ЕЛЕКТРОННА ТА ЙОННА ПРОВІДНОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ β-Ga_2O_3

В. Васильців, С. Лондар, Ю. Камінський
Львівський державний університет імені Івана Франка, кафедра фізики напівпровідників
Україна, 290005, Львів, вул. Драгоманова, 50
(Отримано 20 липня 1995)

Досліджено ефект Холла, електрорушійну силу Нернста, вольт–амперні (ВАХ) та вольт–фарадні (ВФХ) характеристики низькоомних монокристалів оксиду ґалію. Визначено, що неактивовані монокристали оксиду ґалію, вирощені в умовах з дефіцитом кисню, є змішаними електронно–йонними провідниками. Концентрація електронів досягає $2{\cdot}10^{18}$ см$^{-3}$, рухливість — 140 см^2/В·с при 293 К. На поверхні низькоомних кристалів утворюється тонкий шар високоомного оксиду ґалію, який зумовлює нелінійні ВАХ, аномально великі значення низькочастотної діелектричної проникності та її залежності від частоти.

Ключові слова: оксид ґалію, електронна провідність, йонна провідність, число йонного переносу, вольт–амперна характеристика.

PACS number(s): 72.20

I. ВСТУП

Оксидні матеріали з високою електронною провідністю та прозорістю у видимій і ближній ультрафіолетових областях становлять значний інтерес для новітніх технологій виготовлення плоских панелей оптичних дисплеїв. Оксидні матеріали з високою йонною провідністю по кисневих йонах можуть знайти практичне використання в нових джерелах електричної енергії.

Оксид ґалію належить до матеріалів, що мають електропровідність при відхиленні від стехіометрії по кисню. М. Лоренц [1] визначив, що неактивовані кристали оксиду ґалію, вирощені з розплаву розчину, є електронними напівпровідниками з концентрацією носіїв до 10^{18} см$^{-3}$. Йонну провідність у праці не досліджували. Залежності електропровідності від тиску кисню [2, 3] свідчать про взаємозв'язок із втратою кисню. У працях [4–5] показано, що активовані домішками Mg^{2+} або Zr^{4+} монокристали оксиду ґалію мають йонну провідність.

Ми досліджували прояви електронної та йонної провідності в низькоомних неактивованих зразках монокристалів оксиду ґалію, вирощених методом оптичної зонної плавки, та з'ясовували механізм провідності в цих кристалах.

II. ЗРАЗКИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Монокристалічні зразки оксиду ґалію вирощували методом оптичного зонного плавлення в кристалографічних напрямках [010] або [100] із сировини марки ГЛО-1. Вирощені монокристалічні булі мали довжину до 30 мм, діаметр 5–7 мм. Кристали мали дві досконалі площинами спайності (100) та (001). Зразки для дослідження у вигляді плоско–паралельних пластинок отримували шляхом сколу монокристалічної булі по площині спайності (100). Контакти до зразків виготовляли шляхом термічного напилення індію, алюмінію, срібла, міді або золота на протилежні грані монокристалічних шайб. Вольт–амперні характеристики (ВАХ) на постійному струмі вимірювали вольтметром–електрометром В7-30, а провідність на змінному струмі — з використанням мостів змінного струму R571 (60–4 kHz), R577 (200–100 kHz) та вимірювача добротності ВМ-560 Q-метр (60–19 MHz). На зразки подавали синусоїдальний сигнал амплітудою 300 mV. Ефект Холла досліджували шестизондовим методом при двох протилежних напрямках магнетного поля, максимальне значення індукції якого становило 0.7 Тл. Значення струму через зразок дорівнювало 2 мА. Вимірювання виконували у вакуумі 0.1 Па в температурному інтервалі 100–360 К. Провідність σ вимірювали чотиризондовим методом. Розподіл потенціалу вздовж зразків у формі паралелепіпеда розміром $0.2{\times}1.5{\times}6$ мм^3 досліджували вольтметром–електрометром ВК2-16.

Для виявлення йонної складової провідності та визначення чисел йонного переносу використовували незалежні методи дослідження кривих релаксації струму та вимірювання напруги Нернста при створенні на протилежних гранях монокристала різних парціальних тисків кисню.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

На рис. 1 показані залежності напруги Холла від індукції магнетного поля при температурах 110 і 293 К для монокристала β-Ga_2O_3. У межах зміни індукції магнетного поля від 0 до 0.70 Тл ця залежність є лінійною. Сталу Холла R обчислювали за середнім значенням напруги при фіксованому значенні індукції. Концентрацію носіїв визначили за формулою $n = 1/(R \cdot e)$, вона становила $1.25 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ і $1.80 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ при 110 К і 293 К відповідно. Питома електропровідність дорівнює 25 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$ при 293 К і мало змінюється при охолодженні до 200 К, тоді

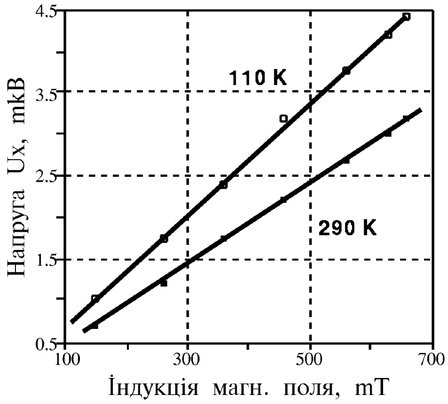

Рис. 1. Залежність напруги Холла від індукції магнетного поля при 110 і 293 K.

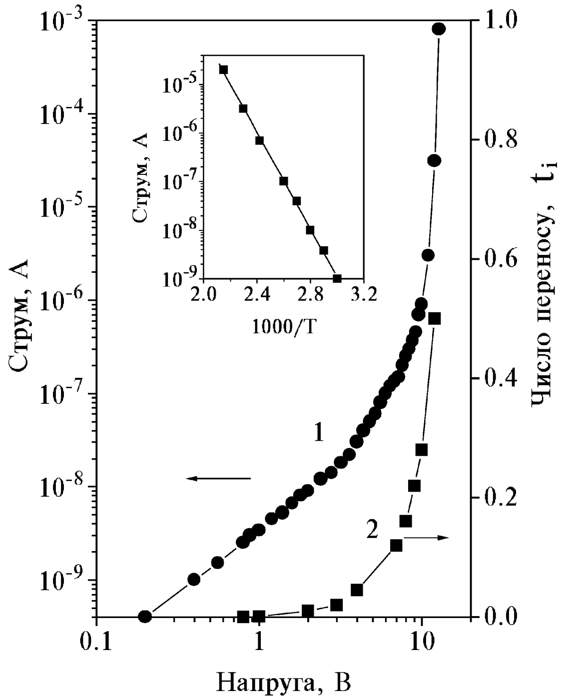

Рис. 2. ВАХ низькоомних монокристалів β-Ga_2O_3 при $T = 293$ K (крива 1) та залежність чисел йонного переносу від напруги (крива 2). На вставці: залежність логарифму струму ($U_{\text{зр}} = 0.2$ В) від оберненої температури.

як при вищих температурах простежується слабка температурна залежність. Енергія активації, розрахована по лінійній ділянці залежності $\ln n = f(10^3/T)$ в інтервалі температур 273–360 K, становить 0.02 eV. Рухливість носіїв заряду μ дорівнює 180 ± 50 см^2/(В·с) при 110 K та 140 ± 40 см^2/В·с при 293 K. Від'ємний знак сталої Холла свідчить про n-тип провідності. Отже, монокристали β-Ga_2O_3, вирощені в атмосфері з дефіцитом кисню, є напівпровідниками n-типу з концентрацією носіїв $1.8\cdot10^{18}$ см$^{-3}$ та рухливістю 140 ± 40 см^2/(В·с). Розраховані нами концентрації носіїв та значення провідності близькі до наведених у праці [1], а рухливість електронів дещо перевищує значення, наведені там.

З метою підтвердити припущення про існування йонної складової провідності в кристалах неактивованого оксиду ґалію та її взаємозв'язок з кисневими йонами досліджено напругу, яка виникає між протилежними гранями кристала, що перебувають під різними парціальними тисками кисню. Згідно з рівнянням Нернста різниця потенціалів визначається парціальними тисками на протилежних гранях кристала: $U_{e.m.f} = (kT/nq)\ln(P_0'/P_0'')$, де k — стала Больцмана; T — абсолютна температура; n — валентність йона; q — елементарний заряд; P_0' та P_0'' — парціальні тиски кисню на протилежних гранях кристала. У випадку, коли провідність здійснюється двозарядними кисневими йонами (кисневі вакансії рухаються в протилежному напрямку), максимальне значення напруги Нернста дорівнює 10 мВ при 293 K і 17 мВ при 500 K. Експериментально отримані напруги $U_{e.m.f} = 0.08$ мВ при 293 K, 0.11 мВ при 400 K і 0.14 мВ при 500 K є значно меншими, що свідчить про змішаний йонно–електронний механізм провідності. Визначене число переносу $t_i = \sigma_{\text{йон.}}/\sigma_{\text{ел.}} = U_{e.m.f.}(\text{екс})/U_{e.m.f.}(\text{теор})$ дорівнює 0.008 і не змінюється в температурному інтервалі 300–500 K.

Для низькоомних кристалів β-Ga_2O_3 спостерігаються, взагалі кажучи, нелінійні ВАХ. Крива 1 на рис. 2 ілюструє типову ВАХ низькоомного кристала оксиду ґалію товщиною 3.5 мм, виміряну на постійному струмі при температурі 290 K. При малих напругах $U < 1$ В на залежності струму від напруги виділяється лінійна ділянка, яка зі збільшенням напруги переходить спочатку у квадратичну, а далі, при $U > 5 - 8$ В, у залежність типу $I \sim U^n$, де $n > 3$. При напругах понад 10 В простежується лавиноподібне наростання струму, яке на деяких зразках закінчується перемиканням у низькоомний стан, що може зберігатися протягом кількох днів. Варіація товщини зразків більше, ніж у 20 разів, не впливає на положення вертикальної ділянки ВАХ.

Подібні ВАХ спостерігаються і для зразків, активованих різними домішками, а область різкого збільшення струму зосереджена в цьому ж діапазоні напруг. Зменшення парціального тиску кисню в навколишній атмосфері приводить до збільшення провідності в області лінійної ділянки і не впливає на силу струму в області вертикальної. Збільшення температури також приводить до зростання струму в області лінійної ділянки ВАХ і мало впливає на величину струму в області вертикальної ділянки ВАХ. Нелінійний характер ВАХ зберігається незалежно від матеріалу контакту (індій, срібло, алюміній, платина, золото, мідь, індій–ґалій чи аквадаг) і зникає тільки після тривалого відпалювання кристалів в атмосфері кисню. На вставці до рис. 2 показана залежність логарифма струму від оберненої температури при $U = 0.2$ В. Обчислене за нахилом прямої значення енергії ективації провідності становить 0.8 еВ.

Крива 2 на рис. 2 показує залежність числа йонного переносу $t_i = \sigma_{\text{йон.}}/\sigma_{\text{ел.}}$, визначеного з релаксаційних кривих, від прикладеної до зразка напруги. Зі збільшенням напруги число йонного переносу збільшується від 0 при малих напругах до 0.5

при напругах з області вертикальної ділянки ВАХ.

На рис. 3 показані частотні залежності ємності низькоомних зразків оксиду ґалію різної товщини з напиленими на протилежні грані контактами. Товщина зразків змінювалася від 0.3 до 3.5 мм. Площа контакту становила 25 мм^2. Як бачимо з рис.3, в області низьких частот ємність є порівняно великою і незначно зменшується з частотою. Збільшення частоти до 20 МГц супроводжується зменшенням ємності до 2–3 пф. Обчислена ефективна діелектрична проникість низькоомного оксиду ґалію в області низьких частот є аномально великою, тоді як в області високих частот вона дорівнює діелектричній проникності високоомних монокристалів оксиду ґалію [10].

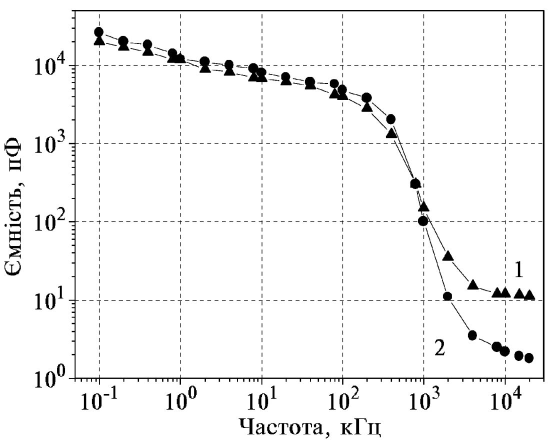

Рис. 3. Частотна залежність ємності низькоомних монокристалів β-Ga_2O_3 товщиною $d = 0.33$ мм. (крива 1) та $d = 3.5$ мм (крива 2).

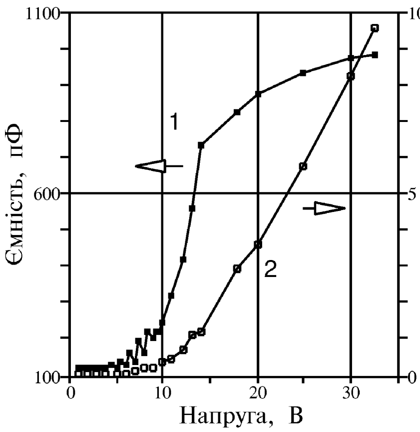

Рис. 4. Вольт–фарадна (крива 1) та вольт–амперна (крива 2) характеристики низькоомних монокристалів β-Ga_2O_3 при $T = 293$ К.

На рис. 4 (1) зображено залежність ємності зразків низькоомного оксиду ґалію від постійної напруги, прикладеної до протилежних граней кристала. Крива 2 на рис. 4 ілюструє ВАХ цього кристала на постійному струмі. Як можна бачити, ємність практично не залежить від напруги в межах від 0.1 до 5 В, а при подальшому підвищенні напруги збільшується синбатно зі збільшенням струму. Збільшення ємності і різке наростання струму спостерігаються в тому ж самому діапазоні напруг.

На рис. 5 показані залежності спаду напруги на катоді і аноді та криві розподілу потенціалу вздовж зразка при різних значеннях прикладеної напруги. При малих прикладених напругах, $U < 1$ В, розподіл спаду напруги між обома контактами рівномірний. Збільшення прикладеної напруги супроводжується збільшенням спаду напруги на від'ємному електроді, тоді як спад напруги на аноді досягає 1.3 В і далі не збільшується. При великих значеннях майже вся прикладена напруга спадає на від'ємному електроді.

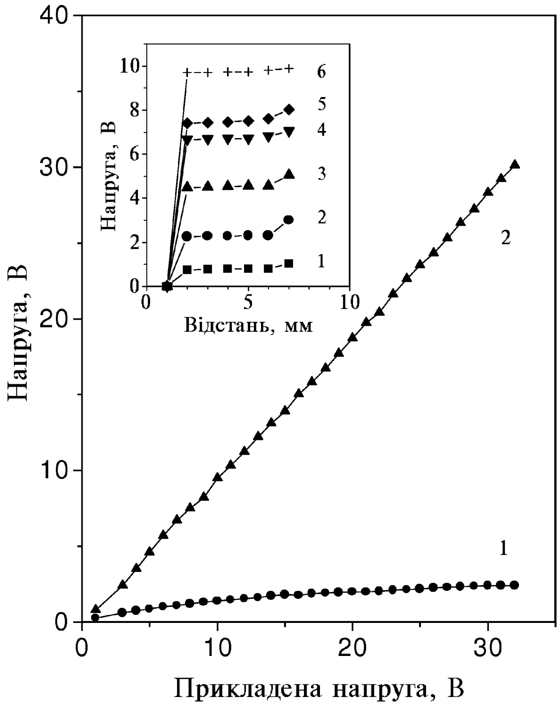

Рис. 5. Залежність спаду напруги на бар'єрному прианодному (круги) і прикатодному шарі (трикутники) низькоомного монокристалу β-Ga_2O_3 від прикладеної до напруги. На вставці: Розподіл потенціалу вздовж монокристалічного зразка β-Ga_2O_3 при різних прикладених напругах: 1 В (1), 3 В (2), 5 В (3), 7 В (4), 8 В (5), 12 В (6).

IV. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Носіями електричного заряду в кристалах оксиду ґалію, вирощених в умовах низького парціального тиску кисню, можуть бути електрони e', дірки $p^{\bullet}$, кисневі вакансії $V_0^{\bullet\bullet}$, міжвузлові йони ґалію Ga_i^-, вакансії ґалію V'_{Ga} та більш складні асоціати дефектів, наприклад $(V_{Ga}V_0)'$. Експериментальні дослідження ефекту Холла, Нерста та дані праці [1] свідчать про те, що β-Ga_2O_3 при кімнатній температурі є змішаним електронно–йонним провідником. Оскільки втрати ваги та значення електропровідності при нагріванні оксиду ґалію в умовах низького парціального тиску кисню змінюються синбатно [6], то виникнення донорних рівнів та йонної провідності можна пов'язати з утворенням кисневих вакансій, а не міжвузлових йонів ґалію.

Обчислимо концентрацію рухливих йонів (кисневих вакансій), використавши визначені числа йонного переносу. Зважаючи, що рухливість електронів, як звичайно, значно перевищує рухливість йонів (принаймні в 1000 разів), отримаємо, що концентрація кисневих вакансій є більшою від концентрації електронів і дорівнює близько $1{\cdot}10^{19}$ см$^{-3}$. Це означає, що кристал досить сильно відновлений, і в ньому сформована сітка зв'язаних траєкторій для руху йонів. Висновок про таку велику концентрацію кисневих вакансій є дещо несподіваним. Загальноприйнято вважати, що для неактивованого окислу з дефіцитом кисню концентрація електронів визначається концентрацією кисневих вакансій.

Однак монокристали оксиду ґалію вирощують при високих температурах в умовах з дефіцитом кисню, що приводить до утворення великої концентрації (10^{18} см$^{-3}$) ізольованих кисневих вакансій і електронів. Одночасно відбувається часткова дисоціація оксиду ґалію з утворенням леткого Ga_2O: $Ga_2O_3 \rightarrow Ga_2O + O_2$. Оксид Ga_2O легко сублімує із розплаву, сприяючи утворенню в зоні кристалізації великої кількості одиничних або асоційованих дефектів Шоткі типу V_{Ga}''', $V_0^{\bullet\bullet}$ або $(V_{Ga}V_0)'$ — $V_0^{\bullet\bullet}$. Надлишковий від'ємний заряд катіонних вакансій або їхніх асоціатів із кисневими вакансіями компенсується за допомогою додатного заряду кисневих вакансій.

Отже, при вирощуванні кристалів оксиду ґалію в умовах низького парціального тиску кисню виникають умови для того, щоб поряд з ізольованими кисневими вакансіями з локалізованими електронами утворювалися дефекти Шоткі у вигляді пари аніонних і катіонних вакансій, які взаємно скомпенсовують свій надлишковий електричний заряд без участі електронів. Завдяки цьому в оксиді ґалію загальна концентрація кисневих вакансій може значно перевищувати концентрацію електронів, а провідність може бути електронною або йонно–електронною. Якщо такий кристал нагрівати при певному фіксованому значенні парціального тиску кисню, то зі збільшенням температури концентрація ізольованих кисневих вакансій та електронів буде збільшуватися, і оксид ґалію знову ж таки може стати електронним провідником. Саме так можна пояснити спостережувану в праці [2] зміну типу провідності від йонної при температурах 600 °C до електронної при більш високих температурах.

Для пояснення спостережуваних нелінійних ВАХ, залежностей ємності від частоти та від прикладеної напруги, нелінійного розподілу потенціалу вздовж зразка та релаксаційних кривих при імпульсному живленні ми запропонували модель кристала у вигляді структури, що утворена з низькоомної основи та високоомного шару на поверхні. Порівняно висока низькочастотна діелектрична проникність низькоомних кристалів у порівнянні з діелектричною сталою монокристалів оксиду ґалію, які не мають нелінійні властивості, свідчать про доцільність такої моделі.

Можливі різні шляхи виникнення високоомних областей на поверхні низькоомного кристала оксиду ґалію. Наприклад, високоомна область може утворитися на поверхні низькоомного кристала внаслідок адсорбції кисню поверхнею, що приводить до зменшення концентрації кисневих вакансій та електронів у приповерхневому шарі, або ж завдяки відмінностям в енергіях утворення компонент пари дефектів за Шоткі, як у ZnO [9]. Товщина високоомного шару за даними ємнісних вимірів є в межах $0.1{\cdot}10^{-6}$–10^{-6} м. Прикладаючи напругу до зразка, отримуємо два ввімкнені назустріч МДН переходи. При малих прикладених напругах провідність такої структури визначається опором високоомних шарів. Збіг енергії активації провідності такої структури, визначеної при малих напругах, і провідності високоомних кристалів оксиду ґалію, які не мають нелінійних властивостей, підтверджує такий висновок. Зі збільшенням прикладеної напруги внаслідок інжекції електронів з низькоомної основи товщина діелектричного шару біля анода зменшується. Загальний струм через збіднену область складається зі струму, зумовленого як тепловими електронами, так і можливим тунелюванням через щоразу тонший діелектричний шар.

Цілком протилежну картину спостерігають на катоді. Товщина високоомного збідненого на електрони шару поблизу катода збільшується як унаслідок екстракції електронів, так і можливого дифузійного руху кисневих вакансій $V_0^{\bullet\bullet}$ до катода (при більших прикладених напругах). У результаті поблизу катода формується збіднена на електрони високоомна область. Збільшення опору діелектричного шару поблизу катода і зменшення опору діалектричного шару поблизу анода приводить до подальшого перерозподілу прикладеної напруги і зростання напруженості поля в прикатодній області. При подальшому підвищенні напруги в цьому шарі, крім електронних, починаються йонні процеси, пов'язані з створенням сильним електричним полем додаткової кількості рухомих йонів [11]. Про це свідчить збільшення числа переносу t_i при наближенні прикладеної напруги до області пробою. І, нарешті, при напругах близьких до 10 В, настає пробій. В результаті пробою або руйнування бар'єра спостерігається лавиноподібне збільшення струму через нього і послідовно з'єднаний з ним кристал. Природа пробою не є цілком зрозумілою.

За нашими оцінками напруженість електричного поля в шарі досягає 10^8 В/м. При таких великих напруженостях електричного поля можливі різні механізми проходження струму та руйнування бар'єра, зокрема міжзонне тунелювання [9]. Можливо також, що кисень з тонкого поверхневого шару β-Ga_2O_3 і кисневі вакансії поблизу цього шару рекомбінують і прикатодний шар перетворюється у напівпровідник, близький за властивостями до об'ємного. Про можливість такої моделі додатково свідчить відновлення приконтактного шару тільки через деякий час після пробою.

Отже, неактивовані монокристали оксиду ґалію, вирощені в умовах з дефіцитом кисню, є змішаними електронно–йонними провідниками. Концентрація електронів досягає 10^{18} см$^{-3}$, рухливість становить 140 см^2/В·с при 300 К. На поверхні низькоомних кристалів унаслідок адсорбції кисню з навколишньої атмосфери утворюється тонкий шар високоомного оксиду ґалію. Як наслідок на кристалах оксиду ґалію простежуються нелінійні ВАХ, аномально великі значення низькочастотної діелектричної проникності та релаксаційний характер встановлення рівноважного значення струму.

[1] M. R. Lorenz, J. F. Woods, R. J. Gambino, J. Phys. Chem. Sol. **28**, 403 (1967).
[2] L. N. Cojocaru, I. D. Alecu, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. **84**, 325 (1973).
[3] L. N. Cojocaru, Rev. Roum. Phys. **18**, 409 (1973).
[4] T. Harwig, G. J. Dirksen, Sol. State Commun. **18**, 1223 (1976).
[5] T. Harwig, J. Schoonman, J. Sol. State Chem. **23**, 205 (1978).
[6] L. N. Cojocaru, A. Prodan, Rev. Roum. Phys. **19**, 209 (1974).
[7] М. Ламперт, П. Марк, *Инжекционные токи в твердых телах* (Мир, Москва, 1973).
[8] C. G. Koops, Phys. Rev. **83**, 121 (1951).
[9] *Поликристаллические полупроводники* (Под ред. Г. Харбеке, Мир, Москва, 1989).
[10] P. K. Larsen, R. Metselaar, Phys. Rev. B **8**, 2016 (1973).
[11] Ю. Я. Гуревич, Ю. И. Харкац, *Суперионние проводники* (Наука, Москва, 1992).
[12] B. Hoeneisen, C. A. Meed, M. A. Nicolet, Sol. State Electronics **14**, 1057 (1971).
[13] И. К. Верещагин, *Электролюминесценция кристаллов* (Наука, Москва, 1974).

ELECTRONIC AND IONIC CONDUCTIVITY OF β-Ga_2O_3 SINGLE CRYSTALS

V. Vasyltsiv, S. Londar, Yu. Kaminsky
Ivan Franko Lviv State University, Chair of Semiconductor Physics
50 Drahomanov Str., Lviv UA–290005, Ukraine

The Hall effect, Nernst E.m.f, current–voltage and capacity–voltage characteristics as well as the frequency dispersion of the dielectric constant of low resistivity gallium oxide single crystals were investigated. The crystals grown under reduced conditions are mixed ionic–electronic conductors. Nonlinear current–voltage characteristic and the dispersion of the dielectric constant are determined by a thin layer of high resistivity gallium oxide on the surface of low resistivity bulk single crystals.