

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見出した。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、二三の考察を行なつた。

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、空気中で 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つて増大あるいは減少する。¹⁾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、もはやオーミックな特性を示さず、さらにこれららの酸化物を数種組合せると、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 を表わし、 $\alpha \equiv (dI/I)/(dV/V)$ ²⁾ を定義する。表 1 表は添加物の種類と 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つても大きな α の値が得られる。

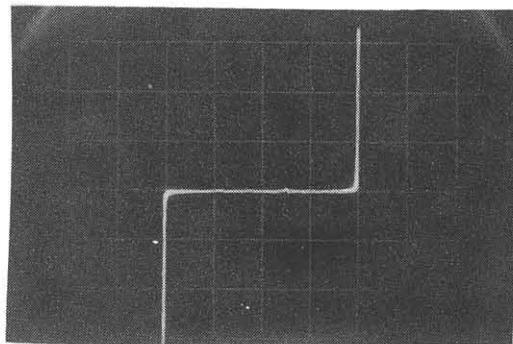
α の値は焼成条件によつて左右され、1000~1300°C の範囲で極大値を示す。表 1 表の α はこの極大値を示したものである。さらに α の値はこゝの添加物を組合せると著しく向上する。すなわち Bi_2O_3 、 CoO 、 MnO_2 、 Cu_2O 、 PbO 、 SrO および BaO などの単味の添加では α は 3~8 の程度であるが、たとえば $Bi_2O_3 + MnO_2$ 、 $CoO + SrO$ などの組合せで 15~30 のすぐれた値に向上する。表 1 図は $CoO + SrO$ を含む焼結体の電圧-電流特性を示したもので、従来のゼナーダイオードに匹敵する急峻な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

こゝ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あつてゐることである。 Bi_2O_3 、 CoO などの添加においては、こゝの 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の境界層に集中するため電流増倍があつるのであ

表 1 不純物の種類と α の関係

添加物	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型酸化物をも ZnO に固溶しやすく結晶粒界に異相をつくるものは非直線特性はあらわれにくく。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 χ の関係をみると、オス表に示すようにイオン半径が Zn^{+2} より小さくアルカリ土類金属イオニ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さほど固溶度が小さく、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 Ba_2O_3 , CaO などのP型酸化物の場合よりさう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



オ1図 電圧-電流特性
(横軸 50V/div. 縦軸 5mA/div.)

オ2表 添加物のイオン半径と χ の関係

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

強電界がかかるといふことになる。

一方、電圧-電流特性の立ち上がり電圧は結晶微粒子の大きさ、いわが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 μ ~数 $100 \mu/m$ にわたって大目に制御できる。

以上に述べた結晶粒界における不純物の偏析効果は、焼結素体にあらがう不純物を拡散させようの方法によつても達成できる。オ1表にみられるようにこの方法によつてさうに著しい特性向上をはがさうことができる。たとえば Pure な ZnO 焼結体のように、本来オーミツクなものでも、この方法によつて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、多數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