

05:06

Особенности термодеполяризационных явлений в оксидно-цинковой керамике для варисторов

© А.С. Тонкошкур, В.И. Клименко, И.В. Гомилко

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

(Поступило в Редакцию 9 апреля 1996 г.)

Приведены результаты экспериментальных исследований и анализа температурных зависимостей тока термостимулированной деполяризации в оксидно-цинковой керамике для высоковольтных варисторов. Предложена модель деполяризационных явлений, учитывающая перезаряд локализованных электронных состояний по обе стороны межкристаллитного потенциального барьера. На ее основе получены оценки энергии ионизации и концентрации объемных мелкого (~ 0.07 eV, $1 \cdot 10^{17}$ cm $^{-3}$), более глубокого (~ 0.2 eV, $1 \cdot 10^{18}$ cm $^{-3}$) и поверхностного локализованного (~ 0.1 eV, $1 \cdot 10^{13}$ cm $^{-2}$) уровней.

Построение количественной теории и прогнозирования электрических свойств оксидных варисторов связано с необходимостью выработки детальных представлений об их энергетической зонной структуре. В процессе формирования ответственных за варисторные свойства межкристаллитных потенциальных барьеров (МПБ), представляющих в оксидно-цинковых варисторах тонкую диэлектрическую фазу с прилегающими к ней областями пространственного заряда (ОПЗ) полупроводниковых кристаллитов ZnO, а также при осуществлении электропереноса через них определяющую роль играют локализованные электронные состояния (ЛЭС) [1–3]. Тем не менее до настоящего времени устоявшиеся представления о структуре ЛЭС в области МПБ отсутствуют. Одним из эффективных методов исследования ЛЭС в твердых телах является метод термостимулированной деполяризации (ТСД) [4]. Однако его использование для изучения керамических оксидных полупроводников до последнего времени не получило широкого распространения. Причинами этому, по-видимому, были отсутствие достаточной воспроизводимости экспериментальных данных и общие трудности интерпретации термодеполяризационных явлений в неоднородных системах. В итоге это привело к появлению работ, ограничивающихся в основном задачами экспериментального обнаружения ТСД. Так, исследования температурных зависимостей токов ТСД позволили обнаружить три низкотемпературных (~ 170 , 270 и 300 К) пика и один высокотемпературный (диапазон 400 – 420 К) для низковольтных варисторов [5]. Для высоковольтных варисторов обнаружены четыре низкотемпературных (диапазоны 115 – 130 , 215 – 230 , 270 – 285 и 310 – 325 К) [6,7] и один высокотемпературный (350 – 450 К) [6,8–10] пик.

В настоящей работе приводятся данные экспериментальных исследований и анализа температурных зависимостей тока ТСД оксидной керамики для высоковольтных варисторов и результаты определения параметров ЛЭС (энергия активации, концентрации), их обуславливающих.

Для исследований использовалась оксидно-цинковая варисторная керамика стандартных составов, применяемых для производства высоковольтных варисторов (образец типа 1) и для комплектации ограничителей перенапряжений (образец типа 2) (первый из которых отличается от второго состава присутствием оксидов олова и бора). Эксперименты проводились по следующей схеме. Образцы устанавливали в криостат, вакуумировали, поляризовали и охлаждали до 80 К. Затем их нагревали (температура со временем изменялась по линейному закону) и регистрировали значение тока ТСД (I_{TSC}). Температура, время и напряженность электрического поля при поляризации равнялись 423 К, 6 min и 70 V/cm соответственно, скорость нагрева 3 K/min.

Полученные результаты представлены на рис. 1. Как видно, для образцов типа 1 и 2 можно выделить три пика I_{TSC} , идентичных по температурным диапазонам 115 – 130 , 215 – 230 и 350 – 450 К (рис. 1, *a* и *1,b*). Дополнительно образцы типа 1 имели еще два пика I_{TSC} в диапазонах 270 – 285 и 300 – 325 К (рис. 1, *b*).

При определении энергии активации W упомянутых пиков тока ТСД были использованы метод Гарлика–Гибсона (определение углового коэффициента зависимости $\ln I_{TSC}$ от $1/(kT)$, где k — постоянная Больцмана, T — температура) и метод Буччи, основанный на определении W как углового коэффициента зависимости

$$\ln \left\{ \int_T^{\infty} I_{TSC} / (\beta \cdot I_{TSC}) dT \right\} \text{ от } 1/(kT) \text{ [4].}$$

Полученные результаты, приведенные в таблице, свидетельствуют о существовании двух, а для образцов типа 1 — трех пиков тока ТСД с энергией активации ~ 0.07 eV, но значительно различающихся по частотному фактору (что проявляется в различии температурных диапазонов их разрешения).

Одну из возможных интерпретаций столь сложных температурных зависимостей тока ТСД в исследуемых объектах может дать подход, основанный на учете перезарядки ЛЭС в прямо и обратно смещенных ОПЗ МПБ.

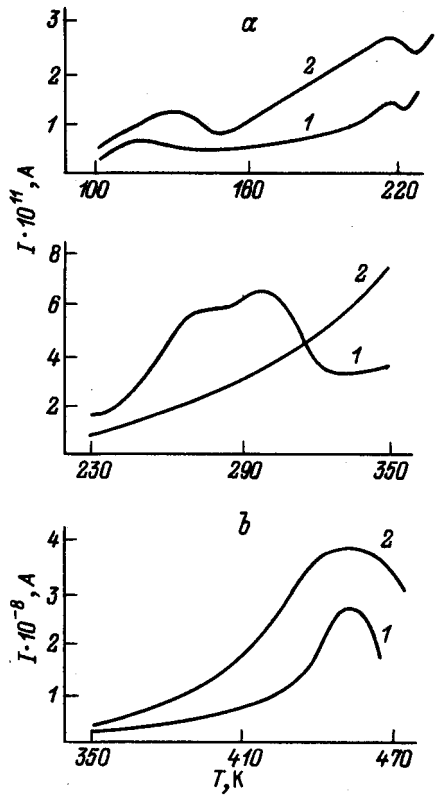


Рис. 1. Экспериментальные температурные зависимости тока ТСД для образцов типа 1 (1) и 2 (2). Зависимость 2 рис. 1, б дана с уменьшением в 10 раз.

Так неравновесная функция, описывающая изменение заряда на ЛЭС *i*-го типа имеет вид [11]

$$f_i^* = f_{0i} + (f_{Ei} - f_{0i}) \exp \left\{ \int_{T_0}^T C_i^- \cdot [n(x) + N_i^-] \frac{dT}{\beta} \right\}, \quad (1)$$

где f_{0i} и f_{Ei} — равновесное значение f_i^* и ее значение в момент окончания процесса поляризации; C_i^- и N_i^- — коэффициент захвата электронов и приведенная эффективная плотность состояний в зоне проводимости для *i*-го ЛЭС; $n(x)$ — концентрация свободных электронов в слое ОПЗ, где уровень ЛЭС находится в окрестности уровня Ферми, а при деполяризации осуществляется его перезарядка; β и T_0 — скорость и начальная температура нагревания образцов ($T = T_0 + \beta \cdot t$; t — время).

Величины f_{0i} и f_{Ei} принимают значения 0 и 1 для ЛЭС в прямосмещенной ОПЗ (разряжающейся при деполяризации) и 1 и 0 для ЛЭС в обратносмещенной ОПЗ (заряжающейся при деполяризации). Таким образом, скорость релаксации заполяризованного состояния образца определяется параметром $C_i^- \cdot [n(x) + N_i^-]$. В случае для разряжающихся ЛЭС $n(x) \gg N_i^-$, а для заряжающихся $n(x) \ll N_i^-$, т.е. энергия активации в первом случае соответствует энергии активации $n(x)$ и упомянутая скорость релаксации бóльшая, а для второго W соответствует энергии ионизации ЛЭС и скорость релаксации меньшая.

Основываясь на этих представлениях и учитывая энергетическую зонную структуру кристаллитов ZnO [2], можно связать пики тока ТСД в диапазоне 115–130 и 215–230 К с перезарядкой мелкого объемного донорного уровня с энергией ионизации $W_{V1} \approx 0.07$ eV, расположенного вблизи уровня Ферми в равновесных условиях.

Пики тока I_{TSC} для образцов типа 1 в диапазонах 270–285 и 300–325 К могут быть интерпретированы аналогично, если принять во внимание проявление более глубокого примесного донорного уровня в кристаллитах ZnO (или в приповерхностном его слое) с энергией активации $W_{V2} \approx 0.2 \dots 0.25$ eV, который используется рядом авторов в моделях варисторной электропроводности [12,13] и обнаружен в диэлектрических исследовани-

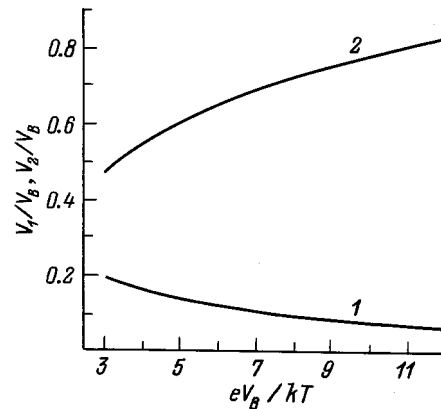


Рис. 2. Зависимость падений напряжения на прямо (1) и обратно смещенных ОПЗ (2) МПБ от напряжения, прикладываемого к барьеру.

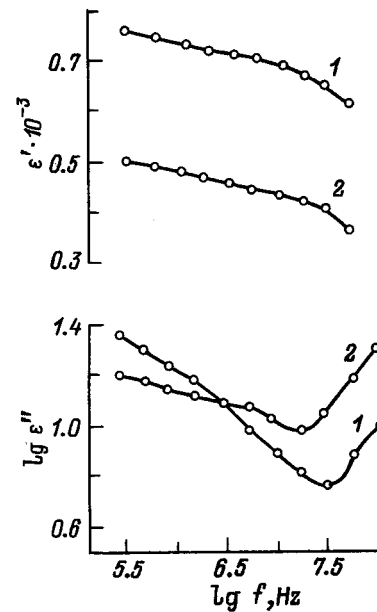


Рис. 3. Частотные зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ' и коэффициента диэлектрических потерь образцов ϵ'' оксидно-цинковой керамики. Обозначения те же, что и на рис. 1.

Параметры ЛЭС, определенные из температурной зависимости тока ТСД

Образец	Параметры	Способ определения	Температурный интервал для пика тока ТСД, К				
			115–130	215–230	270–285	300–325	350–450
1	Энергия активации W_i , эВ	Метод Гарлика–Гибсона	~ 0.07	~ 0.07	~ 0.07		0.8
	Концентрация объемных ЛЭС N_V , cm^{-3}	Метод Буччи Формула (2) Формула (4)	10^{17}	10^{17}	10^{18}	10^{18}	0.25
2	Энергия активации W_i , эВ	Метод Гарлика–Гибсона	0.07	0.07	–	–	
	Концентрация объемных ЛЭС N_V , cm^{-3}	Метод Буччи Формула (2)	$\geq 10^{16}$	$\geq 10^{17}$	–	–	0.6
	Концентрация ПЭС, N_S , cm^{-2}	Формула (6)					$\sim 10^{13}$

ях [14]. Пик I_{TSC} в диапазоне 350–450 К наблюдался во многих работах [5,7–10] для образцов разных составов. Он обусловлен разрядом поверхностных электронных состояний (ПЭС) на границах полупроводниковых кристаллитов, созданных хемосорбционным кислородом, и его энергия ионизации $W_S \approx \varphi_0 = 0.8$ эВ. Наблюдаемое для ряда образцов несколько уменьшенное значение φ_0 может быть связано с частичной десорбцией кислорода при измерениях в вакууме [7], которая способна привести к практически полному его исчезновению [15].

Развитые представления были использованы для определения концентрации ЛЭС, ответственных за наблюдаемые пики тока ТСД. Для расчета концентрации объемных ЛЭС i -го типа известно уравнение [4]

$$N_{Vi} = (e\beta\Delta x_i)^{-1} \int_0^{\infty} I_{\text{TSC}} dT, \quad (2)$$

где e — заряд электрона; Δx — толщина слоя ОПЗ полупроводника, в котором осуществляется перезарядка ЛЭС.

Для реализованного в эксперименте случая, когда поляризующее напряжение, прилагаемое к отдельному МПБ $V_B \approx V \cdot a/d$, где a и d — линейный размер кристаллитов ZnO ($a \approx 1.2 \cdot 10^{-3}$ см [1]) и толщина образца ($d = 10^{-1}$ см), значительно меньше его высоты φ_0 , величиной Δx определяется разность толщин ОПЗ при $V = 0$ и $V \neq 0$, т. е.

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\varepsilon_a \cdot \varepsilon_c \cdot \varphi_0}{2 \cdot e \cdot N_{Vi}} \frac{eV_{1(2)}}{\varphi_0}}. \quad (3)$$

Здесь ε_a — электрическая постоянная, ε_c — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводникового кристаллита, V_1 или V_2 — падение напряжения V_B на обратно и прямо смещенных ОПЗ. Их можно найти путем решения уравнений непрерывности электрической индукции и потенциала на границах полупроводник–диэлектрик [16]. Решение, проведенное на основе соответствующей системы уравнений, приведенной в [17], позволило получить зависимости $V_1(V_B)$ и $V_2(V_B)$, представленные на рис. 2.

Подставляя (3) в (2) для N_{Vi} , можно получить выражение

$$N_{Vi} = \frac{2\varphi_0}{\varepsilon_a \cdot \varepsilon_c \cdot e(V_{1(2)}/\beta)^2} \left\{ \int_0^{\infty} I_{\text{TSC}} dT \right\}^2, \quad (4)$$

где для пика тока ТСД, связанного с разрядом донорных ЛЭС в прямосмещенной ОПЗ, надо брать V_2 , а для обратносмещенной ОПЗ — V_1 .

Результаты применения (4) для анализа экспериментальных зависимостей $I_{\text{TSC}}(T)$ для образцов типа 2 в диапазоне 115–130 К и 215–230 К представлены в таблице. Как видно, они удовлетворительно согласуются с известными оценками [1–3] для мелких доноров в ZnO. При наличии доноров двух типов (образцы типа 1) вид ОПЗ отклоняется от формы Шоттки [16]. Однако если концентрация одного из них значительно больше, чем другого, то (4) можно использовать для оценки концентрации первого из них. Анализ показал, что большую концентрацию имеет примесный донорный уровень, которому соответствуют пики I_{TSC} в диапазонах 270–285 и 300–325 К. Предполагаем, что Δx определяется концентрацией этого примесного уровня, используя (2) можно получить оценки концентраций мелкого объемного донорного уровня, приведенные в таблице.

Проявление в образцах типа 1 примесных донорных ЛЭС с высокой концентрацией подтверждается более высокой электрической проводимостью кристаллитов σ_V . Это непосредственно видно из относительного сдвига в сторону высоких частот (f) спектров относительной диэлектрической проницаемости ε' и коэффициента диэлектрических потерь ε'' для образцов типа 1, представленных на рис. 3. Используя метод [18] для определения σ_V , получим выражение

$$\sigma_V = \frac{3\varepsilon' \cdot (\varepsilon' - \varepsilon_d)\varepsilon_c}{(\varepsilon' - \varepsilon'B)(\varepsilon' + 2\varepsilon'B)} \frac{2\pi f \varepsilon_c \varepsilon_a}{\varepsilon''}, \quad (5)$$

где $B = (\varepsilon_c/\varepsilon')[1 - (1-p)(\varepsilon'/\varepsilon_d)^{1/3}]$; ε_d — относительная диэлектрическая проницаемость межкристаллитной фазы; ε' и ε'' — величины относительной диэлектрической проницаемости и коэффициента диэлектрических

потерь на начальном участке диэлектрической дисперсии, обусловленной максвелловским разделением свободных зарядов в кристаллитах ZnO (где тангенс угла наклона зависимости $\varepsilon''(f) \approx 1$); p — объемная доля кристаллитов в керамике ($p = 0.95$). Значения σ_V , полученные в соответствии с (5), равны $\sigma_V = 1 S/m$ для образцов типа 1 и $0.4 S/m$ для образцов типа 2, что согласуется с вышеприведенными представлениями.

Концентрация ПЭС найдена с использованием выражения, приведенного в [11],

$$N_S = 1/[1.125e\beta \ln(1-p)] \int_0^{\infty} I_{TSC} dT. \quad (6)$$

Полученные значения N_S (см. таблицу) удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе [1,3].

Выводы

Получены экспериментальные данные, свидетельствующие о разрешении в температурной зависимости тока ТСД пиков, связанных с разрядом ЛЭС в прямосмещенной (при поляризации) ОПЗ и зарядом их в обратносмещенной ОПЗ, составляющих межкристаллитный потенциальный барьер оксидной варисторной керамики. Экспериментальные температурные зависимости тока ТСД исследуемой керамики могут быть интерпретированы на основе известных представлений об энергетической структуре ЛЭС в ней: наличии объемных мелкого (~ 0.07 eV) и более глубокого (~ 0.2 eV) локальных уровней в приповерхностной области кристаллитов ZnO и поверхностного уровня, обусловленного хемсорбцией кислорода (~ 0.8 eV).

Проведенные в рамках предложенной модели оценки концентраций удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе.

Список литературы

- [1] Квасков В.Б., Чернышева М.А. Электрофизические свойства и применение металлооксидных варисторов. М.: Информэлектро, 1985. 55 с.
- [2] Аморфные и полукристаллические полупроводники / Под ред. В. Хейтванга. М.: Мир, 1987. 160 с.
- [3] Gurta T.K. // J. Am. Ceram. 1990. Vol. 73. N 7. P. 1817–1840.
- [4] Гороховатский Ю.А. Основы термодеполяризационного анализа. М.: Наука, 1981. 174 с.
- [5] Киселева Л.А., Медведев Ф.К., Сейсян Е.Л. // ЖТФ. 1989. Т. 38. Вып. 11. С. 158–161.
- [6] Тонкошкур А.С. // Диэлектрики и полупроводники. 1991. № 39. С. 51–57.
- [7] Тонкошкур А.С. и др. // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 4. С. 574–576.
- [8] Eda K., Matsuoka M. // Jap. J. Appl. Phys. 1977. Vol. 16. N 1. P. 195–196.
- [9] Eda K. // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49. N 5. P. 2964–2972.
- [10] Eda K., Ida A., Matsuoka M. // J. Appl. Phys. 1980. Vol. 51. N 5. P. 2678–2684.
- [11] Тонкошкур А.С. // УФЖ. 1984. Т. 29. № 2. С. 244–247.
- [12] Pike G.E. // Grain Boundaries in Semiconductors. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1982. Vol. 5. P. 369–379.
- [13] Zivic Z. // J. of Microelectronics, Electronics Components and Materials. 1994. N 3. P. 161–171.
- [14] Авдеенко Б.К. и др. // Электротехническая промышленность. Аппараты высокого напряжения, транзисторы, силовые конденсаторы. 1979. № 2(94). С. 1–3.
- [15] Макаров В.О., Тонкошкур А.С., Черненко И.М. // Электронная техника. Сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты. 1988. № 1(70). С. 18–20.
- [16] Стриха В.И. Контактные явления в полупроводниках. Киев: Вища школа, 1982. 204 с.
- [17] Тонкошкур А.С. // Изв. вузов. Физика. 1990. № 5. С. 109–111.
- [18] Авдеенко Б.К., Тонкошкур А.С., Черненко И.М. // Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 6. С. 1028–1031.