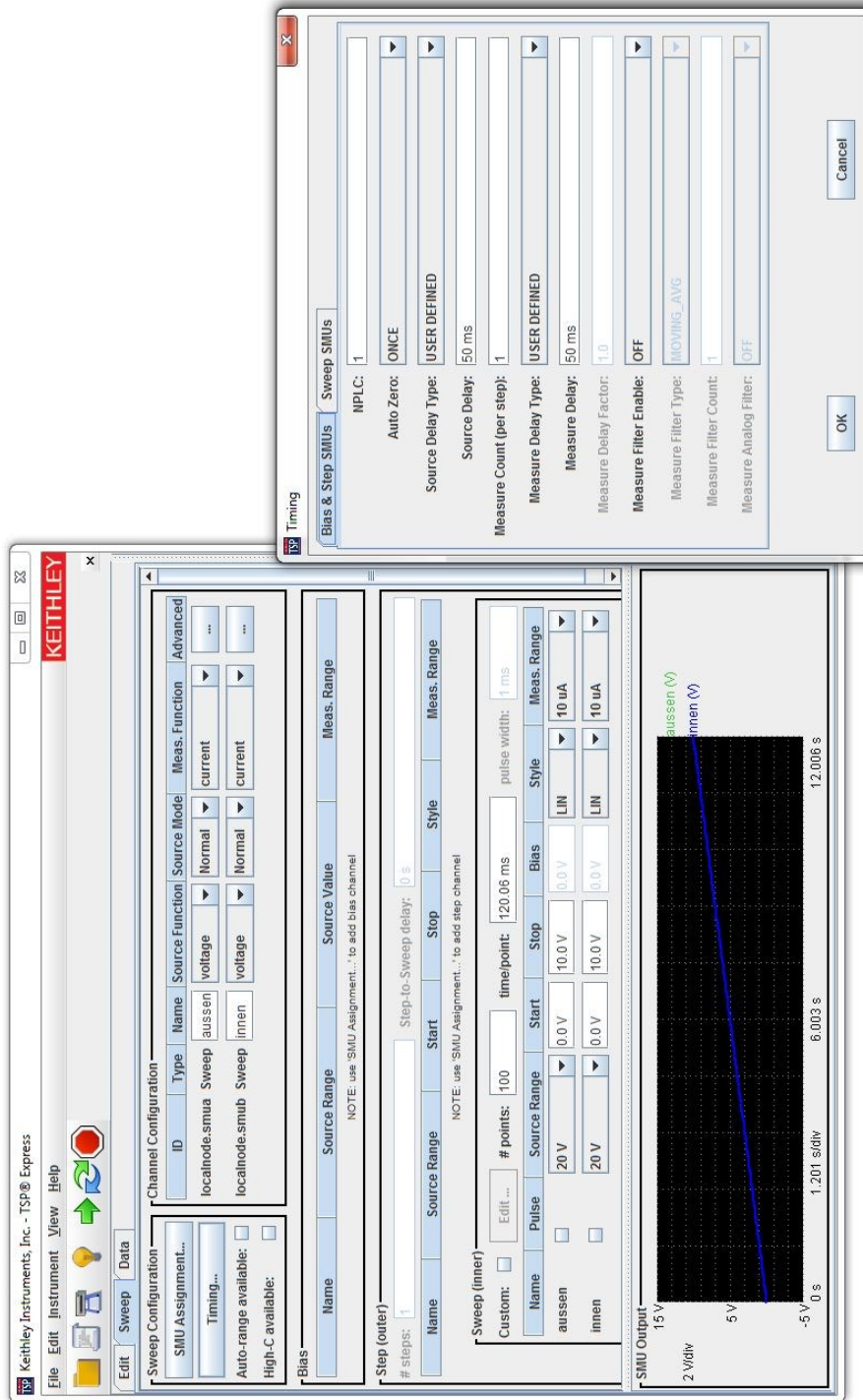


Abbildung 36: Prüfparameter der Messsoftware Keithley TSP Express für die Messung des Leckstroms. Eine rampenförmige Quellspannung wird an beiden Messkanälen vorgegeben. Programm abgelegt unter: g4134m\D:\Dateien_mst\DA_mst_datan_Vorlagen4PolMessung\

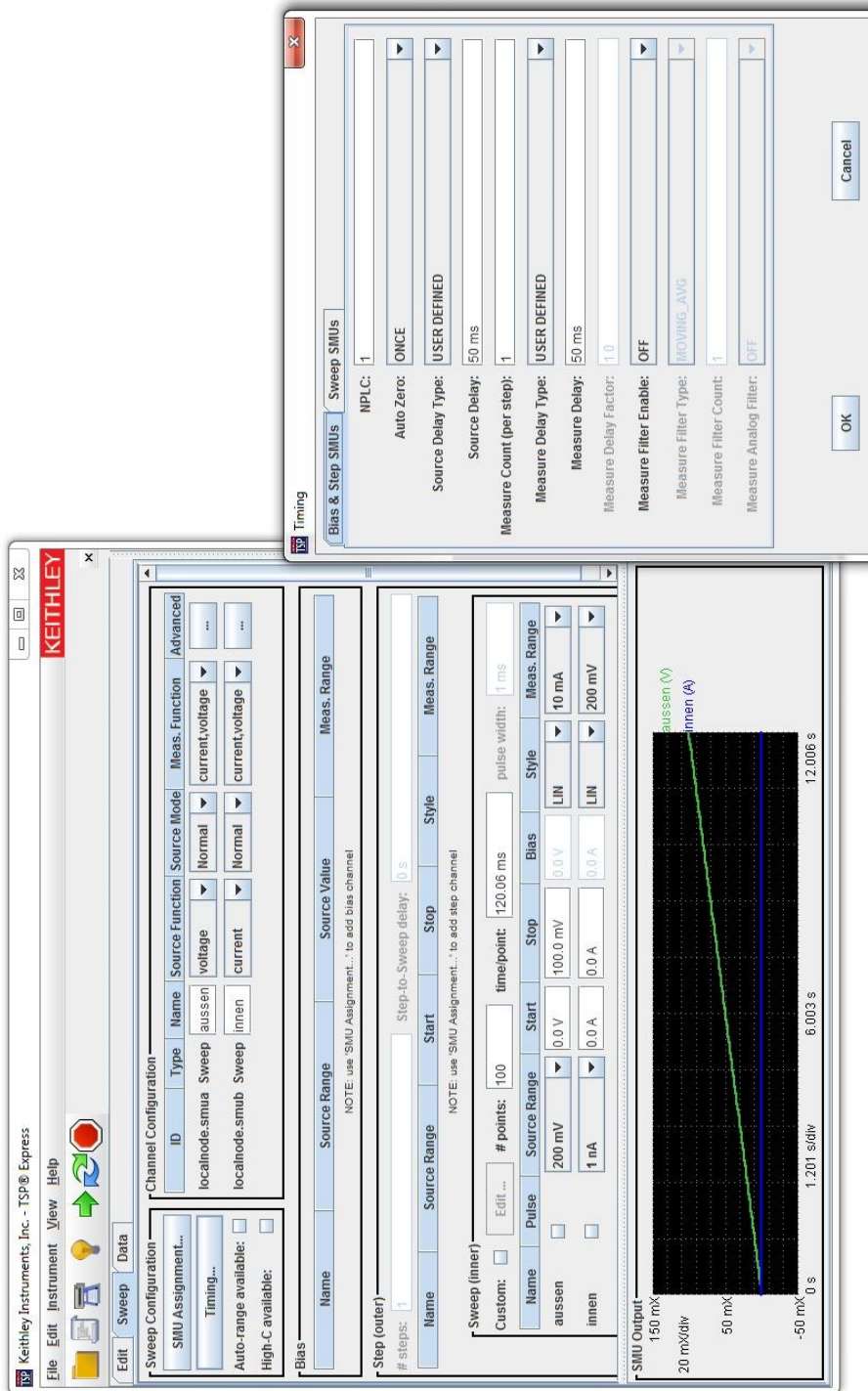


Abbildung 37: Prüfparameter der Messsoftware Keithley TSP Express für die Referenzmessung am Ru-Standard. Eine rampenförmige Quellspannung wird an den äußeren Messspitzen vorgegeben. Programm abgelegt unter: g4134m\D:\Dateien_mst\DA_mst_daten_Vorlagen4PolMessung\