ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 7, № 3 (2003) с. 313–317

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 7, No. 3 (2003) p. 313–317

ЕФЕКТ ОБМЕЖЕННЯ СТРУМУ В НАПІВПРОВІДНИКОВІЙ КЕРАМІЦІ In_2O_3–SrO

О. М. Бондарчук, О. Б. Глот[1], Ґ. Бер[2], Й. Вернер[2]
Дніпропетровський національний університет,
пров. Науковий, 13, Дніпропетровськ, 49050, Україна
[1] *Технологічний університет Міштеки, Уахуапан, Оахака, Мексика*
[2] *Інститут твердого тіла та матеріялознавства, Дрезден, Німеччина*
(Отримано 27 грудня 2002 р.)

Виявлено ефект обмеження струму на вольт-амперній характеристиці кераміки In_2O_3–SrO на основі оксиду індію. Установлено, що ділянка обмеження струму супроводжується зростанням опору об'єму зразка та його приелектродної ділянки. Термообробка кераміки в інертному газовому середовищі стимулює вияв згаданого ефекту і веде до зростання електричної провідности матеріялу. Ефект обмеження струму пов'язується з фізичними процесами в ділянці потенціяльних бар'єрів, які існують як на межах зерен об'єму зразка, так і в приелектродній ділянці зразка і визначають електропровідність досліджуваного матеріялу.

Ключові слова: обмеження струму, оксидно-індієва кераміка, нелінійна залежність струму від напруги.

PACS number(s): 72.20.−i, 73.30.+y

Зацікавлення синтезом напівпровідникової кераміки на основі оксиду індію та вивчення її електричних властивостей зумовлені газочутливістю таких матеріялів та перспективністю їх використання у виробництві напівпровідникових сенсорів [1,2]. Одержання нових керамічних матеріялів на основі In_2O_3 з нелінійною вольт-амперною характеристикою (ВАХ) і дослідження механізму електропровідности цих матеріялів є важливим етапом створення нових функціональних нелінійних елементів. Однак на сьогодні неомічні властивості кераміки на основі оксиду індію вивчені ще не досить добре.

Раніше [3,4] повідомлялось про отримання кераміки In_2O_3–SrO із сублінійною вольт-амперною характеристикою, на якій зі збільшенням напруги зростання струму сповільнюється і спостерігається ділянка обмеження струму. Неомічність такого типу принципово відрізняється від надлінійної залежности струму від напруги типу $I \sim U^\beta$ з $\beta > 1$ (де I — струм, U — напруга, $\beta = (U/I)(dI/dU)$ — коефіцієнт нелінійности), яка властива кераміці на основі SnO_2 та ZnO [5,6]. Надійно встановлено [6,7], що надлінійна залежність $I(U)$ в оксидних керамічних структурах зумовлена фундаментальною властивістю оксидної кераміки — існуванням на межах зерен (МЗ) потенціяльних бар'єрів, які визначають електричний опір матеріялу і знижуються зі збільшенням напруги.

Ураховуючи можливість існування на МЗ керамічної структури In_2O_3–SrO потенціяльних бар'єрів, виглядає доцільним розглянути їх роль у появі на ВАХ оксидно-індієвої кераміки ділянки обмеження струму.

Як відомо [8], на висоту потенціяльних бар'єрів досить сильно впливає кисень, який адсорбується з газового середовища на поверхню зерен оксидної кераміки і виступає як акцептор. З огляду на важливість адсорбції кисню для оксидної кераміки з надлінійною залежністю струму від напруги, становить інтерес вивчення впливу кисню на появу на ВАХ кераміки In_2O_3–SrO сублінійної залежности $I(U)$. З такою метою в пропонованій статті було вивчено ВАХ зразків кераміки In_2O_3–SrO з впаленими платиновими електродами в окислювальному (повітря) та інертному (аргон) газовому середовищі до і після термообробки в аргоні.

Зразки кераміки In_2O_3–SrO одержали, змішуючи порошки In_2O_3(90 мас. %) і $SrCO_3$ (10 мас. %) з дистильованою водою. Після сушки шлікера при температурі 400 K заготовки пресували під тиском 100 МПа. Випалювали в суміші аргону (99 %) і кисню (1 %) при швидкості нагріву 275 градусів на годину до температури 1370 K. Заготовки витримували при цій температурі протягом 2 годин, а потім охолоджували зі швидкістю 275 градусів на годину.

Для створення контактів використовували Pt-пасту, з якої на зразку кераміки формували електроди під час його термообробки в повітрі при температурі 1070 K протягом 1 години, та Al- і Ag-пасти, які не потребують термообробки і з яких виготовляли контактні площадки при $T \sim 300$ K. Вивчаючи електричні характеристики зразків кераміки з платиновими електродами, проводили додаткові термообробки в аргоні при 1070 K протягом 2 годин. Під час термообробок швидкість зміни температури становила 10 K/хв.

Аналіз електричних характеристик здійснено при температурі 300 K на постійному струмі за двозондовою та чотиризондовою методикою з використанням приладів Keithley 2400 та Keithley 2110. Вимірювання контролювали комп'ютером у реальному часі. При вимірюванні за чотиризондовою методикою використано впалені платинові контакти, розміщені у вершинах рівнобічної трапеції. Така особливість геометрії розташування електродів пов'язана з потребою уникнути контактування сусідніх площадок під час нанесення рідкої Pt-пасти. Вибір впалених платинових контактів як електродів зумовлений необхідністю притримуватися єдиної технології виготовлення зразків з контактами, для яких спостерігається ефект обмеження струму. Вибір Pt як матеріялу електродів повністю виключав можливість окислення зондів при електричних вимірюваннях у досліджуваному температурному діяпазоні.

При використанні чотиризондової методики високоомний вольтметр (Keithley 2110) в ролі потенціометра підключали до Pt-контактів, які лежали між струмопідвідними платиновими електродами у вершинах меншої основи трапеції. Електричні вимірювання проводили за чотиризондовою методикою, щоб розділити вплив контактної та об'ємної провідности на вид ВАХ зразка. Основною метою застосування такої методики була якісна оцінка зміни опору кераміки з підвищенням та зменшенням напруги на зразку. Наведені вольт-амперні характеристики вимірювали на струмопідвідних контактах. "Об'ємний опір" зразка кераміки R[Ом] розраховано за значеннями напруги, які фіксував високоомний вольтметр у ролі потенціометра, і за величиною струму через зразок. "Опір зразка" розраховано за відповідними значеннями напруги та струму на ВАХ.

Досліджуваним зразкам кераміки різною мірою був властивий гістерезис вольт-амперної характеристики, який спостерігався при зменшенні та збільшенні напруги. В низці випадків помітною була часова залежність струму при незмінній напрузі. Тому при вимірюваннях фіксували значення струму, які були одержані в перший момент після встановлення напруги і через деякий час $t_1 = 1$ с. Для вимірювання приладами електричних параметрів зразка та обміну даними з комп'ютером виділяли додатковий час ~ 0.3 с. Змінювалась напруга на зразку шляхом монотонного збільшення або відповідно — зменшення її попереднього значення на величину $\Delta U = 0.2$ В.

Під час вимірювання ВАХ в деякому діяпазоні напруг при досягненні на зразку розсіюваної потужности 0.2 Вт подальше зростання величини U автоматично припинялось і змінювалось зниженням напруги із заданими значеннями ΔU та t_1. Вимірювали електричні параметри кераміки через 1 годину після завершення технологічних операцій та зміни газового середовища.

Під час вивчення ВАХ зразків кераміки In_2O_3–SrO в повітрі було виявлено, що при деякій напрузі ріст струму I сповільнюється і спостерігається ділянка обмеження струму, яку можна грубо апроксимувати сублінійною залежністю виду $I \sim U^{\beta}$ з $\beta < 1$ (де β — коефіцієнт нелінійности).

Типова ВАХ зразків кераміки In_2O_3–SrO з платиновими електродами в повітрі вивчена при різній полярності прикладеної до зразка напруги, показана на рис. 1 (криві 1, 2 та 3, 4). Як видно з рис. 1 (крива 1), ділянці обмеження струму при $U > 30$ В передує лінійна залежність $I(U)$ в ділянці малих напруг, яка з ростом величини U змінюється слабкою надлінійною залежністю струму від напруги з $\beta > 1$.

Зі зниженням напруги струм через зразок спочатку спадає (рис. 1, крива 2), а далі проходить через мінімум при $U \sim 75$ В і знову зростає до деякої величини I. При подальшому зменшенні напруги ($U < 60$ В) величина струму знижується (рис. 1, крива 2). При цьому крива 2, одержана зі зниженням напруги, лежить нижче від кривої 1, отриманої при зростанні величини U. Однак у ділянці малих напруг ($U < 10$ В) крива струму, виміряна при зниженні напруги (рис. 1, крива 2), відповідає вищій провідності зразка і лежить вище від кривої 1 (рис. 1), одержаної зі збільшенням величини U.

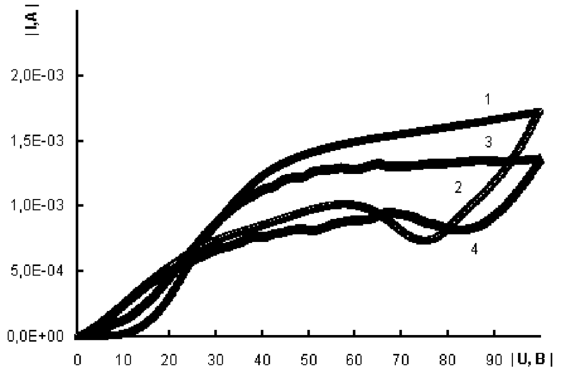

Рис. 1. Залежність струму від напруги в зразку кераміки In_2O_3–SrO з платиновими електродами, одержана в повітрі при вимірюваннях з різною полярністю напруги, відповідно криві 1, 2 та 3, 4. Криві 1, 3 зняті при збільшенні напруги; 2, 4 — при зменшенні напруги.

Як видно з рис. 1 (криві 1 та 2), вивчаючи ВАХ досліджуваних зразків кераміки In_2O_3–SrO, спостерігаємо деякий гістерезис кривих струму, одержаних при підвищенні та зниженні напруги на зразку.

При повторних вимірюваннях досліджуваного зразка кераміки ВАХ відтворюється в цілому незадовільно, однак характер залежности $I(U)$ якісно повторюється.

Зі зміною полярности прикладеної напруги ефект обмеження струму на ВАХ досліджуваного зразка кераміки також спостерігається (рис. 1, криві 3 та 4), однак можна говорити лише про відтворення характеру та форми ВАХ в цілому, як і при повторних вимірюваннях з незмінною полярністю.

Вивчення електропровідности кераміки In_2O_3–SrO за чотиризондовою методикою показує, що термообробка в Ar знижує опір кераміки, що може бути пов'язано з інтенсивною десорбцією кисню з поверхні матеріялу під час його нагрівання в аргоні [9]. З'ясовано, що після термообробки зразків кераміки In_2O_3–SrO в аргоні й подальшому вимірюванні ВАХ в цьому ж газовому середовищі (контакту зразка з повітрям не було), ефект обмеження струму відсутній. Однак під час наступного вимірювання цього ж зразка кераміки в повітрі на ВАХ існує ділянка сублінійної залежности $I(U)$. Таким чином, наявність окислювального середовища при вимірюванні ВАХ є доконечною умовою вияву ділянки сублінійної залежности струму від напруги.

ВАХ зразка кераміки In_2O_3–SrO в повітрі після його термообробки в Ar показані на рис. 2 (криві 1 та 2). Як видно з рис. 2 (крива 1), ділянці обмеження струму на ВАХ передує лінійна залежність $I(U)$ в ділянці малих напруг, яка з ростом величини U змінюється слабкою надлінійною залежністю струму від напруги з $\beta > 1$. Зі зниженням напруги струм через зразок зменшується і набуває спочатку менших значень, ніж для відповідної величини U при підвищенні напруги (рис. 2, криві 1 та 2). Однак у ділянці напруг $U < 10$ В крива $I(U)$ лежить вище від відповідної кривої, одержаної під час підвищення напруги. Незважаючи на такий гістерезис, під час повторного вимірюванні зразка кераміки In_2O_3–SrO форма ВАХ якісно відтворюється. При багаторазових вимірюваннях або тривалому часі перебування зразка досліджуваного матеріялу в повітрі ділянка обмеження струму на ВАХ поступово зникає і спостерігається добре відома для оксидної кераміки надлінійна залежність $I \sim U^{\beta}$ з $\beta > 1$ (рис. 2, криві 3 та 4) [5,6]. Згідно з експериментом, ВАХ зі слабкою надлінійною залежністю струму від напруги також може спостерігатися для кераміки In_2O_3–SrO в повітрі при першому вивченні залежности $I(U)$, після закінчення технологічних операцій. Однак виявлено, що в повітрі обмеження струму на ВАХ зразка оксидно-індієвої кераміки проявляється після кожного відпалення досліджуваного матеріялу в аргоні.

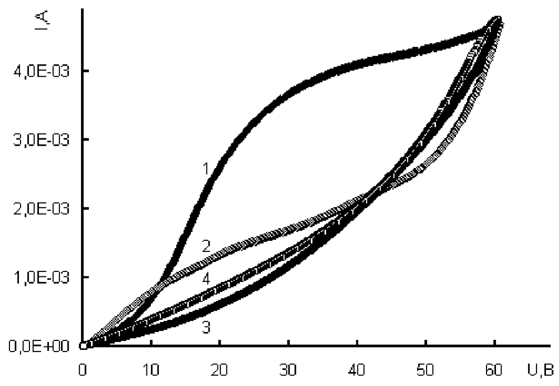

Рис. 2. Залежність струму від напруги в зразку кераміки In_2O_3–$SrCO_3$ з платиновими електродами в повітрі. Криві 1 та 2 виміряні після відпалення в аргоні. Криві 3 та 4 одержано після багаторазових вимірювань кераміки в повітрі. Криві 1, 3 зняті при підвищенні напруги; 2, 4 — при зменшенні напруги.

Згідно з експериментом, проведеним за чотиризондовою методикою, обмеження струму на ВАХ (рис. 2, крива 1) при $U > 30$ В супроводжується збільшенням об'ємного опору кераміки (рис. 3, крива 1). Чисельна оцінка показує, що відношення значень об'ємного опору кераміки (рис. 3, крива 1), які взяті при двох значенях напруги (30 і 60 В) на сублінійній ділянці ВАХ (рис. 2, крива 1), становить близько 80% відповідного відношення значень опору зразка при цих же напругах. Звідси випливає, що ділянка обмеження струму на ВАХ зразків кераміки In_2O_3–SrO з Pt-електродами зумовлена, в основному, зростанням об'ємного опору зразка. Однак, ймовірно, деяку роль в електропровідності досліджуваної структури відіграють і приелектродні ділянки зразка [3,4].

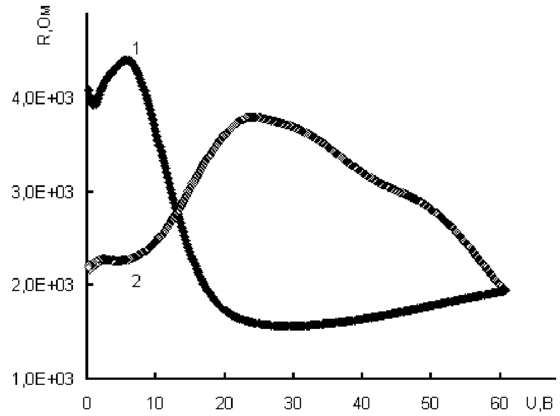

Рис. 3. Об'ємний опір зразка кераміки In_2O_3–SrO з платиновими електродами в повітрі. Крива 1 одержана при збільшенні напруги; 2 — при зменшенні напруги. Відповідна вольт-амперна характеристика зразка кераміки In_2O_3–SrO зображена на рис. 2 (криві 1 та 2).

Для дослідження впливу опору приелектродної ділянки на результати вимірювання електропровідности матеріялу In_2O_3–SrO було вивчено також вольт-амперні характеристики оксидно-індієвої кераміки з алюмінієвими та срібними електродами, сформованими при $T \sim 300$ К без термообробки.

Вимірюючи в повітрі зразки досліджуваної кераміки з Al- та Ag-електродами ділянку обмеження струму на ВАХ спостерігали при нижчих напругах, ніж під час використання впалених Pt-електродів. Однак одержаним залежностям струму від напруги $I(U)$ в зразках кераміки In_2O_3–SrO зі срібними та алюмінієвими електродами також властивий гістерезис, подібний до того, який спостерігали, вивчаючи зразки з платиновими електродами (рис. 1, криві 1 та 2).

Щоб вивчити вплив приелектродної ділянки на вид ВАХ, дослідили три групи зразків кераміки з Ag-електродами під час двох вимірювань — після виготовлення керамічної структури In_2O_3–SrO та через 5 діб її зберігання в повітрі. Вивчали ВАХ зразків кераміки In_2O_3–SrO за двозондовою методикою. Перед першим вимірюванням ВАХ зразків першої групи (кераміка А) на них нанесли Ag контакти. На зразки другої групи (кераміка В) Ag-електроди були нанесені також, але їх ВАХ не вивчали під час першого вимірювання. На зразки третьої групи (кераміка С) електроди не наносили і їх ВАХ не вивчали. Через 5 діб проведено друге вивчення ВАХ усіх трьох груп зразків кераміки In_2O_3–SrO. Перед цим на зразки кераміки С були нанесені Ag-електроди.

Під час першого вимірювання на вольт-амперних характеристиках зразків кераміки А за деякої напруги спостерігали ділянку обмеження струму. Однак у процесі другого вивчення ВАХ зразків кераміки A через 5 діб після першого вимірювання ділянки обмеження струму вже не було, а мала місце надлінійна вольт-амперна характеристика ($\beta > 1$). При вивченні зразків кераміки B під час другого вимірювання ефекту обмеження струму не спостерігали, а була наявна надлінійна залежність струму від напруги $I \sim U^{\beta}$ з $\beta > 1$. Проте під час другого вимірювання на ВАХ зразків кераміки C помічено ділянку обмеження струму.

Якісний аналіз цього експерименту дозволяє зв'язувати відмінність характеру ВАХ зразків кераміки In_2O_3–SrO при першому і другому вимірюванні зі старінням самих Ag електродів. Справді, зникнення ефекту обмеження струму на вольт-амперних характеристиках кераміки A при другому вимірюванні не може бути зумовлено тільки змінами в самій кераміці, оскільки на ВАХ зразків кераміки C ділянка обмеження струму наявна. З іншого боку, за зникнення ефекту обмеження струму на ВАХ зразків кераміки A при другому вивченні через 5 діб не можуть бути відповідальними електричні вимірювання, які проведені при першому дослідженні матеріялу, оскільки на ВАХ зразків кераміки B ділянка обмеження струму також відсутня. Такі результати експерименту дозволяють розглядати процеси старіння Ag-електродів як відповідальні за зникнення на ВАХ досліджуваних зразків ділянки обмеження струму. Вони можуть бути пов'язані з додатковим окисленням кераміки в результаті її тривалого зберігання на повітрі. Крім цього, слід відзначити, що до складу срібної пасти входить органічний складник, який швидко сохне і, можливо, виступає як каталізатор окислювальних реакцій поблизу приконтактної ділянки.

Результати вивчення ВАХ оксидно-індієвої кераміки зі срібними електродами, сформованими при $T \sim 300$ K, свідчать, що ефект обмеження струму спостерігається на ВАХ зразків досліджуваної кераміки лише зі свіжим Ag-електродом. Виглядає логічним припустити, що струм у таких зразках кераміки з Ag-електродами контролюється приелектродною ділянкою зразка.

Допускаючи єдину природу механізмів зростанням опору об'єму та приелектродної ділянки зразка з ростом напруги, можна припустити, що ефект обмеження струму на ВАХ кераміки In_2O_3–SrO зумовлений фізичними процесами на потенціяльних бар'єрах, які визначають провідність досліджуваного матеріялу і існують як на МЗ, так і в приелектродній ділянці зразка.

Підсумовуючи одержані результати вивчення кераміки In_2O_3–SrO, можна відзначити, що ефект обмеження струму в зразках кераміки In_2O_3–SrO проявляється в окислювальній атмосфері, а його виникнення стимулюється попередньою термообробкою матеріялу в інертному газовому середовищі.

Експериментально показано, що ділянка сублінійної залежности струму від напруги на ВАХ зразків кераміки In_2O_3–SrO супроводжується збільшенням об'ємного опору досліджуваної структури. Однак певну роль в електропровідності зразка кераміки In_2O_3–SrO можуть також відігравати приелектродні ділянки досліджуваного матеріялу, зокрема від типу електродів залежить величина напруги, починаючи з якої спостерігається обмеження струму на ВАХ.

Спираючись на фундаментальну особливість оксидної кераміки — існування на межах зерен потенціяльних бар'єрів — та допускаючи єдину природу механізмів зростання опору об'єму та приелектродної ділянки зразка зі збільшенням напруги, ефект обмеження струму на ВАХ кераміки In_2O_3–SrO пов'язується з фізичними процесами на потенціяльних бар'єрах, які можуть існувати як на межах зерен, так і в приелектродній ділянці зразка і визначають провідність досліджуваного матеріялу.

[1] N. E. Trofimenko, S. V. Baran, N. P. Masherova, K. A. Lesnikovich, Russ. J. Appl. Chem. **68**, 397 (1995).

[2] H. Yamaura, J. Jinkawa, J. Tmamaki, K. Moriya, N. Miura, N. Yamazoe, Sensor and Actuators B **35–36**, 325 (1996).

[3] A. Glot, G. Behr, J. Werner, Key Engineering Materials, (Trans Tech Publications, Switzerland) **206–213**, 1441 (2002).

[4] А. Б. Глот, А. Н. Бондарчук, С. В. Мазурик, *Вольт-амперные характеристики полупроводниковой керамики на основе оксида индия* Межведомственный научный сборник "Фотоэлектроника", Одесса, вып. 9, 110 (2000).

[5] A. B. Glot, Inorg. Mater. **20**, 10, 1758 (1984).

[6] M. Matsuoka, *Advances in varistor technology, Ceramic Transactions* edited by L. M. Levinson, Am. Ceram. Soc. **3**, 3 (1989).

[7] G. E. Pike, C. H. Seager, J. Appl. Phys. **50**, 3414 (1979).

[8] Ф. Ф. Волькенштейн, *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (Наука, Москва, 1987).

[9] A. Glot, A. Bondarchuk, S. Mazurik, G. Behr, J. Werner, Key Engineering Materials, (Trans Tech Publications, Switzerland) **206–213**, 1437 (2002).

CURRENT LIMITING EFFECT IN In_2O_3–SrO CERAMICS

A. Bondarchuk, A. Glot[1], G. Behr[2], J. Werner[2]
Dnipropetrovsk National University,
13, Naukovyi, Dnipropetrovsk, 49050, Ukraine
[1] *Technological University of Mixteca, Huajuapan, Oaxaca, Mexico*
(Universidad Tecnologica de la Mixteca, Huajuapan de Leon, Oaxaca, Mexico)
[2] *Institute of Solid State and Materials Science, Postbox D–01171 Dresden, Germany*
(Institut für Festkörper- u. Werkstofforschung IFW Dresden, Postfach 270016, D–01171 Dresden, Deutschland)

The effect of current limiting at voltage–current characteristic of indium dioxide based ceramics In_2O_3–SrO is observed. Current limiting region is acompanied by the rise of bulk resístanse as well as resístanse of electrode-ceramics interface. The heat treatment of ceramics in inert gaseous environment stimulate the appearance of mentioned effect and leads to the increase of electrical conductivity of material. The current limiting effect is related to physical processes in the vicinity of potential barriers at grain boundaries in the bulk and at the electrode–ceramics interface which control the electrical conduction of the studied material.