



Lehrstuhl für Struktur- und Funktionskeramik

Masterarbeit



Piezotronischer Effekt in Zinkoxid
Varistoren

Thomas Billovits, BSc

Juni 2020

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

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

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 04.06.2020



Unterschrift Verfasser/in
Thomas, Billovits

Danksagung

Mein herzlichster Dank gilt dem Betreuer meiner Diplomarbeit, Ao. Univ.-Prof. Peter Supancic. Seine Ideen und wissenschaftliche Herangehensweise motivieren stets zu genauerem Arbeiten und die Begeisterung für sein Fachgebiet erleichtern die fordernden Aufgaben. Ich bedanke mich bei dem ehemaligen Vorstand des Instituts für Struktur- und Funktionskeramik em.O.Univ. Prof. Robert Danzer und seinem Nachfolger Univ. Prof. Raúl Bermejo, die mir ermöglicht haben diese Arbeit zu verfassen und stets ein offenes Ohr für Anliegen hatten. Weiters bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Struktur- und Funktionskeramik für die Unterstützung, insbesondere bei MSc. Benjamin Kaufmann, der mit wertvollen Diskussionen die Zeit während dieser Arbeit bereichert hat.

Ich bedanke mich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des COMET-Programms im K2 Zentrum „Integrated Computational Material, Process and Product Engineering (IC-MPPE)“ (Projektnummer 859480). Dieses Programm wird von den österreichischen Bundesministerien für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie (BMK) und für Digitalisierung und Wirtschaftsstandort (BMDW), vertreten durch die österreichische Forschungsförderungsgesellschaft (FFG), und den Bundesländern Steiermark, Oberösterreich und Tirol gefördert.

Ich bedanke mich bei der TDK Electronics AG Deutschlandsberg für die Unterstützung und die Zurverfügungstellung des Probenmaterials.

Ich bedanke mich bei allen Freunden und Studienkollegen, die meine Zeit während des Studiums bereichert und mich durch alle Höhen und Tiefen begleitet haben. Im Besonderen seien hier Nadine Raidl und Martin Stoiser erwähnt, denen ich die Einführung in das Fachgebiet der Keramik zu verdanken habe.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, durch deren fortwährende Unterstützung mir das Studium überhaupt ermöglicht wurde.

Kurzfassung

Varistoren sind elektrische Bauelemente deren Widerstand von der angelegten Spannung abhängt. Die Leitfähigkeit steigt bei Überschreiten einer gewissen elektrischen Schaltspannung innerhalb von Nanosekunden um mehrere Größenordnungen. Ermöglicht wird dieses Verhalten durch hoch-nichtlineare Effekte in dotiertem, polykristallinen Zinkoxid, welches den Grundwerkstoff für Varistoren bildet. Ein speziell eingestelltes Gefüge bildet an den Korngrenzen des Zinkoxids negativ geladene elektrische Barrieren, die als Doppel-Schottky-Barrieren bezeichnet werden. Übersteigt die angelegte elektrische Spannung die Schaltspannung, können Elektronen diese Barrieren überwinden. Auf der anderen Seite der Barriere beschleunigen die Elektronen und erzeugen durch Stoßionisation Elektronen-Loch Paare. Durch Rekombination dieser Löcher mit der negativen Korngrenzen-Ladung setzt ein lawinenartiger Effekt ein und es kommt zu einem stark nichtlinearen Strom-Spannungs-Verhalten. Zudem weist Zinkoxid eine Piezoelektrizität auf. Dadurch lassen sich durch mechanische Spannung zusätzliche elektrische Ladungen an den Korngrenzen erzeugen, die das Schaltverhalten des Varistors verändern. Man spricht hier vom sogenannten piezotronischen Effekt, der Beeinflussung von elektronischen Eigenschaften durch mechanische Spannung.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Änderung des elektrischen Verhaltens unter Einwirkung mechanischer Spannung zu bestimmen. Die Experimente werden an zwei Varianten von Zinkoxid-Varistorkeramiken, eine mit Praseodym und eine mit Bismut dotiert, durchgeführt.

Zunächst wird das makroskopische Verhalten des gesamten Varistors unter uniaxialen Druck untersucht. Dazu wird die Probe in zwei unterschiedlichen Konfigurationen eingespannt, um die richtungsabhängige Auswirkung der mechanischen Spannung auf die Strom-Spannungs-Charakteristik zu erfassen.

Um den piezotronischen Effekt auf mikroskopischer Ebene zu untersuchen, werden die Strom-Spannungs-Kennlinien einzelner Korngrenzen in Abhängigkeit von biaxialer Druckspannung aufgenommen. Dazu wird ein Dünnschliff des Gefüges hergestellt und auf einem Piezoaktor aufgeklebt, der als dehnungsgesteuerter Träger fungiert. Jeweils zwei benachbarte Körner werden mittels Mikromanipulatoren kontaktiert und die Strom-Spannungs-Kennlinie bei unterschiedlich stark aktivierten Piezoaktor

aufgenommen. Die untersuchten Körner werden mit EBSD analysiert, um die druckabhängige Verschiebung der I-U-Kennlinien mit den Orientierungen der Körner zueinander korrelieren zu können. Dies ist weltweit eine der ersten Untersuchungen des piezotronischen Effekts von einzelnen Korn-Korn Übergängen in realistischen Varistorgefügen.

Mit zunehmender Druckspannung wurden sowohl steigende als auch abnehmende Leitfähigkeiten beobachtet, was sich mit dem Konzept des orientierungsabhängigen piezotronischen Effekts erklären lässt.

Abstract

Varistors are electrical components whose resistance depends on the applied voltage. When a certain electrical switching voltage is exceeded, the conductivity increases by several orders of magnitude within nanoseconds. This behavior is made possible by a doped, polycrystalline zinc oxide, which forms the base material for varistors. A specially adjusted structure forms negatively charged electrical barriers at the grain boundaries of the zinc oxide, which are referred to as Double-Schottky-Barriers. If the applied electrical voltage exceeds the switching voltage, electrons can overcome these barriers. On the other side of the barrier, the electrons accelerate and generate electron-hole pairs through impact ionization. By recombining these holes with the negative grain boundary charge, an avalanche-like effect sets in and a strongly non-linear current-voltage behavior sets in. In addition, zinc oxide has piezoelectricity. As a result, additional electrical charges can be generated at the grain boundaries by mechanical tension, which change the switching behavior of the varistor. One speaks here of the so-called piezotronic effect, the influencing of electronic properties by mechanical pressure.

The aim of this work is to determine the change in electrical behavior under the influence of mechanical tension. The experiments are carried out on two variants of zinc oxide varistor ceramics, one with praseodymium and one with bismuth.

First, the macroscopic behavior of the entire varistor under uniaxial pressure is examined. For this purpose, the sample is clamped in two different configurations in order to record the direction-dependent effect of the mechanical tension on the current-voltage characteristic.

In order to investigate the piezotronic effect on a microscopic level, the current-voltage characteristics of individual grain boundaries are recorded depending on the biaxial compressive stress. For this purpose, a thin section of the structure is produced and glued to a piezo actuator, which acts as a strain-controlled carrier. Two adjacent grains are contacted by means of micromanipulators and the I-V characteristic is recorded when the piezo actuator is activated to different extents. The grains examined are analyzed with EBSD in order to be able to correlate the pressure-dependent shift of the I-V characteristic curves with the orientations of the grains to one another. With increasing compressive stress, both increasing and decreasing conductivity are observed, which can be explained with the concept of the orientation-dependent piezotronic effect.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen.....	3
2.1	Varistoreigenschaften	3
2.2	Kristalleigenschaften	6
2.3	Elektrische Eigenschaften.....	12
2.4	Dotierung	12
2.5	Doppel Schottky Barriere	14
3	Experimentelle Durchführung	16
3.1	Probenmaterial	17
3.2	Uniaxiale Druckversuche am Bauteil	20
3.2.1	Probenpräparation	20
3.2.2	Prüfaufbau	21
3.2.3	Versuchsdurchführung	22
3.3	Biaxiale Druckversuche an einzelnen Korngrenzen.....	24
3.3.1	Probenpräparation	24
3.3.2	Prüfaufbau	27
3.3.3	Versuchsdurchführung	28
4	Theoretische Herleitung der Polarisierung bei vorgegebener Dehnung.....	31
5	Ergebnisse und Diskussion.....	36
5.1	Strom-Spannungs-Charakteristik der Proben unter uniaxialem Druck	36
5.2	Strom-Spannungs-Charakteristik einzelner Korngrenzen unter biaxialer Dehnung	40
5.2.1	Korngrenze MLV0201_07-01	41
5.2.2	Korngrenze MLV0201_07-02	42
5.2.3	Korngrenze V6T1_63_3-02	44
5.2.4	Bewertung der dargestellten UI-Kennlinien.....	45
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	49
7	Literatur	Fehler! Textmarke nicht definiert.
8	Abbildungsverzeichnis	52
9	Anhang.....	54
9.1	Anhang A.....	54
9.2	Anhang B.....	55

1 Einleitung

Varistoren sind elektrische Bauelemente deren Widerstand von der Höhe der angelegten Spannung abhängt. Das Kunstwort „Varistor“ setzt sich aus dem englischen „**variable resistor**“ zusammen. Primäre Aufgabe dieser Bauelemente ist einen Schaltkreis von destruktiven Überspannungen zu schützen. Dabei werden sie in einer Parallelschaltung zum schützenden elektrischen Stromkreis eingesetzt. Die stark nichtlineare Spannungsabhängigkeit kann einen drastischen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen bewirken. Durch die kurzen Ansprechzeiten kann eine Überspannung, die meist in Form von Transienten auftritt, somit von den empfindlichen Komponenten abgeleitet werden. Anwendung finden Varistoren in verschiedensten Größenordnungen. In Umspannwerken können sie mit Bauteilgrößen von mehreren Metern zum Schutz von Blitzschlag eingesetzt werden. Ebenfalls nicht wegzudenken sind sie in der Mikroelektronik, wo sie zum Beispiel in Kraftfahrzeugen, Computern und Handheld-Geräten zum Schutz von elektrostatischer Aufladung dienen.

Entwickelt wurden Varistoren von Bell Systems in den 1930er-Jahren [1], aber erst in den 1970er-Jahren etablierte sich Zinkoxid (ZnO) als gängiges Material durch Versuche von *Matsuoka et al* [2]. Zinkoxid ist im Grunde ein direkter Halbleiter mit großer Bandlücke und wird erst durch das Dotieren mit Oxiden von Bi, Pr, Sb, Co, Mn, Ni, Cr, Si, Al, etc. für Varistoren nutzbar gemacht. Bei der Herstellung von ZnO-Varistoren gibt es prinzipiell keinen Unterschied zu anderen Multikomponentenkeramiken. Wenn das Sintern erfolgt ist, erhält man eine polykristalline Keramik mit einzigartigen Korngrenzeigenschaften, welche für die stark nichtlineare Strom-Spannungs-Charakteristik verantwortlich ist. Zinkoxid hat sich aufgrund seiner hohen Nichtlinearität gegenüber Siliziumkarbid und anderen Materialien durchgesetzt.

Einige Dotierstoffe werden nicht in die Matrix des Grundwerkstoffs eingebaut, sondern lagern sich an der Korngrenze an und bilden negativ geladene Flächenladungen. Dies führt zur Bildung sogenannter Doppel-Schottky-Barrieren. Ab einer gewissen angelegten Spannung, typischerweise 3 Volt, können Elektronen diese Barriere überwinden, beschleunigen im starken elektrischen Feld auf der anderen Seite und erzeugen durch Stoßionisation Elektronen-Loch Paare. Die entstandenen positiv geladenen Löcher werden von der negativ geladenen Korngrenze angezogen und kompensieren diese. Dies

führt zu einem Abbau der Doppel-Schottky-Barriere an der Korngrenze und der Stromfluss wird schlagartig um mehrere Größenordnungen erhöht. Unterschreitet die angelegte Spannung wieder den Wert, bei dem dieser Effekt eintritt, geht der Varistor in seinen Ursprungszustand zurück. Durch Serienschaltung mehrerer Korngrenzen kann man so die gesamte Schaltspannung steuern, indem Elektrodenabstand und der Korngröße variiert werden [3].

Zinkoxid ist ein polares und piezoelektrisches Material, was zu Folge hat, dass die Korngrenzladungen, und damit die Barriere und der elektrische Widerstand, durch mechanische Spannung beeinflussbar sind. Dieser sogenannte piezotronische Effekt hängt vom Zusammenspiel der Spannungskomponenten mit der Kristallorientierung zusammen. Bei einer geringen Anzahl von Korngrenzen im Strompfad kann somit die Lage einzelner Körner zueinander das elektrische Verhalten des Varistors bestimmen. Dieser Effekt wurde in Arbeiten von *Clarke et al* [1] und *Brillson et al* [4] vorhergesagt und durch Experimente an Bauteilen von *Raidl et al* [5, 6] bestätigt.

In dieser Arbeit soll vom makroskopischen Bauteil bis hin zu einzelnen Korngrenzen dieser piezotronische Effekt bestätigt werden. Dazu werden dünne Schliffe von Varistoren angefertigt, auf einem piezoelektrischen Material aufgeklebt und bei Aktivierung mittels elektrischer Spannung eine biaxiale Druckspannung am Varistorgefüge angelegt. Die Kornorientierung zweier Körner zueinander beeinflusst laut Theorie [1, 4] die elektrischen Eigenschaften und soll mittels Änderung der Strom-Spannungs-Kennlinie einzelner Korngrenzen vorhergesagt und durch Messungen bestätigt werden.

2 Grundlagen

2.1 Varistoreigenschaften

Ein Varistor ist ein spannungsabhängiger Widerstand und wird daher auch als **Voltage Depende Resistor**, kurz VDR, bezeichnet. Seine Hauptanwendung findet er als Überspannungsschutz und wird dem zu schützenden Bauelement parallel geschaltet. Im Gegensatz zu einer Diode besteht jedoch keine Richtungsabhängigkeit von Spannung und Strom und es tritt kein Gleichrichtereffekt auf. Die wichtigste Eigenschaft eines Varistors ist, dass er in einem kleinen Spannungsbereich seine Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen ändern kann.

In Abbildung 1 ist eine typische Strom (I)-Spannungs (U) Kennlinie in doppellogarithmischer Darstellung abgebildet, um die charakteristischen Eigenschaften zu verdeutlichen. Diese Varistorkennlinie gliedert sich in drei Bereiche: den Sperr-, Schalt- und Hochstrombereich. Legt man nur eine geringe elektrische Spannung an den Varistor, verhält er sich wie ein ohmscher Widerstand mit hohem Widerstandswert. Dieser Bereich wird Sperrbereich genannt. Ab einer gewissen Spannung, der sogenannten Schaltspannung V_0 , setzt der Varistoreffekt ein und die Leitfähigkeit steigt schlagartig um mehrere Größenordnungen gemäß einem Potenzgesetz. Dieser Bereich wird als Schaltbereich gekennzeichnet und definiert die Leistungsfähigkeit des Varistors. Je größer die Steigung der Kurve in diesem Bereich ist, desto präziser lässt sich die Schaltspannung definieren und das Schaltverhalten vorhersagen. Limitiert wird die Nichtlinearität der Kennlinie durch den Hochstrombereich, in dem die Leitfähigkeit wieder einen konstanten (geringen) Wert annimmt.

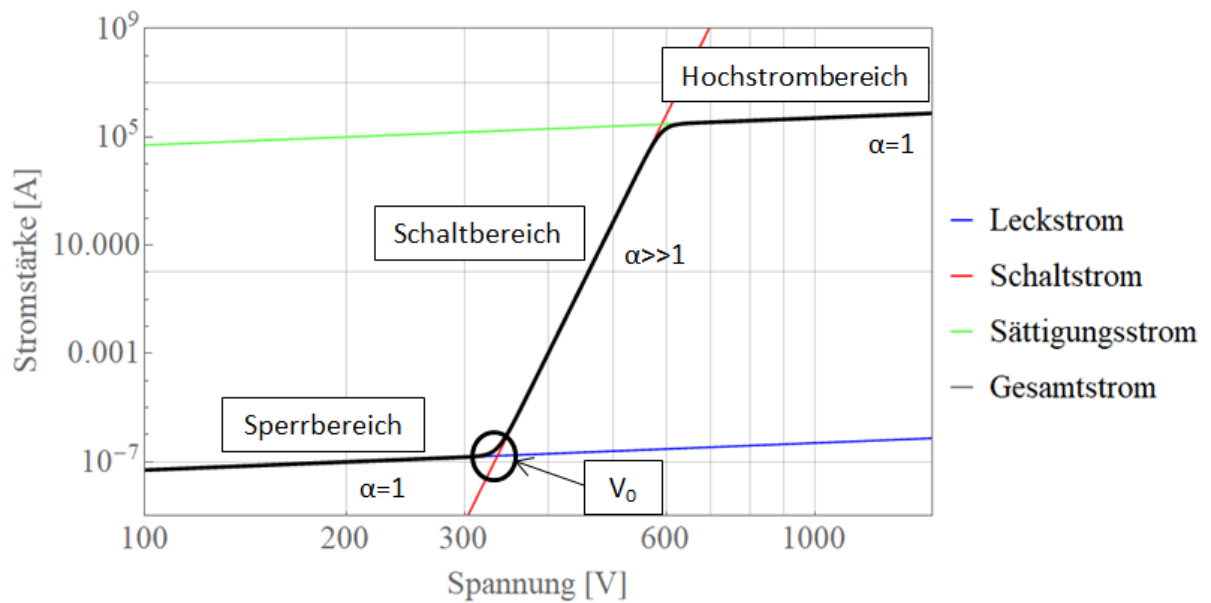


Abbildung 1: Beispiel einer theoretischen I-U-Kennlinie eines Varistors [7]

Formal kann der Schaltbereich dieser Kennlinie durch Gleichung (1) beschrieben werden:

$$I = \left(\frac{V}{C}\right)^\alpha \quad (1)$$

Wobei I der Strom, V die Spannung, C eine Konstante und α der Nichtlinearitätsexponent ist. Der Grenzfall eines ohmschen Leiters wird mit $\alpha = 1$ realisiert.

In Gleichung (1) ist die Konstante C und deren Einheit jedoch abhängig von α . Setzt man jedoch einen beliebigen Kennlinienpunkt in Gleichung (1) ein (z.B. den Schaltstrom I_0 bei der Schaltspannung V_0) dann ist die Konstante C durch dieses Strom –Spannungspaar definiert. Damit lässt sich nun Gleichung (1) physikalisch klarer wie folgt ausdrücken, wobei mit $V=V_0$ auch der Übergang vom Sperrbereich zur Nichtlinearität gekennzeichnet wird:

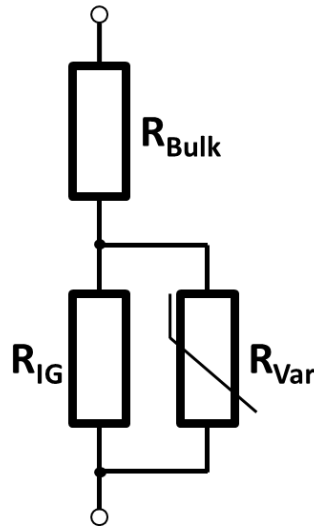
$$I = I_0 * \left(\frac{V}{V_0}\right)^\alpha \quad (2)$$

Aus Gleichung (2) ist ersichtlich, dass der Strom proportional zur Potenz α der Spannung ist. Der Faktor α kann im Schaltbereich Werte bis zu 100 annehmen kann und dient als Gütezahl zur Charakterisierung des Varistors.

Die einzelnen Kurvenabschnitte aus Abbildung 1 lassen sich mit dem Ersatzschaltbild in Abbildung 2 a) besser erklären. Bei geringen Strömen ($<10^{-4}$ A) befindet sich der Varistor im Leckstrombereich. Hier geht der Widerstand eines idealen Varistors gegen unendlich. In einem realen Bauteil fließt ein kleiner Leckstrom, der so gering wie möglich gehalten

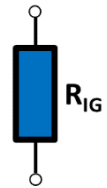
werden soll. Der Leckwiderstand R_{IG} ist hier viel größer als der Bulkwiderstand R_{Bulk} und sorgt für einen ohmschen Kurvenverlauf.

a)



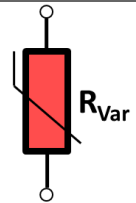
b) Leckstrombereich

$$R_{Bulk} \ll R_{IG} \ll R_{Var}$$



c) Schaltbereich

$$R_{Bulk} \ll R_{Var} \ll R_{IG}$$



d) Hochstrombereich

$$R_{Var} \ll R_{Bulk} \ll R_{IG}$$

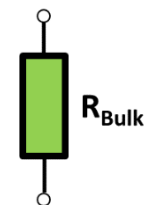


Abbildung 2: a) Ersatzschaltbild eines Varistors; dominierende Widerstände im b) Leckstrombereich, c) Schaltbereich, d) Hochstrombereich, farblich korrelieren diese mit den Kurven in Abbildung 1

Der veränderliche Widerstand R_{Var} ist abhängig von der Spannung und bezeichnet den Widerstand an den Korngrenzen. Im Schaltbereich, oder auch Funktionsbereich des Varistors (10^{-5} bis 10^3 A), fällt R_{Var} mit zunehmender angelegter Spannung um mehrere Größenordnungen, siehe dazu Gleichung (4), und wird rasch sehr viel kleiner als der Leckwiderstand R_{IG} , ist aber immer noch größer als der spezifische Widerstand R_{Bulk} . Das Bauteil schaltet und Strom fließt bevorzugt über diesen Pfad. Erst bei sehr hohen Spannungen wird der nichtlinear (mit α) ansteigende Stromfluss durch den spezifischen Widerstand des Materials R_{Bulk} limitiert und die I-U Kennlinie nimmt im Hochstrombereich wieder einen ohmschen Verlauf an. Gemäß des Ersatzschaltbildes in Abbildung 2 lässt sich der gesamte Widerstand des Varistors nun mit der Formel (3) berechnen:

$$R_{Ges} = R_{Bulk} + \frac{1}{\frac{1}{R_{IG}} + \frac{1}{R_{Var}}} \quad (3)$$

Mit einem spezifischen Widerstand R_{Bulk} von $10^0 \Omega\text{cm}$ und einem spezifischen Leckwiderstand R_{IG} von $10^{12} \Omega\text{cm}$ [8]. Der veränderliche Widerstand R_{Var} errechnet sich aus dem ohmschen Gesetz und der Gleichung (2):

$$R_{Var} = \frac{V}{I_0 * \left(\frac{V}{V_0}\right)^\alpha} = \frac{V_0}{I_0} * \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\alpha-1} \quad (4)$$

Um den Gesamtstrom zu berechnen und die gesamte Kennlinie zu konstruieren setzt man R_{Var} aus Gleichung (4) in Gleichung (3) ein. Die angelegte Spannung V wird durch den resultierenden Gesamtwiderstand R_{Ges} dividiert und man erhält in Gleichung (5) den Gesamtstrom I_{Ges} :

$$I_{Ges} = \frac{V}{R_{Bulk} + \frac{1}{\frac{1}{R_{IG}} + \frac{1}{\frac{V}{I_0 * \left(\frac{V}{V_0}\right)^\alpha}}} \quad (5)$$

Zinkoxid ist das Material, welches aufgrund seiner hohen α -Werte, heutzutage als Basis für die kommerzielle Varistorherstellung eingesetzt wird [9].

2.2 Kristalleigenschaften

Zinkoxid (ZnO) ist eine Verbindung aus Zink und Sauerstoff. Unter Standardbedingungen kristallisiert ZnO in der Wurtzitstruktur. Das Auftreten in der Zinkblende und Kochsalzstruktur ist ebenfalls möglich, jedoch nur unter speziellen Bedingungen.

Von den 32 Kristallklassen sind 11 zentrosymmetrisch und daher nicht polar. Außer bei der kubischen 432 Struktur tritt bei den restlichen 20 nichtzentrosymmetrischen Kristallklassen Piezoelektrizität auf. Davon besitzen 10 mehrere polare Achsen und 10 genau eine polare Achse (i.e. pyroelektrische Punktgruppen), darunter auch die Wurtzitstruktur [9]. Die ideale Wurtzitstruktur ist ein hexagonal dichtest gepacktes Gitter (hcp), bei der jedes Anion (O^{2-}) vierfach koordiniert ist und befindet sich im Zentrum eines Tetraeders, das von den Kationen (Zn^{2+}) gebildet wird, und umgekehrt. Somit kann man sich die Struktur in zwei hexagonal dichtest gepackte Untergitter vorstellen, in der

jedes Untergitter aus einer Atomsorte besteht und diese ineinander verschachtelt sind (Abbildung 3).

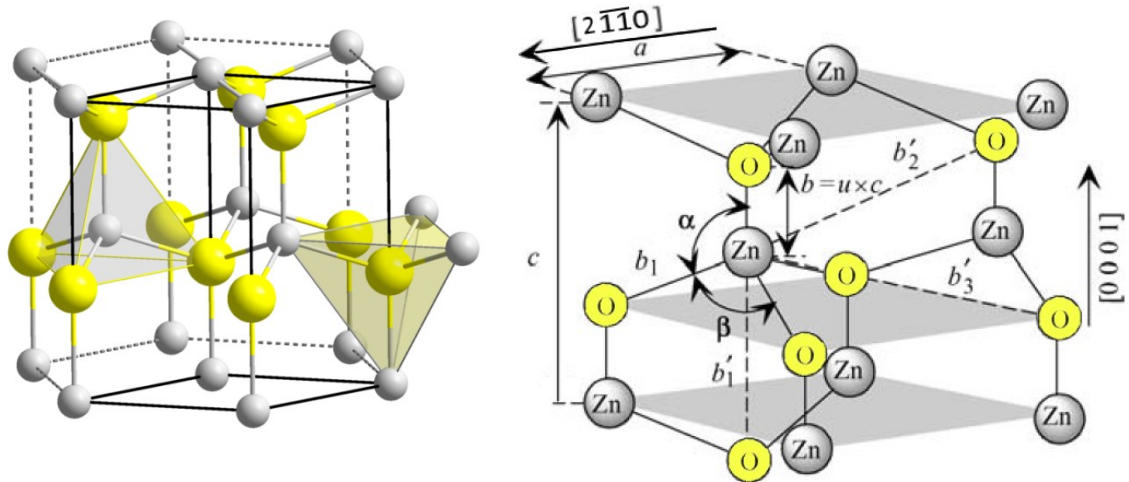


Abbildung 3: Elementarzelle einer hexagonalen Wurtzitstruktur, Sauerstoff ist gelb und Zn ist grau eingezeichnet[10, 11]

Die Stapelfolge ist ABAB... Dadurch besitzt der Kristall kein Inversionszentrum und es kommt zur Ausbildung einer Polarität entlang der c-Achse. Diese Polarität ist Grund für einige besondere Eigenschaften des ZnO, wie Piezoelektrizität und die spontane Polarisierung. Entlang der c-Achse befinden sich eine unterschiedliche Anzahl von Anionen und Kationen und eine Polarisierung kann sich einstellen. Die $(10\bar{1}0)$ und $(11\bar{2}0)$ Ebenen haben gleiche Anzahl an Zn und O Atomen und sind unpolar. Durch diese unterschiedlichen Grenzflächen besitzt ZnO auch unterschiedliche physikalische (i. B. elektrische) und chemische Eigenschaften in die unterschiedlichen Raumrichtungen [12].

Der Gitterparameter a ist die Länge der Seitenkante der Grundfläche und der Gitterparameter c ist die Höhe der Elementarzelle. Der Parameter u ist definiert als Bindungslänge parallel zur c-Achse, also die Anionen-Kationen Bindungslänge oder Distanz zum nächsten Nachbarn b dividiert durch die Gitterkonstante c . In einer idealen Wurtzitstruktur ist $u=3/8=0,375$ und die Bindungswinkel $\alpha = \beta = 109,47^\circ$. Somit kann u auch als Maß für die Verschiebung des Anionengitters gegenüber dem Kationengitter entlang der c-Achse herangezogen werden.

Tabelle 1: Gitterparameter

a	c	u
3,2475-3,2501	5,2042-5,22075	0,3817-0,3856

In einem realen ZnO Kristall weichen die Gitterparameter, aufgrund des Ionencharakters der Bindungen, zu denen in einem idealen Kristall ab. Die Gitterparameter für a und c sind in Tabelle 1 ersichtlich [11]. Das Verhältnis c/a ist kleiner und u ist größer als im idealen Zustand. Aufgrund der Abweichung von der idealen Geometrie fallen die Ladungsschwerpunkte im Kristall nicht mehr zusammen und es kommt zu einer spontanen Polarisation entlang der c-Achse.

Für eine ideale Wurtzit Struktur ist R im Zentrum des Tetraeders mit den X Eckpunkten, sodass der eingeführte Faktor $u=0,375$ beträgt und alle RX Bindungen gleichwertig sind, siehe Abbildung 4. Die Distanz zwischen den drei äquivalenten X1, X2, X3 Atomen gleicht dem Gitterparameter a .

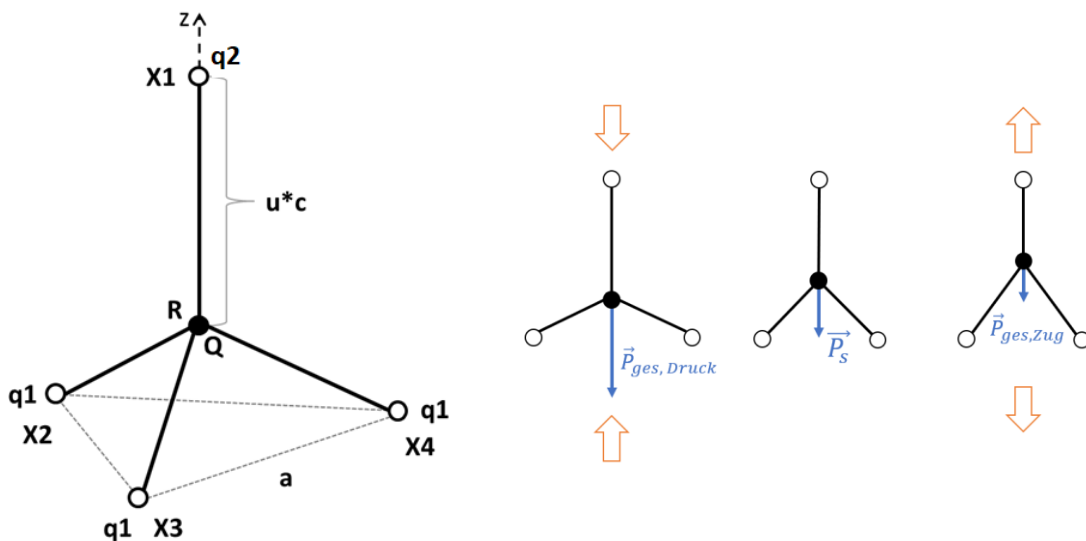


Abbildung 4: Punktladungsmodell a) der Wurtzitstruktur mit $R = Zn$ und $X = O$; b) Verschiebung des Zentrums in 2D mit äußerer Spannung: mit Druckspannung (links) vergrößert sich die gesamte Polarisation, in neutraler Position (Mitte) wirkt nur die spontane Polarisation P_s , und unter Zugspannung (rechts) verringert sich die Polarisation.

Die Werte von u und a können durch Röntgenspektroskopie ermittelt werden und es zeigt sich, dass in ZnO u vom idealen Wert abweicht, siehe Tabelle 1. Die Atome sind von ihren idealen Gitterplätzen etwas disloziert, was zur Folge hat, dass die beiden R und X Untergitter $u*c$ voneinander entfernt sind, wobei die positive Polarisationsachse z von R

in Richtung X1 gewählt wird. Zur Wahrung der Ladungsneutralität muss die Gleichung (6) erfüllt sein:

$$Q + q_1 + 3q_2 = 0 \quad (6)$$

Wobei q_1 und q_2 die Ladungen an den X und R Plätzen darstellen. Weiters kann die spontane Polarisation (Dipolmoment per Einheitsvolumen) durch Gleichung (7) berechnet werden:

$$P_s = \frac{4}{a^2\sqrt{3}} * \left(u * q_1 + 3 * q_2 * \left(u - \frac{1}{2} \right) \right) \quad (7)$$

Falls $q_1 = q_2$ vereinfacht sich Gleichung (7) zu Gleichung (8):

$$P_s = -\frac{4Q}{a^2\sqrt{3}} * \left(u - \frac{3}{8} \right) \quad (8)$$

Setzt man die zweifache Elementarladung für Q ein, ergibt sich der Wert der spontanen Polarisation in ZnO zu $-0,057 \text{ Cm}^{-2}$ [11].

In einer ungepolten Keramik ist die Gesamtpolarisation der Probe durch die Summe der spontanen Polarisation P_s in allen statistisch verteilten Domänen gegeben. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes Entstehung von Raumladungen im Bereich von Korngrenzen und Sekundärphasen. Eine mechanische Spannung Abbildung 4b ändert die Position der Ladungsschwerpunkte und es kommt zu einer Umverteilung dieser Raumladungen.

Kristallografisch gesehen, sind die positive und negative [0001]-Richtung aufgrund des fehlenden Inversionszentrum nicht äquivalent. Die {0001}-Ebenen, die zu dieser Richtung normal verlaufen, sind nur mit einer Atomsorte besetzt. Die (0001)-Ebene ist Zn terminiert (Head) und die (000 $\bar{1}$)-Ebene O terminiert (Tail). Daraus folgend liegt in Richtung der c-Achse auch die Polarisationsachse z. Durch Konvention verläuft die positive Polarisationsachse in der Wurzit Struktur des ZnO vom Kation zum Anion, also von der Zn-Ebene in Richtung der O-Ebene [11]. Dies hat zur Folge, dass die Richtung der positiven Kristallachse (c-Achse) und Polarisationsachse (z-Achse) genau entgegengesetzt verlaufen, was in der Literatur zu Verwirrung bei den Bezeichnungen „Head“ und „Tail“ zur Folge haben kann. Viele Materialeigenschaften, wie Wachstum,

Ätzbarkeit, Defektbildung, spontane Polarität, Piezoelektrizität, hängen von der Polarität ab.

Bei den piezoelektrischen Kristallklassen kann eine elastische Deformation auf den Festkörper elektrische Ladungen hervorrufen. Dies ist in der hexagonalen Wurtzitstruktur von ZnO der Fall. Eine leichte Änderung der Bindungsabstände von Kationen und Anionen ändert die Polarität und induziert ein elektrisches Dipolmoment in der Probe. Dieser Effekt nennt sich Piezoelektrizität. Im Gegenzug kann sich das Material verformen, wenn eine elektrische Spannung angelegt wird. Dies ist der inverse piezoelektrische Effekt [13].

Wird also eine elektrische und/oder mechanische Spannung an das Material angelegt, deformiert es sich. Da aber die von außen auf den Einkristall wirkenden Felder beliebig orientiert sein können (Zinkoxid besitzt richtungsabhängige Materialeigenschaften) ist es notwendig die Tensorschreibweise zu benutzen. Die Dehnung ε [-] des Kristalls wird durch den piezoelektrischen Spannungstensor d [m/V] und das elektrische Feld E [V/m] berechnet [14]:

$$\varepsilon_{ij} = d_{ijk}E_k \quad (9)$$

Im Hooke'schen Gesetz ist die Spannungsmatrix σ [Pa] über den Elastizitätstensor C [Pa] mit der Dehnungsmatrix ε verknüpft:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (10)$$

Oder in anderer Form über die Nachgiebigkeitsmatrix S [1/Pa]:

$$\varepsilon_{kl} = S_{ijkl}\sigma_{ij} \quad (11)$$

Da sowohl die Spannungsmatrix als auch die Dehnungsmatrix symmetrisch und über einen Tensor 4. Stufe miteinander verknüpft sind, gibt es im Allgemeinen 21 unabhängige Elastizitätskoeffizienten, die in einer 6 x 6 Matrix dargestellt werden können.

In der hexagonalen Wurtzitstruktur gibt es nur fünf voneinander unabhängige Komponenten und das Hooke'sche Gesetz ergibt sich in der Voigt Notation zu:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (12)$$

Die c-Achse liegt dabei per Konvention in z-Richtung.

In piezoelektrischen Kristallen wird elektrische Polarisation P_i durch mechanische Spannung oder mechanischer Dehnung induziert und ist proportional zu dem piezoelektrischen Dehnungstensor e_{ijk} [N/Vm] oder dem piezoelektrischen Spannungstensor d_{ijk} :

$$P_i = e_{ijk}\varepsilon_{jk} = d_{ijk}\sigma_{jk} \quad (13)$$

Wegen der Kristallsymmetrie verbleiben in der Wurtzitstruktur jedoch nur drei unabhängige Koeffizienten in der piezoelektrischen Dehnungs- und Spannungsmatrix:

$$\begin{pmatrix} P_{xx} \\ P_{yy} \\ P_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (14)$$

oder

$$\begin{pmatrix} P_{xx} \\ P_{yy} \\ P_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} \quad (15)$$

Die zugehörigen Werte sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 2: elastische Konstanten in [GPa] [11, 15]

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
190	110	90	196	39	40

Tabelle 3: piezoelektrische Koeffizienten [11, 12, 16]

e_{31} [Cm^{-2}]	e_{33} [Cm^{-2}]	e_{15} [Cm^{-2}]	d_{31} [CN^{-1}]	d_{33} [CN^{-1}]	d_{15} [CN^{-1}]
-0,62	0,96	-0,37	$-5,43 \cdot 10^{-12}$	$11,67 \cdot 10^{-12}$	$-11,34 \cdot 10^{-12}$

2.3 Elektrische Eigenschaften

ZnO ist ein II-VI Halbleiter mit einer großen und direkten Bandlücke von 3,4 eV bei 300 K. Daher würde das Material bereits eher zu den Isolatoren zählen, jedoch besitzt das Grundmaterial eine sehr hohe Defektdichte, welche erheblich zur elektrischen Leitfähigkeit beiträgt. Intrinsische Defekte wie interstitielles Zink Zn_i^{**} und Sauerstoffleerstellen V_O^{**} generieren neue Niveaus in der Bandlücke und ZnO erhält seine typische n-Typ Leitfähigkeit [17]. Die Ladungsträgerdichte liegt im undotierten Zustand bereits bei 10^{16} bis 10^{17} cm^{-3} und einer Leitfähigkeit von $0,3 \text{ Scm}^{-1}$. Für technisch nutzbare Varistoren sind diese Werte jedoch noch zu gering und können durch Dotieren mit diversen Elementen (siehe Kapitel 2.4) auf eine Ladungsträgerdichte von 10^{20} cm^{-3} und eine Leitfähigkeit bis zu 300 Scm^{-1} gesteigert werden [12].

2.4 Dotierung

Für die Herstellung von Varistoren wird zunächst ein ZnO Pulver mit Oxiden verschiedener Elemente gemischt. Während des Sinterns werden diese Oxide im Grundmaterial gelöst und tragen essentiell zur hoch nichtlinearen Strom-Spannungs-Charakteristik des Varistors bei. Die zwei heutzutage kommerziell genutzten Systeme sind Konzepte auf Bismuth (Bi) bzw. Praseodym (Pr) Basis. Die Zusatzstoffe Bi_2O_3 und Pr_2O_3 bilden während des Sinterns mit ZnO niedrig schmelzende Eutektika, wodurch andere Elemente homogen in das ZnO-Gitter eingebaut werden können. Wie in Kapitel 2.2 bereits erwähnt, hat ZnO eine sehr offene Struktur mit unbesetzten Oktaeder-

und Tetraederlücken in welchen Dotierstoffe relativ einfach Platz finden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Systemen ist, dass Bi dotiertes ZnO Zwillingskorngrenzen ausbildet, wohingegen dies bei Dotierung mit Pr nicht geschieht.

Es sei darauf hingewiesen, dass im Hinblick auf die Eigenschaften von Varistoren die Rolle der einzelnen Dotierstoffe noch nicht vollständig geklärt ist und die Materialentwicklung meist auf Basis empirischer Grundlagen geschieht. Das Dotieren mit Bi_2O_3 und Pr_2O_3 ist essenziell für das nicht-ohmsche Verhalten, ebenso verbessern Co_3O_4 und MnO_2 das nichtlineare Verhalten. Es hat sich herausgestellt, dass dotieren mit einer Kombination dieser Verbindungen eine bessere Nichtlinearität erzielt als mit nur einer Spezies. Aluminium und Gallium kontrollieren das Verhalten des elektrischen Widerstands der Körner und beeinflussen den Hochstrombereich, siehe Abbildung 5. Durch die verschiedenen Additive können neben dem Wurtzit auch noch weitere Phasen (Sb Spinell, Bi-reiche Glasphase) gebildet werden.

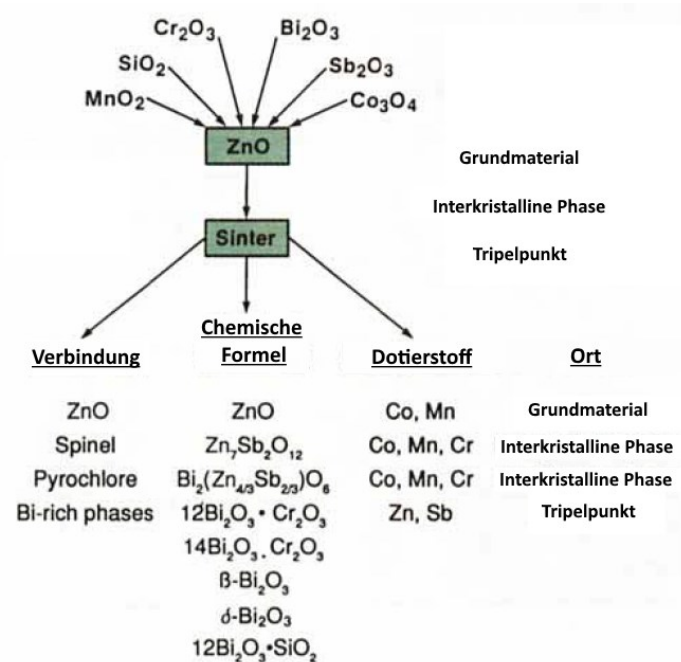


Abbildung 5: Einfluss der Dotierelemente auf einen Bismuth dotierten ZnO Varistor

Dotierstoffe werden an unterschiedlichen Orten im Gefüge eingebaut, siehe Abbildung 5. Stoffe wie Al, Mn, Co werden in das ZnO-Gitter eingebaut und wirken dort als Donatoren. Der Großteil der Dotierstoffe bildet jedoch Ausscheidungen in den Tripelpunkten oder im Korninneren. Ein kleiner aber essentieller Teil des Bi und Pr lagert sich an den Korngrenzen an und stabilisiert dort akzeptorartige Defekte. In der Korngrenz-Region wird die Zinkleerstellen $[\text{V}_{\text{Zn}}]$ Konzentration erhöht (=Akzeptor) und die Sauerstoffleerstellen $[\text{V}_{\text{O}}]$ Konzentration (=Donatoren) gesenkt. Dadurch verarmen

die Korngrenzen an mobilen Ladungsträgern, wohingegen diese im Korninneren angereichert werden. Elektronen nahe der Korngrenze rekombinieren mit den Akzeptoren bis ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem Korninneren und der Korngrenze erreicht ist. Durch die Coulomb Abstoßung entsteht eine positiv geladene Verarmungszone die ca 50 nm an jeder Seite der Korngrenze in das Korninnere reicht. Dies führt zu Ausbildung einer Doppel-Schottky Barriere, welche maßgeblich die elektrischen Eigenschaften des Varistors beeinflusst [18].

2.5 Doppel Schottky Barriere

Das Bändermodell in Abbildung 6a beschreibt die Entstehung einer solchen geladenen Korngrenze. Dabei sieht man links und rechts das Bändermodell zweier identischer halbleitender Körner. Auch das Material der Korngrenze in der Mitte sollte dieselbe Zusammensetzung haben, enthält jedoch Dotierstoffe und Defekte. Dadurch hat sie ein anderes Fermi Niveau als die zwei Körner. Verbindet man nun diese drei Materialien, formt sich eine Korngrenze und Elektronen fließen bis die Gibbsche-Energie pro Elektron überall dieselbe ist und sich das Fermi Niveau angeglichen hat [1].

Wie bereits im Kapitel 2.4 erwähnt, lagern sich bestimmte Dotierstoffe an der Korngrenze an, welche dort Akzeptorzustände stabilisieren. Dadurch fließen Elektronen aus dem Korninneren in die Grenzschicht bis ein energetisches Gleichgewicht hergestellt ist und es kommt zu einer Anhäufung an negativen Ladungsträgern. Durch die Coulombsche Abstoßung bildet sich eine positive Raumladungszone, welche von der Korngrenze ca 50 nm in das Innere der beiden angrenzenden Körner ragt [19]. Die so entstandene elektrostatische Barriere Φ_B nennt sich Doppel Schottky Barriere (DSB).

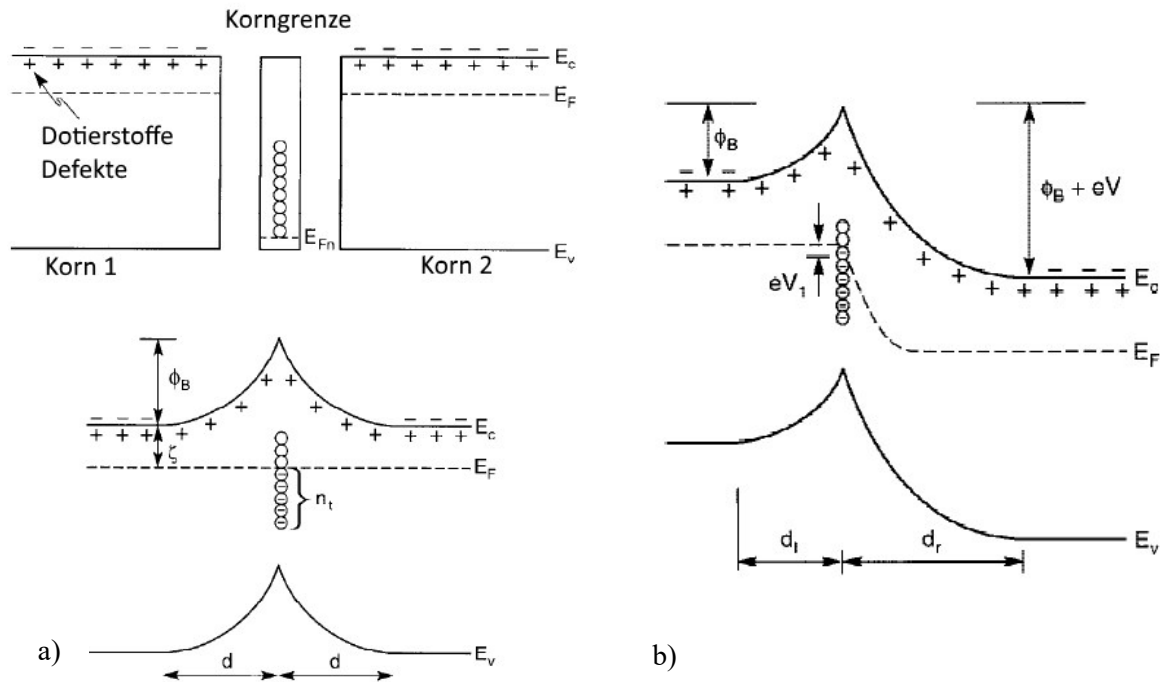


Abbildung 6: Bändermodell a) Schematische Darstellung der Doppel Schottky Barriere; b) mit angelegter Spannung [1]

Bei Anlegen einer äußeren, elektrischen Spannung verändert sich die Bandstruktur, siehe Abbildung 6b. Wird an die linke Seite eine negative Spannung angelegt, d.h. mit Elektronen gespeist, hebt sich das Energieniveau. Ab einer bestimmten Spannung (Schaltspannung) können die Elektronen, auch als Majoritätsladungsträger bezeichnet, die Potentialbarriere überwinden. Im anderen Korn haben sie eine so hohe kinetische Energie, dass durch Stoßionisation Minoritätsladungsträger (Löcher) erzeugt werden. Diese Löcher diffundieren aufgrund der Wirkung des elektrostatischen Felds zurück zur Korngrenze und rekombinieren dort mit negativen Ladungen. Dadurch wird die Potentialbarriere sukzessive abgebaut und immer mehr Elektronen fließen über die Korngrenze. Dieser lawinenartige Effekt ist Grund für die hohe Nichtlinearität des Varistors [1].

Die richtungsabhängigen elektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften des Zinkoxids verlangen jedoch eine Erweiterung des Modells. Wie Raidl et al. [5] zeigen konnten, beeinflusst die Lage der Körner zueinander die Bandstruktur der DSB, Abbildung 7b. Bei Anlegen einer äußeren, mechanischen Spannung werden durch Piezoelektrizität elektrische Ladungen induziert. Die Anzahl der induzierten Ladungen hängt von der Lage des äußeren Spannungsvektors zu der des Polarisationsvektors ab.

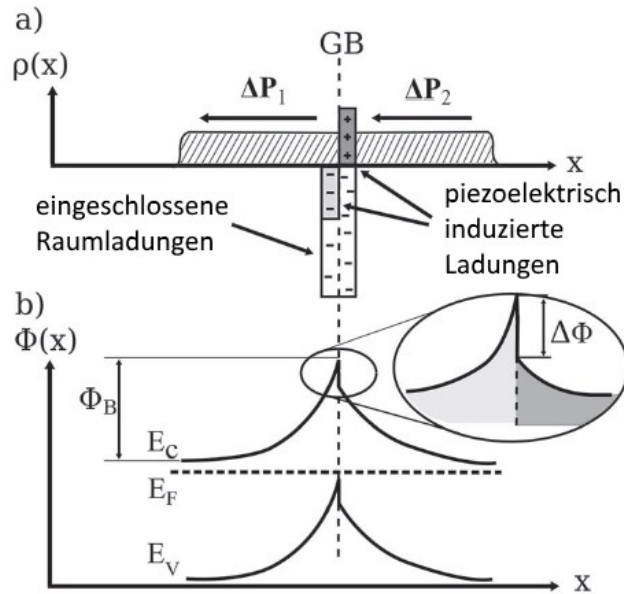


Abbildung 7: Abhängigkeit der Kornorientierung a) Ladungsverteilung zweier Körner mit Raumladungszone (schattiert); b) asymmetrisches Bändermodell der Körner unterschiedlicher Orientierung

Abbildung 7a zeigt zwei Körner in Head-Tail Konfiguration. Eine äußere, mechanische Spannung induziert in beiden Körnern eine gleich große elektrische Spannung, jedoch unterschiedlichen Vorzeichens. Es kommt zu einer Erniedrigung der Potentialbarriere an der Head Seite und einer Erhöhung an der Tail Seite. In der Raumladungszone befinden sich in beiden Körnern somit unterschiedlich viele Ladungen und in der Korngrenze wird ein Dipol ausgebildet, welcher einen Sprung der Potentialbarriere $\Delta\Phi$ im Bändermodell erzeugt. Dieser piezoelektrisch induzierte Offset ist verantwortlich für die bezüglich der Stromrichtung asymmetrischen I-U Kennlinien.

3 Experimentelle Durchführung

Ziel der Experimente ist die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit von Zinkoxid Varistoren zu beschreiben. Dazu werden zunächst uniaxiale Druckversuche an den gesamten Varistoren durchgeführt und auf unterschiedlichen Spannungsniveaus die I-U Kennlinien aufgenommen. Danach werden aus diesen Varistoren dünne Schliffe herausgearbeitet, die nur noch aus einer Lage Körner bestehen. Durch Aufkleben auf einen Piezoaktor und dessen Aktivierung wird auf diesen Dünnschliffen ein biaxialer Dehnungszustand aufgebracht. Mittels eines speziellen Messgeräts werden I-U

Kennlinien auf unterschiedlichen Dehnungsniveaus über einzelne Korngrenzen aufgenommen. Dies ist ein völlig neues Konzept zur elektro-mechanischen Charakterisierung von Varistorgefügen, welches in dieser Arbeit das erste Mal angewendet wird.

3.1 Probenmaterial

In der Diplomarbeit werden zwei unterschiedliche Probengrößen behandelt, die sich auch in der Zusammensetzung unterscheiden. Beide Typen werden in Serie von der Firma Epcos OHG hergestellt und basieren auf Zinkoxid.

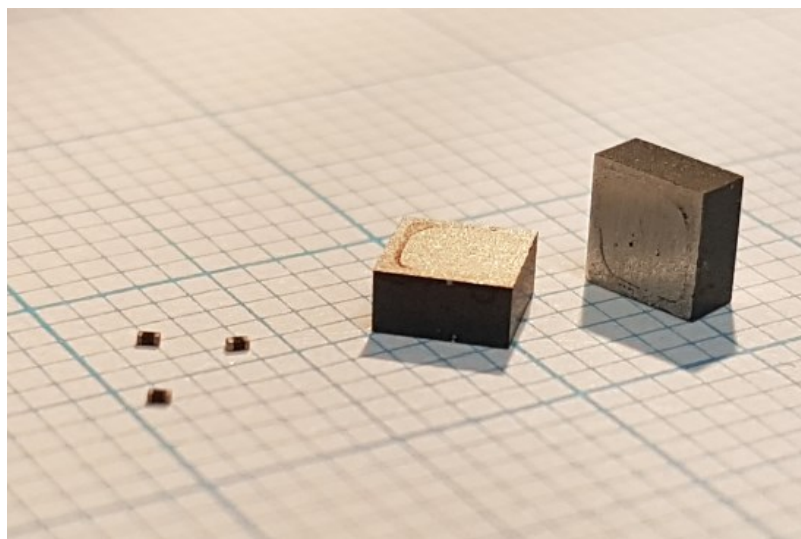


Abbildung 8: Probenmaterial: links MLV0201, rechts V6T1

In Abbildung 8 sind links Musterteile von Multilayer-Varistoren (MLV) der Bauform 0201 dargestellt. Diese Typbezeichnung bezieht sich auf die Baugröße von 2/100 inch mal 1/100 inch, was einer Länge von 540 μm , Breite 290 μm und einer Höhe von 240 μm entspricht. Aufgrund der geringen Baugröße werden diese Varistoren hauptsächlich auf Platinen eingesetzt. Als Varistormasse wurde hier ein Praseodym-basiertes Zinkoxid verwendet.

Dieser im Folgenden als „MLV0201“ Typ bezeichnetes Musterbauteil Innenelektroden aus Palladium und wie am Schliff in Abbildung 9 a) gut ersichtlich, sind diese mit einer kappenförmigen Außenelektrode aus Silber verbunden, um eine Kontaktierung zu ermöglichen. Der Abstand der Innenelektroden beträgt 20 μm und die Breite 95 μm . Bei einem Überlapp von 170 μm beträgt das aktive Volumen des Varistors somit $3,23 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$. Die mittlere Korngröße beträgt $(6,7 \pm 3,2) \mu\text{m}$ und wurde mit dem Linienschnittverfahren bestimmt [1]. Zwischen den Innenelektroden befinden sich meist

2-3 Körner in Serie und der Schaltvorgang des Bauteils beginnt bei 3 V, siehe Abbildung 10.

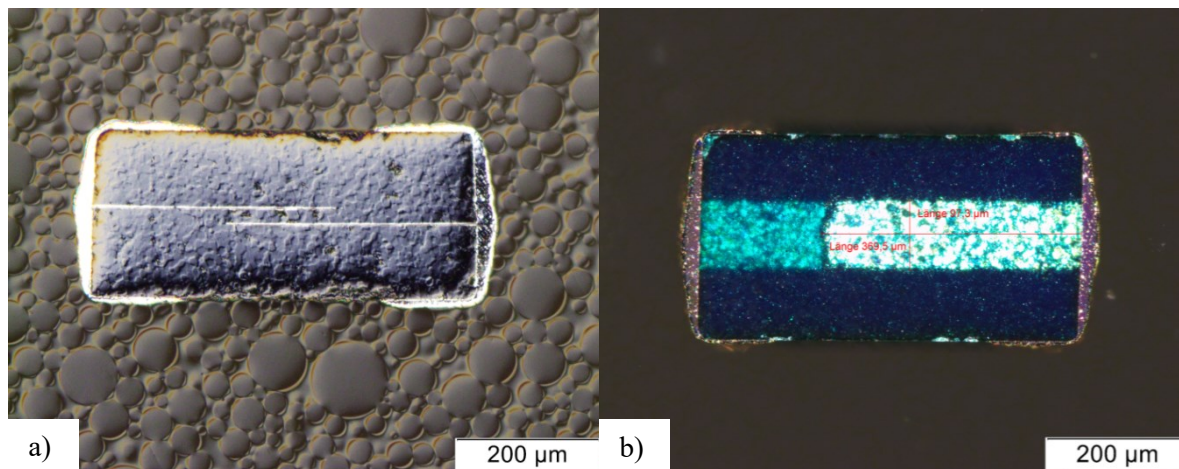


Abbildung 9: Schliff MLV0201: mit Elektroden a) senkrecht b) parallel zur Oberfläche

Die zweite untersuchte Probenart in dieser Arbeit sind Bismut-basierte Varistormassen, die als Energievaristoren eingesetzt werden. Im folgenden wird diese Probensorte mit „V6-T1“ bezeichnet.

Aus einem größeren, zylindrischen Bauteil (Typ E41) wurden Proben mit einer quaderförmigen Geometrie von 3,5 x 3,5 x 0,66 mm herausgeschnitten. Für Aufnahme der I-U Kennlinien wurden diese Blöcke an den Deckflächen mit Silber kontaktiert, siehe Abbildung 8. Die mittlere Korngröße wurde mit dem Linienschnittverfahren bestimmt und beträgt $(10,8 \pm 0,4) \mu\text{m}$ [6]. Durch den viel größeren Abstand der Elektroden, im Vergleich mit den MLV0201 Bauteilen, befinden sich mehr Korngrenzen dazwischen, was eine höhere Schaltspannung zur Folge hat, siehe Abbildung 10 b.

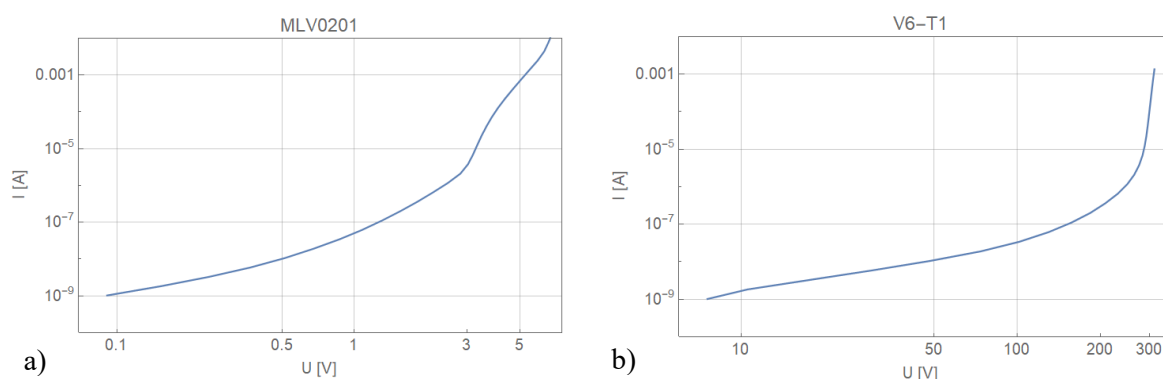


Abbildung 10: Typische Varistor I-U Kennlinie a) MLV0201 b) V6-T1

In Abbildung 11 sind die Gefüge der beiden Varistorarten dargestellt. Nach der 1 μm Diamantpolitur werden die Schiffe mit einer Oxidpolitur endpoliert. Dadurch werden die Körner, je nach Orientierung, unterschiedlich stark abgetragen und die Korngrenzen

kommen zum Vorschein. Der größte Unterschied der Gefüge liegt in der Ausbildung von Zwillingskorngrenzen in den Bismut dotierten V6T1 Proben (Abbildung 11b). Die Korngröße ist in diesem Gefüge zwar höher, was das Kontaktieren der einzelnen Körner vereinfacht, jedoch sind darin auch eine größere Anzahl an Ausscheidungen zu erkennen und somit wird das Finden geeigneter Kornpaare zur Charakterisierung deren Korngrenze erschwert.

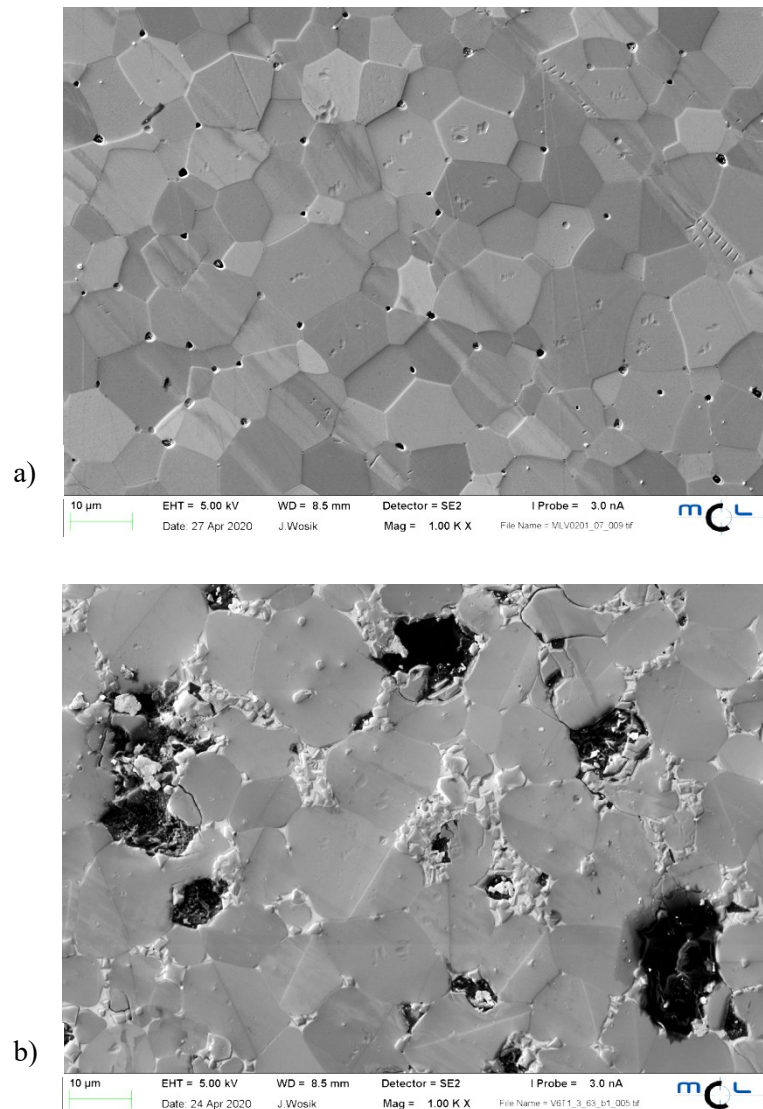


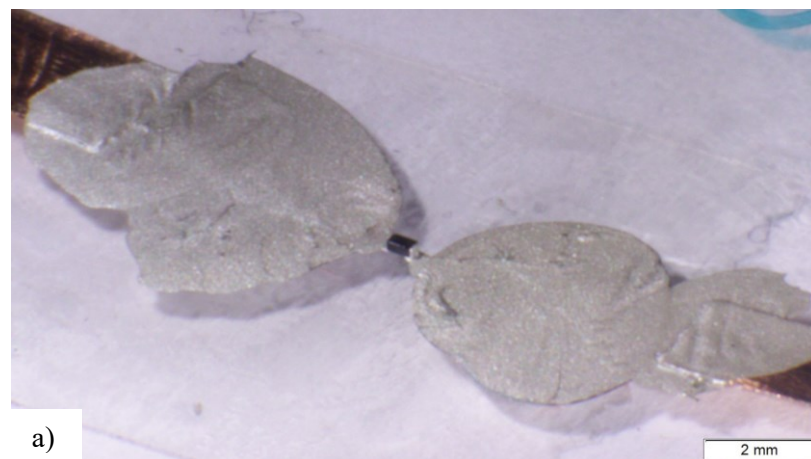
Abbildung 11: REM Aufnahmen der Oberfläche mit OPS-Politur a) MLV0201 b)V6-T1

3.2 Uniaxiale Druckversuche am Bauteil

Das grundlegende Prinzip des piezotronischen Effekts, dass sich durch piezoelektrisch induzierte Ladungen das Schaltverhalten steuern lässt, soll zunächst am ganzen Varistor gezeigt werden. Dazu wird mit einer statischen Materialprüfmaschine eine definierte uniaxiale Druckspannung auf den präparierten Varistor aufgebracht und jeweils die I-U Kennlinie des Bauteils aufgenommen.

3.2.1 Probenpräparation

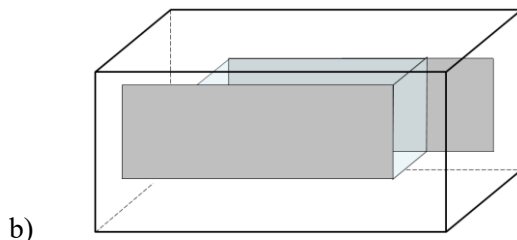
Ziel des Prüfaufbaus ist die Aufbringung von uniaxialen Druck. Um dies zu gewährleisten, und eine momentenfreie Krafteinleitung zu ermöglichen sowie Spannungsspitzen zu vermeiden, müssen die Proben planparallel zu den Stempeln der Prüfeinrichtung aufliegen.



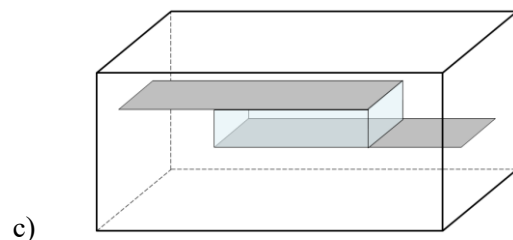
a)

stehend

liegend



b)



c)

Abbildung 12 a) Probenpräparation der MLV0201 Varistoren für uniaxialen Druckversuch mit schematischer Darstellung für b) stehende und c) liegende Konfiguration und markierten Aktivbereich

Bei den MLV0201 Proben wird dazu zunächst die Metallisierung an den Seitenflächen mit SiC-Schleifpapier 5 μm Körnung entfernt, sodass nur mehr an den Stirnflächen die Metallisierung zur Kontaktierung besteht. Danach wird der Varistor in zwei

unterschiedlichen Konfigurationen planparallel mit den Innenelektroden auf einen Objektträger mit „UHU Blitzschnell“ geklebt. Die Stirnflächen werden nach Trocknung des Klebers mit Leitsilber ACHESON 1415 kontaktiert. Die Silberleitpaste wird wiederum mit einseitig klebenden Kupferbändern zur einfacheren Kontaktierung verbunden, siehe Abbildung 12 a).

Die V6T1 Varistoren werden lediglich mit dem 5 μm SiC-Schleifpapier an den Außenelektroden angeschliffen, sodass diese erhalten bleiben, aber etwaige Unebenheiten ausgeglichen werden.

3.2.2 Prüfaufbau

Der mechanische Druck wird an die MLV0201 Proben mittels einer Spindelprüfmaschine der Firma Messphysik des Typs „ μ -Strain“ aufgebracht. Um die elektrische Isolierung der Probe während des Versuchs zu gewährleisten wird ein Stempel und eine Aufstandsfläche aus nichtleitendem Siliziumnitrid verwendet (Abbildung 13). Die Flächen des Stempels und der Aufstandsfläche sind zunächst möglichst planparallel zu justieren damit eine zentrale Krafteinleitung garantiert werden kann. Zur Ermittlung der Kraft wird ein „AEP 100 N“ Druck-Kraftaufnehmer verwendet.

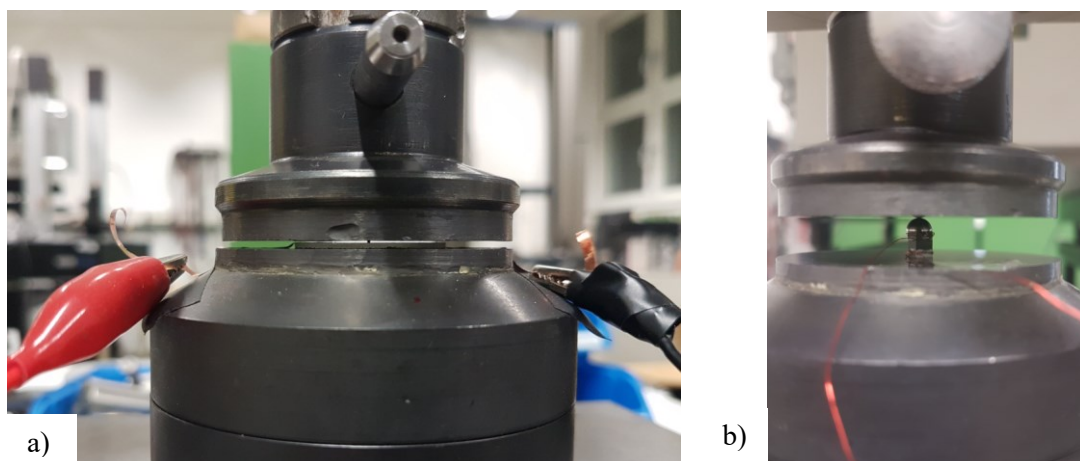


Abbildung 13: Spindelprüfmaschine mit Stempel und Aufstandsfläche aus Siliziumnitrid und eingespannter a) MLV0201 b) an V6T1 Probe.

Die V6T1 Proben sind mit einer Außenmetallisierung versehen. Damit keine Fremdmaterialien die Ergebnisse der Druckprüfung beeinflussen, wird die zu messende

Probe zwischen zwei Dummy-Varistoren gelegt. Die Elektroden der Dummy-Varistoren werden über die Seitenflächen mit Silberleitpaste mit einem Kupferdraht kontaktiert. Durch Stapeln von zwei Dummy-Varistoren und der zu messenden Probe in der Mitte bekommt man eine flächige Kontaktierung der Elektroden. Zusätzlich wird auf den oberen Dummy-Varistor eine keramische Halbkugel aufgesetzt, um eine zentrale und momentenfreie Krafteinleitung zu ermöglichen. Der Druckversuch wird an einer „Messphysik MiDi 10-56x11“ Spindelprüfmaschine mit einem „Zwick/Roell Xforce HP 10kN“ Kraftaufnehmer durchgeführt.

Die Aufnahme der I-U Kennlinien während der Druckversuche erfolgt bei beiden Probenarten mittels einem „Keithley Sourcemeter SMU 2410“, welches eine Digitalmultimeter mit integrierter Gleichspannungsquelle ist. Die Ansteuerung und Auswertung der Source Measure Unit erfolgt mit der „Agilent VEE Pro“ (siehe Anhang A) Messsoftware durch ein GPIB Kabel.

3.2.3 Versuchsdurchführung

Die präparierten Proben auf den Glasträgern werden zentral auf den Stempeln der Spindelprüfmaschine platziert. Die Kupferkontakte der Proben werden mittels Krokodilklemmen und Messleitungen mit dem Sourcemeter verbunden. Zusätzliche werden die Messleitungen am Stempel mit Klebeband fixiert, damit die eingelegten Proben nicht verrutschen. Nun wird die Probe schrittweise auf zunehmende Spannungsniveaus belastet, siehe Tabelle 4, und dazu jeweils die I-U Kennlinie aufgenommen. Die Berechnung der jeweiligen Prüfkräfte F erfolgt dabei mit der Formel (16).

$$F = \sigma * A \quad (16)$$

Je nach Prüfkonfiguration müssen die jeweiligen Auflageflächen A der Proben angepasst werden. Die kleinste Auflagefläche bieten die MLV0201 Proben in der Konfiguration „stehend“ mit $0,13 \text{ mm}^2$. Die Konfiguration „liegend“ der MLV0201 Proben hat eine Fläche von $0,16 \text{ mm}^2$. Die wesentlich größeren V6T1 Proben mit einer Fläche von 12 mm^2 erfordern dementsprechend höhere Prüfkräfte und werden auf einer größeren Spindelprüfmaschine belastet. Die Annäherung an die Oberfläche erfolgt mit 2 mm/min bis eine Prüfkraft von $0,1 \text{ N}$ registriert wird. Die Prüfgeschwindigkeit zum Anfahren an

die jeweiligen Kraftwerte wird auf 0,1 mm/min reduziert. Alle Versuche werden bei 24°C und 33 RH durchgeführt.

Tabelle 4: Spannungsniveaus und die dazu aufzubringenden Prüfkräfte für unterschiedliche Prüfkfigurationen

σ [MPa]	MLV0201		V6T1
	liegend [N]	stehend [N]	liegend [N]
0	0	0	0
10	1,6	1,3	120
60	9,4	7,8	720
110	17,2	14,4	1320
150	23,5	19,6	1800
200	31,3	26,2	2400
250	39,2	32,7	3000
300	47,0	39,2	3600
350	-	-	4200

Für jede mechanisch angelegte Spannung wird I-U Kennlinie in Forward (FWD) und Reverse (REV) Richtung aufgenommen. Die Aufnahme der I-U Kennlinien erfolgt stromgesteuert, um eine Überlast an den Varistorproben zu verhindern. Dazu wird, beginnend bei 1 nA, schrittweise der angelegte Strom um den Faktor 1,8 gesteigert bis 10 mA erreicht sind. In diesem Bereich wird der Leckstrom- und Schaltbereich gut abgebildet. Um das kapazitive Verhalten des Varistors zu berücksichtigen, werden pro angelegtem Stromniveau mehrere Spannungsmessungen durchgeführt. Der letzte aufgenommene Spannungswert (am Ende des Ladevorgangs) wird zur Auswertung herangezogen wird. Mit ansteigender Stromstärke wird die Anzahl der Messungen reduziert, damit eine zu starke Erwärmung, und mögliche Degradation, der Proben verhindert wird. Für weitere Details des Agilent VEE Pro Messprogramms siehe Anhang A.

3.3 Biaxiale Druckversuche an einzelnen Korngrenzen

Um zu zeigen, dass der makroskopische Effekt eine Summation der Effekte der in einem Netzwerk (Serien- und Parallelschaltung) verschalteten Körnern ist, werden die I-U Kennlinien einzelner Korngrenzen mittels Mikromanipulatoren unter biaxialem Druck aufgenommen. Dazu wird ein Dünnschliff des Varistors (Dicke $< 20 \mu\text{m}$) angefertigt und auf einen Piezoaktor geklebt. Durch gezielte elektrische Ansteuerung des Aktors wird dieser mit der aufgeklebten Probe in den beiden in-plane Richtungen gestaucht und so wird eine biaxiale Druckspannung am Gefüge erzeugt. Mit dieser Methode wird nicht nur eine neue Art von Prüfeinrichtung verwirklicht, sondern es können auch erstmals handelsübliche Varistoren auf den piezotronischen Effekt untersucht werden.

3.3.1 Probenpräparation

Zur elektro-mechanischen Charakterisierung der Varistoren, werden Dünnschliffe von den beiden betrachteten Probentypen angefertigt. Bei der Aufnahme der I-U Kennlinie sollen Ströme auf parallelen Pfaden in der Tiefe vermieden werden. Es wird also eine Schichtdicke mit ungefähr einer Kornlage angestrebt. Ebenso soll das Gefüge die Bewegung des Piezoaktors kongruent mit vernachlässigbarer Rückwirkung mitmachen. Dies sind die Gründe für die Motivation die Probe möglichst dünn (Dicke $< 20 \mu\text{m}$) zu präparieren, um nur mehr eine Kornschicht auf dem Piezoaktor zu haben.

Die prinzipielle Vorgehensweise zur Herstellung eines Dünnschliffs ist für beide Varistortypen gleich. Zunächst wird ein einzelner Varistor mittels VersoCit-2 Pulver und VersoCit-2 Härter mit den Elektroden parallel zur Oberfläche kalteingebettet. Mit einer Poliermaschine der Firma Struers GmbH wird mit einem Siliziumkarbid Schleifpapier $15\mu\text{m}$ Körnung begonnen Material abzutragen. Bei den MLV0201 Proben können die Innenelektroden durch Differentielle Interferenz Mikroskopie im Lichtmikroskop sichtbar gemacht werden. Kommt eine Innenelektrode in der Tiefe des Schliffs deutlich zum Vorschein, wird auf ein Schleifpapier der Körnung $5 \mu\text{m}$ gewechselt. Das Material wird weiter abgetragen bis die erste erreichte Innenelektrode vollständig entfernt ist. Danach wird auf ein Poliertuch mit Diamantsuspension $3 \mu\text{m}$ und schließlich $1 \mu\text{m}$ reduziert bis die Oberfläche riefenfrei ist und eine gute Qualität aufweist. Wichtig dabei ist möglichst

wenig Druck beim Schleifen und Polieren aufzubringen, damit das Einbringen von Eigenspannungen vermieden wird. Der Schliff wird mehrere Stunden in Aceton eingelegt (am besten über Nacht), sodass sich die Probe mittels Pinzette leicht aus der Einbettmasse lösen lässt. Der herausgelöste Schliff wird nochmals mit Aceton gereinigt um ihn anschließend staub- und fettfrei auf einem Piezoaktor (TDK PowerHap, Modell 26H023V120¹ verkleben zu können.

Dazu wird mit einer Nadel ein dünner Streifen UHU PLUS ENDFEST 2-K-Epoxidharzkleber auf einem TDK PowerHap 15G Aktor aufgetragen und die Probe mit der polierten Seite nach unten aufgeklebt. Bis der Kleber bei Raumtemperatur vollständig ausgehärtet ist, dauert es circa 24 Stunden. Auf der Rückseite des Aktors wird ein REM Probenhalter angeklebt, um diesen während des folgenden Schleifvorgangs besser handhabbar zu machen. An der Probe wird nun von der zweiten Seite solange mit Schleifpapier mit 5 µm Körnung Material abgetragen, bis die zweite Innenelektrode vollständig entfernt ist. Danach wird zum Polieren auf ein Poliertuch mit 3 µm und anschließend 1 µm Diamantsuspension gewechselt. Um die einzelnen Körner im Gefüge unter dem Lichtmikroskop sichtbar zu machen, wird als finaler Schritt die Probe mit einer Oxid-Polier-Suspension (OPS) behandelt. Dies ist ein chemisch-mechanisches Polierverfahren bei dem Körner je nach Orientierung unterschiedlich stark abgetragen werden und es so zu einem Höhenunterschied zwischen den einzelnen Körnern kommt, der im Lichtmikroskop sichtbar wird. Abbildungen zu der jeweiligen Präparationsstufe sind in Abbildung 14.

Mit dieser Methode gewährleistet man eine Dicke des Schliffs unter 20 µm, da dies der Abstand der beiden abgetragenen Innenelektroden ist. Bei den V6T1 Proben wurde im Prinzip gleich vorgegangen, nur wurde aufgrund der fehlenden Innenelektroden die Höhe des Schliffs laufend mit der Differenz der Position des Z-Triebs bei Fokussierung von Schlifffläche zu Aktor Oberfläche kontrolliert.

Nach der abgeschlossenen Schliffpräparation werden dem Aktor an seinen Kontaktstellen isolierte Kupferdrähte, für die elektrische Ansteuerung mit einer Stromquelle, angelötet.

¹ https://product.tdk.com/info/de/products/sw_piezo/haptic/powerhap/index.html

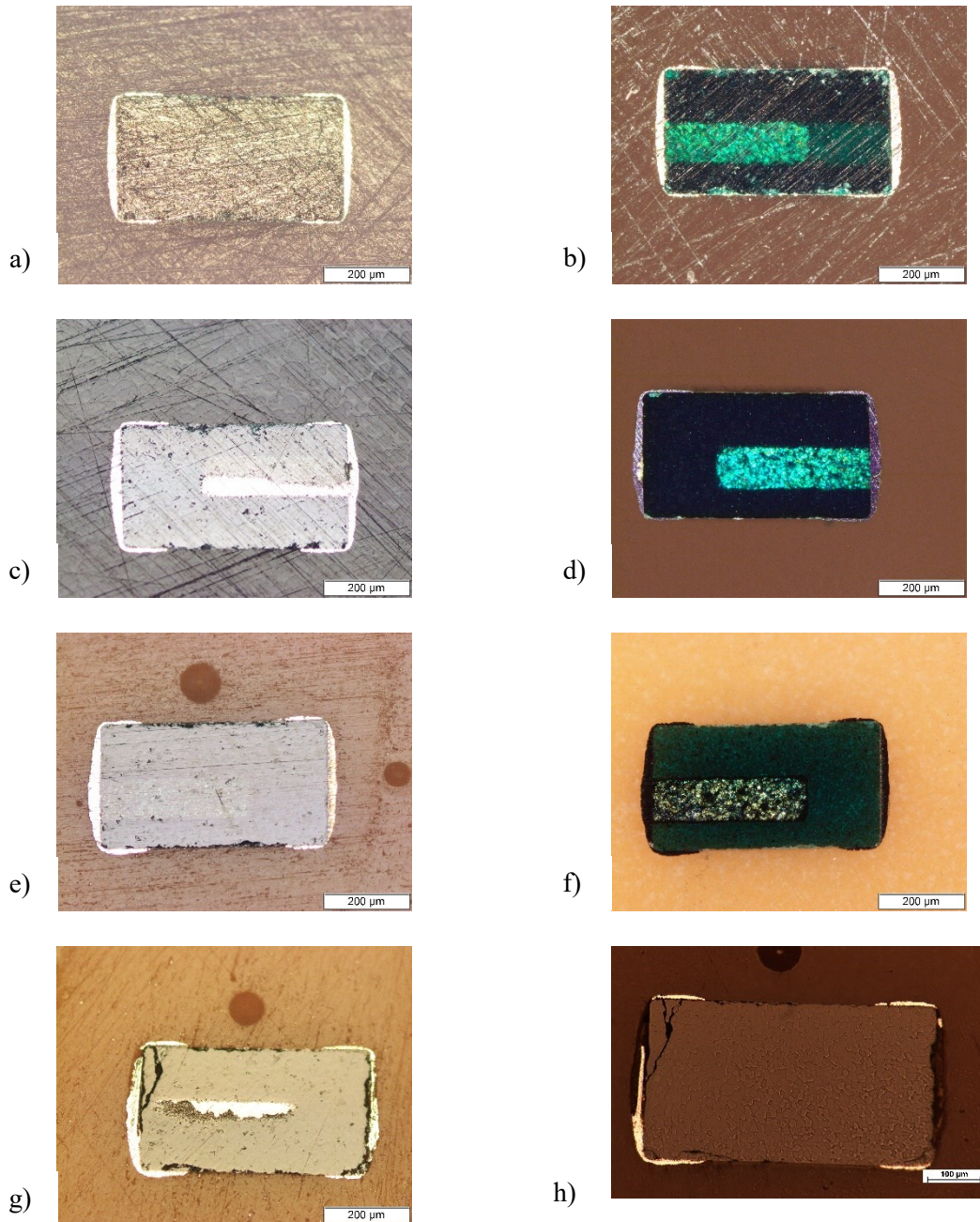


Abbildung 14: Stufen der Präparation eines MLV0201 Dünnschliffs. a) 15 µm SiC Papier b) Sichtbarmachung der Innenelektroden mit Differenzieller Interferenzkontrast Mikroskopie (DIK) c) entfernen der ersten Elektrode d) nur mehr 1 Elektrode sichtbar mit DIK und poliert mit 1 µm e) Schliff umgedreht, auf Aktor geklebt und von der zweiten Seite mit 5 µm SiC Papier geschliffen bis Innenelektrode erkennbar f) mit DIK g) Entfernung der zweiten Elektrode h) finale OPS Politur

3.3.2 Prüfaufbau

Die elektrische Charakterisierung erfolgt mit dem Prober Shuttle 4 (PS4), Kleindiek Nanotechnik GmbH, siehe Abbildung 15. In diesem Messgerät sind vier Mikromanipulatoren in radialer Anordnung verbaut. Jeder Mikromanipulator wird individuell angesteuert und die Messspitzen können dreidimensional bewegt werden. Dies bringt den Vorteil, dass feine Unebenheiten im Gefüge ausgeglichen werden können und die Vierleitermessung ermöglicht wird. Die Messspitzen haben einen Spitzenradius von 150 nm und sind aus Wolfram gefertigt, was einen sehr kleinen Kontaktwiderstand zur ZnO Oberfläche mit sich bringt. Die Probe wird mit dem Stift des angebrachten REM Probenhalter in die dafür vorgesehene Bohrung des Probenhalters (engl.:substage) gesteckt, welche ebenfalls in der Ebene bewegbar ist. Die hohe Flexibilität und Genauigkeit, die das PS4 bietet, macht es zu einem ausgezeichneten Messgerät zur elektrischen Charakterisierung von Gefügen mit sehr kleinen Korngrößen (bis zu 2 μm) und für miniaturisierte Bauteile der Mikroelektronik.

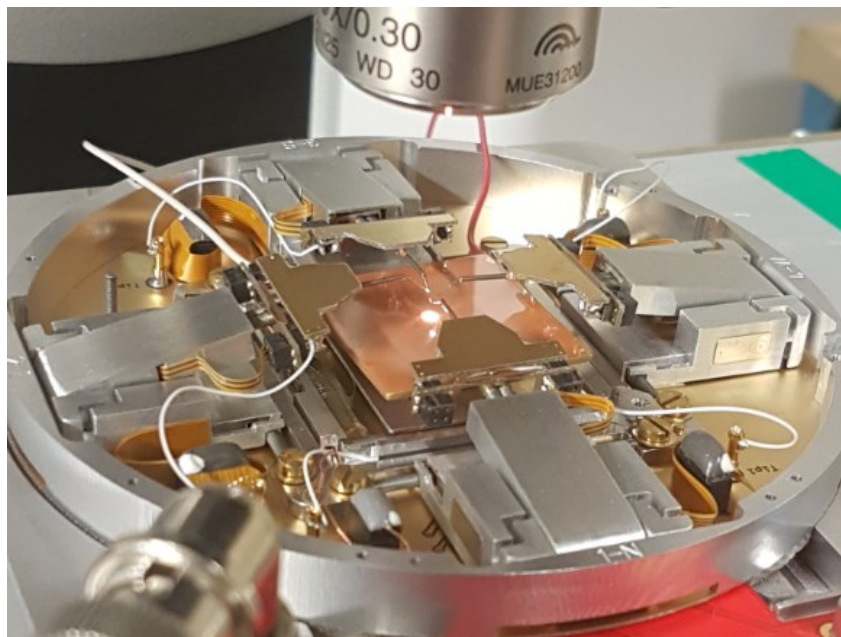


Abbildung 15: Prober Shuttle 4 unter dem Mikroskop mit eingespannter Probe

Die Bewegung der Mikromanipulatoren erfolgt über einen Controller, der mit den Steuereinheiten des PS4 verbunden ist. Zur Verbindung der Steuereinheiten mit dem PS4 wird eine IEEE 1284 Schnittstelle verwendet. Zur elektrischen Messung sind die Messspitzen des PS4 mittels Koaxialkabel an ein Digitalmultimeter mit kombinierter DC-Quelle (Modell 2634B, Keithley Inc., Cleveland, Ohio) angeschlossen. Die

Ansteuerung dieser Source Measure Unit erfolgt über die TSP Express Software Version 1.2.1. Weiters werden die Kupferdrähte des Haptik Sensors zur elektrischen Aktivierung über Krokodilklemmen mit einer Gleichspannungsquelle (Modell 2410B, Keithley Inc, Cleveland, Ohio) verbunden.

Da sich die elektrischen Eigenschaften von ZnO im Vakuum aufgrund der geringen Sauerstoffkonzentration verändern [20], werden sämtliche Messungen unter einem Nikon Eclipse LV100ND Lichtmikroskop durchgeführt. Erforderlich ist dabei ein Objektiv mit 100x Vergrößerung und großem Arbeitsabstand (Nikon T Plan SLWD 100x/0,6). Um eine einfache Positionierung der Messspitzen und sanftes Aufsetzen auf die Probenoberfläche zu gewährleisten wird das Lichtmikroskop über eine Kamera (Nikon DSr2) und der „NiS Elements 5.02“ Software mit dem Computer verbunden. In der Software kann weiter digital in den Bildausschnitt gezoomt werden.

3.3.3 Versuchsdurchführung

Ziel dieser Charakterisierung ist es die I-U Kennlinie über einzelne Korngrenzen bei verschiedenen Niveaus eines äquibiaxialen Dehnungszustandes aufzunehmen. Da es beim Kontakt von den metallischen Messspitzen mit der keramischen Probenoberfläche zur Ausbildung von Schottky Barrieren kommt, welche einen elektrischen Widerstand im selben Größenbereich wie die zu analysierende Korngrenze aufweisen, werden alle Versuche mittels Vierleitermessung durchgeführt. Vorteil dieser Methode ist, dass der Einfluss der Kontaktwiderstände auf die eigentliche Messung minimiert wird. Zur Durchführung werden zunächst jeweils zwei Messspitzen auf benachbarten Körnern aufgesetzt. Über die beiden äußeren Kontakte wird der eigentliche Messstrom aufgeprägt, während an den beiden inneren Kontakten Spannungsabfall an der Korngrenze gemessen wird. Möglich ist das mit dem Dualchannel Keithley 2634B SourceMeter, welches über zwei Messkanäle verfügt. Am Kanal A wird über die äußeren Kontakte spannungsgesteuert der Messstrom vorgegeben, während der Kanal B stromlos gehalten wird und als Voltmeter dient (siehe Abbildung 16). Die Messspitzen sind über Koaxialkabel mit der SMU verbunden, wobei ein Relais dazwischengeschaltet ist, das die Kanäle A_{LO} und B_{Hi} vertauschen kann. Dies bringt den Vorteil, dass die Kontaktspannungen der Spitzen überprüft werden können, indem die Leitungen vertauscht werden und beide Messspitzen auf einem Korn mit demselben Kanal

verbunden werden. Die Messung der Kontaktspannung erfolgt bei 100 nA und obwohl diese durch die Vierleitermessung egalisiert wird, wird darauf geachtet sie doch möglichst klein zu halten, um das Messergebnis nicht durch Erwärmungseffekte zu verfälschen.

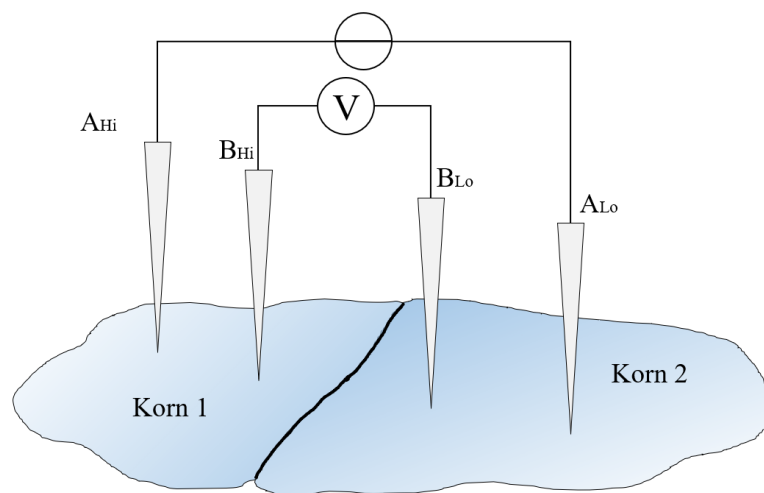


Abbildung 16: schematische Darstellung der Vierleitermessung

Alle Versuche werden in FWD und REV Richtung durchgeführt. Dazu wird mit der TSP Express Software im Kanal A der SMU, von A_{Hi} zu A_{Lo} , der Messstrom spannungsteuert in 80 Pulsen linear von 0 bis 4 V, bzw -4 V, vorgegeben, wobei der maximale Strom auf $10 \mu A$ begrenzt ist. Kanal B fungiert durch Anlegen eines Stroms von 0 A als Voltmeter und misst zu jedem Strompuls die Spannung über die Korngrenze. Details zu den Messparametern sind im Anhang B einzusehen.

Der biaxiale Dehnungszustand wird mittels des Piezoaktors auf die Probe aufgeprägt. Dieser wird bereits gepolt von der Firma TDK Electronics zu Verfügung gestellt und polrichtig mit der Gleichspannungsquelle (Keithley 2410) verbunden. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung staucht sich der Piezoaktor äquibiaxial in der Fläche und dehnt sich normal zu ihr. An der SMU wird manuell die Spannung in Zehnerschritten von 0 bis 100 V erhöht und an jedem Niveau die I-U Kennlinie aufgenommen. Die Größe der mechanischen Dehnung zu dem jeweiligen elektrischen Spannungsniveau wurde in einem Vorversuch mit einem auf den Piezoaktor geklebten Dehnmessstreifen (HBM 1-RY9x-1.5/350) festgestellt, siehe Tabelle 5.

Tabelle 5: Vergleich der Dehnung aufgenommen mit DMS und DD1 Sensor

Spannung [V]	DMS		DD1	
	Dehnung [$\mu\text{m}/\text{m}$]	Dehnung [‰]	Δ Dehnung [μm]	Dehnung [‰]
10	-46	-0,043	-1,09	-0,042
20	-92	-0,094	-2,49	-0,096
30	-138	-0,145	-3,98	-0,154
40	-184	-0,196	-5,47	-0,212
50	-230	-0,247	-6,79	-0,263
60	-276	-0,298	-8,05	-0,311
70	-322	-0,349	-9,35	-0,362
80	-368	-0,400	-10,55	-0,408
90	-414	-0,451	-11,67	-0,451
100	-460	-0,502	-12,74	-0,493

Ebenfalls wurde die Dehnung des Piezoaktors mit einem „HBM DD1“ Wegaufnehmer festgestellt. Aufgrund der Übereinstimmung der mechanischen Dehnung von beiden Methoden, wird auf die komplizierte Handhabung mit einem Dehnmessstreifen verzichtet, und die Piezoaktoren in dieser Arbeit mittels DD1-Wegaufnehmer vermessen.

4 Theoretische Herleitung der Polarisation bei vorgegebener Dehnung

Ein auf den Piezoaktor geklebter Dünnschliff erfährt bei dessen Ansteuerung dieselben mechanischen Bewegungen. Aufgrund der unterschiedlichen Orientierung der Körner im Gefüge des Dünnschliffs, hat die von außen aufgeprägte äquibiaxiale Dehnung unterschiedliche Auswirkungen auf die Höhe und Richtung der Polarisation der Körner. Ziel ist es zu berechnen wie sich die piezoelektrisch induzierte Polarisation auf die Grenzfläche zweier benachbarter Körner auswirkt.

Zunächst wird ein globales Koordinatensystem (xyz) festgelegt, siehe Abbildung 17. Dabei wird die xy -Ebene parallel zur Oberfläche des Piezoaktors angenommen. Die z -Richtung ist orthogonal darauf (Rechtshändiges Koordinatensystem). Durch Ansteuerung des Piezoaktors mit einer elektrischen Gleichspannung in Polungsrichtung des Vielschichtbauteils dehnt sich dieser in Stapelrichtung (i.e. in die positive z -Richtung), aber in-plane (i.e. xy -Ebene) wird dieser durch den transversen piezoelektrischen Effekt äquibiaxial gestaucht. Somit ist die Dehnung in x -Richtung dieselbe wie in y -Richtung, also $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$. Die Dehnung des Piezoaktors in z -Richtung führt nur zu einer Anhebung der gesamten Probe, jedoch zu keinen zusätzlichen mechanischen Spannungen.

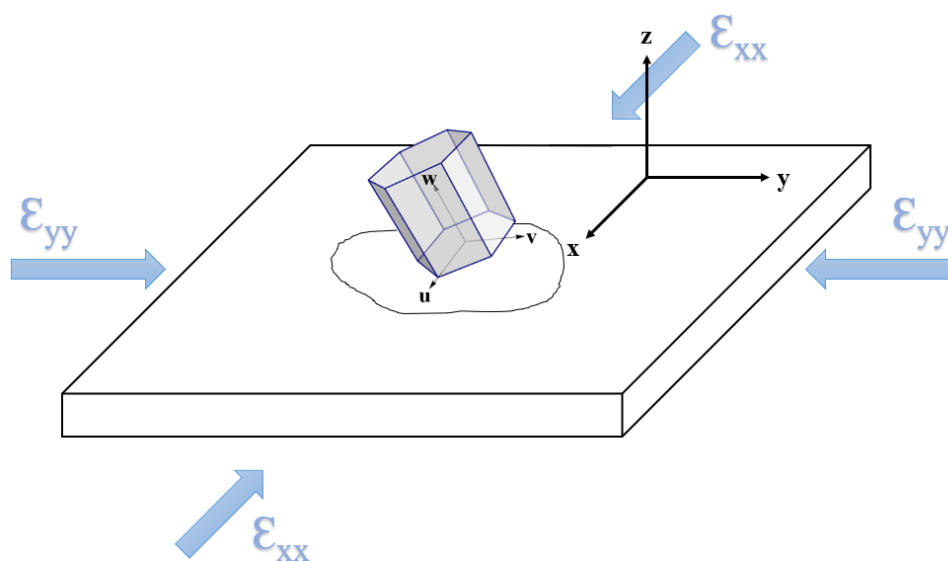


Abbildung 17: Skizze eines zufällig orientierten Korns auf der Oberfläche des Piezoaktors

Ein Korn im Zinkoxid Gefüge kann eine beliebige Orientierung zum globalen Koordinatensystem haben. Die physikalischen Eigenschaften des Zinkoxids sind in den Hauptachsen des hexagonalen Kristallsystems (uvw) festgelegt. Die von außen aufgebrachten Dehnungen (i.e. Tensor 2. Stufe) müssen auf das lokale uvw -Koordinatensystem transformiert werden, um die mechanischen Spannungen (i.e. Tensor 2. Stufe), und in weiterer Folge die Polarisation (i.e. Tensor 1. Stufe = polarer Vektor), des Kornes zu berechnen. Die Eulerschen Winkel sind ein Satz aus drei unabhängigen Parametern und werden dazu genutzt, die Drehlage eines Körpers im dreidimensionalen Raum zu bestimmen. Es gibt mehrere Konventionen für Euler Winkel, wobei in dieser Arbeit die z - y - z Konvention benutzt wird. Dies bedeutet, dass der erste Winkel die Drehung um die z -Achse, der zweite Winkel um die neue y -Achse und der dritte Winkel die Drehung um die neue z -Achse beschreibt um das Objekt vom körperfesten ins raumfeste Koordinatensystem zu transformieren, siehe Abbildung 18. Drehungen mit positiven Drehwinkeln sind im Rechtssystem Drehungen entgegen dem Uhrzeigersinn, wobei der Winkel von der neuen in Richtung der ursprünglichen Achse gemessen wird.

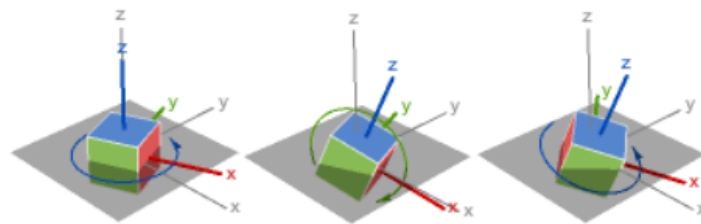


Abbildung 18: Drehung mit den Eulerschen Winkel in der z - y - z Konvention

Die erste Rotation gegen den Uhrzeigersinn um die z -Achse erfolgt durch:

$$a_{I(z)} = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) & 0 \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (17)$$

Die zweite Rotation erfolgt um die neue y' -Achse:

$$a_{II(y')} = \begin{pmatrix} \cos(\beta) & 0 & \sin(\beta) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\beta) & 0 & \cos(\beta) \end{pmatrix} \quad (18)$$

Die dritte Rotation erfolgt um die neue z' -Achse:

$$a_{III(z')} = \begin{pmatrix} \cos(\gamma) & -\sin(\gamma) & 0 \\ \sin(\gamma) & \cos(\gamma) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (19)$$

Die gesamte Rotationsmatrix m , auch als Euler Matrix bezeichnet², ist das Produkt der einzelnen Rotationsmatrizen:

$$m = a_I \cdot a_{II} \cdot a_{III} =$$

$$= \begin{pmatrix} \cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma) - \sin(\alpha)\sin(\gamma) & -\cos(\gamma)\sin(\alpha) - \cos(\alpha)\cos(\beta)\sin(\gamma) & \cos(\alpha)\sin(\beta) \\ \cos(\beta)\cos(\gamma)\sin(\alpha) + \cos(\alpha)\sin(\gamma) & \cos(\alpha)\cos(\gamma) - \cos(\beta)\sin(\alpha)\sin(\gamma) & \sin(\alpha)\sin(\beta) \\ -\cos(\gamma)\sin(\beta) & \sin(\beta)\sin(\gamma) & \cos(\beta) \end{pmatrix} \quad (20)$$

Das Korn erfährt eine negative Dehnung in x- und y-Richtung und kann sich frei in z-Richtung dehnen. Somit sind die Komponenten ϵ_{xx} , ϵ_{yy} vorgegeben, die Spannung in z-Richtung σ_{xx} und deren Scherkomponenten τ_{xy} , τ_{xz} sind null zu setzen. Dehnung und Spannung sind Tensoren zweiter Stufe und werden in das lokale Koordinatensystem transformiert:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{uu} & \epsilon_{uv} & \epsilon_{uw} \\ \epsilon_{vu} & \epsilon_{vv} & \epsilon_{vw} \\ \epsilon_{wu} & \epsilon_{wv} & \epsilon_{ww} \end{pmatrix} = m_{(\alpha,\beta,\gamma)}^T \cdot \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & \epsilon_{xz} \\ 0 & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \cdot m_{(\alpha,\beta,\gamma)} \quad (21)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{uu} & \tau_{uv} & \tau_{uw} \\ \tau_{vu} & \sigma_{vv} & \tau_{vw} \\ \tau_{wu} & \tau_{wv} & \sigma_{ww} \end{pmatrix} = m_{(\alpha,\beta,\gamma)}^T \cdot \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot m_{(\alpha,\beta,\gamma)} \quad (22)$$

Spannung und Dehnung werden in die Voigtsche Notation gebracht:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} \epsilon_{uu} \\ \epsilon_{vv} \\ \epsilon_{ww} \\ 2\epsilon_{vw} \\ 2\epsilon_{uw} \\ 2\epsilon_{uv} \end{pmatrix} \quad (23)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} \sigma_{uu} \\ \sigma_{vv} \\ \sigma_{ww} \\ \tau_{vw} \\ \tau_{uw} \\ \tau_{uv} \end{pmatrix} \quad (24)$$

² Anm.: Ab Mathematica Version 12 ist diese Matrix als EulerMatrix[α,β,γ] verfügbar

Die Spannung und Dehnung sind über die Elastizitätsmatrix miteinander verknüpft:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{uu} \\ \sigma_{vv} \\ \sigma_{ww} \\ \tau_{vw} \\ \tau_{uw} \\ \tau_{uv} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{uu} \\ \varepsilon_{vv} \\ \varepsilon_{ww} \\ 2\varepsilon_{vw} \\ 2\varepsilon_{uw} \\ 2\varepsilon_{uv} \end{pmatrix} \quad (25)$$

Aus dem Hooke'schen Gesetz erhält man sechs Gleichungen mit denen die sechs Unbekannten ($\varepsilon_{xz}, \varepsilon_{yz}, \varepsilon_{zz}, \sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \tau_{xy}$) bestimmt werden können.

Der Polarisationsvektor kann nun bestimmt werden durch die piezoelektrische Dehnungsmatrix:

$$\begin{pmatrix} P_u \\ P_v \\ P_w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{uu} \\ \varepsilon_{vv} \\ \varepsilon_{ww} \\ 2\varepsilon_{vw} \\ 2\varepsilon_{uw} \\ 2\varepsilon_{uv} \end{pmatrix} \quad (26)$$

oder durch die piezoelektrische Spannungsmatrix:

$$\begin{pmatrix} P_u \\ P_v \\ P_w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{uu} \\ \sigma_{vv} \\ \sigma_{ww} \\ \tau_{vw} \\ \tau_{uw} \\ \tau_{uv} \end{pmatrix} \quad (27)$$

Anschließend wird die Polarisation in das globale Koordinatensystem rücktransformiert:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = m_{(\alpha,\beta,\gamma)} \cdot \begin{pmatrix} P_u \\ P_v \\ P_w \end{pmatrix} \quad (28)$$

Wird die Polarisation für zwei benachbarte Körner berechnet, lässt sich deren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der gemeinsamen Korngrenze bestimmen. Da der Verlauf der Korngrenze in die Tiefe des Gefüges nicht bekannt ist, wird dieser als senkrecht zur Oberfläche angenommen und die Aufgabenstellung wird auf ein zweidimensionales Problem reduziert. Es wird eine Verbindungslinie zwischen den Schwerpunkten der benachbarten Körner gezogen, diese halbiert und normal dazu die Korngrenze angenommen. Die nunmehr zweidimensionalen Polarisationsvektoren werden auf die Verbindungslinie projiziert, um den Einfluss auf die Korngrenze festzustellen. Daraus ergeben sich, je nach Lage der projizierten Polarisationsvektoren, die in Abbildung 19 ersichtlichen Fälle. An der Spitze (Head) des Polarisationsvektors

werden, durch die von außen aufgebrachte Dehnung, positive Polarisationsladungen und am Tail des Polarisationsvektors werden negative Polarisationsladungen induziert.

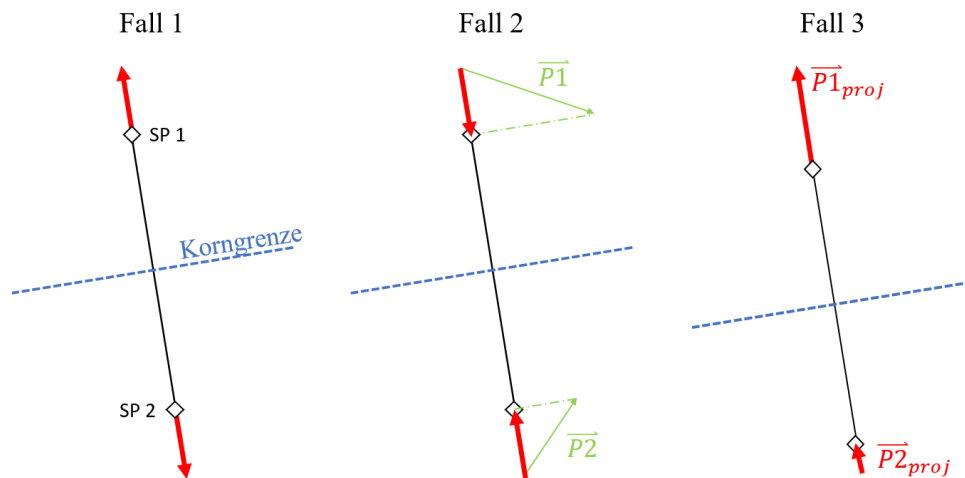


Abbildung 19: Drei mögliche Fälle der Lage der Polarisationsvektoren benachbarter Körner zur gemeinsamen Korngrenze. Mit SP werden die Schwerpunkte der Körner bezeichnet. Grün dargestellt sind die errechneten Polarisationsvektoren und rot deren Projektion auf die Gerade normal zur Korngrenze.

Im Fall 1 sind die beiden projizierten Polarisationsvektoren $\vec{P1}_{proj}$ und $\vec{P2}_{proj}$ von der Korngrenze weg orientiert. Dies führt zu Erzeugung negativer Ladungen an der Korngrenze und somit zu einer Erhöhung der Barriere. Im Fall 2 sind die beiden projizierten Vektoren zueinander orientiert. Hierbei werden positive Ladungen an der Korngrenze induziert, was zu einem Abbau der Potentialbarriere führt. Im Fall 3 sind beide Polarisationsvektoren in dieselbe Richtung orientiert. Die beiden Polarisationsvektoren in dieser Head-to-Tail Anordnung erzeugen positive sowie negative Polarisationsladungen an beiden Seiten der Korngrenze. Auf der einen Seite kommt es aufgrund der negativen Polarisationsladungen zu einer Erhöhung der Barriere, während die positiven Polarisationsladungen auf der anderen Seite die Barriere verringern. In Summe führt dies zur Verstärkung oder zum Abbau einer bereits existierenden asymmetrischen Doppel-Schottky-Barriere. Durch Kombination von zwei unterschiedlich hohen Schottky-Barrieren kommt es zu einem Potentialsprung an deren Grenzfläche [5]. Die in Sperrichtung betriebene Barriere limitiert dabei das elektrische Verhalten.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen der durchgeführten Versuche dargestellt und diskutiert. Allerdings werden aus der Vielzahl an durchgeführten Messungen nur ausgewählte, repräsentative und aussagekräftige Messergebnisse herangezogen.

5.1 Strom-Spannungs-Charakteristik der Proben unter uniaxialem Druck

Die Versuche wurden laut Kapitel 3.2.3 für MLV0201 in zwei Prüfkonfigurationen und für V6T1 Proben durchgeführt. Die Messwerte sind in doppellogarithmischer Darstellung, von Stromstärke I über Spannung U ausgewertet. Der Übergang von Leckstrom- zu Schaltbereich kann durch diese Auftragung optimal dargestellt werden. Auf Messung des Hochstrombereichs wird, aufgrund der Notwendigkeit von Zuführung sehr hoher elektrischer Leistung und die dadurch bestehende Gefahr der Zerstörung der Probe, verzichtet. Die Änderung der Polarisierung durch die äußere Spannung beeinflusst ohnedies hauptsächlich den Leckstrom- und den Schaltstrombereich.

In Abbildung 20 sind die I-U Kennlinien der Probe MLV0201_#01 in der Prüfkonfiguration „liegend“ (Druckspannung parallel zur Stromrichtung) abgebildet. Die aufgezeichnete Kennlinie entspricht grundsätzlich dem in Abschnitt 2.1 beschriebenen idealen Kennlinien Verhalten. Der Knick bei 3 V kennzeichnet die Schaltspannung. Hier erhöht sich die Leitfähigkeit schlagartig und der Strom nimmt rasch um drei Größenordnungen zu. Dieser Schaltvorgang kennzeichnet, dass Strompfade mit nur einer Korngrenze, d.h. zwei Körner in Serie zwischen den Elektroden, für das Schaltverhalten verantwortlich sind. Als nächstes werden die Strompfade mit zwei Korngrenzen in Serie aktiv, was in einem zweiten Knick der Nichtlinearität resultiert, welcher hier jedoch nur am oberen Ende der Messung erkennbar ist. In FWD, als auch in REV-Richtung, ist ein Anstieg der Leitfähigkeit mit Erhöhung der mechanischen Spannung auf die Probe zu erkennen. Durch die aufgeprägte Druckspannung werden an der Korngrenze piezoelektrisch Polarisationsladungen erzeugt, welche die Potentialbarriere verkleinern.

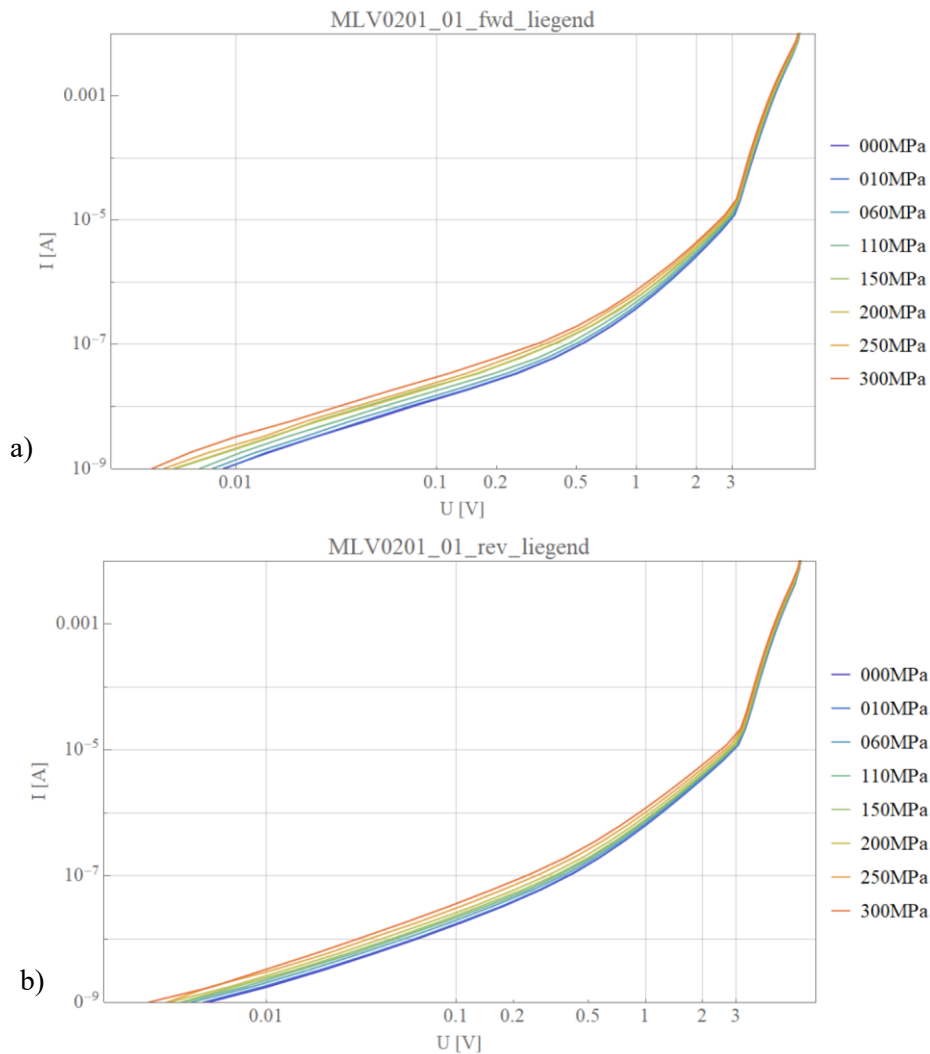


Abbildung 20: Charakteristische Strom-Spannungskennlinie der Probe MLV0201_#01 in der Prüfkonfiguration „liegend“ in a) FWD und b) REV Stromrichtung.

Anschließend wird die Probe MLV0201_#01 in der Konfiguration „stehend“ geprüft, sodass die Druckspannung normal zur Stromrichtung eingeleitet wird. Die Ergebnisse finden sich in der Abbildung 21. Im Gegensatz zur Prüfkonfiguration „liegend“ wird hier die Kennlinie in der FWD Richtung durch den äußeren Druck zu geringeren Stromstärken verschoben (Abbildung 21 a). Die induzierten Polarisationsladungen erhöhen die Potentialbarriere und es kommt zur Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit. In REV Stromrichtung (Abbildung 21 b) verändert sich die Kennlinie durch den äußeren Druck kaum. Die Aufbringung von mechanischen Spannungen erzeugt hier für entgegengesetzte Stromrichtungen unterschiedliche Auswirkungen. Eine Asymmetrie der Potentialbarriere an der Korngrenze im Hauptstrompfad wird hier gegenüber dem spannungsfreien Zustand abgebaut.

Leider ist es nicht möglich die leitende Korngrenze im Volumen des Varistors wiederzufinden, jedoch kann man aus den Messungen die Lage der Körner schlussfolgern. In der Prüfkonfiguration „liegend“ ist von einer Head-to-Head Anordnung auszugehen, da die Leitfähigkeit erhöht wird. In der Konfiguration „stehend“ wird die Potentialbarriere von einem Korn abgebaut, von dem anderen nicht beeinflusst. Durch die unterschiedlichen Vorzeichen der piezoelektrischen Konstanten, kann es zu einer Verschiebung in die Head-to-Tail Anordnung kommen.

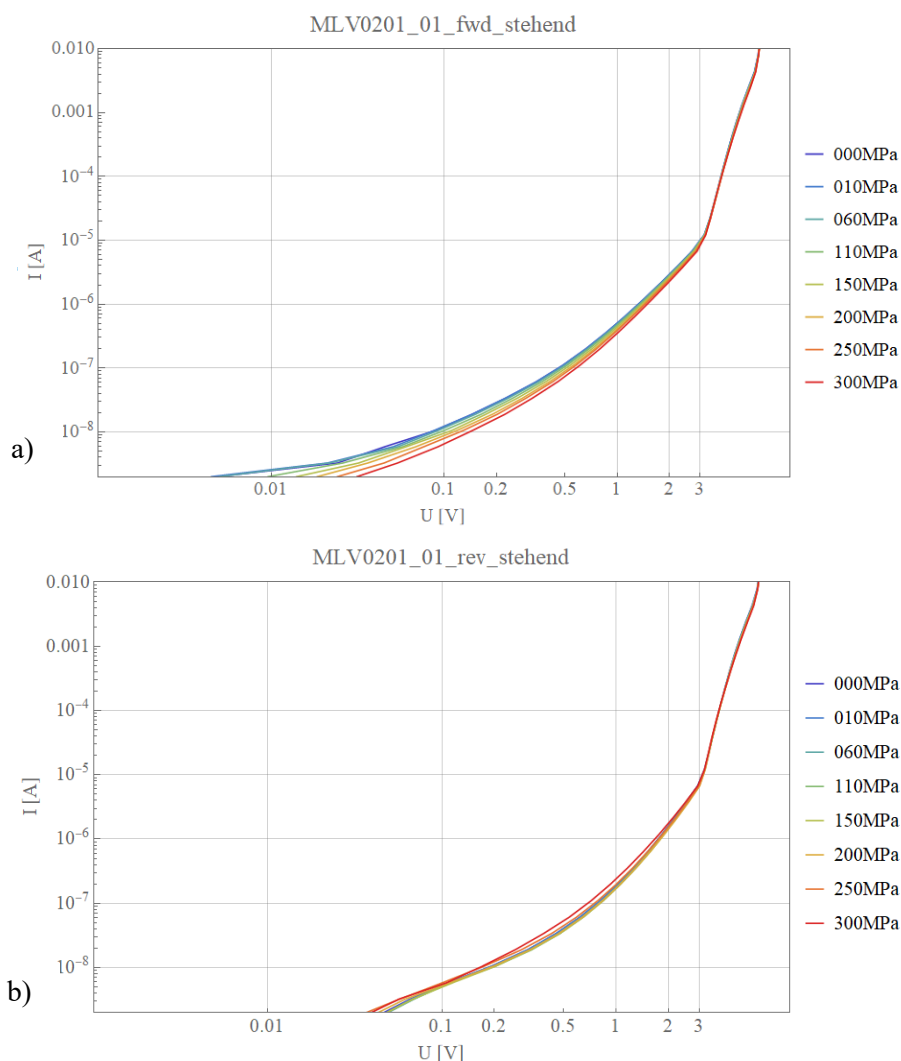


Abbildung 21: Charakteristische Strom-Spannungskennlinie der Probe MLV0201_#01 in der Prüfkonfiguration „stehend“ in a) FWD und b) REV Stromrichtung.

Die V6T1 Proben können nur in einer Richtung durch die äußere Spannung belastet werden. Die Verschiebung der I - U Kennlinie durch die uniaxial aufgebrauchte Spannung ist in Abbildung 22 dargestellt. In der weitaus größeren V6T1 Probe, verglichen mit der MLV0201 Serie, bilden ungefähr 100 Körner in Serie einen Strompfad. Daraus ergibt sich eine Schaltspannung von circa 300 V. Aufgrund der Beteiligung der vielen Korngrenzen am Stromfluss, wird der asymmetrische Effekt gemittelt und es ergeben

sich in FWD und REV Richtung dieselben Messkurven. Auch hier bleibt der genaue Strompfad im Inneren des Varistors unbekannt. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass dieser durch Kornpaare mit einer Head-to-Head Anordnung fließt. Die Anzahl der piezoelektrisch induzierten Ladungen steigt mit der Höhe der aufgebracht Druckspannung. Die Potentialbarriere wird in dieser Anordnung somit sukzessive abgebaut und es kommt zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit durch das Bauteil.

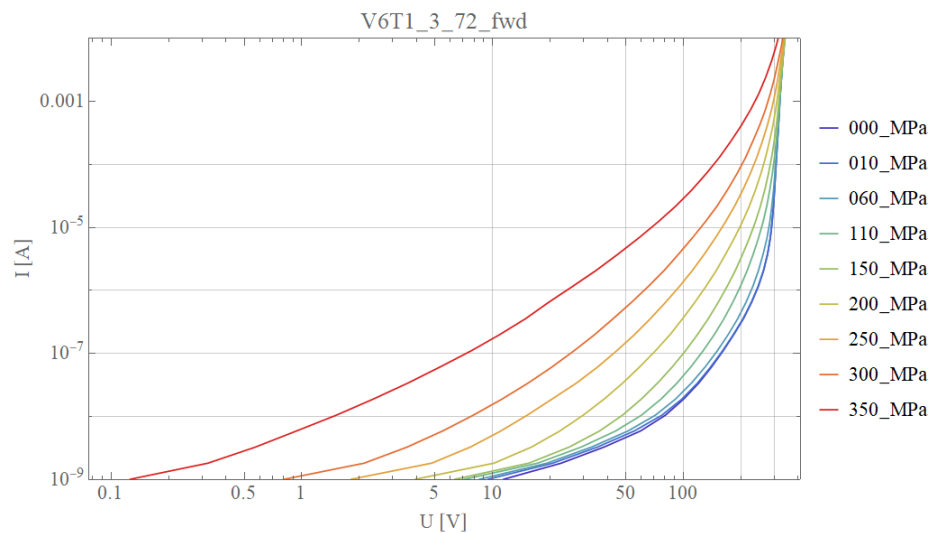


Abbildung 22: Verschiebung der Strom-Spannungskennlinie der Probe V6T1_3_#72 durch uniaxiale Druckspannung

An beiden Varistortypen kann die Verschiebung der I-U Kennlinie durch das Anlegen einer uniaxialen Druckspannung gezeigt werden. Dabei begünstigt eine Head-to-Head Anordnung der Körner im Gefüge einen Anstieg der Leitfähigkeit. Ersichtlich wird dies durch eine Verschiebung der I-U Kennlinie zu höheren Leckströmen und einer Erhöhung des Schaltstroms. Die Schaltspannung und der Schaltbereich werden hingegen nur geringfügig verändert. An der MLV0201_#01 lässt sich sogar die Auswirkung der mechanischen Spannung auf eine Asymmetrie der Potentialbarriere beobachten. Anzumerken ist, dass keine vollständige Remanenz der I-U Kennlinie nach dem Entlasten auszumachen war. Dies könnte auf eine mechanische Veränderung im Gefüge durch die hohe mechanische Spannung zurückzuführen sein. Andererseits können auch Degradationseffekte durch die hohe Wärmeentwicklung, aufgrund des mehrmaligen Belastens in den Schaltbereich mit hoher elektrischer Leistung, auftreten.

5.2 Strom-Spannungs-Charakteristik einzelner Korngrenzen unter biaxialer Dehnung

Die Anwendung der Mikro 4-Pol-Messmethode an gezielt gedehnten Dünnschliffproben stellt eine neue Methode zur Charakterisierung der elektrischen bzw. der piezotronischen Eigenschaften einzelner Korngrenzen dar. Die aufgebrachten äquibiaxialen Dehnungen (eig. Stauchungen) werden durch einen elektrisch ansteuerbaren Piezoaktor gezielt auf eine möglichst dünne Probenschicht übertragen. Diese Dehnung wird über die (anisotrope) Kristallsteifigkeit des ZnO-Kristalls in Druckspannungen übersetzt, die über den piezoelektrischen Effekt wiederum zur induzierten Polarisierung und damit zu Raumladungszonen an den Kristallendflächen führen. Dabei wird die Leitfähigkeit der Doppel-Schottky Barriere über die Korngrenze direkt beeinflusst. Der quantitative Zusammenhang zwischen dem Dehnungs- und Spannungsfeld, sowie dem Polarisationsvektor und den auf der Korngrenze induzierten Oberflächenladungen wurde in Kapitel 4 theoretisch hergeleitet. Die Ergebnisse der Messungen mit dem PS4 werden hier dargestellt und anschließend mit den theoretischen Ergebnissen aus Abschnitt 4 interpretiert. Die Änderung der Potentialbarriere soll durch Berechnung der Größe und Richtung der Polarisationsvektoren zweier benachbarter Körner vorhergesagt werden.

Die Änderung I-U Charakteristik wird wiederum für eine Vielzahl an Korngrenzen der beiden Varistortypen gemessen, jedoch nur ein repräsentativer Auszug der Messungen im Folgenden dargestellt. Alle Korngrenzen werden in FWD und REV Stromrichtung gemessen um eine Asymmetrie der Potentialbarriere aufzuzeigen. Jede Korngrenze wird mit steigenden Dehnungen belastet. Zu jedem Dehnungsniveau wird jeweils die I-U Kennlinie aufgenommen. Dabei ist darauf zu achten, dass bei Wechsel der Dehnung die Messspitzen zunächst angehoben werden, da sich die Probe in z-Richtung dehnt und es somit zu einer Verbiegung der Messspitzen kommen könnte. Daraus folgt, dass auch bei jedem neuen Dehnungsniveau die Kontaktspannungen der Spitzen zu prüfen sind, um einen möglichst guten Kontakt zu Probenoberfläche zu garantieren. Danach wird die Korngrenze wieder entlastet und derselbe Vorgang wird für die nächste Korngrenze wiederholt.

5.2.1 Korngrenze MLV0201_07-01

In Abbildung 23 ist die Verschiebung der I-U Kennlinie der Probe MLV0201_07 in doppellogarithmischer Auftragung dargestellt. Deutlich ersichtlich ist hier der Übergang zum nichtlinearen Bereich bei einer Schaltspannung von etwa 3 V. Durch Aktivierung des Piezoaktors wird an die Probe eine negative biaxiale Dehnung angelegt. Die Leitfähigkeit der Korngrenze wird herabgesetzt und es kommt zu einer Verminderung des Leckstroms. Das lässt eine Tail-to-Tail Anordnung der Polarisationsvektoren der benachbarten Körner vermuten.

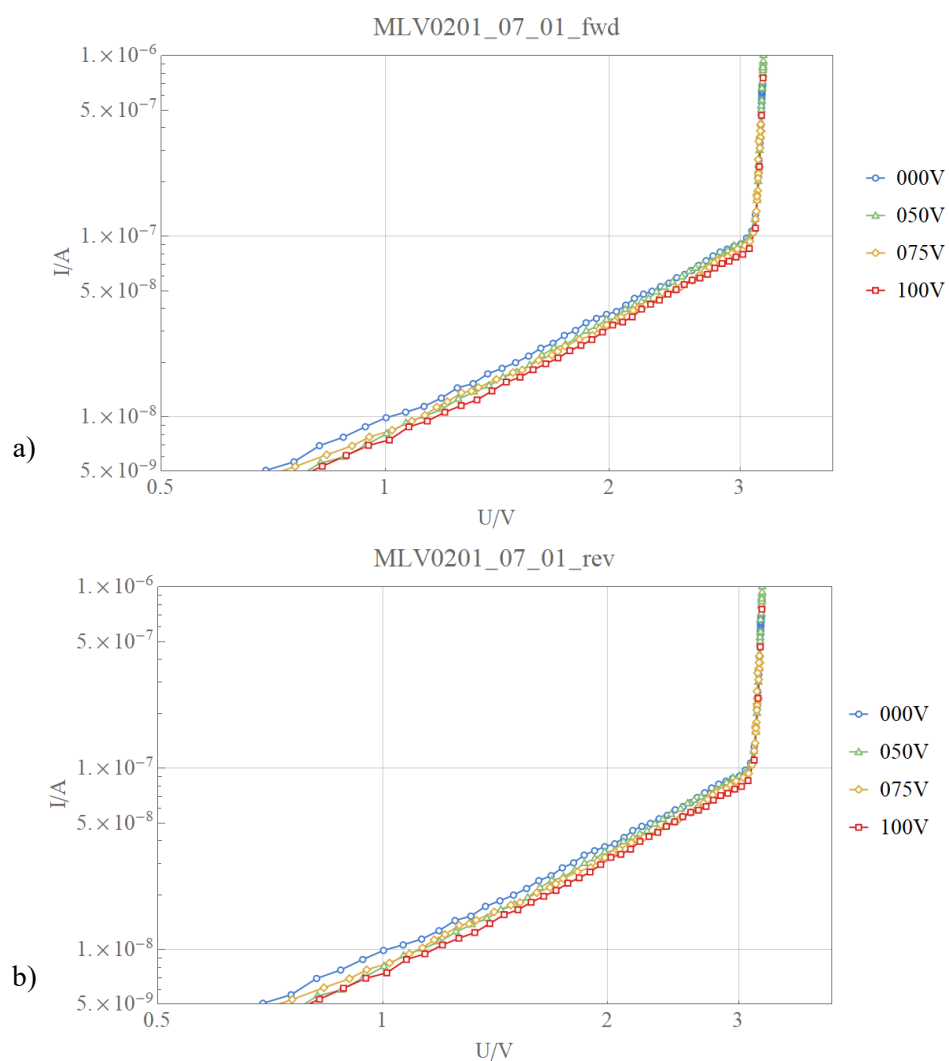


Abbildung 23: Verschiebung der Strom-Spannungskennlinie der Korngrenze MLV0201_#07_01 durch biaxiale Dehnung für a) FWD und b) REV Richtung (Anm.: die unterschiedlich gefärbten UI-Kennlinien entsprechen vier unterschiedlichen biaxialen Druckzuständen, die über die Aktorspannung – hier zwischen 0 und 100 V - eingestellt werden

In Abbildung 24 a ist die Korngrenze MLV0201_#07-01 mit aufgesetzten Spitzen dargestellt. Jeweils zwei Spitzen liegen auf einem Korn mit benachbarter Korngrenze. Die Vorgabe des Stroms wird mit $10\ \mu\text{A}$ begrenzt um eine Überlast der Korngrenze zu vermeiden und die Messspitzen zu schonen. Zur Feststellung der Kornorientierung werden die Proben an das REM (Rasterelektronenmikroskopie) Labor des Material Center Leoben übergeben. Ein Ergebnis aus den REM Aufnahmen mit Elektronenrückstreubeugung (EBSD)-Bewertung zeigt Abbildung 24 b.

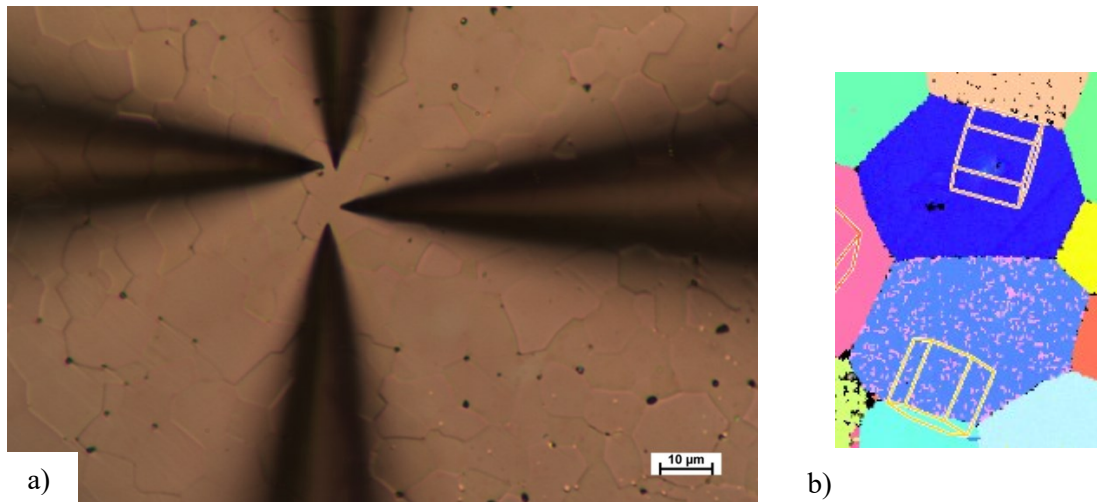


Abbildung 24: Korngrenze MLV0201_#07_01 a) mit aufgesetzten Messspitzen im PS4 und b) farblicher Kodierung aus dem EBSD mit Orientierung des hexagonalen Gitters im Raum. Dunkelblau ist Korn 78 und hellblau Korn 107 dargestellt.

5.2.2 Korngrenze MLV0201_07-02

In Abbildung 25 ist die I-U Charakteristik für die Korngrenze MLV0201_#07-02 dargestellt. Auffällig hierbei ist die unterschiedliche Verschiebung der IU Kennlinie in FWD und REV Richtung. Bei der FWD Stromrichtung wird die Potentialbarriere an der Korngrenze vermindert, jedoch bei der REV Stromrichtung erhöht. Dies lässt auf eine Asymmetrie der Potentialbarriere und eine Head-to-Tail Anordnung der beiden benachbarten Körner schließen, welche die Asymmetrie verstärkt.

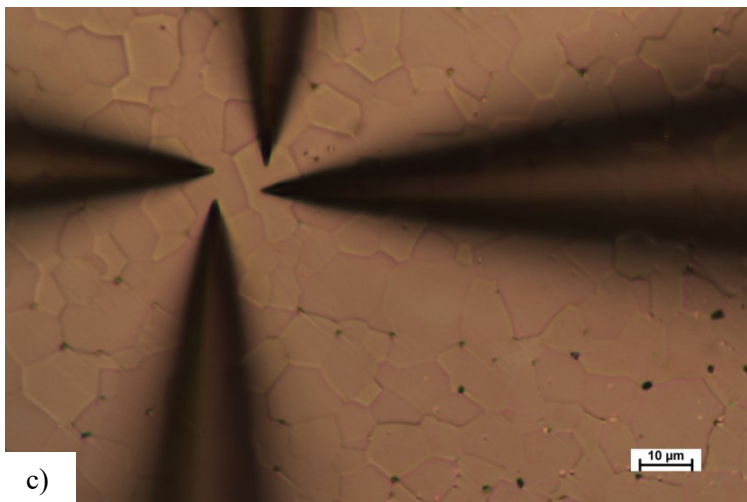
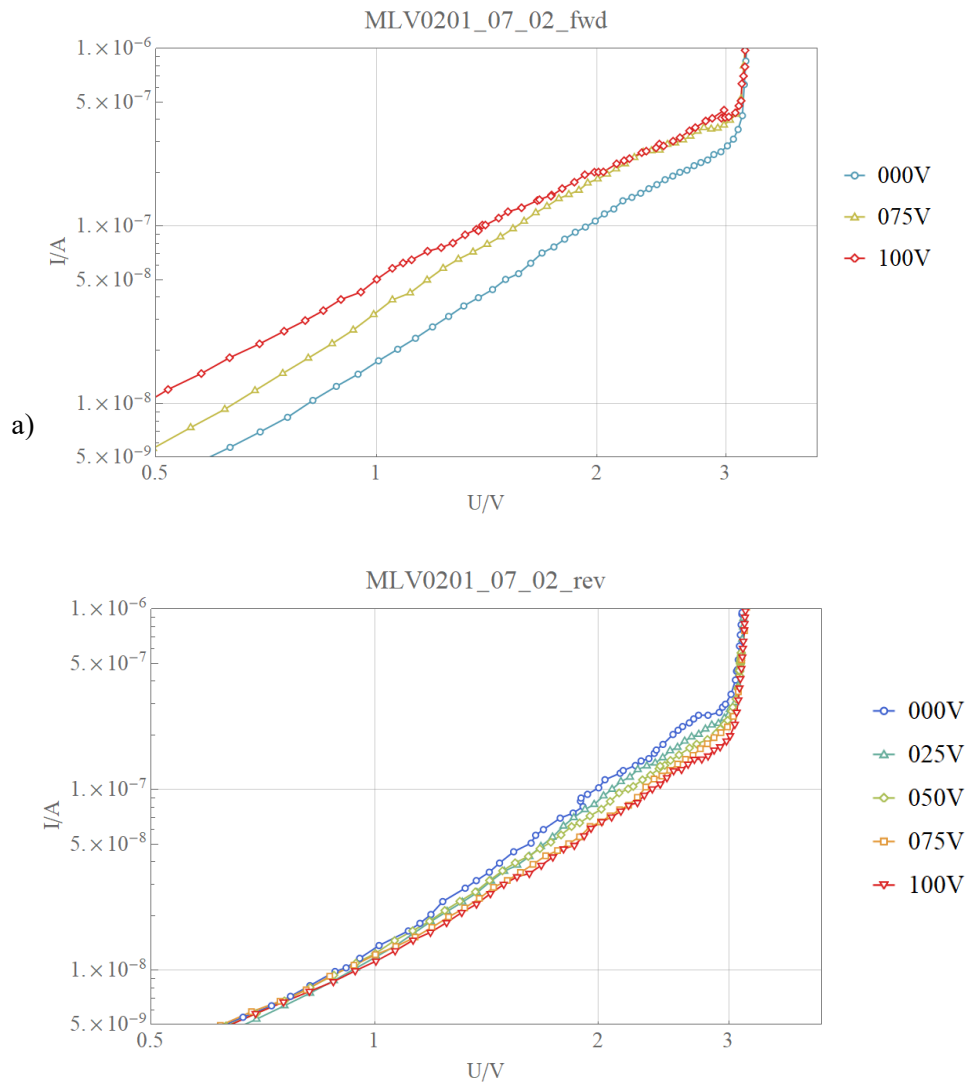
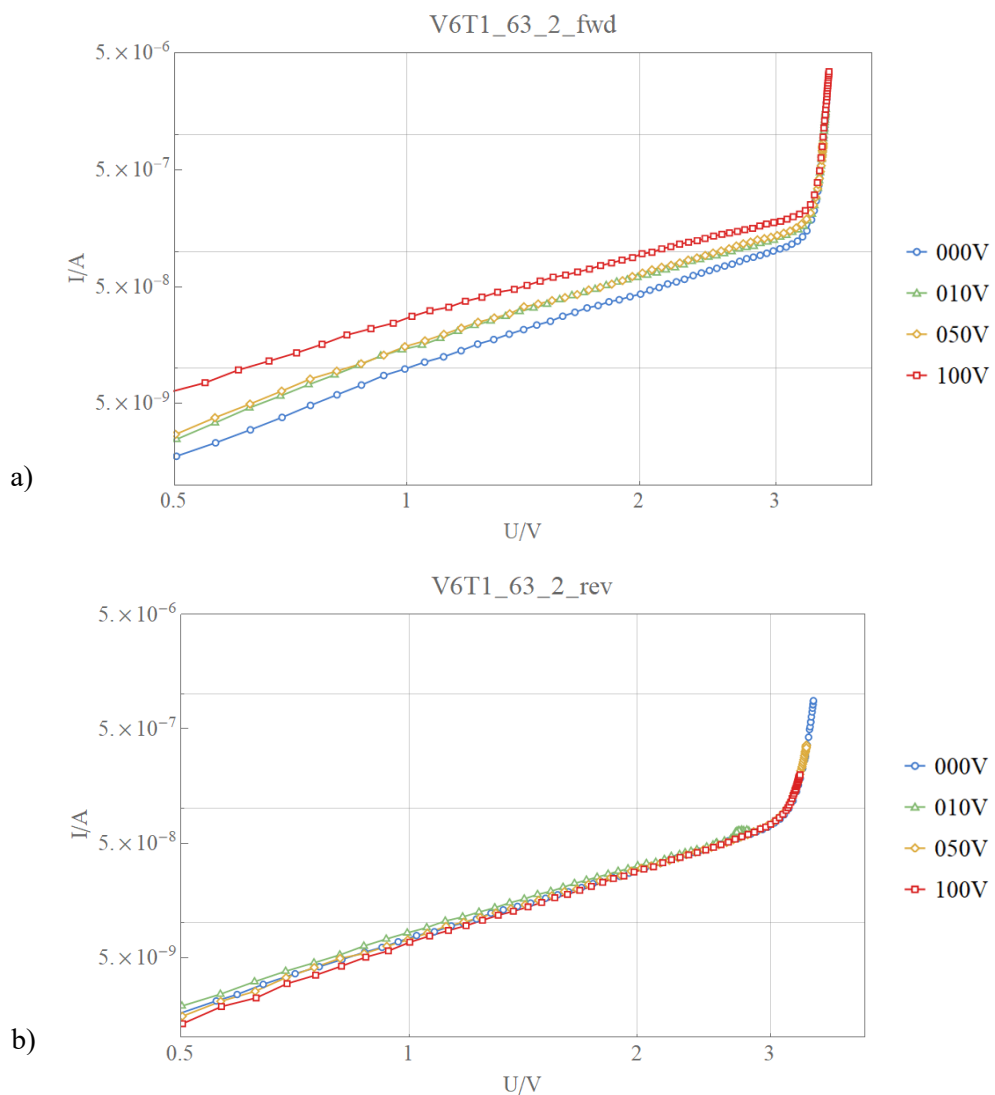


Abbildung 25: Verschiebung der Strom-Spannungskennlinie der Korngrenze MLV0201_#07_01 durch biaxiale Dehnung für a) FWD und b) REV Richtung. In c) ist die Korngrenze mit aufgesetzten Messspitzen dargestellt. d) das EBSD Bild der Körner 92 (= hellgrün) und 86 (= rosa).

5.2.3 Korngrenze V6T1_63_3-02

In der Probe V6T1_63_3 werden ebenfalls die Verschiebungen der I-U Kennlinien durch das Anlegen einer mechanischen Dehnung beobachtet. Auszugsweise wird in Abbildung 26 die I-U Charakteristik der Korngrenze V6T1_63_3-02 dargestellt. Durch die Verschiebung der Kennlinie in FWD Stromrichtung zu höheren Strömen und in REV Stromrichtung zu einer leichten Verminderung, lässt sich eine Head-to-Tail Anordnung vermuten, deren Asymmetrie durch die aufgebrauchte Dehnung verstärkt wird.



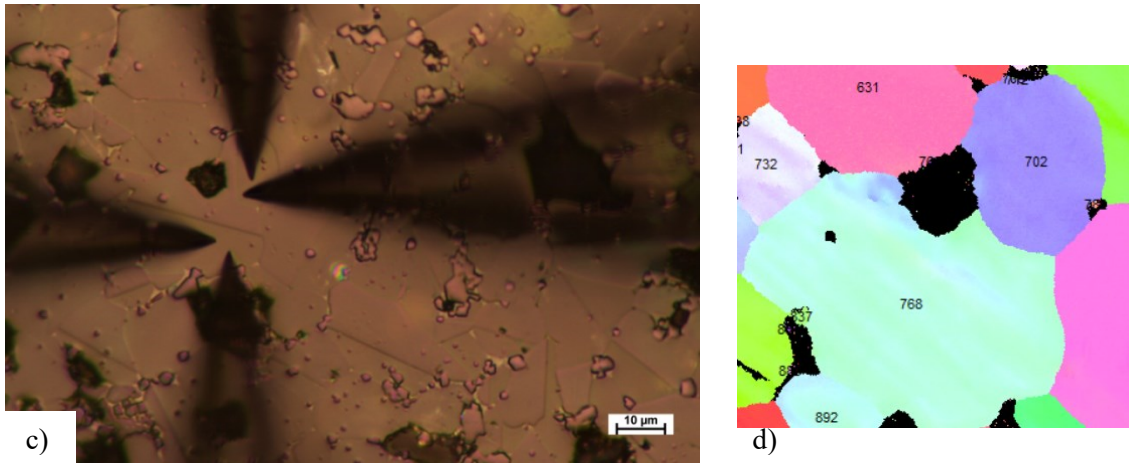


Abbildung 26: Verschiebung der Strom-Spannungskennlinie der Korngrenze V6T1_63_3_02 durch äquibiaxiale Dehnung für a) FWD und b) REV Richtung. In c) ist die Korngrenze mit aufgesetzten Messspitzen dargestellt. d) zeigt das EBSD Bild der Körner 768 und 702.

Es gilt noch anzumerken, dass die I-U Charakteristik über eine Zwillingskorngrenze ohmsches Verhalten zeigt und eine Veränderung der Kennlinie durch die aufgebrachte Dehnung nicht feststellbar ist.

5.2.4 Bewertung der dargestellten UI-Kennlinien

Durch die EBSD Auswertung werden ebenfalls die Eulerwinkel und die Schwerpunktkoordinaten der Körner eruiert, welche in Tabelle 6 vermerkt sind. Aus diesen Daten werden die Polarisationsvektoren berechnet, wie in Abschnitt 4 schemenhaft beschrieben wird.

Tabelle 6: EBSD Daten zu den untersuchten Körnern

	Korn Nr.	α	β	γ	x-Koord	y-Koord
MLV0201	78	164,315	92,871	0,35	57,915	21,336
	107	66,735	97,311	353,23	57,766	30,387
	86	51,409	143,408	9,19	46,892	25,592
	92	80,821	121,656	340,01	36,445	27,722
V6T1	702	87,707	68,988	352,58	177,897	75,358
	768	161,654	110,435	16,37	166,861	88,019

Die Ergebnisse sind für eine biaxiale Dehnung von -0,5 ‰ ausgewertet, was einer Ansteuerung des Piezoaktors bei 100 V entspricht. Die berechneten Spannungswerte im lokalen Koordinatensystem sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 7: Werte der berechneten Spannungen im lokalen uvw-Koordinatensystem des Korns

Korn Nr.	σ_{uu} [Pa]	σ_{vv} [Pa]	σ_{ww} [Pa]	τ_{vw} [Pa]	τ_{uw} [Pa]	τ_{uv} [Pa]
78	-242,5	-82105	-95198	-29,2	4774	-500,1
107	-2649	-81013	-92887	1405	11834	9436
86	-55651	-90447	-30890	-65656	40584	-5781
92	-30146	-76927	-60533	12759	35073	19613
702	-11570	-81367	-78142	-3675	-28222	9247
768	-16469	-76896	-77526	-8141	27715	-19427

Daraus wurden die Polarisationsvektoren berechnet und auf das globale Koordinatensystem transformiert, siehe Tabelle 8.

Tabelle 8: Werte der berechneten Polarisationsvektoren im globalen xyz-Koordinatensystem

Korn Nr.	P_x $\times 10^7$ [Cm ⁻²]	P_y $\times 10^7$ [Cm ⁻²]	P_z $\times 10^7$ [Cm ⁻²]
78	-6,36	1,79	-0,87
107	-2,40	-5,58	2,14
86	3,95	4,94	-0,66
92	0,18	1,14	4,26
702	-1,09	-2,72	-4,46
768	-2,45	0,8	-4,46

Die berechneten Polarisationsvektoren sind als Projektion in die xy-Ebene in Abbildung 27 grafisch dargestellt.

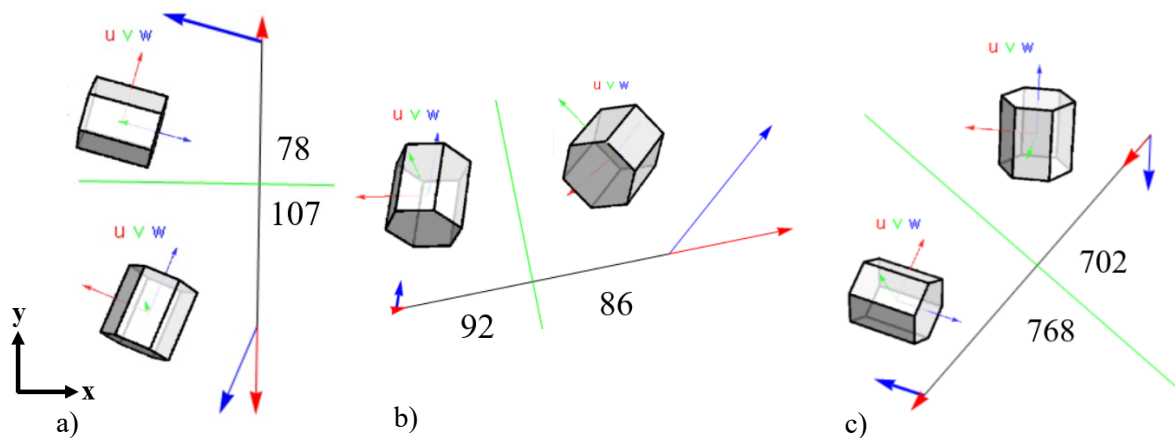


Abbildung 27: Grafische Darstellung der errechneten Polarisationsvektoren in xy-Ebene (blau) und deren Projektion (rot) normal auf die Korngrenze (grün) für die Korngrenze a) MLV0201_#07_01 b) MLV0201_#07_02 c) V6T1_63_3_02.

In Abschnitt 2.2 wird beschrieben, dass durch eine Druckspannung auf die z-Achse des ZnO-Kristalls eine Verstärkung der spontanen Polarisation bewirkt wird. Die berechneten Polarisationsvektoren bestätigen diese Behauptung. Bei der Darstellung in xy-Ebene geht die Information über den z-Wert verloren, jedoch muss diese vereinfachte Form gewählt werden, da keine Aussage über den Verlauf der Korngrenze ins Probeninnere möglich ist. In Abbildung 27 ist in Rot der Polarisationsvektor projiziert auf die Normale zur Korngrenze dargestellt. Aufgrund dessen Richtung kann eine Aussage über die Veränderung der Höhe der Potentialbarriere getroffen werden. Liegt eine Tail-to-Tail Anordnung vor (die Polarisationsvektoren beider Körner weisen von der Korngrenze weg), werden negative Ladungen an der Korngrenze induziert und es kommt zu Erhöhung des Widerstands über die Korngrenze. Dies wird bestätigt durch die Messergebnisse an der Korngrenze MLV0201_#07-01.

Zeigt das Korn aus der Ebene oder in einem spitzen Winkel dazu, wie in dem Fall der Korngrenze MLV0201_#07-02, wird Polarisationsvektor positiv durch das Anlegen von Druckspannung in x und y Richtung. Man spricht hier vom transversalen piezoelektrischen Effekt und es wird eine Polarisation induziert, die der ursprünglichen entgegenwirkt.

Die Messung der Korngrenze V6T1_63_3-02 lässt eine Head-to-Tail Anordnung vermuten, was durch die Berechnung der Polarisationsvektoren bestätigt wird. Je nach

Lage der Körner tritt eine unterschiedlich große Veränderung des Polarisationsvektor auf, was eine Verstärkung oder eine Verminderung einer bestehenden Asymmetrie der Potentialbarriere bewirken kann.

Es ist zu beachten, dass mit der EBSD Methode nicht immer die korrekte Richtung der z-Achse des Korns gemessen wird. Es ist möglich, dass die Orientierung um 180° verkippt ist, was auch bedeutet, dass der Polarisationsvektor 180° gekippt ist. Zur Feststellung der Orientierung sind weitere keramografische Methoden, oder eine Untersuchung mittels Piezoresponse Force Microscopy, notwendig um diese Fehlerquelle auszuschließen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der piezotronische Effekt sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch in Zinkoxid-basierter Varistorkeramik untersucht. Gemeint ist damit die Erfassung der Strom-Spannungs-Kennlinien von ausgewählten Varistorproben in Abhängigkeit von gezielt eingestellten mechanischen Spannungszuständen. Diese Methoden wurden beispielhaft an einer Praseodym- und an einer Bismut-basierten Zinkoxid-Varistormasse demonstriert. Zur makroskopischen Charakterisierung wurde eine uniaxiale Druckspannung auf die gesamte Varistorprobe aufgebracht und die Strom-Spannungs-Charakteristik als integrale Kenngröße der Probe aufgenommen.

Die beiden Varistormassen zeigen makroskopisch unter Druck ein deutlich unterschiedliches Verhalten: während der Leckstromwiderstand des Bi-basierten Varistors systematisch bis zu 3 Größenordnungen ansteigt (bei 300 MPa Druck), sind die Änderungen des Pr-basierten Systems grundsätzlich deutlich kleiner und können sowohl Anstiege wie auch Reduktionen des Leckstromwiderstandes zeigen. Die steilen Schaltbereiche bleiben von den Druckspannungen generell gering beeinflusst.

Zur mikroskopischen Untersuchung des piezotronischen Effekts wurde eine neue Prüfmethode entwickelt, die in dieser Arbeit das erste Mal angewendet wurde und es ermöglicht, die Strom-Spannungs-Charakteristik einzelner Korngrenzen unter äquibiaxialer Dehnung zu messen. Dazu wurde jeweils ein Dünnschliff des Gefüges hergestellt und auf einen Piezoaktor geklebt. Mit elektrischer Aktivierung des Aktors wird dem Gefüge eine biaxiale Stauchung aufgeprägt. An ausgewählten Kornpaaren wurden die Strom-Spannungskennlinien bei zunehmendem biaxialen Druck aufgezeichnet. Durch Bestimmen der Kristallorientierungen der erfassten Körner mittels EBSD lassen sich die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien unter Druck zumindest qualitativ interpretieren. Für ein vollständiges Bild fehlt hier die Erfassung der Orientierung der polaren Achse der Kristallkörner, weil die EBSD-Analyse die beiden um 180° gedrehten Orientierungen nicht unterscheiden kann. In weiteren Analysen sollen diese Orientierungen z.B. mittels Piezoresponse Force Microscopy (PFM, eine Variante der Atomkraft-Mikroskopie) eindeutig erfasst werden. Grundsätzlich zeigen alle Kennlinien von einzelnen Korngrenzen eine unterschiedlich stark ausgeprägte Asymmetrie der Kennlinien bezüglich der Stromrichtung. Die geringe Anzahl von Einzelkornmessungen erlauben noch keine quantitative Hochskalierung auf das

makroskopische Bulkverhalten. Jedoch soll nach Schließen der Analyseketten – von der Probenherstellung über die elektrische Charakterisierung bis hin zur EBSD- und PFM-Messung – hinreichend viele Korngrenzen untersucht werden, um statistisch signifikante Ergebnisse zu erhalten.

Mit diesem gefügebasiertem Knowhow ließen sich bestehende Eigenschaften von unterschiedlichen Varistortypen interpretieren sowie neuartige Bauteildesigns entwickeln.

7 Literatur

1. Clarke DR (1999) Varistor Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 82(3):485–502
2. Matsuoka M, Masuyama T, Iida Y (1969) Voltage Nonlinearity of Zinc Oxide Ceramics Doped with Alkali Earth Metal Oxide. *Jpn. J. Appl. Phys.* 8(10):1275–1276. doi:10.1143/JJAP.8.1275
3. Gupta TK (1990) Application of Zinc Oxide Varistors. *J. Am. Ceram. Soc.* 73(7):1817–1840. doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb05232.x
4. Brillson LJ, Lu Y (2011) ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts. *J. Appl. Phys.* 109(12):121301. doi:10.1063/1.3581173
5. Raidl N, Supancic P, Danzer R, Hofstätter M (2015) Piezotronically Modified Double Schottky Barriers in ZnO Varistors. *Adv. Mater. Weinheim* 27(12):2031–2035. doi:10.1002/adma.201403707
6. Raidl N (2013) Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Zinkoxid-Varistoren. Diplomarbeit, Montanuniversität
7. Hofstätter M (2013) Modellierung des elektrischen Verhaltens von Varistoren. Dissertation, Montanuniversität
8. Epcos (2018) Siov siov metal oxide varistors. EPCOS Data Book 2018
9. Moulson AJ, Herbert JM (2003) *Electroceramics. Materials, properties, applications.* Wiley, New York
10. (2019) Zinkoxid. <https://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=188763605>. Zugegriffen: 16. September 2019
11. Morkoç H, Özgür Ü (2009) *Zinc oxide. Fundamentals, materials and device technology.* Wiley-VCH, Weinheim
12. Jagadish C, Pearton SJ (2006) *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures. Processing, properties and applications.* Elsevier, Amsterdam, London
13. Hummel RE (2011) *Electronic Properties of Materials, 4. Aufl.* Springer Science+Business Media LLC, New York, NY
14. Nye JF (2012) *Physical properties of crystals. Their representation by tensors and matrices.* Oxford science publications. Clarendon Press, Oxford
15. Azuhata T, Takesada M, Yagi T, Shikanai A, Chichibu S, Torii K, Nakamura A, Sota T, Cantwell G, Eason DB, Litton CW (2003) Brillouin scattering study of ZnO. *J. Appl. Phys.* 94(2):968–972. doi:10.1063/1.1586466
16. Kobiakov IB (1980) Elastic, piezoelectric and dielectric properties of ZnO and CdS single crystals in a wide range of temperatures. *Solid State Communications* 35(3):305–310. doi:10.1016/0038-1098(80)90502-5
17. Klingshirn C (2007) ZnO: material, physics and applications. *Chemphyschem* 8(6):782–803. doi:10.1002/cphc.200700002
18. Baraki R, Novak N, Hofstätter M, Supancic P, Rödel J, Frömling T (2015) Varistor piezotronics: Mechanically tuned conductivity in varistors. *J. Appl. Phys.* 118(8):85703. doi:10.1063/1.4929360
19. Eda K (1989) Zinc oxide varistors. *IEEE Electr. Insul. Mag.* 5(6):28
20. Bueno PR, Oliveira MM, Orlandi MO, Longo E (2001) Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism 79(1):48–50

8 Abbildungsverzeichnis

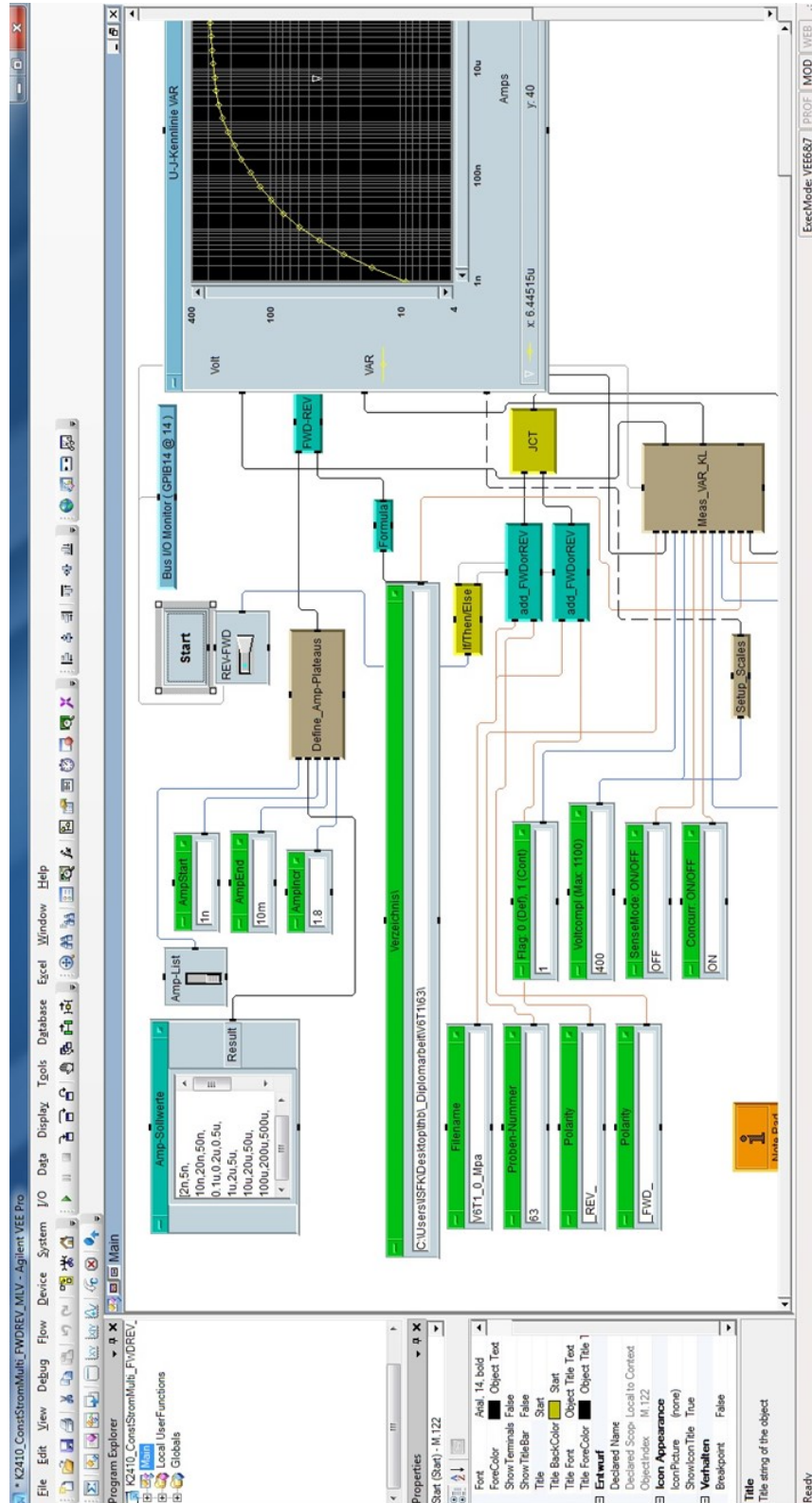
Abbildung 1: Beispiel einer Varistorkennlinie ⁷	4
Abbildung 2: a) Ersatzschaltbild eines Varistors; dominierende Widerstände im b) Leckstrombereich, c) Schaltbereich, d) Hochstrombereich, farblich korrelieren mit den Kurven in Abbildung 1	5
Abbildung 3: Elementarzelle einer hexagonalen Wurtzitstruktur, Sauerstoff ist gelb und Zn ist grau eingezeichnet ^{11,12}	7
Abbildung 4: Punktladungsmodell a) der Wurtzitstruktur mit $R = Zn$ und $X = O$; b) Verschiebung des Zentrums in 2D mit äußerer Spannung: mit Druckspannung (links) vergrößert sich die gesamte Polarisierung, in neutraler Position (Mitte) wirkt nur die spontane Polarisierung P_s und unter Zugspannung (rechts) verringert sich die Polarisierung.	8
Abbildung 5: Einfluss der Dotierelemente auf einen Bismuth dotierten ZnO Varistor .	13
Abbildung 6: Bändermodell a) Schematische Darstellung der Doppel Schottky Barriere; b) mit angelegter Spannung ¹	15
Abbildung 7: Abhängigkeit der Kornorientierung a) Ladungsverteilung zweier Körner mit Raumladungszone (schattiert); b) asymmetrisches Bändermodell der Körner unterschiedlicher Orientierung	16
Abbildung 8: Probenmaterial: links MLV0201, rechts V6T1	17
Abbildung 9: Schliff MLV0201: mit Elektroden a) senkrecht b) parallel zur Oberfläche	18
Abbildung 10: Typische Varistor I-U Kennlinie a) MLV0201 b)V6-T1	18
Abbildung 11: Gefüge mit 100x Vergrößerung und OPS-Politur a) MLV0201 b)V6-T1	19
Abbildung 12 a) Probenpräparation der MLV0201 Varistoren für uniaxialen Druckversuch mit schematischer Darstellung für b) stehende und c) liegende Konfiguration und markierten Aktivbereich	20
Abbildung 13: Spindelprüfmaschine mit Stempel und Aufstandsfläche aus Siliziumnitrid und eingespannter a) MLV0201 b) an V6T1 Probe.	21
Abbildung 14: Stufen der Präparation eines MLV0201 Dünnschliffs. a) 15 μm SiC Papier b) Sichtbarmachung der Innenelektroden mit Differentieller Interferenzkontrast Mikroskopie (DIK) c) entfernen der ersten Elektrode d) nur mehr 1 Elektrode sichtbar mit DIK e) Schliff umgedreht, auf Aktor geklebt und von der zweiten Seite mit 5 μm SiC Papier geschliffen bis Innenelektrode erkennbar f) mit DIK g) Entfernung der zweiten Elektrode h) finale OPS Politur	26
Abbildung 15: Prober Shuttle 4 unter dem Mikroskop mit eingespannter Probe.....	27
Abbildung 16: schematische Darstellung der Vierletermessung.....	29

Abbildung 17: Skizze eines zufällig orientierten Korns auf der Oberfläche des Piezoaktors.....	31
Abbildung 18: Drehung mit den Eulerschen Winkel in der z-y-z Konvention	32
Abbildung 19: Drei mögliche Fälle der Lage der Polarisationsvektoren benachbarter Körner zur gemeinsamen Korngrenze. Mit SP werden die Schwerpunkte der Körner bezeichnet. Grün dargestellt sind die errechneten Polarisationsvektoren und rot deren Projektion auf die Gerade normal zur Korngrenze.	35
Abbildung 20: Charakteristische Strom-Spannungskennlinie der Probe MLV0201_#01 in der Prüfkonfiguration „liegend“ in a) FWD und b) REV Stromrichtung.....	37
Abbildung 21: Charakteristische Strom-Spannungskennlinie der Probe MLV0201_#01 in der Prüfkonfiguration „stehend“ in a) FWD und b) REV Stromrichtung.	38
Abbildung 22: Verschiebung der Strom-Spannungskennlinie der Probe V6T1_3_#72 durch uniaxiale Druckspannung	39
Abbildung 23: Verschiebung der Strom-Spannungskennlinie der Korngrenze MLV0201_#07_01 durch biaxiale Dehnung für a) FWD und b) REV Richtung ...	41
Abbildung 24: Korngrenze MLV0201_#07_01 a) mit aufgesetzten Messspitzen im PS4 und b) farblicher Kodierung aus dem EBSD mit Orientierung des hexagonalen Gitters im Raum. Dunkelblau ist Korn 78 und Hellblau Korn 107 dargestellt.	42
Abbildung 25: Verschiebung der Strom-Spannungskennlinie der Korngrenze MLV0201_#07_01 durch biaxiale Dehnung für a) FWD und b) REV Richtung. In c) ist die Korngrenze mit aufgesetzten Messspitzen dargestellt. d) das EBSD Bild der Körner 92 (= hellgrün) und 86 (= rosa).	43
Abbildung 26: Verschiebung der Strom-Spannungskennlinie der Korngrenze V6T1_63_3_02 durch biaxiale Dehnung für a) FWD und b) REV Richtung. In c) ist die Korngrenze mit aufgesetzten Messspitzen dargestellt. d) zeigt das EBSD Bild der Körner 768 und 702.	45
Abbildung 27: Grafische Darstellung der errechneten Polarisationsvektoren in xy-Ebene (blau) und deren Projektion (rot) normal auf die Korngrenze (grün) für die Korngrenze a) MLV0201_#07_01 b) MLV0201_#07_02 c) V6T1_63_3_02.....	47

9 Anhang

9.1 Anhang A

Einstellung des Setups für das Agilent VEE Messprogramm



9.2 Anhang B

Einstellungen des TSP Express Messprogramms

The screenshot displays the Keithley TSP Express software interface. The main window is titled "SMU Configuration" and contains several panels for setting up the measurement system.

Channel Configuration:

ID	Type	Name	Source Function	Source Mode	Meas. Function	Advanced
ausssen	Voltage	ausssen	voltage	Normal	Current	...
innen	Current	innen	current	Normal	current/voltage	...

SMU Assignment:

- Auto-range available:
- High-C available:

SMU Configuration Table:

Name	Type	Source Range	Start	Stop	Style	Meas. Range
ausssen (linear)	Voltage	20 V	0.0 V	5.0 V	LIN	10 uA
innen	Current	1 uA	0.0 A	0.0 A	LIN	20 V

Step Configuration:

- # Steps: 1
- Step-to-sweep delay: 0 s
- Timepoint: 120.05 ms
- Pulse width: 118.99 ms

SMU Output Plot:

The plot shows two waveforms: "ausssen (V)" in green and "innen (A)" in blue. The y-axis ranges from -3 to 7 V, and the x-axis ranges from 0 to 9.605 s. The plot shows a step change in voltage at approximately 4.802 s, followed by a corresponding change in current.

Properties Dialogs:

- ausssen (Sweep) Properties:** Sense Mode: Two-Wire, Asymptotic: 0.0 V, Source Limit I: 10.0 uA, Source Limit V: 10.0 V.
- innen (Sweep) Properties:** Sense Mode: Two-Wire, Asymptotic: 0.0 A, Source Limit I: 1.0 mA, Source Limit V: 10.0 V.
- Blas & Step SMUs Sweep SMUs:** Auto Zero: ONCE, Source Delay Type: USER DEFINED, Source Delay: 0 s, Measure Delay Type: USER DEFINED, Measure Delay: 19.929 ms, Measure Delay Factor: 1.0, Measure Filter Enable: OFF, Measure Filter Type: MOVING AVG, Measure Filter Count: 1, Measure Analog Filter: OFF.