

ZnO 压敏电阻的化学蜕变

李标荣¹, 陈万平², 陈王丽华²

(1. 广州新日电子有限公司, 广东 广州 510335; 2. 香港理工大学应用物理系, 香港 九龙)

摘要: ZnO 压敏电阻在 0.05 mol/L NaOH 的电解液中作直流电解处理后, 出现化学蜕变, 漏电流增加、非线性特性减弱, 经热处理后其压敏特性又可恢复。它与通常的电学蜕变不同, 经论证认为, 这种蜕变是属于氢原子在瓷体晶粒边界附近中的还原作用所致。文中还讨论了其可能的蜕变机理。

关键词: 压敏电阻; 化学蜕变; 蜕变机理; 氢还原

中图分类号: TN304.93; TM534.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-2028 (2002) 04-0012-03

Chemical Degradation in ZnO-based Varistors

LI Biao-rong¹, CHEN Wan-ping², CHENWANG Li-hua²

(1. Guangzhou Sunrise Electronic Co., Ltd., Guangzhou Guangdong 510335; 2. Dept. of Appl. Physics, Hong Kong Polytechnic University, Kowloon Hong Kong)

Abstract: ZnO varistors being placed in a 0.05 mol/L NaOH solution to be DC electrolyzed can lead to increased leakage current, weakened nonlinear characteristic and other degradation phenomena. After heat treatment at 650 °C, its characteristic can be recovered. The mechanism is different from conventional electrical degradation. It is proved that it is the hydrogen atoms produce reduction reaction round the grain boundaries of the ceramics. The possible degradation mechanism is also discussed.

Key words: varistors; chemical degradation; degradation mechanism; reduction with hydrogen

ZnO 压敏电阻的蜕变 (degradation) 有时也被习惯地称为老化 (ageing), 通常是指当其在 AC 或 DC 电场、或机械应力作用之下的漏电流增加、非线性特性减弱等现象; 经验证明, 通过适当的热处理后, 其压敏特性往往又可得到一定程度的恢复。关于其蜕变机理说法不一, 大多是指 ZnO 压敏电阻瓷体中晶粒边界肖特基势垒的下降, 以及热处理后的再上升^[1]。至于其微观粒子的运动过程及其能量状态的变化, 则见仁见智、各有千秋。笔者拟从化学蜕变的角度, 发表一种看法, 供参考、指正。

1 实验

1.1 样品来源

市售压敏电压为 15 V 的压敏电阻器, 瓷片直径为 13.5 mm; 瓷片厚度为 0.9 mm。经带电子探针的 STEROSCAN440 型电子探针扫描电子显微镜测定, 其成分 (摩尔比) 为: ZnO+0.8%Bi₂O₃+1.2%CoO+0.5%MnO₂。显微结构如图 1 所示。

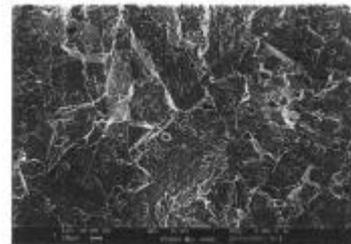


图 1 ZnO 样品显微结构
Fig.1 Microstructure of ZnO Sample

1.2 实验程序

(1) 先将样品置入丙酮中浸泡两天, 以去除外包封及裸露其银电极。

(2) 然后将一批去除外包封之样品浸入 0.05 mol/L NaOH 的电解液中, 处理 2 h 后, 再取出用去离子水洗净、干燥。

(3) 另一批去除外包封之后的样品置入同样的电解液中, 作直流电解处理, 电源电压 5 V, 阴极电流密度 $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, 温度保持 25 °C 恒定, 用磁偶极子不断搅拌保持电解液均匀。电解处理时样品接阴极, H⁺ 趋向样品银表面, 经中和电荷然后逸出; O₂ 则在阳

收稿日期: 2001-12-28 修回日期: 2002-01-20

作者简介: 李标荣 (1930-), 男, 广东兴宁人, 教授, 高级顾问, 研究方向为电子元件与材料。Tel: (0769)2269344, E-mail: libr@pub.dgnet.gd.cn.

极逸出。电解处理时间 样品 A 为 20 min ;B 为 30 min ; C 为 60 min , 取出洗净、干燥后待测。

(4) 样品的 I - V 特性用 Keithley 237 DC 测试装置, 测量并记录其相关数据。

(5) 经 I - V 特性测试后之 A、B、C 三种样品, 置于 650 的空气中作 2 h 退火处理。经退火处理后, 再用同一种 DC 测试装置测其 I - V 特性。

(6) 所得结果整理并一起绘制于图 2 之中。为防止样品测试时由于焦耳热过大而出现不可逆的、破坏性击穿, 电流极限值被设定为 15 mA。

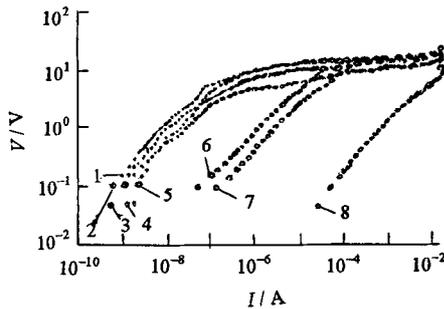


图 2 各种试样的 I - V 特性曲线
Fig.2 I - V characteristic curve of various samples

2 实验结果及分析

2.1 直观测试结果

图 2 中曲线 1 属于未作任何处理之样品, 在作用 DC 电压低于 15 V 时所测的结果, 基本属于在预击穿区^[1], 其前段 I - V 特性呈近乎对数线性, 故其导电特性主要由肖特基势垒控制的热激发电流范畴; 电压大于 15 V 之后属击穿区, 电流随电压急剧增加, 这都属于正常现象。曲线 2 为经过浸入 0.05 mol/L NaOH 的电解液中处理 2 h 之样品, 其 I - V 特性与曲线 1 基本相同, 可见虽已经过浸入 0.05 mol/L NaOH 的电解液中处理后, 元件之特性与内部结构并无明显变化。曲线 6, 7, 8 分别属于样品 A、B、C, 可见经电解处理后在低压端虽仍具有对数线性, 但其 I - V 特性已明显右移, 即在同一电压下测量时其漏电流要大得多。特别是样品 C, 电压接近 9 V 时电流已超过 15 mA, 可见其压敏电压可能已有所下降。上述漏电流明显增大的现象, 是否可以理解为经电解处理后使肖特基势垒下降所致。曲线 3, 4, 5 分别属于经不同时间电解处理, 再在 650 的空气中作 2 h 热处理后的样品 A、B、C。可见其 I - V 特性已不同程度地有所恢复; 曲线 3 和曲线 1, 2 几乎相重合, 说明其特性已基本得到恢复; 从曲线 7, 8 和曲线 4, 5 中的差别可知: 电解处理作用时间长短, 对其性能恢复之难易也有明显影响。

2.2 蜕变过程机理分析

关于 ZnO 陶瓷的肖特基势垒, 一般已基本获得共

识^[2,3]的是: 由于瓷体粒界两侧晶粒中弱束缚电子经热激发并扩散至粒界中, 并为粒界中的缺陷与杂质所形成的受主态所俘获, 待界面态密度 N_s 全被填满, 化学势达到平衡后, 粒界及其两侧的费米能级 E_F 达到一致。在粒界两侧则形成了具有电离施主、而缺乏自由电子的所谓耗尽层。

势垒高度为:

$$\phi_0 = e^2 N_s^2 / 8 \epsilon_0 e_r N_d \quad (1)$$

式中: N_s 为界面态密度; N_d 为施主浓度。可见势垒高度与界面态密度及施主浓度密切相关。所谓电场作用下的蜕变过程^[4], 主要是指耗尽层中之电离施主 (电离后的填隙锌离子 Zn_i^+) 在电场作用之下趋向粒界, 而和粒界中之被俘电子相吸引, 中和界面负电荷, 亦即局部地中和了界面态中被俘的负电荷, 其作用效果相当于使 N_s 减少, 因而使 ϕ_0 下降。

热处理过程而使蜕变特性的恢复, 是由于在热动能的激发之下, 使与界面中电子相吸引之电离施主又重新解脱并扩散回耗尽层中, 相当于电蜕变的逆过程。显然上述电蜕变及其恢复过程, 和本文中所述的化学蜕变情况, 完全是两回事。

在本文所述的化学蜕变, 是由于在电解时水所产生的大量 H^+ , 在电场的作用之下 H^+ 趋向阴极, 电荷中和后成为 H, 或直接以 H^+ 的形式在 ZnO 元件上附着并与其作用而酿成的。必须知道, 这种初生态 H 或 H^+ , 非常活泼且体积很小、质量小, 它将极容易沿着 ZnO 晶粒间界 (参看图 1) 扩散到一定深度的晶粒两侧, 并在其界面附着或与其中之某种元素相结合。这里有两种可能的蜕变机理, 兹分述如下:

第 - 种可能的蜕变机理是: H^+ 扩散机理, 即当初生态 H^+ 沿着粒界扩散进入晶粒表面并附在它上面, 然后 H^+ 与界面中被受主态所俘获的负电荷相吸引, 相吸引的结果使界面负电荷密度下降, 其作用效果相当于使 N_s 减少, 因而使 ϕ_0 下降。这种可能的蜕变机理比较简单、直接了当, 但其必要的前提条件是: 扩散的必须是 H^+ 而不是 H, 且 H^+ 一直能扩散到瓷体内层深部的粒界, 其正电荷不会沿途丢失, 直到定位后才与界面负电荷相吸引, 并进一步形成使 N_s 下降的效果。在图 2 中之曲线 2, 是由虽经过电解液 2 h 的浸泡后, 但没有接通电流之样品所测, 在其整个过程中并没有出现 H^+ , 故无蜕变现象, 则是其反例证。在经过电解作用后出现 H^+ , 则出现这种化学蜕变, 且电解时间越长则蜕变越严重。这显然是由于 H^+ 的扩散量及其深度不同所致, 扩入量越多、越深则相当于 N_s 被减少越多, 故 ϕ_0 下降也越多。

热处理过程使蜕变特性的恢复, 是由于在热动能

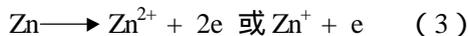
的激发之下可能使 H^+ 解吸附, 并沿着粒界以 H^+ 的形式向大气中逸散, 因而释放出原来被吸引、束缚的界面负电荷, 亦即相当于恢复了原有的 N_s , 故而使 δ_0 恢复到原有值。

另一种可能的蜕变机理是: H 扩散机理, 即初生态 H 有如施主杂质, 当它从粒界进入晶粒表层时, 亦即增加了该处的 N_d , 从式 (1) 可知, 因而使 δ_0 下降。这就是化学蜕变的另一可能机理, 在图 2 中之曲线 3, 4, 5 直至 8 在经过电解作用后则出现这种化学蜕变, 且电解时间的长短也直接影响着 δ_0 的变化量。

至于扩散到晶粒一定深度的 H , 其在晶粒中之存在及结合形式, 是值得探讨的问题, 下面提出一种可能的机理, 供参考、指正。由于 H 具有强还原性, 它可能直接从晶格中之 ZnO 上夺取 O 并与之结合, 而使 Zn 还原, 即:



在一般情况下, H_2O 将仍停留在晶格中 O 的位置上, 因为 H_2O 和 O^{2-} 的等效半径均接近 0.140 nm , 相差无几, 原有晶格 O 的位置完全可能容纳得下 H_2O , 没有必要也不大可能迁移到别的地方上去。至于在晶格中之 Zn , 便是一种施主, 因为 Zn 的半径要比 Zn^{2+} 大, 且该处晶格场也要求正 2 价, Zn 释放出电子是必然趋势, 即:



所以 H 的施主效应是借 Zn 还原来实现的, 尽管如此我们还是可以把 H 看作施主。

热处理过程而使蜕变特性的恢复, 是由于在热动能的激发之下, 使停留在晶格 O 位置上的 H_2O , 重新离解成 O^{2-} 和 $2H^+$, O^{2-} 与其旁边的 Zn^{2+} 相结合成 ZnO , 即恢复原有晶格结构, $2H^+$ 将由于热激发以 H_2 形式经由粒界而扩散进入大气中, 相当于式 (2) 的逆过程。使肖特基势垒恢复原有高度, 这并不难理解。至于为什么蜕变越严重, 热处理对其性能之恢复越困难, 那是由于处于粒界两侧较深的、已与 O 形成结合状态的 H , 释放出来必然比较困难。

上述两种可能的蜕变机理各有其合理与不合理之处。前者, 虽然直截了当、简单明确、顺理成章, 但必须使氢元素自从扩散、进入瓷体内部、定位附着乃至以后的热处理时的逸出过程, 都必须一直保持着其独立的 H^+ 状态, 而不形成氢原子或某种氢化物, 似乎有些困难。需知, 所谓 H^+ 也就是质子, 虽然它只有一价正电荷, 但其半径非常小, 故 H^+ 本身的极化电场很强, 几乎碰到负离子就会附着或从其中夺取电子,

形成 H 原子或与之成共价结合, 很难保持着其独立的 H^+ 状态。后者, 如此小的氢原子在 ZnO 的粒界乃至晶粒中扩散、穿行, 自然不会有任何困难, 因为氢始终以元素或化合物的形式存在。同时要使 H 进入晶格后和 ZnO 中的 O 结合成为 H_2O , 也不会有何困难, 因为 H 的体积小、还原性强。但结合成的 H_2O 仍停留在 O 位, 不能满足 O 位晶格场负 2 价的要求。此外要使 ZnO 中之 Zn 离解并成为施主离子, 尽管 H_2O 的结合能要比 ZnO 的大, 但尚缺乏实验数据的支持, 仍属于理论性的探索。

类似的现象也出现在半导瓷元件的化学镀镍过程之中^[5,6]。电性能劣化的根源都在于 H 元素通过晶粒边界向瓷体晶粒内扩散而引起的作用之故。当然其具体反应过程各不相同。不过, 它往往被误认为是电解液渗透之过, 这显然不对, 因为对致密陶瓷来说, 电解液渗透几乎不可能, 且构成漏电流增加的载流子, 也只是电子而非离子。

3 结论

化学蜕变机理与一般的外电场作用下的蜕变机理不是一回事, 后者是耗尽层中电离施主 Zn^+ 在电场作用下趋向粒界所致; 而前者却没有外电场的作用, 仅是氢元素扩散进入晶粒并产生作用形成, 相当于出现了更多的施主或相当于减少了一定的受主所致。其作用都是促成肖特基势垒的降低, 但其具体机理各异。同样的情况也常出现在多种半导体陶瓷的化学镀镍等过程之中。

致谢: 广州大学物理系固体物理与材料研究实验室陈志雄教授, 信息产业部广州通信研究所科学技术委员会庄严博士, 香港理工大学应用物理系鲁圣国博士对本文进行了非常有益的讨论, 特此致谢。

参考文献:

- [1] 周东祥, 张绪礼, 李标荣. 半导体陶瓷及应用 [M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1991.
- [2] Pike G.D. Semiconducting polycrystalline ceramics [J]. Mater Sci Technol, 1994, (11): 731-754.
- [3] Clarke David R. Varistor ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82: 485-502.
- [4] 吴维韩, 何金良, 高玉明. 金属氧化物非线性电阻特性和应用 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1998.
- [5] 李标荣, 陈万平. 钛酸铅系半导瓷元件的化学镀镍过程中电性能变化机理 [J]. 电子元件与材料, 1999, 18(3): 1-6.
- [6] Chen W, Li L, Wang Y, et al. Effect of electrochemical hydrogen charging on lead-based relaxor ferroelectric multilayer ceramic capacitors [J]. J Mater Res, 1998, 13(5): 1110-1112.

(编辑: 傅成君)