

А.Ю. ЛЯШКОВ

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, кафедра радиоэлектроники  
(Просп. Гагарина, 72, Днепропетровск 49010; e-mail: vdnpu@yandex.ru)

## ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ СПЕКАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОВОЛЬТНОЙ ВАРИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

УДК 621.316.91

*Приведены результаты экспериментальных исследований варисторной керамики на основе оксида цинка. Изучено влияние длительности спекания керамики на ее электрические свойства и микроструктуру. Установлено, что увеличение времени спекания керамики приводит к расширению спектра распределения зерен по размерам и сдвигу максимума в область больших значений. Выявлены специфические особенности распределения зерен по размерам. При больших временах спекания происходит образование каналов проводимости по крупным зернам без разрушения барьерной структуры варисторной керамики, что приводит к увеличению действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости.*

*Ключевые слова:* керамика, варистор, полупроводник, вольт-амперная характеристика, диэлектрическая проницаемость.

### 1. Введение

Керамики на основе оксида цинка изготавливаются по сравнительно простой традиционной технологии и широко используются для производства высоковольтных варисторов [1–3]. Изготовление низковольтных варисторов требует применения более сложных и дорогостоящих технологических схем. Наиболее распространенной для массового производства такого типа радиоэлектронных компонентов является многослойная технология [4–8]. Задача синтеза низковольтной керамики на основе оксида цинка с использованием традиционной керамической технологии до настоящего времени является актуальной, что стимулирует исследования в этой области [9–17]. Как известно [1, 18], снижения классификационного напряжения ( $U_c$ , напряжение при определенном токе через образец, обычно 1 мА [3]) можно до-

стичь либо изменением числа межкристаллитных потенциальных барьеров (МПБ) на пути протекания электрического тока, либо снижением их высоты (или одновременное управление этими факторами). Однако, высота барьера в варисторной оксидно-цинковой керамике довольно слабо зависит от состава [18]. Уменьшение числа последовательных барьеров за счет снижения толщины образца также имеет технологические и эксплуатационные ограничения. Один из возможных вариантов снижения классификационного напряжения – создание крупнозернистой варисторной керамики.

Синтезировано и изучено огромное количество составов варисторной керамики (запатентовано свыше тысячи [18]), однако существенного улучшения эксплуатационных характеристик, по сравнению с составами, разработанными еще в 70-х годах прошлого века, достигнуто не было. В значительном количестве работ, например [19–21], изучались зависимости электрических характеристик

© А.Ю. ЛЯШКОВ, 2014

от температуры обжига. Такой технологический параметр, как время обжига также может оказывать существенное влияние на микроструктуру и электрические свойства керамики. Его увеличение должно приводить к росту размеров зерен. Однако, подобным исследованиям уделено внимание лишь в единичных работах [22]. Исходя из этого, была поставлена задача изучить влияние времени спекания на электрические свойства и микроструктуру низковольтной варисторной керамики  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}_2\text{-CoO-NiO}$ .

## 2. Эксперимент

### 2.1. Образцы

Образцы варисторной керамики состава  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}_2\text{-CoO-NiO}$  изготавливали по стандартной технологии [23], включающей в себя навеску оксидов, мокрое смешивание, сушку и пресование дисков диаметром 8 мм и толщиной 2–3 мм. Доля оксида цинка в шихте составляла 95% по массе. Спекание производили при температуре 1473 К на воздухе. Время спекания варьировалось в интервале 1–24 ч. Electrodes на заготовки наносили при помощи жидкой индий-галлиевой эвтектики.

Для исследования микроструктуры получали шлифы керамики. Образцы обрабатывали на стекле карборундовыми порошками (от 40 мкм до 1 мкм). Окончательную полировку производили алмазной пастой с размером кристаллов менее 0,1 мкм. После обезжиривания поверхность протравливали 10%-ным водным раствором HCl. Время травления составляло 10–30 с.

### 2.2. Методика измерений

Анализ микроструктуры образцов керамики проводили при помощи растрового электронного микроскопа РЭМ-106И (SELMИ, Украина). Измерение размеров зерен в шлифах осуществляли методом секущих. Оценивался максимальный видимый размер зерна ( $d$ ). При анализе распределения зерен в шлифах по размерам для каждого из образцов общее количество объектов, размер которых был оценен, составляло от 150 до 250 ( $n_\Sigma$ ). Подсчитывалось количество зерен в некотором интервале ( $i$ ) линейных размеров ( $n_i$ , где  $i = 1, 2, \dots$ ). Шаг дискретизации при этом составлял 5 мкм, т.е.  $n_1$  – количество зерен в шлифе с размером до

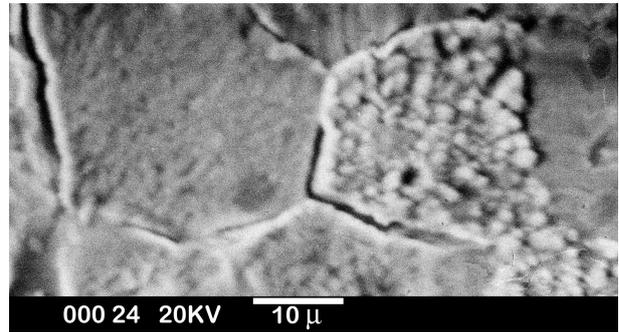


Рис. 1. Микрофотография шлифа керамики (время обжига 1 час)

5 мкм включительно,  $n_2$  – с размером более 5 и до 10 мкм.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измеряли с использованием промышленных приборов: цифровых вольтамперметров (В7-27А/1 и В7-35) и регулируемых источников постоянного напряжения (ТВ-3, ТВ-42). Коэффициент нелинейности ВАХ ( $\beta$ ) определялся в диапазоне плотностей тока через образец от 0,1 до 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$  по формуле [9, 24]:

$$\beta = \frac{\lg J_1/J_2}{\lg E_c/E_2},$$

где  $J_1 = 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ;  $J_2 = 0,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ;  $E_c$  и  $E_2$  – соответствующие этим плотностям тока напряженности электрического поля.

Измерения действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости проводили на частоте 100 кГц с использованием измерителя емкости и добротности ВМ-560.

## 3. Результаты и их обсуждение

### 3.1. Микроструктура

Керамика имела типичную для спеченных оксидов металлов поликристаллическую структуру (рис. 1) [25]. На рис. 2 показано распределение количества зерен по величине ( $d$ ) в варисторной керамике с разным временем спекания (зависимости нормированы). В спектре керамики, спеченной в течение 1 ч, максимальный размер зерен не превышал 70 мкм (рис. 2, а). Наибольшее количество приходится на зерна с размером 5–10 мкм. Также следует обратить внимание на относительно большое, по сравнению с окружающими значениями, количество зерен с размером 50–55 мкм.

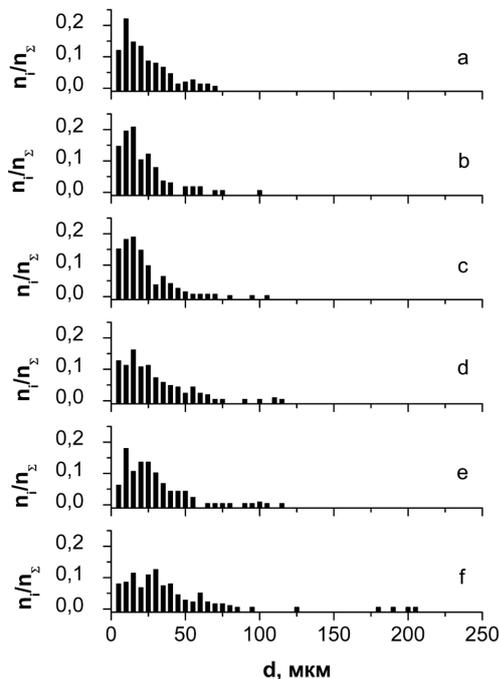


Рис. 2. Распределение относительного количества зерен в керамике с разным временем спекания по размерам: а – 1 ч; б – 4 ч; с – 8 ч; d – 12 ч; e – 16 ч; f – 24 ч

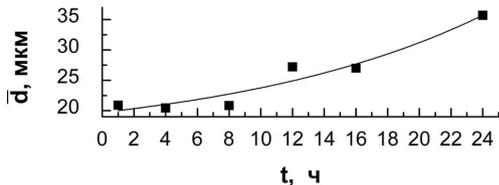


Рис. 3. Зависимость среднего размера зерен в керамике от времени спекания

Увеличение времени обжига, как и следовало ожидать [26], приводит к росту зерен, и соответственно, к уширению спектра их распределения по размерам и смещению максимума в сторону увеличения  $d$  (рис. 2). И хотя средний размер ( $\bar{d}$ ) зерен при временах обжига до 8 ч включительно существенно не менялся, составляя величину  $\sim 20$  мкм (рис. 3), в керамиках, синтезированных в течение 4 часов и более, появляются отдельные кристаллиты размером  $\sim 100$  мкм (рис. 2, б), а в керамике, подвергнутой обжигу в течение 24 ч и  $\sim 200$  мкм (рис. 2, ф).

Такой характер изменения спектра может свидетельствовать о появлении крупных зерен преи-

мущественно за счет слияния двух более мелких с вдвое меньшими линейными размерами. Слияние крупного зерна с зерном в несколько раз меньшим не даст заметного приращения в объеме первого. Можно было бы предположить, что при слиянии двух зерен происходит лишь сложение их объемов, а не линейных размеров. Однако необходимо учесть, что при объединении зерен в результате спекания при температурах, существенно ниже температуры плавления основного вещества керамики (2073 К – температура сублимации ZnO [27]), движению их межкристаллитных границ препятствует матрица из окружающих зерен. Аналогично при спекании ведут себя нерастворимые в основном материале примеси [28]. Таким образом, зерно не может минимизировать свою свободную энергию.

Средний размер зерна при увеличении времени обжига с 1 до 24 ч увеличивается от 21 до 36 мкм (рис. 3).

### 3.2. Электрические свойства

Вольт-амперные характеристики образцов представлены на рис. 4. Несмотря на некоторый разброс параметров, характерный для неоднородных материалов [29], ВАХ можно условно разделить на 3 группы: а) до 4 часов обжига, с низкой электропроводностью на слабонелинейном участке и высоконелинейным участком в области напряженностей электрического поля 55–70 В/мм; б) от 6 до 12 часов обжига, с более высокой электропроводностью на слабонелинейном участке и высоконелинейным участком в области напряженностей электрического поля 45–60 В/мм; в) с временем обжига свыше 12 ч, высокой электропроводностью и практически линейными ВАХ.

На основании рис. 4 можно получить зависимости напряженности электрического поля ( $E_c$ ) при классификационном токе через образец 1 мА/см<sup>2</sup> (рис. 5, а) и коэффициента нелинейности ( $\beta$ ) ВАХ (рис. 5, б) от времени спекания. При обжиге до 12 часов включительно напряженность поля вначале возрастает от 60 В/мм при 1 ч обжига до 70 В/мм при 4 ч обжига, а затем несколько снижается до 52 В/мм при 12 ч обжига, что можно объяснить процессами, протекающими в межкристаллитной фазе керамики, в частности, испарением  $Bi_2O_3$ , а также увеличением среднего размера зерна. Коэффициент нелинейности при этом меняется в диапа-

зоне 18–28. Дальнейшее увеличение времени обжига вызывает резкое изменение электрических характеристик – ВАХ образцов перестает быть нелинейной и приближается по форме к омической (рис. 4), коэффициент при этом снижается до значений 1–2, а напряженность поля при классификационном токе падает до 2–6 В/мм. Таким образом, образцы по своим электрическим свойствам достаточно четко разделяются на две большие группы: 1) с временем обжига до 12 ч включительно и 2) с более 12 ч обжига.

Резкое изменение ВАХ при спекании свыше 12 часов можно пояснить формированием в структуре керамики “сверхбольших” зерен с размерами ~100 мкм и ~200 мкм (рис. 2) в количестве, достаточном для возникновения через них непрерывных каналов электропроводности. Однако разрушения симметрично-барьерной структуры варисторов, по всей видимости, при этом не происходит, что подтверждается значениями действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости (рис. 5, *c*, 5, *d*). Для группы 1  $\epsilon'$  составляет от  $4,5 \cdot 10^3$  до  $6,4 \cdot 10^3$ ,  $\epsilon''$  – от  $7 \cdot 10^2$  до  $10,8 \cdot 10^2$ , что является типичными значениями для варисторных керамик [19, 30, 31]. Для образцов группы 2  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  значительно больше –  $5,7 \cdot 10^4$ – $5,8 \cdot 10^4$  и  $4,2 \cdot 10^4$ – $10,8 \cdot 10^4$  соответственно. Это свидетельствует о резком увеличении емкости и проводимости образцов при времени обжига более 12 ч. Возрастание  $\epsilon''$  хорошо коррелирует с вольт-амперными характеристиками этих образцов. Известно [32], что высокая емкость, и соответственно большие значения  $\epsilon'$ , в варисторных керамиках обусловлены миграционным механизмом поляризации. Зерна варисторной керамики, обладающие высокой электропроводностью [1, 2, 25], кроме тонких областей межзеренных фаз (~0,3–2 нм [33]) разделены межкристаллитными потенциальными барьерами, электрически изолирующими их друг от друга. Толщину этого обедненного носителями заряда слоя полупроводника (*D*) можно оценить как:

$$D = \frac{\epsilon_0 \epsilon \varphi_s}{e^2 n_d},$$

где  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость оксида цинка,  $e$  – заряд электрона,  $n_d$  – концентрация доноров,  $\varphi_s$  – высота барьера [34].

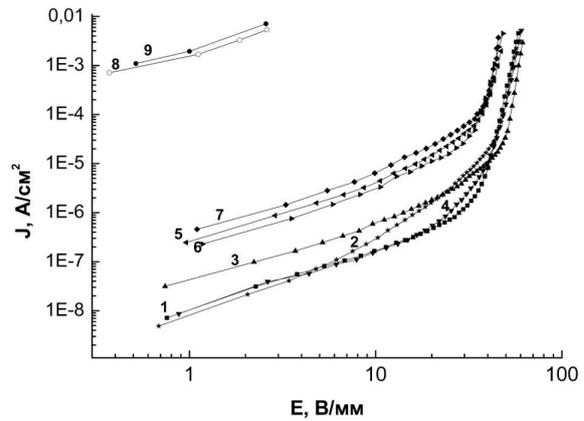


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики образцов варисторной керамики с разным временем спекания: 1 – 1 ч; 2 – 2 ч; 3 – 3 ч; 4 – 4 ч; 5 – 6 ч; 6 – 8 ч; 7 – 12 ч; 8 – 16 ч; 9 – 24 ч

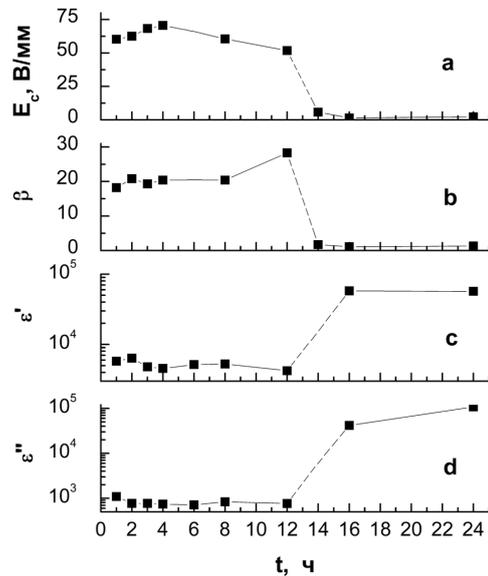


Рис. 5. Зависимости напряженности электрического поля при классификационном напряжении на образце (*a*), коэффициента нелинейности ВАХ (*b*), действительной (*c*) и мнимой (*d*) частей комплексной диэлектрической проницаемости (при  $f = 10^5$  Гц) от времени спекания керамики

Используя формулу плоского конденсатора, можно оценить емкость (*C*) данной структуры:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{2D},$$

где  $S$  – площадь контакта зерен. Таким образом, на пути протекания электрического тока формируется структура аналогичная последователь-

но соединенным конденсаторам. Резкое уменьшение их числа, вследствие появления “сверхбольших” зерен приводит к увеличению действительной части комплексной диэлектрической проницаемости. Данные рассуждения подтверждаются нелинейным возрастанием емкости образцов варисторных керамик при уменьшении их толщины [35]. При разрушении же барьерной структуры и контакта зерен непосредственно друг с другом без участия МПБ  $\epsilon'$  должно было бы стремиться к значению  $\sim 10$ , типичному для монокристаллического ZnO [27, 36].

Резкое уменьшение коэффициента нелинейности для образцов с временем спекания более 12 часов можно объяснить тем, что даже приложения крайне малых значений напряжения оказываются достаточно для открытия нескольких единичных барьеров, сформированных “сверхбольшими” зернами. К тому же высота этих барьеров может быть существенно снижена из-за постепенного ухода из межзеренной фазы оксида висмута в процессе обжига.

#### 4. Выводы

Проведенные экспериментальные исследования варисторной керамики на основе оксида цинка свидетельствуют о взаимосвязанности электрических свойств данных материалов с их микроструктурой.

Увеличение времени спекания керамики приводит к расширению спектра распределения зерен по размерам и сдвигу его максимума в область больших значений. Появление крупных зерен происходит преимущественно за счет слияния двух более мелких с вдвое меньшими линейными размерами.

При длительном времени спекания происходит образование каналов проводимости в крупных зернах без разрушения барьерной структуры варисторной керамики, что приводит к значительному увеличению как действительной, так и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, а следовательно, к формированию материала, обладающего высокой проводимостью и большой емкостью.

Для оптимизации свойств низковольтных варисторных керамик необходимо увеличение времени спекания до 10–12 часов, что приводит к снижению классификационного напряжения, увеличению коэффициента нелинейности и среднего размера зе-

рен. Однако, оптимальное время спекания может быть специфично и зависеть от состава керамики.

1. В.Б. Квасков, *Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью* (Энергоатомиздат, Москва, 1988).
2. *Аморфные и полукристаллические полупроводники*, под ред. В. Хейтванга (Мир, Москва, 1987).
3. В. П. Черепанов, А. К. Хрулев, И. П. Блудов, *Электронные приборы для защиты РЭА от электрических перегрузок. Справочник* (Радио и связь, Москва 1994).
4. S.-T. Kuo and W.-H. Tuan, *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 525 (2010).
5. W.S. Lee, W.T. Chen, T. Yang, Y.C. Lee, S.P. Lin, C.Y. Su, and C.L. Hu, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 3753 (2006).
6. W.S. Lee, W.T. Chen, Y.C. Lee, T. Yang, C.Y. Su, and C. L. Hu, *Ceram. Intern.* **33**, 1001 (2007).
7. L. Wang, G. Tang, and Z.-K. Xu, *Ceram. Intern.* **35**, 487 (2009).
8. M. Schloffer, C. Teichert, P. Supancic, A. Andreev, Y. Hou, and Z. Wang, *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 1761 (2010).
9. S. Li, F. Xie, F. Liu, J. Li, and M.A. Ali, *Mater. Lett.* **59**, 302 (2005).
10. H.O. Toplan and Y. Karakas, *Ceram. Intern.* **27**, 761 (2001).
11. M.-H. Wang, K.-A. Hu, B.-Y. Zhao, and N.-F. Zhang, *Mater. Chem. Phys.* **100**, 142 (2006).
12. Q. Wang, Y. Qin, G.J. Xu, L. Chen, Y. Li, L. Duan, Z.X. Li, Y.L. Li, and P. Cui, *Ceram. Intern.* **34**, 1697 (2008).
13. M.-h. Wang, Q.-h. Tang, and C. Yao, *Ceram. Intern.* **36**, 1095 (2010).
14. C. Tsonos, A. Kanapitsas, D. Triantis, C. Anastasiadis, I. Stavarakas, P. Pissis, and E. Neagu, *Ceram. Intern.* **37**, 207 (2011).
15. Y.Q. Huang, L. Meidong, Z. Yike, L. Churong X. Donglin, and L. Shaobo, *Mater. Sci. Eng. B* **86**, 232, (2001).
16. M.-h. Wang, C. Yao, and N.-f. Zhang, *J. Mater. Process. Techn.* **202**, 406 (2008).
17. N. Daneu, N.N. Gramc, A. Recnik, M.M. Krzmann, and S. Bernik, *J. Eur. Ceram. Soc.* **33**, 335 (2013).
18. В.Б. Квасков, М.А. Чернышова, *Электрофизические свойства и применение металлооксидных варисторов* (Информэлектро, Москва, 1985).
19. C.-W. Nahm, *Ceram. Intern.* **35**, 2679 (2009).
20. C.-W. Nahm, *Mater. Sci. Eng. B* **133**, 91 (2006).
21. D. Xu, L. Shi, Z. Wu, Q. Zhong, and X. Wu, *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 1789 (2009).
22. D. Fernandez-Hevia, M. Peiteado, J. de Frutos, A.C. Caballero, and J.F. Fernandez, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1205 (2004).
23. Ю.М. Таиров, *Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов* (Лань, Санкт-Петербург, 2002).
24. A.L. Khalaf Abdullah, M.D. Termanini, F. Alhaj Omar, *Energy Procedia* **19**, 128 (2012).
25. T.K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1817 (1990).

26. Я.Е. Гегузин, *Физика спекания* (Наука, Москва, 1984).
27. *Физико-химические свойства окислов. Справочник*, под ред. Г.В. Самсонова (Металлургия, Москва, 1978).
28. К. Окадзаки, *Технология керамических диэлектриков* (Энергия, Москва, 1976).
29. R. Einzinger, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **17**, 299 (1987).
30. C.-W. Nahm, *Mater. Sci. in Semicond. Process.* **16**, 778 (2013).
31. D. Xu, X. Cheng, H. Yuan, J. Yang, and Y. Lin, *J. Alloys Comp.* **509**, 9312 (2011).
32. А.С. Тонкошкур, Украинский физический журнал **23(12)**, 2030 (1978).
33. Х.С. Валеев, В.Б. Квасков, *Нелинейные металлооксидные полупроводники* (Энергоиздат, Москва, 1983).
34. Г.И. Епифанов, Ю.А. Мома, *Твердотельная электроника* (Высшая школа, Москва, 1986).
35. И.В. Гомилко, А.С. Тонкошкур, *Вісник Дніпропетровського університету, серія "Фізика, радіоелектроніка"* **3(2)**, 15 (1998).
36. И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов, *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях* (Наука, Москва, 1991).

Получено 16.08.13

А.Ю. Ляшков

ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ СПІКАННЯ  
НА МІКРОСТРУКТУРУ І ЕЛЕКТРИЧНІ  
ВЛАСТИВОСТІ НИЗЬКОВОЛЬТНОЇ  
ВАРИСТОРНОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ  
ОКСИДУ ЦИНКУ

## Резюме

Наведено результати експериментальних досліджень варисторної кераміки на основі оксиду цинку. Вивчено вплив

тривалості спікання кераміки на її електричні властивості і микроструктуру. Встановлено, що збільшення часу спікання кераміки призводить до розширення спектра розподілу зерен за розмірами і зрушення максимуму в область більших значень. Виявлено специфічні особливості розподілу зерен за розмірами. При тривалому спіканні відбувається утворення каналів провідності по великих зернах без руйнування бар'єрної структури варисторної кераміки, що приводить до збільшення дійсної і уявної складових комплексної діелектричної проникності.

А. Yu. Lyashkov

INFLUENCE OF SINTERING TIME  
ON THE MICROSTRUCTURE AND ELECTRIC  
PROPERTIES OF LOW-VOLTAGE ZINC  
OXIDE-BASED VARISTOR CERAMICS

## Summary

The results of experimental researches obtained for a varistor ceramics on the basis of zinc oxide are reported. The influence of the sintering time of the ceramics on its electric properties and microstructure is studied. The increase in the sintering time of ceramics is found to result in a broadening of the grain distribution spectrum over the grain size and in a shift of its maximum toward larger values. Specific features in the grain size distribution are revealed. It is found that, at large sintering times, the large grains form conductivity channels, with the barrier structure of the varistor ceramics being not destroyed, which gives rise to the growth of the real and imaginary components of the complex dielectric permittivity.