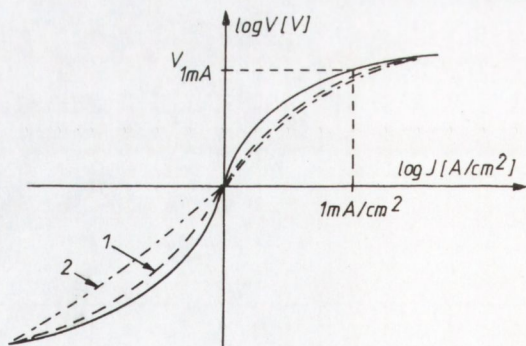


Degradacja charakterystyki I-V warystorów z ZnO — nowy mechanizm

I. WSTĘP

Ceramiczne tworzywa warystorowe na bazie tlenku cynku opracowano i zastosowano w praktyce na początku lat siedemdziesiątych w Japonii [1]. Bardzo duża nieliniowość ich charakterystyki prądowo-napięciowej /I-V/, połączenia z dużą wytrzymałością na udary prądowe, umożliwia skuteczną ochronę elementów obwodów elektrycznych i elektronicznych przed skutkami przepięć [2-4]. Warystory z ZnO są przeznaczone do długotrwałej pracy w działającym obwodzie i z tego względu powinny spełniać wysokie wymagania stabilności charakterystyki I-V w warunkach stałego obciążenia nominalnego, jak i po wystąpieniu krótkotrwałych impulsów przepięciowych. Wielu badaczy informuje o występowaniu zjawiska degradacji charakterystyki I-V warystorów [5-8]. Pod wpływem obciążenia obserwuje się zmiany charakterystyki pokazane na rys. 1. Zmiany te prowadzą do wzrostu prądu upływowego płynącego przez warystor i mogą spowodować jego zniszczenie wskutek samonagrzewania.



Rys. 1. Degradacja charakterystyki prądowo-napięciowej warystora w warunkach: 1 - długotrwałego obciążenia napięciem zmiennym /50 Hz/, 2 - długotrwałego obciążenia napięciem stałym lub jednokierunkowymi impulsami prądowymi.
 V_{1mA} - napięcie charakterystyczne warystora

Procesy degradacji wiążą się z wieloma innymi zjawiskami, opisanymi szczegółowo np. w pracach [9, 10]. Minimalizacja skłonności warystora do degradacji została już opanowana technologicznie dzięki precyzyjnemu doborowi składu chemicznego i warunków obróbki cieplnej. Teoretyczne wyjaśnienia mechanizmu procesu degradacji nasuwają jednak jeszcze wiele wątpliwości.

II. DYSKUSJA DOTYCZĄCA MODELI MECHANIZMÓW DEGRADACJI

Autorzy prac prezentowanych w literaturze są zgodni, że degradacja charakterystyki prądowo-napięciowej jest spowodowana deformacjami bariery potencjału na granicach ziaren ZnO. W większości, jako przyczynę tych deformacji podaje się ruch jonów w ceramice, tylko Sato i współautorzy [11] uważają, że decydujące są tu oddziaływania elektronów pułapkowanych w obszarze granicy ziarna. Za siłę napędową ruchu jonów uważa się zwykle elektromigrację, pod wpływem silnego pola elektrycznego w kierunku prostopadłym do aktywnej dla przewodnictwa granicy ziarna. Takie rozumowanie nie wyjaśnia jednak degradacji zachodzącej i w stałym i w zmiennym polu elektrycznym. Eda [5] podał, że przyczyną degradacji jest ruch jonów w warstwach zubożonych przy granicy ziarna i w fazie międzyziarnowej. Udowodniono jednak, że faza międzyziarnowa nie otacza w sposób ciągły ziaren ZnO i jej obecność wręcz wyklucza nieliniowe przewodnictwo [12]. Stwierdzenie, że degradacja zachodząca w obszarze występowania fazy międzyziarnowej wpływa na charakterystykę całego warystora [13], nie jest wystarczające np. wobec obserwacji przez Enzinger'a [12, 14] degradacji w homozłączach ZnO-ZnO.

Carlson i Gupta [8, 15, 16] precyzują, że degradacja jest wywołana przez poruszające się w kierunku prostopadłym do aktywnej dla przewodnictwa granicy ziarna jony Zn_i^+ . W przypadku oddziaływania polem zmiennym, sinusoidalnym, niezerowa wypadkowa siła elektrodyfuzji występuje tylko w obszarze warstwy zubożonej. Powrót do charakterystyki wyjściowej po degradacji następuje na skutek ruchu jonów od granicy ziarna, przeciwnie do pola bariery potencjału. Jest to sprzeczne z wynikami badań tych samych autorów, wskazującymi, że energia aktywacji powrotu jest niższa od energii aktywacji degradacji.

Inny model, zaproponowany przez Bätther'a i współautorów [17], zakłada, że energie aktywacji degradacji i powrotu są takie same, co również jest sprzeczne z doświadczeniem.

Już z powyższej, krótkiej analizy wynika, że badania zjawiska powrotu do charakterystyki wyjściowej mają duże znaczenie przy wyjaśnianiu zjawiska degradacji. Dane doświadczalne wskazują także, że istnieje związek pomiędzy degradacją a wymianą masy /tlenu/ z otoczeniem [18, 19].

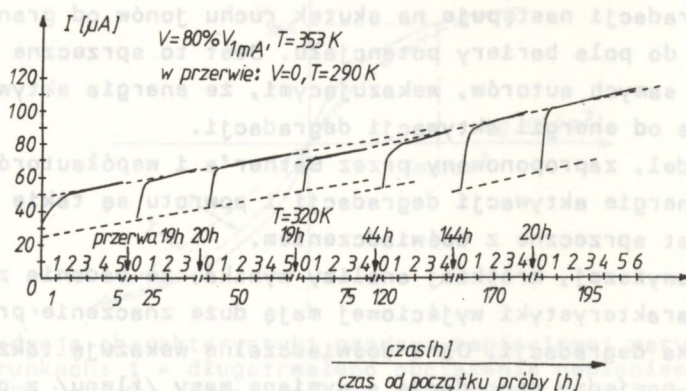
Binesti i współautorzy [19] uważają, że przyczyną degradacji jest ruch atomów tlenu wywołany przez różnice potencjałów chemicznych wewnątrz i na powierzchni próbki warystora. Różnice te powstają w trakcie chłodzenia po spiekaniu. Wydaje się, że o ile takie zjawiska mogłyby być znaczące w próbkach o dużych rozmiarach /rzędu kilkunastu cm^3 /, to nie powinny one mieć znaczenia w przypadku próbek o rozmiarach rzędu dziesiątych części cm^3 . Rozkład temperatur w małych próbkach w trakcie chłodzenia jest znacznie łagodniejszy. Mechanizm zaproponowany przez tych autorów może więc być traktowany tylko jako dodatkowy czynnik zwiększający degradację.

Powyższa dyskusja wskazuje na istnienie sprzeczności już w samych założeniach hipotetycznych mechanizmów zjawiska degradacji charakterystyki I-V. Stwarza to konieczność zupełnie nowego spojrzenia na ten problem. Próbę takiej interpretacji podjęto poniżej.

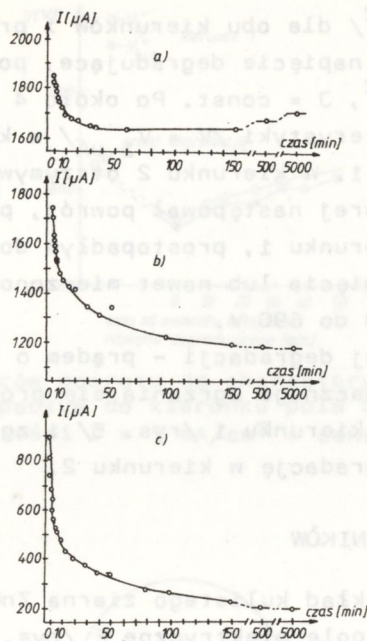
III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań wykorzystano próbki warystorów zawierających dodatki Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO i Cr_2O_3 , których wytwarzanie opisano w pracy [20]. Ich współczynnik nieliniowości α , mierzony w zakresie $0,1+1 \text{ mA/cm}^2$, wynosił $35+50$, napięcie charakterystyczne /przy 1 mA/cm^2 / zawierało się w granicach $200+250 \text{ V/mm}$.

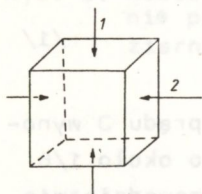
Obserwowano przebieg degradacji charakterystyki I-V, mierząc zmiany prądu przy stałym napięciu na warystorze. Na rys.2 pokazano wyniki cyklicznej próby degradacji w temperaturze 353 K . W początkowym okresie próby obserwowano szybki wzrost prądu. Po około 2 h próby szybkość wzrostu prądu znacznie malała i stabilizowała się. Po około 5 h odłączono napięcie chłodząc próbkę do temperatury pokojowej i pozostawiając przez $19+144 \text{ h}$. Wyjątkiem była przerwa pomiędzy 3 i 4 cyklem, kiedy utrzymywano podwyższoną temperaturę 320 K .



Rys. 2. Przebieg zmian prądu w czasie przy cyklicznej próbie degradacji warystora <http://rcin.org.pl>



Rys. 3. Przebieg powrotu charakterystyki I-V warystora do własności początkowych, po degradacji prądem stałym. Temperatura pokojowa. Prąd mierzony dla polaryzacji odwrotnej niż polaryzacja oddziaływania degradującego. Degradacja prądem o gęstości: a/ 10 mA/cm², b/ 5 mA/cm², c/ 1 mA/cm²



Rys. 4. Próbkę warystora do pomiaru degradacji dla przestrzennych kierunków przewodzenia

Na rys. 3 przedstawiono przebieg powrotu do własności wyjściowych próbek zdegradowanych prądem o gęstości 1, 5 i 10 mA/cm², $J = \text{const.}$, w temperaturze pokojowej, bez dodatkowego chłodzenia, przez 5 min. Dopiero po degradacji warystory były chłodzone przez 5 min pomiędzy dwiema płytami stalowymi. Mierzono zmiany prądu w czasie przykładając w krótkich odstępach czasu napięcie $V_{100 \mu A}$ sprzed degradacji w obu polaryzacjach /na rys. 3 przedstawiono wyniki tylko dla polaryzacji odwrotnej do kierunku degradacji/.

Powierzchnie prostopadłe do kierunku 1 próbek w kształcie sześciangu /rys. 4/ pokrywano elektrodami z pasty srebrnej rozcieńczanej toluenem. Pasta ta ma własność szybkiego utwardzania się w temperaturze pokojowej. Uznano, że próbki nadają się do pomiaru już po upływie 3 min od naniesienia elektrod. Po zmierzeniu początkowych wartości

V_1^+ μA i V_1^- μA / 10^{-5} A/cm²/ dla obu kierunków i przy obu polaryzacjach, przykładano w kierunku 2 napięcie degradujące, powodujące przepływ prądu o gęstości 1 mA/cm², $J = \text{const.}$ Po około 4 h odłączano napięcie i mierzono powrót charakterystyki $V = V_1 \mu A$ w kierunku 2 i na innych próbkach w kierunku 1. W kierunku 2 otrzymywano asymetryczną degradację /rys. 1/, po której następował powrót, podobnie jak to przedstawiono na rys. 3. W kierunku 1, prostopadłym do kierunku degradacji, nie obserwowano zmian napięcia lub nawet mierzono jego nieznaczny wzrost, przykładowo z 620 do 690 V.

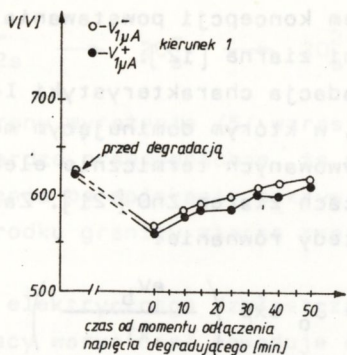
W przypadku silniejszej degradacji - prądem o gęstości 5 mA/cm², doprowadzającym już do znacznego ogrzania się próbki - obserwowano symetryczną degradację w kierunku 1 /rys. 5/ i zgodnie z poprzednimi wynikami asymetryczną degradację w kierunku 2.

IV. Dyskusja dotycząca wyników

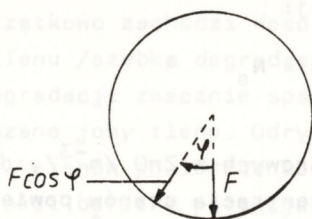
Rozważmy modelowy przykład kulistego ziarna ZnO w tworzywie warystorowym, na które działa pole elektryczne F /rys. 6/. Charakterystykę prądowo-napięciową warystora opisuje empiryczne równanie $J = CF^\alpha$, gdzie $C = \text{const.}$, α - współczynnik nieliniowości. W punkcie określonym przez kąt φ gęstość prądu jest odpowiednio mniejsza od gęstości prądu przy $\varphi = 0$:

$$\frac{J / \varphi /}{J / 0 /} = \frac{C / F \cos \varphi / \alpha}{CF^\alpha} = / \cos \varphi / ^\alpha \quad /1/$$

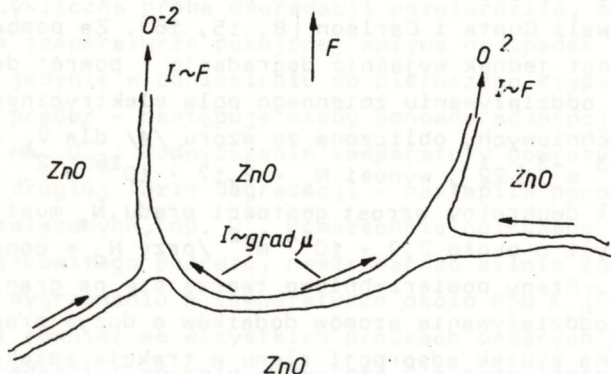
Przykładowo $\alpha = 30$ i wtedy pod kątem $\varphi = 30,9^\circ$ gęstość prądu J wynosi tylko ok. 1% gęstości przy $\varphi = 0$. Oznacza to, że tylko około 1/6 pola powierzchni kulistego ziarna ZnO bierze udział w przewodnictwie. Wielkość tej powierzchni jest jeszcze dodatkowo ograniczona przez obecność nieprzewodzącej fazy międzyziarnowej. Z powyższych obliczeń wynika, że jeżeli kierunki pola elektrycznego są do siebie prostopadłe, to przewodzenie odbywa się przez różne, niezależne od siebie fragmenty granic ziaren. Pomiaru wykonane na próbkach w kształcie sześciangu wykazały, że degradacja w jednym kierunku pociąga za sobą także zmiany charakterystyki w kierunku prostopadłym. Zdaniem autora stanowi to potwierdzenie, że transport jonów, odpowiedzialny za degradację, odbywa się wzdłuż granic ziaren ZnO. Doświadczenia z pomiarami degradacji dla przestrzennych kierunków przewodzenia stały się punktem wyjścia do opracowania nowej interpretacji zjawiska degradacji. Zwrócono przy tym uwagę na znaczącą rolę tlenu w kształtowaniu nieliniowości charakterystyki I-V warystora. Na przykład otrzymanie nieliniowej charakterystyki jest możliwe tylko po spiekaniu w atmosferze utleniającej. Podejmowano już próby budowania modeli mechanizmu przewodnictwa



Rys. 5. Wyniki pomiarów powrotu do charakterystyki wyjściowej w kierunku prostopadłym do kierunku pola degradującego. Degradacja prądem o gęstości $J = 5 \text{ mA/cm}^2 = \text{const.}$



Rys. 6. Kuliste ziarno ZnO. W punkcie wyznaczonym przez kąt φ natężenie pola elektrycznego w kierunku prostopadłym do granicy ziarna wynosi $F / |\varphi| = F \cos \varphi$



Rys. 7. Ruch jonów tlenu po granicy ziarna, równoległej do kierunku pola elektrycznego, powoduje powstawanie gradientu potencjału chemicznego na granicy prostopadłej

warystora z wykorzystaniem koncepcji powstawania stechiometrycznej warstwy ZnO na powierzchni ziarna [12].

Zgodnie z rys. 1 degradacja charakterystyki I-V następuje głównie w obszarze niskoprądowym, w którym dominującym mechanizmem przewodnictwa jest przepływ aktywowanych termicznie elektronów ponad barierami potencjału na granicach ziaren ZnO [21]. Zależność gęstości prądu od napięcia opisuje wtedy równanie:

$$J = J_0 \exp \left(\frac{eV_b}{kT} \right) \quad /2/$$

gdzie: $J_0 = \text{const.}$, V_b - wysokość bariery potencjału /V/.

Z równania /2/ wynika, że w typowych warunkach $V_b = 0,75$ V, $T = 400$ K, dwukrotny wzrost prądu nastąpi, gdy wysokość bariery potencjału zmniejszy się o 3,2%, co odpowiada 0,024 V. Wysokość bariery potencjału może być obliczona z rozwiązania równania Poissona, przy założeniu stanu równowagi elektrycznej:

$$N_d d = N_s \quad /3/$$

gdzie:

N_d - koncentracja poziomów donorowych w ZnO / m^{-3} /, d - szerokość bariery potencjału /m/, N_s - koncentracja stanów powierzchniowych, wywołujących powstawanie bariery potencjału / m^{-2} /.

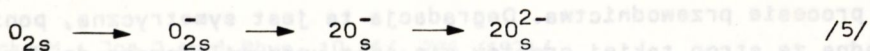
$$V_b = \frac{e N_s^2}{2 \xi \xi_0 N_d} \quad /4/$$

ξ - przenikalność dielektryczna ZnO, $\xi = 8,5$

ξ_0 - przenikalność dielektryczna próżni.

Zmiany koncentracji poziomów donorowych mogłyby nastąpić w wyniku przemieszczenia się atomów w kierunku prostopadłym do granicy ziarna, jak to proponowali Gupta i Carlson [8, 15, 16]. Za pomocą tego mechanizmu trudno jest jednak wyjaśnić degradację i powrót do własności wyjściowych po oddziaływaniu zmiennego pola elektrycznego. Gęstość stanów powierzchniowych, obliczona ze wzoru /4/ dla $V_b = 0,75$ V i $N_d = 6,7 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ [22], wynosi $N_s = 2,17 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$.

Aby nastąpił dwukrotny wzrost gęstości prądu, N_s musi zmniejszyć się o 1,6%, czyli o około $2,9 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ /przy $N_d = \text{const.}$, w temperaturze 400 K/. Stany powierzchniowe tworzą się na granicach ziaren ZnO na skutek oddziaływania atomów dodatków o dużym promieniu jonowym /Bi, Pr/ oraz na skutek adsorpcji tlenu w trakcie spiekania. Göpel i Lampe [23] pokazali, że w zależności od temperatury adsorbowany tlen znajduje się na różnym stopniu jonizacji. Kwan [24] podaje, że przy wzrastającej temperaturze sekwencja ta jest następująca:



Począwszy od lewej strony wyrażenia /5/ wzrasta energia wiązania tlenu z ZnO. Jest więc bardzo prawdopodobne, że powierzchnia ziaren ZnO jest w trakcie chłodzenia po spiekaniu pokrywana kolejnymi warstwami atomowymi tlenu - w środku granicy ziarna znajdują się najsłabiej związane jony O_{2s}^- .

Oddziaływanie pola elektrycznego /zwłaszcza w podwyższonej temperaturze, w trakcie pracy warystora/ powoduje desorpcję jonów tlenu i ich transport wzdłuż granic ziaren do elektrody. Na granicach równoległych do kierunku pola elektrycznego jony tlenu poruszają się bezpośrednio pod wpływem tego pola. Na granicach prostopadłych wytwarza się wtedy gradient potencjału elektrochemicznego powodujący ich zużycie w tlen /rys. 7/. Przebieg cyklicznej próby degradacji /rys. 2/ świadczy o tym, że mamy do czynienia co najmniej z dwoma mechanizmami. Przyjmijmy, że początkowo zachodzi desorpcja i transport najsłabiej związanych jonów tlenu /szybka degradacja/ a następnie, po ich wyczerpaniu, szybkość degradacji znacznie spada i ustala się - odrywają się wtedy silniej związane jony tlenu. Odrywanie się jonów tlenu powoduje spadek koncentracji stanów powierzchniowych, a więc zgodnie z /4/ zmniejszenie wysokości bariery potencjału i wzrost gęstości prądu. W zależności od temperatury, czasu i gęstości prądu degradacji desorpcji ulegają jony tlenu zgodnie z kolejnością /5/. W przypadku słabej degradacji /rys. 3c/ można założyć, że nastąpiła desorpcja jonów O_{2s}^- , które w stosunkowo krótkim czasie, nie wymagając dostarczenia energii, mogą powrócić na swe pozycje wywołując powrót do wyjściowych własności. W przypadku silnej degradacji /rys. 3a/, do wywołania ponownej chemisorpcji, np. jonów O_s^- , konieczne jest podwyższenie temperatury. W temperaturze pokojowej całkowity powrót do własności początkowych nie zachodzi. Cykliczna próba degradacji potwierdziła, że wydłużenie czasu powrotu w temperaturze pokojowej wpływa na spadek początkowej gęstości prądu jedynie w odniesieniu do pierwszego etapu degradacji /szybki wzrost prądu - następuje wtedy ponowna adsorpcja jonów słabo związanych, np. O_{2s}^- . Podwyższenie temperatury powrotu wprowadziło zmiany także w drugiej fazie degradacji - nastąpiła ponowna adsorpcja jonów silniej związanych, np. O_s^- . Powszechnie opisywane jest zjawisko występowania całkowitego powrotu, nawet bardzo silnie zdegradowanych warystorów, po wygrzewaniu w temperaturze około 850 K [5, 25]. Taki powrót nastąpił również we wszystkich próbkach badanych w tej pracy.

Pomiary degradacji i powrotu warystora dla przestrzennych kierunków przewodzenia /rys. 5/ wykazały, że degradacja zachodzi także na granicach równoległych do kierunku pola elektrycznego, a więc jak to wynika z przytoczonych rozważań, na granicach nie uczestniczących

w procesie przewodnictwa. Degradacja ta jest symetryczna, ponieważ żadna ze stron takiej granicy nie jest uprzywilejowana do desorpcji jonów tlenu. Z kolei na granicy prostopadłej ruch jonów tlenu odbywa się pod wpływem gradientu potencjału chemicznego. Gdy pole elektryczne jest stałe, desorpcja następuje głównie z jednej strony granicy ziarna /asymetryczna degradacja/.

Przedstawiona interpretacja mechanizmu procesu degradacji nie obejmuje jeszcze wielu innych zjawisk związanych z tym procesem, między innymi wpływu obecności fazy międzyciarnowej, obróbki termicznej, a także przypadku oddziaływania polem zmiennym. Próba takiej analizy została przeprowadzona w pracy [9].

LITERATURA

1. Matsuoka M.: Jpn.J.Appl.Phys. 10 /6/, 736 /1971/
2. Hardnen J.D., Martzloff F.D, Morris W.G., Golden F.G.: Electronics 45 /21/, 91 /1972/
3. Machine Design 57 /10/, 8 /1985/
4. Kobayashi M., Mizuno M., Aizawa T., Hayashi M., Mitani K.: IEEE Trans. on Power Apparatus and Systems PAS-97 /4/, 1149 /1978/
5. Eda K., Iga A., Matsuoka M.: J.Appl.Phys. 51 /5/, 2678 /1980/
6. Shirley C.G., Paulson W.M.: J. Appl.Phys. 50 /9/, 5782 /1979/
7. Gupta T.K., Carlson W.G., Hower P.L.: J.Appl.Phys. 52 /6/, 4104 /1981/
8. Gupta T.K., Carlson W.G.: J.Appl.Phys. 53 /11/, 7401 /1982/
9. Hozer L.: Prace ITME z. 24 /1988/
10. Philipp H.R., Levinson L.M.: in Adv. in Ceramics, vol. 7, "Additives and Interfaces in Electronic Ceramics", ed. by M.F. Yan, A.H. Heuer, copyr. by The Am.Ceram.Soc.Inc., Columbus, Ohio /1983/, str. 1
11. Sato K., Takada Y.: J.Appl.Phys. 53 /12/, 8819 /1982/
12. Einzinger R.: "Nichtlineare elektrische leitfähigkeit von dotierter zinkoxid-keramik", doktors Thesis, /1982/
13. Eda K.: in ref. 26, str. 381
14. Einzinger R.: in Adv. in Ceramics, vol. 1, "Grain Boundary Phenomenain Electronic Ceramics", ed. by L.M. Levinson, D.C. Hill, copyr. by The Am.Ceram.Soc.Inc., Columbus, Ohio /1981/, str. 359
15. Gupta T.K., Carlson W.G., Hall B.O.: in ref. 26, str. 393
16. Gupta T.K., Carlson W.G.: J.Mater.Sci. 20, 3487 /1985/
17. Moldenhauer W., Bäther K.H., Brückner W., Hinz D., Bühling O.: Phys. stat. solidi /a/ 67 /2/, 533 /1981/
18. Takahashi K., Miyoshi T., Maeda K., Yamazaki T.: in ref. 26, str. 399
19. Binešti D., Bonnet J.P., Onillon M., Salmon R.: Int.Conf. Science of Ceramics 13, Orleans, Sept. 9-11 /1985/
20. Hozer L.: Praca doktorska /1987/, nie publikowana
21. Mahan G.D., Levinson L.M., Philipp H.R.: J.Appl.Phys. 50 /4/, 2799 /1979/
22. Hozer L., Szymański A.: Prace ITME z. 9, /1983/
23. Göpel W., Lampe U.: Phys.Rev. B 22 /12/, 6447 /1980/
24. Kwan T.: Symp. on Electronic Phenomena in Chemisorption and Catalysis on Semiconductors, Moskwa 1968, ed. by K. Hauffe, T. Wolkenstein, de Gruyter, Berlin /1969/
25. Shohata N., Yoshida J.: Jpn.J.Appl.Phys. 16 /12/, 2299 /1977/
26. "Grain Boundaries in Semiconductors", ed. by H.J. Leamy, G.E. Pike, C.H. Seager, Elsevier /1982/

/Tekst dostarczone 1988.05.31/