ZnO バリスタの一粒界の I - V 特性

脇谷尚樹・角野裕康・篠崎和夫・水谷惟恭

東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

 I - V Characteristics of Single Grain Boundary in ZnO Varistor

Naoki WAKIYA, Hiroyasu SUMINO, Kazuo SHINOZAKI and Nobuyasu MIZUTANI

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152

[Received March 26, 1991; Accepted June 20, 1991]

I (current)- V (voltage) characteristics of single grain boundaries in ZnO varistor were directly measured by D. C. four-point probe method using a constructed instrument. The I - V characteristics of single grain boundaries were different at each grain boundary and classified into three patterns. The resistance of the grain boundary phase seemed to affect the I - V characteristics of the grain boundary. Non-linear coefficients of single grain boundaries were in the range of 2 to 100 and their average value was 14.8, in good agreement with that of the sintered body. The breakdown voltage of single grain boundaries also varied widely between 1.5-5V with an average value of 3.3V. The breakdown voltage of a single grain boundary calculated from that of the sintered body was 1.88V. One of the factors affecting the difference between the measured and calculated value of the breakdown voltage was considered to be the difference in the measuring current density.

Key-words: ZnO varistor, I - V characteristics, Four-point probe method, Breakdown voltage, Non-linear coefficient, Grain boundary, Current density

1. 緒 言

ZnO バリスタの非オーミックな電流 (I)-電圧 (V) 特性は、粒界に存在する二重 Schottky 障壁による¹⁾ものであり、またバリスタ電圧は粒界数に比例する²⁾ため、焼結体の粒径を変化させてバリスタ電圧を変えることができる。ZnO バリスタには、 Bi_2O_3 , Pr_6O_{11} , CoO , MnO などの添加剤を主成分とする多くの粒界相が存在し³⁾粒界構造が複雑で、一粒界の電気的性質は粒界ごとに異なることが考えられ粒界ごとの特性を明らかにすることは重要である。

Einzinger^{4)~6)}は、先端径が $1\mu\text{m}$ のタングステン製のニードル電極やフォトレジストによる Cr-Au の微細電極を用いて一粒界の電気特性を調べている。その結果、バリスタ特性は粒界においてのみ観察され、一粒界のブレイクダウン電圧が約3.4 V であり、更に粒界にはバリスタ特性を示す回路に加えて粒界相からなるコンデンサ成分が存在することなどを見いだしている。Kemenade⁷⁾や Mahan⁸⁾も蒸着によって ZnO 表面に微小電極を形成し、一粒界の電気的性質について検討している。

以上の研究では、直流測定に二端子法が使用されてい

る。しかしながら、直流二端子法では試料独自の電気的性質に試料と電極界面の性質を含めて測定してしまう恐れがある。本研究ではセラミックスの一粒界の電気的性質を直流四探針法で測定するために製作した装置⁹⁾を用いて、ZnO バリスタの一粒界の I - V 特性を直流四探針法によって測定した。

2. 実験方法

測定に用いた試料は、Ag-Pd 系電極のついた市販の ZnO バリスタである。焼結体の I - V 特性の測定には、この電極を用いた。微構造観察ならびに一粒界の I - V 特性測定のために、電極を除去し表面を鏡面に研磨後、 HClO_4 の希薄溶液で化学エッチングを行って粒界を認識できるようにした。試料の微構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-T200) で観察した。試料の粒径はインターセプト法を用いて測定し、二次元像と三次元の差を考慮してインターセプト法で得られた値に1.5を乗じた値を実際の粒径とした¹⁰⁾。一粒界の I - V 特性の測定に用いた装置は、光学顕微鏡、マイクロマニピュレータなどから構成された自作の微小領域測定装置⁹⁾である。4 台のマイクロマニピュレータに固定したタングステンニードルの先端に $20\mu\text{m}\phi$ のタングステン細線 (日本電球工業製) を銀ペーストで固定し、これらを図1のように一粒界をはさむ二つの粒子内に2本ずつ直線上に並べて直流四探針法で一粒界の I - V 測定を行った。タングステン線は、試料表面に接触させるだけでは試料との導通がとれないので、隣り合う電圧探針と電流探針 (図1の(1)と(2)及び(3)と(4)) の間で $10\mu\text{F}$ のコンデンサに約140 V の電圧で充電

Fig. 1. Configuration of four probes for measurement of the I - V characteristics of single grain boundary.

した電荷を放電して試料表面に融着した。この方法を繰り返して、試料内の任意の場所の粒界の I - V 特性を多数測定した。なお、 I - V 測定はそれぞれの粒界で電流探針間の極性を変えて二度ずつ測定した。更に、電圧探針の間に二粒界をはさんだ場合についても同様の方法で測定した。

3. 結果と考察

試料の微構造観察の結果を図 2 (a)~(c) に示す。この ZnO バリスタの平均粒径は $55.1\ \mu\text{m}$ であった。粒界には、図 2(b) に示したように粒界相が全く観察されない場合と (c) に示したように $0.3\ \mu\text{m}$ 程度の厚さの粒界相が観察される場合があった。更に、この粒界相は粒界ごとに存在量が異なり、また粒界に一樣の厚さで存在しているのではなく途切れている場所も観察された。これが、後に考察する一粒界の I - V 特性に影響を及ぼしていると考えられる。焼結体としての I - V 特性を測定した結果を図 3 に示す。この試料のバリスタ電圧 $V_{1\text{mA}}$ は $22\ \text{V}$ であり、バリスタ特性を表す非直線指数 α の値は 17.1 であった。更に、バリスタ電圧が粒界数に比例することから、平均粒径と試料の厚さから求めた一粒界当たりのバリスタ電圧は $1.88\ \text{V}$ であった。

一方、種々の粒界の I - V 特性をまとめると図 4 の①、

Fig. 2. SEM photographs of the specimen.
(a) Low magnification photograph,
(b) Grain boundary without grain boundary phase,
(c) Grain boundary with grain boundary phase.

Fig. 3. I - V characteristics of the sintered body.

Fig. 4. Three different I - V characteristics of the single grain boundaries.

②及び③に示した三つのパターンに分類できることがわかった。パターン①は、典型的なバリスタ特性である。パターン②では、電圧を印加していくと最初はオーミックに電流を流すが、印加電圧がある値に達するとブレイクダウンが起き、急激に電流が流れ始める。パターン③は、電圧の増加につれて2回のブレイクダウンが見られ、更に2回目のブレイクダウン電圧は1回目のブレイクダウン電圧の約2倍である。ここで、パターン①ではバリスタ電圧 $V_{1\text{mA}}$ を定義することができるが、パターン②、パターン③では電流を $1\ \text{mA}$ 流すために必要な電圧ではバリスタ電圧を定義することはできない。そこで、すべてのパターンでバリスタ電圧 $V_{1\text{mA}}$ の代わりに I - V 特性の図において電流が急激に流れ出す電圧（ブレイクダウン電圧 V_B ）を用いることにした。なお、測定する粒界は同一のままで4本の探針の位置だけを変化させ数回の電極形成と測定を繰り返したがその粒界の I - V 特性はほとんど変化しなかった。図 5 に V_B の分布を示した。 V_B の頻度は、同じ粒界

Fig. 5. Distribution of breakdown voltage V_B of single grain boundaries.

Fig. 6. Effect of polarity of current on I - V characteristics.

で電流の極性を変化させて二度ずつ測定した結果を足し合わせ2で割った値を示してある。電流の極性によって V_B の値はほとんど同じであったが図6に示したようにわずかに異なる粒界も存在した ((a)は図1において電流の極性を(1)を+, (4)を-にした場合, (b)は(4)を+, (1)を-にした場合)。 V_B は粒界ごとに異なっており, 1.5~5 Vまで分布していることがわかる。本実験で測定された一粒界当たりの V_B の平均値は3.3 V (パターン③では1回目のブレイクダウン電圧を用いて計算した)であった。この値は焼結体から推定された値1.88 V よりもかなり高い値である。焼結体で測定したブレイクダウン電圧が一粒界で測定したときよりも低い値を示す理由としては, 焼結体で測定すると(1)電流が大きな粒径の粒あるいは低バリスタ電圧の粒界を選択的に流れる, (2)電極材料が試料内部に侵入しバリスタ特性に実効的な厚さが減少する, などの理由が考えられる。更に, 測定時の電流密度の差が影響していることも考えられる。焼結体の断面積は0.95 cm²であったので, バリスタ電圧を決定するときの電流密度は1 mA/0.95 cm²=1.05×10⁻³ A/cm²である。一方, 一粒界でバリスタ電圧を測定しているときには, 電流は隣り合う粒子同士の接触面を流れていると考えられる。この接触面積を平均粒径から推定するとおおよそ1.52×10⁻⁵ cm²となる。したがって, 一粒界測定時の電流密度は1 mA/1.52×10⁻⁵ cm²=65.8 A/cm²となる。この結果, 電流密度は焼結体全体での測定に比べるとおおよそ5けた高い。このため, 一粒界で I - V 特性を測定したときに, この5

けたにも及ぶ電流密度の差によって見掛け上ブレイクダウンする電圧が高く見えることも考えられる。実際には, 以上のような3種類の要因がそれぞれ影響して, 一粒界で測定したバリスタ電圧が焼結体で測定したときよりも高い値を示すものと思われる。

パターン①は理想的なバリスタ特性である。したがって, ZnO バリスタの粒界の基本的な特性は, このパターンに表れていると考えられる。パターン①について, それぞれの粒界の非直線指数 α を計算により求めその分布を図7に示した。 α の値は2から100に近いものまで分布している。 α の値の平均値は14.8であり, これは焼結体の α 値17.1に近い値であった。Suyama¹¹⁾は, 焼結体で測定した粒界の Schottky 障壁高さ ϕ と α の関係を調べ, ϕ の値が大きい試料ほど α の値が大きいことを見いだした。また, 最近の ZnO バリスタの研究¹²⁾で粒界のドナー密度 N_D が小さい試料ほど大きな α 値を示すことが明らかにされている。 α と障壁高さやドナー密度との詳細な関係は明らかではないが, 粒界に存在する Schottky 障壁の高さ ϕ とドナー密度 N_D との間には,

$$\phi = \frac{eN_s^2}{2\epsilon_r\epsilon_0N_D} \quad (1)$$

の関係がある。ここで, N_s : 表面準位密度, ϵ_r : ZnO の比誘電率である。したがって, N_D の小さい粒界では ϕ の値が大きいことが予想され, 先述の α と ϕ , α と N_D の関係が定性的には正しいと考えられる。すなわち, 粒界ごとに α の値が異なるのはドナー密度 N_D の値が粒界ごとに異なるためであると考えられる。

図8にパターン②に分類されるいくつかの粒界の I - V 特性を示した。この図を見るとブレイクダウンに達するまでのプレブレイクダウン領域でのオーミックな特性も粒界によって異なっていることがわかる。パターン②に対する等価回路は, 理想的なバリスタに抵抗 R_b が並列につながったもの(図8中に示す)と考えられる。プレブレイクダウン領域のオーミックな特性を決定しているのがこの抵抗である。この抵抗成分と考えられるのが粒界相である。Levinson ら¹³⁾は, Bi だけを含む ZnO バリスタ焼結体の特性ならびにその劣化挙動から Schottky 障壁に並列に粒界相を通して流れる通路が存在すると指摘している。微構造観察の結果から, 粒界には粒界相が存在するものと存在しないものがあり, 更にその粒界相の量も粒界ごとに異なっていたことから, 粒界ごとにプレブレイクダウン領域の特性が異なるのは, 存在する粒界相の性質や量が粒界ごとに異なるためであると考えられる。また粒界相が全く存在しない粒界の特性がパターン①に相当するものと思われる。図8の三つの曲線から並列に接続している抵抗値を求めたところ, R_b の値は曲線(a)では2.3 k Ω , (b)では3.4 k Ω そして(c)では9.0 k Ω であった。ここで, 電圧探針間には粒界だけでなく粒も含まれている。したがって, R_b の値には粒の抵抗値が含まれていると考えられる。しかし, 粒の抵抗率の測定結果⁹⁾から粒の抵抗率は0.18 $\Omega \cdot \text{cm}$ といふかなり小さな値が得られている。ここで, 粒の形状に仮

Fig. 7

Fig. 7. Distribution of non-linear coefficient α of single grain boundaries.

Fig. 8

Fig. 8. Three different I - V characteristics of single grain boundaries having different pre-breakdown regions.

Fig. 9

Fig. 9. I - V characteristics of two grain boundaries.

定において電圧探針間の粒の抵抗値を計算すると数十 Ω となり、 R_b の値に比べると十分小さい。したがって、粒界相の抵抗値が R_b 程度の値と予想される。

図6にブレイクダウン電圧が電流の極性によって異なることを示した。この図の中で、プレブレイクダウン領域の傾きが同じであるのは、同じ粒界で電流の極性を変えただけなので粒界に存在する粒界相のもつ抵抗は同じであるから傾きは変化しなかったと考えられる。したがって、電流の極性によってブレイクダウン電圧が異なるのは本質的に粒界に存在する Schottky 障壁の形が左右対称ではないことによると考えられる。Einzinger⁵⁾も I - V 特性の電流の極性による非対称性を同じように見だしているが、彼の研究では測定が二探針法であるため電極と試料界面の成分の影響を完全には無視できない。本研究では、四探針法を用いているため接触界面の影響は完全に除去されていると考えられる。田中¹⁴⁾は、高電圧を長時間印加して劣化させた ZnO バリスタの粒界を EBIC 法を用いて観察し、粒界の Schottky 障壁の左右非対称性を見だしている。本研究においても電極形成においてパルスの高電圧を利用しているためこの影響を考えなければならないが、同じ粒界において数回電極位置を変えても粒界の I - V 特性が変化しなかったこと、パルス電圧のため高電圧の印加時間はほとんど無視できること、更に電極形成を同じ粒内の電圧探針と電流探針の間で行って粒界には放電時の高電圧がかからないことなどから電極形成が粒界に影響を与えていることは考えられない。したがって、 I - V 特性の電流極性依存性は粒界に本質的なものであると思われる。

パターン③については、普通の一粒子のバリスタ特性では説明できなかった。そこでこの現象を二粒界によるものであると推定して、実際に電圧探針の間に二粒界をはさんで測定を行った。その結果得られた代表的な I - V 特性を図9に示した。この図より、一粒子のバリスタ電圧の2倍程度の電圧でブレイクダウンする理想的なバリスタ特性(a)とパターン③と同じ形(b)の I - V 特性が得られた。したがって、一粒子の測定で得られたパターン①で高いブ

Table 1. Frequencies of three different I - V characteristics of single grain boundaries in two specimens polished with different pressure.

Polishing	Pattern (%)		
	①	②	③
Weak	47	26	23
Strong	31	25	44

レイクダウン電圧側の I - V 特性の一部とパターン③は、二粒界の特性が現れたものと考えられる。このパターンが現れた理由としては、測定している表面の粒界が何らかの原因で高抵抗になり、電流が流ることができず深さ方向あるいは表面で隣り合った二つの粒界を通して電流が流れたためと考えられる。粒界が高抵抗になる原因の一つとして、試料作製中の研磨応力による粒界の破壊が考えられる。そこで、研磨時の応力を変えて作製した二つの試料について一粒界の I - V 測定を行った結果を表1に示す。研磨時の応力が強くなるとパターン①の出現頻度が減少し、代わりにパターン③の頻度が増加している。したがって、パターン③が現れる一つの原因として、研磨時の強い応力で粒界に損傷を与えていることが考えられる。しかし、応力が弱い場合にもパターン③は現れておりこれだけが原因とは考えられない。Einzinger⁶⁾も、7 V 程度のブレイクダウン電圧が観察され、その原因として粒界の接触断面積がそれぞれの粒界でかなり異なっているために粒界を流れる電流密度が一定ではないことを指摘している。

4. 総 括

自作のセラミックスの一粒子の特性を測定する装置を用いて、直流四探針法により ZnO バリスタの粒界の I - V 特性を測定し、以下に示す結果を得た。

(1) 粒界ごとにその I - V 特性は異なる。更に同じ粒界でも、電流を流す極性によって I - V 特性は異なる場合がある。これは粒界の Schottky 障壁の形の左右非対称性によると考えられる。

(2) 一粒界でのバリスタ電圧は、1.5~5 V の範囲に分布しておりその平均値は3.3 V であった。この値は、焼結体のバリスタ電圧と粒界数から推定される値1.88 V と異なるが、この相違に影響を与える因子の一つとして、5 けたに及ぶ測定電流密度の差が考えられる。

(3) バリスタの性能を表す非直線指数 α の値は粒界ごとに異なり、2~100程度の値までとる。その平均値は14.8となり、この値は焼結体の α 値とはほぼ一致した。

(4) 一粒界の I - V 特性は、①理想的なバリスタ特性、②理想的なバリスタ特性に抵抗が並列に接続しているもの、③二つの粒界の特性をあわせたもの、の大きく3種類に分類することができた。

(5) バリスタ特性に並列に接続する抵抗成分としては、その粒界に存在する粒界相が考えられ、抵抗値は数 $k\Omega$ 程度の値で粒界ごとに異なっていた。

謝 辞 この論文をまとめるにあたり、(株)富士電機総合研究所基礎研究所の主幹研究員・向江和郎氏に貴重なご意見とご討

論を頂きました。ここに記して、厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) G. E. Pike and C. H. Seager, *J. Appl. Phys.*, **50**, 3414 (1979).
- 2) K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 1361-68 (1977).
- 3) M. Inada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 1-10 (1978).
- 4) R. Einzinger, *cfi/Ber. Deut. Keram. Ges.*, **52**, 244-46 (1975).
- 5) R. Einzinger, *Appl. Surf. Sci.*, **1**, 329-40 (1978).
- 6) R. Einzinger, *ibid.*, **3**, 390-408 (1979).
- 7) J. T. C. van Kemenade and R. K. Eihnthoven, *J. Appl. Phys.*, **50**, 938-41 (1979).
- 8) G. D. Mahan, L. M. Levinson and H. R. Philipp, *J. Appl. Phys.*, **50**, 2799-812 (1979).
- 9) H. Sumino, O. Sakurai, K. Shinozaki, M. Kato and N. Mizutani, *J. Mater. Sci. Lett.*, 印刷中.
- 10) 窯業協会編集委員会講座小委員会編, “セラミックスのキャラクターリゼーション技術”, 窯業協会 (1987) pp. 1-10.
- 11) Y. Suyama, “High Tech Ceramics”, Ed. by P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers B. V. (1987) pp. 1775-80.
- 12) 佐藤恵二, 田中順三, 羽田 肇, 渡辺明男, 白崎信一, 日本セラミックス協会第9回電子材料研究討論会予稿集, (1989) p. 58.
- 13) L. M. Levinson, H. R. Philipp and G. D. Mahan, “Ceramic Transactions”, Vol. 3, Ed. by L. M. Levinson, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH (1989) pp. 145-54.
- 14) 田中順三, *FC Report*, **5**, 244-51 (1987).