

В. С. Ханецкий, Ю. А. Тонкошкур

*Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара*

## ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ДАННЫМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ДЕПОЛЯРИЗАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Запропоновано і досліджено метод обробки релаксаційних залежностей струмів ізотермічної деполаризації в гетерогенних напівпровідникових матеріалах з використанням апроксимуючої функції Кольрауша-Уільямса-Ватта  $f_{квв}(t)$ . В якості моделі елементу неоднорідної структури використовувалась одновимірна комірка, що представляє собою напівпровідниковий шар товщиною порядку 10 мкм, який є ізольованим з обох боків межкристалітними потенційними бар'єрами. Ці бар'єри створені збідненими приповерхніми областями просторового заряду напівпровідника, між якими розташована тонка плівка діелектричної фази товщиною від 2 і більше нм. На межі напівпровідник-діелектрик розташовані поверхневі локальні стани одного типу. Значення використаних параметрів: енергії іонізації, концентрації і коефіцієнту захвату електронів із зони провідності напівпровідника обрані такими, що відповідають реальним для варисторної кераміки на основі оксиду цинку. Для визначення параметрів апроксимуючої функції  $f_{квв}(t)$  використані як часові так і спектральні характеристики деполаризаційного струму. Застосування функції  $f_{квв}(t)$  при інтерпретації кінетичних залежностей струму обумовлює наявність деякого розподілу часів релаксації в неоднорідній структурі, що розглядається. Визначені зв'язки між параметрами функції  $f_{квв}(t)$  і характеристиками локалізованих електронних станів гетерогенного матеріалу. Похибки визначення енергії іонізації і коефіцієнту захвату локалізованих станів не перевищують 1 %.

**Ключові слова:** деполаризація, струм, ізотермічний, гетерогенний, напівпровідник, локалізовані електронні стани.

Предложен и исследован метод обработки релаксационных зависимостей токов изотермической деполаризации в гетерогенных полупроводниковых материалах с использованием аппроксимирующей функции Кольрауша-Уильямса-Ватта  $f_{квв}(t)$ . В качестве модели элемента неоднородной структуры использовалась одномерная ячейка, представляющая собой полупроводниковый слой толщиной порядка 10 мкм, изолированный с обеих сторон межкристаллитными потенциальными барьерами. Эти барьеры образованы обедненными приповерхностными областями пространственного заряда полупроводника, между которыми расположена тонкая пленка диэлектрической фазы толщиной от 2 и более нм. На границе полупроводник-диэлектрик расположены поверхностные локальные состояния одного типа. Значения использованных параметров: энергии ионизации, концентрации и коэффициента захвата электронов из зоны проводимости полупроводника выбраны соответствующими реальным для варисторной керамики на основе оксида цинка. Для определения параметров аппроксимирующей функции  $f_{квв}(t)$  использованы как временные так и спектральные характеристики деполаризационного тока. Применение функции  $f_{квв}(t)$  при интерпретации кинетических зависимостей тока предполагает наличие определенного распределения времен релаксации в рассматриваемой неоднородной структуре. Определены связи между параметрами функции  $f_{квв}(t)$  и характеристиками локализованных электронных состояний гетерогенного материала. Погрешности определения энергии ионизации и коэффициента захвата локализованных состояний не превышают 1 %.

**Ключевые слова:** деполаризация, ток, изотермический, гетерогенный, полупроводник, локализованные электронные состояния.

Method of processing the relaxation dependences of the isothermal depolarization currents in heterogeneous semiconductor materials using the approximating function Kohlrausch-Williams-Watts  $f_{квв}(t)$  is proposed and investigated. As a model of the inhomogeneous structure element is used one-dimensional cell presented a semiconductor layer with thickness order of 10 microns, isolated from both sides of intergranular potential barriers. These barriers are formed by depleted near-surface space-charge regions of a semiconductor, between regions is located the thin film of the insulating phase with thickness of 2 nm or more. At the semiconductor-insulator surface are local states of the same type. The values of the parameters used: ionization energy, concentration and capture coefficient of electrons from the conduction band of a semiconductor selected corresponding to the actual for the varistor ceramics based on zinc oxide. To determine the parameters of the approximating function  $f_{квв}(t)$  used both temporal and spectral characteristics of depolarizing current. Application the function  $f_{квв}(t)$  for the interpretation of the kinetic dependences of current assumes a certain distribution of relaxation times in this heterogeneous structure. The relationship between parameters of the function  $f_{квв}(t)$  and the characteristics of localized electronic states of heterogeneous material is determined. Error of the ionization energy and the capture coefficient of the localized states determination do not exceed 1 %.

**Key words:** depolarization, current, isothermal, heterogeneous, semiconductor, localized electronic states.

## Введение

В последнее время интенсифицировалось применение изотермического деполяризационного анализа для исследования электронных локализованных состояний в неоднородных полупроводниковых структурах с межкристаллитными потенциальными барьерами (в частности, варисторной металлоксидной керамике) [1; 2]. Тем не менее, задача построения теоретических моделей, учитывающих неупорядоченно-неоднородную структуру таких материалов, до настоящего времени является неразрешенной. Это связано как с наличием математических трудностей, так и с недостаточным уровнем исследованности электронных процессов в них.

Одним из перспективных направлений преодоления указанных трудностей при изотермическом деполяризационном анализе гетерогенных полупроводниковых материалов является использование аппроксимационных методов для описания кинетики релаксационного тока, в частности, с использованием функции Кольрауша-Уильямса-Ватта  $f_{KWW}(t)$ . При этом важным является определение связей между параметрами указанной функции и физическими характеристиками локализованных состояний.

В настоящей работе методами численного моделирования:

- апробированы конкретные алгоритмы обработки релаксационных зависимостей токов изотермической деполяризации с использованием функции  $f_{KWW}(t)$ ;
- проведен анализ связей между параметрами этой функции и характеристиками локализованных электронных состояний, обуславливающих токи изотермической деполяризации в гетерогенных полупроводниковых материалах.

## Модель неоднородной структуры

В качестве модели элемента неоднородной структуры использовалась одномерная ячейка, представляющая собой полупроводниковый слой (толщиной  $\sim 10$  мкм), изолированный с обеих сторон межкристаллитными потенциальными барьерами. Эти барьеры образованы обедненными приповерхностными областями пространственного заряда полупроводника, между которыми расположена тонкая пленка диэлектрической фазы толщиной в 20 Å и более. На границах полупроводник–диэлектрик расположены поверхностные локальные состояния одного типа (энергия ионизации  $\Delta E_S$ , концентрация  $N_S$  и коэффициент захвата электрона из зоны проводимости полупроводника  $c_{nS}$ ). Значения всех использованных параметров структуры выбраны соответствующими реальным для варисторной керамики на основе оксида цинка [1–3].

В первом приближении выражение для тока изотермической деполяризации такого материала согласно [4] имеет вид

$$j_{ID}^{(LS)}(t) = j_0^{(LS)} \cdot \exp(-t/\tau_{LS}), \quad (1)$$

где

$j_0^{(LS)} = -ec_n N_S n_1 \cdot (f_{POL}^{(1)} - f_{POL}^{(2)})$ ;  $\tau_{LS} \approx (c_n n_S)^{-1}$ ;  $n_1 = N_C \exp(-\Delta E/k_B T)$  концентрация электронов в зоне проводимости, при условии совпадения уровня Ферми с энергетическим уровнем локальных состояний  $\Delta E$ ;  $c_n$  – коэффициент захвата электронов из зоны проводимости полупроводникового кристаллита;  $f_{POL}^{(1,2)}$  – распределения электронов на границах полупроводникового слоя при  $V=V_{POL}$  ( $V_{POL}$  – величина поляризующего напряжения), которые находят решением системы уравнений непрерывности электрической индукции и потенциала при поляризации;  $N_C$  – эффективная плотность состояний в зоне проводимости полупроводника;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

При учете структурно-электрической неупорядоченности рассматриваемого объекта выражение (1) целесообразно преобразовать к виду

$$j_{ID}(t) = j_{ID}(0) \cdot f_{KWW}(t) = j_{ID}(0) \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (2)$$

где  $j_{ID}(0) = Q/\tau$ ;  $Q$  – заряд участвующий, в процессах поляризации и деполяризации;  $\tau$  – постоянная (наиболее вероятное время) релаксации заряда;  $\beta$  – параметр, позволяющий описать распределение времен релаксации.

В эксперименте, как правило,  $\beta$  принимает значения меньше единицы. Зависимости (2) представлялись в виде таблиц  $j_{ID}^{(k)}$  от  $t_k$ , где  $k=0,1,\dots,K$  и использовалась в качестве данных для тестирования описываемой ниже методики анализа релаксационных кривых изотермического деполяризационного тока. Вид экспериментальных зависимостей, принятых за основу показан на рис. 1.

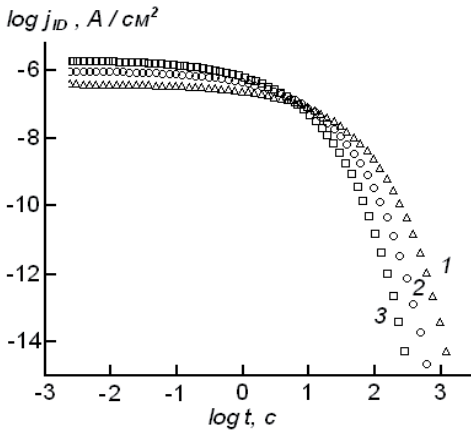


Рис. 1. Релаксационные зависимости тока  $j_{ID}(t)$  в двойных логарифмических координатах, при  $\beta = 0,5$ ;  $\Delta E = 0,25$  эВ;  $N_s = 10^{13}$  см $^{-3}$ ;  $c_n = 10^{-14}$  см $^3$ /с и  $T, K$ : 1 – 275; 2 – 300; 3 – 325

### Определение параметров аппроксимирующей функции

В предлагаемом методе для определения параметров функции Кольрауша-Уильямса-Ватта  $f_{KWW}(t)$  использовались как временные, так и спектральные зависимости деполяризационного тока.

При нахождении величины неизвестного коэффициента  $\beta$  исходная дискретная зависимость представляется в координатах  $t \times \left[ d\left(\log j_{ID}^{(k)}\right)/dt \right]$  и  $\log\left(j_{ID}^{(k)}\right)$ ,  $k = 0, 1, \dots, K$  ( $K$  – число ее точек). В этих координатах зависимость (2) имеет вид прямой. Параметр  $\beta$ , являющийся тангенсом угла наклона этой прямой, был получен с использованием метода наименьших квадратов. Для использованных тестовых зависимостей (рис. 1) получено значение  $\beta = 0,49$  (истинное значение  $\beta = 0,5$ ).

Для определения постоянной релаксации заряда  $\tau$  использовали мнимую составляющую спектра  $J_{ID}(\omega)$ , полученную с помощью интегрального синус-преобразования [5; 6] временной зависимости (2)

$$J(\omega) = \begin{cases} \frac{2}{\pi} \sum_{i=0}^{n-1} \int_{t_0 + \frac{2\pi}{\omega} i}^{t_0 + \frac{2\pi}{\omega} (i+1)} \overline{j_{ID}}(t) \sin(\omega t) dt + \frac{2}{\pi} \sum_{i=0}^{n-1} \int_{t_0 + \frac{2\pi}{\omega} n}^{t_K} \overline{j_{ID}}(t) \sin(\omega t) dt, & \frac{2\pi}{\omega} < (t_K - t_0); \\ \frac{2}{\pi} \sum_{i=0}^{n-1} \int_{t_0}^{t_K} \overline{j_{ID}}(t) \sin(\omega t) dt, & \frac{2\pi}{\omega} \geq (t_K - t_0); \end{cases} \quad (3)$$

где  $n = \text{trunc}\left(\frac{t_K - t_0}{2\pi/\omega}\right)$ ;  $t_0$  и  $t_K$  – диапазон времени, где фиксировались значения деполяризационного тока;  $\omega$  – угловая частота. Непрерывная функции  $\overline{j_{ID}}(t)$  выра-

жалась через линейную интерполяцию дискретной зависимости  $\log [j_{ID}^{(k)} (\log t_k)]$ . Интегралы в (3) вычислялись стандартными функциями пакета Mathcad.

На рис. 2 представлены полученные таким образом спектральные характеристики тока изотермической деполяризации.

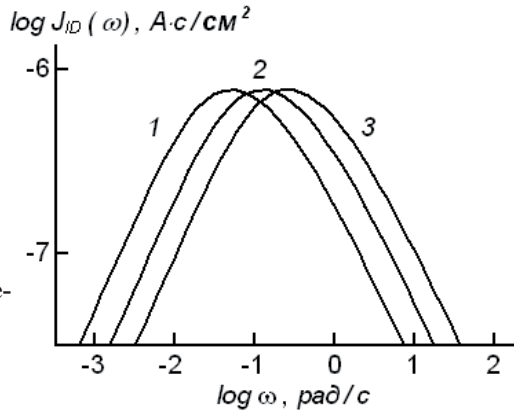


Рис. 2. Спектральные зависимости тока деполяризации  $J_{ID}(\omega)$ , соответствующие релаксационным  $j_{ID}(t)$  характеристикам, приведенным на рис. 1

Значение  $\tau$  может быть найдено по частоте максимума зависимости  $J_{ID}(\omega)$ , которая связана с этим параметром следующим приближенным выражением

$$\omega_{\max} \tau = \left[ \frac{\beta}{\Gamma(2/\beta)} \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где  $\Gamma(x)$  – гамма функция [7].

Более точные соотношения между  $\omega_{\max}$  и  $\tau$  могут быть получены численными методами в виде таблиц по методике работы [8]. На рис. 3 представлены соответствующие графические зависимости, где частота  $\omega_{\max}$  определялась непосредственно из спектральных зависимостей  $J_{ID}(\omega)$ . Как видно, (4) удовлетворительно описывает зависимость  $\omega_{\max} \tau$  от  $\beta$  в диапазоне  $\beta \geq 0.5$ . При меньших  $\beta$  использовалась сплайновая интерполяция [9], где узловые точки находились численными методами (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость  $\omega_{\max} \tau$  от  $\beta$  в диапазоне от 0,1 до 3

$\beta$	$\log(\omega_{\max} \tau)$	$\beta$	$\log(\omega_{\max} \tau)$	$\beta$	$\log(\omega_{\max} \tau)$
0,10	-10,186	0,50	-0,681	0,90	-0,071
0,15	-5,670	0,55	-0,573	1,00	0
0,20	-3,661	0,60	-0,441	1,10	0,072
0,25	-2,565	0,65	-0,343	1,25	0,089
0,30	-1,891	0,70	-0,263	1,50	0,190
0,35	-1,436	0,75	-0,215	2,00	0,275
0,40	-1,115	0,80	-0,151	2,50	0,305
0,45	-0,883	0,85	-0,108	3,00	0,319

Полученные параметры релаксационной функции  $f_{КВВ}(t)$  удовлетворительно совпадают с данными тестирующей функции.

Относительная погрешность не превышает 0,5 %. Следует отметить, что интегрирование зависимости  $j_{ID}(t)$  приводит к следующему выражению для величины заряда, участвующего в процессе деполяризации:

$$Q = \int_0^{\infty} j_{ID}(t) dt = j_{ID}(0) \int_0^{\infty} \exp[-(t/\tau)^\beta] dt = j_{ID}(0) \frac{\tau}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right). \quad (5)$$

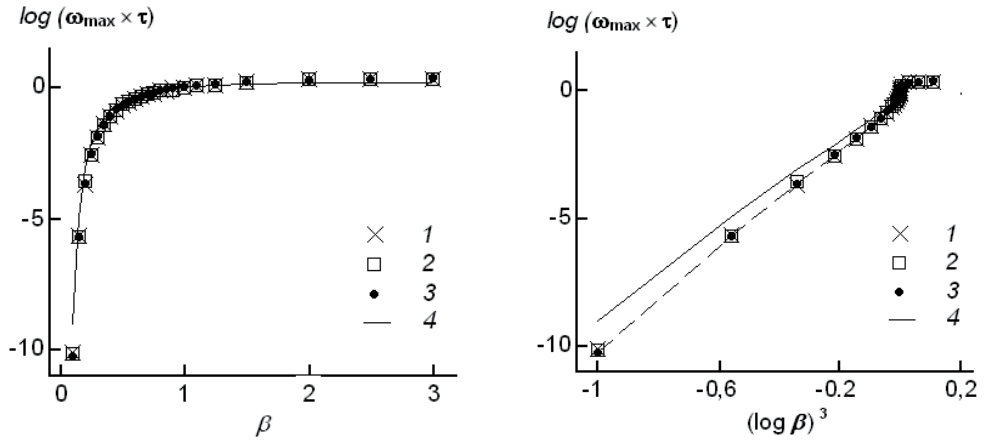


Рис. 3. Зависимости величины  $\omega_{\max} \times \tau$  от  $\beta$  в разных координатах (а) и (б) для  $\tau$ , с: 1 –  $10^3$ ; 2 –  $10$ ; 3 –  $10^{-1}$ . Кривая 4 соответствует приближенной формуле (4)

**Определение параметров локализованных состояний.** Использование функции  $f_{KWW}(t)$  вместо экспоненциальной зависимости (1) при интерпретации кинетических зависимостей тока изотермической деполяризации предполагает наличие определенного распределения времен релаксации  $\tau_{LS}$  в рассматриваемой модели неоднородной структуры. При этом значения параметров  $f_{KWW}(t)$ , определяющие характеристики локализованных состояний. Учитывая статистический характер этих зависимостей, обусловленный неупорядоченными структурными свойствами исследуемой физической системы, в первом приближении можно принять, что  $\tau = \tau_{LS}$ , где величины  $c_n$  и  $\Delta E$ , его определяющие являются наиболее вероятными. В рамках такого предположения для определения указанных параметров локализованных состояний можно использовать кинетические зависимости деполяризационного тока при разных температурах (рис. 1). Приведенные здесь расчетные соотношения корректны в предположении, что параметр аппроксимирующей функции  $\beta$  не зависит от температуры.

Энергию ионизации локализованных состояний можно найти из температурной зависимости времени релаксации по формуле  $\Delta E = \ln(10) \cdot k_B \cdot \Delta[\log \tau(T)] / \Delta(1/T)$  (см. обозначения в (1)). Здесь  $\Delta[\log \tau(T)]$  относительное изменение времени релаксации  $\tau$  при изменении обратной температуры на величину  $\Delta(1/T)$ .

Учитывая, что частота максимума спектра релаксационной зависимости  $\omega_{\max}$  обратно пропорциональна времени релаксации  $\tau$  и коэффициент пропорциональности независим от температуры (см. соотношение (4) и табл. 1), величину  $\Delta E$  можно найти из спектральных зависимостей деполяризационного тока, полученных при различных температурах

$$\Delta E = -\ln(10) \cdot k_B \cdot \frac{\Delta(\log \omega_{\max})}{\Delta(1/T)}, \quad (6)$$

где  $\Delta(\log \omega_{\max})$  – смещение максимума или всего спектра  $J_{ID}(\omega)$  при изменении температуры.

Температурные зависимости  $\tau$  и  $\omega_{\max}$  для тестовых зависимостей рис. 1, представленные на рис. 4 в координатах  $(\log \tau, 1/T)$ , линейны. Найденные значение энергии ионизации  $\Delta E$  представлены в табл. 2.

Учитывая, что  $\tau_{LS} = \tau$ , а также значения  $\omega_{\max}$  и  $\Delta E$ , можно получить

$$c_n(T) = \frac{\omega_{\max}(T)}{K(\beta) \cdot N_C} \exp\left[\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}\right], \quad (7)$$

где  $T$  – произвольная фиксированная температура;  $K(\beta) = \omega_{\max} \cdot \tau$ .

Полученные значения  $c_n(300\text{ K})$  для тестовых зависимостей рис. 1, представлены в табл. 2.

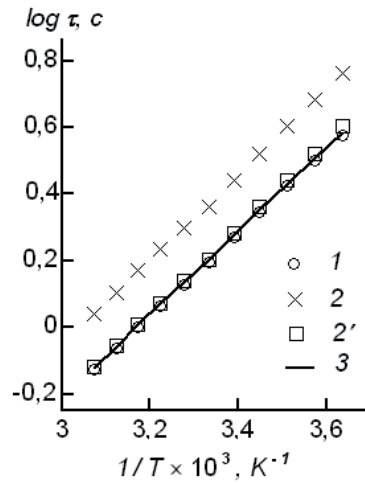


Рис. 4. Температурные зависимости времени релаксации деполяризационного тока  $\tau(T)$  (1) и обратной частоты  $1/\omega_{max}(T)$  максимума его спектральной зависимости  $J_{ID}(\omega)$ , полученной непосредственно из (4) – (2) и интерполяцией данных табл. 1 – (2'). Зависимость для базовой модели, используемой для тестирования обозначена как (3)

Таблица 2

Параметры локализованных электронных состояний

Параметр	Тестирующая зависимость	Оценка из спектральных зависимостей, формулы (6) и (7)
Энергия ионизации $\Delta E$ , эВ	0,6	0,59
Коэффициент захвата электронов $c_n$ , см <sup>3</sup> /с	$10^{-14}$	$9,838 \cdot 10^{-15}$ { $6,78 \cdot 10^{-15}$ для приближенной формулы (6)}

Полученные оценки показали, что погрешности определения энергии ионизации и коэффициента захвата локализованных состояний с использованием предложенного метода обработки данных кинетики деполяризационного тока незначительны (не превышают 1 %).

Выводы

Исследован алгоритм обработки релаксационных зависимостей токов изотермической деполяризации с использованием аппроксимирующей функции Кольрауша-Уильямса-Ватта. Показано, что параметры функции могут быть определены с точностью, достаточной для анализа процессов проводимости в гетерогенных полупроводниковых материалах. Показано, что путем отождествления постоянной времени этой функции с наиболее вероятным временем релаксации локализованных электронных состояний в неоднородных полупроводниковых структурах, можно получить достоверные оценки их параметров (энергии ионизации и коэффициента захвата электронов).

Библиографические ссылки

1. Тонкошкур А. С. Особенности изотермической деполяризации в оксидно-цинковой варисторной керамике / А. С. Тонкошкур, И. В. Гомилко, А. Ю. Ляшков // Неорганические материалы. – 1998. – Т. 34, № 9. – С. 1123–1127.
2. Tsonos C. Dielectric response of ZnO-based varistor / C. Tsonos, A. Kanapitsas, E. Neagu, I. Stavrakas, C. Anastasiades, D. Triantis, P. Pissis // 6<sup>th</sup> International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems. – Rome, Italy. – 2009. – P. 175.
3. Gupta T. K. Application of Zinc Oxide Varistors / T. K. Gupta // J. Am. Ceram. – 1990. V. 73, № 7. – P. 1817–1840.

4. **Тонкошкур Ю. А.** Изотермическая деполяризация в металлоксидных керамических варисторных структурах / Ю. А. Тонкошкур // I-а наукова-практична конф. «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка»: Тези доповідей. – Кременчук, 2011. – С. 62–64.

5. **Neagu E. R.** A new method for analysis of isothermal discharging current / E. R. Neagu, R. M. Neagu // Thin Solid Films. – 2000. – V. 358. – P. 283–291.

6. **Baeurle S. A.** A new semi-phenomenological approach to predict the stress relaxation behavior of thermoplastic elastomers / S. A. Baeurle, A. Hotta, A. A. Gusev // Polymer. – 2005. – V. 46, № 12. – P. 4344–4354.

7. **Корн Г.** Справочник по математике. Для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн – М., 1974. – 832 с.

8. **Dishon M.** Stable Law Densities and Linear Relaxation Phenomena / M. Dishon, G. H. Weiss and J. T. Bendler // J. Res. N. B. S. – 1985. – V. 90, № 1. – 27–39.

9. **Бабак В. П.** Обробка сигналів / В. П. Бабак, В. С. Хандецкий, Е. Шрюфер. – К., 1999. – 495 с.

*Надійшла до редколегії 13.07.12.*