

УДК 621.316

## ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И СТРУКТУРНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ВАРИСТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА С ПРИМЕСЯМИ

ГАСАНЛИ Ш.М., ИСМАЙЛОВ Д.М., МЕХТИЗАДЕ Р.Н.,  
БАЙРАМОВ Х.Б., БОНДЯКОВ А.С.

*Институт Физики НАН Азербайджана*

Керамика на основе оксида цинка с примесями оксидов висмута, кобальта, бора и других химических элементов обладает нелинейной вольтамперной характеристикой (ВАХ), благодаря чему широко используется для изготовления варисторов [1], которые применяются при изготовлении ограничителей перенапряжений - ОПН.

Предлагаемая работа посвящена изучению электрических характеристик синтезированных варисторов на основе оксиде цинка с примесями  $\text{CoO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и др., а также выявлению связи между ними и структурными параметрами путем электронографических исследований.

Для образцов варисторов, синтезированных при  $t=1300^\circ\text{C}$ , толщиной 4,7 мм, диаметром 28 мм, были исследованы:

- ВАХ в интервале температур  $22-230^\circ\text{C}$  при различных напряжениях.
- Зависимость электропроводности  $\sigma$  от температуры при различных напряжениях, а также от напряжения при различных температурах.

На рис. 1-3 приведены зависимости  $I=f(U)$ ,  $\lg\sigma=f(1/T)$  и  $\lg\sigma=f(E,T)$ , из которых выявлены следующие особенности:

- ВАХ во всем интервале температур имеет нелинейный характер; с увеличением температуры нагрева кривые  $I=f(U)$  смещаются в область низких электрических напряжений, а величина тока через образец увеличивается почти на 3 порядка (рис.1);
- Зависимости электропроводности  $\sigma$  от температуры и напряжения носят экспоненциальный характер(рис 2,3). На кривых  $\lg\sigma=f(1/T)$  наблюдается 3-4 характерных области (а, b, c, d).

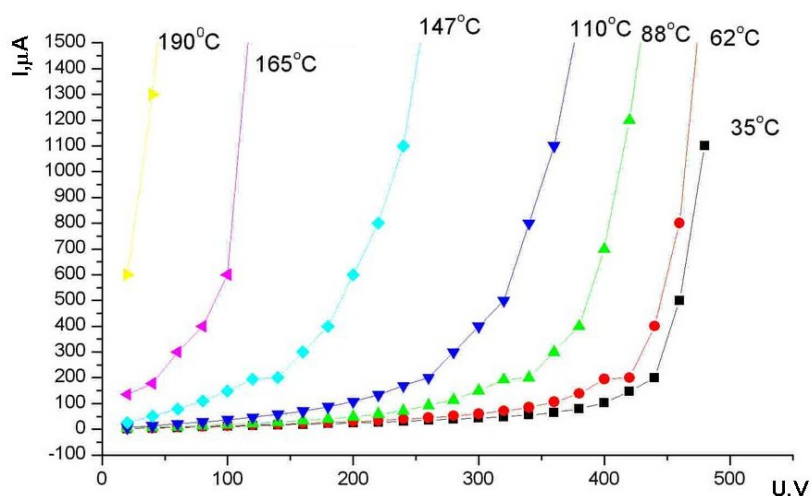


Рис. 1. ВАХ образца варистора при различных температурах

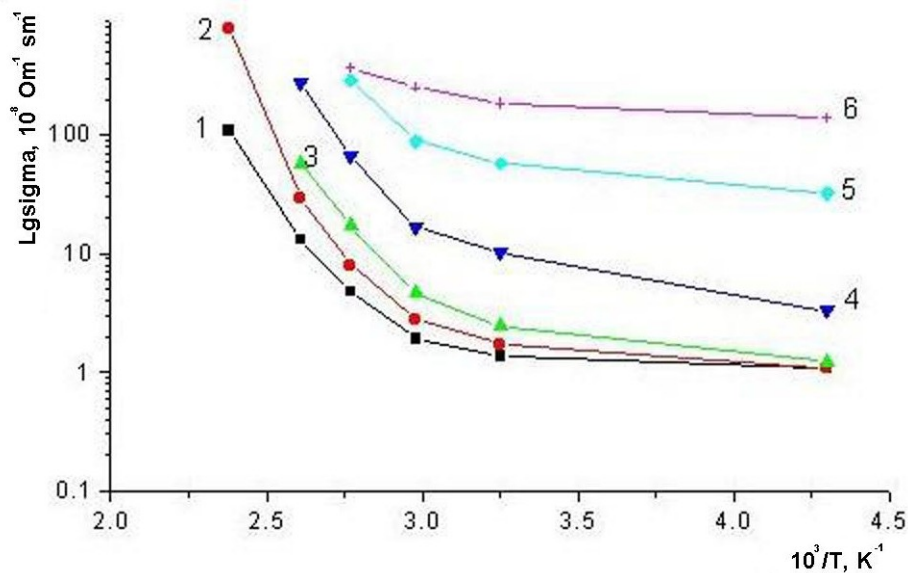


Рис.2. Зависимости электропроводности образца варистора от температуры при различных значениях приложенного напряжения  
1 – 300В; 2 – 360В; 3 – 400В; 4 – 460В; 5 – 500В; 6 – 520В.

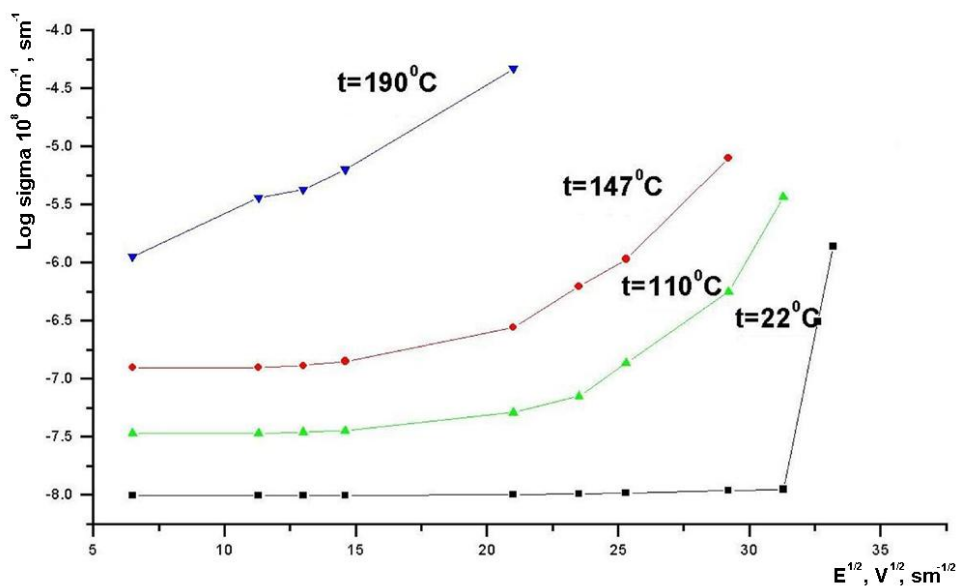


Рис.3. Зависимости электропроводности образца варистора от напряженности электрического поля при различных температурах

Прежде чем объяснить полученные экспериментальные результаты, отметим, что процессы переноса в материалах поликристаллической структуры условно разделяются на две группы: а - сквозная проводимость через потенциальные барьеры межкристаллитной границы; б - проводимость вдоль межкристаллитной границы.

Межкристаллитные барьеры образуются как за счет скопления дислокаций, примесей, разориентации структуры граничащих зерен, так и за счет твердых фаз, образованных взаимодействием атомов матрицы и примесей, и т.д.

На основании вышеизложенного, полученные экспериментальные результаты можно объяснить следующим образом.

В начальный момент при малых напряжениях проводимость (участок “а”), осуществляется по межкристаллитным границам и величина электрического тока и

проводимость  $\sigma$  малы; с увеличением температуры и напряжения за счет электро- и термоионизации носителей тока основную роль играет надбарьерная проводимость (участок “b” и “c”), которая хорошо описывается формулой Френкеля-Пуля (рис 3)

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\gamma E^2}{kT}\right)$$

где  $\gamma = \frac{e^{3/2}}{\sqrt{\pi \epsilon \epsilon_0}}$

$\sigma_0$  – проводимость при слабом электрическом поле,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная.

С дальнейшим ростом температуры и напряжения растет число носителей тока за счет ионизации ловушек, а также уменьшения высоты потенциального барьера, и наступает туннельная проводимость за счет туннелирования носителей тока через потенциальные барьеры.

Как видно из (рис. 2,3), величина проводимости при этом увеличивается на 3-4 порядка. Анализ полученных данных позволяет утверждать, что в процессе синтеза керамики из оксида цинка между атомами примесных оксидов и основной матрицы ZnO происходит взаимодействие, в результате, которого может образоваться ряд непрерывных твердых растворов, а также фазовые включения, которые, по-видимому, играют немаловажную роль при образовании межкристаллитных потенциальных барьеров в процессе переноса носителей тока.

Для выявления этих предположений были проведены структурные исследования с помощью электронографа тонких пленок оксида цинка с примесями кобальта, бора, марганца, висмута и сурьмы.

Исследуемые пленки были получены в вакууме при давлении остаточных газов не более  $10^{-4}$  Па путем испарения оксида цинка с вышеуказанными примесями на подложках, состоящих из сколов монокристаллических NaCl и KCl.

Для получения однородных пленок подложки NaCl и KCl предварительно в течение 2 часов обезгаживались в вакууме при  $250^{\circ}\text{C}$ . Осаждение пленок на подложки происходило при комнатной температуре. Толщина пленок равнялась 30 нм, а скорость осаждения была равна  $\sim 5$  нм/сек. Пленки оксида цинка с добавками, полученные в указанных условиях, были поликристаллическими.

Электронографический структурный анализ термической устойчивости фазы состава ZnO, легированного различными примесями, осуществлен в интервале температур  $20-450^{\circ}\text{C}$ , при которых пленки не разрушались.

Следует подчеркнуть, что термообработка отделенных от подложек пленок в колонне электронографа в интервале температур  $150-170^{\circ}\text{C}$  и выше со скоростью нагрева  $20$  град/сек не приводила их к структурным изменениям. Наоборот, увеличилась резкость линий на электронограмме от поликристалла. Это позволило выявить, что дифракционное поле отражения, зафиксированное на электронограмме, разделяется на несколько групп.

Из анализа электронограммы (рис.4) установлено, что экспериментально найденные межплоскостные расстояния ( $d_{\text{экс.}}$ ) полностью соответствует теоретическим значениям, приведенным в таблице. Рефлексы, относящиеся к линиям ZnO, идентифицируются на основе примитивной кубической решетки с  $a_1=0,3949$  нм; другими словами, элементарная ячейка ZnO с исходным периодом  $a_2=0,3249$  нм; ПГС  $Pm\ 3m$  [1] подвергается деформации порядка  $0,07$  нм в сторону ее увеличения, но при этом симметрия решетки не изменяется.

Первые два рефлекса, наблюдаемые на электронограмме, относятся к фазе  $\text{MnO}_2$  с параметрами тетрагональной решетки:  $a=0,4389$ ;  $c=0,2862$  нм, ПГС  $P4/mnm$  [2]. На

этой электронограмме выявлены и линии химического соединения  $\alpha$ -CoO кубической сингонии с  $a=0,4256$  нм [2]. На дифракционной картине зафиксированы и такие межплоскостные расстояния, которые не могут быть однозначно отнесены к химическим соединениям  $V_2O_3$  или  $Bi_2O_3$ . Следует указать, что эти расстояния, отнесенные нами в конечном итоге к  $Bi_2O_3$  с моноклинной структурой:  $a=0,583$ ;  $b=0,814$ ;  $c=0,748$  нм,  $\beta=67^{\circ}07'$ , мало отличаются от межплоскостных  $V_2O_3$  с примитивной кубической решеткой,  $a=0,3352$  нм, ПГС  $Pm\bar{3}m$  [1].

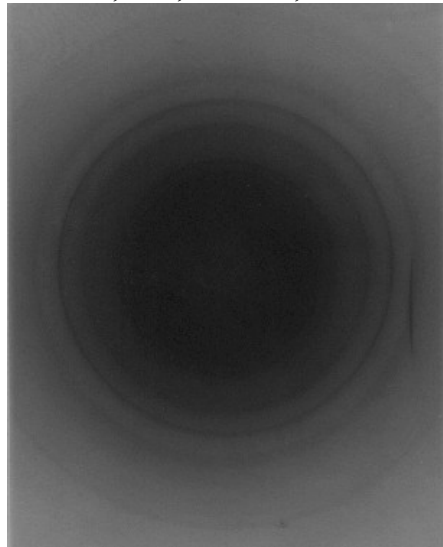


Рис.4. Электронограмма пленки ZnO

Однако, существенная разница в интенсивностях соответствующих рефлексов  $V_2O_3$  и  $Bi_2O_3$ , и то обстоятельство, что эффективные ионные радиусы  $Bi$  (0,110 нм) почти на порядок больше, чем ионные радиусы  $V$  (0,015 нм) [3], эффект рассеивающей способности ( $Bi_2O_3$ ) проявляется здесь сильно, что и склоняет нас к утверждению об их принадлежности к примесям  $Bi_2O_3$ .

Таким образом, наряду с линиями отражения ZnO, на электронограмме наблюдаются также дифракционные линии фаз сплавов  $MnO_2$ ,  $CoO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $V_2O_3$ , относящиеся к тетрагональной, кубической, моноклинной сингониям соответственно, составляющие всего 2% мол. вместе взятые. В отличие от других оксидов, при формировании пленок ZnO с примесями выявлена особенность оксида сурьмы с процентной долей 1% мол. с кубической кристаллической решеткой. Из-за большой концентрации оксида сурьмы, атомы сурьмы могут взаимодействовать как друг с другом, так и с атомами матрицы ZnO. Следовательно, в кристаллической структуре ZnO для пары атомов Zn и Sb может иметь место взаимная растворимость и замещение атомов цинка и сурьмы. В результате может образоваться непрерывный ряд твердых растворов взаимозамещения, описываемый формулой  $Zn_{1-x}Sb_xO$  ( $x=0,1\%$  мол).

Приведенное объяснение может стать корректным и в том предположении, что коэффициенты диффузии Mn, Co, Bi, V, Sb в массивном окисном соединении ZnO, в общем, и в тонких пленках цинк оксида, в частности, возможно, увеличиваются при переходе в этом ряду от Mn к Sb. Хотя, согласно работам [4] и [5], в соединениях SbZn и InSb наблюдается уменьшение коэффициента диффузии Sb. Большая скорость диффузии сурьмы в массивных образцах ZnO, изготовленных нами в вышеуказанных стехиометрических пропорциях, и перемещение ее по узлам кристаллической решетки могут возникнуть вследствие реакции кислородосодержащих элементов с металлом соединения ZnO. В пленочном исполнении это может произойти также и за счет атомов

цинка и сурьмы. В результате может образоваться непрерывный ряд твердых растворов взаимозамещения, описываемый формулой  $Zn_{1-x}Sb_xO$  ( $x=0,1\%$  мол).

Приведенное объяснение может стать корректным и в том предположении, что коэффициенты диффузии Mn, Co, Bi, B, Sb в массивном окисном соединении ZnO, в общем, и в тонких пленках цинк оксида, в частности, возможно, увеличиваются при переходе в этом ряду от Mn к Sb. Хотя, согласно работам [4] и [5], в соединениях SbZn и InSb наблюдается уменьшение коэффициента диффузии Sb. Большая скорость диффузии сурьмы в массивных образцах ZnO, изготовленных нами в вышеуказанных стехиометрических пропорциях, и перемещение ее по узлам кристаллической решетки могут возникнуть вследствие реакции кислородосодержащих элементов с металлом соединения ZnO. В пленочном исполнении это может произойти также и за счет

Таблица.

Межплоскостные расстояния ZnO с примесями

№	Состав фаз	I инт.	2 $\gamma$	d <sub>7ксп</sub>	d <sub>тсop</sub>	hkl
1	MnO <sub>2</sub>	ср.слаб.	28,4	2,99	3,00	110
2	MnO <sub>2</sub>	слаб.	31,4	2,69	2,70	0,01
3	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ср.сильн.	33,4	2,53	2,52	101
4	ZnO	оч.сильн.	37,0	2,29	2,30	110
5	ZnO	оч.слаб.	45,8	1,85	1,88	111
6	ZnO	ср.сильн.	50,3	1,68	1,65	200
7	ZnO	сильн.	58,2	1,45	1,45	210
8	ZnO	слаб.	65,8	1,29	1,32	211
9	CoO	слаб.	67,2	1,26	1,26	110
10	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ср.сл.	68,8	1,23	1,22	430
11	ZnO	оч.слаб.	76,2	1,11	1,09	300
12	ZnO	оч.слаб.	82,0	1,03	1,03	311
13	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	слаб.	85,6	0,99	0,98	531
14	ZnO	оч.слаб.	89,0	0,95	0,94	222
15	ZnO	ср.слаб.	90,5	0,92	0,92	320

реакции металла с парами других кислородосодержащих элементов, характерной особенностью каждого из которых является сложное молекулярное строение их кристаллических решеток и сравнительно высокие температуры плавления.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что нелинейный характер вольтамперных характеристик образцов варисторов для ОПН напрямую связан с образованием межкристаллитных барьеров, в формировании которых основную роль играет взаимодействие между атомами оксида цинка и оксидов металлов.

1. Х.С.Валеев, В.Б.Квасков. Нелинейные металлооксидные полупроводники. Москва, Энергоиздат, 1983, 102 с.
2. А.Гинье. Рентгенография кристаллов. Гос. Изд. физ.-мат. литературы. Москва, 1961, 604 с.
3. Современная кристаллография. Изд. "Наука", Москва, 1980, т.2
4. Б.Болтакс. О диффузии сурьмы и олова в полупроводниковом соединении SbZn, ДАН СССР, 1945, т100, в.5, с.901.
5. Б.Болтакс, Г.Куликов. О диффузии индия, сурьмы и теллура в антимониде индия. ЖТФ, 1957, т.27, в.1, с.82

**SİNK OKSİDİ ƏSASINDA ALINMIŞ AŞQARLI VARİSTORLARIN ELEKTRİKİ  
XASSƏLƏRİN STRUKTUR PARAMETRLƏRİ İLƏ ƏLAQƏSİ**

**HƏSƏNLİ Ş.M., İSMAYLOV D.M., MEHDİZADƏ R.N.,  
BAYRAMOV X.B., BONDYAKOV A.S.**

Məqalədə sink oksidi əsasında sintez olunmuş varistorların elektrik xassələrinin onların struktur parametrləri arasındakı əlaqə elektronqrafik üsul ilə tədqiq edilmişdir.

**INTERRELATION BETWEEN ELECTRIC AND STRUCTURAL PARAMETERS OF  
VARISTORS ON BASIS OKSIDA OF ZINC WITH IMPURITY**

**HASANLI Sh.M., ISMAYLOV D.M., MEHDIZADEH R.N.,  
BAYRAMOV Kh.B., BONDYAKOV A.S.**

Offered work is devoted to studying of electric characteristics of the synthesized varistors on a basis оксиде zinc with impurity CoO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc., and also to revealing of connection between them and structural parameters by electron diffraction researches.