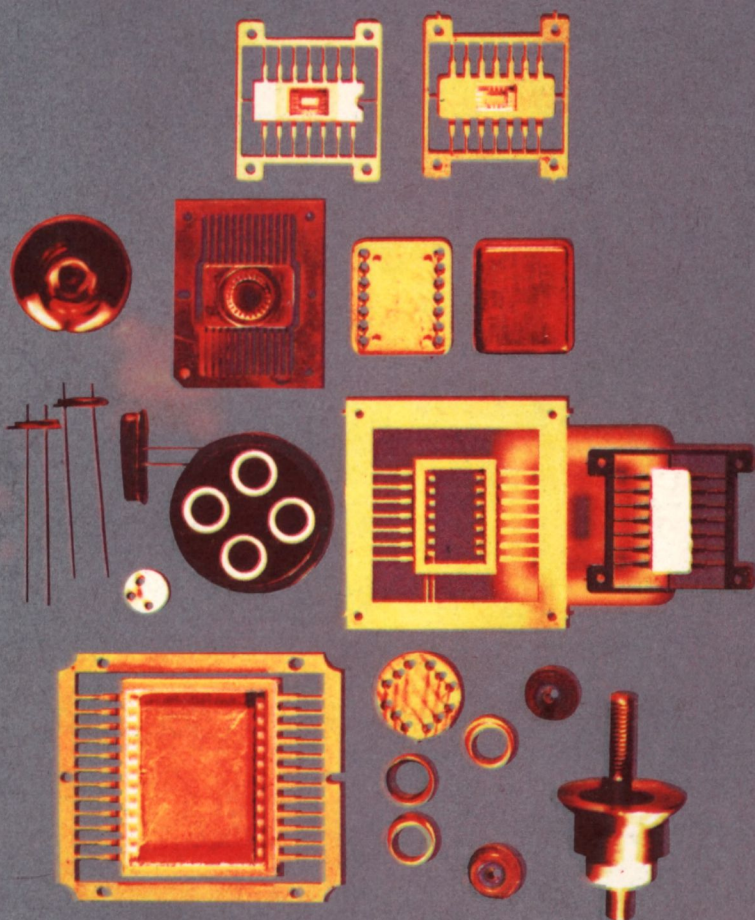


Nr 4(64)  
1988

# MATERIAŁY ELEKTRONICZNE





**CENTRUM NAUKOWO-PRODUKCYJNE MATERIAŁÓW  
ELEKTRONICZNYCH „UNITRA-CEMAT”  
INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

# **MATERIAŁY ELEKTRONICZNE**

**Nr 4 (64) — 1988**

**WYDAWNICTWA PRZEMYSŁU MASZYNOWEGO „WEMA”**

**WARSZAWA 1989**

<http://rcin.org.pl>

## KOLEGIUM REDAKCYJNE

Jan BEKISZ, Andrzej BUKOWSKI, Andrzej JELEŃSKI, Andrzej JAKUBOWSKI,  
Łukasz KACZYŃSKI (sekretarz redakcji), Jan KOWALCZYK, Zdzisław LIBRANT,  
Wiesław MARCINIAK (redaktor naczelny), Bohdan PASZKOWSKI, Andrzej SZY-  
MAŃSKI (z-ca redaktora naczelnego) Romuald WADAS, Władysław K. WŁOSIŃSKI

### Adres Redakcji

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

tel. 34 86 10 — redaktor naczelny  
35 30 11 wewn. 105 — z-ca redaktora naczelnego  
43 74 61 wewn. 321 — sekretarz redakcji

PL ISSN 0209-0058

## SPIS TREŚCI

Od Redakcji .....	7
Degradacja charakterystyki I-V warystorów z ZnO - nowy mechanizm - L. HOZER .....	8
Mikrostruktura i własności mechaniczne elektrolitu stałego Mg-PSZ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - A. KULCZYCKI .....	18
Wpływ rodzaju atmosfery spiekania warstw metalicznych na wytrzymałość złączy ceramika-metal - W. MUSZKAT, W. OLESIŃSKA .....	26
Wpływ mikrostruktury proszku wolframu na właściwości wielowarstwowych spieków ceramika-metal - A. GŁADKI, W. MUSZKAT, W. OLESIŃSKA .....	33

## СОДЕРЖАНИЕ

Деградация вольт-амперной характеристики цинк-оксидных варисторов - новый механизм - Л. ХОЗЕР .....	8
Микроструктура и механические свойства твердого электролита Mg-PSZ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - А. КУЛЬЧИЦКИ .....	18
Влияние состава атмосферы вжигания металлизационного слоя на прочность металло-керамических спаев - В. МУШКАТ, В. ОЛЕСИНЬСКА .....	26
Влияние микроструктуры вольфрамового порошка на свойства многослойных ме- талло-керамических сплавов - А. ГЛАДКИ, В. МУШКАТ, В. ОЛЕСИНЬСКА .....	33

## CONTENTS

Degradation of ZnO varistors I-V characteristic - a new mechanism - - L. HOZER .....	8
Microstructure and mechanical properties of Mg-PSZ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> solid electrolyte - A. KULCZYCKI .....	18
The effect of furnace atmosphere composition of the metallizing layer on the strengths of ceramic-metal joints - W. MUSZKAT, W. OLESIŃSKA ....	26
The effect of microstructure of wolfram powders on properties of mul- tilayer ceramic substrates - A. GŁADKI, W. MUSZKAT, W. OLESIŃSKA .....	33

## L. HOZER: Degradacja charakterystyki I-V warystorów z ZnO - nowy mechanizm

Degradacja charakterystyki prądowo-napięciowej warystorów z tlenku cynku stanowi obecnie jeden z najważniejszych problemów przy opracowywaniu i wytwarzaniu tego typu materiałów. Dokonano pomiarów degradacji warystorów z ZnO i na tej podstawie zaproponowano nową interpretację mechanizmu tego zjawiska. Zgodnie z tym modelem zmiany wysokości barier potencjału na granicach ziarn ZnO następują na skutek desorpcji jonów tlenu z powierzchni międzyfazowej. Jony te są następnie transportowane wzdłuż granic ziarn do powierzchni zewnętrznej elementu.

A. KULCZYCKI: Mikrostruktura i własności mechaniczne elektrolitu stałego Mg-PSZ- $Al_2O_3$ 

Przygotowano polikrystaliczny roztwór stały  $ZrO_2$  - 8,55% mol., MgO - 1,84% mol.,  $Y_2O_3$ . Część otrzymanego materiału domieszkowano 10% wag.  $Al_2O_3$ . Próbkę spiekano w zakresie temperatur 1370+1970 K, w powietrzu. Dowiedziono, że domieszka  $\alpha$ - $Al_2O_3$  poprawia jednorodność mikrostruktury i ogranicza rozrost ziaren. W przypadku materiału domieszkowanego ulega zawężeniu temperatury przedział przemiany fazowej  $ZrO_2 \rightarrow ZrO_1$ . Jest on również przesunięty w kierunku wyższych temperatur. Próbkę materiału zawierającego  $Al_2O_3$ , spiekano w 1820 K, wykazały obecność niestabilnych mikropęknięć, quasi-statyczny rozwój pęknięć termicznych oraz stosunkowo wysokie przewodnictwo jonowe ( $\sigma_{970 K} = 2,2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

## W. MUSZKAT, W. OLESIŃSKA: Wpływ rodzaju atmosfery spiekania warstw metalicznych na wytrzymałość złączy ceramika-metal

Mikrostruktura warstw metalicznych spiekanych na ceramice korundowej i wytrzymałość mechaniczna złączy ceramika-metal zależą od mikrostruktury stosowanych proszków metalicznych i rodzaju atmosfery spiekania. Wysoką wytrzymałość mechaniczną złączy uzyskuje się z proszków o niezaglomerowanej mikrostrukturze. Złącza lutowane z warstwami metalicznymi spiekanymi w mieszaninie zawierającej 50% wodoru i 50% azotu mają wyższą wytrzymałość niż złącza lutowane z warstwami spiekanymi w czystym wodorze.

## A. GŁADKI, W. MUSZKAT, W. OLESIŃSKA: Wpływ mikrostruktury proszku wolframu na właściwości wielowarstwowych spieków ceramika-metal

Przedstawiono wyniki badań wpływu uziarnienia i mikrostruktury proszków wolframu na jakość spiekania, adhezję do podłoża oraz dopasowanie skurczliwości warstwy wolframowej i ceramiki w technologii ceramiki wielowarstwowej. Stwierdzono, że dobre spiekanie i adhezję warstw uzyskuje się z proszkami pozbawionymi agregatów ziaren. Skurczliwość warstwy wolframowej daje się regulować uziarnieniem stosowanych proszków wolframu oraz domieszkowaniem proszku molibdenem. Ma to zasadnicze znaczenie dla uzyskiwania spieków pozbawionych deformacji kształtu.

**L. HOZER: Degradation of ZnO varistors I-V characteristic - a new mechanism**

Degradation of current-voltage characteristic of ZnO varistors is one of the most sophisticated problems to be solved. Thus measurements of degradation process of MOV varistors were conducted. The results led to a new interpretation of the process. According to the model changes of potential barrier heights on zinc oxide grain boundaries are caused by oxygen ions desorption from the interfaces. Then oxygen ions are transported along grain boundaries to the outer surface of the device.

**A. KULCZYCKI: Microstructure and mechanical properties of Mg-PSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$  solid electrolyte**

Polycrystalline  $\text{ZrO}_2$  - 8,55% mol., MgO - 1,84% mol.,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  solid solution, pure and doped with 10wt% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , was prepared by coprecipitation method. It was sintered in the temperature range 1370-1970 K, in air. It was proved that addition of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  improves uniformity of microstructure and results in lower average grain size. Also, in the case of doped material the  $\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrO}$  transformation temperature range was narrowed and replaced toward higher temperatures.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  - containing material, sintered in 1820 K, exhibits quasi-static thermal cracks propagation, presence of unstable microcracks and relatively high ionic conductivity ( $\sigma_{970\text{ K}} = 2,2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

**W. MUSZKAT, W. OLESIŃSKA: The effect of furnace atmosphere composition of the metallizing layer on the strengths of ceramic-metal joints**

The microstructure of metallic layers sintered on alumina ceramics and resulted mechanical strength of ceramic-metal joints depends on microstructure of applied metallic powders and atmosphere sintering as well. High mechanical strength joints may be prepared only with a metallic powder having no agglomerated microstructure. Joints soldered with a metallic layers sintered in the atmosphere contained 50% of hydrogen and 50% nitrogen have shown better mechanical strength than those sintered in pure hydrogen.

**A. GŁADKI, W. MUSZKAT, W. OLESIŃSKA: The effect of microstructure of wolfram powders on properties of multilayer ceramic substrates**

The aim of the paper is to present some results of investigations of the influence of the particle size and microstructure of the tungsten powders on the quality of sinter, on the adhesion to the substrate and matching of the layers and ceramics shrinkage in the MLC technology. It was found that: 1/ a good sinter and good layers adhesion have been obtained with the powders without aggregates of particles and 2/ the shrinkage of tungsten layer can be controlled by the tungsten powders particle size and by the doping of molybdenum powder. This fact is essential for obtaining metalized substrate without the shape deformation.

Л. ХОЗЭР: Деградация вольт-амперной характеристики цинк-оксидных варисторов -  
-новый механизм

Деградация вольт-амперной характеристики цинк-оксидных варисторов является в настоящий момент одним из самых важных проблем при разработке и изготовлении материалов этого типа. В работе выполнены измерения деградации варисторов  $ZnO$  и на этой основании предложена новая интерпретация механизма деградации. В соответствии с моделью изменения высоты потенциальных барьеров на границах зерен  $ZnO$  появляются в результате десорбции ионов кислорода из междофазовой поверхности. Эти ионы транспортируются вдоль границ зерен до внешней поверхности элемента.

А. КУЛЬЧИЦКИ: Микроструктура и механические свойства твердого электролита  
 $Mg-PSZ-Al_2O_3$

Методом соосаждения приготовлен так легированный как и легированный 10 вес. %  $\alpha-Al_2O_3$  твердый раствор  $ZrO_2-8,55\%$  мол.,  $MgO-1,84\%$  мол.,  $Y_2O_3$ . Спекание было проведено в диапазоне температур  $1370+1979$  К, в воздухе. Показано, что добавка  $\alpha-Al_2O_3$  улучшает однородность микроструктуры и ограничивает рост зерен. В случае легированного материала температурный диапазон фазового превращения  $ZrO_2 \rightarrow ZrO_3$  суживается и смещается в сторону более высоких температур. В образцах содержащих  $\alpha-Al_2O_3$  спеканных в  $1820$  К, обнаружено нестабильные микротрещины, квазистатические развитие термических трещин и относительно большую ионную проводимость ( $\sigma_{970\text{ К}} = 2,2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ).

В. МУШКАТ, В. ОЛЕСИНСКА: Влияние состава атмосферы вжигания металлизационного слоя на прочность металл-керамических спаев

Исследовано влияние микроструктуры молибденового порошка и атмосферы вжигания металлизационного слоя на прочность металл-керамических спаев. Узлы спаянные с металлическими слоями вжиганными в среде смеси 50% азота и 50% водорода отличаются очень высокой механической прочностью. Прочность спаев изготовленных из молибденового порошка без агломератов является очень высокой.

А. ГЛАДКИ, В. МУШКАТ, В. ОЛЕСИНСКА: Влияние микроструктуры вольфрамового порошка на свойства многослойных металл-керамических сплавов

В работе представлено результаты исследований влияния зернистости и микроструктуры порошков вольфрама на спекаемость, адгезию до керамической подложки а также припасовку усадки вольфрамового слоя и керамики в технологии многослойных металл-керамических сплавов. Подтверждено, что хорошую спекаемость и адгезию металлических пленок получается с безагрегатными порошками. Усадка вольфрамового слоя может быть регулирована зернистостью вольфрамовых порошков и добавкой молибдена.



Przedstawione w niniejszym numerze artykuły, pozornie dotyczące bardzo różnych zagadnień, powiązane są pewną nicią przewodnią, którą stanowi rola mikrostruktury zarówno surowca jak i spieku w kształtowaniu własności użytkowych ceramiki i połączenia ceramika-metal. Leszek Hoyer przedstawia nowy mechanizm degradacji charakterystyki I-V ceramicznego warystora ZnO, związany z desorpcją jonów tlenu na granicy ziaren. Autor zakłada, że pod działaniem pola elektrycznego jony tlenu, adsorbowane na granicach ziaren w procesie spiekania, odrywają się i wędrują wzdłuż granic ziaren do elektrody, co powoduje z kolei zmniejszenie wysokości bariery potencjału i wzrost gęstości prądu. Interesującym efektem jest pełna odwracalność tego zjawiska w podwyższonej temperaturze.

Wspomniany wyżej aspekt mikrostrukturalny jest szczególnie wyraźny w artykule Adama Kulczyckiego i dotyczy modyfikacji odporności termomechanicznej elektrolitu stałego  $ZrO_2-MgO-Y_2O_3$  przez dodatek rozproszonej w podstawowej osnowie fazy  $\alpha-Al_2O_3$ . W obrazie odporności na szok cieplny Autor uzyskał prawie quasistatyczną propagację pęknięć. Neutralna dla przewodnictwa jonowego w stosowanym zakresie temperatury faza  $\alpha-Al_2O_3$ , praktycznie nie wprowadza pogorszenia przewodnictwa jonowego elektrolitu.

Dwa następne artykuły W. Olesińskiej, W. Muszkata i A. Gładkiego, dotyczą wpływu mikrostruktury proszków molibdenu i wolframu na własności mechaniczne złączy ceramika korundowa-metal. Redaktor jako ceramik może odnotować z satysfakcją, że szkodliwa rola aglomeratowej mikrostruktury proszków w ich spiekaniu została potwierdzona również w proszkach metalicznych. Polecam przekonujący opis eksperymentów prowadzących do niwelacji deformacji powierzchni-kompozytu warstwowego. Zagadnienie to jest doniosłe w technologii obudów wielowarstwowych.

Zdzisław Librant

dr ALICJA NIEDBALSKA

St. asystent w Dziale Sekretarza Naukowego ITME

Akademia Górniczo-Hutnicza

Wydział Geologiczno-Poszukiwawczy

Promotor: prof. dr hab. Andrzej Szymański - ITME

Recenzenci: doc. dr hab. inż. Barbara Kwiecińska - AGH Kraków,

prof. dr Kazimierz Łukaszewicz - Instytut Niskich  
Temperatur PAN, Wrocław

Data nadania stopnia doktora nauk technicznych: 7 listopad 1988 r.

Praca została wyróżniona.

NOWA KONCEPCJA ZARODKOWANIA I WZROSTU KRYSZTAŁÓW DIAMENTU W SKORUPIE  
ZIEMSKIEJ ORAZ JEJ GEOCHEMICZNE I EKSPERYMENTALNE UZASADNIENIE

Prezentowana praca stanowi próbę wyjaśnienia warunków krystalizacji diamentu w środowisku naturalnym, w celu zweryfikowania i unowocześnienia ogólnie przyjętego modelu przemysłowego otrzymywania diamentu metodą jego statycznej syntezy.

Rozważania teoretyczne prowadzone w tym zakresie, przy wykorzystaniu rozległej literatury przyrodniczej i technicznej, wskazywały, że źródło węgla dla tworzących się zarodków diamentowych mogą stanowić substancje węglowe pochodzenia organicznego.

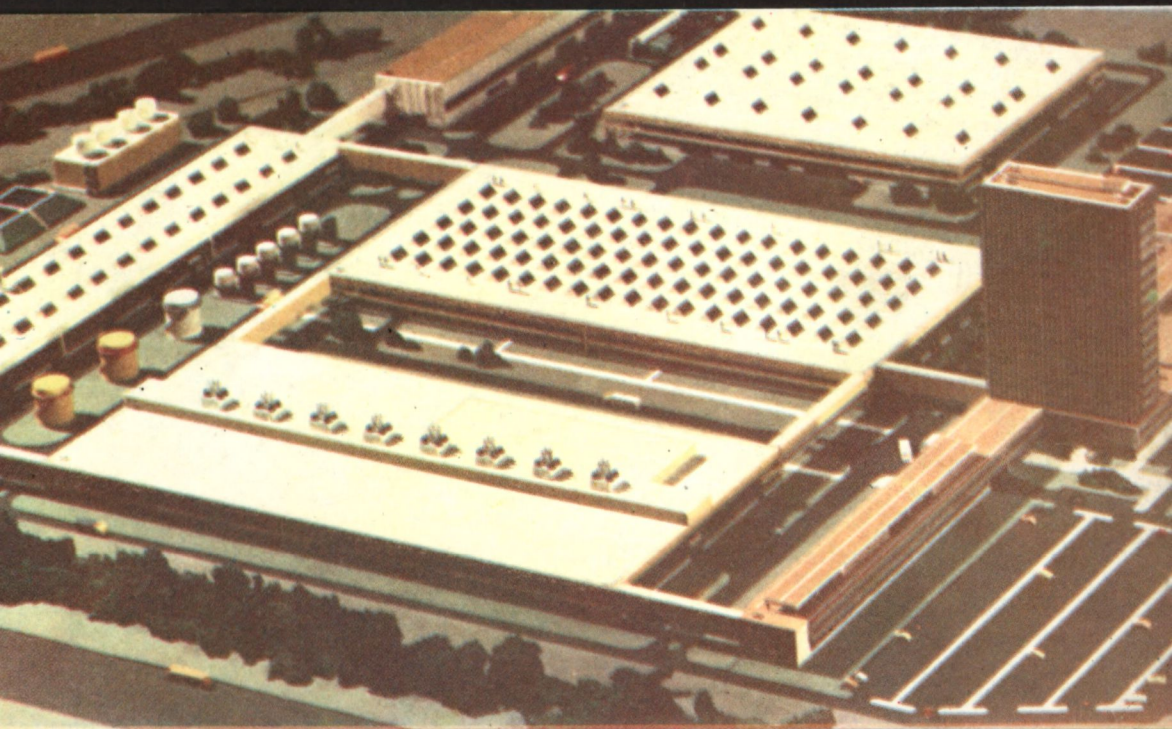
Przyjęte założenie zostało potwierdzone pozytywnymi wynikami próbnych syntez kryształów diamentu na odpowiednio przygotowanym materiale węglowym pochodzenia organicznego. W takim przypadku diament powstaje w warunkach znacznie niższych ciśnień /o ok. 40%/ w stosunku do stosowanych w warunkach przemysłowych, wykorzystujących grafit jako źródło węgla.



## INFORMACJA DLA AUTORÓW

**Redakcja Materiałów Elektronicznych uprzejmie prosi Autorów o przestrzeganie podanych niżej wskazówek:**

1. Objętości artykułów nie powinny przekraczać 15 stron maszynopisu łącznie z rysunkami i tabelami.
2. Artykuły powinny być napisane na pojedynczych arkuszach formatu A4, jednostronnie z interlinią, z marginesem 3,5 cm z lewej strony. Na arkuszu nie powinno być więcej niż 31 wierszy po 65 znaków. Wszystkie strony powinny być numerowane.
3. Na marginesie tekstu należy zaznaczyć miejsca, w których powinny być umieszczone rysunki i tabele.
4. Wszystkie tabele i zestawienia (unikając zbyt dużych) należy wykonywać osobno, nie w maszynopisie całego artykułu, w 3 egzemplarzach na oddzielnych arkuszach i numerować kolejno. U góry każdej tabeli podać tytuł objaśniający.
5. Artykuły należy nadsyłać w 3 egzemplarzach; powinny być dołączone krótkie streszczenia w języku polskim, rosyjskim i angielskim, również w 3 egzemplarzach, także przetłumaczony tytuł artykułu.
6. Wzory należy numerować kolejno cyframi arabskimi w nawiasach okrągłych.
7. Rysunki powinny być nadsyłane w 1 egzemplarzu, nie wklejone do tekstu, lecz załączone oddzielnie w usztywnionej kopercie. Spisy rysunków zawierające teksty napisów pod rysunkami należy sporządzać oddzielnie (niezależnie od tekstu artykułów) w 3 egzemplarzach. Rysunki należy wykonywać na przezroczystej kalce, tuszem.
8. Fotografie powinny być wykonane na białym błyszczącym papierze fotograficznym. Numery fotografii i powiększenie należy podawać na odwrocie — ołówkiem. Numeracją należy objąć rysunki i fotografie łącznie. W przypadku gdy istotne jest rozmieszczenie fotografii, zamieszczenie dodatkowych wskaźników lub skali — prosimy o sporządzenie makiety (niezależnie od fotografii do reprodukcji).
9. Po zakończeniu należy podać wykaz literatury, wymieniając kolejno nazwisko autora i pierwsze litery imion, pełny tytuł dzieła, tytuł czasopisma, numer tomu i zeszytu, miejsce wydania i rok, ewentualny numer strony. Pozycje wykazu literatury powinny być ponumerowane, w tekście powołania na numer pozycji w nawiasach kwadratowych, np. [1].
10. Słownictwo techniczne, jednostki miar, skróty najważniejszych oznaczeń wielkości we wzorach muszą być zgodne z terminologią przyjętą przez Polskie Normy i Międzynarodowy Układ Miar (SI).
11. Maszynopis powinien być bezwarunkowo przejrzany i czytelnie poprawiony przez Autora. Nazwy fonetyczne liter greckich lub innych oznaczeń należy podawać ołówkiem w lewym marginesie.
12. Redakcja zastrzega sobie prawo przeprowadzania drobnych zmian redakcyjnych, niezbędnych skrótów, korekty stylistycznej itp.
13. Fakt nadesłania pracy do wydrukowania w „Materiałach Elektronicznych” uważany jest za równoznaczny z oświadczeniem Autora, że praca nie była drukowana ani wysłana do druku w żadnym innym czasopiśmie krajowym lub zagranicznym.
14. Maszynopis artykułu należy zaopatrzyć pełnym imieniem i nazwiskiem Autora oraz nazwą i adresem instytucji. W oddzielnej notatce prosimy o podawanie tytułu naukowego lub zawodowego oraz adresu domowego Autora (celem przesłania honorarium). W przypadku artykułu opracowanego przez zespół Autorów prosimy o podanie procentowego udziału autorskiego. Bez tych danych honorarium będzie dzielone na równe części.



CENTRUM NAUKOWO-PRODUKCYJNE  
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH  
ul. Wólczyńska 133 01-919 WARSZAWA