

СПЕКТРОСКОПИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВАРИСТОРОВ НА ОСНОВЕ ZnO

Ф. Харирчи*, Ш.М. Гасанли, Ш.М. Азизова, Дж. Дж. Халилов

**Islamic Azad University-South Tehran Branch,
Институт физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Республика Азербайджан, hasanli_sh@rambler.ru*

Изучена спектроскопия диэлектрических параметров варисторов на основе ZnO. Анализ данных по температурно-частотной зависимости электропроводности указывает на возможность реализации в варисторе прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми.

УДК 633.3

ВВЕДЕНИЕ

При изучении транспортных характеристик неоднородных материалов важная роль отводится анализу дисперсии диэлектрических параметров материала (диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери и т.д.), зависимости эффективных значений диэлектрической проницаемости и коэффициента диэлектрических потерь от частоты чувствительны к соотношению между электрофизическими параметрами дисперсной фазы и матрицы, а также к форме включений и их ориентации во внешнем электрическом поле. Несмотря на широкую сферу приложений в различных областях физики и химии [1–6], теоретические исследования дисперсии диэлектрической проницаемости гетерогенных сред сдерживаются по ряду причин, среди которых необходимо отметить следующие. Во-первых, аналитические расчеты эффективных параметров многокомпонентных систем, имеющие самостоятельное значение и составляющие неотъемлемую часть теории дисперсии неоднородных диэлектриков, сами по себе представляют сложную математическую задачу, которую удастся решить только в отдельных случаях. Во-вторых, при исследовании многокомпонентных материалов возрастает число параметров и безразмерных чисел, характеризующих поведение неоднородностей системы в переменном электрическом поле, кроме параметров, определяющих геометрическую структуру композитов, электропроводные и диэлектрические свойства компонентов, добавляются частотные параметры и характерные времена, соотнесенные с каждой фазой системы. Все это усложняет исследование электрической спектроскопии неоднородных материалов.

По мнению многих авторов, для неоднородных матричных сред основным механизмом поляризации является поляризация Максвелла Вагнера [1, 2]. Это макроскопическая, или, как ее еще называют, поверхностная, поляризация (в литературе встречаются также названия: межслоиная, объемно-зарядовая, межфазная и др.). Она связана с образованием на границе разнородных сред поверхностных заряженных слоев, возникающих при перемещении свободных зарядов в пределах отдельных фаз композитного материала под действием внешнего переменного электрического поля.

Максвелл-Вагнеровская поляризация относится к ориентационному типу поляризации, поскольку включения, в пределах которых перемещаются носители зарядов, ведут себя как макроскопические объекты с индуцированными диполями. Действительно, в расчетах электрического поля во внешности сферических тел и цилиндрических включений кругового сечения поле имеет представление в виде бесконечной суммы индуцированных диполей [3, 4]. Релаксационные процессы в таких системах описываются классической теорией Дебая [7]. Это подтверждается и конфигурацией диаграммы Коул-Коула, которая в случае малой концентрации цилиндрических включений кругового сечения в согласии с уравнениями Дебая имеет форму полукруга.

Отметим, что частотная зависимость диэлектрических параметров, а именно составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, является характеристикой материала и определяется для каждого вещества не только свойствами молекул материала, но наличием и составом примесей.

В настоящей работе проводилось экспериментальное исследование диэлектрических спектров варисторов на основе ZnO.

МЕТОДИКА И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения варисторов керамическая шихта состава (мол.%) $96,5\text{ZnO}+0,5\text{Bi}_2\text{O}_3+0,5\text{Co}_3\text{O}_4+0,5\text{MnO}_2+0,5\text{V}_2\text{O}_3+1\text{Sb}_2\text{O}_3+0,5\text{ZrO}_2$ в количестве 100 г взвешивается и измельчается в шаровой мельнице до размеров частиц 60 мкм и менее. Затем из этой смеси изготавливались гранулы, которые прессуют при усилии 40 т и получают образцы в виде шайб высотой 10 мм и диаметром 20 мм. После этого образцы помещаются в электрическую печь, где происходит синтез: нагрев до температуры 900°C проводят со скоростью $150^\circ\text{C}/\text{ч}$, до температуры 1250°C – со скоростью $200^\circ\text{C}/\text{ч}$. Синтез пресованных шайб происходит в атмосфере воздуха, причем отжиг шайб при температуре 1200°C происходит в течение двух часов. После отключения печи образцы в течение семи-восьми часов охлаждаются.

Синтезированные цилиндрические образцы (шайбы) шлифуют и полируют с двух сторон, а затем с целью создания электрического контакта на эти поверхности вакуумным напылением наносится тонкий слой (3–4 мкм) алюминия.

Измерения емкости и сопротивления, диэлектрических потерь проводились с помощью цифровых измерителей иммитанса E7-20 (на частотах 10^2 – 10^6 Гц), в диапазоне температур 300–450К. На образец подавалось измерительное напряжение 1V. Мост обеспечивал автоматический выбор характера реактивности эквивалентной схемы замещения исследуемых образцов, точность измерения ϵ и D составляла 3 и 5% соответственно.

Значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости (ϵ' и ϵ''), а также электропроводности в исследованных образцах были определены из результатов измерений емкости C и диэлектрических потерь D с помощью формул:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d}, \quad (1)$$

$$\epsilon' = \frac{\epsilon}{\sqrt{1+D^2}}, \quad (2)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon}{\sqrt{1+D^2}} D, \quad (3)$$

$$\sigma = 2\pi f\epsilon'' D, \quad (4)$$

где D – диэлектрическая потеря, ϵ' – действительная часть диэлектрической проницаемости, ϵ'' – мнимая часть диэлектрической проницаемости, C – емкость конденсатора, Пф, $\epsilon_0=8,85\cdot 10^{-12}\text{Ф/м}$, S – площадь контакта, м^2 , d – толщина образца, м.

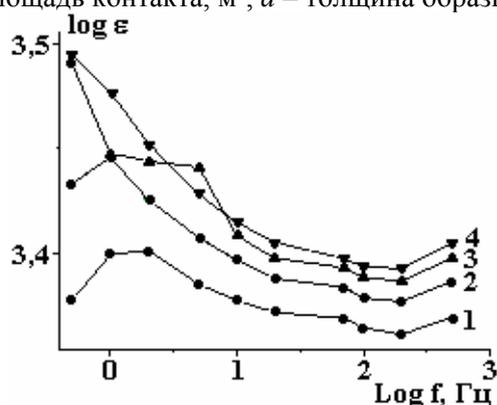


Рис. 1. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты. 1 – 317К, 2 – 341К, 3 – 373К, 4 – 390К

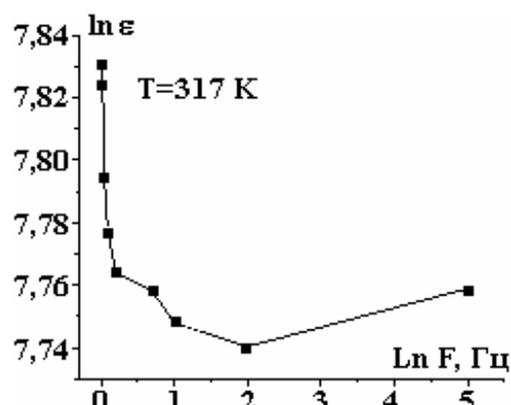


Рис. 2. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от частоты

Результаты расчетов приведены на рис. 1–2, 4. На рис. 1 показаны частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' при различных температурах. Видно, что характер изменения ϵ'' от частоты имеет релаксационный характер, который выражается монотонным уменьшением ϵ'' с ростом частоты для всех измеренных температур. Такой характер изменения соответствует дипольной и миграционной поляризациям. Так как с ростом температуры уменьшается время релаксации диполей, то есть увеличивается их подвижность, то это приводит к росту значения

диэлектрической проницаемости. Спад ϵ' и ϵ'' в зависимости от частоты объясняется запаздыванием диполей и уменьшением числа частиц, участвующих в поляризации. Вместе с тем из рис. 4 видно, что в области низких частот электропроводность монотонно растет, а затем с ростом частоты сильно увеличивается. При этом электропроводность σ изменяется по закону $\sigma \approx f^{0,8}$. Полученная зависимость $\sigma \approx f^{0,8}$ свидетельствует о перескоковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [8]. Отметим, что в исследуемых температурах зависимость $\sigma = F(f)$ носит одинаковый характер.

На рис. 3 представлена частотная зависимость диэлектрических потерь для варисторов на основе ZnO. Из зависимостей видно, с ростом частоты значения диэлектрических потерь D уменьшаются в 50 раз при увеличении частоты от 100 Гц до 1 МГц.

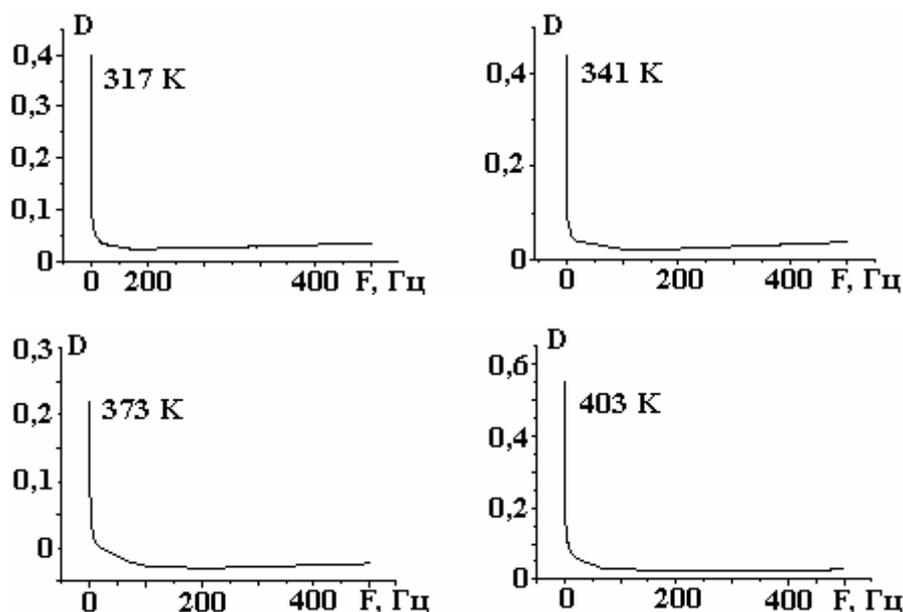


Рис. 3. Зависимость диэлектрических потерь от частоты

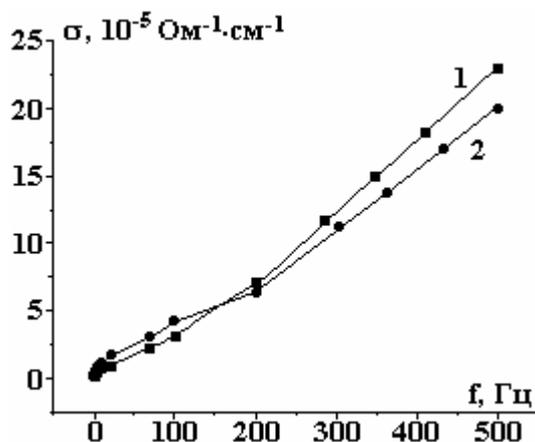


Рис. 4. Зависимость проводимости от частоты. 1 – 317К, 2 – 403К

Наличие двух механизмов переноса заряда хорошо видно из диаграмм Коул-Коула (рис. 5), где релаксационная часть представлена дугой окружности, а низкочастотная – почти прямолинейным отрезком. Наблюдаемые отклонения диаграмм $\epsilon'' = f(\epsilon')$ от окружностей в области больших значений частоты вызваны, по-видимому, наличием целого набора времен релаксации (а также вкладом сквозной проводимости в области малых частот).

Экспериментальные точки кривой $\sigma(T)$ хорошо спрямляются в координатах Мотта [8] (рис. 6). В этом случае выражение для проводимости имеет следующий вид:

$$\sigma(T) = \sigma_0 / T^{1/2} \exp \{ -(T_0/T)^{1/4} \}. \quad (5)$$

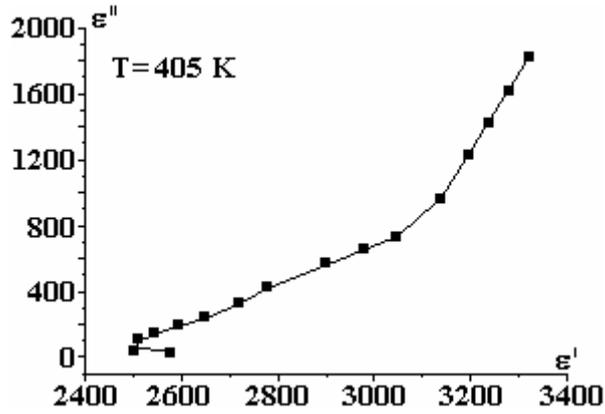


Рис. 5. Диаграмма Коул-Коула при T = 405K

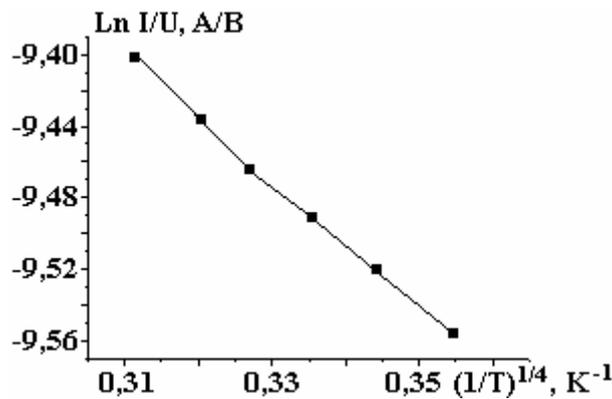


Рис. 6. Зависимость $\ln I/U \sim (1/T)^{1/4}$ в керамике ZnO

Здесь параметр T_0 определяется по формуле

$$T_0 = \lambda a^3 / \kappa g(E_f), \quad (6)$$

где λ – безразмерная постоянная, имеющая значение ~ 16 [5]; k – коэффициент Больцмана (Дж/К).

Коэффициент σ_0 представляет собой проводимость варистора при обратной температуре $1/T$, стремящейся к нулевому значению, и находится из выражения

$$\sigma_0 = e^2 a^2 v_{ph} g(E_v), \quad (7)$$

где $a = 1/a$ — радиус локализации, м, $g(E_v)$ – плотность состояний вблизи уровня Ферми, м⁻³, v_{ph} – фононная частота, Гц.

Для определений параметра σ_0 используется экстраполяция линейной функции $\ln[\sigma/T^{1/2}]$ от $T^{1/4}$ до точки пересечения по значению T_0 . Выполнение данной зависимости в интервале температур $T = 300\text{--}330\text{K}$ свидетельствует о том, что перенос заряда в исследуемых варисторах осуществляется путем прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми. Эти состояния в варисторе могут создаваться протяженными дефектами – межзеренными границами и дислокациями.

Особенностью прыжкового механизма проводимости является малая подвижность носителей заряда (НЗ), характеризуется переносом носителей по слабым перекрытиям хвостовых частей волновых функций близлежащих акцепторных уровней.

В рамках рассматриваемой модели средняя длина прыжка НЗ R по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми для заданной температуры T находится из выражения [8]:

$$R = 3/8(a)(T_0/T)^{1/4}. \quad (8)$$

Из приведенного уравнения следует, что при понижении температуры значение параметра R

увеличивается. При этом происходит быстрое опустошение локальных состояний в запрещенной зоне и заметную роль в процессе электропроводности начинают играть перескоки носителей по отдельным примесным уровням без активации в зону проводимости. В результате растет вероятность прыжков НЗ на пространственно более удаленные, но энергетически более близкие центры локализации, что является причиной убывания энергии активации прыжка.

Величина разброса энергии локальных состояний в этом случае определяется формулой

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 g(E_f)}, \quad (9)$$

при этом величина концентрации ловушек измерения находится из уравнения

$$N_t = g(E_v) \Delta E, \quad (10)$$

где N_t – концентрация ловушек.

Значения параметров, характеризующих процесс прыжкового электропереноса в темновом режиме измерения, приведены в таблице. При проведении соответствующих расчетов плотность локализованных состояний $g(E_f)$ определялась по формуле (6), а для радиуса локализации было взято значение $a = 16\text{Å}$ по аналогии с данными для аморфных полупроводников [8].

Некоторые параметры цинкоксидных варисторов

Параметры	$T = 317\text{K}$	$T = 403\text{K}$
$g(E_v)$ эВ ⁻¹ см ⁻³	$4 \cdot 10^{18}$	$8 \cdot 10^{18}$
R , Å	80	35,4
N_t , см ⁻³	$2,8 \cdot 10^{17}$	$4,2 \cdot 10^{17}$
ΔE , мэВ	70	50

Таким образом, анализ данных температурно-частотной дисперсии электропроводности указывает на возможность реализации в варисторе прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Емец Ю.П. Дисперсия диэлектрической проницаемости трех и четырехкомпонентных матричных сред. *Журнал технической физики*. 2003, **73**(3), 42–52.
2. Турик С.А., Чернобабов А.И., Турик А.В., Радченко Г.С. Неупорядоченные гетерогенные системы: переход диэлектрик-проводник. *Электронный журнал "Исследовано в России"*. 2004, 2026–2029.
3. Turik A.V., Radchenko G.S. Maxwell-Wagner Relaxation in Piezoactive Media. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002, **35**(11), 1188–1192.
4. Орешкин П.Т. *Физика полупроводников и диэлектриков*. М.: Высшая школа, 1977. 444 с.
5. Matsuoka M. Properties of Zinc Oxide Ceramics. *J. Appl. Phys.* 1974, **10**, 736.
6. Souza F.L., Gomes J.W., Bueno P.R. et al. Effect of Addition of ZnO Seeds on the Electrical Properties of ZnO Based Varistors. *Materials chemistry and physics*. 2003, **80**, 512–516.
7. Дебай П. *Полярные молекулы*. Пер. с нем. М.-Л.: ГНТИ, 1931. 247 с.
8. Мотт Н., Дэвис Э. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. М.: Мир, 1974. 472 с.

Поступила 20.05.11

Summary

In this paper the spectroscopy of dielectric parameters of the varistors based on ZnO have been investigated. The analysis of temperature-frequency data for electrical conductivity indicates the possibility of implementing hopping mechanism of conductivity with a variable hopping length in localized states near the Fermi level of the varistor.