

Электrofизические свойства варисторов на основе оксида цинка с примесями оксидов металлов

Ш. М. Гасанли, Ф. Харирчи, У. Ф. Самедова

Институт физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ 1143, Азербайджанская Республика,
e-mail: neytrino7@gmail.com; hasanli_sh@rambler.ru

Приведены результаты исследований вольт-амперной характеристики (ВАХ), температурной, частотной зависимости диэлектрической проницаемости и частотной зависимости электропроводности резисторов (варисторов) на основе оксида цинка с примесями оксидов металлов на переменном токе. Показано, что в интервале частот 200–500 кГц для электропроводности выполняется закономерность $\sigma \sim f^S$ ($0,4 < S < 0,8$), что свидетельствует о перескоковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми.

Ключевые слова: варистор, ВАХ, температурные и частотные зависимости, диэлектрическая проницаемость.

УДК 621.315.592.4

ВВЕДЕНИЕ

Современная полупроводниковая техника, а также электрическое оборудование различного назначения должны быть представлены приборами и устройствами, работающими с импульсами произвольной полярности [1–7]. В связи с этим одной из насущных проблем в настоящее время является защита приборов, оборудования и их элементов от коммутационных и грозовых перенапряжений. Положение часто осложняется тем, что во многих случаях эксплуатация электрических машин проводится в тяжелых условиях (загрязнение, увлажнение изоляции, частые пуски и остановки агрегатов), что обуславливает особую уязвимость изоляции электрооборудования, ее ускоренный износ и уменьшение электрической прочности.

Часто причиной выхода из строя электрооборудования становится наличие импульсов напряжения, которые условно разделяются на внутренние (коммутационные) и внешние (грозовые). Перенапряжения представляют большую угрозу нормальной работе электрического оборудования, в том числе специального (нефтяное и химическое производства, высокочастотные и сверхвысокочастотные передающие и приемные устройства связи, объекты оборонного значения и др.), что может привести к опасным последствиям.

Понятно, что защита современных дорогостоящих приборов и оборудования от перенапряжений имеет особое значение, а перед исследователями и пользователями ставит важную и достаточно трудную задачу разработки и изучения различных устройств защиты электрических сетей от перенапряжений.

Для защиты оборудования от импульсных напряжений в разных странах применяются вентильные разрядники, RC-цепочки, LC-фильтры и т.д. [8]. Однако в настоящее время во всем мире эффективным средством защиты электрических сетей от импульсов напряжений любого вида признано использование нелинейных резисторов–варисторов на основе различных соединений (карбид кремния, титанат бария, оксид цинка и т.д.). Отметим, что оксид цинка – сильнолегированный ($E_g = 3,2$ эВ, $N_d \sim 10^{17}–10^{19}$ см⁻³), слабокомпенсированный полупроводник, донорами в котором служат собственные дефекты – межузельные катионы или, что мало вероятно, вакансии кислорода с малой энергией активации $E_a \leq 0,05$ эВ [1]. Оптимальный выбор варистора не представляет трудности, необходимо только рассчитать (или определить экспериментально) форму и длительность импульсов напряжения. Существенное преимущество поликристаллических приборов по сравнению с полупроводниковыми диодами состоит в высокой электрической прочности их структуры. Если в монокристаллическом диоде *p-n*-переход может быть легко разрушен при росте напряжения, то в поликристаллическом варисторе это напряжение будет распределено между многочисленными микроваристорами – поглотителями энергии. Этим объясняется использование варисторов главным образом для защиты от перегрузок. Роль варисторов непрерывно растет также и для полупроводниковой электроники, так как они позволяют надежно защитить элементы чувствительных схем микро- и нанoeлектроники. Керамика на основе оксида цинка с примесями оксидов висмута, кобальта, бора и других химических элементов обладает нелинейной зависимостью тока

от напряженности электрического поля и широко используется для изготовления варисторов [1–6], которые применяются при изготовлении ограничителей перенапряжений. По данным работ [9–13], свойства варисторов очень чувствительны к условиям изготовления, при вариации которых могут произойти изменения размеров зерен, толщины и физических свойств межкристаллических фаз.

Предлагаемая работа посвящена синтезу варисторов на основе ZnO с примесями оксидов металлов и исследованию их электрофизических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Варисторы были получены методом керамической технологии, которая обладает рядом особенностей, отличающих ее от технологии производства полупроводниковых приборов. Варисторная керамика включает в состав (мол. %): $96,5\text{ZnO} + 0,5\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 + 0,5\text{MnO}_2 + 0,5\text{V}_2\text{O}_3 + 1\text{Sb}_2\text{O}_3 + 0,5\text{ZrO}_2$. Выбор объекта исследования связан с тем, что, согласно многочисленным работам [1–3, 9–13], количество металлических оксидов, введенных в варистор, влияет как на оптимизацию химического состава межкристаллической изолирующей пленки, так и на процесс синтеза и электрофизические параметры, такие как классификационные напряжения $U_{кл.}$, коэффициент нелинейности β (для исследуемых варисторов $\beta \geq 60$) ВАХ варистора и др. В частности, оксиды иттрия и циркония создают в межкристаллической прослойке дополнительные фазы по границам зерен, ингибируя их рост в процессе обжига, а также изменяют свойства потенциальных барьеров, увеличивая нелинейность варисторов [12–13]. Увеличение концентрации оксида марганца приводит к уменьшению среднего размера зерен [13], усиливает нелинейность ВАХ и повышает стабильность характеристик варистора к импульсным перегрузкам. Для получения варисторов керамическая шихта в количестве 100 г взвешивается и измельчается в шаровой мельнице до размеров частиц 60 мкм и менее. Затем из этой смеси получают гранулы, которые прессуют при усилии $2 \cdot 10^5$ МПа и получают образцы в виде шайб. После этого полученные 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 прессованных шайб происходит в атмосфере воздуха, причем отжиг шайб при температуре 1200°C длится в течение

2 часов. После отключения печи образцы 7–8 часов охлаждаются. Образцы для исследования имели форму цилиндра с диаметром основания 20 мм и высотой 4,7 мм. В качестве электродного материала была использована серебряная паста [1, 14]. На синтезированных варисторах были исследованы: 1) ВАХ при различных значениях температуры нагрева (рис. 1); 2) диэлектрические параметры (ϵ , D , C). Значение емкости C и тангенса угла диэлектрических потерь D в исследуемых образцах определяли с помощью иммитанса-спектрометра E7-20. Образцы помещались в измерительную ячейку с прижимными электродами, которая, в свою очередь, помещалась в нагревательную систему. Температура определялась с помощью стандартной термопары медь-константан. Измерения емкости C и D проводились на свежеприготовленных образцах в открытой атмосфере. Погрешности измерений не превышали 5%. В экспериментах частота подаваемого на образец электрического поля изменялась от 25 до 10^6 Гц, а диапазон температур $T = 20\text{--}150^\circ\text{C}$. Амплитуда измерительного напряжения $U = 1$ В. Из формул

$$\epsilon' = Cd/\epsilon_0 S \quad (1)$$

$$\epsilon'' = D\epsilon' \quad (2)$$

соответственно были рассчитаны действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости. В формуле (1) d (м) и S (м^2) – толщина образца и площадь контакта; e_0 – диэлектрическая постоянная.

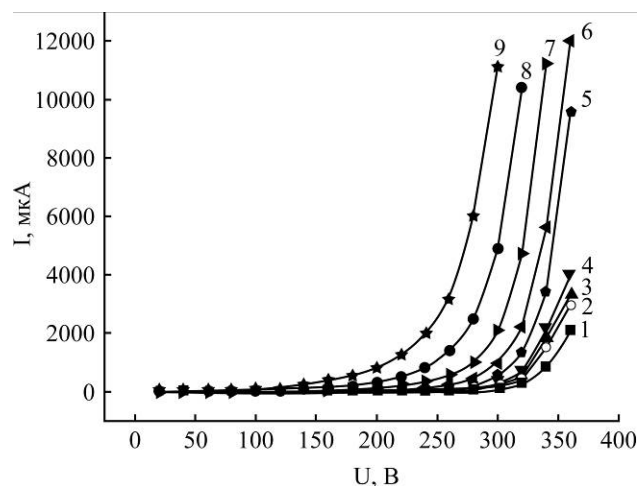


Рис. 1. ВАХ при различных значениях температуры нагрева, $^\circ\text{C}$: 1 – 35; 2 – 45; 3 – 55; 4 – 65; 5 – 75; 6 – 100; 7 – 120; 8 – 140; 9 – 160.

На рис. 1 приведена зависимость $I = f(U)$, из которой выявлены следующие особенности ВАХ: а) ВАХ во всем интервале температур имеет нелинейный характер; б) с увеличением температуры нагрева кривые $I = f(U)$ смещаются в область низких электрических напряжений, а величина тока, пропускаемого через образец,

увеличивается почти на 4 порядка. Смещение ВАХ, а также рост величины тока свидетельствуют о том, что с повышением температуры величина проводимости варистора увеличивается. Отметим, что нелинейность ВАХ варисторов определяется межкристаллитным потенциальным барьерным слоем, представляющим собой контакт двух соседних кристаллов, на поверхности которых возникают локализованные электронные состояния, созданные легированием и адсорбцией. В свою очередь легирующие соединения приближенно делятся на две группы. В первую группу входят оксиды, которые непосредственно участвуют в образовании локализованных состояний на поверхности кристаллов: висмут, кобальт, марганец и т.д. Ко второй группе относятся остальные добавки, роль которых сводится к обеспечению высоких кристаллических характеристик варистора [1, 3–5].

Согласно работам [1, 2, 4–6], процессы переноса в поликристаллических структурах делят на две группы: 1) сквозная проводимость, сопровождающаяся переходами через потенциальные барьеры межкристаллитных границ; 2) проводимость вдоль межкристаллитных границ (МКГ) без участия кристаллитов. Согласно вышеизложенному можно сказать, что при низких напряжениях приложенного электрического поля (линейная область) в процессе переноса основную роль играет перенос носителей по МКГ. При этом определяющим является высокое удельное сопротивление зернограничного материала (10^{10} – 10^{12}) Ом·см. По этой причине при низких напряжениях через варистор протекающий ток имеет низкое значение (см. рис. 1). При высоких полях (нелинейная область) перенос тока определяется потенциальным барьером, при этом величина тока через варистор изменяется на несколько порядков [4–5, 15–17]. (Подробный анализ $\sigma = f(E, T)$ в работах [15–17].)

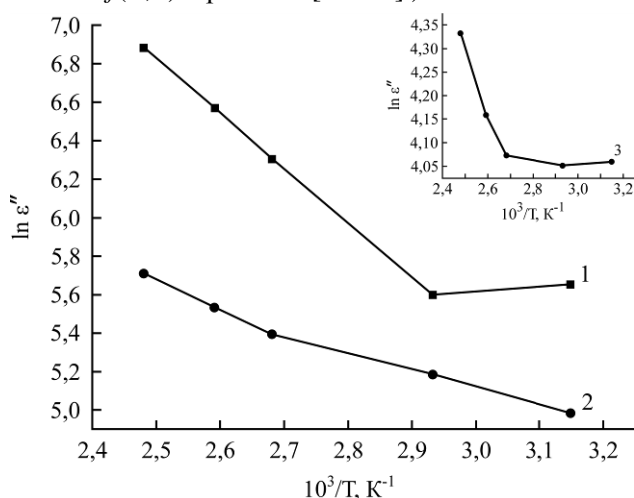


Рис. 2. Температурные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости (ϵ'') варистора при различных частотах, кГц: 1 – 0,5; 2 – 5; 3 – 100.

На рис. 2 приведены температурные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости (ϵ'') варистора. Видно, что при 10^2 – 10^5 Гц частотах зависимость $\ln \epsilon'' \sim 10^3/T$ носит активационный характер, а именно состоит из двух прямых с различными наклонами. Расчет энергии активации по наклонам экспериментальных результатов показывает, что с ростом частоты величина энергии активации уменьшается. В низкотемпературной области с ростом частоты значения энергии активации (ΔE_a) уменьшаются в интервале 0,3–0,01 эВ. В высокотемпературной области с ростом частоты значения ΔE_a также уменьшаются в интервале 0,48–0,12 эВ.

Полученную зависимость можно объяснить с помощью барьерной модели, согласно которой в дефектных кристаллах, кроме высокоомных прослоек с зернами локальных барьеров, могут быть запирающие низкоомные слои, локализованные на различных неоднородностях типа дислокации, электрических доменов и т.д. Кроме того, запирающие слои являются «активными элементами», ибо их толщина и степень обеднения зависят от напряженности и частоты электрического поля. Это связано с тем, что подвижность носителей тока в таких материалах низкая, так что формирование и расформирование запирающих слоев относятся к релаксационным процессам. В свою очередь релаксационные явления в барьерном слое находятся, в частности, в процессе перезарядки медленных состояний (10^{14} – 10^{15}), то есть перезарядки «обкладок» барьерного слоя [17]. В этих запирающих слоях время релаксации энергии зависит от частоты. Если эта зависимость сильная, тогда энергия активации проводимости зависит от частоты [17]:

$$\tau = \frac{1}{2f} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (3)$$

Из формулы видно, что с ростом частоты (10^3 – 10^6) Гц время релаксации уменьшается, соответственно будет уменьшаться и энергия активации ΔE . Причиной локализованных состояний могут быть: 1) образование антиструктурных дефектов; 2) нарушение периодического расположения стехиометрических пустот; 3) нарушение дальнего порядка; 4) содержание неконтролируемых примесей и т.д.

На рис. 3 представлены температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (ϵ') варистора на различных частотах. Из рисунка следует, что в исследуемых варисторах рост действительной части диэлектрической проницаемости носит в основном термически активируемый характер. Величины ϵ' были определены с помощью формулы (4) [17]:

$$\epsilon' = \sigma / (\epsilon_0 \omega D), \quad (4)$$

где σ – электропроводность ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$); D – тангенс угла диэлектрических потерь, $\omega = 2\pi f$ – частота (Гц); ϵ_0 – электрическая постоянная ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{12} \text{ Ф/м}$).

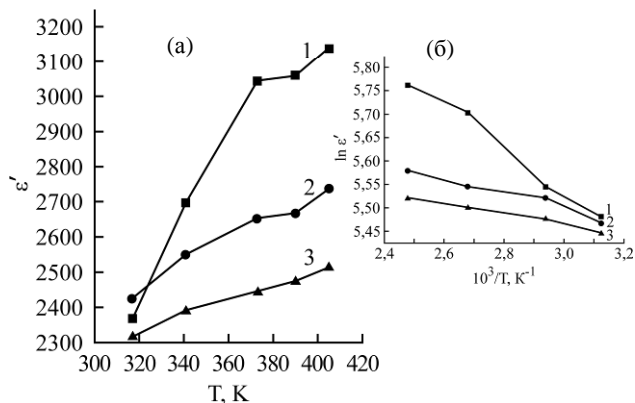


Рис. 3. Частотные (а) и температурные (б) зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости (ϵ'') варистора при различных частотах, кГц: 1 – 0,5; 2 – 5; 3 – 100.

В температурном интервале 300–400 К на частотах 10^2 – 10^5 Гц значение действительной части диэлектрической проницаемости изменяется в пределах 2370–2600. Отметим, что при всех температурах с ростом частоты величина ϵ' уменьшается.

Из формулы (2) видно, что действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ' прямо пропорциональна электропроводности, при этом следует учесть, что диэлектрические потери D с переменной температуры изменяются слабее. Поэтому с ростом температуры будет расти σ и соответственно возрастет ϵ' .

Известно, что причиной роста электропроводности в материалах может быть концентрация или подвижность носителей тока. Исходя из вышеизложенной барьерной модели можно сказать, что с ростом температуры за счет ионизации локализованных уровней, дефектов и т.д. будет расти концентрация носителей тока (в области высоких температур подвижность носителей тока уменьшается), что равносильно росту электропроводности варистора и действительной части диэлектрической проницаемости соответственно.

Полученные данные позволяют утверждать, что в исследуемых варисторах имеют место различные локальные энергетические состояния, а также величина энергии активации в них есть функция частоты.

На рис. 4 показана зависимость электропроводности варистора от частоты при различных температурах (подробный анализ зависимости электропроводности от температуры приведен в нашей работе [18]). Как видно из рисунка, независимо от температуры нагрева, величина электропроводности в большой степени зависит от частоты переменного электрического поля, а

именно значение $\sigma(F)$ с ростом частоты увеличивается на несколько порядков. В связи с этим при низких частотах электропроводность монотонна, а с увеличением частоты резко растет. Согласно работе [19], зависимость $\sigma(F)$ от частоты описывается по закону:

$$\sigma \propto f^s \quad (0,1 \leq s \leq 1,0). \quad (5)$$

Из рис. 4 при разных температурах были определены значения параметра S и установлено, что в интервале частот 200–500 кГц величина S меняется в пределах 0,4–0,8, что свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [19, 20]. Такое поведение электропроводности варистора, по-видимому, обусловлено особенностями кристаллической структуры образцов. Эти системы можно рассматривать и как беспорядочные. Поэтому в варисторах принятие проводимости прыжкового механизма естественно. Наблюдаемый рост электропроводности в зависимости от частоты можно объяснить следующим образом: с повышением частоты переменного поля сначала одни, а затем другие заряженные частицы не успевают за четверть периода приложенного напряжения вернуться в место локализации и, непрерывно следуя за изменением электрического поля, дают вклад уже в проводимость [19, 20].

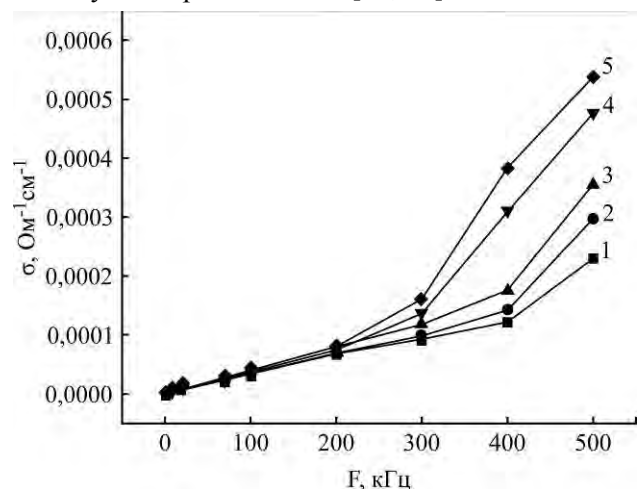


Рис. 4. Зависимость электропроводности варистора от частоты при различных температурах, К: 1 – $T = 317$; 2 – $T = 341$; 3 – $T = 373$; 4 – $T = 390$; 5 – $T = 403$.

Таким образом, анализ данных частотной зависимости электропроводности указывает на возможность реализации в варисторе прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми, что согласуется с литературными данными [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследованы температурные, частотные зависимости диэлектрической прони-

цаемости и электропроводности варисторов на переменном токе. Определены значения мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости. Установлено, что с ростом температуры величина ϵ'' растет. Предполагается, что это связано с увеличением концентрации носителей тока с ростом температуры. Из зависимости $\text{Lne}'' \sim 10^3/T$ установлено, что в запрещенной зоне исследуемых варисторов имеют место локальные энергетические состояния, а также величина энергии активации есть функция частоты. Установлено, что в интервале частот 200–500 кГц для электропроводности выполняется закономерность $\sigma \sim f^s$ ($0,4 < S < 0,8$), что свидетельствует о перескоковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валеев Х.С., Квасков В.Б. *Нелинейные металло-оксидные полупроводники*. М.: Энергоиздат, 1983. 102 с.
2. Matsuoka M. Properties of Zinc Oxide Ceramics. *Jpn J Appl Phys*. 1974, **10**, 736–746.
3. 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. *Mater Chem Phys*. 2003, **80**, 512–516.
4. Gupta T.K. Application of Zinc Oxide Varistors. *J Am Ceram Soc*. 1990, **73**(7), 1817.
5. Катков В.Ф., Ивон А.И., Черненко И.М. Микроструктура и электрические свойства оксидно-цинковой керамики с добавкой V_2O_5 . *Неорганические материалы*, 1996, **32**(3), 378–381.
6. Dietmar Prisching, Axel H. Pecina. Temperature behaviour of ZnO Varistors before and After Post Sintering Heat Treatment. *Mater Lett*. 2000, **43**, 295–302.
7. Горелов В.П., Пугачев Г.А. *Композиционные резисторы для энергетического строительства*. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1989. 214 с.
8. Нейман А.Р., Демирчан К.С. *Теоретические основы электротехники*. Л.: Энергоиздат, 1981. 523 с.
9. Алмазов В.А. Влияние химического состава добавок на свойства варисторов на основе оксида цинка. *Электротехника*. 2006, (9), 26–28.
10. Скида С., Маунг Маунг Мьинг. Влияние оксидов металлов на микроструктуру цинковой керамики. *Стекло и керамика*. 2007, (1), 29–14.
11. Пинская Д.Б., Саенко И.В. Влияние легирования оксидами иттрия и циркония на свойства варисторов на основе ZnO. *Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. 2012, (8), 20–25.
12. Chul-Hong Kim, Jin-Ho Kim. Microstructure and Electrical Properties of ZnO-ZrO₂-Bi₂O₃-M₃O₄ (M = Co, Mn) Varistors. *J Am Ceram Soc*. 2004, **24**, 2537–2546.
13. Slavko Bernik, Sreco Macek. Microstructural and Electrical Characteristics of Y₂O₃-doped ZnO-Bi₂O₃-based Varistor Ceramics. *J Am Ceram Soc*. 2001, **21**, 1875–1878.
14. Aguilar-Martinez J.A., Glot A.B. Current-Voltage Characteristics of SnO₂-Co₃O₄-Sb₂O₅ Ceramics. *J Phys D Appl Phys*. 2009, **42**, 205.
15. Bidadi H., Hasanli Sh.M., Hekmatshoar H., Bidadi S., Aref S. Mohammadi. Temperature Dependence of Electrophysical Characteristic of Zinc Oxide Based Varistors. *Vacuum*. 2010, **84**(10), 1232–1235.
16. Bidadi H., Azizova Sh.M., Gasanli Sh.M., Mehtizadeh R.N., Allazov M.R., Bondyakov A.S. Electro-physical Characteristics of Compozit Varistors. Proceedings, Fifth International Conference on Composite Science and Technology. February, 1–3 2005, American University of Sharjah, United Arab Emirates, pp. 407–413.
17. Орешкин П.Т. *Физика полупроводников и диэлектриков*. М.: Высшая школа, 1977. 444 с.
18. Гасанли Ш.М., Азизова Ш.М., Халилов Дж.Х., Харирчи Ф. Спектроскопия диэлектрических параметров варисторов на основе ZnO. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2012, **48**(1), 48–51.
19. Мотт Н., Дэвис Э. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. М.: Мир, 1974. 472 с.
20. Павлов П.В., Хохлов А.Ю. *Физика твердого тела*. М.: Высшая школа, 1985. 382 с.

Поступила 07.07.15
После доработки 07.10.15

Summary

The article shows the results of the studies of current-voltage characteristics, of the temperature and frequency dependences of the dielectric permittivity and electro-conductivity of voltage-dependent resistors (varistors) based on the zinc oxide doped with metal oxides on the alternating current. It is shown that in the frequency range of 200–500 kHz, for the electro-conductivity, the following rule is applied ($0.4 < S < 0.8$), confirming the hopping mechanism of the charge transfer states localized near the Fermi level.

Keywords: varistor, current-voltage characteristics, temperature and frequency dependence, dielectric permittivity.