

УДК 621.315.592

© 1990

ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВАРИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

А. С. Тонкошкур

Приведены экспериментальные зависимости сопротивления образцов варисторной керамики на основе оксида цинка от их толщины, свидетельствующие о перколяционном характере электропереноса. Показано, что основной причиной этого в рассматриваемой керамике со специфическими межкристаллитными барьерами, представляющими тонкую диэлектрическую прослойку с прилегающими обедненными областями пространственного заряда низкоомных кристаллитов оксида цинка, может быть статистический разброс толщин прослойки. Проанализированы особенности применения модели перколяционной электропроводности для таких объектов.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) оксидно-цинковой керамики (ОЦК) обладают высокой нелинейностью, что обуславливает применение ОЦК в качестве материала для ограничителей перенапряжений и варисторов. Установлено, что указанная нелинейность ВАХ связана с наличием специфических межкристаллитных потенциальных барьеров (МПБ) [1]. При построении теории электропроводности ОЦК она рассматривается как совокупность одинаковых по своим свойствам МПБ, и переход от единичного барьера к керамической структуре не вносит качественных особенностей [2].

В настоящей работе приводятся экспериментальные результаты, свидетельствующие о связи вида ВАХ со случайно неупорядоченным характером структур ОЦК, и анализируется применимость представлений теории протекания для описания нелинейной электропроводности таких объектов.

Для исследований использовались образцы ОЦК разной толщины d , вырезанные из пластин одной серии высоковольтной нелинейной керамики стандартного состава. Electroды (площадью $\sim 10 \text{ мм}^2$) были получены катодным распылением серебра на шлифованные с применением прецизионных приспособлений плоскопараллельные поверхности керамического слоя.

На рис. 1 представлены зависимости напряженности электрического поля E при фиксированных плотностях тока J от толщины образца ОЦК. В области малых d , как и для низковольтных варисторных материалов [3], наблюдается существенное уменьшение E , а следовательно, и удельного электрического сопротивления ρ , что не может быть объяснено в приближении идентичности МПБ. Так, наличие контактных сопротивлений при уменьшении толщины d должно привести к росту их вклада в эквивалентное (суммарное) сопротивление образца, что соответствует не уменьшению, а росту средней напряженности электрического поля E при одинаковой плотности тока J . Данные оптической микроскопии (в том числе и сама возможность получения четкого изображения структуры поверхности на значительных, больших размерах кристаллитов, площадях) позволяют считать несущественными флуктуации толщины керамического слоя вдоль его поверхности при принятом способе ее обработки.

Интерпретация этого эффекта может быть дана в рамках современных представлений о характере протекания тока в случайно-неупорядоченных системах [4]. Их электропроводность определяется максимальным (пороговым) сопротивлением, входящим в критическую подсетку, по случайно сформированным связям которой реализуется протекание тока. При уменьшении d до размеров периода указанной подсетки (радиуса корреляции бесконечного кластера L) среди возникающих «усеченных» в направлении электрического поля кластеров всегда найдется такой, максимальное сопротивление которого меньше порогового, что в итоге и дает наблюдаемое уменьшение ρ .

Влияние величины J на чувствительность ρ к изменению толщины образца показано на рис. 2. Здесь s_p/ρ_∞ — усредненное относительное изменение сопротивления образца, определяемое в одном и том же интервале

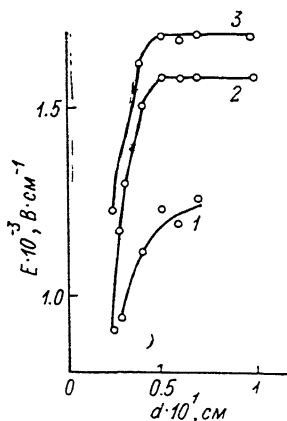


Рис. 1. Зависимость напряженности электрического поля от толщины образца ОЦК при $J=1 \cdot 10^{-5}$ (1), $2 \cdot 10^{-4}$ (2) и $3 \cdot 10^{-3}$ А·см⁻² (3).

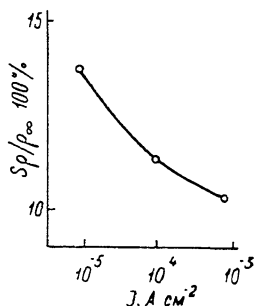


Рис. 2. Влияние J на разброс значений ρ , обусловленных разной толщиной образцов.

вариации d ; ρ_∞ — значение ρ в области его независимости от d (большие d);

$s_p = \sqrt{\sum_{k=1}^n (\rho_k - \rho_\infty)^2 / (n - 1)}$ — среднеквадратичное отклонение для выборки значений ρ_k , соответствующих образцам с толщиной d_k ; n — число образцов. С ростом J (а следовательно, и E) имеет место уменьшение этого параметра, которое можно связать с уменьшением периода критической подсетки, что укладывается в теоретические представления [5].

Как следует из вышеприведенных результатов, в электропроводности ОЦК проявляются закономерности, присущие случайно-неупорядоченным системам. Однако при ее анализе необходимо учитывать ряд особенностей, связанных со строением МПБ и механизмом электропереноса. В исследуемых структурах МПБ отличны от модели «бикристалла» [6, 7], использованной в [8] для построения перколяционной теории надбарьерной электропроводности поликристаллических полупроводников (в предположении их случайного разброса по высоте), и представляют собой тонкую (до ~ 100 Å) диэлектрическую прослойку с прилегающими к ней обедненными областями пространственного заряда (ОПЗ) низкоомных кристаллитов ZnO [1, 2]. Специфичностью таких МПБ является одинаковая высота, включая равновесный изгиб энергетических зон в ОПЗ [ZO [2, 9]. Может иметь место их случайный разброс по толщине прослойки l , обусловленный хаотичностью распределения кристаллитов. Электроперенос (на рабочем участке ВАХ) определяется туннелированием электронов из зоны проводимости и валентной одного кристаллита через МПБ в зону проводимости другого [1]. Расчетные ВАХ единичного МПБ имеют форму, близкую к кривой 3 на рис. 3 [10]. Ток через МПБ пропорционален коэф-

фициенту прозрачности, характеризующему туннельное прохождение электронов через барьер диэлектрической прослойки, и является экспоненциальной функцией ее толщины [11]. Это позволяет считать, что случайный разброс МПБ за счет флуктуаций расстояния между кристаллитами обеспечивает экспоненциальную неоднородность (в терминологии [4]), т. е. является физической причиной, ответственной за экспериментальные результаты.

Исходя из этого, выражение для ВАХ рассматриваемых материалов можно получить, представляя проводимость единичного МПБ в форме

$$g = jS/V = A \exp \xi, \quad (1)$$

где j , V — плотность тока и прикладываемое к МПБ напряжение; S — эффективная площадь контакта между кристаллитами; ξ — случайная величина, которая имеет смысл показателя экспоненты обобщенного коэффициента туннельной прозрачности МПБ для электронов, зависящего от параметров l и V и изменяющегося в интервале $\xi_0 \gg 1$.

Используя известное выражение для периода критической подсетки при $\xi_0 \gg \Delta\xi = \xi - \xi_P > 0$

$$L(\Delta\xi) = a (\xi_0/\Delta\xi)^\nu \quad (2)$$

(ξ_P — пороговое значение ξ , соответствующее протеканию; ν — индекс корреляции, $\nu \approx 0.9$; a — среднее расстояние между центрами кристаллитов), можно получить формулы для напряженности электрического поля и плотности тока рассматриваемой системы в параметрическом виде

$$E = V/L(\Delta, \xi), \quad J = g_P V / L(\Delta \xi)^2. \quad (3)$$

В слабых электрических полях $\Delta\xi = 1$ [4]. Для сильных полей при $\xi \gg \Delta\xi \gg 1$ вычисление этого параметра можно провести аналогично [5], используя уравнение

$$\ln(g_{PV}/g_{P0}) = 2\Delta \xi, \quad (4)$$

где индексы «0» и «V» означают принадлежность параметров омическому или высоконелинейному участкам ВАХ МПБ.

На рис. 3 представлены ВАХ при разных ξ_0 , а также соответствующая зависимость для упорядоченной системы с идентичными барьерами (рассчитанная по формулам $E = V/a$ и $J = g_{PV}/a^2$), которые получены на основе ВАХ единичного МПБ, взятых из [10] при $l = 2 \cdot 10^{-7}$ см, $a = 10^{-4}$ см и отношении S/a^2 , принятым равным единице [12].

Как видно, увеличение ξ_0 ведет к смещению ВАХ структуры в сторону меньших E и уменьшает коэффициент ее нелинейности $\beta = d \ln J / d \ln E$ до экспериментально наблюдаемых значений 30—50 [1]. Типичная экспериментальная ВАХ ОЦК (рис. 3) свидетельствует о возможности ее интерпретации в рамках использованного подхода.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Аморфные и поликристаллические полупроводники / Под ред. В. Хейтванга. М., 1987. 160 с.
- [2] Квасков В. Б., Чернышева М. А. Электрические свойства и применение металлоксидных варисторов. М., 1985. 55 с.
- [3] Brücker W., Bähler K. H., Maldenhauer W., Wolf M., Lange F. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 59. P. K1—K4.
- [4] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л., Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.

- [5] Шкловский Б. И. // ФТП. 1979. Т. 13. № 1. С. 93—97.
[6] Гольдман Е. И., Ждан А. Г. // ФТП. 1976. Т. 10. № 10. С. 1839—1845.
[7] Гольдман Е. И. // ФТП. 1987. Т. 21. № 1. С. 95—100.
[8] Вянико́в А. Я., Мешков А. М., Савушкин В. Н. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 5. С. 1352—1359.
[9] Hower P. L., Gupta T. U. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. N 7. P. 4847—4855.
[10] Тонкошкур А. С. // УФЖ. 1989. Т. 34. № 4. С. 1024.
[11] Стриха В. И. Контактные явления в полупроводниках. Киев, 1982. 224 с.
[12] Levinson L. M., Philipp H. R. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. N 3. P. 1117—1122.

Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило в Редакцию
10 октября 1989 г.
В окончательной редакции
19 октября 1990 г.