

Р.М. БАЛАБАЙ, В.М. ЗДЕЩИЦ, М.В. НАУМЕНКО

Криворізький державний педагогічний університет
(Просп. Гагаріна, 54, Кривий Ріг 50086; e-mails: balabai@i.ua,
valeriy.zdeschits@kdpu.edu.ua, nikemar13@gmail.com)

МОДИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАДТОНКИХ ПЛІВОК β -Ga₂O₃ МЕХАНІЧНИМИ ВПЛИВАМИ

УДК 538.9

Методами функціонала електронної густини та псевдопотенціалу, із перших принципів, з використанням авторського програмного коду отримано просторові розподіли густини валентних електронів, знайдено густини електронних станів, ширини заборонених зон у надтонких плівках β -Ga₂O₃ з різними вільними поверхнями під впливом механічного стиснення. Показано, що товщина плівки β -Ga₂O₃, тип вільної поверхні плівки та механічна дія стиснення дозволяють керувати провідними властивостями надтонких плівок β -Ga₂O₃.

Ключові слова: β -Ga₂O₃, плівки, розрахунки із перших принципів, механічне стиснення.

1. Вступ

Широкозонні матеріали, такі як GaN, InGaN та SiC успішно розвивалися протягом останнього десятиліття, впливаючи на наше повсякденне життя, зокрема, у випадку нітридів, пропонуючи розширену функціональність як електронних, так і оптоелектронних пристроїв. На сьогодні дослідження спрямовані на надширокозонні напівпровідникові матеріали із шириною енергетичної забороненої зони, що перевищує 4 еВ. Існує кілька таких матеріалів, які привертають особливу увагу досліджень, це – AlGaN, AlN, алмаз та β -Ga₂O₃, що належать до класу так званих прозорих оксидів з напівпровідниковими властивостями. Алмаз дуже важко виготовити у великих обсягах та з високою структурною якістю. Нітриди на основі Al також страждають від технологічних труднощів при отриманні великих обсягів високоякісних кристалів. Серед надширокозонних напівпровідникових матеріалів у великому обсязі можна

вирощувати лише β -Ga₂O₃. Існує п'ять поліморфів β -Ga₂O₃ [1]: типу корунда (α), моноклінний (β), дефектний шпінель (γ), орторомбичний (ϵ) та δ -фаза, що, вважається орторомбичною. β -фаза β -Ga₂O₃ є найбільш стійкою кристалічною структурою і була та є предметом більшості досліджень [2]. Ще важливіше те, що β -Ga₂O₃ можна отримати безпосередньо з розплаву за допомогою масштабованих методів росту, які потребують низьких рівнів виробничих витрат порівняно з іншими матеріалами такого типу. β -Ga₂O₃ з його унікальними оптичними та електричними властивостями розглядається як важливе доповнення до інших надширокозонних напівпровідникових матеріалів у нових областях застосувань. Початкові дослідження β -Ga₂O₃ проводились ще у 60-х роках ХХ століття, але надалі цей матеріал був, майже, забутий на десятиліття. Інтенсивні дослідження фізики та функціональних застосувань β -Ga₂O₃ в останні два десятиліття розмістило цю сполуку на передній план розробок надширокозонних напівпровідникових матеріалів. Досліджувалися різноманітні методи росту та епітаксціальні техніки з

© Р.М. БАЛАБАЙ, В.М. ЗДЕЩИЦ,
М.В. НАУМЕНКО, 2021

подальшим інтенсивним вивченням електричних, оптичних, теплових та механічних властивостей. Ці дослідження були зафіксовані у великій кількості публікацій та виданих патентах [3–6].

На сьогодні значна увага приділяється епітаксіальному зростанню плівок сполуки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [7]. Епітаксіальний оксид галію є новим, ще не повністю вивченим і вельми перспективним широкозонним напівпровідником. Він має низку властивостей, завдяки яким становить значну конкуренцію таким матеріалам, як карбід кремнію і нітриди третьої групи. Перш за все, це прозорість в ультрафіолетовій області спектра, оскільки ширина його забороненої зони дорівнює $E_g \approx 4,9$ еВ. Ця речовина в кристалічному стані має високу напругу пробою ($8 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$). Оксид галію легко легувати, що дозволяє отримувати провідні шари даного матеріалу. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ можна вирощувати у великій кількості та застосовувати у УФ фотоприймачах, фотокаталізаторах, газових датчиках, сонячних батареях, прозорих провідних фільтрах для електродів різних оптоелектронних пристроїв тощо [8–19].

Двовимірний (2D) Ga_2O_3 може розширити застосування Ga_2O_3 . Незважаючи на те, що нанопристрої на основі двовимірного (2D) Ga_2O_3 показали більш високу ефективність, ніж нанопристрої на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, такі механізми зміни все ще не зрозумілі всебічно. Згідно з попередніми дослідженнями на характеристики приладів на основі Ga_2O_3 суттєво впливають механічний стан плівок Ga_2O_3 [20]. Пружне поле в пристрої виникає під час термічного процесу вирощування Ga_2O_3 та за рахунок невідповідності ґраток з іншими контактними матеріалами, що визначає термічну стійкість та транспортні властивості матеріалу [21–31].

У загальному випадку введення деформації у 2D матеріал як і в тривимірний – це процес введення механічної енергії в систему. У межах пружної деформації ця енергія зберігається всередині матеріалу і призводить до нерівноважного стану, що спричиняє низку змін у його основних властивостях. При перевищенні межі пружності енергія може вивільнятися за допомогою реконструкції атомів, фазового переходу або руйнування. З атомної точки зору, тиск змінює вихідний стан атомного зв'язку, подовжуючи або скорочуючи відстань хімічних зв'язків і змінюючи симетрію ґратки. У результаті цього електронна структура матеріалу змінюється і в свою чергу зазнає великих змін ряд

фізичних властивостей [32]. Отже, деформаційна інженерія – це простий та універсальний підхід до функціоналізації властивостей матеріалів, оскільки її вплив надається безпосередньо на атомну структуру.

Таким чином, для подальшого розуміння характеристик і застосувань двовимірного Ga_2O_3 , необхідно дослідити механічні впливи на електронні властивості 2D Ga_2O_3 . У нашій роботі теоретично досліджувалися модифікації електронних властивостей надтонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з різними вільними поверхнями шляхом механічних впливів. Методами функціонала електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів на авторському програмному коді [32] були отримані просторові розподіли густини валентних електронів, густини електронних станів, ширини заборонених зон.

2. Методи та моделі обчислень

Формалізм функціонала електронної густини (ФЕГ), який було розроблено Коном, Хоенбергом та Шемом, є потужним методом розрахунку електронної енергії молекул і твердих тіл. Вважається, що повна енергія електронів, які рухаються в даному зовнішньому потенціалі, може бути отримана, якщо відома самоузгоджена електронна густина. Під час розв'язання рівнянь Кона, Хоенберга та Шема може бути використаний псевдопотенціальний формалізм, згідно з яким тверде тіло розглядається як сукупність валентних електронів та іонних остовів. Псевдопотенціал Бечелета–Хемента–Шлетера серед сучасних псевдопотенціалів *ab initio*, які здобуваються шляхом обернення рівняння Шредінгера для атомів, широко використовуються в твердотільних розрахунках і в даних розрахунках теж [33].

Для неперіодичних систем, таких як кристал із дефектом, тонка плівка або кластер, проблема відсутності періодичності обходиться методом суперґратки [34], в якому створюється суперкомірка, що транслюється у просторі. При моделюванні неперіодичних систем, таких як тонка плівка чи кластер, ізоляція трансльованих об'єктів один від одного забезпечується вакуумним проміжком між ними.

Повсюдна періодичність кристалічної (або штучної) ґратки створює періодичний потенціал і, таким чином, накладає таку саму періодичність на електронну густину. Потенціал Кона–Шема пері-

одичної системи проявляє ту саму періодичність, що й ґратка, а одночастинкові орбіталі Кона-Шема можуть бути записані в формі Блоха:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}), \quad (1)$$

де \mathbf{k} є вектором із першої зони Бріллюена (ЗБ) кристалічної (або штучної) ґратки. Індекс i перебігає усі можливі електронні стани. Функція $u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ має періодичність просторової ґратки і може бути розкладена в ряд за плоскими хвилями. Це обґрунтовує використання плоских хвиль як загальної бази, вибраної нами, для розкладення періодичної частини орбіталей. Оскільки плоскі хвилі утворюють повний та ортонормований набір функцій, то використання їх для розкладення одночастинкових орбіталей має вигляд:

$$\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0}\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} b_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \times \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}), \quad (2)$$

де \mathbf{G} є вектор оберненого простору, Ω – об'єм примітивних комірок, котрі заповнюють кристал або штучну суперґратку у випадку неперіодичних об'єктів.

Одночастинкове рівняння Кона-Шема після фур'є-перетворення має такий вигляд у оберненому просторі:

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \varepsilon_j \right\} \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + V_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \right] b_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = 0, \quad (3)$$

де V_{KS} – потенціал Кона-Шема:

$$V_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = V_{PS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) + V_{XC}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}). \quad (4)$$

У загальному випадку вирази, що описують потенціали взаємодії, комплексні. Використання атомних базисів, що містять операцію інверсії в своїй групі точкової симетрії, призводить до того, що фур'є-компоненти при розкладі всіх виразів є реальними.

Основною величиною в формалізмі ФЕГ є густина електронного заряду. Вона оцінюється на основі самоузгодженого рішення рівнянь (3), яке повинно

виконуватися в усіх точках неприводимої частини зони Бріллюена (ЗБ):

$$\rho(\mathbf{G}) = \frac{2}{N_T} \sum_k \sum_j \sum_{\alpha \in T} \sum_{\mathbf{G}} b_j^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}' + \alpha\mathbf{G}) \times b_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}'), \quad (5)$$

де індекс j перебігає усі заняті стани, \mathbf{k} є вектором із першої ЗБ, N_T є число операцій α в точковій групі T атомного базису, множник 2 враховує виворуженість за спіном.

Розрахункові зусилля можна скоротити, якщо використовувати метод спеціальних точок. Є різні підходи щодо вибору цих точок. Так, можна використовувати рівномірні або нерівномірні сітки точок, можна з прийнятною точністю замінити підсумовування за кінцевим числом спеціальних точок або однієї точки в ЗБ. Можна обмежитися лише Γ -точкою в ЗБ, особливо це стосується штучних періодичних систем з великою суперкоміркою.

Розподіл електронів за енергіями отримується шляхом числового обчислення похідної $\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \Delta N / \Delta E$, де ΔN – кількість дозволених станів, що припадають на проміжок енергії ΔE , із отриманого під час діагоналізації матриці Кона-Шема (3) одночастинкового енергетичного спектра, кількість значень в якому контролюється розміром розкладу хвильової функції. Відповідно до ідеології ФЕГ кількість зайнятих станів при $T = 0$ К визначалися половиною кількістю електронів у атомному базисі (у зв'язку з неврахуванням спіну електрона).

Умови виконання наших розрахунків були такими: інтегрування по ЗБ замінювалося розрахунком в одній точці ЗБ – Γ -точці. Ітерації самоузгодження припинялися за умови співпадіння результатів обчислення поточної ітерації та попередньої з наперед вибраною точністю, їх кількість змінювалася залежно від об'єкта, що обчислювався, але, зазвичай, наші результати збігалися через 3–5 ітерацій. Обрізання кількості плоских хвиль у розкладі хвильової функції відбувалося шляхом пробних розрахунків та оцінки фізичності отриманих результатів (просторового розподілу електронної густини, величини проміжку у енергетичному електронному спектрі між останнім зайнятим станом та першим незайнятим), із загальних уявлень про модельовану наноструктуру або у порівнянні їх із результатами отриманими іншими авторами; ча-

сто число плоских хвиль вибиралось близько 20–25 хвиль на один базисний атом.

Обчислення електронних властивостей легше виконуються в Декартовому просторі (X, Y і Z), тоді як виконання кристалографічних операцій симетрії здійснюються з дробовими кристалографічними координатами (x, y, z). В ортонормальних кристалографічних системах (кубічна, тетрагональна та орторомбічна) перетворення координат зводиться до простого поділу значень координат на відповідні константи комірок. Наприклад, $x = X/a$, і $X = ax$. У випадку загальної косої кристалографічної системи перетворення описується матричними операціями.

Моноклінний ґратці $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [35] із просторовою групою $C2/m$ відповідають два нееквівалентно позиційовані атоми Ga: Ga1 – шестикратно координований і Ga2 – чотири координований, та три нееквівалентно позиційовані атоми O: потрійно координований O1 та O3, чотирикратно координований O2. Параметри ґратки при кімнатній температурі оцінюються як $a = 1,223$ нм, $b = 0,304$ нм, $c = 0,580$ нм та $\beta = 103,7^\circ$ (кут між осями a та c) елементарної комірки. Елементарна комірка містить чотири формульні одиниці, вісім атомів Ga і дванадцять атомів O, що заповнюють обсяг комірки базисними нееквівалентно позиційованими двома атомами Ga та трьома атомами O в положеннях $4i$, $(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0)$ ($x, 0, z$) [35–37].

Дробові кристалографічні координати атомів, що наведені в табл. 1, нами були перетворені в Декартові координати за допомогою алгоритму, описаному в нашій роботі [38]. Отримані положення базисних двох нееквівалентних атомів Ga (Ga1 та Ga2) та трьох нееквівалентних атомів O (O1, O2 та O3) показані на рис. 1.

Для побудови образів базисних (нееквівалентних) атомів застосовувалися операції симетрії Фе-

Таблиця 1. Нееквівалентні атомні дробові положення $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [35]

Атом	x	y	z	Координація
Ga1	0,09050 (2)	0	0,79460 (5)	Чотирикратна
Ga2	0,15866 (2)	1/2	0,31402 (5)	Шестикратна
O1	0,1645 (2)	0	0,1098 (3)	Трикатна
O2	0,1733 (2)	0	0,5632 (4)	Чотирикратна
O3	0,0041 (2)	1/2	0,2566 (3)	Трикатна

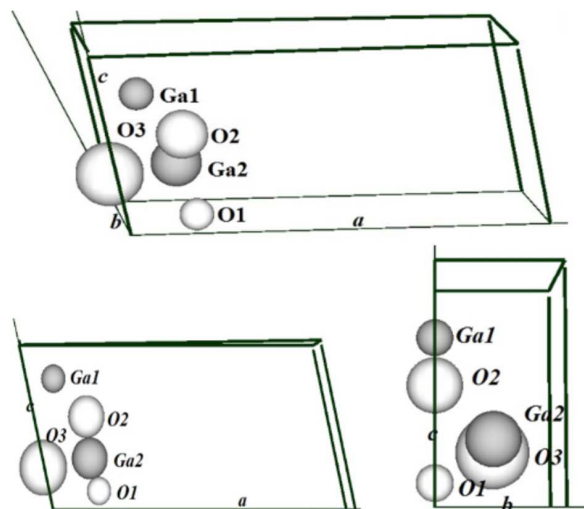


Рис. 1. Одинична комірка $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, з базисними нееквівалентно позиційованими двома атомами Ga—Ga1, Ga2 (сірі сфери) та трьома атомами O—O1, O2 та O3 (білі сфери) з різних кутів спостереження. Зображення побудовано в лабораторній Декартовій системі координат засобами авторської комп'ютерної програми

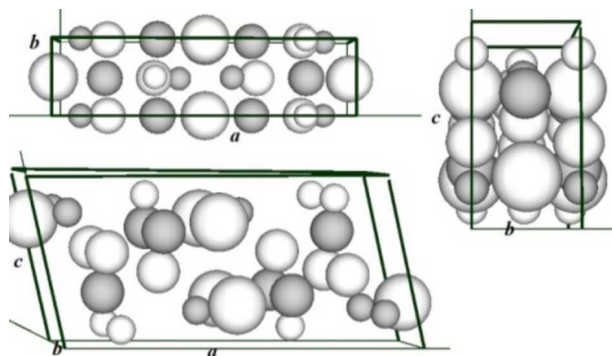


Рис. 2. Одинична комірка $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з різних кутів спостереження. Зображення побудовано в лабораторній Декартовій системі координат за допомогою авторської комп'ютерної програми

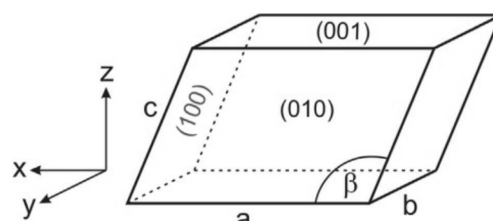


Рис. 3. Лабораторні та кристалографічні вісі, площини, що обмежують одиничну комірку

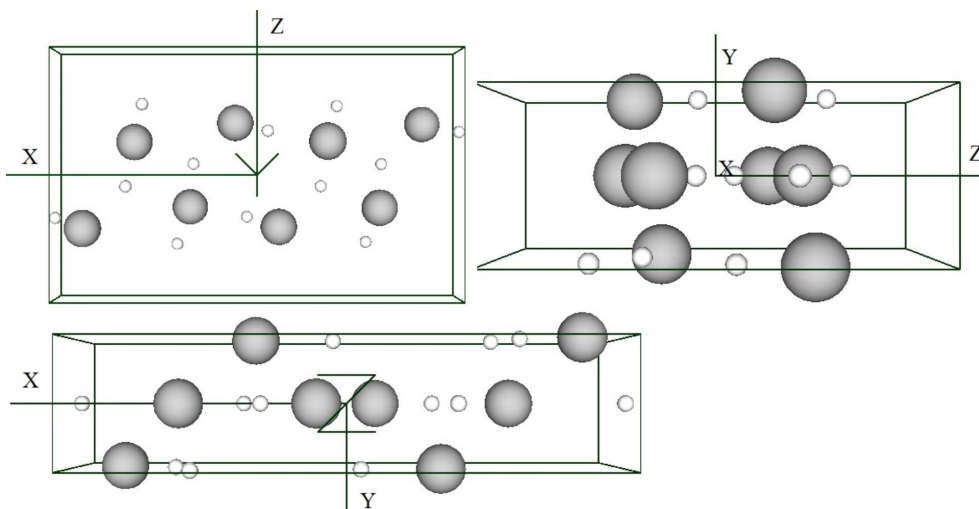


Рис. 4. Примітивна комірка штучної суперґратки орторомбічного типу, що відтворювала кристалографічний простір нескінченної плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ моноклінної сингонії товщиною 0,439 нм з вільними поверхнями типу (001)

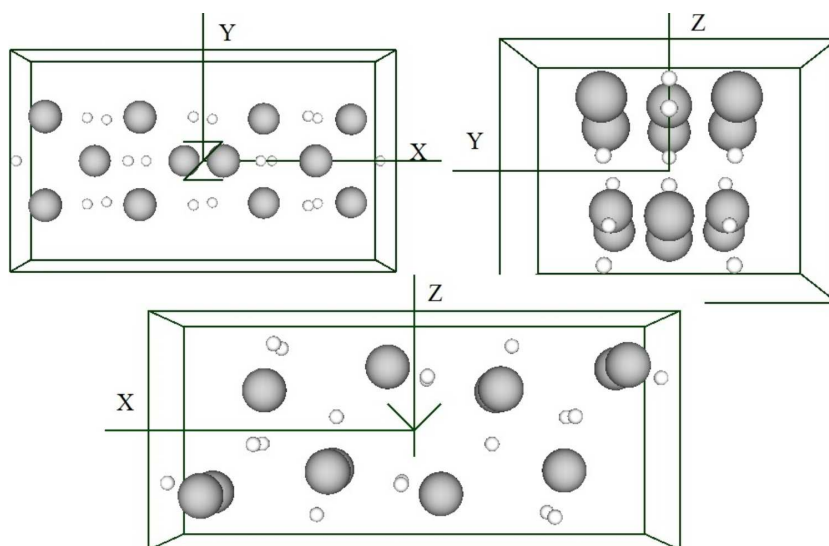


Рис. 5. Примітивна комірка штучної суперґратки орторомбічного типу, що відтворювала кристалографічний простір нескінченної плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ моноклінної сингонії товщиною 0,304 нм з вільними поверхнями типу (010)

дорівської групи $C2/m$, в результаті яких одинична комірка заповнювалася тридцятьма атомами, які показані на рис. 2.

Наше перетворення координат атомів з кристалографічної моноклінної системи на Декартову не спотворило геометрію кристала. Тому отриманий набір атомних Декартових координат можна використовувати для обчислення характеристик еле-

ктронної підсистеми кристала за допомогою авторської комп'ютерної програми.

Спряження лабораторних та кристалографічних осей, площини, що обмежують одиничну комірку $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ наведені на рис. 3.

Оскільки лабораторна координатна система, що діє в межах авторського програмного комплексу, є прямокутною, а алгоритм розрахунку передбачає

трансляційну симетрію – у досліджуваній атомній системі, спочатку розроблялася штучна суперґратка орторомбічного типу, примітивна комірка якої являє собою прямокутний паралелепіпед. Об'єктом дослідження визначаються параметри цієї суперґратки та атомного базису. Нашими об'єктами дослідження були надтонкі плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з вільними поверхнями (010), (001) та (100), тому у напрямку, перпендикулярному вільним поверхням плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, розмір примітивної комірки вибирався таким чином, щоб трансляційно повторювані плівки не впливали одна на одну за рахунок вбудованого в комірку вакуумного проміжку, тоді як в площині паралельній поверхням – плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ були нескінченні. На рис. 4–6 показані примітивні комірки штучних суперґраток орторомбічного типу, що відтворювали кристалографічний простір нескінчених плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ моноклінної сингонії із просторовою групою $C2/m$ з різними вільними поверхнями. Вважалося, що надтонкі плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ зберігають моноклінний характер у своїй будові незалежно від їх товщини.

Атомний базис примітивної комірки штучної суперґратки, що при трансляції відтворював (001) плівку $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, складався із 20 атомів (8 атомів Ga, 12 атомів O); атомний базис що відтворював (010) плівку $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, складався із 30 атомів (12 атомів Ga, 18 атомів O); атомний базис примітивної комірки штучної суперґратки, що при трансляції відтворював (100) плівку $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, складався із 20 атомів (8 атомів Ga, 12 атомів O). При цьому поверхні плівок (001) та (010) були ідеально плоскими з ідеальною кристалічною організацією – їх можна асоціювати з епітаксіально виробленими плівками, тоді як поверхні плівок (100) були гофрованими – їх можна асоціювати з полікристалічно організованими плівками із зерном, розмір якого співпадав з розміром одиничної комірки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Товщини модельних нескінчених плівок були такими: 0,304 нм мала плівка з поверхнею (010), 0,439 нм та 1,29 нм відповідно плівки з поверхнями (001) та (100). Це найтонші плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, котрі зберігають особливості кристалічної будови цього матеріалу. Їх можна трактувати як вільно підвішені плівки, які ми і досліджували в даній роботі для розуміння їх характеристик і можливостей застосувань. Наприклад, такі плівки можуть бути застосовані як основний елемент датчика тиску, в якому надтонка, майже двовимірна структу-

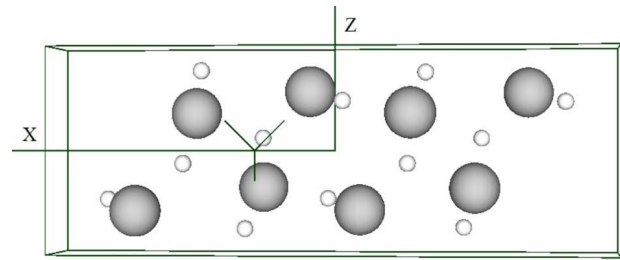


Рис. 6. Примітивна комірка штучної суперґратки орторомбічного типу, що відтворювала кристалографічний простір нескінченої плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ моноклінної сингонії товщиною 1,29 нм з вільними поверхнями типу (100)

ра, є вільно підвішеною у камері в положенні, що створює на обидві поверхні плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ впливи досліджуваного середовища. Щодо технологічних можливостей виготовлення таких вільно підвішених наноб'єктів на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ сповіщали автори [39].

3. Результати обчислення та їх обговорення

Моделювання механічних впливів типу статичного стиснення здійснювалося шляхом зміни відповідних координат атомів у напрямку дії сили стиснення: так, для плівки з вільними поверхнями (001) сила стиснення діяла в напрямку [001], що спряжений з декартовим напрямком Z , і, відповідно, зменшувалися Z -координати атомів до 35% від вихідних із кроком 5%. Тоді як для плівки з вільними поверхнями (010) сила стиснення діяла в напрямку [010], що спряжений з декартовим напрямком Y , і, відповідно, зменшувалися Y -координати атомів до 35% від вихідних із кроком 5%. Для плівки з вільними поверхнями (100) сила стиснення діяла в напрямку $[100] \cdot \cos(13,7^\circ)$, що спряжений з декартовим напрямком X , і, відповідно, зменшувалися X -координати атомів до 35% від вихідних із кроком 5%.

Розраховані просторові розподіли густин валентних електронів, густини електронних станів, ширини заборонених зон модельних плівок методами функціонала електронної густини у локальному наближенні та псевдопотенціалу з перших принципів, використовуючи авторський код [32]. Атомний базис не оптимізувався.

Отримані ширини заборонених зон плівок при різних рівнях механічного стиснення, значення яких наведені в табл. 2 та на рис 7. Аналіз от-

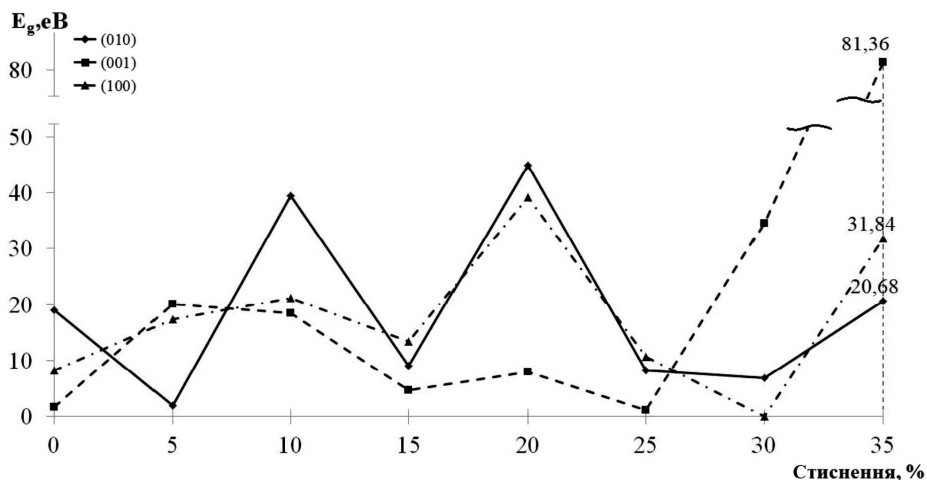


Рис. 7. Значення ширин заборонених зон нескінчених плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з різними вільними поверхнями (суцільна лінія – з поверхнею (010), штрихова – з поверхнею (001), штрих-пунктирна – з поверхнею (100)) при різних рівнях механічного стиснення

риманих значень дозволяє стверджувати наступне: 1) плівка з поверхнею (010) була найтоншою (0,304 нм) серед інших (0,439 нм та 1,29 нм), її можна трактувати як 2D-об'єкт, і вона у вихідному (нестисненому) стані мала величину забороненої зони найбільшу серед усіх досліджених плівок і майже в п'ять разів більше, ніж у масивного кристала $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$; 2) плівка з поверхнею (001) теж була досить тонкою (0,439 нм), але вона у вихідному (нестисненому) стані мала величину забороненої зони найменшу серед усіх досліджених плівок і в три рази менше, ніж у масивного кристала $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$; 3) плівка з неплоскою поверхнею (100) бу-

ла найбільш товстою (1,29 нм) і під впливом механічного стиснення зміни її забороненої зони були найбільш монотонними серед решта плівок (при невеликих стисненнях до 15%) – спостерігалось незначне збільшення. Далі монотонність у змінах ширини забороненої зони плівки зникала – зафіксоване різке її збільшення при стисненні до 20%, при подальшому стисненні до 30% заборонена зона зникає; 4) для найтоншої плівки, яку ми трактувати як 2D-об'єкт, стиснення відносно вихідного стану приводило до значних коливань ширини забороненої зони, спостерігалась певна періодичність цих коливань з кроком у 10% стиснення; 5) заборонена зона плівки з поверхнею (001) найбільш відреагувала на збільшення стиснення до 35% порівняно з іншими плівками, її ширина збільшилася майже на два порядки.

Отже, товщина плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, тип вільної поверхні плівки та механічна дія стиснення на неї дозволяє впливати та керувати провідними властивостями надтонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Наші результати теоретичних розрахунків близькі до висновків, що були отримані авторами [7] про те, що механічні властивості плівок оксиду галію істотно змінюються в залежності від типу їх поверхні росту.

Що стосується вигляду просторових розподілів густини валентних електронів для різних плівок при різних рівнях механічного стиснення, то вони не мали якісних змін у своїх організаціях, фіксува-

Таблиця 2. Значення ширин заборонених зон нескінчених плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з різними вільними поверхнями при різних рівнях механічного стиснення

% стиснення	Плівка з вільними поверхнями		
	(010), eV	(001), eV	(100), eV
0	19,05	1,63	8,16
5	1,90	20,14	17,41
10	39,46	18,50	21,22
15	8,98	4,63	13,33
20	44,90	7,89	39,18
25	8,16	1,09	10,61
30	6,80	34,56	0
35	20,68	81,36	31,84

лися тільки логічні збільшення електронної густини у середині плівок при зменшенні їх товщин під час стиснення, що видно на перерізах просторових розподілів валентних електронів (наприклад, рис. 8) як збільшення інтенсивності сірого кольору у зображенні з переходом до чорного.

Більш детально розгледіти еволюцію просторових розподілів густини валентних електронів в околі вибраного атома оксигену (рис. 9) із примітивної комірки штучної суперґратки, що відтворювала кристалографічний простір нескінченної плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ моноклінної сингонії з вільними поверхнями типу (001) під час механічного стиснення, можна на рис. 10.

На рис. 8 та рис. 10 можна спостерігати, що під дією стиснення, електронна густина концентрується вздовж хімічних зв'язків, протидіючи механічному навантаженню, хімічні зв'язки наче “напружуються”, змінюються кути між сусідніми зв'язками і довжини самих зв'язків, але без їх катастрофічних порушень, що приводять до появи точкових дефектів або дислокацій. Такий процес описаний у [40, 41]. Стверджують, що при появі порушення ідеальної структури кристалічної ґратки зберігаються більшість зв'язків, що були у кристалі без дефекту, але вони видозмінюються і утворюють конфігурації повернутих зв'язків. Це називають орієнтаційним дефектом. Залежно від хімічного складу матеріалу, а отже від типу зв'язків між атомами у кристалі, ця особливість проявляється різною мірою і обов'язково впливає на макроскопічні фізичні характеристики об'єкта. Вплив утворених орієнтаційних дефектів у надтонких плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з різними типами вільних поверхонь під впливом механічного стиснення виразно проявляється у різкій та немонотонній зміні ширин електронних заборонених зон (див. рис. 7). Наявність стрибків у значеннях ширин заборонених зон пов'язано, саме, з екстремально малою товщиною плівок, при якій атомні зсуви при покроковому модельному стисненні плівок відбиваються у кардинально новій картині організації орієнтаційних дефектів хімічних зв'язків. Для масивних плівок така реакція усереднюється по товщині.

У реальних умовах усі зразки містять точкові дефекти, домішки, які відіграють вирішальну роль в провідності. Згадані фактори будуть враховані та проаналізовані нами в рамках даної моделі в наступних дослідженнях.

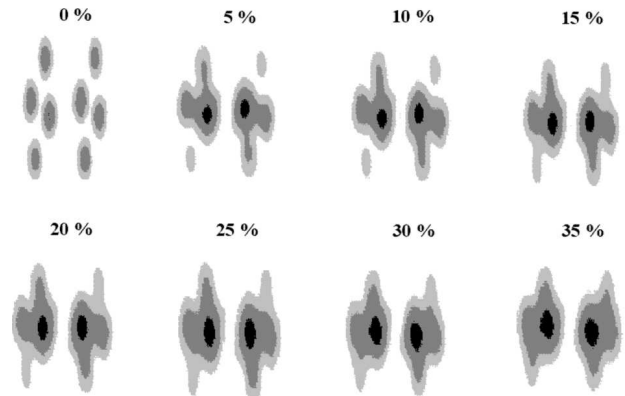


Рис. 8. Перерізи просторових розподілів густини валентних електронів у межах примітивної комірки штучної суперґратки орторомбічного типу, що відтворювала кристалографічний простір нескінченної плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ моноклінної сингонії з вільними поверхнями типу (001) під впливом механічного стиснення від 0% до 35%

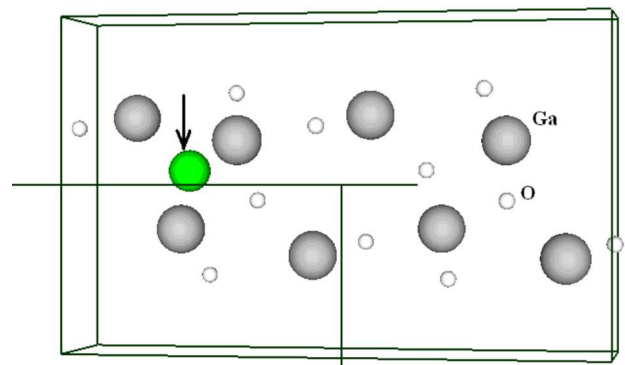


Рис. 9. Положення вибраного атома оксигену у межах примітивної комірки штучної суперґратки орторомбічного типу, що відтворювала кристалографічний простір нескінченної плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ моноклінної сингонії з вільними поверхнями типу (001), вказано стрілкою

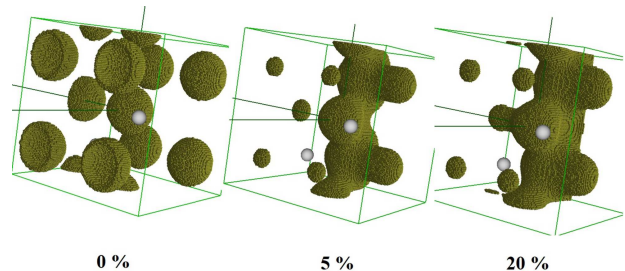


Рис. 10. Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначень 0,5–0,4 від максимального в околі атома оксигену (рис. 9) нескінченної плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з вільними поверхнями типу (001) під впливом механічного стиснення

4. Висновки

Методами функціонала електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів на авторському програмному коді отримані просторові розподіли густини валентних електронів, густини електронних станів, ширини заборонених зон в надтонких плівках β -Ga₂O₃ з різними вільними поверхнями типів (010), (001), (100) під впливом механічного стиснення.

Товщина плівки β -Ga₂O₃, тип вільної поверхні плівки та механічна дія стиснення на неї дозволяє впливати та керувати провідними властивостями надтонких плівок β -Ga₂O₃.

Плівка з поверхнею (010), найтонша серед інших (0,304 нм), яка трактувалася як 2D-об'єкт, у вихідному (нестисненому) стані мала величину забороненої зони найбільшу серед усіх досліджених плівок і майже в п'ять разів більше, ніж у масивного кристала β -Ga₂O₃.

Плівка з неплоскою поверхнею (100), що була найбільш товстою (1,29 нм), при стисненні до 30% мала величину забороненої зони, що рівна нулеві.

Просторові розподіли густини валентних електронів досліджених плівок при різних рівнях механічного стиснення не мали якісних змін у своїх організаціях, фіксувалися збільшення електронної густини у середині плівок при зменшенні їх товщин під час стиснення та утворення орієнтаційних дефектів хімічних зв'язків. Утворення орієнтаційних дефектів у надтонких плівках β -Ga₂O₃ з різними вільними поверхнями типу під впливом механічного стиснення проявляється у різкій та немонотонній зміні ширин електронних заборонених зон.

1. R. Roy, V.G. Hill, E.F. Osburn. Polymorphism of Ga₂O₃ and the system Ga₂O₃-H₂O. *Am. Chem. Soc.* **74**, 719 (1952).
2. S.I. Stepanov, V.I. Nikolaev, V.E. Bougrov, A.E. Romanov. Gallium oxide: Properties and application a review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **44**, 63 (2016).
3. S.J. Pearton, Fan Ren, M. Tadjer, J. Kim. Perspective: Ga₂O₃ for ultra-high power rectifiers and MOSFETS. *Appl. Phys.* **124**, 220901-1-19 (2018).
4. M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi. Gallium oxide (Ga₂O₃) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal β -Ga₂O₃ (010) substrates. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 013504 (2012).
5. E.G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoki, N. Ichinose. Large-size β -Ga₂O₃ single crystals and wafers. *J. Cryst. Growth* **270**, 420 (2004).

6. H. Aida, K. Nishiguchi, H. Takeda, N. Aota, K. Sunakawa, Y. Yaguchi. Growth of β -Ga₂O₃ single crystals by the edge-defined, film fed growth method. *Appl. Phys.* **47** (1), 8506 (2008).
7. Z. Feng, A.F.M. Anhar Uddin Bhuiyan, Md. Rezaul Karim, H. Zhao. MOCVD homoepitaxy of Si-doped (010) β -Ga₂O₃ thin films with superior transport properties. *Appl. Phys. Lett.* **114**, 250601 (2019).
8. С.А. Кукушкин, В.И. Николаев, А.В. Осипов, Е.В. Осипова, А.И. Печников, Н.А. Феоктистов. Эпитаксиальный оксид галлия на подложках SiC/Si. *Физика твердого тела* **58** (9), 1812 (2016).
9. А.С. Гращенко, С.А. Кукушкин, В.И. Николаев, А.В. Осипов, Е.В. Осипова, И.П. Сошников. Исследование анизотропных упругопластических свойств пленок β -Ga₂O₃, синтезированных на подложках SiC/Si. *Физика твердого тела* **60** (5), 851 (2018).
10. S.J. Pearton, Y. Jiancheng, P.H. Cary IV, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, M.A. Mastro. A review of Ga₂O₃ materials, processing, and devices. *Appl. Phys. Rev.* **5**, 011301 (2018).
11. N. Makeswaran, D. Das, V. Zade, P. Gaurav, V. Shutthanandan, S. Tan, C.V. Ramana. Size- and phase-controlled nanometer-thick β -Ga₂O₃ films with green photoluminescence for optoelectronic applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 3331 (2021).
12. S. Ilhom, A. Mohammad, D. Shukla, J. Grasso, B.G. Willis, A.K. Okyay, N. Biyikli. Low-temperature as-grown crystalline β -Ga₂O₃ films via plasma-enhanced atomic layer deposition. *ACS Appl. Mater. Inter.* **13**, 8538 (2021).
13. X.C. Guo, N.H. Hao, D.Y. Guo, Z.P. Wu, Y.H. An, X.L. Chu, L.H. Li, P.G. Li, M. Lei, W. H. Tang. β -Ga₂O₃/p-Si heterojunction solar-blind ultraviolet photodetector with enhanced photoelectric responsivity. *J. Alloys Compd.* **660**, 136 (2016).
14. N. Suzuki, S. Ohira, M. Tanaka, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido. Fabrication and characterization of transparent conductive Sn-doped β -Ga₂O₃ single crystal. *Phys. Status Solidi* **4**, 2310 (2007).
15. Z. Li, T. Jiao, J. Yu, D. Hu, Y. Lv, W. Li, X. Dong, B. Zhang, Y. Zhang, Z. Feng, G. Li, G. Du. Single crystalline β -Ga₂O₃ homoepitaxial films grown by MOCVD. *Vacuum* **178**, 109440 (2020).
16. T. Jiao, Z. Li, W. Chen, X. Dong, Z. Li, Z. Diao, Y. Zhang, B. Zhang. Stable electron concentration Si-doped β -Ga₂O₃ films homoepitaxial growth by MOCVD. *Coating* **11**, 589 (2021).
17. G. Joshi, Y.S. Chauhan, A. Verma. Temperature dependence of β -Ga₂O₃ heteroepitaxy on c-plane sapphire using low pressure chemical vapor deposition. *J. of Alloys and Compounds* **883**, 160799 (2021).
18. M.A. Mastro, A. Kuramat, J. Calkins, J. Kim, F. Ren, S.J. Pearton. Opportunities and future directions for Ga₂O₃. *ECS J. of Solid State Sci. and Tech.* **6**, 356 (2017).

19. X.H. Wang, F.B. Zhang, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, Q.X. Guo. Electrical properties and emission mechanisms of Zn-doped β -Ga₂O₃ films. *J. Phys. Chem. Sol.* **75**, 1201 (2014).
20. K. Adachi, H. Ogi, N. Takeuchi, N. Nakamura, H. Watanabe, T. Ito, Y. Ozaki. Unusual elasticity of monoclinic β -Ga₂O₃. *Appl. Phys.* **124**, 085102 (2018).
21. S. Krishnamoorthy, Z. Xia, S. Bajaj, M. Brenner, S. Rajan. Delta-doped β -gallium oxide field-effect transistor. *Appl. Phys. Express* **10**, 051102 (2017).
22. J. Su, R. Guo, Z. Lin, S. Zhang, J. Zhang, J. Chang, Y. Hao. Unusual electronic and optical properties of two-dimensional Ga₂O₃ predicted by density functional theory. *J. Phys. Chem. C* **122**, 24592 (2018).
23. J. Li, L. An, C. Lu, J. Liu. Conversion between hexagonal GaN and β -Ga₂O₃ nanowires and their electrical transport properties. *Nano Lett.* **6**, 148 (2006).
24. P. Jiang, X. Qian, X. Li, R. Yang. Three-dimensional anisotropic thermal conductivity tensor of single crystalline β -Ga₂O₃. *Appl. Phys. Lett.* **113**, 232105 (2018).
25. J. Su, J. Zhang, R. Guo, Z. Lin, M. Liu, J. Zhang, J. Chang, Y. Hao. Mechanical and thermodynamic properties of two-dimensional monoclinic Ga₂O₃. *Materials and Design* **184**, 108197 (2019).
26. K.-W. Ang, K.-J. Chui, V. Bliznetsov, C.-H. Tung, A. Du, N. Balasubramanian, G. Samudra, M.F. Li, Y.-C. Yeo. Lattice strain analysis of transistor structures with silicon-germanium and silicon-carbon source/drain stressors. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 093102 (2005).
27. E. Chikoidze, D.J. Rogers, F.H. Teherani, C. Rubio, G. Sauthier, H.J. Von Bardeleben, T. Tchelidze, C. Ton-That, A. Fellous, P. Bove, E.V. Sandana, Y. Dumont, A. Perez-Tomas. Puzzling robust 2D metallic conductivity in undoped β -Ga₂O₃ thin films. *Mater. Today Phys.* **8**, 10 (2019).
28. S. Luan, L. Dong, R. Jia. Analysis of the structural, anisotropic elastic and electronic properties of β -Ga₂O₃ with various pressures. *J. Cryst. Growth* **505**, 74 (2019).
29. K. Adachi, H. Ogi, N. Takeuchi, N. Nakamura, H. Watanabe, T. Ito, Y. Ozaki. Unusual elasticity of monoclinic β -Ga₂O₃. *J. Appl. Phys.* **124**, 085102 (2018).
30. H. He, M.A. Blanco, R. Pandey. Electronic and thermodynamic properties of β -Ga₂O₃. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 261904 (2006).
31. R. Ahrling, J. Boy, M. Handweg, O. Chiatti, R. Mitdank, G. Wagner, Z. Galazka, S.F. Fischer. Transport properties and finite size effects in β -Ga₂O₃ thin films. *Scientific Reports* **9**, 13149 (2019).
32. R. Balabai, A. Solomenko. Flexible 2D layered material junctions. *Appl. Nanosc.* **9**, 1011 (2019).
33. G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter. Pseudopotentials that work: from H to Pu. *Phys. Rev. B* **26** (8), 4199 (1982).
34. G. Makov, R. Shah, M.C. Payne. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. II. Brillouin-zone sampling for aperiodic systems. *Phys. Rev. B* **53**, 15513 (1996).
35. J. Ahman, G. Svensson, J. Albertsson. A reinvestigation of β -gallium oxide. *Acta Cryst. C* **52**, 1336 (1996).
36. S. Geller. Crystal structure of β -Ga₂O₃. *J. Chem. Phys.* **33**, 676 (1960).
37. S. Kumar, R. Singh. Nanofunctional gallium oxide (Ga₂O₃) nanowires/nanostructures and their applications in nanodevices. *Phys. Status Solidi RRL* **7** (10), 781 (2013).
38. R.M. Balabai, M.V. Naumenko. Methodology of converting of the coordinates of the basis atoms in a unit cell of crystalline β -Ga₂O₃, specified in a monoclinic crystallographic system, in the laboratory cartesian coordinates for computer applications. *Photoelectronics* **29** (2020).
39. X.-Q. Zheng, J. Lee, S. Rafique, L. Han, C.A. Zorman, H. Zhao, Ph.X.-L. Feng. Free-Standing β -Ga₂O₃ Thin Diaphragms. *Electronic Materials* **47** (2), 973 (2018).
40. R. Balabai, D. Kravtsova. Hardness of diamond-cBN nanocomposite. *Diamond and Related Materials* **82**, 56 (2018).
41. В.С. Вавилов, А.Е. Кив, О.Р. Ниязова. *Механізми образования и миграции дефектов в полупроводниках* (Наука, 1981).

Одержано 22.01.21

R.M. Balabai, V.M. Zdeschts, M.V. Naumenko

MECHANICAL MODIFICATION OF ELECTRONIC PROPERTIES OF ULTRATHIN β -Ga₂O₃ FILMS

Using the methods of the electronic density functional and pseudopotential theories, the spatial distributions of the valence electron density, the density of electronic states, and the gap widths in thin β -Ga₂O₃ films with various free surfaces subjected to mechanical compression are obtained from the first principles and using the author's program code. It is shown that the thickness of the β -Ga₂O₃ films, the type of their free surface, and the mechanical action of compression allow the conductive properties of β -Ga₂O₃ thin films to be controlled.

Keywords: β -Ga₂O₃ films, *ab initio* calculations, mechanical compression.