

Электрофизические и термоэлектрические свойства окиси цинка при атмосферном и гидростатическом давлениях

© М.И. Даунов, Р.К. Арсланов[¶], М.М. Гаджиалиев, Е.В. Картунова*, П.П. Хохлачев, П.П. Шванский*

Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук, 367003 Махачкала, Россия

* Научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья, 601600 Александров, Россия

(Получена 11 января 2006 г. Принята к печати 16 февраля 2006 г.)

Исследованы температурные ($T = 77\text{--}400\text{ К}$) и барические ($P \lesssim 8\text{ ГПа}$) зависимости удельной электропроводности $\sigma(T, P)$, коэффициента Холла $R_H(T, P)$ и термоэдс $Q(T)$ в монокристаллических образцах $n\text{-ZnO}$ с концентрацией примесей $N_i = 10^{17}\text{--}10^{18}\text{ см}^{-3}$ и концентрацией свободных электронов $n = 10^{13}\text{--}10^{17}\text{ см}^{-3}$. Монокристаллы выращены гидротермальным методом. Определены концентрационная зависимость энергии ионизации мелкого донорного уровня $E_{d1}(N_d)$, коэффициенты давления $\partial E_{d1}/\partial P$ и статической диэлектрической проницаемости $\partial\chi/\partial P$. Установлено наличие глубокого уровня дефекта, расположенного под дном зоны проводимости на расстоянии $E_{d2} = 0.37\text{ эВ}$. По данным о кинетических коэффициентах $R_H(T)$ и $Q(T)$ рассчитана эффективная масса электронов.

PACS: 72.20.Fr, 72.20.Pa, 72.80.Jc

1. Введение

Наметившийся в последние годы прогресс в росте кристаллов ZnO и их уникальные физические характеристики (высокое значение коэффициента электро-механической связи, большая ширина запрещенной зоны, люминесцентные свойства, радиационная стойкость, высокая температура фазового перехода и др. [1]) делают актуальными исследования электронного спектра и транспорта в этом соединении. Тем не менее данных об электронных явлениях переноса при атмосферном и гидростатическом давлениях, полученных на объемных кристаллах, явно недостаточно. Сведения о характеристических параметрах носителей заряда и о зонных параметрах скудны и противоречивы. В частности, значение эффективной массы электронов варьирует от $0.06m_0$ до $0.5m_0$ [1–4], барический коэффициент ширины запрещенной зоны $\partial E_g/\partial P$ — от 6 до 20 мэВ/ГПа [2,5].

Проблемам влияния собственных и примесных точечных дефектов на электрофизические, оптические и другие свойства окиси цинка посвящены, помимо оригинальных работ, монографии и обзоры (см., например, [1–7] и цитированные в них ссылки). Интерес к этому вопросу обусловлен тем, что окись цинка является перспективным материалом для создания разнообразных приборов электроники.

Как известно, оксид цинка характеризуется отклонением от стехиометрии в сторону избытка цинка в кристаллической решетке. Это обуславливает в свою очередь наличие собственных дефектов типа межузельных атомов цинка (Zn_i) и вакансий кислорода (V_O), которые являются донорами, способными к двойной ионизации. Следует отметить, что на монокристаллах,

полученных различными методами, в том числе на нелегированных и не подвергнутых термической обработке, всегда выявляется наличие мелких доноров с энергией ионизации $0.02\text{--}0.05\text{ эВ}$, что указывает на их собственный характер. В работах [1,3,4,6,7] на основе экспериментальных данных и результатов теоретического анализа, в частности, сделан вывод о том, что собственный дефект Zn_i является мелким донором, а V_O — глубоким донором с энергией ионизации $E_{d2} \approx 0.34\text{ эВ}$ [4,6]; водород всегда мелкий донор. Окись цинка является полупроводником n -типа проводимости в отсутствие специального легирования. Эффективно подавлять электронную проводимость ZnO можно, в частности, легированием литием в окислительных условиях, натрием, медью, а также азотом, фосфором и мышьяком (см., например, [1,4]). Кроме того, поскольку современные методы очистки материалов не позволяют полностью избавиться от примесей, вероятно наличие в кристаллах ZnO неконтролируемых акцепторов, что заметным образом может сказываться на их свойствах.

В данной работе представлены температурные и барические зависимости электропроводности $\sigma(T, P)$, коэффициента Холла $R_H(T, P)$ и термоэдс $Q(T)$ для нелегированных и не подвергнутых высокотемпературному отжигу объемных кристаллов ZnO.

2. Методика эксперимента

В интервале температур $77\text{--}400\text{ К}$ на объемных кристаллах $n\text{-ZnO}$ с концентрацией примесей $10^{17}\text{--}10^{18}\text{ см}^{-3}$ измерены кинетические коэффициенты: $\sigma(T, P)$ и $R_H(T, P)$ при атмосферном и гидростатическом давлениях до $P \approx 8\text{ ГПа}$, а также термоэдс $Q(T)$. Техника эксперимента описана в работе [8].

[¶] E-mail: arslanov_ras@rambler.ru

Коэффициент Холла R_H , холловская подвижность μ_H , термоэдс Q и некоторые другие параметры образцов n -ZnO

№ образца	$R_H, \text{см}^3/\text{К}$		$\mu_H, \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$		$Q, \text{мкВ}/\text{К}$		$m_n = 0.3m_0$		$m_n = 0.5m_0$		$E_{d1}, \text{мэВ}$
	77.4 К	300 К	77.4 К	300 К	100 К	300 К	$N_{d1}, 10^{18} \text{см}^{-3}$	$N_a, 10^{18} \text{см}^{-3}$	$N_{d1}, 10^{18} \text{см}^{-3}$	$N_a, 10^{18} \text{см}^{-3}$	
2.3	42800	350	142	150	1300	554	0.119	0.097	0.224	0.203	35.8
2.2	35400	395	155	130	1312.9	829.65	0.176	0.156	0.349	0.33	30.8
4.1	100000	1108	52.6	94	2188.5	1209.5	0.181	0.174	0.397	0.390	30.6
3.1	5994	91	77	105	687.5	656.9	0.295	0.212	0.53	0.45	26.4
1.1	1400	55	128	135	734.5	643.15	0.712	0.55	1.28	1.127	15.8

Монокристаллы выращены гидротермальным методом [1] в концентрированных растворах щелочей на моноэдрических затравках при температурах кристаллизации 330–350°C, давлении 30–50 МПа и прямом перепаде температур 6–20° между камерами роста и растворения в автоклаве. Длительность цикла выращивания кристаллов 130–150 с.

3. Результаты эксперимента

Результаты измерений $\sigma(T, P)$, $R_H(T, P)$, подвижности $\mu_H(T, P)$ и термоэдс $Q(T)$ для нескольких образцов представлены в таблице и на рис. 1–6. Все исследо-

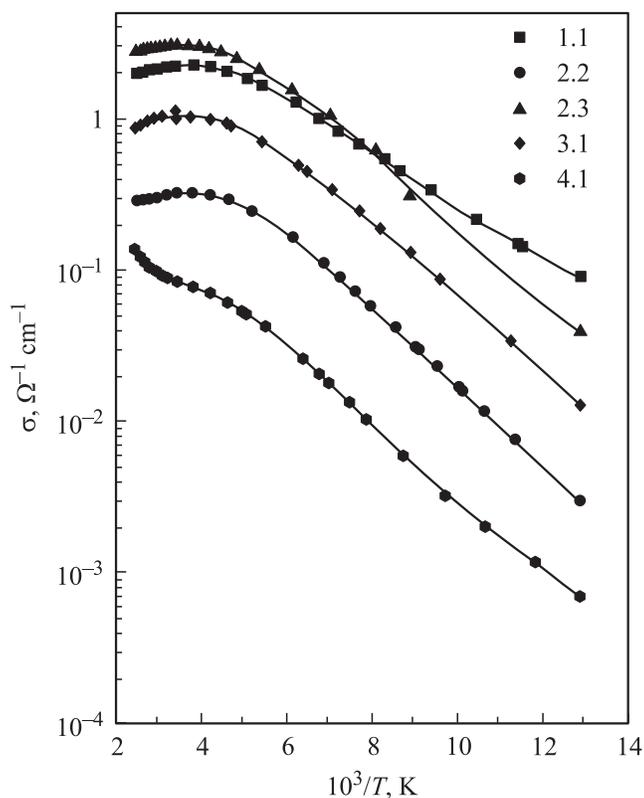


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности σ при атмосферном давлении для образцов n -ZnO. Номера образцов указаны на рисунке и в таблице.

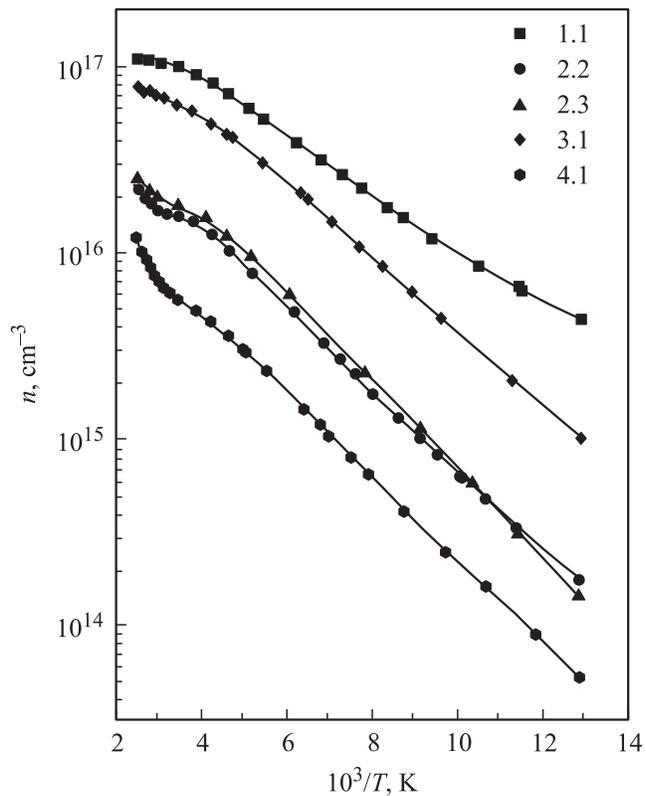


Рис. 2. Температурные зависимости концентрации электронов $n = (R_H e)^{-1}$ при атмосферном давлении для образцов n -ZnO. Номера образцов указаны на рисунке и в таблице.

ванные образцы n -типа.¹ Наблюдаются следующие характерные особенности. Во-первых, зависимости $\sigma(T)$, $n(T)$, $R_H(T)$ (рис. 1–3) при низких температурах носят экспоненциальный характер. Во-вторых, при $T > 300$ К в образцах 2.3, 2.2 и 4.1 с ростом температуры R_H не насыщается, а убывает. Эффект этот особенно выражен в образце 4.1 с максимальной величиной R_H , причем в этом образце при высоких температурах, несмотря на убывание μ_H с ростом температуры, электропроводность растет (рис. 1). Зависимость $\mu_H(T)$ носит колоколообразный характер и при низких и высоких температурах $\mu_H \propto T^\alpha$, а показатель степени изменяется от $\alpha \approx 3/2$

¹ На рисунках, в таблице и в тексте подразумеваются абсолютные величины кинетических коэффициентов.

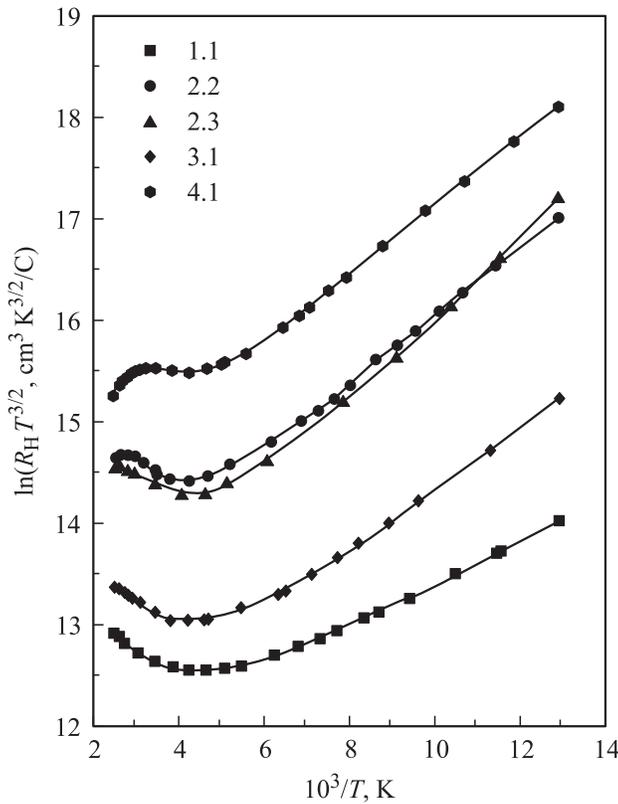


Рис. 3. Температурные зависимости величины $R_H T^{3/2}$ при атмосферном давлении для образцов n -ZnO. Номера образцов указаны на рисунке и в таблице.

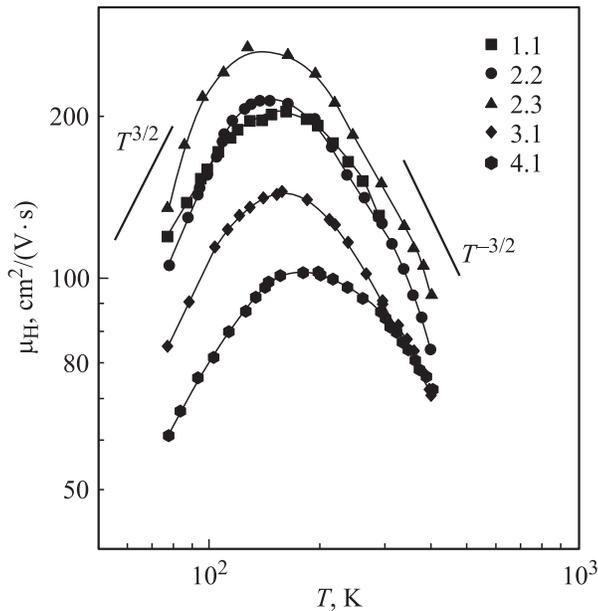


Рис. 4. Температурные зависимости холловской подвижности μ_H при атмосферном давлении для образцов n -ZnO. Номера образцов указаны на рисунке и в таблице.

до $\alpha \approx -3/2$ (рис. 4). Что касается термоэдс, то этот кинетический коэффициент характеризуется тенденцией к убыванию с ростом температуры (рис. 5).

4. Обсуждение экспериментальных данных

С целью количественного анализа экспериментальных данных применена трехуровневая модель дефектов в окиси цинка в предположении присутствия двух типов доноров — мелкого Zn_i , глубокого V_O и одного типа акцепторов. Это обосновано вышеперечисленными особенностями температурных зависимостей $\sigma(T)$ и $R_H(T)$ и сведениями о характеристиках точечных центров в нелегированных нетермообработанных кристаллах ZnO, приведенными во Введении.

Исходя из трехуровневой модели условие электро-нейтральности имеет вид

$$n + N_a = N_{d1}^+ + N_{d2}^+, \quad (1)$$

где n — концентрация электронов, N_a — концентрация глубоких акцепторов, N_{d1}^+ и N_{d2}^+ — концентрации ионизованных мелких и глубоких донорных центров соответственно.

В области низких температур, где $n \ll N_a < N_{d1}$ и $N_{d2}^+ = 0$, по линейному участку зависимости $\ln(R_H T^{3/2})$ от $10^3/T$ (рис. 3) определялись энергия ионизации E_{d1} и отношение N_a/N_{d1} . В области промежуточных температур находились значения N_a и N_{d1} . Результаты количественного анализа приведены в таблице. Расчеты проводились с фактором спинового вырождения $\beta = 1/2$ для двух значений эффективной массы электронов $m_n/m_0 = 0.3$ и $m_n/m_0 = 0.5$.

При $m_n/m_0 = 0.3$

$$E_{d1} = 0.061 - 4.88 \cdot 10^{-8} N_{d1}^{1/3}, \quad (2)$$

при $m_n/m_0 = 0.5$

$$E_{d1} = 0.061 - 4.24 \cdot 10^{-8} N_{d1}^{1/3}. \quad (3)$$

Здесь E_{d1} и E_{d2} — в эВ, N_{d1} и N_{d2} — в см^{-3} .

Подчеркнем, что варьирование величины фактора спинового вырождения, использование для расчетов дополнительного соотношения при температуре экстремума в зависимости $\ln(R_H T^{3/2})$ от $10^3/T$ (рис. 3) и т.д. дает $\lim E_{d1} \approx 0.06$ эВ при $N_{d1} \rightarrow 0$.

Энергия ионизации второго донорного центра $E_{d2} \approx 0.37$ эВ определялась по зависимости $R_H(T)$ для образца 4.1 в области $T > 300$ К. Концентрация электронов в этом образце наименьшая, а уровень Ферми расположен более близко к уровню E_{d2} , чем в других образцах. Отметим также, что при $T > 300$ К для образца 4.1 $N_{d1} \approx N_{d1}^+$, $N_{d2} \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Оценки сделаны, как и выше, для $m_n/m_0 = 0.3$ и $m_n/m_0 = 0.5$. Значение E_{d2}

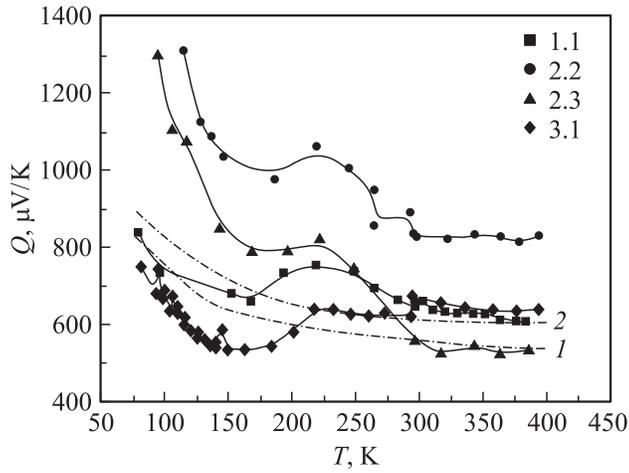


Рис. 5. Температурные зависимости термоэдс Q при атмосферном давлении для образцов n -ZnO. Номера образцов указаны на рисунке и в таблице. Штрихпунктирные линии — расчет при значениях эффективной массы электронов m_n/m_0 : 1 — 0.3, 2 — 0.5.

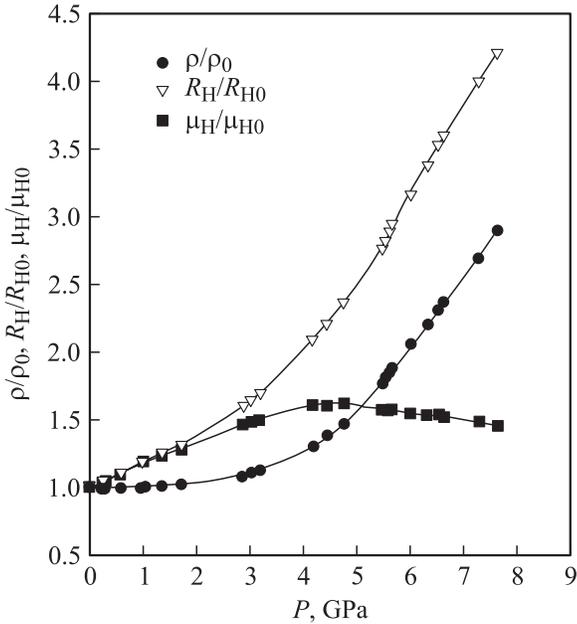


Рис. 6. Зависимости удельного сопротивления ρ , коэффициента Холла R_H и холловской подвижности μ_H от гидростатического давления P при $T = 300$ К для образца n -ZnO со значениями кинетических коэффициентов при атмосферном давлении: $R_{H0} = 25$ см³/Кл, $\rho_0 = 0.16$ Ω · см и $\mu_{H0} = 157$ см²/(В · с).

практически не зависит от величины m_n/m_0 . Отметим, что в литературе для кристалла ZnO, выращенного гидротермальным методом, дается значение энергии ионизации глубокого донорного уровня $E_{d2} = 0.34$ эВ, что близко к величине 0.37 эВ, полученной нами.

С целью количественной интерпретации термоэдс в случае отсутствия вырождения электронного газа ис-

пользовано следующее выражение:

$$Q = \frac{k_B}{e} \left[\ln(R_H T^{3/2}) + \ln\left(\frac{m_n}{m_0}\right)^{3/2} + r - \ln a_r - 5.165 \right]. \quad (4)$$

Формула (4) следует непосредственно из следующих известных соотношений для невырожденного полупроводника [9]:

$$n = \frac{a_r}{R_H e} = \frac{(2m_n k_B T)^{3/2}}{4\pi^{3/2} \hbar^3} e^\eta, \quad (5)$$

$$Q = \frac{k_B}{e} (r + 2 - \eta). \quad (6)$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, r — параметр рассеяния, a_r — холл-фактор, $\eta = E_F/k_B T$ — приведенная энергия Ферми.

Из рис. 4 для образца 3.1 видно, что показатель степени α ($\mu \propto T^\alpha$) при возрастании температуры от 77 до 400 К изменяется от $\alpha = 3/2$ до $\alpha = -3/2$, что свидетельствует о доминирующем механизме рассеяния при низких температурах на ионизированных примесях, а при высоких температурах — на акустических фоновых. Приблизительно аналогичная зависимость $\mu(T)$ характерна и для других исследованных образцов (рис. 4). Это значит, что в интервале $T = 77$ –400 К показатель степени r в зависимости времени релаксации импульса электрона от энергии [9]

$$\tau_r(E) \propto E^{r-1/2} \quad (7)$$

изменяется от $r = 2$ при низких температурах до $r = 0$ при высоких; холл-фактор a_r соответственно изменяется от $315\pi/512$ до $3\pi/8$. Используя эти данные, была рассчитана зависимость $Q(T)$ для образца 3.1 при $m_n/m_0 = 0.3$ и $m_n/m_0 = 0.5$ (рис. 5).

Анализ этих результатов и расчеты по зависимости $R_H(T)$ для образца 3.1, а также усреднение оценок по Q и R_H для 8 образцов при 300 К позволяют лишь заключить, что $m_n/m_0 = 0.3$ –0.5 (см. Введение).

Всестороннее давление, вследствие сокращения расстояния между примесными центрами и соответственно возрастания их концентрации N_i — объемно-концентрационный эффект [5], — способствует „металлизации“ полупроводников. Однако в полупроводниках значительно сильнее изменяется эффективный борковский радиус. На рис. 6 приведены барические зависимости коэффициента Холла, удельного сопротивления и холловской подвижности монокристаллического образца n -ZnO с $R_{H0} = 25$ см³/Кл, $\sigma_0 = 6.3$ Ω⁻¹см⁻¹ и $\mu_{H0} = 157$ см²/(В · с) при $T = 300$ К.

По зависимости $R_H(P)$, носящей экспоненциальный характер, выяснено, что уровень E_{d1} удаляется от дна зоны проводимости со скоростью $\partial E_{d1}/\partial P = 5$ мэВ/ГПа.

По соотношениям (1) и

$$E_d(P) = 0.061 + 0.005P, \quad (8)$$

где E_d — в эВ, P — в ГПа,

$$m_n(P) = m_n(P=0) \left[1 + \frac{\Delta E_g}{E_g} \right], \quad (9)$$

$$\frac{(\partial E_{d1}/\partial P)}{E_{d1}} = -2 \frac{(\partial \chi/\partial P)}{\chi} + \frac{(\partial m_n/\partial P)}{m_n}, \quad (10)$$

$$N_i(P) = N_i(P=0) \left(1 + \frac{P}{B} \right), \quad (11)$$

а также по известным значениям $E_g(P=0) = 3.25$ эВ, $\partial E_g/\partial P = 0.02$ эВ/ГПа, объемного модуля $B = 500$ ГПа [3] получено изменение диэлектрической проницаемости на уровне $(\partial \chi/\partial P)\chi^{-1} = -0.029$. Таким образом, при возрастании давления от нормального до $P = 1$ ГПа боровский радиус a_B убывает на 6.6%, в то время как среднее расстояние между примесными центрами сокращается менее чем на 0.1% (объемно-концентрационный эффект [10]), т.е. имеет место выраженная тенденция к локализации электронов на мелких донорах с ростом давления.

Этот эффект особенно сильно проявляется в алмазоподобных прямозонных с кейновским законом дисперсии, узкозонных полупроводниках n -типа $A^{III}B^V$ (InSb, InAs) и $A^{II}B^IVC_2^V$ (CdSnAs₂, CdGeAs₂), что обусловлено наряду с зависимостью $\chi(P)$ также заметной зависимостью $m_n(P)$. В этих полупроводниках, с учетом полученной экспериментально барической зависимости диэлектрической проницаемости $\chi(P)$ [11], имеет место соотношение

$$a_B = \frac{a_{B0}}{\left[1 + (\partial E_g/\partial P)P/E_{g0} \right] (1 + \Theta P/E_{g0})}. \quad (12)$$

Здесь $\Theta = 0.025$ эВ/ГПа, индекс „0“ соответствует атмосферному давлению. Согласно (12), в n -InSb, например, при увеличении давления до 1 ГПа a_B убывает в 1.9, пороговая величина концентрации доноров $N_i^{(M)}$ перехода металл–диэлектрик (переход Мотта) возрастает в 7 раз, энергия основного состояния донора возрастает более чем в 2 раза. При определенном уровне легирования и компенсации вследствие эффекта „барического вымораживания“ (аналог магнитного „вымораживания“) носителей заряда на примесные центры могут наблюдаться переход от состояния сильного к состоянию слабого легирования и соответственно фазовый переход металл–диэлектрик.

5. Заключение

Исследования электронного транспорта оксида цинка позволили:

— уточнить энергию ионизации уровня мелкого донорного центра и его зависимость от концентрации этих доноров;

— обнаружить глубокий донорный центр и определить его энергию ионизации;

— определить коэффициенты изменения с давлением энергии ионизации мелкого донорного центра и статической диэлектрической проницаемости.

Кроме того, на примере ZnO выяснилось, что воздействие всестороннего давления, несмотря на сближение примесных центров, приводит к локализации электронов (дырок) в прямозонных полупроводниках, т.е. наблюдается специфический эффект барического вымораживания электронов (аналог магнитного вымораживания).

Значительно меньшая величина коэффициента давления донорного уровня ZnO (5 мЭВ/ГПа) в сравнении с барическим коэффициентом ширины запрещенной зоны (20 мЭВ/ГПа [5]) является подтверждением того, что этот примесный центр — мелкий водородоподобный донор [8,12–14].

Презентация результатов, приведенных выше, осуществлена на VII Всероссийской конференции по физике полупроводников [15] и на Объединенной 20-й Международной и 43-й Европейской конференции „Высокие давления в науке и технологиях“ [16].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-16608) и Президиума РАН (Программа „Физика и механика сильно сжатого вещества и проблема внутреннего строения Земли и планет“).

Список литературы

- [1] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. *Окись цинка* (М., Наука, 1984).
- [2] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник (М., Наука, 1979).
- [3] A.R. Hutson. *Phys. Rev.*, **108** (2), 222 (1957).
- [4] D.C. Look, C. Coskun, B. Claffin, G.C. Farlow. *Physica B*, **340–342**, 32 (2003).
- [5] П. Ю., М. Кардона. *Основы физики полупроводников* (М., Физматлит, 2002).
- [6] M. Grundman, H. von Weckstern, R. Pickenhain, S. Wemhold, B. Chengnui, O. Breitenstein. *Phys. Rev.*, **194**, 47 (2004).
- [7] V. Nikitenko. *NATO, S. Series, II Math. Phys. Chem.*, **194**, 69 (2004).
- [8] М.И. Даунов, И.К. Камиллов, С.Ф. Габиров. *ФТП*, **35** (1), 59 (2001).
- [9] Б.М. Аскеров. *Кинетические эффекты в полупроводниках* (Л., Наука, 1970).
- [10] М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, А.Э. Рамазанова. *ФТП*, **19** (5), 936 (1985).
- [11] М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, А.Э. Рамазанова. *Изв. вузов. Физика*, № 98 (1986).
- [12] M.I. Daunov, I.K. Kamilov, S.F. Gabibov, R.Rh. Akchurin. *Phys. Status Solidi B*, **223** (1–2), 529 (2001).
- [13] M.I. Daunov, I.K. Kamilov, S.F. Gabibov, A.B. Magomedov. *Phys. Status Solidi B*, **235** (2), 297 (2001).
- [14] М.И. Даунов, И.К. Камиллов, С.Ф. Габиров. *ФТТ*, **46** (10), 1766 (2004).

- [15] М.И. Даунов, Р.К. Арсланов, М.М. Гаджиалиев, Е.В. Кортунова, П.П. Хохлачев, П.П. Шванский. *Тез. докл. VII Росс. конф. по физике полупроводников* (М., 2005) с. 50.
- [16] R.K. Arslanov, M.M. Gadjaliev, M.I. Daunov, P.P. Khokhlachev, P.P. Shvansky. *Progr. and Book of Abstr., Joint 20th AIRAPT-43rd EHPRG Conf.* (Germany, Karlsruhe, 2005) p. 205.

Редактор Т.А. Полянская

The ZnO electrophysical and thermoelectrical properties under atmospheric and hydrostatic pressure

M.I. Daunov, R.K. Arslanov, M.M. Gadjaliev, E.V. Kortunova*, P.P. Khokhlachev, P.P. Shvansky*

Institute of Physics,
Daghestan Scientific Center,
Russian Academy of Sciences,
367003 Makhachkala, Russia
* Research Institute for Minerals,
601600 Alexandrov, Vladimir Region, Russia

Abstract The temperature ($T = 77-400$ K) and baric ($P \lesssim 8$ GPa) dependences of conductivity $\sigma(T, P)$, Hall coefficient $R_H(T, P)$ and thermo e.m.f. $Q(T)$ in monocrystal sample n -ZnO with impurity concentrations $N_i = 10^{17}-10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and concentration of free electrons $n = 10^{13}-10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Monocrystals are grown by a hydrothermal method. Concentration dependence of ionization energy of small donor level $E_{d1}(N_d)$ as well as pressure coefficients of $\partial E_{d1}/\partial P$ and static dielectric constant $\partial\chi/\partial P$ are obtained. The presence of a deep defect level located under the bottom of conduction band at $E_{d2} = 0.37$ eV is found. The effective electron mass is calculated according to the data on $R_H(T)$ and $Q(T)$.