



Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Zinkoxid-Varistoren

Diplomarbeit am Institut für Struktur- und Funktionskeramik
Montanuniversität Leoben

Nadine Raidl

2013

Eidesstattliche Erklärung

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

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Unterschrift

Danksagung

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Struktur- und Funktionskeramik der Montanuniversität Leoben für ihre Hilfsbereitschaft und Herzlichkeit.

Besonderer Dank gilt dabei o. Univ. Prof. Dr. Robert Danzer, der mir die Möglichkeit für die Durchführung dieser Arbeit gab sowie dem Betreuer der Arbeit, ao. Univ. Prof. Dr. mont. Peter Supancic, für motivierende Gespräche und wertvolle Ratschläge. Mein Dank gilt außerdem Dr. mont. Michael Hofstätter, der stets ein offenes Ohr für meine Fragen und Anliegen hat, sowie Dr. mont. Andreas Nevosad für die Einschulung in eine neue Messmethode. Der Firma EPCOS OHG Deutschlandsberg danke ich für die Bereitstellung der Proben.

Ich bedanke mich außerdem herzlich bei meinen Eltern und meiner Schwester für die Ermöglichung des Studiums und die fortwährende Unterstützung aller meiner Vorhaben. Abschließend möchte ich mich bei meinem Freund Christian bedanken, der mein Leben Tag für Tag bereichert und dessen motivierender Worte ich mir zu jeder Zeit gewiss sein kann.

Abstract

Varistors are made of specially doped, semiconducting zinc oxide. There are potential barriers at the grain boundaries of the material that are formed due to electrons that occupy acceptor states. At small voltages only few electrons can cross these barriers and the varistor exhibits a high resistance. Above the so-called breakdown voltage, electron-hole pairs are generated by impact ionization. The generated holes lower the barriers at the grain boundaries causing a highly non-linear decrease of the materials resistance. This so-called varistor effect makes varistors capable of being used for surge protection of electronic devices or circuits. For this purpose the varistor is connected in parallel to the circuit to be protected. The characteristic breakdown voltage is determined by the effective number of grains in series.

This work deals with the influence of mechanical load on the conductivity of ZnO varistors. Since ZnO exhibits a pronounced piezoelectric effect, one might expect that mechanical stress generates polarization charges in the material that influence the potential barrier heights and as a consequence the I-V-characteristics of the varistor.

Compressive tests with uniaxial application of force to the specimen in combination with I-V-measurements with forward and reversed bias have been carried out. The tests have been performed on bulk-specimens with approximately 130 grains in series and multilayer-varistors with only 2-3 grains in series.

It has been found that the current density in the bulk-specimens strongly increases with increasing applied pressure for forward and reversed bias. Surprisingly, the tests on the multi-layer varistors have shown that the conductivity of these components can either increase or decrease. The natural asymmetry for forward and reversed bias can even increase.

Kurzfassung

Varistoren bestehen aus speziell dotiertem, halbleitendem Zinkoxid. An den Korngrenzen der polykristallinen Keramik existieren Potentialbarrieren, die durch an Akzeptoren gebundene Elektronen ausgebildet werden. Bei kleinen anliegenden Spannungen können nur sehr wenige Elektronen die Potentialbarrieren überqueren und der Varistor weist einen hohen, näherungsweise konstanten Widerstand auf. Ab der sogenannten Schaltspannung werden im Material durch Stoßionisation Elektronen-Loch-Paare generiert. Die erzeugten Löcher bauen die Potentialbarrieren an den Korngrenzen ab, wodurch der Widerstand des Materials stark nicht-linear abnimmt. Dieser sogenannte Varistor-Effekt ermöglicht den Einsatz von Varistoren als Überspannungsschutzelemente. Zu diesem Zweck wird das Varistor-Bauteil parallel zu einem zu schützenden Verbraucher geschaltet und leitet gefährliche Überspannungsspitzen ab. Die charakteristische Schaltspannung wird von der effektiven Anzahl der in Serie geschalteten Korngrenzen bestimmt.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von mechanischem Druck auf die Leitfähigkeit von ZnO-Varistoren untersucht. Da Zinkoxid ausgeprägte piezoelektrische Eigenschaften aufweist, ist zu erwarten, dass durch Druckspannungen Ladungen im Material erzeugt werden, welche die Höhe der Potentialbarrieren bzw. die Strom-Spannungs-Charakteristik des Varistors beeinflussen.

Die experimentelle Umsetzung der Fragestellung erfolgte über Druckversuche mit uniaxialer Krafteinleitung in die Probe und Strom-Spannungs-Messungen bezüglich beider Spannungspolaritäten. Es wurden sowohl Bulk-Proben mit ca. 130 Körnern in Serie als auch Vielschicht-Varistoren mit nur 1-2 Körnern in Serie geprüft.

Bei den Bulk-Proben wurde generell ein starker Anstieg der Stromdichte des Materials mit zunehmender Druckspannung beobachtet. Anders als erwartet ergab die Prüfung der Vielschicht-Varistoren, dass sich die Leitfähigkeit dieser Bauteile sowohl erhöhen als auch erniedrigen kann. Die natürliche Asymmetrie in der Strom-Spannungs-Charakteristik der MLV kann sogar verstärkt werden.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	iv
Abstract	v
Kurzfassung.....	vi
Symbolverzeichnis	ix
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen.....	3
2.1 Materialeigenschaften	3
2.2 Materialgefüge.....	4
2.3 Entstehung von Korngrenzenbarrieren	5
2.4 Strom-Spannungs-Charakteristik	7
2.4.1 Asymmetrie der Strom-Spannungs-Charakteristik	10
2.4.2 Degradation.....	10
2.5 Herstellung von Varistorbauteilen	11
3 Experimentelles	13
3.1 Konzept	13
3.2 Prüfung der I-U-Charakteristik von Bulk-Proben unter uniaxialem Druck	13
3.2.1 Proben und Präparation.....	13
3.2.2 Messaufbau für die drucklose Charakterisierung	16
3.2.3 Messaufbau für die elektro-mechanische Prüfung.....	16
3.2.3.1 Umsetzung des uniaxialen Druckversuchs.....	17
3.2.4 Durchführung	20
3.3 Prüfung der I-U-Charakteristik von MLV unter uniaxialem Druck.....	22
3.3.1 Proben	22

3.3.2 Messaufbau für die elektro-mechanische Prüfung.....	24
3.3.2.1 Umsetzung des uniaxialen Druckversuchs.....	24
3.3.3 Durchführung	27
3.4 Datenerfassung	28
4 Ergebnisse und Diskussion.....	30
4.1 Prüfung der I-U-Charakteristik von Bulk-Proben unter uniaxialem Druck	30
4.2 Prüfung der I-U-Charakteristik von MLV unter uniaxialem Druck.....	34
5 Zusammenfassung und Ausblick	41
Literaturverzeichnis	43

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Probenquerschnitt	[m ²]
d	Probenhöhe	[m]
F	Kraft	[N]
E	Elektrische Feldstärke	[V m ⁻¹]
j	Stromdichte	[A m ⁻²]
I	Stromstärke	[A]
U	Elektrische Spannung	[V]
σ	Mechanische Spannung	[N m ⁻²]

1 Einleitung

Varistoren sind elektrokeramische Bauteile mit der Besonderheit eines nicht-linearen, spannungsabhängigen elektrischen Widerstandes. Der Widerstand ist bei geringen Spannungen hoch und näherungsweise konstant und nimmt ab einem kritischen Schwellwert stark nicht-linear ab. Varistoren wurden 1930 von Bell System entwickelt, um Telefonsysteme vor schädlichen Überspannungen zu schützen. Bis heute haben sich die Bauteile in einem weiten Einsatzbereich von der Hochspannungstechnik bis hin zur Mikroelektronik als unentbehrliche Überspannungsschutzelemente bewährt. Zu diesem Zweck wird das Varistorbauteil parallel zu dem zu schützenden Verbraucher geschaltet. Der Varistor verhindert eine Schädigung des Verbrauchers indem er ab der sogenannten Schaltspannung Spannungsspitzen ableitet [1].

Das am häufigsten eingesetzte Varistormaterial ist speziell dotiertes Zinkoxid. Den Ausgangspunkt für den Varistoreffekt bilden Potentialbarrieren an den Korngrenzen des Materials. Die Barrieren entstehen auf Grund von Elektronen, die im Korngrenzenbereich der ZnO-Keramik Akzeptorzustände einnehmen. Bei geringen Spannungen können Elektronen die Barrieren nur vereinzelt überqueren. Bei Überschreiten der Schaltspannung werden im Barrierenbereich durch Stoßionisation Elektronen-Loch-Paare erzeugt. Die entstandenen Löcher wandern zur Potentialbarriere und bauen diese durch Rekombination mit den vorhandenen Elektronen ab. Infolgedessen entsteht ein Lawineneffekt, der für eine massive Abnahme des Bauteilwiderstandes und die stark nicht-lineare Strom-Spannungs-Charakteristik von Varistoren verantwortlich ist. Die charakteristische Schaltspannung wird von der effektiven Anzahl der in Serie geschalteten Korngrenzen bestimmt [1].

In dieser Arbeit wird der Effekt von mechanischem Druck auf die Leitfähigkeit von ZnO-Varistoren untersucht. Da Zinkoxid ausgeprägte piezoelektrische Eigenschaften aufweist,

ist zu erwarten, dass durch Druckspannungen Polarisationsladungen im Material erzeugt werden, welche die Höhe der Korngrenzenbarrieren bzw. die Strom-Spannungs-Charakteristik des Varistors beeinflussen. Die Änderung von Barriereigenschaften ergibt sich dabei durch eine Überlagerung der piezoelektrisch erzeugten Ladungen mit bereits an den Korngrenzen vorhandenen Flächenladungen [2]. Der Zusammenhang zwischen mechanischer Spannung und dem Varistor-Verhalten ist auch hinsichtlich der Eigenspannungen, die im Material bei der Herstellung auf Grund der anisotropen Wärmeausdehnungskoeffizienten erzeugt werden, von Interesse [1].

Die experimentelle Umsetzung der Fragestellung erfolgt durch Druckversuche mit uniaxialer Krafteinleitung in die Proben. Zur Visualisierung des Effekts werden Strom-Spannungs-Kennlinien bei verschiedenen Druckspannungsniveaus bezüglich beider Spannungspolaritäten aufgenommen. Die Versuche werden an Bulk-Proben mit ca. 130 Körnern in Serie und an Multilayer-Varistoren (MLV) mit nur einer bis zwei Korngrenzen in Serie durchgeführt.

In der Literatur wurde bereits von uniaxialen Druckversuchen an Bulk-Varistoren berichtet [3, 4]. Jedoch wurden bei den Versuchen in [3] lediglich maximale Druckspannungen von ca. 70 MPa, was etwa 5 Prozent der Druckfestigkeit des Materials entspricht, erreicht. Es ist anzunehmen, dass bei den durchgeführten Versuchen keine rein uniaxialen Druckspannungen in den Messproben erzeugt werden konnten. Laut [4] gibt es einen Spannungsgradienten in den geprüften Messproben. In dieser Arbeit wird daher zur Sicherstellung der Uniaxialität des im relevanten Probenbereich induzierten Spannungsfeldes ein speziell auf die Probengeometrie abgestimmter Messaufbau entwickelt. Die Druckabhängigkeit der Strom-Spannungs-Charakteristik von MLV mit nur einer bis zwei Korngrenzen in Serie wird in dieser Arbeit erstmals untersucht.

2 Grundlagen

2.1 Materialeigenschaften

Abbildung 1 zeigt die bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck stabile Wurtzitstruktur von Zinkoxid [5]. Das hexagonale Kristallgitter wird aus alternierenden Zn^{2+} - und O^{2-} -Schichten entlang der c-Achse gebildet. Jedes Ion ist von vier Ionen der anderen Spezies tetraedrisch umgeben [6, 7].

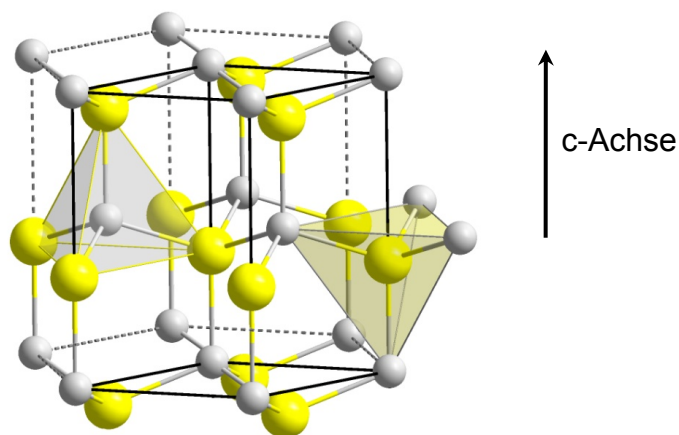


Abb. 1: Kristallstruktur von Zinkoxid. Wurtzitgitter aus Zn^{2+} - Ionen (grau) und O^{2-} - Ionen (gelb) in tetraedrischer Koordination, nach [5]

Auf Grund eines fehlenden Inversionszentrums der Kristallstruktur ist Zinkoxid piezoelektrisch. In piezoelektrischen Materialien führt das Aufbringen von mechanischer Spannung zur Ausbildung einer Potentialdifferenz. Ursache dafür sind Polarisationsladungen, die durch eine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte im Kristall entstehen. Dieses Phänomen wird auch als „piezoelektrischer Effekt“ bezeichnet.

Zinkoxid weist große piezoelektrischen Konstanten und eine starke elektro- mechanische Kopplung auf. Die piezoelektrischen Konstanten d_{31} , d_{33} und d_{15} sowie weitere Materialkennwerte für Zinkoxid in der Wurtzitstruktur sind in Tabelle 1 angeführt. Das Verhältnis der Gitterparameter c/a weicht in ZnO von jenem eines idealen hexagonal dichtest gepackten Wurtzitgitters ab. Die Ladungsschwerpunkte im Kristallgitter fallen daher nicht zusammen. Dies führt zu einer spontanen Polarisation entlang der c -Achse [6, 7]. Zinkoxid hat eine direkte Bandlücke von 3.4 eV und ist ein intrinsischer n -Typ Halbleiter. Die natürliche Ladungsträgerdichte stammt von stets vorhandenen Gitterfehlstellen im Material. Diese können in Form von Sauerstoffleerstellen und interstitiellen Zinkionen auftreten [6].

Tab. 1: Materialkennwerte von Zinkoxid [6]

Materialkennwert	Einheit	
Piezoelektrische Konstante d_{31}	[$\text{C}\cdot\text{N}^{-1}$]	$-5.43 \cdot 10^{-12}$
Piezoelektrische Konstante d_{33}	[$\text{C}\cdot\text{N}^{-1}$]	$11.67 \cdot 10^{-12}$
Piezoelektrische Konstante d_{15}	[$\text{C}\cdot\text{N}^{-1}$]	$-11.34 \cdot 10^{-12}$
Elastische Konstante c_{11}	[GPa]	209.7
Elastische Konstante c_{12}	[GPa]	121.1
Elastische Konstante c_{33}	[GPa]	210.9
Elastische Konstante c_{44}	[GPa]	424.7
Elastische Konstante c_{66}	[GPa]	443.0
Dichte	[$\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	5.605
Therm. Ausdehnungskoeff. α_a	[K^{-1}]	$4.31 \cdot 10^{-6}$
Therm. Ausdehnungskoeff. α_c	[K^{-1}]	$2.49 \cdot 10^{-6}$

2.2 Materialgefüge

In Abbildung 2 ist das typische Gefüge eines Bi-dotierten Zinkoxidvaristors dargestellt. Neben den halbleitenden ZnO-Körnern enthält das Gefüge eine Bi-reiche Phase, die

während des Sintervorgangs bei der Herstellung im flüssigen Zustand vorliegt und die ZnO-Körner umgibt [1, 8]. Diese Phase löst andere Dotierstoffe, deren Ionen zu groß sind, um in das Zinkoxidgitter eingebaut werden zu können. Bei der Abkühlung nach dem Sintervorgang zieht sich die Phase in die Zwickel zwischen den Körnern zurück und hinterlässt dabei einen etwa 10 Å dünnen Korngrenzenfilm, der die Zinkoxidkörner umhüllt. Der gleiche Mechanismus tritt analog auch in Pr-dotierten Zinkoxid-Varistoren auf. Weitere je nach Dotierung auftretende Gefügebestandteile sind Spinell- und Pyrochlorphasen sowie ZnO-Zwillingskörner [1, 8].

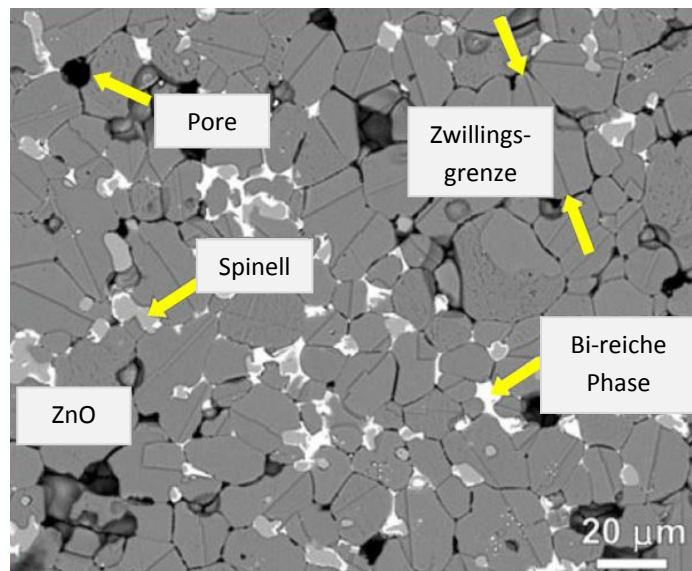


Abb. 2: SEM-Aufnahme eines typischen Gefüges einer Bi-dotierten ZnO-Keramik, nach [8]

2.3 Entstehung von Korngrenzenbarrieren

Der Varistoreffekt basiert auf Potentialbarrieren, die auf Grund der in Abschnitt 2.2 erwähnten Korngrenzenphase ausgebildet werden. Pike [9] hat diese Entstehung mittels eines Gedankenexperiments veranschaulicht: Die Korngrenzenphase enthält Akzeptorzustände, die von Dotierelementen, Verunreinigungen sowie ungesättigten Bindungen der Versetzungsstruktur in der Korngrenze stammen. Wie in Abbildung 3

schematisch dargestellt, haben die Zinkoxidkörner und der Korngrenzenbereich, gesondert betrachtet, unterschiedliche Fermi-Niveaus [1, 9].

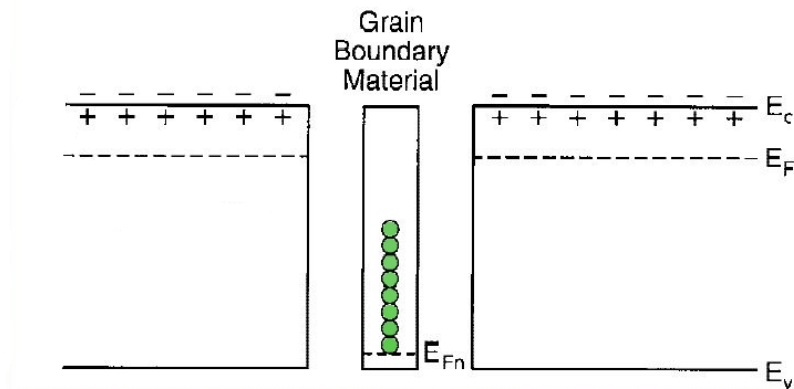


Abb. 3: Fermi-Niveaus von Zinkoxidkörnern (links und rechts) und Korngrenzenphase (Mitte) vor der Annäherung. Freie Elektronenzustände sind grün gekennzeichnet, nach [1]

Infolgedessen bewegen sich bei einer Annäherung dieser Gefügebestandteile Elektronen aus den Zinkoxidkörnern zur Korngrenzenphase und nehmen dort unbesetzte Zustände ein. Wie aus Abbildung 4 hervorgeht, kommt es durch den Ausgleich der Fermi-Niveaus zu einer Bandverbiegung und zur Ausbildung einer Potentialbarriere (sog. Doppel-Schottky Barriere) der Höhe ϕ_B , die einen Stromfluss über die Korngrenze verhindert [1, 9]. In der Nähe der Korngrenze entsteht auf Grund der Abschirmung durch die negative Grenzflächenladung eine positive Raumladungszone der Dicke d .

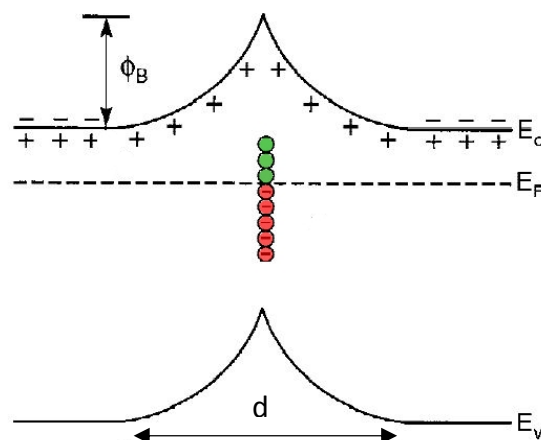


Abb. 4: Bandverbiegung infolge der Annäherung von Zinkoxidkörnern und der Korngrenzenphase im Gedankenexperiment nach Pike [9]. Besetzte Elektronenzustände sind rot gekennzeichnet, nach [1]

Derartige Korngrenzenbarrieren entsprechen der kleinsten funktionellen Einheit eines Varistors und werden daher auch als Mikrovaristoren bezeichnet. Wie in Abbildung 5 schematisch dargestellt, bilden aneinandergrenzende ZnO-Körner in Varistorbauteilen ein Netzwerk aus seriell und parallel geschalteter Mikrovaristoren [10, 11].

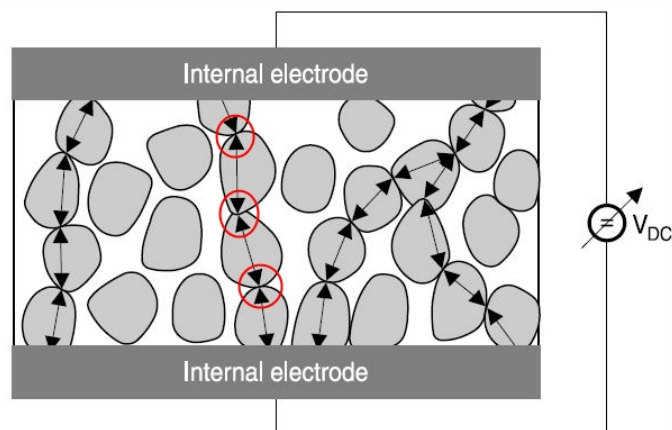


Abb. 5: Schematische Darstellung des Netzwerks parallel und seriell geschalteter Mikrovaristoren (rot) zwischen zwei Elektroden eines Varistor-Bauteils, nach [11]

2.4 Strom-Spannungs-Charakteristik

Abbildung 6 zeigt eine typische Varistor-Kennlinie in doppellogarithmischer Auftragung [10]. Im Bereich niedriger Spannungen verhalten sich Strom und Spannung näherungsweise linear. Der Bauteilwiderstand wird durch den sehr hohen Widerstand der intergranularen, dotierstoffreichen Bereiche dominiert und Elektronen können die Potentialbarrieren an den Korngrenzen nur vereinzelt überqueren [1, 12]. Dieser Bereich wird auf Grund der vernachlässigbar geringen Ströme, die den Varistor passieren, auch als Leckstrombereich bezeichnet. Bei steigender Spannung und hohen elektrischen Feldern im Korngrenzenbereich erreichen Elektronen, die die Potentialbarriere überqueren dermaßen hohe kinetische Energien, dass Stoßionisation einsetzt [1, 13].

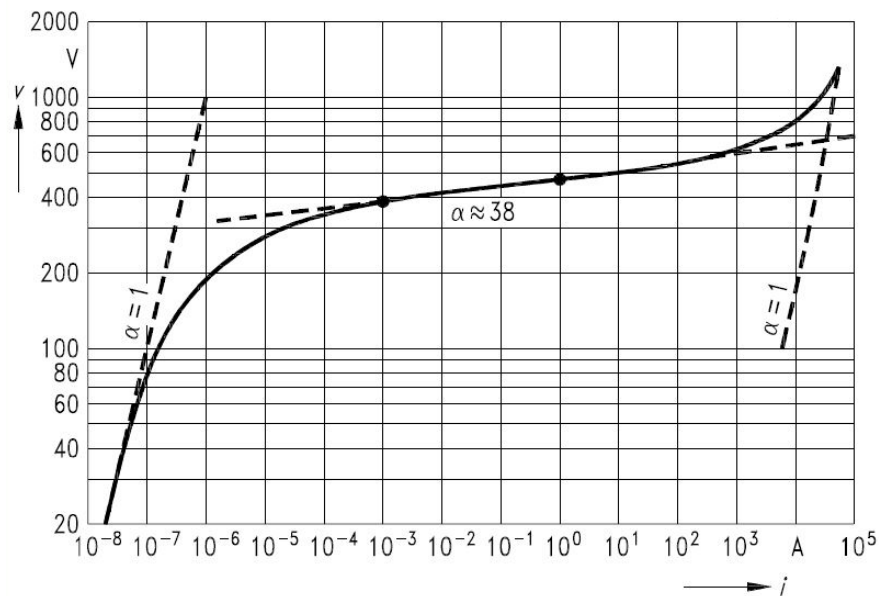


Abb. 6: Beispiel einer Varistorkennlinie - doppellogarithmische Auftragung von Spannung v über Stromstärke i [10]

Die bei der Stoßionisation erzeugten Elektronen verstärken den Strom durch den Varistor, während die Löcher zur Korngrenzenbarriere wandern und diese durch Rekombination mit den vorhandenen Elektronen abbauen. Durch die Erniedrigung der Potentialbarriere können immer mehr Elektronen den Korngrenzenbereich passieren und es tritt ein Lawinen-Effekt ein, der für die starke Nichtlinearität des elektrischen Widerstandes in diesem sogenannten Schaltbereich verantwortlich ist [13]. Das Verhältnis von Strom und Spannung folgt hier einem Potenzgesetz der Form $I \propto U^\alpha$. Bei der Hochzahl α handelt es sich um den sogenannten Nichtlinearitätskoeffizienten. Dieser kann Werte zwischen 30 und 80 annehmen und charakterisiert die Steilheit der Varistor-Kennlinie. Nimmt die Spannung weiter über den Schaltbereich hinaus zu, geht die Strom-Spannungs-Kennlinie in einen zweiten linearen Bereich über. In diesem sogenannten Hochstrombereich sind entlang der Strompfade keine Potentialbarrieren mehr vorhanden und der Bauteilwiderstand wird somit vom geringen Widerstand der Zinkoxidkörner bestimmt [1].

In der Praxis werden Varistoren, wie in Abbildung 7a schematisch dargestellt, parallel zum zu schützenden Verbraucher geschaltet. Bei niedriger anliegender Spannung verhält sich der Varistor wie ein ohmscher Widerstand [14].

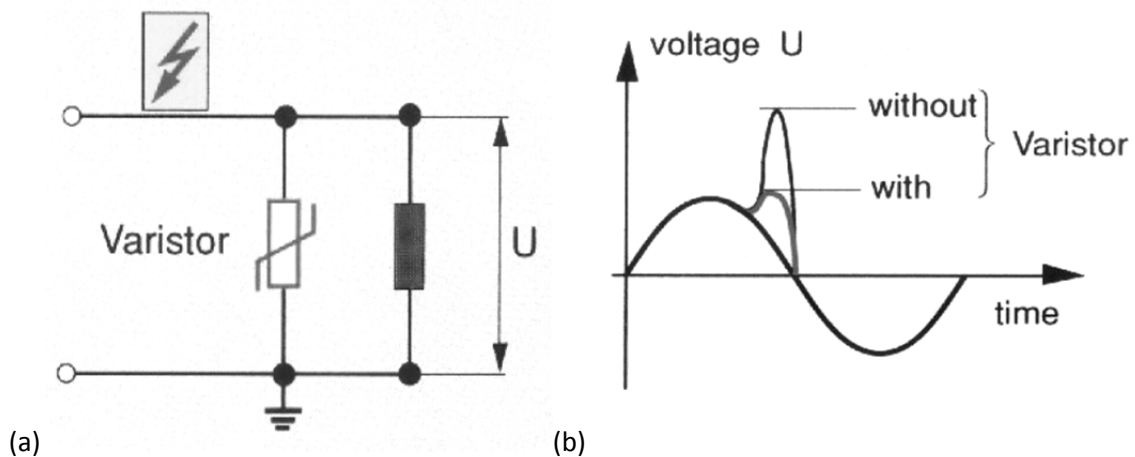


Abb. 7: (a) Schaltkreis eines zu schützenden Verbrauchers und des parallel dazu geschalteten Varistors und (b) Reduktion eines schädigenden Spannungstransienten durch den Einsatz eines Varistors, nach [14]

Beim Auftreten von Spannungen, die einen bestimmten Schwellwert überschreiten, nimmt sein Widerstand stark nicht-linear ab. Daher werden Spannungsspitzen, wie in Abbildung 7b dargestellt, vom Varistor abgeleitet und der Verbraucher wird vor einer Schädigung durch Überspannung geschützt. Bei Abnahme der Spannung kehrt der Varistor idealerweise wieder in den Leckstrombereich zurück und sperrt den Stromfluss [1]. Die Durchbruchspannung einer einzelnen Korngrenze beträgt ca. 3 V [15]. Im Falle eines Strompfades, der aus vielen in Serie geschalteten Körnern besteht, addieren sich die einzelnen Schwellwerte an den Korngrenzen zur gesamten Schaltspannung des Bauteils. Die Schaltspannung eines Varistorbauteils ist daher maßgeblich von der Anzahl der am Schaltvorgang beteiligten Korngrenzenbarrieren abhängig, welche wiederum durch die Korn- und Bauteilgröße bestimmt wird. Je nach Anwendung kann der erforderliche Schaltbereich eines Varistorbauteils bei der Herstellung gezielt in einem Bereich von etwa 3 V bis zu mehreren kV eingestellt werden [1, 16].

2.4.1 Asymmetrie der Strom-Spannungs-Charakteristik

In Varistoren können je nach Polarität der angelegten Spannung unterschiedliche Strompfade bevorzugt ausgebildet werden. Es dominieren stets jene Pfade die Strom-Spannungs-Charakteristik, die den geringsten Widerstand haben und zuerst zu einem Schaltvorgang führen [15, 17]. Die charakteristischen Bauteil-Kennlinien können daher für entgegengesetzte Stromrichtungen voneinander abweichen. Bei Varistoren mit hohen Schaltspannungen (i.e. Energievaristoren) ist diese Asymmetrie auf Grund einer Mittelung über die vielen am Stromfluss beteiligten Korngrenzen nicht signifikant. Bei sogenannten Niederspannungs-Varistoren mit nur wenigen Korngrenzen in Serie kommt die Asymmetrie für verschiedene Stromrichtungen deutlicher zum Ausdruck. Zudem wird in der Literatur von einer natürlichen Asymmetrie an einzelnen Korngrenzen berichtet [15]. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens basiert auf der Kornorientierung an der Korngrenze. Durch Flächenladungen an unterschiedlich kristallographisch orientierten Körnern könnte es zu einer Modifizierung der Energiebänder kommen, sodass sich die Höhe der Potentialbarriere an den beiden Seiten der Korngrenze verändert und sich eine natürliche Asymmetrie einstellt.

2.4.2 Degradation

Viele Strompulse sowie lang anhaltende Gleich- bzw. Wechselspannungen können zu einer Degradation eines Varistorbauteils führen. Die Degradation äußert sich durch das Auftreten einer erhöhten Leitfähigkeit im Leckstrombereich. Die Erhöhung des Leckstroms wird in der Literatur mit der Erniedrigung von Potentialbarrieren infolge von Elektromigration begründet. Positiv geladene Ionen aus der Raumladungszone verlassen den Verarmungsbereich und bewegen sich in Richtung des Stromflusses bis zur nächsten Korngrenze. Dort senken sie die negative Grenzflächenladung, wodurch die Potentialbarriere erniedrigt wird und die Leitfähigkeit des Materials steigt [1].

2.5 Herstellung von Varistorbauteilen

Die Herstellung von Zinkoxidvaristoren erfolgt in der Regel über Flüssigphasensintern. Dazu wird das ZnO-Pulver in einem ersten Schritt mit geeigneten Metalloxiden zur Einstellung der elektrischen und mikrostrukturellen Eigenschaften des Endproduktes dotiert. Eine typische Varistorkeramik besteht aus etwa 90 Gew.-% Zinkoxid und 10 Gew.-% Dotierelementen. Als varistorbildende Dotierstoffe werden Bi_2O_3 oder Pr_2O_3 zugegeben. Al_2O_3 wird zur Erhöhung der Kornleitfähigkeit hinzugefügt. Weitere häufig verwendete Dotierstoffe sind Sb_2O_3 , MnO , Co_3O_4 und Cr_2O_3 . Mangan und Kobalt dienen als tiefe Donatoren und sollen die Nichtlinearität des Varistors verstärken. Antimon hingegen führt zu einer Begrenzung des Kornwachstums [1, 12]. Die Rolle vieler anderer Dotierstoffe in Hinsicht auf die Varistoreigenschaften ist jedoch bis heute ungeklärt.

Nach der Herstellung des Ausgangspulvers wird dieses für die Weiterverarbeitung verpresst [12]. Abbildung 8 zeigt zwei für diese Arbeit relevante Varistorbauteile und ihre typischen Abmessungen. Es handelt sich dabei um einen Energievaristor (a), der beispielsweise zum Überspannungsschutz in der Hochspannungstechnik eingesetzt wird und um ein Vielschicht-Varistorbauteil (engl. Multilayer-Varistor oder MLV) (b), das zum Schutz empfindlicher elektronischer Schaltungen verwendet wird [18, 19].

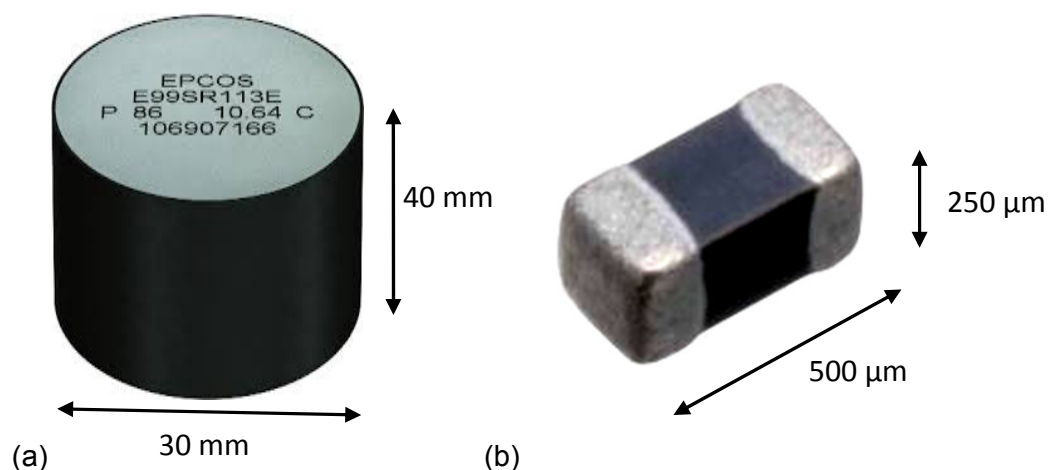


Abb. 8: Gängige Ausführungsformen von Varistorbauteilen. **(a)** Energievaristor zum Überspannungsschutz in der Hochspannungstechnik und **(b)** Vielschicht-Varistor zum Schutz empfindlicher elektronischer Schaltungen [18, 19]

Für die Herstellung von Energievaristoren wird das keramische Pulver direkt in die zylinderförmige Endgeometrie verpresst und gesintert. Anschließend wird die Mantelfläche des Sinterguts mit einer passivierenden Glasschicht versehen und die Stirnflächen des Varistors werden metallisiert [12].

Abbildung 9a zeigt den Aufbau eines typischen Vielschicht-Varistors der aus einem keramischen Körper mit metallischen Innen- und Außenelektroden besteht [11]. Zur Herstellung eines solchen Bauteils werden erst aus einer Suspension aus Keramikpulver und Binder sehr dünne Grünfolien gezogen. Diese werden mit einem Metallmuster, den späteren Elektroden, bedruckt und je nach benötigter Anzahl von Innenelektroden gestapelt und verpresst. Nach der Vereinzlung folgen die Entkohlung und Entbinderung des Pressguts. Abschließend erfolgt der Sinterprozess sowie die Aufbringung der Außenterminierung [20]. Die Außenterminierung dient zur Kontaktierung der Innenelektroden und ermöglicht eine Lötung der Bauteile. Wie in Abbildung 9b schematisch dargestellt, beschränkt sich die aktive Zone solcher Bauteile auf jenen Bereich, in dem die Innenelektroden überlappen [11].

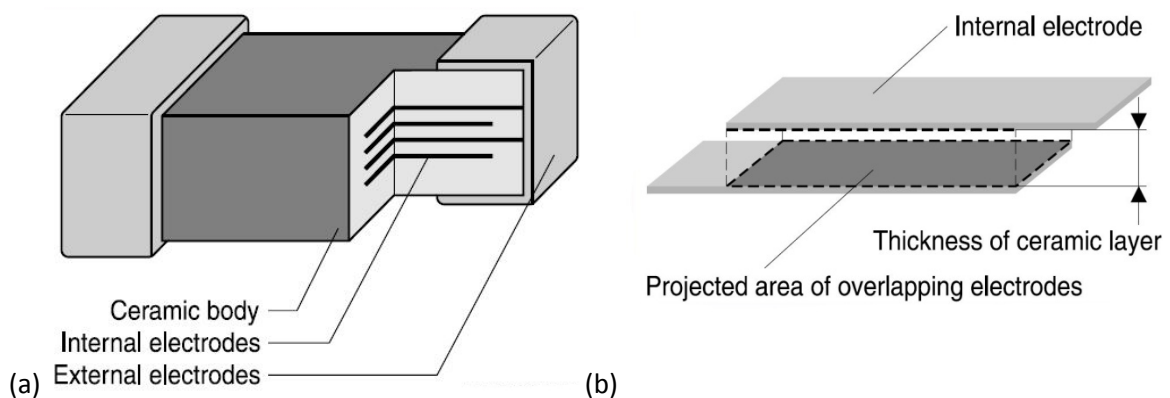


Abb. 9: (a) Aufbau eines Vielschichtvaristors: keramischer Körper mit metallischen Innen- und Außenelektroden und (b) überlappender Bereich zwischen den Innenelektroden des Bauteils, nach [11]

3 Experimentelles

3.1 Konzept

Ziel ist die Klärung des Effekts von mechanischer Spannung auf die Leitfähigkeit von ZnO-Varistoren. Die experimentelle Umsetzung erfolgt über Druckversuche an Varistor-Proben unterschiedlicher Geometrie. Zur Visualisierung des Effekts werden I-U-Kennlinien bei verschiedenen Druckspannungsniveaus aufgenommen. Die Uniaxialität des im relevanten Probenbereich induzierten Spannungsfeldes stellt den entscheidenden Faktor für die Aussagekraft der Versuche dar und kann nur durch einen speziell auf die Proben abgestimmten Messaufbau gewährleistet werden.

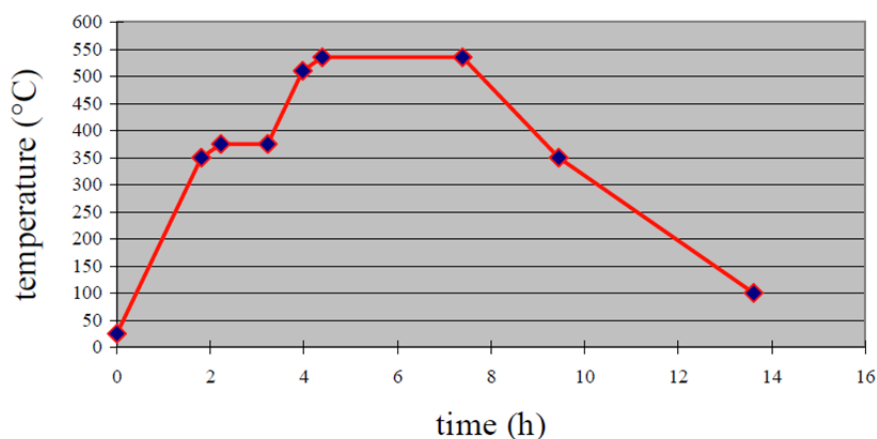
3.2 Prüfung der I-U-Charakteristik von Bulk-Proben unter uniaxialem Druck

3.2.1 Proben und Präparation

In dieser Versuchsreihe wurden Proben aus Bi-dotierter ZnO-Keramik untersucht. Dabei handelt es sich um Teilstücke zweier Energievaristoren (vgl. Abb. 8) mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Die Proben sind bereits im Zuge eines anderen Projektes angefertigt und präpariert worden, siehe [21]. Die Zusammensetzungen V1 und V6 sind in Tabelle 2 angeführt. Der Sinterprozess wurde bei einer maximalen Temperatur von ca. 1070 °C und ca. 3.5 Stunden durchgeführt. Die Proben haben danach im Zuge des Glaseinbrandes einen Einbrennprozess bei ca. 540°C durchlaufen. Das Temperaturprofil des Prozesses ist in Abbildung 10 dargestellt.

Tab. 2: Zusammensetzungen V1 und V6 der geprüften Bulk-Proben [21]

Material	Element	V1 (at.-%)	V6 (at.-%)
ZnO	Zn	92.6071	92.3071
Bi ₂ O ₃	Bi	1.8688	1.9452
Co ₃ O ₄	Co	1.4891	0.4775
Sb ₂ O ₃	Sb	2.0501	1.9451
Cr ₂ O ₃	Cr	0.1801	0.9428
NiO	Ni	0.9336	0.9878
SiO ₂	Si	0.0615	0.3884
Ba(CH ₃ COO) ₂	Ba	0.0087	
Al(NO ₃) ₃ ·H ₂ O	Al	0.0057	0.0059
Glasschicht		0.08 (m.-%)	0.10 (m.-%)

**Abb. 10:** Temperaturprofil beim Glaseinbrennprozess [21]

Anschließend wurden Scheiben aus drei Ebenen der Bauteile herausgeschnitten und plan geläppt (Abb. 11). Die beiden Deckflächen dieser Scheiben wurden plasmageätzt und in einem Sputterprozess mit Chrom, Nickel und Silber metallisiert. Abschließend wurden die Scheiben über Trennschleifen mit Diamantsägen der Firma Disco zu kleinen Segmenten mit quadratischem Querschnitt vereinzelt [21]. Für die Kühlung beim Trennvorgang wurde ausschließlich Wasser eingesetzt, um eine Degradation des Materials zu verhindern. Die Abmessungen der Proben betragen ca. 3.5 x 3.5 x 1.46 mm. In dieser Versuchsreihe wurden je drei Proben aus dem Zentrum der ursprünglichen Scheiben (Nr. 56, 65 und 75) mit den Zusammensetzungen V1 und V6 untersucht.

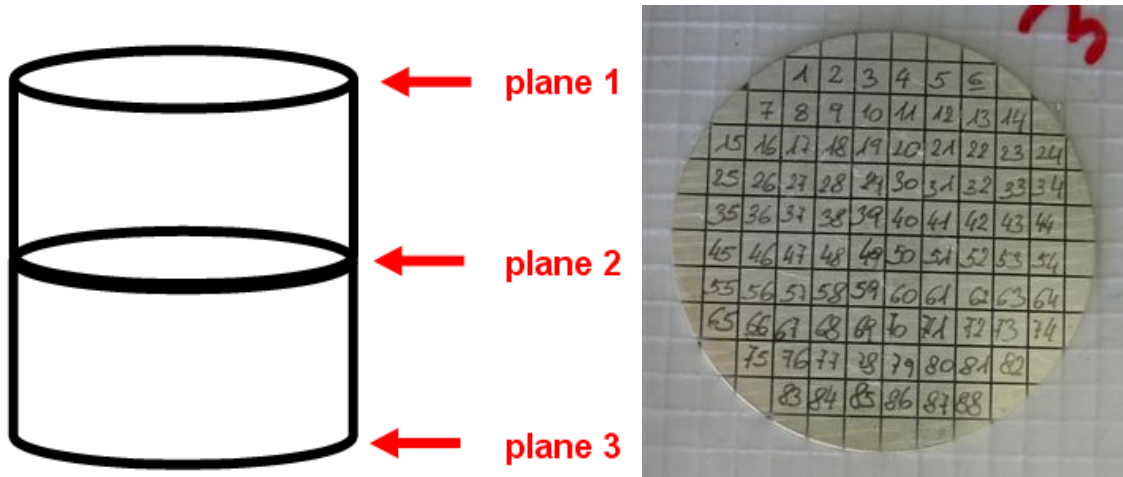


Abb. 11: Energievaristor (schematisch) und die aus drei Bauteilebenen gefertigte Proben mit quadratischem Querschnitt [21]

Zur Sichtbarmachung der Korngrenzen für die Korngrößenbestimmung wurden die Proben mit einer verdünnten Säuremischung aus HCl und HF geätzt. Das geätzte Gefüge einer Probe mit der Zusammensetzung V1 ist in Abbildung 12 dargestellt. Aus einer Linienschnitt-Analyse an 300- 400 Körnern pro Probe ergaben sich die mittleren Korngrößen von $11.4 \pm 0.7 \mu\text{m}$ (V1) und $10.8 \pm 0.4 \mu\text{m}$ (V6).

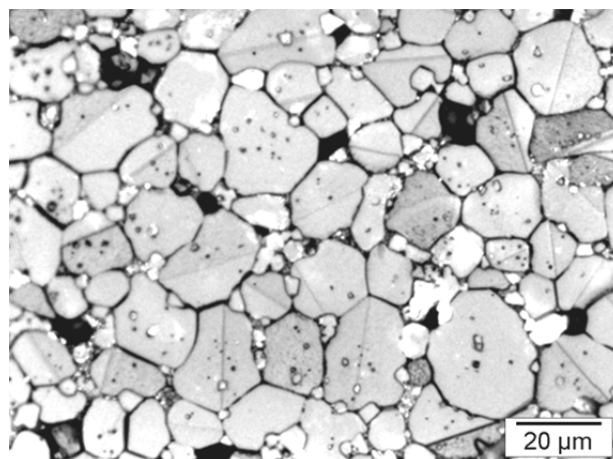


Abb. 12: Geätztes Gefüge von Bi-dotiertem Zinkoxid mit der Zusammensetzung V1 und einer mittleren Korngröße von $11.4 \pm 0.7 \mu\text{m}$ [21]

3.2.2 Messaufbau für die drucklose Charakterisierung

Für eine erste drucklose Charakterisierung der Proben wurden Strom-Spannungskennlinien mit der in Abbildung 13 gezeigten Vorrichtung aufgenommen. Diese besteht aus einem goldbeschichteten Klemmenpaar, in das die Probe eingespannt und dadurch elektrisch kontaktiert wird. Die Strom-Spannungsmessung wurde mit einem SMU (Source Measurement Unit) des Typs 2410 SourceMeter® der Firma Keithley durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein digitales Multimeter mit einer integrierten Strom- bzw. Spannungsquelle. In der Software Agilent VEE Pro 9.31 wurden die Messparameter für die Kennlinienaufnahme vorgegeben. Weitere Informationen zur Datenerfassung sind Abschnitt 3.4 zu entnehmen.

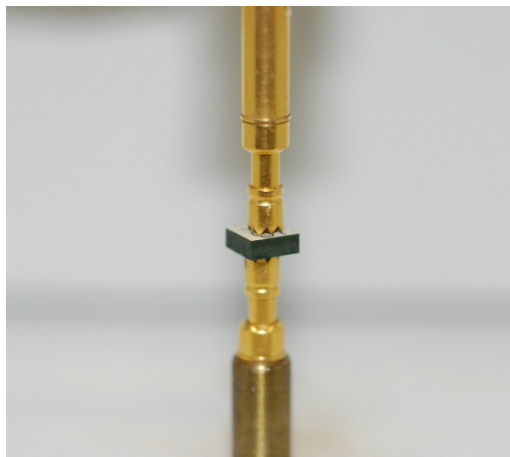


Abb. 13: Vorrichtung für die zur drucklose Strom-Spannungs-Charakterisierung der Messproben [21]

3.2.3 Messaufbau für die elektro-mechanische Prüfung

Die Einleitung der Druckkräfte erfolgte mit einer Spindelprüfmaschine des Typs MIDI der Firma Messphysik. Wie in Abbildung 14 zu sehen, besitzt die Prüfmaschine ein bewegliches Querhaupt (a), das mit zwei isolierenden Keramikstempeln aus Si_3N_4 (b) ausgestattet ist. Bei einer Absenkung des Querhauptes werden Druckkräfte auf die Probe (c) übertragen, die zwischen den zwei Stempeln positioniert ist.



Abb. 14: Messaufbau für die druckabhängige Prüfung der Energievaristorteile. Spindelprüfmaschine mit beweglichem Querhaupt (a), Si_3N_4 -Stempel (b), Probe (c), Mess- und Steuereinheit (d) und SMU (e)

Zur Kommunikation zwischen dem PC und der Prüfmaschine dient eine Mess- und Steuereinheit EDC 580 der Firma DOLI (d). Die Maschinenbefehle werden am PC in der Steuersoftware Messphysik mit einer Blockprogrammierung vorgegeben. Die Messung der Prüfkräfte erfolgte mit einer 15kN Kraftmessdose. Für die Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien wurde wie bei den drucklosen Vorversuchen ein Keithley SourceMeter® (e) in Kombination mit der Software Agilent VEE Pro verwendet.

3.2.3.1 Umsetzung des uniaxialen Druckversuchs

Für die Durchführung des uniaxialen Druckversuchs wurde im Zuge dieser Arbeit ein speziell auf die Probengeometrie abgestimmter Messaufbau entwickelt.

Eine wichtige Voraussetzung für die Uniaxialität eines Druckversuches ist eine exakt vertikal ausgerichtete Krafteinleitung in die Probe. Sollte diese Voraussetzung nicht gegeben sein, kommt es zu einer unbekanntenen Spannungsverteilung in der Probe.

Da auf beiden Deckflächen der untersuchten Proben eine Metallisierung vorhanden ist, findet der Stromfluss homogen im gesamten Probenvolumen statt. Daher muss für eine gleichmäßige Druckbelastung des gesamten Probenquerschnitts gesorgt werden. Die Probe muss planparallel sein und hat idealerweise denselben Querschnitt wie der krafteinleitende Körper. Zudem sollten die Probe und der krafteinleitende Körper aus dem gleichen Material bestehen, um Reibung und Schubspannungen in der Probe durch unterschiedliche Querdehnungen der Materialien zu vermeiden. Abbildung 15 zeigt schematisch das aus den Anforderungen entwickelte Konzept der Probeneinspannung im Aufriss (oben) und Grundriss (unten).

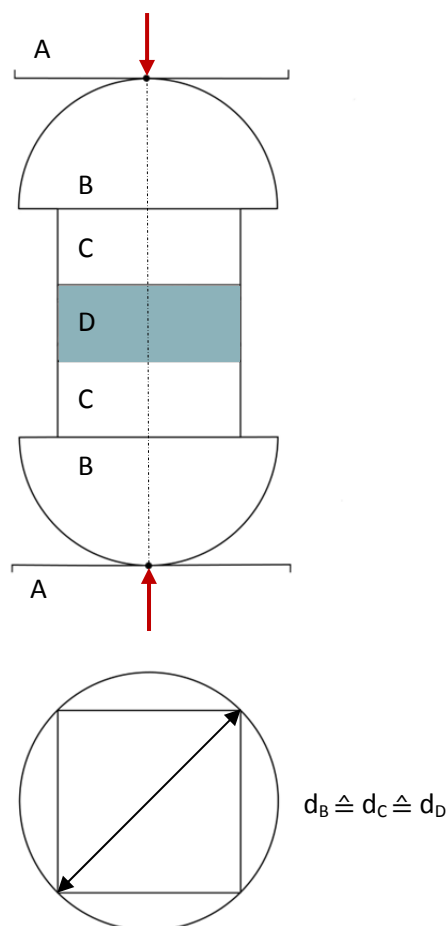


Abb. 15: Einspannung der Probe in die Prüfmachine (schematisch) im Aufriss (oben) und Grundriss (unten). Auflager der Prüfmachine (A), Halbkugeln (B), Varistor-Dummies (C) und Probe (D)

Eine kontrollierte Krafteinleitung wird durch zwei Halbkugeln (B), die direkt oben und unten an die Stempel (A) der Spindelprüfmaschine grenzen, ermöglicht. Die Halbkugeln kontaktieren die Stempel punktuell und können mit einer speziell angefertigten Schablone vertikal ausgerichtet werden.

Da die Halbkugeln aus Stahl bestehen, sind im Druckversuch aufgrund der unterschiedlichen Querdehnungszahlen von Stahl und ZnO Scherspannungen in der Probe (D) möglich, wenn diese direkt an die Halbkugeln grenzt. Als Maßnahme wurden Zwischenstücke (C) aus Zinkoxid (Varistor-Dummies) auf die Stahlhalbkugeln geklebt, um Schubspannungen aufzunehmen. Die Varistor-Dummies haben, wie aus dem Grundriss des Messaufbaus in Abbildung 16 hervorgeht, den gleichen Querschnitt wie die Probe. Der Durchmesser der Stahlhalbkugeln d_B entspricht den Diagonalenlängen d_C und d_D der Varistor-Dummies und der Probe. Abbildung 16 zeigt die Umsetzung dieses Konzepts an der Prüfmaschine mit einer bereits elektrisch kontaktierten Probe.

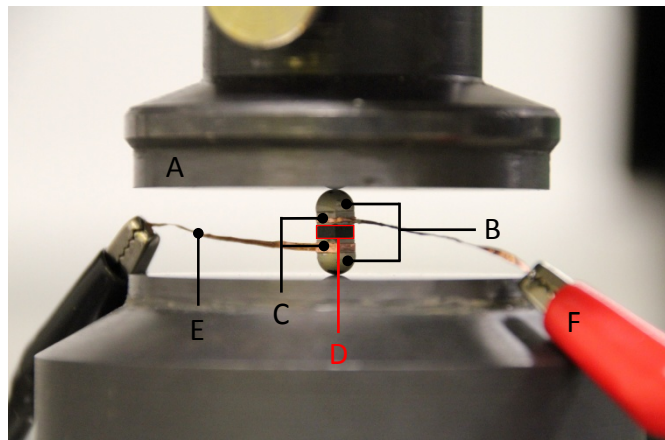


Abb. 16: Einspannung der Probe in der Spindelprüfmaschine. Zwischen den keramischen Auflagern (A) befinden sich Stahlhalbkugeln (B) und Varistor-Dummies (C). Dazwischen befindet sich die Probe (D). Zur Kontaktierung dienen das Cu-Klebeband (E) und die mit dem SMU verbundenen Klemmen (F)

Sowohl die Deckflächen der Proben als auch die Deckflächen der Varistor-Dummies sind metallisiert. Um einen elektrischen Kontakt zur Probe herzustellen, wurden Silberleitpaste und Cu-Klebeband (E) auf die Seitenflächen der Varistor-Dummies aufgebracht. Die Klemmen (F) für die Kennlinienaufnahme wurden am Cu-Klebeband befestigt.

3.2.4 Durchführung

Nach der Ausrichtung des Stapels aus Probe, Varistor-Dummies und Stahlhalbkugeln mit der Schablone wurde das Querhaupt der Spindelprüfmaschine langsam bis zum Erreichen einer Vorkraft in der Höhe von 20 N gesenkt. Die Schablone wurde entfernt und die Klemmen für die Strom-Spannungs-Messungen wurden an den Cu-Klebebändern angebracht. Für die bei der Prüfung maximal erzeugten Druckspannung wurde etwa ein Drittel der Druckfestigkeit der Varistor-Keramik gewählt. Diese Maßnahme wurde einerseits getroffen, um die Proben bei der Prüfung nicht zu zerstören und andererseits um mögliche Kontaktschäden an den Si_3N_4 -Stempeln durch die Stahlhalbkugeln zu vermeiden. Um den druckabhängigen Effekt möglichst gut aufzulösen, wurden die in Tabelle 3 angeführten acht Spannungsniveaus gewählt. Die von der Prüfmaschine aufzubringenden Kräfte F wurden über das jeweilige Spannungsniveau σ und den Probenquerschnitt A von ca. 12.25 mm^2 nach Formel 1 berechnet.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Die verschiedenen Kraftniveaus wurden über eine Blockprogrammierung aller Maschinenbefehle im Steuerprogramm Messphysik umgesetzt. Das verwendete Blockprogramm und die Bedeutung der einzelnen Schritte sind in Tabelle 4 ersichtlich. Wie aus den Schritten 2-37 hervorgeht, wurden die Druckspannungszustände in der Probe durch eine schrittweise Senkung des Querhaupts der Prüfmaschine erzeugt. Nach dem Erreichen der Maximalkraft wurde die Probe gemäß den in Tabelle 3 angeführten Druckspannungsniveaus wieder schrittweise entlastet. Bei jedem Spannungsniveau wurden Strom-Spannungs-Kennlinien der Messproben aufgenommen.

Tab 3: Spannungsniveaus und Prüfkräfte bei der druckabhängigen I-U-Charakterisierung

Spannung [MPa]	Druckkraft [N]
350	4288
300	3675
250	3063
200	2450
150	1838
100	1225
50	613
10	123

Tab. 4: Blockprogrammierung für die druckabhängige I-U-Charakterisierung der Bulk-Proben

Schritt	Befehl	Bedeutung
1	SPEED 0.1mm/min	Definition der Querhauptgeschwindigkeit
2	DOWN	Senken des Querhaupts bis eine Kraft größer oder gleich 123N erreicht ist. Halten des Kraftniveaus für 99 Stunden. Beenden der Haltestufe mit Esc möglich.
3	LOAD >= 123	
4	STOP	
5	HOLD LOAD	
6	CLOCK 99 h	
7-37	Wiederholen der Schritte 2 bis 6 bis zum Erreichen der Maximalkraft	
38	UP	Heben des Querhaupts bis eine Kraft kleiner oder gleich 4288 N erreicht ist. Halten des Kraftniveaus für 99 Stunden. Beenden der Haltestufe mit Esc möglich.
39	LOAD <= 4288 N	
40	STOP	
41	HOLD LOAD	
42	CLOCK 99 h	
43-73	Wiederholen der Schritte 38-42 bis zum Erreichen der Minimalkraft	
74	END TEST	Versuchsende

3.3 Prüfung der I-U-Charakteristik von MLV unter uniaxialem Druck

3.3.1 Proben

Für diese Versuchsreihe wurden die in Abbildung 16 gezeigten Vielschicht-Varistoren aus einer kommerziellen Pr-basierten Varistormasse verwendet. Die Bauteilgröße beträgt ca. $530 \times 290 \times 230 \mu\text{m}$. Der innere Aufbau der Proben entspricht jenem in Abbildung 3a, mit dem Unterschied, dass lediglich zwei Innenelektroden mit einem Abstand von $20 \mu\text{m}$ vorhanden sind. Die Innenelektroden überlappen in einem Bereich von $170 \mu\text{m}$ und haben eine Breite von $95 \mu\text{m}$. Daraus ergibt sich ein Querschnitt des überlappenden Bereichs von ca. 0.016 mm^2 . Das aktive Volumen im Bauteil entspricht somit nur etwa einem Hundertstel des gesamten Probenvolumens und umfasst etwa 1000 Körner.

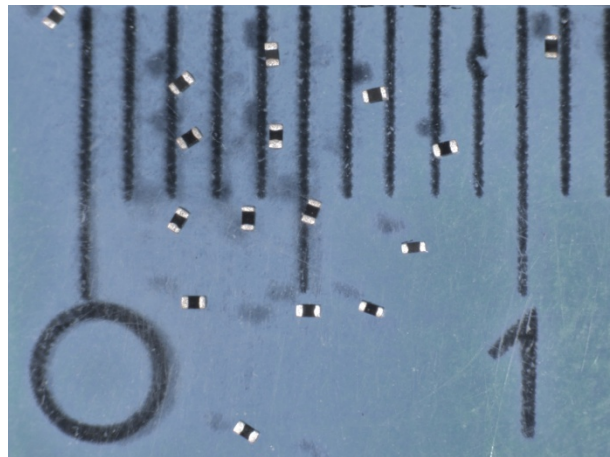


Abb. 16: Stereomikroskopische Aufnahme der untersuchten Vielschicht-Varistoren

Um die Korngröße der MLV zu bestimmen, wurde ein Querschliff der Bauteile erzeugt. Dazu wurden die Proben in eine Kunststoffmasse eingebettet und normal zur Lage der Innenelektroden angeschliffen. Die Proben wurden anschließend unter Verwendung von Diamantsuspensionen der Körnungen $9 \mu\text{m}$, $6 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$ poliert und zur Sichtbarmachung des Gefüges geätzt. Abbildung 17 zeigt das geätzte Gefüge einer MLV-Probe. Die Ätzung erfolgte mit 0.45%-iger Salpetersäure (HNO_3) für 15 Sekunden. Die mittlere Korngröße der Probe wurde aus 1038 Körnern über eine Linienschnitt-Analyse bestimmt und beträgt $6.7 \pm 3.2 \mu\text{m}$.

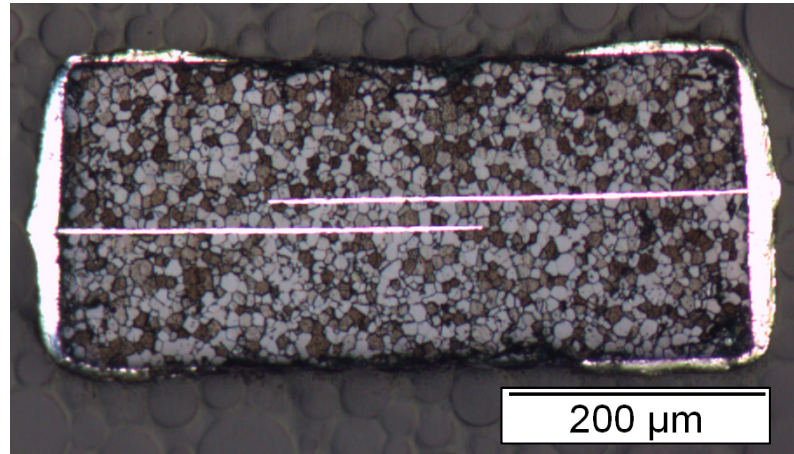


Abb. 17: Lichtmikroskopische Aufnahme eines geätzten MLV-Bauteils mit 100-facher Vergrößerung

Abbildung 18 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme desselben Bauteils im Bereich der Innenelektroden. Zwischen den Innenelektroden befinden sich Kornpfade mit 2 oder 3 Körnern in Serie. Die Bedeutung dieser Kornverteilung im Hinblick auf die Stromspannungs-Charakteristik der MLV wird in Abschnitt 4.2 diskutiert.

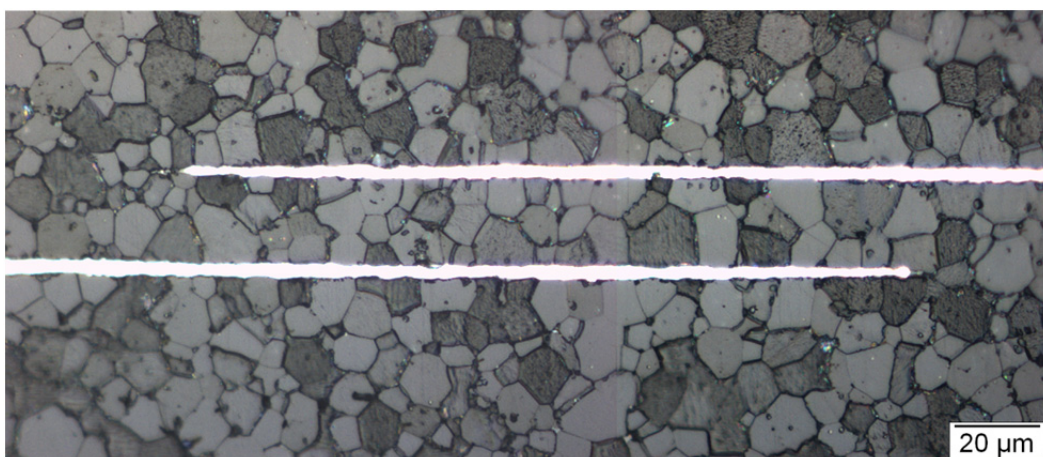


Abb. 18: Lichtmikroskopische Aufnahme eines geätzten MLV-Bauteils im Bereich der Innenelektroden mit 1000-facher Vergrößerung

3.3.2 Messaufbau für die elektro-mechanische Prüfung

Die Kraftaufbringung bei der druckabhängigen Strom-Spannungs-Charakterisierung der MLV erfolgte durch eine Spindelprüfmaschine des Typs μ -Strain der Firma Messphysik (Abb. 21) in Kombination mit einer Mess- und Steuereinheit EDC 510 der Firma DOLI. Die Prüfmaschine ist mit einem Si_3N_4 - Stempel ausgestattet. Als Auflage für die Probe dient eine auf einem zylindrischen Stahlblock gelagerte Si_3N_4 -Scheibe. Die Messung der Prüfkräfte erfolgte mit einer 20N Kraftmessdose. Die Aufnahme der I-U-Kennlinien wurde mit einem Keithley SourceMeter® 2410 in Kombination mit der Software Agilent VEE Pro durchgeführt.

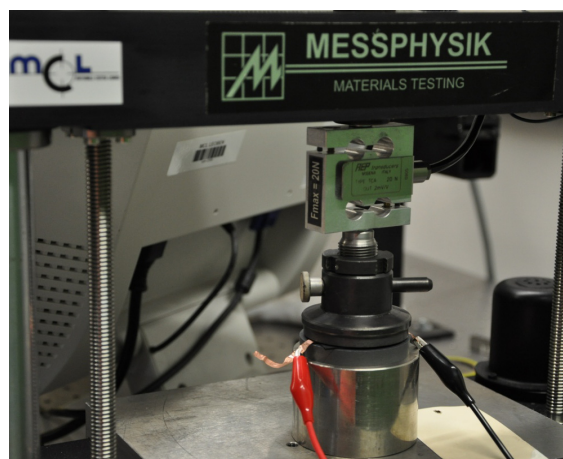


Abb. 21: Messaufbau für die druckabhängige I-U-Charakterisierung von Vielschicht-Varistoren. Spindelprüfmaschine μ -Strain mit keramischen Auflagern und elektrisch kontaktierter Probe

3.3.2.1 Umsetzung des uniaxialen Druckversuchs

Aufgrund der geringen Größe der MLV kann das in Abschnitt 3.2.3.1 entwickelte Konzept für die Einspannung der Proben nicht übernommen werden. Die Geometrie der Bauteile erlaubt jedoch Vereinfachungen. Anders als bei den untersuchten Bulk-Proben findet der Stromfluss in den Multilayer-Varistoren nicht in der gesamten Probe sondern nur in etwa einem Prozent des Gesamtvolumens statt. Dieser sehr kleine Bereich befindet sich im

Inneren der Bauteile. Daher wird angenommen, dass Einflussfaktoren wie Ausrichtungsfehler und die unterschiedlichen Größen von Probe und Si_3N_4 -Stempel bis zum relevanten Bauteilbereich abklingen. Anders als die Bulk-Proben sind die MLV auf Grund der abgerundeten Kappen nicht plan und es kann keine homogene Druckbelastung gewährleistet werden. Um Spannungskonzentrationen durch eine lokalisierte Krafteinleitung an den Erhebungen der Proben zu vermeiden, wurden die MLV speziell präpariert. Je nach Richtung der Krafteinleitung wurden daher bestimmte Bereiche der Außenterminierung entfernt, um ebene Auflage- bzw. Druckflächen herzustellen.

Für Prüfungen mit einer Druckbelastung normal zur Lage der Innenelektroden (d.h. in Stromrichtung) wurde die Außenterminierung an jenen Außenflächen abgeschliffen, die parallel zu den Innenelektroden liegen. Eine dieser Außenflächen ist in Abbildung 19 blau gekennzeichnet. Für eine Druckbelastung parallel zu den Innenelektroden (d.h. normal zur Stromrichtung) wurden die abgerundeten Kappen des Varistors an den Stirnflächen etwas angeschliffen, um die Bauteile normal zu ihrer Längsachse aufstellen zu können. Einer dieser Bereiche ist in Abbildung 19 rot gekennzeichnet.



Abb. 19: Vielschicht-Varistor. Abzutragende Flächen für eine Druckbelastung in Stromrichtung sind blau gekennzeichnet. Der abzutragende Bereich der Kappen für eine Druckbelastung normal zur Stromrichtung ist rot gekennzeichnet.

Abbildungen 20a und 20b zeigen einen MLV der für eine Druckbelastung normal zu den Innenelektroden präpariert wurde. Der MLV wurde nach dem Abtragen der Kappenbereich horizontal mit Sekundenkleber auf einem Glasträger befestigt. Die Kappen der Proben wurden mittels Silberleitpaste elektrisch kontaktiert. Außerdem wurde für das

spätere Anbringen der Klemmen für die Strom-Spannungs-Messungen Cu-Klebeband auf die Silberleitpaste aufgebracht. In Abbildung 20c ist ein MLV mit Druckbelastung parallel zur Lage der Innenelektroden dargestellt.

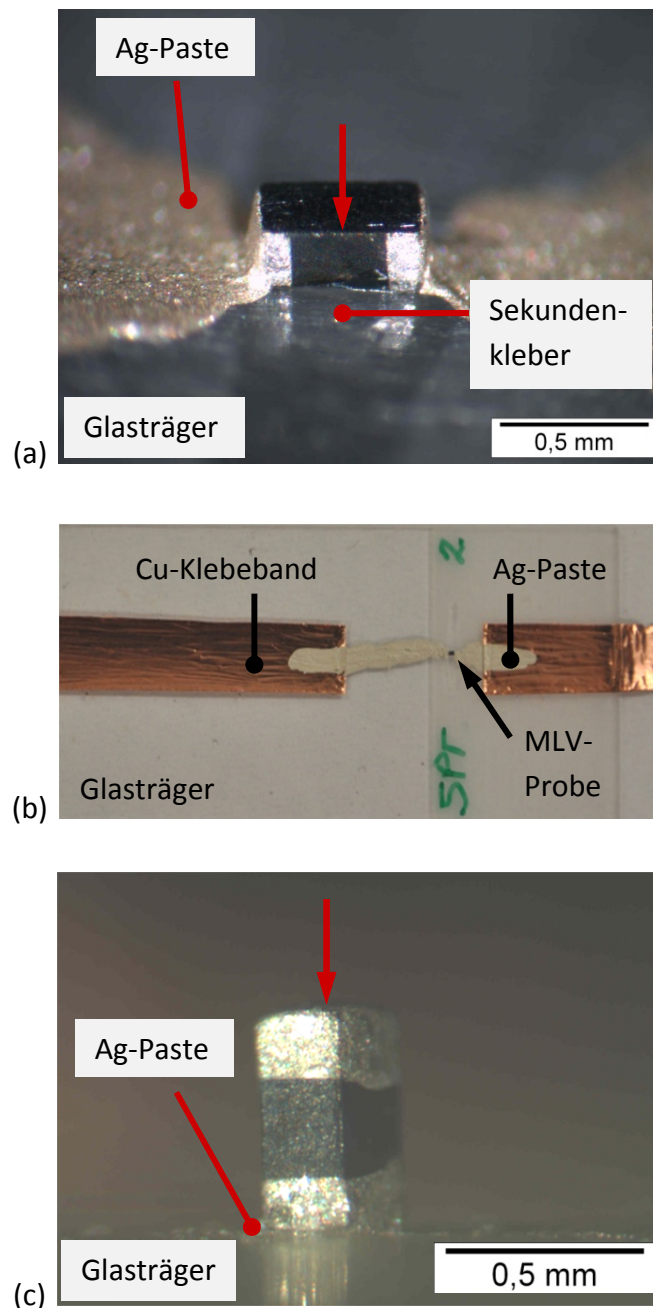


Abb. 20: Präparierte Vielschicht-Varistoren. Die Pfeile deuten die Richtung der Druckkräfte an.

(a, b) horizontal orientierter MLV mit Krafteinleitung in Stromrichtung **(c)** vertikal ausgerichteter MLV mit Krafteinleitung normal zur Stromrichtung

Der MLV in Abb. 20c wurde nach dem Anschleifen der Stirnflächen vertikal auf einen Glasträger geklebt. Um eine spätere Kontaktierung zu ermöglichen, wurde die Klebung mit Silberleitpaste durchgeführt. Die Kontaktierung der anderen Stirnseite erfolgte durch das Aufbringen von Cu-Klebeband an der Unterseite des Prüfstempels. Das Abtragen der Probenkappen erfolgte mit Schleifpapier der Körnung 15 μ m.

3.3.3 Durchführung

Analog zu den Druckversuchen in Abschnitt 3.2 wurde eine Blockprogrammierung zur Realisierung der verschiedenen Spannungsniveaus verwendet. Die wichtigsten Befehle der Blockprogrammierung sind in Tabelle 4 in Abschnitt 3.2.4 angegeben. Die Druckspannungsniveaus und die dazugehörigen Kräfte bei der Prüfung der MLV sind in Tabelle 5 angeführt. Die von der Prüfmaschine aufzubringenden Kräfte F wurden aus dem jeweiligen Spannungsniveau σ und dem Querschnitt der Proben A nach Formel 1 berechnet. Der bei der Prüfung auf Druck beanspruchte Querschnitt der horizontal orientierten Proben ergibt sich aus einer Länge von 530 μ m und einer Breite von 290 μ m zu 0.154 mm². Für die vertikal orientierten MLV beträgt dieser basierend auf der Breite von 290 μ m und einer Probenhöhe von 230 μ m ca. 0.067 mm². Analog zur Prüfung der Bulk-Proben wurden die in Tabelle 2 angegebenen Druckspannungszustände durch eine stufenweise Senkung des Querhaupts eingestellt. Nach dem Erreichen der Maximalkraft wurde die Probe wieder gemäß den angeführten Spannungen stufenweise entlastet. Bei jedem Druckspannungsniveau wurden Strom-Spannungs-Kennlinien der Messproben aufgenommen.

Tab 5: Spannungsniveaus und Prüfkräfte bei der druckabhängigen I-U Charakterisierung der MLV

Spannung	Kraft MLV horizontal	Kraft MLV vertikal
[MPa]	[N]	[N]
110	16.94	7.37
100	15.40	6.70
80	12.32	5.36
60	9.24	4.02
40	6.16	2.68
20	3.08	1.34
10	1.54	0.67

3.4 Datenerfassung

Die Datenerfassung erfolgte bei allen Messungen mit einem Keithley SourceMeter® 2410 das über ein GPIB- Kabel mit dem PC verbunden war. Die Steuerung des SMU erfolgte über die Software Agilent VEE Pro. Sämtliche Messungen wurden stromgesteuert durchgeführt, um die Probe vor einer möglichen Überlast zu schützen. In Abbildung 21 ist die Benutzeroberfläche des verwendeten Programms zu sehen. Über die Felder AmpStart und AmpEnd werden die obere und untere Grenze des zugeführten Messstroms definiert. Die obere Grenze AmpEnd war über den maximal möglichen ausgegebenen Strom des SMU mit 20 mA vorgegeben. Der erfassbare Messbereich beschränkt sich durch den limitierten Messstrom auf den Leckstrombereich und einen Teil des nicht-linearen Schaltbereichs. Hinsichtlich des Einsatzbereichs eines Varistors, der sich im Normalfall auf den Leckstrom- und Schaltbereich beschränkt, ist der nicht erfassbare Hochstrombereich für die Überlegungen in dieser Arbeit nicht von Bedeutung. Messungen bis zu einem Erreichen des Hochstrombereichs könnten zudem zu einer starken Erwärmung und infolgedessen zu einer Degradation der Messproben führen. Für die Durchführung der I-U-Messungen an den Vielschichtvaristoren wurde der maximale Strom daher bewusst auf 10 mA reduziert. Im Feld AmpIncr wird festgelegt, mit welchem Inkrement der Messstrom

erhöht wird. Im Feld Concurr wird festgelegt, ob der tatsächliche Messstrom gemessen werden soll. Da sich stabile Messströme erst etwas verzögert einstellen, wurde im Programm eine kurze Wartezeit für die Spannungsmessung im Feld Source-Delay vorgegeben. Im Feld NPLC wird die Integrationszeit definiert. Die Vorgabe der maximal zulässigen Spannung während der Messung erfolgt über das Feld VoltCompl. Diese wurde auf die Schaltspannungen der Proben abgestimmt.

Ähnlich wie beim Ladevorgang eines Kondensators gehen Strom und Spannung erst verzögert in einen Sättigungsbereich über. Daher wurden für jeden vorgegebenen Wert des Messstroms ca. 100 Strom-Spannungsmessungen durchgeführt, um zuverlässige Messdaten zu erhalten. Das jeweils letzte Wertepaar (nach einer Messzeit von etwa 80.6 Sekunden) wurde für die Auswertung der Daten herangezogen. Die Verarbeitung der Daten erfolgte in den Programmen Wolfram Mathematica 9 und Origin Pro 9.

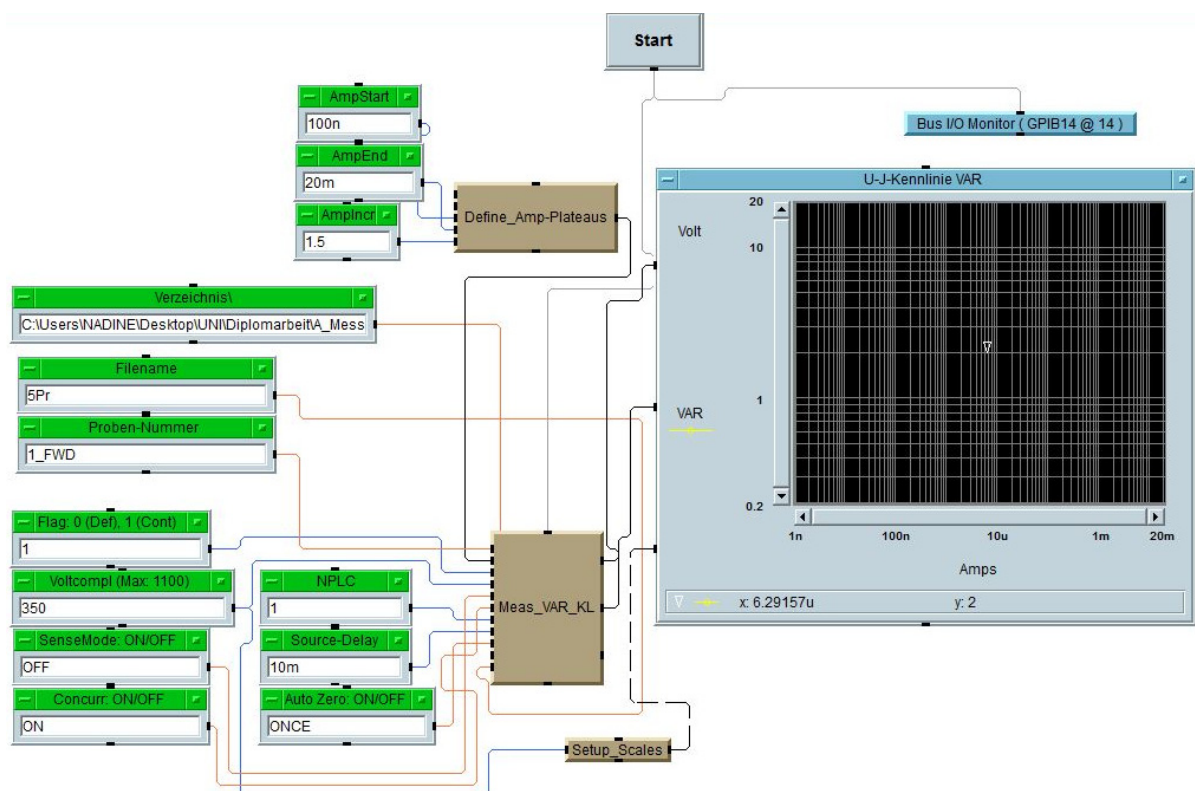


Abb. 21: Benutzeroberfläche des Programms Agilent VEE Pro 9.31 für die I-U-Messung

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Prüfung der I-U-Charakteristik von Bulk-Proben unter uniaxialem Druck

Abbildung 24 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien einer Messprobe für beide Spannungspolaritäten (forward "FWD" und reverse "REV") im drucklosen Zustand. Spannung und Strom sind doppellogarithmisch aufgetragen. Das Diagramm umfasst den Leckstrombereich sowie einen Teil des nicht-linearen Schaltbereichs der vollständigen Varistor-Kennlinie (vgl. Abschnitt 2.5). Der Hochstrombereich ist wie in Abschnitt 3.4 erwähnt mit dem verwendeten SMU messtechnisch nicht erfassbar.

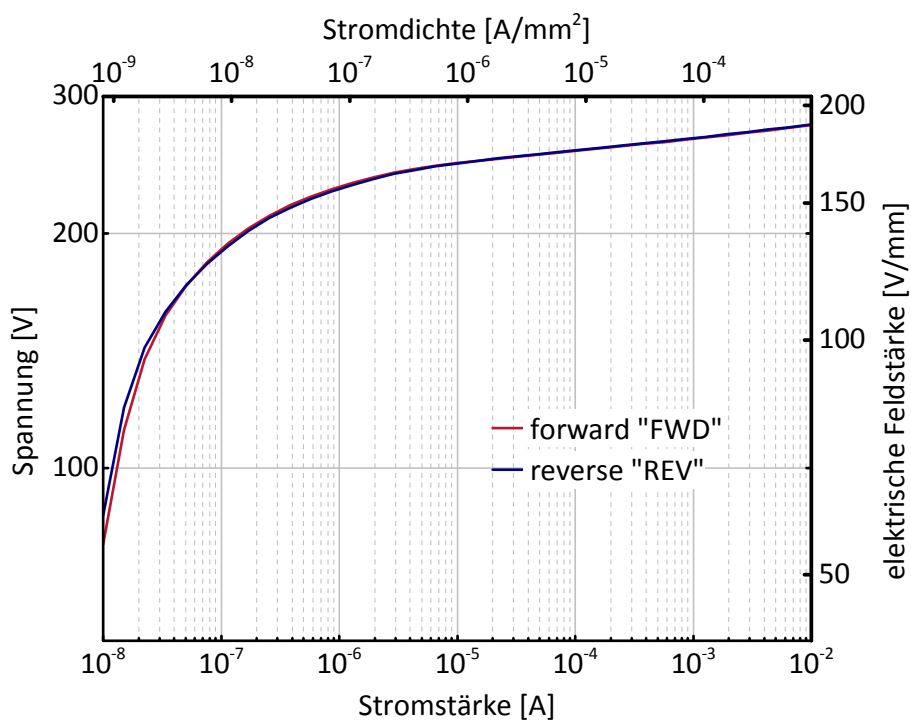


Abb. 24: Charakteristische Strom-Spannungs-Kennlinie einer untersuchten Messprobe im drucklosen Zustand für beide Spannungspolaritäten (forward und reverse)

In einem Strombereich bis etwa 1 μA folgen Strom und Spannung anders als im Idealfall (vgl. Abschnitt 2.4) dem Verhältnis $I \propto U^6$. Bei Erreichen der Schaltspannung, die in der untersuchten Probe bei etwa 280 V liegt, wird das Strom-Spannungs-Verhältnis hoch nicht-linear und der Strom durch den Varistor steigt um einige Größenordnungen an. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, weichen die Messungen bei umgekehrter Spannungspolarität kaum voneinander ab. Aus der Probenhöhe und einem durchschnittlichen Korndurchmesser von 11 μm ergeben sich etwa 130 Körner in Serie. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass der in Abschnitt 2.4 erwähnte asymmetrische Effekt durch die Beteiligung der vielen Korngrenzen am Stromfluss gemittelt wird. Abbildungen 25 und 26 zeigen zwei repräsentative Messergebnisse der druckabhängigen Strom-Spannungs-Charakterisierung der Varistorproben. Es handelt sich um eine doppellogarithmische Auftragung der elektrischen Feldstärke über der Stromdichte. Man erhält die elektrische Feldstärke E aus der Spannung U an der Messprobe bezogen auf die Probenhöhe d (Formel 2) und die Stromdichte j aus der Stromstärke I bezogen auf den Bauteilquerschnitt A (Formel 3).

$$E = \frac{U}{d} \quad (2)$$

$$j = \frac{I}{A} \quad (3)$$

Im Zuge der in Abschnitt 3.2.4 beschriebenen schrittweisen Druckbelastung der Messproben wurden je Kraftniveau zwei Strom-Spannungs-Kennlinien für die beiden Spannungspolaritäten (FWD und REV) aufgenommen. Nach dem Erreichen der Maximalbelastung wurden die Proben wieder schrittweise gemäß den in Tabelle 3 angeführten Kraftstufen entlastet und es wurden erneut I-U-Kennlinien für die verschiedenen Druckspannungszustände aufgenommen. Daraus ergeben sich in Summe vier Strom-Spannungs-Messungen pro Kraftniveau. Die Messungen wurden für beide Spannungspolaritäten durchgeführt, um eine mögliche Asymmetrie des druckabhängigen Effekts zu erfassen. Die Kennlinienaufnahme im Entlastungszyklus erfolgte zur Überprüfung der Reversibilität des Effekts.

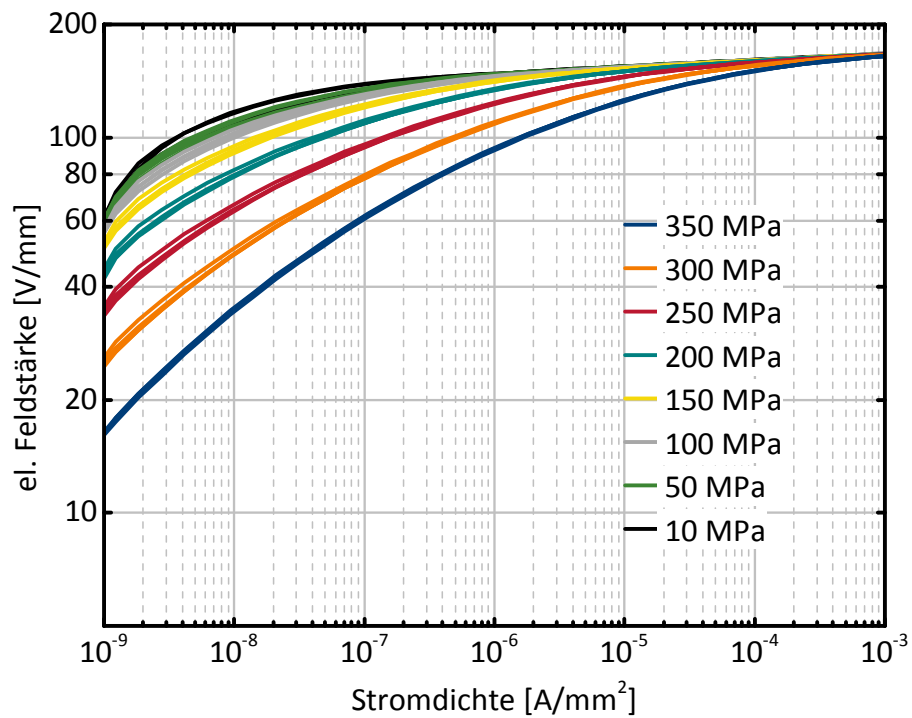


Abb. 25: Strom-Spannungs-Charakteristik für verschiedene Druckspannungsniveaus, Probe 56 mit der Zusammensetzung V1

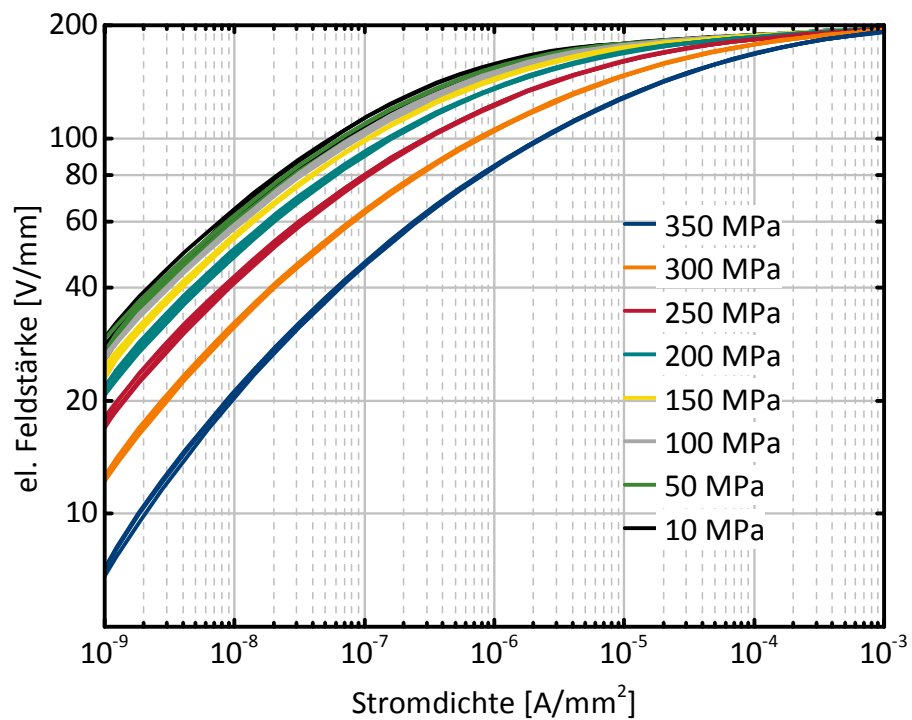


Abb. 26: Strom-Spannungs-Charakteristik für verschiedene Druckspannungsniveaus, Probe 56 mit der Zusammensetzung V6

Wie aus den Abbildungen 25 und 26 hervorgeht, weichen die einzelnen Kennlinien die beim selben Druckspannungsniveau aufgenommen wurden kaum voneinander ab. Aus diesem Befund geht einerseits hervor, dass sich durch die Druckbelastung keine Asymmetrie in der Strom-Spannungs-Charakteristik entwickelt hat. Zudem kann man daraus schließen, dass die I-U-Charakteristik der geprüften Proben im Entlastungszyklus wieder in ihren Ausgangszustand zurückgekehrt ist. Bei einer irreversiblen Veränderung des Varistor-Verhaltens müsste man davon ausgehen, dass es während der Messung zu einer Veränderung der Probe gekommen ist (vgl. Abschnitt 2.4.2). Basierend auf den oben gezeigten Messresultaten kann eine Degradation der Proben ausgeschlossen werden.

Die uniaxiale Druckbelastung hat zu einer deutlichen Modifizierung der Strom-Spannungs-Charakteristik im Leckstrombereich geführt. Mit steigender Druckspannung haben sich die Varistor-Kennlinien zunehmend in Richtung höherer Stromdichten verschoben. Bei Betrachtung einer gewissen elektrischen Feldstärke wird deutlich, dass sich die Stromdichte im Leckstrombereich druckspannungsbedingt um mindestens eine und in einigen Bereichen um mehr als zwei Größenordnungen erhöht hat. Aus dieser Beobachtung geht hervor, dass der elektrische Widerstand infolge der aufgetragenen Druckspannungen stark gesunken ist. Diese Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Messproben von der mechanischen Belastung ist auf Basis des piezoelektrischen Effekts erklärbar (vgl. Abschnitt 2.6.1). Durch das Aufbringen von Druckspannungen wurden in den Messproben Polarisationsladungen induziert. Diese piezoelektrisch erzeugten Ladungen überlagern die bereits vorhandene Flächenladung an den Korngrenzen. Je nach Kornorientierung kann es zu einer Erhöhung oder Erniedrigung der Korngrenzenbarrieren kommen. Daher werden durch die aufgetragenen Spannungen stets Strompfade ausgebildet, die den Stromfluss verglichen zum Ausgangszustand begünstigen und zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit des Varistormaterials führen.

Das beschriebene Verhalten wurde bei allen untersuchten Proben beobachtet. Unterschiede bestehen lediglich in der Form der Kennlinien und den Schaltspannungen von Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Abweichung in den Schaltspannungen kann durch die unterschiedlichen Korngrößen der Proben erklärt

werden. Eine mögliche Ursache für die verschiedenen Kurvenformen ist die Variation der Dotierung (V_1 und V_6) des Probenmaterials. Laut Clarke et al. haben beispielsweise die Dotierstoffe Cr_2O_3 und MnO einen Einfluss auf die Steilheit der Kennlinien [1].

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass auch für das Aufbringen von Zugspannungen der oben beobachtete Effekt auf die I-U-Charakteristik zu erwarten ist. Gleich wie bei der Druckbelastung werden infolge von Zugspannungen Potentialbarrieren erhöht als auch erniedrigt. Da immer jene Strompfade mit dem geringsten Widerstand das Varistorverhalten dominieren, ist eine Erhöhung des Leckstroms unabhängig von der Art der aufgebrachten Spannungen zu erwarten.

4.2 Prüfung der I-U-Charakteristik von MLV unter uniaxialem Druck

Analog zu den Versuchen in Abschnitt 3.1 wurden in dieser Versuchsserie Vielschicht-Varistoren mit uniaxialen Druckkräften belastet. Auch hier wurden sowohl im Belastungs- als auch Entlastungszyklus Strom-Spannungs-Kennlinien bezüglich beider Spannungspolaritäten aufgenommen, woraus sich in Summe vier Kennlinien pro Kraftstufe ergeben. Abbildung 27 zeigt die Kennlinien einer Messprobe im drucklosen Zustand. Anders als bei den Bulk-Proben ist bei den untersuchten Vielschicht-Varistoren eine Abhängigkeit der Strom-Spannungs-Charakteristik von der Spannungspolarität erkennbar, da hier nur wenige Kornpfade am Stromfluss beteiligt sind. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, folgen auch hier Strom und Spannung zu Beginn keinem dem Idealfall entsprechenden linearen Verhältnis. Bei einer Spannung von etwa 3 V tritt ein Knick in der Kennlinie auf. Die Steigung, d.h. die Nichtlinearität, nimmt zu und der Strom durch den Varistor steigt um etwa drei Größenordnungen an. Dieser Schaltvorgang ist auf Kornpfade mit nur einer Korngrenze, d.h. zwei Körnern in Serie zurückzuführen. In Abbildung 18 sind einige solcher Pfade zwischen den Innenelektroden eines MLV zu sehen. Da die Schaltspannung der betrachteten Probe jener einer einzelnen Korngrenze entspricht, kann aus der asymmetrischen I-U-Charakteristik im Leckstrombereich auf eine natürliche Asymmetrie

der Potentialbarriere einer einzelnen Korngrenze geschlossen werden (vgl. Abschnitt 2.4.1).

Anders als bei den Kennlinien der Bulk-Proben tritt nach Erreichen der Schaltspannung ein zweiter Knick in der Kennlinie auf und die Kurve geht daraufhin in einen weiteren nicht-linearen Bereich über. Dieses Resultat lässt darauf schließen, dass es nach dem Schalten erster Kornpfade mit nur einer Korngrenze in einem erneuten Schalt-Ereignis bei erhöhter Spannung zur Ausbildung von Strompfaden mit zwei Korngrenzen in Serie gekommen ist.

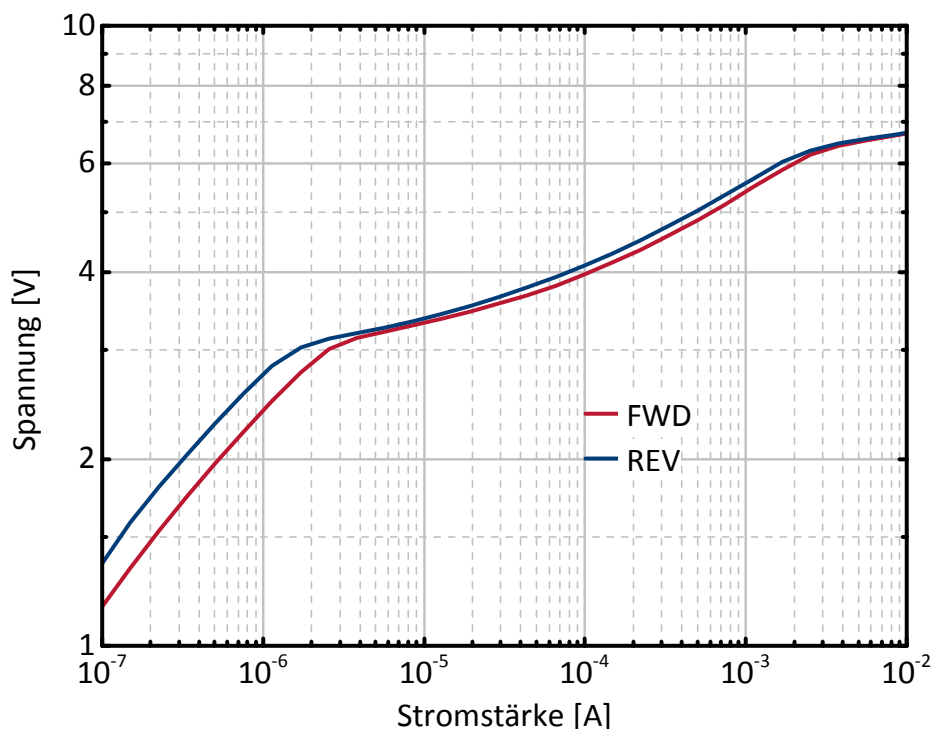


Abb. 27: Typische Strom-Spannungs-Kennlinie eines Vielschicht-Varistors mit einer Asymmetrie im Leckstrombereich und einer Schaltspannung von ca. 3 V

Abbildung 28 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien einer weiteren Messprobe im drucklosen Zustand. Auch hier ist eine deutliche Asymmetrie im Leckstrombereich zu beobachten. Zusätzlich unterscheiden sich die Schaltspannungen der Varistor-Probe in den unterschiedlichen Stromrichtungen. Während einmal die Schaltspannung bereits bei

etwa 3 V erreicht wurde, setzt der Schaltvorgang für die umgekehrte Spannungspolarität erst bei einer Spannung von 6 V ein.

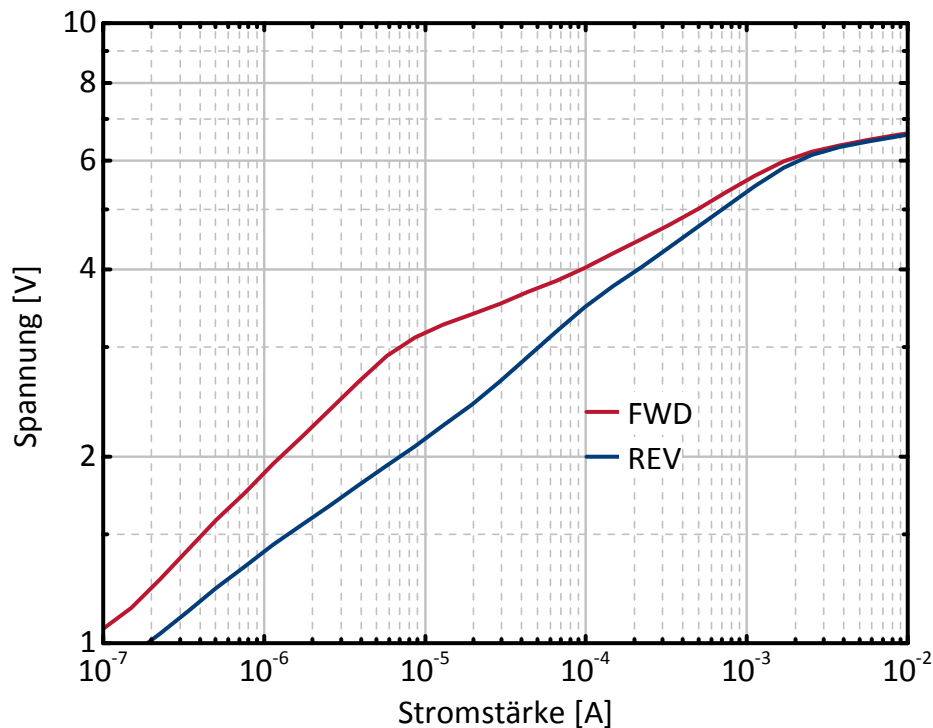


Abb. 27: Typische Strom-Spannungs-Kennlinie eines Vielschicht-Varistors mit starker Asymmetrie im Leckstrombereich.

Eine mögliche Erklärung für dieses spezielle Varistor-Verhalten ist die bereits erwähnte natürliche Asymmetrie einzelner Korngrenzen. Jene Korngrenze, an der es in der einen Stromrichtung bereits bei 3 V zu einem Schaltvorgang gekommen ist, lässt in der anderen Richtung größere Leckströme passieren. Es kommt daher erst bei 6 V zu einem Schaltvorgang durch zweikörnige Strompfade. Abbildungen 28 bis 31 zeigen vier repräsentative Ergebnisse aus der Strom-Spannungs-Charakterisierung der MLV unter uniaxialer Druckspannung. Zur besseren Darstellbarkeit der Messresultate wurden die während des Entlastungszyklus aufgenommenen I-U-Kennlinien ausgeblendet und das Diagramm auf einen kleinen Ausschnitt des Leckstrom- und Schaltbereichs beschränkt. Es sei jedoch angemerkt, dass der druckabhängige Effekt aller gezeigten Messresultate reversibel war und bei einem Großteil der aufgenommenen Varistor-Kennlinien der

weiter oben im Text beschriebene Doppelknick zu beobachten war. Die zwei dargestellten Kurvenscharen entsprechen den Strom-Spannungs-Kennlinien für die Spannungspolaritäten FWD und REV.

Abbildungen 28 und 29 zeigen die Messresultate horizontal positionierter MLV- Proben, die normal zu den Innenelektroden mit den in Tabelle 4 angeführten Druckkräften belastet wurden. Aus Abbildung 28 geht hervor, dass sich die einzelnen Strom-Spannungs-Kennlinien der rechts liegenden Kurvenschar mit zunehmender Druckspannung in Richtung höherer Ströme verschoben haben. Die Leitfähigkeit der Probe hat sich offenbar erhöht. Bei der links liegenden Kurvenschar konnte kein deutlicher Effekt der Druckspannung auf die Lage der Varistor-Kennlinien festgestellt werden. In Abbildung 29 sind die I-U-Kennlinien eines weiteren horizontal orientierten MLV dargestellt. Im Gegensatz zu allen bisher betrachteten Ergebnissen ist eine Abnahme der Leitfähigkeit für beide Spannungspolaritäten zu beobachten.

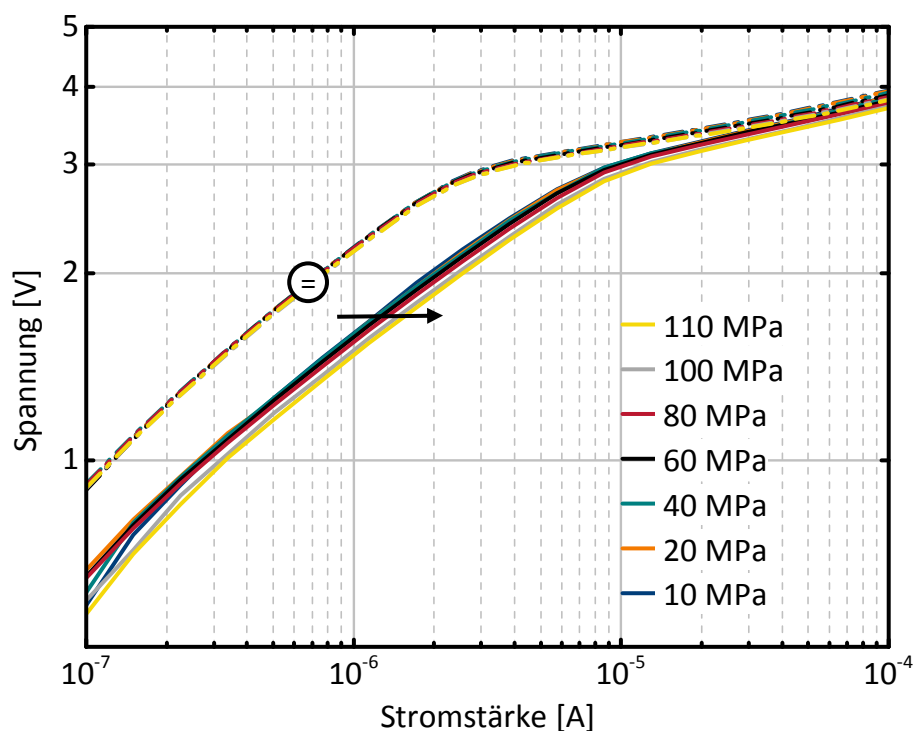


Abb. 28: Veränderung der I-U-Charakteristik eines horizontal positionierten MLV durch das Aufbringen uniaxialer Druckspannungen. Erhöhung der Leitfähigkeit bezüglich einer Spannungspolarität. Kein ausgeprägter Effekt in der anderen Richtung.

Anders als erwartet konnten hier durch das Aufbringen der Druckkräfte keine Strompfade ausgebaut werden, die den Stromfluss verglichen zum Ausgangszustand begünstigen und der Bauteilwiderstand der Probe hat sich erhöht.

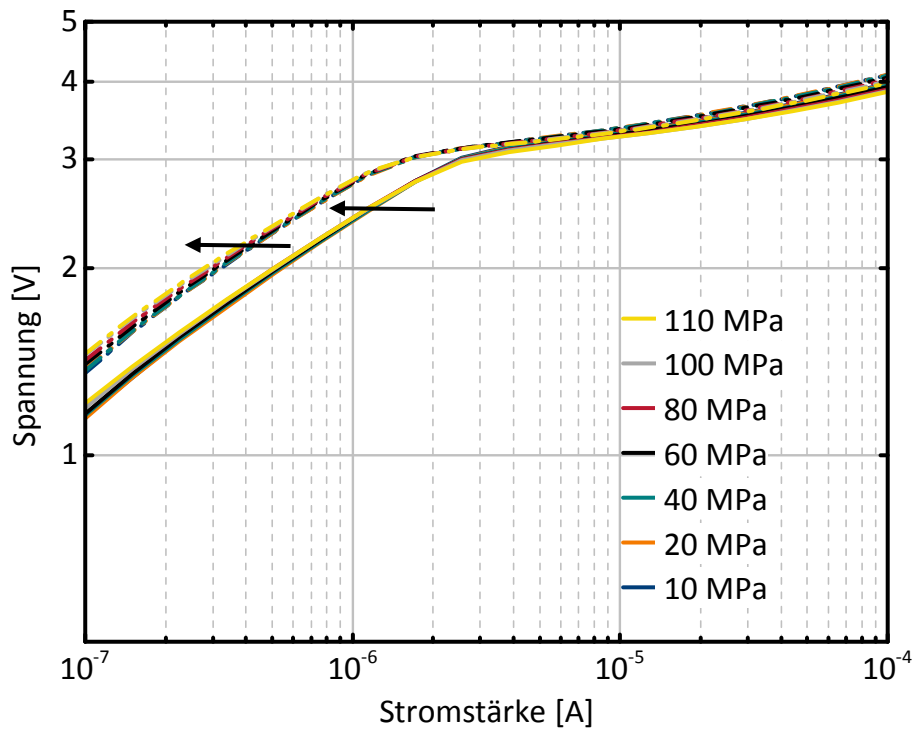


Abb. 29: Veränderung der I-U-Charakteristik eines horizontal positionierten MLV durch das Aufbringen uniaxialer Druckspannungen. Die Leitfähigkeit sinkt hier für beide Spannungspolaritäten.

Abbildungen 30 und 31 zeigen die Messresultate von Vielschichtvaristoren, die mit uniaxialen Druckkräften parallel zur Lage der Innenelektroden belastet wurden. Die in Abbildung 30 dargestellte Veränderung der Leitfähigkeit, entspricht jener des MLV in Abbildung 29. Der druckabhängige Effekt ist hier vor allem im Leckstrombereich etwas stärker ausgeprägt. Abbildung 31 zeigt die Veränderung der Strom-Spannungs-Charakteristik eines weiteren vertikal orientierten MLV.

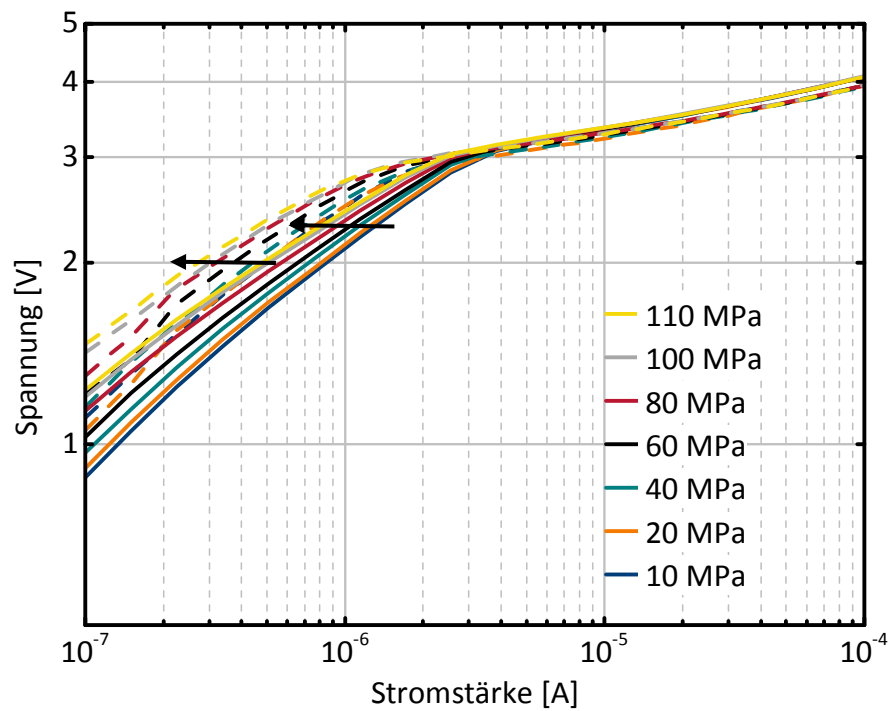


Abb. 30: Veränderung der I-U-Charakteristik eines stehenden MLV im Druckversuch. Die Leitfähigkeit sinkt bezüglich beider Spannungspolaritäten.

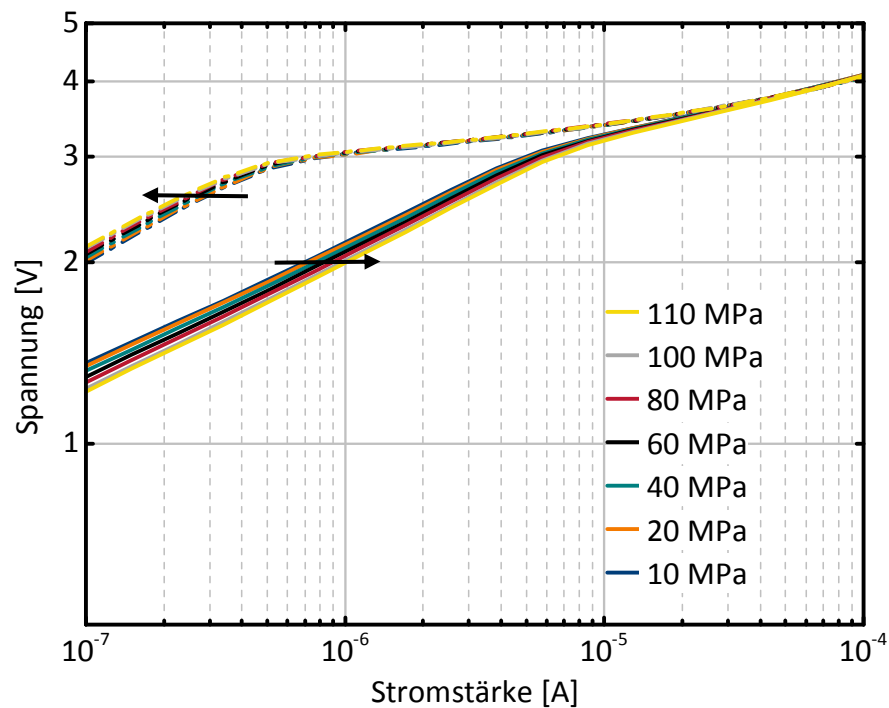


Abb. 31: Veränderung der I-U-Charakteristik eines stehenden MLV durch das Aufbringen uniaxialer Druckspannung. Die Asymmetrie der I-U-Charakteristik verstärkt sich.

Während sich die Kennlinien der rechten Kurvenschar mit zunehmender Druckspannung nach rechts verschoben haben, rücken die Kurven der linken Kurvenschar in Richtung kleinerer Ströme. Die Aufbringung der Druckspannungen hat sowohl eine Erhöhung als auch eine Abnahme des Bauteilwiderstands für die verschiedenen Stromrichtungen verursacht. Die ausgeprägte Asymmetrie der Strom-Spannungs-Charakteristik im spannungsfreien Zustand hat sich somit noch verstärkt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Effekt von mechanischer Spannung auf die Leitfähigkeit von ZnO-Varistoren mittels uniaxialer Druckversuche in Kombination mit Strom-Spannungs-Messungen untersucht.

Die geprüften Bi-dotierten Bulk-Proben besitzen metallisierte Deckflächen. Der Stromfluss findet daher homogen im gesamten Probenvolumen statt. Um eine einheitliche Druckspannung im gesamten Probenquerschnitt sowie eine uniaxiale, vertikal ausgerichtete Krafteinleitung in die Proben zu gewährleisten, wurde ein spezieller Messaufbau entwickelt. Dieser besteht aus zwei Stahlhalbkugeln, die oben und unten an die keramischen Auflager einer Spindelprüfmaschine grenzen. Mit Hilfe einer Schablone können die Krafteinleitungspunkte vertikal ausgerichtet werden. Die Unterseiten der Stahlhalbkugeln wurden mit Übergangsstücken aus Zinkoxid beklebt, welche die Scherspannungen, die durch die verschiedenen Querdehnungen von Stahl und ZnO entstehen, aufnehmen. Die eigentliche Probe befindet sich zwischen den ZnO-Übergangsstücken, wo sich das Spannungsfeld weitgehend homogenisiert hat. Die Diagonalenlängen der Zwischenstücke entsprechen jenen der Probe und dem Durchmesser der Stahlhalbkugeln.

Beim zweiten untersuchten Probentyp handelt es sich um Pr-dotierte Vielschicht-Varistoren mit metallischen Innenelektroden. Der Einfluss mechanischen Drucks auf die I-U-Charakteristik solcher Bauteile wurde in dieser Arbeit erstmals untersucht. Aufgrund der Kleinheit der Proben kann der oben beschriebene Messaufbau nicht realisiert werden. In diesen Bauteilen findet der Stromfluss jedoch in einem sehr kleinen Bereich im Probeninneren statt. Daher wurde angenommen, dass Einflussfaktoren (z.B. durch Ausrichtungsfehler) bis zum relevanten Probenbereich abklingen und die Verwendung von Hilfselementen für die Krafteinleitung nicht unbedingt notwendig ist. Es wurden Versuche mit Druckkräften normal und parallel zur Lage der Innenelektroden (d.h. in und

normal zur Stromrichtung) durchgeführt. Die Proben wurden je nach Richtung der Druckbelastung an den relevanten Außenflächen plan geschliffen und horizontal oder vertikal auf Glasträger geklebt. Die Krafteinleitung erfolgte direkt über einen keramischen Stempel der Prüfmaschine.

Mit zunehmender Druckspannung wurde bei der Prüfung der Bulk-Proben eine starke Abnahme des Bauteilwiderstandes im Leckstrombereich beobachtet. Die Stromdichte im Material stieg um mindestens eine und teilweise um mehr als zwei Größenordnungen an. Dieser Effekt basiert auf Polarisationsladungen, die bei der Druckbelastung erzeugt worden sind und zu einer Erhöhung als auch Erniedrigung von Potentialbarrieren geführt haben. Dadurch sind Strompfade entstanden, die den Stromfluss verglichen zum Ausgangszustand begünstigen. Bei der Prüfung der Vielschicht-Varistoren wurde eine starke Asymmetrie der Kennlinie bezüglich der beiden Spannungspolaritäten festgestellt. Je nach Spannungspolarität werden immer jene Strompfade mit dem geringsten Widerstand zuerst ausgebildet. Da in den Vielschicht-Varistoren nur sehr wenige Körner vorhanden sind, kam der Effekt anders als bei der Prüfung der Bulk-Proben deutlich zum Ausdruck. Unerwartet war, dass sich die Leitfähigkeit dieser Bauteile mit steigender Druckspannung sowohl erhöhen als auch erniedrigen kann. Dadurch ist sogar eine Verstärkung der Asymmetrie der Strom-Spannungs-Charakteristik möglich.

Der Einfluss von Zugspannungen auf die Leitfähigkeit von Varistoren ist bislang noch ungeklärt. Ein nächster sinnvoller Schritt für weiterführende Versuche ist daher die Strom-Spannungs-Charakterisierung von Varistoren unter Zugbelastung. Es ist zu erwarten, dass auch Zugspannungen in Bulk-Proben eine Erhöhung des Leckstroms verursachen, da gleich wie durch Druckspannungen stets Potentialbarrieren erhöht als auch gesenkt werden. In Vielschicht-Varistoren ist auf Grund der wenigen Kornpfade sowohl eine Erhöhung als auch eine Senkung der Leitfähigkeit durch eine Zugbelastung zu erwarten.

Literaturverzeichnis

- [1] D. R. Clarke, "Varistor Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, pp. 485-499, 1999.
- [2] P. M. Verghese and D. R. Clarke, "Piezoelectric contributions to the electrical behavior of ZnO varistors", *Journal of Applied Physics*, vol. 87, pp. 4430-4431, 2000.
- [3] T. K. Gupta, M. P. Mathur, and W. G. Carlson, "Effect of externally applied pressure on zinc oxide varistors", *Journal of Electronic Materials*, vol. 6, 1977.
- [4] J. Wong and F. P. Bundy, "Pressure effects on metal oxide varistors", *Journal of Applied Physics*, vol. 29, 1976.
- [5] <http://de.wikipedia.org/wiki/Zinkoxid>. (abgerufen: 10,2013)
- [6] V. A. Coleman and C. Jagadish, "Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures", pp. 1-16, 2006.
- [7] T. S. Herng and A. Kumar, "Investigation of the non-volatile resistance change in noncentrosymmetric compounds", *Scientific Reports*, p. 5, 2012.
- [8] A. Rečnik, S. Bernik, and N. Daneu, "Microstructural engineering of ZnO-based varistor ceramics", *Journal of Materials Science*, vol. 47, p. 1657, 2012.
- [9] G. E. Pike, "Semiconducting Polycrystalline Ceramics", *Materials Science and Technology*, vol. 11, 1994.
- [10] EPCOS, "SIOV metal oxide varistors", p. 9, 2011.
- [11] EPCOS, "Ceramic transient voltage suppressors", pp. 4-8, 2010.
- [12] H. Schaumburg, "Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik", in *Keramik*, 1994, pp. 181-183.
- [13] G. Blatter and F. Greuter, "Electrical breakdown at semiconductor grain boundaries", *Physical Review B*, vol. 34, p. 8555, 1986.
- [14] F. Greuter, R. S. Perkins, M. Rossinelli, and F. Schmückle, "The metal-oxide resistor – at the heart of modern surge arresters", *ABB Review*, vol. 1, 1989.

- [15] M. Hofstätter, A. Nevosad, C. Teichert, P. Supancic, and R. Danzer, "Voltage polarity dependent current paths through polycrystalline ZnO varistors", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, pp. 3473–3475, 2013.
- [16] F. Greuter, "Electrically active interfaces in ZnO varistors", p.67, 1995.
- [17] A. Vojta and D. R. Clarke, "Microstructural origin of current localization and "puncture" failure in varistor ceramics", *Journal of Applied Physics*, vol. 81, 1997.
- [18] http://www.avnet-abacus.eu/fileadmin/user_upload/Suppliers/EPCOS/PDFs/TDK_AVNET_brochure_2012_v3.pdf. (abgerufen: 09,2013)
- [19] EPCOS, "Energy Varistors SIOV-E", p. 3, 2013.
- [20] R. C. Buchanan, "*Ceramic Materials For Electronics*", pp. 493-512, 1991.
- [21] P. Supancic, "Results of investigations on Energy Varistors", 2010.