

Adam GUBAŃSKI¹
Jan ZIAJA²

TERMOSTYMULOWANE PRĄDY W CIENKOWARSTWOWYCH WARYSTORACH Zn-Bi-O

W pracy przedstawiono wyniki badań prądów termostymulowanej depolaryzacji cienkowarstwowych warystorów Zn-Bi-O otrzymanych metodą rozpylania magnetronowego na podłożu miedziane. Badania przeprowadzono w szerokim zakresie temperatur od 100 K do 500 K..

1 WROWADZENIE

Warystory oparte na tlenku cynku (ZnO) z domieszkami tlenku bizmutu (Bi₂O₃) charakteryzują się wysoką nieliniowością zależności napięciowo-prądowej. Ta wysoka nieliniowość jest skutkiem istnienia barier potencjału na granicach ziaren ZnO i fazy międzyziarnowej Bi₂O₃. Stosowany w warystorach tlenek cynku jest półprzewodnikiem typu n o paśmie zabronionym szerokości 3.2 eV . Znaczny stopień zdefektowania struktury krystalicznej powoduje obniżenie tej szerokości. Głównym rodzajem defektów są atomy międzywęzłowe Zn_i w ilości 1.5 – 6*10¹⁸ cm⁻³ [4]. Nadwyżka Zn w odniesieniu do atomów tlenu wynosi od kilku do kilkudziesięciu ppm , a koncentracja może ulegać zmianom, w zależności od sposobu otrzymania. Atomy te łatwo ulegają jonizacji. Energia jonizacji jednowartościowego jonu cynku wynosi 0.05eV , a dwuwartościowego 0.2eV [5] i w temperaturze otoczenia są zjonizowane . Stan ten ulega modyfikacji po wprowadzeniu jonów Bi, który wbudowuje się w sieć ZnO. Układ ZnO-Bi₂O₃ jest układem podstawowym w technologii warystorów tlenkowych. Jego właściwości fizykochemiczne decydują o mikrostrukturze i technologii wytwarzania warystorów. Tlenek bizmutu Bi₂O₃ występuje w czterech odmianach polimorficznych, podstawowej a oraz wysokotemperaturowych – β, γ, i δ. Maksymalna ilość dodawanego tlenku bizmutu nie przekracza zwykle kilku procent. Wzajemna rozpuszczalność związków jest niewielka i tworzą układ dwufazowy ciało stałe- ciecz. Tlenek bizmutu tworząc fazę ciekłą wpływa aktywnie na proces spiekania, ułatwia transport masy między ziarnami tlenku cynku równocześnie je separując. Penetracja ziaren ZnO następuje przez dyfuzję stopionego Bi₂O₃. Budowa granicy ziaren ma znaczący wpływ na właściwości warystora [6]. Amorficzność cienkich warstw międzyziarnowych bogatych w bizmut odgrywa dużą rolę w procesach zachodzących na granicy ziaren.

W związku z tym metoda otrzymywania cienkich warstw warystorowych Zn-Bi-O jak i ich późniejsza obróbka ma istotny wpływ na ich fizyczne i elektryczne właściwości.

¹ Instytut Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Adam.gubanski@pwr.wroc.pl

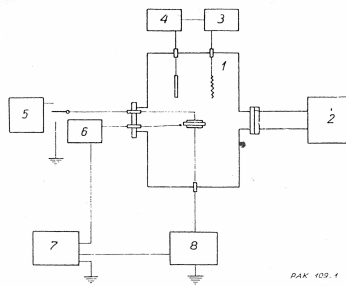
² Instytut Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Jan.ziaja@pwr.wroc.pl

Interesujące więc było zbadanie metodą prądów termostymulowanej depolaryzacji cienkowarstwowych warystorów otrzymanych metodą rozpylania magnetronowego. Metoda termostymulowanej depolaryzacji (TSD) jest w ostatnich latach szeroko stosowana do badania wysoko rezystywnych półprzewodników i dielektryków [1]. Obserwowane przebiegi prądów TSD pozwalają wiązać fizyczne właściwości materiału z molekularnymi modelami zjawisk relaksacyjnych .

2 METODYKA BADAŃ

Badania prądów termostymulowanej depolaryzacji i polaryzacji wykonywano w układzie z próżniową komorą pomiarową (10^{-5} Tr), która pozwalała na pomiar prądu rzędu 10^{-15} A w zakresie temperatur od 100 K do 500 K z liniowym narostem temperatury o prędkości 4 deg/min [2].

Schemat blokowy stanowiska do pomiaru termostymulowanych prądów depolaryzacji przedstawiono na rys. 1.



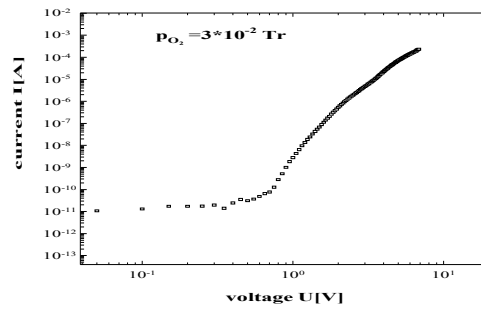
rys.1 Schemat blokowy układu pomiarowego TSD : 1 - komora pomiarowa, 2 – układ próżniowy, 3 – termoregulator, 4 – programator temperatury, 5 – zasilacz WN, 6 – układ do pomiaru temperatury, 7 – komputerowy zestaw rejestrujący, 8- elektrometr

Głównym problemem konstrukcyjnym stanowiska pomiarowego TSD jest obniżenie tła prądowego komory pomiarowej po zastosowaniu dużych natężeń pola elektrycznego polaryzującego próbkę ($\sim 10^6$ V/m). Przyjęto rozwiązanie komory pomiarowej w formie próżniowego kriostatu z zimnym palcem zalewanego ciekłym azotem [2] .

Metoda termostymulowanej depolaryzacji (TSD) jest jedną z metod termicznie aktywowanej spektroskopii [1]. Badana próbka jest uprzednio trwale spolaryzowana poprzez przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego w podwyższonej temperaturze przez określony czas. Następnie próbka jest schładzana do niskiej temperatury bez wyłączenia zewnętrznego pola elektrycznego, w wyniku czego następuje zamrożenie stanu polaryzacji. Spolaryzowaną próbkę w stanie zwarcia ogrzewa się zgodnie z założonym programem (liniowy narost temperatury). W wyniku termicznego aktywowania dipoli lub/i nośników ładunku, w obwodzie zewnętrznym płynie prąd, którego natężenie w funkcji temperatury daje charakterystyczne widmo TSD.

3 WYNIKI BADAŃ

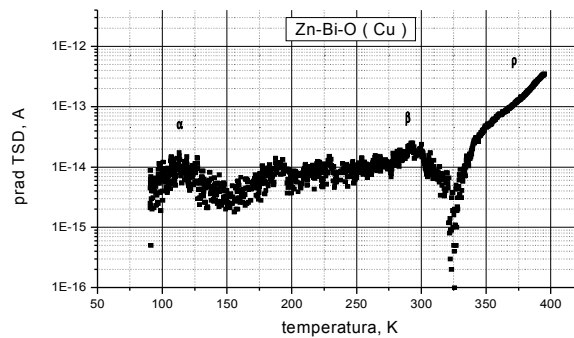
W przypadku próbek warystorów cienkowarstwowych Zn-Bi-O uzyskanych metodą magnetronową stwierdzono typową nieliniową charakterystykę I-V (rys.2).



rys. 2 Charakterystyka I-V cienkowarstwowego warystora Zn-Bi-O w temperaturze pokojowej

Badania prądów TSD wykonano dla warystorów napylnych metodą magnetronową na podłożu metalowe (elektrolityczna blacha miedziana, blacha niklowa). W celu wyeliminowania przypadkowych procesów polaryzacyjnych, które mogły powstać w procesie technologicznym, próbka po umieszczeniu w komorze pomiarowej , była trzymana w obwodzie krótkozwartym przez co najmniej 2 godziny.

Następnie próbkę pobudzano termoelektretowo w temperaturze 320 K, napięciem +0,5 V przez czas 1 godz. Na rys. 3 przedstawiono widmo TSD cienkowarstwowego warystota ZN-Bi-O (na podłożu Cu).



Rys.3 Widmo prądowe TSD cienkowarstwowego warystora Zn-Bi-O naniesionego na podłożu miedziane

Porównując uzyskane widmo z widmem TSD uzyskanym dla grubowarstwowego warystora ZnO [2] stwierdzono duże podobieństwo w położeniu temperaturowym uzyskanych pików. Badania wykonane przez Hayashi i innych [3] wykazały, że pik α

($T_m = 118 \text{ K}$) można wiązać z procesem pułapkowania elektronów w warstwie międzyziarnowej. Pik β ($T_m = 291 \text{ K}$) jest wiązany z pułapkowaniem elektronów na poziomach donorowych w warstwie zubożonej. Natomiast pik ρ wiązany jest z migracją jonów [2] i obserwowany jest tylko dla warystorów wcześniej starzonych. W warystorze cienkowarstwowym stwierdzono dużo mniejszą intensywność pików związanych z tymi procesami. W przypadku piku ρ nie zarejestrowano wydzielonego pasma. Rejestrowano tylko niskotemperaturowy narost prądu tego procesu. Związane może to być z faktem, że badane próbki warystorów cienkowarstwowch nie były wcześniej starzone, lub z faktem przesunięcia amplitudy tego piku w kierunku wyższych temperatur.

4 WNIOSKI

Badania te wykazały przydatność i wysoką czułość metod termostumulowanych do badania procesów relaksacyjnych w warystorach cienkowarstwowch oraz. ich podobieństwo do mechanizmów występujących w klasycznych warystorach grubowarstwowch ZnO.

5 LITERATURA

1. Braunlich P.: *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, Springer –Verlag, Berlin 1979.
2. Gubański A., Mielcarek W.: *Pomiary prądów TSD warystora.*, Mat. konf. Postępy w Elektro technologii, Szklarska Poręba 1994, str. 323-326
3. Hayashi M., Haba M.: *Degradation Mechanizm of Zinc Oxide Varistors under DC Bias*, J. Appl. Phys. vol.53, no 8, pp. 5754-62, 1982.
4. Laudise R.A., Kolb E.D.: *The Solubility of Zincite In Basic Hydrothermal Solvents*, J. Am. Mineral., vol. 45, pp. 278-81, 1963
5. Sukkar M.H., Tuller H.L.: *Grain Boundaries and Interface in Ceramics*, ed. by Am. Ceram. Soc., Columbus Ohio, vol. 7, pp. 71-90, 1983.
6. Wang H., Chiang Y.M., *Thermodynamic Stability of Intergranular Amorphous Films in Bismuth-Doped Zinc Oxide*, J. Am. Ceram. Soc., vol. 81, no.1, pp. 89-96, 1998.

THERMALLY STIMULATED CURRENTS OF Zn-Bi₂O₃ THIN FILM VARISTORS

Ceramic varistors based on zinc oxide have excellent properties as protection devices used in power industry.. In this article performance of micro-devices having varistor-type current-voltage characteristics with low breakdown voltage is reported. The thermally stimulated depolarization current (TSC) technique was used to study the dielectric relaxation of the Zn-Bi₂O₃ thin film arresters. Surface varistors layers were prepared by r.f. magnetron sputtering on Cu support.