

松下電器 無線研究所 松岡道雄 増山 勇 飯田義男

1. 緒言

特定の不純物を含む酸化亜鉛(ZnO)焼結体は、ゼナーダイオードに匹敵するすぐれたバルク電圧非直線性を示すことを発見した。添加物と非直線特性および焼結体の微構造との関係について実験し、二、三の考察を行なった。

2. 実験方法

試薬特級の ZnO に添加物として 0.5 mol.% の金属酸化物を加え、十分に混合したのち直径 17.5 mm, 厚さ 2.0 mm の円板型に圧縮成型し、空气中で 1 時間焼成した。焼結体の両面に $In-Ga$ のオーム性電極をつけ直流定電流電源を用いて電圧-電流特性を測定した。

3. 実験結果と考察

ZnO に各種酸化物を添加していくと、焼結体の比抵抗は原子価制御の原理にしたがって増大あるいは減少する。しかし Bi_2O_3 や CoO などの P 型を示す金属酸化物を添加して焼結させたものは、もはやオーム的な特性を示さず、さらにこれらの酸化物を数種組合わせると、著しく大きな電圧非直線性があらわれる。

いま電圧非直線性を電流増倍の割合 α で表わし、 $\alpha \equiv (dI/I) / (dV/V)$ で定義する。表 1 は添加物の種類と α の関係を示したもので、表にみられるように P 型酸化物以外にも SrO , BaO などのある種のアルカリ土類金属の酸化物によっても大きな α の値が得られる。

α の値は焼成条件によつて左右され、1000~1300°C の範囲で極大値を示す。表 1 の α はこの極大値を示したものである。さらに α の値はこれらの添加物を組合わせると著しく向上する。すなわち Bi_2O_3 , CoO , MnO_2 , Cu_2O , PbO , SrO および BaO などの単味の添加では α は 3~8 の程度であるが、たとえば $Bi_2O_3 + MnO_2$, $CoO + SrO$ などの組合わせで 15~30 のすぐれた値に向上する。表 1 は $CoO + SrO$ を含む焼結体の電圧-電流特性を示したもので従来のゼナーダイオードに匹敵する急峻な立ち上り特性をもつてゐる。

これらの電圧非直線性を示す焼結体に共通することは、焼結体の微結晶粒子の境界附近に内部とやや異なつた相がみられることである。 Bi_2O_3 , CoO などの添加においては、これらの P 型添加物が粒子境界附近に濃縮して存在し、 n 型の ZnO と補償しあつた状態になつてゐると考えられる。したがつて焼結粒子の境界附近は内部に比して著しく高抵抗になり、印加電圧はほとんどこの境界層に集中するため電流増倍がおこるのであ

表 1 不純物の種類と α の関係

添加物質	拡散物質	α
Bi_2O_3	—	4.0
CoO	—	3.1
MnO_2	—	3.6
Cu_2O	—	3.8
PbO	—	3.0
SrO	—	5.0
BaO	—	7.5
$Bi_2O_3 + MnO_2$	—	15
$CoO + SrO$	—	30
(Pure)	—	1.0
(Pure)	$Bi_2O_3 + MnO_2$	14
BaO	$Bi_2O_3 + MnO_2$	42

る。そのため同じP型酸化物でもZnOに固溶しやすく結晶粒界に異相をつくらないものには非直線特性はあらわれにくい。また同じことは添加物としてSrO, BaOなどのアルカリ土類金属の酸化物を用いた場合にもいえる。いまBeO, MgO, CaO, SrO, BaOについて固溶度と密接なつながりをもつイオン半径と α の関係を見ると、表2に示すようにイオン半径が Zn^{+2} より小さいアルカリ土類金属イオンは非直線性を示さない。これに対してイオン半径が Zn^{+2} より大きくなるにつれて非直線性が大きくなる。これはイオン半径の大きいものは固溶度が小さく、粒子境界附近に集積しやすいためである。このことは電顕写真

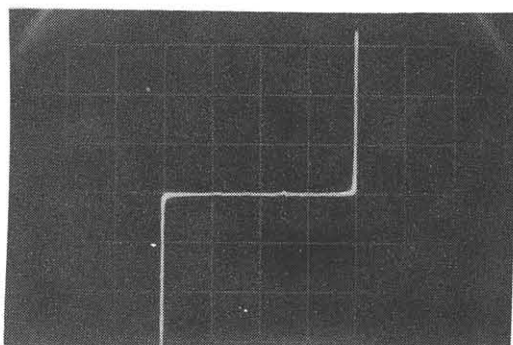


表1図 電圧-電流特性
(横軸 50V/div. 縦軸 5mA/div.)

表2表 添加物のイオン半径と α の関係

元素 イオン半径 焼成温度	Be	Mg	Zn	Ca	Sr	Ba
1050°C	0.34	0.78	0.83	1.06	1.27	1.43
1250°C	1.0	1.0	—	1.7	2.5	4.0
1450°C	1.0	1.0	—	2.3	5.0	7.2
	1.0	1.0	—	1.0	2.0	5.2

からもあきらかで、結晶微粒子境界における異相はSrO, BaOの場合には Bi_2O_3 , CoOなどのP型酸化物の場合よりさらに顕著にあらわれる。電顕写真からの計算によると、たとえばBaO添加の場合には約 $0.1 \sim 1 \mu$ の厚さの境界異相に $10^6 V/cm$ 前後の

強電界がかかっていることになる。

一方、電圧-電流特性の立ち上り電圧は結晶微粒子の大きさ、いかにえれば電極間に存在する粒子境界の数および境界異相の厚さに依存し、添加物および焼成条件を変えることにより、数V~数100V/mmにわたって大巾に制御できる。

以上の述べた結晶粒界における不純物の偏析効果は、焼結素体にあらかじめ不純物を拡散させる方法によっても達成できる。表1表にみられるようにこの方法によっても著しい特性向上をはかることができる。たとえばPureなZnO焼結体のように、本来オーミックなものでも、この方法によっても著しく大きな電圧非直線性をもつようになる。

4. 結言

以上のようにして得られたバルク型電圧非直線素子はその構造上、多数のダイオードが直列、並列に接続したものに相当するので、高耐圧、大容量の電圧非直線素子としてきわめて有用である。

参考文献

- 1) E.J.W. Verwey: Philips Res. Rep. 5 (1950) 173
- 2) T. Masuyama & M. Matsuoka: Japan. J. appl. Phys. 7 (1968) 438