

МЕХАНИЗМ ТОКОПЕРЕНОСА В МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ВАРИСТОРАХ НА ОСНОВЕ ZnO-Bi₂O₃

Я.Ю.ГУСЕЙНОВ, Ф.Д.КАСИМОВ

*Бакинский Государственный Университет
Азербайджанское Национальное Аэрокосмическое Агентство*

Проведен анализ механизма токопере­носа в системе ZnO-Bi₂O₃-ZnO на основе модели бикристалла при условии полного заполнения поверхностных состояний при криогенных температурах. Показано, что нелинейность ВАХ ZnO<Bi> обусловлена не собственно прослойкой между кристаллитами, а потенциальным барьером на границе зерна.

Развитие электроники в значительной степени связано с расширенным применением приборов с нелинейной характеристикой, на основе которых могут быть реализованы устройства стабилизации напряжения, ограничения токов, переключения и памяти, амплитудной и частотной модуляции сигналов, управления электролюминесцентными индикаторами и жидкокристаллическими дисплеями и многие другие важные задачи [1].

Химической основой большинства нелинейных оксидных полупроводников является оксид цинка, легированный ионами различных металлов. Нелинейность ВАХ обусловлена спектром поверхностных состояний и связанным с ними обедненным слоем на границах кристаллитов, образующимся благодаря легирующим примесям, важнейшими из которых считаются Bi, Co, Mn, Sb, Cr [2]. Поскольку ранее, при исследовании электро- и фотопроводимости пленок Bi₂O₃ нами были установлены нели-

нейность ВАХ и прыжковый характер проводимости [3, 4], то, несомненно, представляло интерес выявление механизма проводимости структур ZnO-Bi₂O₃-ZnO, являющейся одной из основных систем металлооксидных варисторов (МОВ).

В данной работе проведен анализ физического механизма проводимости в системе ZnO-Bi₂O₃-ZnO на основе модели межкристаллитной границы в виде контакта полупроводник-полупроводник. Контакт двух идентичных полупроводников (бикристалл) в отсутствие электрического поля характеризуется симметричным потенциальным барьером, образованным локализованными поверхностными состояниями. По теории проводимости бикристалла, развитой в [5] для случая полного заполнения поверхностных состояний, в диффузионном приближении ток задается следующим выражением:

$$J = \frac{\mu k T N_s}{4L^2} \left(1 - \frac{q^2 V^2}{16\phi_0} \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right) \right] \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT} + \frac{qV}{2kT} - \frac{q^2 V^2}{16kT\phi_0}\right) \quad (1)$$

где μ - подвижность носителей в объеме зерен, N_s - плотность пограничных состояний на межгранульной стенке, V - напряжение, T - температура, $\phi_0 = \pi q^2 N_s / 2\epsilon N_D$ - высота межгранульного потенциального барьера, N_D - концентрация доноров в объеме полупроводника,

$L = (\epsilon k T / 4\pi q^2)^{1/2}$ - диффузионная длина пробега. Учитывая число межгранульных барьеров χ и вводя параметр $a = q / 8\phi_0 \chi$ из уравнения (1) при условии $qU / \chi k T \ll 1$, где $U = \chi V$, можно получить

$$J = \frac{q V N_s}{4\chi L^2} U \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT}\right) \quad (2)$$

а при $qU / \chi k T \gg 1$

$$J = \frac{\mu k T N_s}{4L^2} (1 - 4a^2 U^2) e^{-\phi_0/kT} \exp\left[\frac{q}{2\chi k T} (U - aU^2)\right] \quad (3)$$

Уравнение (2) описывает линейный участок ВАХ и соответствует уравнению, полученному впервые Петрицем [6], а уравнение (3) учитывает характер обедненных слоев на границах зерен и дает экспоненциальную зависимость $(1/1 - 4a^2 U^2) \sim (U - aU^2)$

В [7] была предложена уточненная модель бикристалла с учетом зависимости концентрации носителей в объеме зерен от приложенного напряжения, что подтвердилось экспериментально на наших образцах.

Экспериментальные образцы были изготовлены по толстопленочной технологии. Пленки ZnO из стеклообразной фазы, образованной смесью оксидов Bi₂O₃-BaO-PbO наносились на керамическую подложку Al₂O₃ в виде пасты. Предварительно с помощью напыления и фотолитографии формировались электроды из серебра. Поскольку температура отжига цинкооксидной пасты намного выше температуры вжигания серебра то при планарной конструкции достаточна лишь одна термообра-

ботка. Для варисторов планарного типа коэффициент нелинейности β достигал 40 при варисторном напряжении свыше 100В.

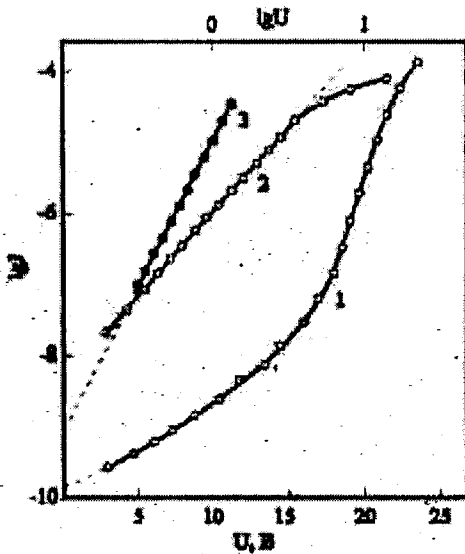


Рис.1. Низкотемпературные (77К) ВАХ пленок ZnO<Bi>

На рис.1 приведены типичные ВАХ планарных пленок ZnO<Bi>, построенные в координатах $lg I$ от $lg U$ (кривая 1), $lg I$ от U (кривая 2) и $lg(I/1-4a^2U^2)$ от $U-aU^2$ (кривая 3), где I - ток, а U - напряжение на образце. На ВАХ отчетливо проявляются три области: $I \sim U$ (кривая 1, малые U), $lg(I/1-4a^2U^2) \sim U-aU^2$ (кривая 3, средние U) и $I \sim U^2$ (кривая 1, высокие значения U). Линейная и экспоненциальная области ВАХ описываются уравнениями (2) и (3).

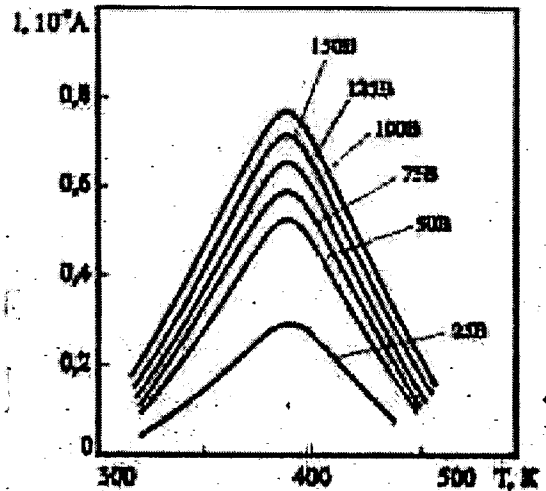


Рис.2. Термостимулированные токи в варисторах ZnO<Bi> при различных напряжениях.

Значение величины $a=q/8\chi\phi_0$, необходимое для построения графика $Iq((I/1-4a^2U^2))$ от $U-aU^2$ определяется по экспериментальной ВАХ методом итераций. Чтобы найти первое приближение по a строится график $lg I$ от U (кривая 2), получающийся из (3) при $aU \ll 1$ и решается система уравнений, записанных для двух значений токов, одно из которых берется на линейном участке этого графика, а второе - в области его отклонения от линейного закона.

$$I_1 = \frac{\mu k T N_s}{4L^2} (1 - 4a^2 U_1^2) e^{-\phi_0/kT} \exp \left[\frac{q}{2\chi k T} (U_1 - aU_1^2) \right] \quad (4)$$

$$I_2 = \frac{\mu k T N_s}{4L^2} (1 - 4a^2 U_2^2) e^{-\phi_0/kT} \exp \left[\frac{q}{2\chi k T} (U_2 - aU_2^2) \right]$$

Разделив I_2 на I_1 получим:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{1 - 4a^2 U_2^2}{1 - 4a^2 U_1^2} \exp \left[\frac{q}{2\chi k T} (U_2 - aU_2^2 - U_1 - aU_1^2) \right] \quad (5)$$

Логарифмируя уравнение (5) и решая его относительно a , находим

$$a = \frac{1}{U_2 + U_1} - \frac{2\chi k T}{q} \frac{\Delta \ln I}{U_2^2 - U_1^2} \quad (6)$$

Величина χ , входящая в (6), определяется по наклону линейного участка зависимости $lg I$ от U . Действительно, приняв в (3) $aU \ll 1$, имеем

$$J = \frac{\mu k T N_s}{4L^2} e^{-\phi_0/kT} \exp \frac{qU}{2\chi k T} \quad (7)$$

Логарифмируя это уравнение, получаем

$$\ln j = \ln \frac{\mu k T N_s}{4L^2} - \frac{\phi_0}{kT} + \frac{qU}{2\chi k T}$$

откуда находим

$$\chi = \frac{qU}{2kT \ln I} \quad (8)$$

Значение ϕ_0 находится по вычисленному значению величины a из формулы $a = q/8\phi_0\chi$.

Таким образом, находятся величины a , χ и ϕ_0 в первом приближении и график перестраивается в координатах $\lg(I/1-4a^2U^2)$ от $U-aU^2$. Из этого графика с помощью уравнений (6) и (8) находится следующее приближение этих величин и т.д.

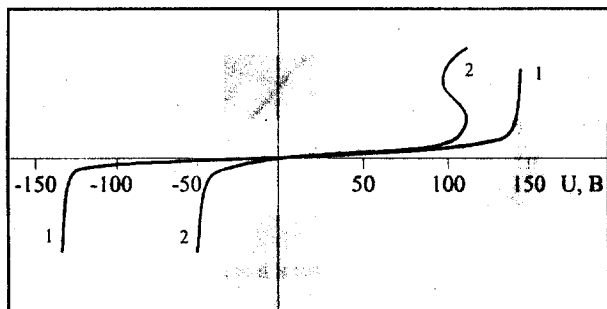


Рис. 3. Изменение ВАХ Варисторов ZnO<Bi> 1) исходная ВАХ; 2) S-образная, несимметричная ВАХ

Как следует из теории [5], при достаточно высоких напряжениях межгранульные барьеры понижаются полем настолько, что полупроводник становится квазиднородным. Это означает, что при таких напряжениях экспоненциальная область ВАХ должна смениться на менее резкую зависимость I от U . Как видно из экспериментальных ВАХ при высоких напряжениях наблюдается подобный переход к квадратичной зависимости, которая характерна для токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ). Это дает возможность определять подвижности носителей из соотношения:

$$I = \frac{2\epsilon\mu U^2 w}{\pi H^2} \quad (9)$$

Расчет параметров структур ZnO<Bi> из графиков рис.1 дал значения χ и ϕ_0 приблизительно 340 и 0,75эВ. Вычисленные по формуле $d=H/\chi$ значения размера зерна оказались порядка 0,5мкм.

Дальнейшие расчеты позволили вычислить и остальные электрофизические параметры системы ZnO<Bi>, которые хорошо согласуются с данными, полученными в [8]: $N_D=3 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$, $N_S=4,3 \cdot 10^9 \text{см}^{-3}$.

Для исследования структуры энергетических уровней использовался также метод термостимулированных токов (ТСТ), принцип которого состоит в следующем: при определенной температуре (температура смещения) внешним возбуждением (напряжение смещения) ловушки для носителей заряда в полупроводнике переводят в неравновесное состояние. Затем температура снижается до тех пор, пока ток через образец практически не прекратится. К образцу прикладывают некоторое напряжение и осуществляют нагрев с постоянной скоростью, регистрируя изменение проводимости, обусловленное опустошением ловушек. Температура максимума ТСТ

связана с глубиной ловушек относительно дна зоны проводимости равной:

$$\phi \approx kT_m \ln \left[\frac{N_c(T_m)}{n_m} \right] \quad (10)$$

где T_m - температура максимума ТСТ, N_c , n_m - эффективная плотность состояний в зоне проводимости и концентрация носителей при температуре T_m . Приблизительно глубину ловушек можно оценить по формуле $\phi \approx 23kT_m$. Для данных, приведенных на графиках рис.2, глубина ловушек порядка 0,8эВ, что также согласуется с данными, полученными в [8] и из интерпретации ВАХ.

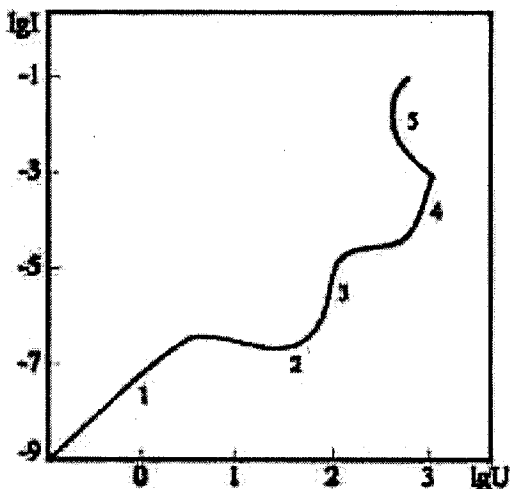


Рис. 4. ВАХ варисторов ZnO<Bi> при комнатной температуре: 1- линейный, 2 - экспоненциальный; 3- участок ОС

При прохождении через варистор постоянного тока более 0,1А на ВАХ появляется участок отрицательного сопротивления, связанный с джоулевым разогревом, после чего ВАХ теряет симметричность и приобретает диодный характер (рис.3). данный результат подтверждает, что напряжение одной полярности селективно пробивает один из потенциальных барьеров на границах зерен, а именно тот, который при данной полярности был включен в обратном направлении. Аналогичное явление, описанное в [9] наблюдалось также в пленках поликристаллического кремния.

Подытоживая приведенные выше результаты можно сделать следующие выводы. ВАХ структур ZnO<Bi> содержат 5 участков (рис.4). Первые два участка объясняются наличием потенциальных барьеров на границах зерен, сублинейный участок обусловлен заполнением глубоких ловушек при инжекции носителей, последующий квадратичный участок связан с токами ограниченными пространственным зарядом при полном заполнении ловушек. Поскольку потенциальные барьеры существуют на обеих сторонах зерна вдоль направления протекания тока, то при любой полярности смещения один из барьеров включен в прямом направлении, а другой в обратном, поэтому ВАХ - симметрична. На более высоких напряжениях наблюдается участок ОС, обусловленный генерацией носителей с глубоких ловушек.

Таким образом, можно считать, что нелинейность ВАХ ZnO<Bi> связана не с межзерненным промежутком, а с потенциальными барьерами и глубокими ловушками

на границах зерен, так как пробой прослойки не привел бы к асимметрии ВАХ.

- [1] Аморфные и поликристаллические полупроводники. -Под ред. В.Хейванга, М., Мир, 1987, с. 160.
- [2] G.D. Mahan, L.M. Levinson, H.R. Philips. J.Appl.Phys., 1979, v.50, p.2799.
- [3] Yu.A. Vidadi, Ya.Yu. Guseinov, V.E. Bagiev. Physica, North-Holland, 1991, B173, p.415-418.
- [4] A.A. Agasiev, Ya.Yu. Guseinov. Phys.Stat.Sol., 1993, (a), v.136, p.473-482.
- [5] И.Б. Гольдман, А.Г. Ждан. ФТП, 1976, т.10, вып.10, с.1839-1845.
- [6] R.L. Petritz. Phys.rev., 1956, v.104, №6, p.1508-1516.
- [7] К.М. Доцанов. ФТП, 1994, т.28, вып.4, с.692-700.
- [8] В.Б. Квасков, М.А. Чернышева. М.: Информэлектро, 1985, с.55.
- [9] А.Н. Сербезнов, С.А. Гаряинов, Ф.Д. Касимов и др. Негатроника. Новосибирск, Наука, 1995, с. 314.

Y. Y. Hüseyinov, F. D. Qasimov

ZnO-Bi₂O₃ ƏSASINDA METAL-OKSİD VARİSTORLARINDA YÜKDAŞINMA MEXANİZMI

Aşağı temperaturalarda səth hallarının tam doyma halında bikristal modeli əsasında ZnO-Bi₂O₃-ZnO sisteminde yükdaşınma mexanizminin təhlili aparılmışdır. Göstərilmişdir ki, ZnO<Bi> - nin qeyri-xəttiliyi kristallitlər arası aralıq gatla deyil, dənəciklər sərhəddindəki potensial çəpərlə sərtlənmişdir.

Ya.Yu.Guseinov, F.D.Kasimov.

MECHANIZM OF CURRENT TRANSFER IN METAL OXIDE VARISTORS ON THE BASE ZnO-Bi₂O₃

The analysis of conductivity in ZnO-Bi₂O₃-ZnO on the base of bicrystal model under the condition of the full completion of surface states at the cryogenic temperature was carried out.

It was shown, that non-ohmic ZnO<Bi> is the cause of potential barriers at the grain surface, but not inter grain layer.

Дата поступления: 02.09.99

Редактор: Б.Г. Тагиев