

Oczekujemy, aby urządzenia elektroniczne służyły nam w codziennym życiu były coraz mniejsze, lżejsze, szybciej działające, trwalsze, wielofunkcyjne, przyjazne dla środowiska. Dla osiągnięcia tych celów potrzebne jest poszukiwanie zarówno nowych bardziej efektywnych materiałów, jak i nowych metod wytwarzania, zapewniających postęp w zakresie miniaturyzacji, stopnia integracji i niezawodności elementów elektronicznych.

W technologii LTCC (*low temperature cofired ceramics* - ceramika współwypalana w niskich temperaturach) warstwy nanoszone sitodrukiem oraz w postaci surowych folii ceramicznych, pełniące w układzie elektronicznym różne funkcje (np. jako izolatory, rezystory, kondensatory, elementy indukcyjne), tworzą wielowarstwowy moduł, który po laminacji jest wypalany w jednym wspólnym procesie. Ta stosunkowo prosta i niedroga technologia umożliwia miniaturyzację i łatwą integrację wymienionych elementów biernych, dzięki czemu jest m.in. wykorzystywana przy produkcji powszechnie stosowanych kondensatorów wielowarstwowych.

Współczesne urządzenia elektroniczne są bardzo podatne na zakłócenia i zniszczenia wynikające z wystąpienia przepięcia, zwidy spowodowane chwilowym wzrostem napięcia ponad dopuszczalną maksymalną wartość. Obok wyładowań atmosferycznych, również przeciążenie urządzeń dużej mocy i wyładowania elektrostatyczne mogą być źródłem przepięcia. Do ochrony układów elektronicznych przed przepięciami powszechnie wykorzystuje się warystory. Są to ceramiczne rezystory zmienne, o charakterystyce prądowo-napięciowej silnie zależnej od napięcia. Zakres zastosowania warystorów jest bardzo szeroki, obejmujący m.in. telekomunikację, komputery, urządzenia pomiarowe i kontrolne, sprzęt elektroniczny powszechnego użytku, systemy oświetlenia, elektronik samochodową, energoelektronikę.

Konwencjonalne warystory produkowane są jako lite elementy na bazie półprzewodnikowej ceramiki opartej na ZnO , SiC , TiO_2 , $SrTiO_3$. Ceramika warystorowa zawiera półprzewodnikowe ziarna charakteryzujące się stosunkowo dużym przewodnictwem elektrycznym, otoczone cienkimi izolacyjnymi warstwami o dużej rezystancji. W obszarze niskich prądów i napięć rezystancja warystora jest wysoka, przy omówionej charakterystyce prądowo-napięciowej. Powyżej granicznego napięcia (napięcia przebicia) pokonana zostaje bariera potencjału na granicy ziaren i następuje gwałtowny spadek rezystancji warystora. Prowadzi to do ograniczenia dużych chwilowych wartości napięcia i utrzymuje je na bezpiecznym, niskim poziomie, przy czym przez warystor płynie duży prąd powodujący przebieg energii impulsu.

Potrzeba miniaturyzacji i integracji, a także poszerzenie się obszaru zastosowania układów elektronicznych, które pracują przy niskich napięciach, powoduje znaczny wzrost zapotrzebowania na zmminiaturyzowane wielowarstwowe warystory otrzymywane technologii LTCC. Wielowarstwowe warystory wytwarzane są przez współspiekanie laminatu zawierającego wiele warstw folii ceramicznej, otrzymanej metodą odlewania z naniesionymi sitodrukiem elektrodami położonymi równolegle. Są one wykorzystywane do niskonapięciowej ochrony przed udarami związanymi z wyładowaniami elektrostatycznymi, wyładowaniami atmosferycznymi, przepięciami w układach scalonych, hybrydowych, oraz układach do powierzchniowego montażu. Przy obecnej skali miniaturyzacji i integracji, wiele urządzeń elektronicznych ma niezależne źródło zasilania i pracuje przy niskich napięciach. Do ich ochrony przepięciowej najbardziej odpowiednie są wielowarstwowe warystory.

Celem projektu jest charakterystyka właściwości grupy nowych materiałów (jednoskładnikowych i kompozytowych) na bazie perowskitów typu $CaCu_3Ti_4O_{12}$ i domieszkowanego tlenku cynku oraz wielowarstwowych elementów warystorowych opartych na tych materiałach, wykonanych technologii LTCC.

Perowskity to popularna nazwa rozległej grupy naturalnych i sztucznie wytwarzanych związków o ogólnym składzie ABX_3 i strukturze rzadkiego minerału $CaTiO_3$. W strukturze tej każdy kation B jest otoczony sześcioma anionami X, tworząc oktaedry (ośmiościany) położone narożnie, a kationy A zajmują przestrzenie pomiędzy oktaedrami. Dzięki łatwości modyfikacji składu i struktury niezwykła jest różnorodność właściwości, którymi charakteryzują się perowskity, np. są wśród nich doskonałe izolatory, a także dobre przewodniki elektryczności, a nawet nadprzewodniki. Również rozległy jest zakres zastosowania w elektronice tych materiałów, m.in. na elementy ferroelektryczne, piezoelektryczne, piroelektryczne, termistorowe, warystorowe, elektrooptyczne, ferromagnetyczne, multiferroiczne, mikrofalowe, a ostatnio również na tanie, elastyczne ogniwa słoneczne (w tym przypadku z udziałem kationów organicznych). Czynnikiem z materiałów perowskitowych ma ugruntowaną pozycję w elektronice, np. jak najbardziej popularny materiał na kondensatory - tytanian baru $BaTiO_3$, czy najbardziej znany materiał piezoelektryczny - tytaniano-cyrkonian ołowiu PZT ($Pb(ZrTi)O_3$).

Proponowana w projekcie grupa materiałów o strukturze $CaCu_3Ti_4O_{12}$ jest mało poznana i wykorzystywana, pomimo bardzo interesujących właściwości kondensatorowych i warystorowych. Struktura tych związków jest bardziej złożona (z dwoma rodzajami kationów w pozycji A) oraz charakteryzują się silną deformacją oktaedrów tlenowych. Unikalnym cechem tych materiałów jest samorzutne tworzenie się izolacyjnych warstw zaporowych na granicach ziaren prowadzące do powstawania barier potencjału odpowiedzialnych za efekt warystorowy. W tradycyjnych warystorach aby osiągnąć po danej właściwości granic międzyziarnowych konieczne jest zastosowanie odpowiednich starannie dobranych dodatków i warunków obróbki cieplnej. Obok prostoty procesu wytwarzania istotną zaletą materiałów proponowanych w projekcie jest również to, że nie zawierają one tlenków bizmutu, wanadu i ołowiu – substancji szkodliwych i łatwo parujących podczas obróbki cieplnej, stosowanych w konwencjonalnych warystorach.

W proponowanym projekcie, autorzy podejmują się wyjaśnić mechanizm efektu warystorowego w nowej grupie materiałów. Tworzenie się barier potencjału na granicach ziaren odpowiedzialne za powstawanie efektu warystorowego jest złożonym zjawiskiem silnie zależnym od składu ziaren i granic międzyziarnowych, przewodnictwa elektrycznego tych obszarów, defektów sieci krystalicznej, reakcji na granicach faz. Podstawowe badania mające na celu wyjaśnienie tego efektu będą prowadzone w dwóch obszarach. Pierwszy dotyczy charakterystyki zjawisk przewodnictwa elektrycznego i relaksacji dielektrycznej w szerokim zakresie temperatur przy użyciu spektroskopii impedancyjnej, pomiarów przewodnictwa stałoprądowego, charakterystyk prądowo-napięciowych i pomiarów efektu termoelektrycznego. Drugi również istotny obszar badań obejmuje charakterystykę mikrostruktury i składu w różnych obszarach próbek przy użyciu transmisyjnej (TEM) i skaningowej (SEM) mikroskopii elektronowej, spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS).

Spektroskopia impedancyjna to doskonałe narzędzie do badania właściwości niejednorodnych elektrycznie materiałów, takich jak warystory, w których obszary granic ziaren różnią się silnie od wnętrza ziaren. Metoda ta oparta jest na analizie elektrycznej

odpowiedzi próbki pobudzonej słabym sygnałem zmiennoprądowym (AC) w szerokim zakresie częstotliwości. Daje ona możliwość wyznaczenia rezystancji i pojemności różnorodnych aktywnych elektrycznie obszarów w próbce i dostarcza informacji na temat procesów przewodzenia elektrycznego i polaryzacji (przesunięcia naładowanych cząstek wewnątrz materiału pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego).

Zastosowanie skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej wraz ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego pozwoli na obserwację mikrostruktury w bardzo dużych powiększeniach oraz wyznaczenie zawartości pierwiastków we wewnątrz ziaren, obszarach międzyziarnowych, na granicach fazowych. Wykonanie badań metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów pozwoli na określenie składu chemicznego i stopnia utlenienia pierwiastków na powierzchni przełamów, dostarczając informacji na temat mechanizmu przewodzenia badanej ceramiki.

Nowatorski charakter projektu będzie polegał na wyjaśnieniu mechanizmu powstawania efektu warystorowego w nowo opracowanych, jednoskładnikowych i kompozytowych, materiałach na bazie perowskitów, w oparciu o wyniki badań właściwości elektrycznych oraz zaawansowanych badań mikrostruktury i składu. Należy podkreślić, że efekt warystorowy w wielowarstwowych strukturach LTCC na bazie szerszej grupy związków o strukturze $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nie był dotychczas przedmiotem badań, zarówno w kraju, jak i za granicą.