T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	プラセオジム系酸化亜鉛バリスタの開発および粒界特性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	向江和郎
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3487号, 授与年月日:2000年12月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:水谷 惟恭
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3487号, Conferred date:2000/12/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

プラセオジム系酸化亜鉛バリスタの開発
および粒界特性に関する研究

向江 和郎

目次

頁

第１章　緒論 …… 1
１．１　はじめに …… 1
１．１．１　高品質な電力供給と新酸化亜鉛バリスタ材料の開発 …… 1
１．１．２　粒界機能解明による新酸化亜鉛バリスタの開発 …… 2
１．２　酸化亜鉛の性質 …… 2
１．２．１　酸化亜鉛結晶の半導体特性 …… 3
１．３　ＺｎＯバリスタ …… 6
１．３．１　バリスタの $I-V$ 特性と酸化亜鉛バリスタの特徴 …… 7
１．３．２　ビスマス系酸化亜鉛バリスタの動作原理と微細構造 …… 9
１．４　セラミック半導体の粒界 …… １０
１．５　粒界の二重ショットキー障壁 …… １３
１．６　論文の構成と概要 …… １４

第２章　稀土類系酸化亜鉛バリスタの開発と導電機構 …… １８
２．１　はじめに …… １８
２．２　添加物の役割および新添加物探索の考え方 …… １８
２．３　稀土類元素 …… １９
２．４　稀土類系酸化亜鉛バリスタの特性 …… ２１
２．４．１　実験方法 …… ２１
２．４．２　結果と考察 …… ２２
２．４．２．１　$ZnO-Ln_2O_3-Co_3O_4$ 系焼結体の粒径 …… ２２
２．４．２．２　$ZnO-Ln_2O_3-Co_3O_4$ 系バリスタの電流－電圧特性 …… ２７
２．４．２．３　$ZnO-Pr_6O_{11}-Co_3O_4$ 系バリスタの特性 …… ３０
２．４．２．４　微細構造と二重ショットキー障壁 …… ３４
２．４．２．５　トンネル電流による動作機構 …… ３８
２．５　結論 …… ４３

第３章　容量－電圧特性による二重ショットキー障壁の評価と
　　アルミニウム添加による素子特性への影響 …… ４５
３．１　はじめに …… ４５
３．２．　ショットキー障壁の容量－電圧特性 …… ４５
３．３　セラミック半導体の容量－電圧特性に関する既往研究 …… ４６
３．４　実験 …… ４８
３．５　結果および考察 …… ４９

3．5．1　容量－電圧特性測定結果 …… 49
3．5．2　ショットキー障壁理論の粒界二重ショットキー障壁への展開 49
3．5．2．1　二重ショットキー障壁の容量－電圧特性解析法の確立 49
3．5．2．2　変形$1/C^2$プロット …… 54
3．6　容量－電圧特性のＺｎＯバリスタ開発への適用 …… 56
3．6．1　微量アルミニウム添加によるN_dの変化 …… 56
3．6．2　ドナー密度制御による電流－電圧特性制御 …… 58
3．6．3　変形$1/C^2$プロットの他セラミック半導体への適用 …… 61
3．7　結論 …… 65

第4章　過渡容量法による酸化亜鉛バリスタの粒界準位の解析 …… 67
4．1　はじめに …… 67
4．2　実験方法 …… 67
4．3　結果と考察 …… 68
4．3．1　過渡容量特性実験結果 …… 68
4．3．2　二重ショットキー障壁の過渡容量特性の理論式の導出 …… 69
4．3．3　理論式による実験結果の解析 …… 71
4．3．3．1　粒界準位捕獲電子の放電特性 …… 71
4．3．3．2　放出定数のアレニウスプロット …… 76
4．3．4　焼成温度による粒界準位と粒界電気特性の変化 …… 77
4．3．4．1　過渡容量特性 …… 77
4．3．4．2　電圧－電流特性 …… 78
4．3．4．3　酸化亜鉛の粒成長と粒界バリスタ電圧 …… 80
4．3．5　焼成温度による焼結機構の変化と粒界準位の起源 …… 82
4．3．5．1　Ｐｒ酸化物相の液相化 …… 82
4．3．5．2　粒界準位の起源と化学吸着酸素 …… 83
4．3．5．3　焼結過程での粒界の変化 …… 85
4．5　結論 …… 87

第5章　二重ショットキー障壁の電圧依存性のシミュレーション …… 89
5．1　はじめに …… 89
5．2　二重ショットキー障壁に関する理論的取り扱いの既往研究 …… 89
5．2．1　二重ショットキー障壁の一般的数式表現 …… 90
5．2．2　二重ショットキー障壁の電圧変化 …… 91
5．2．2．1　界面準位のフェルミ準位 …… 91
5．2．2．2　障壁高さ－電圧特性 …… 94

５．３　障壁高さ－電圧特性のシミュレーションによる検討 …… ９５
５．３．１　$D(E)=0$（$E \geq E_{F0}$）の時 …… ９５
５．３．２　$D(E)$が矩形分布の場合 …… ９５
５．３．３　$D(E)$が単一準位の時 …… １０１
５．４　電流－電圧特性の実測値とシミュレーションの比較 …… １０３
５．５　結論 …… １０５

第６章　電力用酸化亜鉛避雷器素子の開発 …… １０７
６．１　はじめに …… １０７
６．２　電力用避雷器の必要性 …… １０７
６．３　電力用避雷器素子の特徴 …… １１０
６．４　素子の破壊機構 …… １１２
６．４．１　電流の分流特性 …… １１３
６．４．２　スポット電極による素子の不均一性測定と破壊モード …… １１４
６．４．３　電極外縁部部における破壊と熱応力計算 …… １１７
６．４．４　素子外周部の高抵抗化による放電耐量の向上 …… １２７
６．５　Ａｌ添加による制限電圧特性制御 …… １２９
６．６　高速応答性 …… １３４
６．７　電力用避雷器への適用 …… １３４
６．８　結論 …… １３８

第７章　結論 …… １４２

謝辞 …… １４８
英文要旨 …… １４９

第１章　緒論

１．１　はじめに

１．１．１　高品質な電力供給と新酸化亜鉛バリスタ材料の開発

現代社会において電気エネルギーの果たす役割はますます重要性を増している。しかも近年では電力の量的な安定供給に加え、質的な要求もますます高度なものとなってきている。ここで言う高品質な電力供給とは、停電や電圧変動のない電力供給のことを意味し、このような高品質な電力供給が要請されるのは、現在における電力の位置づけが変化してきていることに起因している。すなわち、電力は動力源や熱源として利用されるばかりでなく、情報の処理や伝達の手段として利用されることが日常化し、まさに高度情報化社会あるいは知識集約形社会の基盤を支える重要な役割を担うようになってきたからである。このような社会においては、中枢的な役割を果たすコンピュータや機器に内臓されたマイクロコンピュータ類は、たとえ瞬間的な停電事故や電圧降下によっても壊滅的な機能停止を引き起こし、社会の混乱をもたらす恐れがある。したがって停電や電圧降下のない高品質な電力の供給は現代社会にとって不可欠であり、今後ますます高品質化への要求が高まるものと思われる。この様な要求に応えるための第一の課題は停電事故の防止であり、停電事故発生の最も大きな要因である落雷事故の防止が電力を供給する立場からの重要な課題である。

一方、電力を利用する側においては、近年、半導体の驚異的な進展により、あらゆる電気機器に半導体化の波が押し寄せ、機器の小形化、高性能化、コストダウン、高信頼性化、メンテナビリティの改善による省力化などが推進されてきた。しかしながら、この反面、電流耐力や電圧耐力は、半導体の本質的な欠点のためにむしろ低下する傾向にあり、過電流、過電圧に対する保護方法の確立が切望されてきた。それに加え、機器の制御方式がデジタル化し、これらの制御回路の動作電圧は数ボルト程度に低減したため、外部からの異常電圧による誤動作が発生し易くなり、誤動作は回路の論理演算に致命的な打撃を与えるケースが急増してきた。

以上のように、現代社会においては電力の供給源から末端の回路に至るまで異常電圧をいかに取り除くかが大きな問題となっている。このような異常電圧を吸収し機器や回路を保護する目的で開発されたものがバリスタなどのサージアブソーバである。サージアブソーバとしては１９３０年頃から１９７０年頃まではＳｉＣの焼結体が多用されていたが、１９６０年代後半にＢｉ系酸化亜鉛バリスタが出現するや、その理想に近い性能からにわかにその地位は酸化亜鉛バリスタに移行した。電力系統においても電力用避雷器素子としての適用が進行し、数１０ｋＶまでの電圧系統ではほゞ酸化亜鉛形避雷器が主流となった。しかしながら、このような実用化が進む一方、動作機構解明や添加物の役割などの基礎的研究においては不明なことが多く、バリスタ特性や信頼性の改善などに対する指導原理がなく、工業化を進める上で大きな障害となっていた。また、Ｂｉ系酸化亜鉛バリスタのみ

が実用化されているという状況はBi_2O_3の役割を解明する上で却って情報不足の状況をもたらしており、Ｂｉ系に代わる新たな添加物の発見が求められていた。

１．１．２　粒界機能解明による新酸化亜鉛バリスタの開発

一方、近年、新しいセラミックス材料として機能セラミックスが注目を浴びるようになっているが、これらのセラミックスでは機能が発現する活性領域は従来のように結晶粒自体に存在するのではなく、粒界領域に存在する場合が多い。[1)] この面から考えると粒界特性の解明は機能セラミックスの創製、設計制御、特性改善を行う上で益々重要な課題となっている。しかしながら、粒界領域は結晶格子構造の不規則性、多様性あるいは不純物の存在など、複雑な因子が介在するため、これまで電子論的な基礎理論に基づく研究は余り多いとは言えない状況であった。ここで述べた複雑性の他にも微小領域であることや試料作りの難しさなど、実験上の困難さも研究を阻む大きな原因であった。一方、近年の技術革新により複雑な系に対するコンピュータシミュレーション技術や微小領域の観察法、半導体技術の進展による表面や界面現象の解明などによりこれらの障害が徐々に解決されるようになってきた。セラミックスの半導体的性質についても、従来は定性的にしか行われていなかった半導体物理の適用も、より高度に制御された機能セラミクスの開発には定量的な議論を進めることが必要不可欠であると考えられた。例えば定性的に解明されているとされていた$BaTiO_3$系ＰＴＣサーミスタのようなセラミック半導体の粒界特性[2)] についても新たな見直しがなされており、より正確な理解が得られるようになっている。[3)] ＺｎＯバリスタは粒界特性を利用した典型的機能セラミックスであり、このセラミックスに半導体理論に基づいた粒界の定量的解析手法を確立し、粒界の電子論的解明を行うことはＺｎＯバリスタの動作原理、導電機構の解明など粒界機能の解明に大きく役立つものとなる。さらにこれらによって明らかにされた粒界特性は新たなＺｎＯバリスタの開発のみならず機能セラミックス全般の創製、開発に多大な貢献をするものと考えられる。

本論文は以上のような背景のもとに着手されたもので新しい酸化亜鉛バリスタの材料を開発し、粒界の機能を解明にすることにより新たな酸化亜鉛バリスタ素子を開発し、工業化することにある。

１．２　酸化亜鉛の性質

酸化亜鉛は入手価格が安価であることや多様な特性を持っているため、古くから様々な形の製品に適用されている。その適用例としては化学工業ではゴムの加硫促進剤に多量に用いられたり、顔料、化粧品、医療、印刷インクなどにも利用されている。一方、近年では電子材料としても多用され、表面弾性波素子[4)]、ガスセンサ[5)]、蛍光体[6)] など半導体的性質や圧電的性質、光学的性質などを用いたものが多い。酸化亜鉛の結晶は通常、非化学量論性に基づくｎ形半導体の性質を持っており[7-10)]、ＺｎＯバリスタはこの半導体的性

質を利用したものである。はじめに酸化亜鉛の半導体的性質について概略を述べる。

１．２．１　酸化亜鉛結晶の半導体特性

ＺｎＯは**図１．１**に示すようなウルツ鉱型（六方晶系）結晶構造を持ち、格子定数はa＝$0.3249nm$、c＝$0.5207nm$である。[11] 密度は５．６７ｇ／ｃｍ^{3}で融点は１９７５℃の透明結晶である。基本的な物性定数を**表１．１**にまとめた。３．２ｅＶの禁制帯巾を持つ[11] ので本来絶縁体であるが、結晶欠陥に基づくｎ形半導体性質を持つ。この理由は次のように考えることができる。[10]

ＺｎＯは$Zn_{1+x}O$の形を取る典型的金属過剰型不定比酸化物である。すなわち、ＺｎＯ結晶中には化学量論的Ｚｎ原子とＯ原子に加えて過剰のＺｎ原子が含まれている。これらの過剰Ｚｎ原子は格子間に固溶した形で存在し、常温で容易にイオン化し次式による電子放出を行う。

$$Zn_i \rightarrow Zn_i^+ + e^- \qquad (1.1)$$

放出された電子は伝導帯中でキャリヤとなるため格子間Ｚｎは半導体のドナーとして作用しｎ形半導体となるのである。一方、酸素欠陥も次式の様にドナーとして働き、実際のＺｎＯ結晶中では両者が共存するものと思われるが、以降の議論では支障がない限り、ドナーは格子間Ｚｎが主要に働いているものとして論ずることにする。

$$V_O \rightarrow V_O^+ + e^- \qquad (1.2)$$

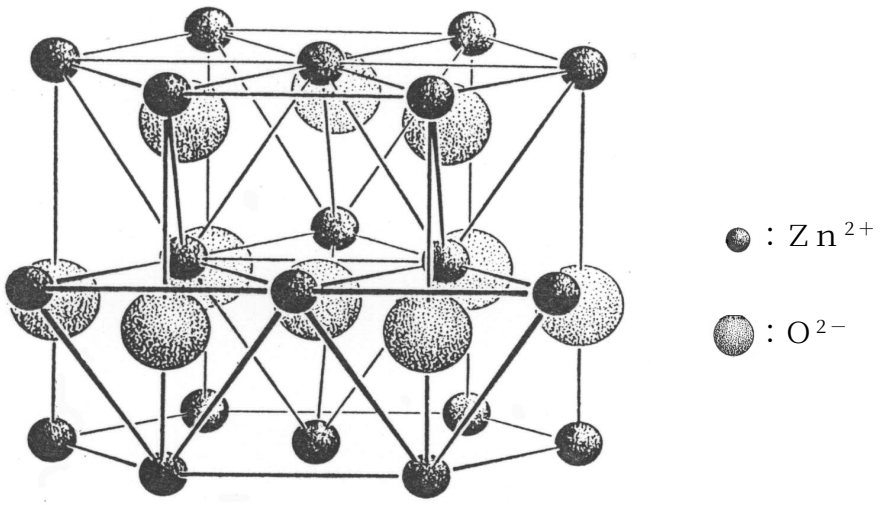


図１．１　ＺｎＯの結晶構造

表１．１　ＺｎＯ単結晶の性質

項　　目		値
結晶系		ウルツ鉱型[13] （六方晶系）
格子定数	ａ軸	0.3249nm[13]
	ｃ軸	0.5207nm[13]
密度		5.67／cm^3 [13]
融点		1975℃[13]
比熱		9.66cal/(℃・mol)[10] 0.119cal/(℃・g)
バンドギャップ		3.2eV[12]
電導特性		ｎ形半導体
比誘電率		8.5[10]
電子移動度		200cm^2／(Vs)[14]

バンド構造は**図１．２**で示されるような構造を持っている。[12)]（１．１）および（１．２）の励起エネルギーは０．０５ｅＶ程度である。不定比のｘの値は１．２５×１０$^{-6}$～５×１０$^{-4}$（５．３×１０^{16}～２．６×１０^{19}ｃｍ$^{-3}$）の範囲である[15)]。Ｈａｇｅｍａｒｋらによると、飽和Ｚｎ蒸気とＺｎ$_i$との平衡は、次式の関係であると報告されている。[16)]

$$\log x = -\frac{4700}{T} + 5.6 \qquad (1.3)$$

但し、（１．３）式ではxはｐｐｍａで表している。したがって、１０００℃においても１００ｐｐｍａ以下でＺｎ原子の濃度は通常極めて微量であることが解る。

次に、ＺｎＯ結晶中の不純物の挙動について若干説明を加えておく。ＺｎＯは上述の様にその不定比性ゆえに不純物を加えなくてもｎ形の半導体特性を持つが、これに原子価制御の原理による不純物を添加すると導電性が著しく変化する。その代表的な例はＡｌの様な３価金属を加えた場合である。この場合、次式のような反応が進み、ＡｌはＺｎ格子を置換して固溶する。例えばＡｌ$_2$Ｏ$_3$を加えた場合、

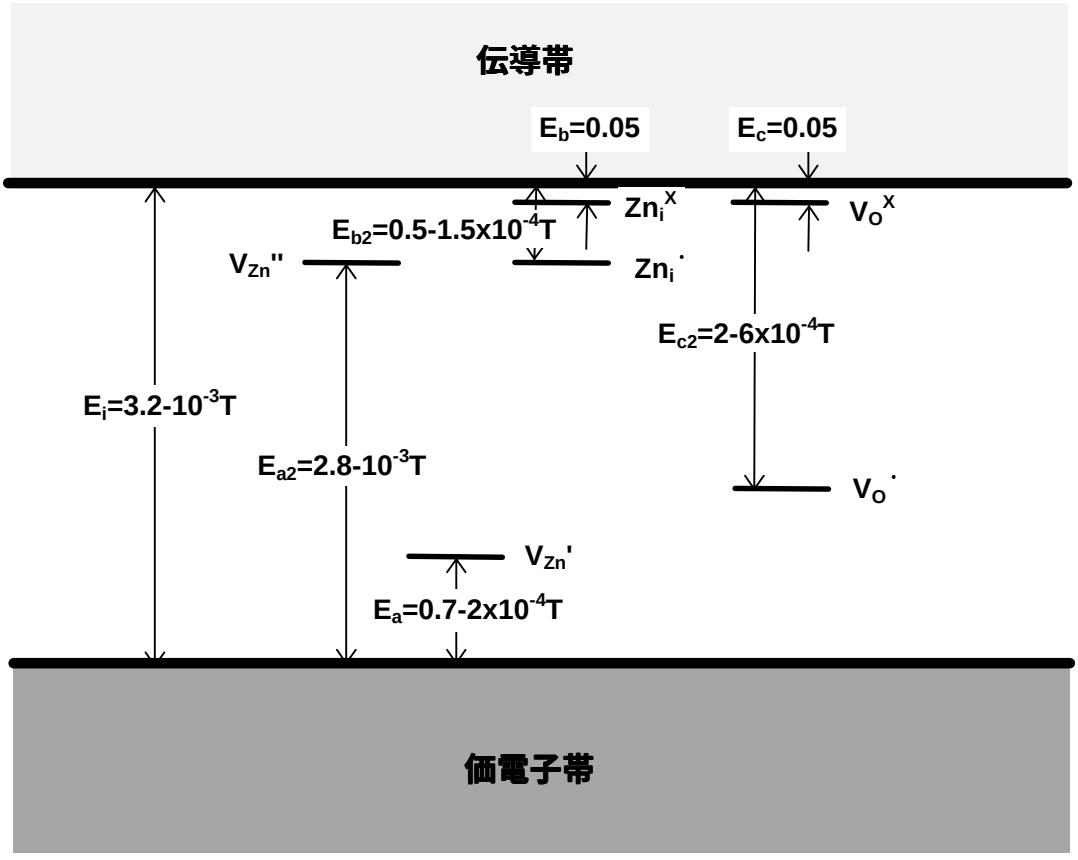


図１．２　ＺｎＯ単結晶のバンド構造（単位：ｅＶ）

$$Al_2O_3 + 2Zn_{Zn}^{*} \rightarrow 2Al_{Zn}^{\bullet} + 2Zn_{Zn}^{'} + 2O_O^{*} + 1/2O_2 \qquad (1.4)$$

この時に生成するＺｎ$^{+}$イオンは容易に電子を放出し、ドナーとして作用する。

$$Zn_{Zn}^{'} \rightarrow Zn_{Zn}^{*} + e^{'} \qquad (1.5)$$

同様な原子価制御による働きは他の３価金属においても当てはまることなのでＺｎを置換固溶する３価金属はドナーとして働き、電導帯のキャリヤ電子を増大させる。

一方、１価金属の場合は、（１．４）式の考え方と逆の反応が進行する。すなわち、

$$1/2Li_2O + 1/4O_2 \rightarrow Li_{Zn}^{'} + O_O^{\bullet} \qquad (1.6)$$

$$O_O^{\bullet} \rightarrow O_O^{*} + h^{\bullet} \qquad (1.7)$$

（１．７）式により電子空孔（ホール）を放出するので、ｐ形半導体を形成する。但し、現実にはＺｎＯは通常、不定比性によるｎ形半導体であるため、１価金属を添加しても、次ぎの（１．８）式の関係[17)]により自由電子の補償が行われて電子濃度を低減するのみでｐ形半導体を形成することは困難である。

$$np = n_i^{2} = N_C N_V \exp(-E_g / kT) \qquad (1.8)$$

ここで、N_C、N_Vは伝導体および価電子帯での有効状態密度で定数、E_gはバンドギャップ値である。

以上のようにＺｎＯはｎ形の酸化物半導体として典型的なものでありこの性質を利用して多くの電子材料に用いられている。

１．３　ＺｎＯバリスタ

ＺｎＯの単結晶は上述のようにｎ形半導体の性質を持っているが、１９６９年になり松岡等によりＺｎＯ粉体にＢｉ$_2$Ｏ$_3$などを添加物として混合し、空気中にて焼結したセラミックスが優れた電圧非直線抵抗特性を持つことが報告され[18)]、バリスタやサージ吸収素子[19、20)]、あるいは電力系統用の避雷器[21)]に用いられるようになった。ここで次節に

おいて、バリスタの $I-V$ 特性の概略について述べる。

１．３．１　バリスタの $I-V$ 特性と酸化亜鉛バリスタの特徴

バリスタは電圧依存性非直線抵抗素子（Ｖｏｌｔａｇｅ　Ｄｅｐｅｎｄｅｎｔ　Ｒｅｓｉｓｔｏｒ）とも呼ばれ、印加された電圧によって抵抗値が変化する抵抗であり、**図１．３**のような $I-V$ 特性を持っている。この特性は経験的に次のような近似式で表される。

$$I = kV^{\alpha} \qquad （１．９）$$

ここで、α は非直線指数と呼ばれる定数でバリスタの非直線性を示す指標とされている。また k は導電性に相当する定数である。基準電流 I_0 を通電した時の印加電圧を V_0 とすると、次式の様な関係となる。

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\alpha} \qquad （１．１０）$$

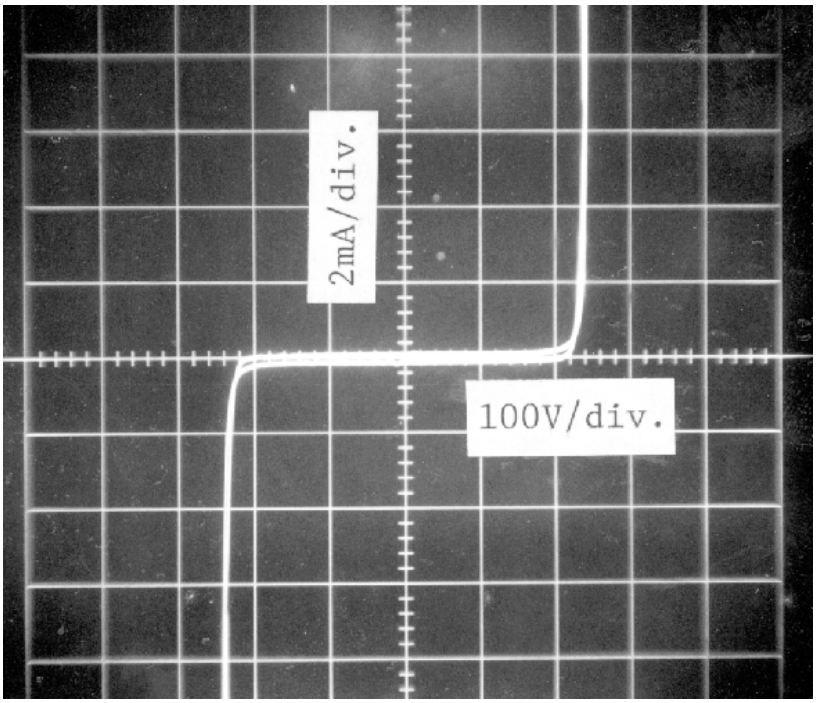


図１．３　ＺｎＯバリスタの $I-V$ 特性

この式より、基準電流I_0（一般的には１mAを用いることが多い）を流した時の電圧V_0をバリスタ電圧と呼び、電流が増大するしきい値の指標としている。**図１．４**および**表１．２**に種々のバリスタの模式的$I-V$特性とαを示す。これより分かるように従来の代表的バリスタであったＳｉＣバリスタはαが５程度、Ｓｅバリスタでαが８程度という低い値しか備わっておらず、漏れ電流が大きいという欠点があった。一方、シリコン単結晶のｐｎ接合を利用したシリコンダイオードやツェナーダイオードはαが約１００にも達するが

表１．２　サージアブソーバの非直線指数

非直線素子	α
ＺｎＯバリスタ	２０～１００
ＳｉＣバリスタ	3～7
Ｓｅバリスタ	5～１０
Ｓｉダイオード	～１００
ツェナーダイオード	～１００

電流容量が小さく、低エネルギー用サージアブソーバとしての用途に限られている。これに対し、ＺｎＯバリスタはαが４０以上の高い値を持っており漏れ電流も少なく、サージアブソーバとして理想的な非直線性を備えていることが解る。このため、酸化亜鉛バリス

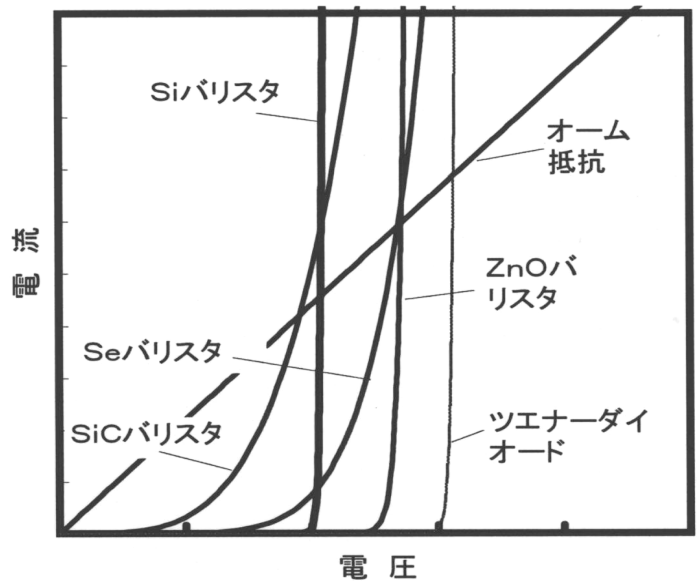


図１．４　各種バリスタの模式的Ｉ－Ｖ特性

タは低圧回路用異常電圧吸収素子から電力供給系統の避雷器まで、広く適用されており、その適用電圧では数ボルトから数１０キロボルトまで、処理エネルギーでは数ジュールから数千ジュールに至るまで非常に広範に利用されてきた。

１．３．２　ビスマス系酸化亜鉛バリスタの動作原理と微細構造

多くの研究者はこの動作機構、あるいはBi_2O_3などの添加物の役割について様々な報告を行ってきた。これらの報告によると、酸化亜鉛バリスタのセラミックスとしての微細構造に特徴がありその微細構造がバリスタ特性を発現しているものと考えられた。すなわち、その微細構造は、**図１．５**のような複合構造を持っており、酸化亜鉛結晶粒の粒界にBi_2O_3析出相が存在していることである。松岡は当初、粒界に形成されたBi_2O_3層が高抵抗層を形成し、粒界層を通して空間電荷制限電流が流れることによって導電機構を説明した。[22)] この空間電荷制限電流は粒界層に存在するトラップが充満することによって急激な電流増大が発生し、これが非直線性の発現機構であると考えた。その後も多くの研究者が動作機構の解明に注力し、 **表１．３**[23−29)] に示すような様々な動作機構を提案した。しかしながら決定的な結論に至るような報告は得られず、これらの報告で明らかになったことは、粒界によって非直線特性が発生していることであった。粒界には何らかの高抵抗層が形成されており、この高抵抗層が電気的に破壊されることによって非直線特性がもたらされるということが共通した結論であった。



図１．５　Ｂｉ系ＺｎＯバリスタの微細構造[22)]

一方、Bi_2O_3に変わる材料についての開発探索にも注力されたが１９７０年代前半ごろまでにはBi_2O_3に変わる実用的材料が開発されるには至らなかった。ＺｎＯバリスタが上記のような複合構造を形成している理由は、Bi^{3+}のイオン半径が０．１２０ｎｍでZn^{2+}の０．０８３ｎｍより遥かに大きい点にあると考えられる。このためBi^{3+}イオンはＺｎＯ結晶粒中に微量しか固溶せず、第２相を粒界に形成するものと思われる。[30] ＺｎＯ－Bi_2O_3系の状態図は**図１．６**のようになっており[31、32]、７４０℃以上ではBi_2O_3の液相が存在するが、冷却によりＺｎＯ結晶とｂｃｃタイプのBi_2O_3相が形成される。実際のＺｎＯ－Bi_2O_3系セラミックスでは１０００℃以上で焼成した場合ではｂｃｃ相ではなくα－Bi_2O_3相あるいはβ－Bi_2O_3相が形成されている。[33、34] したがってＺｎＯバリスタの微細構造は低抵抗のｎ形半導体であるＺｎＯ結晶粒と粒界に形成されたBi_2O_3層の基本構造をとっており、粒界に高抵抗層が形成されていることが重要であると考えられる。

１．４　セラミック半導体の粒界

多結晶セラミックスは微細な単結晶粒子の集合体として成り立っており、必然的に粒界という結晶の規則性から外れた、乱れた領域が存在する。これまで、多くのセラミックスにおいてはこのような粒界の存在は欠点として捉えられ、粒界を除去することが優れたセラミックスを実現することであると考えられてきた。しかしながら、近年、新しく開発された機能セラミックスにおいては、この領域を機能の活性領域と捉え、粒界機能を積極的に利用したものが多く現れてきた。このため粒界の構造や性質についての知見を得ることが機能セラミックスの創製あるいは特性改善のため一層重要になってきた。

表１．３　提案されたＺｎＯバリスタの導電機構

著者	導電機構	粒界層有無	発表時期
Matsuoka	空間電荷制限電流	Bi_2O_3層	１９７１[22]
Levinson	トンネル電流	Bi_2O_3層	１９７５[23]
Mahan	トンネル電流	Bi_2O_3層	１９７９[24]
Bernasconi	トンネル電流	なし	１９７７[25]
Levine	熱励起電流	なし	１９７５[26]
Emtage	熱励起電流	Bi_2O_3層	１９７７[27]
Pikeら	熱励起電流	なし	１９７９[28]
Einzinger	トンネル電流	n-i-n接合	１９７９[29]

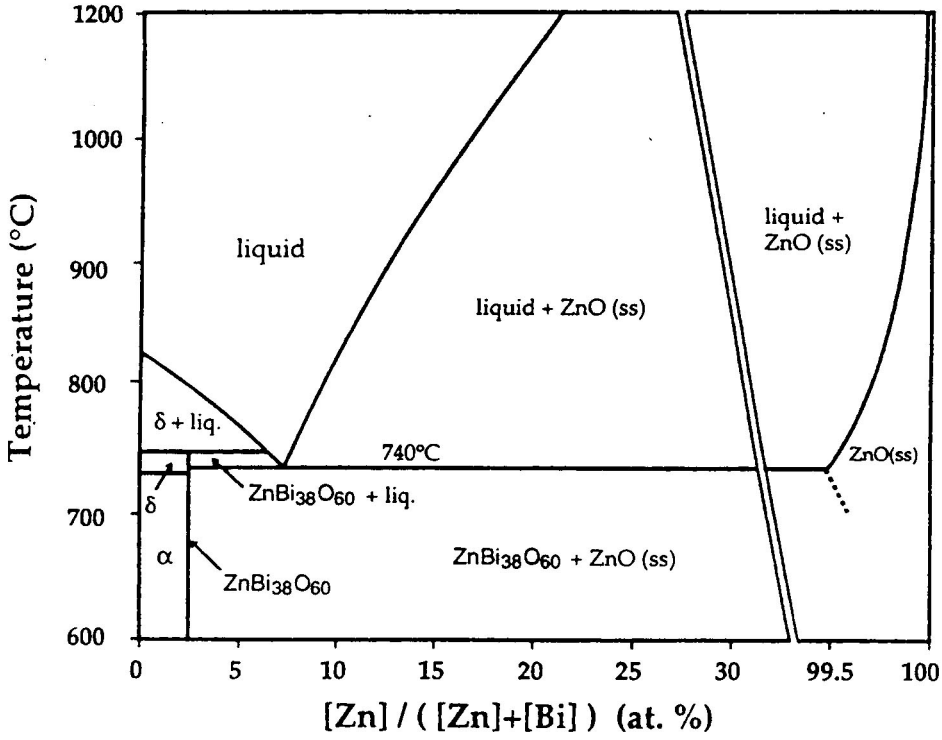


図１．６　ＺｎＯ－Ｂｉ$_2$Ｏ$_3$の状態図

粒界は結晶構造的に考えると方位の異なる二つの結晶の界面であり、格子間隔の不整を補償するため転移群が発生していたり、格子欠陥が密集していたりする。このような粒界の乱れは、電子状態に対しても乱れを引き起こし、図１．２のような単結晶のバンド構造に新たな電子状態（準位）を形成するようになる。仮に、図１．７のように単結晶を一点鎖線に沿って劈開した場合においても、劈開面で両側の原子間で結合していた電子対は双方の原子に一つづつ分けられるかどちらか一方の結晶に偏在して切断されることになる。前者の場合、結合は不対電子となるので切断後に周囲との電子の授受により荷電状態で安定しダングリングボンドを形成する。[35] このような状態の原子が表面電子状態（準位）を形成しており、粒界の場合には粒界電子状態または粒界電子準位、あるいは簡単に粒界準位と呼ばれるものである。これらの準位の他、粒界の隙間に存在する異原子も周囲の原子と荷電状態が異なるので粒界準位を形成する。化学吸着された酸素は$BaTiO_3$セラミックスやＺｎＯセラミックスにおいて粒界準位を形成すると報告されている。[36、37] 隣接の結晶格子間隔の不整や不純物の偏析によって生ずる格子欠陥、転移なども粒界準位を形成する。このように様々な原因により粒界準位が形成されるが、これらの準位は電気的に活性となり、多結晶ＧａＡｓ太陽電池中の粒界に存在する酸素が粒界準位を形成し電気特性に影響をもたらすと報告されている。[38、39] これらの粒界準位は空間的のみならずエネルギー的にも分布しており、その密度は、

１）大傾角粒界では$10^{13}cm^{-2}eV^{-1}$

２）中程度の傾角粒界では10^{11}～$10^{13}cm^{-2}eV^{-1}$

３）小傾角粒界では$10^{11}cm^{-2}eV^{-1}$以下

と報告されている。[40]

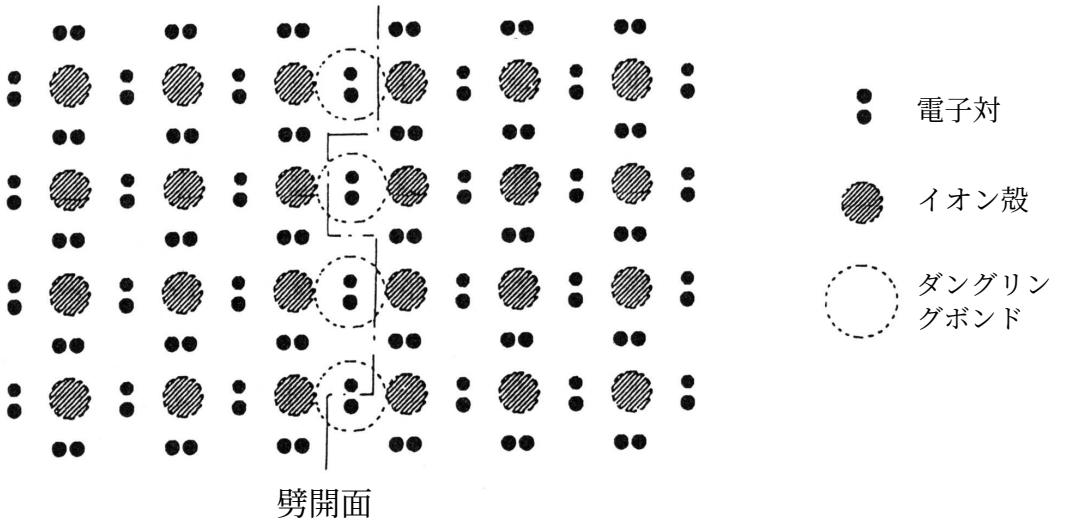
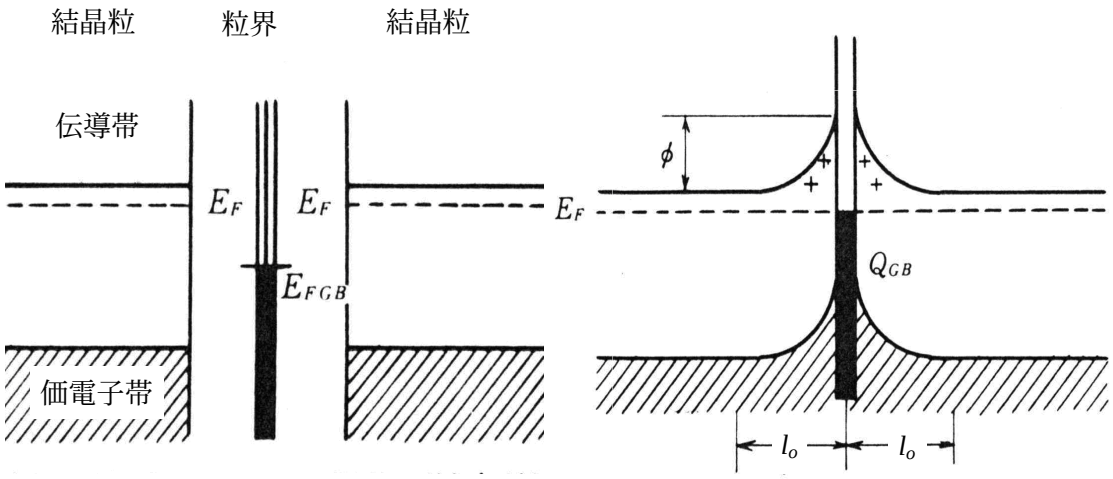


図１．７　結晶の劈開による表面準位の形成



（ａ）結合前（仮想状態）　　（ｂ）結合後

図１．８　粒界二重ショットキー障壁の形成

１．５　粒界の二重ショットキー障壁

隣接する結晶粒の電子のフェルミ準位よりも粒界準位の方が低い位置に存在すると電子は粒界準位に流れ込み局在電荷となる。この粒界局在電荷は電子に斥力を作用し電位障壁を形成する。**図１．８**に示すように結晶粒と粒界準位が接合されていない状態（図１．８（ａ））を仮想すると結晶粒と粒界は相互作用がないのでそれぞれのフェルミ準位は異なっている。次に、実際の粒界構造のように三者を接続すると両側の結晶はフェルミ準位が高いため結晶から粒界準位へと電子が流れ込み、三者のフェルミ準位が等しくなる。この結果、粒界付近のエネルギーバンド構造は図１．８（ｂ）のように変形される。粒界準位に流れ込んだ電荷密度、Q_oは結晶中の自由電子を排斥し粒界近傍に**図１．９**で示すような空乏層を形成する。この空乏層は事由電子が存在しない領域なのでイオン化したドナーに

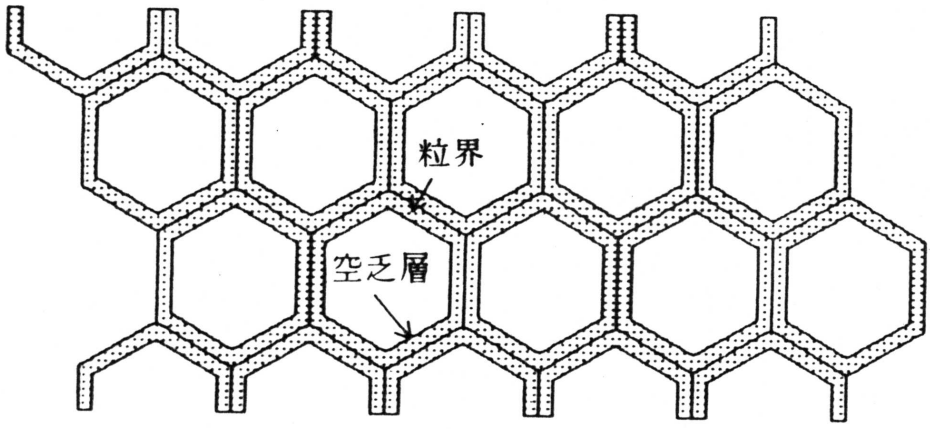


図１．９　粒界近傍の空乏層

よる正電荷を帯び、粒界に流れ込んだ電子の負電荷を補償している。また、粒界の空乏層は自由電子が存在しないため高抵抗層となっており、結晶粒のバルク抵抗が低い場合にはセラミックス全体としての抵抗は粒界空乏層によって決定されると考えられる。一方、粒界障壁のバンド構造の正確な形は、次式のポアッソン方程式を解くことにより得られる。

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{qN_d}{\varepsilon_s} \qquad (1.11)$$

$$l_o = \frac{Q_o}{2qN_dS} \qquad (1.12)$$

ここで、ϕ（x）は導電帯底のポテンシャル、qは電子の素電荷、N_dは結晶粒中のドナー密度、ε_sは結晶粒の誘電率である。l_oは空乏層の巾、Sは粒界の面積である。これらの式を解くと、次のような式が得られる。

$$\phi(x) = \frac{qN_d}{2\varepsilon_s}\left(|x| - l\right)^2 \qquad (1.13)$$

$$\phi = \phi(0) = \frac{qN_d}{2\varepsilon_s} l_o^{\,2} \qquad (1.14)$$

（１．１３）式で示す障壁は図１．８（ｂ）に示すような二つの放物線によって表すことができる。ここでφは障壁の高さである。このバンド構造は金属と半導体によって形成されるショットキー障壁を背中合わせに接続した構造となるので二重ショットキー障壁と読んでいる。セラミック半導体の粒界には二重ショットキー障壁が形成されていると考えることにより多くの現象を理解することができる。本研究においても粒界の電気特性を論ずる際には二重ショットキー障壁の考え方を基礎に考察を進めて行く。

１．６　論文の構成と概要

本論文の構成は、第１章　緒論、第２章　稀土類系酸化亜鉛バリスタ、第３章　ＺｎＯバリスタの$C-V$特性と微量添加物の影響、第４章　$C-t$法によるＺｎＯバリスタの二重ショットキー障壁解析、第５章　二重ショットキー障壁における$I-V$特性のシミュレーション、第６章　ＺｎＯバリスタの電力用避雷器への適用、第７章　結論から成っている。以下、各章の概要と結論を要約する。

第１章では、優れた特性を持つ新しいサージアブソーバや避雷器の開発が高度情報化社会において必要であることについて述べ、その観点から既往の研究を考察し、稀土類系酸化亜鉛バリスタ、避雷器の開発および粒界の特性解明について意義、位置づけを行った。さらにセラミック半導体の粒界二重ショットキー障壁についても基本的な考え方を述べた。

第２章では、粒界層形成物質として稀土類酸化物を用いた酸化亜鉛バリスタを試作し、優れた非直線抵抗特性を持つバリスタであることを見出した。さらに、セラミックスの微細構造を明らかにし、ＺｎＯバリスタの導電機構は粒界に形成された二重ショットキー障壁をトンネル電流が流れるためであるとした。

第３章では、ＺｎＯバリスタの$C-V$特性について定量的な解析を行い、ショットキー接合の$C-V$特性解析を変形した形で応用できることを示し、二重ショットキー障壁の$C-V$特性解析法を確立した。本方法によって、障壁のバンド構造および半導体的性質を明らかにした。さらに、本方法をアルミニウムなどの添加物の効果の解析に適用し、本方法がＺｎＯバリスタの$I-V$特性制御の有力な手段であることを示した。

第４章では、ＺｎＯバリスタの$C-t$特性を測定し、その解析手法を確立した。その結果、ＺｎＯバリスタの粒界二重ショットキー障壁を形成する起源である粒界電子準位についてその準位の位置、放電の放出定数、準位を形成する起源について明らかにした。

第５章では、粒界における二重ショットキー障壁の構造と$I-V$特性の関係を数値的に解析し、シミュレーションを行った。その結果、障壁の高さは、印加電圧によって減少するがその変化の度合いは粒界電子準位の密度に大きく影響され、密度が大なほど変化は少なく、また非直線性が大きくなることを示した。そして、単なる粒界電子準位の充満により発生する非直線性ではＺｎＯバリスタの高い非直線性は説明できないことを示した。

第６章では、前章までの成果を応用し、稀土類系ＺｎＯバリスタを用いた電力用避雷器素子の開発を行った。素子のサージ印加による破壊機構を解明し、大形素子における破壊が電極周辺部における熱応力によるものであることを明らかにし、その破壊防止法として硼素の添加による手法を開発した。これにより定格電圧２８０ｋＶまでの電力用避雷器に適用可能なＺｎＯ素子の開発を行った。

第７章では、本論分の総括を行い、酸化亜鉛バリスタ研究の今後の課題についてまとめた。

参考文献

１）平成６年度科学技術振興調整費「フロンティアセラミックスの設計・創製に関する調査報告書」、平成７年３月科学技術庁研究開発局

２）W. Heywang, "Resistivity Anormaly in Doped Barium Titanate", J. Am. Ceram. Soc., **47**, 484(1964)

３）M. Kuwabara, K. Morino, and T. Matsunaga, J. Am. Ceram. Soc., **79**, 997(1996)

４）T. Shiosaki and A. Kawabata, Ferroelectrics, **42**, 219-32(1982)

５）T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, and M. Nagatani, Anal. Chem., **34**, 1502(1962)

６）「蛍光体ハンドブック」、蛍光体同学会編、p300、オーム社（１９８７）

７）K. Haufe and A. L. Vierk, Z. Phys. Chem., **196**, 160(1950)

８）S. E. Harrison, Phys. Rev., **93**, 52(1954)

９）D. G. Thomas, J. Phys. Chem. Solids, **3**, 229(1957)

１０）G. Heiland, E. Mollwo, and F. Stoeckmann, "Electronic Process in Zinc Oxide", Solid State Phys. **8**, 191(1959)

１１）白崎信一、「ＺｎＯ総論」, セラミックス, **18**, 918(1983)

１２）F. A. Kroeger, "Chemistry of Imperfect Crystals", 2nd ed., Vol. 2, p744, North Holland,1974

１３）無機材質研究所研究報告書第50号、「酸化亜鉛に関する研究」（１９８７）

１４）S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd ed., p849, John Wiley, 1981

１５）河本邦仁、柳田博明, 「酸化亜鉛の格子欠陥化学」, セラミックス, **18**, 927(1983)

１６）K. I. Hagemark and P. E. Toren, J. Electrochem. Soc., **122**, 992(1975)

１７）S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd ed., p19, John Wiley, 1981

１８）M. Matsuoka, T. Masuyama and Y. Iida, "Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali earth metal oxides", Jpn. J. Appl. Phys., **8**, 1275(1969)

１９）口羽健介、若畑康男、上田昌明、杉英一、江田和夫、錦織亨、細川武、「ZNRサージアブソーバ」、ナショナルテクニカルレポート, **18**, No. 4(August 1972), 別冊, p1

２０）L. M. Levinson and H. R. Philipp, "ZnO Varistors for Transient Protection", IEEE Trans. Parts, Hybrids and Packaging, **PHP. 13**, No. 4, 338(1977)

２１）日永田春一、小林三佐夫、古屋昇、近藤春樹、三谷和夫、相澤徹、「電力用ギャップアレスタ」、明電時報、通巻119号, No. 6, 65(1974)

２２）M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., **10**, 736(1971)

２３）L. M. Levinson and H. R. Philipp, J. Appl. Phys., **46**, 1332(1975)

２４）G. D. Mahan, L. M. Levinson and H. R. Philipp, J. Appl. Phys., **50**, 2799(1979)

２５）J. Bernasconi and S. Straessler, et al., Solid State Comm., **21**, 867(1977)

２６）J. D. Levine, Crit. Rev.Solid State Sci., **5**, 597(1975)

２７）P. R. Emtage, J. Appl. Phys., **48**, 4372(1977)

２８）G. E. Pike and C. H. Seager, J. Appl. Phys., **50**, 3414(1979)
２９）R. Einzinger, Appl. Surf. Sci., **3**, 340(1979)
３０）J. H. Hwang, T. O. Mason, and V. P. Dravid, J. Am. Cera.m. Soc., **77**, 1499-504(1994)
３１)G. M. Safronov, V. N. Batog, T. V. Stepanyuk and P. M. Fedorov, "Equibrium Diagram of the Bismuth Oxide ZincOxide System," Russ. J. Inorg. Chem., **16**, 460(1970)
３２）S. Y. Chun, 博士論文、東京工業大学工学部無機材料工学科、１９９８
３３）J. Wong and W. G. Morris, Ceramic Bull., **53**, 816(1974)
３４）A. Iga, M. Matsuoka and T. Masuyam, Jpn. J. Appl. Phys., **15**, 1161(1989)
３５）A. Broniatowski, p95, "Polycrystalline Semiconductors", ed., G. Harbeke, 1985, Springer-Verlag
３６）W. Heywang, J. Am. Ceram. Soc., **47**, 484(1964)
３７）M. Takata, D. Tsubone, and H. Yanagida, J. Am. Ceram. Soc., **59**, 4(1976)
３８）L. L. Kazmerski, et al., J. Vac. Sci. Technol., 20, 423(1982)
３９）L. M. Frass, J. Appl. Phys., **49,** 871(1978)
４０）L. L. Kazmerski, Sol. State electron., **21**, 1545(1978)

第２章　稀土類系酸化亜鉛バリスタの開発と導電機構

２．１　はじめに

Ｂｉに代わる添加物の探索には、Ｂｉの果たす動作原理上の役割解明とともに多くの研究者が携わってきた。しかしながら、本研究の主題である稀土類系添加物の発見に至るまでは実用的に有効な添加物の発見には至らなかった。この原因のうち最も大きなものは動作原理や添加物の役割が不明であったことであろう。Ｂｉ系ＺｎＯバリスタにおいてはＢｉの他、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｓｂ、Ｃｒなどが添加されているが、このような多種の添加物を同時に加えた場合にのみ実用的なバリスタが実現するのであり、これらの添加物の個別の役割、相互作用が不明確のままに実用化が進んでいるのが実状であった。本章では初めに添加物の役割を検討した後に新しい添加物の探索指針について検討し、その結果絞り込まれた添加物としての稀土類酸化物系添加物の検討を行い得られた試料の非直線特性、微細構造の解明と合わせて導電機構についても検討を行う。

２．２　添加物の役割および新添加物探索の考え方

表２．１は松岡らが報告したＺｎＯセラミックスに種々の添加物を加えた場合の非直線性を示したものである。[1、2)] ＺｎＯに単独のBi_2O_3を添加したセラミックスの非直線性

表２．１　ＺｎＯセラミックス中の添加物と非直線性

添加物	α	イオン半径（nm）
なし（ＺｎＯ）	１．０	０．０８３
Bi_2O_3	４．０	０．１２０
ＭｎＯ	３．６	０．０９１
ＣｏＯ	３．１	０．０８２
Bi_2O_3＋ＭｎＯ	１８	－
Bi_2O_3＋ＣｏＯ	１３	－
Bi_2O_3＋ＭｎＯ＋ＣｏＯ	２２	－
ＳｒＯ	５．０	０．１２７
ＳｒＯ＋ＣｏＯ	３０	－
ＰｂＯ	３．０	０．１３２
ＢａＯ	７．５	０．１４３

は顕著でなく、αは４程度に留まっている。しかしながらこれにＣｏあるいはＭｎを同時に添加するとαはそれぞれ１３および１８と飛躍的に増大する。またＢｉ、Ｍｎ，Ｃｏを同時に添加するとαはさらに増大し２２となる。しかしながらＭｎやＣｏをＺｎＯに単独に添加した場合はαは１～３程度である。このように添加物は単独での作用のみならず添加物同士の相互作用があり、新たな添加材を検討する上でこの点を考慮に入れて置かなければならない。前章で述べたように、ＺｎＯ中のＢｉはＺｎＯ結晶粒には微量しか固溶せず、Bi_2O_3の形で粒界に連続した第２相として存在している。この特異なＢｉの分布により、ＺｎＯ－Bi_2O_3相－ＺｎＯのような半導体－酸化物－半導体接合を形成し、この半導体接合構造が動作機構に大きく関わっていることは多くの報告から明らかである。[3-9] Bi^{3+}はイオン半径が０．１２０ｎｍでZn^{2+}イオンの半径、０．０８３ｎｍに比しかなり大きいことが粒界析出相を形成する要因であると考えると、Bi^{3+}イオンと同様にイオン半径が大きいことが重要と考えられる。表１．１においてもＢｉ以外のＳｒやＢａ、ＰｂなどがＢｉ同等のα値を得ている。一方、Mn^{2+}やCo^{2+}はイオン半径がZn^{2+}とほゞ同等以下であるのでＺｎＯ中に固溶し、粒界などの領域で連続的に分布する第２相を形成しないためBi^{3+}の場合のような半導体的接合を形成することができず非直線性が低いものと考えられる。しかしながら、Mn^{2+}やCo^{2+}はＢｉやＳｒなどと共存するとαを飛躍的に改善することができるので、高いα値を得るためには必須の添加物と思われる。

以上の検討より新添加物として考慮すべき点をまとめると以下のようになる。

１）イオン半径が大きくＺｎＯに固溶しない

２）粒界に連続的な第２相を形成する

３）３価イオンとなる

４）非直線性を増大させるための副添加物としてＣｏまたはＭｎを用いる

上記の点を考慮すると添加物の候補として稀土類元素を取り上げることができる。

２．３　稀土類元素

稀土類元素は周期律表においてⅢａ族に属する元素で、電子配置がＸｅの電子殻（$5s^2 5p^6$）に$6s^2$または$5d^1 6s^2$が加わった電子配置を基本とし、これに４ｆ軌道電子を順次に詰めた電子配置を持つ。４ｆ軌道は５ｄ軌道よりも深い位置にあるため５ｄ電子の遮蔽を受け、４ｆ電子の配置の差異は化学的に影響を与えず類似の性質を持っている。Ｌａ（原子番号５７）から４ｆ軌道が半分詰まった状態の元素であるＥｕ（原子番号６３）までを軽稀土類、Ｇｄ（原子番号６４）から４ｆ軌道が充満した状態のＬｕ（原子番号７１）までを重稀土類と呼んでいる。稀土類元素の＋３価イオンはＸｅ電子殻に４ｆ電子が１～１４個詰められた状態で、イオン半径は**表２．２**[10]、**図２．１**に示すようにランタニド収縮により原子番号が大きくなるほど減少する。軽稀土類元素のイオン半径は０．１０９ｎｍ以上でZn^{2+}の０．０８３ｎｍに比し遥かに大きい。またこれらのイオンは原則的には＋３価の陽イオンが安定でありこの点でもＢｉと類似している。

表２．２　稀土類元素イオン（＋３価）のイオン半径

元素	原子番号	イオン半径（nm）
Ｌａ	５７	０．１１７２
Ｃｅ	５８	０．１１５
Ｐｒ	５９	０．１１３
Ｎｄ	６０	０．１１２３
Ｐｍ	６１	０．１１１
Ｓｍ	６２	０．１０９８
Ｅｕ	６３	０．１０８７
Ｇｄ	６４	０．１０７８
Ｔｂ	６５	０．１０６３
Ｄｙ	６６	０．１０５２
Ｈｏ	６７	０．１０４１
Ｅｒ	６８	０．１０３０
Ｔｍ	６９	０．１０２０
Ｙｂ	７０	０．１００８
Ｌｕ	７１	０．１００１

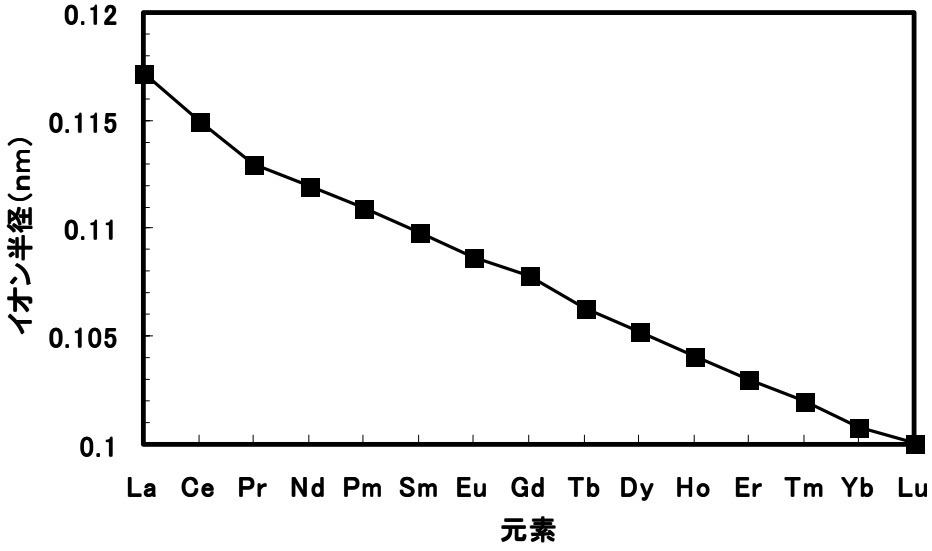


図２．１　稀土類元素イオン（＋３価）のイオン半径

以上のような観点からＢｉに代わる添加物として稀土類を検討することは充分意味のあることと考えられる。一方、稀土類元素をＺｎＯバリスタの添加物として検討した報告はこれまで例がなく、本章では粒界層形成材料として稀土類酸化物を適用し、さらに、前節であげた理由により、補助添加物としてCo_3O_4をも同時に添加し、稀土類系ＺｎＯバリスタを試作した。

２．４　稀土類系酸化亜鉛バリスタの特性

２．４．１　実験方法

試料のＺｎＯセラミックスは**図２．２**に示す通常のセラミックス作成技術によって作成した。すなわち、定められた添加量の添加物をＺｎＯ粉末に加え、ボールミルにより混合し乾燥後、成形して１６ｍｍφ×２ｍｍｔの円板状グリーン試料を作成する。この試料を管状炉にて空気中、３００℃／ｈにて１３００℃前後まで昇温し、保持時間１時間の焼成を行い、室温まで炉冷後取り出した。**表２．３**に使用した稀土類酸化物の形態を示した。原子番号６１のＰｍは放射性元素で入手困難のため実験対象から外した。焼成後の試料の直径は１３．５ｍｍであった。焼結体の両面を研磨し、所定の厚さにした後、直径１１ｍｍの銀電極を焼き付け電気特性測定試料とした。銀電極は焼結体との界面に電気的障壁を形成し、$I-V$特性や静電容量に影響を及ぼす恐れがあるが、$I-V$特性に対しては印加電圧が数１０Ｖ以上なので、この影響は少なく無視できるものと考えられる。また静電容量についても焼結体全体の静電容量に比しこの障壁の容量は大きいので無視できるものと

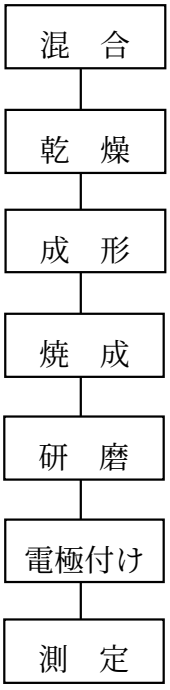


図２．２　ＺｎＯバリスタの作成法

表２．３　使用した稀土類

元素	原子番号	使用形態
Ｌａ	５７	La_2O_3
Ｃｅ	５８	CeO_2
Ｐｒ	５９	Pr_6O_{11}
Ｎｄ	６０	Nd_2O_3
Ｓｍ	６２	Sm_2O_3
Ｅｕ	６３	Eu_2O_3
Ｇｄ	６４	Gd_2O_3
Ｔｂ	６５	Tb_4O_7
Ｄｙ	６６	Dy_2O_3
Ｈｏ	６７	Ho_2O_3
Ｅｒ	６８	Er_2O_3
Ｔｍ	６９	Tm_2O_3
Ｙｂ	７０	Yb_2O_3
Ｌｕ	７１	Lu_2O_3

考えられる。焼結体の粒径測定は、研磨面を化学エッチし、光学顕微鏡写真を用い、インターセプト法による平均長×１．５によって求めた。[11] 但し、粒界当たりのバリスタ特性を求める際には平均長をそのまま用いた。１０mA以下の$I-V$特性は直流測定およびカーブトレーサ（岩崎通信製ＴＴ－５０５型）にて行った。１００mA以上の$I-V$特性は発熱による素子温度上昇の影響を防止するためインパルス電流によって測定した。

２．４．２　結果と考察

２．４．２．１　$ZnO-Ln_2O_3-Co_3O_4$系焼結体の粒径

表２．３の１４種の稀土類添加物を**表２．４**に示した組成で加え、１２５０℃～１３５０℃にて焼結を行い、焼結体の粒径と稀土類との相関を調べた。**図２．３**は１３００℃にて焼結したもののうちＬａ，Ｃｅ，Ｐｒ，Ｎｄを加えたものの焼結面顕微鏡写真である。これらの写真より得られた焼結体の粒径を稀土類元素原子番号の順に示したものが**図２．**

表２．４　試作酸化亜鉛バリスタの組成

添加物	濃度（ａ％）
稀土類元素	０．５
Co_3O_4	２．０

４である。ほゞ原子番号が上昇するにつれて粒径が減少していることが判る。この原因として考えられるのは添加した稀土類元素の

①イオン半径

②イオンの価数

③添加物の融点

などが考えられる。

稀土類元素は表２．２に示したようにランタニド収縮により原子番号が大きいほどイオン半径が小さく、イオン半径の違いが粒成長に影響を与える可能性もある。すなわちイオン半径が大きいイオンほど粒界のピン留め効果が強く粒成長を抑制するものと予測できる。しかしながら、**図２．５**に示す粒径と稀土類元素イオン半径の関係はこの予測と逆の結果を示した。したがって稀土類イオンによる粒界のピン留め効果は少なく粒径には余り影響を与えないと考えられる。一方、Ｇｄ以降の重稀土類はイオン半径が０．１００ｎｍ～０．１０８ｎｍとかなり小径となり微量ながらＺｎＯ中に固溶する可能性が出てくる。３価金属イオンは、第１章で述べたようにAl^{3+}と同様ドナーとして作用し、格子間亜鉛濃度を抑制するため、粒成長も抑制する。[12)] イオン半径が小なほど固溶する濃度も高くなるので粒径は小さくなるものと考えることができる。

一方、②のイオン価数の効果であるが、表２．２で示したように、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｔｂは３価以外の価数をとることが知られている。しかしながら図２．４ではこれらの元素はＣｅをのぞき他の元素が描く曲線上に載っておりイオン価数が余り大きな影響を与えるとは見なせない。Ｃｅは４価の状態が通常は安定であり、Ce^{4+}のイオン半径は０．１０１ｎｍ[10)] で表２．２に示した＋３価の値より小さく、このためＺｎＯ中に微量、固溶しドナーとして作用し、粒径が非常に小さくなっているものと考えることができる。

図２．６は稀土類酸化物の融点に対し粒径の変化を示したものである。この図より、高融点の酸化物ほど粒径が減少する傾向があることが分かる。添加した稀土類元素はＺｎＯ中に微量しか固溶せず粒界相を形成していると考えられ、低融点粒界相ほどZn^{2+}イオンやO^{2-}イオンの拡散速度が速く、粒成長を促進するためと思われる。

以上の考察より、添加した稀土類の粒成長に与える効果は、小イオン半径のイオンによるドナー形成効果および高融点粒界相形成による粒成長の抑制効果によって説明できる。

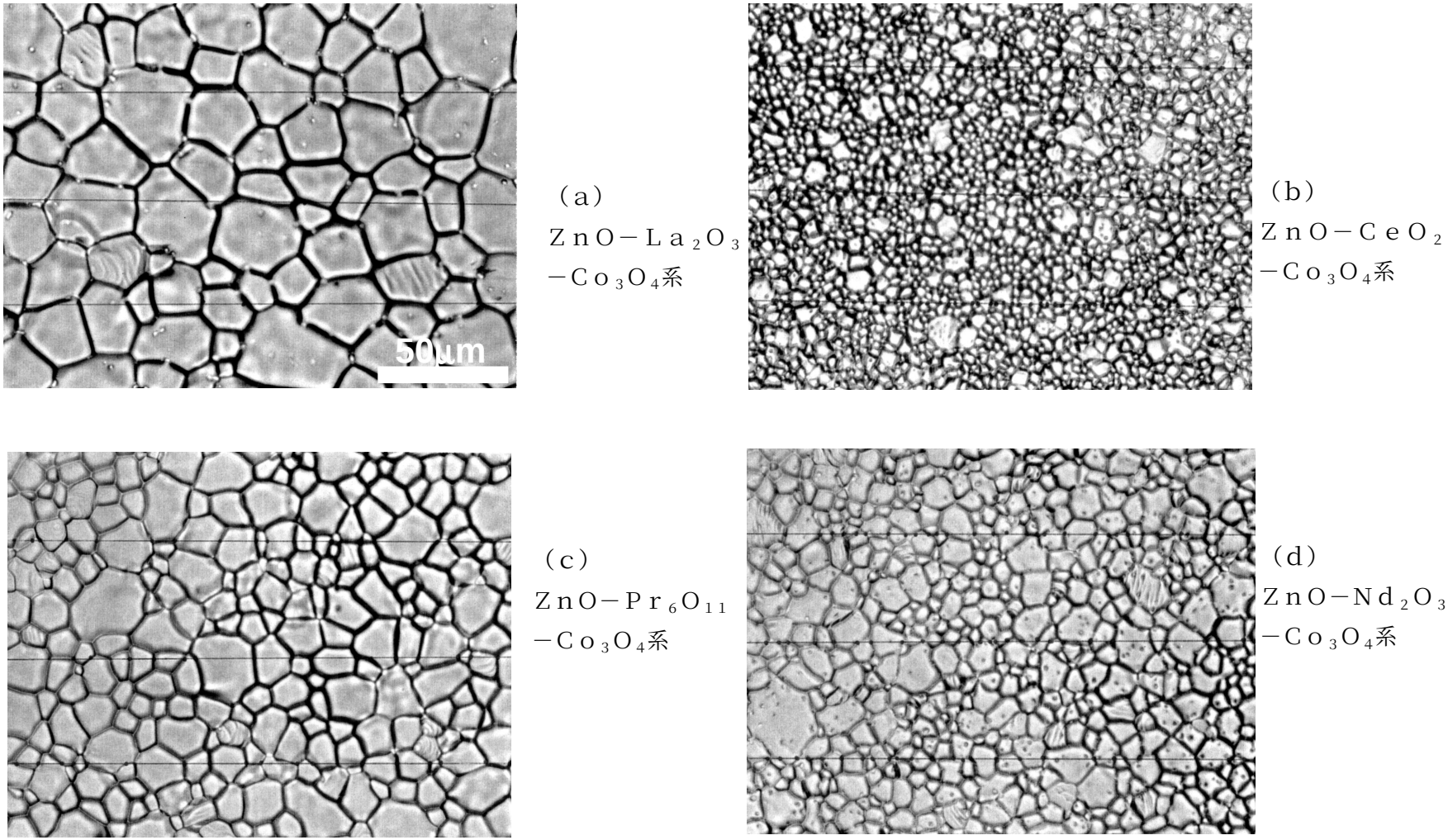


図２．３　ＺｎＯ－Ｌｎ$_x$Ｏ$_y$－Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$系焼結体の焼結面顕微鏡写真（焼成温度：１３００℃）

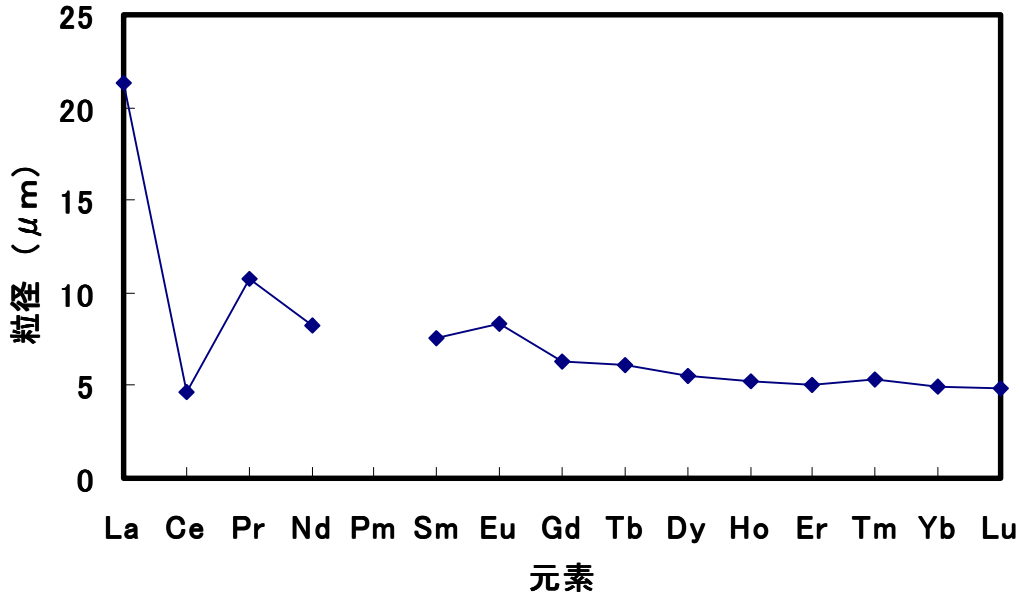


図２．４　ＺｎＯ－Ｌｎ$_x$Ｏ$_y$－Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$系焼結体の粒径と稀土類元素
（１３００℃焼成）

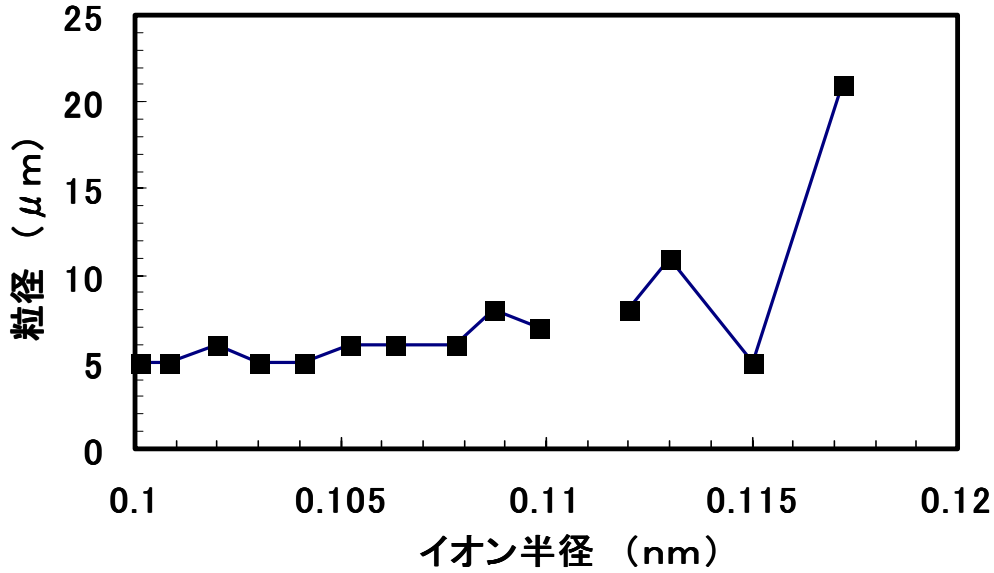


図２．５　ＺｎＯ－Ｌｎ$_x$Ｏ$_y$－Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$系焼結体の粒径と稀土類イオンのイオン半径

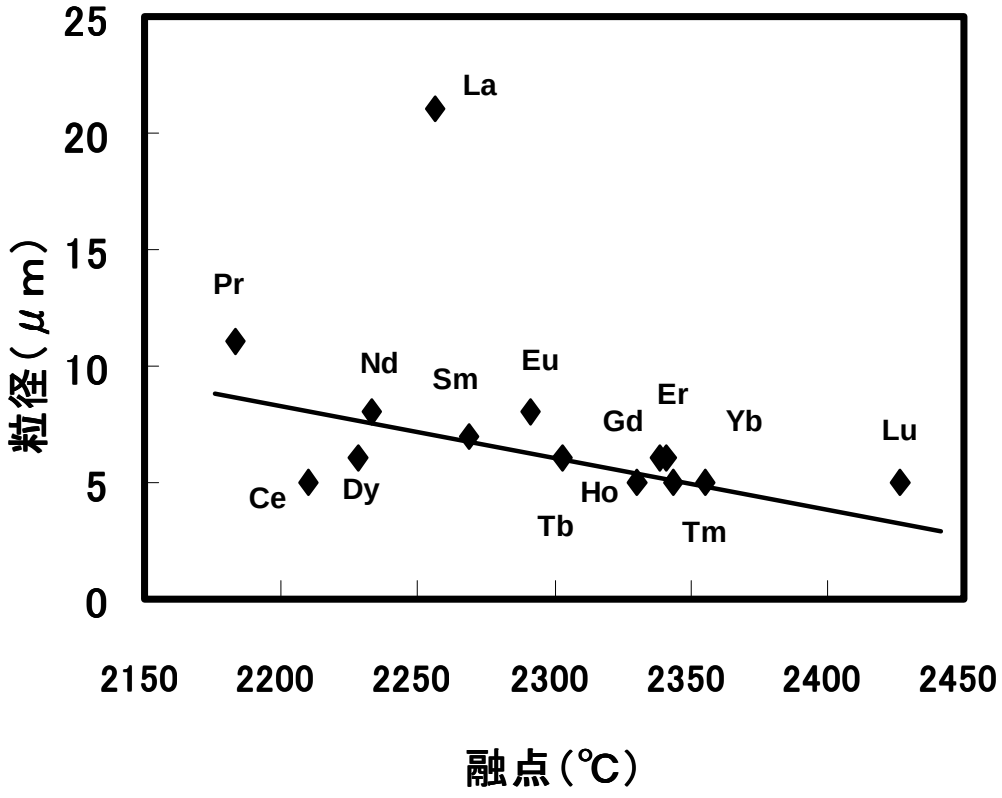
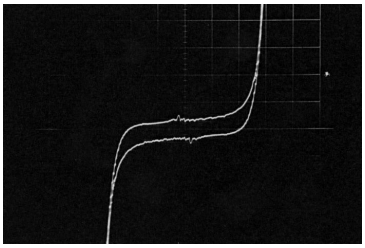


図２．６　稀土類添加物の融点とＺｎＯ－Ｌｎ$_x$Ｏ$_y$－Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$系焼結体の粒径の関係

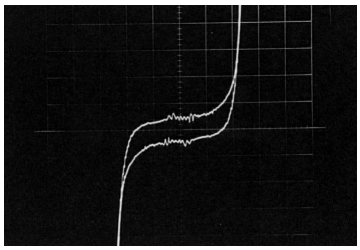
２．４．２．２　ＺｎＯ－Ｌｎ$_2$Ｏ$_3$－Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$系バリスタの電流－電圧特性

図２．７は１３００℃にて焼成した焼結体の電流－電圧（$I-V$）特性をカーブトレーサで測定した例を示したものである。また**図２．８**にはこれらの試料の非直線指数（α）を示した。**図２．７**、**図２．８**より、ＰｒおよびＴｂを添加したものではαが４０以上で、ＺｎＯバリスタの優れた非直線性を持つことが判る。他の試料においても非直線性を示しているがその多くはαが１０以下でＺｎＯバリスタの特長を示すものではなかった。この原因について各イオンの性質を比較すると、添加物として加えた酸化物の酸化状態にあるものと思われる。前節でも述べたように、ＰｒおよびＴｂが他の元素と大きく異なる点は添加物の酸化状態である。Ｐｒの酸化物は室温ではＰｒ$_6$Ｏ$_{11}$の高酸化状態が安定で、稀土類の代表的な＋３価の酸化状態とは大きく異なっている。しかしながら、高温においてはＰｒ$_2$Ｏ$_3$が安定状態となることが知られている。[13] また後述の実験においても焼結体中のＰｒ酸化物はＰｒ$_2$Ｏ$_3$の状態となっていることが明らかにされる。したがって、Ｐｒ$_6$Ｏ$_{11}$は焼結過程中に、次の式で表されるように酸素を放出することになり、この酸素が非直線性発現に大きく関わっているものと考えられる。

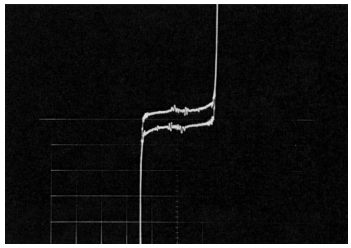
$$Pr_6O_{11} \rightarrow 3Pr_2O_3 + O_2 \qquad (2.1)$$



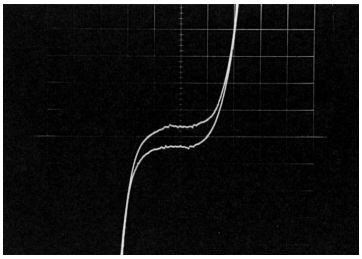
(a) $ZnO\text{-}La_2O_3\text{-}Co_3O_4$
0.2mA/div, 20V/div



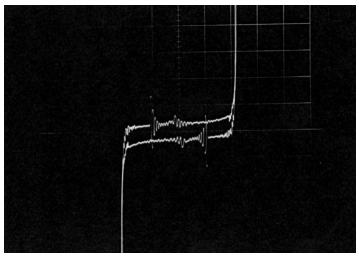
(b) $ZnO\text{-}CeO_2\text{-}Co_3O_4$
0.2mA/div, 200V/div



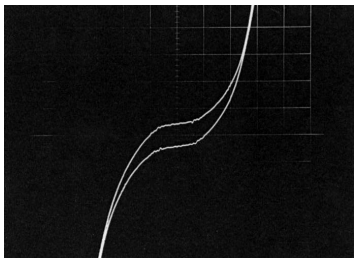
(c) $ZnO\text{-}Pr_6O_{11}\text{-}Co_3O_4$
0.2mA/div, 200V/div



(d) $ZnO\text{-}Nd_2O_3\text{-}Co_3O_4$
0.2mA/div, 5V/div



(e) $ZnO\text{-}Tb_4O_7\text{-}Co_3O_4$
0.2mA/div, 200V/div



(f) $ZnO\text{-}Lu_2O_3\text{-}Co_3O_4$
0.2mA/div, 2V/div

図２．７　ＺｎＯ－Ｌｎ$_2$Ｏ$_3$－Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$系ＺｎＯバリスタの
$I-V$特性（１３００℃焼成、ｔ＝１．２mm）

Ｔｂについても同様な考察が可能であり、添加物として添加した時の酸化状態はTb_4O_7の形をとり、焼成工程中に、

$$Tb_4O_7 \rightarrow 2Tb_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (2.2)$$

の反応により酸素を放出する。ＺｎＯ結晶は第１章で述べたように格子間Ｚｎ原子（Zn_i）がドナーとして働く半導体であるため、半導体特性は酸素に対し敏感に影響を受ける。すなわち、

$$Zn_i + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO \qquad (2.3)$$

により、ＺｎＯの格子を形成しドナー密度を低減すると考えられる。さらに、ＺｎＯの粒界においてはＺｎ格子と結合し、化学吸着状態となり、粒界電子準位を形成する可能性もある。この件に関しては第４章で詳細に検討する。

高酸化状態にある添加物としてはこの他、Ｃｅが挙げられる。ＣｅはＣｅO_2が室温で安定であるが、ＰｒやＴｂのような高温における還元反応は起こりにくい。そのため、ＰｒやＴｂ程の高いαが得られないものと思われる。しかしながら酸素放出効果は僅かながら見出すことができる。**図２．９**は素子の厚さ１mm当たりのバリスタ電圧（V_o/t）を原子番号順に示したものである。この図より、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｔｂが１００Ｖ／mm以上の高い値となり、他の元素では５０Ｖ／mm以下の低い値であることが判る。これはＰｒやＴｂ同様に焼成工程中に酸素を放出するためＺｎ$_i$と結合または化学吸着酸素を形成し粒界に高抵抗層を形成したためと思われる。

以上のように添加した稀土類のうちＰｒおよびＴｂが優れた非直線性を与えることが明らかになった。しかしながら、Ｔｂは産出量がＰｒに比し約１／５で、購入価格が高価であり、工業化には不利であると考えられるので以下の節では最も優れた非直線性を示したPr_6O_{11}に絞り、詳細な検討を行った。

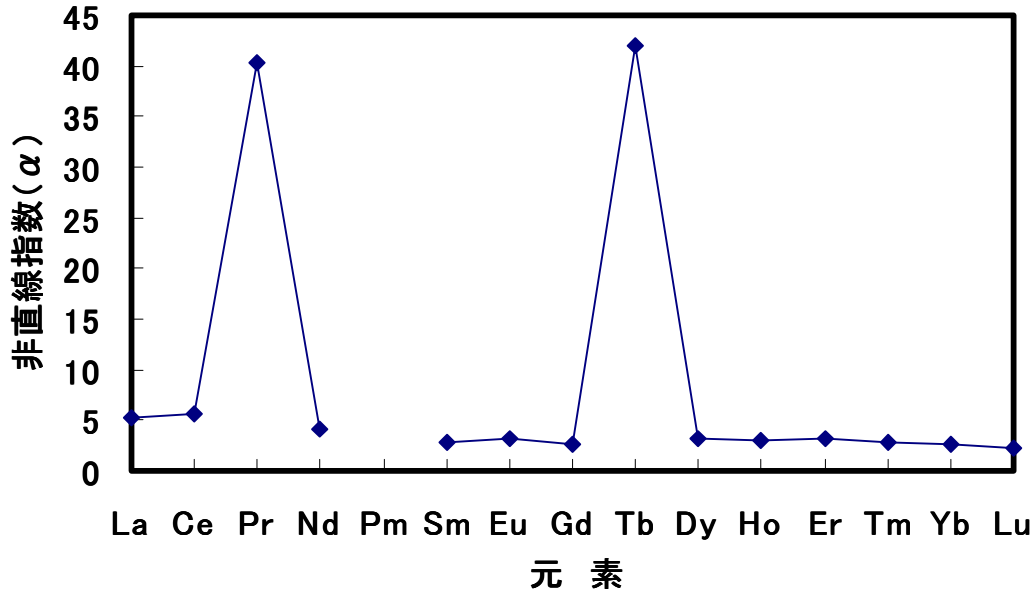


図２．８　非直線指数と添加元素（１３００℃焼成）

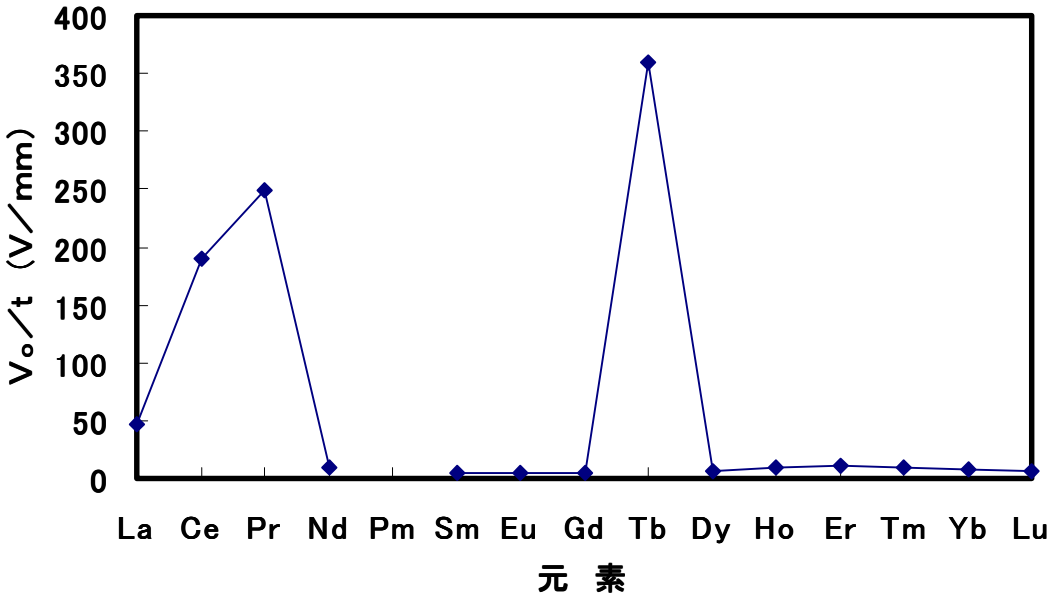


図２．９　バリスタ電圧と添加元素（１３００℃焼成）

２．４．２．３　ＺｎＯ－Ｐｒ$_6$Ｏ$_{11}$－Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$系バリスタの特性[14)]

図２．１０はＰｒ添加濃度を０．１ａｔ．％、Ｃｏを５．０ａｔ．％（**表２．５**、組成Ａ）とした時の$V-I$特性である。この図では両軸とも対数で表示してあり傾きの逆数がαになる。これらの試料はすべて、前節で示した試料同様、高い非直線性を示した。すなわち、あるしきい値までは電流は電圧に比例して増加するが、それ以上の電圧では電流は急激に増加し10^{-5}Ａ以上では**図２．１０**の曲線は水平に近くなり高いαとなった。１ｍＡ～１０ｍＡの間で求めたαは約４０であった。電流が数１０Ａ以上の領域ではαは低減し、１ｍＡから１００Ａ間で求めた平均のαは約２５であった。大電流の領域ではＺｎＯ粒自体の電圧降下が大となり、この直線抵抗性の寄与が大となったためと考えられる。

図２．１０には同じ試料の焼成温度による変化をも示した。１２５０℃で焼成したものは高電圧側に移動し、１３５０℃で焼成したものは低電圧方向に移動した。一方、**図２．１**にはこれらの焼結体の焼結面の顕微鏡写真を示した。この図より焼成温度が高い程、粒径は大きく成長していることが判る。したがって、焼成温度による$V-I$特性の変化は粒径の変化に関係しているものと推測できる。

図２．１２は様々な組成、焼成温度のＺｎＯセラミックスの単位厚さ当たりのバリスタ電圧、V_0/tと単位厚さ当たりの粒界数、nの関係を求めたものである。これらの点は一直線上に載ることが判る。すなわち、

$$\frac{V_o}{t}=nV_{GB} \qquad (２．４)$$

の関係となる。ここでtは素子の厚さ、V_{GB}は一粒界あたりのバリスタ電圧である。したがって図２．１２はV_{GB}が組成、焼成温度によらずほゞ一定であることを示している。この直線の傾きより

$$\frac{V_o}{t}=1.4n \qquad (２．５)$$

$$V_{GB}=1.4(Volt) \qquad (２．６)$$

であることが判る。V_{GB}が１．４Ｖという値はＰｒ系バリスタの一般的V_{GB}のデータ[15)]に比較するとやゝ低い値であるが本素子の場合、組成も最適化されておらず漏れ電流が多いために低めの値になったものと思われる。V_{GB}はＢｉ系バリスタにおいても測定がなされており、粒界あたりのバリスタ電圧は２～３Ｖと報告されている。[16-22)]これらの測定の多くは単一粒界に微小電極を接触させた直接法にて測定しているため３Ｖ前後の高い値になっている。インターセプト法による測定結果では２Ｖ程度であり、粒径分布の影響のためと思われる。[7)]

表２．５　ＺｎＯ－Ｐｒ$_{6}$Ｏ$_{11}$－Ｃｏ$_{3}$Ｏ$_{4}$系バリスタの組成（組成Ａ）

添加物	濃度（ａ％）
Ｐｒ$_{6}$Ｏ$_{11}$	０．１
Ｃｏ$_{3}$Ｏ$_{4}$	５．０

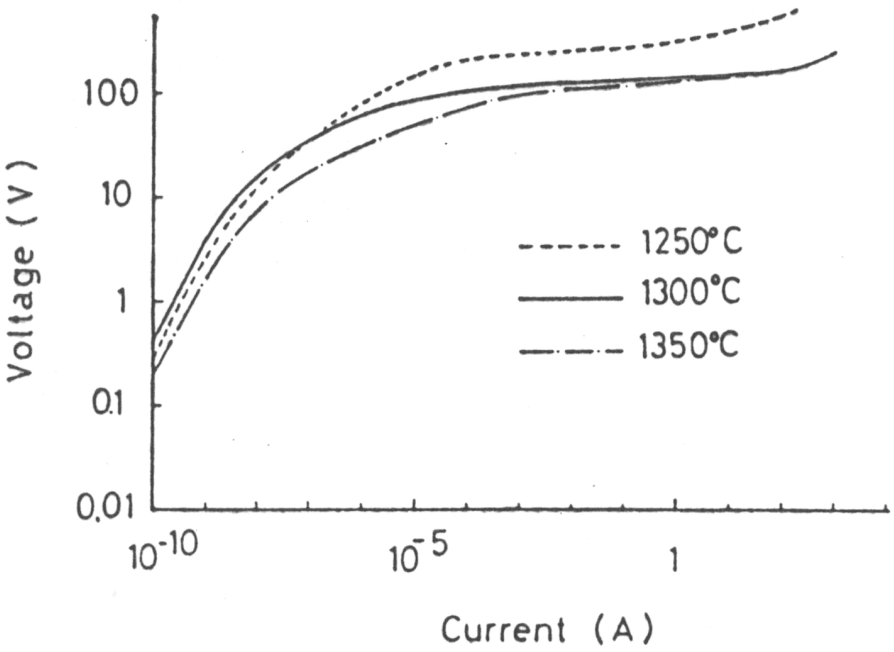
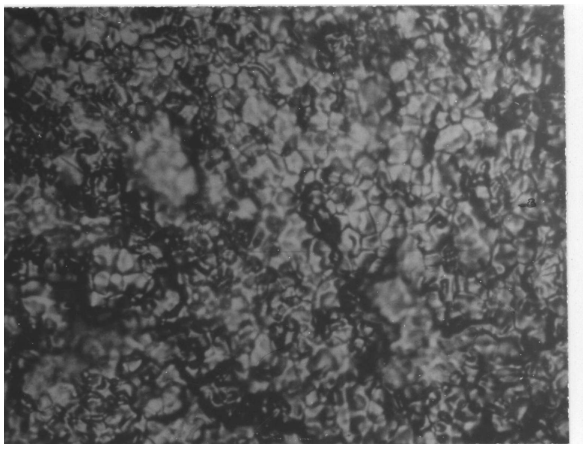
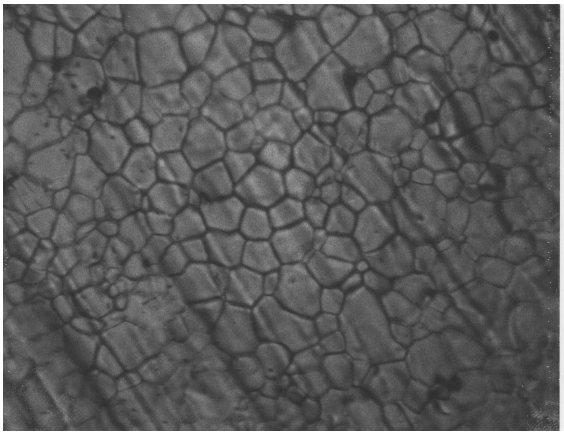


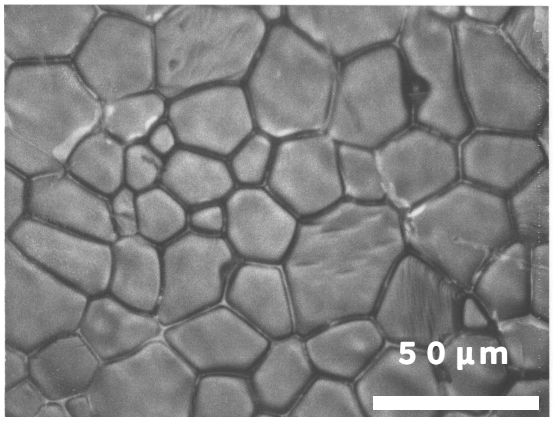
図２．１０　ＺｎＯ－Ｐｒ$_{6}$Ｏ$_{11}$－Ｃｏ$_{3}$Ｏ$_{4}$系バリスタ（組成Ａ）の$V-I$特性



（a）　１２５０℃



（b）　１３００℃



（c）　１３５０℃

図２．１１　ＺｎＯ－Pr_6O_{11}－Co_3O_4系バリスタの焼結面

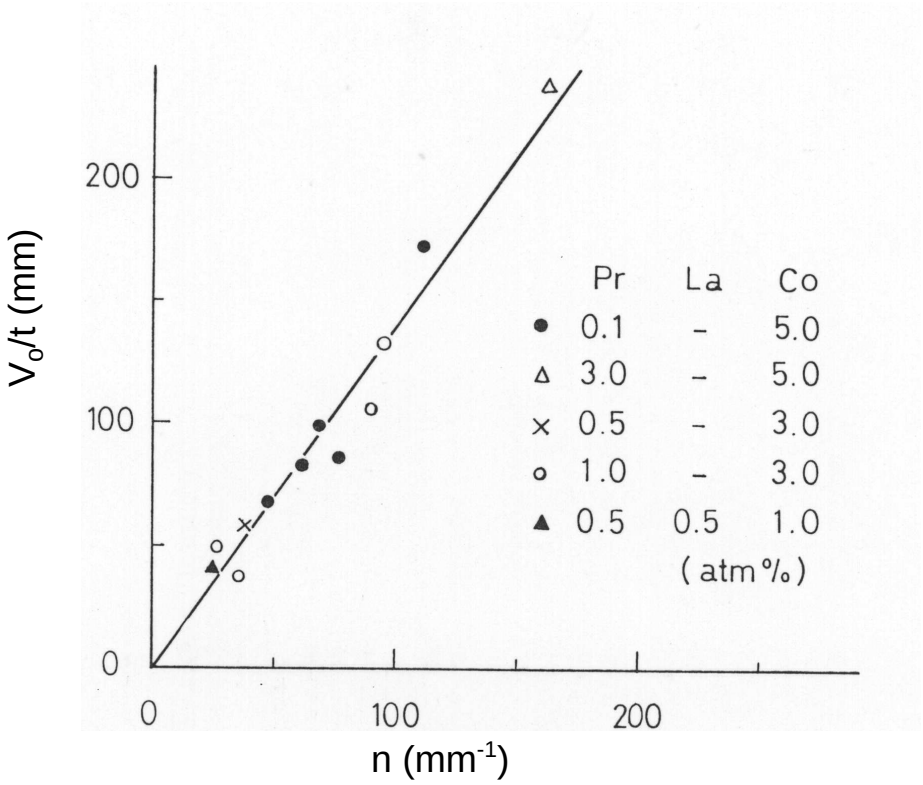


図２．１２　単位厚さ当たりのバリスタ電圧と粒界数の関係

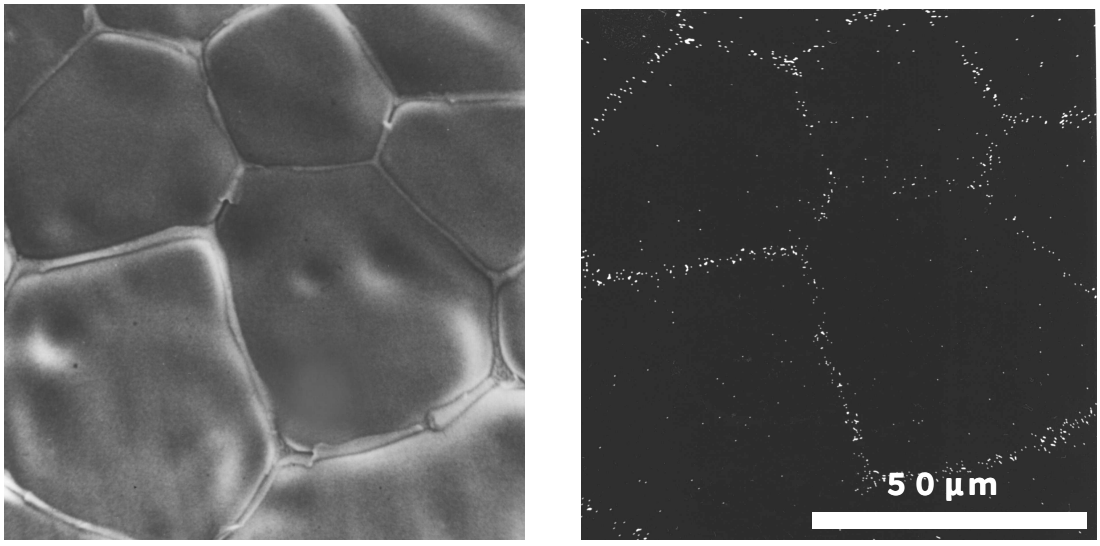
２．４．２．４　微細構造と二重ショットキー障壁

前節で粒界の数が $I-V$ 特性、非直線性に大きく関わっていることを明らかにしたが、本節では粒界層について組成、結晶構造について述べる。

図２．１３はＺｎＯ－０．５ａｔ．％Ｐｒ－０．５ａｔ．％Ｌａ－１．０ａｔ．％Ｃｏ系セラミックス（**表２．６**、組成Ｂ）の１３５０℃焼成試料の熱エッチ面のＳＥＭ写真およびＰｒＸ線像である。この図より粒界にＰｒ酸化物の第二相が形成されていることが判る。

表**２．６**　$ZnO-Pr_6O_{11}-La_2O_3-Co_3O_4$系 バリスタの組成（組成Ｂ）

添加物	濃度（ａ％）
Pr_6O_{11}	０．５
La_2O_3	０．５
Co_3O_4	１．０



（ａ）二次電子像　　（ｂ）ＰｒＸ線像

図２．１３　$ZnO-Pr_6O_{11}-Co_3O_4$系バリスタ（組成Ｂ）の熱エッチ面ＳＥＭ像

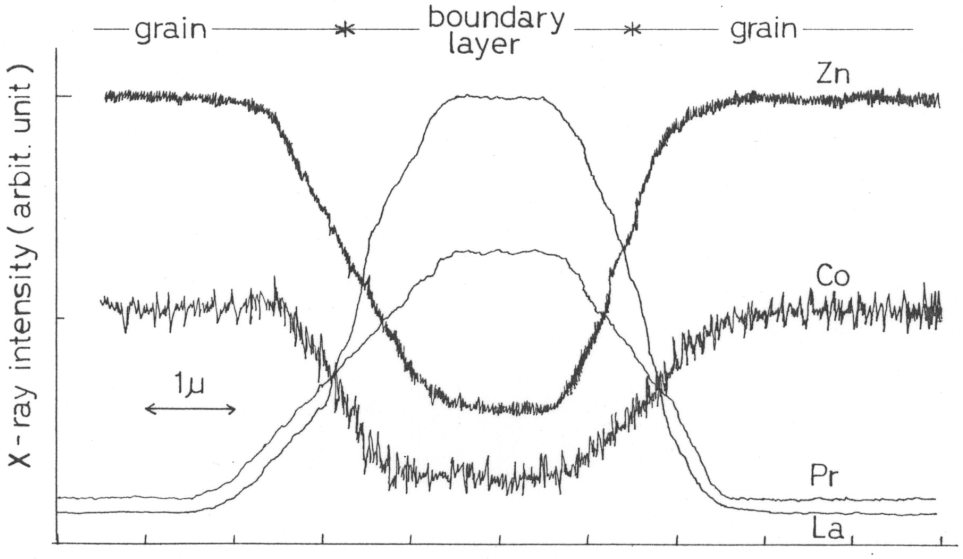


図２．１４　粒界近傍のＥＰＭＡ線分析

図２．１４はＥＰＭＡにて粒界を横切るように線分析を行った結果である。この図により粒界層中にはＰｒおよびＬａが主成分として存在しており、ＺｎやＣｏなどは少ないことが分かる。この粒界層を分離するために硝酸－フッ酸－塩酸系エッチング水溶液にてＺｎＯ粒のみを溶出した試料のＳＥＭ写真を**図２．１５**に示す。この図より、粒界相は３次元的な網目構造を形成しており、Ｘ線回折によりLa_2O_3－Pr_2O_3の固溶体で、格子定数は$a=0.390nm$、$c=0.609nm$であることが判明した。[14)]

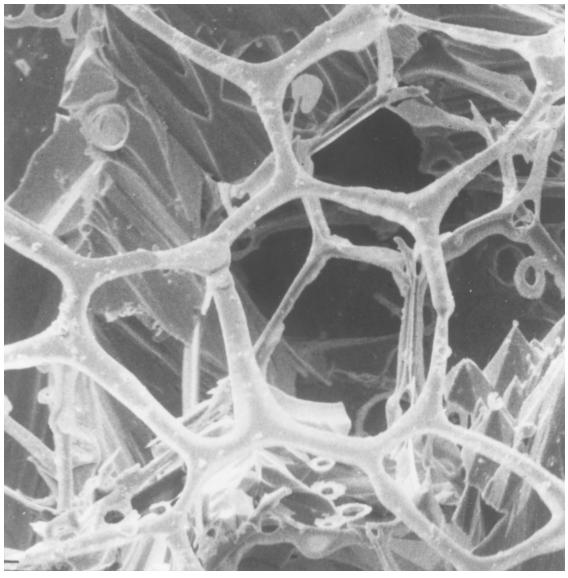


図２．１５　粒界相のＳＥＭ像

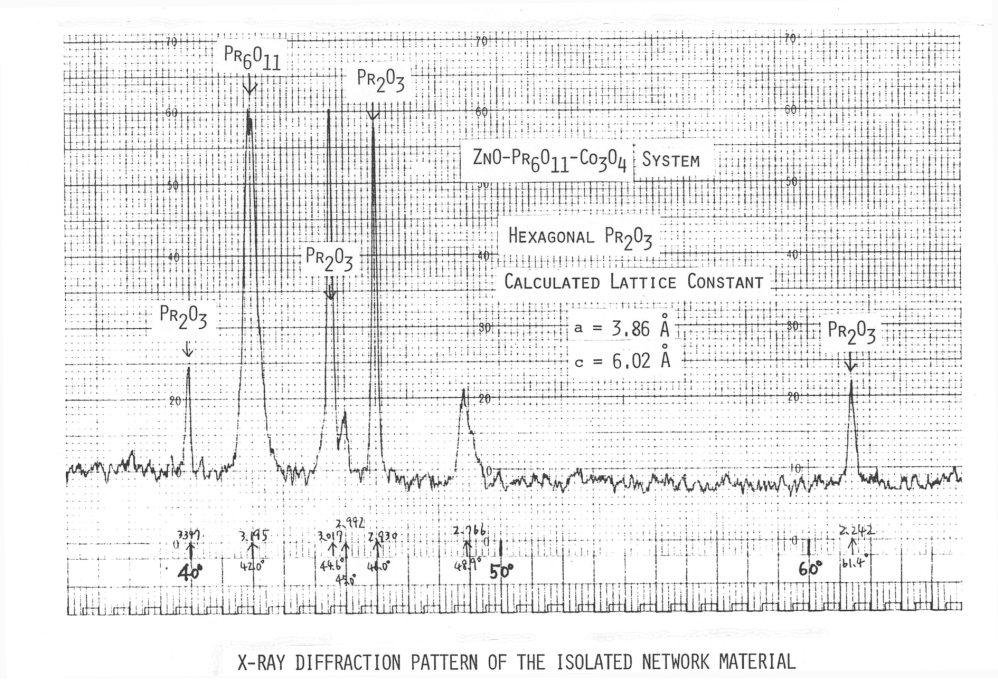


図２．１６　粒界相のＸ線回折結果

図２．１６はＺｎＯ－Ｐｒ$_{6}$Ｏ$_{11}$－Ｃｏ$_{3}$Ｏ$_{4}$系バリスタの粒界層のＸ線回折チャートで、この場合はＰｒ$_{2}$Ｏ$_{3}$相で格子定数は$a=0.386nm$、$c=0.602nm$であることが判った。また、これらの粒界相は焼結体表面では数μｍ程度に幅広く形成されているが内部では粒の３重点に相当する領域にのみ形成されており、２粒子の界面では厚い粒界層は形成されていないか、非常に薄いためエッチングにより溶けて除去されてしまったことが分かる。この焼結体の構造を**図２．１７**のようにモデル化をし、添加した稀土類酸化物が等しい厚さで粒界相を形成すると仮定すると、粒界相の厚みは粒径が５０μｍでは１７０ｎｍとなり、非常に薄い粒界相しか形成されないことが解る。さらに、図２．１５の粒界相の重量分析から実際の焼結体では３重点の粒界に約８５％の稀土類酸化物が存在することが明らかにされており、この点を考慮すると２粒子間の粒界相は２５ｎｍ程度と算出された。以上の推論より、実際の２粒子粒界には粒界層は存在しないか、たとえ存在しても極めて薄い粒界層しか存在しないと考えられる。したがって、ＺｎＯバリスタの基本的構造は**図２．１８**の様なＺｎＯ粒と稀土類酸化物粒界相からなる２相構造になっていると思われる。そしてバリスタ特性を発現する粒界の構造は次のような接合構造となっていると考えられる。

ＺｎＯ（含Ｃｏ）－Ｌｎ$_{2}$Ｏ$_{3}$（０～２５ｎｍ）－ＺｎＯ（含Ｃｏ）

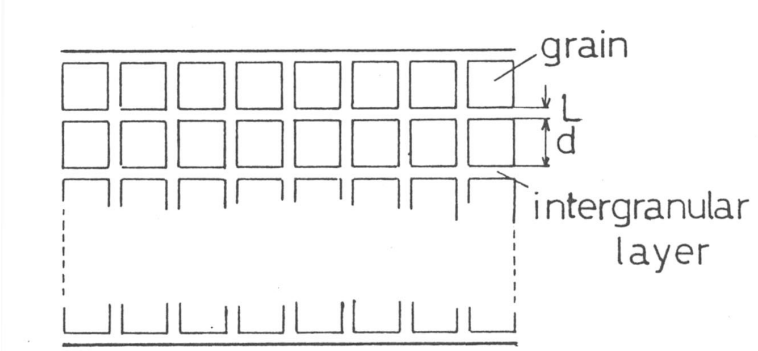


図２．１７　ＺｎＯバリスタの微構造モデル

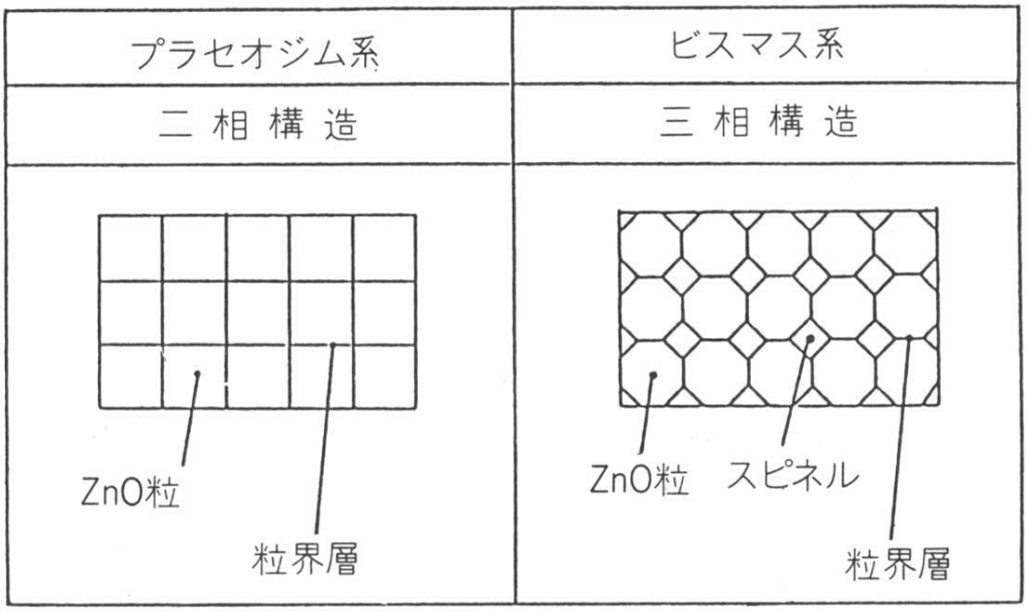


図２．１８　Ｐｒ系バリスタとＢｉ系バリスタの微細構造

一方、Ｂｉ系バリスタの場合、セラミックスの微細構造はＺｎＯ粒とBi_2O_3による粒界相の他粒間に$Zn_7Sb_2O_{12}$なるスピネル粒子が存在し３相構造を形成しており、[23、24] $Zn_7Sb_2O_{12}$スピネル粒子は絶縁体で電気的に不活性であるので動作機構的には両者は同一の接合構造となっているものと考えられる。

さらに、追加実験として、ＺｎＯにＰｒおよびＬａのみを添加しＣｏを加えない焼結体を作製し、この基本構造とほゞ同様の構造を持つセラミックス素子を作製した。**図２．１９**はこれらの焼結体の$V-I$特性である。また**表２．７**には図２．１９より得られた焼結体の抵抗値およびＺｎＯバリスタの低電流のオーミック領域での抵抗値を示した。この表によりＣｏの添加により抵抗値が飛躍的に増大していることが明らかである。以上の事実から次の様にまとめることができる。すなわち、

（１）粒界の稀土類酸化物層は存在しないか、存在したとしても粒界層自体は高抵抗値を持たない。
（２）高抵抗層は粒界とＣｏを固溶したＺｎＯ粒との界面近傍に形成されている。

（１）については稀土類酸化物自体は本来絶縁体であるが、数１０ｎｍ以下の極めて薄い層であるため結晶性も悪く、欠陥が多いため低抵抗化したものと考えられる。（２）についてはＺｎＯの粒界界面付近には電位障壁が形成されておりこの領域では電子が欠乏した空乏層を形成し高抵抗層を形成しているものと考えられる。[25] このように考えるとＺｎＯバリスタの粒界近傍のバンド構造は**図２．２０（ａ）**のように考える事ができる。この様なバンド構造は半導体接合におけるショットキー障壁（Ｓｃｈｏｔｔｋｙ　Ｂａｒｒｉｅｒ）[26] を背中合わせに結合した構造となるので二重ショットキー障壁（ＤＳＢ、Ｄｏｕｂｌｅ　Ｓｃｈｏｔｔｋｙ　Ｂａｒｒｉｅｒ）と呼ぶことができる。したがって、ＺｎＯバリスタの粒界には二重ショットキー障壁が形成されておりこの領域が粒界高抵抗層を形成している。添加した稀土類酸化物層自体は低抵抗でありバリスタの導電機構上は大きな役割を果たしていない。むしろ、Ｃｏと同様に二重ショットキー障壁の形成に寄与しているものと考えられる。

２．４．２．５　トンネル電流による動作機構

粒界のバンド構造を図２．２０（ａ）の様に考えるとバリスタ特性の動作原理を次のように考えることができる。バリスタに電圧が印加されると粒界の二重ショットキー障壁は図２．２０（ｂ）のように変形し、$I-V$特性は主に逆バイアス側のショットキー障壁によって支配される。この時の電流は障壁を越える熱励起電流によって決定されるので$I-V$特性は次式によって表される。[27]

表 2．7 オーミック領域の抵抗値

添加物濃度（a%）			焼成温度 (℃)	抵抗値 (Ω)	α	粒径 (μm)
La	Pr	Co				
－	0．1	5．0	1300	$4．2\times10^{9}$	40	26
0．5	0．5	1．0	1350	$1．0\times10^{8}$	30	57
－	0．1	－	1300	4．5	1	27
0．5	0．5	－	1350	1．7	1	58

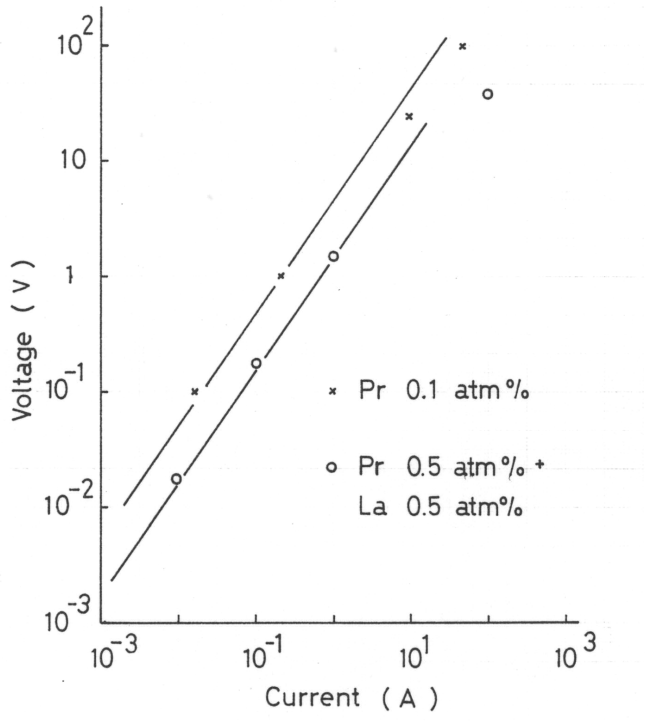
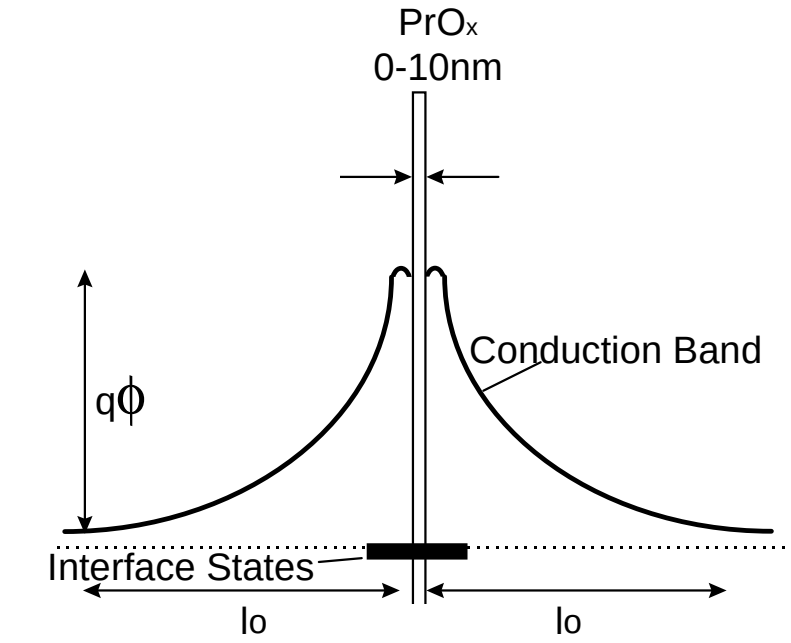
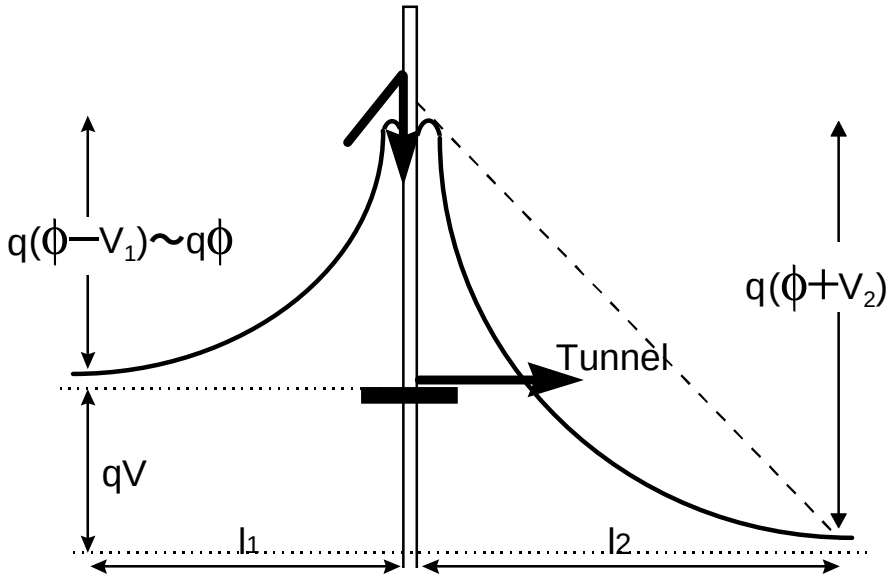


図2．19 $ZnO-Ln_2O_3$系セラミックスの$V-I$特性



(a) V=0



(b) V=V

図２．２０　粒界バンド構造の印加電圧による変形

$$I = AT^2 \exp\left\{-\frac{-q(\phi - \gamma\sqrt{F})}{kT}\right\}\cdot\left\{1 - \exp\left(-\frac{qV_2}{kT}\right)\right\} \qquad (2.\ 7)$$

但し、AはＲｉｃｈａｒｄｓｏｎ定数で、$A = \dfrac{4\pi qmk^2}{h^3}$、$\gamma = \sqrt{\dfrac{q}{4\pi\varepsilon_s}}$、$F$は逆バイアス側障壁の電界強度、$V_1$、$V_2$はそれぞれ順方向、逆方向障壁に加わる電圧である。またϕは無印加電圧時の二重ショットキー障壁の高さ（単位：Ｖ）、ε_sはＺｎＯの誘電率である。印加電圧が低い場合、上式は

$$F \approx 0$$
$$\left\{1 - \exp\left(-\frac{qV_2}{kT}\right)\right\} \approx \frac{qV_2}{kT}$$

であるので、

$$I = AT^2\left(\frac{qV_2}{kT}\right)\exp\left(\frac{q\phi}{kT}\right) \qquad (2.\ 8)$$

となりほゞ電圧に比例したオーミックな特性を示す。

一方、印加電圧が増大すると逆バイアス側の電界強度は強くなり、粒界準位に捕獲されていた電子は空乏層を通過してトンネル電流として流れ始める。この時の$I-V$特性は、逆バイアス側障壁を**図２．２１**の様な三角形型障壁にて近似すると次のＦｏｗｌｅｒ－Ｎｏｒｄｈｅｉｍの電界放出の式を適用できる。[28)]

$$I = \frac{q^2F^2}{8\pi h\phi}\exp\left\{-\frac{8\pi\sqrt{2m}}{3qhF}(q\phi)^{3/2}\right\} \qquad (2.\ 9)$$

この$I-V$特性は指数項の分母に電界強度Fの逆数が入っており、Fの増大に対し指数的に電流が増大することを示しておりＺｎＯバリスタの高いαを説明するものと考えられる。三角形障壁の場合、Fは、

$$F = \sqrt{\frac{qN_d}{2\varepsilon_s}(\phi + V_2)} \qquad (2.10)$$

で与えられ、第５章で述べるように順方向側障壁に掛かる電圧、V_1はほゞ０なので

$$V = V_1 + V_2 \approx V_2 \qquad (2.11)$$

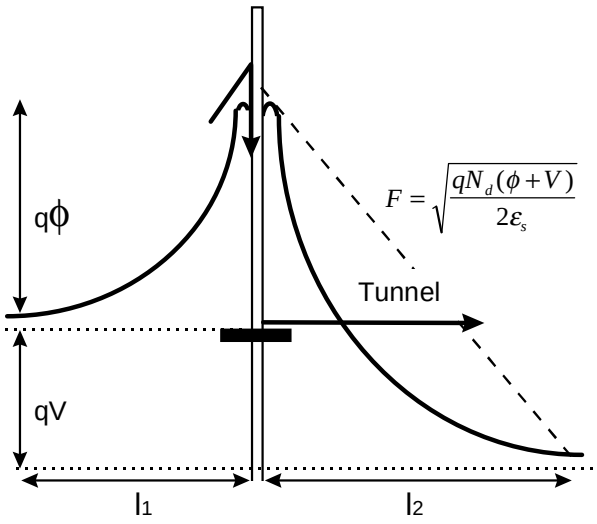
として良い。したがって、$I-V$特性としては、

$$I = \frac{q^3}{16\pi h}\frac{N_d}{\varepsilon_s}\frac{\phi + V}{\phi}\exp\left(-\frac{16\pi}{3h}\sqrt{\frac{m\varepsilon_s}{N_d(\phi+V)}}\phi^{3/2}\right) \qquad (2.12)$$

となる。

$$\alpha = \frac{d\log I}{d\log V} \qquad (2.13)$$

であるので、（２．１２）式より非直線指数を求めると以下のようになる。



(b) V=V

図２．２１　三角形障壁近似の電界強度

$$\alpha = \frac{8\pi\sqrt{m\varepsilon_s}}{3h} \cdot \frac{1}{\sqrt{N_d}} \cdot \frac{V}{(1+V/\phi)^{3/2}} \qquad (2.14)$$

（２．１４）式よりαはN_dが小な程、ϕが大な程、増大することが分かる。$N_d = 10^{18}\ cm^{-1}$、$\phi = 0.8\ eV$、$V_2 = 1.4\ V$を代入すると、αは約３０が得られ、ほゞ実際のＺｎＯバリスタと同等の数値となった。

２．５　結論

酸化亜鉛粉末に稀土類酸化物およびコバルトを添加し、空気中にて焼結したものを試作し、優れた非直線抵抗特性を持つことを見いだした。さらにセラミックスの微細構造と電気特性を詳細に検討し以下のことを明らかにした。

１）Ｐｒ系およびＴｂ系ＺｎＯバリスタはαが４０を越える優れた非直線特性を持っておりバリスタ素子として実用性の高いものである。但しＴｂは産出量がＰｒに比し１／５の少量であるため高価で実用的には不向きであるので検討対象をＰｒに絞った。

２）添加した稀土類酸化物はLn_2O_3型の酸化物となっており、ＺｎＯ粒の多重点となる粒界に厚さ数μｍの粒界層を形成するが、二粒子境界の界面では数１０ｎｍ以下の厚さの粒界層しか形成していない。

３）ＺｎＯバリスタの基本構造は粒界におけるＺｎＯ－LnO_x極薄層－ＺｎＯ構造であり、セラミックス素子はこの粒界構造の直列数に比例したバリスタ電圧を持つ。

４）粒界当たりのバリスタ電圧V_{GB}は組成や焼成温度によって大きく変わらずほゞ一定の１．４Ｖである。

５）バリスタ動作の発現は稀土類酸化物粒界層自体にあるのではなく、粒界近傍に形成された二重ショットキー障壁に起因しているものと考えられる。添加するPr_6O_{11}は、Co_3O_4と同様、二重ショットキー障壁の形成を促進しているものと思われる

６）バリスタの高い非直線特性は二重ショットキー障壁を通過して流れるトンネル電流によって説明でき、この機構による$I-V$特性の理論式を求めた。この式から得られるαが実際のＺｎＯバリスタの値とほゞ同等であることを確認した。

参考文献

１）M.Matsuoka, Jpn. J. Appl. Phys., **10**, 736(1971)

２）松岡道雄、増山勇、飯田義男、第１回固体素子コンファレンス予稿集、p33(1969)

３）L. M. Levinson and H. R. Philipp, J. Appl. Phys., **46**, 1332(1975)

４）G. D. Mahan, L. M. Levinson and H. R. Philipp, J. Appl. Phys., **50**, 2799(1979)

５）J. Bernasconi and S. Straessler, et al., Solid State Comm., **21**, 867(1977)

６）J. D. Levine, Crit. Rev.Solid State Sci., **5**, 597(1975)

７）P. R. Emtage, J. Appl. Phys., **48**, 4372(1977)

８）G. E. Pike and C. H. Seager, J. Appl. Phys., **50**, 3414(1979)

９）R. Einzinger, Appl. Surf. Sci., **3**, 340(1979)

１０）「希土類の科学」、足立吟也、化学同人(1999)

１１）R. L. Fullman, Trans. AIME, **197**, 447-52(1953)

１２）小松和蔵、宮本美貴夫、藤田尚志、守吉佑介、窯業誌、**76**, 407(1968)

１３）R. E. Ferguson, E. D. Guth, and L. Eyring, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3890-94(1954)

１４）K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, "Non-Ohmic Properties of ZnO-Rare Earth Metal Oxide-Co_3O_4 ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., **16**, 1361(1977)

１５）向江和郎、津田孝一、セラミックス論文誌、「Ｐｒ系ＺｎＯバリスタの$C-t$特性」、**100**(8), 1048-1052(1992)

１６）L. F. Lou, J. Appl. Phys., **50**, 555(1979)

１７）O. L. Krivanek and P. Williams, Appl. Phys. Lett., **34**, 805(1979)

１８）J. T. C. Van Kemanade and R. K. Einthoven, J. Appl. Phys., **50**, 938(1979)

１９）R. Einzinger, Appl. Surf. Sci., **3**, 340(1979)

２０）G. D. Mahan, L. M. Levinson and H. R. Philipp, J. Appl. Phys., **50**, 2799(1979)

２１）U. Schwing and B. Hoffmann, J. Appl. Phys., **51**, 4558(1980)

２２）F. A. Selim, T. K. Gupta P. L. Hower and W. G. Carlson, J. Appl. Phys., **51**, 765(1980)

２３）M. Inada, Jpn. J. Appl. Phys., **17**, 1(1978)

２４）M. Inada, Jpn. J. Appl. Phys., **18**, 1439(1979)

２５）R. C. Neville and C. A. Mead, "Surface Barriers on Zinc Oxide", J. Appl. Phys., **41**, 3795(1970)

２６）S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd ed., p245, John Wiley, 1981

２７）向江和郎, 「粒界の電気的性質」, セラミックス, **16**, 473(1981)

２８）R. H. Fowler, and L. N. Nordheim, "Electron Emission in Intense Electric Fields", Proc. Roy. Soc., **A119**, 173(1928)

第３章　容量－電圧特性による二重ショットキー障壁の評価と アルミニウム添加による素子特性への影響

３．１　はじめに

第２章においてＺｎＯバリスタの動作原理は粒界に形成された二重ショットキー障壁に基づいているものとした。しかしながら、この粒界二重ショットキー障壁がどのような理由で形成され、どのような性質を持つのかは不明である。他方、これらの事項が明らかにされなければ、バリスタの動作原理の解明が困難になるばかりでなく、実用的な素子として必要な、特性の設計、制御、信頼性の確保なども難しいものとなる。単結晶半導体においては、この様な接合の解析のために接合容量を利用した解析法が多用されてきた。[1)] しかしながら、ＺｎＯバリスタのような多結晶かつ、組成や不純物の存在が不明確な系では半導体物理の適用は不可能とされ､その半導体的性質の定量的解明がなされていなかった。このような状況から、ＺｎＯバリスタに関わる材料開発や、特性改善などは試行錯誤による経験的な手法に頼らざるを得ず、科学的な理論に立脚した手法の確立が困難な状態であった。しかしながら、新しい材料の開発や設計・制御を建設的に行うためにはこのような状況から離脱することが重要であり、科学的な開発手法の確立を行わなければならない。さらにここで確立された手法はセラミック半導体全般に適用できるものであり、本手法を確立することはセラミック半導体の粒界研究に有力な手段を提供し、その意義は大きいものと考えられる。

本章では、困難であると考えられた半導体物理的解析法の一方法である容量－電圧特性（$C-V$特性）をＺｎＯバリスタにどのようにしたら適用可能であるかを検討し、解析法の確立を行い、さらに実際のＺｎＯバリスタに適用することにより、粒界二重ショットキー障壁の構造、性質を明らかにする。また、アルミニウムなどの添加によって変化したドナー密度を本方法によって測定し、$I-V$特性がどのように影響を受けるか明らかにしバリスタ特性の制御を試みる。

３．２．　ショットキー障壁の容量－電圧特性

ショットキー接合は金属と半導体を接合したときに形成される接合で、半導体素子を作る上でｐｎ接合と同様、最も基本的な接合の一種である。ショットキー接合の接合界面領域では**図３．１**のような電位障壁が形成されており、この障壁をショットキー障壁と呼んでいる。ショットキー障壁は接合に起因する静電容量を持っており、この容量は印加電圧による依存性を持っている。半導体物理ではショットキー障壁の$C-V$特性についての理論解析が確立されており実験的にも既に半導体物性解析の定石として確立されている。[1)] 図３．１のショットキー障壁について考えると、障壁の高さ、ϕ、空乏層の巾、l、接合面積をS、半導体のドナー密度を、N_d、誘電率をε_sとすると、次式の関係が成立する。

$$l = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{qN_d}(\phi + V)} \qquad (3.1)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{S}\frac{l}{\varepsilon_s} = \frac{1}{S}\sqrt{\frac{2(\phi + V)}{q\varepsilon_s N_d}} \qquad (3.2)$$

ここで印加電圧、V、は逆バイアスの時の符号を正とする。したがって、

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{S^2}\frac{2}{q\varepsilon_s N_d}(V + \phi) \qquad (3.3)$$

となり、縦軸を静電容量、C、の自乗を逆数にとり、横軸に電圧をとると、直線が得られる。さらに、このx切片より障壁高さ、ϕが、直線の傾きよりN_dを求めることができる。**図３．２**はW－Ｓｉ系およびW－ＧａＡｓ系のショットキー障壁の$1/C^2$プロットの測定例でいずれの例も直線を形成し、この直線のx切片、傾きより障壁高さ、ドナー密度を求めることができる。[2)] このように$C-V$特性の解析は半導体解析分野においては既に重要な評価手法と位置づけられている。

３．３　セラミック半導体の容量－電圧特性に関する既往研究

セラミック半導体に上記、半導体理論を導入し定量的に解析することはセラミックスの特殊性からあまり多く行われてはいないのが実状と言える。その特殊性とは主として、組成上の非制御性や、構造上の複雑性であろう。半導体理論は極めて精密に制御された組成を前提に確立されたものであり、セラミックスのように微量不純物、結晶欠陥などが制御されることなく導入されたり未知である系では半導体理論を適用することは不可能と考えられた。しかしながらセラミックスの粒界を半導体接合と捉え、バイクリスタルの特性と比較することから始まり[3)] 次第に定量的な取り扱いも増えて来るようになった。セラミック半導体の$C-V$特性も同様で、当初は定性的な取り扱いが報告された。Ｇｅｒｔｈｓｅｎら[4)] はＢａＴｉO_3系ＰＴＣサーミスタの$C-V$特性を測定し、電圧印加により容量が減少することからＰＴＣ特性の発現を粒界に帰した。桑原[5)] らはＢａＴｉO_3セラミックスの表面にＢｉ$_2$Ｏ$_3$層を挟んだ銀電極によって形成されたデバイスの$C-V$特性を測定し、当時進展しつつあったＭＯＳ（金属－酸化物－半導体）構造理論を適用して定量的解析を導入した。しかしながら、電極とセラミックス界面の$C-V$特性解析に留まり粒界の解析にまでには至らなかった。

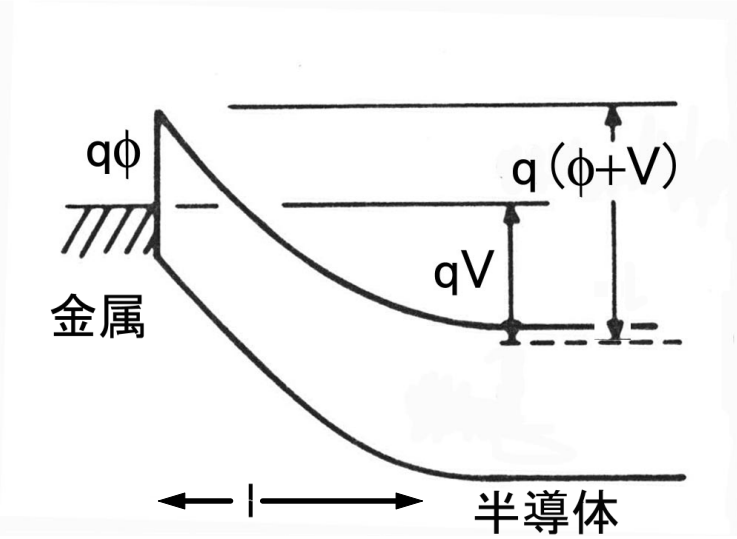


図３．１　ショットキー障壁

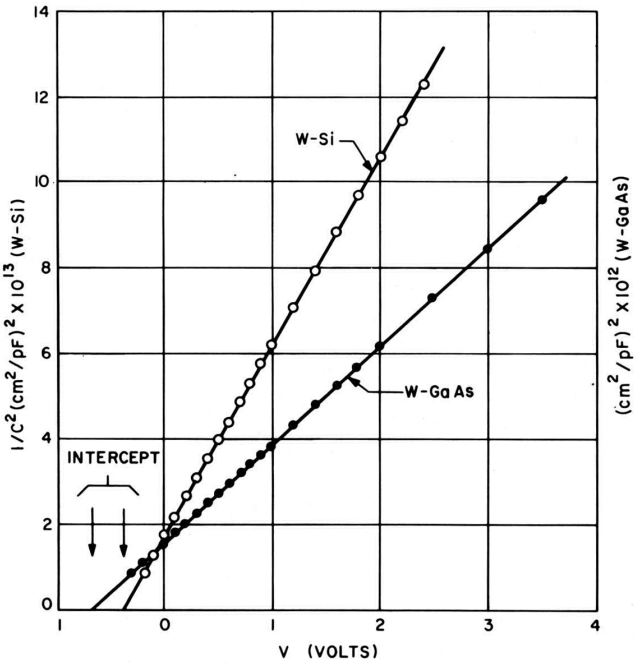


図３．２　Ｗ－Ｓｉ、Ｗ－ＧａＡｓ系ショットキー接合の１／Ｃ^{2}プロット

その後、ＺｎＯバリスタへの定量的取り扱いも試み始められ、Ｍｏｒｒｉｓ[6]はＢｉ系ＺｎＯバリスタの$C-V$特性を測定し、単純なショットキー障壁理論を適用したが過大な障壁の高さしか得られなかった。これは、粒界障壁に金属－半導体接合の理論をそのまゝ適用したためで、二重ショットキー障壁の順方向分障壁による容量を考慮しなかったためであると考えられる。Ｅｍｔａｇｅらは静電容量の電圧依存性を粒界準位の密度に起因するものとしたが障壁高さやドナー密度について考慮した定量的な考察は行わなかった。[7]

３．４　実験

第２章で用いた組成Ａで１３００℃焼成の素子（試料Ａ）および組成Ｂで１３５０℃焼成の素子（試料Ｂ）について$C-V$測定を行った。この時の試料の厚みは１mmで、電極としては銀電極を焼き付けたものを用いた。容量の測定は**図３．３**に示した様に、容量計はＹＨＰ製４２７０Ａ型自動キャパシタンスブリッジを用いた。印加電圧には外部の電源を用い、印加電圧増大に伴う電流負荷に耐えるように配慮した。また素子に印加される電圧は素子の電極から直接測定し、電源の内部抵抗による電圧降下の影響を除去した。さらに、電源および電圧計は直列インダクタンスにより交流的にキャパシタンスブリッジとは分離し測定静電容量に影響を与えないようにした。印加電圧が高く、ブリッジの耐圧を越える場合は大容量のコンデンサにより直流電圧カットを行う必要がある。測定周波数は１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ、および１００ｋＨｚにて行った。

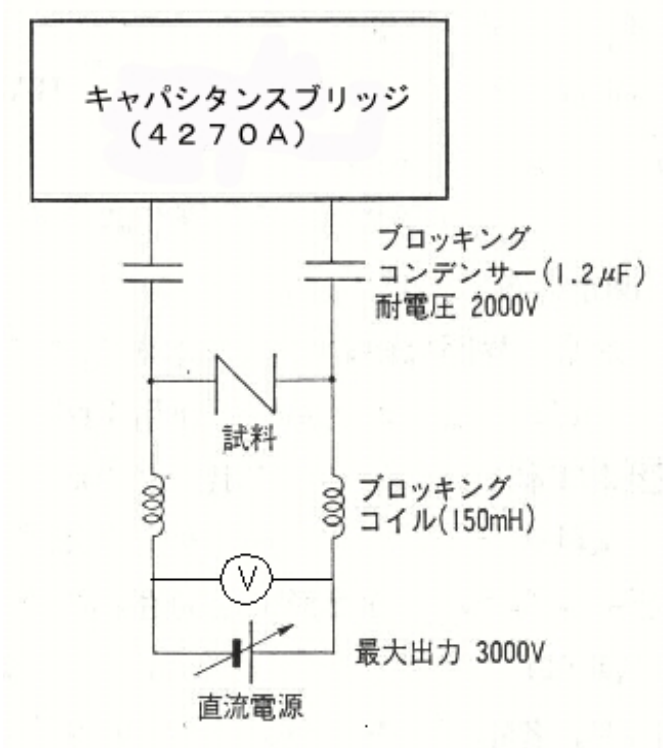


図３．３　$C-V$特性測定装置ブロック図

３．５　結果および考察

３．５．１　容量－電圧特性測定結果

図３．４および**図３．５**に試料Ａおよび試料Ｂの$C-V$特性測定結果を示した。これらの結果は単純なショットキー接合と同様に、印加電圧の増加とともに減少した。図３．４、図３．５には周波数依存性も示したが、両試料ともに周波数が増大する程容量は減少した。これは誘電率、ε_sが高周波数程低くなるためと低速な粒界準位あるいはトラップへの電子の充放電が高周波数では対応できなくなるためと思われる。印加電圧がバリスタ電圧に近づくと容量はやゝ増大する兆候を示した。さらに電圧を上げると、通電電流が増大するためブリッジの平衡が取れず測定不能となった。この傾向は測定周波数が高いほど少なかったがこの理由は高周波ほどキャパシタンスのコンダクタンスが高く、測定用微小交流電流が大きくなるため平衡が取りやすいためと思われる。しかしながら、高電圧印加時におけるキャパシタンスの増加は交流電圧印加時における容量性電流測定の結果からも実際に増加していることが判明した。[8)] この理由については未だ不明であるが、電圧増大に伴い、トンネル電流など粒界電子準位を経由した電流が増大し、これに伴い、粒界に捕獲された電荷が減少し、これが空乏層の巾を縮小させるためと考えられる。

無電圧時の容量は試料ＡとＢでは大きく異なり、試料Ａでは約４ｎＦ、試料Ｂでは６ｎＦ前後であった。この理由は後に述べるように両試料での粒径の違いによるものである。

３．５．２　ショットキー障壁理論の粒界二重ショットキー障壁への展開

セラミック半導体は結晶粒自体が低抵抗である場合は、粒界に形成された絶縁層あるいは二重ショットキー障壁のような高抵抗層によりコンデンサが形成される。したがって、セラミック全体としては**図３．６**に示すような微小なコンデンサを直並列に接合したものと考えることができ、セラミックスの容量は粒界個々の容量を直列数で除した値に対応する。このため、セラミックスの容量は直接、粒界の状態を反映していると見なすことができ、これを解析することにより粒界の状況を把握することができる。本節では、この考え方を基に、３．２節のショットキー障壁理論をセラミックス粒界における二重ショットキー障壁に展開し、セラミックスに即した$C-V$特性解析手法を理論構築し、二重ショットキー障壁の性質を明らかにする。

３．５．２．１　二重ショットキー障壁の容量－電圧特性解析法の確立

３．２節では$C-V$特性解析は半導体接合を評価する上で重要な手法であることを述べたが、本節では、この方法を二重ショットキー障壁に適用し、本手法が、若干の変更をすることによってセラミックス半導体の粒界における二重ショットキー障壁の解析にも適用でき、それが二重ショットキー障壁の構造について重要な知見を与えることを示す。[9)]

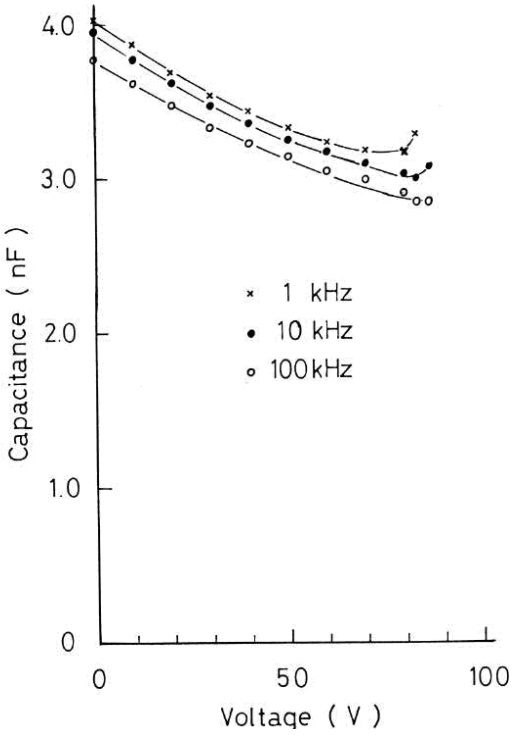


図3．4　試料Aの$C-V$特性

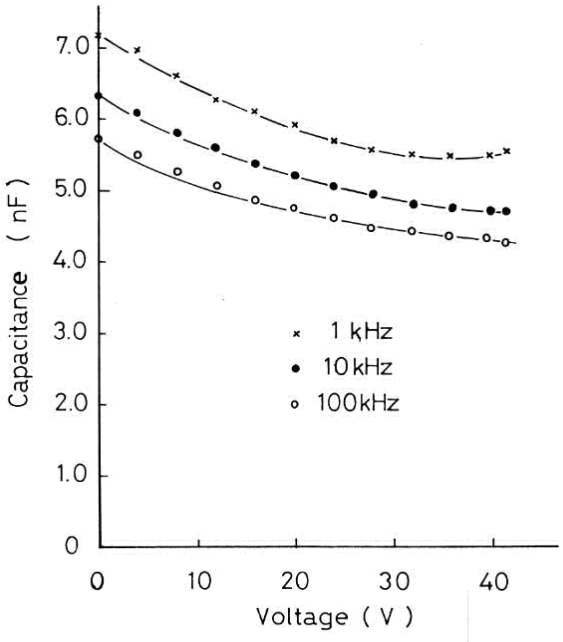


図3．5　試料Bの$C-V$特性

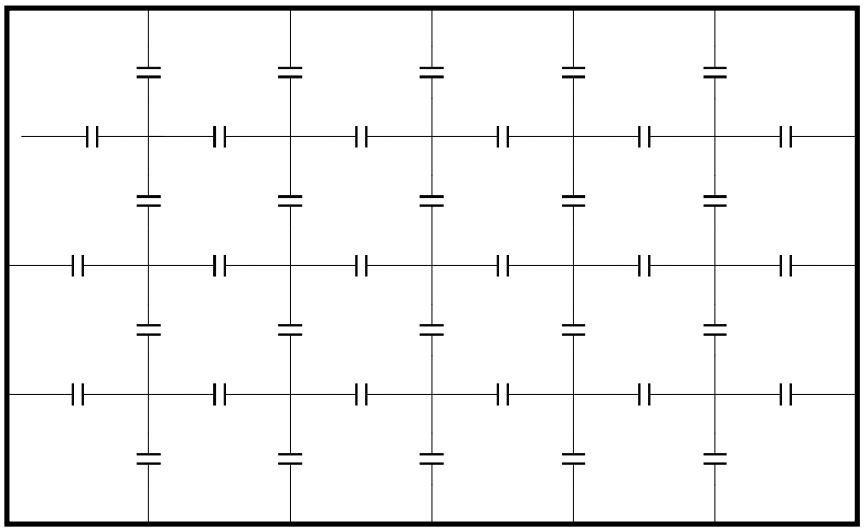


図３．６　ＺｎＯバリスタの等価回路モデル

前章で示したようにＺｎＯバリスタの粒界のバンド構造は**図３．７**のように示されるがこの図において、左側（順バイアス側）および右側（逆バイアス側）の障壁について空乏層の巾、l_1、l_2とすると、[9、10)]

$$l_1 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{qN_d}(\phi - V_1)} \qquad （３．４）$$

$$l_2 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{qN_d}(\phi + V_2)} \qquad （３．５）$$

で表される。印加電圧がなく、$V = V_1 = V_2 = 0$の場合の障壁の高さは

$$\phi = \frac{qN_d}{2\varepsilon_s} l_0^{\,2} \qquad （３．６）$$

となる。但しl_0は$V = 0$の時の空乏層の巾である。二重ショットキー障壁はこの二つの空乏層が直列接合されたものであるから（３．４）式、（３．５）式より、全体の空乏層巾および容量は

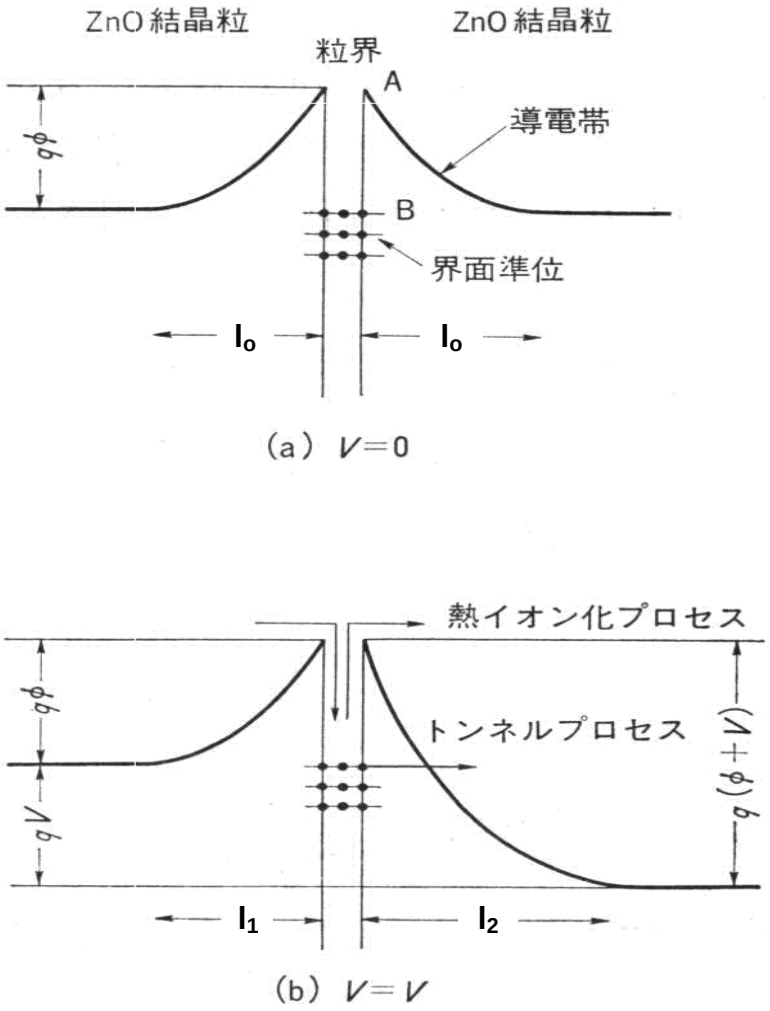


図３．７　粒界二重ショットキー障壁

$$l = l_1 + l_2 \qquad (3.7)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{S}\frac{l_1 + l_2}{\varepsilon_s} \qquad (3.8)$$

$$= \frac{1}{S}\sqrt{\frac{2}{q\varepsilon_s N_d}}(\sqrt{\phi - V_1} + \sqrt{\phi + V_2}) \qquad (3.9)$$

となる。印加電圧によりV_1，V_2がどのように分担され左右の障壁の高さがどのように変化するかによって（３．９）式の二重ショットキー障壁の静電容量が決定されることになる。V_1，V_2がどのように決定されるかは粒界の電子準位がどのように分布しているかによって決定され、詳細については第５章において述べるがここでは現実的な場合について述べる。粒界は結晶の周期性が大きく乱れ、異原子なども存在することが多いため粒界の電子準位は準位密度が高いと考えられる。このような場合、順バイアス側の障壁のフェルミ準位は不変で初期状態とほゞ同じである。[10] したがって

$$V_1 \approx 0 \qquad (3.10)$$

$$V = V_1 + V_2 \approx V_2 \qquad (3.11)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{S}\sqrt{\frac{2}{q\varepsilon_s N_d}}(\sqrt{\phi} + \sqrt{\phi + V_2}) \qquad (3.12)$$

となる。印加電圧なしの時、すなわち、$V \approx V_2 = 0$、の静電容量をC_0とすると、

$$\frac{1}{S}\sqrt{\frac{2}{q\varepsilon_s N_d}}\sqrt{\phi} = \frac{1}{2C_0} \qquad (3.13)$$

（３．１３）式を用いて（３．１２）式を書き換えると、

$$(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0})^2 = \frac{1}{S^2}\frac{2}{q\varepsilon_s N_d}(V + \phi) \qquad (3.14)$$

を得る。
したがって、（３．１４）式の左辺を縦軸に、印加電圧を横軸に取ってプロットすると直線が得られ、そのX切片よりϕ、すなわち二重ショットキー障壁の高さが、傾きよりＺｎＯ結晶粒のドナー密度、N_dが求められる。

３．５．２．２　変形$1/C^2$プロット

次に図３．４および図３．５の結果をより定量的に解析を行う。前節の（３．１４）式によるプロット（以後、変形$1/C^2$プロットと呼ぶ）を行ったものが**図３．８**である。前節の各式は単一の粒界に着目して求めた関係であるので、図３．４、図３．５の$C-V$特性の値を粒界当たりの値に換算してプロットした。すなわち、素子の平均粒径をd、素子の厚さをt、粒界層の巾をLとし素子の印加電圧を$V_{element}$、静電容量を$C_{element}$とすると、図２．１１で示したような立方体モデルを用いると、

$$n = \frac{t}{d+L} \approx \frac{t}{d} \qquad （３．１５）$$

$$V = V_{element} / n \qquad （３．１６）$$

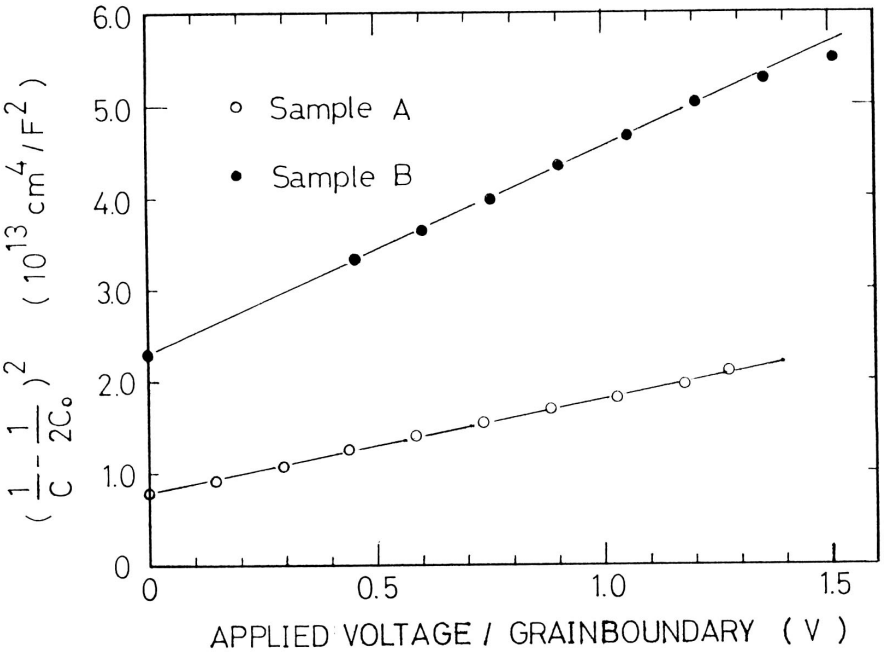


図３．８　試料A、Bの変形１／Ｃ^{2}プロット

$$C = nC_{element} \qquad (3.17)$$

となるので（３．１６）式、（３．１７）式によって得られた値をプロットした。
また、$V_{element}$や$C_{element}$を用いて（３．１４）式を表すと、

$$\left(\frac{1}{C_{element}} - \frac{1}{2C_{element0}}\right)^2 = \frac{1}{S^2}\frac{2n}{q\varepsilon_s N_d}(V_{element} + n\phi) \qquad (3.18)$$

のようになる。

図３．８（変形$1/C^2$プロット）より試料Ａ，Ｂともに直線上に乗り、（３．１４）式に示された直線関係が確認された。これらの２直線より得られたϕおよびN_dを**表３．１**に示した。ＺｎＯの誘電率、ε_sを純粋のＺｎＯ結晶の値、$\varepsilon_s = 8.5\varepsilon_0$を用いると、（３．１４）より得られた$N_d$は１．６×１０^{18}ｃｍ$^{-3}$、および０．７６×１０^{18}ｃｍ$^{-3}$で両者ともに１０^{18}ｃｍ$^{-3}$程度の値であった。この値は第１章１．２節でのべた過剰Ｚｎの範囲にあり、ＺｎＯのドナー密度として通常考えられる範囲のものである。

表３．１　変形１／Ｃ^{2}プロットによるϕおよびN_d

試料	ϕ（ｅＶ）	N_d（$\times 10^{18}cm^{-3}$）	空乏層巾（両側）（ｎｍ）
Ａ	０．７２	１．６	４２
Ｂ	１．００	０．７６	６９

一方、障壁高さ、ϕはそれぞれ０．７２ｅＶ、１．００ｅＶが得られた。低電流領域での温度特性から求めた障壁の値０．８９ｅＶとほゞ同等の値であり妥当な値と考えられる。また､空乏層の巾を求めるとそれぞれ障壁両側合わせて４２ｎｍおよび６９ｎｍであった。ϕやN_dの両者の違いは（３．１）式を考慮するとそれぞれのドナー密度および障壁高さの違いが影響しているものと思われる。この点については次章の**４．３節**において述べるように、１３５０℃付近でのＰｒ$_6$Ｏ$_{11}$の液相化による粒界電子準位密度の変化が影響しているものと思われる。[11] また、ショットキー障壁の形成の原因である粒界準位（密度、N_{IS}）に蓄積された電荷は、空乏層の電荷に等しいため次のように求めることができる。いま、無印加電圧の時の空乏層の巾を片側、l_0、粒界蓄積電荷密度をQ_0とすると、

$$N_{IS} = 2N_d l_0 \qquad (3.19)$$

$$Q_0 = qN_{IS} = 2qN_d l_0 \qquad (3.20)$$

で表され、これより試料A、Bそれぞれ6．6×10^{12} cm^{-2}および5．4×10^{12} cm^{-2}が得られた。これらの値も界面準位の密度の通常の値であると考えられる。

以上、実験結果をまとめると、ＺｎＯバリスタの粒界における二重ショットキー障壁の形成が確認され、変形$1/C^2$プロットにより障壁の高さはほゞ０．８ｅＶ、ＺｎＯ粒内のドナー密度は10^{18} cm^{-3}程度、粒界における粒界電子準位密度は10^{12} cm^{-2}程度であることが明らかになった。

３．６　容量－電圧特性のＺｎＯバリスタ開発への適用

３．６．１　微量アルミニウム添加によるN_dの変化

前節で変形$1/C^2$プロットにより粒界での二重ショットキー障壁の基本的パラメータであるϕ、N_d、を求めることができることを示した。本節ではＺｎＯバリスタに意識的にドナー密度を変化させる添加物を加え本解析法を適用し、二重ショットキー障壁がどのように変化するかを調べた。この実験で加えた添加物は、第２章でのべた典型的ドナー形成添加物であるAl_2O_3を用いた。試料作成法は前述した方法と同じであるが、Al_2O_3の添加には添加量がｐｐｍａオーダで微量であるため原料として５%硝酸アルミニウム水溶液を用い、均一にドープされることに留意した。なお、１ｐｐｍａのＡｌ添加は4．2×10^{16} ａｔｏｍ／cm^3に相当する。

図３．９[12]はＡｌ濃度を１０～１００ｐｐｍａ添加した時の変形$1/C^2$プロットである。この図より各々の濃度での測定結果が直線上に乗り、Ａｌ濃度が増大するほど直線の傾きは小さくなっていることが判る。この図より求めたN_dおよびϕの値を添加Ａｌ濃度に対してプロットしたものを**図３．１０**[13]に示した。この図にはＡｌ濃度を２００ｐｐｍａまで添加したものの結果をも示した。この図より変形$1/C^2$プロットによって得られたN_dは約１００ｐｐｍａ程度まで添加したＡｌ濃度に等しいが２００ｐｐｍａ付近になるとN_dはやゝ低くなっている。これは１００ｐｐｍａ程度までは添加したＡｌがＺｎを置換してＺｎ格子位置に固溶してドナーを形成するがそれ以上になると一部がＺｎを置換しない格子間に固溶し、ドナーとして作用しないものと考えられる。一方、求められた障壁高さはいずれもほゞ１．０ｅＶ付近に留まっており、障壁の高さはこの程度のドナー密度の変化では変化しないことが判明した。ϕとN_dには次の関係が導かれる。

$$\phi = \frac{Q^2}{8q\varepsilon_s N_d} \qquad (3.18)$$

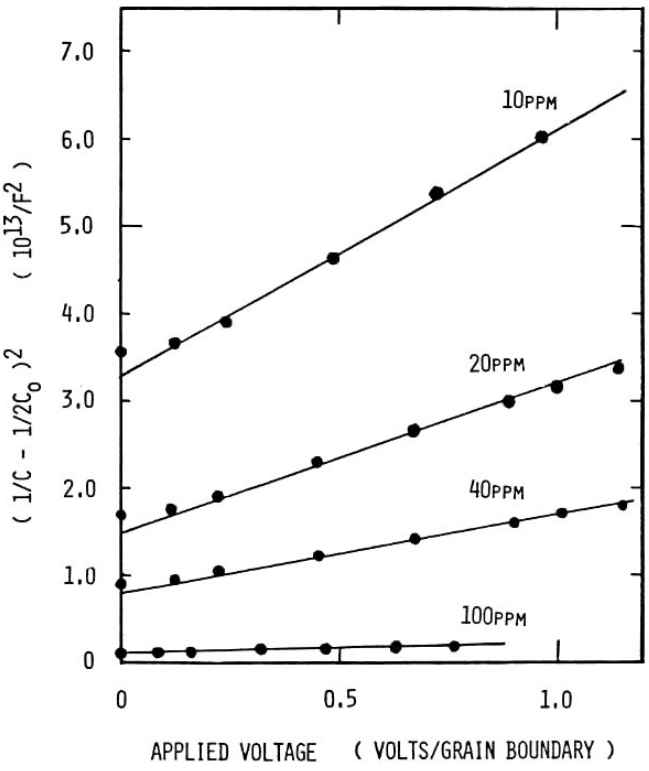


図３．９　Ａｌ濃度変化による１／Ｃ^{2}プロットの変化

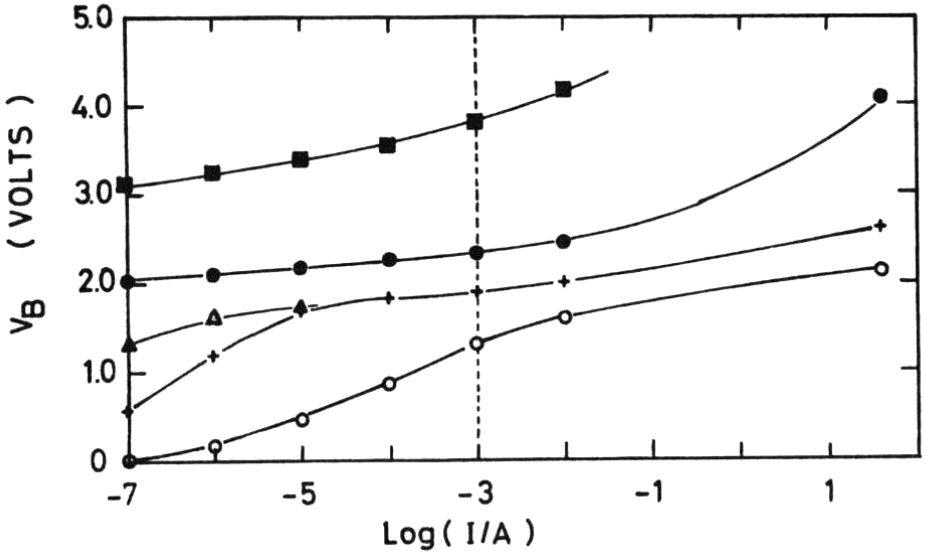


図３．１０　Ａｌ濃度変化による$V-I$特性の制御
■：０ｐｐｍ、●：１０ｐｐｍ、△：５０ｐｐｍ
＋：１００ｐｐｍ、○：２００ｐｐｍ

この関係よりφはN_dはに逆比例して減少するように思われるが、ＺｎＯバリスタの場合フェルミ準位が粒界準位にピン留めされφが大きく変わらないことを示している。

以上で稀土類系ＺｎＯバリスタの粒界二重ショットキー障壁について$C-V$特性解析が有用であること、変形$1/C^2$プロットを行うことにより粒界のバンド構造を明らかにすることができることを示した。

３．６．２　ドナー密度制御による電流－電圧特性制御

前節ではＡｌの微量添加によりＺｎＯ結晶粒のドナー密度を変化させた状況を$C-V$解析によって把握できることを示したが、このようにドナー密度を変化させた場合、空乏層の巾も当然変化するので$I-V$特性も変化すると考えられる。**図３．１１**[14]は前節で用いたＡｌ濃度を変化させた試料の$V-I$特性である。この図では縦軸を単一粒界当たりの電圧で示してあるので粒径変化の影響は相殺されていると考えて良い。トンネル機構による$I-V$特性の理論式は第２章の（２．９）式で示されるが、この式によりN_dが大なほど電流は増大し、（２．１１）式より非直線指数、αは減少することが予測されるが、この予測と同じ変化を図３．１０は示している。バリスタ電圧、V_{1mA}はＡｌ添加量がゼロでは最も高く、３．８Ｖに達し、非直線性は比較的低い。理論的にはαは増大する筈であ

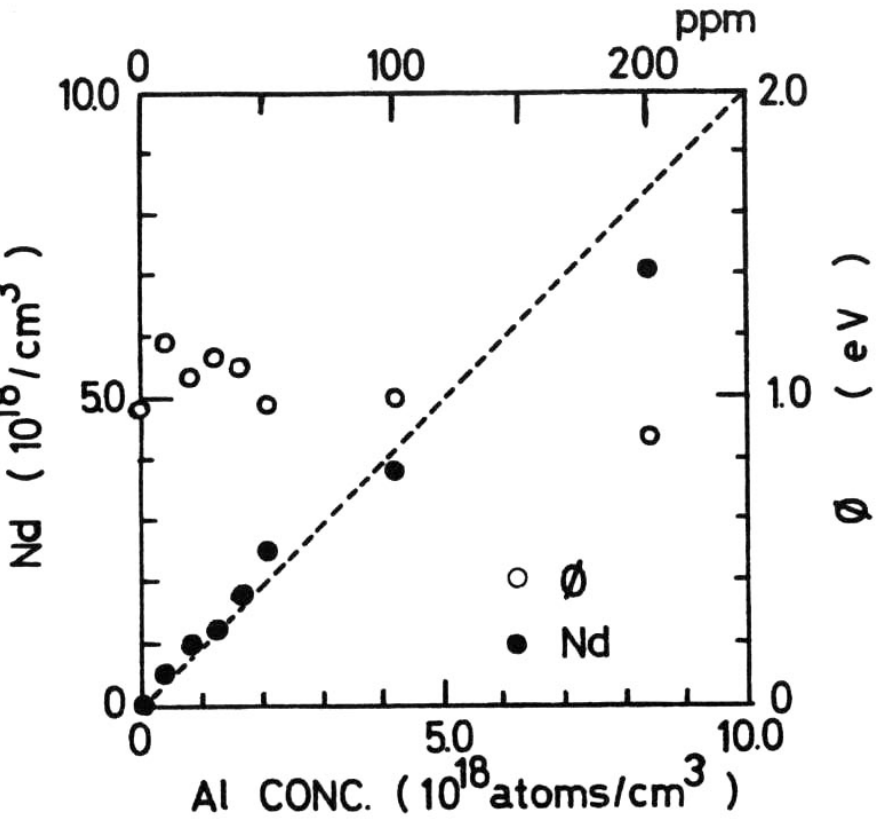


図３．１１　Ａｌ濃度変化によるNd，φの変化

るが、この領域では結晶粒の抵抗も非常に高く、結晶粒自体のオーミックな特性が大きく影響しているためと考えられる。Ａｌ添加量が５０ｐｐｍａ前後になるとバリスタ電圧は約２Ｖになり、非直線性は最も優れαは５０前後となる。Ａｌ添加量が２００ｐｐｍａに増大するとバリスタ電圧は１．３Ｖまで低下し、非直線性も低下した。さらにこの領域では低電圧領域でも電流が大きくなり、いわゆる漏れ電流が大きくなる傾向があった。

次に、バリスタの大電流領域での非直線性について検討する。この領域での非直線性を示す指標として一般に、制限電圧なる指標を用いているが、この値はＺｎＯバリスタの主たる用途であるサージアブソーバのサージ吸収時における保護レベルを示す指標で、値が低い程、保護性能が高い素子であると考えることができる。制限電圧比は、次式で示すように、定められた大電流を通電した時の電圧（制限電圧）とバリスタ電圧（V_0）との比で定義される。すなわち、Rを制限電圧比、通電電流をIとして

$$R = \frac{V_I}{V_0} \qquad （３．１９）$$

で表す。**表３．２**、**図３．１２**はＡｌ濃度を変化させた時の制限電圧比の変化を示したもので、Ａｌ添加量によって制限電圧比が大きく影響を受けることが明らかである。これは大電流領域では、ＺｎＯ粒自体による電圧が無視できなくなることが原因である。すなわち、ＺｎＯバリスタの等価回路は**図３．１３**のように表すことができ、制限電圧、制限電圧比は次式のようになる。

$$V_I = V_{IGB} + Ir_g \qquad （３．２０）$$

表３．２　微量アルミニウム添加による制限電圧比の制御（１４φ素子）

Ａｌ濃度（ｐｐｍａ）	Ｎｄ（$10^{18}cm^{-3}$）	制限電圧比 （Ｖ４０Ａ／Ｖ１ｍＡ）
０	０．０１９	測定不可
１０	０．５４	１．７８
５０	２．４	１．３８
１００	３．６	１．４０
２００	７．１	１．８９

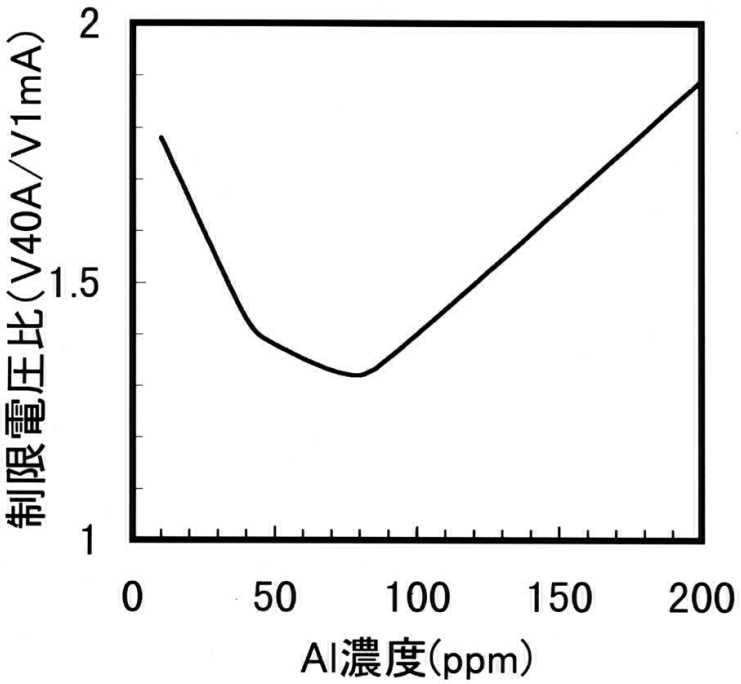


図３．１２　Ａｌ濃度変化による制限電圧の変化

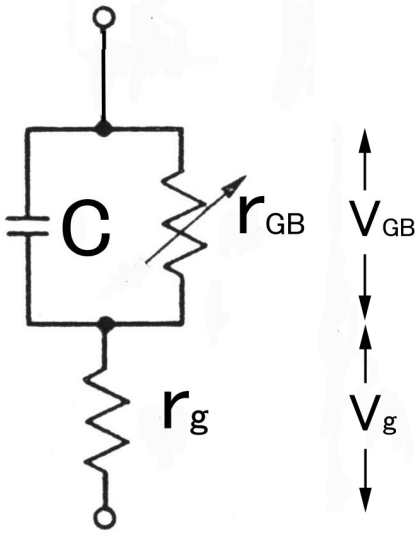


図３．１３　ＺｎＯバリスタの等価回路

$$R = \frac{V_{IGB}}{V_0} + \frac{I}{V_0} r_g \qquad (3.21)$$

ここで、V_{IGB}は通電電流がIの時の粒界の電圧、r_gはＺｎＯ結晶自体の抵抗である。したがって、Iが小さいときはRは粒界特性のみに依っているが、Iが大きくなると粒界自体の抵抗（r_g）によって発生する電圧が大きくなるのである。低Ａｌ添加量でRが大きいのはＺｎＯ結晶粒内のドナー密度（N_d）が低く、r_gが高抵抗化しているためであり、Ａｌ添加量の増大に伴い、Rは低下することが解る。一方、添加量が大きい領域にても再びRが大となるのは、漏れ電流が増大し、バリスタ電圧V_0が異常に低くなるためである。

以上のＡｌ添加量による$I-V$特性の変化は実用上のバリスタを特性制御する上で重要で、ドナー密度が低過ぎては非直線性が低くかつ制限電圧比は高くなり、ドナー密度が高過ぎると、制限電圧は低下するがバリスタ電圧も低下し、さらに漏れ電流も大きくなるので信頼性に欠けてしまう。したがって、実用に供するバリスタはドナー密度を最適な範囲に管理する必要がある。ＺｎＯ中のＡｌ濃度をｐｐｍオーダで分析することはかなり困難で、Ａｌをこのような微量領域で管理することは困難と言えるが、$C-V$解析によりドナー密度をモニターすることにより管理が可能になったと言え、ＺｎＯバリスタの工業化を行う上で重要な役割を果たしているものと考えられる。

３．６．３　変形$1/C^2$プロットの他セラミック半導体への適用

最後に、本方法が稀土類系ＺｎＯバリスタ以外のＺｎＯバリスタやＺｎＯ以外のセラミック半導体に対しても有用であることについて簡単に触れておく。**図３．１４**はＢｉ系ＺｎＯバリスタへ変形$1/C^2$プロットを適用した結果である[14)]。この場合でもＡｌやＬｉのドープによりＺｎＯ結晶粒中のドナー密度が変化し、その値により直線の傾きが変化していることが明確に示されている。また、**図３．１５**[15)]、**図３．１６**[16)]はＳｉＣセラミックスおよびＳｒＴｉＯ$_3$の双晶粒界へ適用した結果で、いずれも変形$1/C^2$プロットが直線に載っていることが明瞭である。

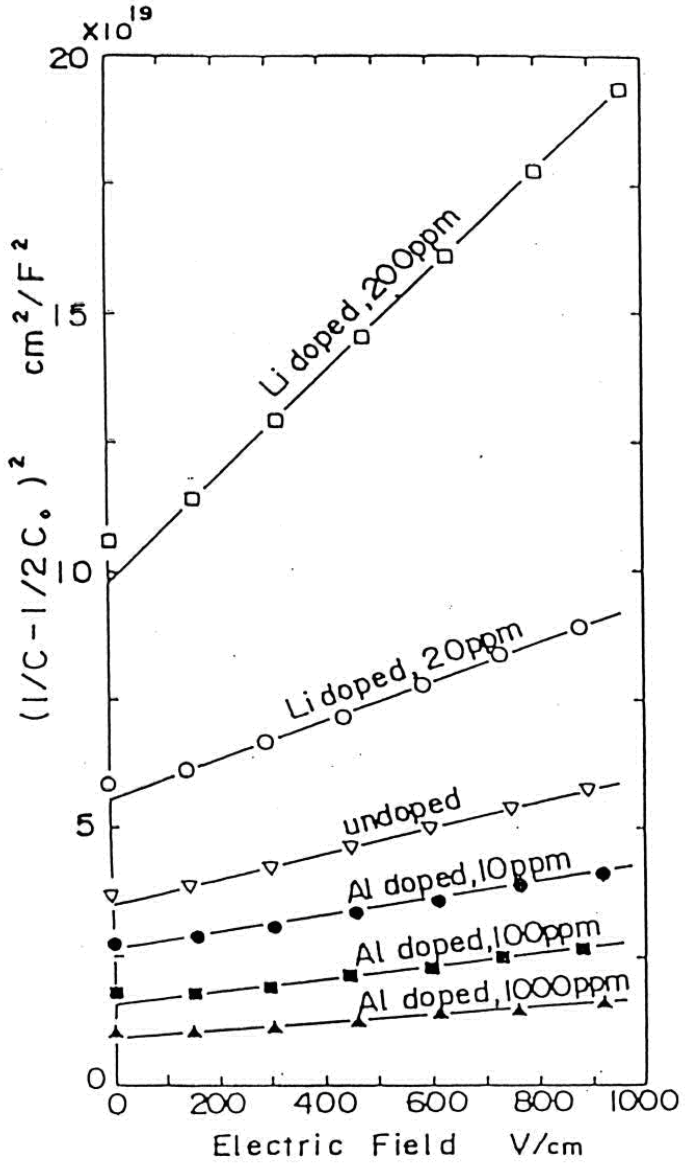


図3．14　Ｂｉ系ＺｎＯバリスタの１／Ｃ^{2}プロット[14)]

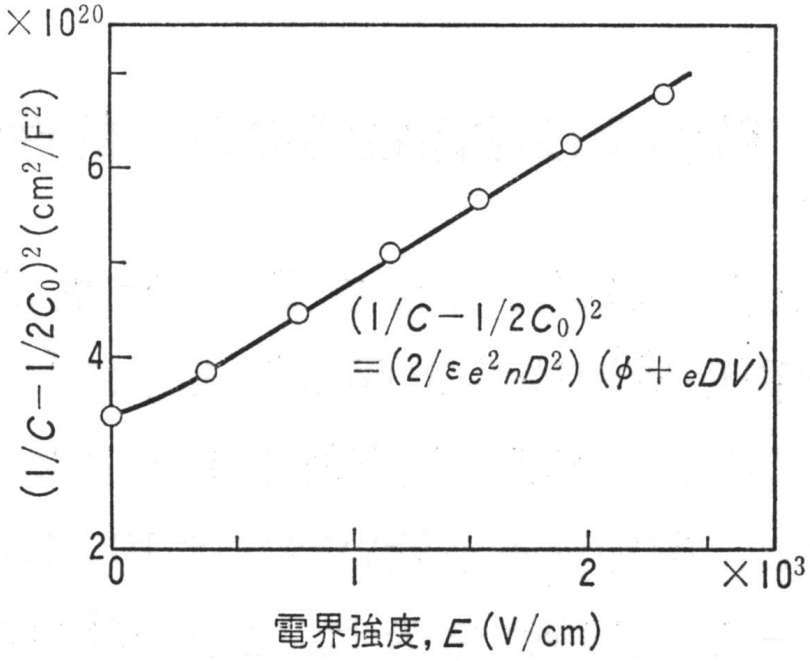


図3．15　ＳｉＣセラミックスの１／Ｃ^{2}プロット[15)]

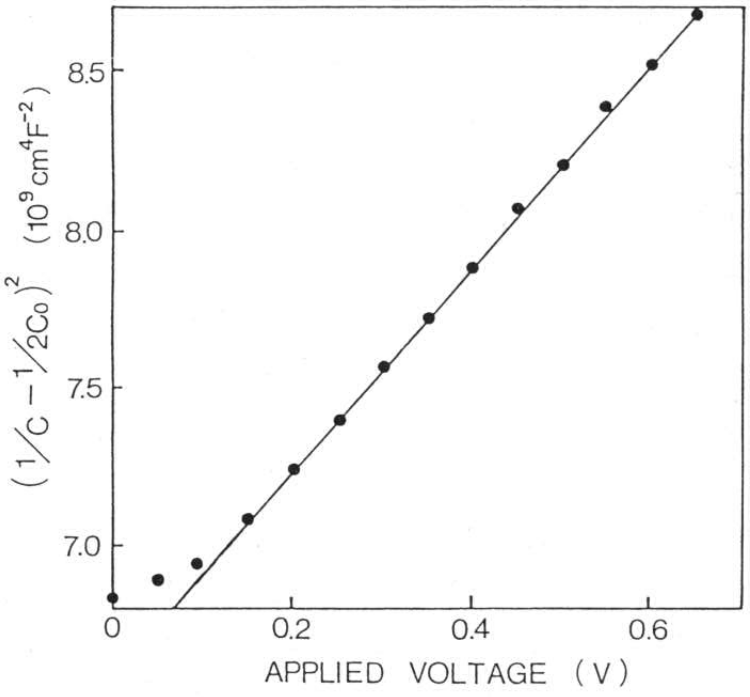


図3．16　ＳｒＴｉＯ$_3$セラミックスの１／Ｃ^{2}プロット[16)]

以上、これまでの検討を整理すると**図３．１７**に示すようになる。

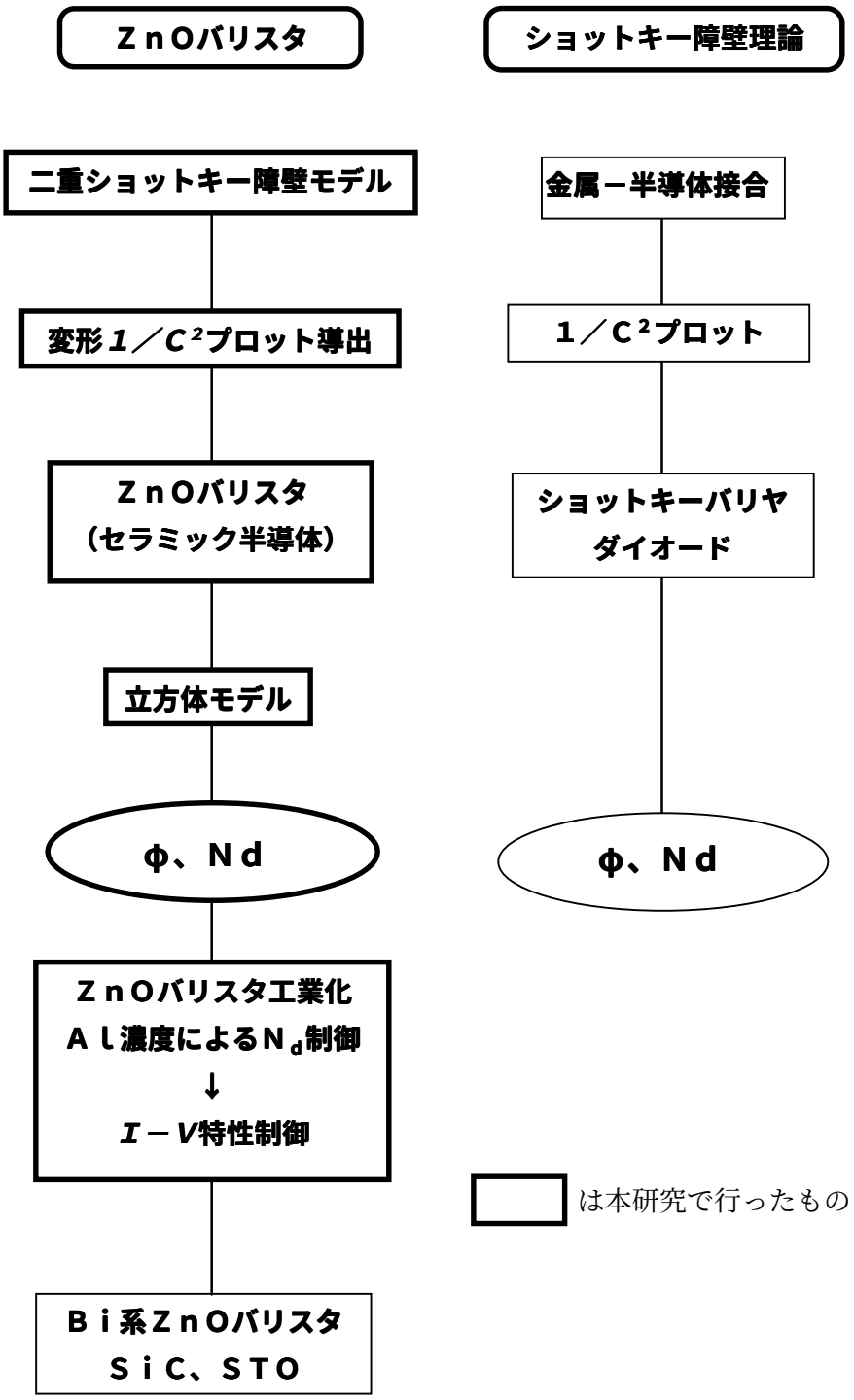


図３．１７　第３章で得られた成果

３．７　結論

ショットキー接合の$C-V$特性解析手法を多結晶系のＺｎＯバリスタに適用し、その解析方法を確立した。本方法によって、粒界に形成された二重ショットキー障壁のバンド構造および半導体的性質を以下のように明らかにした。

１）Ｐｒ系ＺｎＯバリスタの容量は電圧を印加すると次第に減少した。この結果は、バリスタ特性を発現する粒界の高抵抗層が空乏層によって形成されていること、すなわち粒界二重ショットキー障壁が形成されていることを示唆した。

２）粒界における二重ショットキー障壁の$C-V$特性の解析に単結晶のショットキー障壁理論を適用展開し、$1/C^2-V$の直線関係と類似の、二重ショットキー障壁に適用可能な関係式（変形$1/C^2$プロット）を導出した。

３）ＺｎＯバリスタの$C-V$特性測定結果にこの関係式を適用し、上記、変形$1/C^2$プロットがセラミックスにおいても適用できることを確認した。この解析法で得られた直線から粒界の二重ショットキー障壁の高さやＺｎＯ結晶粒中のドナー密度を求めることができた。得られた障壁の高さは０．８ｅＶ、ドナー密度は$10^{18}cm^{-3}$オーダーであることが判った。また、粒界における粒界電子準位密度は$10^{12}cm^{-2}$程度で半導体界面の通常の値であった。

４）微量Ａｌを添加したＺｎＯバリスタにおいては、ＺｎＯ結晶粒中のドナー密度がＡｌ添加濃度にほゞ比例し、Ａｌはドナー形成の役割を果たしていることが確認された。また二重ショットキー障壁の高さはＡｌ添加量にあまり依存せずほゞ１．０ｅＶを保っており、フェルミ準位が粒界電子準位にピン留めされていることが明らかにされた。

５）Ａｌ添加量により$I-V$特性は大きく変化し、これがＺｎＯ中のドナー密度の変化によるものであることが判った。さらにこの関係は導電機構がトンネル機構であることを支持した。また、Ａｌ添加量を制御することによりＺｎＯバリスタの$I-V$特性を制御することが可能であることを示した。

６）ここで確立した$C-V$特性解析手法は他のセラミック半導体にも適用可能で粒界特性の解明に大きく寄与できると考えられる。

参考文献

１）S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd ed., p249, John Wiley, 1981

２）C. R. Crowell, J. C. Sarace, and S. M. Sze, Trans. Met. Soc. AIME, **233**, 478(1965)

３）R. Muller, J. Appl. Phys., **32**, 640(1961)

４）P. Geterhsen and B. Hoffmann, "Current-Voltage characteristics and capacitance of single grain boundaries in semiconducting BaTiO3 ceramics", Solid State Electron., **16**(5), 617

５）桑原誠、柳田博明、窯業協会誌、**81**, 334-39(1973)

６） W. G. Morris, "Physical properties of the electrical barriers in varistors", J. Vac. Sci. Technol., **13**, 926(1976)

７）P. R. Emtage, "The physics of zinc oxide varistors", J. Appl. Phys., **48**,4372(1977)

８）向江和郎、津田孝一、坂口豊重, 日本セラミックス協会第１４回電子材料研究討論会講演予稿集、p3(1994)

９）K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors", J. Appl. Phys., **50**, 4475(1979)

１０）向江和郎,「粒界の電気的性質」, セラミックス, **16**, 473(1981)

１１）S. Y. Chun, K. Shinozaki, and N. Mizutani, J. Mater. Sci.: Mater. in Electronics, **11**,73-80(2000)

１２）K. Mukae, "Zinc Oxide Varistors with Praseodymium Oxide", Am. Ceram. Soc. Bull., **66**(9), 1329-1331(1987)

１３）K. Mukae I. Nagasawa, "Effect of praseodymium oxide and donor concentration in the grain boundaryregion of ZnO varistors", Advances in Ceramics, **Vol. 1**, p331(1981), Am. Cera. Soc.

１４）T. Miyoshi, K. Maeda, and T. Yamazaki, Advances in Ceramics, **Vol. 1**, p309(1981), Am. Ceram. Soc.

１５）前田邦裕、竹田幸男、中村浩介、浦満、セラミックス、**18**, 217(1983)

１６）M. Fujimoto, N. Yamaoka, and S. Shirasaki, Jpn. J. Appl. Phys., **26**, 1594(1987)

第４章　過渡容量法による酸化亜鉛バリスタの粒界準位の解析

４．１　はじめに

前章では$C-V$法を用いることによりＺｎＯバリスタの粒界に形成された二重ショットキー障壁の高さやＺｎＯ結晶粒のキャリヤ密度を明らかにすることができることを示した。また、これらの情報はＺｎＯバリスタの導電機構や特性を理解する上で重要な知見を与えるばかりでなく、ＺｎＯバリスタの特性を制御する上でも重要であることを示した。この二重ショットキー障壁は粒界に存在する電子準位、すなわち、粒界準位によって形成されると考えられるが、この電子準位自体に関しては前章で求めたような準位密度について知見が得られている程度で未だ不明な点が多い。本章ではＺｎＯバリスタの静電容量を経時的に測定して得られる過渡容量特性（$C-t$特性）によって静電容量を動的に論じ、これにより二重ショットキー障壁の過渡容量法の基礎を確立し、さらにこの方法を用いて、ＺｎＯバリスタの粒界準位の性質を明らかにして行く。[1)] また後半では、粒界準位が何によって形成されているのか、その起源についても論じ、焼成条件によって粒界準位がどのように変わり電気特性への影響についても検討する。

４．２　実験方法

試料のＺｎＯバリスタは第２章で述べた方法と同様の方法によって作成した。焼結温度は１３１０℃～１３７０℃で保持時間は２時間とした。試料の厚さは研磨により１．０～２．０mmの所定値にした。$C-t$特性は**図４．１**のブロック図で示した測定装置にて測定した。直流電源により試料に一定の電圧を印加し、静電容量が安定した後に印加電圧を階段状にゼロにした後、静電容量の時間変化を記録計にて記録した。印加電圧はバリスタ

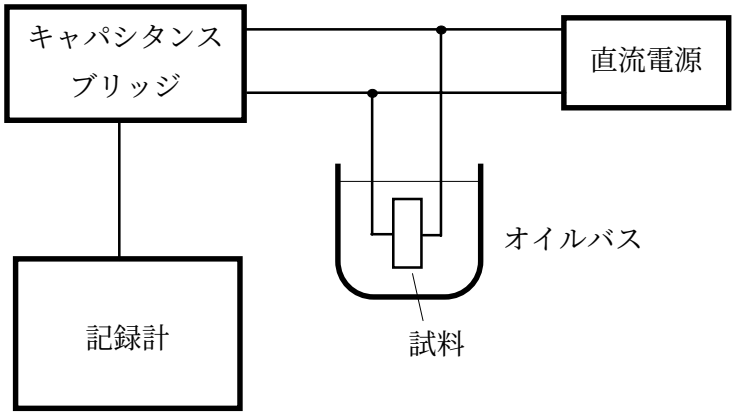


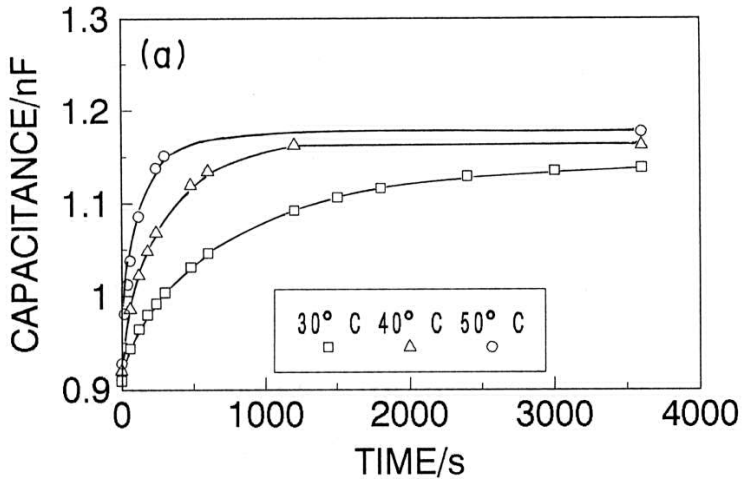
図４．１　$C-t$測定装置のブロック図

電圧（Ｖ１ｍＡ）の約９０％の直流電圧とした。測定中の素子温度を一定に保つためにオイルバスを用い、保持温度は室温から１００℃の数点にて測定した。

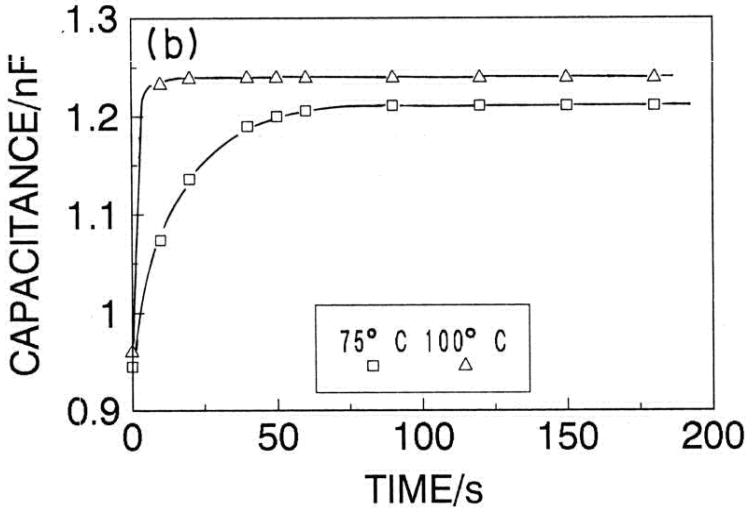
４．３　結果と考察

４．３．１　過渡容量特性実験結果

図４．２に１３１０℃にて焼成した素子の種々の温度における過渡容量（$C-t$）特性の測定結果を示した。第３章で述べたように、電圧を印加すると静電容量は減少し、一定



（ａ）　１３１０℃焼成素子



（ｂ）１３１０℃焼成素子

図４．２　ＺｎＯバリスタの$C-t$特性

値で安定し、印加電圧除去すると、徐々に増大し最終的に電圧印加前の初期値に復元した。図４．２（ａ）には印加電圧除去後の過渡容量変化、$C-t$特性を示した。測定温度は３０～５０℃にて行った。図４．１（ｂ）には７５℃および１００℃にての変化を示した。復元までには室温付近では約１時間を要し、高温になるほど短時間で復元し、１００℃では２０秒以下であった。この現象は次のように説明できる。

４．３．２　二重ショットキー障壁の過渡容量特性の理論式の導出

セラミック半導体における$C-t$特性について定量的に検討を行った報告は過去には少なく、本研究で行われた実験結果のような報告例も見あたらない。したがって、この結果に対して独自の解釈が必要となる。そこで、この解釈に際して、これまでと同様、半導体接合における$C-t$特性の考え方を導入して、理論的な取り扱いを構築し、実験結果との比較検証を試みた。

ＺｎＯバリスタの容量は第３章で述べたように粒界に形成された二重ショットキー障壁によるもので、一粒界当たりの容量は（３．１２）式より、

$$\frac{1}{C}=\frac{1}{S}\sqrt{\frac{2}{q\varepsilon_s N_d}}\left(\sqrt{V+\phi}+\sqrt{\phi}\right) \qquad (4.1)$$

で表される。したがって、素子に電圧が印加されると二重ショットキー障壁は**図４．３（ａ）**の状態から、**（ｂ）**の状態に変化し、順方向側（左側）ＺｎＯ粒子から電子が注入され粒界電子準位に捕獲される。このため逆方向側（右側）の空乏層が広がり静電容量が減少する。次に印加電圧を取り去ると、**図４．３（ｃ）**のように、両側のフェルミレベルは等しくなるように変化し捕獲された粒界電子準位の最高位より低くなるため捕獲電子を両側に放出する。この放出は初期状態に復元し平衡状態となるまで続く。この過程を定量的に表現すると以下のようになる。

粒界電子準位に捕獲された電荷密度、Q_Vは両側の空乏層のイオン化されたドナーの電荷量に等しいので

$$Q_V = qN_d(l_1+l_2) \qquad (4.2)$$

（３．７）式より

$$\frac{1}{C}=\frac{1}{S}\frac{Q_V}{q\varepsilon_s N_d} \qquad (4.3)$$

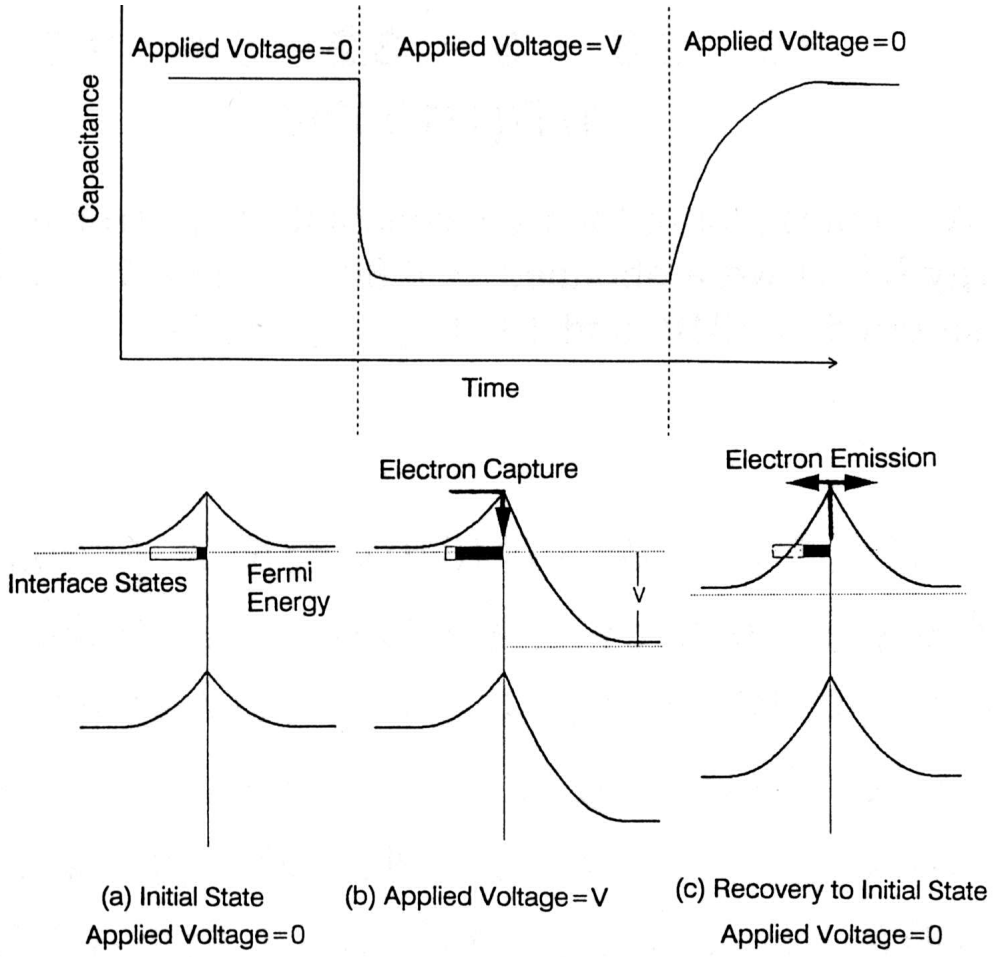

Applied Voltage=0
Applied Voltage=V
Applied Voltage=0
Capacitance
Time
Electron Capture
Electron Emission
Interface States
Fermi
Energy
V
(a) Initial State
Applied Voltage=0
(b) Applied Voltage=V
(c) Recovery to Initial State
Applied Voltage=0

図４．３　$C-t$特性の原理

したがって、Cの時間的変化は粒界電子準位に捕獲された電荷密度の変化と考えることができる。印加電圧がない時の粒界電荷密度をQ_0とし、電子の放出が指数関数的に減衰すると仮定すると、電圧除去後、時刻、tにおける粒界電荷密度、Q_V（t）は次式で示すことができる。[2)]

$$Q_V(t) - Q_0 = \{Q_V(0) - Q_0\}\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \qquad (4.4)$$

ただし、τは捕獲電子放出の時定数である。（４．４）式は容量の時間変化が粒界電子準位から電子が放出されることによるという図４．３の原理がＺｎＯバリスタにも当てはまるということを前提にしたもので、$C-t$変化の基本となる関係である。（４．３）式を考慮すると次式の$C-t$特性の式が得られる。

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = \frac{1}{S}\frac{Q_V(t) - Q_0}{q\varepsilon_s N_d} = \frac{1}{S}\frac{Q_V(0) - Q_0}{q\varepsilon_s N_d}\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \qquad (4.5)$$

したがって、

$$\ln\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right) = \ln\left\{\frac{Q_V(0) - Q_0}{q\varepsilon_s N_d}\right\} - \frac{t}{\tau} - \ln S \qquad (4.6)$$

となり、左辺は時間と直線関係を持つことが解る。またその傾きより放出定数、τが求まる。τの逆数は放出速度（e）であるので、

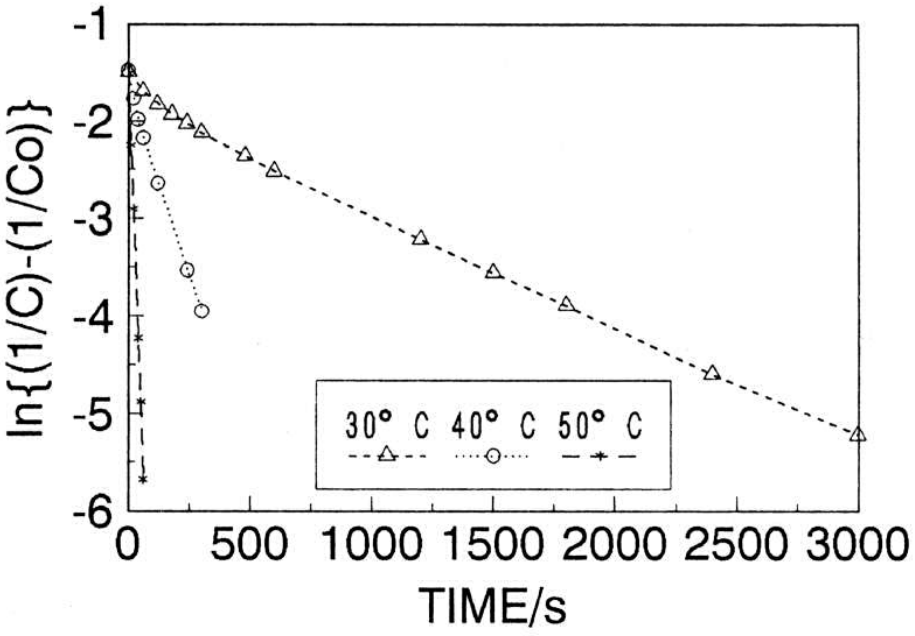
$$e = 1/\tau \qquad (4.7)$$

である。

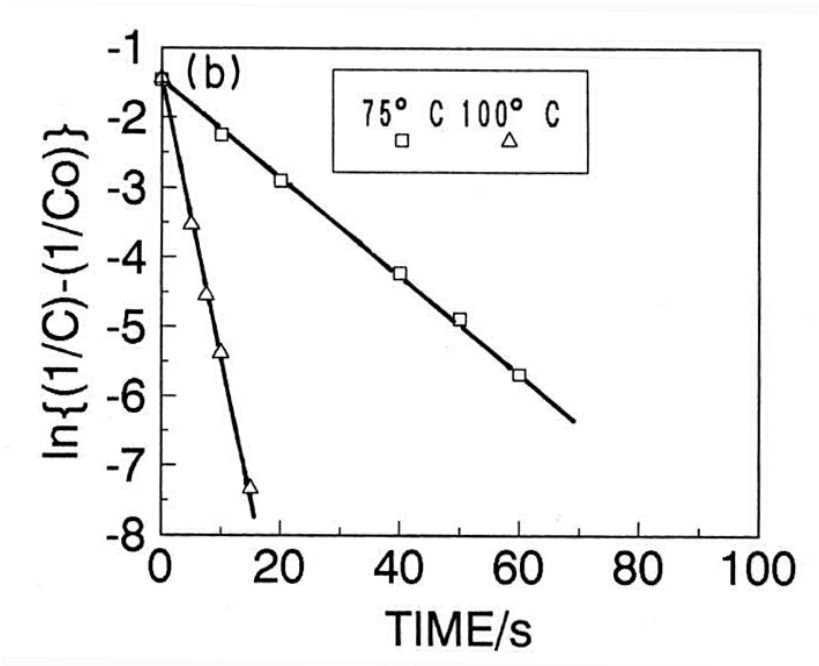
４．３．３　理論式による実験結果の解析

４．３．３．１　粒界準位捕獲電子の放電特性

図４．２の結果を（４．６）式に従いプロットを行うと、**図４．４（ａ）、（ｂ）**が得られた。図４．４よりいずれの素子温度においても各々、直線関係が得られ、（４．４）式で仮定した指数関数的な減衰過程で粒界準位からの電子の放電が行われていることが確認された。これらの直線と（４．６）式から得られたτの値を**表４．１**にまとめた。この表より、測定温度が高くなるほど放出時定数は減少しており熱励起によって緩和が行われ



（ａ）測定温度：３０℃～５０℃



（ｂ）測定温度：７５℃、１００℃

図４．４　１３１０℃焼成素子の粒界電子放電特性

表４．１　放出時定数の測定結果

測定温度（℃）	τ（s）	
	焼成温度（℃）	
	１３１０	１３７０
２３	－	８４０
２５	１３２０	－
３０	８４０	４９２
４０	２８２	２１０
５０	１３２	８４
６０	－	３５
７５	１５	１３
１００	２．６	－

ていることを示している。

次に１３７０℃にて焼成した素子の$C-t$特性の図４．４と同様の片対数プロットを**図４．５**に示す。この素子の場合は１３１０℃焼成のものと異なり一直線上には乗らなかった。これは粒界電子準位の放出定数、τが単一ではなく、複数のτを持っているためと考えられる。（４．６）式の左辺を時間微分し、逆数を取ると次式が得られる。

$$\frac{-1}{\frac{d}{dt}\left[\ln\left\{\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}\right\}\right]}=\tau \qquad (4.8)$$

これを時間に対しプロットし、図４．５の傾きを明瞭にしたものが**図４．６**である。この図では素子温度が３０℃のデータのみを示した。また比較のために１３１０℃焼成の素子についても図中に示した。図４．６より１３１０℃焼成素子は８４０秒程度でτはほゞ一定となり、表４．１の結果を再確認できたが、１３７０℃焼成素子については一定値に

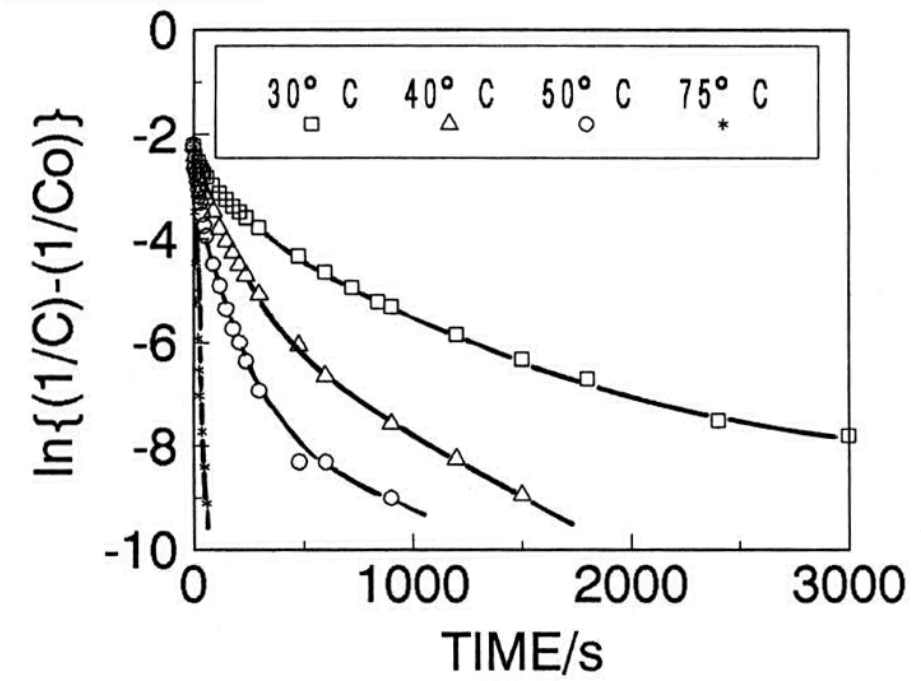


図４．５　１３７０℃焼成素子の粒界電子の放電特性

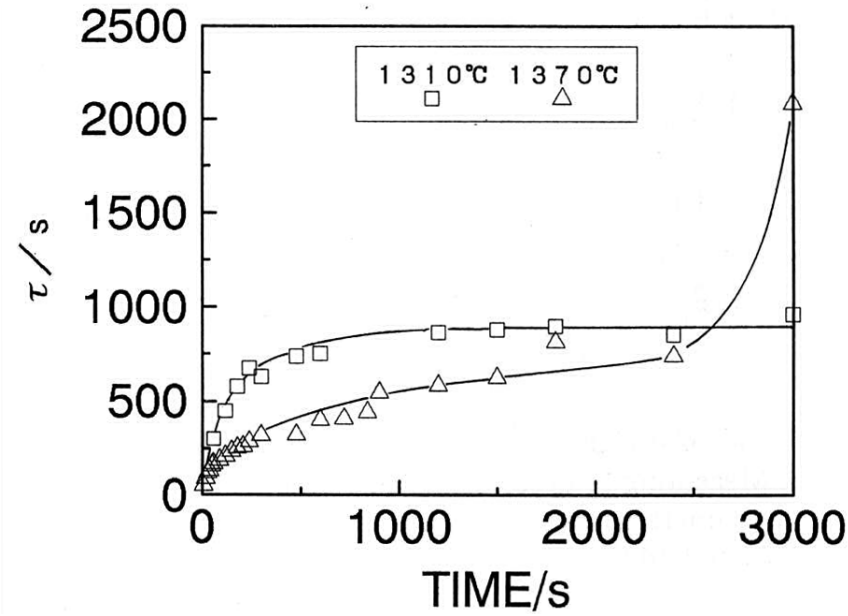
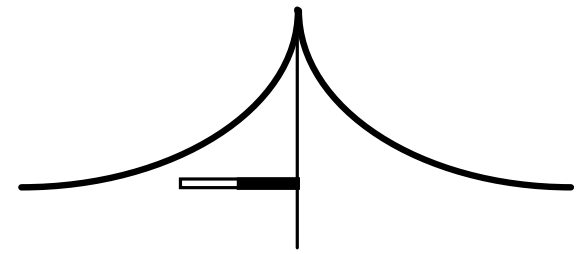
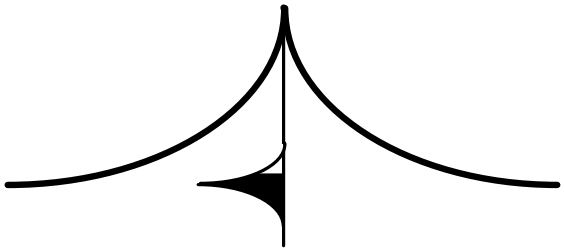


図４．６　放出時定数の時間変化（測定温度：３０℃）

ならず、時間が経過するに従い増大した。したがってこの場合は、単一の粒界電子準位が形成されているのではなく、**図４．７**のような、巾を持った連続的分布状態が形成されているものと考えられる。図４．６において測定時刻が数百秒から２５００秒程度の広範囲の領域でτはほゞ一定になっているのでこの領域の値をτとし、各測定温度におけるτ値をも表４．１に示した。



（ａ）単一準位分布



（ｂ）巾のある準位分布

図４．７　焼成温度による粒界準位の違い

４．３．３．２　放出定数のアレニウスプロット

前節では、ＺｎＯバリスタの過渡容量特性は二重ショットキー障壁の理論的過渡容量特性と同等の挙動をとることを示し、粒界準位に捕獲されている電子は、（４．４）式に従って結晶粒側に指数関数的に減衰放出され、その放出時定数は放電特性、（４．６）式の傾きから得られることを明らかにした。一方、表４．１より放出時定数は温度の上昇により次第に減少することが明らかであるが、１３１０℃焼成の場合と１３７０℃焼成の場合では減少の度合いがやゝ異なっていることも判る。この放出過程は捕獲電子がE_{IS}なる障壁を熱励起によって放出されると仮定すると、その温度変化は次式によって表されるものと考えられる。

$$e=\frac{1}{\tau}=e_0\exp\left(-\frac{E_{IS}}{kT}\right) \qquad （４．９）$$

$$\ln\left(\frac{1}{\tau}\right)=\ln e_0-\frac{E_{IS}}{kT} \qquad （４．１０）$$

ここに、e_0は定数で、E_{IS}は粒界電子準位の位置で、伝導帯底すなわち二重ショットキー障壁の頂点からの深さである。したがって、（４．１０）式に基づきτをアレニウスプロットすると直線関係が得られ、その傾きより粒界電子準位の深さ、E_{IS}を求めることができる。

表４．１に示したτの実測値をアレニウスプロットすると**図４．８**が得られた。図４．

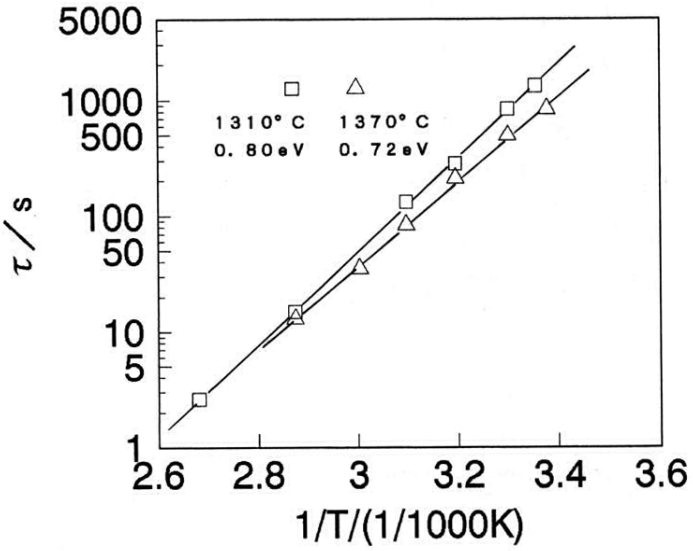


図４．８　放出時定数のアレニウスプロット

８中の各焼成温度の素子のτはそれぞれ直線上にのり、これまでの過程が正しいことを示した。また、図４．８の直線の傾きより求めたE_{IS}は、１３１０℃焼成素子で０．８ｅＶ、１３７０℃焼成素子で０．７２ｅＶであった。**図４．９**に二重ショットキー障壁と粒界準位の位置を図示した。

４．３．４　焼成温度による粒界準位と粒界電気特性の変化

前節までにＺｎＯバリスタのようなセラミック半導体であっても粒界電子準位は（４．６）式に従って放電され、得られた放出定数のアレニウスプロットにより粒界電子準位が求められることを明らかにした。しかしながら、焼成温度が１３１０℃の場合と１３７０℃の場合では粒界準位の状態が若干異なる結果が得られた。本節では、両者の違いをより詳しく調べるために、焼成温度を１３２０℃から１３７０℃に変化させ、$C-t$特性の他、$V-I$特性、粒成長、粒界当たりのバリスタ電圧などについてどのような変化が生じているかを調べ、焼成温度と粒界準位がどのように関わっているかを調べた。

４．３．４．１　過渡容量特性

１３１０℃焼成から１３７０℃焼成の素子について$C-t$特性を測定し、その放電特性

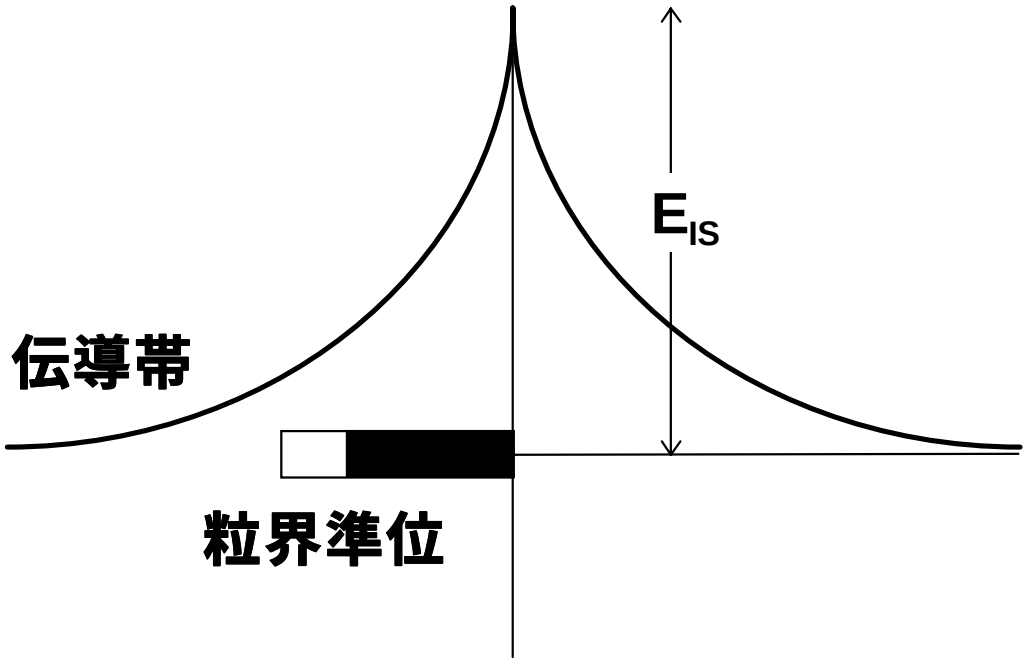


図４．９　ＺｎＯバリスタの二重ショットキー障壁
と粒界準位の深さ
E_{IS}：０．８０ｅＶ（１３１０℃焼成）
：０．７２ｅＶ（１３７０℃焼成）

を示したものが**図４．１０**である。ここでは、測定温度が３０℃の場合の結果のみ示した。この図より、焼成温度が１３５０℃まではそれぞれ、ほゞ一本の直線上に乗り、粒界準位が単一の放出定数を持つているが、１３６０℃以上では一直線には乗らず、τは巾を持っていることが判る。したがって、１３５０℃の焼成温度を境に粒界二重ショットキー障壁に変化が現れたと考えられ、その原因は粒界準位の状態に何らかの変化が発生したためと考えられる。

４．３．４．２　電圧－電流特性

粒界の電子準位はバリスタの動作機構の基本に関わっており、非直線性に大きく影響を与えるものと考えられる。[3、4)] そこで上述の試料の電圧－電流（$V-I$）特性を測定し焼成温度による違いを検討した。**図４．１１**は１３１０℃焼成と１３７０℃焼成の素子の$V-I$特性を示したものである。厚さ１mm当たりのバリスタ電圧（$V1mA/t$）は前

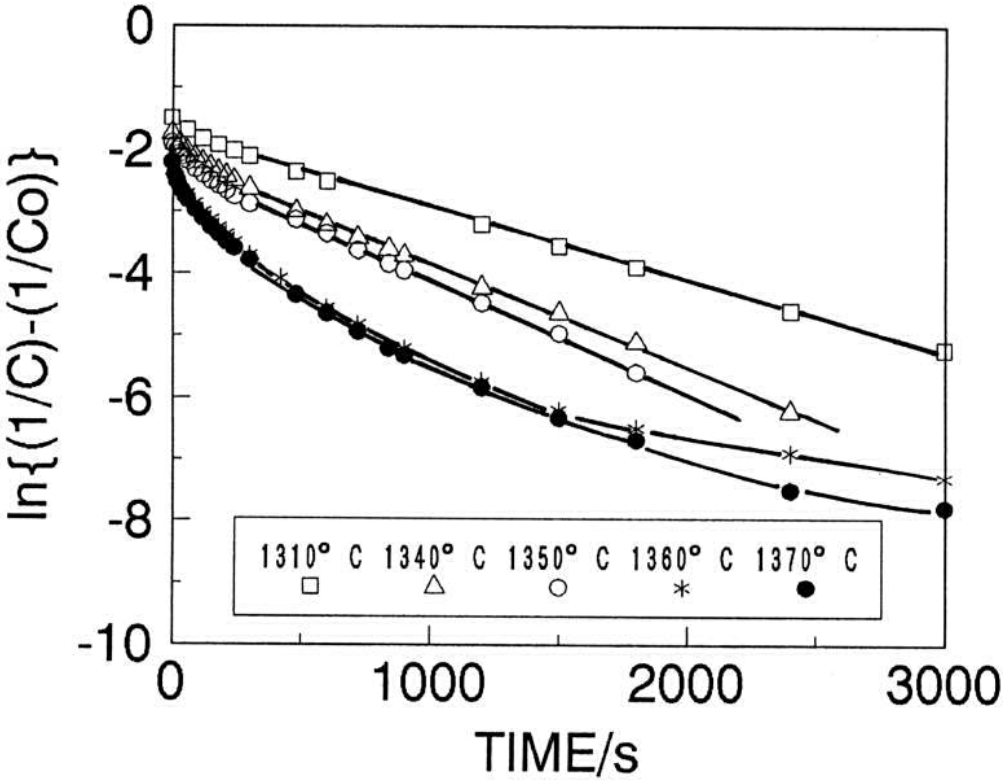


図４．１０　粒界電子放電特性の焼成温度による変化
測定温度：３０℃

者が１４４Ｖ／mm、後者は６２Ｖ／mmであった。この違いは、**図４．１２**に示した粒径の焼成温度による変化が原因である。すなわち、焼成温度の上昇に伴い粒径が増大した

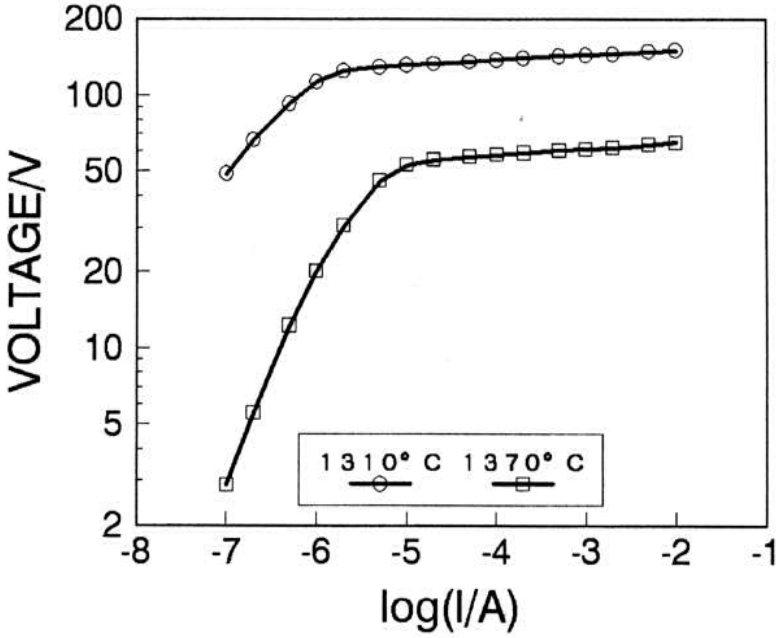


図４．１１　１３１０℃および１３７０℃焼成素子の$V-I$特性

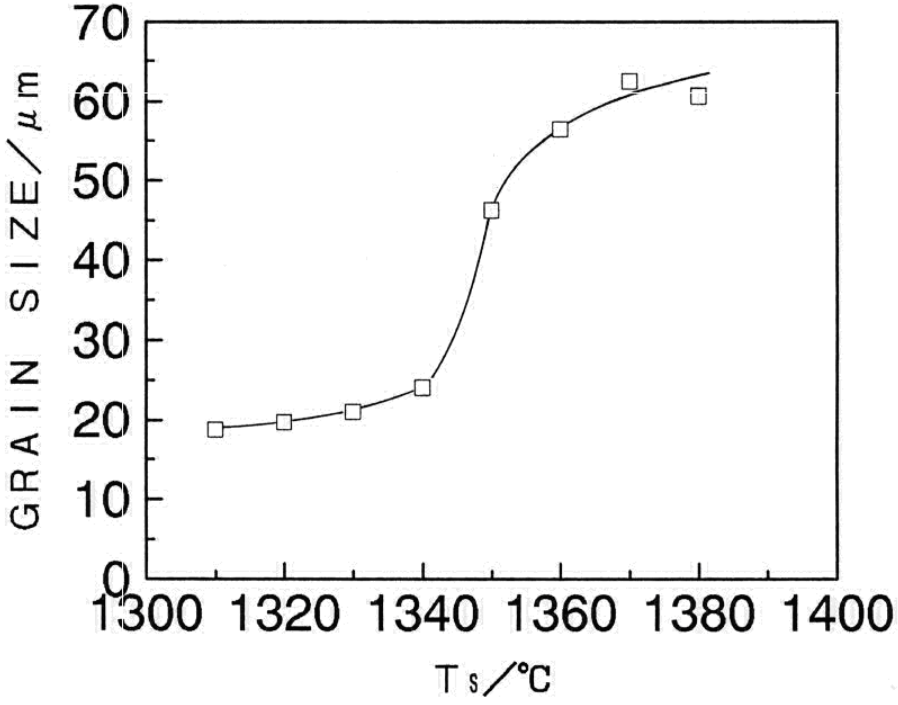


図４．１２　粒径の焼成温度による変化

ことに起因している。非直線性については、１ｍＡから１０ｍＡの間でのαは前者が６６、後者が３６で、高温焼成の方が非直線性は低下した。このため、低電流領域においては、１３７０℃焼成のものの方が漏れ電流が大きかった。これは図４．７に示したように粒界準位が巾を持った分布をしているため短いτ、すなわち浅い準位を介しての熱励起が増加し漏れ電流が増大するためと考えられる。粒界準位の分布と熱励起電流の関係については次章にて詳細に検討する。

４．３．４．３　酸化亜鉛の粒成長と粒界バリスタ電圧

粒径の温度依存性については図４．１２にて既に示したが、この図より、１３５０℃を境に粒径が急激に増大していることが判る。したがって、焼結機構に関しても１３５０℃付近で何らかの変化が発生しているものと考えられる。さらに、バリスタ電圧に対する粒径の効果を除くために図４．１２の粒径と、図４．１１より得られたバリスタ電圧と（２．１）式を用いて、粒界当たりのバリスタ電圧、V_{GB}を求め、焼成温度の関数として示したものが**図４．１３**である。図４．１２より１３４０℃から１３５０℃にかけて急激にV_{GB}が増大していることが分かる。この結果はこの温度領域で、二重ショットキー障壁の巾が、**図４．１４**のように広がり、トンネル電流が流れる経路が長くなっていることを示している。さらに、図４．１３には粒界あたりの静電容量、C_0の変化をも合わせて示したが、C_0の変化も同じ温度領域で急減しており障壁の空乏層巾が増大していることを示し、V_{GB}の急増と符合する。（４．３）式から分かるように、C_0は粒界準位に捕獲された電

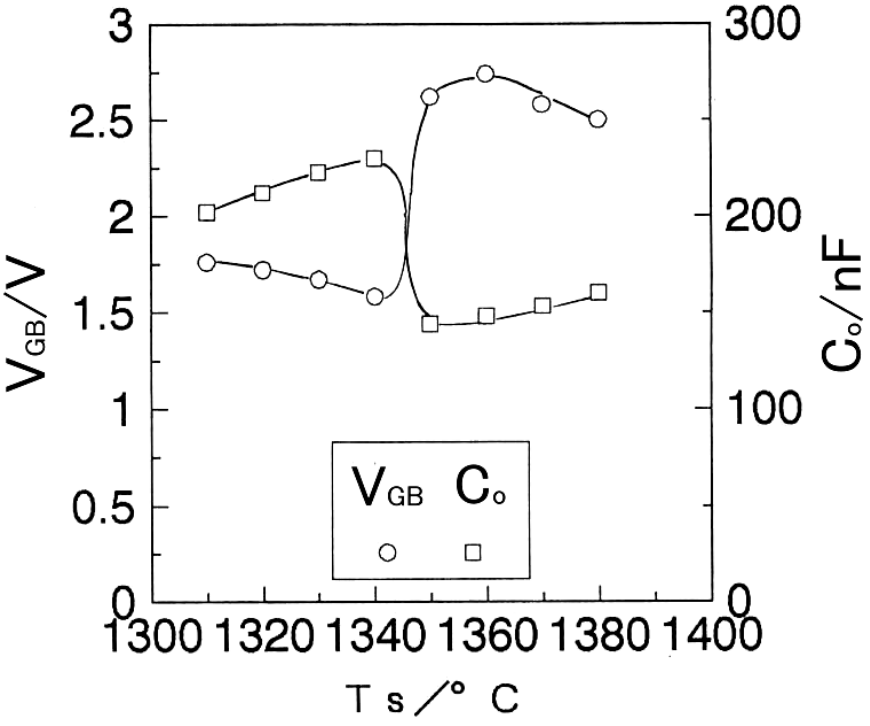


図４．１３　粒界当たりのバリスタ電圧、キャパシタンスの焼成温度による変化

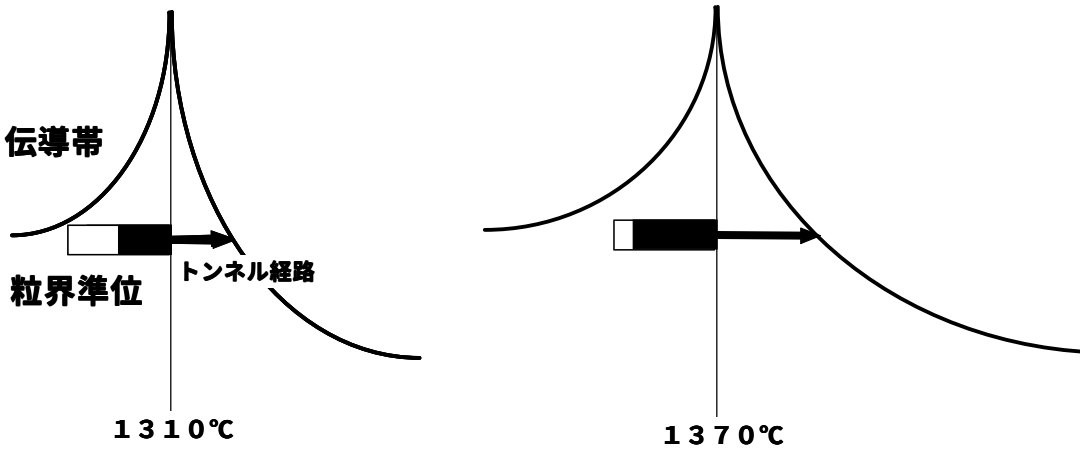


図４．１４　焼成温度による二重ショットキー障壁の変化

荷量を反映しており、C_0の急減はこの温度領域で粒界準位に捕獲された電荷が急激に増大していることを示している。前述の$C-t$解析から得られた結果を参照すると、１３４０℃から１３６０℃の領域で粒界準位の状態が変化し、１３６０℃以上では新たな準位が形成され、電荷密度を増大させているものと考えられる。

以上、焼成温度の１３５０℃を境に粒界準位、非直線性、粒成長、V_{GB}、C_0が急激に変化していることが明らかになった。これらの変化のすべてを**表４．２**にまとめた。すなわち、１３１０℃では粒界準位は単一の放出時定数を持っており、粒界に捕獲された電荷は少なく、電気特性としては非直線性は高く、粒界当たりのバリスタ電圧、V_{GB}は１．５Ｖ程度で粒界の静電容量は大きい。１３７０℃焼成ではこの逆で、粒界準位の放出時定数は巾を持ち、電荷は大きく、漏れ電流は大でV_{GB}は２．５Ｖ程度で大、静電容量は１５０ｎＦで小である。このように１３５０℃を境に、粒成長のような焼結機構に関わる特性と粒界の電気特性が同時に変化していると言うことは、この温度を境に変化する焼結機構の変化が粒界の電子状態に対しても変化を与えているものと推定できる。

表４．２　焼成温度と粒界電子状態および電気特性の変化

焼成温度（℃）	粒界準位		電気特性				粒径
	τの分布	電荷	漏れ電流	α	V_{GB}（Ｖ）	C_{po}（ｎＦ）	
１３５０以下	単一	小	小	66	～１．５	～２００	小
１３６０以上	巾あり	大	大	36	～２．５	～１５０	大

４．３．５　焼成温度による焼結機構の変化と粒界準位の起源

表４．２で示したように、焼成温度が１３５０℃を越えると粒界準位の放電時定数の分布や粒界バリスタ電圧などが急激に変化し、粒径も同時に急増していることが見出された。以下の節では、このような変化が、焼結機構の上でどのような変化が生じているのかを検討し、その変化が粒界の電子準位にどのような影響を与えるかを粒界準位の起源と関連づけて検討する。

４．３．５．１　Ｐｒ酸化物相の液相化

まず、１３５０℃を境に生じている焼結機構の変化について考察する。稀土類酸化物の融点は、図２．６で示したように、どれも２０００℃以上の高温であり、Pr_2O_3も２０４０℃である。したがって、粒界に存在するＰｒ酸化物は１４００℃以下の焼成温度では溶融することはないと予測されていたが、近年、**図４．１５**のような$ZnO-PrO_X$系の相図が報告され、ＺｎＯ共存下では１３８０℃で溶融し、液相を形成することが判った。[5、6)] さらに、$ZnO-PrO_X$－ＣｏＯ系ではＣｏの濃度により１２７０℃まで融点が低

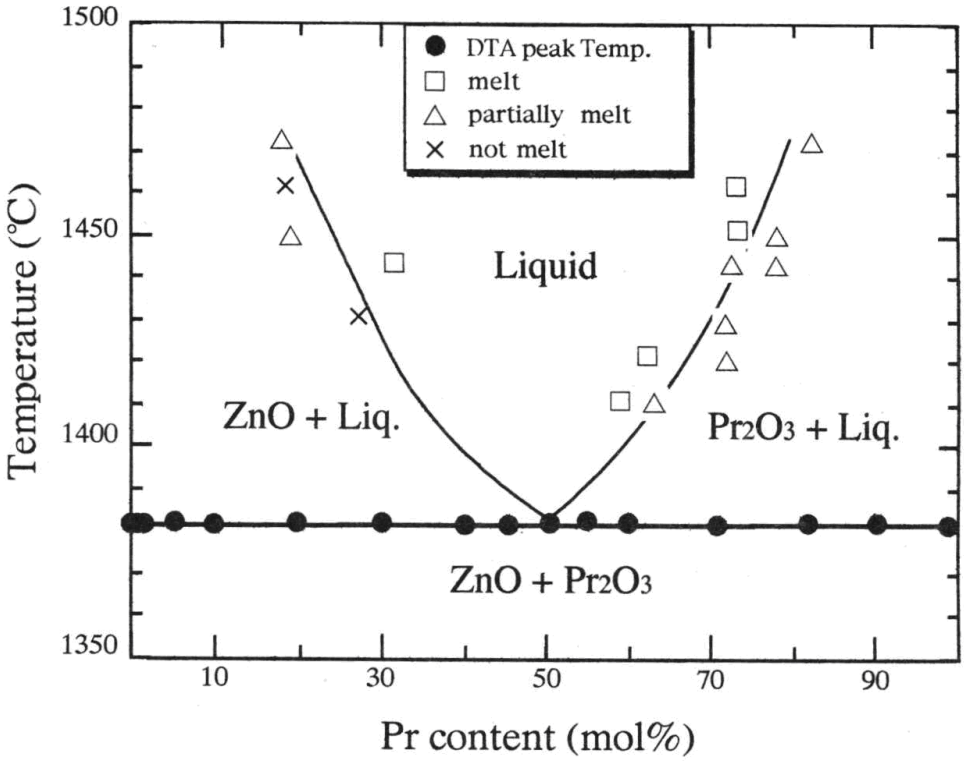


図４．１５　$ZnO-PrO_X$の相図

下することが明らかにされた。[7] したがって、１３５０℃付近で粒界に存在するＰｒ酸化物は液相となり焼結は液相焼結に移行するものと考えられ、このため図４．１２に示した粒径の急激な増大が発生したものと考えられる。したがって、表４．２の変化を説明するためには、液相焼結への移行が粒界の電子状態にどのような影響を与えるかということを検討することが重要であると考えられる。

４．３．５．２　粒界準位の起源と化学吸着酸素

液相の発生により粒界中のＺｎ$^{2+}$イオンやＯ$^{2-}$イオンなどの拡散速度は大幅に増加し、粒成長は大幅に促進される。同時にＯ$^{2-}$イオンの拡散促進は粒界での酸素イオンの吸着反応の促進をももたらすと考えられる。ここでＺｎＯバリスタにおける酸素の役割について改めて振り返ってみる。

従来から、ＺｎＯセラミックスの電気特性において酸素の果たす役割は重大であると考えられている。それは、酸素が

１）Ｌｉ等のアクセプタ形成ドーパントと同様にＺｎＯ粒の抵抗を増大させる。

２）粒成長を促進する。

３）表面に化学吸着し表面準位を形成する。

などの働きをすると考えられているためである。

初めに、１）について検討する。酸素はＺｎＯ表面あるいは粒界において、下記の反応により、格子間Ｚｎ原子と結合しＺｎＯ格子を形成する。

$$\frac{1}{2}O_2 + Zn_i \rightarrow Zn_{Zn}O_O \qquad (4.11)$$

（４．１１）式の反応は格子間Ｚｎを消費するので

$$Zn_i \rightarrow Zn_i^{+} + e^{-} \qquad (4.12)$$

の反応を左側に移行させ、自由電子の生成を抑制することになる。したがって、Ｌｉのようなアルカリ金属をドープした場合と同様、自由電子濃度を下げ、抵抗を増大させる効果がある。このような作用が粒界において活性化すると、ＺｎＯ粒の粒界近傍ではドナー密度、N_dが減少したものと同等となり、（３．１）式で示されるように、空乏層が増大し、バリスタ電圧が増大するものと予測される。

次に２）の粒成長促進効果について検討する。ＺｎＯの焼結を制御しているものは格子

間Ｚｎイオンであると考えられているが、[8、9]焼結が進行した焼結の中後期段階においては、焼結体の緻密化が進行しているため酸素は主として粒界拡散によって拡散される。格子間Ｚｎイオンはこれより速く拡散されるため粒成長は酸素の粒界拡散によって支配されると考えられる。したがって、液相の存在がない場合においても、酸素雰囲気焼成のような高濃度の酸素イオンの存在下では（４．１１）式の反応が促進され、粒成長は促進される。

３）に挙げられた化学吸着酸素による表面準位の形成は最も重要な役割である。通常、ＺｎＯ表面には様々な形の酸素が吸着されており、温度によって次のような順序で吸着種が変化して行く。[8、10]

$$O_{2\,abs} \rightarrow O_2^{-}{}_{abs} \rightarrow 2O^{-}{}_{abs} \rightarrow 2O^{2-}{}_{abs} \qquad (4.13)$$

高温になるほど（４．１３）式の右側の段階に移行する。但し、緻密に焼結されているＺｎＯ焼結体の場合は表面ではなく粒界に化学吸着されていることになる。高温において、$O^{2-}{}_{abs}$が発生する場合、次式のように格子間Ｚｎ原子と結合する。

$$O^{-} + Zn_i \rightarrow Zn_{Zn}^{2+} + O^{-}{}_{abs} + 2e^{-} \qquad (4.14)$$

ここで形成された$O^{-}{}_{abs}$イオンは低い準位にアクセプタ準位を形成するため、次式のように

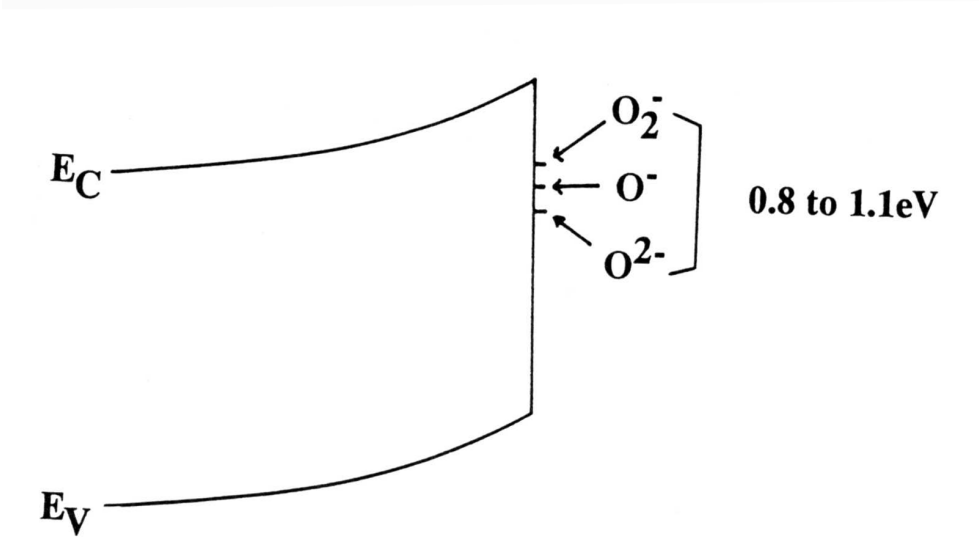


図４．１６　ＺｎＯ粒界における化学吸着酸素

電子を捕獲しO^{2-}_{abs}の化学吸着状態となって安定する。

$$O^{-}_{abs} + e^{-} \rightarrow O^{2-}_{abs} \qquad (4.16)$$

これらの化学吸着状態が形成する電子準位は**図４．１６**に示すように０．８～１．１ｅＶ程度と報告されており、O^{2-}_{abs}上の負電荷は、粒界における局在電荷となるので二重ショットキー障壁の形成の要因となるものと考えられる。ここで、ＺｎＯバリスタの場合に当てはめて考えてみると、これまで述べてきた粒界の二重ショットキー障壁形成の原因とされる粒界準位は上記の化学吸着酸素であると考えることができる。[11-14] 第２章では、多くの稀土類のうち、Pr_6O_{11}やTb_4O_7のみが高いα値を与えることを見出した。これらの酸化物は空気中高温において次式のような分解反応をによって酸素を放出すると考えられる。[15、16]

$$Pr_6O_{11} \rightarrow 3Pr_2O_3 + O_2 \qquad (4.17)$$

$$Tb_4O_7 \rightarrow 2Tb_2O_3 + 1/2O_2 \qquad (4.18)$$

（４．１７）の還元反応はＺｎＯ中においては空気中よりも低温で進むものと思われ、図２．１６で示したように１３５０℃焼成にてPr_2O_3が生成されることが判っている。このような事実とＺｎＯセラミックス粒界の化学吸着酸素の存在を照らし合わせると、ＺｎＯバリスタにおける粒界準位の形成は図４．１６に示されたような化学吸着酸素によって形成されているものと考えることができる。したがって、$C-t$特性において充放電される電子は、（４．１６）式の電子と考えられる。

このように、酸素は粒界において化学吸着され、粒界における粒界電子準位を形成し、二重ショットキー障壁を形成している。したがって、異なった化学吸着状態の発生は異なる粒界電子準位の形成に結びつき、これが二重ショットキー障壁に変化をもたらしたり電気特性を変化させたりするものと考えられる。このような関係から（４．１７）式や（４．１８）式のような酸素放出反応は粒界電子準位に大きな変化を引き起こす可能性がある。さらに、粒界析出相が融解することにより酸素の拡散が促進されることにより化学吸着酸素の密度が増加することも考えられる。

４．３．５．３　焼結過程での粒界の変化

以上でＺｎＯバリスタの粒界準位の起源が粒界に化学吸着された酸素であり、これがバリスタ特性を発現する二重ショットキー障壁を形成することを明らかにした。次に焼成温度が１３５０℃を越えることにより粒界準位の状態が変化する理由を考察する。焼成温度が上昇するに従い粒界のPr_6O_{11}は次第に低酸化状態に還元され酸素を放出して行く。

このため、粒界における化学吸着酸素の密度は次第に高くなり、粒界二重ショットキー障壁を形成する。さらに、温度が１３５０℃程度に達すると、Ｐｒ酸化物は液相となり、焼結は液相焼結となり粒成長が大幅に促進される。さらに粒界の通る酸素イオンの拡散速度も急激に早くなるため化学吸着される酸素の量は急増し、化学吸着酸素密度も大幅に増大する。また、冷却過程では溶融したＰｒ酸化物はPr_2O_3に還元されて結晶化し、酸素を放出する。このような場合、吸着酸素は密度も電子状態も変化する可能性がある。このため吸着酸素は異なったエネルギーの粒界準位を形成し、粒界準位に巾を持たせるようになる。この結果、図４．７に示すような粒界準位の分布をもたらすものと考えられる。

以上、粒界準位の形成に関わる因子と焼結温度との関係を図示すると図４．１７のようになる。

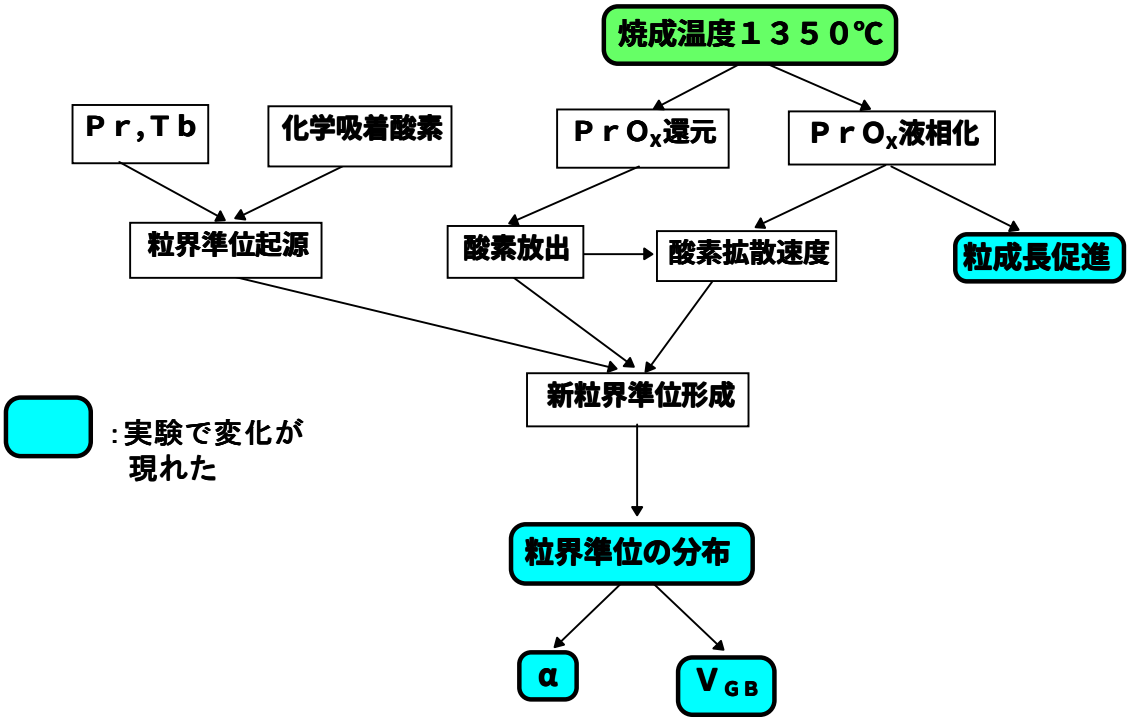


図４．１７　粒界準位の形成に関わる因子と焼成温度

４．５　結論

Ｐｒ系ＺｎＯバリスタの$C-t$特性およびその解析法について検討し、Ｃ－ｔ法により粒界準位の性質を明らかにすることができることを示した。また、バリスタの焼成温度が粒界電子準位に与える影響についても検討し次のことが明らかになった。

１）粒界準位に捕獲されている電子の挙動は静電容量の過渡特性（$C-t$特性）を解析することで明らかにすることができることを示した。さらに、これらの電子は指数関数的に減衰放出されることを見いだし、この放出過程を定量的に解析することにより粒界準位の電子状態を評価することが可能であることを示した。

２）放出時定数のアレニウスプロットが一直線上に乗ることを理論的に予測し、実験的にも正しいことを明らかにした。この結果、粒界準位の中心は禁制帯中０．７ｅＶ～０．８ｅＶの深さに存在していることが分かった。

３）焼成温度が１３４０℃から１３６０℃の領域で粒界準位、焼結機構は大きく変化した。すなわち、粒界準位の放出時定数、τは１３５０℃以下ではほゞ単一の値をとり、常温付近では約８００秒であった。一方、１３６０℃以上の焼成ではτは連続的な幅を持った値を持ち、その中心はおよそ５００秒であった。さらに粒成長が急激に促進され粒径がこの領域で急増した。

４）粒界準位に捕獲された電荷は１３４０℃から１３５０℃にかけて急増し、粒界二重ショットキー障壁の巾が拡大していることを明らかにした。また、この温度領域では粒界当たりのバリスタ電圧が急増していることを明らかにし、この原因は二重ショットキー障壁の巾が増大したためとした。

５）粒界のＰｒ酸化物相は１３５０℃付近で液相となり、液相焼結が進行しているものと考えられる。この液相焼結がこの温度領域での粒径の急増をもたらしたものと考えられる。

６）粒界準位の起源は粒界に化学吸着されたO_2^-やO^{2-}、O^-イオンであり液相の生成により、粒界中の酸素イオン拡散速度が増加することやＰｒ酸化物相の還元による酸素放出が新たな吸着イオン状態を形成し、粒界準位に巾を持たせるように変化した。

引用文献

１）向江和郎、津田孝一、セラミックス論文誌、**100**(8), 1048-1052(1992)

２）向江和郎、永沢郁郎、第２６回春期応物学会予稿集、28-a-p3(1979), p405

３）F. Greuter, G. Blatter, F. Stucki, and M. Rossinelli, Ceram. Trans., Vol. 3, 31-53, Am. Ceram. Soc., 1989.

４）津田孝一, 向江和郎, 日本セラミックス協会論文誌, **97**(10), 1211-1218(1989).

５）N. Wakiya, S. Chun, K. Shinozaki, and N. Mizutani, J. Solid State Chem, **149**, 349-353(2000)

６）S. Y. Chun, K. Shinozaki, and N. Mizutani, J. Mater. Sci.: Mater. in Electronics, **11**,73-80(2000)

７）S. Y. Chun, N. Wakiya, K. Shinozaki, and N. Mizutani, J. Mater. Res., **13**, 2110(1998)

８）M. Takata, D. Tsubone, and H. Yanagida, J. Am. Ceram. Soc., **59**, 4(1976)

９）小松和蔵、宮本美貴夫、藤田尚志、守吉佑介、窯業協会誌、**76**, 407-413(1968)

１０）宮山勝、柳田博明、セラミックス、**18**, 941(1983)

１１）津田孝一, 向江和郎, 信学技報, CPM86-29,27-34(1986).

１２）K. Mukae, "Zinc Oxide Varistors with Praseodymium Oxide", Ceram.Bull.,**66**(9), 1329-1331(1987)

１３）S. Fujitsu, H. Toyoda, and H. Yanagida, J. Am. Ceram. Soc., **70**(4), C-71(1987).

１４）F. Stucki, and F. Greuter, Appl. Phys. Lett., **57**(5), 446-448(1990).

１５）R. E. Ferguson, E. D. Guth, and L. Eyring, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3890-94(1954)

１６）K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics,Advances in Ceramics, Vol. 1, Am. Ceram. Soc., p331-342(1981).

第５章　二重ショットキー障壁の電圧依存性のシミュレーション

５．１　はじめに

第４章までにＰｒ系ＺｎＯバリスタの導電機構、二重ショットキー障壁の構造およびそれを形成する起源である粒界準位について$C-V$法、$C-t$法によって明らかにしてきた。これらの章では粒界に形成された二重ショットキー障壁がＺｎＯバリスタの電気特性に大きな影響を与えることを示してきた。さらにこの二重ショットキー障壁はその起源である粒界準位によって大きく影響を受けることを述べてきた。本章では二重ショットキー障壁の電気特性、特に$I-V$特性が粒界準位の分布状態によってどのように影響を受けるかを理論的に計算を行い、詳細な解析を行う。

二重ショットキー障壁の理論的解析はＴａｙｌｏｒら[1)]によりＧｅ中の粒界抵抗について報告され、その基礎的な考え方が確立された。さらにＨｅｙｗａｎｇはＰＴＣサーミスタについて二重ショットキー障壁構造を用い，ＰＴＣ特性について基本的な説明を行った[2)]。現在のところＰＴＣサーミスタを説明する上でＨｅｙｗａｎｇ理論は定性的な面では正しいとされているが、定量的な面では説明不能な部分も多いと指摘されている[3、4)]。

一方、二重ショットキー障壁の評価については電流の温度変化[5)]や本論分の第３章、第４章で、あるいはその他の過渡容量法[6－12)]などにより二重ショットキー障壁の形成に大きく関わる粒界準位に関しても報告がなされ，その電子論的な構造が次第に明らかになってきた。しかしながらこれまでには、二重ショットキー障壁の電気的な特性について、粒界電子準位を定量的に考慮した報告は少なく、各種の素子に対する定性的な説明に終わってしまう場合が多かった。前述のＨｅｙｗａｎｇ理論では粒界電子準位は考慮されているが、その位置や分布状態が問われておらず常に一定電荷が蓄積されていると仮定されているが、実際には界面電荷は一定ではなく、変化していることが報告されている[13、14)]。最近になってＧｒｅｕｔｅｒらは粒界電子準位やトラップを考慮した二重ショットキー障壁の解析を詳細に行いＺｎＯ バリスタの$I-V$特性などの電気的特性について新しい解釈を行った[15)]。しかしながら障壁の計算について、細部の記述がなく、障壁の電圧依存性や界面準位の影響が不明確であった。

本章では二重ショットキー障壁の印加電圧による変化について粒界電子準位分布を厳密に考慮した形で定量的に解析する。粒界電子準位分布が一般的な場合、解析が不能なのでこれを単純なモデルにより数値解を求めた。

５．２　二重ショットキー障壁に関する理論的取り扱いの既往研究

二重ショットキー障壁の理論的取り扱いは前述のように、Ｔａｙｌｏｒらにより基礎的な考え方が確立されＨｅｙｗａｎｇがＰＴＣサーミスタの動作機構の説明に適用し、セラミックス粒界における二重ショットキー障壁の解析を行った。ここでは初めにＭｕｅｌｌｅｒによる二重ショットキー障壁の取り扱いを述べ、障壁に電圧が加わった際に障壁がど

のように変形するか、その場合粒界準位はどのように考慮すべきかを整理する。

５．２．１　二重ショットキー障壁の一般的数式表現

半導体中の粒界には界面準位が存在しており、界面準位に捕獲された電子の電荷により、粒界には**図５．１**のような電気的な障壁が形成されている。この障壁に関しては次のような関係があることを第３章（３．２０）式で述べた。

$$Q_0 = 2qN_d l_0 \qquad （５．１）$$

障壁内の電子に対するポテンシャルは

$$\phi = \frac{qN_d}{2\varepsilon_s}(|x| - l_0)^2 \qquad （５．２）$$

で表される。粒界電荷は

$$Q_0 = q\int_{E_{FGB0}}^{E_{FGB}} D(E)\,f(E)dE \qquad （５．３）$$

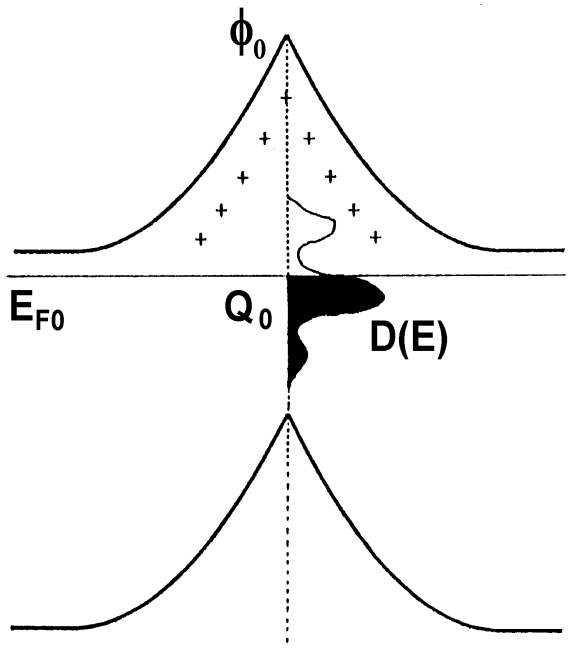


図５．１　粒界二重ショットキー障壁

ここで、D（E）は粒界電子準位の状態密度関数、$f(E)$は（５．４）式で表されるフェルミーディラックの分布関数である。E_{FGB}は粒界電子準位のフェルミ準位で、E_{FGB0}は粒界電子準位が中性時のフェルミ準位である。

$$f(E)=\frac{1}{1+\exp\{(E-E_F)/kT\}} \qquad (5.4)$$

以上の式に N_d、ε_s、D（E）を与えることにより二重ショットキー障壁は具体的に定まる。上記の取扱においては結晶粒中のバルクトラップについては存在しないものと仮定した。バルクトラップは経時的変化を問題にする場合には重要となるが，本章のような平衡状態を論ずる場合は、基本的には問題ないと考えられる。以降の解析にもこの仮定を設定した。

５．２．２　二重ショットキー障壁の電圧変化[16)]

図５．１の二重ショットキー障壁の左側を負極、右側を正極として電圧を印加すると左側の障壁は減少し右側の障壁は増大する。また粒界電子準位に電子が流入するため空乏層は拡大される。この変化は界面電荷とこれを補償する空乏層幅および障壁を越えて流れる電流の平衡関係によって求めることができる。

５．２．２．１　界面準位のフェルミ準位

障壁を形成する粒界電荷は空乏層中のイオン化したドナーの正電荷によって補償されている。従って、**図５．２**のように負側および正側の障壁高さ、空乏層幅をそれぞれφ_1、φ_2、l_1、l_2、粒界電荷密度をQ_0とすると、

$$Q_0 = qN_d(l_1+l_2) \qquad (5.6)$$

従って、粒界電荷は空乏層幅を左右合計したものと比例関係にある。さらに、次式が得られる.

$$l_1=\sqrt{\frac{2\varepsilon_s\phi_1}{qN_d}} \qquad (5.7)$$

$$l_2 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s \phi_2}{qN_d}} \qquad (5.\ 8)$$

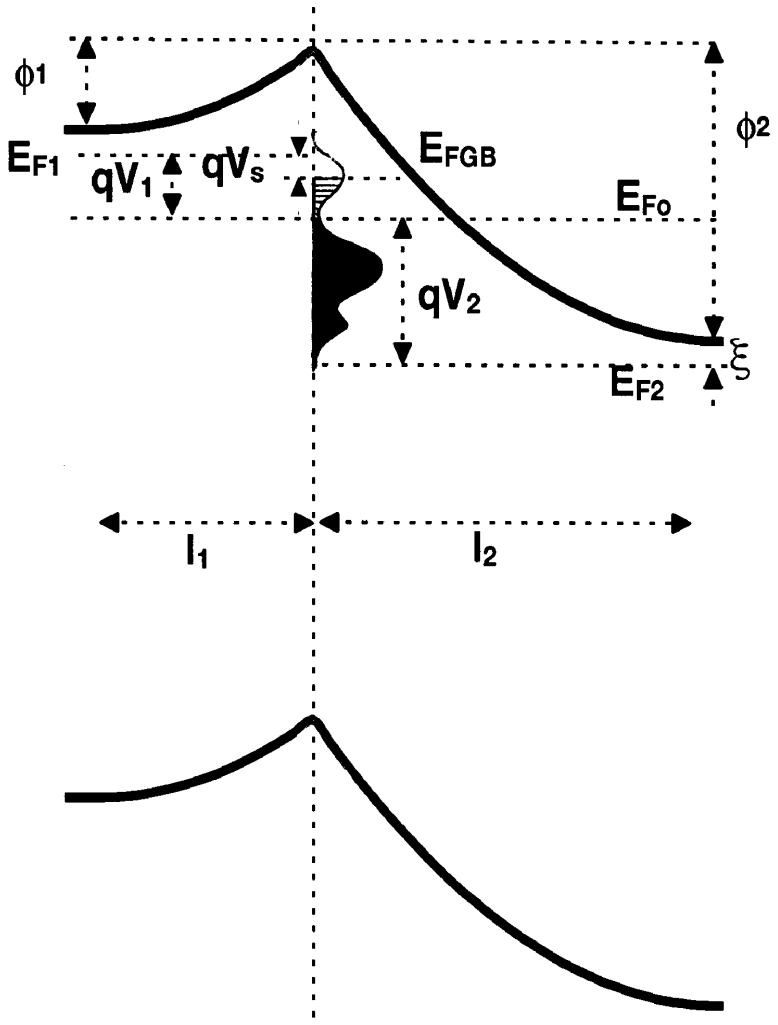


図５．２　電圧印加による粒界二重ショットキー障壁の変形

また、粒界電荷の増加率をSとすると（５．６）～（５．８）式より、

$$S = \frac{Q_V}{Q_0} = \frac{\sqrt{\phi_1} + \sqrt{\phi_2}}{2\sqrt{\phi}} \qquad （５．９）$$

$$V = V_1 + V_2 \qquad （５．１０）$$

$$\phi_1 = \phi - V_1 \qquad （５．１１）$$

$$\phi_2 = \phi + V_2 \qquad （５．１２）$$

ここでV_1およびV_2は図５．２に示した様に負側および正側の障壁の減少および増加の値で、各々フェルミ準位の増加および減少値とも考えることができる。

一方、粒界に出入りする電流の平衡を考慮すると次の関係が得られる。

$$I_0\left[\exp\left\{-\frac{q(\phi - V_1 + \xi)}{kT}\right\} + \exp\left\{-\frac{q(\phi + V_2 + \xi)}{kT}\right\}\right] = 2KQ_V \exp\left\{-\frac{q(\phi - V_1 + \xi + V_S)}{kT}\right\}$$

（５．１３）

上式において、I_0、Kは定数で、左辺は障壁の両側から粒界電子準位に流入する電流，右辺は粒界電子準位から両側の結晶粒に放出される電流である。ここでV_Sは界面準位のフェルミ準位と負側の結晶粒子のフェルミ準位の差、すなわち、

$$qV_S = E_F - E_{FGB} \qquad （５．１４）$$

である。（５．１３）、（５．１４）式より次式が求まり、常温ではV_Sは微小で無視できることが解る。

$$V_S = \frac{kT}{q} ln\left\{\frac{2S}{1 + exp(-V / kT)}\right\} \approx \frac{kT}{q} \approx 0$$

従って、

$$E_F \approx E_{FGB} \qquad （５．１５）$$

となり、負側の粒子のフェルミ準位と界面準位のフェルミ準位はほゞ等しく、この位置までの粒界電子準位に電子が占有されることが分かる。

５．２．２．２　障壁高さ－電圧特性

電圧印加により粒界に電荷が蓄積されると同時に、ϕ_1は減少すると考えられる。このϕ_1の電圧依存性、すなわち、$\phi - V$特性は（５．９）～（５．１２）式をϕ_1について解くことにより求めることができる。その結果は次式のようになる。[17)]

$$\phi_1 = S^2\left(1-\frac{V}{4S^2\phi}\right)^2\phi \qquad （５．１６）$$

$$\phi_2 = \phi_1 + V = S^2\left(1+\frac{V}{4S^2\phi}\right)^2\phi \qquad （５．１７）$$

（５．１６）式、（５．１７）式中のSは（５．４）式と次式により定まる電圧依存性を持っており、これにより決定されたＳを用いて（５．１６）式に代入する必要がある。E_{F0}を無電圧時のフェルミ準位とすると、

$$S = \frac{Q_V}{Q_0} = \frac{\int_{E_{FGB0}}^{E_F} D(E)f(E)dE}{\int_{E_{FGB0}}^{E_{F0}} D(E)f(E)dE} \qquad （５．１８）$$

Sは$D（E）$が与えられれば（５．１８）式の積分により求まる。$D（E）$は実測により求めることができるが、一般的には未だ不明な部分が多くＤ（Ｅ）を具体的な関数として得ることは難しい。このため、（５．１６）式、（５．１７）式から先の計算は二重ショットキー障壁の場合には、これまで行われることがなく、障壁が印加電圧によってどのように変化するか定量的に検討されることはなかった。

以下の節では、これまで行われなかった障壁の高さが電圧によってどのように変化しそれに従って電流がどのように変化するのかを$D（E）$を単純モデル化した上で定量的に検討する。

５．３　障壁高さ－電圧特性のシミュレーションによる検討

$\phi - V$特性を定量的に解析するためには粒界準位の分布、$D（E）$を具体的な形で知らなければならないが、$D（E）$を求めることは困難を伴うことが多くセラミック半導体の場合は一層難しくなる。そこで、ここでの解析では、$D（E）$を単純な形にモデル化し計算を進める。また数値の計算の際には、$\phi = 0.8V$および$Q_0 = 6 \times 10^{12} qcm^{-2}$と仮定した．この仮定は第３章で得られたφの値および粒界電荷密度にほゞ相当するものである。[18] 前節により二重ショットキー障壁の電圧による変化について理論的取り扱い方法を整理した。以下の節では初めに粒界準位が既に充満していて、電圧印加によっても粒界電荷が増加しない場合、すなわち、Ｈｅｙｗａｎｇモデルの場合を検討し、その後に粒界準位が矩形状に存在する場合、単一準位で存在する場合について詳細に検討する。

５．３．１　$D(E)=0$（ $E \geq E_{F0}$ ）の時

界面準位の分布が零電圧の時に既に充満状態で空位が存在しない場合，即ち，零電圧時のフェルミ準位より上には界面準位が存在しない場合，電圧を印加しても粒界電荷は Q_0 で不変となる．従って，$S = 1$ となり、（５．１６）、（５．１７）式は次のように簡単な形となる．

$$\phi_1 = \left(1 - \frac{V}{4\phi}\right)^2 \phi \qquad （５．１９）$$

$$\phi_2 = \left(1 + \frac{V}{4\phi}\right)^2 \phi \qquad （５．２０）$$

上式によるϕ_1、ϕ_2の計算結果を図示したものが**図５．３**である（５．１９）式より、ϕ_1は放物線を描き、$V = 4\phi_0$にて０となり消滅する。またこの場合は粒界電荷が一定であるので（５．６）式より

$$l_1 + l_2 = Q_0 / qN_d = 2l_0$$

で、空乏層幅の合計も一定である。即ち、l_1の減少を補償してl_2が増大している。

５．３．２　$D（E）$が矩形分布の場合

界面準位の分布が**図５．４**に示したように $E_{F0} + E_0$を中心として一定密度、D_0で分布し，その幅が$2\Delta E$である様な矩形に分布している場合、即ち、

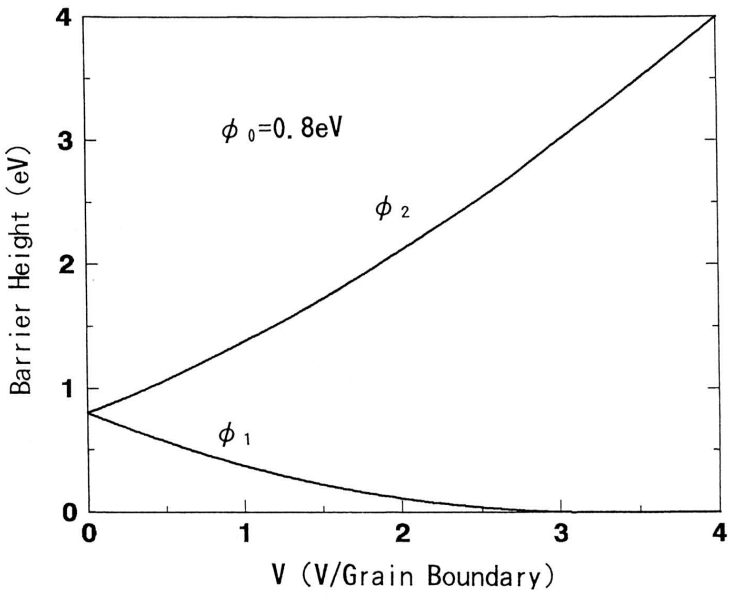


図５．３　$D(E)=0$の時のϕの印加電圧による変化

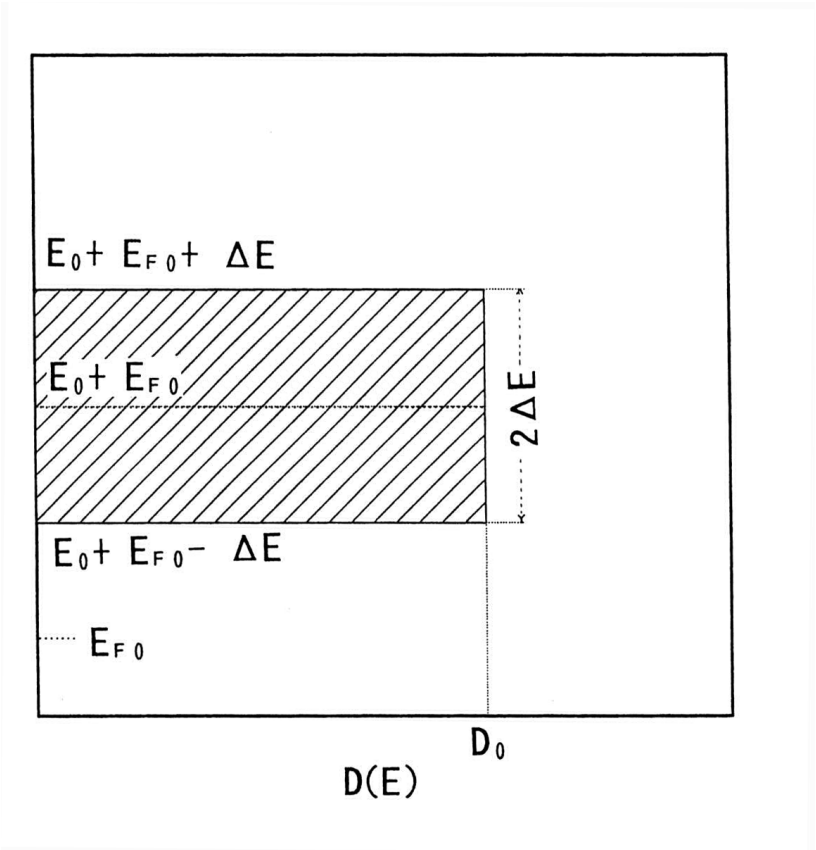


図５．４　矩形状$D(E)$

①$E < E_{F0} + E_0 - \Delta E$ または$E > E_{F0} + E_0 + \Delta E$ の時

$$D(E) = 0 \qquad (5.21)$$

②$E_{F0} + E_0 - \Delta E < E < E_{F0} + E_0 + \Delta E$ の時

$$D(E) = D_0 \qquad (5.22)$$

のような密度分布をしている時，粒界電荷の増大はフェルミ準位の大きさにより次のようなケースに分類して考えることができ，**図５．５**に示すような電圧依存性を持つ。

（1）$E < E_{F0} + E_0 - \Delta E$ の時（$V_1 < E_0 - \Delta E$ の時）

この領域では界面準位がフェルミ準位の下には存在しないので粒界電荷は増加せず一定となる。従ってこの領域では５．３．１節の場合と同様であり、（５．１９）式が成立する.

$E_F = E_{F0} + E_0 - \Delta E$ （または $V_1 = E_0 - \Delta E$ ）に達する時の印加電圧をV_0とすると、V_0は（５．９）式を用いて求めることができる。即ち、

$$1 = \frac{\sqrt{\phi - (E_0 - \Delta E)} + \sqrt{\phi - (E_0 - \Delta E) + V_0}}{2\sqrt{\phi}} \qquad (5.23)$$

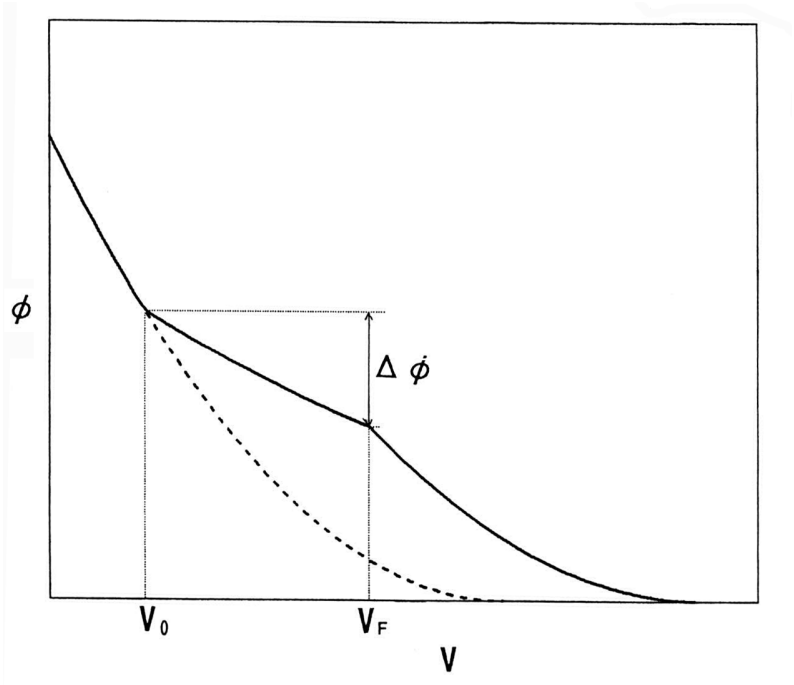


図５．５　矩形状D（E）の時のϕ－V特性

これをV_0について解くと、

$$V_0 = 4\left[\phi - \sqrt{\phi\{\phi - (E_0 - \Delta E)\}}\right] \qquad (5.24)$$

となる。$E_F < E_{F0} + E_0 - \Delta E$の領域を印加電圧で示すと$V < V_0$となり，この時$\phi_1$は図5.5に示す様に、$E_0 - \Delta E$によって定まる$V_0$までは（5．19）式により表される放物線上にある。

（2）$E_{F0} + E_0 - \Delta E \le E < E_{F0} + E_0 + \Delta E$の時

（$E_0 - \Delta E \le V_1 \le E_0 + \Delta E$の時）

この領域では，フェルミ準位が界面準位の上端と下端の間に存在するので、界面準位の一部が占有される．この時、粒界電荷は、

$$Q_V = Q_0 + qD_0\{V_1 - (E_0 - \Delta E)\}$$

従って、Sは次式のようになる。

$$S = 1 + \frac{qD_0}{Q_0}\{V_1 - (E_0 - \Delta E)\} \qquad (5.25)$$

（5．9）式と（5．25）式より

$$S = 1 + \frac{qD_0}{Q_0}\{V_1 - (E_0 - \Delta E)\}$$

$$= \frac{\sqrt{\phi - V_1} + \sqrt{\phi - V_1 + V}}{2\sqrt{\phi}}$$

上式をVについて解いて

$$V = 4\phi\left[1 + \{V_1 - (E_0 - \Delta E)\}\frac{qD_0}{Q_0}\right]^2 - 4\sqrt{\phi}\sqrt{(\phi - V_1)}\cdot\left[1 + \{V_1 - (E_0 - \Delta E)\}\frac{qD_0}{Q_0}\right]$$

（5．26）

（５．２６）式をV_1について解析的に解くことは困難であるが、数値的にV_1-Vの関係を求めることができる。この時ϕ_1は（５．１６）式が適用できその電圧依存性を求めることができる。また、$E_F = E_{F0} + E_0 + \Delta E$に到達するときの印加電圧を$V_F$とすると、この時、$V_1 = E_0 + \Delta E$であるから、（５．２６）式より、

$$V_F = 4\phi\left(1 + 2\Delta E \cdot \frac{qD_0}{Q_0}\right)^2 - 4\sqrt{\phi}\sqrt{\{\phi - (E_0 + \Delta E)\}}\cdot\left(1 + 2\Delta E \cdot \frac{qD_0}{Q_0}\right)$$

（５．２７）

従って、$V_0 \leqq V \leqq V_F$の時は、E_FはD（E）の存在領域中にありVの増大につれ粒界電荷も増大する。このためϕ_1の減少は，図５．５に示す様に、D_0の大きさに応じて（５．１９）式の放物線より緩和される。

（３）$E_F > E_{F0} + E_0 + \Delta E$　の時（$V_1 > E_0 + \Delta E$）の時）

この領域では再び界面準位は存在せず、粒界電荷は一定となる。従ってϕ_1は次式の様になり（５．１９）式とは異なる放物線を描く。

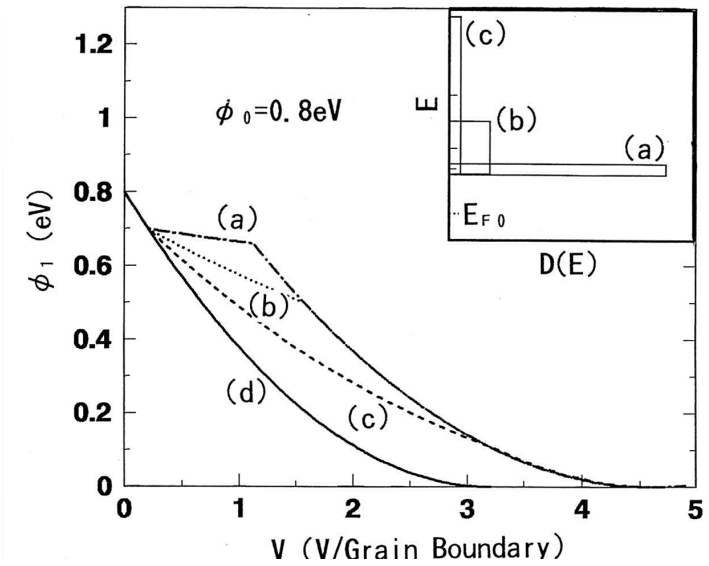
$$\phi_1 = S_F{}^2\left(1 - \frac{V}{4S_F{}^2\phi}\right)^2\phi \qquad （５．２８）$$

ただし、S_Fは界面準位が満たされた時（$V = V_F$）　のSであり次式で示される。

$$S_F = 1 + \frac{2qD_0\Delta E}{Q_0} \qquad （５．２９）$$

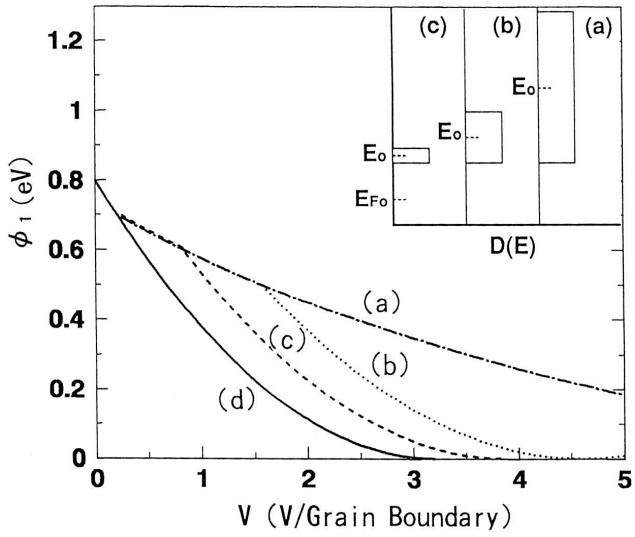
図５．６は上記**（１）、（２）、（３）**の計算結果を示したもので、挿入図で示した様に、界面状態の総量（$N_{gb} = 2D_0 \cdot \Delta E = 1.2 \times 10^{12}$／$cm^2$）は不変とし、$D_0$、$\Delta E$が変化した時の$\phi_1$の変化を示した、$D_0$が$2 \times 10^{12}$／（$eVcm^2$）では緩和効果は少ないが、$3 \times 10^{13}$／（$eVcm^2$）では緩和効果が著しく、障壁の変化は少なくなる。さらに、D_0が非常に大きくなるとϕ_1はϕ_0-(E_0-ΔE)で不変となる。この現象を

障壁のピン止めと呼び、これについては次節で詳述する。**図５．７**は挿入図の様に，D_0を一定とし、ΔE を変化した時のϕ_1 の電圧依存性である。V_F はΔE が大な程，同じ曲線上で大きくなる。



(a)$D_0=3\times10^{13}$/eVcm^2
$\Delta E=0.02$eV
(b)$D_0=6\times10^{12}$/eVcm^2
$\Delta E=0.1$eV
(c)$D_0=2\times10^{12}$/eVcm^2
$\Delta E=0.3$eV
(d)$D_0=0$

図５．６　種々の状態密度の矩形状$D(E)$の場合の$\phi-V$特性のシミュレーション結果
$\phi_o=0.8eV$、$Q_o=6\times10^{12}q/cm^2$



(a)$\Delta E=0.3$eV
(b) =0.1
(c) =0.05
(d) =0

図５．７　密度が一定で幅が異なる矩形状$D(E)$の時の$\phi-V$特性シミュレーション結果
$\phi_o=0.8eV$、$D_o=6\times10^{12}/eVcm^2$

５．３．３　$D(E)$ が単一準位の時

界面準位の分布幅が**図５．８**の挿入図に示した様に非常に狭く単一準位を形成している場合は、

$$D(E) = D_0\delta\{E-(E_{F0}+E_0)\} \qquad （５．３０）$$

と表すことができる。ここで $\delta(E)$はディラックのデルタ関数である。この場合も前節と同様に分類して取り扱うことができる。

（１）$V<V_0$（ $E_F<E_0+E_{F0}$ ）の時

この領域は前５．３．２節、**（１）**において $\Delta\ E=0$ とした場合と同じで、ϕ_1 の変化は（５．１９）式の放物線上にある。またこの場合は$V_0=4\left\{\phi-\sqrt{\phi(\phi-E_0)}\right\}$である。

（２）$V\le V_0\le V_F$（ $E_F=E_0+E_{F0}$）の時

この領域も前節、**（２）**と同様であるが、障壁はピン止めされるので

$$\phi_1=\phi-E_0$$

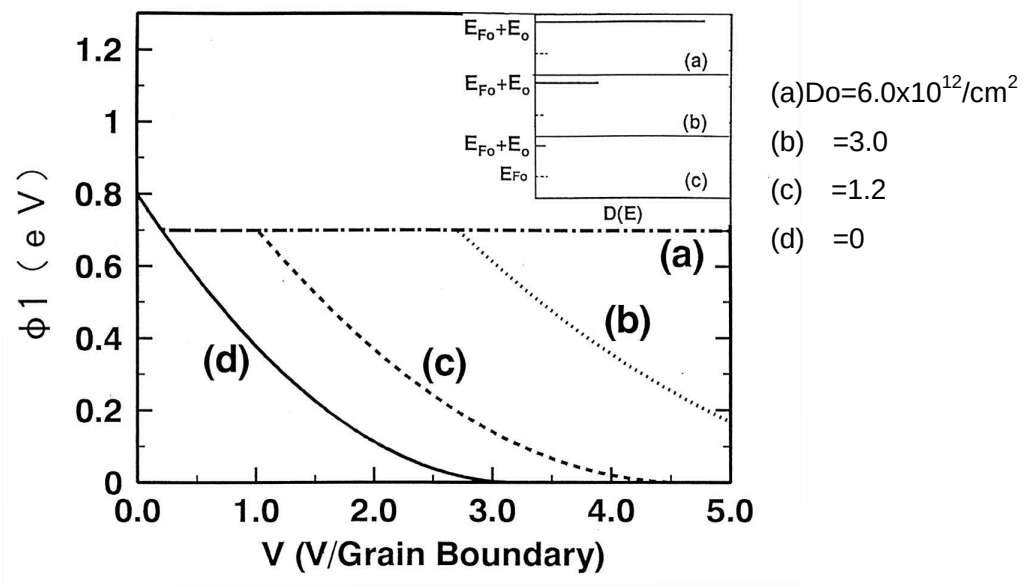


図５．８　単一準位のD（E）の時の$\phi-V$特性シミュレーション結果
$\phi_o=0.8eV$、$Q_o=6\times10^{12}q/cm^2$

で一定となる。さらに界面準位が充満に達する時の$S=S_F$、$V=V_F$は（５．９）式より、

$$S_F = 1 + \frac{qD_0}{Q_0} = \frac{\sqrt{\phi - E_0} + \sqrt{\phi - E_0 + V_F}}{2\sqrt{\phi}} \qquad （５．３１）$$

$$V_F = 4\phi S_F{}^2 - 4S_F\sqrt{\phi(\phi - E_0)} \qquad （５．３２）$$

と表される。

（3）$V > V_F$（ $E_F > E_0 + E_{F0}$ ）の時

この領域は界面準位が充満状態なので粒界電荷は一定となる。ϕ_1 の変化は前節同様で（５．２８）式が適用できる。界面準位が単一準位である時のϕ_1 の電圧依存性を図５．８にまとめて図示した。この図より、印加電圧が低く、フェルミ準位が界面準位に到達するまでは、粒界電荷が一定のためϕ_1 は（５．１９）式の放物線を描き、界面準位に到達すると障壁はピン止めされ一定値を保つ。その後、界面準位が充満状態になった後は再び粒界電荷は一定となるので（５．２８）式の放物線を描く。

本節で得られたV_0およびV_Fの計算結果を**表５．１** にまとめた。この表でV_0が一定なのは界面準位の最低準位がすべて E_{F0}の上、０．１ｅＶ に存在すると仮定したためである。

表５．１　V_oとV_Fの計算結果

N_{gb} (10^{12}/cm^2)	S_F	D_o (10^{12}/eVcm^2)	ΔE (eV)	V_o (V)	V_F (V)
１．２	１．２	２．０	０．３	０．２０７	３．２８
１．２	１．２	６．０	０．１	０．２０７	１．５７
１．２	１．２	３０	０．０２	０．２０７	１．１２
０．６	１．１	６．０	０．０５	０．２０７	０．８２４
１．２	１．２	６．０	０．１	０．２０７	１．５７２
３．６	１．６	６．０	０．３	０．２０７	６．３８２
１．２	１．２	１．２	０	０．２０７	１．０１６
３．０	１．５	３．０	０	０．２０７	２．７１０
６．０	２．０	６．０	０	０．２０７	６．８１３

$Q_o = 6 \times 10^{12}$ q／cm^2、$\phi_o = 0.8$ eV

５．４　電流－電圧特性の実測値とシミュレーションの比較

前節にて界面準位の分布を単純化して障壁の電圧依存性を検討してきたが、本節では前節で得られた障壁の電圧変化より、$I-V$特性の計算曲線を求め，実際の特性と比較を行う。

二重ショットキー障壁を流れる電流は熱励起過程のみを考慮すると次式で表すことができる。

$$I = AT^2\left\{\exp\left(-\frac{q\phi_1}{kT}\right)-\exp\left(-\frac{q\phi_2}{kT}\right)\right\}$$

$$= AT^2\exp\left(-\frac{q\phi_1}{kT}\right)\cdot\left\{1-\exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right\} \qquad （５．３３）$$

ここで、A＝１２０Ａｃｍ$^{-2}$Ｋ$^{-2}$はＲｉｃｈａｒｄｓｏｎ定数、Tは絶対温度である。通常の印加電圧は$qV>>kT\sim0.026$ｅＶなのでｅｘｐ（－ｑＶ／ｋＴ）～0となり無視できるので，（５．３３）式は次の様に簡略化できる。

$$I = AT^2\exp\left(-\frac{q\phi_1}{kT}\right) \qquad （５．３４）$$

（５．３４）式は非直線$I-V$特性を持ち、その非直線指数は以下の様に表せる。

$$\alpha = \frac{d\ln I}{d\ln V} = \frac{Vd\ln I}{dV}$$

（５．１６）式より

$$d\ln I = -\frac{q}{kT}d\phi = -\frac{q}{kT}d\left[S^2\left(1-\frac{V}{4\phi S^2}\right)^2\phi\right]$$

従って、

$$\alpha = \frac{Vd\ln I}{dV} = \frac{qV}{2kT}\left(1-\frac{V}{4\phi_o {S_F}^2}\right) \qquad （５．３５）$$

（５．３５）式はＶによる上に凸な放物線であり、$V=2\phi_o S_F^2$の時、αは次の最大値、α_{max} を得る。

$$\alpha_{max}=\frac{\phi_o S_F^{\ 2}}{2kT} \qquad （５．３６）$$

上式よりαは二重ショットキー障壁の高さ、ϕ_o、が大きいほど大となり、さらに、充満時の粒界準位の電荷増加率、S_F、が大な程大きくなる。S_Fが大きいということは粒界準位密度が高いということであるから高密度の粒界準位は非直線性を増大させることになる。

（５．３３）式を用いて$I-V$特性の計算曲線を示すと、**図５．９**の様になる。但し、この図では$T=300K$とし、縦軸に$I/(AT^2)$を取った。（ａ）界面準位が存在しない場合（Ｈｅｙｗａｎｇモデル）、（ｂ）ΔEが０．１Ｖ で、D_oが6×10^{12}／ｅＶ／ｃｍ^{2}の場合、（ｃ）単一準位の場合の計算値を示した。また実際の例としてＺｎＯバリスタの測定値（ｄ）、（ｅ）をも示した。Ｈｅｙｗａｎｇモデルの場合は緩やかな非直線性を持ち、$S_F=1$、$\phi=0.8eV$を（５．３６）式に代入すると、非直線指数の

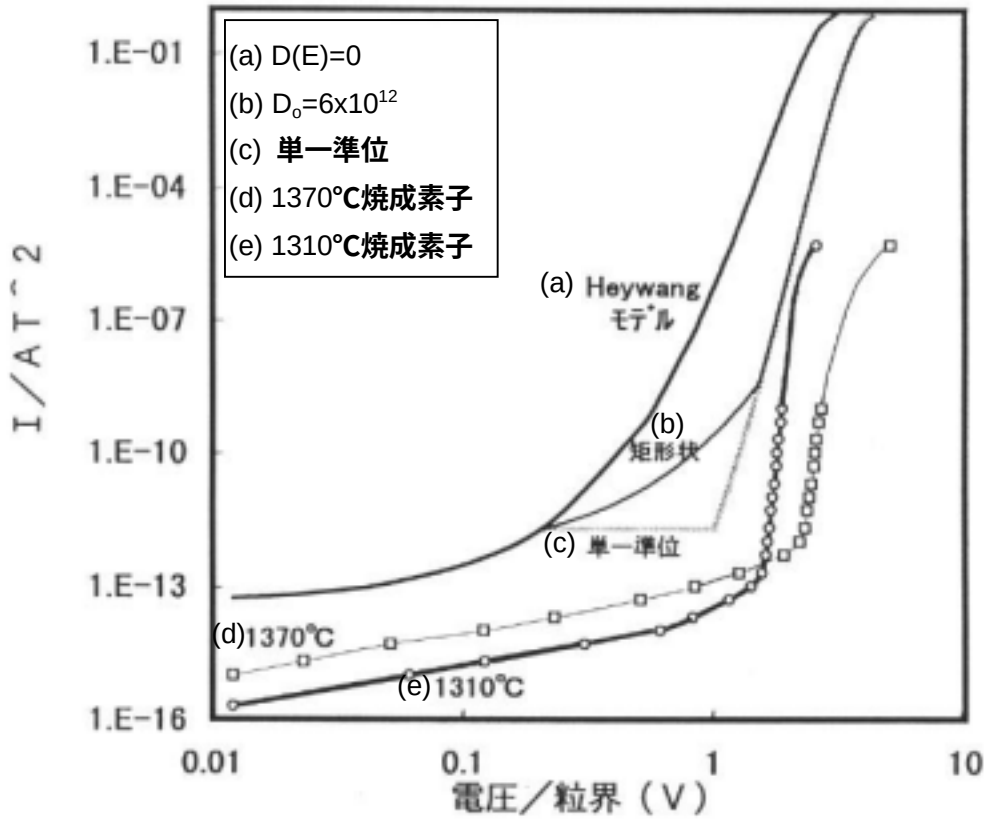


図５．９　Ｉ－Ｖ特性シミュレーション結果とＺｎＯバリスタ実測特性

最大は、１５程度である。（ｂ）の場合は障壁減少の緩和により電流の増大はやゝ緩和されるが、界面準位が満たされると電流は急上昇する。この時の非直線指数は２２程度である。（ｃ）の単一準位の場合はE_Fが界面準位に達するまでは（ａ），（ｂ）と同様であるが、その後は界面準位にE_Fがピン止めされ障壁が固定される。従って、 電流の増加は停止する。しかしながら、準位が充満すると、（ｂ）と同じ曲線に乗って電流は急上昇する。この時の、非直線指数はやはり２２程度である。したがって、粒界準位が単一準位である場合は低電流領域においては漏れ電流が少なく非直線性も高い特性が得られる。第４章において焼成温度が１３５０℃を越えた場合、粒界準位が巾を持ち、漏れ電流が大きい実験結果を得たが、この現象はここで述べた（ｂ）のケースに相当するもので、単一準位の（ｃ）のケースより漏れ電流が多くなるものと解釈できる。（ｄ）のＺｎＯバリスタ実測特性の場合、低電圧における電流が低いことから界面準位はE_{F0}近辺に存在し、無電圧時に既にピン止め状態にあると思われる。また２Ｖ付近の大きな非直線性は、単一準位の場合の曲線と似た特性を示すが、非直線指数が８０以上であり単一準位の場合よりはるかに大きい。（５．３４）式よりφを０．８Ｖとすると $S_F \geqq 2.3$ にならないと 80 以上にはならない。$C-V$特性より通常$S<1.5$[19]程度なので ＺｎＯバリスタの非直線性は単一界面準位の充満によるものでは説明できない。この点についてはＧｒｅｕｔｅｒ等も同様の報告をしている[15]。したがって、ＺｎＯバリスタの導電機構としては第２章で述べたトンネル機構のような非直線指数が高い機構によるものであると考えられる。

５．５　結論

粒界に形成された二重ショットキー障壁の電圧印加時の変化と粒界準位の影響について、粒界準位が存在しない場合、矩形分布の場合、および単一準位の場合に分け理論的な検討を行った。その結果以下のことが明らかになった。

１）二重ショットキー障壁の電圧印加時の変形および障壁高さがどのように変化するかを、粒界準位の分布を単純化することにより数値解析することができた。

２）粒界準位の存在は、障壁の印加電圧による低減を緩和するという働きを定量的に示すことができた。さらにＺｎＯ粒のフェルミ準位は粒界準位密度が高い場合ピン留め効果により固定し障壁の高さをも固定することが示された。また、単一準位の場合にもピン留め効果により障壁高さは固定されることが明らかにされた。

３）$I-V$特性の理論計算では、粒界準位はそのエネルギー位置ばかりでなく、準位密度、や分布幅が大きく影響を与え、バリスタ特性にも多大な影響を与えることが示された。この効果は第４章で測定された高焼結温度の非直線性の低下を説明することができた。

４）界面準位の充満により、電流は急上昇するが、その非直線指数は２２程度で、ＺｎＯバリスタの高い非直線性を説明することはできない。したがって、トンネル機構などの高い非直線性を持つ導電機構によっているものと考えられる。

参考文献

1）W. E. Taylor, N. H. Odell and H. Y. Fan, Phys. Rev. Vol. 88, 867-75(1952).

2）W. Heywang, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 47, 484-90(1964)

3）M. Kuwabara, Solid-State Electron., Vol. 27, 929-35(1984).

4）B. M. Kulwicki, "Grain Boundaries in Semiconductors", Mater. Res. Soc. Symposia. Proc., Vol. 5, North-Holland(1982), pp138-66.

5）G. E. Pike and C. H. Seager, J. Appl. Phys., Vol. 50, 3414-22(1979).

6）D. V. Lang, J. Appl. Phys., Vol. 45, 3023-32(1974).

7）N. Shohata, T. Matsunuma and T. Ohno, Jpn. J.Appl. Phys., Vol. 19, 1973-74(1980)

8）A.Nitayama, H. Sakai, and T. Ikoma, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 19, L743-46(1980)

9）津田孝一, 向江和郎, セラミックス論文誌, Vol. 97, 1211-18(1989).

１０）H. Ohkushi and Y. Tokumaru, Jpn. J.Appl. Phys., Vol. 19, L335-38(1980).

１１）前田孝雄, 高田雅介, セラミックス論文誌, Vol. 100, 1219-24(1989).

１２）J. Tanaka,S. Hishita, and H. Okushi, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, 1425-28(1990).

１３）P. Gerthsen and B. Hoffmann, Solid-State Electron., Vol. 16, 617-22(1973)

１４）荒川純一, 田代新二郎, 五十嵐秀二, 第 11 回電子材料研究討論会予稿集, P49-50(1991)

１５）F. Greuter and G. Blatter, Phys. Rev. B, Vol. 33, 3952-66(1986)

１６）R. Mueller, J. Appl. Phys., Vol. 32, 636-39(1961).

１７）G. D. Mahan, L. M. Levinson and H. R. Philipp, J. Appl. Phys. Vol. 50, 2799-2812(1979)

１８）津田孝一, 向江和郎, J. Ceram. Soc. Japan ,Vol. 100, 1239-44(1992)

１９）K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, J. Appl. Phys., Vol. 50, 4475-76(1979).

第６章　電力用酸化亜鉛避雷器素子の開発

６．１　はじめに

前章までにＰｒ系ＺｎＯバリスタの動作機構、バリスタ機能の起源である粒界二重ショットキー障壁の状態や変化について半導体物理を基礎とした理論を展開して明らかにしてきた。本章ではＰｒ系ＺｎＯバリスタを電力用避雷器に適用するための大口径素子の開発についてのべる。初めに、本章で述べる内容について整理しておく。

本章の構成は、図６．１に示すような構成になっている。先ず初めの６．２節では高度情報化社会における電力の重要性と停電事故の防止の必要性について述べこのために電力用避雷器の開発が望まれていることについて述べる。６．３節では、避雷器用素子の特徴について、汎用の低圧素子に比べて何が開発課題となるのかについて述べる。さらに６．４節では、それらの課題の中で最も重要なサージ電流による破壊について何が重要な問題であるかを破壊素子の調査を含めて検討し、特徴的で主要な破壊モードを洗い出す。次に、ここで得られた特徴的破壊モードについて熱応力解析を基に破壊の原因を究明する。そして、熱応力解析で明らかにされた破壊モードの防止法を検討する。６．５節では耐量の改善が行われた素子の避雷器としての性能を検証し、６．６節では実際の発変電所用避雷器への応用について述べ、６．８節で結論としてまとめを行う。

６．２　電力用避雷器の必要性

現代社会における電気エネルギーの果たす役割は重大で、その存在は不可欠なものとなっている。このため、電力供給に対する要求はますます厳しいものとなり、近年では、量的な要求に加え、質的な要求も高度なものになってきている。これは電力が現在では動力源や熱源として利用されるばかりでなく、情報の処理や、伝達の手段として利用されることが日常化し、高度情報化社会の基礎を支える重要な役割を担っているためと言える。このような社会においては、コンピュータや機器に内蔵されたマイクロコンピュータ類は情報処理や機器制御の中枢的な役割を果たしており、たとえ瞬間的な停電事故や電圧降下によっても壊滅的な機能の停止を引き起こし、社会の混乱をもたらす恐れがある。したがって、停電や電圧降下のない高品質な電力の供給は現代社会にとって不可欠であり、今後ますます高品質化への要求が高まるものと考えられる。

電力は主に送電線や配電線のような架空電線を通じて発電所から需要家に供給されているが、これらの架空電線は野外の山岳地帯や平原に設置されているものが多く、自然の厳しい条件に直接曝されている。このため架空電線のみならず、架空電線に接続されている発電所や変電所などの電力施設は自然現象から様々な障害を受ける。これらの中には水害、雪害、雷害、塩害、鳥害など多種にわたるが、そのうち雷害が占める割合は５０％を越えている。**図６．２**は資源エネルギー庁のまとめた１９８０～１９８７年度の事故統計を基に作成したもので、電圧系列での停電事故件数のうち、雷によるものの比率を示したもの

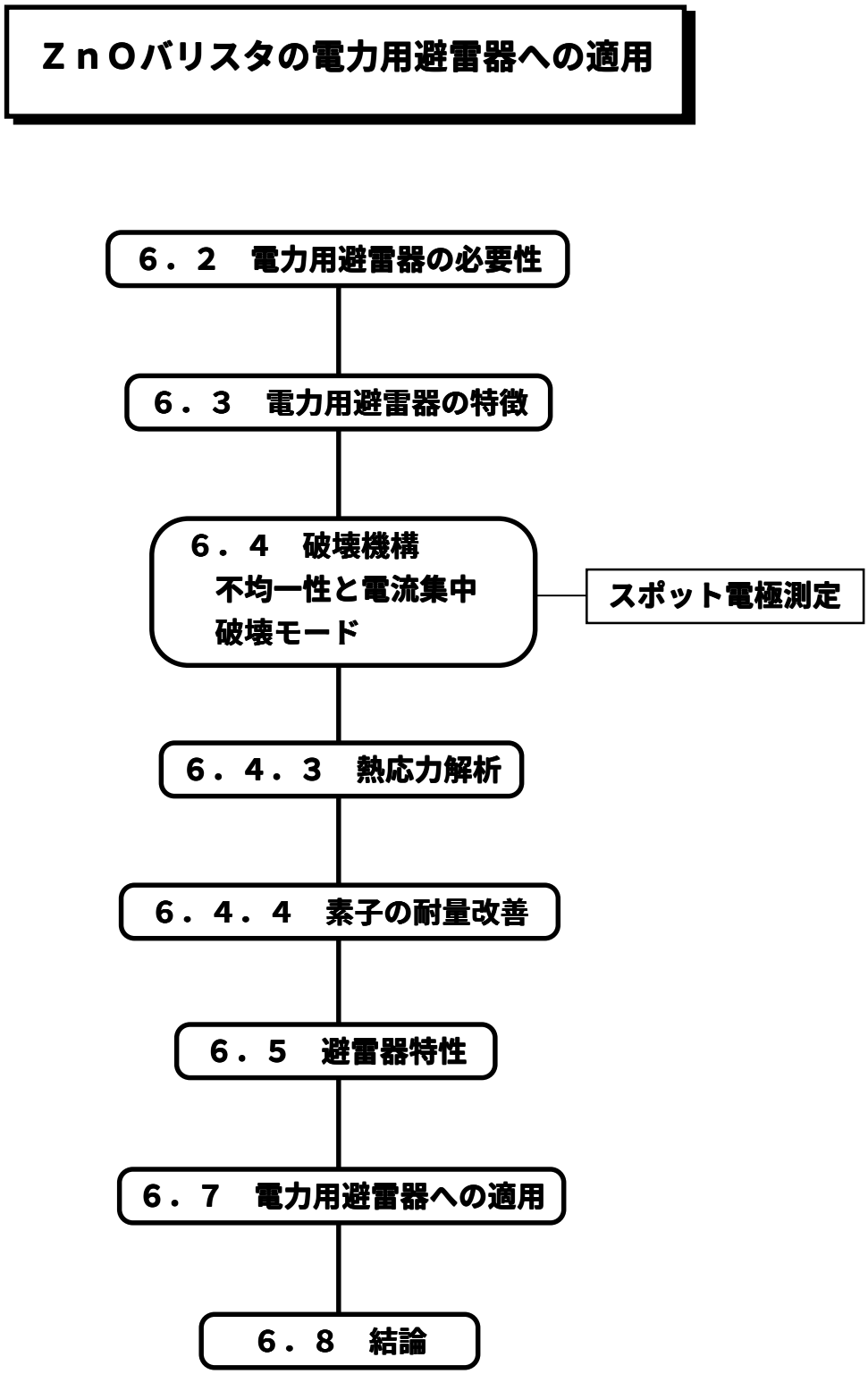
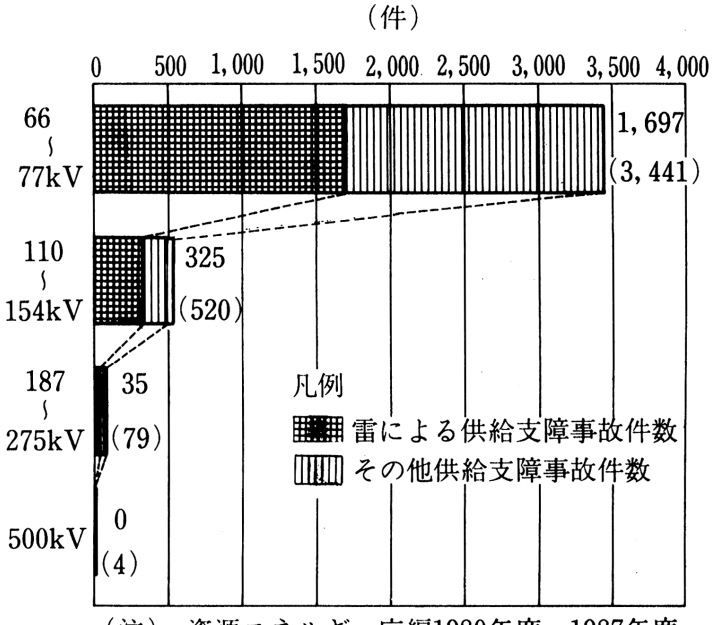

ＺｎＯバリスタの電力用避雷器への適用
６．２　電力用避雷器の必要性
６．３　電力用避雷器の特徴
６．４　破壊機構
不均一性と電流集中
破壊モード
スポット電極測定
６．４．３　熱応力解析
６．４．４　素子の耐量改善
６．５　避雷器特性
６．７　電力用避雷器への適用
６．８　結論

図６．１　第６章の構成

である。[1] このような障害が原因で事故が発生すると送電系統はトリップ事故（瞬時停電）や、停電事故を引き起こす。したがって、停電事故防止の対策としては落雷事故防止が最も重要になってくる。電力用避雷器はこのような落雷事故から電力設備を防護し、停電事故の防止に最も効果的なもので、落雷時に侵入する異常電圧（サージ電圧）を吸収し、電流を大地に逃がすことにより機器の絶縁破壊を防止するものである。このような電力用避雷器は、１９３０年代にＪ．Ｓｌｅｐｉａｎ[2] あるいはK．Ｂ．ＭｃＥａｃｈｒｏｎ[3] らが直列ギャップと炭化珪素（ＳｉＣ）焼結体の組み合わせにより実用化を行って以来ＳｉＣ方式の時代が続いたが、Ｂｉ系酸化亜鉛バリスタが出現するに伴い、これを避雷器に適用することにより直列ギャップのない理想的なものに近い避雷器が実現されるため、酸化亜鉛バリスタの適用が精力的に試みられた。その結果、１９７５年に世界初の直列ギャップのない６６ｋＶ系統用酸化亜鉛形避雷器が実系統に適用され、[4、5] その後、酸化亜鉛化の動きは急速に進展し、配電系統から５００ｋＶ系統まで全面的に酸化亜鉛形避雷器が適用されるようになった。[6－13]

電力用避雷器に適用できるサージ吸収素子は落雷等によって発生する巨大なサージエネルギーを吸収する必要があり、これをＺｎＯバリスタ素子で処理するためには大口径のＺｎＯ素子を開発する必要がある。本章では前章までに検討を進めてきたＰｒ系ＺｎＯバリスタの大口径化について述べる。さらに、開発した大口径素子の電力用避雷器への適用例として、発変電所用への応用例を述べる。



（注） 資源エネルギー庁編1980年度～1987年度
事故統計より作成した。

図６．２ 送電線路の全供給支障件数と雷による供給支障件数

６．３　電力用避雷器素子の特徴

電力用避雷器素子は低圧回路用バリスタと異なり、大規模の高電圧送変電系統に接続された電力機器を保護するものであるため、主として以下のような要求を満たす必要がある。

（１）課電電圧が高い
（２）サージエネルギーが巨大
（３）制限電圧を被保護機器の耐電圧以下に抑える

電力用避雷器に適用される系統の電圧は３．３ｋＶから５００ｋＶまでが電気規格調査会標準規格により規定されており、[14-16]１０００ｋＶについても研究開発が行われている。このような高電圧の課電に対応するためには、数ｋＶの課電に耐える素子を作製し、この素子を複数枚直列に積み重ね、高電圧の印加に対応するように設計するのが素子製造上で都合がよい。通常、素子１個の厚さを２０mm程度に設定し、素子当たりのバリスタ電圧（動作開始電圧、Ｖ１mA）を４ｋＶ程度としている。

避雷器が処理すべきサージエネルギーは雷電流や送電線の長さによって変わるが、数千ｋＪ（数ｋＪ／ｋＶ）に達する場合もある。[17]ＺｎＯ素子の吸収サージエネルギー密度は数１００Ｊ／ｃｃ程度なので、素子の直径は数１０mm～１００mmを越えるものが必要になる。さらに、このようなサージは大きく分けて、

１）雷サージ
２）開閉サージ

の２種類がある。雷サージは落雷によって発生するもので、その波形はピーク電流が数１０ｋＡにも達し、立ち上がりは急峻で、幅は数μｓ～数１０μｓ程度の短いものである。一方、後者の開閉サージは、送電系統等の浮遊容量に蓄積された電荷の放電に基づくもので、系統に接続された開閉スイッチ類を開閉する際に発生する。開閉サージのピーク電流は数１００Ａ程度で少ないが、持続時間が長く、数ｍｓ以上あるものが多い。エネルギー的には雷サージよりも大きい場合が多い。電気学会標準規格では雷サージの標準波形として**図６．３**に示す波頭長が４μｓ、波尾長が１０μｓ（４／１０μｓ波と表示）のもの、波頭長が８μｓ、波尾長が２０μｓ（８／２０μｓ波）のもの、さらに開閉サージの標準波形として２ｍｓ矩形波を規定している。[18]サージ電流耐量試験としては４／１０μｓ波で６５ｋＡまたはＩＥＣ[19]などの海外規格では１００ｋＡの衝撃大電流印加試験を行い、２ｍｓ矩形波では４００Ａまたは８００Ａの２ｍｓ印加試験によって素子の合否を検証する。本章でもサージ電流耐量に関してはこの標準波形のサージによる検証を行う。

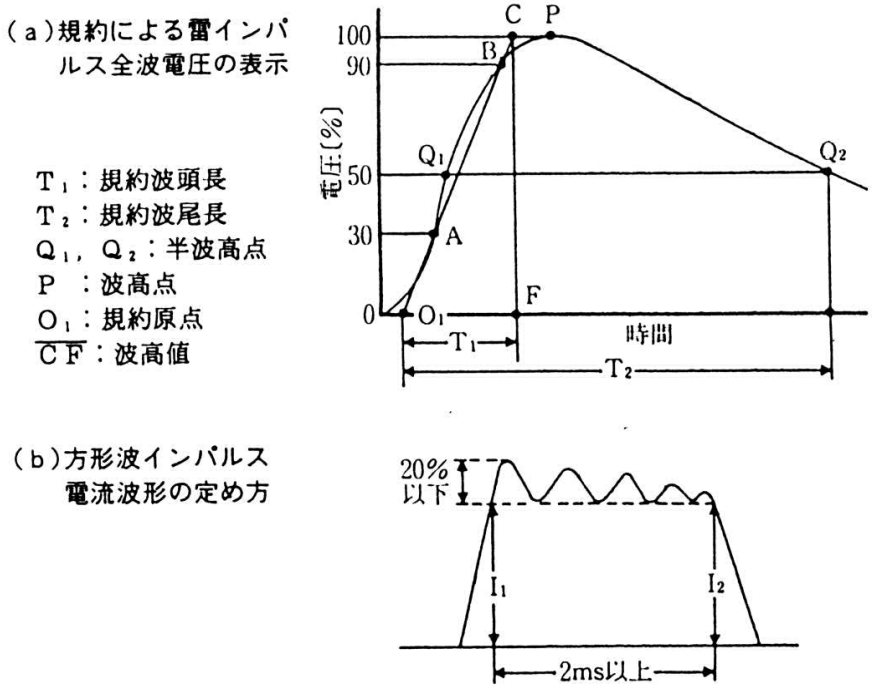


図６．３　インパルス標準波形（ＪＥＣ－０２０２）

制限電圧は素子にサージ電流が流れた時の電極間電圧で定義され、サージを吸収した後に異常電圧をどれほどの電圧上昇に抑えられるかを示す特性である。サージ電流としては通常、８／２０μｓ波を用いて測定し、波高値が避雷器の公称放電電流である時の電圧で示す。ＪＥＣ－２１７では制限電圧の上限値を各系統電圧に対して規定しているが、この値は素子を積層した場合の数値であるため、これを規格化した制限電圧比なる数値を用いることが多い。一般に制限電圧比はサージ電流（I）を流したときの制限電圧（V_I）の動作開始電圧（電力用素子ではV_{NmA}で表す）に対する比で示すが、ＪＥＣ－２１７の場合、公称放電電流のサージを通電した時の制限電圧との比で表す。１０ｋＡ用避雷器の場合、動作開始電圧はV_{1mA}、制限電圧はV_{10kA}であるので

$$R=\frac{V_{10kA}}{V_{1mA}} \qquad （６．１）$$

によって定義する。この値は**図６．２**の$V-I$特性の電流、１ｍＡにおける電圧（V_{1mA}）および１０ｋＡにおける電圧（V_{10kA}）から求めることができこの値が小さいほど非直線特性が優れていると言える。

以下の節では電力用素子開発の上で最も大きな課題であるサージエネルギー耐量および制限電圧の改善について述べる。

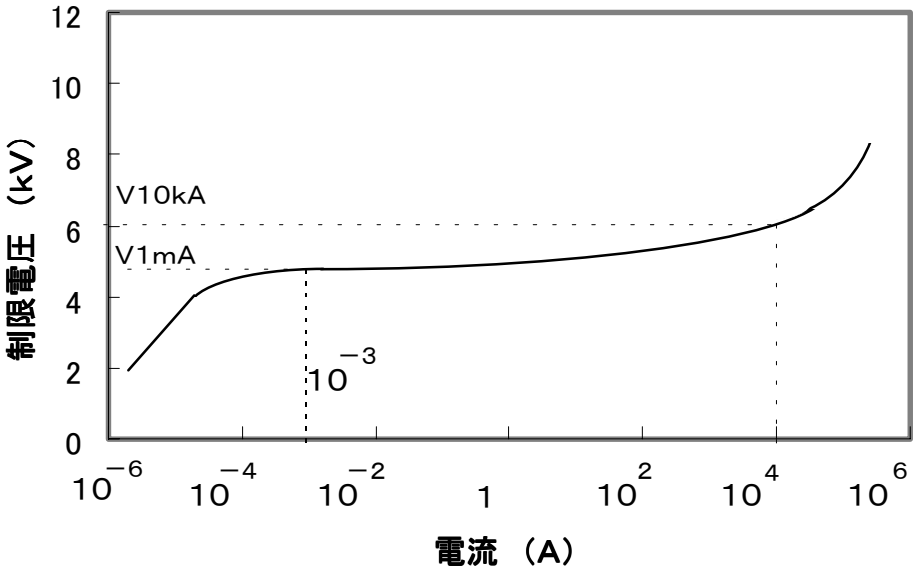


図６．４　電力用避雷器素子の$V-I$特性（典型例）

６．４　素子の破壊機構

前節で述べた巨大なサージエネルギーを素子に印加すると、素子はジュール熱により加熱され温度上昇する。ＺｎＯ素子は半導体であるため、抵抗の温度係数は負である。したがって、ミクロ的に低抵抗の領域は電流が集中し、これがさらなる電流集中を引き起こし、局部的な過熱状態をもたらす。一方、マクロ的に不均一な抵抗分布は、急激なジュール加熱により温度分布の不均一をもたらし、熱応力が発生し亀裂の入った破壊が発生する。江田[20)]は計算機シミュレーションによる破壊機構の検討を行い、

（１）ミクロ的電流集中により温度が融点以上に達し、局部的に融解するために貫通破壊が発生する
（２）急峻な通電によるマクロ的に不均一な温度上昇によって熱応力が裂損破壊を引き起こす

とした。しかしながら、試作した電力用素子の開閉サージあるいは４／１０μｓ衝撃大電流印加試験を行うと、上に述べた破壊モードとは異なる特異な裂損破壊を呈するものが多く発生し、これを解決することが大形素子開発上重要な課題であることが明らかになった。以下にこのような特異な破壊モードについて詳細に検討する。

６．４．１　電流の分流特性

素子の内部にマクロ的な不均一があり低抵抗部分があるとその部分に電流が集中し破壊や劣化の原因となることは既に述べたが、バリスタのような電圧非直線抵抗素子の場合、非直線指数が高いほど電流集中が激しくなる。本節ではこの問題を定量的に論じる。V_aおよびV_bなる二つのバリスタ電圧の異なる素子を並列に接続し、外部からVなる電圧を印加するとおのおのに流れる電流は、I_0を基準電流とすると第１章（１．１０）式より

$$I_a = \left(\frac{V}{V_a} \right)^{\alpha} I_0 \qquad （6．2）$$

$$I_b = \left(\frac{V}{V_b} \right)^{\alpha} I_0 \qquad （6．3）$$

となり、I_aに対するI_bの分流比は次式で表すことができる。

$$\frac{I_b}{I_a} = \left(\frac{V_a}{V_b} \right)^{\alpha} \qquad （6．4）$$

αの値を数種変えて（６．４）式の分流比を図示したものが**図６．５**である。ここで次式で示すように、xはV_bとV_aの差を%表示したものである。

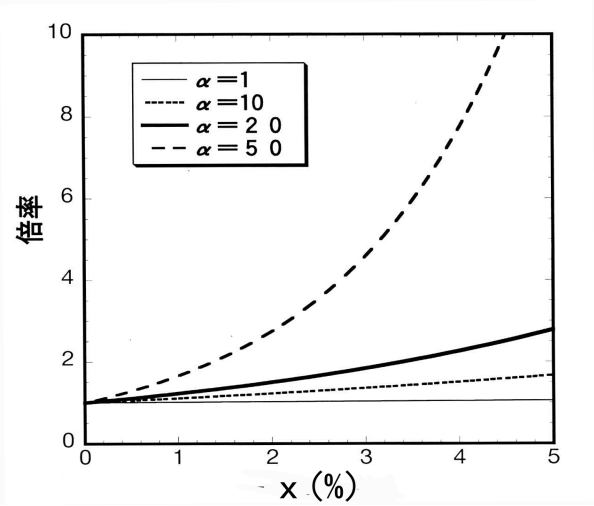


図６．５　バリスタ電圧の違いによる分流比

$$x = \frac{V_a - V_b}{V_a} \times 100 \qquad (6.5)$$

図６．３より、分流比はαが大きいほど大となり、低抵抗部への電流集中が激しくなることが解る。通常のＺｎＯバリスタの１０～１００Ａ／ｃｍ^{2}領域でのαは２０程度であるのでこの場合では、数%の僅かなバリスタ電圧の違いにより数倍の電流集中が発生することが解る。分流比が２に達するxの値は図６．３より僅か３%程度となる。

６．４．２　スポット電極による素子の不均一性測定と破壊モード

上記のようにバリスタ素子においては、そのバリスタ電圧の僅かな違いが電流分布に大きな不均一をもたらし、抵抗温度係数が負であるため、一層の電流集中を引き起こし、遂には熱暴走となり裂損破壊や貫通破壊に至る。したがって、素子の抵抗分布は素子の破壊耐量とは大きく関わりを持ち、分布状況を知ることが重要となる。このような素子内のバリスタ電圧分布を求める方法としてスポット電極法が用いられる。この方法は、素子の片側の電極面に通常の電極の代わりに１mm□または３mm□程度の微小な電極（スポット電極）を**図６．６**のように素子全面に形成し、これらのスポット電極上にてバリスタ電圧を測定する方法である。この場合、通電電流は電流密度が１mA／ｃｍ^{2}程度になるように、１mm□の場合は１０μA、３mm□の場合は１００μAに調整する。

図６．７は１４φ素子に焼き付けた１mm□スポット電極によって測定したいくつかの

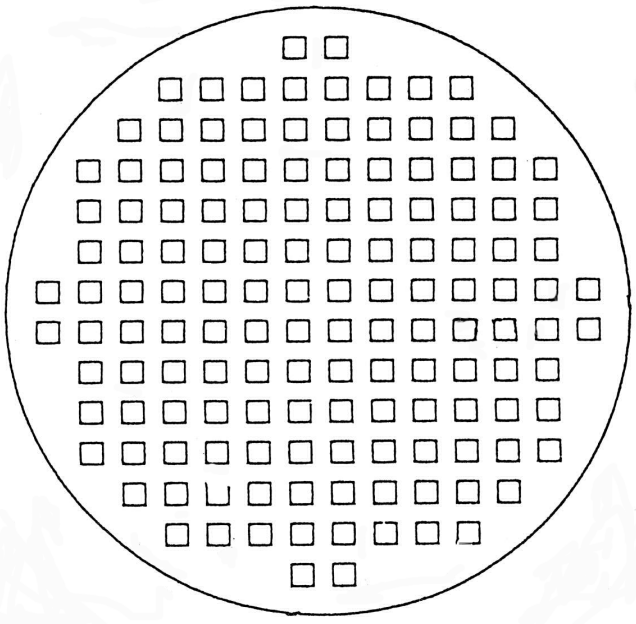


図６．６　スポット電極パターン

素子内不均一性測定結果である。この図で表示した数字は、素子全体のスポット電極で得られたバリスタ電圧の平均に対する偏差値を%表示したものである。この図には、素子に２ｍｓ矩形波のサージ電流による耐量試験を行った際の破壊個所に×印を記した。この破壊個所はほゞ、偏差が負で絶対値が大きいスポット付近にて発生していること、負の最大偏差値が少ない素子ほど破壊電流は大きいことが判る。また、高バリスタ電圧領域の存在は、耐量の値にはあまり大きな影響を与えないことが判る。これは、電流集中は低バリスタ電圧部にて発生し、高電圧部には電流が流れなくなるだけで、この部分では電流集中は発生しないためである。したがって、耐量を決めるものは、平均に対する負の最大偏差の大小であって、標準偏差などのような全体の変動幅ではないと言える。図６．５に示した例においても、多くの場合、バリスタ電圧が最も低い部分にて貫通破壊が発生している。**図６．８**は避雷器用の大形素子の貫通破壊の例である。小形素子同様の貫通による破壊を呈している。一方、このような貫通破壊とは別に**図６．９**に示すような裂損破壊を呈する場合も多数見出された。この場合は、素子内の低バリスタ電圧部が一点に集中したものでなくマクロに分布しており、この部分の不均一な素子温度分布によって発生する熱応力が破壊をもたらしたためと考えられる。以上の２ケースは前述の江田が明らかにした破壊モードによって説明できるものである。

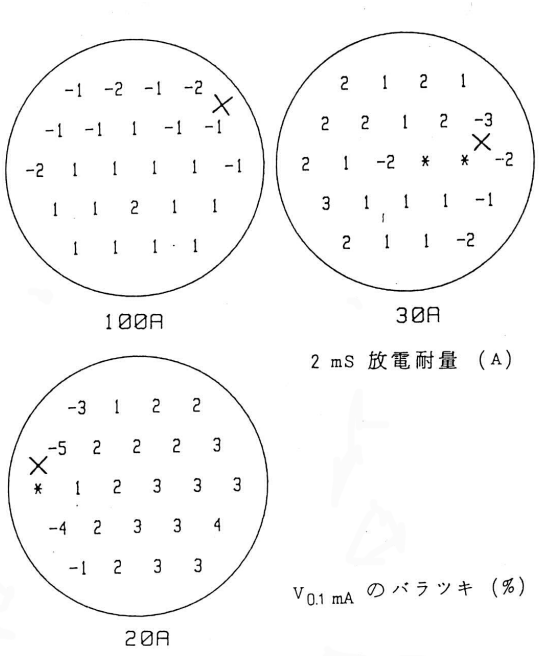


図６．７　１４φ素子の不均一性と破壊個所
数字は各素子内平均値に対する偏差（%）.
＊印は＞５%.　　×印は破壊個所.

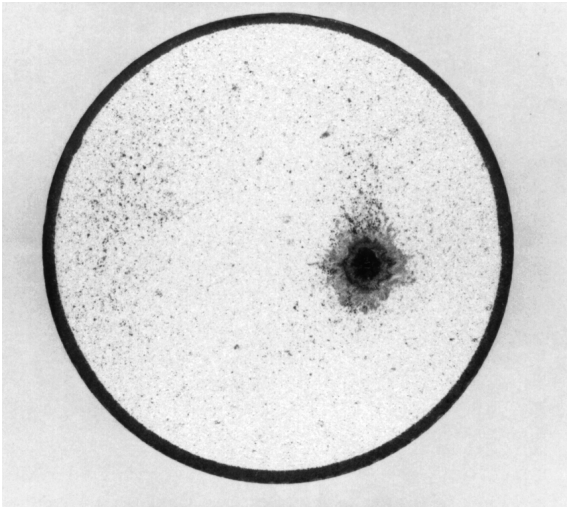


図６．８　貫通破壊素子

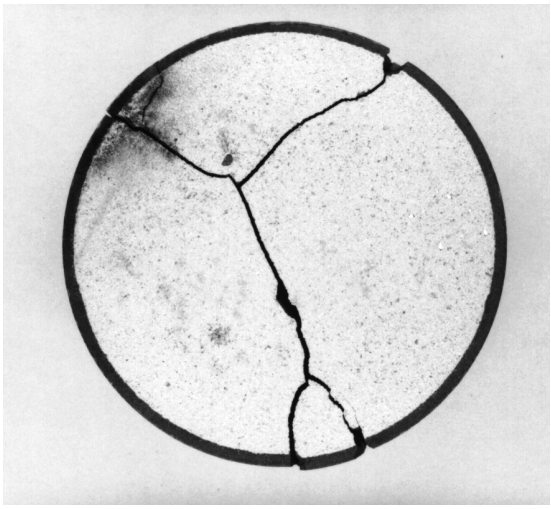


図６．９　裂損破壊素子

一方、電力用大形素子の開発途上、これらのモードに属さない特異な破壊モードが頻繁に発生し、高耐量電力用素子開発の障害になっていた。**図６．１０**に示したものがその典型的な破壊素子の外観写真である。この図で判るようにモードとしては裂損破壊であるが亀裂が電極の外縁部にて発生していることに大きな特徴がある。このような電極外縁部での破壊は従来、電極のエッジ効果による電流集中が原因と考えられていた。通常の試作素子の電極は銀ペーストを焼き付けたものでできており、数μm程度の薄い膜で形成されている。このような金属の端部の形状は厚さ方向の曲率半径が小さいため電界が集中し、電流も集中する懸念があるからである。しかしながら、このようなエッジ効果を防止するために、特殊な形状をしたロゴウスキー電極[21)]と呼ばれる電極を用いて同様の試験を行っ

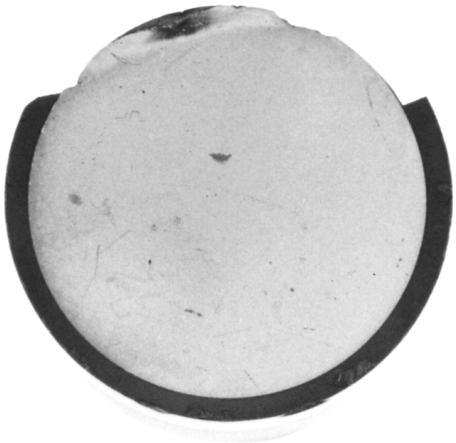


図６．１０　電極外縁部破壊素子

ても改善効果は得られず、エッジ効果とは別の原因によるものと考えられた。

さらに、この破壊モードは裂損破壊の一種であることから素子内部のマクロ的抵抗分布が大きく関わっているものと考えられ、スポット電極法による素子の電極面上におけるバリスタ電圧分布を調べた。このようにして得られた素子の断面でのバリスタ電圧分布を３次元表示したものが**図６．１１**である。この図により、素子のバリスタ電圧は、中心から外周部に至るまでに次第に低電圧化していることが判明した。またその変化は約３％程度であった。したがって、図６．５より、素子中央部の電流密度に比し、電極外縁部では約２倍の電流密度に達していることが判る。しかしながら数倍程度の電流密度の増大は、高々１００℃程度の温度上昇をもたらすに過ぎず、融点まで上昇させるものではない。以上の事実より、このような電極外縁部での破壊は前二者とは異なる破壊機構によるものと考えられる。

６．４．３　電極外縁部部における破壊と熱応力計算[22)]

電極外縁部においては電極端部を境に電流が急激に流れなくなることからこの付近では熱応力の発生が考えられ、これが素子に亀裂を発生させることが十分あり得る。そこで、素子に流れる電流と応力の分布をシミュレーションし、外縁部破壊との関係を検討した。

ここで、簡単化のため、バリスタ電圧の分布は軸対象であって、中心からrの位置の電流密度、$J（r）$を次式で表すような分布とする。

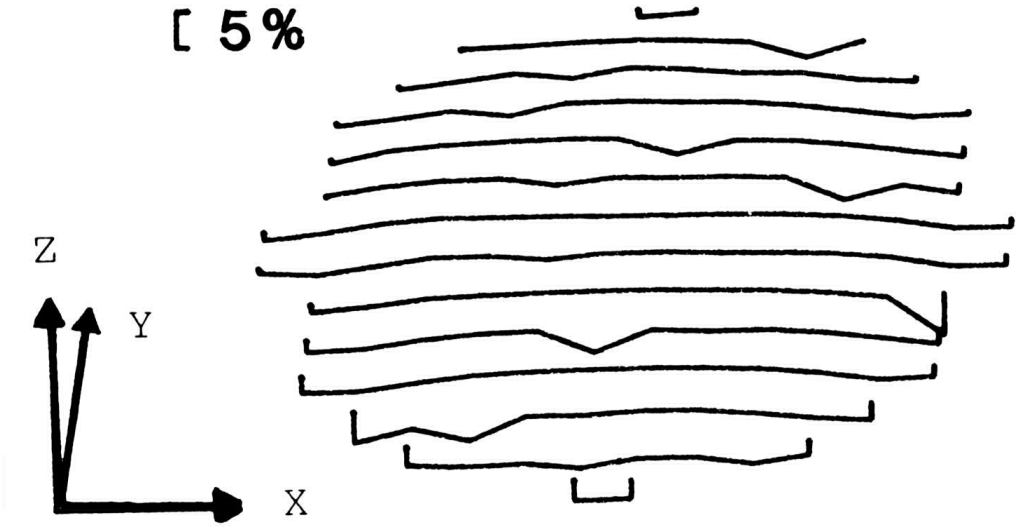


図６．１１　電極外縁部破壊素子の素子内抵抗分布（３次元表示）
Ｚ軸はバリスタ電圧の素子内平均値に対する偏差を示す。
Ｘ軸、Ｙ軸は素子電極面内の位置

$$J(r) = K_1 r^n + J_0 \qquad (r \le R)$$
$$= 0 \qquad (r > R) \qquad \text{（６．６）}$$

ここで、K_1は定数、J_0は素子中心における電流密度、Rは電極の半径である。nは電流密度の不均一性を示し、この値が大なほど電極外縁部に近づくと電流密度が増大する度合いが大きくなる。電極外縁部から電極がない部分への電流の広がりは、次の理由から無視できる。すなわち、電極がない部分を通って流れる電流の経路長は直下を流れる場合に比し長くなり、経路の抵抗を増大する。特に非直線体の場合、増分がα乗で効いてくるので、このような経路の電流密度は微小で、直下を流れるものに比し無視できると考えられる。

矩形波のインパルス電流が流れる部分のジュール熱による温度上昇、ΔTは次式によって表される。

$$\Delta T = VJ(r)w / C_{ZnO}$$
$$= \frac{V}{C_{ZnO}}(K_1 r^n + J_0)w$$
$$= K_2 r^n + T_1 \qquad \text{（６．７）}$$

ただし、

$$K_2 = \frac{wVK_1}{C_{ZnO}}, \qquad T_1 = \frac{wVJ_0}{C_{ZnO}} \qquad \text{（６．８）}$$

ここで、wは矩形波インパルス電流の持続幅、C_{ZnO}は単位断面積当たりの素子の熱容量、K_2およびT_1は定数である。この時、中心からrの点における温度、T（r）は次のようになる。

$$T(r) = K_2 r^n + T_1 + T_0 \qquad (r \le R) \qquad \text{（６．９）}$$
$$= T_0 \qquad (r > R) \qquad \text{（６．１０）}$$

半径方向の位置を素子の直径、bで正規化すると（６．９）式は次式のようになる。

$$T(r) = K_0(r/b)^n + T_1 + T_0 \qquad (r \le R) \qquad （６．１１）$$

ただし、

$$K_o = b^n K_2 = \frac{b^n wVK_1}{C_{ZnO}}$$

素子の熱応力は軸対称で表すことができるので、半径方向および円周方向の熱応力、σ_{rad}、σ_{angl}は次のように表すことができる。[23)]

$$\sigma_{rad} = \alpha_e E\left\{\frac{1}{b^2}\int_0^b T(r)rdr - \frac{1}{r^2}\int_0^r T(r)rdr\right\} \qquad （６．１２）$$

$$\sigma_{angl} = \alpha_e E\left\{\frac{1}{b^2}\int_0^b T(r)rdr + \frac{1}{r^2}\int_0^r T(r)rdr - T(r)\right\} \qquad （６．１３）$$

ここで、α_e、Eは素子の熱膨張係数とヤング率である。（６．９）、（６．１０）式のT（r）を（６．１２）、（６．１３）式に代入し、積分することにより、半径方向および円周方向の熱応力分布が求められる。以下にrが電極の内側と外側に分けて計算を行う。

１）$r \leqq R$の時

（６．１２）、（６．１３）式は

$$\sigma_{rad} = \alpha_e E\left\{\frac{1}{b^2}\int_0^R \left(K_2 r^n + T_1 + T_0\right)rdr + \frac{1}{b^2}\int_R^b T_0 rdr - \frac{1}{r^2}\int_0^r \left(K_2 r^n + T_1 + T_0\right)rdr\right\}$$

$$= \alpha_e E\left[\frac{1}{b^2}\left\{\frac{K_2}{n+2}R^{n+2} + \frac{T_1R^2 + T_0b^2}{2}\right\} - \left\{\frac{K_2}{n+2}r^n + \frac{T_1 + T_0}{2}\right\}\right]$$

（６．１４）

σ_{angl}も同様に、

$$\sigma_{angl}=\alpha_e E\left\{\frac{1}{b^2}\int_0^R\left(K_2r^n+T_1+T_0\right)rdr+\frac{1}{b^2}\int_R^b T_0rdr+\frac{1}{r^2}\int_0^r\left(K_2r^n+T_1+T_0\right)rdr\right.$$
$$\left.-(K_2r^n+T_1+T_0)\right\}$$

$$=\alpha_e E\left[\frac{1}{b^2}\left\{\frac{K_2}{n+2}R^{n+2}+\frac{T_1R^2+T_0b^2}{2}\right\}\right.$$
$$\left.+\left\{\frac{K_2}{n+2}r^n+\frac{T_1+T_0}{2}\right\}-(K_2r^n+T_1+T_0)\right] \quad (6.15)$$

2） $r>R$の時

（6．12）、（6．13）式は

$$\sigma_{rad}=\alpha_e E\left\{\frac{1}{b^2}\int_0^R\left(K_2r^n+T_1+T_0\right)rdr+\frac{1}{b^2}\int_R^b T_0rdr-\frac{1}{r^2}\int_0^R\left(K_2r^n+T_1+T_0\right)rdr\right.$$
$$\left.-\frac{1}{r^2}\int_R^r T_0rdr\right\}$$

$$=\alpha_e E\left[\frac{1}{b^2}\left\{\frac{K_2}{n+2}R^{n+2}+\frac{T_1R^2+T_0b^2}{2}\right\}\right.$$
$$\left.-\frac{1}{r^2}\left\{\frac{K_2}{n+2}R^{n+2}+\frac{T_1R^2+T_0r^2}{2}\right\}\right] \quad (6.16)$$

同様に

$$\sigma_{angl}=\alpha_e E\left\{\frac{1}{b^2}\int_0^R\left(K_2r^n+T_1+T_0\right)rdr+\frac{1}{b^2}\int_R^b T_0rdr+\frac{1}{r^2}\int_0^R\left(K_2r^n+T_1+T_0\right)rdr\right.$$
$$\left.+\frac{1}{r^2}\int_R^r T_0rdr-T_0\right\}$$

$$= \alpha_e E \left[\frac{1}{b^2} \left\{ \frac{K_2}{n+2} R^{n+2} + \frac{T_1 R^2 + T_0 b^2}{2} \right\} \right.$$

$$\left. + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{K_2}{n+2} R^{n+2} + \frac{T_1 R^2 + T_0 r^2}{2} \right\} - T_0 \right] \qquad （6．17）$$

ここで、n、K_2を典型的な値に仮定し、（6．14）式～（6．17）式について計算を行いシミュレーションを行うと以下のようになる。

a）$K_2 > 0$の時

先ず電流密度が電極外縁部に近づく程、増大する場合を考察する。計算条件として、温度分布が**図6．12**に示すように、電極外縁部での温度上昇を$2T_1$と仮定した時の熱応力計算結果を行う。すなわち、

$$\Delta T(R) = K_2 (R)^n + T_1 = 2T_1 \qquad （6．18）$$

（6．18）式より、

$$K_2 R^n = T_1 \qquad （6．19）$$

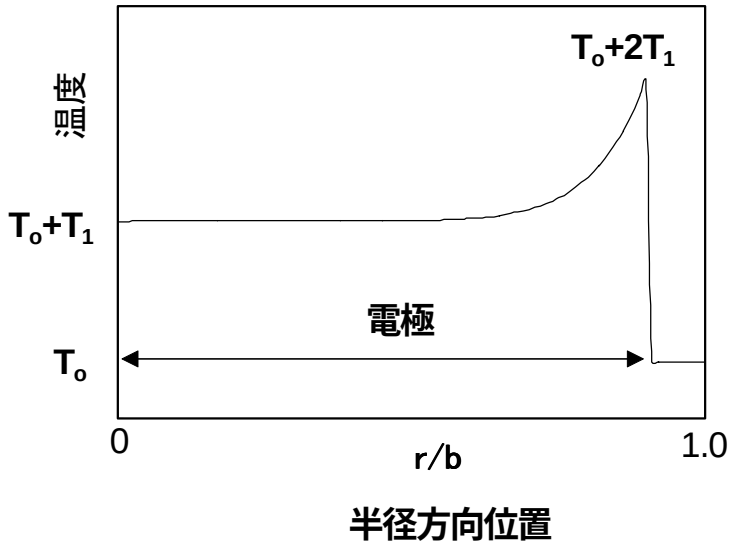


図6．12　インパルス電流による温度上昇の分布（$K_2 > 0$）

r：素子中心からの距離、a：電極半径、b：素子半径、

この時、電流分布は（６．５）、（６．７）、（６．１９）式より、以下のようになる。

$$J(r)=\frac{C_{ZnO}}{wV}K_2 r^n + J_0$$

$$=\frac{C_{ZnO}T_1}{wV}\left\{\left(\frac{r}{R}\right)^n+1\right\} \qquad (r \le R)$$

（６．２０）

$$=0 \qquad (r > R)$$

（６．１８）式の条件にて（６．１４）～（６．１７）式を計算すると熱応力分布が求まる。以下に計算条件として（６．１８）式とn、素子の熱膨張係数（α）、ヤング率（E）、T_0、T_1等の定数を下記の用に設定してシミュレーション計算を行った。

表６．１　計算条件

設定項目	設定値
K_2	T_1 / R^n
n	１０
α	４．９３×１０$^{-6}$／℃
E	１．２×１０^{4}ｋｇｆ／mm^2
T_1	５０℃
T_0	２０℃

計算により得られた結果を**図６．１３**に示した。半径方向の応力は電極内側では圧縮となり、外縁部に近づくに従い増大し、電極の外側になると次第に減少する。全体として圧縮応力であること、その大きさも比較的少ないので、半径方向の応力が破壊原因になることはないと考えられる。一方、角度方向の応力は素子中心部では僅かな圧縮成分であったものが電極外縁部に近づくに従い増大し、外縁部にて最大の圧縮応力となる。しかしながら、電流が流れない電極の外側に移ると圧縮方向から引っ張り方向に不連続的に変化していることが解る。この急激な応力変化は電極外縁部境界面で内側と外側にてずれ応力を発生し、これが外縁部にそった裂損破壊を引き起していると推定できる。

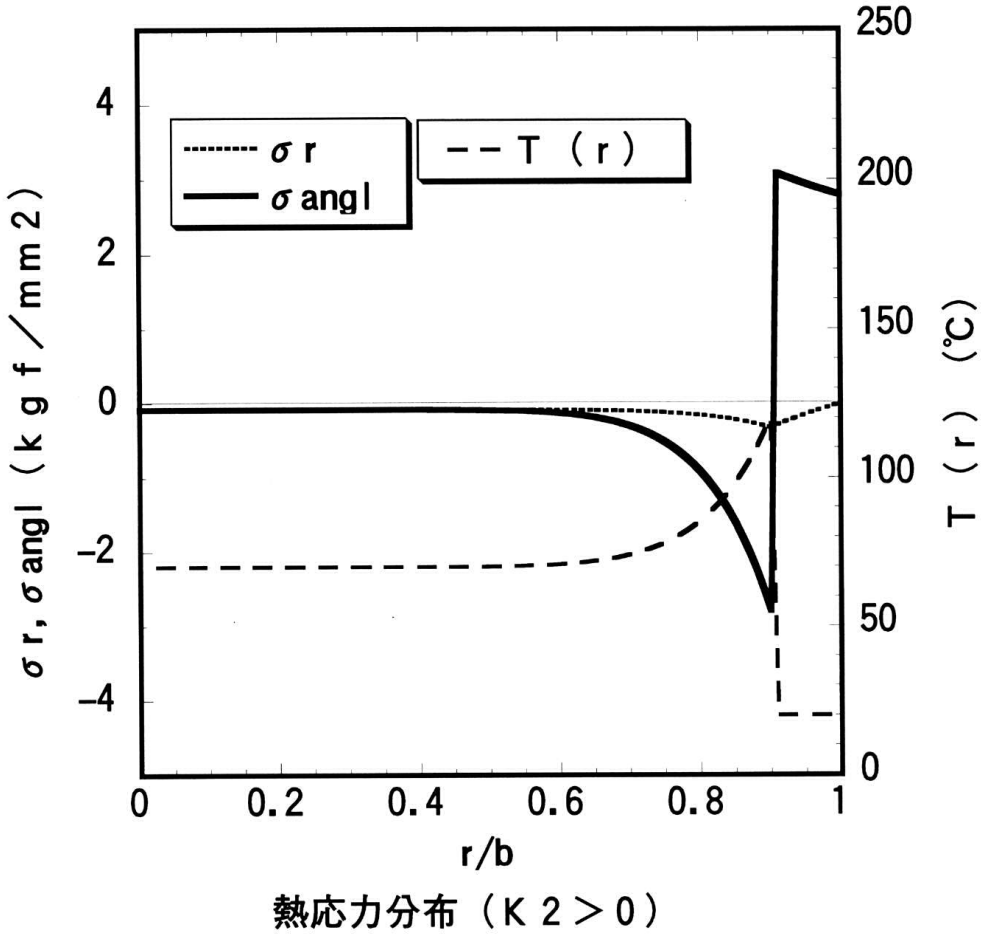


図６．１３　K_2＞０の時の熱応力分布シミュレーション結果

b）$K_2=0$の時

この場合、電流密度は均一で、

$$\begin{aligned} T(r) &= T_1 + T_0 \qquad (r \le R) \\ &= T_0 \qquad (r > R) \end{aligned} \qquad （6．21）$$

となり、この時の熱応力分布は**図6．14**のようになる。この場合、半径方向応力はa）の場合と大差がない。また、角度方向応力に関しても、電極外縁部における応力の不連続的増大が未だ発生しており、電極外縁部境界面におけるずれ応力による裂損破壊の可能性が存在すると考えられる。したがって、この様な応力分布の発生を防止するためには素子を均一化するだけでは不十分であることが解る。

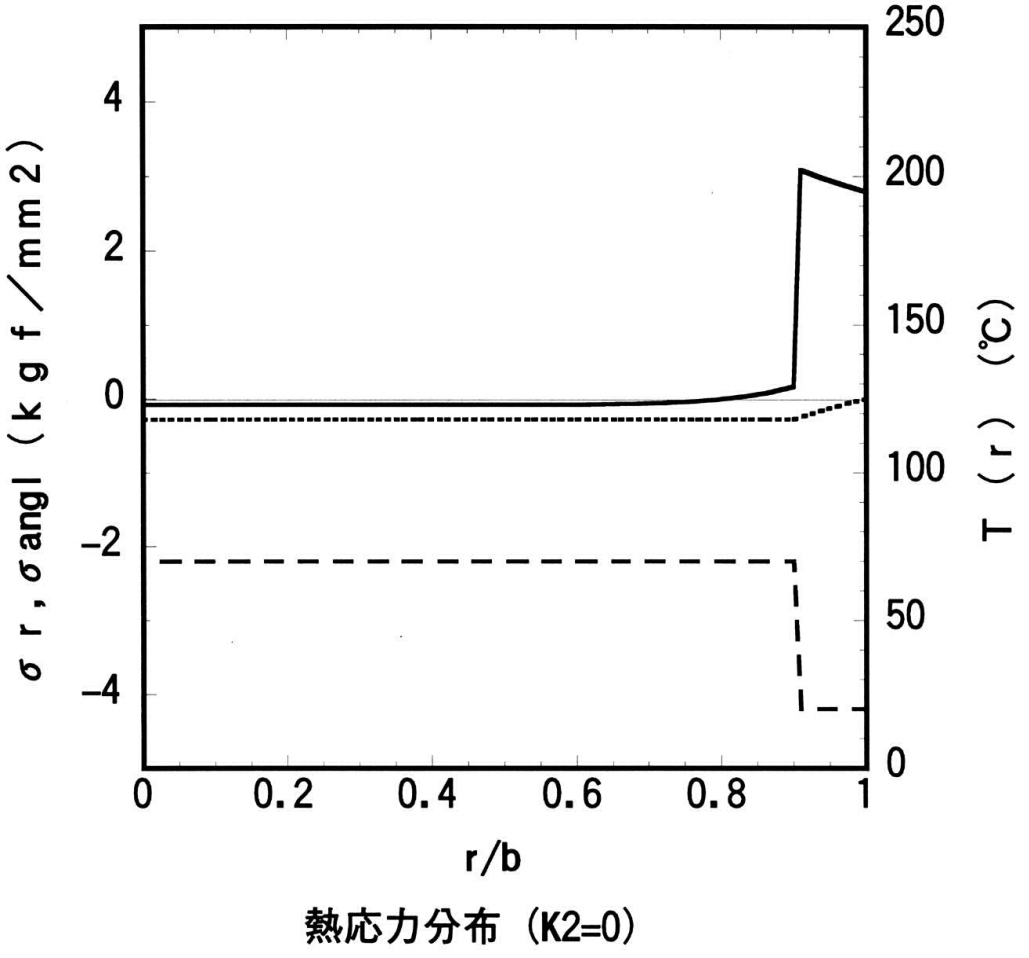


図6．14　$K_2=0$（均一抵抗分布）の時の熱応力分布シミュレーション結果

c）$K_2 < 0$の時

この場合、電流密度は電極外縁部に近づくほど減少することになる。この時の計算上軒を、中心部での温度上昇をT_1、外縁部で、０とし、たの定数は表６．１と同じとすると、

$$\begin{aligned} T(r) &= -T_1(r/R)^n + T_1 + T_0 \qquad (r \le R) \\ &= T_0 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad (r > R) \end{aligned} \qquad （6．22）$$

となり、**図６．１５**で示した温度分布となる。この時の熱応力シミュレーション結果は**図６．１６**のようになる。この場合も半径方向応力はａ），ｂ）と同様、微小で圧縮応力となり、素子外周部に近づくほど減少し、破壊の原因とは考えられない。角度方向応力は電極外縁部に近くなると次第に上昇し、圧縮から引っ張り応力に変化する。電極外縁部にて最大となり素子最外周部に至るまで減少傾向を呈する。しかしながら、ａ）、ｂ）の場合のような不連続な応力上昇は発生しておらず、電極外縁部境界面でのずれ応力の発生はないと考えられる。したがって、このような序々に電流が減少するような抵抗分布の素子では電極外縁部での裂損破壊は防止できるものと考えられる。

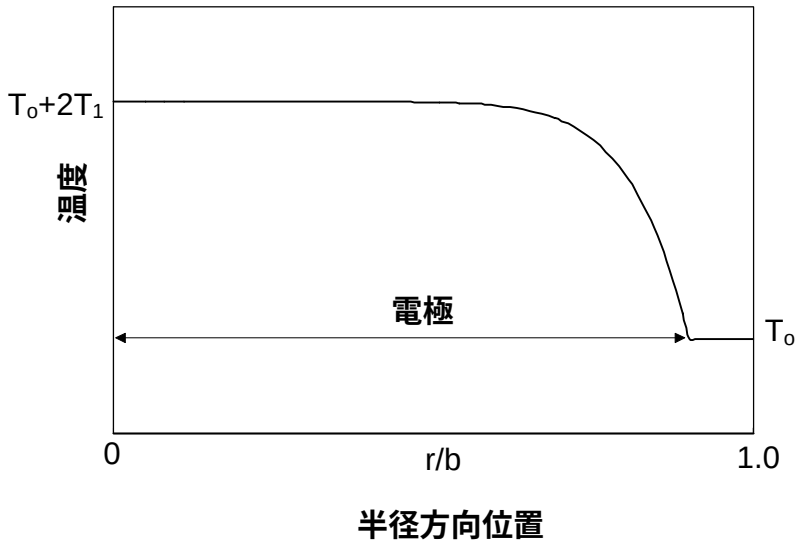


図６．１５　インパルス電流による素子温度分布（$K_2 < 0$）

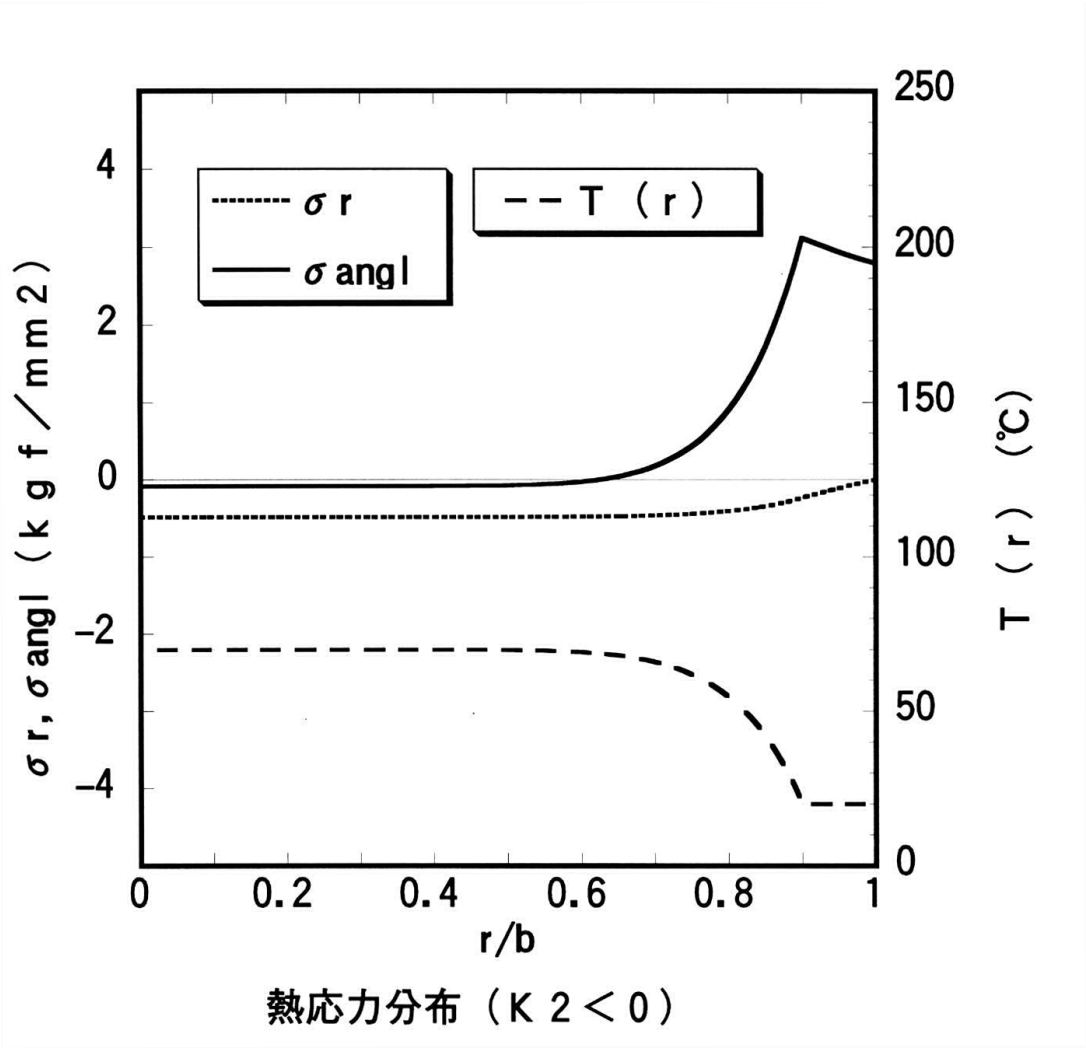


図６．１６　Ｋ２＜０の時の熱応力分布シミュレーション結果

６．４．４　素子外周部の高抵抗化による放電耐量の向上

前節では、放電耐量向上のための最も大きな課題である電極外縁部での裂損破壊の防止は、素子の抵抗分布を中心から外周部に向かって次第に高抵抗化し、電極の外側と内側での電流密度の激変を緩和することであることを示した。このような抵抗分布を実現するために素子への添加物として微量の酸化ホウ素を用いた。酸化ホウ素は低融点化合物でＺｎＯ微粒の焼結過程で、粒成長を促進する働きを持っている。したがって、酸化ホウ素を添加したＺｎＯ素子は通常粒径が大きくなるためV_{1mA}が低くなり、換言すれば低抵抗化すると言える。一方、酸化ホウ素の蒸気圧は他の添加物に比し高いため、素子の表面に近い部分のホウ素は焼成中に蒸発し素子中の濃度が減少する。したがって、この場合のＺｎＯ粒子の粒成長は外周部程遅くなり、粒径は小さくなる。このためV_{1mA}は高くなり、外周部ほど高抵抗化した抵抗分布が得られる。**図６．１７**は酸化ホウ素を添加した素子のホウ素濃度分布と粒径分布の測定結果である。外周部の、蒸発によるホウ素濃度の減少と粒径が対応して変化していることが判る。また、この素子のスポット電極による電圧分布の測

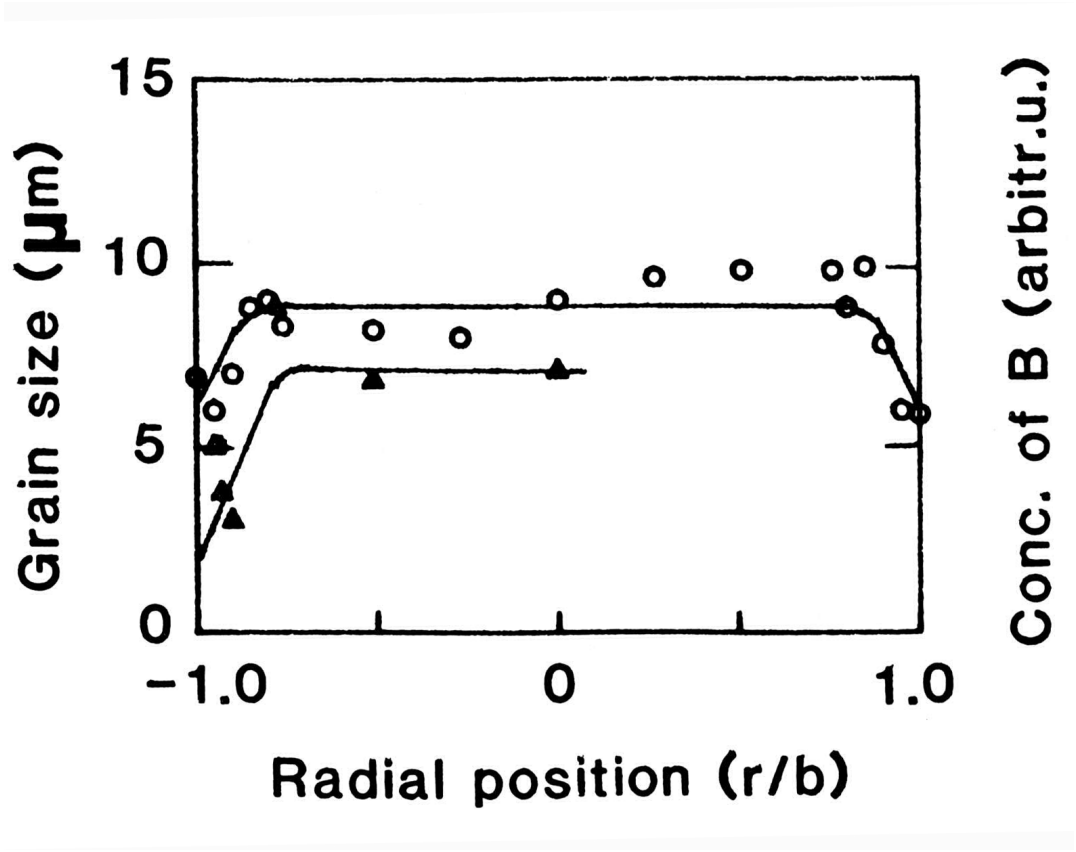


図６．１７　素子内部半径方向粒径分布とボロン濃度分布

○：粒径

▲：ボロン濃度

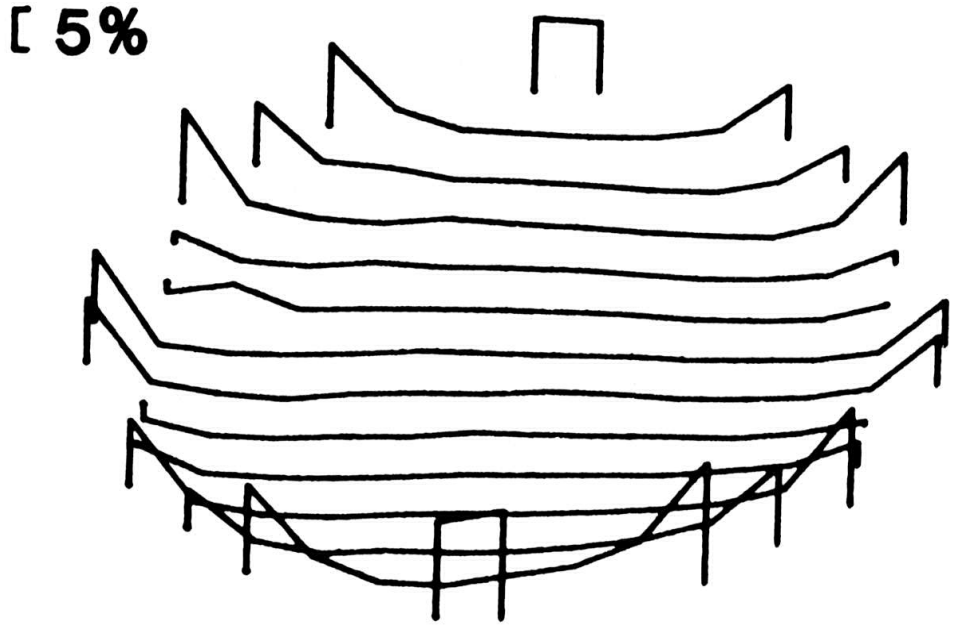


図６．１８　ボロン添加素子の素子内抵抗分布

定結果は**図６．１８**のようになった。期待したように外周部で高抵抗化していることが明らかである。

このように酸化ホウ素添加素子に１０００Ａの２ｍｓ矩形波インパルスを印加しても電極外縁部での裂損破壊は発生せず、開閉サージ耐量は大幅に改善された。また、**図６．１９**に示すように、４／１０μｓ波の１００ｋＡインパルス電流印加に対しても劣化が１％未満で微小でありＢｉ系素子の場合の数%よりも大幅に改善された。

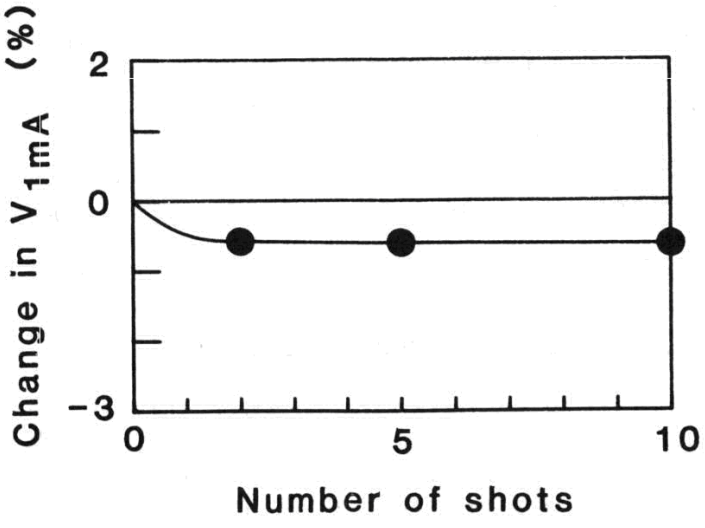


図６．１９　衝撃大電流印加試験によるV_{1mA}の変化

６．５　Ａｌ添加による制限電圧特性制御

電力用避雷器でこの他に重要な性能として制限電圧特性が挙げられる。この特性はサージ電流を吸収した際、加わる電圧を何処まで抑えることができるかを示す性能で素子の$V-I$特性によって定まるものである。ＪＥＣ－２１７では１０ｋＡ通電時の素子の電極間電圧によって定義している。またこの時の制限電圧（V_{10kA}）と動作開始電圧（V_{1mA}）との比を制限電圧比と呼んでいる。ＪＥＣ－２１７では素子の制限電圧の上限は**表６．２**のように定められているためＺｎＯ素子の$V-I$特性はこの条件を満足できるように制御する必要がある。第３章にて述べたように$V-I$特性を制御する方法として最も有効な方法はＡｌなどの三価金属をドープすることによりＺｎＯ粒を低抵抗化し制限電圧を低減する方法である。**図６．２０、図６．２１**はＡｌ濃度を４０、５０、６０ｐｐｍと変化させて試作した４８φおよび７２φ素子の制限電圧比を示したものである。これらの素子の１０ｋＡおよび１００ｋＡ通電時の制限電圧比を表にまとめたものが**表６．３**である。
これらの図、表よりＡｌ濃度が増大する程、制限電圧比が減少してゆくことが分かるが、これは第３章で述べたことと一致している。表６．２には比較のためＢｉ系の素子の測定結果をも示したが、Ｐｒ系の素子はＢｉ系に比し、１００ｋＡのような大電流領域での制限電圧が優れていることが分かる。この原因は未だ正確には不明であるが、Ｐｒ系の場合**図６．２２**で示すように素子の微細構造がＺｎＯ粒子とＰｒ酸化物による粒界相の２相構造によって形成されているのに比し、Ｂｉ系はＺｎＯ粒子、Ｂｉ酸化物による粒界層の他に$Zn_7Sb_2O_{12}$のスピネル相による３相構造によって形成されている[24、25]ことが原因と推定できる。すなわち、Ｂｉ系におけるスピネル相の存在は、スピネル相が絶縁体であるため電気的に不活性で、ＺｎＯ－粒界－ＺｎＯ接合の有効な面積が減少していると考えられる。一方、Ｐｒ系の場合、このような第３相が存在しないため、電流はＺｎＯ－粒界－ＺｎＯの全面を流れることが可能で、素子の有効断面積が３相構造の素子よりも大となる。有効断面積の増大により電流密度が減少するため制限電圧が低くなるものと考えられる。このように、Ａｌの濃度を制御することにより制限電圧特性の制御は可能であるがＡｌ添加は同時に低電流領域の非直線性を低下させ、漏れ電流の増大をもたらす。大口径素子の場合は電極面積が大きいため、常時に印加される電圧での漏れ電流の値も重要である。漏れ電流が大きい素子は課電による劣化が激しくなり漏れ電流の増大がさらに加速される。表６．２ではＡｌ増大により漏れ電流が大幅に増大しており、長寿命を保証するためには、制限電圧のみならず漏れ電流の少ない素子を選ぶ必要があり、このような観点からＡｌ濃度を選定する必要がある。

表６．２　酸化亜鉛形避雷器の保護性能

ＪＥＣ－２１７

定格電圧 （ｋＶ） （実効値）	連続使用電圧 （ｋＶ） （実効値）	動作開始電圧 下限値 （ｋＶ）	雷インパルス 制限電圧上限値 （ｋＶ）	急峻雷インパルス制限電圧 上限値 （ｋＶ）
４．２	3.45/√3	７．１	１７	１９
８．４	6.9/√3	１４．３	３３	３６
１４	11.5/√3	１９．８	４７	５２
２８	23/√3	３９．６	９４	１０３
４２	34.5/√3	５９．４	１４０	１５４
７０	69/√3	９９	２２４	２４６
８４	69/√3	１１９	２６９	２９６
９８	80.5/√3	１３９	３１４	３４５
１１２	92/√3	１５８	３５８	３９４
１２６	103.5/√3	１７８	４０３	４４３
１４０	115/√3	１９８	４４８	４９３
１８２	195.5/√3	２３２	５８２	６４０
１９６	161/√3	２７７	６２７	６９０
２１０	230/√3	２６７	６７２	７３９
２２４	230/√3	２８５	７１７	７８９
２６６	287.5/√3	３３９	８５１	９３６
２８０	287.5/√3	３５６	８９６	９８６
４２０	550/√3	５３５	１，２２０	１，３４０

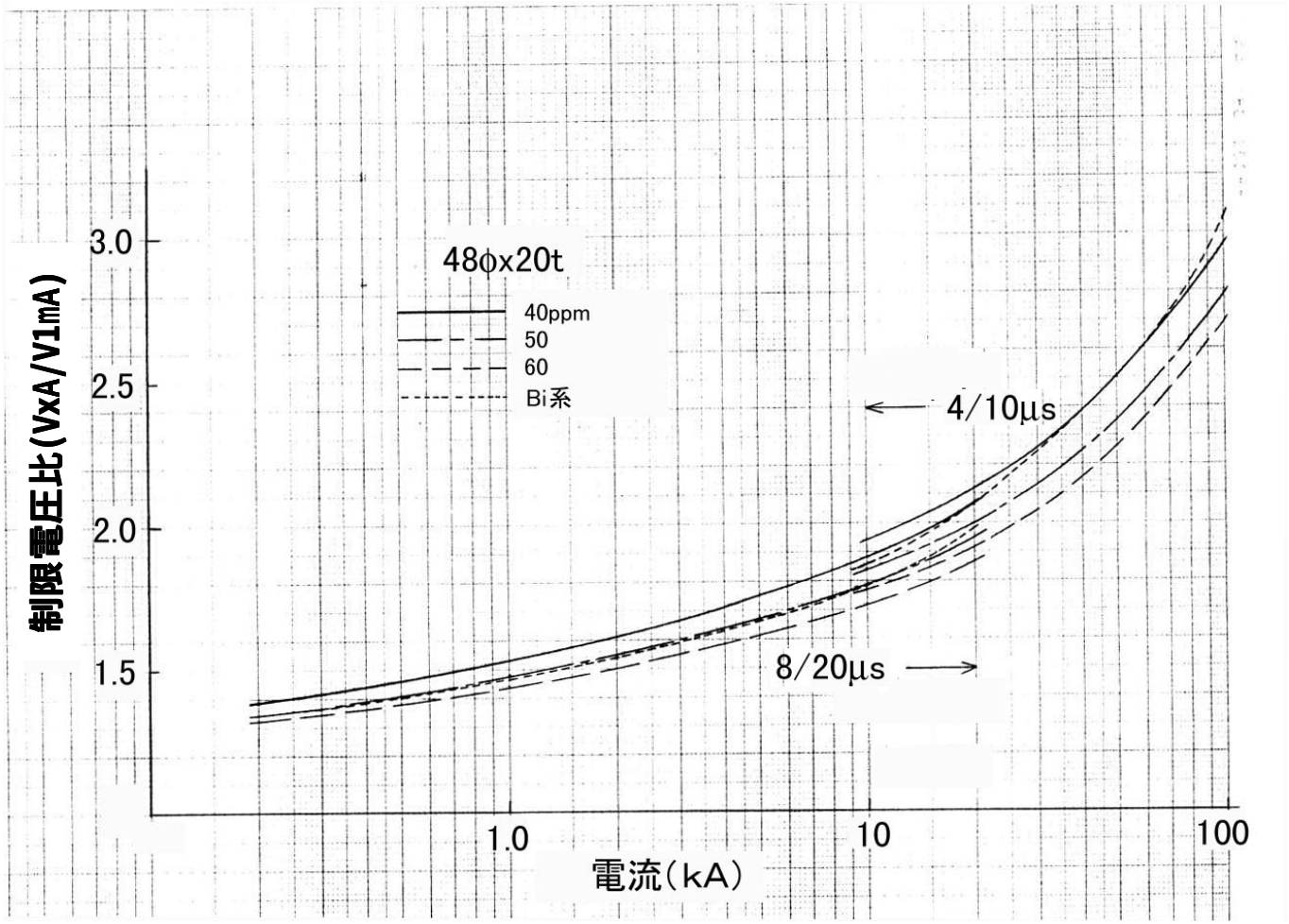


図６．２０　電力用素子のＡｌ濃度と制限電圧比（４８φ素子）

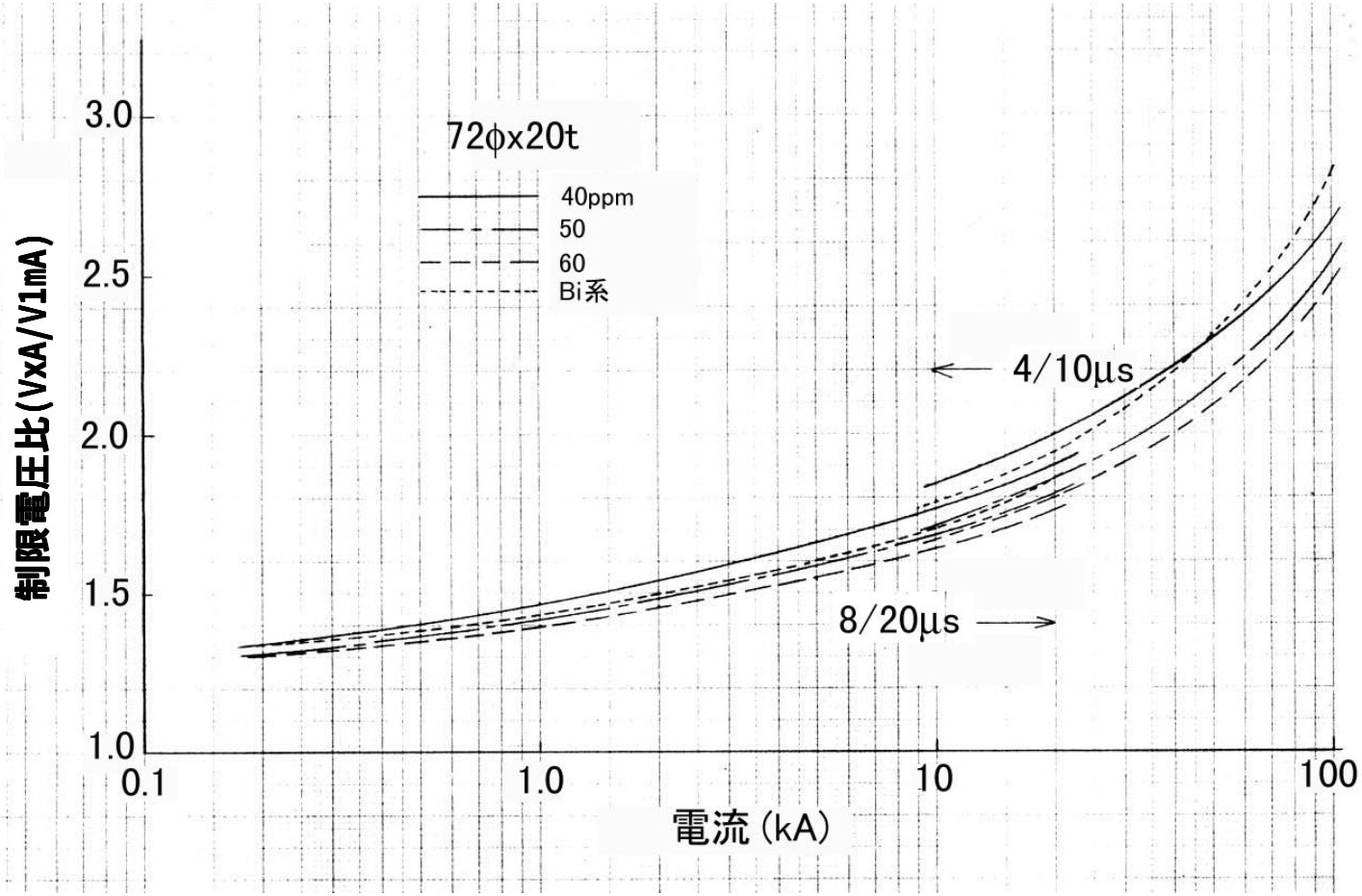


図６．２１　電力用素子のＡｌ濃度と制限電圧比（７２φ素子）

表６．３　Ａｌ濃度による制限電圧比の変化

（ａ）素子形状：４８φ×２０ｔ

Ａｌ濃度（ｐｐｍａ）	制限電圧比		漏れ電流（μＡ）
	V10kA/V1mA	V100kA/V1mA	
４０	１．８８	２．９７	９
５０	１．７９	２．７９	２０
６０	１．７２	２．７０	５０
Ｂｉ系	１．７９	３．４０	－

（ｂ）素子形状：７２φ×２０ｔ

Ａｌ濃度（ｐｐｍａ）	制限電圧比		漏れ電流（μＡ）
	V10kA/V1mA	V100kA/V1mA	
４０	１．７６	２．６６	１２
５０	１．６７	２．５４	３５
６０	１．６４	２．４７	９４
Ｂｉ系(64 φ)	１．７８	２．８３	－

測定インパルスは　Ｖ１０ｋＡ：　８／２０μｓ

Ｖ１００ｋＡ：４／１０μｓ

漏れ電流は課電率ＤＣ９０%時の漏れ電流（２５℃）

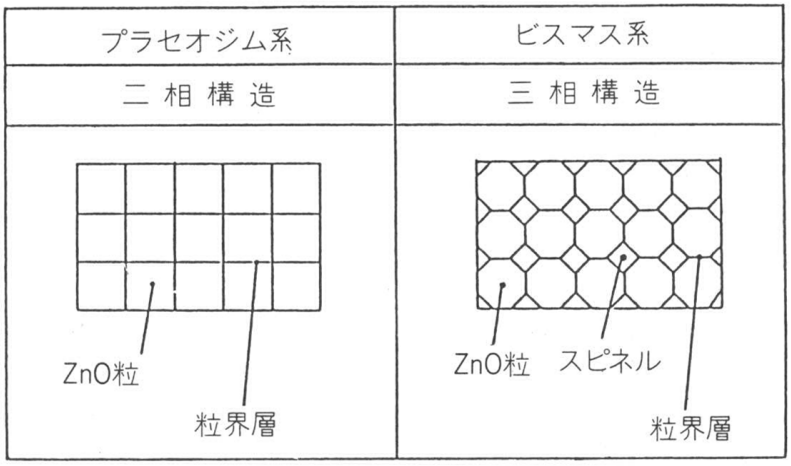


図６．２２　Ｐｒ系ＺｎＯバリスタの二相構造

６．６　高速応答性

電力系統に侵入するサージの波形には標準の雷インパルス波形よりもが立ち上がりが急峻なものがある。このような場合に対しても避雷器は敏感に対応して機器を保護しなければならない。この観点から求められる性能が高速応答性である。ＪＥＣ－２１７では急峻雷インパルス制限電圧試験として高速応答性を規定しており、１／２．５μｓ波のインパルスにおける制限電圧が８／２０μｓの時の制限電圧の１０％上昇以内であることを定めている。**図６．２３**はＰｒ系素子の高速応答性を示したもので、波頭長が１μｓの場合でも４％の上昇に留まっている。Ｂｉ系素子の場合６％と報告[26)]されており高速応答性も優れていると考えられる。

６．７　電力用避雷器への適用

以上の検討により開発した大形素子はＪＥＣ－２１７における２５μＦ用（４８φ素子）および５０μＦ用（７２φ）として定格電圧２８０ｋＶまでの電力用避雷器に適用が可能である。**図６．２４**に開発したＰｒ系ＺｎＯ素子の外観写真を示す。また、**図６．２３**、**図６．２６**はこれらの素子を碍管内あるいはガス絶縁タンク内に積層収納し電力用アレスタとしたものの構成図である。また、**図６．２７**は碍子形電力用避雷器の外観写真である。また避雷器の系列および仕様を**表６．４**に示した。[27、28)] 開発された避雷器の定格電圧は１４ｋＶ～１９６ｋＶである。

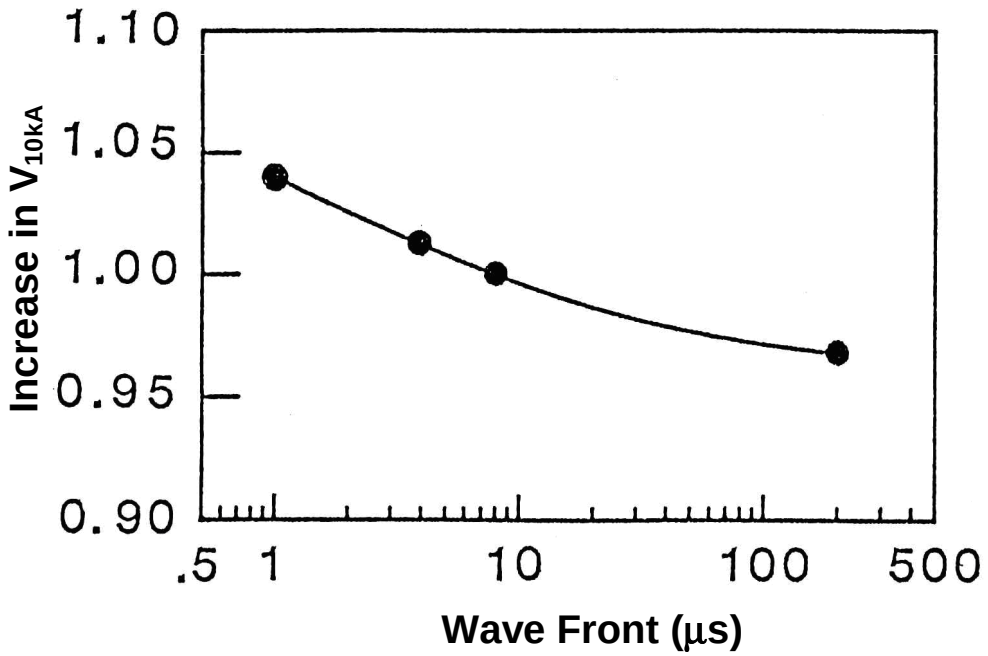


図６．２３　V_{10kA}の高速応答性



図６．２４　電力用Ｐｒ系ＺｎＯ避雷器素子の外観写真

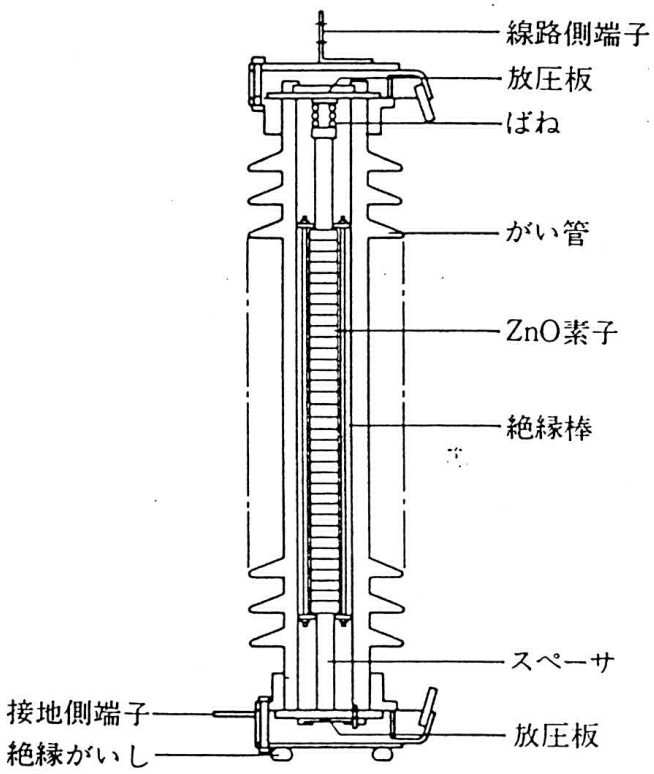


図６．２５　碍子形電力用避雷器の構造図

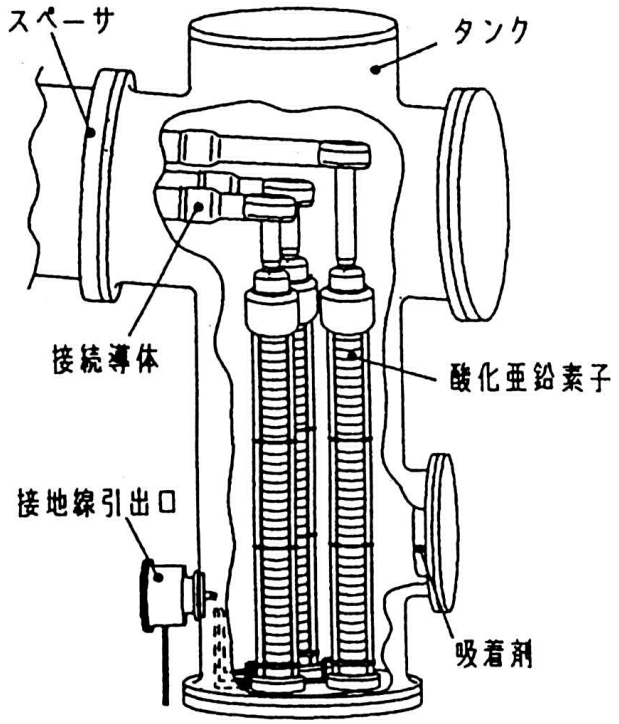


図６．２６　ＧＩＳ（ガス絶縁遮断機）用避雷器の構造図

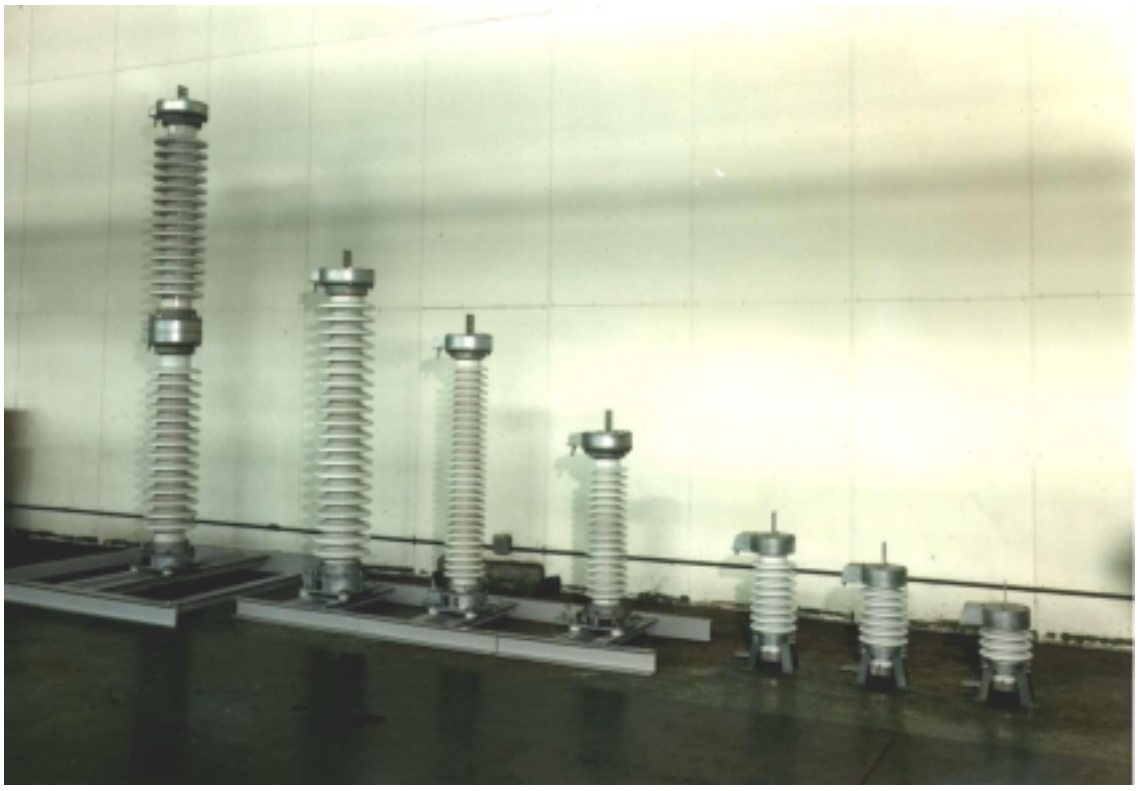


図６．２７　碍子形電力用避雷器の外観写真

表６．４　電力用ＺｎＯ形避雷器の定格仕様

公称電圧（ｋＶ）	定格電圧（ｋＶ）	開閉サージ動作責務静電容量（素子外径）	動作開始電圧（ｋＶ）	制限電圧上限値（ｋＶ）	放電耐量	
					雷インパルス（ｋＡ）	方形波（Ａ）
１１	１４	２５μＦ（４８φ）	１９．８	４７	１００	４００
２２	２８		３９．６	９４		
３３	４２		５９．４	１４０		
６６	８４		９９	２６９		
７７	９８		１１９	３１４		
１５４	１２６		１３９	４０３		
１１０	１４０		１９８	４４８		
６６	８４	５０μＦ（７２φ）	１１９	２６９		８００
７７	９８		１３９	３１４		
１１０	１４０		１９８	４４８		
１８７	１８２		２３２	５８２		
１５４＊	１９６		２７７	６２７		
２７５	２６６		３３９	８５１		

＊印：有効接地系

図６．２８は開発した避雷器を変電所に設置したものの写真である。この避雷器の定格電圧は１９６ｋＶで、１相の碍管の中には７２φ素子が７０枚積層されている。

６．８　結論

大口径Ｐｒ系ＺｎＯバリスタ素子のサージ電流破壊機構を熱応力シミュレーションにより検討し、これまで論じられていなかった電極外縁部による破壊機構の解明を試みた。さらに、微量添加物の添加により破壊を防止し電力用避雷器に適用可能なＺｎＯ素子の開発を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

１）大口径素子においては電極外縁部での裂損破壊が多発し、この機構による破壊を防止することが重要である。

２）スポット電極による局所的バリスタ電圧の分布を測定した結果、電極外縁部での破壊素子は外周部ほどバリスタ電圧が低下しており、素子の抵抗が低下している。さらに、電極最外周部ではバリスタ電圧が約３％低下しており、ほゞ２倍の電流密度の電流集中が発生していると考えられる。

３）電極外縁部での電流集中は電極内外での電流の不連続的変化をもたらし、電極外縁部内側では圧縮の角度方向熱応力が発生しているのに対し、外側では引っ張り応力となる。したがって、電極内外の境界では不連続的に圧縮から引っ張りに変化しており、この不連続的変化が電極内外境界面でのずれ応力の発生となり、破壊の原因

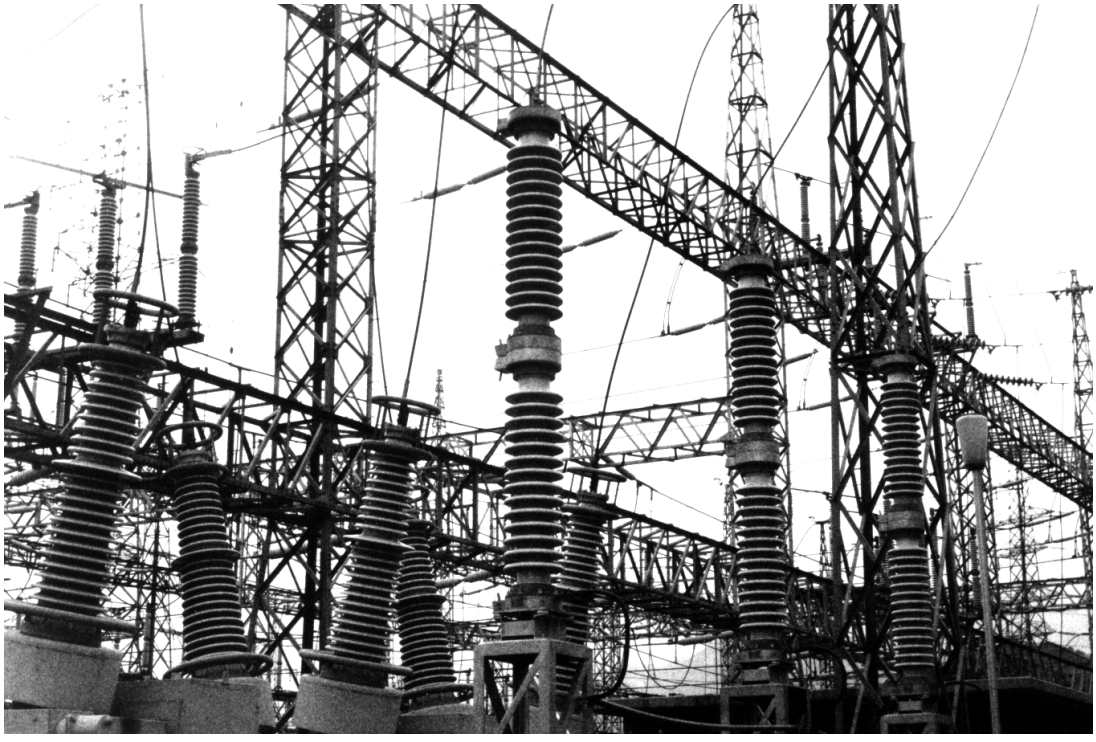


図６．２８　変電所に設置された碍子形電力用避雷器（定格１９６ｋＶ）

となっていると考えられる。

4）この機構による破壊防止のためには、熱応力の不連続変化の発生を防止する必要があり、このためには素子外周部での高抵抗化が必要である。

5）微量の酸化硼素を添加することにより外周部での高抵抗化が可能で、本方法により電極外縁部における裂損破壊を防止できた。

6）微量酸化硼素を添加したＰｒ系ＺｎＯ素子の７２φ×２０ｔおよび４８φ×２０ｔ素子を開発した。この素子は充分なサージ電流耐量を持つほか、大電流領域の制限電圧特性および高速応答性に優れ、定格電圧２８０ｋＶまでの電力用避雷器に適用可能である。

参考文献

1）電気学会技術報告、（Ⅱ部）第３６７全号、「送電用避雷装置の開発状況と適用効果」、（１９９１）

2）J. Slepian, R. Tanberg, and C. E. Crause, Trans. Amer. Inst. Elect. Eng., **49**, 401(1930)

3） K. B. McEachron, "Thyrite a new material for lightning arresters", GE rev., 33(1930)

4）永井　信夫、小林　三佐夫、「酸化亜鉛形避雷器」、電気学会誌、**100**、p515-521(1980)

5）電気学会技術報告、（Ⅱ部）第１３０号、「酸化亜鉛形避雷器の現状」、(1982)

6）電気学会技術報告、（Ⅱ部）第５７９号、「酸化亜鉛素子の新適用技術動向」、(1996)

7）E.C. Sakshaug, J. S. Kresge, and S. A. Miske, Jr., IEEE Trans. Pow. App. Sys., **PAS-96**, No. 2, 647-56(1977)

8） M. Kobayashi, M. Mizuno, T. Aizawa, M. Hayashi, and K. Mitani, IEEE PES Summer Meet. Mexico City, F77, 682-8(1977)

9）S. Tominaga, Y. Shibuya, Y. Fujiwara, and T. Nitta, IEEE PES Summer Meet., Los Angels, A78, 595-601(1978)

１０）S. Tominaga, K. Azumi, T. Nitta, N. Nagai, M. Imataki, and H. Kuwabara, IEEE PES, Summer Meet., Los Angels, F78, 703(1978)

１１）M. Oyama, I. Oshima, M. Honda, M. Yamashita, S. Kojima, IEEE PES, Summer Meet., Portland, 81SM303-7(1981)

１２）A. Mizukoshi, J. Ozawa, S. Shirakawa, and K. Nakano, IEEE PES Summer Meet., San Francisco, 82SM381-2(1982)

１３）W. G. Carlson, T. K. Gupta, A. Sweetana, IEEE PES, Summer Meet., Vancouver, 85SM358-7(1985)

１４）電気学会規格調査会標準規格、「酸化亜鉛形避雷器」、ＪＥＣ－２１７－１９８４、電気書院

１５）電気学会規格調査会標準規格、「ガス絶縁タンク形避雷器」、ＪＥＣ－２３７２－１９９５、電気書院

１６）電気学会規格調査会標準規格、「ガス絶縁タンク形避雷器」、ＪＥＣ－２３７３－１９９８、電気書院

１７）電気学会技術報告（Ⅱ部）第２０７号、「酸化亜鉛形避雷器の適用」（１９８６）、電気学会

１８）電気学会規格調査会標準規格、「インパルス電圧・電流試験一般」、ＪＥＣ－０２０２－１９９４、電気書院

１９）IEC 37(CO 38), 1990
２０）K. Eda, J. Appl. Phys., Vol. 56, 2948(1984)
２１）鳳誠三郎、木原登喜夫、「高電圧工学」、共立出版、p8(1973)
２２）K. Mukae, K. Tsuda and S. Satoru, IEEE Trans. Power Deliv., **3**(2), 591(1988)
２３）機械工学便覧、A4-68、機械工学会編、機械工学会(1996)
２４）M. Inada, Jpn. J. Appl. Phys., **17**, 1(1978)
２５）M. Inada, Jpn. J. Appl. Phys., **18**,1439(1979)
２６）原田達哉、佐伯正盛、柏木康秀、水野充、電気学会電力・エネルギー部門全国大会予稿集、No. 251, 301(1990)
２７）岩田浩一、小池浩継、吉田高、志賀悟、森田公、向江和郎、富士時報、**59**,No. 7,1(1986)
２８）富士電機(株)カタログ、「富士酸化亜鉛形避雷器」、１９９３年１２月

第７章　結論

本研究は新しいＺｎＯバリスタ材料の開発を目的として、稀土類酸化物の添加を検討し、添加物の役割、粒界の電気的特性を明らかにするために半導体的手法を基礎にした定量的解析法の確立を検討したものである。さらに、素子の熱応力シミュレーションに基づいた破壊機構を検討し、見出されたプラセオジム系酸化亜鉛バリスタの大口径素子の開発を検討し、電力用避雷器への適用を試みた。

本研究で得られた成果を各章ごとにまとめると以下の通りである。

第１章では、優れた特性を持つ新しいサージアブソーバや避雷器の開発が高度情報化社会において必要であることについて述べ、その観点から既往の研究を考察し、稀土類系酸化亜鉛バリスタ、避雷器の開発および粒界の特性解明について意義、位置づけを行った。

第２章では、酸化亜鉛粉末に稀土類酸化物およびコバルトを添加し、空気中にて焼結したものを試作し、優れた非直線抵抗特性を持つことを見出した。さらにセラミックスの微細構造と電気特性を詳細に検討し以下のことを明らかにした。

１）Ｐｒ系およびＴｂ系ＺｎＯバリスタはαが４０を越える優れた非直線特性を持っておりバリスタ素子として実用性の高いものである。但しＴｂは産出量がＰｒに比し１／５の少量であるため高価で実用的には不向きであるので検討対象をＰｒに絞った。
２）添加した稀土類酸化物は高温ではLn_2O_3型の酸化物となっており、ＺｎＯ粒の多重点となる粒界に厚さ数μｍの粒界層を形成するが、二粒子境界の界面では数１０ｎｍ以下の厚さの粒界層しか形成していない。
３）ＺｎＯバリスタの基本構造は粒界における$ZnO-LnO_X$極薄層－ＺｎＯ構造であり、セラミックス素子はこの粒界構造の直列数に比例したバリスタ電圧を持つ。
４）粒界当たりのバリスタ電圧V_{GB}は組成や焼成温度によって大きく変わらずほゞ一定の１．４Ｖである。
５）バリスタ動作の発現は稀土類酸化物粒界層自体にあるのではなく、粒界近傍に形成された二重ショットキー障壁に起因しているものと考えられる。添加するPr_6O_{11}は、Co_3O_4と同様、二重ショットキー障壁の形成を促進しているものと思われる
６）バリスタの高い非直線特性は二重ショットキー障壁を通過して流れるトンネル電流によって説明でき、この機構による$I-V$特性の理論式を求めた。この式から得られるαが実際のＺｎＯバリスタの値とほゞ同等であることを確認した。

第３章では、ショットキー接合の$C-V$特性解析手法を多結晶系のＺｎＯバリスタに適用し、その解析方法を確立した。本方法によって、粒界に形成された二重ショットキー障

壁のバンド構造および半導体的性質を以下のように明らかにした。

1）Ｐｒ系ＺｎＯバリスタの容量は電圧を印加すると次第に減少した。この結果は、バリスタ特性を発現する粒界の高抵抗層が空乏層によって形成されていること、すなわち粒界二重ショットキー障壁が形成されていることを示唆した。
2）粒界における二重ショットキー障壁の$C-V$特性の解析に単結晶のショットキー障壁理論を適用展開し、$1/C^2-V$の直線関係と類似の、二重ショットキー障壁に適用可能な関係式（変形$1/C^2$プロット）を導出した。
3）ＺｎＯバリスタの$C-V$特性測定結果にこの関係式を適用し、上記、変形$1/C^2$プロットがセラミックスにおいても適用できることを確認した。この解析法で得られた直線から粒界の二重ショットキー障壁の高さやＺｎＯ結晶粒中のドナー密度を求めることができた。得られた障壁の高さは０．８ｅＶ、ドナー密度は$10^{18}cm^{-3}$オーダーであることが判った。また、粒界における粒界電子準位密度は$10^{12}cm^{-2}$程度で半導体界面の通常の値であった。
4）微量Ａｌを添加したＺｎＯバリスタにおいては、ＺｎＯ結晶粒中のドナー密度がＡｌ添加濃度にほゞ比例し、Ａｌはドナー形成の役割を果たしていることが確認された。また二重ショットキー障壁の高さはＡｌ添加量にあまり依存せずほゞ１．０ｅＶを保っており、フェルミ準位が粒界電子準位にピン留めされていることが明らかにされた。
5）Ａｌ添加量により$I-V$特性は大きく変化し、これがＺｎＯ中のドナー密度の変化によるものであることが判った。さらにこの関係は導電機構がトンネル機構であることを支持した。また、Ａｌ添加量を制御することによりＺｎＯバリスタの$I-V$特性を制御することが可能であることを示した。
6）ここで確立した$C-V$特性解析手法は他のセラミック半導体にも適用可能で粒界特性の解明に大きく寄与できると考えられる。

第４章では、Ｐｒ系ＺｎＯバリスタの$C-t$特性およびその解析法について検討し、$C-t$法により粒界準位の性質を明らかにすることができることを示した。また、バリスタの焼成温度が粒界電子準位に与える影響についても検討し次のことが明らかになった。

1）粒界準位に捕獲されている電子の挙動は静電容量の過渡特性（$C-t$特性）を解析することで明らかにすることができることを示した。さらに、これらの電子は指数関数的に減衰放出されることを見いだし、この放出過程を定量的に解析することにより粒界準位の電子状態を評価することが可能であることを示した。
2）放出時定数のアレニウスプロットが一直線上に乗ることを理論的に予測し、実験的にも正しいことを明らかにした。この結果、粒界準位の中心は禁制帯中０．７ｅＶ～０．８ｅＶの深さに存在していることが分かった。

3）焼成温度が１３４０℃から１３６０℃の領域で粒界準位、焼結機構は大きく変化した。すなわち、粒界準位の放出時定数、τは１３５０℃以下ではほゞ単一の値をとり、常温付近では約８００秒であった。一方、１３６０℃以上の焼成ではτは連続的な幅を持った値を持ち、その中心はおよそ５００秒であった。さらに粒成長が急激に促進され粒径がこの領域で急増した。

4）粒界準位に捕獲された電荷は１３４０℃から１３５０℃にかけて急増し、粒界二重ショットキー障壁の巾が拡大していることを明らかにした。また、この温度領域では粒界当たりのバリスタ電圧が急増していることを明らかにし、この原因は二重ショットキー障壁の巾が増大したためとした。

5）粒界のＰｒ酸化物相は１３５０℃付近で液相となり、液相焼結が進行しているものと考えられる。この液相焼結がこの温度領域での粒径の急増をもたらしたものと考えられる。

6）粒界準位の起源は粒界に化学吸着されたO_2^-やO^{2-}、O^-イオンであり液相の生成により、粒界中の酸素イオン拡散速度が増加することやＰｒ酸化物相の還元による酸素放出が新たな吸着イオン状態を形成し、粒界準位に巾を持たせるようにした。

第５章では､粒界に形成された二重ショットキー障壁の電圧印加時の変化と粒界準位の影響について、粒界準位が存在しない場合、矩形分布の場合、および単一準位の場合に分け理論的な検討を行った。その結果以下のことが明らかになった。

1）二重ショットキー障壁の電圧印加時の変形および障壁高さがどのように変化するかを、粒界準位の分布を単純化することにより数値解析することができた。

2）粒界準位の存在は、障壁の印加電圧による低減を緩和するという働きを定量的に示すことができた。さらにＺｎＯ粒のフェルミ準位は粒界準位密度が高い場合ピン留め効果により固定し障壁の高さをも固定することが示された。また、単一準位の場合にもピン留め効果により障壁高さは固定されることが明らかにされた。

3）$I-V$特性の理論計算では、粒界準位はそのエネルギー位置ばかりでなく、準位密度、や分布幅が大きく影響を与え、バリスタ特性にも多大な影響を与えることが示された。この効果は第４章で測定された高焼結温度の非直線性の低下を説明することができた。

4）界面準位の充満により、電流は急上昇するが、その非直線指数は２２程度で、ＺｎＯバリスタの高い非直線性を説明することはできない。したがって、トンネル機構などの高い非直線性を持つ導電機構によっているものと考えられる。

第６章では､大口径Ｐｒ系ＺｎＯバリスタ素子のサージ電流破壊機構を熱応力シミュレーションにより検討し､これまで論じられていなかった電極外縁部による破壊機構の解明を行った。さらに、微量添加物の添加により破壊を防止し電力用避雷器に適用可能なＺｎＯ素子

の開発を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

1）大口径素子においては電極外縁部での裂損破壊が多発し、この機構による破壊を防止することが重要である。
2）スポット電極による局所的バリスタ電圧の分布を測定した結果、電極外縁部での破壊素子は外周部ほどバリスタ電圧が低下しており、素子の抵抗が低下している。さらに、電極最外周部ではバリスタ電圧が約３％低下しており、ほゞ２倍の電流密度の電流集中が発生していると考えられる。
3）電極外縁部での電流集中は電極内外での電流の不連続的変化をもたらし、電極外縁部内側では圧縮の角度方向熱応力が発生しているのに対し、外側では引っ張り応力となる。したがって、電極内外の境界では不連続的に圧縮から引っ張りに変化しており、この不連続的変化が電極内外境界面でのずれ応力の発生となり、破壊の原因となっていると考えられる。
4）この機構による破壊防止のためには、熱応力の不連続変化の発生を防止する必要があり、このためには素子外周部での高抵抗化が必要である。
5）微量の酸化硼素を添加することにより外周部での高抵抗化が可能で、本方法により電極外縁部における裂損破壊を防止できた。
6）微量酸化硼素を添加したＰｒ系ＺｎＯ素子の７２φ×２０ｔおよび４８φ×２０ｔ素子を開発した。この素子は充分なサージ電流耐量を持つほか、大電流領域の制限電圧特性および高速応答性に優れ、定格電圧２８０ｋＶまでの電力用避雷器に適用可能である。

以上のように、本研究により、新しいプラセオジム系酸化亜鉛バリスタ材料が見出され、トンネル機構に基づいた非直線性に関する動作原理が提案された。また、容量法による半導体セラミックスの粒界における二重ショットキー障壁の解析法が確立され、粒界の電子状態、電気的性質が明らかにされた。さらに、プラセオジム系酸化亜鉛素子の大口径化により電力用酸化亜鉛避雷器への適用が行われた。 本研究で明らかになった点および未だ不明である点のうち基礎的な事項を**表７．１**にまとめた。

表７．１　本論文で明らかになった点および不明な点

		明らかになった点	不明な点
動作機構		・粒界高抵抗層は二重ショットキー障壁 ・トンネル導電機構	・α～１００のような高い非直線性
粒界層		・粒界層は存在しないか非常に薄い	・厚さ
添加物の役割	Ｐｒ	・粒界層を形成 ・ＰｒＯｘ層自体はバリスタ動作の本質的役割はしていない。 ・二重ショットキー障壁形成（酸素放出、拡散通路）	・二重ショットキー障壁形成のメカニズム
	Ｃｏ	・非直線性を飛躍的に向上 ・ＺｎＯ粒内に固溶し、二重ショットキー障壁の形成を促進	・二重ショットキー障壁形成の詳細な役割（α増大のメカニズム） ・Ｍｎ、Ｃｒ、Ｓｉなどの影響解明
	Ａｌ	・ドナーを形成し、Ｉ－Ｖ特性に大きく影響	
	Ｂ	・放電耐量を大幅に向上	・半導体的役割（Ｉ－Ｖ特性への影響機構）
粒界準位の起源		・化学吸着酸素と推定できる ・粒界準位の存在位置、分布状態	・吸着種の同定、確認 ・焼成温度による吸着種の変化 ・粒界準位の分布状態
粒界特性		・平均的特性として評価	・個々の粒界特性、粒界準位 ・結晶方位の影響
劣化機構		・取り扱っていない	・二重ショットキー障壁との対応

以上により本研究は、基礎科学的な面では、機能セラミックスの粒界特性の解明に、実用的な面では高度情報化社会の基盤となる高品質な電力供給に対し貢献ができるものと考える。

最後に今後に残された課題について述べる。先ず、酸化亜鉛バリスタの実用化研究においては

１）避雷器用素子の薄形化

２）汎用サージアブソーバの適用電圧の低圧化

が第一に解決すべき課題である。また基礎的研究においては

３）粒界準位の詳細な解明と素子製造技術への適用

４）粒界機能の解明および新機能セラミックスの創製

である。

１）は、電力用酸化亜鉛避雷器に関する課題で、数１００ｋＶ以上の高電圧避雷器においては、積層素子枚数が１００枚以上におよび、高さが２m前後にも達する。このため、避雷器の寸法が大形になってしまい、小形、低コスト化の妨げとなる。特にガス絶縁形遮断機に内蔵する場合は遮断機の小形化の障害となり大きな問題となっている。これを避けるためには、素子の単位厚さ当たりのバリスタ電圧を現在の２倍以上に増大し、積層時の高さを半分以下に低減することを検討すべきである。このためには、酸化亜鉛セラミックスの粒径を１／２以下に微細化し、さらに放電耐量の処理エネルギー密度を２倍以上にする必要がある。

２）は、１）と逆に粒径を大きくし、単位厚さ当たりのバリスタ電圧を１０Ｖ／mm以下にし、バリスタ電圧が数Ｖ程度の素子を実現するという課題で、用途はＩＣやＬＳＩなどの保護に用いるものである。この課題を解決するためには、ＺｎＯセラミックスの粒径を２００μm以上に粗大化する必要がある。このような粒径の巨大化は通常の焼結法では困難で。酸素雰囲気中焼成などを適用し、粒成長速度を大幅に増大した焼結法を開発する必要がある。

３）は粒界準位の性質をさらに明らかにすることで、本研究で述べた$C-t$法では単一の粒界準位の解析は可能であるが、連続的に分布している場合は困難である。これを解決するためにはＩＣＴＳ（Ｉｓｏｔｈｅｒｍａｌ　Ｃａｐａｃｉｔａｎｃｅ　Ｔｒａｎｓｉｅｎｔ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）法などによる過渡容量法を採用する必要がある。これらの方法により粒界準位について、より詳細に解明し、焼結条件や、添加物および電気特性との関係を明らかにし、酸化亜鉛バリスタの特性改善のための製造技術開発に役立てる必要がある。

４）は単一粒界の特性解明およびその利用に関わる課題である。これまで粒界の評価はセラミックス全体の特性として平均化された特性評価を行ってきたが、現在では微細加工技術の進展により、個々の粒界を単独抽出し、単一粒界の特性を直接評価することが可能になってきている。今後はこの様な手法により粒界を評価し、粒界個々の特性を利用した新機能セラミックスの創製に寄与する必要がある。

今後、粒界や界面の機能を利用した機能セラミックスの役割がますます重要となってくると思われるが、本研究はこのような研究の一ステップとして寄与できるものと考える。

謝　　辞

本論分の作成にあたり、終始懇切なご指導、ご鞭撻を賜った東京工業大学大学院理工学研究科　材料工学専攻教授　水谷惟恭博士に心から感謝の意を表します。

また、本論分をまとめるにあたり、貴重なご指導、ご助言を戴きました、東京工業大学大学院理工学研究科電子物理工学専攻教授･量子効果エレクトロニクス研究センター長　小長井誠博士、　東京工業大学大学院理工学研究科　材料工学専攻教授　松尾陽太郎博士、　同教授　鶴見敬章博士、　同助教授　篠崎和夫博士に深甚なる感謝の念を表します。

本研究は(株)富士電機総合研究所において行われたもので、研究の機会を与えて戴きました富士電機(株)代表取締役社長　沢邦彦氏、　(株)富士電機総合研究所代表取締役社長　谷恭夫氏、　富士電機(株)技術企画室技術企画部長　高井明氏、　(株)富士電機総合研究所取締役研究企画部長　原嶋孝一氏、　(株)富士電機能力開発センター代表取締役社長　関谷恒人氏、　元(株)富士電機総合研究所常務取締役所長　島崎昭夫博士に深く感謝致します。また、本論分の作成にあたり、公私にわたり激励を戴いた元(株)富士電機総合研究所取締役機能デバイス研究所長　酒井博博士、　富士電機(株)電機システムカンパニー環境システム事業部　星川寛博士、　同変電システム製作所　堤睦夫氏に心から感謝を致します。

本研究の成果である酸化亜鉛避雷器素子の製品化にあたりご指導、ご鞭撻を賜った、音羽電機工業(株)代表取締役会長　吉田弘孝氏、　同代表取締役社長　吉田修氏に厚く御礼申し上げます。

プラセオジム系酸化亜鉛バリスタに関する研究が世に出る機会を作って戴いた、元防衛大学校副校長　故岡崎清博士に衷心より感謝の意を表します。

本研究を遂行するに当たり、常に協力を戴いた、(株)富士電機総合研究所　津田孝一氏、坂口豊重氏、グループマネージャ　石渡統氏、　(株)飯山富士　田中顕紀氏に心から御礼を申し上げます。

本研究は長期間にわたる、多くの方々のご協力、ご支援によって成されたものであり、ご協力を戴いた方々に深く感謝を致します。

Study on the Development of Pr doped ZnO Varistors and the Characteristics of the Grain Boundaries

Kazuo Mukae

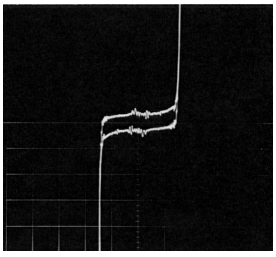
Chapter 1 Introduction

Recently, almost all organizations have become highly information-oriented. This situation has made electric energy as not only the source of power but also the basis of information exchange systems of the organizations. Since computers which play the fundamental role in such systems are fatally damaged even by instantaneous interrupt or voltage drop of the electric power supply, it is important to prevent such failures to ensure the safety of the total organization. More than half of such failures are caused by lightning. Therefore it is most important to prevent damages caused by lightning. On the other hand, although most electronic devices have been quite miniaturized by replacing electronic components by semiconductors, the endurance for transient overvoltage, in contrast, is gradually lowered. Therefore, the protection of electronic devices from the transient overvoltage is important. ZnO varistors have been developed for this purpose. However, there werre only Bi doped ZnO varistors which were commercially available and the conduction mechanism of varistor action was still not established. This situation made it difficult to develop a new type of ZnO varistors or a new material for ZnO varistors.

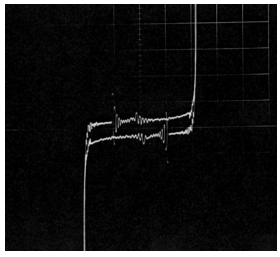
This study was started to overcome above problems, and purposes of this study are to find new materials for ZnO varistors which contains no Bi_2O_3, to clarify the characteristics of grain boundaries in ZnO varistors, and to develop surge arrester elements for high voltage electric power stations.

Chapter 2 Development of Rare Earth Doped ZnO Varistors and Conduction Mechanism

New elements for ZnO varistors were selected according to the policy that they should form trivalent cations and their ionic radii were much larger than that of Zn^{2+} ion which would form grain boundary layers, since these characteristics were similar to those of Bi. Cobalt or Mn was also added to enhance nonlinear characteristics. Under this policy, 14 rare earth metal(Ln) oxides were selected as doping materials and ZnO-Ln-Co varistors were prepared by conventional ceramic process. Measurements of *I-V* characteristics gave low nonlinear exponent below 10 except for Pr oxide and Tb oxide, both of which gave excellent values of higher than 40 as shown in **Fig. 1**. Since no



(a) ZnO-Pr-Co varistor
V_{1mA}=299V, α=40



(b) ZnO-Tb-Co varistor
V_{1mA}=432V, α=42

Fig. 1 *I-V* Characteristics of Pr and Tb Doped ZnO Varistors (t=1.2mm)

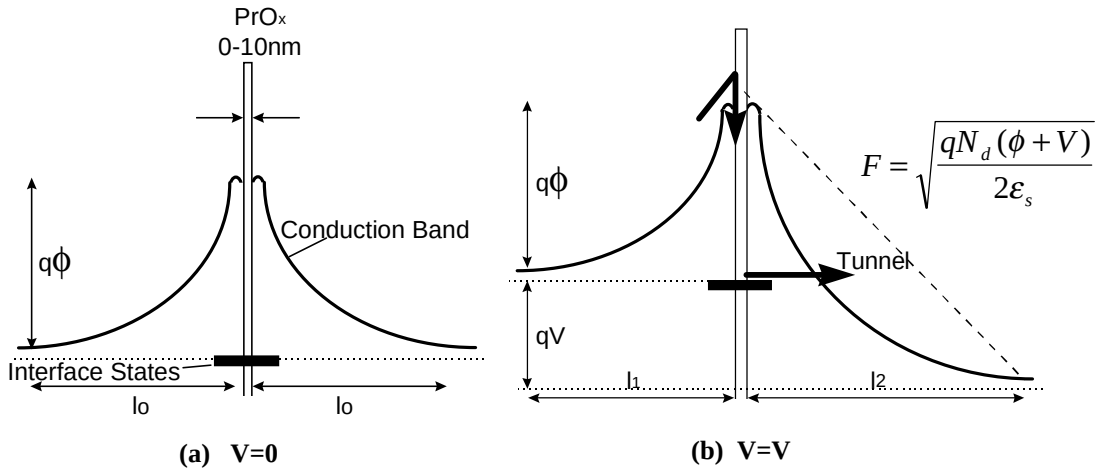


Fig. 2 Band Structure of Basic ZnO Varistor Structure

ZnO-Ln-Mn systems resulted in high α, and Tb was much expensive than Pr because of the slight amount of production, only ZnO-Pr-Co system was examined for further investigation.

Microstructural measurements, *I-V* characteristics and *C-V* characteristics revealed that the basic structure of the ZnO varistor is ZnO grain-thin Pr oxide layer-ZnO grain. And the highly resistant layer at the grain boundary was not formed by Pr oxide layer itself, but the depletion layer of ZnO grain in the vicinity of the grain boundary. Therefore, the band structure of the basic structure of the varistor can be expressed as back to back connected double Schottky barriers(DSB's) as shown in **Fig. 2 (a)**. In addition, three conduction mechanisms of thermal excitation process, avalanche process, and tunnel process were inspected resulting in tunnel process as most reasonable conduction mechanism for ZnO varistors. In this process, thermally excited electrons climb over the positive biased barrier and trapped by the deep interface states at the grain boundary. These trapped electrons tunnel through the reverse biased barrier at a high electric field by the applied voltage higher than a threshold. Theoretical *I-V* relation approximating the parabolic barrier as triangular barrier was obtained using Fowler-Nordheim equation. This *I-V* relation agreed with the experimental results and nonlinear exponent, α, obtained based on the *I-V* relation predicted the lower α for higher donor concentration.

Chapter 3 Characterization of Double Schottky Barriers by *C-V* Characteristics and Effects of Aluminum Doping on Varistor Characteristics

In the previous chapter, it was indicated that the varistor action is originated from the DSB built at the grain boundaries. Therefore, it is important to know the characteristics of the DSB. On the other hand, it is well known in the filed of semiconductor physics that characterization of the Schottky barriers give much information about the structure of the barriers. Especially, $1/C^2$ *-V* plot of the capacitance-voltage(*C-V*) characteristic is one of the most convenient methods to know about the metal-semiconductor junctions. However, no precise analysis of *C-V* relation of double Schottky barriers has been discussed quantitatively, because it is difficult to estimate the distribution of the applied voltage between two barriers. When one tries to know the voltage distribution of the DSB, he should know the density distribution of the interface states at the grain boundaries. However, it is very difficult to know the

quantitative density distribution of the interface states. In this chapter, *C-V* characteristics of ZnO varistors were discussed based on the DSB model and a method to analyse *C-V* characteristics for DSB and ceramic semiconductors was established. Afterwards, the effects of aluminum which was considered as a donor dopant in ZnO crystal was discussed to apply to control *I-V* characteristics of the varistors.

The capacitance of ZnO varistors decreased as the increase of the applied voltage. This result can be regarded as the evidence of the presence of depletion layers and DSB at the grain boundaries and. Quantitative analysis of *C-V* characteristics was established supposing that the barrier height of the forward biased barrier was kept constant as the initial value. And the modified $1/C^2$-*V* relation was introduced as the following equation.

$$\left(\frac{1}{C}-\frac{1}{2C_o}\right)^2=\frac{1}{S^2}\frac{2}{q\varepsilon_s N_d}(V+\phi) \qquad (1)$$

According to this equation, we can obtain a linear relation between left hand value and the applied voltage. We can also obtain the value of barrier height, ϕ, and the donor concentration, N_d. When donor materials are added to ZnO, the donor concentration will change as the concentration of the donor materials. Aluminum was chosen to vary donor concentration of ZnO varistors and *C-V* characteristics were measured. **Figure 3** shows the modified $1/C^2$-*V* plots of these varistors. Straight lines were obtained corresponding to each concentration of aluminum. The slope of the lines decreased as the increase of aluminum concentration. The values of *Nd* obtained from the slope showed that the donor concentration was equal to the doped concentration of aluminum below 100ppm, i. e., all aluminum ions formed donors in ZnO grains.

When the donor concentration is changed, non linear characteristics of *I-V* relation will change according to the relation obtained in the previous chapter. The *I-V* characteristics were also investigated to examine the conduction mechanism of the ZnO varistors. Results of *I-V* measurements showed that higher donor concentration gave lower nonlinear characteristics which agreed with the prediction by the tunnel conduction mechanism proposed in chapter 2. The change in *I-V* characteristics by the donor concentration can be applied to control the *I-V* characteristics in the industrial production of ZnO varistors. Moreover, the modified $1/C^2$-*V* plot can be applied not only to ZnO varistors, but also to other ceramic semiconductors. In fact, this method was revealed to be useful to clarify the grain boundary characteristics of SiC ceramic substrates, $SrTiO_3$ varistors and other ceramic semiconductors.

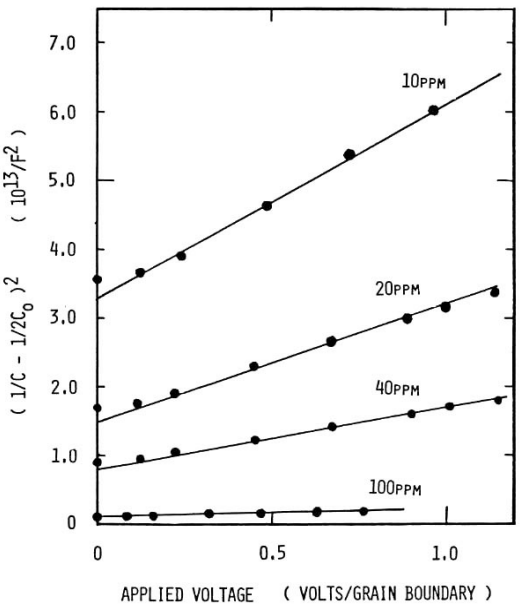


Fig. 3 Modified $1/C^2$ Plot of ZnO Varistors Doped with Aluminum

Chapter 4 Analysis of Interface States at the Grain Boundaries of ZnO Varistors by Transient Capacitance Method

The structures of DSB's are indicated to be obtained by *C-V* analysis in the previous chapter. However, it is not known how DSB's are formed and what is the origin. DSB's are generally understood to be formed by the electric charge of the electrons trapped by the interface states at grain boundaries. Therefore, it is important to know the characteristics of the interface states at grain boundaries. In this chapter, transient capacitance change of ZnO varistors was discussed in relation to the behavior of electrons trapped by the interface states at grain boundaries. The origin of the interface states and effects of interface states on *I-V* characteristics were also discussed taking into account of the sintering mechanism.

When a certain voltage is applied to the both side of DSB, electrons will be injected into the interface states and the capacitance will decrease because of the increase of depletion layer width. The positive charge of depletion laye compensates the negative charge of the interface states. Then, if the applied voltage is eliminated, the electrons is emitted from the interface states into ZnO grains. Consequently the capacitance increases to recover the initial value at zero bias. The transient capacitance change is expressed by the following equation if the interface electrons are supposed to be discharged according to the exponential decay.

$$\ln\left(\frac{1}{C}-\frac{1}{C_o}\right)=\ln\left\{\frac{Q_V(0)-Q_V}{q\varepsilon_s N_d}\right\}-\frac{t}{\tau}-\ln S \qquad (2)$$

The observed results of the capacitance change of the sample sintered at 1310℃ is shown in **Fig. 4**. This figure shows the discharge characteristics of the interface states corresponding to eq. (2). Straight lines were obtained indicating that the interface states emit electrons according to eq. (2). Moreover Arrhenius plot of emission rates which was obtained from Fig. 4, gave the energy of interface states as 0.8eV below the top of the DSB. On the other hand, the discharge characteristics of the sample sintered at 1370℃ did not form any straight lines. This results indicate that the interface states of the sample sintered at 1370℃ are not monoenergetic but widely distributed. The change in sintering temperature gave other effects on grain boundary characteristics and sintering characteristics. Experiments on the effects of sintering temperature revealed that the higher temperature than 1360℃ made a drastic change in varistor voltage per grain boundary, nonlinearity, the leak current and the grain diameter. These phenomena were explained by occurrence of liquid phase sintering which progressed in the presence of liquid Pr_2O_3. The liquid sintering produced new different interface states which were generated by chemisorbed oxygen. Hence, widely spread distribution of interaface states appeared at the sintering temperature of higher than 1360℃ When the distribution of the interface states were wide, the leak current was increased because of the current through the shallow interface states.

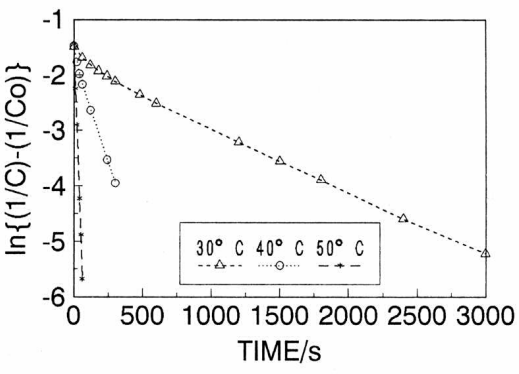


Fig. 4 Discharge Characteristics of Interface States(Sintered at 1310℃)

Chapter 5 Simulation of Voltage Dependence of the Height of Double Schottky Barrier

The electrical properties of ceramic semiconductors are strongly dependent on the characteristics of the DSB's at grain boundaries. Therefore the *I-V* characteristics of ceramic semiconductors are mainly determined by voltage dependence of the height(ϕ-*V* dependence) of the DSB. However, since precise distribution of the interface states is not known, it is hardly possible to evaluate ϕ-*V* dependence of the DSB. Therefore no quantitative analysis has been reported about the ϕ-*V* dependence of the DSB. In this chapter the difficulty was reduced to simulate ϕ-*V* dependence by assuming simple shapes of the interface states distribution. The *I-V* relations of the DSB were also calculated from the simulated results of ϕ-*V* dependence.

Case 1. No Interface States above Initial Fermi Level

The case without interface states above the initial Fermi level had been already discussed by Heywang who explained the conduction mechanism of PTC thermisters based on DSB with this distribution. In this case ϕ-*V* relation was theoretically obtained without any approximation as a parabolic function of applied voltage. Since the barrier height disappeared when the applied voltage became 4ϕ, non linear increase of the thermally excited current might arise. The possibility to attribute the varistor action to this disappearence of barrier could not be denied at this point.

Case 2. Rectangular Distribution of the Interface States

Three shapes of the distribution of the interface states were simulated. The simulated results are shown in **Fig. 5**. At first as the applied voltage increased, the barrier height decreased similar to Case 1 until the beginning of injection of electrons into the interface states. The injection of electrons reduced the decrease rate of barrier height. The degree of reduction was higher for the higher density of interface states. At extremely high density of interface states, the pinning effect which kept the barrier height constant was simulated. The reduced rate of decrease in barrier height continued until the interface states were filled. The voltage at which the interface states were filled was larger for the wider distribution of the interface states. After completion of the injection the barrier decreased parabolically similar to Case 1.

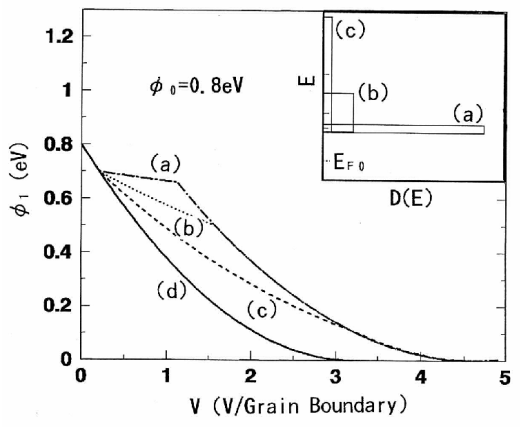


Fig. 5 Simulated ϕ-*V* Relations for Rectangular Distributions of the Interface States

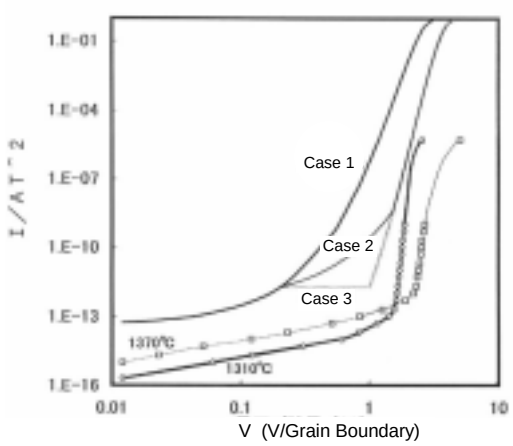


Fig. 6 Calculated *I-V* Relations Based on the Simulated ϕ-*V* Relations

Case 3. Monoenergetic Distribution of the Interface States

When the interface states were distributed monoenegetically, the Fermi level of the forward biased barrier was fixed at the energy level of the interface states during the electron injection into the interface states. Therefore, this case also caused pinning effect. After the interface states were filled with electrons, the barrier height decreased parabolically similar to Case 1.

The *I-V* relations for simulated ϕ-*V* relations were calculated on the basis of thermally excited current as shown in **Fig. 6**. Since leak current of ZnO varistors is dominated by thermally excited current, it is important to examine low current area of simulated results. Figure 6 showed that the existence of the interface states reduced the current increase because of reduced rate of decrease in barrier height. Consequently, it was concluded that higher density of interface states was desirable for lower leak current. All calculated curves in Fig. 6 showed nonlinearity at higher current region. However, the maximum calculated nonlinear exponent, α, didn't exceed 15 for Case 1. Although Case 2 and 3 showed higher α, they were lower than 22. Therefore, it is impossible to explain the higher α values than 50 of actual varistors by this thermal excitation current.

Chapter 6 Development of ZnO Surge Arrester Elements for High Voltage Electric Power Stations

Based on the technology developed by previous chapters, surge arrester elements for high voltage electric power stations were developed. Since elements for surge arresters should absorb large energy of lightning or switching surges, large diameter of elements is required. Examination of destruction mode for the large elements revealed that the most of the destructed elements were broken with a crack along the edge of electrodes. Moreover it was found that current at the edge of electrodes was twice as much as the average value. Thermal stress analysis indicated that the temperature difference at the edge of electrodes generated discontinuous change in angular thermal stress as shown in **Fig. 7**. Therefore, this discontinuous change destructed the elements with a crack along the electrode edge. In order to improve the energy absorption capability of the elements, it is important to eliminate the discontinuous change in thermal stress. This problem was overcome by applying a

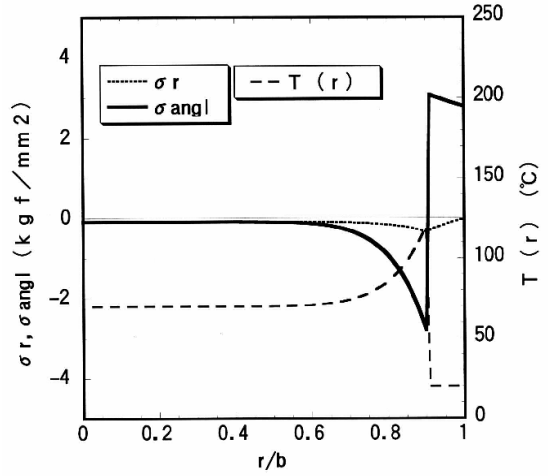


Fig. 7 Thermal Stress Distribution of Destructed Elements

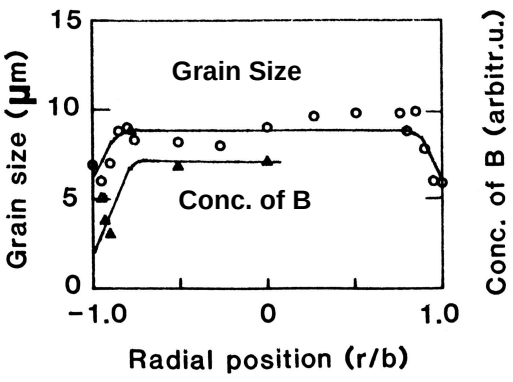


Fig. 8 Distribution of Grain Size and Concentration of Boron of Developed Element

slight quantity of a new additive material. Boron oxide usually promotes grain growth during sintering process. If a small amount of boron oxide was added to the raw material of ZnO elements, the diameter of ZnO grains will increase. However, since boron oxide is highly evaporative, the concentration of boron at outer part of the elements was found to be lower than that at inner part as shown in **Fig. 8**. Hence, the grain size became smaller in the outer part than outer part as shown in Fig. 8. This distribution of grain size made the outer part more resistive resulting in reduction of discontinuous change in thermal stress. Elements thus added with boron oxide absorbed 10 times of 100kA impulses. Based on this material, ZnO surge arrester elements of 72ϕx20tmm^2 for high voltage electric power stations have been developed. **Figure 9** shows the surge arresters installed at electric power station rated by 196kV.

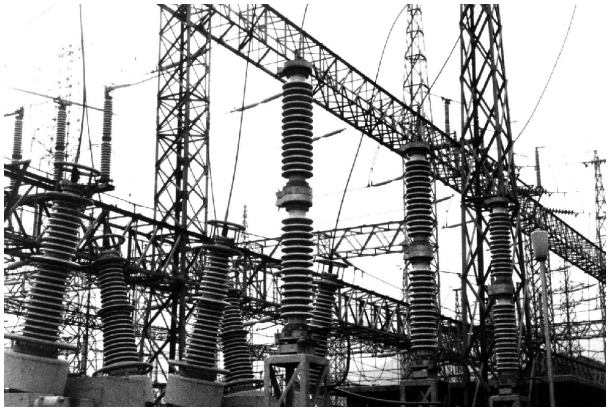


Fig. 9 Surge Arresters Installed at ElectricPower Station.
Rated Voltage: 196kV

Chapter 7 Conclusions

As a summary, following conclusions were obtained:

1. A new material for ZnO varistors of ZnO-Pr-Co has been developed
2. Tunnel conduction mechanism has been proposed for the varistor action based on double Schottky barriers at garin boundaries.
3. *C-V* analysis for ceramic semiconductors was established and clarified the structure of double Schottky barriers of ZnO varistors. This method also contributed to the characterization of grain boundaries of other ceramic semiconductors.
4. Effects of aluminum on *I-V* characteristics were examined and applied to control *I-V* characteristics.
5. *C-t* characteristics have been analyzed to characterize the interface states at grain boundaries. Sintering temperature higher than 1360℃ was found to generate liquid sintering by Pr_2O_3 and widely spread distribution of interface states which were originated by chemisorbed oxygen. This phenomenon caused abrupt change in grain boundary characteristics.
6. Voltage dependence of barrier height of double Schottky barrier was simulated assuming simple distribution of the interface states. *I-V* relations were calculated based on the results of the simulation resulting in disagreement with thermal excitation mechanism for varistor action. Information to decrease leak current were also obtained.
6. Surge arrester elements for high voltage electric power stations were developed by analyzing destruction mechanism and application of a small amount of boron oxide. The elements were applied to surge arresters rated up to 280kV.