

ЕЛЕКТРОМІГРАЦІЙНА МОДЕЛЬ ДЕГРАДАЦІЇ  
МЕТАЛОКСИДНИХ ВАРИСТОРНИХ СТРУКТУРО.В. ІВАНЧЕНКО,<sup>1</sup> О.С. ТОНКОШКУР<sup>2</sup><sup>1</sup>Український державний хіміко-технологічний університет

(Просп. Гагаріна, 8, Дніпропетровськ 49005; e-mail: ivanchenkoav@ukr.net)

<sup>2</sup>Дніпропетровський національний університет ім. Олеса Гончара

(Просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ 49010; e-mail: tonkoshkuras@mail.ru)

УДК 537.311.322:621.316.9  
© 2012

Наведено результати моделювання впливу міграції іонів у напівпровідникових кристалітах оксиду цинку при тривалому протіканні робочого електричного струму на вольт-амперні характеристики варисторних структур і визначення умов та параметрів, придатних для контролю процесу їхньої незворотної деградації.

Встановлено, що більш схильна до змін (накопичення приповерхневої концентрації донорів, зменшення висоти й товщини) складова міжкристалітного потенціального бар'єра, яка утворюється областю просторового заряду кристаліта, є зворотно зміщеною під час протікання деградаційного струму. У процесі деградації варисторна ділянка прямої (стосовно струму деградації) гілки вольт-амперної характеристики (ВАХ) більше зміщується в область менших напруг, а струм витоку більше зростає для слабонелінійної ділянки зворотної гілки ВАХ.

Показано відповідність тенденцій зміни основних варисторних параметрів (зниження класифікаційної напруги, зменшення коефіцієнта нелінійності та збільшення струму витоку), котрі одержані з аналізу розвинутої моделі, відомим експериментальним даним і можливість оцінки коефіцієнта дифузії заряджених донорів та використання цього параметра у контролі працездатності виробів на основі варисторних оксидно-цинкових структур з тунельною вольт-амперною характеристикою.

## 1. Вступ

Проблема деградації варисторів і інших електронних елементів на основі оксидно-цинкової нелінійної кераміки у процесі експлуатації виникла практично одночасно з початком їхнього широкого застосування й дотепер залишається однією з найменш вивчених, хоча і є предметом великої кількості досліджень [1–7].

Останнім часом встановлено такі причини дрейфу її електричних параметрів: поляризаційні процеси, зумовлені переміщенням і захопленням на енергетичні пастки вільних електронів [7–9]; адсорбція-десорбція кисню у процесі нагрівання [10, 11]; міграція іонів в електричному полі (як правило, також при підвищених температурах) [2, 3, 12, 13]. Перші два механізми деградації відносять до зворотних. Вони є найбільш вивченими, зокрема для них розроблені кількісні теоретичні моделі [14, 15] і технологічні прийоми відновлення нелінійної вольт-амперної характеристики (ВАХ) варисторних структур (прогрівання із закороченням електродів і витримка в атмосфері, що містить кисень) [11]. Третій механізм – незворотний. Відповідно до сучасних уявлень деградація за ним виникає у результаті стимульованої полем дифузії міжвузловинного цинку [2, 16] або деяких іонів технологічних домішок, які можуть розташовуватися в міжвузловинах, зокрема Со [13] у приграничному збідненому шарі кристаліта ZnO, що супроводжується хімічною взаємодією з дефектами кристаліт-межа. Цей процес і веде до зменшення висоти бар'єра й збільшення струму витоку. Походження міжвузловинного цинку пов'язане з нестехіометричною природою ZnO, який при нагріванні, навіть в атмосфері, що окисляє, може формувати надлишкові донори цинку, що розміщуються у міжвузловинах ґрат і протягом охолодження “заморожені” за кімнатної температури [2].

Деградація, зумовлена іонною міграцією, менше досліджена, що, очевидно, насамперед зумовлено математичними труднощами урахування відхилень форми міжкристалітних потенціальних бар'єрів ва-

ристорної структури від шоттківської. Наявні модельні уявлення про протікання такої деградації носять або емпіричний характер [3, 17], або ґрунтуються на наближеному розв'язанні рівняння теплопровідності за відсутності електричного поля [16]. Таким чином, незважаючи на певні технологічні успіхи, зокрема деяке зниження швидкості незворотної деградації шляхом варіювання металооксидних домішок у складі кераміки (зокрема введенням оксиду бору [18, 19]), відсутність послідовної теоретичної моделі, що описує електронно-молекулярні процеси в ній, не дозволяє забезпечити розуміння цього виду деградації у розглянутій неоднорідній структурі та прогнозувати деформацію ВАХ варисторних виробів на її основі.

У даній роботі наведено результати моделювання впливу міграції іонів напівпровідникових кристалітів оксиду цинку в електричному полі на вольт-амперні характеристики варисторних структур з тунельним механізмом електропровідності у термінології [20] і визначення умов та електричних параметрів, придатних для контролю процесу їхньої деградації.

Основними характеристиками, які проаналізовано, були: рельєф розподілу зарядженої донорної домішки, форма потенціального бар'єра й квазістатичні (відповідні умовам, коли зміна температури незначна) ВАХ бар'єра.

## 2. Рівняння моделі

Базою для розрахунку параметрів варисторних структур була одновимірна модель міжкристалітного потенціального бар'єра (МПБ), що являє собою дві зустрічно включені області просторового заряду (ОПЗ) сусідніх напівпровідникових кристалітів оксиду цинку, розділені тонким (декілька нанометрів) діелектричним прошарком міжкристалітної діелектричної фази (МКФ) [1, 2].

Для визначення зміни просторового розподілу (профілю) концентрації донорів  $N^+(x, t)$  у прикордонних областях кристалітів оксиду цинку, який є домішковим напівпровідником  $n$ -типу, від часу деградації  $t$  використовували вираз, наведений у [21]:

$$N^+(x, t_i + \Delta) = \frac{N^+(x, t_i)}{1 - \frac{D^+}{L^2} \left[ \frac{L_0}{D^+} (\sqrt{x^2 - 2D^+\Delta t} - x) - \Delta t \right]}, \quad (1)$$

де  $t_i$  ( $i = 0, 1, 2, \dots, j$ ) – початкові відліки часу для кожного наступного кроку деградації часу деградації  $\Delta t$ ;  $D^+$  – коефіцієнт дифузії заряджених донорів;

$x$  – напрямок нормальний до поверхні кристаліта;  $e$  – абсолютна величина заряду електрона;  $L = \sqrt{\frac{\varepsilon_A \varepsilon_s kT}{e^2 N_0^+}}$  – дебаївська довжина екранування (для кристалітів ZnO –  $L \approx 10^{-6}$  см);  $L_0 \approx L\sqrt{Y_0}$  – товщина ОПЗ напівпровідникового кристаліта ( $L_0 \sim 10^{-5}$  см),  $Y_0$  – безрозмірний вигин енергетичних зон напівпровідника на його поверхні на початку деградації.

Вираз (1) було отримано шляхом:

– інтегрування рівняння Пуассона з урахуванням того, що впливом концентрації вільних електронів  $n(x, t)$  у приповерхневих ОПЗ, де  $Y < 0$ , можна знехтувати ( $dY/dx = N^+(L_0 - x)/(N_0^+ L^2)$ ),  $N_0^+$  – вихідне значення  $N^+(x, t)$  при  $t = t_0$ ;

– підстановки результату у рівняння неперервності для мігруючих донорних центрів  $N^+(x, t)$  з урахуванням того, що для малих часових інтервалів деградації  $\Delta t$  розподіл  $N^+(x)$  змінюється досить плавно з часом  $t$ , тобто  $\partial \int_0^x N^+(x', t) dx' / \partial t \approx x \partial N^+(x, t) / \partial t$ , і аналітичного розв'язання отриманого рівняння неперервності.

Розподіл потенціалу у МПБ: спадання напруги на зворотноміщеній  $V_1$  і прямоміщеній  $V_2$  ОПЗ напівпровідникових шарів й діелектричному прошарку  $V_3$  знаходився із умов неперервності потенціалу й електричної індукції на границях напівпровідниковий шар кристаліта – ізолюючий прошарок міжкристалітної фази [22], у припущенні, що величина струму через МПБ недостатньо велика, щоб впливати на розподіл носіїв заряду.

Слід зазначити, що при деградації необхідно враховувати відхилення рельєфу МПБ у приповерхневих ОПЗ від форми Шоттки (для якого  $N^+(x, t) = \text{const}$ ) внаслідок зміни профілю розподілу концентрації донорів у напівпровіднику відповідно до (1). Координатна залежність вигину енергетичних зон  $Y$  може бути знайдена чисельним інтегруванням рівняння Пуассона в ОПЗ, що може бути записане у формі крайової задачі [21]:

$$\frac{d^2 Y}{d\tilde{x}^2} = \frac{e^2 a^2}{\varepsilon_A \varepsilon_s kT L^2} \left[ \tilde{N}^+(\tilde{x}) - \tilde{n}(\tilde{x}) \right]; \quad (2)$$

$$Y(0, t) = Y_0; \quad Y(L_0/L, t) = 0,$$

де  $\tilde{x} = x/L$ ;  $\tilde{n}(x) = n(x)/N_0^+$ ;  $\tilde{N}^+(x) = N^+(x)/N_0^+$ ;  $n(x) = N^+(x) \exp(Y(x))$ ;  $2a$  – лінійний розмір кристаліта.

Використовуючи метод кінцевих різностей, одержуємо систему рівнянь. Таблиця значень  $Y(x_i)$  є рі-

шенням цієї системи рівнянь

$$Y_{i+1} - 2Y_i + Y_{i-1} - h^2 \frac{a^2}{L^2} \tilde{N}_i^+ (1 - \exp(Y_i)) = 0; \quad (3)$$

$$i = 1, 2, \dots, n - 1,$$

де  $Y_n = 0$ ;  $Y_i = Y(\tilde{x}_i)$ ;  $\tilde{N}_i^+ = \tilde{N}^+(\tilde{x}_i)$ ;  $h = L_0/(Ln)$ ;  $\tilde{x}_i = ih$ .

У формулах (2) та (3) величина  $t = \text{const}$ . Тому для спрощення запису залежність від цього параметра не відображена.

Кількісний розрахунок ВАХ для МПБ проводився відповідно до загальної схеми [22], розвиненою у рамках уявлень діодної теорії проходження носіїв заряду через потенціальні бар'єри й враховуючої комплекс механізмів електропереносу, які вважаються найбільш відповідними сучасним уявленням для оксидних варисторів [2, 20, 23], зокрема, надбар'єрну (термоелектронну) емісію з урахуванням тунелювання через ОПЗ, польову емісію з валентної зони одного кристаліта у вільну іншого й переходи за участю поверхневих електронних станів контакту.

Алгоритм ітераційного знаходження ВАХ МПБ включає:

1. Визначення поверхневих вигинів енергетичних зон на різних боках напівпровідникового шару  $Y_0^{1,2}(x, t_0)|_{x=0}$  у момент часу  $t_0$  ( $t_0 = 0$ ) для зворотно- (індекс "1") і прямозміщених ("2") ОПЗ шляхом розв'язання системи рівнянь умов неперервності електричної індукції й потенціалу на границях напівпровідникового шару з урахуванням (2), при заданій напрузі деградації  $V_D$  у наближенні Шоттки.
2. Визначення з (1) профілю розподілу концентрації донорів  $N_{1,2}^+(x, t_i)$  у момент часу  $t_i = t_{i-1} + \Delta t$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) і при напрузі на бар'єрі  $V_D$  для зворотно- і прямозміщених ОПЗ.
3. Визначення рівноважних післядеградаційних ( $V_D = 0$ ) поверхневих вигинів енергетичних зон  $Y_0^{1,2}(x, t_0)|_{x=0}$  шляхом розв'язання системи рівнянь умов неперервності електричної індукції й потенціалу з урахуванням (2). При визначенні товщини  $L_0$  у другій крайовій умові (2), приймали  $N_{1,2}^+ \approx (N_{1,2}^+(x, t_i))|_{x=0} + N_0^+)/2$ .
4. Визначення аналогічним способом поверхневих післядеградаційних вигинів енергетичних зон  $Y^{1,2}(x, t_i)|_{x=0}$  при прикладенні до МПБ напруги  $V$  ( $V \neq 0$ ) та відповідних її падінь на зворотнозміщеній  $V_1$ , прямозміщеній  $V_2$  ОПЗ та діелектричному прошарку  $V_3$ .
5. Визначення профілю розподілу вигинів енергетичних зон у приповерхневій області (товщиною  $L_0$ )

$Y^{1,2}(x, t_i)$  шляхом мінімізації цільової функції, складеної із квадратів рівнянь (3), де враховували координатну залежність  $N_{1,2}(x, t_i)$ .

6. Визначення густини струму через МПБ за схемою [22]. Величини  $dY^m/dx_m$  ( $m = 1, 2$ ) отримані шляхом інтерполяції чисельної залежності координати від вигинів зон  $x_m(Y^m, t_i)$ .

7. Повторення пунктів 4–6 для необхідного діапазону напруг при розрахунку ВАХ.

8. Повторення пунктів 2–7 до досягнення заданого часу деградації.

### 3. Результати та їх обговорення

#### 3.1. Зміна розподілу заряджених донорів і рельєфу міжкристалітного потенціального бар'єра

Розподіли донорів і рельєфи потенціальних бар'єрів, які знайдені відповідно до (1)–(3) при різних напругах  $V_D$  і часах  $t$  деградації, наведено на рис. 1.

Зі зростанням  $V_D$  і  $t$  відбувається накопичення донорів  $N^+(x)$  у прикордонних областях напівпровідникових кристалітів. У зворотноміщеній при деградації ОПЗ цей ефект виражений сильніше, а саме накопичених донорів значно більше, що відповідає даним, отриманим у [13].

Граничні ( $t \rightarrow \infty$ ) розподіли концентрації  $N^+(x)$  одержані шляхом:

- знаходження поверхневих вигинів енергетичних зон  $Y_0^1$  і  $Y_0^2$  із розв'язання системи рівнянь, що складається з умов неперервності електричної індукції й потенціалу на границях напівпровідниковий шар (кристаліт) – діелектричний прошарок міжкристалітної фази, де прийнято  $N_0^+ = n_{V0}$ ,  $dY/dx = \sqrt{2}/L \cdot G(Y)$  і  $G(Y) = \text{sign}(-Y) [\exp(-Y) + Y - 1 + \exp(Y) - Y - 1]^{1/2}$ ;
- визначення залежності  $N^+(x) = N_0^+ \exp[-Y(x)]$ , де  $Y(x)$  знаходимо з інтегрального рівняння  $\int_0^x \sqrt{2}/L dx = \int_{Y_0}^Y G(Y)^{-1} dY$ .

Максимальні концентрації донорів при їхній міграції в електричному полі досягаються на границях кристалітів (рис. 2).

З ростом напруги деградації  $V_D$  значних змін концентрацій об'ємних донорів і величини вигину енергетичних зон на поверхні напівпровідникових кристалітів для прямозміщеної ОПЗ не встановлено. Вони практично не змінюються.

Для зворотнозміщеної ОПЗ отримано зростаючу залежність  $N_{1,2}^+(0, t)$  від  $V_D$  і спадаюча для залежно-

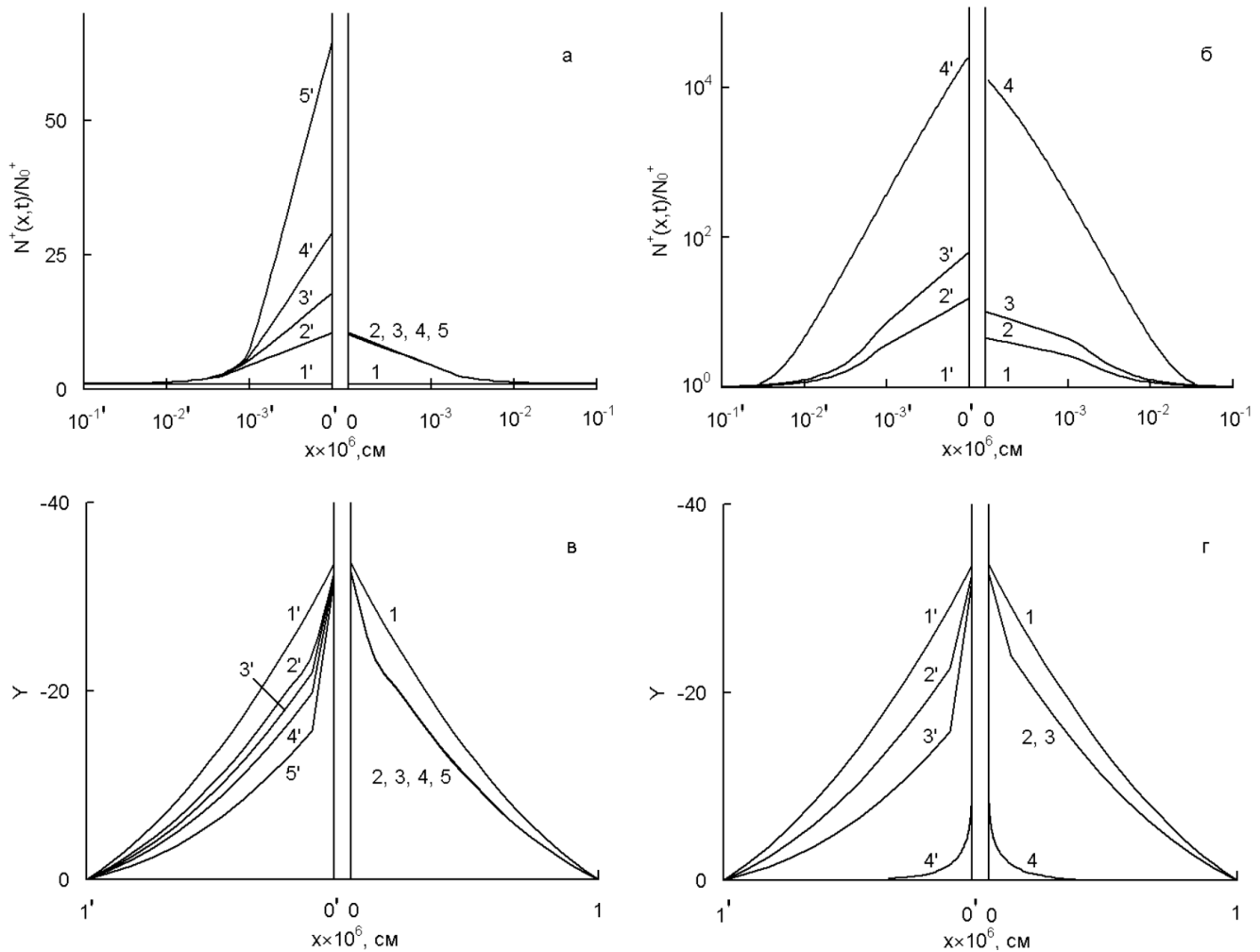


Рис. 1. Профілі концентрації донорів у напрямку, нормальному до поверхні напівпровідникового кристаліта та рельєф МПБ у приповерхневих ОПЗ напівпровідникового шару при сталому часі деградації  $\tilde{t} = t \cdot D^+ / L^2 = 3400$  (а, б) і напругах деградації  $V_D$ , в: 1, 1' – початкова; 2, 2' – 0; 3, 3' – 0,3; 4, 4' – 0,6; 5, 5' – 1,2 та постійній напрузі деградації  $V_D = 1, 2$  в (б, г) і  $\tilde{t}$ : 1, 1' – 0; 2, 2' – 2200; 3, 3' – 3400; 4, 4' –  $\infty$ . Криві 2, 3, 4, 5 та 2', 3', 4', 5' – відповідають ОПЗ зміщеним у прямому та зворотному напрямках під час протікання струму деградації

сті  $Y_0(V_D)$  при  $t = \text{const}$ , які прагнуть до сталих значень (рис. 2, а, в).

Залежності  $N_{1,2}^+(x, t)|_{x=0}$  від  $\tilde{t}$ , які відповідають початковому етапу деградації (при  $V_D = \text{const}$ ) мають зростаючий характер (рис. 2, б), що погоджується з експериментальними даними [3, 13, 24], відомими для варисторних структур.

У результаті форма міжкристалітного бар'єра зі зростанням напруги й часу деградації деформується, і він стає несиметричним. Його товщина й висота зменшуються.

Величина поверхневого вигину енергетичних зон для прямозмщеної ОПЗ менше змінюється при де-

градації, ніж ОПЗ, яка зміщена струмом деградації у зворотному напрямку (рис. 2, г). Ця ОПЗ також менше звужується (на рис. 1, г криві 1–3). Рельєфи МПБ наведено у рівноважних умовах після деградації.

Слід зазначити, що ця тенденція також спостерігалася у [3] при тривалості деградації, яка перевищує зміну зазначених параметрів (висоти МПБ та концентрації об'ємних донорів) за рахунок поляризаційного та термодесорбційного деградаційних механізмів [7, 13].

Значно менше виявляється несиметричність поверхневих вигинів енергетичних зон на границях проширкованій міжкристалітної фази (рис. 1, в, г). Причи-

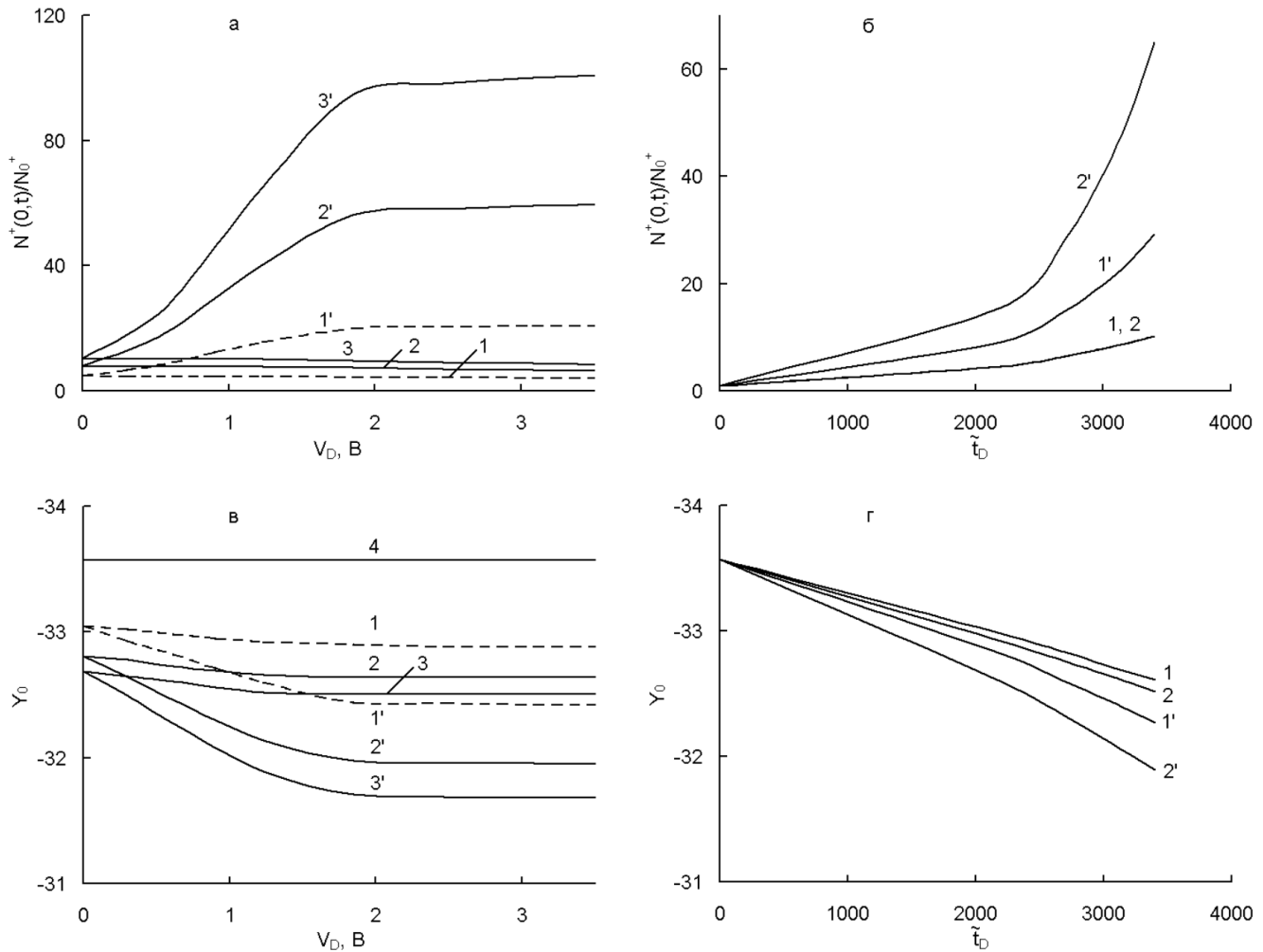


Рис. 2. Залежності концентрації донорів та вигину енергетичних зон на поверхні напівпровідника від напруги  $V_D$ , (а, в) при  $\tilde{t}$ : 1, 1' – 2200, 2, 2' – 3000, 3, 3' – 3400; 4 – вихідне значення та від часу деградації (б, г) при  $V_D$ , В: 1, 1' – 0,6, 2, 2' – 1,2. Криві 1, 2, 3 та 1', 2', 3' – відповідають ОПЗ, зміщеним у прямому та зворотному напрямках під час протікання струму деградації

ною цього є дія поля зарядів, що накопичуються на ПЕС одного кристаліта, крізь нанорозмірний прошарок в область другого кристаліта.

Зі зростанням часу й напруги деградації деформація МПБ збільшується майже до повного зникнення МПБ (див. криві 4, 4' на рис. 1,2)

### 3.2. Деформація вольт-амперних характеристик міжкристалітного потенціального бар'єра

Результати розрахунку ВАХ окремого МПБ наведено на рис. 3. Гілки вольт-амперних характеристик, які розташовані у першому квадранті (прямі), відповідають додатній напрузі  $V$  і густині струму  $j$ , які

збігаються за напрямком з напругою ( $V_D$ ) і струмом ( $j_D$ ) деградації. Гілки ВАХ, розташовані в третьому квадранті (зворотні), відповідають від'ємній напрузі  $V$  і густині струму  $j$ , протилежним за напрямком до  $V_D$  і  $j_D$ .

Відповідно до даних рис. 3 електроміграційні процеси приводять до зсуву обох гілок ВАХ у бік більших струмів при фіксованій напрузі  $V = \text{const}$  або менших напруг при  $j = \text{const}$  і їх асиметрії, що відповідає відомим експериментальним даним [24].

Фізичну інтерпретацію цих результатів можна дати на основі уявлень про формування ВАХ МПБ [1, 2] та даних про особливості його деформації, наведених вище.

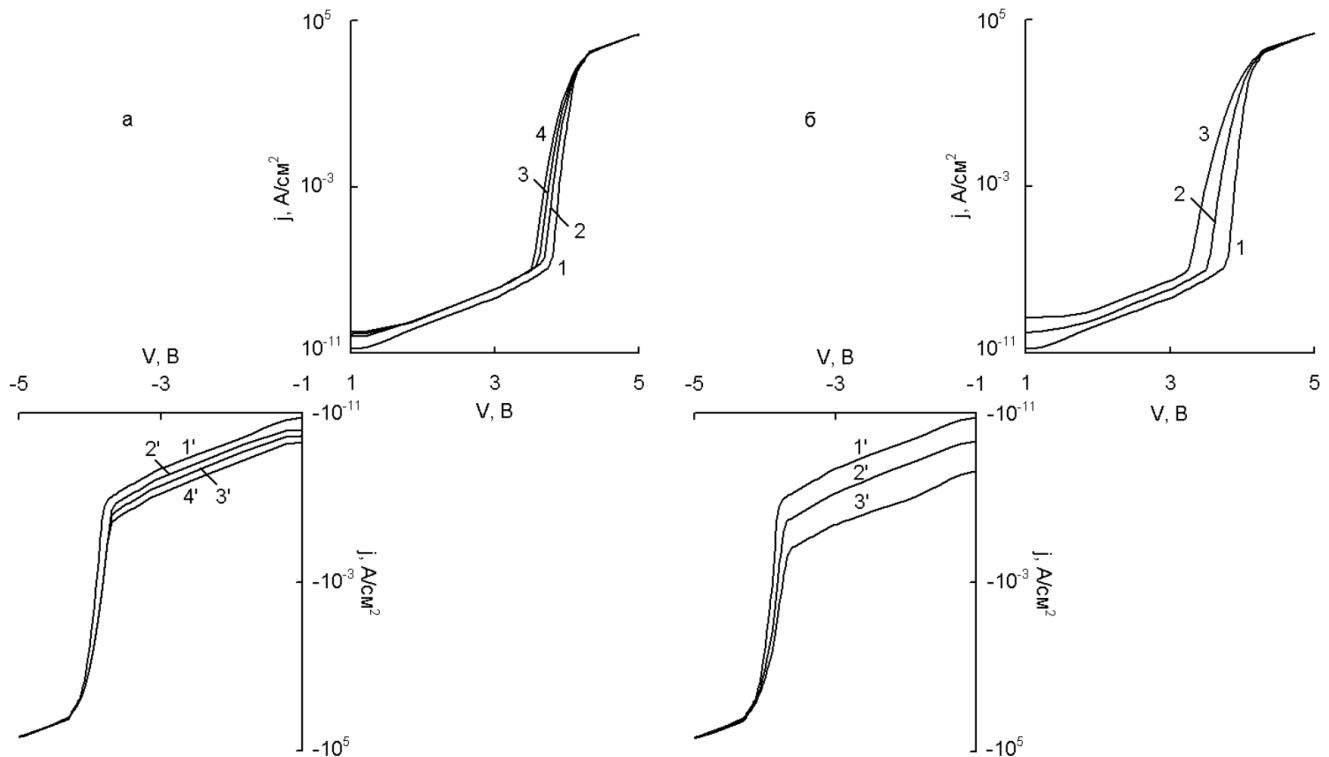


Рис. 3. ВАХ окремого МПБ при сталому часі деградації  $\bar{t} = t \cdot D^+ / L^2 = 2200$  (а) і напругах деградації  $V_D$ , В: 1, 1' – початкова; 2, 2' – 0; 3, 3' – 0,6; 4, 4' – 1,2 та постійній напрузі деградації  $V_D = 1, 2$  В (б) і часах деградації  $\bar{t}$ : 1, 1' – 0; 2, 2' – 2200; 3, 3' – 3400

Відомо, що величина густини струму через потенціальний бар'єр контакту визначається величиною вигину прямозмщеної ОПЗ [22, 25]. Відповідно до цих уявлень зменшення товщини й висоти МПБ за рахунок накопичення мігруючих в електричному полі донорів спричиняє, насамперед, збільшення таких складових струмів через бар'єр, як термоелектронна емісія і електроперенос за участю ПЕС. Так, більшому зменшенню висоти та товщини зворотнозмщеної ОПЗ при деградації відповідає більший струм витоку на слабонелінійній ділянці зворотної гілки ВАХ варисторної структури.

З іншого боку, зменшення товщини МПБ веде до того, що при тунельному електроперенесенні з валентної зони одного кристаліта в зону провідності другого струм збільшується, тобто високоделінійна ділянка ВАХ зміщується у бік менших напруг (див. рис. 3). При польовій емісії носії заряду долає відстань, яка дорівнює сумі товщин прошарку й зворотнозмщеної ОПЗ другого кристаліта. Враховуючи, що товщина зворотнозмщеної при деградації ОПЗ тоншає більше, то зсув прямої гілки ВАХ убік низьких напруг більший.

### 3.3. Деградаційні зміни варисторних параметрів

Електроміграційна деградація приводить до деформації ВАХ міжкристалітного потенціального бар'єра, що, у свою чергу, веде до погіршення функціональних параметрів метал-оксидних варисторних структур.

Зокрема, зростання напруги й тривалості деградації зумовлює:

- зменшення класифікаційної напруги  $V_C$  (напруги, яка відповідає початку варисторної ділянки ВАХ  $V_C = V$  при  $j_C = 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>), що визначається параметром відхилення  $\Delta V_C = [V_C(t_D) - V_C(0)] / V_C(0) \cdot 100\%$  при  $j \approx 0,1 j_C$  [24];
- зниження коефіцієнта нелінійності ВАХ  $\beta$  на варисторній ділянці  $\beta = \ln(j_2/j_1) / \ln(V_2/V_1)$ , де приймається  $j_2 = j_C$ ;  $j_1 = 0,1 j_C$ ;  $V_2 = V_C$ ;  $V_1 = V$  при  $j = j_1$ ;
- збільшення густини струму витоку на низькоделінійній ділянці ВАХ  $j_0$ , яка відповідає напрузі  $V = 0,8 V_C$  [24].

Залежності параметрів ВАХ від напруги та часу деградації наведено на рис. 4 та 5. Там же наведе-

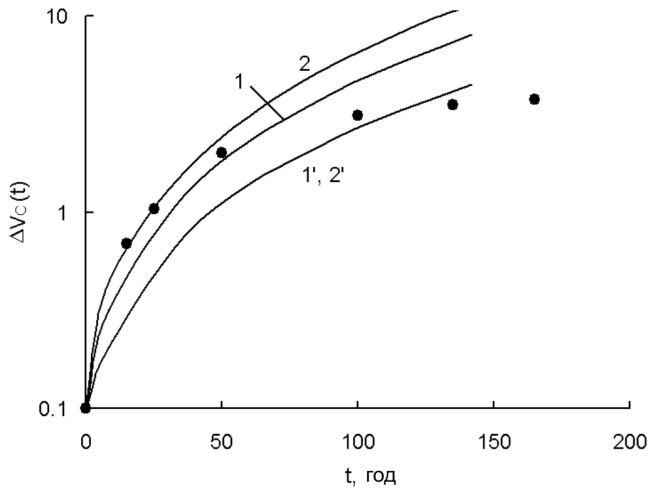


Рис. 4. Залежності відхилення класифікаційної напруги  $\Delta V_C$  від часу протікання постійного електричного струму деградації  $j_D$ . Криві – теоретичні для одного МПБ (при напругах деградації  $V_D$ , В: 1, 1' – 0,3; 2, 2' – 1,2. 1, 2, – виміри у напрямку струму деградації, 1', 2' – виміри у зворотному напрямку), крапки • – експериментальні (при полярності  $j_D$ , для якої відхил  $\Delta V_C$  більший) для варисторної структури [24]

но дані експериментального дослідження впливу тривалого протікання постійного електричного струму з густиною  $\sim 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> [1, 2, 24], що відповідає режиму стандартних виробничих випробувань на стабільність варисторних оксидно-цинкових структур. Значення напруги  $V_D$ , прикладеної при деградації до окремого МПБ при використуванні за умов випробувань (температура 358 К) густині струму  $j_D$ , відповідали інтервалу від 0,5 до 1,5 В. Перехід від безрозмірного часу деградації ( $\tilde{t}$ ), використаного у теоретичних розрахунках, до реального ( $t$ ) здійснювався підбором коефіцієнта дифузії іонів донорів  $D^+$  таким чином, щоб забезпечувався найкращий збіг початкових ділянок розглянутих залежностей. Цього досягали за допомогою переміщення кривих уздовж логарифмічної шкали часу. Отримані оцінки  $D^+$  мали значення від  $1 \cdot 10^{-15}$  до  $5 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> для даних, наведених у [18, 24], що погоджується з відомими результатами для полікристалічного оксиду цинку [26].

Аналізуючи часову залежність відхилу класифікаційної напруги  $\Delta V_C(t)$ , можна констатувати задовільну відповідність експериментальних даних і результатів, які дає розглянута модель при малих тривалостях протікання електричного струму деградації. Однак з ростом  $t$  експериментальна залежність свідчить про повільніше збільшення розглянутого параметра. Найбільш імовірною причи-

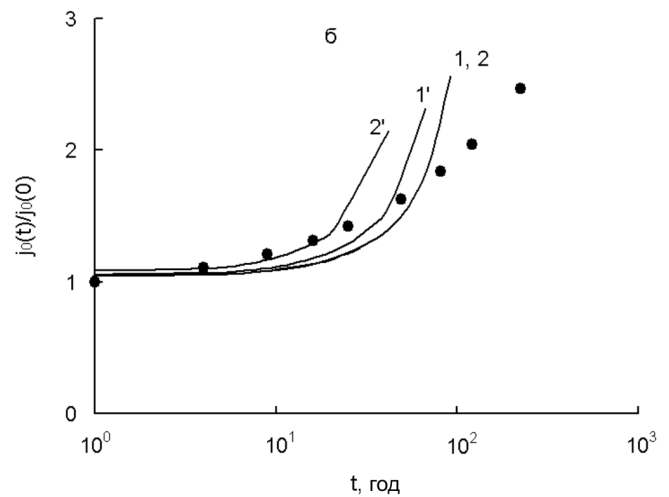
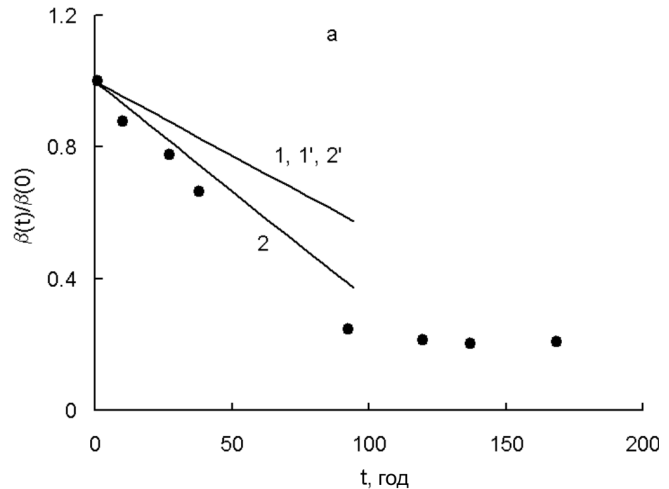


Рис. 5. Залежності зміни коефіцієнта нелінійності ВАХ  $\beta$  (а) і струму витоку (б) від часу протікання постійного електричного струму деградації  $t$ . Криві – теоретичні для одного МПБ (при напругах деградації  $V_D$ , В: 1, 1' – 0,3; 2, 2' – 1,2. 1, 2 – виміри у напрямку струму деградації, 1', 2' – виміри у зворотному напрямку), крапки • – експериментальні (при полярності  $j_D$ , для якої відхил  $\Delta V_C$  більший) для варисторної структури [18, 24]

ною цієї розбіжності є неоднорідність керамічної структури та перколяційний характер її електропровідності [27]. У процесі деградації опір критичних бар'єрів (у термінології [28]) завдяки деформації зменшується. Це може привести до вирівнювання опорів у ланцюгах критичної підсітки.

Таким чином, у процесі деградації внаслідок зменшення опорів критичних МПБ може відбуватися перерозподіл напруги у варисторній структурі. У результаті період критичної підсітки може зменшитись, і на-

пруга, прикладена до такого окремого МПБ, також зменшиться, що відобразиться у зниженні чутливості відхилу  $\Delta V_C$  від напруги, прикладеної до структури.

Слід відзначити, що за аналогічною причиною спостерігається повільніше збільшення в експерименті і інших параметрів ВАХ ( $\beta$  та  $j_0$ ).

На закінчення необхідно відзначити, що розглянувши тут методика визначення коефіцієнта електродифузії іонізованих донорів  $D^+$  дозволяє зробити висновки про стабільність і ресурс тривалості працездатності варисторної структури.

#### 4. Висновки

Розвинено електроміграційну модель зміни нелінійних електричних властивостей у процесі тривалого протікання електричного струму для неоднорідних структур з міжкристалітними потенціальними бар'єрами, що дозволяє інтерпретувати їхню незворотну деградацію.

Протікання робочого електричного струму через міжкристалітний потенціальний бар'єр структури типу напівпровідникові кристаліти, розділені тонким ( $\sim 20$  ангстрем) діелектричним шаром, веде до збільшення концентрації донорів у поверхні кристалітів за рахунок їхнього переміщення в електричному полі, а також деформації бар'єра й вольт-амперних характеристик структури.

Більше схильна до деформації (накопичення приповерхневої концентрації донорів, зменшення висоти й товщини міжкристалітного бар'єра) зворотноміщена під час протікання деградаційного струму ОПЗ міжкристалітного бар'єра.

У процесі деградації варисторна ділянка прямої (стосовно струму деградації) гілки ВАХ більше зміщується в область менших напруг, а струм витоку більше зростає для слабонелінійної ділянки зворотної гілки ВАХ.

Встановлено відповідність тенденцій зміни основних варисторних параметрів (зниження класифікаційної напруги, зменшення коефіцієнта нелінійності та збільшення струму витоку), що одержані з аналізу розвинутої моделі відомим експериментальним даним.

Показано можливість застосування отриманих результатів для оцінки коефіцієнта дифузії заряджених донорів і використання цього параметра у контролі стабільності й ресурсу працездатності виробів на основі варисторних оксидно-цинкових структур з тунельною вольт-амперною характеристикою.

1. Х. С. Валеев, В. Б. Квасков, *Нелинейные металлооксидные полупроводники* (Энергоиздат, Москва, 1983).
2. T. K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 1817 (1990).
3. А. С. Тонкошкур, А. Ю. Ляшков, И. В. Гомилко, А. В. Иванченко, Неорганические материалы **36**, 892 (2000).
4. Dogxiang Zhou, Gongchun Zhang, and Shuping Gong, Mater. Sci. Eng. B **99**, 412 (2003).
5. H. S. Domingos, J. M. Carlsson, P. D. Bristowe, and B. Hellsing, Interface Sci. **12**, 227 (2004).
6. B. H. Lee and S. M. Kang, Curr. Appl. Phys. **6**, 844 (2006).
7. Jun Liu, Jinliang He, Jun Hu, Wangcheng Long, and Rong Zeng, J. Am. Ceram. Soc. **93**, 2473 (2010).
8. A. Iga, Jpn. J. Appl. Phys. **19**, 201 (1980).
9. Б. К. Авдеенко, А. С. Тонкошкур, И. М. Черненко, А. И. Ивон, А. И. Щелоков, Электронная техника. Сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты **41**, 17 (1980).
10. В. О. Макаров, А. С. Тонкошкур, И. М. Черненко, Электронная техника. Сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты **70**, 18 (1988).
11. P. Kjstic, O. Milosevic, D. Uskovic, and M. M. Ristic, Physica B+C **150**, 175 (1990).
12. W. Moldenhauer, K. H. Bather, W. Bruckner *et al.*, Phys. Status Solidi A **67**, 533 (1981).
13. Y. H. Chiang and W. D. Kingery, J. Appl. Phys. **53**, 1765 (1982).
14. А. В. Иванченко, А. С. Тонкошкур, Межвед. научн. Сб. Фотоэлектроника. Одесса: "Астропринт". **12**, 18 (2003).
15. A. V. Ivanchenko, A. S. Tonkoshkur and V. O. Makarov, J. Eur. Ceram. Soc. **24**, 3709 (2004).
16. K. Eda, A. Iga, and M. Matsuoka, J. Appl. Phys. **51**, 2678 (1980).
17. T. K. Gupta and W. D. Carlson, J. Mater. Sci. **20**, 3347 (1985).
18. K. Sato and Y. Takada, J. Appl. Phys. **53**, 8819 (1982).
19. Ш. М. Гансали, А. М. Гашимов, Проблемы энергетики №2, 67 (2005).
20. В. Б. Квасков, *Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью* (Энергоиздат, Москва, 1988).
21. A. V. Ivanchenko and A. S. Tonkoshkur, Multidisc. Model. Mater. Struct. **3**, 477 (2007).
22. А. С. Тонкошкур, Электронная техника. Сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты **83**, 15 (1991).
23. Р. Айцингер, *Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения*, под ред. Г. Харбеке (Мир, Москва, 1989), С. 315.
24. А. С. Тонкошкур, И. М. Черненко, В. Л. Суббота, Неорганические материалы **31**, 791 (1995).



25. В.М. Стриха, *Контактные явления в полупроводниках* (Вища шк., Киев, 1982).
26. И.П. Кузьмина, В. А. Никитенко, *Окись цинка. Получение и оптические свойства* (Наука, Москва, 1984).
27. А.С. Тонкошкур, *Физика тв. тела* **32**, 2260 (1990).
28. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников* (Наука, Москва, 1979).

Одержано 17.02.11

ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ДЕГРАДАЦИИ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ВАРИСТОРНЫХ СТРУКТУР

*А.В. Иванченко, А.С. Тонкошкур*

Резюме

Приведены результаты моделирования влияния миграции ионов в полупроводниковых кристаллитах оксида цинка при продолжительном протекании рабочего электрического тока на вольт-амперные характеристики варисторных структур и определение условий и параметров, пригодных для контроля процесса их необратимой деградации.

Установлено, что в большей степени подвержена изменениям (накоплению приповерхностной концентрации доноров, уменьшению высоты и толщины) составляющая межкристаллитного потенциального барьера, которая образовывается областью пространственного заряда кристаллита, обратно смещенной при протекании деградационного тока. В процессе деградации варисторный участок прямой (по отношению к току деградации) ветви вольт-амперной характеристики (ВАХ) в большей степени смещается в область меньших напряжений, а ток утечки больше увеличивается для слабонелинейного участка обратной ветви ВАХ.

Показано соответствие тенденций изменения основных варисторных параметров (снижение классификационного напряжения, уменьшение коэффициента нелинейности и увеличение тока утечки), которые получены из анализа развитой модели, известным экспериментальным данным и возможность оценки коэффициента диффузии заряженных доноров и использова-

ния этого параметра в контроле работоспособности изделий на основе варисторных оксидно-цинковых структур с туннельной вольт-амперной характеристикой.

ELECTROMIGRATION DEGRADATION MODEL OF METAL OXIDE VARISTOR STRUCTURES

*A.V. Ivanchenko<sup>1</sup>, A.S. Tonkoshkur<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Ukrainian State Chemical-Technology University (8, Prosp. Gagarin, Dnepropetrovsk 49005, Ukraine; e-mail: ivanchenkoav@ukr.net)

<sup>2</sup>Oles Honchar National University of Dnipropetrovsk (72, Prosp. Gagarin, Dniepropetrovsk 49010, Ukraine; e-mail: tonkoshkuras@mail.ru)

Summary

Ion migration in zinc-oxide semiconductor crystallites at long periods of the current flow has been simulated, and its influence on the current-voltage characteristics (CVCs) of varistor structures has been analyzed. The conditions and the parameters suitable for monitoring the process of varistor-structure irreversible degradation have been determined.

A component of the intergrain potential barrier generated by the space charge region in a crystallite, which turns out reverse-biased at the degradation current flow, was found to be the most prone to changes (the accumulation of near-surface donors, and a reduction of the barrier height and thickness). During the degradation, the varistor section in the direct (with respect to the degradation current) CVC branches becomes more shifted toward lower voltages, whereas the leakage current is more growing in the weakly linear section of the reverse CVC branch.

An agreement was obtained between the change tendencies predicted by a developed model for main varistor parameters (a reduction of the classification voltage, a reduction of the nonlinearity factor, and an increase of the leakage current) and the available experimental data. A possibility to estimate the diffusion coefficient of charged donors and to use this parameter to monitor the functionality of devices based on zinc oxide varistor structures with tunnel current-voltage characteristics has been demonstrated.