

Моделирование электрических свойств поликристаллических керамических полупроводников с субмикрометровыми размерами зерен

© И.В. Рожанский[¶], Д.А. Закгейм

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 5 октября 2004 г. Принята к печати 12 октября 2004 г.)

Предложена численная модель, позволяющая рассчитывать электрические свойства поликристаллических керамических полупроводников в случае, когда средний размер зерна сравним с шириной обедненной области вблизи межзеренной границы и происходит перекрытие двойных барьеров Шоттки соседних границ. Двумерный расчет проведен в диффузионно-дрейфовом приближении с использованием метода сетки Вороного. Выполнен анализ влияния размеров кристаллических зерен на вольт-амперную характеристику и удельную электрическую емкость материала на примере SrTiO_3 p -типа проводимости.

1. Введение

Поликристаллические керамические полупроводники на основе BaTiO_3 , SrTiO_3 , ZnO и им подобные широко используются в различных областях микроэлектроники на протяжении многих лет [1–4]. Эти материалы имеют сложную зернистую структуру, при этом ключевую роль в формировании их электрических характеристик играют межзеренные границы. Сегрегация заряженных дефектов на межзеренных границах и диффузия компенсирующей примеси вдоль границ в однородно легированном поликристаллическом полупроводнике приводят к возникновению на границах зерен несбалансированного электрического заряда, формирующего двойной барьер Шоттки (см., например, [4–6]).

Как известно, при заданном уровне объемного легирования материала ширина и высота барьера определяются концентрацией компенсирующей примеси на границе, причем малые изменения этой концентрации могут изменять электрическую проводимость границы на несколько порядков величины. Таким образом, один и тот же материал может быть использован для создания резистора, конденсатора или нелинейных элементов варисторного типа [7], что открывает возможности создания на основе полупроводниковых керамик интегральных схем пассивных элементов [2]. Другим важным перспективным приложением является использование прозрачных тонкопленочных транзисторов на основе поликристаллического ZnO в жидкокристаллических дисплеях с активной матрицей [8]. Кроме того, благодаря большой величине диэлектрической проницаемости поликристаллические керамики используются для создания компактных конденсаторов, а также рассматриваются в качестве основных материалов для применения в устройствах оперативной памяти ближайшего будущего [2,9]. За счет эффекта поликристаллическости величина эффективной диэлектрической проницаемости в таких материалах может быть порядка тысяч. В русле

современных требований по миниатюризации электронных компонентов особый интерес представляют тонкие поликристаллические пленки с характерными размерами зерен ~ 100 нм и менее. Уменьшение размеров зерен до значений, сравнимых с шириной обедненной области вблизи межзеренной границы, приводит к существенному перекрытию двойных барьеров Шоттки и изменению электрических свойств материала. В связи с этим возникает задача расчета таких систем.

В настоящее время существуют аналитические [4–6] и численные [10,11] модели, описывающие электрические свойства одиночной межзеренной границы. Однако переход от свойств одиночной границы к макроскопическому образцу, содержащему большое число зерен, требует описания зернистой структуры керамики. Такое описание обычно строят на основе квазитрехмерной регулярной модели (brick-wall model), в которой все зерна имеют форму куба и одинаковые размеры [3,12], что не полностью отражает структуру реальной поликристаллической керамики. В работах [13,14] предложен более адекватный подход к моделированию структуры на основе сетки Вороного. Однако как в регулярных моделях, так и в моделях сетки Вороного межзеренные границы рассматриваются как независимые элементы с электрическими характеристиками, рассчитанными с помощью одномерных моделей одиночной границы. Такой подход оправдан в случае, когда характерные размеры зерен существенно превышают толщину обедненного слоя вблизи межзеренной границы. В частности, типичный размер зерен в керамиках на основе $\text{Ba}(\text{Sr})\text{TiO}_3$, описанных в работах [15,16], и керамиках на основе ZnO , полученных методом спекания [17], составляет 1–10 мкм, а ширина приграничного обедненного слоя — десятки нанометров. При уменьшении размеров зерен до значений, сравнимых с толщиной обедненной области, возникает перекрытие потенциальных барьеров соседних границ. Такая ситуация характерна, например, для поликристаллических керамических пленок, получаемых методом напыления [8,9], где характерные размеры зерен составляют 100–10 нм. Для корректного описания

[¶] E-mail: igor@quantum.ioffe.ru

такой структуры необходимо полное моделирование зарядового транспорта в системе многих зерен с учетом перекрытия двойных барьеров Шоттки.

Таким образом, имеется много работ, посвященных аналитическому описанию и численному моделированию переноса заряда в поликристаллических керамических полупроводниках с использованием диффузионно-дрейфового подхода и представлений о системе независимых двойных барьеров Шоттки.

В отличие от них, в настоящей работе впервые предложена двумерная диффузионно-дрейфовая модель поликристаллического полупроводника, позволяющая описать переход от случая „больших“ зерен к случаю, когда размеры зерен сравнимы с шириной приграничного обедненного слоя. Предложенная модель позволила рассчитать эффекты изменения вольт-амперной характеристики (ВАХ) и уменьшения удельной электрической емкости при уменьшении среднего размера зерна. На примере SrTiO₃ *p*-типа проводимости показано, что при среднем размере зерен $D \lesssim 150$ нм резко изменяется вид ВАХ зависимости, удельной емкости от числа межзеренных границ и происходит рост порогового напряжения. При дальнейшем уменьшении размера зерен эффект поликристалличности пропадает и образец ведет себя как конденсатор, однородно заполненный диэлектриком. При этом удельная емкость перестает зависеть от размера зерен и определяется только толщиной образца. На основании расчетов предложены пути оптимизации емкости образца при уменьшении его размера.

2. Модель

2.1. Двумерное построение Вороного

Моделирование зернистой структуры материала выполнялось с использованием двумерной сетки Вороного [18]. В прямоугольной области, представляющей собой макроскопический образец, случайным образом размещаются точечные узлы — зародыши, затем каждому узлу приписывается множество точек пространства, лежащих ближе к нему, чем к соседним узлам (ячейка Вороного). Ячейки сетки отождествлялись с зернами полупроводника. Такое построение имеет аналогию с реальным формированием зернистой структуры [13]. Весь объем образца предполагался однородно легированным донорной или акцепторной примесью. Концентрация примеси другого типа, напротив, имела резкие максимумы вблизи межзеренных границ и равнялась нулю в объеме зерен. Как правило, глубина проникновения в объем полупроводника примеси, диффундирующей вдоль границ зерен, составляет не более нескольких монокристаллических слоев. В модели в направлении нормали к границе профиль концентрации компенсирующей примеси описывается распределением Гаусса, заведомо более узким, чем ширина приграничного обедненного слоя. Для моделирования омических контактов концентрация примеси искусственно занулялась в „приконтактных“

областях, т. е. на некотором заданном расстоянии от двух противоположных границ образца.

2.2. Расчет равновесного состояния

Равновесные распределения электрического потенциала и концентраций носителей заряда находятся путем численного решения уравнения Пуассона

$$\Delta\phi(x, y) = -\frac{e}{\epsilon\epsilon_0}[-n(\phi) + p(\phi) - N_A^-(\phi) + N_D^+(\phi)], \quad (1)$$

где концентрации свободных электронов, дырок (n, p) и ионизованных акцепторов, доноров (N_A^-, N_D^+) в точке с заданным потенциалом описываются фермиевской статистикой [19]:

$$\begin{aligned} n &= N_c \Phi_{1/2}[(E_F - E_c + e\phi)/kT], \\ p &= N_v \Phi_{1/2}[(-E_F - e\phi)/kT], \\ N_D^+ &= N_D(x, y)F[(E_F - E_D + e\phi)/kT], \\ N_A^- &= N_A(x, y)F[(-E_F + E_A - e\phi)/kT]. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь N_c, N_v — эффективные плотности состояний электронов и дырок, $N_A(x, y)$ и $N_D(x, y)$ — профили легирования акцепторной и донорной примесью, E_F — энергия уровня Ферми, E_c — положение дна зоны проводимости, E_D, E_A — энергии донорного и акцепторного уровней соответственно; за нуль на шкале энергий принят потолок валентной зоны; F и $\Phi_{1/2}$ — функция и интеграл Ферми соответственно, T — температура, k — постоянная Больцмана, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 — электрическая постоянная, e — заряд электрона.

Энергия уровня Ферми E_F находится из условия электронейтральности для всего объема (V) образца

$$\int_V [p(x, y) - n(x, y) + N_D^+(x, y) - N_A^-(x, y)] dx dy = 0. \quad (3)$$

Подставляя выражения (2) в (1) и (3), получим систему из двух уравнений, неизвестными в которых являются потенциал $\phi(x, y)$ и энергия уровня Ферми E_F .

На двух противоположных границах образца (металлические контакты) накладывались нулевые граничные условия на потенциал, на двух других — нулевые граничные условия на нормальную компоненту электрического поля. Для численного решения уравнения (1), (3) записываются в конечных разностях на прямоугольной сетке с применением разностной схемы 2-го порядка. Полученная система нелинейных алгебраических уравнений относительно значений потенциалов в узлах сетки $\phi_{i,j}$ и уровня Ферми E_F решается методом Ньютона. На каждом шаге итерационного процесса Ньютона применяется метод многофронтального *LU*-разложения систем линейных уравнений с разреженной несимметричной матрицей [20], что позволило использовать сетки, содержащие до 10^5 узлов.

2.3. Моделирование нестационарных эффектов

В диффузионно-дрейфовом приближении выражения для плотности электронной и дырочной компонент тока имеют вид

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_n &= e n \mu_n \nabla \phi + e D_n \nabla n, \\ \mathbf{J}_p &= e p \mu_p \nabla \phi - e D_p \nabla p, \end{aligned} \quad (4)$$

где подвижности электронов и дырок (μ_n и μ_p) связаны с коэффициентами диффузии (D_n и D_p) соотношениями Эйнштейна

$$\begin{aligned} \frac{\mu_n}{D_n} &= \frac{1}{n_0} \frac{dn_0}{dE_F}, \\ \frac{\mu_p}{D_p} &= \frac{1}{p_0} \frac{dp_0}{dE_F}, \end{aligned} \quad (5)$$

n_0 и p_0 — концентрации электронов и дырок в равновесии.

Уравнения непрерывности для электронов и дырок имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \frac{1}{e} \operatorname{div} \mathbf{J}_n - R_{e \rightarrow h} - R_{e \rightarrow D}, \\ \frac{dp}{dt} &= \frac{1}{e} \operatorname{div} \mathbf{J}_p - R_{e \rightarrow h} - R_{h \rightarrow A}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $R_{e \rightarrow h}$ — суммарная скорость рекомбинации электронно-дырочных пар, т.е. разность скоростей рекомбинации и генерации, а $R_{e \rightarrow D}$ и $R_{h \rightarrow A}$ — суммарные скорости захвата электрона (дырки) на ионизованный донор (акцептор).

Концентрации неподвижных зарядов — ионизованных доноров и акцепторов — могут изменяться только вследствие процессов захвата и эмиссии электронов и дырок:

$$\begin{aligned} \frac{dN_D^+}{dt} &= -R_{e \rightarrow D}, \\ \frac{dN_A^-}{dt} &= -R_{h \rightarrow A}. \end{aligned} \quad (7)$$

Выражения для скоростей рекомбинации даются формулами [19]

$$\begin{aligned} R_{e \rightarrow h} &= \alpha_{eh} [np - n_0 p_0], \\ R_{e \rightarrow D} &= \alpha_{eD} \left[n N_D^+ - n_0 N_{A0}^+ \frac{N_D - N_D^+}{N_D - N_{D0}^+} \right], \\ R_{h \rightarrow A} &= \alpha_{hA} \left[p N_A^- - p_0 N_{A0}^- \frac{N_A - N_A^-}{N_A - N_{A0}^-} \right], \end{aligned} \quad (8)$$

где N_A, N_D — полные концентрации акцепторов и доноров, N_A^-, N_D^+ — концентрации ионизованных акцепторов и доноров, а индекс 0 обозначает соответствующую концентрацию в равновесии. Величины α_{eh}, α_{eD} и α_{hA} — константы для процессов рекомбинации электрон-дырка, электрон-донор, дырка-акцептор.

Уравнения (6), (7) в сочетании с уравнением Пуассона (1) образуют полную систему уравнений относительно неизвестных функций $n(x, y)$, $p(x, y)$, $N_A^-(x, y)$, $N_D^+(x, y)$ и $\phi(x, y)$.

Внешнее электрическое поле приложено в направлении оси x прямоугольной области расчета $x \in [x_0, x_L]$, $y \in [y_0, y_L]$. Контакты располагаются вдоль левой ($x = x_0$) и правой ($x = x_L$) границ области. На этих границах наложены граничные условия Дирихле

$$\begin{aligned} \phi(x_0, y) &= U, \\ \phi(x_L, y) &= 0, \\ N_\alpha(x_0, y) &= N_{\alpha 0}(x_0, y), \\ N_\alpha(x_L, y) &= N_{\alpha 0}(x_L, y), \end{aligned} \quad (9)$$

где $N_\alpha = \{n, p, N_A^-, N_D^+\}$, т.е. все концентрации, n, p, N_A^- и N_D^+ , приравниваются своим равновесным значениям. На границах области, расположенных вдоль направления внешнего электрического поля, наложены условия Неймана

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \phi(x, y)}{\partial y} \right|_{y=y_0} &= \left. \frac{\partial \phi(x, y)}{\partial y} \right|_{y=y_L} = 0, \\ \left. \frac{\partial N_\alpha(x, y)}{\partial y} \right|_{y=y_0} &= \left. \frac{\partial N_\alpha(x, y)}{\partial y} \right|_{y=y_L} = 0. \end{aligned}$$

Для вычисления постоянного тока при приложении потенциала U производные в левых частях уравнений непрерывности (6), (7) полагаются равными нулю. После записи системы уравнений (6), (7), (1) на прямоугольной сетке получаем систему алгебраических уравнений относительно вектора неизвестных

$$\mathbf{X} = \{n_0 \dots n_L, p_0 \dots p_L, N_{A0}^- \dots N_{AL}^-, N_{D0}^+ \dots N_{DL}^+, \phi_0 \dots \phi_L\}.$$

Численное решение системы, как и при расчете равновесного состояния, осуществляется методом Ньютона с использованием метода многофронтального LU -разложения [20].

Реализованный алгоритм позволяет моделировать как стационарное состояние, так и временную эволюцию системы при наложении нестационарных граничных условий. В последнем случае производные в левых частях уравнений (6), (7) не равны нулю и вся система уравнений (6), (7), (1) решается неявным методом Эйлера. При этом на каждой итерации по времени соответствующая система нелинейных алгебраических уравнений решается методом Ньютона.

Для моделирования емкости системы анализировалось изменение отклика электрического тока во времени на ступенчатое изменение напряжения. Вначале моделировалось стационарное состояние при постоянном напряжении U , при этом граничное условие на потенциал для левого контакта полагалось $\phi(x_0, y) = U$. Затем в момент, принимаемый за начало отсчета ($t = 0$), граничное условие для левого контакта устанавливалось

в виде $\phi(x_0, y) = U + dU$ и вычислялась зависимость тока через контакты от времени, $I(t)$, до достижения стационарного значения $I(\infty)$. При отсутствии тока утечки ($I(\infty) = 0$) дифференциальная электрическая емкость системы может быть вычислена путем интегрирования отклика $I(t)$:

$$c(U) = \frac{dQ}{dU} = \frac{1}{dU} \int_0^{\infty} I(t) dt. \quad (10)$$

При наличии тока утечки понятие электрической емкости системы в целом становится неоднозначным. В представленных далее результатах емкость в этом случае вычислялась по формуле, подразумевающей наличие в системе активного сопротивления утечки, шунтирующего емкость:

$$c(U) = \frac{1}{dU} \int_0^{\infty} [I(t) - I(\infty)] dt. \quad (11)$$

3. Результаты численных расчетов

Модельные расчеты проведены для широко распространенного случая поликристаллического полупроводника SrTiO₃ *p*-типа проводимости, однородно легированного Ni. Физические параметры этого материала, взятые из [15,11], приведены в таблице.

Поскольку концентрация электронов в дырочном полупроводнике исчезающе мала, мы пренебрежем в расчетах процессами электронно-дырочной рекомбинации и захвата электронов на доноры ($\alpha_{eh} = \alpha_{eD} = 0$). Для оценки константы захвата дырок на акцепторные уровни α_{hA} воспользуемся выражением [19] $\alpha_{hA} = S V_{kT}$, где V_{kT} — средняя тепловая скорость дырок, S — эффективное сечение захвата. Для S можно использовать оценку $S \sim a^2$, где a — постоянная решетки SrTiO₃, $a \approx 0.4$ нм. Средняя тепловая скорость дырок составляет: $V_{kT} \sim \sqrt{kT/m_p} \approx 7 \cdot 10^6$ см/с. В результате получим $\alpha_{hA} \sim 10^{-8}$ см³/с. Для численного расчета этой оценки достаточно. Дело в том, что величина константы α_{hA}

Параметры SrTiO₃, использованные в расчете

Параметр	Значение
E_g	3 эВ
E_A	0.15 эВ
E_D	2.85 эВ
N_A	$2 \cdot 10^{19}$ см ⁻³
N_D	$(0.8-2) \cdot 10^{14}$ см ⁻²
μ_p	0.5 см ² /В · с
α_{hA}	10^{-8} см ³ · с ⁻¹
ϵ	300

Примечание. E_g — ширина запрещенной зоны. Параметры приведены для $T = 300$ К. Эффективные массы дырки и электрона полагались равными, $m_p = m_e = m_0$, m_0 — масса свободного электрона.

влияет на вид отклика во времени, т.е. на характерное время релаксации тока, но не на значения статической проводимости и электрической емкости.

Как известно, наряду с дырками подвижными носителями в SrTiO₃ являются также положительно заряженные кислородные вакансии, число которых в образце постоянно (при комнатной температуре) и зависит от условий и технологии изготовления керамики [11]. Введение в модель всех типов имеющихся в конкретном исследуемом материале заряженных дефектов важно для количественного сравнения с экспериментом и может быть сделано по аналогии с учтенными в модели типами носителей. Далее не рассматривается перенос заряда, обусловленный кислородными вакансиями, поскольку, во-первых, такой механизм транспорта характерен только для конкретного типа керамики и, во-вторых, его учет не повлияет на качественные выводы, полученные в работе.

3.1. Одиночная межзеренная граница

Рассмотрим вначале электрические характеристики одиночной плоской межзеренной границы между двумя полубесконечными зернами.

Расчет, проведенный по алгоритму, описанному в разд. 2.2, позволяет определить профиль потенциального барьера на межзеренной границе в отсутствие внешнего электрического поля. Высоту этого барьера и ширину области, обедненной подвижными носителями заряда, можно оценить в приближении Шоттки [6] соответственно как

$$\Phi_b = \frac{eN_s^2}{8\epsilon\epsilon_0 N_V},$$

$$d = N_s / N_V, \quad (12)$$

где N_V — объемная концентрация акцепторов, N_s — поверхностная концентрация доноров, d — ширина области, обедненной подвижными носителями с одной стороны от границы.

На рис. 1 приведены профили потенциального барьера, полученные с помощью модельного расчета (сплошная линия) и в приближении Шоттки (штриховая линия). Поверхностная концентрация донорной примеси на межзеренной границе варьировалась в диапазоне от $8 \cdot 10^{13}$ до $2 \cdot 10^{14}$ см⁻². Барьеры, рассчитанные в приближении Шоттки, несколько уже, так как в этом приближении не учитывается температурное размытие профилей концентрации носителей заряда. Как видно из рис. 1, потенциальный барьер на границе весьма чувствителен к изменению концентрации компенсирующей примеси, что дает возможность путем незначительного ее изменения влиять на электрические свойства материала в целом. Низкий барьер соответствует проводящему состоянию, наличие высоких барьеров на границах блокирует проводимость, и материал ведет себя как электрическая емкость. В случае промежуточных барьеров имеет место резкое возрастание проводимости при приложении

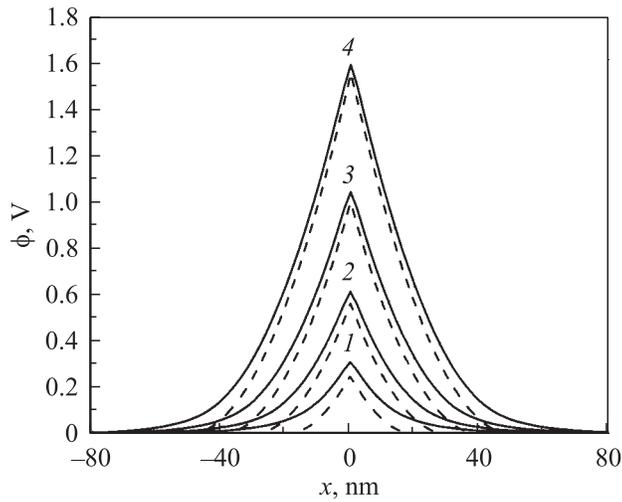


Рис. 1. Профиль потенциала вблизи межзеренной границы в стационарном состоянии: модельный расчет данной работы (сплошная линия) и расчет в приближении Шоттки (штриховая). Поверхностная концентрация донорной примеси на межзеренной границе N_S , 10^{14} см^{-2} : 1 — 0.8, 2 — 1.2, 3 — 1.6, 4 — 2.

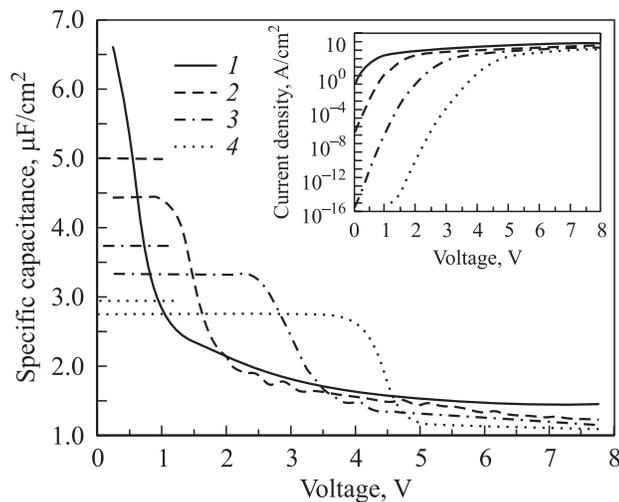


Рис. 2. Вольт-фарадные характеристики межзеренной границы. Поверхностная концентрация донорной примеси на межзеренной границе N_S , 10^{14} см^{-2} : 1 — 0.8, 2 — 1.2, 3 — 1.6, 4 — 2. На вставке — вольт-амперные характеристики при тех же значениях N_S .

к границе порогового напряжения V_c (характеристики варисторного типа). Значение порогового напряжения в приближении Шоттки [6] есть

$$V_c = \frac{eN_S^2}{2\epsilon\epsilon_0N_V}. \quad (13)$$

На рис. 2 представлены вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики, рассчитанные для того же набора концентраций приграничной примеси, что и на рис. 1. Бóльшей концентрации примеси соответствует

более высокий барьер и, следовательно, большее значение порогового напряжения. Электрическая емкость остается постоянной до порогового напряжения, соответствующего на вольт-амперной характеристике началу утечки через границу. Значение электрической емкости приграничной области в отсутствие утечки в приближении Шоттки есть $c = \epsilon\epsilon_0/d$. Численные расчеты показывают, что приближение Шоттки (короткие отрезки на рис. 2) завышает значения емкости из-за неправильной оценки ширины обедненной области.

3.2. Влияние размеров зерен на вольт-амперную характеристику

При размерах зерен, сравнимых с шириной обедненной области d (12), представление поликристаллического полупроводника как системы отдельных двойных барьеров Шоттки становится неверным. На рис. 3 приведены зависимости плотности электрического тока от приложенного к системе напряжения, рассчитанные для поликристаллических образцов фиксированного размера $L_x \times L_y$, $L_x = L_y = 600 \text{ нм}$, содержащих различное количество зерен. При этом средний размер зерна D варьировался от 85 до 300 нм. На вставке к рис. 3 приведена зависимость порогового напряжения V_c от среднего размера зерен. Расчет проведен для значений параметров, указанных в таблице, и для значения поверхностной концентрации донорной примеси $N_S = 1.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (см. рис. 1). При данной концентрации примеси характерный размер области зерна, обедненной подвижными носителями, в приближении Шоттки составляет $2d = 60 \text{ нм}$ (12). Отношение этой величины к среднему размеру зерна, $\xi = 2d/D$, соответственно варьируется от 0.2 до 0.7. По оси абсцисс на рис. 3 отложено напряжение, приложенное к системе в направлении x , деленное на среднее число межзеренных границ в на-

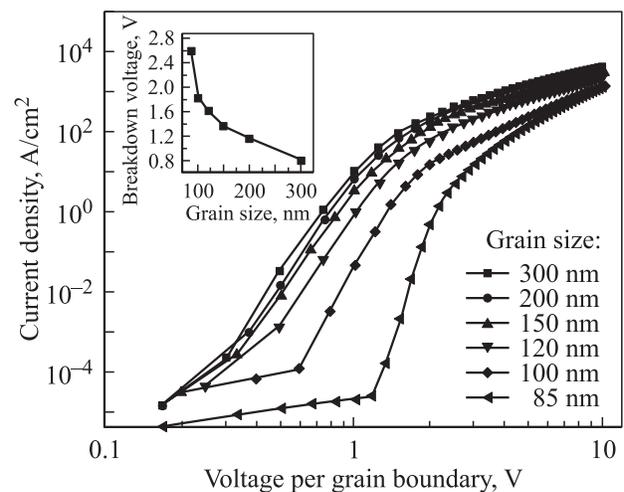


Рис. 3. Зависимость вида вольт-амперной характеристики от среднего размера зерна. $N_S = 1.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. На вставке — зависимость порогового напряжения V_c от среднего размера зерна.

правлении x . Видно, что в случае больших размеров зерен (малые значения ξ) зависимости плотности тока от приведенного напряжения совпадают, т.е. поликристаллический материал фактически представляет собой систему отдельных двойных барьеров Шоттки с соответствующими ВАХ и его проводимость пропорциональна числу межзеренных границ в направлении приложенного внешнего поля. Однако при уменьшении размеров зерен начиная со значений $D = 150$ нм ($\xi = 0.4$) возникает перекрытие соседних двойных барьеров Шоттки, ВАХ сдвигаются в сторону больших напряжений, а пороговое напряжение V_c резко возрастает.

3.3. Зависимость электрической емкости от размеров зерен

С точки зрения задачи по созданию миниатюрного конденсатора (например, для оперативной памяти) из представленного набора значений концентраций донорной примеси на границе (рис. 1, 2) оптимальным является значение $N_S = 1.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ — оно позволяет достичь максимальной емкости без возникновения утечки в диапазоне напряжений до $V_0 = 1$ В. Внешнее напряжение, приложенное ко всей системе, выбиралось таким образом, чтобы падение напряжения на каждой границе не превышало этого значения: $V < V_0 m$, где m — среднее число границ в области расчета, пересекающих ось x . Емкость поликристаллического образца вычислялась с помощью моделирования транспорта носителей заряда и интегрирования временной зависимости отклика тока на ступенчатое напряжение амплитуды V (10). Результаты расчета усреднялись по нескольким случайным реализациям структуры. Были рассчитаны емкости образцов с фиксированными размерами $L_x = L_y = 600$ нм, содержащих различное количество зерен. При этом получаемая величина емкости делилась на ширину области расчета L_y , т.е. вычислялась удельная емкость системы. Эффективная диэлектрическая проницаемость связана с удельной емкостью как $\epsilon_{\text{eff}} = cL_x/\epsilon_0$. На рис. 4 приведена полученная зависимость ϵ_{eff} , нормированной на диэлектрическую проницаемость моделируемого материала (в данном случае $\epsilon = 300$), от среднего размера зерна.

При фиксированных ширине обедненной области d и размере области расчета L_x отношение $m = L_x/D - 1$ представляет собой среднее число межзеренных границ, пересекающих ось x . Поскольку емкости границ в направлении оси x электрически соединены последовательно, то в первом приближении общая удельная емкость системы должна уменьшаться с ростом числа межзеренных границ между контактами как $1/m$,

$$c(n) = \frac{\epsilon \epsilon_0}{md}, \quad (14)$$

и для эффективной диэлектрической проницаемости имеем

$$\epsilon_{\text{eff}}(D) = \frac{\epsilon L_x D}{d(L_x - D)}. \quad (15)$$

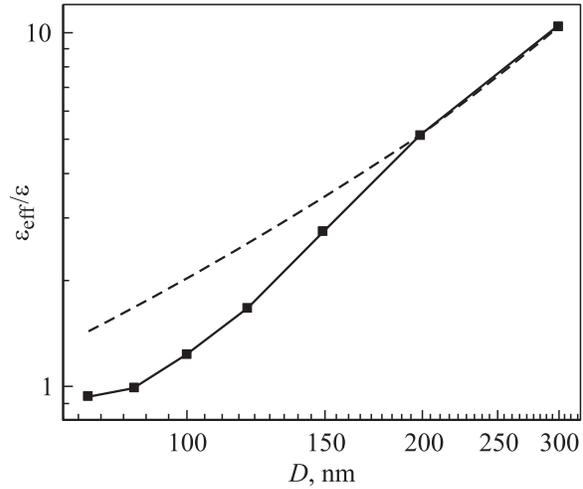


Рис. 4. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости от среднего размера зерна: точный численный расчет (сплошная линия) и расчет согласно (15) (штриховая).

Зависимость (15) представлена на рис. 4 штриховой линией для сравнения с точным численным расчетом. Видно, что при уменьшении размеров зерен электрическая емкость системы падает существенно быстрее начиная с $D = 150$ нм; при $D < 100$ нм она практически совпадает с емкостью однородного плоского конденсатора. Это означает, что при таких и меньших размерах зерна уже весь объем керамики оказывается обедненным носителями заряда и эффект увеличения емкости за счет поликристалличности пропадает. Этот переход наглядно иллюстрирует рис. 5, где приведены профили потенциала, рассчитанные для двух модельных структур одинакового размера, содержащих 4×4 зерен (а) и 8×8 зерен (b). В первом случае (рис. 5, а) средний размер зерна $D = 150$ нм. Этот случай соответствует началу перекрытия соседних потенциальных барьеров. Во втором случае (рис. 5, b), когда средний размер зерна составляет 75 нм, имеет место сильное перекрытие барьеров, так что область, обедненная свободными носителями, распространяется на всю систему.

Эффект поликристалличности полупроводниковой керамики выражается в том, что характерная толщина, определяющая емкость образца, есть ширина обедненной области вблизи границы d . Для образцов толщиной $L \gg d$ это дает значительное увеличение емкости по сравнению с емкостью конденсатора, заполненного однородным диэлектриком толщиной L с той же величиной диэлектрической проницаемости материала. При этом, как видно из (14), емкость поликристаллического образца тем больше, чем меньше в нем зерен (т.е. чем больше средний размер зерна при заданной толщине образца). Следовательно, для достижения максимального значения емкости размеры поликристаллического образца должны быть сравнимы с размерами зерен. Поэтому, с учетом требования по миниатюризации, желательно оптимизировать конструкцию и технологию

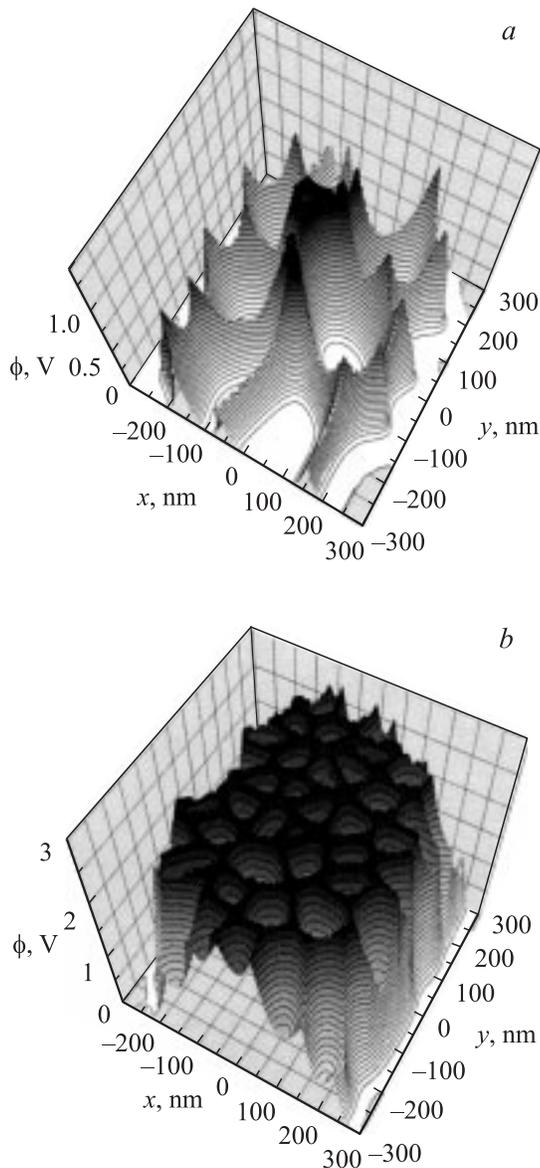


Рис. 5. Профиль потенциала для структур одинакового размера, содержащих 4×4 (а) и 8×8 зерен (б).

изготовления прибора на основе поликристаллического керамического полупроводника таким образом, чтобы уменьшить размеры зерен и одновременно уменьшить размер рабочей области. Однако при достижении значения среднего размера зерен, при котором начинается перекрытие обедненных областей соседних межзеренных границ, (в данном случае эта величина составляет 150 нм) эффект поликристалличности пропадает и керамический полупроводник толщины L ведет себя как конденсатор, однородно заполненный диэлектриком, т.е. удельная емкость равна $c = \epsilon\epsilon_0/L$. Дальнейший путь к увеличению емкости заключается в уменьшении толщины всего образца, при этом дальнейшее уменьшение размеров зерен уже не оказывает влияния на электрическую емкость.

4. Заключение

В работе предложена и реализована численная модель, позволяющая рассчитывать электрические свойства поликристаллических керамических полупроводников в случае, когда средний размер зерна сравним с шириной обедненной области вблизи межзеренной границы и происходит перекрытие двойных барьеров Шоттки соседних границ. На примере SrTiO_3 p -типа проводимости рассчитаны эффекты изменения вольт-амперной характеристики и уменьшения удельной электрической емкости при уменьшении среднего размера зерна. Показано, что при отношении ширины обедненной области к размеру зерна $\xi = 0.4$ резко изменяется вид ВАХ, характер зависимости удельной емкости от числа межзеренных границ и происходит рост порогового напряжения. Расчет зависимости удельной емкости от среднего размера зерна показывает, что эффект перекрытия барьеров соседних межзеренных границ становится существенным при значениях среднего размера зерна $D \lesssim 150$ нм, при дальнейшем уменьшении размера зерен эффект поликристалличности пропадает и образец ведет себя как конденсатор, заполненный однородным диэлектриком. Таким образом, решена задача о нахождении минимального размера зерна, при котором еще сохраняется важное свойство керамики — ее высокая удельная электрическая емкость.

Авторы выражают благодарность С.А. Гуревичу за руководство работой, С.П. Воскобойникову и Г.Д. Флейшману за ценные консультации, касающиеся используемых в модели численных методов.

Список литературы

- [1] N. Setter, R. Waser. *Acta Mater.*, **48**, 151 (2000).
- [2] N. Setter. *J. Europ. Ceram. Soc.*, **21**, 1279 (2001).
- [3] R. Waser, R. Hagenbeck. *Acta Mater.*, **48**, 797 (2000).
- [4] К.М. Дошанов. *ФТП*, **32**, 6 (1998).
- [5] G.E. Pike. *Phys. Rev. B*, **30**, 795 (1984).
- [6] G. Blatter, F. Greuter. *Phys. Rev. B*, **34**, 8555 (1986).
- [7] L.M. Levinson, H.R. Philipp. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 639 (1986).
- [8] Faruque M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi. *J. Appl. Phys.*, **94**, 7768 (2003).
- [9] D.E. Kotecki, D. Baniecki, H. Shen, R.B. Laibowitz, K.L. Saenger, J.J. Lian, T.M. Shaw, S.D. Athavale, C. Cabral, jr., P.R. Duncombe, M. Gutsche, G. Kunkel, Y.-J. Park, Y.-Y. Wang, R. Wise. *IBM J. Res. Develop.*, **43** (3), 367 (1999).
- [10] R. Hagenbeck, L. Schneider-Stormann, M. Vollmann, R. Waser. *Mater. Sci. Eng. B*, **39**, 179 (1996).
- [11] T. Holbing, R. Waser. *J. Appl. Phys.*, **91**, 3037 (2002).
- [12] J. Fleig, S. Rodewald, J. Maier. *J. Appl. Phys.*, **87**, 2372 (2000).
- [13] M. Bartkowiak, G.D. Mahan. *Phys. Rev. B*, **51**, 10 825 (1995).
- [14] T. Nagaya, Y. Ishibashi. *Jap. J. Appl. Phys.*, **36**, 6136 (1997).
- [15] M. Volmann, R. Waser. *J. Electroceramics*, **1**, 51 (1997).
- [16] T. Shimizu, N. Gotoh, N. Shinozaki, H. Okushi. *Appl. Surf. Sci.*, **117/118**, 400 (1997).

- [17] M. Kuwabara, H. Matsuda, Y. Ohba. *J. Mater. Sci.*, **34**, 2635 (1999).
- [18] Н.Н. Медведев. *Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем* (Новосибирск, 2000).
- [19] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1990).
- [20] T.A. Davis. UMFPAK Version 4.1 User Guide, <http://www.cise.ufl.edu/research/sparse/umfpack/> (2003)

Редактор Л.В. Шаронова

Modelling electrical properties of polycrystalline ceramic semiconductors with submicrometer grains

I.V. Rozhansky, D.A. Zakheim

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Presented is a numerical model for the simulation of the microstructure and electrical properties of semiconductor ceramical materials in the case of the average grain size is comparable to the grain boundary depleted region and the double Schottky barriers of the neighbouring grain boundaries overlap. The 2D simulation is performed in the drift–diffusion approximation using the Voronoi network method. The influence of the grain size on the volt–ampere characteristic and specific electrical capacitance is analyzed for *p*-type SrTiO₃.