

МРНТИ: 29.19.24

Ж.К. Койшыбаева¹, А.Т. Акилбеков¹, А.Б. Усеинов¹, А.И. Попов^{1,2}, А. Платоненко²,
М.В. Здоровец³

¹ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

² Институт физики твердого тела, Рига, Латвия

³ Институт ядерной физики, Нур-Султан, Казахстан
(E-mail: zhanymgul.k@gmail.com)

Исследование кислородной вакансии «из первых принципов» оксида галлия (β -Ga₂O₃)¹

Аннотация: оксид галлия β -Ga₂O₃ представляет собой перспективный материал в оптоэлектронике и радиационном детектировании. Несмотря на большой спектр проведенных исследований, важной задачей исследования является влияние и роль собственных дефектов на электронные свойства кристалла. В данной работе приведены расчеты энергии образования и уровни переходов зарядового состояния кислородных вакансий в кристалле β -Ga₂O₃ с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP и приближения линейных комбинаций атомных орбиталей. Как результат, образование вакансии кислорода в β -Ga₂O₃ приводит к наличию глубоких донорных уровней, вследствие чего было сделано предположение, что образование кислородных вакансий играет существенной роли в проводимости n-типа в кристаллах β -Ga₂O₃.

Ключевые слова: β -Ga₂O₃, ab-initio расчеты, зонная структура, DFT, кислородная вакансия.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6836-2021-137-4-53-60>

Поступила: 22.11.2021 / Допущена к опубликованию: 02.12.2021

Введение. Оптимизация функциональных свойств многих современных оксидных материалов зависит от контроля точечных структурных дефектов, а также от глубокого знания и понимания их различных свойств и характеристик [1-9]. В последнее время особое внимание было уделено оксиду галлия β -Ga₂O₃ благодаря его довольно широкой запрещенной зоне и возможности модуляции оптических свойств методами синтеза и легирования примесями. Оксид галлия (β -Ga₂O₃) является очень перспективным материалом для использования в различных оптоэлектронных устройствах, работающих в коротком диапазоне длин волн. Такими устройствами являются фотокатализатор, оптические волокна и сцинтилляторы [10-17].

Для исследователей наиболее важной областью исследования является контроль электропроводности путем легирования. Традиционно, во многих кислородсодержащих материалах кислородные вакансии (VO) считаются источником электропроводности [1, 2, 10, 18, 19]. Однако, недавние численные расчеты «из первых принципов» дефектного кристалла β -Ga₂O₃ показали, что кислородные вакансии не играют ключевую роль в проводимости [20]. В то же время непреднамеренное включение донорных примесей в небольших количествах, таких как водород, полностью меняют электронную структуру и объясняют наблюдаемую энергию активации проводимости (1.7 эВ) [20]. В этом отношении расчеты DFT играют исключительную роль в понимании этого фундаментального вопроса посредством изучения электронной структуры и энергетического состояния дефектов (энергия образования).

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP08856540)

В данной работе приведены *ab-initio* расчеты чистого и дефектного (с одной кислородной вакансией) кристалла β -Ga₂O₃ с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала V3LYP и приближения линейных комбинаций атомных орбиталей (LCAO). Для качественного описания влияния кислородной вакансии на электронные свойства и свойства проводимости были рассчитаны уровни зарядовых переходов в зависимости от энергии Ферми.

Детали расчета и структура кристалла Ga₂O₃. Выполнены крупномасштабные *ab-initio* расчеты с использованием аппроксимации линейных комбинаций атомных орбиталей в рамках теории функционала плотности (DFT-LCAO). Был использован гибридный функционал V3LYP [21], позволяющий выполнять точные вычисления ширины запрещенной зоны, в отличие от стандартных функционалов типа приближения локальной плотности (LDA) или приближения обобщенных градиентов (GGA). Базовые наборы для атомов Ga и O взяты из [22, 23] соответственно. Интегрирование полной энергии по зоне Бриллюэна в обратном пространстве проводилось в сетке Пака-Монхорста $4 \times 4 \times 4$ (Pack-Monkhorst net) [24]. Эффективные атомные заряды были оценены с использованием популяционного анализа Малликена [25].

Элементарная ячейка β -Ga₂O₃ показана на рис. 1, где $a \perp c$, $b \perp c$, а угол между осями a и c равен 104° . Параметры решетки: $a=12.19 \text{ \AA}$, $b = 3.05 \text{ \AA}$, $c = 5.82 \text{ \AA}$. По симметрии существует два различных узла Ga, обозначенных как Ga(1) и Ga(2) (рис. 1). Атомы Ga(1) связаны с четырьмя соседними атомами O в (примерно) тетраэдрическом расположении. Атомы Ga(2) находятся в октаэдрическом окружении и связаны с шестью соседними атомами O. Атомы O имеют три различных места: O(1) и O(2) связываются с тремя атомами Ga, а O(3) связывается с четырьмя атомами Ga. Длина связи Ga – O составляет от 1.8 до 2.1 \AA .

Для моделирования кислородной вакансии использовалась периодическая модель расширенной элементарной ячейки кристалла - суперячейки - с матрицей расширения $2 \times 2 \times 2$ и содержащей 80 атомов.

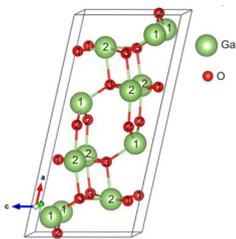


Рисунок 1 – Схематическое изображение кристаллической структуры моноклинного β -Ga₂O₃ (обозначены уникальные положения атомов Ga/O в решетке)

Далее мы рассчитали некоторые базовые физические свойства чистого Ga₂O₃ (таблица 1). Как видно из таблицы 1, вычисленные значения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными (табл. 1). Оптимизированные параметры решетки a и c несколько превышают экспериментальные. Ошибка в оценке энергии запрещенной зоны, полученной с помощью гибридных расчетов, оказалась намного меньше, чем ошибка в стандартных расчетах GGA-PBE или Хартри-Фока. Правильная оценка ширины запрещенной зоны является важным моментом, поскольку от этого зависит правильное описание энергии образования. Анализ Малликена показал небольшую разницу в ионном заряде на атомах с разным расположением в кристалле, которое связано с анизотропией электронных свойств кристалла [$q(\text{Ga}1) + 1.48e$, $q(\text{Ga}2) + 1.58e$, $q(\text{O}1) = -0.994e$, $q(\text{O}2) = -0.997e$, $q(\text{O}3) = -0.079e$], а также значительную ковалентность связи Ga-O ($\sim 0.2e$).

Таблица 1 – Параметры решетки (a,b,c), запрещенная зона (E_g), энергия связи (E_{coh}), средние значения статической (ϵ^0) и высокочастотной (ϵ^∞) электрической постоянных чистого β -Ga₂O₃, рассчитанные с помощью метода DFT-LCAO

	HF	GGA-PBE	B3LYP	Эксп. [10]
a, Å	12.19	12.34	12.34	12.12÷12.34
b, Å	3.05	3.11	3.09	3.03÷3.04
c, Å	5.82	5.90	5.87	5.80÷5.87
E_g , eV (прямая/ непрямая)	13.8	2.36/2.3	4.49/4.45	4.4÷5
E_{coh} , eV	-4.33	-7.08	-8.36	-11.3 [2]
ϵ^∞ (average)	2.38	3.67	3.14	3.57, 3.38, 3.53 [2]
ϵ^0 (average)	8.06	10.61	9.6	10.2

Энергия образования и уровни перехода. Как известно, энергия образования дефекта D с зарядом q в системе X определяется как:

$$E_f = E_{tot}(D) - E_{tot}(X) + \sum_i n_i \mu_i + q(E_f + E_v) + E_{corr}, \quad (1)$$

где $E_{tot}(D)$ и $E_{tot}(X)$ - полные энергии системы с дефектом и без него, n_i представляет собой количество атомов элемента i, которые удаляются из системы при образовании дефекта (отрицательное значение для n_i означает добавление атомов), μ_i - химический потенциал элемента i, это энергия атомов, которые удаляются (или добавляются) в систему при образовании дефекта. Исследование проводится для условий с высоким содержанием примесей с использованием молекулярного O₂ в качестве источника примеси в газовой фазе. Четвертый член $q(E_f + E_v)$ представляет собой изменение энергии электронов из-за обмена электронами и дырками. $E_f + E_v$ - энергия Ферми относительно максимума валентной зоны бездефектной системы. Член E_{corr} включает поправку смещения энергии [26] и поправку Макова-Пейна первого порядка [27]. Из формулы (1) следует, что образование дефекта энергетически выгодно только в том случае, когда энергия отрицательна.

Известно, что химический потенциал атомов кристалла зависит от экспериментальных условий выращивания, который может иметь высокий и низкий пределы, либо лежать между ними. Для расчета химического потенциала атома кислорода в уравнении (1) мы берем молекулу O₂ в качестве высокого химического потенциала и металлический Ga (условие с низким химическим потенциалом кислорода) в качестве лимитирующих фаз. Комбинируя следующие выражения: $\mu_0 < 1/2 \mu(O_2) = 1/2 E_{tot}(O_2)$; $\mu_{Ga} < \mu_{Ga-metal} = E_{tot}(Ga)$; $2 \mu_{Ga} + \mu_0 = \mu(Ga_2O_3) = E_{tot}(Ga_2O_3)$ и энергия образования соединения $E_f(Ga_2O_3) = E_{tot}(Ga_2O_3) - 2 \mu_{Ga-metal} - 3/2 \mu(O_2)$, получаем следующий диапазон μ_0 :

$$1/2 \mu(O_2) + 1/3 E_f(Ga_2O_3) < \mu_0 < 1/2 \mu(O_2)$$

Для определения уровней перехода зарядового состояния для различных дефектов мы использовали приближение, описанное Лани и Зунгером [28], основанное на предыдущих исследованиях Шерца и Шеффлера [29], утверждающих, что уровень перехода - это энергия Ферми, при которой образование энергии заряженного дефекта равно энергии нейтрального дефекта:

$$\begin{aligned} E_{tot}(D, q) - E_{tot}(X) + \sum_i n_i \mu_i + q \left(\epsilon \left(\frac{q}{q'} \right) + E_V \right) = \\ = E_{tot}(D, q') - E_{tot}(X) + \sum_i n_i \mu_i + q' \left(\epsilon \left(\frac{q}{q'} \right) + E_V \right), \end{aligned}$$

таким образом

$$\varepsilon\left(\frac{q}{q'}\right) = \frac{E(D, q') - E(D, q)}{q' - q} - E_V \quad (2)$$

Эталон нулевой энергии устанавливается в верхней части валентной зоны, $E_V = 0$. Мы рассмотрели случаи, когда в систему добавляется электронный заряд, т.е. состояние q' соответствует состоянию с дополнительным электроном $q+1e$. Это соответствует, к примеру, переходу из нейтрального состояния в отрицательно заряженное состояние $\varepsilon(0/1^-)$ или из положительно заряженного в нейтральное $\varepsilon(1+/0)$.

Результаты и обсуждение. Энергия образования кислородных вакансий в трех различных кристаллографических положениях показана на рисунке 2. Нейтральный V_O имеет самую низкую энергию в позиции O(3). Изгиб кривой соответствует переходу зарядового состояния. Поскольку энергии образования для всех типов V_O в зарядовом состоянии $1+$ составляют около +2.5 эВ, кислородная вакансия является примером дефекта с отрицательным U , где зарядовое состояние $1+$ нестабильно (энергетически невыгодно). При низких энергиях Ферми зарядовое состояние $2+$ становится более предпочтительным, тогда как при высоком уровне Ферми наиболее устойчивым состоянием является нейтральное. Вычисления дают следующее: $\varepsilon(2+/0) = 4$ эВ для O (1), $\varepsilon(2+/0) = 3.8$ эВ для O (2), $\varepsilon(2+/0) = 3.1$ эВ для O(3). В условиях высокого содержания кислорода энергия образования кислородных вакансий увеличивается на ~ 2.76 эВ (см. рис. 2). Из рисунка 2 видно, что уровни перехода VO находятся более чем на 1 эВ ниже дна зоны проводимости. Таким образом, количество тепловой энергии, необходимое для «переброса» электрона с уровня дефекта в зону проводимости, намного превышает комнатную температуру. Следовательно, кислородные вакансии являются глубокими донорами и не могут служить эффективным источником заряда электронов. Однако они могут компенсировать акцепторы, отдавая свои электроны. По мере увеличения акцепторного допирования уровень Ферми опускается в сторону валентной зоны. Это снижает энергию образования кислородных вакансий. В какой-то момент энергия образования становится такой маленькой, что уровень Ферми не может опускаться ниже. Это приводит к энергетическому балансу между вакансиями Ga и O и балансу концентрации дефектов в условиях равновесия.

С другой стороны, как было показано ранее, водород может легко накапливаться в кристалле из-за небольшого миграционного барьера в 0.34 эВ [30]. После проникновения в кристалл водород может занимать множество междоузлий (H_i) рядом с атомами кислорода с образованием связей O-H, а также проникать в кислородные вакансии (H_O). Во всех случаях водород действует как мелкий донор. Важно отметить, что подобное поведение водорода как донорной примеси проявляется в других оксидных материалах (ZnO, SnO₂, In₂O₃) и, таким образом, имеет некоторую общность в поведении [10, 30]. Существует некоторые экспериментальные подтверждения факта, что водород может быть мелким донором в β -Ga₂O₃ из экспериментов с его мюониевым аналогом и из электронного парамагнитного резонанса монокристаллических образцов [31, 32]. Поэтому мы полагаем, что водород более предпочтителен как источник непреднамеренной фоновой проводимости n-типа.

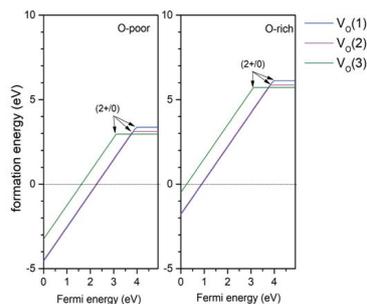


Рисунок 2 – График зависимости энергии образования V_0 в β - Ga_2O_3 от энергии Ферми для (а) низкого химического потенциала кислорода и (б) высокого химического потенциала кислорода. Для V_0 три разные вакансии обозначены $V_0(1)$, $V_0(2)$ и $V_0(3)$, как показано на рисунке 1

Выводы. В данной работе мы рассчитали энергию образования и уровни перехода кислородных вакансий в кристалле Ga_2O_3 с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала ВЗLYP в рамках подхода DFT-LCAO. Перераспределение электронного заряда в идеальном Ga_2O_3 показывает заметную ковалентность связей Ga-O. Образование кислородной вакансии в β - Ga_2O_3 приводит к наличию глубоких донорных дефектов. Поэтому нейтральные кислородные вакансии вряд ли могут быть ответственны за n-тип проводимости в β - Ga_2O_3 , что сопровождается достаточно высокой энергией их образования. В связи с этим мы предполагаем, что наблюдаемая проводимость n-типа в оксиде галлия обусловлена наличием в кристаллической решетке примесей внедрения и замещения водорода.

Список литературы

- 1 Shluger A. Defects in Oxides in Electronic Devices. - Handbook of Materials Modeling: Applications: Current and Emerging Materials, 2020. – P. 1013–1034.
- 2 Maier J. Complex Oxides: High Temperature Defect Chemistry vs. Low Temperature Defect Chemistry // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2003. – P. 2164–2173.
- 3 Lee D., Park J.W., Cho N.K., Lee J., Kim Y.S. Verification of Charge Transfer in Metal-Insulator-Oxide Semiconductor Diodes via Defect Engineering of Insulator. - Scientific Reports, 2019. – 10323 p.
- 4 Popov A.I., Kotomin E.A., Maier J. Basic Properties of the F-Type Centers in Halides, Oxides and Perovskites // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. - 2010. – V. 268. – P. 3084–3089.
- 5 Kozlovskiy A., Kenzhina I., Kaikanov M., Stepanov A., Shamanin V., Zdorovets M., Tikhonov A. Effect of Electronic Modification on Nanostructures Stability to Degradation // Materials Research Express, 2018. - V. 5. - № 7. - P. 075010.
- 6 Rusevich L.L., Kotomin E.A., Zvejniaks G., Popov A.I. Ab Initio Calculations of Structural, Electronic and Vibrational Properties of BaTiO_3 and SrTiO_3 Perovskite Crystals with Oxygen Vacancies // Low Temperature Physics. - 2020. – P. 1185–1195.
- 7 Zhumatayeva I.Z., Kenzhina I.E., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V. The Study of the Prospects for the Use of $\text{Li}_{0.15}\text{Sr}_{0.85}\text{TiO}_3$ Ceramics // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. - 2020. – P. 6764–6772.
- 8 Chornaja S., Sproge E., Dubencovs K., Kulikova L., Serga V., Cvetkovs A., Kampars V. Selective Oxidation of Glycerol to Glyceraldehyde over Novel Monometallic Platinum Catalysts. - Key Engineering Materials, 2014. - P. 138–141.
- 9 Eglitis R., Popov A.I., Purans J., Jia R. First Principles Hybrid Hartree-Fock-DFT Calculations of Bulk and (001) Surface F Centers in Oxide Perovskites and Alkaline-Earth Fluorides // Low Temperature Physics. -2020. – P. 1206–1212.
- 10 Pearton S.J., Yang J., Cary IV P.H., Ren F., Kim J., Tadjer M.J., Mastro M.A. A Review of Ga_2O_3 Materials, Processing, and Devices // Applied Physics Reviews. - 2018. - V. 5. - № 1. – P. 011301.
- 11 Higashiwaki M., Sasaki K., Murakami H., Kumagai Y., Koukitu A., Kuramata A., Yamakoshi S. Recent Progress in Ga_2O_3 Power Devices // Semiconductor Science and Technology, 2016. - V. 31. - № 3. – P. 034001.
- 12 Luchechko A., Vasylytsiv V., Kostyk L., Tsvetkova O., Popov A.I. Shallow and Deep Trap Levels in X-Ray Irradiated β - Ga_2O_3 : Mg // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. - 2019. - P. 12-17.

- 13 Drozdowski W., Makowski M., Witkowski M.E., Wojtowicz A.J., Schewski R., Irmscher K., & Galazka Z. Semiconductor Scintillator Development: Pure and Doped β -Ga₂O₃ // Optical Materials. - 2020. - V. 105. - P. 109856.
- 14 Zhao M., Tong R., Chen X., Ma T., Dai J., Lian J., Ye J. Ellipsometric Determination of Anisotropic Optical Constants of Single Phase Ga₂O₃ Thin Films in its Orthorhombic and Monoclinic Phases // Optical Materials. - 2020. - V. 102. - P. 109807.
- 15 Xu C.X., Liu H., Pan X.H., Ye Z.Z. Growth and characterization of Si-doped β -Ga₂O₃ films by pulsed laser deposition // Optical Materials. - 2020. - V. 108. - P. 110145.
- 16 Feng B., Li Z., Cheng F., Xu L., Liu T., Huang Z., Ding S. Investigation of β -Ga₂O₃ Film Growth Mechanism on c-Plane Sapphire Substrate by Ozone Molecular Beam Epitaxy // Physica Status Solidi (a). - 2020. <https://doi.org/10.1002/pssa.202000457>.
- 17 Alhalaili B., Bunk R.J., Mao H., Cansizoglu H., Vidu R., Woodall J., Islam M.S. Gallium Oxide Nanowires for UV Detection with Enhanced Growth and Material Properties // Scientific Reports. - 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78326-x>.
- 18 Yin W.J., Wei S.H., Al-Jassim M.M., Yan Y. Prediction of the Chemical Trends of Oxygen Vacancy Levels in Binary Metal Oxides // Applied Physics Letters. - 2011. - V. 99. - № 14. - P. 142109.
- 19 Biswas P., Ainabayev A., Zhussupbekova A., Jose F., O'Connor R., Kaisha A., Shvets I.V. Tuning of Oxygen Vacancy-Induced Electrical Conductivity in Ti-Doped Hematite Films and its Impact on Photoelectrochemical Water Splitting // Scientific Reports. - 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64231-w>.
- 20 Zacherle T., Schmidt P.C., Martin M. Ab Initio Calculations on the Defect Structure of β -Ga₂O₃ // Physical Review B. - 2013. - V. 87. - № 23. - P. 235206.
- 21 Beck A.D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange // Journal of Chemical Physics. - 1993. - V. 98. - № 7. - P. 5648-6.
- 22 Pandey R., Jaffe J.E., Harrison N.M. Ab Initio Study of High Pressure Phase Transition in GaN // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 1994. - V. 55. - № 11. - P. 1357-1361.
- 23 Towler M.D., Allan N.L., Harrison N.M., Saunders V.R., Mackrodt W.C., Apra E. Ab Initio Study of MnO and NiO // Physical Review B. - 1994. - V. 50. - № 8. - P. 5041.
- 24 Monkhorst H.J., Pack J.D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations // Physical Review B. - 1976. - V. 13. - № 12. - P. 5188.
- 25 Mulliken R.S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies // Journal of Chemical Physics. - 1955. - V. 23. - № 10. - P. 1841-1846.
- 26 Bailey C.L., Liborio L., Mallia G., Tomic S., Harrison N.M. Calculating Charged Defects Using CRYSTAL // Journal of Physics: Conference Series. - 2010. - V. 242. - № 1. - P. 012004.
- 27 Makov G., Payne M.C. Periodic Boundary Conditions in Ab Initio Calculations // Physical Review B. - 1995. - V. 51. - № 7. - P. 4014.
- 28 Lany S., Zunger A. Assessment of Correction Methods for the Band-Gap Problem and for Finite-Size Effects in Supercell Defect Calculations: Case Studies for ZnO and GaAs // Physical Review B. - 2008. - V. 78. - № 23. - P. 235104.
- 29 Scherz U., Scheffler M. Density-Functional Theory of sp-Bonded Defects in III/V Semiconductors // Semiconductors and Semimetals. - 1993. - V. 38. - P. 1-58.
- 30 Varley J.B., Weber J.R., Janotti A., Van de Walle C.G. Oxygen Vacancies and Donor Impurities in β -Ga₂O₃ // Applied Physics Letters. - 2010. - V. 97. - № 14. - P. 142106.
- 31 King P.D.C., McKenzie I., Veal A.T. Observation of Shallow-Donor Muonium in Ga₂O₃: Evidence for Hydrogen-Induced Conductivity // Applied Physics Letters. - 2010. - V. 96. - № 6. - P. 062110.
- 32 King P.D.C., Veal T.D. Conductivity in Transparent Oxide Semiconductors // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2011. - V. 23. - № 33. - P. 334214.

Ж.Қ. Қойшыбаева¹, А.Т. Ақылбеков¹, А.Б. Усеинов¹, А.И. Попов^{1,2}, А. Платоненко²,
М.В. Здоровец³

¹ Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

² Қатты дене физикасы институты, Рига, Латвия

³ Ядролық физика институты, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Галлий оксидінің (β -Ga₂O₃) оттегі бос орындарын бірінші принциппен зерттеу

Аннотация. Галлий оксиді β -Ga₂O₃ оптоэлектроника мен радиациялық детекциялауда перспективті материал болып табылады. Зерттеулердің кең спектріне қарамастан, кристалдың электронды қасиеттеріне өз ақауларының әсері мен рөлі маңызды. Бұл жұмыста ВЗЛҮР гибриді алмасу-корреляциялық функционалын және атом орбитальдарының сызықтық комбинацияларын жақындатуды қолдана отырып, β -Ga₂O₃ кристалындағы оттегі бос орындарының зарядтық күйінің түзілу энергиясы мен ауысу деңгейлері келтірілген. β -Ga₂O₃-те оттегі бос орнының пайда болуы терең донорлық деңгейлердің түзілуіне алып келеді. Есептеулер нәтижесінде, оттегі бос орындарының пайда болуы β -Ga₂O₃ кристалдарындағы n типті өткізгіштікте маңызды рөл атқармайды деген болжам жасалды.

Түйін сөздер: β -Ga₂O₃, ab-initio есептеулер, аймақтық құрылым, DFT, оттегі бос орны.

Zh.K. Koishybayeva¹, A.T. Akilbekov¹, A.B. Usseinov¹, A.I. Popov^{1,2}, A. Platonenko², M.V. Zdorovets³

¹ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

² Institute of Solid State Physics, Riga, Latvia

³ Institute of Nuclear Physics, Nur-Sultan, Kazakhstan

First-principle studies of gallium oxide-oxygen vacancy (β -Ga₂O₃)

Abstract. Gallium oxide β -Ga₂O₃ is a promising material in optoelectronics and radiation detection. Despite the wide range of studies carried out, an important problem is the influence and role of intrinsic defects on the electronic properties of a crystal. In this article, we present calculations of the formation energy and the levels of transitions of the charge state of oxygen vacancies in a β -Ga₂O₃ crystal using the B3LYP hybrid exchange-correlation functional and the approximation of linear combinations of atomic orbitals. As a result, the formation of an oxygen vacancy in β -Ga₂O₃ leads to the presence of deep donor levels, as a result of which it was assumed that the formation of oxygen vacancies does not play a significant role in the n-type conductivity in β -Ga₂O₃ crystals.

Keywords: β -Ga₂O₃, ab-initio calculations, band structure, DFT, oxygen vacancy.

References

- 1 Shluger A. Defects in Oxides in Electronic Devices. - Handbook of Materials Modeling: Applications: Current and Emerging Materials, 1013–1034 (2020).
- 2 Maier J. Complex Oxides: High Temperature Defect Chemistry vs. Low Temperature Defect Chemistry, Physical Chemistry Chemical Physics, 2164–2173 (2003).
- 3 Lee D., Park J.W., Cho N.K., Lee J., Kim Y.S. Verification of Charge Transfer in Metal-Insulator-Oxide Semiconductor Diodes via Defect Engineering of Insulator, Scientific Reports, 10323 (2019).
- 4 Popov A.I., Kotomin E.A., Maier J. Basic Properties of the F-Type Centers in Halides, Oxides and Perovskites, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 268, 3084–3089 (2010).
- 5 Kozlovskiy A., Kenzhina I., Kaikanov M., Stepanov A., Shamanin V., Zdorovets M., Tikhonov A. Effect of Electronic Modification on Nanostructures Stability to Degradation, Materials Research Express, 5(7), 075010 (2018).
- 6 Rusevich L.L., Kotomin E.A., Zvejnieks G., Popov A.I. Ab Initio Calculations of Structural, Electronic and Vibrational Properties of BaTiO₃ and SrTiO₃ Perovskite Crystals with Oxygen Vacancies, Low Temperature Physics, 1185–1195 (2020).
- 7 Zhumatayeva I.Z., Kenzhina I.E., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V. The Study of the Prospects for the Use of Li_{0.15}Sr_{0.85}TiO₃ Ceramics, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 6764–6772 (2020).
- 8 Chornaja S., Sproge E., Dubencovs K., Kulikova L., Serga V., Cvetkovs A., Kampars V. Selective Oxidation of Glycerol to Glyceraldehyde over Novel Monometallic Platinum Catalysts, Key Engineering Materials, 138–141 (2014).
- 9 Eglitis R., Popov A.I., Purans J., Jia R. First Principles Hybrid Hartree-Fock-DFT Calculations of Bulk and (001) Surface F Centers in Oxide Perovskites and Alkaline-Earth Fluorides, Low Temperature Physics, 1206–1212 (2020).
- 10 Pearton S.J., Yang J., Cary IV P.H., Ren F., Kim J., Tadjer M.J., Mastro M.A. A Review of Ga₂O₃ Materials, Processing, and Devices, Applied Physics Reviews, 1(5), 011301 (2018).
- 11 Higashiwaki M., Sasaki K., Murakami H., Kumagai Y., Koukitu A., Kuramata A., Yamakoshi S. Recent Progress in Ga₂O₃ Power Devices, Semiconductor Science and Technology, 3(31), 034001 (2016).
- 12 Luchechko A., Vasylytsiv V., Kostyk L., Tsvetkova O., Popov A.I. Shallow and Deep Trap Levels in X-Ray Irradiated β -Ga₂O₃: Mg, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 12-17 (2019).
- 13 Drozdowski W., Makowski M., Witkowski M.E., Wojtowicz A.J., Schewski R., Irmscher K., & Galazka Z. Semiconductor Scintillator Development: Pure and Doped β -Ga₂O₃, Optical Materials, 105, 109856 (2020).
- 14 Zhao M., Tong R., Chen X., Ma T., Dai J., Lian J., Ye J. Ellipsometric Determination of Anisotropic Optical Constants of Single Phase Ga₂O₃ Thin Films in its Orthorhombic and Monoclinic Phases, Optical Materials, 102, 109807 (2020).
- 15 Xu C.X., Liu H., Pan X.H., Ye Z.Z. Growth and characterization of Si-doped β -Ga₂O₃ films by pulsed laser deposition, Optical Materials, 108, 110145 (2020).
- 16 Feng B., Li Z., Cheng F., Xu L., Liu T., Huang Z., Ding S. Investigation of β -Ga₂O₃ Film Growth Mechanism on c-Plane Sapphire Substrate by Ozone Molecular Beam Epitaxy, Physica Status Solidi (a), 2020. <https://doi.org/10.1002/pssa.202000457>.
- 17 Alhalaali B., Bunk R.J., Mao H., Cansizoglu H., Vidu R., Woodall J., Islam M. S. Gallium Oxide Nanowires for UV Detection with Enhanced Growth and Material Properties, Scientific Reports, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78326-x>.

- 18 Yin W.J., Wei S.H., Al-Jassim M.M., Yan Y. Prediction of the Chemical Trends of Oxygen Vacancy Levels in Binary Metal Oxides, *Applied Physics Letters*, 14(99), 142109 (2011).
- 19 Biswas P., Ainabayev A., Zhussupbekova A., Jose F., O'Connor R., Kaisha A., Shvets I.V. Tuning of Oxygen Vacancy-Induced Electrical Conductivity in Ti-Doped Hematite Films and its Impact on Photoelectrochemical Water Splitting, *Scientific Reports*, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64231-w>.
- 20 Zacherle T., Schmidt P. C., Martin M. Ab Initio Calculations on the Defect Structure of β -Ga₂O₃, *Physical Review B*, 23(87), 235206 (2013).
- 21 Beck A.D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange, *Journal of Chemical Physics*, 7(98), 5648–6 (1993).
- 22 Pandey R., Jaffe J.E., Harrison N.M. Ab Initio Study of High Pressure Phase Transition in GaN, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 11(55), 1357–1361 (1994).
- 23 Towler M.D., Allan N.L., Harrison N.M., Saunders V.R., Mackrodt W.C., Apra E. Ab Initio Study of MnO and NiO, *Physical Review B*, 8(50), 5041 (1994).
- 24 Monkhorst H.J., Pack J.D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations, *Physical Review B*, 12(13), 5188 (1976).
- 25 Mulliken R.S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies, *Journal of Chemical Physics*, 10(23), 1841–1846 (1955).
- 26 Bailey C.L., Liborio L., Mallia G., Tomic S., Harrison N.M. Calculating Charged Defects Using CRYSTAL, *Journal of Physics: Conference Series*, 1(242), 012004 (2010).
- 27 Makov G., Payne M.C. Periodic Boundary Conditions in Ab Initio Calculations, *Physical Review B*, 7(51), 4014 (1995).
- 28 Lany S., Zunger A. Assessment of Correction Methods for the Band-Gap Problem and for Finite-Size Effects in Supercell Defect Calculations: Case Studies for ZnO and GaAs, *Physical Review B*, 23(78), 235104 (2008).
- 29 Scherz U., Scheffler M. Density-Functional Theory of sp-Bonded Defects in III/V Semiconductors, *Semiconductors and Semimetals*, 38, 1–58 (1993).
- 30 Varley J.B., Weber J.R., Janotti A., Van de Walle C.G. Oxygen Vacancies and Donor Impurities in β -Ga₂O₃, *Applied Physics Letters*, 14(97), 142106 (2010).
- 31 King P.D.C., McKenzie I., Veal A.T. Observation of Shallow-Donor Muonium in Ga₂O₃: Evidence for Hydrogen-Induced Conductivity, *Applied Physics Letters*, 6(96), 062110 (2010).
- 32 King P.D.C., Veal T.D. Conductivity in Transparent Oxide Semiconductors, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(33), 334214 (2011).

Сведения об авторах:

Койшыбаева Ж.К. - **основной автор**, докторант кафедры «Техническая физика», Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, Нур-Султан, Казахстан.

Акилбеков А.Т. - доктор физико-математических наук, профессор, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, Нур-Султан, Казахстан.

Усеинов А.В. - PhD, и.о. доцента, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, Нур-Султан, Казахстан.

Попов А.И. - доктор физико-математических наук, профессор, PhD, старший научный сотрудник Института физики твердого тела, Латвийский университет, ул. Кенгарага, 8, Рига, Латвия.

Платоненко А. - исследователь, докторант Института физики твердого тела, Латвийский университет, ул. Кенгарага, 8, Рига, Латвия.

Здоровец М.В. - кандидат физико-математических наук, доцент, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, Нур-Султан, Казахстан.

Koishybayeva Zh.K. - **The main author**, doctoral student of the Department of Technical Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev str., Nur-Sultan, Kazakhstan.

Akilbekov A.T. - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev str., Nur-Sultan, Kazakhstan.

Usseinov A.V. - Ph.D., Associate Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev str., Nur-Sultan, Kazakhstan.

Popov A.I. - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Senior Researcher, Institute of Solid State Physics, University of Latvia, 8 Kengaraga str., Riga, Latvia.

Platonenko A. - researcher, doctoral student at the Institute of Solid State Physics, University of Latvia, 8 Kengaraga str., Riga, Latvia.

Zdorovets M.V. - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev str., Nur-Sultan, Kazakhstan.