

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

НАУМЕНКО МАРИНА ВАЛЕРІЇВНА

УДК 538.9

ДИСЕРТАЦІЯ
«ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУР
НА ОСНОВІ β -Ga₂O₃»
104 Фізика та астрономія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Науменко М. В.

Науковий керівник – Балабай Руслана Михайлівна,
доктор фізико-математичних наук, професор

Кривий Ріг–2023

АНОТАЦІЯ

Науменко М. В. Електронні властивості наноструктур на основі β - Ga_2O_3 . – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 Фізика та астрономія (Фізика конденсованого стану). – Криворізький державний педагогічний університет, Кривий Ріг, 2023.

Виконано теоретичні розрахунки з використанням функціоналу електронної густини, псевдопотенціалу із перших принципів, власного програмного коду щодо оцінювання електронних властивостей різних наноструктур на основі β - Ga_2O_3 .

Визначено керувальні впливи товщини, типу вільної поверхні, механічної дії стиснення на провідні властивості надтонких плівок β - Ga_2O_3 . Встановлено, що плівка з поверхнею (010) товщиною 0,304 нм, яка трактувалася як 2D-об'єкт, у вихідному (нестисненому) стані має величину забороненої зони майже в п'ять разів більше, ніж у масивного кристалу β - Ga_2O_3 . Плівка з неплоскою поверхнею (100) товщиною 1,29 нм під час стиснення до 30 % має величину забороненої зони, що рівна нулеві. Під час стиснення надтонких плівок утворюються орієнтаційні дефекти хімічних зв'язків, що проявляються в різкій та немонотонній зміні ширин електронних заборонених зон.

Досліджено сенсорну чутливість наночастинок β - Ga_2O_3 різних форм (сферичної та призмоподібної) до газових молекул CO , NH_3 , O_3 , що локалізувалися або поблизу атомів Ga чи O. Встановлено, що наночастинки обох форм можуть служити ефективними резистивними детекторами молекул CO і NH_3 . Більш яскрава реакція на молекули CO була зафіксована у сферичної частинки, а щодо молекул NH_3 – у призмоподібної частинки.

Проте активна ділянка наночастинок, як детекторів локалізувалася біля атомів Ga. На молекули O₃ ефективно реагували тільки сферичні наночастинок, збільшуючи свою провідність.

Встановлено синергетичні властивості масивів нанодротів на основі β -Ga₂O₃ за допомогою визначення ступеня впливу дротів один на одного залежно від геометричних параметрів їх взаємного розташування в масиві й електронні характеристики масиву дротів як єдиного цілого. Масиви дротів β -Ga₂O₃ циліндричної форми і більшого діаметра виявляють більш контрольовані та фізично аргументовані синергетичні електронні характеристики, ніж масиви дротів циліндричної форми меншого діаметра та призмоподібної форми.

Оцінено ефективність легування *p*-типу нанооб'єктів на основі β -Ga₂O₃ різними металами та неметалами. Вказано перспективні домішки *p*-типу: атоми двовалентних металів – Mg, Ca, Zn, що заміщують атоми галію та атоми неметалу N, що заміщують різно позиційовані атоми кисню.

Ключові слова: β -Ga₂O₃, наноструктури, функціонал електронної густини, псевдопотенціал із перших принципів, просторові розподіли густини валентних електронів, густини електронних станів, ширини валентних і заборонених зон, провідність, сенсорна чутливість, домішки заміщення, акцепторний рівень, синергетичні властивості.

ABSTRACT

Naumenko M. V. Electronic properties of nanostructures based on β -Ga₂O₃.
– Qualifying scientific work on the manuscript.

Thesis for philosophy doctor's degree by specialty 104 Physics and astronomy (Condensed matter physics) – Kryvyi Rih State Pedagogical University, Kryvyi Rih, 2023.

Theoretical calculations were performed using the electron density functional, the pseudopotential from first principles, and our own software code for evaluating the electronic properties of various nanostructures based on β -Ga₂O₃.

The controlling effects of the thickness, the type of free surface, and the mechanical effect of compression on the conductive properties of β -Ga₂O₃ ultrathin films were determined. It was established that the film with the (010) surface 0.304 nm thick, which was interpreted as a 2D object, in its initial (uncompressed) state has a band gap almost five times larger than that of a massive β -Ga₂O₃ crystal. A film with a non-flat surface (100) 1.29 nm thick, when compressed to 30 %, has a band gap equal to zero. During the compression of ultrathin films, orientational defects of chemical bonds are formed, which are manifested in a sharp and non-monotonic change in the widths of the electronic band gaps.

The sensory sensitivity of β -Ga₂O₃ nanoparticles of different shapes (spherical and prismatic) to CO, NH₃, O₃ gas molecules near or near Ga or O atoms was studied. It was established that nanoparticles of both shapes can serve as effective resistive detectors of CO and NH₃ molecules. A brighter reaction to CO molecules is recorded in spherical particles, and a brighter reaction to the NH₃ molecules is recorded in a prism-like particle. At the same time, the active area of

nanoparticles as detectors was localized near Ga atoms. Only spherical nanoparticles effectively reacted to O₃ molecules, increasing their conductivity.

Synergistic properties of nanowire arrays based on β -Ga₂O₃ were established by determining the degree of influence of wires on each other depending on the geometric parameters of their mutual location in the array and electronic characteristics of the array of wires as a whole. Arrays of β -Ga₂O₃ wires of cylindrical shape and larger diameter reveal more controlled and physically justified synergistic electronic characteristics than arrays of cylindrical wires of smaller diameter and prismatic shape.

The effectiveness of doping *p*-type nanoobjects based on β -Ga₂O₃ with various metals and nonmetals was evaluated. Promising *p*-type impurities were indicated: atoms of divalent metals – Mg, Ca, Zn, replacing gallium atoms and non-metal atoms N, replacing differently positioned oxygen atoms.

Keywords: β -Ga₂O₃, nanostructures, electron density functional, pseudopotential from first principles, spatial distributions of valence electron density, density of electronic states, valence and band gap widths, conductivity, sensor sensitivity, substitutional impurities, acceptor level, synergistic properties.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковано основні наукові результати:

1. Balabai R. 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 / Balabai R., Naumenko M.V. // *Photoelectronics*. – 2020. V. 29. P. 12-20. <https://doi.org/10.18524/0235-2435.2020.29.225463> (Фаховий)

2. Balabai R. Mechanical modification of electronic properties of ultrathin β -Ga₂O₃ Films / Balabai R., Zdeschits V., Naumenko M. // *Ukrainian Journal of Physics*. – 2021. V. 66 (12). P. 1048. <https://doi.org/10.15407/ujpe66.12.1048> (Web of Science)

3. Balabai R. Energy levels of acceptor impurities in β -Ga₂O₃ nanostructures / Balabai R., Bondarenko O., Naumenko M. // *Materialstoday: Proceedings*. – 2022. V. 62. Part 9. P. 5838-5844. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.365> (Scopus, Web of Science)

4. Balabai R. Synergistic properties of β -Ga₂O₃ nanowire arrays / Balabai R. M., Naumenko M. V. // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2023. V. 24, No. 1. P. 56-63. <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.56-6> (Scopus, Web of Science)

5. Balabai R. Sensory sensitivity to the form of β -Ga₂O₃ nanoparticles / Balabai R., Naumenko M. // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. – 2022. V. 20 (3). P. 617-629. https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2022/3/nano_vol20_iss3_p0617p0629_2022.pdf (Scopus)

Які засвідчують апробацію матеріалів:

1. Балабай Р. Модифікація електронних властивостей тонких плівок шляхом механічних впливів / Балабай Р., Науменко М. // *Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2020): Тези доповідей на V Всеукраїнській науково-практичній конференції*, м. Дніпро, 25-27 листопада, 2020. – С. 145-146.

2. Balabai R. Sensory Sensitivity to the form of β -Ga₂O₃ / Balabai R. M., Naumenko M. V. // *Nanoparticles. Symposia & program: E-MRS 2021 Spring Meeting Symposium J: Defect-induced effects in nanomaterials*. 2021, <https://www.european-mrs.com/defect-induced-effects-nanomaterials-emrs-0>.

3. Balabai R. Levels of acceptor's impurities in β -Ga₂O₃ nanostructures / Balabai R., Bondarenko O., Naumenko M. // *Abstract Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems XVIII International Freik Conference*, Ivano-Frankivsk, October 11-16, 2021. – P. 170.

4. Balabai R. Electronic properties of β -Ga₂O₃ nanotube (or nanowire) arrays / Balabai R., Naumenko M. // *Symposia & program: E-MRS 2022 Spring Meeting Symposium D1: Materials for nanoelectronics and nanophotonics*. May 30 – June 3, 2022. <https://www.european-mrs.com/materials-nanoelectronics-and-nanophotonics-emrs-0>.

5. Балабай Р. Електроні властивості наноструктур на основі β -галій оксид / Балабай Р., Науменко М. // *Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2022): Тези доповідей на VII Всеукраїнській науково-практичній конференції*, м. Дніпро, 23-25 листопада, 2022. – С. 195-196.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
ABSTRACT	4
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	6
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	10
ВСТУП.....	12
РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДУ ГАЛІЮ	17
1.1. Загальні відомості й атомна будова β -Ga ₂ O ₃	17
1.2. Електронні властивості β -Ga ₂ O ₃	28
1.3. Легування β -Ga ₂ O ₃	30
1.4. Наноструктури β -Ga ₂ O ₃ для датчиків газу.....	35
Висновки до розділу 1	42
РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСОБИ ОЦІНЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОСНОВНОГО СТАНУ НАНОСТРУКТУР	43
2.1. Основи теоретичних підходів до оцінювання електронно-структурних характеристик багатоатомних систем.....	43
2.2. Обмінно-кореляційна дірка.....	48
2.3. Обмінно-кореляційні функціонали теорії функціоналу густини.....	51
2.4. Збудження і теорема Купманса	54
2.5. Комп'ютерні коди ТФГ	59
2.6. Атомні стани та базисні набори	59
2.7. Зонна структура та густина станів	61
2.8. Основні положення алгоритму розв'язку рівняння Кона-Шема, що застосовані в програмному коді КДПУ	64
Висновки до розділу 2	68
РОЗДІЛ 3. МЕТОДОЛОГІЯ ПЕРЕРАХУНКУ КООРДИНАТ АТОМІВ БАЗИСУ, ЩО ЗАДАНІ В КРИСТАЛОГРАФІЧНІЙ СИСТЕМІ, В	

ЛАБОРАТОРНІ ДЕКАРТОВІ КООРДИНАТИ ДЛЯ КОМП'ЮТЕРНОГО ЗАСТОСУВАННЯ	69
3.1. Представлення кристалічної структури даної просторової групи кінцевою сукупністю правильних систем атомів та перетворення їх координат у Декартовий простір.....	69
3.2. Перерахунок координат атомів базису в одиничній комірці кристалічного β -Ga ₂ O ₃ , що задані в моноклінній кристалографічній системі, в лабораторні Декартові координати для комп'ютерного застосування	73
Висновки до розділу 3	80
РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ β-Ga₂O₃	81
4.1. Модифікація електронних властивостей надтонких плівок β -Ga ₂ O ₃ механічними впливами	81
4.2. Сенсорна чутливість до форми наночастинок β -Ga ₂ O ₃	92
4.3. Енергетичні рівні акцепторних домішок у наноструктурах на основі β - Ga ₂ O ₃	102
4.4. Синергетичні властивості масивів нанодротів β -Ga ₂ O ₃	112
4.5. Порівняння розподілів електронної густини, що були отримані за допомогою програмного коду КДПУ для наноструктур на основі β -Ga ₂ O ₃ , з розподілами, що наводяться в літературі	123
Висновки до розділу 4	129
ВИСНОВКИ	132
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	134
ДОДАТКИ.....	173
<i>Додаток А</i>	173

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс (electron paramagnetic resonance)

КДПУ – Криворізький державний педагогічний університет

КС (KS) – Кон-Шем (Kohn-Sham)

ТФГ – теорія функціоналу густини (density functional theory)

ЯМР – ядерна магнітно-резонансна спектроскопія (nuclear magnetic resonance spectroscopy)

1D – одновимірний

2D – двовимірний

ACFDT – теорема флуктуації-дисипації адіабатичного зв'язку (adiabatic-connection fluctuation-dissipation theorem)

ALD – осадження атомного шару (atomic layer deposition)

CCSD(T) – хімія, теорія зв'язаних кластерів (chemistry, coupled cluster theory)

DMFT – теорія динамічного середнього поля (dynamical mean field theory)

EFG метод – безелементний метод Гальоркіна (element-free Galerkin method)

GGA – узагальнене градієнтне наближення (generalized gradient approximation)

ГТІР – триізопропоксид галію (gallium triisopropoxide)

HF – Хартрі-Фока (Hartree-Fock)

HVPE – галогенідна парофазова епітаксія (halide vapor phase epitaxy)

IP – потенціал іонізації (ionization potential)

LAPW – лінійна комбінація під'єднаних плоских хвиль (linearized-augmented-plane-wave)

LDA – апроксимація локальної густини (local density approximation)

LO – поздовжній оптичний (longitudinal optical)

MBE – молекулярно-променева епітаксія (molecular-beam epitaxy)
MOCVD – металоорганічне хімічне осадження з парової фази (metalorganic chemical vapor deposition)
MOS (МОП) конденсатор – метал-оксид-напівпровідниковий конденсатор (metal-oxide-semiconductor capacitor)
MOSFET – польовий транзистор метал-діелектрик-напівпровідник (metal-oxide-semiconductor field effect transistor)
PAW – метод під'єднаних плоских хвиль (projector augmented wave)
PBE – Пердью-Берка-Ернцерхоф (Purdue, Burke and Ernzerhof)
PEALD – плазмове осадження атомних шарів (plasma-enhanced atomic layer deposition)
PLD – імпульсно-лазерне осадження (pulse laser deposition)
RPA – наближення випадкової фази (random phase approximation)
SBD – діод із бар'єром Шоттки (Schottky barrier diodes)
TB-mBJ – потенціал Беке-Джонсона модифікованого Транна-Блохом (Tran and Blaha modified Becke-Johnson potential)
tmGa – триметилгалій (trimethylgallium)
VBM – максимум валентної зони (valence band maximum)
XC – обмінно-кореляційний (exchange-correlation)

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Оксид галію має багато переваг, що прогнозують йому заміну інших напівпровідників. Незважаючи на те, що оксид галію має низьку провідність через велику ширину забороненої зони (близько 5 eV), його здатність витримувати велику потужність дасть йому змогу працювати в пристроях, що розсіюють більшу енергію. Цей напівпровідниковий матеріал також є прозорим, що дає оксиду галію ще одну перевагу перед іншими матеріалами, такими як кремній, в застосуванні в сонячних батареях. Поліморфи оксиду галію ще повністю не досліджені й на сьогодні основна увага звернена до $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, який є моноклінним [1]. Розвиток нових технологій стимулює дослідження різноманітних наноструктур оксиду галію [2]. На властивості цих структур впливають різні техніки, які використовуються для їх синтезу [3]. Проте зменшення розміру матеріалу до нанорозміру, покращує його властивості, наприклад, фотолюмінесцентні, які для наноструктурованого β -оксиду галію мають ширший діапазон випромінювання. Розвиток технологій вирощування наноструктур створює нові задачі прикладного обчислювального матеріалознавства, що пов'язані з необхідністю встановлення взаємозв'язку між атомною будовою й електронними характеристиками, іншими фізичними властивостями наноструктур на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, і є актуальними.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Тема дисертації пов'язана із науковою та науково-технічною діяльністю кафедри за науковим напрямом «Математичні науки та Природничі науки», у межах якого Криворізький державний педагогічний університет у 2021 році за результатами експертного оцінювання МОН України ефективності діяльності закладів вищої освіти отримав кваліфікаційну групу «Б». Номер державної реєстрації 0121U111337.

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є оцінювання електронних властивостей різних наноструктур на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ за

допомогою виконання циклу теоретичних розрахунків із використанням функціоналу електронної густини, псевдопотенціалу із перших принципів, власного програмного коду.

Для досягнення мети поставлено та розв'язано такі **завдання**:

- встановити, як товщина плівки, тип вільної поверхні плівки і механічна дія стиснення на неї дає змогу впливати та керувати провідними властивостями надтонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$;
- дослідити сенсорну чутливість наночастинок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ різних форм до газових молекул CO , NH_3 , O_3 ;
- встановити синергетичні властивості масивів нанодротів на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$;
- оцінити ефективність легування *p*-типу наноструктур на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ різними металами та неметалами;
- розробити й адаптувати атомні моделі наноструктур на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ для комп'ютерного обчислення, провести розрахунки із перших принципів і їх аналіз.

Об'єкт дослідження – наноструктури на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Предмет дослідження – електронні характеристики наночастинок і наноплівок на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ залежно від товщини плівки, типу вільної поверхні плівки та механічної дії стиснення, адсорбції газових молекул (CO , NH_3 , O_3), легування металами (Mg , Ca , Zn) та неметалами (N), синергетичних проявів у масиві дротів різної форми та розмірів.

Наукова новизна одержаних результатів. У роботі:

- вперше продемонстровано, що наночастинки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ сферичної та призмоподібної форм можуть служити ефективними резистивними детекторами газових молекул;
- вперше досліджено синергетичні властивості масивів нанодротів на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та їх електронні характеристики, як метаструктури;

- набуло розвитку розуміння, що товщина плівки, тип вільної поверхні плівки та механічна дія стиснення на неї дає змогу впливати та керувати резистивними (провідними) властивостями надтонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$;

- набуло подальшого розвитку оцінювання перспективності використання домішок *p*-типу у наноструктурах на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, зокрема, атомів двовалентних металів (Mg, Ca, Zn), що заміщують атоми галію, й атомів неметалу N, що заміщують різно позиційовані атоми кисню;

Практичне значення отриманих результатів полягає в розробці рекомендацій при:

- вирощуванні плівок на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з різними вільними поверхнями типу (010), (001), (100) під впливом механічного стиснення. Встановлено, що 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 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Плівка з неплоскою поверхнею (100), що була найбільш товстою (1,29 нм), під час стиснення до 30% мала величину забороненої зони, що рівна нулеві;

- розробці резистивних детекторів газових молекул на основі наноструктур $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ сферичної або призмоподібної форми. Встановлено, що наночастинки обох форм можуть служити ефективними резистивними детекторами молекул CO й NH₃. Більш яскраву реакцію на молекули CO було зафіксовано у сферичної частинки, а щодо молекул NH₃ – у призмоподібної частинки; синергетичні властивості масивів дротів, визначена ступінь впливу дротів один на одного залежно від геометричних параметрів їх взаємного розташування в масиві й електронні характеристики масиву дротів як єдиного цілого;

- легуванні наноструктур на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ різними металами (Mg_{Ga1}, Mg_{Ga2}, Ca_{Ga1}, Zn_{Ga1}, Ca_{Ga2}, Zn_{Ga2}) та неметалами (N_{O1}, N_{O2}, N_{O3}) для створення провідності *p*-типу. Визначено, що домішки Mg і Ca найбільш сприятливо заміщують положення Ga1 і Ga2 у плівці, тоді як у $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ кластерах

оптимальними домішками є Zn у позиції Ga1 і Ga2. N найбільш сприятливо заміщує позицію O1 у плівці.

- при створенні масивів нанодротів β -Ga₂O₃ різних форм перерізу та розташування один відносно одного. Встановлені синергетичні властивості масивів дротів, визначена ступінь впливу дротів один на одного залежно від геометричних параметрів їх взаємного розташування в масиві й електронні характеристики масиву дротів як єдиного цілого.

Особистий внесок здобувача. У дисертаційній роботі представлено результати наукових досліджень, що проведені автором за його безпосередньої участі. В роботах, що опубліковані в співавторстві, здобувачем зроблено такі внески:

- розробка атомних моделей кристалічних, плівкових та кластерних наноструктур β -Ga₂O₃;

- проведення обчислювальних експериментів, систематизація та аналіз отриманих результатів, оформлення наукових публікацій.

Апробація матеріалів дисертації. Результати наукових досліджень, що представлені в дисертації, доповідалися та обговорювалися на 5-и конференціях Міжнародного та Всеукраїнського рівнів: V Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (Дніпро, 25-27 листопада, 2020 р.), Spring Meeting of the European Materials Research Society 2021 Conference (Страсбург, 31 травня – 3 червня, 2021 р.), XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок наносистем (Івано-Франківськ, 11-16 жовтня, 2021 р.), Spring Meeting of the European Materials Research Society 2022 Conference (Страсбург, 30 травня – 3 червня, 2021 р.), VII Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (Дніпро, 25-27 листопада, 2022 р.).

Обґрунтованість та достовірність одержаних результатів забезпечується достатнім рівнем адекватності розроблених теоретичних

моделей реальним об'єктам, застосуванням перевірених і широко апробованих методів обчислення електронних властивостей нанорозмірних напівпровідникових структур, обґрунтованим вибором чисельних наближень і узгодженням обчислених фізичних характеристик з експериментальними й теоретичними даними інших авторів.

Публікації. Основні положення дисертаційної роботи висвітлено у 10 наукових працях, серед яких у реферованих наукових міжнародних виданнях опубліковано 5 статей, 4 з них – у виданнях, які індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 174 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, 4 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 1 додатку. Обсяг основного тексту дисертації складає 122 сторінки. Робота ілюстрована 9 таблицями, 57 рисунками. Список використаних джерел містить 340 найменувань.

РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДУ ГАЛІЮ

У першому розділі оглянуті фізичні, структурні й електронні властивості оксиду галію, зокрема, його структурні морфології, види наноструктур, методи росту, вплив на зростання орієнтації підкладки та температури, донорні й акцепторні домішки легування, оцінювання енергій електронної зонної структури, приладне застосування β -Ga₂O₃, проаналізовано переваги та недоліки газових сенсорів на основі β -Ga₂O₃.

1.1. Загальні відомості й атомна будова β -Ga₂O₃

Продовжуючи розпочате в середині ХХ століття масштабне застосування напівпровідників, широкозонні матеріали стали нагальним кроком у пошуці напівпровідників, які пропонували б додаткову функціональність як електронних, так і оптоелектронних пристроїв. За останнє десятиліття такі широкозонні матеріали, як GaN, InGaN і SiC були успішно індустріалізовані, впливаючи на наше повсякденне життя. Нині дослідження спрямовані на ультраширокозонні напівпровідникові матеріали з енергетичною забороненою зоною, що перевищує 4 еВ. Є декілька таких матеріалів, які привертають особливу дослідницьку увагу, включно з AlGaN, AlN, алмазом і β -Ga₂O₃, що належать до класу матеріалів, які називаються прозорими напівпровідниковими оксидами. Алмаз дуже важко виготовити у великому обсязі та з високою структурною якістю. Нітриди на основі алюмінію також страждають від технологічних труднощів в отриманні великого об'єму високоякісних кристалів, лише β -Ga₂O₃ можна вирощувати у великій кількості. β -Ga₂O₃ зі своїми унікальними оптичними й електронними властивостями вважається перспективним доповненням до інших ультраширокозонних матеріалів у нових сферах застосування, як УФ

фотоприймачі, фотокаталізатори, газові датчики, сонячні батареї, прозорі провідні фільтри для електродів на різних оптоелектронних пристроях [4-6]. Концентрацію носіїв у тонких плівках *n*-типу β -Ga₂O₃ можна регулювати від низьких до 10^{17} - 10^{19} см⁻³ за допомогою легування, наприклад, атомами Si, Ge або Sn. Крім того, подібно до GaN, β -Ga₂O₃ продемонстрував потенціал для утворення двовимірного електронного газу на гетероінтерфейсах (Al_xGa_{1-x})₂O₃/Ga₂O₃ і, таким способом, пропонує основу для розробки високомобільних електронних транзисторів. Ці сприятливі властивості Ga₂O₃ роблять його ідеальним матеріалом для створення польових транзисторів типу метал-оксид-напівпровідник (MOSFET) [7-8], діодів із бар'єром Шоттки (SBD) [9] та сонячних фотодетекторів [10]. Серед встановлених недоліків арсеніду галію є нижча рухливість носіїв, ніж у бінарних напівпровідниках SiC та GaN, важкість у контрольованому і вибірковому легуванні, зокрема акцепторами для створення *p*-типу провідності, його невисока термічна стійкість. Це обмежує тип пристроїв, які можуть бути реалізовані, і вимагає ефективних підходів до управління температурою [11].

Для створення ефективних електронних пристроїв двома ключовими вимогами є здатність вирощувати високоякісні об'ємні монокристалічні зразки та товсті гомоепітаксійні плівки із точним контролем концентрації легуючих домішок та концентрації залишкових носіїв нижче 10^{16} см⁻³ [12-13]. Кремній (Si), германій (Ge) й олово (Sn) часто використовуються, як донорні домішки для β -Ga₂O₃. Ці елементи IV групи утворюють неглибокі донорні стани в Ga₂O₃ [14-15], а їхні коефіцієнти активації за кімнатної температури дуже високі (~100% для Si). Концентрацію електронів (*n*) у β -Ga₂O₃ можна точно контролювати в широкому діапазоні 10^{15} - 10^{20} см⁻³ за допомогою донорних домішок.

Електричне поле пробою (E_{br}) є внутрішньою властивістю, яку має кожен матеріал і відповідає максимальному електричному полю, яке структура матеріалу може підтримувати до лавинного руйнування. Більша напруженість полю E_{br} призводить до більшої блокуючої здатності пристроїв,

тобто до більшої напруги пробою (V_{br}). Теоретичний розрахунок передбачив, що $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ має надзвичайно велику E_{br} , понад 8 МВ/см [16]. Однак, повідомлялося, що, насправді, події руйнування польових транзисторів і діодів на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [17] були спричинені їх постійною несправністю через концентрацію електричного поля на затворі або біля краю анодного електрода. Отже, теоретична E_{br} для $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в термінах лавинного пробою ніколи не спостерігалася.

Теплопровідність $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ є анізотропною завдяки моноклінній структурі решітки, вона була оцінена як 0,22-0,27 Вт/см·К у напрямку [010] (найвища) і 0,11-0,14 Вт/см·К у напрямку [100] (найнижча). Низька теплопровідність не тільки перешкоджатиме продуктивності пристрою високої потужності, але й обмежуватиме довгострокову надійність пристрою [17].

Важливі параметри матеріалу $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ для застосування в електронних пристроях перераховані в Таблиці 1.1. разом із параметрами Si, SiC і GaN [17].

Табл. 1.1.1.

Порівняння властивостей основних напівпровідників і $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [17]

	Si	4H-SiC	GaN	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
Ширина забороненої зони, E_g (eV)	1,1	3,3	3,4	4,7-4,9
Відносна діелектрична проникність, ϵ	11,8	9,7	9.0	10,2-12,4
Пробивне електричне поле, E_{br} (МВ/см)	0,3	2,5	3.3	>7
Рухливість електронів за кімнатної температури, μ (см ² /В·с)	1400	1000	1200	~200
Швидкість електронів насичення, V_{sat} ($\times 10^7$ см/с)	1,0	2,0	2,5	1,0-1,5
Теплопровідність (Вт/см·К)	1,5	2,7	2,1	0,11-0,27
Коефіцієнт якості Балиги ($\epsilon\mu E_{br}^3$)	1	340	870	1570-1900

Оксид галію не є новим матеріалом, він має більш ніж 70-річну історію досліджень і розробок [18]. Однак більшість дослідників та інженерів у галузі напівпровідників нехтували Ga_2O_3 , через що він відступив перед SiC та GaN. Хоча, дослідники та інженери напівпровідників засвідчували, що оксид галію має унікальні та привабливі властивості матеріалу для різних застосувань.

Оксид галію демонструє кілька структурних модифікацій, найбільш стабільною вважається β -фаза [19-20], а інші є метастабільними. β - Ga_2O_3 має моноклінну кристалічну структуру (просторова група: $C2/m$, параметри ґратки: $a = 12,23 \text{ \AA}$, $b = 3,04 \text{ \AA}$, $c = 5,80 \text{ \AA}$ та моноклінний кут: $\beta = 103,7^\circ$ [21]). Атомна будова одиничної комірки β - Ga_2O_3 зображена на Рис. 1.1.1.

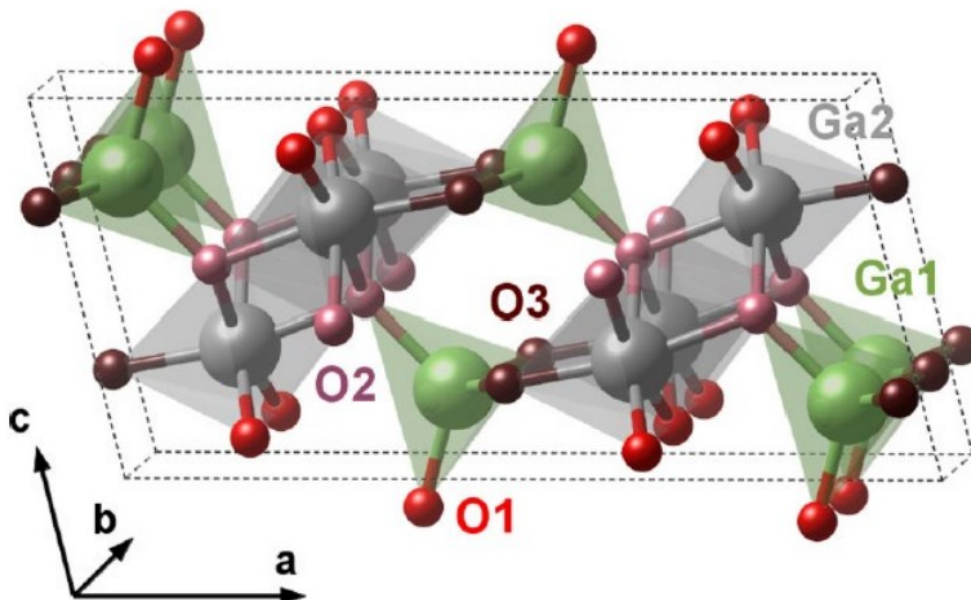


Рис. 1.1.1. Атомна будова одиничної комірки β - Ga_2O_3 . Тетраедрично координований Ga1 – зелений, а октаедрично координований Ga2 – сірий. Потрійно координовані O1 і O2 позначені червоним і рожевим кольором відповідно, тоді як чотири координовані O3 позначено темно-бордовим [22]

Кожна одинична кристалографічна комірка, як показано на Рис. 1.1.1, складається із двох нееквівалентнопозиційованих атомів Ga та трьох нееквівалентно позиційованих атомів O. Атоми Ga1 та Ga2 тетраедрично й октаедрично координовані з атомами O відповідно. Атоми, що позначені, як

O1 і O2, мають потрійну координацію з атомами Ga, тоді як O3 має чотирикратну. Атоми кисню організовані у вигляді щільно упакованої «спотвореної кубічної» структури [21, 23-24], O1 (червоний) позначає атоми кисню, які мають спільні зв'язки з двома Ga2 і одним Ga1, тоді як O3 (темно-бордовий) має два зв'язки з Ga1 і один зв'язок з Ga2. O2 (рожевий) в основному з'єднаний з Ga2, а з Ga1 з'єднаний лише одним зв'язком [22]. Середні міжіонні відстані такі: тетраедричний зв'язок Ga-O – 1,83 Å; октаедричний зв'язок Ga-O – 2,00 Å; ребро тетраедра O-O – 3,02 Å і ребро октаедра O-O – 2,84 Å; найближче зближення двох іонів Ga^{+3} в Ga_2O_3 становить 3,04 Å.

Анам Б. (Anam B.) та Гастон Н. (Gaston N.) досліджували структурні, термічні та електронні властивості двовимірного оксиду галію (β - Ga_2O_3) в обчислювальному експерименті з перших принципів із використанням теорії функціоналу густини за допомогою програмного забезпечення CALYPSO. Цей код успішно використовувався для отримання кристалічних структур різних елементів і сполук навіть за високого тиску [25-29]. Ними виділено чотири 2D-структури β - Ga_2O_3 з уточненим розміщенням атомів вздовж напрямків [001], [100], [010] і вздовж $[\bar{2}01]$ напрямку, як показано на Рис. 1.1.2 та Рис 1.1.3.

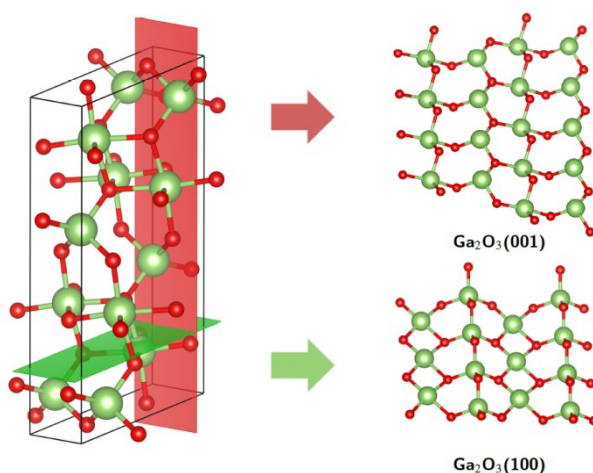


Рис. 1.1.2. Кристалічна будова об'ємного β - Ga_2O_3 та 2D структур, отриманих виокремленням атомів вздовж напрямку [001] і [100], що показані червоними та зеленими площинами відповідно [25]

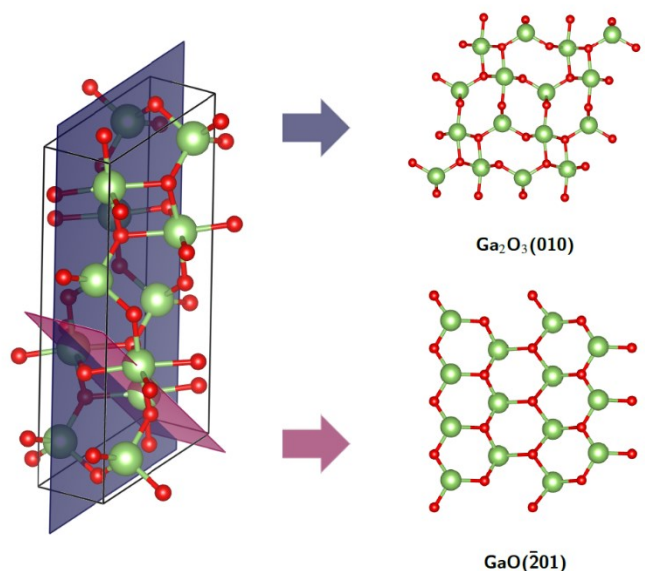


Рис. 1.1.3. Кристалічна будова об'ємного β - Ga_2O_3 і 2D структур, отриманих виокремленням атомів вздовж напрямку $[010]$ і $[\bar{2}01]$, що показані синьою та фіолетовою площинами відповідно [25]

Відсутність симетрії в моноклінній структурі β - Ga_2O_3 є причиною великої кількості фонових мод. Серед різних мод, поздовжній оптичний (LO) фонон з енергією 20-40 меВ має найбільший вплив на рухливість електронів у слабкому полі (μ) в об'ємному β - Ga_2O_3 [30].

β - Ga_2O_3 вирощують у вигляді тонких плівок або великих монокристалів за допомогою методів росту з розплаву, що важливо для масових виробництв [31]. Також було синтезовано широкий спектр різних наноструктур β - Ga_2O_3 , що вказує на те, що β - Ga_2O_3 можна використовувати в нових нанозастосуваннях [15-16].

В експериментах [32-33] досліджувалися монокристалічні пластини β - Ga_2O_3 , вирощені методом Степанова (EFG метод, виробник – Tamura Corp). β - Ga_2O_3 легований Sn був напівпровідником, легований Fe – напівізолятором. В інших дослідженнях [34-35] були проаналізовані властивості двох типів пластин β - Ga_2O_3 (Табл. 1.1.2) за температури 300 К.

Властивості пластин $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [35]

Тип пластини	Кристалграфічна орієнтація	Товщин а, мкм	Тип провідності	Легування домішки	Концентрація вільних носіїв
№ 1	(010)	610	Напівізолятор	Fe	$<10^6$
№ 2	(-201)	650	Напівпровідник n-типу	Sn	$3 \cdot 10^{17}$

Молекулярно-променева епітаксія (МВЕ) – це процес пошарного росту, що дає змогу точно контролювати товщину плівки. Схема типового агрегата МВЕ для вирощування тонких плівок Ga_2O_3 показана на Рис. 1.1.4. [17]

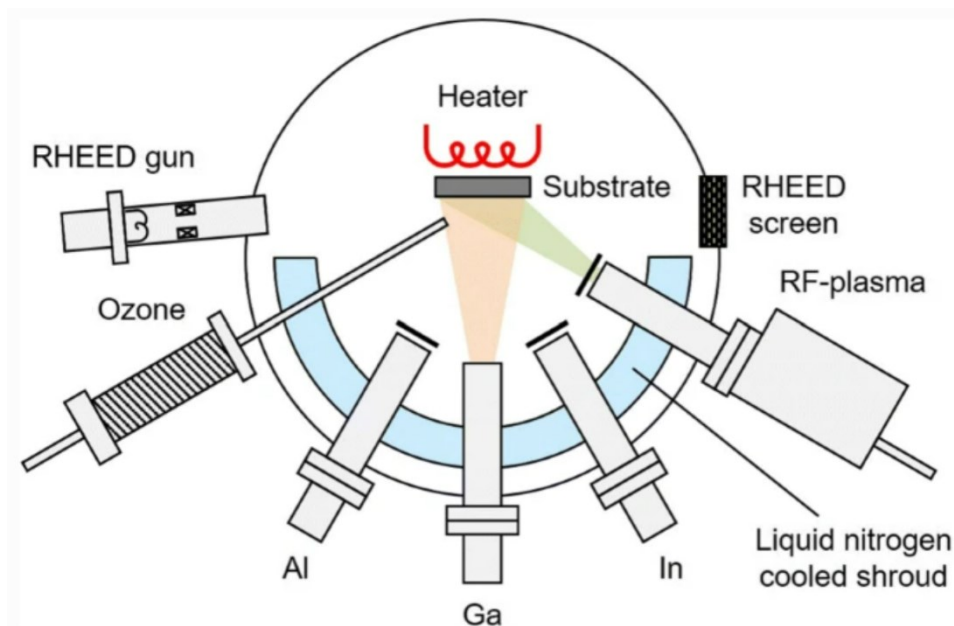


Рис. 1.1.4. Схема типового агрегату МВЕ з входом O_3 і О-плазмічною коміркою для епітаксійного вирощування $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [17]

На підкладці епітаксійне зростання Ga_2O_3 відбувається після окислення доставлених у камеру агрегату атомів Ga окислювачами, такими як радикали

озону (O_3) і кисню (O), двостадійною реакцією [36]. Летючі субоксиди галію (Ga_2O) утворюються на поверхні росту на першій стадії за допомогою окислення доставлених у камеру атомів Ga . На такій стадії Ga_2O десорбується зі зростаючої поверхні або інтегрується в епітаксійний шар Ga_2O_3 за допомогою додаткового окислення. Через конкуренцію між процесами десорбції та окислення Ga_2O швидкість росту сильно залежить від чинників росту, таких як співвідношення потоку O/Ga , температура росту та орієнтація підкладки. В процесі зростання плівки Ga_2O_3 , може, здійснюватися її легування атомами Si , Sn або Ge , як донорними домішками [37-40]. Однак, контролювати низький рівень легування (10^{16} cm^{-3} або менше) важко, тому що поверхня джерела легуючої домішки в ефузійній комірці легко окислюється під час МВЕ росту фоновим O , що призводить до менш контрольованого процесу легування.

Техніка епітаксійного росту має значні переваги, включно зі швидкими темпами росту, наприклад, ~ 5 мкм/год на (001) β - Ga_2O_3 [12], контроль легування в широкому діапазоні, а також вищу пропускну здатність і нижчу вартість виробництва. Бахадір Кучукгок (Bahadır Kucukgok) та інші [13] провели оцінювання за кімнатної температури оптичних, структурних та електронних властивостей плівок β - Ga_2O_3 , вирощених за допомогою галогенідної парофазової епітаксії (HVPE) та легованих Si , Fe . Також є дослідження плівок β - Ga_2O_3 , вирощених з орієнтацією (010), яка досі була вивчена меншою мірою, ніж орієнтація (001).

Дослідження електронних властивостей β - Ga_2O_3 зосереджені, в основному, на об'ємних монокристалічних матеріалах β - Ga_2O_3 [41], тоді як повідомлень про електронні характеристики епітаксійних плівок β - Ga_2O_3 , особливо плівок, вирощених за допомогою HVPE, значно менша кількість [42]. Плівки Ga_2O_3 , леговані Si , вирощували на буферному шарі Ga_2O_3 із загальною товщиною вирощеного пакета в діапазоні 0,6-1,07 мкм. Фотолюмінесцентні властивості за кімнатної температури досліджувалися за допомогою спектрофлуорометра Horiba Jobin Yvon Nanolog, оснащеного

ксеноновою лампою потужністю 450 Вт із використанням джерела збудження 260 нм (4,76 еВ) і фільтра низьких частот 295 нм.

Нещодавно повідомляли про дослідження силових пристроїв на основі Ga_2O_3 (наприклад, MOSFET, SBD та MOS конденсатори), виготовленого в кристалічній орієнтації (010), (100), (001) та (201) для визначення впливу орієнтації кристалу на властивості матеріалу та пристрою. Тонкі плівки Al_2O_3 , SiO_2 і HfO_2 широко використовуються, як діелектрики затворів у силових пристроях Ga_2O_3 через їхню велику ширину забороненої зони, яка потрібна для досягнення адекватного зміщення зони провідності для Ga_2O_3 [43-44]. Примітно, що захоплення носіїв у діелектриках затвора погіршує такі властивості пристрою, як мобільність, пробій затвора тощо [45-46].

Кучукгок Б. (Кусукгок В.) та інші [13, 44] виготовляли МОП-конденсатори на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (010) з діелектричними шарами HfO_2 для аналізу їхніх електронних властивостей. Ними отримано C-V характеристики HfO_2 товщиною 2 нм при зміні напруги від 4 В до -4 В за 100 кГц і кімнатних температур, що показані на рис. 1.1.5 (а). Діаграма C-V демонструє поведінку глибокого виснаження для зворотних напруг зсуву без гістерезису, що вказує на дефіцит «прикордонних» пасток у прикордонній ділянці розділу оксидів. Концентрація носіїв об'ємних монокристалів (010) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ була визначена екстраполяцією графіків $1/C^2$ -V (рис. 1.1.5 (б)) до $n=2/[q\varepsilon_s\varepsilon_0A^2d(C^{-2})/dV_g]$ [46-47], де q – заряд електрона, A – площа анода, ε_0 – діелектрична проникність вакууму, $\varepsilon_0 = 10$ – відносна діелектрична проникність $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. [48]. Зі зворотної величини нахилу кривої $1/C^2$ -V було отримано значення концентрації носіїв $2,15 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, що є близьким до значення $1,66 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, визначеного за допомогою вимірювання ефекту Холла за кімнатних температур. Крім того, характеристики $1/C^2$ -V (рис. 1.1.5 (б)), отримані з даних на рис. 1.1.5 (а), є лінійними при напругах від -4 до 0 В, що демонструє стабільну густину носіїв $2,15 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [49].

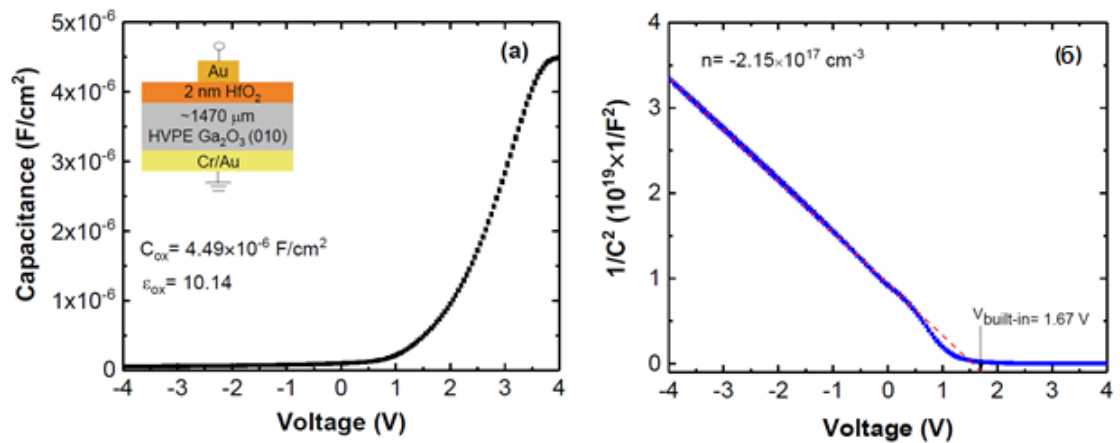


Рис. 1.1.5. (а) С-V характеристики для 2 нм HfO₂ на масивному монокристалі β-Ga₂O₃ (010), виміряні при 100 кГц. На вставці показана схема поперечного перерізу MOS-конденсатора HfO₂/Ga₂O₃. (б) Графік 1/C²-V для розгортки С-V від 4 В до -4 В, що вказує на концентрацію носія 2,15×10¹⁷ см⁻³ (близько до концентрації носія 1,66×10¹⁷ см⁻³, отриманої за допомогою вимірювання ефекту Холла RT). Вбудована напруга (V_{bi}) витягується з точки перетину осі X екстраполяції лінійної частини даних, а об'ємна концентрація легування монокристала β-Ga₂O₃ (010) визначається нахилом лінійної відповідності [13]

Автори [13] порівнювали рухливість електронів за кімнатних температур плівок β-Ga₂O₃, легованих Fe, Si та нелегованих, вирощених на напівізоляційних підкладках із різною орієнтацією та різними методами вирощування. Їхні результати показують, що Si є ефективною легуючою домішкою *n*-типу для плівок β-Ga₂O₃ і надає вищі концентрації носіїв із меншим зниженням рухливості електронів, порівнюючи з домішками олова (Sn) і германію (Ge) [37-38, 41, 50-56], встановлюючи новий стандарт для плівок, вирощених за допомогою галогенідної парофазової епітаксії (HVPE). Ці результати свідчать про те, що галогенідна парофазова епітаксія (HVPE) є багатообіцяючим методом для вирощування високоякісних плівок β-Ga₂O₃, легованих кремнієм, на монокристалічних підкладках (010) β-Ga₂O₃.

Є багато інших методів отримання тонких плівок Ga_2O_3 , таких як радіочастотне [57-58], магнетронне розпилення, імпульсне лазерне осадження (PLD) [59-60], металоорганічне хімічне осадження з парової фази (MOCVD) [61-62] та атомно-шарове осадження (ALD) [60-65], крім молекулярно-променевої епітаксії (MBE) [66-67]. Незважаючи на те, що магнетронне розпилення та PLD можуть отримувати тонкі плівки Ga_2O_3 на відносно низькотемпературній підкладці, найбільш очевидним їх недоліком є те, що поверхня плівки не може демонструвати велику площу однорідності, і якість кристала, потребує подальшого вдосконалення. Виготовлення Ga_2O_3 плівки за допомогою MBE та MOCVD потрібно проводити за відносно високих температур підкладки, таких як 700-1000 °C. Порівнюючи з іншими методами осадження, ALD вважається одним із найвигідніших методів осадження завдяки хорошему контролю товщини та рівномірному росту плівки. Крім того, як порівняти з традиційним ALD, плазмове осадження атомних шарів (PEALD) може покращити кристалічність плівки та посилити вплив плазми на весь процес реакції ALD. Він може краще контролювати ріст плівки в середовищах із нижчою температурою та зменшує теплове навантаження в реакції. Тому PEALD широко використовується для вирощування плівки. Вивчення властивостей плівки Ga_2O_3 , що виготовлені PEALD за низької температури є популярною темою [68]. Наприклад, Донг-Вон Чой (Dong-Won Choi) та інші [69] осадили плівку Ga_2O_3 методом ALD за низької температури осадження (150-250 °C) з використанням триізопропоксиду галію (GTIP) як джерела галію і H_2O як джерела кисню. Швидкість росту плівки Ga_2O_3 різко зросла і досягла насичення до 0,25 нм/цикл [68]. Використовуючи триметилгалій (tmGa) і озон (O_3), Даніель Гіллер (Daniel Hiller) та інші [68] спостерігали, що ріст Ga_2O_3 за цикл GPC становив $\sim 0,4$ Å/цикл і $\sim 0,5$ Å/цикл у термічній ALD за 250 °C і 300 °C. GPC Ga_2O_3 досягає $\sim 0,7$ Å/цикл у PEALD за температури 75 °C.

Юе Ян (Yue Yang) та інші [68] всебічно досліджували вплив температури росту на оптичні властивості, морфологію поверхні, розподіл

хімічних елементів і структурні властивості заподіяної плівки Ga_2O_3 за допомогою PEALD. Плівки Ga_2O_3 були виготовлені з використанням tmGa і кисню, як прекурсорів через PEALD за потужності плазми 2500 Вт. Температура підкладки змінювалася в діапазоні від 80 до 250 °C. Згідно з їхніми попередніми експериментальними висновками [70-71]: потужність 2500 Вт може генерувати вільні радикали високої густини кисню, що дає змогу виконувати успішний процес насичення окиснення, уникаючи плазмового бомбардування поверхні плівки. У результаті за потужності 2500 Вт можна отримувати плівки оксиду галію високої щільності та якості.

1.2. Електронні властивості $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Численні теоретичні дослідження базової електронної структури $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ було здійснені з перших принципів із використанням теорії функціоналу густини (ТФГ) [72-78]. Однак, оскільки ТФГ безпосередньо не залежить від збуджених станів електронів [75], ширина забороненої зони системно недооцінюється. Методи гібридного функціоналу [79] та GGA+U [80-81] ТФГ дали більш точні значення для заборонених зон $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Електронна зонна структура та густина станів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, що обчислені Фюртмюллер Дж. (Furthmuller J.) та Бехштедт Ф. (Bechstedt F.) [79] показані на Рис. 1.2.1. З Рис. 1.2.1 видно, що густина станів є прямим відображенням зонної структури. Максимум валентної зони (вище 7,5 eV) вибирається як нульовий рівень енергії. Зона провідності (вище рівня нульової енергії) в основному утворена орбіталями Ga 4s. Мінімум зони провідності розташований у точці $\tilde{\Lambda}$ незалежно від різної поліморфної форми Ga_2O_3 .

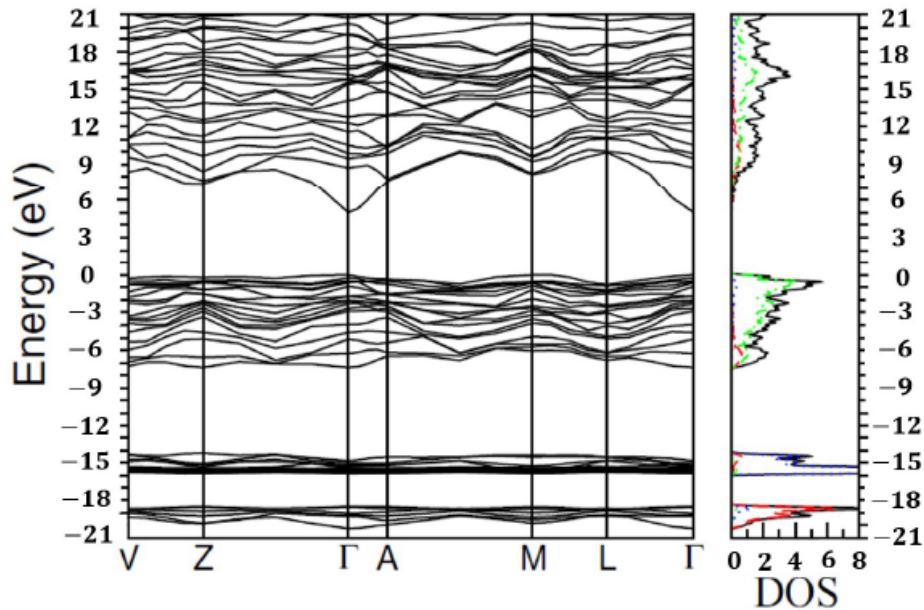


Рис. 1.2.1. Електронна зонна структура та густина станів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [79]

Така організація електронної зонної структури $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ забезпечує матеріалу достатньо електронну провідність, невелику ефективну масу електрона $\sim 0,3 m_0$ (m_0 – маса вільного електрона) [82-86] й обмежену діркову провідність через три чинники, які були зазначені в роботі [17] та будуть описані в параграфі 1.3.

Тривають інтенсивні дискусії з питання: «Чи $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ є напівпровідником прямозонним чи ні?» Відповідаючи на це питання Онума Т. (Onuma T.) та інші повідомляли [87], що енергії країв поглинання в об'ємних монокристалах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, вирощених із розплаву, можна розділити на шість діапазонів у межах 4,4-5,3 еВ відповідно до правил відбору оптичного переходу, спричиненого максимумом анізотропної валентної зони. Ширини прямої та непрямої забороненої зони E_g були оцінені ними як 4,48 і 4,43 еВ відповідно. Інші автори [17] вказують на те, що різниця в енергії між ширинами прямої та непрямої забороненої зони E_g $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ є незначно малою за кімнатної температури.

1.3. Легування $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Результати теоретичних вивчень легування p -типу $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ залишаються суперечливими. Однією з причин, чому легування p -типу вважається складним, є наявність сильної поведінки n -типу, викликаній неконтрольованими легуючими речовинами [79, 88]. Інші теоретичні дослідження показали, що низька енергія максимуму валентної зони (VBM) відносно рівня вакууму є перешкодою для провідності p -типу. Легування матеріалами, які, як очікується, введуть акцептори, мають тенденцію утворювати стани глибокого рівня, які захоплюють носії заряду, а не стани мілкового рівня, які легко обмінюються носіями з валентною зоною [89]. Існують думки, що розрахунки теорії функціоналу густини (ТФГ) на основі локального й узагальненого градієнтного наближень серйозно недооцінюють заборонені зони і не можуть задовільно описати поведінку домішок і рівні акцепторів [80, 87-89]. Гібридні розрахунки ТФГ використовуються для кращого опису електронних зонних структур легуваного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Ці дослідження показують високі енергії утворених рівнів (41,0 еВ) та енергії іонізації (41,3 еВ), отриманих для зазвичай використовуваних акцепторних домішок (наприклад, Mg, Zn, N тощо) звичайними методами легування [90, 93-101]. Передбачається, що домішка $\text{N}_{\text{O(I)}}$ (N, що заміщує позиції O(I), O(I) тричі координований до одного атома Ga(I) і двох – Ga(II)), матиме значні енергії акцепторних рівнів (1,2-2,0 еВ) та рівнів дефектів (0,8-1,8 еВ) [89, 97-100]. Електронні зонні структури $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{N}_{\text{O(II)}}$ (N, що заміщує позиції O(II), O(II) чотирикратно координований до трьох атомів Ga(I) та одного атома Ga(II)) та $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{N}_{\text{O(III)}}$ (N, що заміщує позиції O(III), O(III) тричі координований до двох – Ga(I) та одного – Ga(II)), Ga(I) тетраедрично координований до одного атома – O(I), трьох – O(II) і двох атомів O(III), Ga(II) октаедрично координований до двох атомів O(I), одного атома O(II) і одного – O(III)), ще не досліджені.

Рухливість дірок також є критичною для p -типу провідності напівпровідників. Проте теоретичні дослідження рухливості дірок і пов'язаних із ними механізмів розсіювання в легованому β - Ga_2O_3 поки що не вивчалось. Потрібні нові концепції та/або методи акцепторного легування напівпровідника Ga_2O_3 , щоб подолати вищенаведені проблеми та з'ясувати механізм провідності p -типу. Конгконг Ма (Congcong Ma) та інші [101] демонстрували у своїх експериментах провідність p -типу з високою рухливістю дірок у легованого азотом β - Ga_2O_3 , отриманого фазовим переходом від GaN до β - Ga_2O_3 , з хорошою розчинністю легуючої домішки N і низькою енергією активації акцепторів N (0,355 eV). Ці знахідки прокладуть шлях для інших широкозонних оксидних напівпровідників p -типу.

Продовжимо аналізувати основний недолік Ga_2O_3 щодо нестачі дірково-провідного матеріалу (p -типу), який є найбільш серйозним обмеженням для розробки пристроїв Ga_2O_3 . Насправді, поки не було жодних повідомлень про успішне легування p -типу з ефективною дірковою провідністю, навіть незважаючи на те, що є деякі потенційні акцепторні домішки: магній (Mg), цинк (Zn) і берилій (Be), як катіонозаміщуючі легування й азот (N), як аніон-заміщувач. Розглянуто три чинники, які роблять майже неможливою реалізацію дірково-провідного Ga_2O_3 (p -типу):

1) у монокристалічному оксидному напівпровіднику зазвичай важко утворювати неглибокі акцепторні стани, оскільки стани їх валентної зони в основному складаються зі слабо взаємодіючих O $2p$ -орбіталей;

2) дуже низькі коефіцієнти рухливості μ і дифузії внаслідок великої ефективної маси дірки, що походить від плоского максимуму валентної зони [83, 85, 102];

3) дірки локалізуються в β - Ga_2O_3 , як малі полярони через низько симетричну решітку, на відміну від корисної делокалізації вільних дірок [96, 103-104].

Перелічені три теоретичних чинники неможливості створення дірково-провідного Ga_2O_3 здаються такими, що навряд чи можуть бути подоланими.

Юн Сян Лі (Yongxiang Li) та інші [105] представляли напівпровідникові тонкі плівки Ga_2O_3 з Ce, Sb, W і Zn в якості легуючих домішок для зміни електронних властивостей плівок оксиду металу і продемонстрували, що питомий опір тонких плівок Ga_2O_3 можна регулювати за допомогою різних легуючих домішок і концентрацій. Для приготування цих плівок був задіяний золь-гель процес, використовуючи переваги змішування на атомарному рівні та низькотемпературного синтезу. Електричний відгук плівок було виміряно в діапазоні робочих температур 300-600 °C. Провідність *n*-типу Ga_2O_3 легко регулюється на багато порядків величини в діапазоні від 10^{-12} до 10^2 См/см [106-109]. Однак реалізувати в плівках Ga_2O_3 провідність *p*-типу виявилось складним [90]. Лю (Liu) та інші [110] й Фенг (Feng) та інші [111] повідомляли про виготовлення нанодротів Ga_2O_3 *p*-типу, легованих азотом і цинком відповідно. В обох випадках автори наголошували, що границя розділу легованих нанодротів і підкладки Ga_2O_3 *n*-типу демонструє випрямляючу поведінку.

Цинк і азот використовувалися, як акцепторні домішки в інших матеріалах, і вони є потенційними кандидатами для легування *p*-типу в Ga_2O_3 . Цинк використовувався, як катіонозаміщаюча легуюча домішка в різних напівпровідниках III-V [112-113], тоді як азот використовувався, як акцепторна легувальна домішка в SnO_2 . Однак концентрація дірок була надто низькою для корисного виготовлення *p-n*-переходів [114].

Обмежена кількість повідомлень про існування Ga_2O_3 *p*-типу вказує на те, що може бути проблеми з надійністю і відтворюваністю цих результатів. Крім того, широке дослідження можливих легувальних домішок *p*-типу в Ga_2O_3 , як вважали Куртос А. (Kurtos A.) та інші [90] все ще недостатні. Ці дослідники [90] використовували розрахунки із перших принципів [115-116] за допомогою методу доповненої хвилі (PAW) [117-118], реалізованого в пакеті моделювання Vienna *ab-initio* (VASP) [119] для дослідження різних домішок катіонного заміщення, як потенційних домішок для ефективного легування (XGa , де X=Mg, Ca та Zn) *p*-типу в Ga_2O_3 . Вони використовували

як узагальнене градієнтне наближення (GGA) у параметризації Purdue, Burke й Ernzerhof (PBE) [120] так і гібридний функціонал Heyd, Scuseria й Ernzerhof (HSE) [121-122]. Рівень змішування обміну Хартрі-Фока було встановлено на $= 0,32$, щоб досягти ширини забороненої зони $4,8$ еВ. Усі розрахунки були виконані в 120-атомній суперрешітці, яка, як виявилось, дає збіжні результати щодо енергій утворення домішок у Ga_2O_3 [123]. Гранична енергія розкладу одночастинкової хвильової функції за плоскими хвилями була встановлена на рівні 450 еВ для всіх легувань. Отримані рівні розташовувалися на $1,25/1,05$ та $1,39/1,22$ еВ вище максимуму валентної зони для Mg і Zn відповідно, вони є глибокими рівнями і не сприятимуть p -типу провідності матеріалу. Існування дуже глибокого донорного рівня узгоджується з попередніми результатами для широкозонних оксидів [124].

Труднощі в ідентифікації неглибоких акцепторних легувань у Ga_2O_3 не є дивними. Інші матеріали оксиди металів, такі як SnO_2 , In_2O_3 , TiO_2 і ZnO , стикаються з подібними проблемами [125-126]. Робертсон (Robertson) і Кларк (Clark) [127] виявили, що здатність до легування оксидів можна розглядати в термінах максимуму валентної зони (VBM) і мінімуму зони провідності (CBM) в абсолютній шкалі енергії. Звичайні оксиди n -типу, включно з Ga_2O_3 , демонструють дуже глибокий VBM відносно рівня вакууму [128-129]. З іншого боку, у напівпровідниках, де VBM лежить вище, рівні дефектів, імовірно, залишатимуться поблизу краю валентної зони, що призводить до матеріалів p -типу [90]. Дослідники [90] надавали загальний висновок: матеріали p -типу демонструють, що ці легування уводять глибокі акцепторні рівні з енергією іонізації понад 1 еВ. Крім того, подібно до інших оксидів із широкою забороненою зоною, ці легуючі домішки можуть захоплювати додаткову дірку на дуже глибокому рівні донора, що ще більше перешкоджає провідності p -типу, також розглянули проблеми реалізації провідності p -типу в широкозонних оксидах і, зокрема, в Ga_2O_3 . Очевидно, що традиційні методи легування не принесуть плідних результатів та

стимулюють подальшу експериментальну роботу щодо реалізації Ga_2O_3 *p*-типу, спрямовану на належну інженерію валентної зони.

Mg є одним із найперспективніших акцепторів у $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, який має досить неглибокий рівень акцепторів і найнижчу енергію утворення порівняно з іншими акцепторами катіонних центрів за розрахунками ТФГ. Були виявлені напівізоляційні характеристики об'ємних кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легуваних Mg [89, 130]. Також була досліджена імплантація іонів Mg у вертикальних діодних структурах, де метод високотемпературного відпалу викликав значну дифузію профілю Mg [131]. З іншого боку, останні дослідження акцепторної дифузії за допомогою ТФГ показали, що Mg навряд чи дифундує через вакансію Ga (V_{Ga}), а, ймовірно, за допомогою механізму з міжвузлевою допомогою [97]. Проте все ще недостатньо знань про включення та дифузію магнію в процесі епітаксії $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ *in situ* [132].

Щодо легування Ga_2O_3 до *n*-типу, то воно є ефективним і контрольованим, яке було досягнуто, наприклад, за допомогою олова (Sn) [37, 41, 53-55, 106, 133-143], кремнію (Si) [53, 144-150], і, нещодавно, германію (Ge) [38], що узгоджується з результатами розрахунків ТФГ [85]. У деяких попередніх дослідженнях розглядали транспортні властивості дрібних донорів у Ga_2O_3 ; однак, залишаються деякі розбіжності щодо енергії дрібних донорів. Оцінювання енергії донорів коливаються від 7,4 меВ до 60 меВ для Sn [56, 14], і від 16 меВ до 50 меВ для Si [130, 151-156], і 17,5 меВ для Ge [157]. Останні дослідження електромагнітного парамагнітного резонансу (ЕПР) показують, що Si, звісно, може демонструвати DX-стан при енергії 49 меВ [155]; однак інші групи не повідомили про наявність DX-стану.

На додаток до неглибоких донорних домішок, як повідомлялося, деякі домішки індукують ізоляційну поведінку в Ga_2O_3 , діючи, як глибокі акцептори, включаючи магній (Mg) [158-161] і залізо (Fe) [137].

1.4. Наноструктури β -Ga₂O₃ для датчиків газу

За останні десятиліття газові сенсори на основі Ga₂O₃ зазнали швидкого розвитку. Довгостроково стабільні газові датчики на основі Ga₂O₃ для виявлення кисню та монооксиду вуглецю вже комерційно виготовляються та відомі надзвичайно хорошими характеристиками визначення газу. Нещодавні дослідження також показують, що газові датчики на основі Ga₂O₃ мають великий потенціал у застосуванні виявлення оксидів азоту, водню, легких органічних сполук і газів аміаку [162].

Порівнюючи з іншими напівпровідними оксидами металів, Ga₂O₃ має більш високу температурну стабільність. Це дасть змогу запрограмувати налаштування робочої температури газових датчиків у широкому діапазоні. Кисень виявляється за допомогою встановлення рівноважних концентрацій об'ємних дефектів за робочих температур >9000 °C [163]. У діапазоні температур 500-850 °C датчиків відновних газів у повітрі виявляються за допомогою поверхневих дефектів і механізмів хемосорбції [164].

Системи визначення присутності газу, що містять тонкі плівки напівпровідника з оксиду металу, використовують зміну опору плівок, як реакцію на введений газ. Зміна опору залежить від напівпровідника та типу газу. Такі датчики працюють за вже давно встановленому принципу, що поверхнева провідність датчиків із напівпровідникових матеріалів змінюється залежно від адсорбції навколишнього газу [165-166]. Можливі різні реакції на поверхні оксидів металів, які можуть бути прийнятними, як механізм визначення газу. Однак найбільш домінуючою реакцією в напівпровідникових датчиках газу є зворотний механізм адсорбції газу, який відбувається на поверхні датчика. Адсорбовані атоми газу інжектують електрони в напівпровідниковий матеріал *n*-типу або витягають електрони з нього залежно від того, відновлюють вони чи окислюють [167].

Використання тонких плівок Ga₂O₃, як високотемпературного (850-1000 °C) датчика кисню було вперше описано Флейшером і Мейкснером

[168]. Вони довели, що тонкоплівковий датчик Ga_2O_3 , завданий методом напилення, мав надзвичайний час відгуку (τ_{res} , у секундах) і високу стабільність. Пізніше вони успішно випробували високотемпературний стабільний тонкоплівковий датчик Ga_2O_3 для моніторингу вихлопних газів автомобілів [169]. Як зазначав Адеель Афзал (Adeel Afzal) [170], що високотемпературні датчики O_2 потрібні для контролю викидів вихлопних газів автомобіля, зменшення споживання палива та забруднення повітря.

Морфологія і розмірність $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ має суттєвий вплив на продуктивність датчиків газів [171]. Одновимірна (1D) наноструктура створюється з високим співвідношенням сторін, і принаймні один її розмір має бути нижче діапазону 100 нм, незалежно від того, має вона форму стрижня, дроту, стрічки чи трубки [172]. Хюнсу Кім (Hyun-su Kim) та інші [173] досліджували характеристики чутливості Pt-функціоналізованих наноструктур (нанодротів) Ga_2O_3 до газу CO за температури 100 °C. Одновимірні наноструктури Ga_2O_3 , синтезовані методом випаровування, мали дротяну морфологію з діаметром і завдовжки від кількох десятків до кількох сотень нанометрів і до кількох сотень мікрометрів відповідно. Реакція нанодротів була покращена в 27.8, 26.1, 22.0 і 16.9 разів при концентраціях CO 10, 25, 50 і 100 ppm відповідно. І час відгуку, і час відновлення нанодротяного датчика для визначення газу CO значно зменшилися завдяки Pt-функціоналізації, але вони все ще становили більш ніж 11 хвилин. Електрична відповідь функціоналізованого Pt нанодротяного датчика Ga_2O_3 на газ CO збільшилася в результаті покращення хемосорбції та дисоціації цільового газу.

Нанодроти Ga_2O_3 можуть бути створені за допомогою різноманітних методів, включно з термічним випаровуванням, лазерну абляцію та термічний відпал. Деякі групи [174-176] повідомили про результати виробництва нанодротів Ga_2O_3 з використанням простого методу «пар-рідина-тверде тіло».

Нгуен Дуй Куонг (Nguyen Duy Cuong) та інші [177] вимірювали електронні та газові характеристики датчиків у вакуумній камері. Концентрація водню змінювалася від 10 000 ppm (частина на мільйон) до 1000 ppm за допомогою сухого повітря. Загальна швидкість потоку газу, включно зі сухим повітрям та водень, підтримувалася на рівні 500 sccm, а температура вимірювання становила 300 °C. Міжпальцеві електроди виготовляли за допомогою тіньової маски на горішній частині зразків. Контактні Au дроти діаметром 200 мкм закріплювали на електродних майданчиках. Відстань між електродами 200 мкм. Пристрій датчика показано на Рис. 1.4.1 [177].

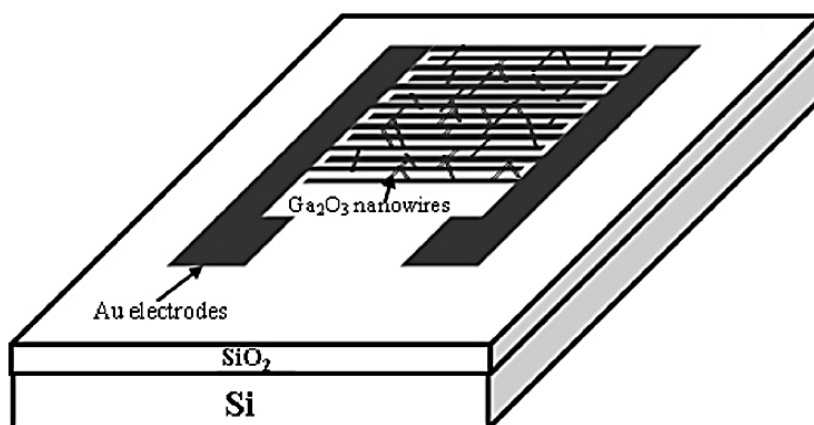


Рис. 1.4.1. Схема пристрою датчика [177]

Лю та інші [178] досліджували перспективи газових датчиків β -Ga₂O₃, які працюють за низьких робочих температур, та ефективно виявляють кисень і відновні гази. Вони розробили нанодротяні датчики β -Ga₂O₃, використовуючи хімічне термічне випаровування з джерела металевого галію. Зображення нанодротів β -Ga₂O₃ (діаметр: 50-150 нм), отримані скануючою електронною мікроскопією, показані на Рис. 1.4.2 а).

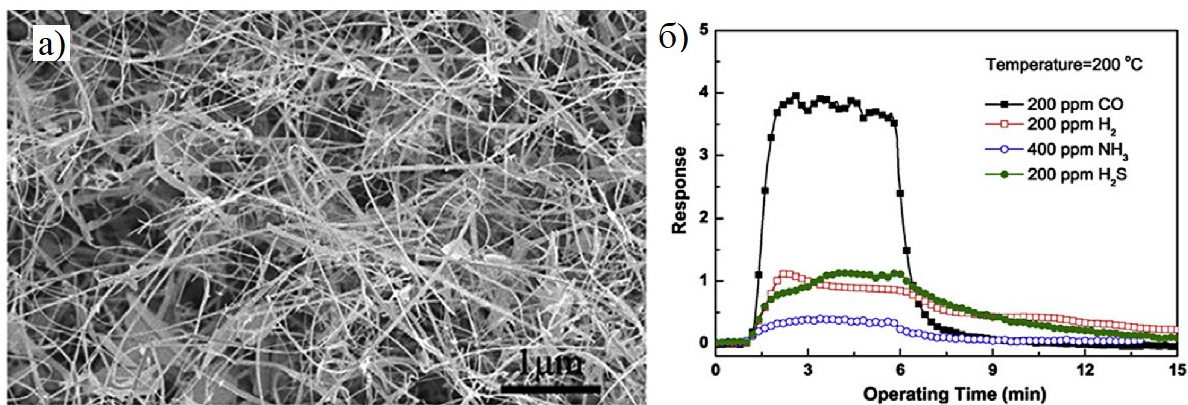


Рис. 1.4.2. а) Мікροфотографії нанодротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, що виконані за допомогою скануючого електронного мікроскопа, та б) сенсорної реакції нанодротяного датчика $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ під впливом різних газів [178].

Отримані нанодротяні датчики працювали на низьких температурах (100-200 °C) з достатньою чутливістю до CO та виокремленням реакції на O₂. Датчики демонстрували значну селективність щодо газу CO, порівнюючи з іншими відновними газами, наприклад: H₂, NH₃, H₂S, як показано на Рис. 1.4.2. б) [178].

Продовжуючи дослідження, Гірія К. (Girija K.) та інші [172] здійснили аналіз газової чутливості наноструктур $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в залежності від їх морфології. Виявили, що стрижневі наноструктури $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ перевершують наноструктури прямокутної форми $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ щодо чутливості, часу відгуку та часу відновлення під впливом газу CO за температури 100 °C. Велика площа поверхні, розмір частинок, форма, множинна поверхнева активність вакансій кисню сприяють покращенню продуктивності датчика.

Піліадугула Р. (Pilliadugula R.) та Крішнан Н. (Krishnan N.) [179] досліджували вплив рН-залежних морфологічних змін на здатність наноструктурованих плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ сприймати NH₃ за кімнатної температури, порівнюючи з іншими зразками, зразок з ієрархічною формою та відносно малим розміром кристалітів мав найкращі реакції чутливості за всіма концентраціями NH₃ [180]. Аміак (NH₃) має широкий спектр використання в сільському господарстві, транспортних засобах і харчовій

промисловості, як добриво, паливо й антибактеріальний засіб [181]. Виявлення аміаку має вирішальне значення через його отруйні та потужні відновні властивості. Управління з охорони праці (OSHA) встановило максимальний рекомендований поріг впливу аміаку на рівні 25 ppm [182]. Тонкоплівковий датчик аміаку на основі β -Ga₂O₃, виготовлений за допомогою піролізу розпиленням і досліджений авторами [183] за кімнатних температур. Пристрій демонстрував багатообіцяючі результати: висока чутливість датчика до 50 ppm газу NH₃, низька перехресна чутливість до органічних парів і довгострокова стабільність [184-185]. Адеель Афзал (Adeel Afzal) своїми дослідженнями стверджує, що наноплівки β -Ga₂O₃ мають кращу чутливість до H₂, порівнюючи з іншими відновними газами, такими як NH₃ і CH₄ [170].

Озон (O₃) необхідно контролювати в промислових застосуваннях, що вимагають високих концентрацій O₃, а також для захисту людей і довкілля, де необхідно вимірювати низькі концентрації O₃. Однак переважно комерційні датчики справно працюють лише в одному з діапазонів концентрації – низькому (ppb) або високому (ppm). Для розв'язання проблеми можна використовувати наночастинки оксиду індію. Розроблено дешевий портативний фотостимульований датчик озону на основі наночастинок In₂O₃, який міг вимірювати O₃ в діапазоні концентрацій понад чотири порядки величини за кімнатної температури за допомогою зміни діаметра наночастинок In₂O₃ [186]. Зроблено висновок, що наночастинки In₂O₃ розміром 7 нм можуть виявляти концентрацію O₃ від 10 ppb до 10 ppm, тоді як наночастинки 12 нм підходять для виявлення O₃ від 10 до 200 ppm. Поєднуючи два типи наночастинок, можна виміряти O₃ в діапазоні концентрацій від 10 ppb до 200 ppm. Реакція датчиків на 12 ppb O₃ залишалася стабільною навіть у присутності 1200 ppb CO, 100 ppm CO₂ або 100 ppb NO₂. Однак збільшення концентрації NO₂ до 200 ppb призвело до дещо більшого відгуку, ніж для чистого 12 ppb O₃, тоді як відгук на 40 ppb O₃

не змінилася [187]. Інформація щодо датчиків озону на основі наночастинок Ga₂O₃ недостатня.

Адеель Афзал (Adeel Afzal) розглянув переваги і недоліки газових датчиків на основі β-Ga₂O₃, що наведені в Таблиці 1.4.1, також широко вивчив застосування цих датчиків щодо відносно невивчених сфер [170].

Табл. 1.4.1.

Загальний огляд газових датчиків на основі β-Ga₂O₃ із наведенням переваг і недоліків, успішних досліджень та відносно невивчених чи неуспішних застосувань датчиків [170]

Переваги	Недоліки
<ul style="list-style-type: none"> • висока температурна стабільність; • широкий діапазон робочих температур (від кімнатної температури до 1000 °C); • низьке поширення продукту та час вигорання; • довготривалий стабільний опір; • висока чутливість до кисню та багатьох газів-відновників, таких як CO, CH₄ тощо; • регульована вибірковість; • стабільність в атмосфері з низьким вмістом O₂; • дуже слабкий вплив вологи; • швидше відновлення; • відтворюваність; • за високої температури цикли 	<ul style="list-style-type: none"> • не реагує на деякі окислювальні гази, такі як NO₂, CO₂ тощо; • високе енергоспоживання; • проблеми мініатюризації через інтеграцію нагрівальних елементів; • відносно більш висока вартість

очищення не потрібні	
Успішні дослідження	Неуспішні дослідження
<ul style="list-style-type: none"> • газові датчики $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ дуже підходять для високотемпературних застосувань, таких як: <ul style="list-style-type: none"> - вимірювання активності O_2 у вихлопних газах автомобілів; - виявлення O_2 і CO в сміттєспалювальних заводах і побутових нагрівальних приладах; • виявлення відновлювальних газів у внутрішній/зовнішній атмосфері 	<ul style="list-style-type: none"> • виявлення нюхових газів і маркерів дихання, таких як спирти, феноли, кетони, NO, CO, NH_3 тощо; • контроль повітря за горючими та вибухонебезпечними газами, такими як природний газ, скраплений нафтовий газ тощо; • вимірювання NO, NO_2, CO_2 та незгорілих вуглеводнів у вихлопних газах; • селективний датчик H_2 для машин і процесів, що використовують енергію водню

Отже, ефективність датчиків залежить від фізичної структури датчика (наприклад, типу металевих електродів, товщини чутливої плівки, пористості та межі розділу), умови експерименту (наприклад, робоча температура, парціальний тиск газу, попередня термічна обробка оксидної плівки тощо), а також фізико-хімічної природи $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (мікроструктура, кристалічність, розмір зерна, товщина або ширина області збіднення, здатність до зберігання кисню в решітці, поверхневі та/або об'ємні дефекти та стани поверхні). Можна лише вказати домінуючий механізм виявлення газу за будь-якого конкретного набору обставин, щоб не враховувати всі фізико-хімічні процеси чи реакції, що відбуваються на поверхні датчиків газів на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Висновки до розділу 1

У Розділі 1 оглянуті фізичні, структурні й електронні властивості оксиду галію: структурні морфології, види наноструктур, методи росту, вплив на зростання орієнтації підкладки та температури, донорні й акцепторні домішки легування, оцінювання енергій електронної зонної структури, приладне застосування β -Ga₂O₃, проаналізовано переваги та недоліки газових сенсорів на основі β -Ga₂O₃.

Вказано на найбільш фундаментальну проблему, що тормозить створення приладів на основі β -Ga₂O₃ і яка полягає в тому, що проблематично змусити оксид галію проводити дірки, а не лише електрони. Нікому поки не вдавалося зробити хороший провідник *p*-типу з Ga₂O₃. Основні електронні характеристики, зокрема, будова валентної зони матеріалу не має підходящої форми для діркової провідності. Отже, навіть, якщо є домішка, яка призводить до підходящого акцепторного рівня енергії, очікується, що будь-яка згенерована дірка буде захоплена раніше, ніж зможе сприяти провідності. Ведуться пошуки способів, щоб обійти цей недолік.

Чи стане β -Ga₂O₃ просто досліджуваним напівпровідниковим матеріалом, чи досягне стадії практичної реалізації й індустріалізації пристроїв на його основі, забезпечуючи цінний внесок у вирішення глобальних проблем, залежить від науково-дослідницької діяльності навколо нього саме зараз.

РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСОБИ ОЦІНЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОСНОВНОГО СТАНУ НАНОСТРУКТУР

У другому розділі описано методику повного рішення багаточастинкового квантово-механічного рівняння, ідею обмінно-кореляційної дірки та категорії її функціоналів, теорему Купманса, основні положення алгоритму розв'язку рівняння Кона-Шема, що застосовані в програмному коді КДПУ.

2.1. Основи теоретичних підходів до оцінювання електронно-структурних характеристик багатоатомних систем

Теорія функціоналу густини (ТФГ) використовується в багатьох галузях фізичних наук, але в жодній не так успішно, як для матеріалів у твердому стані. Почавши свій розвиток і становлення у фізиці конденсованого стану, теорія розширилася в матеріалознавство, фізику високого тиску та мінералогію, хімію твердого тіла тощо, стимулюючи свій прогрес збільшенням потужностей обчислювальних систем. Сучасні програмні коди, що алгоритмізовані за ТФГ, можуть обчислювати широкий діапазон структурних, хімічних, оптичних, спектроскопічних, пружних, коливальних і термодинамічних властивостей у багатоатомних системах. Здатність передбачати наперед відповідність «структура – властивості» зробила революцію в експериментальних дослідженнях, таких як коливальна та твердотільна ЯМР-спектроскопія, де ТФГ є основним методом аналізу та інтерпретації експериментальних спектрів. У фізиці напівпровідників великий прогрес був досягнутий в оцінюванні електронних властивостей об'ємних і дефектних станів. На сьогодні теоретичні дослідження більше не обмежуються відомими кристалографічними структурами, ТФГ використовується все частіше, як пошуковий інструмент для передбачення

структури матеріалів з нічого, крім зазначеного хімічного складу. Незрівнянний успіх теорії функціоналу густини в поясненні властивостей матеріалів привів до концепцій: «матеріали за дизайном», «матеріали з наперед заданими властивостями» – ідей, що для будь-якого заданого набору властивостей можна передбачити нові матеріали, які перевершать будь-які відомі. Хоча повне досягнення цієї високої мети може зайняти деякий час, розрахунки за теорією функціоналу густини уже тепер можуть передбачити значну частину властивостей цього матеріалу [188].

Повна квантово-механічна обробка матеріалу вимагала б розрахунку багатоядерних та багатоелектронних систем з багатозмінною хвильовою функцією. Відносно велика маса ядер означає, що для переважної здебільшого моделювань їхня поведінка відокремлена від електронної і їх можна розглядати, як класичні точкові частинки (наближення Борна-Опенгеймера). На відміну від ядер, мала маса електронів означає необхідність повного рішення багаточастинкового квантово-механічного рівняння Шредінгера. Тобто, щоб оцінити поведінку електронів необхідно подолати обчислювальну складність задач багатьох тіл, рішення яких виходить за рамки сучасних обчислювальних технологій. Однак теорія функціоналу електронної густини дає змогу обійти ці обчислювальні труднощі, зосереджуючись на електронній густині замість хвильової функції багатьох частинок. Основний принцип теорії ТФГ полягає в тому, що повна енергія системи є унікальним функціоналом електронної густини [189], і немає необхідності обчислювати повну хвильову функцію багатьох частин системи. Однак точна функціональна залежність енергії від густини невідома. Кон (Kohn) і Шем (Sham) [190] перетворили цю задачу ТФГ з обчислення енергії основного стану та густини N -електронної (-частинкової) системи на задачу розв'язання набору рівнянь незалежних частинок. Ці рівняння Кона-Шема складаються з N одночастинкових (тривимірних) рівнянь Шредінгера із модифікованим ефективним потенціалом і їх набагато легше вирішити, ніж вихідну ($3N$ -вимірну) проблему багатьох тіл.

Модифікований потенціал сам на себе є функціоналом повної густини частинок і містить вклад від квантово-механічного обміну та кореляції електронів. Вираз для цього обмінно-кореляційного (ХС) потенціалу невідомий, але він є відносно малим, порівнюючи з одночастинковою кінетикою і кулонівськими вкладами.

Більш докладно твердження Хоенберга і Кона [115], запропоноване в 1964 році, звучить так: «Для будь-якої системи взаємодіючих частинок у зовнішньому потенціалі $V_{ext}(\mathbf{r})$ їх густина визначається однозначно». У цьому ствердженні вони вказали на унікальне однозначне співвідношення між зовнішнім потенціалом $V_{ext}(\mathbf{r})$ (створюється ядрами), що застосовується до невиродженої електронної системи, та її густиною основного стану $\rho(\mathbf{r})$, яка залежить від координат r . Це ствердження означає, що енергія E основного стану електронної системи є функціоналом її густини основного стану $\rho(\mathbf{r})$. Універсальний функціонал для енергії $E[\rho(\mathbf{r})]$ можна визначити через густину. Точний основний стан є глобальним мінімальним значенням цього функціоналу:

$$E = T_0[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho]. \quad (2.1)$$

з такими складовими:

- 1) кінетична енергія T_0 невзаємодіючих електронів;
- 2) кулонівська взаємодія між ядрами, що створюють зовнішній потенціал V_{ext} і кожним електроном;
- 3) кулонівська взаємодія між електронами;
- 4) обмінно-кореляційна енергія E_{XC} . Останній член включає все не включене в інші члени рівняння, а саме всі квантово-механічні ефекти, такі як обмін, статичні та динамічні електрон-електронні кореляції та різниці між кінетичною енергією взаємодіючих та не взаємодіючих електронів.

У запису рівняння (2.1) використані атомні одиниці Хартрі ($\hbar = m_e = e = 1$), де m_e – маса спокою електрон і e – його заряд. Фундаментальна енергія виражається в одиницях Хартрі, і довжина в радіусах Бора. Хартрі – це

енергія основного стану електрона в атомі водню, а радіус Бора є його середнім радіусом основного стану (1 Бор $\approx 0,529 \text{ \AA}$). Ці одиниці зазвичай використовують для атомів, молекул, твердих тіл. Однак стандартною одиницею вимірювання енергії є Рідберг, який відрізняється точно удвічі, тобто $1 \text{ Рідберг} = 1/2 \text{ Хартрі} = \sim 13,605 \text{ eV}$.

У принципі теорія ФГ є точним формулюванням, однак не відомо, як явно виразити взаємодію між деякими електронами. Можна лише довести, що загальна енергія системи є функціоналом густини, явна математична форма якого невідома й тому вимагає наближень. Кон (Kohn) та Шем (Sham) [190] запропонували можливу схему обчислення ТФГ. Їхня ідея ґрунтується на проєктуванні скоординованої системи багатьох тіл (ядер та електронів) на невзаємодіючу систему електронів (квазічастинок), які призводять до тієї ж електронної густини. Вони ввели ортонормовані допоміжні функції Φ_i (орбіталі Кона-Шема (КШ, KS)), які дають змогу виразити густину як

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\Phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.2)$$

де числа n_i - кількість зайнятих станів. Для такої фіктивної системи повна хвильова функція записується, як детермінант Слетера цих квазі-орбіталей. Останні отримують за допомогою застосування варіаційного методу для мінімізації повної енергії, де кількість електронів обмежена константою N . Ця ідея наводить до рівняння для квазічастинки:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_c[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

зі зовнішнім потенціалом, потенціалами квазічастинок, що імітують усі міжелектронні взаємодії через Хартрі (Hartree) й обмінно-кореляційні внески (XC). Отже, рівняння (2.3) містить члени кінетичної енергії, зовнішнього потенціалу (ядерний), кулонівського потенціалу V_C й обмінно-кореляційного потенціалу V_{XC} , який формально є функціональною похідною E_{XC} (з рівняння (2.1)) відносно густини ρ . Квазі-орбіталі КШ можуть бути зайняті згідно з принципом Ауфбау (Aufbau), що визначають числа n_i в рівнянні (2.2)), яке

розв'язується самоузгоджено (як у схемі Хартрі-Фока). Такі ітераційні цикли необхідні, оскільки потрібний потенціал для обчислення квазі-орбіталей, з яких далі отримується електронна густина відповідно до рівняння (2.2). Знаючи густину, можна обчислити потенціал для такої ітерації. Якщо це можна зробити із цілими числами зайнятості n_i , тоді система називається V -представною. Це означає, що густина основного стану може бути пов'язана з Гамільтоніаном, який містить зовнішній потенціал $V(\mathbf{r})$. Леві (Levy) [189] і Ліб (Lieb) [190] запропонували більш загальну варіаційну процедуру, яка вимагає густину, що має бути лише N -представною. Це означає, що її можна отримати з антисиметричної хвильової функції. Тоді, при записі загальної енергії, як у рівнянні (2.1), необхідні наближення. Вираз для густини як у рівнянні (2.2) свідчить про те, що кінетична енергія записувалася, як сума кінетичних енергій орбіталей КШ, але там містяться і від'ємні доданки. Тому необхідно виразити кінетичну енергію як одночастинкову плюс корекція. У третьому члені рівняння (2.1) чисельник має бути виражений через двочастинкову густину $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, яку можна інтерпретувати як ймовірність того, що електрон має в точці \mathbf{r} , якщо другий електрон існує в точці \mathbf{r}' . Такий множник робить проблему багатьох частинок дуже важкою для вирішення, що змушує робити наближення. Якщо два електрони є повністю некорельованими, то двочастинкова густина $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ буде просто добутком одночастинкових густин (або ймовірностей) $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')$ плюс поправка. Ще одна проблема наявна під час оцінювання кулонівської взаємодії в третьому члені рівняння (2.1). Цей член містить кулонівську взаємодію електрона зі самим собою (самовзаємодією), яка є нефізичною. В точному трактуванні обміну (як, наприклад, у схемі Хартрі-Фока) відбувається повне скасування цього нефізичного терміну. Однак у теорії ФГ часто залишається помилка самовзаємодії в залежності від наближення, що використовуються для представлення E_{KS} . Отже, останній доданок у рівнянні (2.1) повинен містити всі ці ефекти, а саме зміни або поправку до кінетичної енергії, обміну (відштовхування Паулі) і кореляційних ефектів

(відштовхування між електронами), включно з корекцією самовзаємодією. Специфічна форма невідомої частини обмінно-кореляційного функціоналу $E_{XC}[\rho]$ була в центрі уваги багатьох досліджень, що призводять до великої різноманітності реалізацій цього функціоналу [191].

Як тільки вже обрано певний обмінно-кореляційний функціонал, математична проблема повністю специфікується, як набір рівнянь Кона–Шема, розв’язки яких дають орбіталі та енергії, за якими можна оцінити загальні електронні властивості. Багато груп дослідників розробили численні схеми розв’язування, що реалізовані в різноманітних комп’ютерних кодах, для твердотільного моделювання. Нещодавно була опублікована стаття про відтворюваність результатів ТФГ [192], в якій порівнювалися 40 різних підходів, що реалізують ТФГ для отримання високоточних результатів з основного стану. Різні комп’ютерні коди повинні давати однакові результати, за умови, що вони використовують той самий формалізм із перших принципів (наприклад, той самий функціонал електронної густини), доведений до повного збігу. Хоча здебільшого кодів значно відрізняються деталями реалізації, вони дуже добре узгоджуються між собою і, таким способом, забезпечують відтворюваність прогнозів ТФГ. Перевірочні тести показують, що відхилення між точними кодами часто значно менше, ніж у різниці між теорією (на основі різних функціоналів) і експериментальними даними. У випадку, якщо код має відхилення, його треба покращити, що досягається протягом останніх років. Високоточні обчислення за алгоритмом ТФГ необхідні для розробки нових удосконалень, таких як нові функціонали густини, які можуть надалі збільшити прогностичну силу цих моделювань.

2.2. Обмінно-кореляційна дірка

Поняття обмінно-кореляційної дірки широко застосовується в теорії функціоналу густини і, тому її властивості необхідно обговорити.

Ідея обмінно-кореляційної дірки дає змогу інтуїтивно усвідомити, як обмінна та кулонівська кореляція впливають на розподіл електронів в атомі чи молекулі. В цьому сенсі, можна уявити створення електроном дірки навколо себе, щоб зменшити можливість надто близького перебування іншого електрона. Оскільки, як густина дірки має негативний знак, то електростатична взаємодія позитивної густини електрона з негативною густиною обмінно-кореляційної дірки, що оточує її, дає потенціал притягання. Можна виразити E_{ee} у вигляді незалежного від спину інтеграла від парної густини:

$$E_{ee} = \left\langle \Psi \left| \sum_i^N \sum_{i>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.4)$$

Застосовуючи $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \rho(\mathbf{r}_1)h_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, представимо E_{ee} у вигляді двох доданків:

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)h_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.5)$$

Перший доданок $E_H[\rho]$ – класична електростатична енергія Хартрі. При цьому важливо зробити так, щоб $E_H[\rho]$ не включала в себе самодію нефізичного характеру, яка вже згадувалась вище. Це можна легко продемонструвати на прикладі системи тільки з одним електроном, де відсутня кулонівська взаємодія між електронами. Тим не менш, навіть у цьому випадку $E_H[\rho] \neq 0$. Другий доданок є енергією взаємодії між густиною заряду та розподілом заряду обмінно-кореляційної дірки. Він включає як самодію, так і поправки на кореляційні ефекти. Що більше властивостей h_{xc} відомі і що точніша апроксимація застосовується в обчисленнях, то більше точні результати виходять. Обмінно-кореляційна дірка формально поділена на дірку Фермі $h_{xc}(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_1)$ і Кулона $h_c(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2)$:

$$h_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = h_{xc}(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_1) + h_c(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2). \quad (2.6)$$

Ці позначення ґрунтуються на представленні Хартрі-Фока, де дірка Фермі обчислюється з єдиного визначника Слетера. На цім нехтуючи діркою

Кулона. Незважаючи на поділ h_{XC} на обмінну та кореляційну складові, необхідно пам'ятати, що тільки повна дірка має справжній фізичний сенс.

Із рівняння (2.5) випливає, що енергія, пов'язана з діркою Фермі, яка виникає завдяки антисиметрії хвильової функції, за величиною значно перевищує енергію, що пов'язана з діркою Кулона. Ця дуже важлива властивість дірки Фермі обумовлена тим, що інтеграл від пов'язаного з цією діркою обмінного заряду дорівнює -1:

$$\int h_X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1. \quad (2.7)$$

Це викликано тим, що умовна ймовірність для електронів зі спіном σ нормується на $N_\sigma - 1$, а не на N_σ , тому що 1 електрон із тим же спіном уже відомий. Отже, цей електрон видалено з розподілу. Далі, внаслідок принципу Паулі, який забезпечує те, що 2 електрони з однаковими спінами не можуть займати те саме положення в просторі, дірка Фермі стане рівною взятій зі зворотнім знаком густині електронів при $\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1$:

$$h_X(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1) = -\rho(\mathbf{r}_1). \quad (2.8)$$

Що можна сказати про форму дірки Фермі? По-перше, можна показати, що вона є всюди негативною:

$$h_X(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) < 0. \quad (2.9)$$

Зауважимо, що в теорії Хартрі-Фока, де повна дірка наближається до дірки Фермі, дірка Фермі повністю незалежна від місця розташування електрона. З рівнянь (2.7) і того, що обмінно-кореляційна дірка нормована на заряд електрона, рівного -1, очевидно, що дірка Кулона нормована на 0, тобто інтеграл по всьому простору дорівнює нулю:

$$\int h_C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = 0. \quad (2.10)$$

Це має фізичний зміст, оскільки для електронів із різними спінами, ймовірність, знаходження електрона зі спіном σ десь у просторі, дорівнює відношенню сумарного числа електронів зі спином σ , тобто N_σ , до загального числа електронів. Цей результат не залежатиме від позицій електронів зі

спином $\sigma' = \sigma$. Тут також немає кореляційної самодії. Дірка Кулона буде негативною і великою поблизу обраного електрона, тому що вона зв'язана з множником $1/r_{12}$ в електростатичній взаємодії. Два електрони з паралельними спінами не можуть займати одне і те саме місце у просторі. З огляду на рівняння (2.10) дірка Кулона має бути позитивною у деяких областях. Іншими словами, електронна густина зменшується в області найближчої до обраного електрона і збільшується в областях, що розташовані далі від нього [193].

2.3. Обмінно-кореляційні функціонали теорії функціоналу густини

Для будь-якої реальної системи густина не є постійною, тому наближене оцінювання E_{XC} є вимушеною необхідністю. Вибір функціоналів електронної густини є активною сферою досліджень. Оглянемо основні категорії обмінно-кореляційних функціоналів.

1) В апроксимаціях локальної густини (LDA) [116, 194] концепція така: нехай густина $\rho(\mathbf{r})$ у цьому положенні \mathbf{r} має певне значення. Припускаючи, що ця густина постійна в усьому просторі, можна використовувати E_{XC} однорідного електронного газу, де E_X – відомий аналітичний функціонал, а E_C – обчислюється чисельно квантовим методом Монте-Карло [194]. У LDA здійснюється це локальне наближення для кожної точки \mathbf{r} .

2) Оскільки на практиці густина змінюється в околиці точки \mathbf{r} , можна, як такий крок, включити градієнтний член, що веде до узагальненої градієнтної апроксимації (GGA), для якої були параметризовані різні форми, наприклад, форма Пердью-Берка-Ернцерхоф (PBE) [120] або більш пізні уточнення для твердих речовин, яке називається PBEsol [195].

3) Апроксимація мета-GGA [195] залежать від $\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ та/або густини кінетичної енергії τ . Використання τ дає змогу виявити області простору, де в густині переважає перекриття орбіт або одноелектронні внески, і навіть можна ідентифікувати області Ван-дер-Ваальса. Це дає змогу

більш гнучко будувати функціонали. З його допомогою отримується вищу точність для більшої кількості властивостей (енергії та параметрів зв'язку) [196-198], але це призводить до більш складного, нелокального потенціалу, тому самоузгодженість є складнішою.

4) Деякі функціонали включають явну залежність від зайнятих орбіталей (іноді лише для вибраних орбіталей). Це, в принципі, дає змогу точно трактувати обмін, але оскільки точна кореляція невідома, а збалансований опис обміну та кореляції дуже важливий для отримання результатів, які відповідають експерименту, не потрібно використовувати точний обмін із деякою приблизною (локальною) кореляцією. Тут слід згадати гібридні функціонали [199], які беруть лише певну частину схеми Хартрі-Фока (з точним розглядом обміну за допомогою KS-орбіталей) і поєднують її зі стандартним GGA для врахування кореляції. Для висококорельованих систем, особливо для тих, що містять елементи перехідних металів (з локалізованими $3d$ -елекtrонами) або атомів рідкоземельних елементів (з $4f$ -елекtrонами), часто використовується U Хаббарда, де параметр U враховує енергетичне відштовхування при заповненні електронами $3d$ - або $4f$ -орбіталей на тому самому атомі (замість їх делокалізації). Параметр U визначається як $U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n)$. Це призводить до таких схем, як LDA+ U або GGA+ U [200], які корисні в системах, де конкуренція між локалізованим і делокалізованим (d або f) станами визначають властивості твердого тіла.

Є велика різноманітність хімічних зв'язків у різних матеріалах – від ізоляторів до металів і магнітних або Ван-дер-Ваальсових взаємодій. Ковалентні, іонні або металеві зв'язки можна добре описати у ТФГ. Сили Ван-дер-Ваальса відносно слабкі (порівнюючи з іншими), головним чином, походять від індукованих дипольних моментів, але відіграють важливу роль у міжмолекулярних взаємодіях. Вони можуть бути включені в сучасні розрахунки з використанням різних наближень, як зазначено в [201]. Тоді як зокрема, напівкласична обробка є можливою і обчислювально дуже простою,

інші методи мають сильний нелокальний характер і стають дедалі затратними при обчисленні. Золотий стандарт для Ван-дер-ваальсових взаємодій у квантовій хімії – теорія зв’язаних кластерів (CCSD(T)), навряд чи можна застосовувати у твердих тілах, а розрахунки, засновані на теоремі флуктуаційного розсіювання адіабатичного зв’язку (ACFDT) у наближенні випадкової фази (RPA) все ще дуже затратні [202] і їх точність усе ще є предметом дискусій. На жаль, немає оптимального обмінно-кореляційного функціоналу ТФГ, який добре працює для всіх випадків і властивостей, що робить необхідними компроміси. У нещодавній статті [203] критично аналізуються функціонали ТФГ із точки зору точності та розглядаються їхні відмінності у використанні для молекул і твердих тіл.

Поки що в центрі уваги були властивості основного стану. Обговоримо збудження, що досліджують незайняті стани. В одноелектронній схемі описуються оптичні збудження від станів зайнятої до порожньої зони, що, строго кажучи, не є виправданим. Тим не менш, цей одноелектронний підхід часто використовується і добре працює для металевих систем. Однак для ізоляторів ця схема призводить (наприклад, з LDA або GGA) до заборонених зон, які часто зменшуються на 30-50% [204]. Прагматичний спосіб отримання досить хорошої ширини забороненої зони – це використання потенціалу Беке-Джонсона модифікованого Трана-Блохом (TBmBJ) [205]. У цій напівемпіричній схемі оригінальний потенціал Беке-Джонсона, який є мета-GGA потенціалом, призначеним для відтворення точних потенціалів обміну у вільних атомах, був модифікований за допомогою параметра на основі густини, який можна розрахувати для будь-якої сполуки. Це дає ширину забороненої зони, яку можна порівняти з дуже затратними GW-розрахунками [206], які вважаються золотим стандартом для розрахунку забороненої зони в твердих тілах.

2.4. Збудження і теорема Купманса

Розглянемо процес іонізації для випадку одного атома A (або молекули). Початковий стан іонізації є основним станом нейтрального атому A , в кінцевому стані один електрон був видалений з орбіталі, що відповідає позитивному іону A^+ . У процесі іонізації $A \rightarrow A^+ + e$ повна різниця енергій $E_{exact}(A) - E_{exact}(A^+) = IP$ визначає енергію іонізації (або потенціал іонізації IP). У теорії Хартрі-Фока ця повна різниця енергії дорівнює орбітальній енергії ϵ_i згідно з теоремою Купманса [207], але за припущення, що хвильові функції основного стану атома зберігаються для іона, як схематично показано на рис. 2.4.1. Ця теорема є основою одночастинкового опису, в якому збудження інтерпретуються в термінах орбітальних енергій замість повних різниць енергій, що було б точним визначенням.

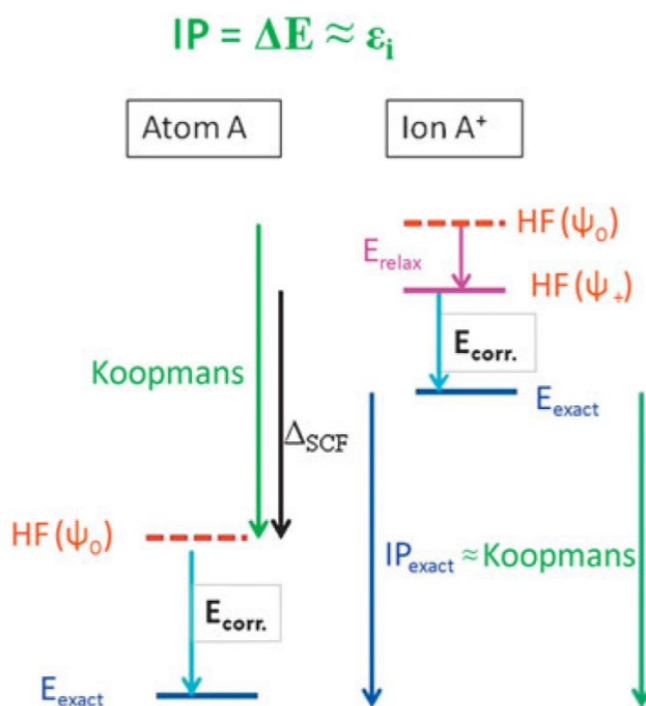


Рис. 2.4.1. Схематична діаграма для демонстрації потенціалу іонізації (IP) відповідно до теореми Купманса [207]

У точному трактуванні, IP_{exact} є повною різницею енергій між атомом A та іоном A^+ із відокремленим електроном. Купманс показав, що в теорії Хартрі-Фока (HF) повна різниця енергій між атомом та іоном дорівнює орбітальній енергії ϵ_i , коли електрон видаляється з орбіталі i , за умови, що зберігаються орбіталі основного стану (позначені Ψ_0). Релаксовані орбіталі іона A^+ (позначені Ψ_+) знижують повну енергію HF іона на енергію релаксації E_{relax} . Ця схема (залишаючись у межах HF) призводить до різниці енергій $\Delta_{SCF} = E_{HF}^A(\Psi_0) - E_{HF}^{A^+}(\Psi_+)$. Вона відповідає загальній різниці енергій між двома розрахунками для атома та іона. Точні повні енергії (як для A , так і для A^+) нижчі за значення HF на відповідну кореляційну енергію E_{corr} , оскільки за визначенням кореляція повністю відсутній у HF. На практиці E_{corr} часто менша для іонної системи, ніж для нейтральної системи, і, таким способом, відбувається скасування помилки: $E_{\text{corr}}(A) \approx E_{\text{relax}} + E_{\text{corr}}(A^+)$, завдяки чому IP Купманса добре узгоджується із точним. Це вірно для багатьох випадків, але бувають винятки.

В атомі й іоні міститься ціле число електронів, а саме N та $N-1$, відповідно. Для великих систем можна розкласти загальну енергію в ТФГ у степеневий ряд неперервних чисел заповнення (відповідно до рівняння (2.2)). У такому представленні орбітальні енергії ТФГ ϵ_i , згідно з теоремою Янака [208-209] є частковими похідними повної енергії за відповідними дробовими числами заповнення n_i :

$$\epsilon_i = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial n_i}. \quad (2.11)$$

У теоремі Купманса [207] здійснюється цілочисельна зміна кількості електронів, тоді як у теоремі Янака [208] передбачається різниця електронних чисел заповнення. На рис. 2.4.2 показано, як змінюється енергія атома хлору залежно від числа заповнення n_{3p} орбіталі високоенергетичного валентного $3p$ -електрона, тобто в процесі іонізації. IP, як різниця енергій між атомом та іоном, відповідає січним лініям у кінцевих точках (з $n_{3p} = 4$ та 5 , відповідно).

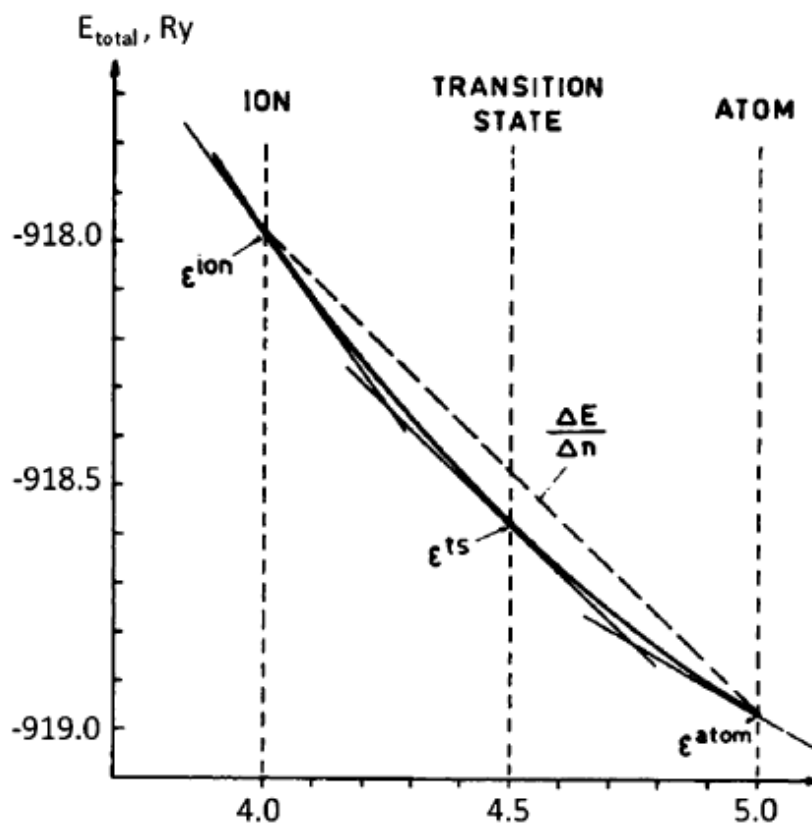


Рис. 2.4.2. Повна енергія атома (іона) хлору показана як функція неперервного числа заповнення n_{zp} орбіталі $3p$ (взято з посилання [210]). Січна лінія $\Delta E/\Delta n$ представляє іонізацію (за аналогією з Купмансом), тоді як дотичні до E_{total} відповідають власним значенням іона Cl^+ (ϵ_{ion}), перехідного стану (ϵ^{ts}) та нейтрального атому Cl (ϵ^{atom})

Формально кажучи, власні значення рівняння Кона-Шема є просто множниками Лангранжа, отже, вони не мають фізичного значення. На практиці багато дослідників помітили, що власні значення дають розумний опис збуджень у формі зонної структури за аналогією із теоремою Купманса або Янака. Основне занепокоєння полягає в тому, що потрібно ввести дробові числа зайнятості [211-212]. Деякий час тому Слетер представив концепцію перехідного стану [213], у якій, наприклад, половина електрона видаляється з основного стану $1s$ (що призводить до конфігурації $1s^{1.5}$). У такій конфігурації ця орбітальна енергія $1s$ може бути використана для оцінювання положення основних станів. Перехідні стани Слетера також

використовується для апроксимації рівня остову у спектрі, оскільки він розташовується між початковим і кінцевим станами i , таким способом, включає деякі релаксації [214]. Нещодавно було показано різницю між точною дискретною поведінкою та безперервною (неточною) поведінкою здебільшого функціоналів для атома вуглецю [215], що призводить до подібної картини, як на рис. 2.4.2.

Повернемося до IP атома хлору: у ТФГ (припускаючи безперервні числа заповнення) подібний нахил можна отримати з перехідним станом Слейтера, в якому половину електрона було видалено (з числом заповнення 4,5). Геометрично кажучи, дотична в перехідному стані Слетера узгоджується з січною на кінцях. З чисельної точки зору легше отримати власне значення перехідного стану, ніж обчислити різницю повної енергії. Однак не можливо використовувати перехідний стан Слетера та зберігати N -репрезентативність, яка вимагає цілих чисел заповнення.

Для точного функціоналу E_{xc} найвище зайняте власне KS значення є точним негативним потенціалом іонізації [211], але це не вірно для таких функціоналів, як LDA або GGA. Той факт, що загальна різниця енергії в межах LDA є розумним наближенням для потенціалів іонізації, тоді як власних значень – ні, свідчить, що різниця енергії одержує поправки від скасування помилок (переважно від помилки самовзаємодії).

Для твердотільних діелектриків ширина забороненої зони, що обчислена в межах LDA (або GGA) (тобто при обчисленні тільки з власних KS значень) менша на 30-50% [204]. Основною причиною є розрив між N - та $(N+1)$ -електронними системами [212], але частково, це також може походити від помилки самовзаємодії. Оскільки величина забороненої зони часто має фундаментальне значення для різних застосувань, було зроблено багато спроб покращити результати. Наразі найбільше точний і надійний підхід перших принципів для визначення ширини забороненої зони (слабко корельовані ізоляційні матеріали) є теорією збурень багатьох тіл у наближенні GW [205]. У цій схемі функція Гріна G множиться на

екранований потенціал W для врахування процесу збудження. Це значно більше вимагає зору комп'ютерного часу, ніж звичайні обчислення ТФГ на основі функціоналів LDA або GGA. Простим і прагматичним способом отримання хороших заборонених зон є вибір використання потенціалу TB-mBJ [205], який дає досить точні зазори для багатьох ізоляторів за обчислювальних витрат, порівнянних з GGA.

Для корельованих систем можна ефективно використовувати схеми LDA+ U або GGA+ U [200] і формувати нижню та верхню смуги Хаббарда, приблизно розділені U , які повинні бути правильно обрані (що робить цей метод більше не *ab initio*). У простих металах або ранніх перехідних металах валентні електрони утворюють спільну зону i , отже, делокалізовані. Однак у матеріалі, що містить електрони з $4f$ -оболонки (або перехідних металів), ці електрони віддають перевагу локалізованим станам. Це означає, що ці електрони не хочуть стрибати з одного атома на сусідні, що виражається високим значенням U . Такі електрони утворюють локалізовані смуги, нижню і верхню смуги Хаббарда. У деяких випадках це розділення смуг викликає формування забороненої зони.

Фізика багатьох тіл може більш точно розглядати кореляційні ефекти, як, наприклад, у теорії динамічного середнього поля (DMFT), але це часто вимагає правильно вибраних параметрів, які апріорі невідомі для конкретної системи. Останнім часом спільними зусиллями досягнуте об'єднання двох полів, наприклад, у таких схемах, як LDA+ DMFT [219].

На сьогодні теорія функціоналу густини Кона-Шема є найсучаснішим методом *ab initio* дослідження електронних властивостей матеріалів за рахунок його збалансованості між точністю й обчислювальною ефективністю. У квантовій хімії термін *ab initio* відноситься до теорії Хартрі-Фока, за винятком ТФГ. Однак у теорії твердого тіла теорія функціоналу густини називається методом *ab initio*, оскільки вона формально точна.

2.5. Комп'ютерні коди ТФГ

Як тільки обрано певний обмінно-кореляційний функціонал, математична задача повністю специфікується, як набір рівнянь Кона-Шема, розв'язки яких дають орбіталі та енергії, за якими можна оцінити загальні електронні властивості. Багато груп розробили чисельні схеми розв'язування, реалізовані у різноманітних комп'ютерних кодах, доступних для твердотільного моделювання. Нещодавно була опублікована стаття про відтворюваність результатів ТФГ [192], в якій 40 різних комп'ютерних реалізацій методу ТФГ були порівнянні щодо отримання високоточних результатів. Різні комп'ютерні коди мають давати однакові результати за умови, що вони використовують той самий формалізм із перших принципів (наприклад, той самий функціонал ТФГ), доведений до повної збіжності. Хоча здебільшого кодів значно відрізняються деталями реалізації, вони дуже добре узгоджуються, і, отже, забезпечують відтворюваність прогнозів ТФГ. Ці перевірочні тести показали, що відхилення між точними кодами часто значно менше, ніж різниця між теорією (на основі різних функціоналів) і експериментальними даними. Якщо в коді виявлені відхилення, його необхідно вдосконалити, чого й вдалося досягти протягом останніх років. Високоточні обчислення ТФГ є важливими для розробки нових удосконалень, таких як нові функціонали густини, які можуть додатково збільшити прогностичну силу цих симуляцій. Стаття [192] містить багато посилань і деталей різних комп'ютерних кодів.

2.6. Атомні стани та базисні набори

Електронна атомна конфігурація відповідає принципу Ауфбау, який вимагає, що електронні стани починають займатися з найнижчого рівня енергії – стану $1s$. Цей стан глибокий за енергією, і відповідна хвильова функція (або густина електронів) розташовується поблизу ядра, що більше,

то важчий елемент. Для решти електронів принцип Паулі вимагає зайняття таких вищих рівнів, таких як $2s$, $2p$ і так далі, поки не досягнемо валентних електронів, які набагато більше делокалізовані. Хвильові функції цих електронів повинні бути ортогональними до остовних електронів, які не відповідають за утворення хімічного зв'язку. Для ілюстрації вище сказаного вибрано важкий елемент, наприклад осмій (з атомним номером $Z = 76$). Ядро Os оточується електронною сферою з радіусом 2,36 Боровських радіусів (приблизно 1,25 Å), що обмежує атом; електронні стани групуються в три категорії:

1) основні електрони ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$) мають низькі орбітальні енергії, що змінюються від -54204 Ryd (для стану $1s$) до приблизно $-20,6$ Ryd (для станів $4d$). Їх хвильові функції відносно близькі до ядра, а їх відповідна густина електронів обмежена сферою, що оточує ядро.

2) напівостовні стани ($5s^2 5p^6 4f^4$) є середніми за енергією (між -7 та -3 Ryd) з більш дифузними хвильовими функціями. Їх густини мають невеликий витік заряду за межі атомної сфери. Основне квантове число цих станів на одиницю менше, ніж у валентних електронів (наприклад, $5s$ проти $6s$).

3) валентні електрони ($6s^2 5d^6$) мають високу енергію з делокалізованими хвильовими функціями, що формують хімічні зв'язки.

Оскільки електрони остову безпосередньо не приймають участі в хімічному зв'язку, при обчисленнях їх намагаються відокремити. Однією з можливостей є обчислення їхніх хвильових функцій для ізольованого атома, та збереження їх незмінними для твердого стану (наближення замороженого остову). Крім того, можна отримати їх із сферично симетричної частини фактичного потенціалу твердого тіла (всередині відповідної сфери). Сильно локалізована та осцилююча поведінка цих остовних хвильових функцій ускладнює правильний опис, особливо для методів, що ґрунтується на розширених плоских хвилях. Щоб уникнути цієї труднощі, став популярним інший підхід: додавання ретельно розробленого компонента відштовхування

до потенціалу Кона-Шема, так званого псевдопотенціалу. З ним можна працювати зі згладженими (псевдо)хвильовими функціями, які можна добре представити і, таким способом, привести до меншого базисного набору у так званих схемах псевдопотенціалу (див., наприклад, [220]). Як альтернатива, підхід під'єднаних плоских хвиль (PAW) визначає явне перетворення між усеелектронною та псевдопотенціальною хвильовими функціями за допомогою додаткових хвильових базисних функцій, але їх вибір не є тривіальним і, отже, вимагає дослідів. На відміну від усіх цих підходів, усеелектронні методи створюють базисні функції, які обмежені певним діапазоном енергії, як, наприклад, у методі лінійної комбінації під'єднаних плоских хвиль (LAPW) [221]. Він трактує остовні та валентні електрони на рівних (наприклад, використовуючи числові образи атомних орбіталей). Електронна густина остовних електронів може змінюватися (наприклад, через перенесення заряду в іонній системі) протягом циклу самоузгодження. Всеелектронна обробка має перевагу в тому, що вона може включати такі ефекти, але це неминуче збільшує час обчислення. Більш докладно інформацію про різні методи можна знайти в [220, 222] у термінах концепцій та [192] їх точності.

2.7. Зонна структура та густина станів

Самоузгоджений розв'язок рівнянь Кона-Шема (KS) – для рівномірної сітки k -точки в незвідній зоні Бріллюена дає KS-енергії і відповідні KS-орбіталі. Діапазон цих енергій KS вздовж ліній високої симетрії визначає зонну структуру – фундаментальний результат твердотільних розрахунків. Формально, KS-енергії не повинні трактуватися, як одночастинкові енергії, оскільки вони є просто множниками Лагранжа. Однак, на практиці вони часто й успішно використовуються для інтерпретації електронних збуджень,

тим більше, що спектроскопія викликає великий інтерес до одноелектронних енергій. Маючи цю інформацію про симетрію [223] твердого тіла, можна розрізняти дозволені та заборонені переходи. В багатьох випадках, особливо для металевих систем, зонна структура працює досить добре для інтерпретації збуджень, навіть у великому діапазоні енергії. У літературі є багато прикладів, які ілюструють, що розраховані енергетичні зони добре узгоджуються, наприклад, зі спектрами фотоемісії з кутовим розділенням (ARPES), як показано для VSe_2 у роботі [224]. Є також винятки, які демонструють значні відхилення між цією формою теорії й експериментом.

На рис. 2.4.3 показана зонна структура, що отримана під часи включення спін-орбітального зв'язку, напівпровідника InSb з використанням двох наближень, а саме функціонала GGA у формулюванні PBE [120] та потенціалу TB-mBJ [205]. Використання PBE не дало забороненої зони, але з іншим вибором, TB-mBJ, відкрилася невелика заборонена зона й енергії, як валентної, так і зони провідності добре узгоджувалися з експериментальними даними [225]. Використання потенціалу TB-mBJ є простим і прагматичним способом отримати хороші заборонені зони за обчислювальних витрат, порівнянних з GGA, як показано в [205]. Однак TB-mBJ – це лише обмінний потенціал, а не енергетичний функціонал, і, отже, використовувати його для розрахунку енергії або сил, які необхідні для оптимізації структури, неможливо.

Кожному власному KS значенню $E_n(\mathbf{k})$ відповідає KS орбіталь, квадрат модуля якої приводить до електронної густини, що нормалізована на елементарну комірку. Ці парціальні заряди містять інформацію щодо хімічного зв'язку, але вони залежать від вибору радіусів сфер, в яких розраховуються.

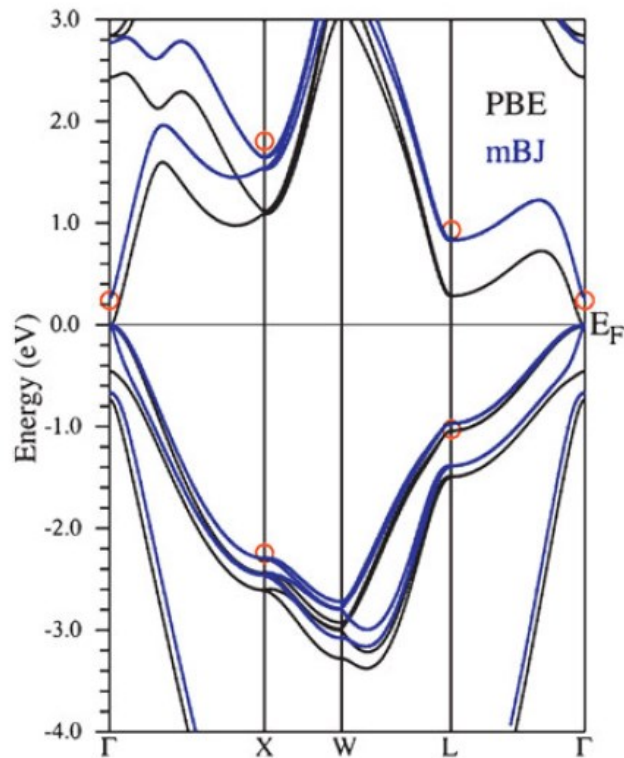


Рис. 2.4.3. Зонні структури InSb, що отримані при двох різних функціоналах, а саме PBE [120] та ТВmBJ [205]. Експериментальні значення [225] позначені червоними кружками

З власних значень KS $E_n(\mathbf{k})$, обчислених на \mathbf{k} -сітці зони Бриллюена (або її незвідної частини), можна отримати густини станів (DOS), підраховуючи кожен стан з вагою рівній одиниці.

Релятивістські ефекти впливають на енергетичні зони, особливо коли тверда речовина містить важкі елементи. Густина станів Au (рис. 2.4.4) показує, що через релятивістські ефекти основні її піки, що походять від підзон Au-5d, зміщуються вгору за енергією (приблизно на 1,7 eV), ближче до рівня Фермі. Той факт, що золото має інше поглинання, ніж Cu або Ag, в основному пояснюється теорією відносності. Крім того, енергетичні зони також розщеплюються через спін-орбітальний зв'язок, що призводить до більш пікового DOS.

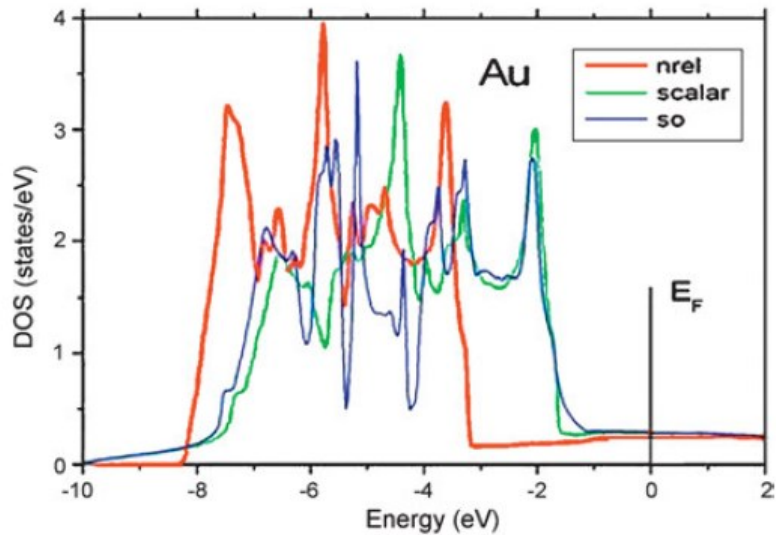


Рис. 2.4.4. Густина станів золота: нерелятивістський (nrel) розрахунок, врахування релятивістських ефектів (scalar), додатково включений спіно-орбітальний (so) зв'язок.

2.8. Основні положення алгоритму розв'язку рівняння Кона-Шема, що застосовані в програмному коді КДПУ

Алгоритм коду, за допомогою якого отримані всі результати даного дослідження, базується на теоретичних положеннях, які обговорені раніше, і не враховує спін. У всіх виразах використовуються атомні одиниці.

Усі розрахунки виконано з використанням програмного коду КДПУ [226-233].

Основні стани електронно-ядерних систем були виявлені за допомогою самоузгодженого розв'язку одночастинкових рівнянь Кона-Шема:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\partial U}{\partial n(\mathbf{r})} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

Під час розв'язання цих рівнянь використовувався формалізм псевдопотенціалу, згідно з яким тверде тіло розглядається як сукупність валентних електронів й іонних остовів. У псевдопотенціальному наближенні оператор псевдопотенціалу V_{PS} , який описує взаємодію валентних електронів

з остовом, є малим, а відповідна псевдохвильова функція є гладкою. Нами використовується *ab initio* псевдопотенціал Бечелета-Хемена-Шльотера. Повний кристалічний потенціал будується, як сума іонних псевдопотенціалів, які не перекриваються і пов'язані з іонами (ядро + остовні електрони), розташованими в положеннях \bar{R}_S , які періодично повторюються для кристалів:

$$V_{crystal}(\mathbf{r}) \rightarrow V_{PS}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{p}} \sum_S V_S^{PS}(\mathbf{r} - \mathbf{p} - \mathbf{R}_S). \quad (2.12)$$

Для неперіодичних систем, таких як тонка плівка або кластер, проблему відсутності періодичності можна обійти за допомогою методу суперкомірки. Наприклад, кластер періодично повторюється в просторі, але відстань між кожним кластером і його періодичними зображеннями настільки велика, що їх взаємодія незначна. Повсюдна періодичність кристалічної (або штучної) решітки створює періодичний потенціал і, отже, накладає таку саму періодичність на густину (що передбачає теорема Блоха). Потенціал Кона-Шема періодичної системи демонструє таку ж періодичність, як і решітка, а орбіталі Кона-Шема можна записати у формі Блоха:

$$\psi(\mathbf{r}) \equiv \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (2.13)$$

де \mathbf{k} є вектором із першої зони Бріллюена. Функція $u_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ має періодичність у просторі. Індекс «j» проходить по всіх станах. Періодичні функції можуть бути розкладені за базисом плоских хвиль. Це значною мірою передбачає використання плоских хвиль, як загального базисного набору для розкладення періодичної частини орбіталей. Оскільки плоскі хвилі утворюють повний і ортонормований набір функцій, їх можна використовувати для розкладення орбіталей відповідно до:

$$\Psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0} \sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} b_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}), \quad (2.14)$$

де \mathbf{G} є вектором в оберненому просторі, Ω – об'ємом одиничних комірок, з яких складається періодичний кристал або штучна супергратка під час відтворення неперіодичних об'єктів.

Рівняння (2.11) після перетворення Фур'є у обернений простір має вигляд:

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \varepsilon_j \right\} \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + V_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') b_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = 0 \right], \quad (2.15)$$

де V_{KS} є потенціалом Кона-Шема:

$$V_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = V_{ps}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'), \quad (2.16)$$

де V_{xc} є обмінно-кореляційним потенціалом. Для його розрахунку ми використали наближення Сіперлі-Олде, яке було параметризовано Пердью та Зунге.

Основним значенням у формалізмі функціонала електронної густини є густина заряду. Вона оцінюється із самоузгодженого розв'язку рівнянь (2.11), який необхідно виконати в усіх точках неприводимої частини зони Бріллюена:

$$\rho(\mathbf{G}) = \frac{2}{N_T} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{j}} \sum_{\alpha \in \Gamma} \sum_{\mathbf{G}'} b_{\mathbf{j}}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}' + \alpha \mathbf{G}) b_{\mathbf{j}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}'), \quad (2.17)$$

де індекс \mathbf{j} проходить по всім зайнятим станам, \mathbf{k} є вектором із першої зони Бріллюена, N_T є числом операторів α в точковій групі T атомного базису, а фактор 2 враховує спінове виродження.

Оціночне зусилля можна зменшити, якщо інтеграл по зоні Бріллюена апроксимувати підсумовуванням по особливим точкам зони Бріллюена. Можна із задовільною точністю замінити підсумовування за кінцевим числом спеціальних точок однією точкою із зони Бріллюена. Можна обмежитися лише Γ -точкою із зони Бріллюена, особливо це стосується штучних періодичних систем.

Розподіл електронів за енергетичними зонами для Γ -стану досліджуваних структур знаходили за допомогою чисельного розрахунку

похідної $\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \Delta N / \Delta E$ (де ΔN – кількість дозволених станів для ΔE інтервалу енергії). Одночастинковий енергетичний спектр отримано з розрахунку власних значень матриці Кона-Шема. Відповідно до ідеології функціоналу електронної густини були визначені зайняті стани при абсолютному нулі температури. Це дало змогу визначити положення останнього зайнятого стану, кількість яких дорівнює половині числа електронів (через ігнорування спіна електрона), і положення перших незайнятих станів.

Кулонівський потенціал вздовж заданого напрямку розраховували за формулою, яка в оберненому просторі має вигляд:

$$V_h(\mathbf{G}) = \frac{4\pi e^2 \rho(\mathbf{G})}{G^2}, \quad (2.18)$$

де $\rho(\mathbf{G})$ – фур'є-компонента електронної густини (2.17).

Наші розрахунки проводились за таких умов: підсумовування по зоні Бриллюена була змінена розрахунком в одній точці зони Бриллюена (Γ -точка). Ітерації самоузгодження припинялися, якщо результати розрахунку поточної ітерації збігалися з попередньою із заданою похибкою. Їх кількість змінювалася залежно від об'єкта, що обчислюється, але, зазвичай, наші результати збігалися після 5-6 ітерацій. Кількість плоских хвиль у розкладі хвильової функції була урізана за допомогою пробних розрахунків та оцінювання фізичності отриманих результатів (просторового розподілу електронної густини, величини розриву в енергетичному електронному спектрі між останнім зайнятим станом і першим незайнятим, загальних уявлень про змодельовану наноструктуру) або оцінювання отриманих результатів у порівнянні з результатами, отриманими іншими авторами. Часто кількість плоских хвиль вибирали приблизно 20-25 хвиль, що приходить на один базовий атом. Атомний базис не оптимізувався.

Для оцінювання перерозподілу заряду електронів між атомами розраховувався вираз в околиці атома α в об'ємі V :

$$q_{\alpha} = Z_{\alpha} - \int_{V_{\alpha}} n(\mathbf{r}) d^3. \quad (2.19)$$

У досліджуваних атомних системах штучну трансляційну симетрію було введено шляхом побудови суперґратки з примітивною тетрагональною коміркою й атомним базисом, який містить повну інформацію про досліджувану систему. Комірка транслювалася в трьох ортогональних напрямках.

Висновки до розділу 2

Проаналізовано основи теоретичних підходів до оцінок електронно-структурних характеристик багатоатомних систем. Вказано, що на сьогодні теорія функціоналу густини використовується в багатьох галузях фізичних наук, але в жодній не так успішно, як для матеріалів у твердому стані.

Описано методику повного рішення багаточастинкового квантово-механічного рівняння Кона-Шема.

Обговорено ідею обмінно-кореляційної дірки та її категорії функціоналів, процес іонізації атома або молекули відповідно до теореми Купманса.

Доведено, що сучасні програмні коди теорії функціоналу густини можуть обчислювати широкий діапазон структурних, хімічних, оптичних, спектроскопічних, пружних, коливальних і термодинамічних властивостей у багатоатомних системах.

Вказано, що більшість кодів відрізняються деталями реалізації, але вони дуже добре узгоджуються між собою і забезпечують відтворюваність прогнозів теорії функціоналу густини.

РОЗДІЛ 3. МЕТОДОЛОГІЯ ПЕРЕРАХУНКУ КООРДИНАТ АТОМІВ БАЗИСУ, ЩО ЗАДАНІ В КРИСТАЛОГРАФІЧНІЙ СИСТЕМІ, В ЛАБОРАТОРНІ ДЕКАРТОВІ КООРДИНАТИ ДЛЯ КОМП'ЮТЕРНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

У третьому розділі на прикладі кристалічного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ представлені алгоритми перерахунку координат атомів базису, що задані в кристалографічній системі, в лабораторні Декартові координати, що спрощують обчислення в комп'ютерному експерименті [Д1].

3.1. Представлення кристалічної структури цієї просторової групи кінцевою сукупністю правильних систем атомів та перетворення їх координат у Декартовий простір

Одним із найважливіших напрямків сучасних технологій є створення нових конструкційних матеріалів із наперед заданими властивостями. Поряд із промисловими способами їх отримання і технологіями, пов'язаними зі штучним вирощуванням кристалічних структур, останнім часом усе більшого значення набувають різні методи комп'ютерного моделювання нових матеріалів. Такі підходи дозволяють істотно скоротити число натурних експериментів. Багато задач прикладного обчислювального матеріалознавства пов'язані з необхідністю встановлення взаємозв'язку між структурою та електронними характеристиками, іншими фізичними властивостями кристалів. У цій роботі на прикладі кристалічного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ представлені алгоритми, використовувані під час проектування кристалічних структур, що дають змогу досліджувати їх властивості в обчислювальному експерименті.

Поліморфи (тобто різні форми або кристалічні структури) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ й їх стабільність були визначені понад 60 років тому [4]. Є п'ять поліморфів Ga_2O_3 , позначених як корунд (α), моноклінний (β), дефектний шпінель (γ) й

орторомбічний (ϵ), причому δ -фаза, як правило, прийнята як форма орторомбічної фази [5-6, 11, 72, 102]. β -фаза ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) є найбільш стійкою кристалічною структурою і була та є предметом здебільших досліджень [5-6, 11, 72, 102-103, 235-240].

Відомо, що центри атомів будь-якої ідеальної кристалічної структури утворюють, у простих випадках, одну або, у загальному випадку, кілька правильних систем точок. Під правильною системою точок (системою еквівалентних позицій) розуміють сукупність точок, отриману із вихідної точки (нееквівалентної) шляхом застосування до неї всіх операцій симетрії цієї просторової групи [241]. На цій кожна правильна система точок містить лише одну точку в незалежній ділянці.

У кожній просторовій групі симетрії правильні системи точок підрозділяються на так звані позиції Уайкова (Wyckoff). Атомні позиції Уайкова (Wyckoff) можуть бути вільними (область в тривимірному просторі), або задаватися як площина, або як пряма лінія, або як точка в тривимірному просторі (позиція точки). Базисні атоми досліджуваної речовини розташовані в певних позиціях Уайкова (Wyckoff) в рамках топології, що задається просторовою групою симетрії. Загалом у 230 просторових групах симетрії налічується 1731 позицій Уайкова (Wyckoff) [242-243].

Під кристалічною структурою розуміють кінцеву сукупність правильних систем атомів із цієї Федорівської групи. Кристалічна структура описується за допомогою наступних характеристик:

- просторова група симетрії;
- метричні параметри елементарної комірки (паралелепіеда Браве), до яких відносяться постійні решітки і кути між ними;
- позиції Уайкова (Wyckoff) центрів базисних атомів, що складають цю структуру, включно з їхніми індексами, що позначають кратність позиції і числові значення вільних координат цих позицій в елементарній комірці.

Координати всіх атомів кристалічної структури можна розрахувати, з огляду на цих даних i , використовуючи Федорівські групи симетрії або міжнародні кристалографічні таблиці.

Зазвичай, під час моделювання кристалічних структур координати базисних атомів представляються у відносних (дробових) координатах у косокутній системі: $x'_{1i} = \frac{x_{1i}}{a}, x'_{2i} = \frac{x_{2i}}{b}, x'_{3i} = \frac{x_{3i}}{c}$. Якщо початок координат розташовуватися у вершині елементарної комірки, вони виражаються в частках елементарних трансляцій. Дані координати характеризують відношенням довжин косокутних проєкцій радіус-вектора, що виходить із початку координат, до довжин базисних векторів $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ – елементарних трансляцій (параметрів) решітки Браве (елементарної комірки). Відносні координати i -го атома є позитивні числа в інтервалі від 0 до 1. Далі, штрихи використовувати не будемо, вважаючи координати атомів відносними:

$$\mathbf{r}_i = x_{1i}\mathbf{a} + x_{2i}\mathbf{b} + x_{3i}\mathbf{c}. \quad (3.1)$$

Точці, що лежить у довільній комірці кристалу, відповідає вектор $\mathbf{r} + u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, де u, v і w – цілі числа трансляцій, на які ця комірка відстоїть від початку координат (залежно від напрямку трансляцій, числа можуть бути як позитивними, так і від'ємними).

Параметри елементарної комірки і відносні координати атомів повністю визначають кристалічну структуру. Якщо розглядається ортогональний базис $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, тоді відстань між атомами i та j буде обчислюватися за формулою:

$$\rho(r_i, r_j) = \sqrt{(|\mathbf{a}|(x_{1i} - x_{1j}))^2 + (|\mathbf{b}|(x_{2i} - x_{2j}))^2 + (|\mathbf{c}|(x_{3i} - x_{3j}))^2}. \quad (3.2)$$

У загальному випадку квадрат відстані між центрами атомів обчислюється за формулою (3):

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)^2 = & (|\mathbf{a}|(x_{1i} - x_{1j}))^2 + (|\mathbf{b}|(x_{2i} - x_{2j}))^2 + (|\mathbf{c}|(x_{3i} - x_{3j}))^2 \\ & + 2(|\mathbf{b}||\mathbf{c}|(x_{2i} - x_{2j})) \cdot (x_{3i} - x_{3j})\cos\alpha \\ & + |\mathbf{a}||\mathbf{c}|(x_{1i} - x_{1j})\cos\beta + |\mathbf{a}||\mathbf{b}|(x_{1i} - x_{1j})\cos\gamma, \end{aligned} \quad (3.3)$$

де α, β, γ – міжплощинні кути.

Для побудови образів базисних атомів застосовуються операції симетрії по кожній Федорівській групі. Оператор симетрії \mathbf{R} діє на точку \mathbf{r} так, що: $\mathbf{r}' = \mathbf{R} \cdot \mathbf{r}$, де \mathbf{R} являє собою матрицю 3×3 :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Геометричні обчислення легше виконуються в Декартовому просторі $(X, Y \text{ і } Z)$, тоді як виконання кристалографічних операцій здійснюються з дробовими кристалографічними координатами (x, y, z) . В ортонормальних 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 матричною операцією.

Нехай атомні положення описуються декартовим координатним вектором \mathbf{X} :

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

а вектор дробових координат у кристалографічній системі дорівнює \mathbf{x} :

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

У системах, що мають однаковий початок координат, операція зводиться до $\mathbf{x} = M\mathbf{X}$, а обернена операція до $\mathbf{X} = M^{-1}\mathbf{x}$ за допомогою матриці деортогоналізації M та її оберненої матриці ортогоналізації M^{-1} . Є кілька варіантів вибору M залежно від порядку та вибору вісей обертань. Такої домовленості дотримується більшість кристалографічних обчислень:

- Декартова вісь A колінеарна з кристалографічною віссю \mathbf{a} ;
- \mathbf{B} є колінеарним з $(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \times \mathbf{A}$;
- \mathbf{C} є колінеарним з $(\mathbf{a} \times \mathbf{b})$.

Використовуючи вищезгадану умову, отримуємо:

$$M^{-1} = \begin{pmatrix} a & b \cos \gamma & \frac{c \cos \beta}{\sin \gamma} \\ 0 & b \sin \gamma & \frac{c(\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma)}{\sin \gamma} \\ 0 & 0 & \frac{V}{ab \sin \gamma} \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

з

$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$$

або

$$V = \det(M^{-1}).$$

Матриця деортогоналізації M може бути отримана за допомогою інверсії M^{-1} , використовуючи правило Грамера:

$$M = \frac{\text{adj}(M^{-1})}{\det(M^{-1})}, \quad (3.8)$$

в результаті:

$$M = \begin{pmatrix} \frac{1}{a} & -\frac{\cos \gamma}{a \sin \gamma} & \left(\frac{b \cos \gamma (\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma)}{\sin \gamma} - bc \cos \beta \sin \gamma \right) \frac{1}{V} \\ 0 & \frac{1}{b \sin \gamma} & -\frac{ac (\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma)}{V \sin \gamma} \\ 0 & 0 & \frac{ab \sin \gamma}{V} \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Вищенаведені прийоми будуть застосовані до кристалічного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ для побудови в лабораторній Декартовій системі координат, що зв'язана з комп'ютерним програмним кодом КДПУ, атомного оточення в межах елементарної комірки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

3.2. Перерахунок координат атомів базису в одиничній комірці кристалічного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, що задані в моноклінній кристалографічній системі, в лабораторні Декартові координати для комп'ютерного застосування

Моноклінній ґратці $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [23] із просторовою групою $C2/m$ відповідають два нееквівалентно позиційовані атоми Ga: Ga1 – шестикратно

координований і Ga2 – чотири координований, та три нееквівалентно позиційовані атоми O: трикоординовані O1 та O3, чотирикратно координований O2. Параметри ґратки за кімнатної температури оцінюються як $a = 1,223$ нм, $b = 0,304$ нм, $c = 0,5807$ нм, $\beta = 103,7^\circ$ (кут між осями a та c) елементарної комірки. Елементарна комірка містить чотири формульні одиниці, вісім атомів Ga і дванадцять атомів O, що заповнили обсяг комірки за допомогою розташування базисних нееквівалентно позиційованих двох атомів Ga та трьох атомів O в положеннях $4i, (0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0) (x, 0, z)$ [23] (Табл. 3.1.1).

Табл. 3.1.1

Нееквівалентні атомні дробові положення у β -Ga₂O₃ [23]

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)	трикратна
O2	0,1733 (2)	0	0,5632 (4)	чотирикратна
O3	-0,0041 (2)	1/2	0,2566 (3)	трикратна

Дробові кристалографічні координати атомів, що наведені в табл. 3.1.1, нами були перетворені в Декартові координати за допомогою алгоритму, описаному вище, їх обчислені значення приведені на рис. 3.1.1, який є копією екрану під час виконання коду комп'ютерної програми КДПУ, створеної в середовищі програмування Delphi. Отримані координати базисних двох нееквівалентних атомів Ga [Ga1 і Ga2] та трьох нееквівалентних атомів O [O1, O2 й O3] далі використані для побудови зображення цих атомів у межах одиничної комірки – результат показано на рис. 3.1.2.

N°	x	y	z	sort
1	0,00980027299030384	3,49024519729932E-16	4,47755899835075	1 Ga1
2	1,50905469516035	1,52	1,76949795703763	2 Ga2
3	1,86100699505957	4,82291621776322E-17	0,618721341579301	3 O1
4	1,34581298558789	2,47383097800023E-16	3,17362349341951	4 O2
5	-1,02117977115405	1,52	4,18904777167625	5 O3

Рис. 3.1.1. Чисельні значення лабораторних Декартових координат п'яти атомів у нееквівалентних атомних позиціях

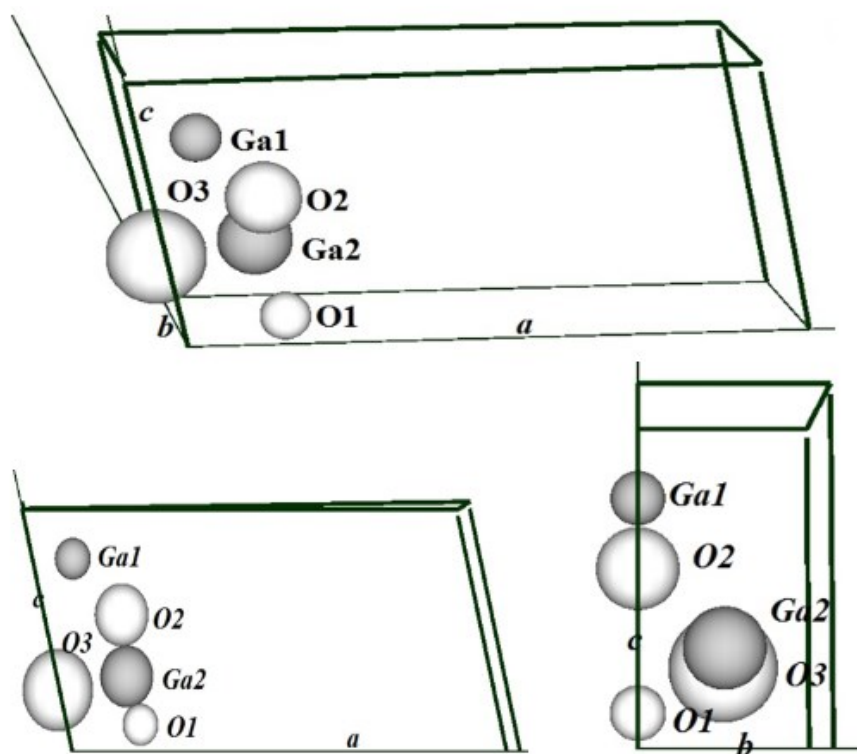


Рис. 3.1.2. Одинична комірка β -Ga₂O₃, з базисними нееквівалентно позиційованими двома атомами Ga-Ga1, Ga2 (сірі сфери) та трьома атомами O – O1, O2 й O3 (білі сфери) з різних кутів спостереження. Зображення побудовано в лабораторній Декартовій системі координат засобами комп'ютерної програми КДПУ

Для побудови симетричних образів базисних (нееквівалентних) атомів, до них необхідно застосувати операції симетрії із Федорівської групи $C2/m$:

$$\begin{array}{ll}
1 \ x, y, z & 1 \\
2 \ x, y, z & 2 (0, y, 0) \\
3 \ x, y, z & \mathbf{1} (0, 0, 0) \\
4 \ x, y, z & m (x, 0, z) \\
5 \ \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z & t_c \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right] \\
6 \ \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z & 2_1 \left(\frac{1}{4}, y, 0 \right) \left[0, \frac{1}{2}, 0 \right] \\
7 \ \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z & \mathbf{1} \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0 \right) \\
8 \ \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z & a \left(x, \frac{1}{4}, z \right) \left[\frac{1}{2}, 0, 0 \right]
\end{array} \tag{3.10}$$

Вектори трансляції одиничної комірки будуть задаватися в Декартовій системі як:

$$\begin{array}{l}
a_1 = T(1,0,0) \\
a_2 = T(0,1,0) \\
a_3 = T(0,0,1)
\end{array} \tag{3.11}$$

з матрицею перетворення T , заданою формулою:

$$T = \begin{pmatrix} -a & 0 & c \cos\beta \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \sin\beta \end{pmatrix} \tag{3.12}$$

У результаті одинична комірка заповнюється тридцятьма атомами, які зображені на рис. 3.1.3. Їх значення координат подано на рис. 3.1.4, який є знімком екрана під час виконання коду комп'ютерної програми КДПУ.

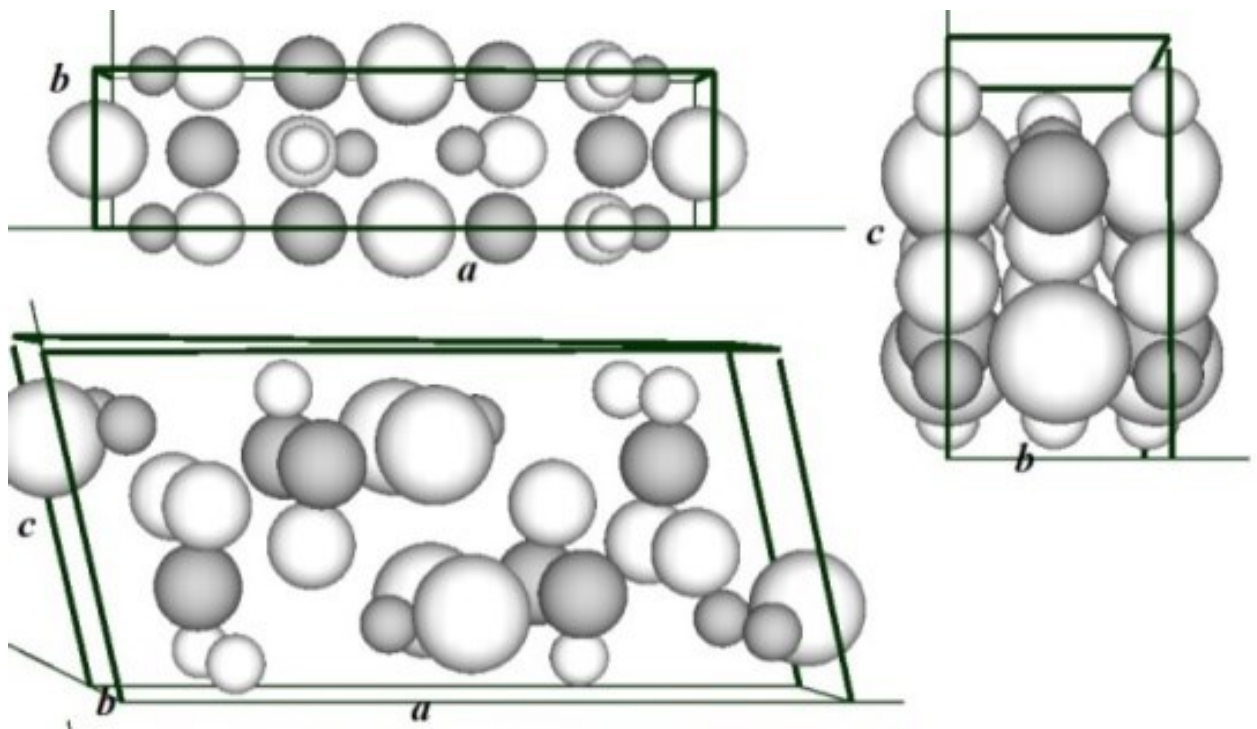


Рис. 3.1.3. Лабораторні та кристалографічні вісі і площини, що обмежують одиничну комірку з атомами

Nº	x	y	z	sort
1	0,00980027299030384	3,49024519729932E-16	4,47755899835075	1
2	1,50905469516035	1,52	1,76949795703763	2
3	1,86100699505957	4,82291621776322E-17	0,618721341579301	3
4	1,34581298558789	2,47383097800023E-16	3,17362349341951	4
5	-1,02117977115405	1,52	4,18904777167625	5
6	4,73153847982911	1,52	1,1574258976356	1
7	3,23228405765906	3,01313667309765E-16	3,86548693894871	2
8	2,88033175775984	1,52	5,01626355440705	3
9	3,39552576723152	1,52	2,46136140256684	4
10	5,09382022884595	3,26535147202658E-16	4,18904777167625	5
11	11,8775185239735	1,52	1,4459371243101	5
12	0,00980027299030403	3,04	4,47755899835075	1
13	1,86100699505957	3,04	0,618721341579301	3
14	1,34581298558789	3,04	3,17362349341951	4
15	10,8465384798291	3,04	1,1574258976356	1
16	9,34728405765906	1,52	3,86548693894871	2
17	8,99533175775984	3,04	5,01626355440705	3
18	9,51052576723152	3,04	2,46136140256684	4
19	6,1248002729903	1,52	4,47755899835075	1
20	7,62405469516035	3,04	1,76949795703763	2
21	7,97600699505957	1,52	0,618721341579301	3
22	7,46081298558789	1,52	3,17362349341951	4
23	5,76251852397346	3,04	1,4459371243101	5
24	10,8465384798291	9,02210374434031E-17	1,1574258976356	1
25	8,99533175775984	3,91016394995703E-16	5,01626355440705	3
26	9,51052576723152	1,91862459373313E-16	2,46136140256684	4
27	5,09382022884595	3,04	4,18904777167625	5
28	5,76251852397346	1,12710409970678E-16	1,4459371243101	5
29	3,23228405765906	3,04	3,86548693894871	2
30	7,62405469516035	1,37931889863571E-16	1,76949795703763	2

Рис. 3.1.4. Розраховані в лабораторній Декартовій системі координати тридцять атомів у межах одиничної комірки

Нами було перетворено координати атомів із кристалографічної моноклінної системи в Декартову і геометрія кристала при цьому не спотворилася, про що свідчить гарний збіг геометричних характеристик розташування атомів один відносно одного в кристалічному $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, які розраховані нами з використанням лабораторних Декартових координат і з літературних джерел (табл. 3.1.2 та табл. 3.1.3).

Табл. 3.1.2.

Геометричні параметри (міжатомні відстані в Å та просторові кути в °) кристалічного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, які розраховані з використанням лабораторних Декартових координат

Ga1-O1	1,835 Å	Ga2-O1	1,939 Å
Ga1-O2	1,867 Å	Ga2-O2	2,076 Å
Ga1-O3	1,859 Å	Ga2-O2	2,009 Å
O1-Ga1-O2	119,59 °	Ga2-O3	1,889 Å
O1-Ga1-O3	106,79 °	O1-Ga2-O2	91,95 °
O2-Ga1-O3	106,77 °	O1-Ga2-O3	94,43 °
O3-Ga1-O3	114,72 °	O2-Ga2-O2	94,15 °
O1-Ga2-O1	103,26 °	O2-Ga2-O2	80,85 °
O1-Ga2-O2	80,89 °	O2-Ga2-O3	92,20 °

Табл. 3.1.3.

Геометричні параметри (міжатомні відстані в Å та просторові кути в °) кристалічного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, які наводяться авторами [23]

Ga1-O1	1,835 (2) Å	Ga2-O1	1,937 (1) Å
Ga1-O2	1,863 (2) Å	Ga2-O2	2,074 (1) Å
Ga1-O3	1,833 (1) Å	Ga2-O2	2,005 (2) Å
O1-Ga1-O2	119,59 (9) °	Ga2-O3	1,935 (2) Å
O1-Ga1-O3	106,79 (7) °	O1-Ga2-O2	91,87 (7) °
O2-Ga1-O3	105,92 (7) °	O1-Ga2-O3	94,66 (7) °

O3-Ga1-O3	111,9 (1) °	O2-Ga2-O2	94,14 (6) °
O1-Ga2-O1	103,22 (9) °	O2-Ga2-O2	80,91 (6) °
O1-Ga2-O2	80,91 (6) °	O2-Ga2-O3	91,95 (7) °

Висновки до розділу 3

Обговорено, що під кристалічною структурою розуміють кінцеву сукупність правильних систем атомів з даної просторової групи симетрії, яка описується за допомогою просторової групи симетрії, метричних параметрів одиничної комірки, позицій Уайкова центрів базисних атомів, що складають цю структуру, включаючи їх індекси, що позначають кратність позицій та числові значення вільних координат цих позицій в одиничній комірці.

Описана методика перетворення координат атомів базису в одиничній комірці кристала, визначених у кристалографічній системі, у Декартові.

Методика застосована до кристалічного β -Ga₂O₃ для побудови в лабораторній Декартовій системі координат, що пов'язана комп'ютерною програмою, атомного середовища кристалічного β -Ga₂O₃.

Доведено, що перетворення координат кристалографічної моноклінної системи в Декартову не спотворило модельної геометрії кристала.

РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ β -Ga₂O₃

Четвертий розділ ґрунтується на результатах робіт [Д2-Д5] і в ньому представлені розрахункові дані щодо вивчення деталей електронної будови надтонких плівок β -Ga₂O₃ з вільними поверхнями типу (010), (001) і (100), й різної товщини; сенсорної чутливості наночастинок β -Ga₂O₃ різних форм до адсорбції газових молекул CO, NH₃, O₃; енергетичних рівнів акцепторних домішок металів (Mg, Ca, Zn) та неметалів (N); синергетичних проявів у масиві дротів різної форми та розмірів.

4.1. Модифікація електронних властивостей надтонких плівок β -Ga₂O₃ механічними впливами

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 і з високою структурною якістю. Нітриди на основі Al також страждають від технологічних труднощів під час отримання великих обсягів високоякісних кристалів. Серед надширокозонних напівпровідникових матеріалів у великому обсязі можна вирощувати лише β -Ga₂O₃. 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. Активно

досліджуються епітаксіальні техніки росту $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з подальшим вивченням електронних, оптичних, теплових та механічних властивостей зразків. Ці дослідження були зафіксовані у великій кількості публікацій та виданих патентах [11, 19, 133, 244].

Епітаксіальний оксид галію [244] є новим, ще не повністю вивченим і вельми перспективним широкозонним напівпровідником. Двовимірний (2D) Ga_2O_3 може розширити застосування масивного 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 [245]. Механічне пружне поле в пристрої виникає під час епітаксіального процесу вирощування Ga_2O_3 внаслідок невідповідності решіток з іншими контактними матеріалами, що визначає термічну стійкість та транспортні властивості матеріалу [150, 245-254]. У загальному випадку введення деформації у 2D-матеріал, як і в тривимірний – це процес введення механічної енергії в систему. В межах пружної деформації ця енергія зберігається всередині матеріалу і призводить до нерівноважного стану, що спричиняє низку змін у його основних властивостях. Під час перевищення 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 решітки. У результаті цього електронна структура матеріалу змінюється, і зі свого боку зазнає великих змін низки фізичних властивостей [255]. Отже, деформаційна інженерія – це простий й універсальний підхід до функціоналізації властивостей матеріалів, оскільки її вплив надається безпосередньо на атомну структуру.

Отже, для подальшого розуміння характеристик і застосувань двовимірного Ga_2O_3 , необхідно дослідити механічні впливи на електронні властивості 2D Ga_2O_3 . Для цього ми теоретично оцінювали методами

функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів із використанням програмного коду КДПУ [255], що описані в Розділі 2, модифікації електронних властивостей надтонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з різними вільними поверхнями за допомогою механічних впливів.

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 й орторомбічна) перетворення координат зводиться до простого поділу значень координат на відповідні константи комірок. У випадку загальної косої кристалографічної системи перетворення описується матричними операціями. Дробові кристалографічні координати атомів моноклінного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [23] нами були перетворені в Декартові координати за допомогою алгоритму, описаному в параграфі 3.1.2. Таке перетворення координат атомів із кристалографічної моноклінної системи на Декартову не спотворило геометрію кристала. Тому отриманий набір атомних Декартових координат можна використовувати для обчислення характеристик електронної підсистеми кристала за допомогою програмним кодом КДПУ.

Лабораторні і кристалографічні вісі, площини, що обмежують одиничну комірку $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, наведені на рис. 4.1.1.

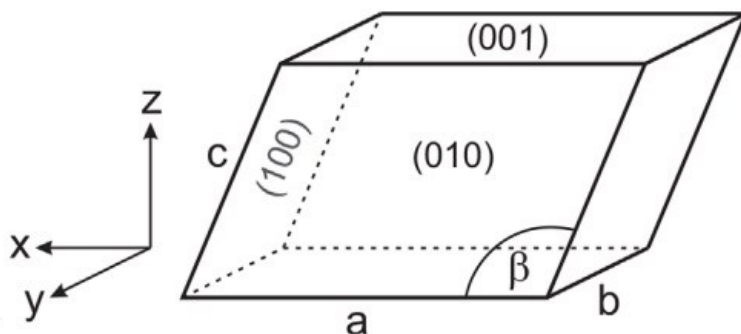


Рис. 4.1.1. Лабораторні та кристалографічні вісі, площини, що обмежують одиничну комірку $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Лабораторна координатна система, що діє в межах програмного комплексу КДПУ, є прямокутною, а алгоритм розрахунку передбачає трансляційну симетрію у досліджуваній атомній системі, тому спочатку розроблялася штучна суперрешітка орторомбічного типу, одинична комірка якої представляє собою прямокутний паралелепіпед. Об'єктом дослідження визначаються параметри цієї суперрешітки й атомного базису.

Нашими об'єктами дослідження були надтонкі плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з вільними поверхнями типу (010), (001) і (100), тому у напрямку, перпендикулярному вільним поверхням плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, розмір примітивної комірки обирався таким способом, 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 неперервні та нескінченні. На рис. 4.1.2 – рис. 4.1.4 показані одиничні комірки штучних суперрешіток 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.

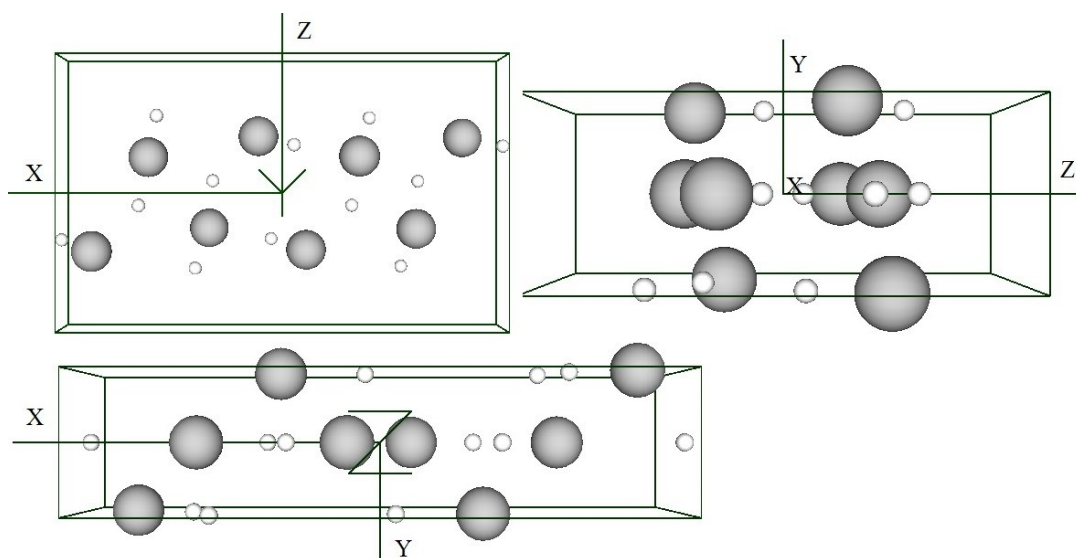


Рис. 4.1.2. Одинична комірка штучної суперрешітки орторомбічного типу, що відтворювала кристалографічний простір нескінченної плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ моноклінної сингонії товщиною 4,39 Å з вільними поверхнями типу (001)

Атомний базис одиничної комірки штучної суперрешітки, що при трансляції комірки 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, що відтворював (100) плівку $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, складався із 20 атомів (8 атомів Ga, 12 атомів O). За такої умови поверхні плівок типу (001) та (010) були ідеально плоскими, а типу (100) – гофрованими.

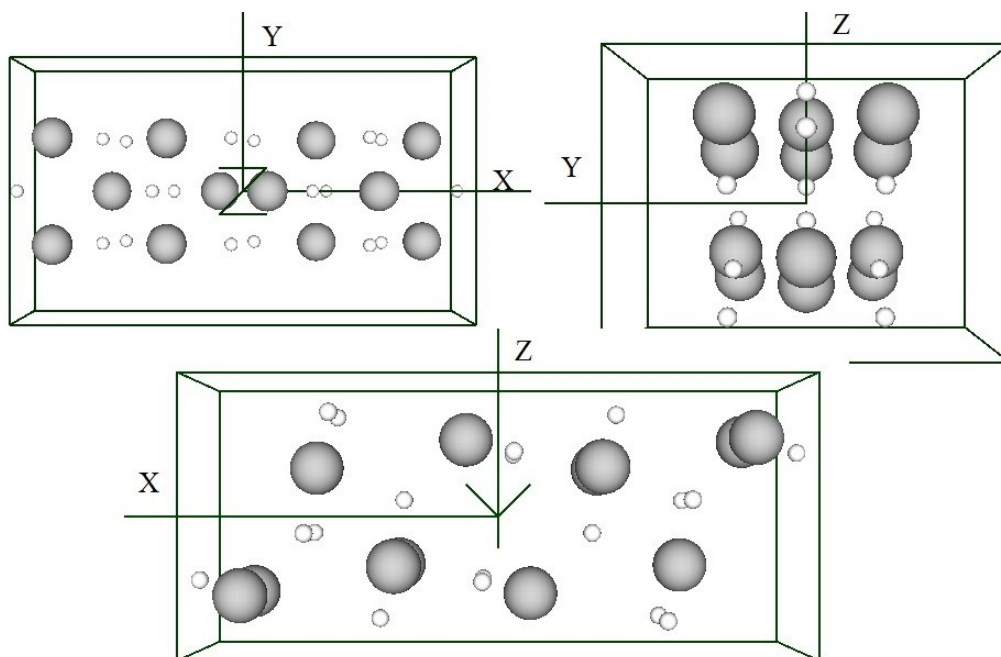


Рис. 4.1.3. Одинична комірка штучної суперрешітки орторомбічного типу, що відтворювала кристалографічний простір нескінченної плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ моноклінної сингонії товщиною 3,04 Å з вільними поверхнями типу (010)

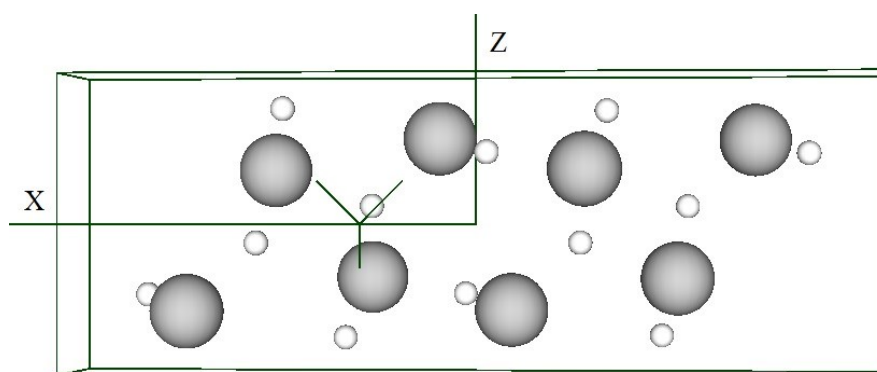


Рис. 4.1.4. Одинична комірка штучної суперрешітки орторомбічного типу, що відтворювала кристалографічний простір нескінченної плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ моноклінної сингонії товщиною 12,9 Å з вільними поверхнями типу (100)

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 у 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 %.

У чисельному експерименті були отримані ширини електронних заборонених зон плівок із різними рівнями механічного стиснення, значення яких наведені в табл. 4.1.1 та на рис 1.1.5

Табл. 4.1.1.

Значення ширин електронних заборонених зон нескінчених плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з різними вільними поверхнями з різними рівнями механічного стиснення

%	Ширина електронних заборонених зон плівок із вільними поверхнями, еВ		
	(010)	(001)	(100)
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

% стиснення	Ширина електронних заборонених зон плівок із вільними поверхнями, eВ		
	(010)	(001)	(100)
35 %	20,68	81,36	31,84

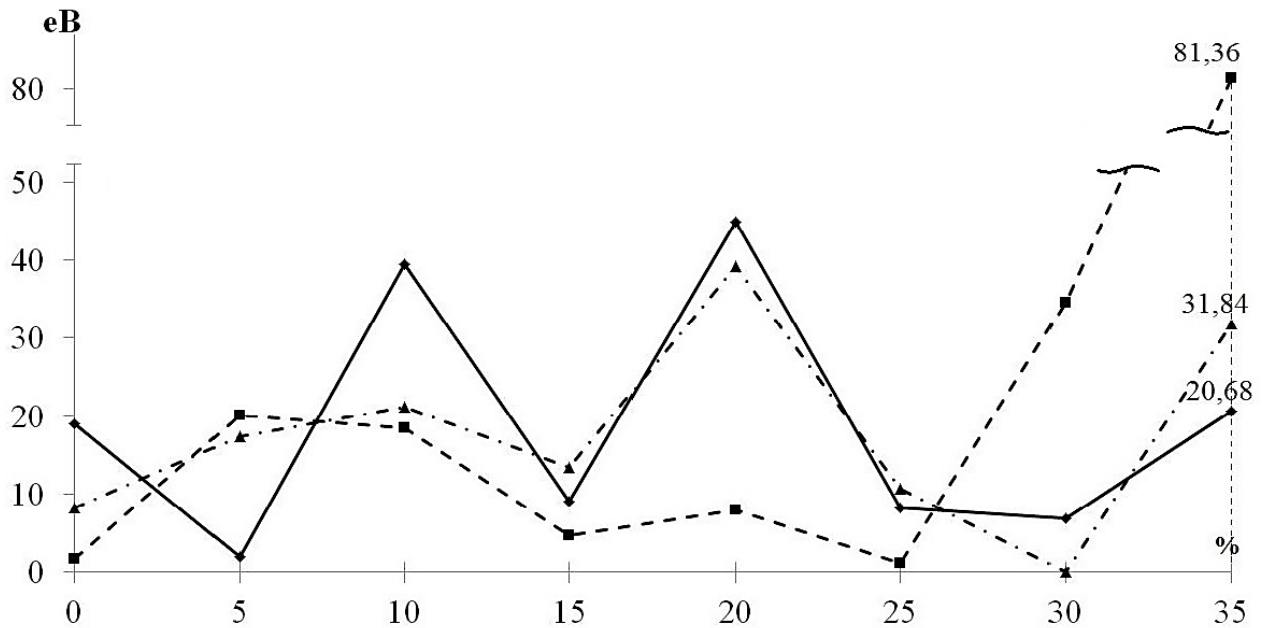


Рис. 4.1.5. Значення ширин електронних заборонених зон нескінчених плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з різними вільними поверхнями (суцільна лінія – з поверхнею (010), штрихова – з поверхнею (001), штрих-пунктирна – з поверхнею (100)) з різними рівнями механічного стиснення

Аналіз отриманих значень дає змогу стверджувати такі:

1) плівка з поверхнею (010) була найтоншою (3,04 Å) серед інших (4,39 Å та 12,9 Å), 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 кристалу $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$;

2) плівка з поверхнею (001) теж була досить тонкою (4.39 Å), але вона у вихідному (нестисненому) стані мала величину забороненої зони найменшу

серед усіх досліджених плівок і в три рази менше, ніж у масивного кристалу $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$;

3) плівка з неплоскою поверхнею (100) була найбільш товстою (12,9 Å) і під впливом механічного стиснення зміни її забороненої зони були найбільш монотонними серед решта плівок (під час невеликих стиснень до 15 %) – спостерігалася незначне збільшення. Далі монотонність у змінах ширини забороненої зони плівки зникала – зафіксоване різке її збільшення під час стиснення до 20 %, під час подальшого стиснення до 30 % заборонена зона зникає;

4) для найтоншої плівки, яку ми трактувати як 2D-об'єкт, стиснення відносно вихідного стану призводило до значних коливань ширини забороненої зони, спостерігалася певна періодичність цих коливань з кроком у 10 % стиснення;

5) заборонена зона плівки з поверхнею (001) найбільш відреагувала на збільшення стиснення до 35 %, порівнюючи 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 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Що стосується просторових розподілів густини валентних електронів для різних плівок під час різних рівнів механічного стиснення, то вони не мали суттєвих якісних змін у своїх організаціях, фіксувалися тільки логічні збільшення електронної густини у середині плівок при зменшенні їх товщин під час стиснення, що видно на перерізах просторових розподілів валентних електронів (рис. 4.1.6 – рис. 4.1.8), як збільшення інтенсивності сірого кольору у зображенні з переходом до чорного.

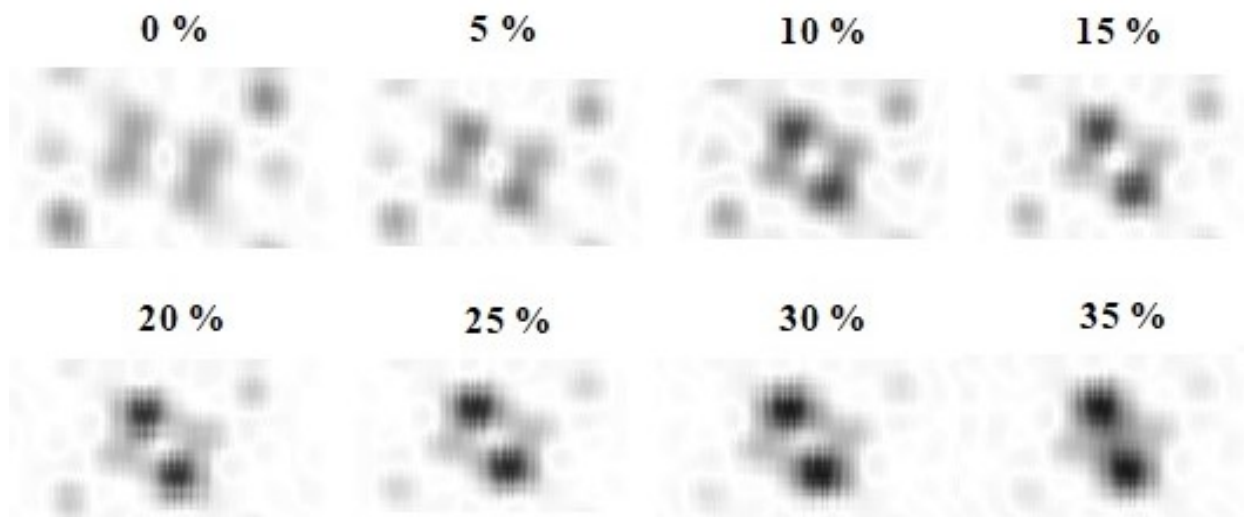


Рис. 4.1.6. Перерізи просторових розподілів густини валентних електронів у межах одиничної комірки штучної суперрешітки орторомбічного типу, що відтворювала кристалографічний простір нескінченної плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ моноклінної сингонії з вільними поверхнями типу (010) під впливом механічного стиснення від 0 % до 35 %

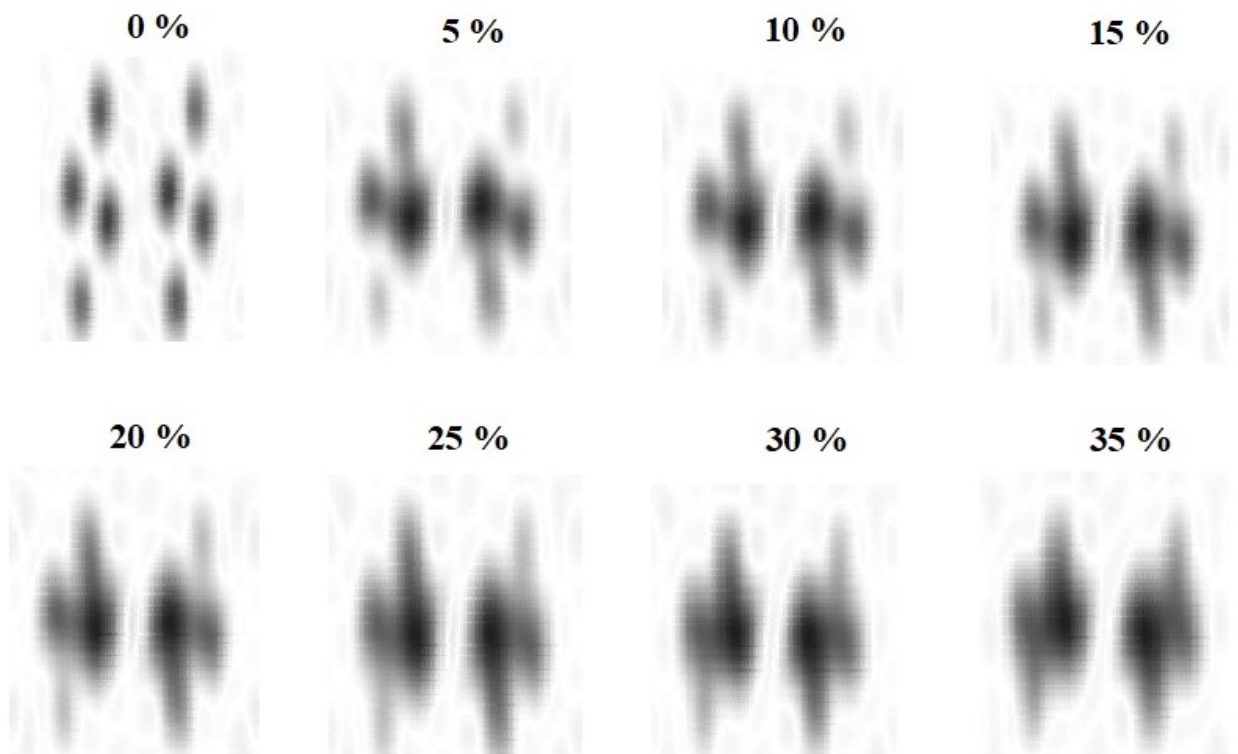


Рис. 4.1.7. Перерізи просторових розподілів густини валентних електронів у межах одиничної комірки штучної суперрешітки орторомбічного типу, що

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 %

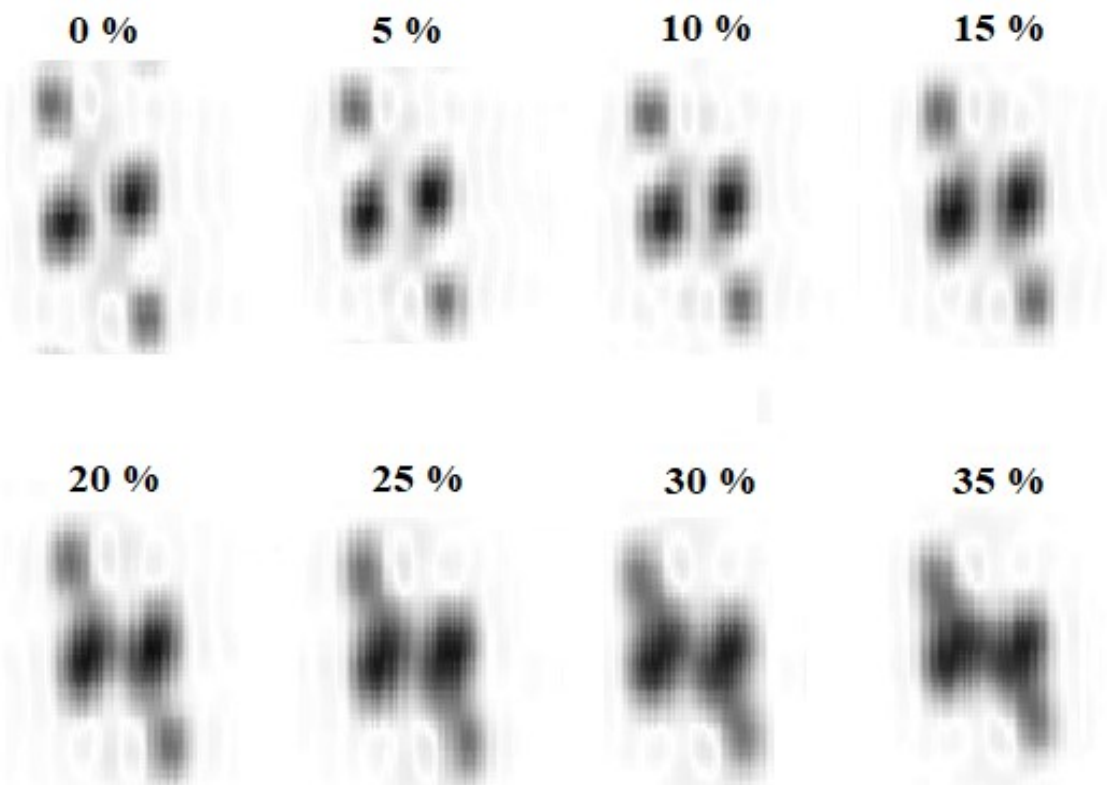


Рис. 4.1.8. Перерізи просторових розподілів густини валентних електронів у межах одиничної комірки штучної суперрешітки орторомбічного типу, що відтворювала кристалографічний простір нескінченної плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ моноклінної сингонії з вільними поверхнями типу (100) під впливом механічного стиснення від 0 % до 35 %

Більш детально розгледіти зміни в просторових розподілах густини валентних електронів в околиці обраного атому оксигену (рис. 4.1.9) із одиничної комірки штучної суперрешітки, 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. 4.1.10.

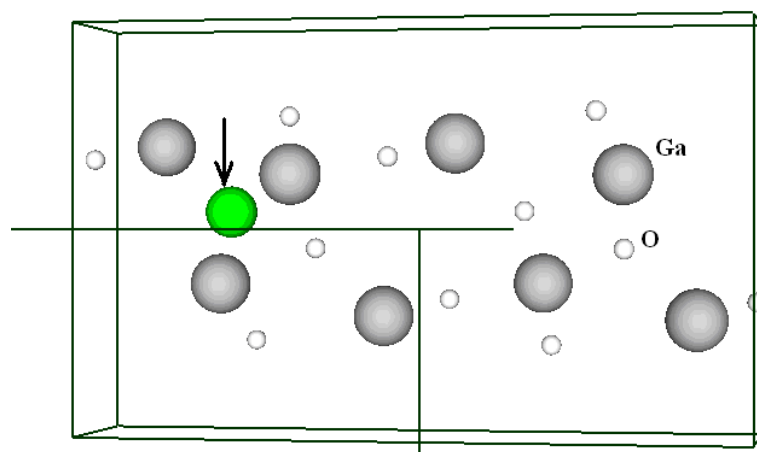


Рис. 4.1.9. Положення обраного атома кисню в межах одиничної комірки штучної суперрешітки орторомбічного типу, що відтворювала кристалографічний простір нескінченної плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ моноклінної сингонії з вільними поверхнями типу (001), вказано стрілкою

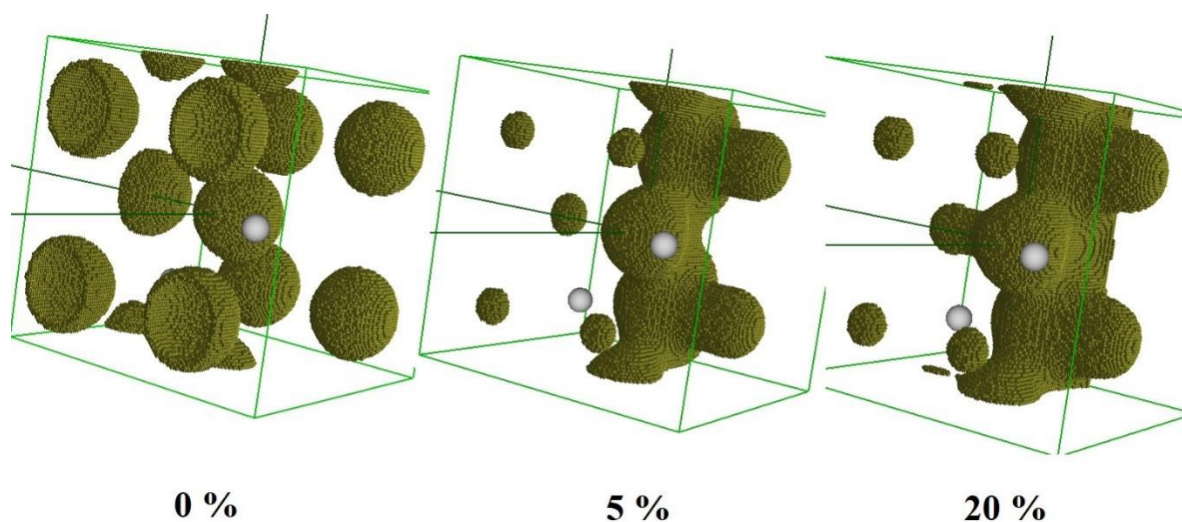


Рис. 4.1.10. Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0,7 від максимального в околиці атому кисню (див рис. 3.2.9) нескінченної плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з вільними поверхнями типу (001) під впливом механічного стиснення

На рис. 4.1.7 та рис. 4.1.10 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 призводять до появи точкових дефектів або дислокацій. Такий процес описаний у [256-257]. Стверджують, що з'явиться порушення ідеальної структури кристалічної решітки зберігаються здебільших 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'єкту. 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. 4.1.5). Наявність стрибків у значеннях ширин заборонених зон пов'язано, саме, з екстремально малою товщиною плівок, за якої атомні зсуви під час покрокового модельного стиснення плівок відбиваються у кардинально новій картині організації орієнтаційних дефектів хімічних зв'язків. Для масивних плівок така реакція усереднюється по товщині.

4.2. Сенсорна чутливість до форми наночастинок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Відомості про використання напівпровідникових газових сенсорів для контролю різних газів у довкіллі показують, що найважливішим на сьогодні є визначення таких токсичних газів, як CO, NH₃, O₃. Так, одним із найбільш розроблених сенсорних пристроїв для моніторингу шкідливих парникових газів є сенсор чадного газу (CO). Озон (O₃) є токсичним для живих організмів, навіть у дуже низьких концентраціях він викликає подразнення дихальної системи, головний біль і печіння в очах. Постійний вплив O₃ підвищує ризик респіраторних захворювань, а у високих концентраціях O₃ має летальний ефект [187]. Аміак (NH₃) є отруйним газом дратівливої дії, і його вплив зростає з концентрацією [258]. За такої умови аміак є однією з

найпоширеніших хімічних речовин, що виробляються і постачаються в різних регіонах світу для використання в азотних добривах, фармацевтичних препаратах, мийних засобах, охолодженні та вибухових речовинах. Отже, розробка мініатюрних електронних газових датчиків, які можуть виявляти дуже низькі концентрації токсичних газів, як у середині та і зовні приміщення залишаються в центрі уваги дослідників [170, 259-273].

Чутливість напівпровідників до різноманітних газів виникає в результаті поверхневих реакцій з молекулами газів, які призводять до хеморезистивної зміни його провідності. Напівпровідникові оксиди металів демонструють швидкі зміни своїх електронних властивостей у відповідь на невеликі зміни в навколишній газовій атмосфері. Серед них, газові датчики на основі тонких плівок Ga_2O_3 , що є дуже перспективними для виявлення кисню за високої температури 600-1000 °C [274-275] Ga_2O_3 також використовують для виявлення таких відновних газів, як H_2 , CO , CH_4 тощо за високої температури [276-177].

Останні дослідження показали, що морфологія наноматеріалів має значний вплив на газову чутливість наноструктур [278]. Так, сенсори на основі плоских плівок мають численні недоліки, включно з обмеженою поверхнею, де відбувається взаємодія між молекулами газу та матеріалом, що призводить до обмеження характеристик сенсорів. Одновимірні (1D) наноматеріали вважаються ідеальними кандидатами для датчиків газу через їхнє велике співвідношення площі поверхні до об'єму та розмірний ефект [279]. Одновимірні наноструктури добре відомих газочутливих матеріалів, таких як SnO_2 [279-280], ZnO [281], WO_3 [282-283] та In_2O_3 [284] продемонстрували вищу чутливість, швидку реакцію та/або покращену здатність до виявлення газів з низькою концентрацією, порівнюючи з відповідними тонкоплівковими матеріалами. Крім того, газові датчики, виготовлені з одновимірних наноматеріалів, показали нижчу оптимальну робочу температуру, що є сприятливим для енергозбереження та інтеграції пристрою.

1D наноматеріали на основі Ga_2O_3 були широко досліджені в останні роки [285-287]. Однак, небагато робіт зосереджені на їхніх газочутливих властивостях. Серед них, Зіфу Лі та інші [288] для виготовлення газових датчиків збирали та диспергували нанодропи в метанолі за допомогою ультразвуку. Відомо також, що газові датчики були виготовлені за допомогою розподілу Ga_2O_3 нанодротів на окисленій кремнієвій підкладці в суміші з платиновими надтонкими електродами, як описано в посиланні [289].

Що стосується синтезу одновимірних наноструктур Ga_2O_3 , то їх можна отримати різними методами, включно з фізичним випаровуванням, дуговим розрядом, лазерною абляцією, хімічним осадженням із газової фази, подрібненням, термічним розкладанням порошків GaN. Так, у статті [290] автори повідомили про простий метод отримання сферичних частинок β - Ga_2O_3 субмікрометрового розміру з однаковими діаметрами. Сферичні частинки Ga_2O_3 демонстрували широкосмугове випромінювання синьо-зеленого світла та випромінювання червоного світла через кисневі вакансії та впроваджений азот, які утворюються під час високотемпературного процесу росту в повітрі. Люмінесценцію частинок можна додатково налаштувати за допомогою відпалу вирощених частинок в атмосфері аміаку. Тайтін Занг та інші [290] вважають, що монокристалічні сферичні частинки Ga_2O_3 з відмінними люмінесцентними властивостями підходять для застосування в білих світлодіодних люмінофорах і нових оптоелектронних пристроях.

З використанням методів теорії функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів на власному програмному кодї нами було досліджено електронні характеристики наночастинок β - Ga_2O_3 , що містили однакову кількість атомів, але були різних форм (сферичної та призмоподібної), в оточенні газових молекул CO, NH_3 , O_3 , що локалізувалися або поблизу атомів Ga чи O, та без молекул.

Лабораторна система координат, що працює в рамках програмного комплексу КДПУ, є прямокутною, а алгоритм розрахунку забезпечує

трансляційну симетрію, то, по-перше, була розроблена штучна орторомбічна суперґратка. Об'єктом дослідження визначаються параметри цієї суперґратки та атомного базису. Об'єктами дослідження були наночастинки β - Ga_2O_3 сферичної або призмоподібної форм з адсорбованими молекулами CO , NH_3 , O_3 . Тому розмір одиничної комірки суперґратки був обраний таким, щоб транслявані частинки не впливали одна на одну, використовуючи вакуумного оточення у комірці. На рис. 4.2.1 показані одиничні комірки штучних суперґраток орторомбічного типу, які відтворювали кристалографічний простір частинок β - Ga_2O_3 моноклінної сингонії з просторовою групою $C2/m$ різної форми кінцевого розміру, але з однаковою кількістю атомів. Вважалося, що наночастинки β - Ga_2O_3 зберігають моноклінний характер своєї структури незалежно від розміру та форми. Для чисельного експерименту були розроблені такі об'єкти:

- об'єкт 1: чисті частинки сферичної та призмоподібної форм з однаковою кількістю атомів (30 атомів) - одиничні комірки суперґраток мали параметри: $a=b=c=24 \text{ \AA}$ та $a=32 \text{ \AA}$, $b=c=20 \text{ \AA}$ відповідно;
- об'єкти 2 і 5: сфера та призма на основі Ga_2O_3 з додаванням молекул оксиду вуглецю (CO) біля галію та біля оксигену – атомний базис містив 34 атоми, серед яких ($\text{Ga} - 12$, $\text{O} - 20$, $\text{C} - 2$), одиничні комірки суперґраток мали параметри: $a=c=24 \text{ \AA}$, $b=28 \text{ \AA}$ та $a=32 \text{ \AA}$, $b=21 \text{ \AA}$, $c=23 \text{ \AA}$ відповідно;
- об'єкти 3 і 6: сфера та призма на основі Ga_2O_3 з додаванням молекул аміаку (NH_3) біля галію та біля оксигену – атомний базис містив 38 атомів, серед яких ($\text{Ga} - 12$, $\text{O} - 18$, $\text{N} - 2$, $\text{H} - 6$);
- об'єкти 4 і 7: сфера та призма на основі Ga_2O_3 з додаванням молекули озону (O_3) біля галію та біля оксигену – атомний базис містив 36 атомів, серед них ($\text{Ga} - 12$, $\text{O} - 24$).

Відстані між найближчими атомами молекул і частинок дорівнювали сумі радіусів відповідних атомів.

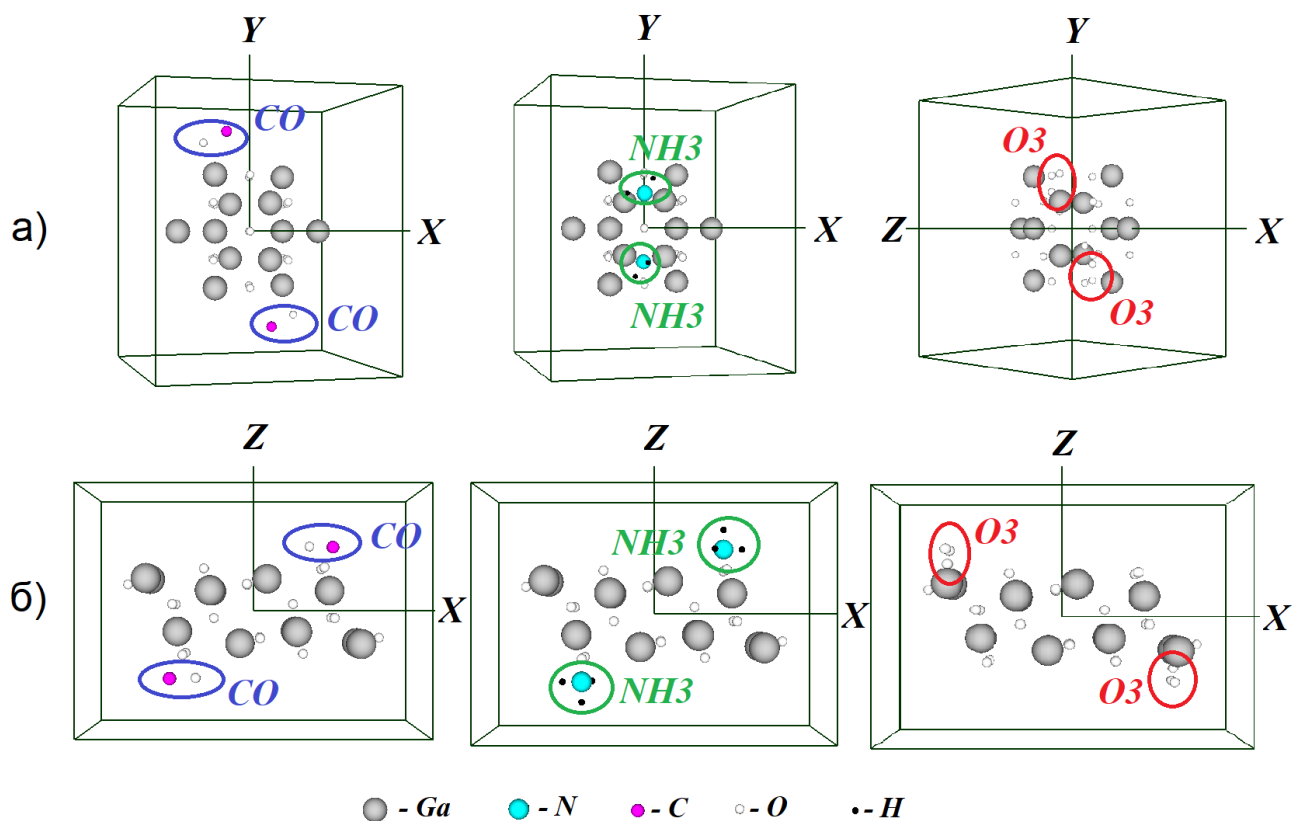


Рис. 4.2.1. Одиничні комірки штучної суперґратки орторомбічного типу з атомним базисом, які відтворювали кристалографічний простір наночастинки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ моноклінної сингонії з наближеними молекулами CO, NH₃, O₃ (сферична форма наночастинки – верхня низка (а), призмоподібна форма наночастинки – нижня низка (б))

Електронна густина досліджуваних атомних систем була самоузгоджена протягом кількох ітерацій, атомні базиси не були оптимізовані. Розраховані в чисельному експерименті просторові розподіли густини валентних електронів та їх поперечні перерізи в межах одиничної комірки показані на рис. 4.2.2 – 4.2.7.

Порівнюючи просторові розподіли густини валентних електронів у чистих наночастинках для найменших ізозначень відносно максимального значення (цю електронну густина вважають такою, що обмежує атомний

об'єкт), бачимо, що електронна густина у сферичних частинках більше втягнута всередину, ніж у призматичних частинок (рис. 4.2.2).

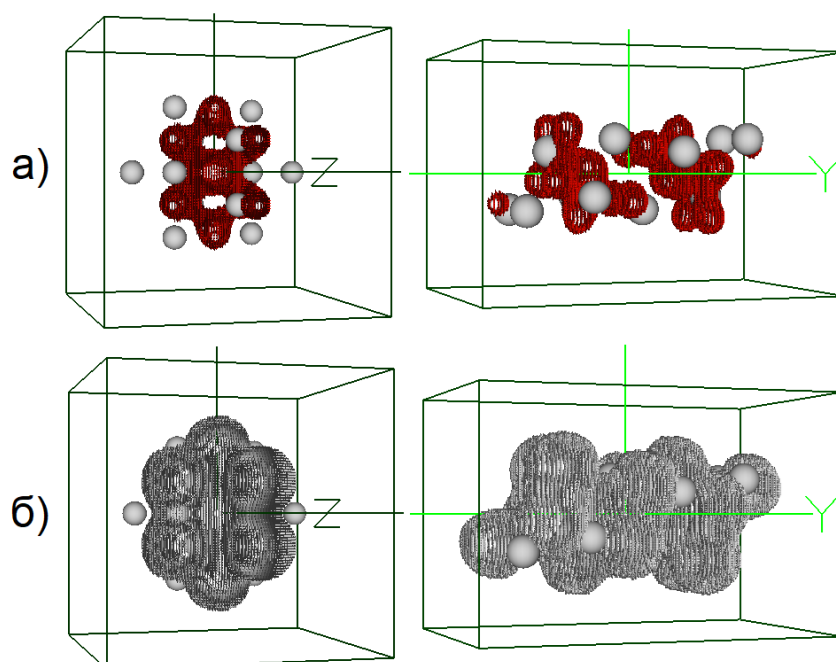


Рис. 4.2.2. Просторові розподіли густини валентних електронів (для ізозначень 0,7-0,8 від максимального значення – вгорі (а), для ізозначень 0,1-0,2 від максимального – внизу (б)) чистих сферичних і призматичних форм

Присутність молекул поблизу наночастинок зумовлює додаткове структурування просторового розподілу електронної густини в середині сферичних частинок (рис. 4.2.3).

З іншого боку, присутність молекул поблизу призматичних наночастинок призводить до більш дифузної (рівномірної) форми просторового розподілу електронної густини з ефектом втягування електронної густини всередину частинок (рис. 4.2.5).

Необхідно зазначити, що тільки для композиції «озон + наночастинка (будь-якої форми)» формується комбінована форма просторового розподілу валентних електронів (рис. 4.2.4, рис. 4.2.6).

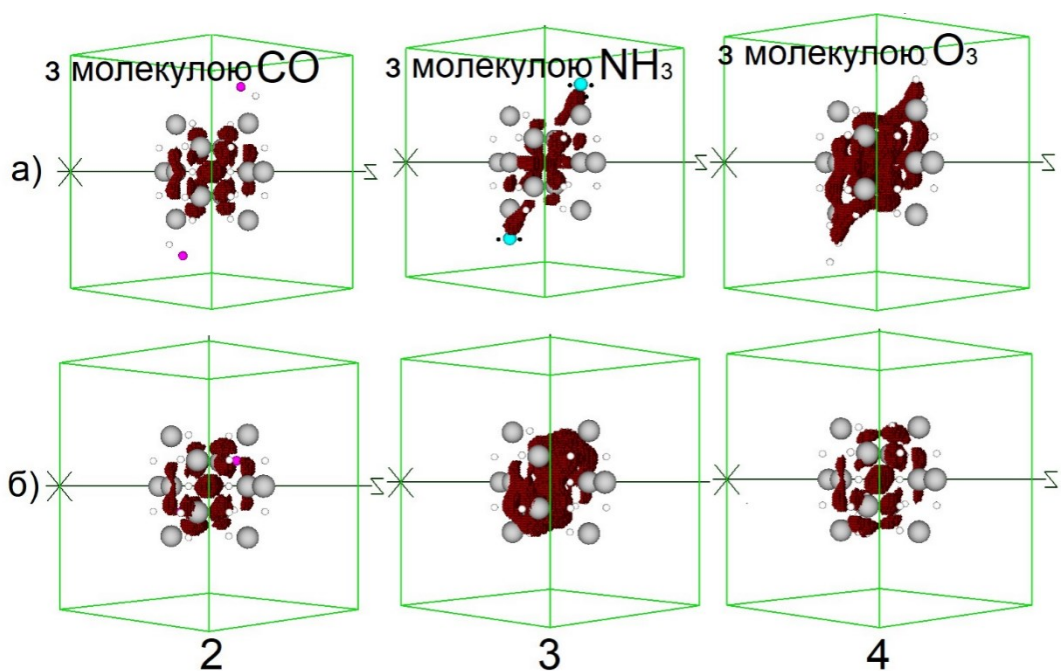


Рис. 4.2.3. Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначень в інтервалі 1,0-0,9 від максимального значення; різні молекули розташовані в околицях атома галію (а) й кисню (б) об'єктів сферичної форми (2-4)

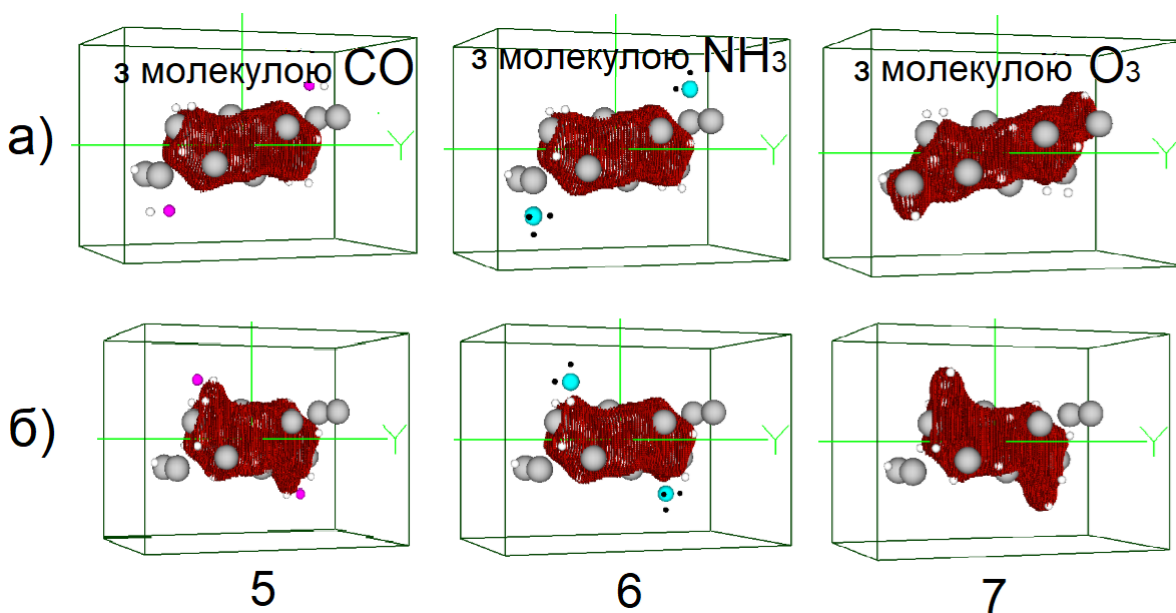


Рис. 4.2.4. Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначень в інтервалі 0,2-0,1 від максимального значення; різні молекули розташовані в околицях атома галію (а) й кисню (б) об'єктів сферичної форми (2-4)

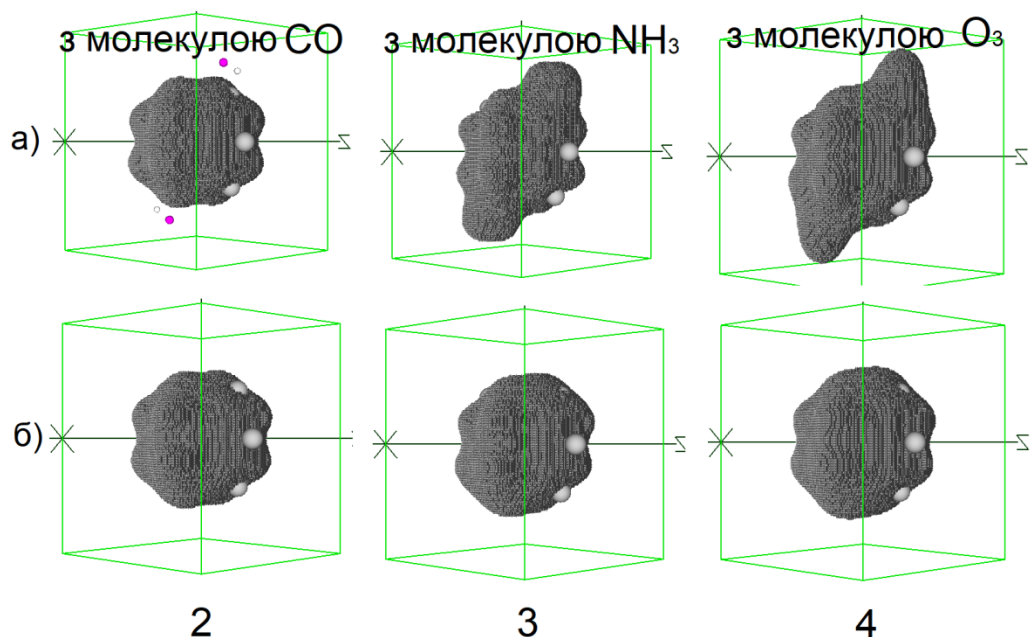


Рис. 4.2.5. Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначень в інтервалі 1,0-0,9 від максимального значення; різні молекули розташовані в околицях атома галію (а) й оксигену (б) об'єктів призмоподібних форм (5-7)

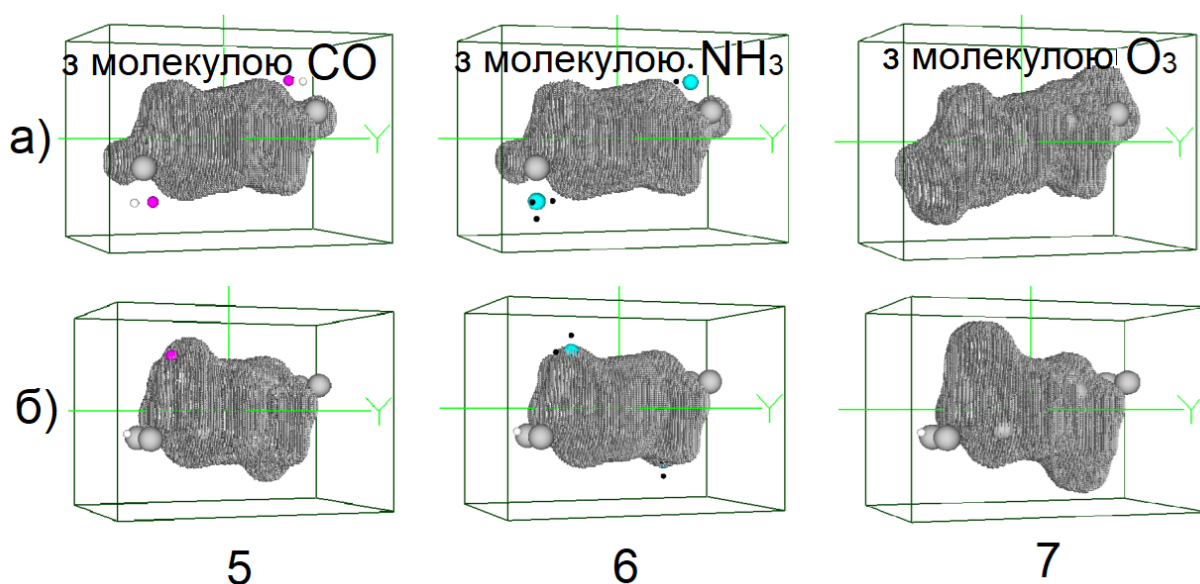


Рис.4.2.6. Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначень в інтервалі 0,2-0,1 від максимального значення; різні молекули розташовані в околицях атома галію (а) й оксигену (б) об'єктів призмоподібних форм (5-7)

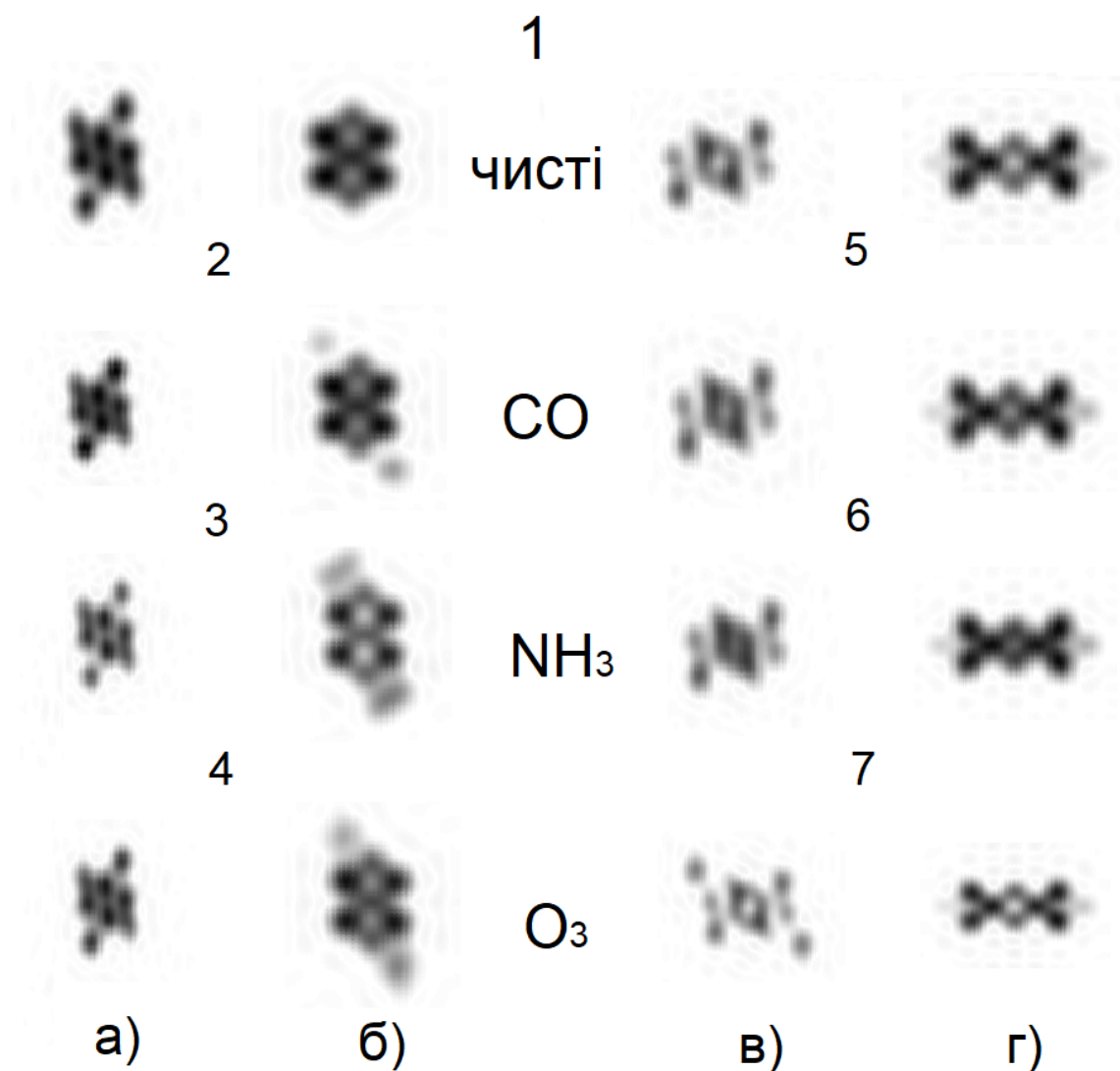


Рис. 4.2.7. Перерізи просторових розподілів густини валентних електронів у наночастинках на основі Ga_2O_3 з наближеними молекулами: (а), (в) – площина перерізу (110) для об'єктів 1-7, (б), (г) – площина перерізу (100) для об'єктів 1-7

Енергетичні відстані між останнім зайнятим станом валентних електронів (основні стани) та першим незайнятим (збудженим) станом (будемо називати цю відстань «забороненою зоною») для об'єктів сферичної та призмоподібної форм із молекулами показані на рис. 4.2.8.

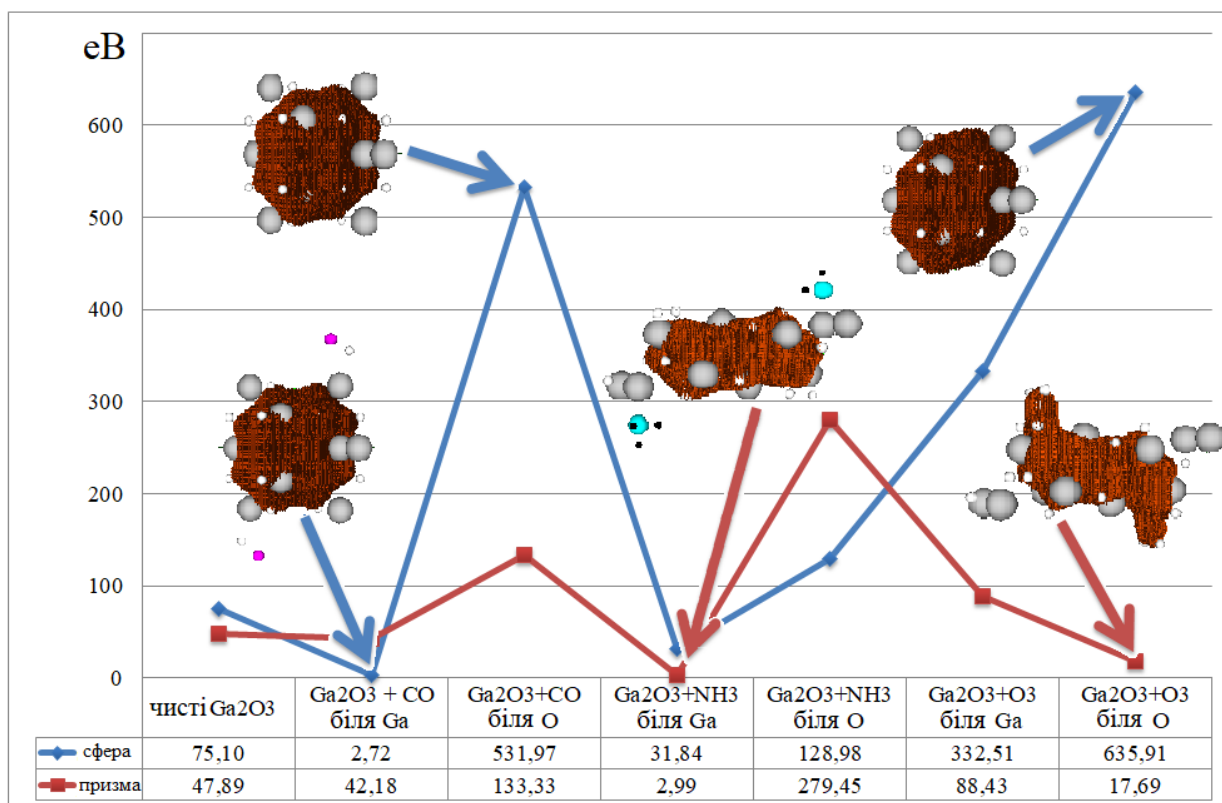


Рис. 4.2.8. Енергетичні відстані між останнім зайнятим станом валентних електронів (основні стани) та першим незайнятим (збудженим) станом (будемо називати цю відстань «забороненою зоною») для об'єктів сферичної та призмоподібної форм із молекулами. Вставки містять просторовий розподіл густини валентних електронів в інтервалі ізозначень 0,9-0,8 від максимального значення

Встановлено, що наночастинки обох форм можуть служити ефективними резистивними детекторами молекул CO і NH₃. За такої умови ми вважали, що композиція «молекула + частинка» фізично не реалізується, якщо ми фіксуємо в результаті розрахунку дуже великі значення заборонених енергетичних зон. Конструктивною реакцією ми вважали зменшення розміру області заборонених енергій нижче значення, властивого кристалу ($E_g \approx 4,9$ eV).

Більш яскрава реакція на молекулу CO була зареєстрована для сферичної частинки, а на молекулу NH₃ – для призмоподібної. Для цих випадків «чутливе місце» наночастинок розташовувалося поблизу атомів Ga. Тоді як, тільки сферичні наночастинки ефективно реагували на молекули O₃, посилюючи їх провідні властивості. У цьому випадку «чутливе місце» наночастинок розташовувалося поблизу атомів O.

4.3. Енергетичні рівні акцепторних домішок у наноструктурах на основі β -Ga₂O₃

β -Ga₂O₃ викликає значний інтерес як напівпровідник для силових електронних та оптичних додатків. Неконтрольоване легування β -Ga₂O₃, як правило, має *n*-тип, що визначається домішками: Si, Sn та Ge, а також, менш вивченими домішками Ta та Nb [291]. Основним недоліком β -Ga₂O₃ до теперішнього часу була недостатність надійного методу виготовлення β -Ga₂O₃ *p*-типу. Це ключове обмеження для створення напівпровідникових пристроїв із контрольованими електронними та оптичними властивостями. Хоча, у літературі є кілька прямих демонстрацій можливості легування β -Ga₂O₃ домішками, що наводять до створення акцепторних рівнів [291-292]. Зазвичай вважається, що фізично корисні енергетичні рівні здебільшого акцепторних домішок у β -Ga₂O₃ навряд чи будуть отримані через комбінацію чинників, що включають відносно низький рівень стелі валентної зони, брак, можливо, ідентифікованих мілких акцепторів, відносно високі ефективні маси дірок у верхній частині валентної зони, схильність до самозахоплення дірок і відносно низька енергія утворення вакансії кисню, що має рівень донорного типу і сприяє компенсації акцепторів.

Одним із перспективних акцепторних домішок є магній. Було кілька повідомлень про легування магнієм, що дає дірковий β -Ga₂O₃ [130, 158, 293-294]. Положення рівнів цих дефектів у проміжку забороненої зони, однак,

достеменно невідоме. У роботі [295] автори сповіщають, що ними були вирошені монокристалічні бездомішкові зразки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, з послідуочим легуванням Mg. Подібно до попередніх досліджень [296] вони виявили, що $\text{Mg}_{\text{Ga}2}$ діє, як глибокий акцептор із рівнем на 1,06 eV вище максимуму валентної зони. Mg у тетраедричній позиції Ga(I) давав дещо глибший рівень акцептора 1,27 eV.

Нітроген (N) вважається ефективною домішкою *p*-типу серед акцепторів IV групи [297], цьому сприяє той факт, що іонний радіус та електронна структура N^{3-} близькі до O^{2-} [298]. Є також повідомлення, що вакансія галію була ідентифікована, як можливий акцепторний кандидат, що призводить до провідності *p*-типу в нелегованому $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [299].

Нашою метою були розрахункові оцінювання ефективності легування наноструктур $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ металами (Mg, Ca, Zn) та елементами нітрогеної групи (N). В обчислювальних експериментах цього дослідження використано методи теорії функціонала електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів. Використано суперрешітковий підхід при моделюванні нанооб'єктів. Він ґрунтується на наявній або штучно створеній трансляційній симетрії кристалічних тіл, завдяки якій можна проводити розрахунок лише у частині простору тіла – суперкомірці, яка під час нескінченної трансляції по кристалографічних векторах буде відтворювати періодичну структуру. Використовуючи такий підхід, можна моделювати такі неперіодичні об'єкти як кластери, плівки, для цього лише треба забезпечити ізоляцію образів цих об'єктів один від одного під час трансляції, що реалізується додаванням вакуумного прошарку в одиничну комірку.

Щодо виявлення змін в електронних характеристиках наноструктур на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, зумовлених заміщенням домішковими атомами власних атомів Ga_2O_3 , розроблялись атомні модельні об'єкти для обчислювального експерименту. Оскільки алгоритм розрахунку передбачав наявність трансляційної симетрії в досліджуваній атомній системі, хоча вона і представляє, наприклад, ізольований кластер, створювалася штучна

супергратка орторомбічного типу, одинична комірка якої представляла собою прямокутний паралелепіпед, побудований на векторах примітивних трансляцій a , b , c . У зв'язку із цим, для зручності розрахунків кристалографічні осі спряжувалися з осями Декартової системи координат X , Y , Z . Об'єктом дослідження визначалися параметри супергратки й атомного базису.

На рис. 4.3.1 показана одинична комірка штучної супергратки орторомбічного типу, що відтворювала під час трансляції кристалографічний простір нескінченної плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ товщиною 0,304 нм моноклінної сингонії із просторовою групою $C2/m$ та з поверхнею типу (010). Рис. 4.3.1 також містить вказівку положень різнокоординованих атомів Ga (Ga1 – шестикратно координований сайт, Ga2 – чотирикратно координований) й атомів O (O1 та O3 – трикоординований, O2 – чотирикратний) у плівці $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з поверхнею (010), які будуть заміщені атомами домішок.

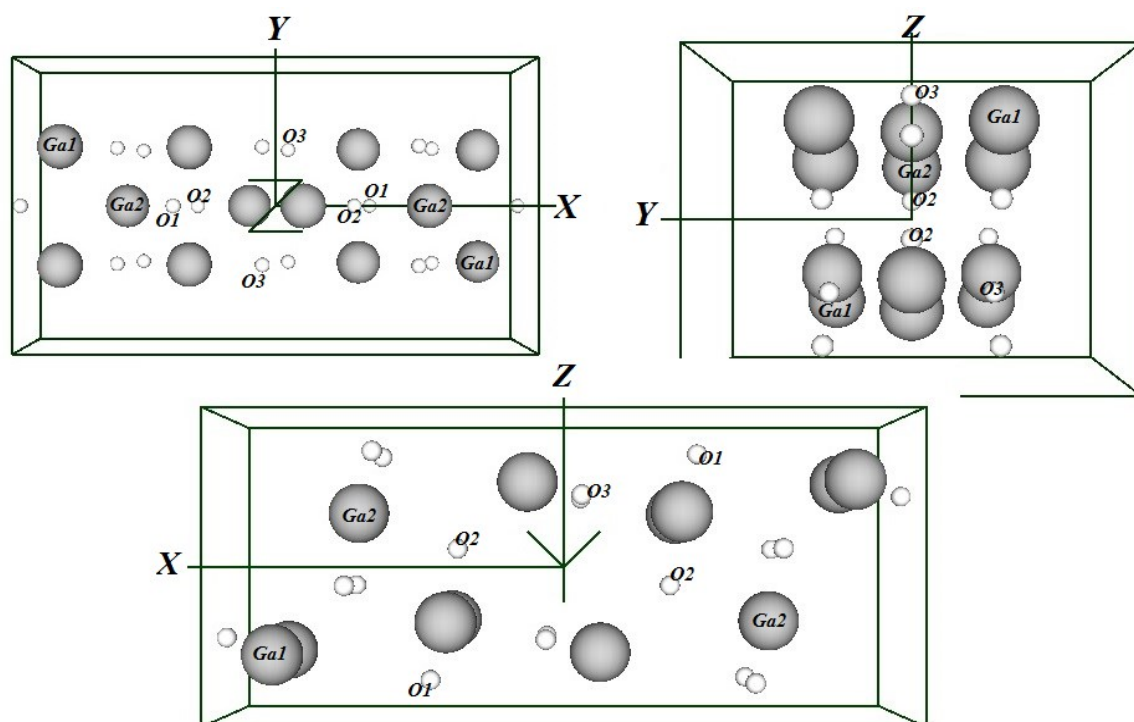


Рис. 4.3.1 Одинична комірка $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з атомним базисом, що відтворювала під час трансляції кристалографічний простір нескінченної плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з вільними поверхнями типу (010), з вказуванням нееквівалентно

позиційованих атомів Ga (Ga1 і Ga2) та O (O1, O2 й O3), що будуть заміщені атомами домішок

Під час моделювання 30-атомного кластеру вважалося, що він має вигляд частинки, структура, яка описується властивостями кристалічного β -Ga₂O₃ (рис. 4.3.2). Необхідно помітити, що розмір атомного базису одиничної комірки, що відтворював під час трансляції нескінченну плівку β -Ga₂O₃ з вільними поверхнями типу (010), теж складався із 30 атомів. І тільки різні значення двох наборів векторів примітивної орторомбічної трансляції створювали моделі ізольованих кластерів та нескінченних плівок. Для цих двох різних за розмірністю об'єктів використовувався однаковий принцип заміщення власних атомів домішками. Так, атоми двовалентних металів – Mg, Ca, Zn заміщували атоми галію (в позиціях Ga1 і Ga2), а атоми неметалу N заміщували різно позиційовані атоми кисню (O1, O2 й O3). На цім із тридцяти власних атомів, що входили в атомний базис, заміщувалися домішковими атомами два атоми в інверсно симетричних позиціях (рис. 4.3.2, рис. 4.3.3).

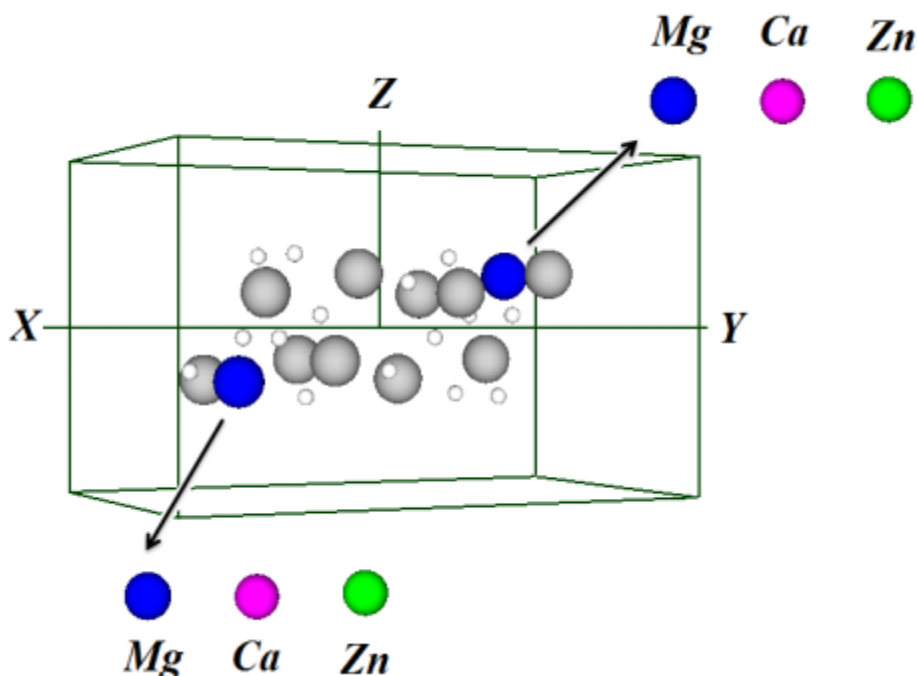


Рис. 4.3.2. Одинична комірка з атомним базисом, що відтворювала під час трансляції ізольований кластер β -Ga₂O₃ з двома інверсно розташованими домішковими атомами Mg, Ca та Zn, що заміщували галій у позиції Ga1

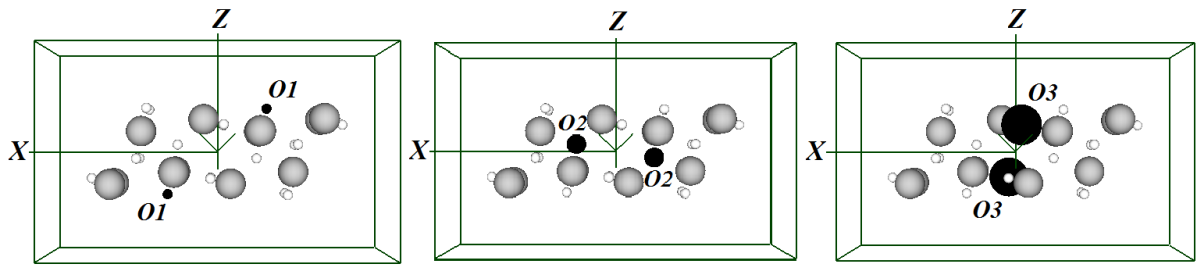


Рис. 4.3.3. Одинична комірка з атомним базисом, що відтворювала під час трансляції ізольований кластер $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з двома інверсно розташованими домішковими атомами N. Чорні кулі різного розміру представляють атоми азоту, які замінюють різнокоординовані атоми кисню

Для описаних вище об'єктів визначені просторові розподіли густини валентних електронів, густини станів електронів, ширини валентної та забороненої зон, положення енергетичних рівнів різних домішок заміщення в кластері та плівці з поверхнею типу (010). Особливу увагу приділено визначенню відстані до найближчого енергетичного рівня в забороненій зоні від максимуму валентної зони, що важливо для реалізації провідності p -типу. Результати розрахунків наведені в табл. 4.3.1, табл. 4.3.2 і рис. 4.3.4 - рис. 4.3.7. Розраховані нами значення забороненої зони нескінченної плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з вільними поверхнями (010) і кластера $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з 30-ма атомів без домішок дорівнюють 19,05 еВ [300] і 63,1 еВ [301] відповідно.

Табл. 4.3.1

Ширина валентної зони (ΔE_v) і відстань до найближчого енергетичного рівня в забороненій зоні від максимуму валентної зони (положення акцепторного рівня в забороненій зоні, E_a) в 30-атомному кластері $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, в якому 2/30 власних атомів заміщено домішковими атомами (енергетичні характеристики наведені в еВ)

	без домі шок	Mg _{Ga1}	Ca _{Ga1}	Zn _{Ga1}	Mg _{Ga2}	Ca _{Ga2}	Zn _{Ga2}	N _{O1}	N _{O2}	N _{O3}
Ширина валентної зони, ΔE_v	899,7	899,5	899,5	899,5	898,6	898,4	899,3	847, 4	611, 7	808, 5
Положе ння акцепто рного рівня в заборон еній зоні, E_a	63,1	18,5	20,7	10,1	25,6	30,2	11,2	301, 5	136, 1	546, 4

Табл. 4.3.2

Ширина валентної зони (ΔE_v) і відстань до найближчого рівня енергії в забороненій зоні від максимуму валентної зони (положення акцепторного рівня, E_a в нескінченній плівці β -Ga₂O₃, в якій 2/30 власних атоми замінюються на атоми домішок (енергетичні характеристики наведені в eВ)

	без домі шок	Mg _{Ga1}	Ca _{Ga1}	Zn _{Ga1}	Mg _{Ga2}	Ca _{Ga2}	Zn _{Ga2}	N _{O1}	N _{O2}	N _{O3}
Ширина валентної зони,	151,7	155,5	151,6	151,3	151,5	151,3	151,3	156, 3	152, 6	144, 3

ΔE_v										
Положення акцептного рівня в забороненій зоні, E_a	19,0	11,7	11,4	13,3	9,8	9,0	13,3	15,0	30,2	57,4

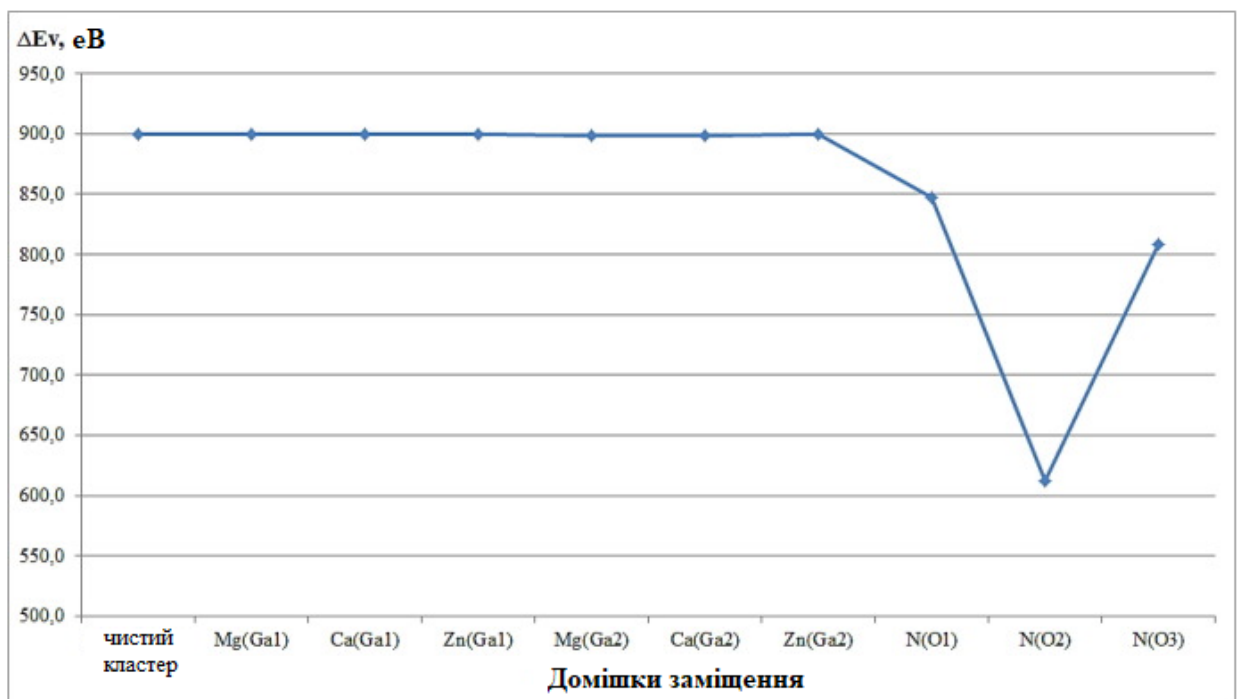


Рис. 4.3.4. Ширина валентної зони ΔE_v 30-атомного кластера $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з домішками заміщення

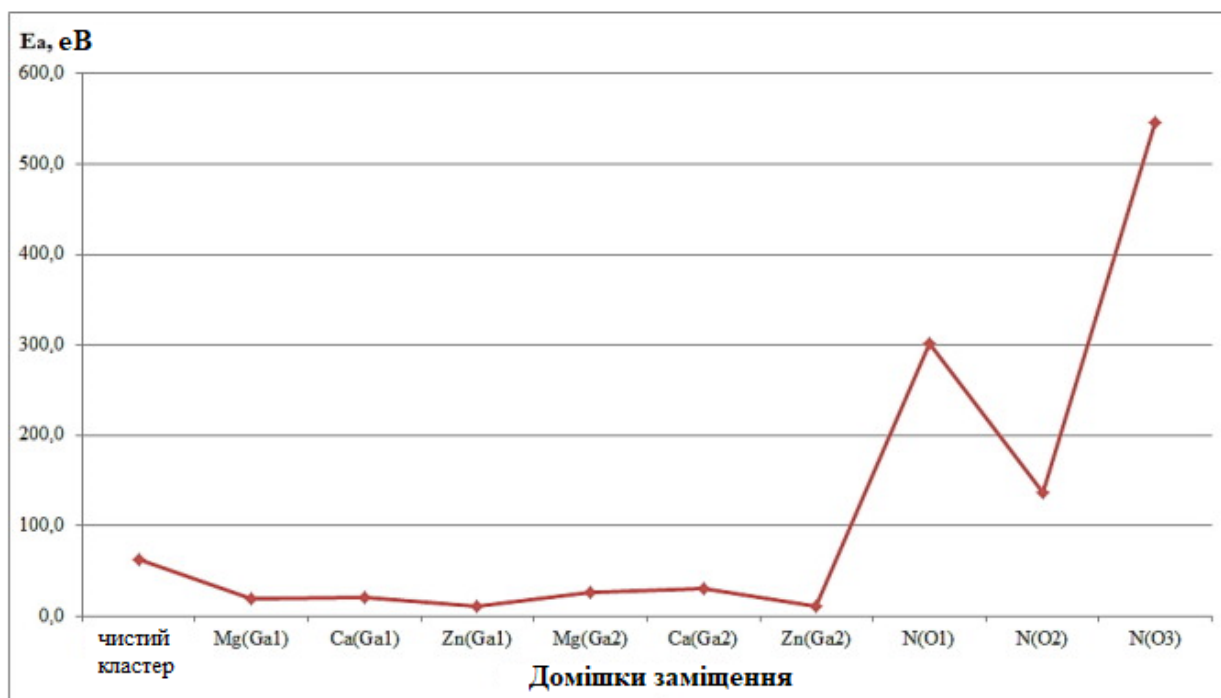


Рис. 4.3.5. Положення акцепторного рівня E_a в 30-атомному кластері $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з домішками заміщення (у випадку чистого кластера – дно зони провідності)

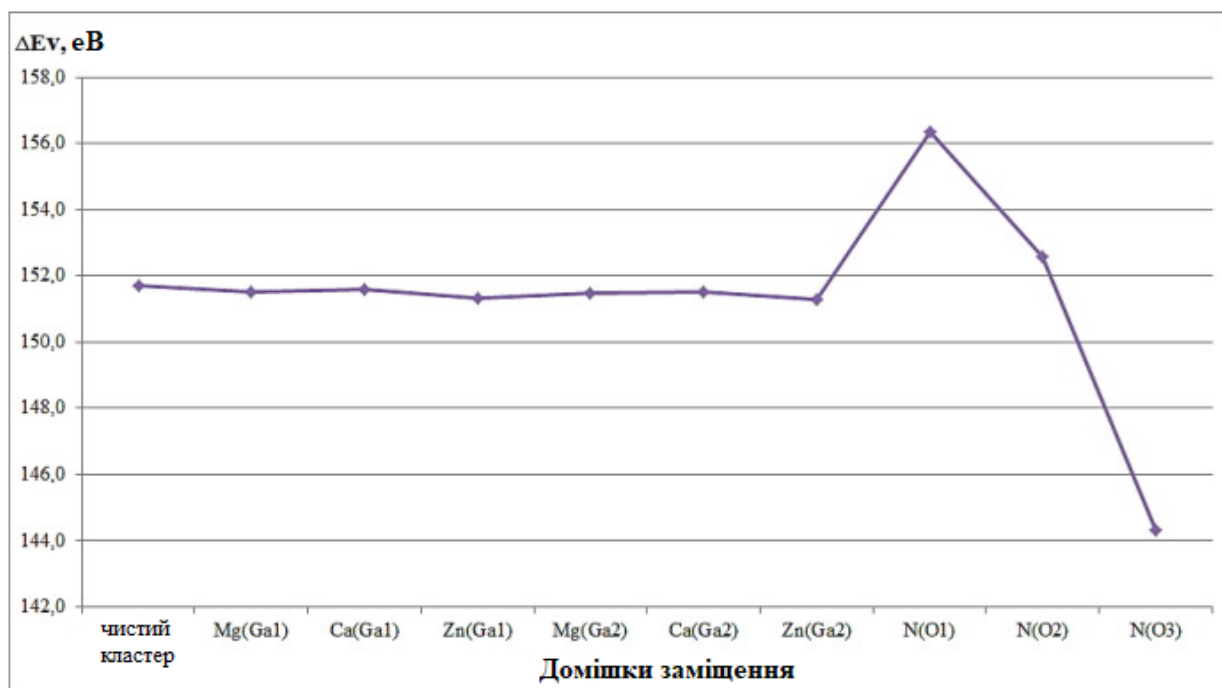


Рис. 4.3.6. Ширина валентної зони ΔE_v плівкового $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з домішками заміщення

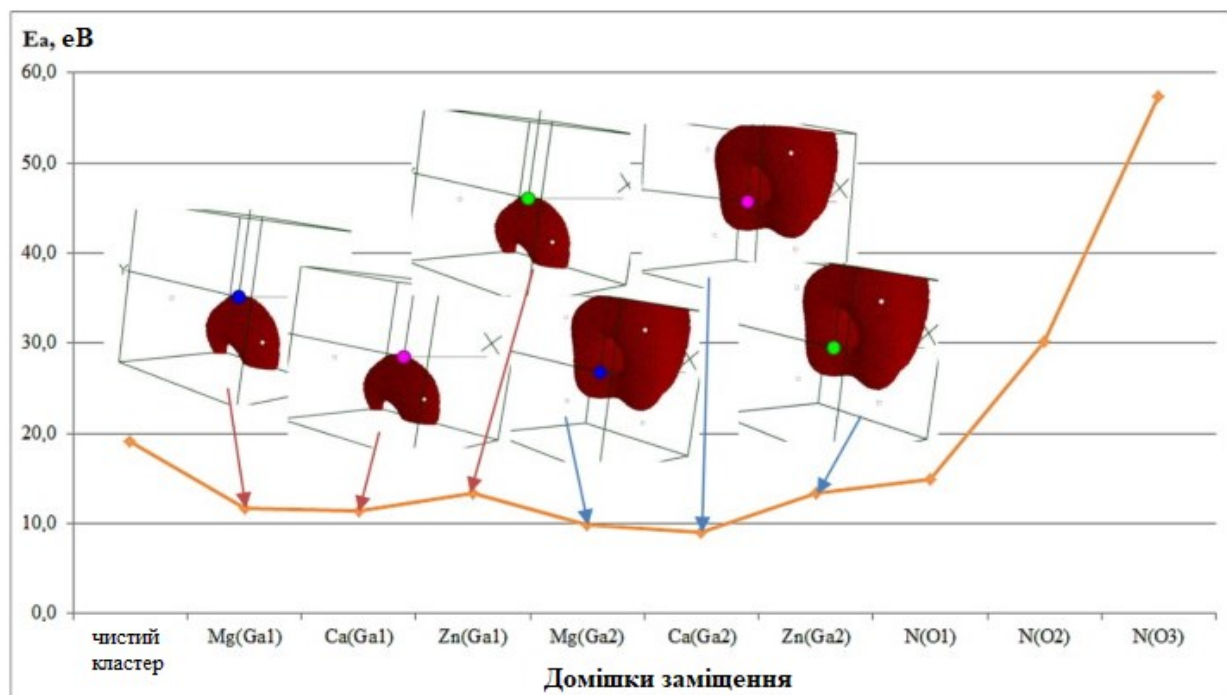


Рис. 4.3.7. Положення акцепторного рівня E_a (у випадку чистої плівки – дно зони провідності). На вставці показано просторові розподіли густини валентних електронів в околицях заміщених атомів Ga (Ga1 – шестикратнокоординований і Ga2 – чотирікратнокоординований) різними атомами металів у кластерах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ для ізозначень у межах інтервалу 0,9-0,8 від максимального

Порівняння значень положення акцепторного рівня (E_a) для випадків, коли кисень у положенні O1 (O2 або O3) було замінено атомами N у різних наноб'єктах, отриманих нами й іншими авторами, наприклад, Донгом (Dong), Джі (Jia) та інші [302], дає змогу зробити висновок, що позиція O1 заміщення кисню є найбільш ефективною для легування плівки (енергія акцепторного рівня 15,0 eВ, табл. 4.3.2). Таке заміщення у кластері (табл. 4.3.1) призводить до результату, який не має фізичного сенсу, іншими словами, таке легування технологічно не реалізується, оскільки енергія атомної системи в цьому випадку значно збільшується.

Наші результати та результати, отримані Ріттером (Ritter), Хьюсо (Huso) та інші [303] показують, що Mg найбільш вигідно входить у позицію

октаедричного Ga2 у плівці. Енергія акцепторних рівнів цього об'єкта становить 9,8 еВ. Проаналізовані нами розрахунковим за допомогою домішки заміщення в плівці (Mg_{Ga1} , Ca_{Ga1} , Zn_{Ga1} , Ca_{Ga2} , Zn_{Ga2}), у кластері (Zn_{Ga} , Zn_{Ga2}) призводять до формування енергетичних рівнів у забороненій зоні, що не так далеко від вершини валентної зони (див. табл. 4.3.1, табл. 4.3.2).

Отримані нами чисельні значення енергетичних характеристик кластера, наноплівки у кілька разів перевищують ті ж характеристики, що наведені в літературі для масивних об'єктів. Відомо, що маленькі кластери, що складаються, навіть, з атомів металу, є ізоляторами. Збільшення розміру кластера призводить до появи енергетичних зон замість деяких рівнів, ускладнює структуру і ширину зайнятих зон, зменшує ширину області заборонених енергій, експоненціально залежно від кількості атомів у кластері з виходом до постійного значення. Такі висновки були зроблені, наприклад, у роботі [304] для кластерів вісмуту.

Просторові розподіли густини валентних електронів, що зображені на вставці рис. 4.3.7. показують околицю заміщених атомів галію ($Ga1$ – шестикратнокоординований або $Ga2$ - чотирикратнокоординований) різними атомами металу в нескінченній плівці $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з вільними поверхнями типу (010). Заміщення атомів галію на магній призводить до появи областей заряду, які мають іншу форму, ніж у випадку заміщення галію атомами цинку (кальцію). Цей результат корелює з описаною вище відстанню до найближчого енергетичного рівня в забороненій зоні від максимуму валентної зони для домішок Mg як у кластері, так і в плівці, що має оптимальне значення для реалізації *p*-типу провідності.

Отже, нами вказані перспективні домішки *p*-типу: Mg і Ca, що найбільш сприятливо входить у положення $Ga1$ і $Ga2$ в плівці; для $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ кластеру оптимальними домішками є Zn у позиції $Ga1$ і $Ga2$; N найбільш сприятливо входить позицію O1 у плівці.

4.4. Синергетичні властивості масивів нанодротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Нанотрубки та нанодроти на сьогодні успішно вирощуються з різноманітних матеріалів [305-320] і привертають увагу завдяки своїм мезоскопічним фазам, які забезпечують їх нові фізичні властивості для застосування у пристроях [321]. Були зроблені зусилля для виготовлення нанотрубок на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, але нанотрубки, про які повідомлялося [322], були переважно неупорядкованими або нахиленими. Вирощування великомасштабних матриць циліндричних структур на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з однорідною морфологією все ще є величезною проблемою. Серед небагатьох повідомлень про виготовлення масивів нанодротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ є ті, що створювалися за допомогою травлення індуктивно зв'язаною плазмою [323-331]; синтезовані з використанням техніки хімічного осадження з парової фази за допомогою водню [332]; моноклінні, вертикально орієнтовані нанодроти $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, що отримані гідротермальним шляхом і відпалені [333] (рис. 3.5.1).

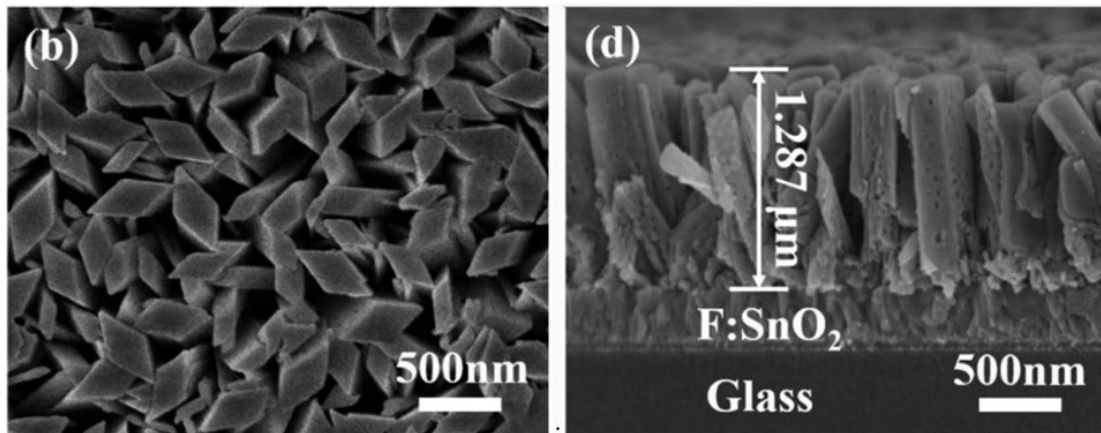


Рис. 4.4.1. Зображення сканувальним електронним мікроскопом під час великого збільшення вертикально вирівняних масивів нанодротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, вирощених на підкладці скла з покриттям оксиду олова з домішками фтору (зліва - вигляд зверху), справа - поперечний переріз масиву нанодротів) [29]

Джонсон (Johnson) та інші [334] удосконалили метод вирощування «пар-рідина-тверде тіло» для синтезу нанодротів з оксиду індію, оксиду галію й оксиду олова за допомогою використання хімічного транспорту парів із наночастинками золота, як каталізаторами. Їм вдалося синтезувати монокристалічні нанодроти діаметром 40-100 нм та завдовжки понад 10-100 мікрон.

Алхалайлі (Alhalaili) та інші [335] проаналізували характерну структуру та морфологію нанодротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ щодо їх застосування для УФ-фотодетекторів. Нанодроти мають велику площу поверхні, малий діаметр, внутрішнє розсіювання та високий коефіцієнт фотопровідності, що може давати змогу УФ-фотодетекторам на їх основі досягти високої чутливості. Також нанодроти мінімізують вплив дефектів решітки і теплової невідповідності під час процесу росту, що спрощує виробництво високопродуктивних пристроїв. Крім того, однією із переваг використання нанодротів є здатність посилювати поглинання світла й обмежувати світло для підвищення світлочутливості.

Завдяки своїм структурним особливостям і потенційним ефектам квантового обмеження у напівпровідникових нанодротах та нанотрубках, реалізуються унікальні електронні й оптичні властивості. Метт Лоу (Matt Law) та інші [336], Хао Цзен (Hao Zeng) та інші [337] вважають, що ці напівпровідникові наноструктури є важливими елементами в широкому діапазоні перспективних застосувань для нанорозмірних пристроїв завдяки їхньому широкому діапазону композицій і зонних структур. Поточні дослідження зосереджені на раціональному синтетичному контролі одновимірних нанорозмірних будівельних блоків, новій характеристиці властивостей і виготовленні пристроїв на основі нанодротяних будівельних блоків, а також інтеграції нанодротяних елементів у складній функціональній архітектурі. У зв'язку із цим необхідне всебічне розуміння синергетичного зв'язку структурної морфології масивів нанодротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з електронними властивостями масиву загалом.

Наша робота присвячена чисельному визначенню характеристик електронної підсистеми модельних масивів нанодротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ різного перерізу та геометрії упакування. Основними методами дослідження були теорії функціоналу електронної густини й *ab initio* псевдопотенціалу. За допомогою програмного коду КДПУ [338] розраховано просторові розподіли густини валентних електронів, розподіли густини електронних станів та Кулонівські потенціали вздовж визначених напрямків у межах масиву нанодротів.

Розрахунковий комп'ютерний експеримент із перших принципів було виконано за алгоритмом, що описано у Розділі 2. Оскільки алгоритм розрахунку передбачав трансляційну симетрію в досліджуваній атомній системі, спочатку була створена штучна суперґратка орторомбічного типу. Симетрія суперґратки дала змогу ставити Декартову систему у відповідність до кристалографічної. Об'єкти дослідження визначали параметри одиничної комірки суперґратки й атомного базису. Об'єктами розрахунку були нескінченні масиви нанодротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ різного діаметра, однакової висоти, різних форм перерізу: циліндричної та паралелограмної. Розташовувалися дрти один відносно одного з дотриманням прямокутної симетрії.

Визначалися основні стани підсистеми валентних електронів модельних масивів нанодротів за допомогою самоузгодженого розв'язку рівнянь Кона-Шема в локальному наближенні при фіксованих атомних остовах. Розрахунки проводились за таких умов: інтегрування по зоні Бріллюена штучної суперґратки було замінено розрахунком у Γ -точці; ітерації самоузгодження припинялися, якщо результати розрахунку поточної ітерації збігалися з попередньою із наперед заданою похибкою, їх кількість змінювалася залежно від об'єкта, що обчислювався, але, зазвичай, наші результати збігалися після 3-6 ітерацій; хвильові функції Кона-Шема бути записані у формі функцій Блоха, розкладених по базису плоских хвиль; кількість плоских хвиль у розкладі хвильової функції урізали за допомогою пробних розрахунків та оцінювання фізичності отриманих результатів, кількість плоских хвиль

вибирали приблизно 20-25 хвиць на один атом базису; атомний базис не оптимізувався; взаємодія валентних електронів з іонними остовами оброблялися з використанням псевдопотенціалу із перших принципів Бечелета-Хеменна-Шлетера.

Досліджувалися синергетичні властивості електронної підсистеми масиву дротів, тобто визначався ступінь впливу дротів один на одного залежно від геометричних параметрів їх взаємного розташування в масиві та електронні характеристики масиву дротів як єдиного цілого. Вплив можливої ростової підкладки масиву дротів не враховувався.

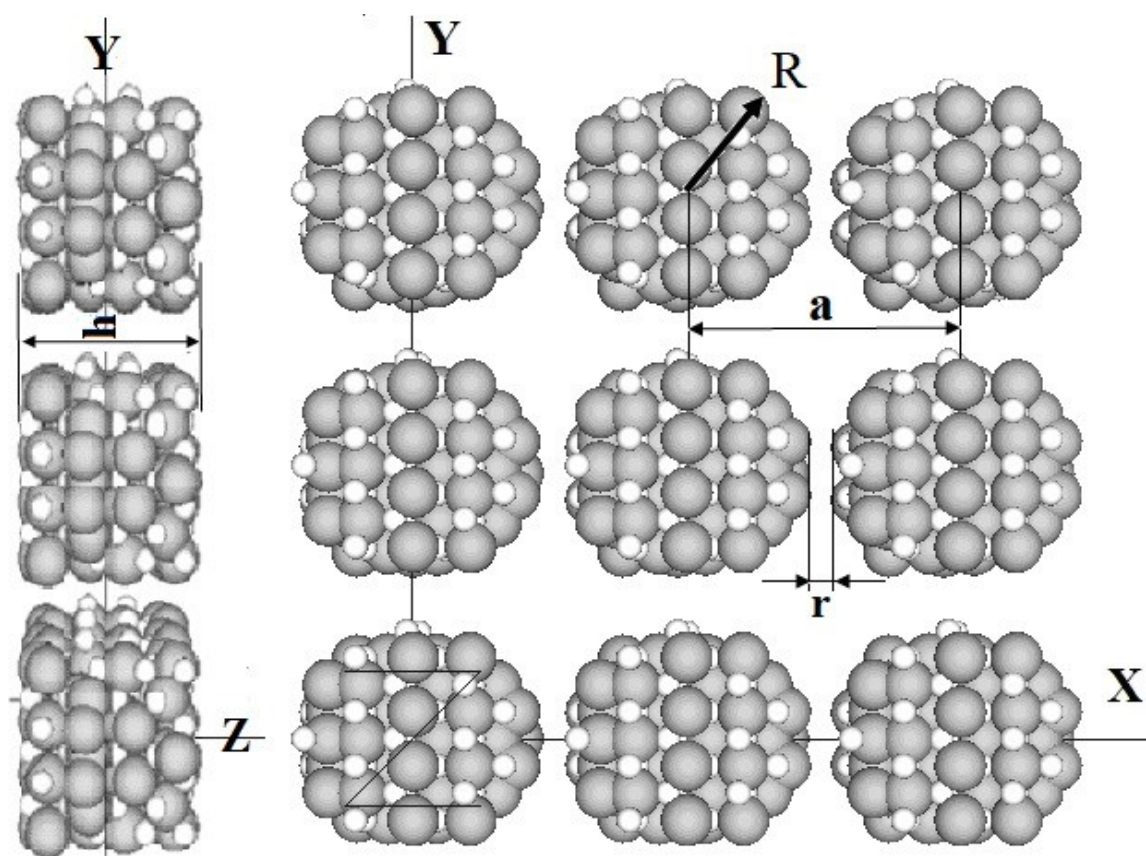


Рис. 4.4.2. Фрагменти нескінченного масиву дротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Показані товсті нанодроти в різних ракурсах: зліва – в площині ZY, справа – в площині XY. Сірі сфери – атоми Ga, білі сфери – атоми O

Відповідні значення параметрів одиничної комірки суперґратки та координати атомів у базисі дало змогу нам змодельовати нескінченні масиви дротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Рис. 4.4.2. наводяться зображення у різних ракурсах чисельно

відтворених періодично розташованих у площині XY циліндричних нанодротів із висотою $h = 1,57$ нм, різними діаметрами $2 \cdot R$ (0,61 або 0,95 нм, тонкі або товсті), розділені вакуумом і розташовані один відносно одного згідно з квадратною симетрією на змінних відстанях r (відстані між центрами циліндрів на рисунку позначено як «а»). Дроти у вигляді циліндра мали симетричний переріз – коло, інші типи дротів – призмоподібні – мали просторові кути між обмежуючими гранями і розміри граней, що відповідають моноклінній сингонії β -Ga₂O₃.

Параметр «с» (напрямок Z) одиничної комірки суперґратки підбиралося так, щоб уникнути взаємодії між атомами масиву нанодротів, що транслюються у напрямку Z, тоді як взаємодія у напрямках X, Y виявлялася, тобто контролювалася. Кількість атомів у базисі складала для тонких дротів циліндричної та призмоподібної форм – 60 атомів, для товстих циліндричної форми – 120 атомів.

Для визначення кількісних характеристик взаємодії між нанодротоми в масиві внаслідок дальнодійних електричних сил були розраховані Кулонівські потенціали, індуковані валентними електронами, вздовж різних напрямків у масивах нанодротів (рис. 4.4.3). Ознакою того, що взаємодія між електронною підсистемою проводів зникає, ми вважали рівність нулеві Кулонівського потенціалу в області між дротами.

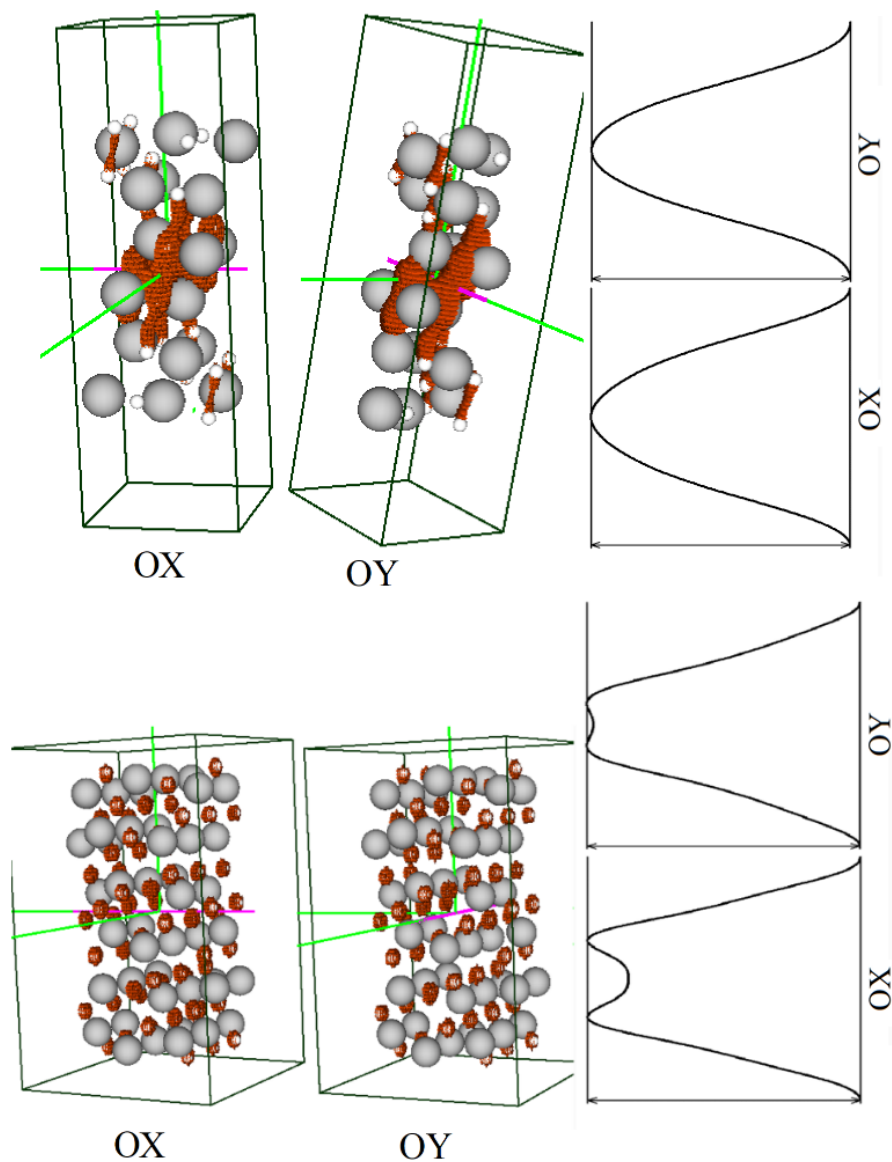


Рис. 4.4.3. Напрямки вздовж масивів тонких (зверху) і товстих (знизу) нанодротів для розрахунку Кулонівських потенціалів та їх позначення: OX, OY. Наведена одинична комірка й атомний базис з електронною густиною максимального ізозначення (операція трансляція, що задіяна в алгоритмі розрахунку реалізує нескінченний масив дротів у площині XY). Наведені приклади отриманих потенціальних розподілів

Встановлено, що взаємодія між дротами циліндричної форми проявляється, починаючи з відстані між ними від 0,71 нм для тонких дротів, від 0,37 нм для товстих (рис. 4.4.4 – рис. 4.4.5).

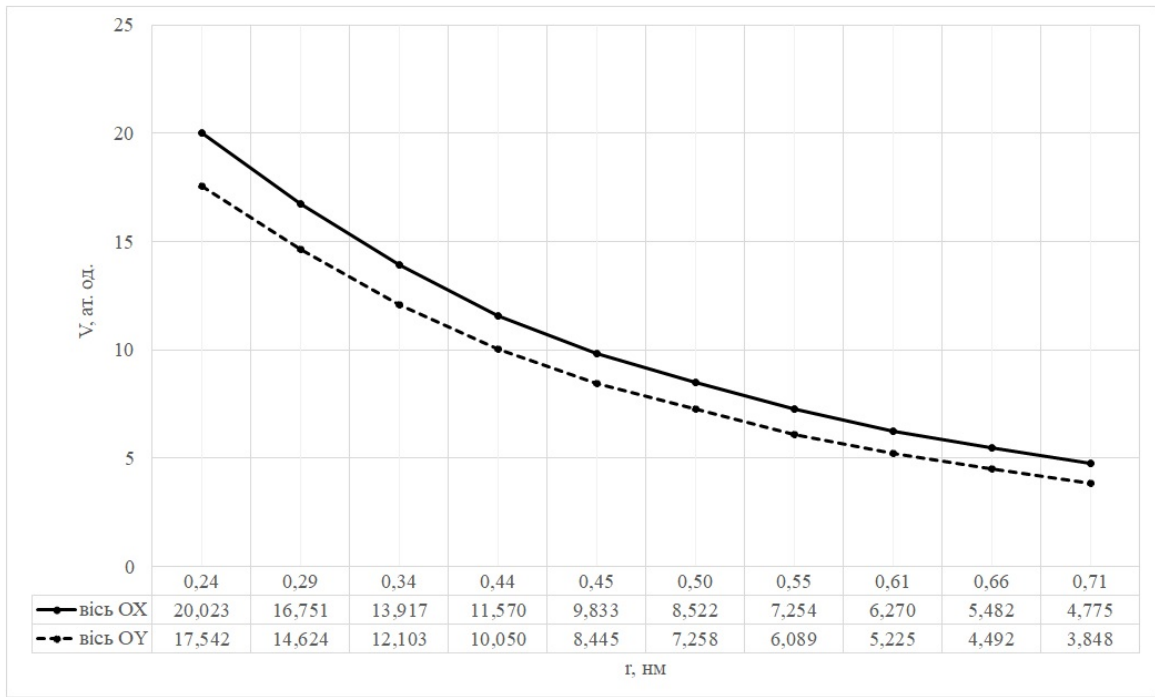


Рис. 4.4.4. Значення Кулонівських потенціалів, розрахованих посередині між дротами на вказаних на рис. 3.5.2 напрямках у масиві тонких дротів, залежно від відстані між ними

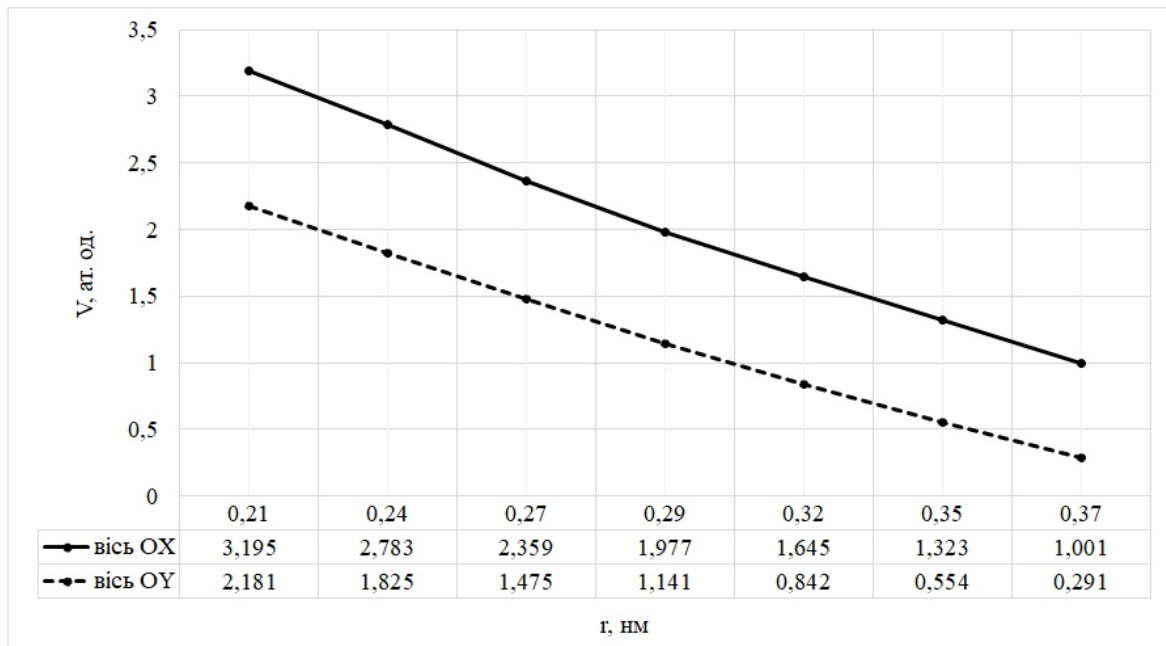


Рис. 4.4.5. Значення Кулонівських потенціалів, розрахованих посередині між дротами на вказаних на рис. 4.4.2 напрямках у масиві товстих дротів, залежно від відстані між ними

Спостерігалось очевидне зростання значень Кулонівських потенціалів, індукованих електронною підсистемою, коли дроти в масиві наближалися один до одного. Водночас це зростання інтенсивніше відбувалося для тонких дротів. Схожість характеру зміни Кулонівських потенціалів, що розраховані в різних напрямках масиву циліндричних дротів та близькість їх чисельних значень свідчить про ізотропність електронних властивостей масиву, а деяка відмінність пов'язана з неправильним колом у перерізі дроту та з різними за типом атомами, якими викладена бокова його поверхня. Збільшення значень Кулонівських потенціалів, індукованих електронною підсистемою та пропорційних ним густині заряду, в області між дротами корелює зі зменшенням інтенсивності просторових розподілів густини валентних електронів всередині дротів, особливо, це помітно в масиві тонких дротів (рис. 4.4.6).

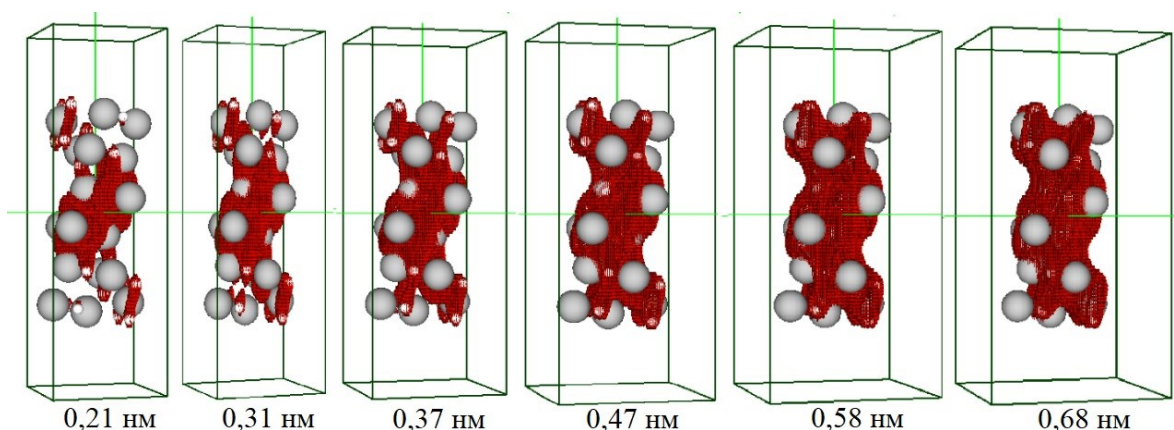


Рис. 4.4.6. Просторові розподіли густини валентних електронів в інтервалі ізначень 0,8-0,7 від максимального в масиві тонких дротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ під час зміни відстані між ними від 0,21 нм до 0,68 нм

Свідченням наявності синергетичного (колективного) ефекту в електронних властивостях масиву близько розташованих товстих дротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ є зменшення ширини електронної забороненої зони. А саме, далеко розташовані один від одного дроти демонструють властивості поодинокого

кластера і мають значну ширину забороненої зони (HOMO-LUMO) – приблизно 180 еВ. Тоді як близько розташовані дроти демонструють властивості впорядкованої взаємодіючої метаструктури і значно менший розмір забороненої зони – приблизно 40 еВ (рис. 4.4.7). За такої умови характер зміни величини забороненої зони при зменшенні відстані між дротами є монотонним.

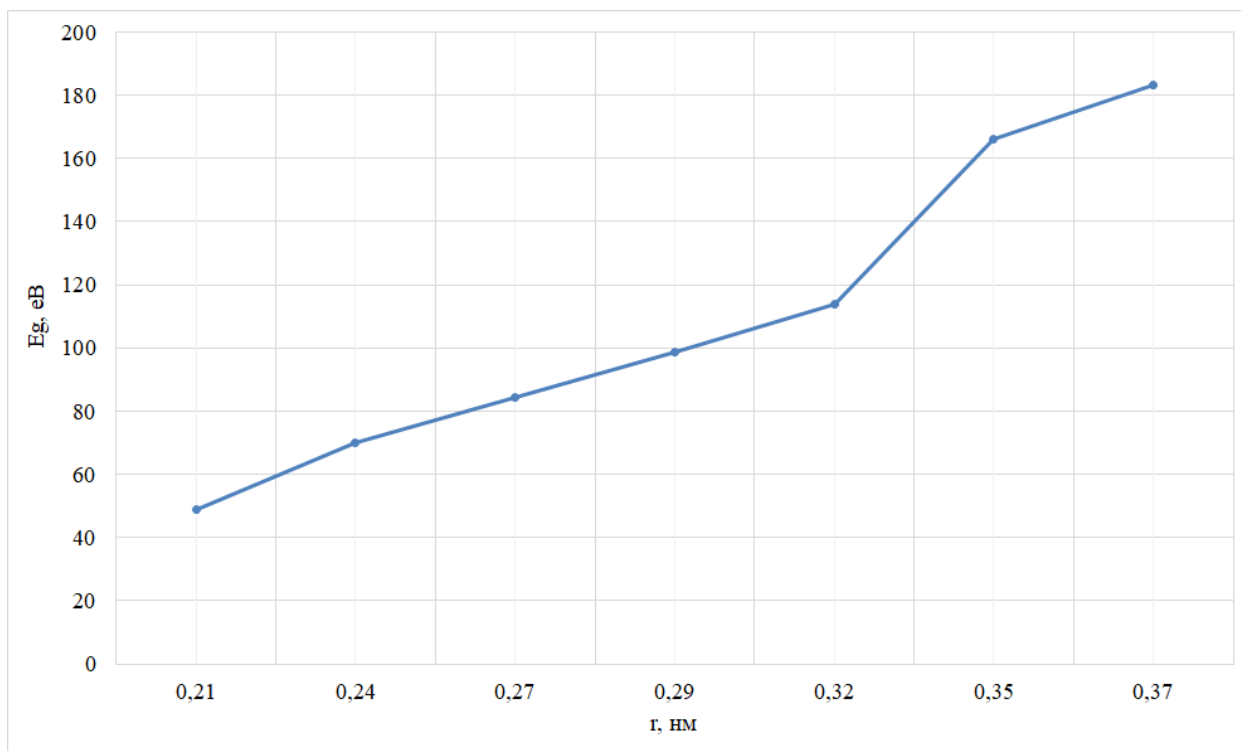


Рис. 4.4.7. Залежність ширини електронної забороненої зони впорядкованої метаструктури – масиву товстих дротів β -Ga₂O₃ циліндричної форми – від відстані між дротами

Що стосується масиву тонких дротів, то характер зміни величини електронної забороненої зони, залежно від відстані між дротами є немонотонним, і при відстані між ними орієнтовно 0,50 нм величина забороненої зони була найбільшою. Решта отриманих значень були майже на порядок меншими, ніж для масиву товстих дротів (рис. 4.4.8).

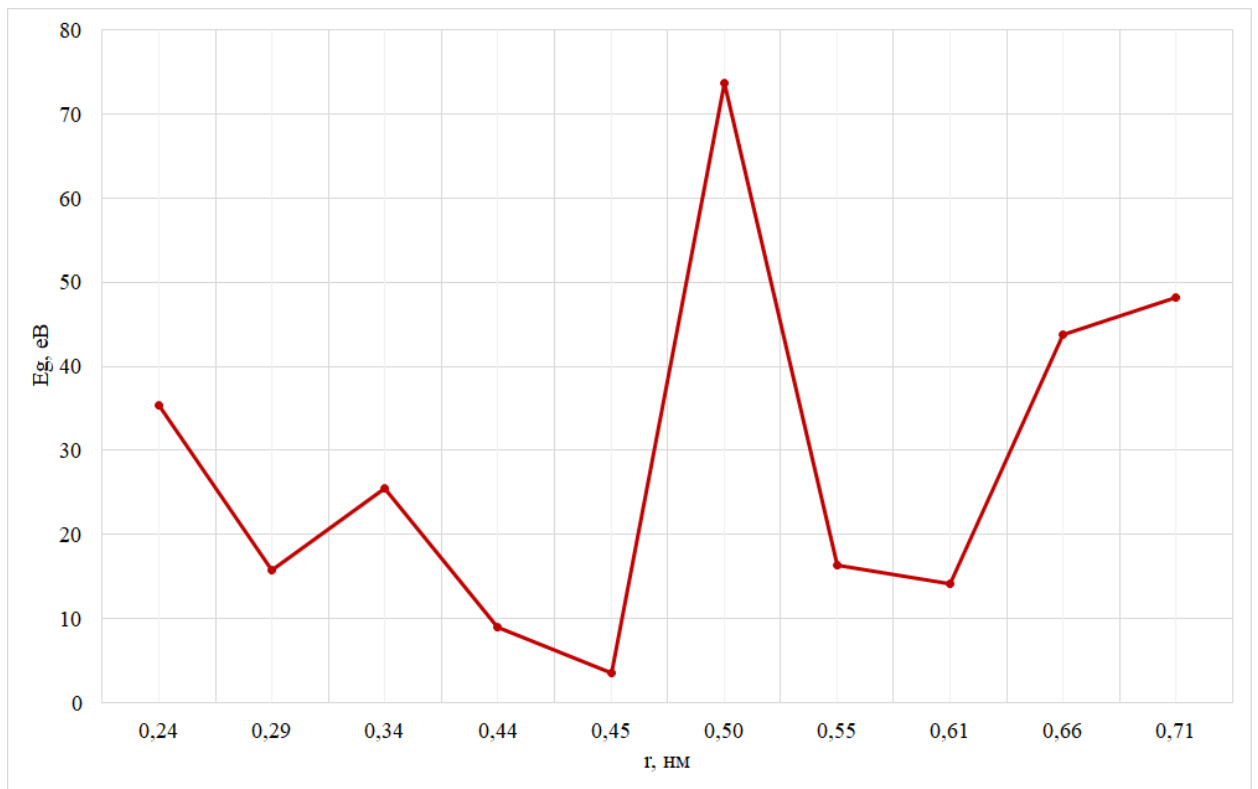


Рис. 4.4.8. Залежність ширини електронної забороненої зони впорядкованої метаструктури – масиву тонких дротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ циліндричної форми – від відстані між дротами

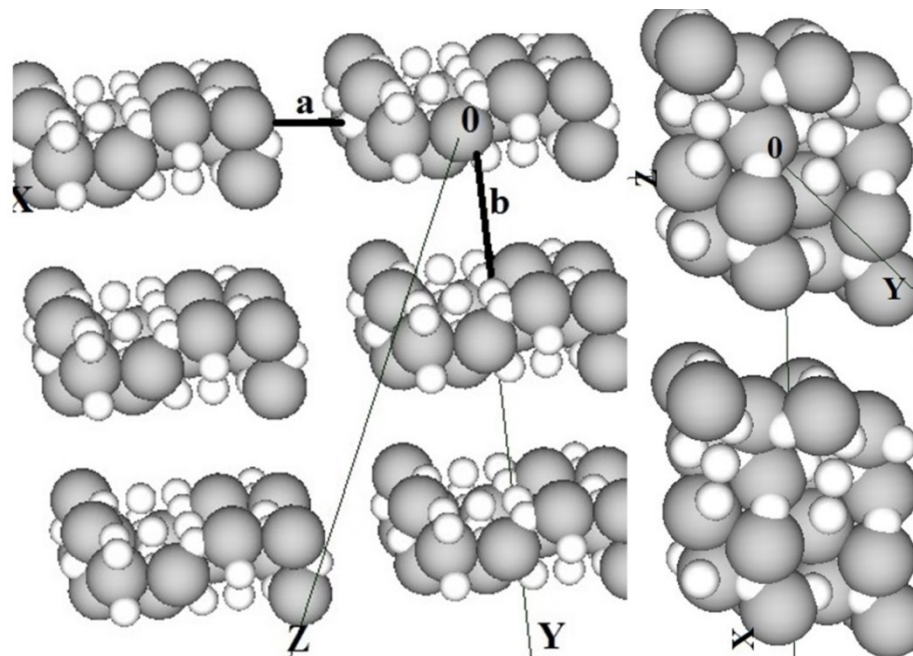


Рис. 4.4.9. Напрямки вздовж масивів призмоподібних нанодротів, що обмежені гранями, характерними моноклінній сингонії $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, для

обчислення Кулонівських потенціалів та їх позначення: OX, OY. Символами «а», «b» позначені відстані між дротами

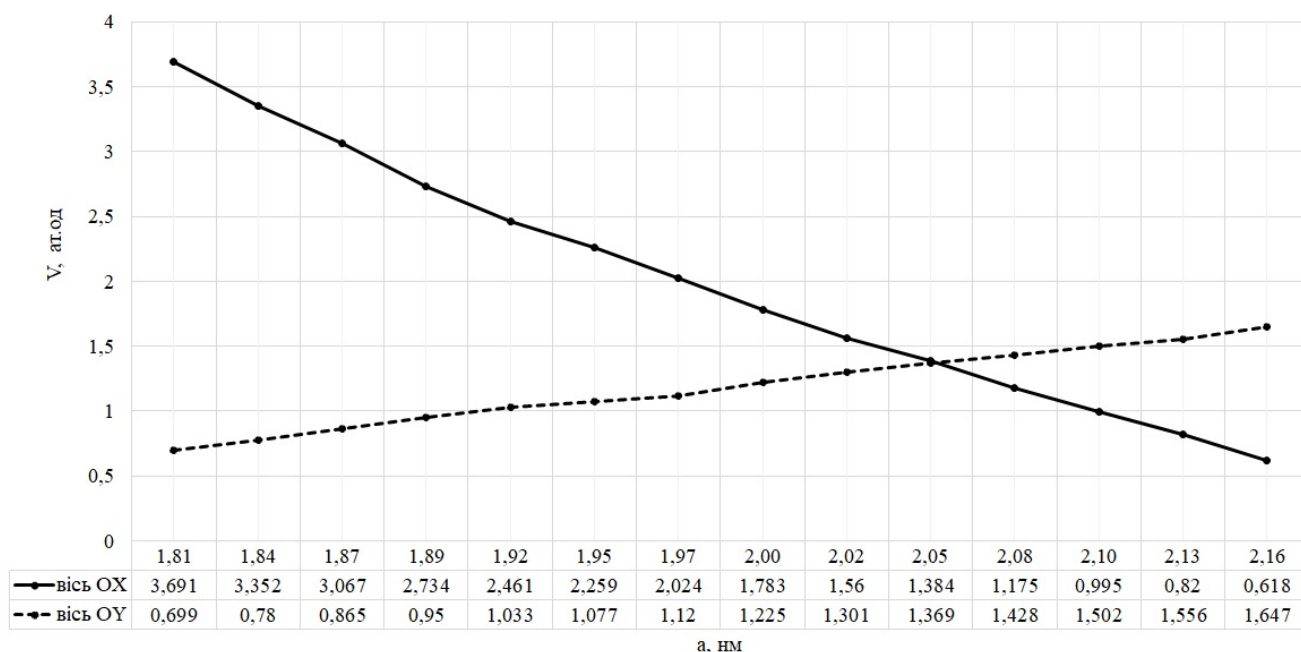


Рис. 4.4.10. Значення Кулонівських потенціалів, розрахованих посередині між призмоподібними дротами на вказаних на рис. 4.4.9 напрямках у масиві, залежно від відстані між ними. Відстань «а» між дротами змінювалася, відстань «b» була зафіксована на величині 1,8 нм

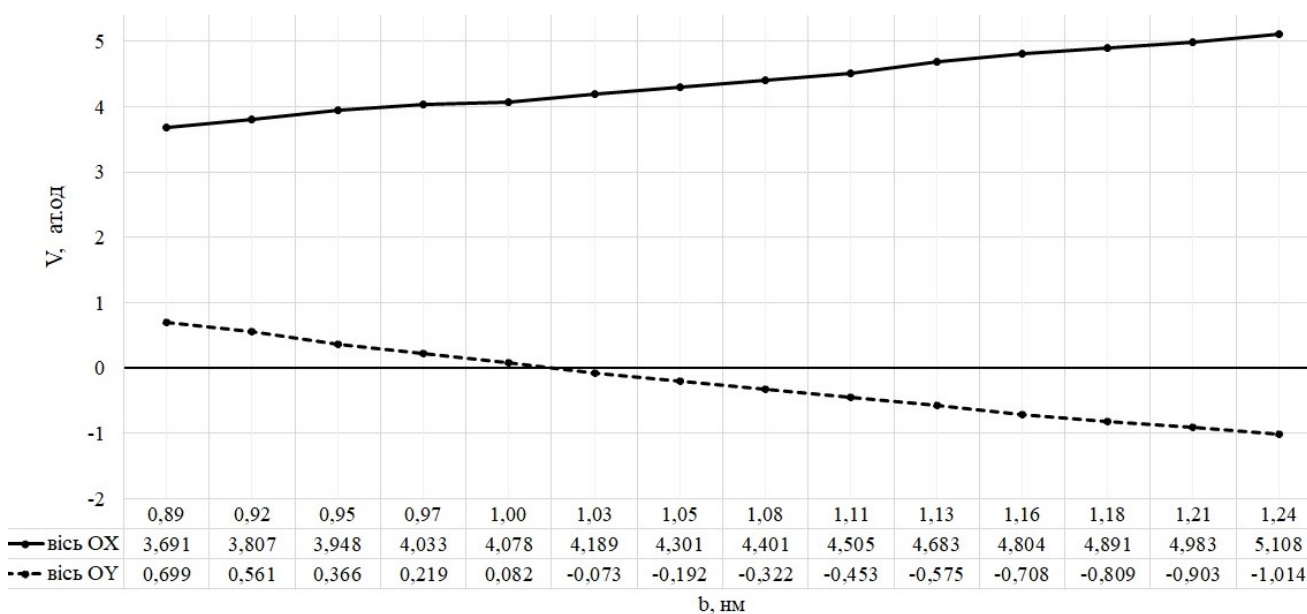


Рис. 4.4.11. Значення Кулонівських потенціалів, розрахованих посередині між призмоподібними дротами на вказаних на рис. 4.4.9 напрямках у масиві,

залежно від відстані між ними. Відстань «b» між дротами змінювалася, відстань «a» була зафіксована на величині 0,9 нм

Масивам призмоподібних дротів, що обмежені гранями, характерними моноклінній сингонії $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, притаманні анізотропні електронні властивості, так як, по-перше, площа поверхні взаємодіючих граней дротів-призм у напрямку ОУ у чотири рази більша, ніж у напрямку ОХ та, по-друге, розташовані дроти один відносно одного згідно з прямокутною, але не квадратною симетрією (рис. 4.4.9). Цей факт відбивається на розподілах Кулонівських потенціалів (рис. 4.4.10 – рис. 4.4.11). А саме, всі розподіли різні за формою і різняться за величиною. Водночас очікувана більша інтенсивність взаємодії між гранями дротів, що мають більшу площу, не справдилася. Навпаки, між цими гранями фіксувалися потенціали меншої величини, що, мабуть, визначалося незавершеними атомними зв'язками, котрі були активнішими на гранях меншої площі, тобто в напрямку ОХ. Щодо величин електронної забороненої зони масиву призмоподібних дротів, то їх залежності від відстані між дротами є немонотонною.

Отже, нами встановлені синергетичні властивості масивів дротів, визначена ступінь впливу дротів один на одного залежно від геометричних параметрів їх взаємного розташування в масиві й електронні характеристики масиву дротів як єдиного цілого. Масиви дротів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ циліндричної форми і більшого діаметра виявляють більш контрольовані та фізично аргументовані синергетичні електронні характеристики, ніж масиви дротів циліндричної форми меншого діаметра та призмоподібної форми.

4.5. Порівняння розподілів електронної густини, що були отримані за допомогою програмного коду КДПУ для наноструктур на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, з розподілами, що наводяться в літературі

Основною величиною у формалізмі ТФГ є густина електронного заряду $\rho(\mathbf{r})$. Вона оцінюється на основі самоузгодженого рішення рівняння (2.15) та

є досить надійною інформацією на рівні з результатами прецизійного рентгеноструктурного аналізу. Порівняємо розподіли електронної густини, що були отримані за допомогою програмного коду КДПУ для наноструктур на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, з розподілами, що наводяться в літературі.

Поняття «атом», не дивлячись на його надзвичайну значущість і дуже часте використання, має достатньо визначений зміст лише тоді, коли атом є (або вважається) ізольованим. Взаємодія між атомами приводить до утворення узагальненого – континуумного розподілу електронної густини $\rho(\mathbf{r})$, у котрій «вкраплені» атомні ядра. Теорія квантової механіки наголошує, що позиції електронів у просторі можуть бути описані тільки ймовірносно. Вона також визначає метод для обчислення ймовірності знайти електрон у якійсь точці простору. У результаті отримується число, котре називається електронною густиною і показує як багато заряду локалізується в кожній точці простору.

Питання як зобразити електронну густину, котра змінюється від точки до точки в просторі, не має задовільної відповіді. Для повного зображення $\rho(x, y, z)$ потрібно чотиривимірне рисування: три координати потрібні, щоб встановити позицію точки з координатами $\rho(x, y, z)$ у просторі, і четверта, щоб подати значення ρ . У зв'язку із тим, що ми живемо в тривимірному просторі, а комп'ютерний екран чи лист паперу так тільки двовимірний, ми можемо зобразити тільки неповну картину електронної густини. Або ми можемо зобразити ρ на обмеженому наборі позицій (скажемо, на площині, що перетинає якусь молекулу), або зобразити деякі особливі значення ρ , ігноруючи решта. Приклади обох варіантів показані на рис. 4.5.1 та рис. 4.5.2.

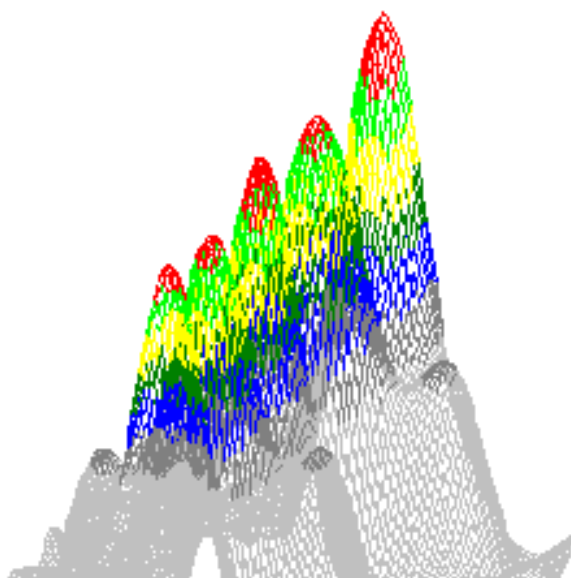


Рис. 4.5.1. Зображення електронної густини в різних точках площини (110) кристалу кремнію за допомогою додаткової розмірності (вертикальної)

На рис. 4.5.1 ρ зображується в різних точках площини (110) кристалу кремнію. Видно, що піднімаються «гори» електронної густини над областями, де електронна густина більша, на цій вертикальна вісь на рис. 4.5.1 не є просторовою координатою, вона потрібна, щоб показати як змінюється ρ .

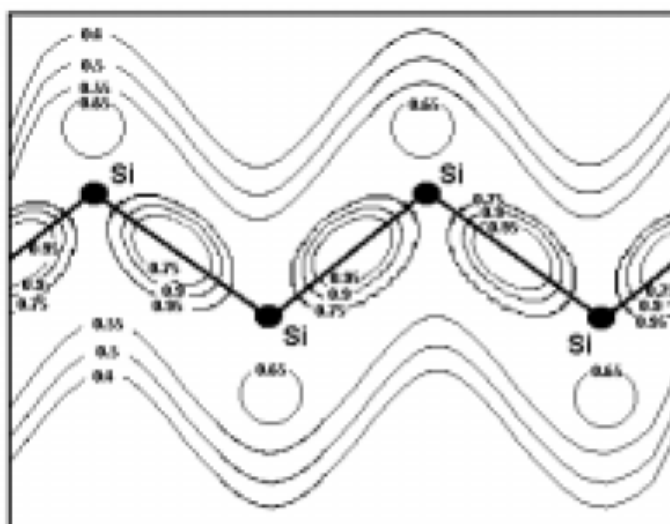


Рис. 4.5.2. Зображення електронної густини в площині (110) кристалу кремнію за допомогою контурів [339]

На рис. 4.5.2 зображення ρ у молекулярній площині подано іншим способом. Воно містить серії вставлених одна в одну кривих ліній, що називаються контурами. Кожний контур еквівалентний певному значенню ρ на певній «висоті гір», зображених на рис. 4.5.1, контури помічені числами. Якщо зображення електронної густини містить додаткове кодування кольором, то воно показує різницю між областями різних значень електронної густини більш ясніше. Часто таке кольорове кодування подають через відтінки сірого кольору, як це показано на рис. 4.5.3, зрозуміло, що чим темніша область, тим більше на неї припадає електронної густини.

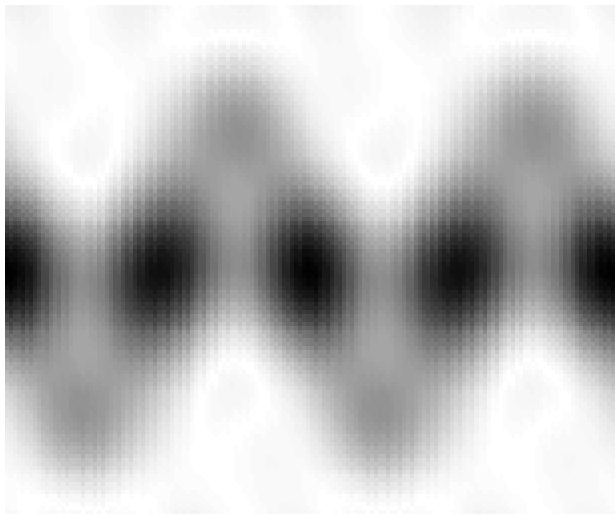


Рис. 4.5.3. Зображення електронної густини в площині (110) кристалу кремнію за допомогою кольорового кодування відтінками сірого

Для графічного подання електронної густини також використовуються тривимірні поверхні. За такої умови одночасно можливо спостерігати тільки одну поверхню, тому що «зовнішня» поверхня приховує «внутрішню». Такі тривимірні поверхні ρ називаються ізоповерхнями електронної густини.

Отже, отримавши в результаті рішення рівняння (2.15) коефіцієнти в розкладі хвильової функції (2.14), розраховуються Фур'є компоненти електронної густини (2.17):

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

Для отримання розподілу електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ у реальному просторі необхідно розрахувати: $\rho(\mathbf{r}) = \sum \rho(\mathbf{G}) \cdot \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r})$ на сітці точок у реальному просторі одиничної комірки. Далі, маючи цей тривимірний масив чисел, ми їх візуалізуємо на пласкому екрані комп'ютера або у вигляді перерізів просторової електронної густини в певних кристалографічних площинах за допомогою кодування кольором або у вигляді тривимірних проєкцій ізоповхонь просторового розподілу електронної густини за допомогою процедур і функцій графічної бібліотеки OpenGL.

Переглядаючи доступну літературу, ми зробили висновок, що публікації зображень розподілу електронної густини у структурах на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ майже недостатні. Так серед наявних, робота японця Кені Ямагучі, який опублікував у 2004 році результати розрахунків електронної структури нескінченного кристалу $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ методом із перших принципів, що називається «всеелектронний повнопотенціальний лінеаризований метод доповнених плоских хвиль» (the all-electron full-potential linearized augmented-plane-wave method - FLAPW) [73]. Розрахунки були виконано в рамках теорії функціоналу густини в локальному наближенні (LDA), обміно-кореляційний функціонал був параметризований за Пердью та Вонгом. Усі величини були отримані Кені Ямагучі за допомогою коду WIEN97, ґрунтованого на методі FLAPW, серед яких він наводить двовимірну карту розподілу густини заряду, розраховану в Γ -точці (рис. 4.5.4), водночас розподіл він вважає майже ізотропним: «безперервний розподіл заряду показано вздовж Z- напрямку на рис. 4.5.4 (a) і вздовж X- та Y- напрямків на рис. 4.5.4 (b)».

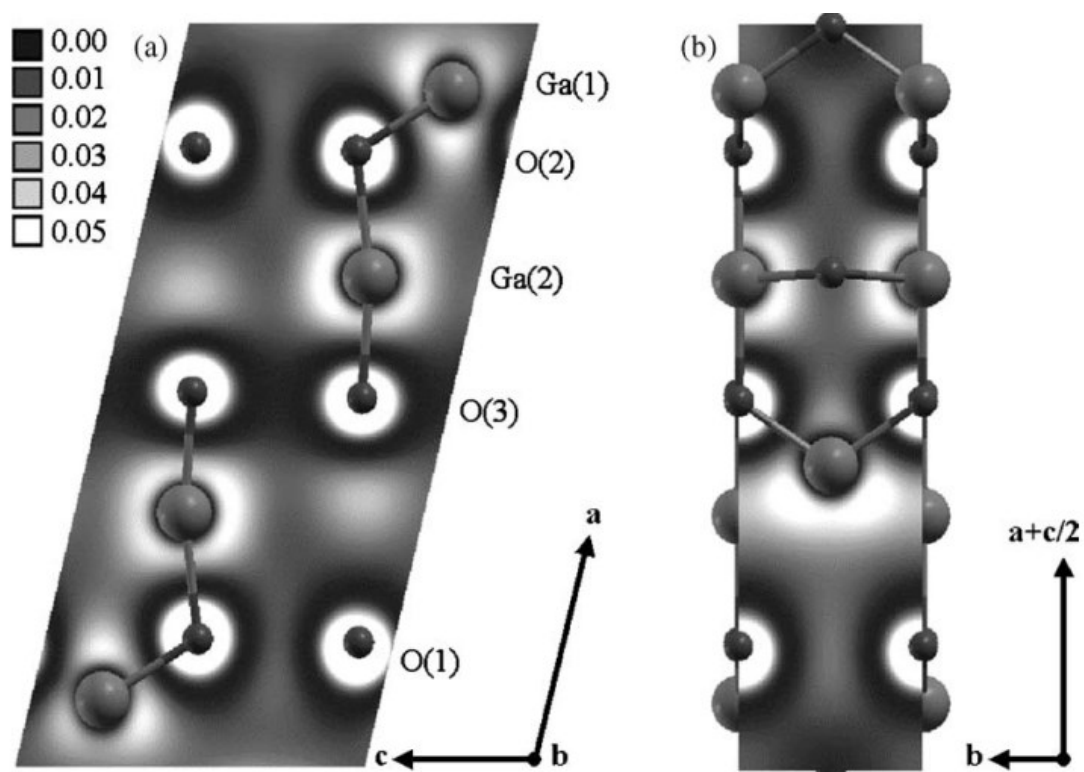


Рис. 4.5.4. Карта густини заряду, що розрахована в Γ -точці: (a) a, c – площина, (b) $b, (a+c/2)$ – площина, в якій атоми O(1), O(3), Ga(2), O(2) розташовані близько [73]

У 2021 році група авторів із Малайзії [340] опублікувала результати розрахунків із перших принципів структурних, електронних і оптичних властивостей чистого β -Ga₂O₃ та легованого Sr. Розрахунки проводилися з використанням коду Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP), що реалізує алгоритм із застосуванням теорії функціоналу густини, методу псевдопотенціалу, розкладів повної енергії за плоскими хвилями, ефекти обмінно-кореляційного потенціалу були оброблені за допомогою узагальненої градієнтної апроксимації (GGA) з функціоналом Пердью-Берка-Ернзергофа (PBE). Аналізуючи карти просторових розподілів електронної густини, які наводяться на рис. 4.5.5, автори [340] визначають типи зв'язків, якими зціплені ці структури: іонними чи ковалентними. Вони роблять висновки, що чистий β -Ga₂O₃ має сильні характеристики ковалентного

зв'язку. Тоді як, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легований Sr, демонструє наявність слабого ефекту іонного зв'язку, порівнюючи із чистим $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

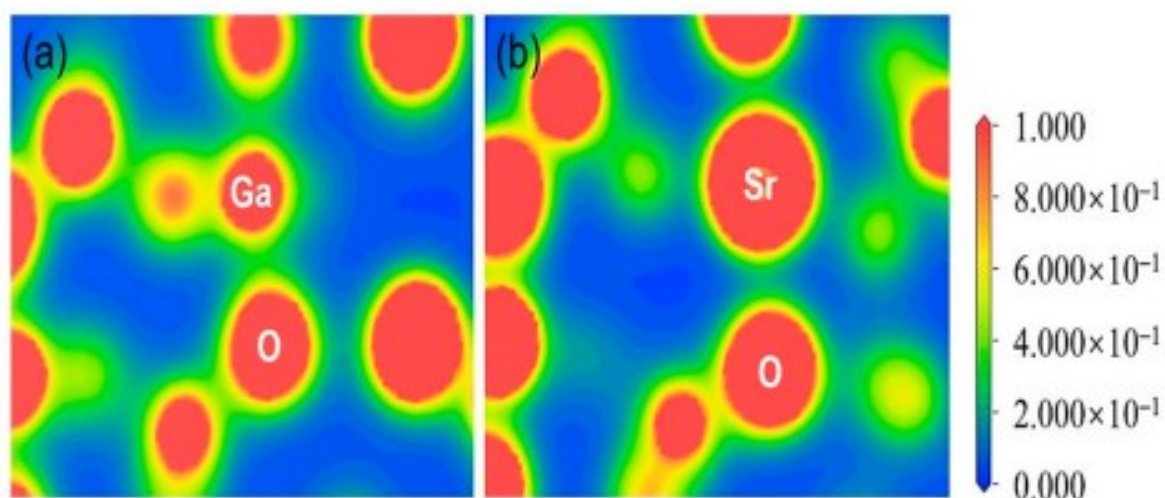


Рис. 3.6.5. Розподіли електронної густини: (a) чистий $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, (b) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легований Sr [340]

Мізерна кількість публікацій, що містять зображення розподілу електронної густини в структурах на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, дає змогу нам віднести отриману нами інформацію, щодо просторового розподілу валентних електронів у межах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ наноструктур, до ексклюзивної.

Висновки до розділу 4

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів досліджено керувальні впливи товщини, типу вільної поверхні плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, механічної дії стиснення на провідні властивості плівок; сенсорну чутливість наночастинок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ різних форм до адсорбованих газових молекул CO, NH₃, O₃; енергетичні рівні акцепторних

домішок легування β -Ga₂O₃ металами (Mg, Ca, Zn) та неметалами (N); синергетичні прояви в масиві дротів β -Ga₂O₃ різної форми та розмірів.

Розроблені атомні моделі наноструктур на основі β -Ga₂O₃, зокрема, стиснені наноплівки β -Ga₂O₃ різної товщини, типу вільної поверхні; кластери сферичної або призмоподібні форми з однаковою кількістю атомів і з додаванням молекул CO, NH₃, O₃, поблизу атома Ga або атома O; плівки та кластери з додаванням різних металів (Mg_{Ga1}, Mg_{Ga2}, Ca_{Ga1}, Ca_{Ga2}, Zn_{Ga1}, Zn_{Ga2}) та неметалів (N_{O1}, N_{O2}, N_{O3}); масиви нанодротів різних форм перерізу (коло та паралелограм) та розташування один відносно одного.

Встановлено, що плівка з поверхнею (010) найтонша (0,304 нм) серед інших досліджуваних, 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), під час стиснення до 30 % мала величину забороненої зони, що рівна нулеві. Просторові розподіли густини валентних електронів досліджених плівок під час різних рівнів 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.

Визначено, що наночастинки β -Ga₂O₃ обох (сферичної або призмоподібної) форм можуть слугувати ефективними резистивними детекторами молекул CO та NH₃. Більш яскраву реакцію на молекули CO було зафіксовано у сферичної частинки, а щодо молекул NH₃ – у призмоподібної частинки. Воднораз активна ділянка наночастинок, як детекторів локалізувалася біля атомів Ga. На молекули O₃ ефективно

реагували тільки сферичні наночастинки, збільшуючи свою провідність. У цьому випадку активна ділянка наночастинок локалізувалася біля атомів O.

Вказано перспективні домішки *p*-типу. Mg і Ca найбільш сприятливо включені в положення Ga1 і Ga2 в плівці. Для β -Ga₂O₃ кластеру оптимальними домішками є Zn у позиції Ga1 та Ga2. N найбільш сприятливо включений у позицію O1 у плівці.

Встановлено синергетичні властивості масивів дротів, визначена ступінь впливу дротів один на одного залежно від геометричних параметрів їх взаємного розташування в масиві й електронні характеристики масиву дротів як єдиного цілого.

Порівняно розподіли електронної густини, що були отримані за допомогою програмного коду КДПУ для наноструктур на основі β -Ga₂O₃, з розподілами, що наводяться в публікаціях інших авторів.

ВИСНОВКИ

У дисертації наведено теоретичне узагальнення та здійснено нове вирішення науково-практичного завдання про електронні властивості наноструктур на основі β -Ga₂O₃. За результатами проведеного дослідження можна сформулювати такі висновки:

1. Оглянуто фізичні, структурні й електронні властивості оксиду галію, зокрема, його структурні морфології, види наноструктур, методи росту, вплив на зростання орієнтації підкладки та температури, донорні й акцепторні домішки легування, оцінювання енергій електронної зонної структури, прикладне застосування β -Ga₂O₃, проаналізовано переваги та недоліки газових сенсорів на основі β -Ga₂O₃.

2. Розглянуто основи теоретичних підходів до оцінювання електронно-структурних характеристик багатоатомних систем, принципи теорії функціоналу густини, обмінно-кореляційні функціонали, теорему Купманса, комп'ютерні коди, що засновані на теорії функціоналу густини, описано основні положення алгоритму розв'язку рівняння Кона-Шема, що застосовані в програмному коді КДПУ до наноструктур на основі β -Ga₂O₃.

3. Розроблено методику перетворення координат атомів, заданих у кристалографічній моноклінній системі, у лабораторну Декартову систему координат, що пов'язана з програмним кодом КДПУ, для побудови атомного середовища кристалічного β -Ga₂O₃.

4. Методами функціоналу електронної густини і псевдопотенціалу із перших принципів досліджено керувальні впливи товщини, типу вільної поверхні плівок β -Ga₂O₃, механічної дії стиснення на провідні властивості плівок; сенсорну чутливість наночастинок β -Ga₂O₃ різних форм до адсорбованих газових молекул CO, NH₃, O₃; енергетичні рівні акцепторних домішок легування β -Ga₂O₃ металами (Mg, Ca, Zn) та неметалами (N); синергетичні прояви в масиві дротів β -Ga₂O₃ різної форми та розмірів.

5. Встановлено, що плівка $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з поверхнею (010), найтонша серед досліджених (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 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Плівка з неплоскою поверхнею (100), що була найбільш товстою (1,29 нм), під час стиснення до 30 % мала величину забороненої зони, що рівна нулеві. Просторові розподіли густини валентних електронів досліджених плівок під час різних рівнях механічного стиснення не мали якісних змін у своїх організаціях, фіксувалися збільшення електронної густини в середині плівок при зменшенні їх товщин під час стиснення та утворення орієнтаційних дефектів хімічних зв'язків. Утворення орієнтаційних дефектів у надтонких плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з різними вільними поверхнями типу під впливом механічного стиснення проявляється у різкій і немонотонній зміні ширин електронних заборонених зон.

6. Визначено, що наночастинки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ обох (сферичної або призмоподібної) форм можуть слугувати ефективними резистивними детекторами молекул CO та NH_3 . Більш яскраву реакцію на молекули CO було зафіксовано у сферичної частинки, а щодо молекул NH_3 – у призмоподібної частинки. Воднораз активна ділянка наночастинок як детекторів локалізувалася біля атомів Ga. На молекули O_3 ефективно реагували тільки сферичні наночастинки, збільшуючи свою провідність. У цьому випадку активна ділянка наночастинок локалізувалася біля атомів O.

7. Вказано перспективні домішки р-типу. Mg і Ca найбільш сприятливо включені в положення Ga1 і Ga2 в плівці. Для $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ кластеру оптимальними домішками є Zn у позиції Ga1 і Ga2. N найбільш сприятливо включений у позицію O1 у плівці.

8. Встановлено синергетичні властивості масивів дротів, визначена ступінь впливу дротів один на одного залежно від геометричних параметрів їх взаємного розташування в масиві й електронні характеристики масиву дротів як єдиного цілого.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. 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) 12-22. <http://photoelectronics.onu.edu.ua/issue/view/13698>.
2. Nishant Singh Jamwal, and Amirkianoosh Kiani, Gallium Oxide Nanostructures: A Review of Synthesis, Properties and Applications, *Nanomaterials* 2022, 12(12), 2061; <https://doi.org/10.3390/nano12122061>.
3. Chen, X.; Ren, F.; Gu, S.; Ye, J. Review of gallium-oxide-based solar-blind ultraviolet photodetectors. *Photonics Res.* 2019, 7, 381-415, <https://doi.org/10.1364/PRJ.7.000381>.
4. S. I. Stepanov, V. I. Nikolaev, V. E. Bourgov, A. E. Romanov, Gallium Oxide: properties and applications – a review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 44 (2016) 63-86
5. Z. Galazka, β -Ga₂O₃ for wide-bandgap electronics and optoelectronics, *Semicond. Sci. Technol.* 33 (11) (2018) 113001, <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aadf78>.
6. J. Park, R. McClintock, M. Razeghi, Ga₂O₃ metal-oxide-semiconductor field effect transistors on sapphire substrate by MOCVD, *Semicond. Sci. Technol.* 34 (8) (2019) 08LT01, <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab2c17>.
7. Z. Y. Hu, K. Nomoto, W. S. Li, N. Tanen, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Nakamura, D. Jena, H. G. Xing, Enhancement-Mode Ga₂O₃ vertical transistors with breakdown voltage >1 kV, *IEEE Electr. Device L* 39 (6) (2018) 869, <https://doi.org/10.1109/LED.2018.2830184>.
8. Z. Y. Hu, K. Nomoto, W. S. Li, L. J. Zhang, J. H. Shin, N. Tanen, T. Nakamura, D. Jena, H. G. Xing, Demonstration of Ga₂O₃ trench MOS-type Schottky barrier diodes, *IEEE 75th Annual Device Research Conf. (Drc)* 1-2 (2017) 17082338, <https://doi.org/10.1109/D RC.2017.7999399>.

9. J. C. Yang, F. Ren, M. Tadjer, S. J. Pearton, A. Kuramata, 2300V Reverse Breakdown Voltage Ga₂O₃ Schottky Rectifiers, *Ecs. J. Solid State Sci.* 7 (5) (2018) Q92, <https://doi.org/10.1149/2.0241805jss>.

10. S. Rafique, L. Han, and H. P. Zhao, Thermal annealing effect on β -Ga₂O₃ thin film solar blind photodetector heteroepitaxially grown on sapphire substrate, *Phys Status Solidi A* 214 (8) (2017) 1700063, <https://doi.org/10.1002/pssa.201700063>.

11. S. J. Pearton, Ren Fan, Tadjer Marko, Kim Ji Hyun, Perspective: Ga₂O₃ for ultra-high power rectifiers and MOSFETS, *J. Appl. Phys.* 124 (22) (2018) 220901, <https://doi.org/10.1063/1.5062841>.

12. H. Murakami, K. Nomura, K. Goto, K. Sasaki, K. Kawara, Q. T. Thieu, R. Togashi, Y. Kumagai, M. Higashiwaki, A. Kuramata, S. Yamakoshi, B. Monemar, A. Koukitu, Homoepitaxial growth of β -Ga₂O₃ layers by halide vapor phase epitaxy, *Appl Phys Express* 8 (1) (2015) 015503, <https://doi.org/10.7567/APEX.8.015503>.

13. B. Kucukgok, D. J. Mandia, J. H. Leach, K. R. Evans, J. A. Eastman, H. Zhou, J. Hryn, J. W. Elam, A. Yanguas-Gil, Optical and structural properties of Si doped β -Ga₂O₃ (010) thin films homoepitaxially grown by halide vapor phase epitaxy, *arXiv: Applied Physics* (2019) <https://doi.org/10.48550/arXiv.1906.09306>.

14. T. Oishi, K. Harada, Y. Koga, M. Kasu, Conduction mechanism in highly doped β -Ga₂O₃ (201) single crystals grown by edge-defined film-fed growth method and their Schottky barrier diodes, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (3) (2016) 030305, <https://doi.org/10.7567/jjap.55.030305>.

15. A. T. Neal, S. Mou, S. Rafique, H. Zhao, E. Ahmadi, J. S. Speck, K. T. Stevens, J. D. Blevins, D. B. Thomson, N. Moser, K. D. Chabak, G. H. Jessen, Donors and deep acceptors in β -Ga₂O₃, *Appl. Phys. Lett.* 113 (6), (2018) 062101, <https://doi.org/10.1063/1.5034474>.

16. K. Ghosh, U. Singiseti, Impact ionization in β -Ga₂O₃, *J. Appl. Phys.* 124 (8) (2018) 085707, <https://doi.org/10.1063/1.5034120>.

17. M. Higashiwaki, β -Ga₂O₃ material properties, growth technologies, and devices: a review, *AAPPS Bull.* 32 (2022) 3, <https://doi.org/10.1007/s43673-021-00033-0>.
18. R. Roy, V. G. Hill, E. F. Osborn, Polymorphism of Ga₂O₃ and the system Ga₂O₃-H₂O, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (3) (1952) 719-722, <https://doi.org/10.1021/ja01123a039>.
19. 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, *Japanese Journal of Applied Physics* 47 (11R) (2008) 8506-8509, <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.8506>.
20. S. Yoshioka, H. Hayashi, A. Kuwabara, F. Oba, K. Matsunaga, I. Tanaka, Structures and energetics of Ga₂O₃ polymorphs, *Journal of Physics: Condensed Matter.* 19 (34) (2007) 346211, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/34/346211>.
21. Geller, S. Crystal structure of β -Ga₂O₃, *J. Chem. Phys.* 33 (1960) 676-684, <https://doi.org/10.1063/1.1731237>.
22. C. Cocchi, H. Zschiesche, D. Nabok, A. Mogilatenko, M. Albrecht, Z. Galazka, H. Kirmse, C. Draxl, C. T. Koch, Atomic signatures of local environment from core-level spectroscopy in β -Ga₂O₃, *Phys. Rev. B* 94 (2016) 075147, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.075147>.
23. J. Ahman, G. Svensson, J. Albertsson, A reinvestigation of β -gallium oxide, *Acta Cryst.* C52 (1996) 1336, <https://doi.org/10.1107/S0108270195016404>.
24. D. Guo, Q. Guo, Z. Chen, Z. Wu, P. Li, W. Tang, Review of Ga₂O₃-based optoelectronic devices, *Mater. Today Phys.* 11 (2019) 100157, <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2019.100157>.
25. B. Anam, N. Gaston, Structural, thermal, and electronic properties of two-dimensional gallium oxide (β -Ga₂O₃) from first-principles design *Chem. Phys. Chem.* 22 (22) (2021) 2362-2370, <https://doi.org/10.1002/cphc.202100267>.
26. X. Luo, J. Yang, H. Liu, X. Wu, Y. Wang, Y. Ma, S.-H. Wei, X. Gong and H. Xiang, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 16285-16290, <https://doi.org/10.1021/ja2072753>.

27. Y. Wang, M. Miao, J. Lv, L. Zhu, K. Yin, H. Liu, Y. Ma, An effective structure prediction method for layered materials based on 2D particle swarm optimization algorithm, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 224108, <https://doi.org/10.1063/1.4769731>.

28. F. Peng, M. Miao, H. Wang, Q. Li, Y. Ma, Predicted Lithium-Boron Compounds under High Pressure, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 18599-18605, <https://doi.org/10.1021/ja308490a>.

29. B. A. Khalil, N. Gaston, Two-dimensional aluminium, gallium, and indium metallic crystals by first-principles design, *J. Phys.: Condens. Matter.* 33 (2021) 125901, <https://doi.org/10.1088/1361-648X/abd3d9>.

30. T. Onuma, S. Saito, K. Sasaki, K. Goto, T. Masui, T. Yamaguchi, T. Honda, A. Kuramata, M. Higashiwaki, Temperature-dependent exciton resonance energies and their correlation with IR-active optical phonon modes in β -Ga₂O₃ single crystals, *Appl. Phys. Lett.* 108 (10) (2016) 101904, <https://doi.org/10.1063/1.4943175>.

31. B. Tattersfield, First-principles investigation of doping and alloying of β -Ga₂O₃, McKelvey School of Engineering Theses & Dissertations (2020) 558, https://openscholarship.wustl.edu/eng_etds/558.

32. A. H. Burachenko, D. V. Biloplotov, I. A. Prudaiev, D.A. Sorokyn, V.F. Tarasenko, O. P. Tolbanov, Liuminestsentsiia krystaliv Ga₂O₃ pry zbudzhenni puchkom elektroniv, shcho vtikaiut, *Optyka i spektroskopiia* 123 (6) (2017) 861-865, <https://doi.org/10.7868/S0030403417110046>.

33. V. I. Oleshko, V. F. Tarasenko, D. V. Biloplotov, S. S. Vilchynska, Spektralno-kinetychni zakonomirnosti svitinnia krystaliv Ga₂O₃ pry zbudzhenni puchkom elektroniv nanosekundnoi ta subnanosekundnoi diialnosti, *Optyka ta spektroskopiia*, 125 (5) (2018) 595-599, <https://doi.org/10.21883/OS.2018.11.46816.118-18>.

34. B. M. Afanasiev, V. B. Bychkov, V. D. Lartsev V. P. Pudov, V. I. Solomonov, S. A. Shunailov, V. V. Heneralov, A. A. Hromov, Parametry

elektronnykh puchkiv, shcho heneruiutsia pryskoriuvachamy RADAN-220 ta RADAN-EKSPERT, PTE 5 (2005) 88-92, <https://elibrary.ru/item.asp?id=9156257>.

35. Ye. Kh. Baksht, M. V. Yerofieiev, V. F. Tarasenko, V. I. Oleshko, Spektralni ta amplitudno-chasovi kharakterystyky vyprominiuvannia Cherenkova pry enerhiakh elektroniv u sotni keV, Tomsk: STT (2020) 180 s. (Seriia «Vyprominiuvannia. Puchky. Plazma», Vyp. 4), <https://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/64319/1/m-2020-m39.pdf>.

36. P. Vogt, O. Bierwagen, Reaction kinetics and growth window for plasma-assisted molecular beam epitaxy of Ga₂O₃: incorporation of Ga vs. Ga₂O desorption, Appl. Phys. Lett. 108 (7) (2016) 072101, <https://doi.org/10.1063/1.4942002>.

37. K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, E. G. Villora, K. Shimamura, S. Yamakoshi, Device-quality β-Ga₂O₃ epitaxial films fabricated by ozone molecular beam epitaxy, Appl. Phys. Express. 5 (3) (2012) 035502, <https://doi.org/10.1143/APEX.5.035502>.

38. E. Ahmadi, O. S. Koksaldi, S. W. Kaun, Y. Oshima, D. B. Short, U. K. Mishra, J. S. Speck, Ge doping of β-Ga₂O₃ films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy, Appl. Phys. Express. 10 (4) (2017) 041102, <https://doi.org/10.7567/APEX.10.041102>.

39. N. K. Kalarickal, Z. Xia, J. McGlone, S. Krishnamoorthy, W. Moore, M. Brenner, A. R. Arehart, S. A. Ringel, S. Rajan, Mechanism of Si doping in plasma assisted MBE growth of β-Ga₂O₃, Appl. Phys. Lett. 115 (15) (2019) 152106, <https://doi.org/10.1063/1.5123149>.

40. A. Mauze, Y. Zhang, T. Itoh, E. Ahmadi, J. S. Speck, Sn doping of (010) β-Ga₂O₃ films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. Appl. Phys. Lett. 117 (22) (2020) 222102, <https://doi.org/10.1063/5.0027870>.

41. W. Mi, X. J. Du, C. N. Luan, H. D. Xiao, J. Ma, Electrical and optical characterizations of β-Ga₂O₃:Sn films deposited on MgO (110) substrate by MOCVD, Rsc. Adv. 4 (58) (2014) 30579, <https://doi.org/10.1039/C4RA02479F>.

42. Y. Peng, N. S. Yu, Y. Xiang, J. Liu, L. W. Cao, S. Y. Huang, One-step hydrothermal synthesis of nitrogen doped β -Ga₂O₃ nanostructure and its optical Properties, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 18 (8) (2018) 5654, <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15376>.

43. L. Yuan, H. P. Zhang, R. X. Jia, L. X. Guo, Y. Zhang, Y. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* 433 (2018), 530, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.075>.

44. A. Jayawardena, R. P. Ramamurthy, A. C. Ahyi, D. Morissette, S. Dhar, Interface trapping in (201) β -Ga₂O₃ MOS capacitors with deposited dielectrics, *Appl. Phys. Lett.* 112 (19) (2018) 192108, <https://doi.org/10.1063/1.5019270>.

45. M. A. Bhuiyan, H. Zhou, R. Jiang, E. X. Zhang, D. M. Fleetwood, P. D. Ye, T. P. Ma, Effect of Al₂O₃ passivation on electrical properties of β -Ga₂O₃ FET, *IEEE Electr. Device Lett.* 39 (7) (2018) 1022-1025, <https://doi.org/10.1109/LED.2018.2841899>.

46. H. Dong, W. X. Mu, Y. Hu, Q. M. He, B. Fu, H. W. Xue, Y. Qin, G. Z. Jian, Y. Zhang, S. B. Long, Z. T. Jia, H. B. Lv, Q. Liu, X. T. Tao, M. Liu, C-V and J-V investigation of HfO₂/Al₂O₃ bilayer dielectrics MOSCAPs on (100) β -Ga₂O₃, *AIP Adv.* 8 (6) (2018) 065215, <https://doi.org/10.1063/1.5031183>.

47. H. Zhang, R. Jia, Y. Lei, X. Tang, Y. Zhang, Y. Zhang, Leakage current conduction mechanisms and electrical properties of atomic-layer-deposited HfO₂/Ga₂O₃ MOS capacitors *J. Phys. D: Appl. Phys.* 51 (7) (2018) 075104, <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaa60d>.

48. S. J. Pearton, J. C. Yang, P. H. Cary, F. Ren, J. Kim, M. J. Tadjer, M. A. Mastro, A review of Ga₂O₃ materials, processing, and devices, *Appl. Phys. Rev.* 5 (1) (2018) 011301, <https://doi.org/10.1063/1.5006941>.

49. D. I. Shahin, M. J. Tadjer, V. D. Wheeler, A. D. Koehler, T. J. Anderson, C. R. Eddy, A. Christou, Electrical characterization of ALD HfO₂ high-k dielectrics on (201) β -Ga₂O₃, *Appl. Phys. Lett.* 112 (4) (2018) 042107, <https://doi.org/10.1063/1.5006276>.

50. X. J. Du, Z. Li, C. N. Luan, W. G. Wang, M. X. Wang, X. J. Feng, H. D. Xiao, J. Ma, Preparation and characterization of Sn-doped β -Ga₂O₃ homoepitaxial

films by MOCVD, *J. Mater. Sci.* 50 (8), 3252 (2015), <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8893-4>.

51. H. Okumura, M. Kita, K. Sasaki, A. Kuramata, M. Higashiwaki, J. S. Speck, Systematic investigation of the growth rate of β -Ga₂O₃ (010) by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Express* 7 (9) (2014) 095501, <https://doi.org/10.7567/APEX.7.095501>.

52. S. Lee, K. Kaneko, S. Fujita, Homoepitaxial growth of beta gallium oxide films by mist chemical vapor deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (12) (2016) 1202B8, <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.1202B8>.

53. M. Baldini, M. Albrecht, A. Fiedler, K. Irmischer, R. Schewski, G. Wagner, Choice-Si- and Sn-Doped Homoepitaxial β -Ga₂O₃ Layers Grown by MOVPE on (010)-oriented substrates, *Ecs J. Solid State Sc.* 6 (2) (2017) Q3040-Q3044, <https://doi.org/10.1149/2.0081702jss>.

54. M. Baldini, M. Albrecht, A. Fiedler, K. Irmischer, D. Klimm, R. Schewski, G. Wagner, Semiconducting Sn-doped β -Ga₂O₃ homoepitaxial layers grown by metal organic vapour-phase epitaxy, *J. Mater. Sci* 51 (7) (2016) 3650, <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9693-6>.

55. D. Gogova, M. Schmidbauer, A. Kwasniewski, Homo- and heteroepitaxial growth of Sn-doped β -Ga₂O₃ layers by MOVPE, *Crystengcomm* 17 (35) (2015) 6744, <https://doi.org/10.1039/C5CE01106J>.

56. M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, Deep-ultraviolet transparent conductive β -Ga₂O₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 77 (25) (2000) 4166, <https://doi.org/10.1063/1.1330559>.

57. M. Singh, M. A. Casbon, M. J. Uren, J. W. Pomeroy, S. Dalcanale, S. Karboyan, P. J. Tasker, M. H. Wong, K. Sasaki, A. Kuramata, S. Yamakoshi, M. Higashiwaki, M. Kuball. Pulsed large signal RF performance of field-plated Ga₂O₃ MOSFETs, *IEEE Electron Device Lett.* 39 (2018) 1572, <https://doi.org/10.1109/LED.2018.2865832>.

58. A. K. Singh, M. Gupta, V. Sathe, Y. S. Katharria, Effect of annealing temperature on β -Ga₂O₃ thin films deposited by RF sputtering method,

Superlattices Microstruct., 156 (2021) 106976,
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.106976>.

59. M. K. Yadav, A. Mondal, S. Das, S. K. Sharma, A. Bag, Impact of annealing temperature on band-alignment of PLD grown Ga₂O₃/Si (100) heterointerface, J. Alloys. Compd. 819 (2020) 153052, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153052>.

60. H. Shen, K. Baskaran, Y. Yin, K. Tian, L. Duan, X. Zhao, A. Tiwari, Effect of thickness on the performance of solar blind photodetectors fabricated using PLD grown β-Ga₂O₃ thin films, J. Alloys. Compd. 822 (2020) 153419, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153419>.

61. 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 (2020) 109440, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109440>.

62. Q. Cao, L. He, H. Xiao, X. Feng, Y. Lv, J. Ma, β-Ga₂O₃ epitaxial films deposited on Epi-GaN/sapphire (0001) substrates by MOCVD, Mater. Sci. Semicond. Process 77 (2018) 58, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.01.010>.

63. C. Dezelah, J. Niinistö, K. Arstila, L. Niinistö, C. H. Winter, Atomic layer deposition of Ga₂O₃ films from a dialkylamido-based precursor, Chem. Mater. 18 (2006) 471, <https://doi.org/10.1021/cm0521424>.

64. S. H. Lee, K. M. Lee, S. W. Lee, Influences of process temperature on a phase of Ga₂O₃ thin films grown by atomic layer deposition on sapphire. Bull. Korean Chem. Soc. 41 (2020) 1190, <https://doi.org/10.1002/bkcs.12135>.

65. D. Hiller, J. Julin, A. Chnani, S. Strehle, Silicon surface passivation by ALD-Ga₂O₃: thermal vs. plasma-enhanced atomic layer deposition, IEEE J. Photovolt. 10 (2020) 959, <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2020.2989201>.

66. K. Sasaki, M. Higashiwaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi, MBE Grown Ga₂O₃ and its power device applications, J. Cryst. Growth 378 (2013) 591, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.02.01>.

67. A. S. Pratiyush, Z. Xia, S. Kumar, Y. Zhang, C. Joishi, R. Muralidharan, S. Rajan, D. N. Nath, MBE-grown β -Ga₂O₃-based Schottky UV-C photodetectors with rectification ratio \sim 107. *IEEE Photonics Technol. Lett.* 30 (2018) 2025, <https://doi.org/10.1109/LPT.2018.2874725>.

68. Y. Yang, X.-Y. Zhang, C. Wang, F.-B. Ren, R.-F. Zhu, C.-H. Hsu, W.-Y. Wu, M. Wu, P. Gao, Y.-J. Ruan, S.-Y. Lien, W.-Z. Zhu, Compact Ga₂O₃ thin films deposited by plasma enhanced atomic layer deposition at low temperature, *Nanomaterials* 12 (2022) 1510, <https://doi.org/10.3390/nano12091510>.

69. D. Choi, K.-B. Chung, J.-S. Park, Low temperature Ga₂O₃ atomic layer deposition using gallium tri-isopropoxide and water. *thin solid films* 546 (2013) 31, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.066>.

70. X.-Y. Zhang, Y. Yang, Z.-X. Zhang, X.-P. Geng, C.-H. Hsu, W.-Y. Wu, S.-Y. Lien, W.-Z. Zhu, Deposition and characterization of RP-ALD SiO₂ thin films with different oxygen plasma powers, *Nanomaterials* 11 (5) (2021) 1173, <https://doi.org/10.3390/nano11051173>.

71. C.-H. Hsu, Z.-X. Zhang, P.-H. Huang, W.-Y. Wu, S.-L. Ou, S.-Y. Lien, C.-J. Huang, M.-K. Lee, W.-Z. Zhu, Effect of plasma power on the structural properties of tin oxide prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition, *Ceram. Int.* 47 (2021) 8634-8641, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.232>.

72. H. Y. He, M. A. Blanco, R. Pandey, Electronic and thermodynamic properties of β -Ga₂O₃, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 3, <https://doi.org/10.1063/1.2218046>.

73. K. Yamaguchi, First principles study on electronic structure of β -Ga₂O₃, *Solid State Commun.* 131 (2004) 739-744, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.07.030>.

74. C. Li, J. L. Yan, L. Y. Zhang, G. Zhao, Electronic structures and optical properties of Zn-doped β -Ga₂O₃ with different doping sites, *Chin. Phys. B* 21 (2012) 6, <https://doi.org/10.1088/1674-1056/21/12/127104>.

75. L. K. Ping, M. A. Mohamed, A. K. Mondal, M. F. M. Taib, M. H. Samat, D. D. Berhanuddin, P. S. Menon, R. Bahru, First-principles studies for

electronic structure and optical properties of strontium doped β -Ga₂O₃, *Micromachines* 12 (2021) 16, <https://doi.org/10.3390/mi12040348>.

76. Y. Zhao, J. Yan, First-principles study of *n*-type tin/fluorine codoped beta-gallium oxides, *J. Semicond.* 36 (2015) 82004, <https://doi.org/10.1088/1674-4926/36/8/082004>.

77. L. Y. Zhang, J. L. Yan, Y. J. Zhang, T. Li, X. W. Ding, First-principles study on electronic structure and optical properties of N-doped *p*-type β -Ga₂O₃, *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* 55 (2012) 19-24, <https://doi.org/10.1007/s11433-011-4582-8>.

78. Y. J. Zhang, J. L. Yan, G. Zhao, W. F. Xie, First-principles study on electronic structure and optical properties of Sn-doped β -Ga₂O₃, *Phys. B-Condens. Matter.* 405 (2010) 3899-3903, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.06.024>.

79. J. Furthmuller, F. Bechstedt, Quasiparticle bands and spectra of Ga₂O₃ polymorphs, *Phys. Rev. B* 93 (2016) 16, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.115204>.

80. L. P. Dong, R. X. Jia, B. Xin, B. Peng, Y. M. Zhang, Effects of oxygen vacancies on the structural and optical properties of β -Ga₂O₃, *Sci. Rep.* 7 (2017) 12, <https://doi.org/10.1038/srep40160>.

81. X. F. Ma, Y. M. Zhang, L. P. Dong, R. X. Jia, First-principles calculations of electronic and optical properties of aluminum-doped β -Ga₂O₃ with intrinsic defects, *Results Phys.* 7 (2017) 1582-1589, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.04.023>.

82. H. Y. He, R. Orlando, M. A. Blanco, R. Pandey, E. Amzallag, I. Baraille, M. Rerat, First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Ga₂O₃ in its monoclinic and hexagonal phases, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 195123, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.195123>.

83. H. Peelaers, C. G. Van de Walle, Brillouin zone and band structure of β -Ga₂O₃, *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.* 252 (2015) 828-832, <https://doi.org/10.1002/pssb.201451551>.

84. A. Navarro-Quezada, S. Alamé, N. Esser, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Z. Galazka, D. Skuridina, P. Vogt, Near valence-band electronic properties of semiconducting β -Ga₂O₃ (100) single crystals, *Phys. Rev. B* 92 (2015) 195306, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.195306>.

85. J. B. Varley, J. R. Weber, A. Janotti, C. G. Van de Walle, Oxygen vacancies and donor impurities in β -Ga₂O₃, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 142106, <https://doi.org/10.1063/1.3499306>.

86. Y. Zhang, A. Neal, Z. Xia, C. Joishi, J. M. Johnson, Y. Zheng, S. Bajaj, M. Brenner, D. Dorsey, K. Chabak, G. Jessen, J. Hwang, S. Mou, J. P. Heremans, S. Rajan, Demonstration of high mobility and quantum transport in modulation-doped β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃/Ga₂O₃ heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* 112 (17) (2018) 173502, <https://doi.org/10.1063/1.5025704>.

87. T. Onuma, S. Saito, K. Sasaki, T. Masui, T. Yamaguchi, T. Honda, M. Higashiwaki, Valence band ordering in β -Ga₂O₃ studied by polarized transmittance and reflectance spectroscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (11) (2015) 112601, <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.112601>.

88. T. Zacherle, P. C. Schmidt, M. Martin, Ab-initio calculations on the defect structure of β -Ga₂O₃, *Physical review B* 87 (2013) 235206, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.235206>.

89. J. L. Lyons, A survey of acceptor dopants for β -Ga₂O₃, *Semiconductor Science and Technology* 33 (5) (2018) 05LT02 <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aaba98>.

90. A. Kyrtos, M. Matsubara, E. Bellotti, On the feasibility of *p*-type Ga₂O₃, *Appl. Phys. Lett.*, 112 (2018) 032108, <https://doi.org/10.1063/1.5009423>.

91. K. A. Mengle, G. S. Shi, D. Bayerl, E. Kioupakis, First-principles calculations of the near-edge optical properties of β -Ga₂O₃, *Appl. Phys. Lett.*, 109 (2016) 212104, <https://doi.org/10.1063/1.4968822>.

92. A. Mock, R. Korlacki, C. Briley, V. Darakchieva, B. Monemar, Y. Kumagai, K. Goto, M. Higashiwaki, M. Schubert, Band-to-band transitions, selection rules, effective mass and exciton binding energy parameters in

monoclinic β -Ga₂O₃, Phys. Rev. B, 96 (2017) 245205, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.245205>.

93. C. Q. Zhang, F. Liao, X. Liang, H. X. Gong, Q. Liu, L. Li, X. F. Qin, X. Huang, C. J. Huang, Electronic transport properties in metal doped beta-Ga₂O₃: a first principles study, Phys. B 562 (2019) 124, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.03.004>.

94. Q. D. Ho, T. Frauenheim, P. Deák, Theoretical confirmation of the polaron model for the Mg acceptor in β -Ga₂O₃, J. Appl. Phys., 124 (2018) 145702, <https://doi.org/10.1063/1.5049861>.

95. X. F. Cai, F. P. Sabino, A. Janotti, S. H. Wei, Approach to achieving a *p*-type transparent conducting oxide: doping of bismuth-alloyed Ga₂O₃ with a strongly correlated band edge state, Phys. Rev. B, 103 (2021) 115205, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.115205>.

96. T. Gake, Y. Kumagai, F. Oba, First-principles study of self-trapped holes and acceptor impurities in Ga₂O₃ polymorphs, Phys. Rev. Mater., 3 (2019) 044603, <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.044603>.

97. H. Peelaers, J. L. Lyons, J. B. Varley, C. G. Van de Walle, Deep acceptors and their diffusion in Ga₂O₃, APL Mater., 7 (2019) 022519, <https://doi.org/10.1063/1.5063807>.

98. J. N. Ma, J. Y. Lin, J. Y. Liu, F. Li, Y. C. Liu, G. C. Yang, Achieving high conductivity *p*-type Ga₂O₃ through Al-N and In-N co-doping, Chem. Phys. Lett. 746 (2020) 137308, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137308>.

99. L. Dong, R. X. Jia, C. Li, B. Xin, Y. M. Zhang, Ab initio study of N-doped β -Ga₂O₃ with intrinsic defects: the structural, electronic and optical properties, J. Alloys Compd., 712 (2017) 379, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.020>.

100. L. Li, F. Liao, X. T. Hu, The possibility of *n-p* codoping to realize *p*-type β -Ga₂O₃, Superlattices Microstruct., 2020, 141, 106502, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106502>.

101. C. Ma, Z. Wu, Z. Jiang, Y. Chen, W. Ruan, H. Zhang, H. Zhu, G. Zhang, J. Kang, T.-Y. Zhang, J. Chub, Z. Fang, Exploring the feasibility and conduction mechanisms of *p*-type nitrogen-doped β -Ga₂O₃ with high hole mobility, *J. Mater. Chem. C*, 10 (2022) 6673-6681, <https://doi.org/10.1039/d1tc05324h>.
102. H. He, R. Orlando, M. A. Blanco, R. Pandey, E. Amzallag, I. Baraille, M. Rérat, First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Ga₂O₃ in its monoclinic and hexagonal phases, *Phys. Rev. B*. 74 (2006) 195123, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.195123>.
103. J. B. Varley, A. Janotti, C. Franchini, C. G. Van de Walle, Role of self-trapping in luminescence and *p*-type conductivity of wide-band-gap oxides, *Phys. Rev. B*. 85 (8) (2012) 081109, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.081109>.
104. P. Deak, Q. Duy Ho, F. Seemann, B. Aradi, M. Lorke, T. Frauenheim, Choosing the correct hybrid for defect calculations: a case study on intrinsic carrier trapping in β -Ga₂O₃, *Phys. Rev. B*. 95 (7) (2017) 075208, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.075208>.
105. Y. Li, A. Trinchi, W. Wlodarski, K. Galatsis, K. Kalantar-zadeh, Investigation of the oxygen gas sensing performance of Ga₂O₃ thin films with different dopants, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00171-0](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00171-0).
106. N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe, Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β -Ga₂O₃ single crystals, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 3561, <https://doi.org/10.1063/1.119233>.
107. M. Passlack, N. E. J. Hunt, E. F. Schubert, G. J. Zyzdik, M. Hong, J. P. Mannaerts, R. L. Opila, R. J. Fischer, Dielectric properties of electron-beam deposited Ga₂O₃ films, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 2715, <https://doi.org/10.1063/1.111452>.
108. S. Müller, H. von Wenckstern, D. Splith, F. Schmidt, M. Grundmann, Control of the conductivity of Si-doped β -Ga₂O₃ thin films via growth temperature and pressure, *Phys. Status Solidi A* 211 (2014) 34, <https://doi.org/10.1002/pssa.201330025>.

109. E. Aubay, D. Gourier, Magnetic bistability and Overhauser shift of conduction electrons in gallium oxide, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 15023, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.15023>.
110. L. L. Liu, M. K. Li, D. Q. Yu, J. Zhang, H. Zhang, C. Qian, Z. Yang, Fabrication and characteristics of N-doped β -Ga₂O₃ nanowires, *Appl. Phys. A* 98 (2010) 831, <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5538-y>.
111. Q. Feng, J. Liu, Y. Yang, D. Pan, Y. Xing, X. Shi, X. Xia, H. Liang, Catalytic growth and characterization of single crystalline Zn doped *p*-type β -Ga₂O₃ nanowires, *J. Alloys Compd.* 687 (2016) 964-968, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.274>.
112. M. K. Hudait, P. Modak, S. Hardikar, S. B. Krupanidhi, Zn incorporation and band gap shrinkage in *p*-type GaAs, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 4931, <https://doi.org/10.1063/1.366359>.
113. G. J. van Gorp, T. van Dongen, G. M. Fontijn, J. M. Jacobs, D. L. A. Tjaden, Interstitial and substitutional Zn in InP and InGaAsP, *J. Appl. Phys.* 65, 553 (1989), <http://doi.org/10.1063/1.343140>.
114. S. S. Pan, G. H. Li, L. B. Wang, Y. D. Shen, Y. Wang, T. Mei, X. Hu, Surface localized exciton emission from undoped SnO₂ nanocrystal films, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 222112, <https://doi.org/10.1063/1.3524196>.
115. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
116. W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
117. P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
118. G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.

119. G. Kresse, J. Furthmuller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
120. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
121. J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8207, <https://doi.org/10.1063/1.1564060>.
122. J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, Erratum: "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential" *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 219906, <https://doi.org/10.1063/1.2204597>.
123. A. Kyrtos, M. Matsubara, E. Bellotti, Migration mechanisms and diffusion barriers of vacancies in Ga₂O₃, *Phys. Rev. B* 95 (2017) 245202, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.245202>.
124. S. Lany, A. Zunger, Polaronic hole localization and multiple hole binding of acceptors in oxide wide-gap semiconductors, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 085202, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.085202>.
125. D. O. Scanlon, G. W. Watson, On the possibility of *p*-type SnO₂, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 25236, <https://doi.org/10.1039/C2JM34352E>.
126. K. H. L. Zhang, K. Xi, M. G. Blamire, R. G. Egdell, P-type transparent conducting oxides, *J. Phys.: Condens. Matter* 28 (2012) 383002, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/38/383002>.
127. J. Robertson, S. J. Clark, Limits to doping in oxides, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 075205, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.075205>.
128. T. Minami, T. Miyata, T. Yamamoto, Work function of transparent conducting multicomponent oxide thin films prepared by magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.*, 108 (1998) 583, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00592-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00592-1).

129. J. Robertson, B. Falabretti, in Handbook of Transparent Conductors, edited by D. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine (Springer, New York, 2011), Chap. 2, pp. 27-50
130. Z. Galazka, K. Imscher, R. Uecker, R. Bertram, M. Pietsch, A. Kwasniewski, M. Naumann, T. Schulz, R. Schewski, D. Klimm, M. Bickermann, On the bulk β -Ga₂O₃ single crystals grown by the Czochralski method, *J. Cryst. Growth* 404 (2014) 184, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2014.07.021>.
131. M. H. Wong, K. Goto, Y. Morikawa, A. Kuramata, S. Yamakoshi, H. Murakami, Y. Kumagai, M. Higashiwaki, All-ion-implanted planar-gate current aperture vertical Ga₂O₃ MOSFETs with Mg-doped blocking layer, *Appl. Phys. Express* 11 (6) (2018) 064102, <https://doi.org/10.7567/APEX.11.064102>.
132. Feng, Z., Bhuiyan, A. F. M. A. U., Kalarickal, N. K., Rajan, S., & Zhao, H. (2020). Mg acceptor doping in MOCVD (010) β -Ga₂O₃, *Applied Physics Letters* 117 (22) (2020) 222106, <https://doi.org/10.1063/5.0031562>.
133. 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 (2012) 013504, <https://doi.org/10.1063/1.3674287>.
134. M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Kamimura, M. H. Wong, D. Krishnamurthy, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi, Depletion-mode Ga₂O₃ metal-oxide-semiconductor field-effect transistors on β -Ga₂O₃ (010) substrates and temperature dependence of their device characteristics, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 123511, <https://doi.org/10.1063/1.4821858>.
135. K. Konishi, K. Goto, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Kuramata, S. Yamakoshi, M. Higashiwaki, 1-kV vertical Ga₂O₃ field-plated Schottky barrier diodes, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 103506, <https://doi.org/10.1063/1.4977857>.
136. J. Yang, S. Ahn, F. Ren, S. J. Pearton, S. Jang, A. Kuramata, High breakdown voltage (201) β -Ga₂O₃ schottky rectifiers, *IEEE Electron Device Lett.* 38 (2017) 906, <https://doi.org/10.1109/LED.2017.2703609>.

137. M. H. Wong, K. Sasaki, A. Kuramata, S. Yamakoshi, M. Higashiwaki, Field-plated Ga₂O₃ MOSFETs with a breakdown voltage of over 750 V, *IEEE Electron Device Lett.* 37 (2016) 212, <https://doi.org/10.1109/LED.2015.2512279>.

138. A. J. Green, K. D. Chabak, E. R. Heller, R. C. Fitch, M. Baldini, A. Fiedler, K. Irmscher, G. Wagner, Z. Galazka, S. E. Tetlak, A. Crespo, K. Leedy, G. H. Jessen, 3.8-MV/cm breakdown strength of MOVPE-grown Sn-doped β-Ga₂O₃ MOSFETs, *IEEE Electron Device Lett.* 37 (2016) 902-905, <https://doi.org/10.1109/LED.2016.2568139>.

139. H. Zhou, M. Si, S. Alghamadi, G. Qiu, L. Yang, P. D. Ye, High-performance depletion/enhancement-mode β-Ga₂O₃ on insulator (gooi) field-effect transistors with record drain currents of 600/450 mA/mm, *IEEE Electron Device Lett.* 38 (2017) 103-106, <https://doi.org/10.1109/LED.2016.2635579>.

140. H. Zhou, K. Maize, G. Qiu, A. Shakouri, P. D. Ye, β-Ga₂O₃ on insulator field-effect transistors with drain currents exceeding 1.5 A/mm and their self-heating effect, *Appl. Phys. Lett.* 111 (2017) 092102, <https://doi.org/10.1063/1.5000735>.

141. A. J. Green, K. D. Chabak, M. Baldini, N. Moser, R. Gilbert, R. C. Fitch, G. Wagner, Z. Galazka, J. McCandless, A. Crespo, K. Leedy, G. H. Jessen, β-Ga₂O₃ MOSFETs for radio frequency operation, *IEEE Electron Device Lett.* 38 (2017) 790, <https://doi.org/10.1109/LED.2017.2694805>.

142. J. Zhang, C. Xia, Q. Deng, W. Xu, H. Shi, F. Wu, J. Xu, Growth and characterization of new transparent conductive oxides single crystals β-Ga₂O₃: Sn, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1656, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.02.018>.

143. 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 C* 4 (2007) 2310, <https://doi.org/10.1002/pssc.200674884>.

144. E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, T. Ujiie, K. Aoki, Electrical conductivity and lattice expansion of β-Ga₂O₃ below room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 202120, <https://doi.org/10.1063/1.2910770>.

145. A. Kuramata, K. Koshi, S. Watanabe, Y. Yamaoka, T. Masui, S. Yamakoshi, High-quality β -Ga₂O₃ single crystals grown by edge-defined film-fed growth, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 55, 1202A2 (2016), <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.1202A2>.

146. D. Gogova, G. Wagner, M. Baldini, M. Schmidbauer, K. Imscher, R. Schewski, Z. Galazka, Structural properties of Si-doped β -Ga₂O₃ layers grown by MOVPE, *J. Cryst. Growth* 401 (2014) 665, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.11.056>.

147. S. Rafique, L. Han, A. T. Neal, S. Mou, M. J. Tadjer, R. H. French, H. Zhao, Heteroepitaxy of *n*-type β -Ga₂O₃ thin films on sapphire substrate by low pressure chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 132103, <https://doi.org/10.1063/1.4963820>.

148. M. Higashiwaki, K. Sasaki, K. Goto, K. Nomura, Q. T. Thieu, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, B. Monemar, A. Koukitu, A. Kuramata, S. Yamakoshi, in 73rd Annual Device Research Conference (DRC), Columbus, Ohio, 21 June 2015, pp. 29-30.

149. M. Higashiwaki, K. Konishi, K. Sasaki, K. Goto, K. Nomura, Q. T. Thieu, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, B. Monemar, A. Koukitu, A. Kuramata, S. Yamakoshi, Temperature-dependent capacitance-voltage and current-voltage characteristics of Pt/Ga₂O₃ (001) Schottky barrier diodes fabricated on *n*-Ga₂O₃ drift layers grown by halide vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 108 (2016) 133503, <https://doi.org/10.1063/1.4945267>.

150. S. Krishnamoorthy, Z. Xia, S. Bajaj, M. Brenner, S. Rajan, Delta-doped β -gallium oxide field-effect transistor, *Appl. Phys. Express* 10 (2017) 051102, <https://doi.org/10.7567/APEX.10.051102>.

151. A. Parisini, R. Fornari, Analysis of the scattering mechanisms controlling electron mobility in β -Ga₂O₃ crystals, *Semicond. Sci. Technol.* 31 (2016) 035023, <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/3/035023>.

152. T. Oishi, Y. Koga, K. Harada, M. Kasu, High-mobility β -Ga₂O₃ (201) single crystals grown by edge-defined film-fed growth method and their Schottky

barrier diodes with Ni contact, *Appl. Phys. Express* 8 (2015) 031101, <https://doi.org/10.7567/APEX.8.031101>.

153. N. Ma, N. Tanen, A. Verma, Z. Guo, T. Luo, H. G. Xing, D. Jenna, Intrinsic electron mobility limits in β -Ga₂O₃, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 212101, <https://doi.org/10.1063/1.4968550>.

154. A. T. Neal, S. Mou, R. Lopez, J. V. Li, D. B. Thomson, K. D. Chabak, G. H. Jessen, Incomplete ionization of a 110 meV unintentional donor in β -Ga₂O₃ and its effect on power devices, *Sci. Rep.* 7 (2017) 13218, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-13656-x>.

155. N. T. Son, K. Goto, K. Nomura, Q. T. Thieu, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Kuramata, M. Higashiwaki, A. Koukitu, S. Yamakoshi, B. Monemar, E. Janzen, Electronic properties of the residual donor in unintentionally doped β -Ga₂O₃, *J. Appl. Phys.* 120 (2016) 235703, <https://doi.org/10.1063/1.4972040>.

156. M. Higashiwaki, A. Kuramata, H. Murakami, Y. Kumagai, State-of-the-art technologies of gallium oxide power devices, *J. Phys. D* 50 (2017) 333002, <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa7aff>.

157. N. Moser, J. McCandless, A. Crespo, K. Leedy, A. Green, A. Neal, S. Mou, E. Ahmadi, J. Speck, K. Chabak, N. Peixoto, G. Jessen, Ge-Doped β -Ga₂O₃ MOSFETs, *IEEE Electron Device Lett.* 38 (6) (2017) 775, <https://doi.org/10.1109/LED.2017.2697359>.

158. T. Onuma, S. Fujioka, T. Yamaguchi, M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Masui, T. Honda, Correlation between blue luminescence intensity and resistivity in β -Ga₂O₃ single crystals, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 041910, <https://doi.org/10.1063/1.4816759>.

159. T. Harwig, J. Schoonman, Electrical properties of β -Ga₂O₃ single crystals. II, *J. Solid State Chem.* 23, (1978) 205, [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90066-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90066-X).

160. C. Tang, J. Sun, N. Lin, Z. Jia, W. Mu, X. Tao, X. Zhao, Electronic structure and optical property of metal-doped Ga₂O₃: a first principles study, RSC Adv. 6 (2016) 78322, <https://doi.org/10.1039/C6RA14010F>.
161. H. He, W. Li, H. Z. Xing, E. J. Liang, First Principles Study on the Electronic Properties of Cr, Fe, Mn and Ni Doped β -Ga₂O₃, Adv. Mater. Res. 535-537 (2012) 36, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.535-537.36>.
162. Hongchao Zhai, Zhengyuan Wu, Zhilai Fang Recent progress of Ga₂O₃-based gas sensors, Ceramics International 48 (17) (2022) 24213-24233, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.066>.
163. M. Fleischer, H. Meixner, Gallium oxide thin films: a new material for high-temperature oxygen sensors, Sensors and actuators B, 4 (1991) 437, [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80148-D](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80148-D).
164. M. Fleischer, H. Meixner, Sensing reducing gases at high temperatures using long-term stable Ga₂O₃ thin films. Sens. Actuators B Chem. 6 (1992) 257-261, [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(92\)80065-6](https://doi.org/10.1016/0925-4005(92)80065-6).
165. A. Many, Y. Goldstein, N. B. Grover, Semiconductor Surfaces, North Holland, Amsterdam, 1965, 512 pp., [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(66\)90011-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(66)90011-2).
166. S. R. Morrison, Experimental Methods, In: The chemical physics of surfaces. Springer, Boston, MA (1977) https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8007-2_3.
167. P. Kofstad, Diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides, Nonstoichiometry, Wiley, New York, 1983.
168. M. Fleischer, H. Meixner Gallium oxide thin films: a new material for high-temperature oxygen sensors, Sens. Actuators B: Chem., 4 (1991), 437-441, [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80148-D](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80148-D).
169. U. Lampe, M. Fleischer, H. Meixner Lambda measurement with Ga₂O₃, Sens. Actuators B: Chem, 17 (1994) 187-196, [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(93\)00880-8](https://doi.org/10.1016/0925-4005(93)00880-8).
170. A. Afzal, β -Ga₂O₃ nanowires and thin films for metal oxide semiconductor gas sensors: sensing mechanisms and performance enhancement

strategies, *Journal of Materiomics* 5 (4) (2019) 542-557, <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.08.003>.

171. X. D. Wang, C. J. Summers, Z. L. Wang, Large-Scale Hexagonal-Patterned Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays, *Nano Lett.* 4 (2004) 423-426, <https://doi.org/10.1021/nl035102c>.

172. K. Giriya, S. Thirumalairajan, V. R. Mterlaro, D. Mangalaraj, Catalyst Free Vapor-Solid Deposition of Morphologically Different β -Ga₂O₃ nanostructure thin films for selective CO gas sensor at low temperature, *Anal. Methods* 8 (2016) 3224-3235, <https://doi.org/10.1039/c6ay00391e>.

173. H. Kim, C. Jin, S. An, C. Lee, Fabrication and CO gas-sensing properties of Pt-functionalized Ga₂O₃ nanowires, *Ceramics International* 38 (2012) 3563–3567 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.072>.

174. F. Wang, Z. Han, L. Tong, Fabrication and characterization of β -Ga₂O₃ optical nanowires, *Physica E* 30 (2005) 150, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2005.08.001>.

175. H. J. Chun, Y. S. Choi, S. Y. Bae, H. W. Seo, S. J. Hong, S. Park, H. Yang, Controlled structure of gallium oxide nanowires, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9042, <https://doi.org/10.1021/jp034728o>.

176. P. Guha, S. Chakrabarti, S. Chaudhuri, Synthesis of β -Ga₂O₃ nanowire from elemental Ga metal and its photoluminescence study, *Physica E* 23 (2004) 81, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2004.01.003>.

177. N. D. Cuong, Y. W. Park, S. G. Yoon, Microstructural and electrical properties of Ga₂O₃ nanowires grown at various temperatures by vapor–liquid–solid technique *Sensors and Actuators B: Chemical* 140 (1) (2009) 240-244, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.04.020>.

178. Z. Liu, T. Yamazaki, Y. Shen, T. Kikuta, N. Nakatani, Y. Li, O₂ and CO sensing of Ga₂O₃ multiple nanowire gas sensors, *Sens. Actuators B: Chem.* 129 (2008) 666-670, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.09.055>.

179. R. Pilliadugula, N. G. Krishnan, Effect of pH dependent morphology on room temperature NH₃ sensing performances of β-Ga₂O₃, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 112 (2020) 105007, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105007>.

180. J . Zhu, Z. Xu, S. Ha, D. Li, K . Zhang, H . Zhang, J. Feng, Gallium oxide for gas sensor applications: a comprehensive review, *Materials.* 15 (20) (2022) 7339, <https://doi.org/10.3390/ma15207339>.

181. W. Ang, W. Zhao, P.L. Hua, L.W. Wei, X. Li, D.X. Chen, H. Wei, Room-temperature NH₃ gas sensor based on hydrothermally grown ZnO nanorods, *Chin. Phys. Lett.* 28 (2011) 080702, <https://doi.org/10.1088/0256-307X/28/8/080702>.

182. M. Stankova, X. Vilanova, J. Calderer, E. Liobet, J. Brezmes, I. Gracia, C. Cane, X. Correig, Sensitivity and selectivity improvement of RF sputtered WO₃ microphotoplate gas sensors, *Sens. Actuators B: Chem.* 113 (2006) 241-248, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.02.056>.

183. R. Pandeewari, B.G. Jeyaprakash, High sensing response of β-Ga₂O₃ thin film towards ammonia vapours: influencing factors at room temperature, *Sens. Actuators: B Chem.* 195 (2014) 206-214, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.025>.

184. H.-J. Lin, J. P. Baltrus, H. Gao, Y. Ding, C.-Y. Nam, P. Ohodnicki, Pu-X. Gao, Perovskite nanoparticle-sensitized Ga₂O₃ nanorod arrays for CO detection at high temperature, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (14) (2016) 8880-8887, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01709>.

185. G. Kiss, O. H. Krafcsik, K. Kovacs, V.K. Josepovits, M. Fleischer, H. Meixner, P. Deák, F. Réti, Impedance spectroscopic and secondary ion mass spectrometric studies of β-Ga₂O₃/O₂ interaction. *Thin Solid Films* 391 (2) (2001) 239-242, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00988-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00988-9).

186. C. Y. Wang, R. W. Becker, T. Passow, W. Pletschen, K. Köhler, V. Cimalla, O. Ambacher, Photon stimulated sensor based on indium oxide nanoparticles I: Wide-concentration-range ozone monitoring in air, *Sensor. Actuat.: B Chem.* 152 (2011) 235-240, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.12.014>.

187. M. Panayotova, V. Panayotov, T. Oliinyk, Gallium and indium nanomaterials for environmental protection, E3S Web of Conferences 166 (2020) 01008, <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016601008>.

188. K. Schwarz, P. Blaha, DFT calculations of solids in the ground state, Structures on Different Time Scales: Published by De Gruyter 2018, <https://doi.org/10.1515/9783110433920-003>.

189. M. Levy, Electron densities in search of Hamiltonians, Phys. Rev. A, 26 (1982) 1200-1208, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.26.1200>.

190. E. H. Lieb, Density functionals for Coulomb systems, Int. J. Quant. Chem., 24 (1983) 243-277, <https://doi.org/10.1002/qua.560240302>.

191. A. D. Becke, Perspective: fifty years of density-functional theory in chemical physics, J. Chem. Phys. 140 (2014) 18A301, <https://doi.org/10.1063/1.4869598>.

192. K. Lejaeghere, G. Bihlmayer, T. Björkman, P. Blaha, S. Blügel, V. Blum, D. Caliste, I. E. Castelli, S. J. Clark, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, T. Deutsch, J. K. Dewhurst, I. Di Marco, C. Draxl, M. Dułak, O. Eriksson, J. A. Flores-Livas, K. F. Garrity, L. Genovese, P. Giannozzi, M. Giantomassi, S. Goedecker, X. Gonze, O. Grånäs, E. K. U. Gross, A. Gulans, F. Gygi, D. R. Hamann, P. J. Hasnip, N. A. W. Holzwarth, D. Iușan, D. B. Jochym, F. Jollet, D. Jones, G. Kresse, K. Koepnik, E. Küçükbenli, Y. O. Kvashnin, I. L. M. Locht, S. Lubeck, M. Marsman, N. Marzari, U. Nitzsche, L. Nordström, T. Ozaki, L. Paulatto, C. J. Pickard, W. Poelmans, M. I. J. Probert, K. Refson, M. Richter, G.-M. Rignanese, S. Saha, M. Scheffler, M. Schlipf, K. Schwarz, S. Sharma, F. Tavazza, P. Thunström, A. Tkatchenko, M. Torrent, D. Vanderbilt, M. van Setten, V. Van Speybroeck, J.M. Wills, J. R. Yates, G.-X. Zhang, Reproducibility in density-functional theory calculations of solids, Science 351 (2016) aad3000, <https://doi.org/10.1126/science.aad3000>.

193. O. H. Shklovskiy, A. V. Berehovyi, Teoriia funktsionalu elektronnoi shchilnosti dlia atomiv ta prostykh molekul: monohrafiia, Bielhorod: VD "Bilhorod" NDU "BielDU" (2014) 188 s.

194. D. M. Ceperley, B. J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566-569, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
195. J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha. Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544-2547, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.2544>.
196. F. Tran, J. Stelzl, P. Blaha, Rungs 1 to 4 of DFT Jacob's ladder: extensive test on the lattice constant, bulk modulus, and cohesive energy of solids, *J. Chem. Phys.*, 144 (2016) 204120, <https://doi.org/10.1063/1.4948636>.
197. J. Sun, A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional, *Phys. Rev. Lett.* 115 (2015) 036402, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.036402>.
198. J. Tao, Y. Mo, Accurate semilocal density functional for condensed-matter physics and quantum chemistry, *Phys. Rev. Lett.* 117 (2016) 073001, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.073001>.
199. J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, *J. Chem. Phys.*, 105 (22) (1996) 9982, <https://doi.org/10.1063/1.472933>.
200. V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. T. Czyżyk M. A. Korotin, G. A. Sawatzky, Density-functional theory and NiO photoemission spectra, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 16929-16934, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.16929>.
201. S. Grimme, A. Hansen, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods, *Chem. Rev.* 116 (2016) 5105-5154, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00533>.
202. F. Mittendorfer, A. Garhofer, J. Redinger, J. Klimes, J. Harl, G. Kresse, Graphene on Ni(111): strong interaction and weak adsorption, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 201401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.201401>.

203. F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, How close are the Slater and Becke–Roussel potentials in solids? *J. Chem. Theory Comput.* 11 (2015) 4717-4726, <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00675>.

204. M. Hybertsen, S. Louie, Self-energy approach to quasiparticle energies using a density functional treatment of dielectric screening, *Adv. Quantum Chem.* 21 (1990) 155-174, [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60596-1](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60596-1).

205. F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.

206. D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Merits and limits of the modified Becke–Johnson exchange potential, *Phys. Rev. B* 83 (2011)195134, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195134>.

207. T. Koopmans, Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms, *Physics* 1 (1934) 104-113, [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2).

208. J. F. Janak. Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon$ in density-functional theory, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 7165-7168, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.7165>.

209. J. C. Slater, The self-consistent field for crystals, *Int. J. Quant. Chem.* 3 (1970) 727, <https://doi.org/10.1002/qua.560040737>.

210. K. Schwarz, On Slater's transition state concept for ionization energies, *Chem. Phys.* 7 (1975) 100–107, [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(75\)85029-4](https://doi.org/10.1016/0301-0104(75)85029-4).

211. J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz, Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 1691-1695, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.1691>.

212. N. Hadjisavvas, A. Theophilou, Rigorous formulation of Slater's transition-state theory for excited states, *Phys. Rev. A* 32 (1985) 720-724, <https://doi.org/10.1103/physreva.32.720>.

213. J. C. Slater, J. B. Mann, T. M. Wilson, J. H. Wood. Nonintegral occupation numbers in transition atoms in crystals, *Phys. Rev.* 184 (1969) 672-694, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.672>.
214. E. Kabliman, P. Blaha, K. Schwarz, Ab initio study of stabilization of the misfit layer compound $(\text{PbS})_{1.14}\text{TaS}_2$, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 125308, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125308>.
215. P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, W. Yang, Many-electron self-interaction error in approximate density functionals, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 201102, <https://doi.org/10.1063/1.2403848>.
219. K. Held, Electronic structure calculations using dynamical mean field theory, *Adv. Phys.* 65 (2007) 829-926, <https://doi.org/10.1080/00018730701619647>.
220. S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-Methods: A Step-by-Step Introduction. Wiley VCH, New York, 2002-2013. Freely available at <http://www.wien2k.at/reguser/textbooks>.
221. G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, L. Nordström, E. Sjöstedt, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.195134>.
222. D. Singh, L. Nordström, Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method. Springer, New York, 2006.
223. K. Schwarz, Electrons, In A. Authier (Ed.), International Tables for Crystallography, Volume D, Physical Properties of Crystals, pages 294-313, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 2003.
224. V. N. Strocov, M. Shi, M. Kobayashi, C. Monney, X. Wang, J. Krempasky, T. Schmitt, L. Patthey, H. Berger, P. Blaha, Three-dimensional electron realm in VSe_2 by soft-x-ray photoelectron spectroscopy: origin of charge-density waves, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 086401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.086401>.
225. Y. Kim, M. Marsman, G. Kresse, F. Tran, P. Blaha, Towards efficient band structure and effective mass calculations for III-V direct band-gap

semiconductors, Phys. Rev. B 82 (2010) 205212, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.205212>.

226. Чернікова О. М. Моделі активації ковалентного зв'язування в реакціях окислення наноструктурними каталізаторами: дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07. Київ, 2016. 134 с.

227. Кравцова Д. Ю. Електронна структура та фізико-хімічні властивості мета- і наноматеріалів каталізаторами: дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07. Одеса, 2018. 131 с.

228. Здешиц А. В. Електронні властивості гібридних наноструктур: дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07. Одеса, 2019. 140 с.

229. Соломенко А. Г. Функціоналізація двовимірних напівпровідникових матеріалів: дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07. Одеса, 2020. 107 с.

230. Прихожа Ю. О. Матеріали для анодів літій-іонних акумуляторів матеріалів: дис. ... докт. філ. зі спец. 104: Фізика та астрономія. Кривий Ріг, 2021. 112 с.

231. Балабай Р. М. Особливості розподілу електронної густини в нанорозмірних функціональних матеріалах: дис. ... док. фіз.-мат. наук: 01.04.07. Київ, 2014. 278 с.

232. Мерзликін П. В. Функціональні твердотільні наноструктури: дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07. Одеса, 2012. 124 с.

233. Балабай Р. М. Обчислювальні методи із перших принципів у фізиці твердого тіла: квантово-механічна молекулярна динаміка: монографія. Кривий Ріг: Видавничий дім (2009) 124 с.

235. K. D. Chabak, K. D. Leedy, A. J. Green¹ S. Mou, A. T. Neal, T. Asel, E. R. Heller, N. S. Hendricks¹, K. Liddy, A. Crespo, Lateral β -Ga₂O₃ field effect transistors, Semicond. Sci. Technol. 35 (2020) 013002, <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab55fe>.

236. M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi, Recent progress in Ga₂O₃ power devices,

Semicond. Sci. Technol. 31 (2016) 034001, <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/3/034001>.

237. M. Higashiwaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Kuramata, Current status of Ga₂O₃ power devices, Jpn. J. Appl. Phys. 55 (11) (2016) 1202A1, <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.1202A1>.

238. H. Higashiwaki, A. Kuramata, H. Murakami, Y. Kumagai, State-of-the-art technologies of gallium oxide power devices, J. Phys. D Appl. Phys. 50 (2017) 333002, <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa7aff>.

239. M. A. Mastro, A. Kuramata, J. Calkins, J. Kim, F. Ren, S. J. Pearton, Opportunities and future directions for Ga₂O₃, ECS J. Solid State Sci. Technol. 6 (2017) P356-P359, <https://doi.org/10.1149/2.0031707jss>.

240. H. Peelaers, C. G. Van de Walle, Brillouin zone and band structure of β-Ga₂O₃, Phys. Stat. Solidi B252 (2015) 828-832, <https://doi.org/10.1002/pssb.201451551>.

241. M. P. Shaskolska Krystalohrafiia, M.: Vyshcha shk. (1976) 459 s.

242. N. Henry, K. Lonsdale, International tables for X-ray crystallography / N. Henry, K. Lonsdale Symmetry Groups The Kynoch Press, Birmingham, 1999; Vol. 1, p. 372.

243. International tables for X-ray diffraction, A, Dordrecht-Boston (1983)

244. E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoki, N. Ichinose. Large-size β-Ga₂O₃ single crystals and wafers, J. Cryst. Growth 270 (2004) 420, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.06.027>.

245. K. Adachi, H. Ogi, N. Takeuchi, N. Nakamura, H. Watanabe, T. Ito, Y. Ozaki, Unusual elasticity of monoclinic β-Ga₂O₃, Appl. Phys. 124 (2018) 085102, <https://doi.org/10.1063/1.5047017>.

246. 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. C122 (2018) 24592, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08650>.

247. J. Li, L. An, C. Lu, J. Liu, Conversion between hexagonal GaN and β -Ga₂O₃ nanowires and their electrical transport properties, *Nano Lett.* 6 (2006) 148, <https://doi.org/10.1021/nl051265k>.

248. P. Jiang, X. Qian, X. Li, R. Yang, Three-dimensional anisotropic thermal conductivity tensor of single crystalline β -Ga₂O₃, *Appl. Phys. Lett.* 113 (2018) 232105, <https://doi.org/10.1063/1.5054573>.

249. 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 (2019) 108197, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108197>.

250. 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 (2005) 093102, <https://doi.org/10.1063/1.1871351>.

251. 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 (2019) 10, <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2018.11.006>.

252. 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 (2019) 74, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.09.031>.

253. H. He, M. A. Blanco, R. Pandey, Electronic and thermo-dynamic properties of β -Ga₂O₃, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 261904, <https://doi.org/10.1063/1.2218046>.

254. 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 (2019) 13149, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49238-2>.

255. R. Balabai, A. Solomenko, Flexible 2D layered material junctions, *Appl. Nanosc.* 9 (2019) 1011, <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0709-9>.

256. 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) (2018) 973, <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5978-7>.

257. R. Balabai, D. Kravtsova, Hardness of diamond-cBN nanocomposite, *Diamond and Related Materials* 82 (2018) 56, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.12.016>.

258. D. Kwak, Y. Lei, R. Maric, Ammonia gas sensors: a comprehensive review, *Talanta*, 204 (2019) 713, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.034>.

259. T. Waitz, T. Wagner, C.-D. Kohl, M. Tiemann, New mesoporous metal oxides as gas sensors, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 174 (2008) 401, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)80227-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)80227-3).

260. C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors, *Sensors*, 10 (2010) 2088, <https://doi.org/10.3390/s100302088>.

261. G. F. Fine, L. M. Cavanagh, A. Afonja, Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring, R. Binions, *Sensors*, 10 (2010) 5469, <https://doi.org/10.3390/s100605469>.

262. A. Afzal, N. Cioffi, L. Sabbatini, L. Torsi, NO_x sensors based on semiconducting metal oxide nanostructures: Progress and perspectives, *Sens. Actuators B: Chemical*, 171-172 (2012) 25, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.026>.

263. Gas sensing Fundamentals (Eds. C.-D. Kohl and T. Wagner) (Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag: 2014).

264. A. Mirzaei, G. Neri, Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: a review, *Sens Actuators B: Chemical*, 237 (2016) 749, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.114>.

265. A. Mirzaei, S. G. Leonardi, G. Neri, Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A

review, *Ceram. Int.*, 42 (2016) 15119, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.145>.

266. P. T. Moseley, Progress in the development of semiconducting metal oxide gas sensors: a review, *Meas. Sci Technol.*, 28 (2017) 082001, <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aa7443>.

267. G. Korotcenkov, B. K. Cho, Metal oxide composites in conductometric gas sensors: achievements and challenges, *Sens. Actuators B: Chemical*, 244 (2017) 182, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.117>.

268. J. Zhang, Z. Qin, D. Zeng, C. Xie, Metal-oxide-semiconductor based gas sensors: screening, preparation, and integration, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19: 6313 (2017); <https://doi.org/10.1039/C6CP07799D>.

269. X. Gao, T. Zhang, An overview: facet-dependent metal oxide semiconductor gas sensors, *Sens. Actuators B: Chemical*, 277 (2018) 604, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.08.129>.

270. E. Llobet, E. Navarrete, F. E. Annanouch, M. Alvarado, E. González, J. L. Ramírez, A. Romero, X. Vilanova, M. Domínguez-Pumar, S. Vallejos, and I. Gràcia, 2018 *IEEE Sens.* 1 (2018) 8589734, <https://doi.org/10.1109/ICSENS>.

271. A. Dey, Semiconductor metal oxide gas sensors: a review, *Mater. Sci Eng. B*, 229 (2018) 206, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>.

272. A. Oprea, D. Degler, N. Barsan, A. Hemeryck, J. Rebholz, Gas sensors based on conducting metal oxides: basic understanding, *Technology and Applications* (Eds. N. Barsan and K. Schierbaum) (Elsevier: 2019), Ch. 3, p. 61-165, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811224-3.00003-2>.

273. Z. Li, H. Li, Z. Wu, M. Wang, J. Luo, H. Torun, P. Hu, C. Yang, M. Grundmann, X. Liud, Y. Fu, Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature, *Mater. Horiz.*, 6 (2019) 470, <https://doi.org/10.1039/C8MH01365A>.

274. T. Schwebel, M. Fleischer, H. Meixner, A selective, temperature compensated O₂ sensor based on Ga₂O₃ thin films, *Sens. Actuators B: Chemical*, 65, Iss. 1–3: 176 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00326-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00326-3).

275. M. Ogita, K. Higo, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, Ga₂O₃ thin film for oxygen sensor at high temperature, *Appl. Surf. Sci.*, 175-176 (2001) 721, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00080-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00080-0).

276. M. Fleischer, J. Giber, H. Meixner, H₂-induced changes in electrical conductance of β-Ga₂O₃ thin-film systems, *Appl. Phys. A* 54 (1992) 560, <https://doi.org/10.1007/BF00324340>.

277. T. Schwebel, M. Fleischer, H. Meixner, C. D. Kohl, CO-Sensor for domestic use based on high temperature stable Ga₂O₃ thin films, *Sens. Actuators B: Chemical*, 49, Iss. 1–2: 46 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00334-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00334-1).

278. Q. Bui, L. Largeau, N. Jegenyés, O. Mauguin, L. Travers, X. Lafosse, C. Dupuis, J.-C. Harmand, M. Tchernycheva, N. Gogneau, GaN/Ga₂O₃ core/shell nanowires growth: nanostructures for future CO-sensors developments, *Appl. Sci.*, 9 (2019) 3528, <https://doi.org/10.20944/preprints201907.0049.v1>.

279. A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, M. Moskovits, Detection of CO and O₂ using tin oxide nanowire sensors, *Adv. Mater.* 15 (2003) 997, <https://doi.org/10.1002/adma.200304889>.

280. E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. W. Pan, Z. L. Wang, Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1869, <https://doi.org/10.1063/1.1504867>.

281. Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, C. L. Lin, Erratum: “Shortest intersubband transition wavelength (1.68 μm) achieved in AlN/GaN multiple quantum wells by metalorganic vapor phase epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 3654, <https://doi.org/10.1063/1.1748852>.

282. A. Ponzoni, E. Comini, G. Sberveglieri, J. Zhou, S. Deng, N. Xu, Y. Ding, Z. Wang, Ultrasensitive and highly selective gas sensors using three-

dimensional tungsten oxide nanowire networks, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 20, <https://doi.org/10.1063/1.2203932>.

283. C. S. Rout, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, High-sensitivity hydrocarbon sensors based on tungsten oxide nanowires, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 3936, <https://doi.org/10.1039/B607012B>.

284. D. H. Zhang, Z. Q. Liu, C. Li, T. Tang, X. L. Liu, S. Han, B. Lei, C. W. Zhou, Detection of NO₂ down to ppb Levels Using Individual and Multiple In₂O₃ Nanowire Devices, *Nano Lett.* 4 (2004) 1919, <https://doi.org/10.1021/nl0489283>.

285. H. Z. Zhang, Y. C. Kong, Y. Z. Wang, X. Du, Z. G. Bai, J. J. Wang, D. P. Yu, Y. Ding, Q. L. Huang, S. Q. Feng, Ga₂O₃ nanowires prepared by physical evaporation, *Solid State Commun.*, 109 (1999) 677, [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00015-0](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00015-0).

286. X. C. Wu, W. H. Song, W. D. Huang, M. H. Pu, B. Zhao, Y. P. Sun, J. J. Du, Crystalline gallium oxide nanowires: intensive blue light emitters, *Chem. Phys. Lett.* 328 (2000) 5, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00899-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00899-X).

287. P. Feng, X. Y. Xie, Y. G. Liu, Q. Wan, T. H. Wang, Achieving fast oxygen response in individual β -Ga₂O₃ nanowires by ultraviolet illumination, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 112114, <https://doi.org/10.1063/1.2349278>.

288. Z. Liu, T. Yamazaki, Y. Shen, T. Kikuta, N. Nakatani, and Y. Li, *Sens. Actuators B: Chemical*, 129, Iss. 2 (2008) 666, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.09.055>.

289. Z. F. Liu, T. Yamazaki, Y. B. Shen, T. Kikuta, N. Nakatani, T. Kawabata, Room temperature gas sensing of *p*-type TeO₂ nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 173119, <https://doi.org/10.1063/1.2732818>.

290. T. Zhang, J. Lin, X. Zhang, Y. Huang, X. Xu, Y. Xue, J. Zou, C. Tang, Single-crystalline spherical β -Ga₂O₃ particles: Synthesis, N-doping and photoluminescence properties, *J. of Lumin.* 140 (2013) 30, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.02.031>.

291. M. Razeghi, R. McClintock, D. Pavlidis, F. H. Teherani, A review of the growth, doping & applications of β -Ga₂O₃ thin films, In: Rogers D. J., Look D.

C., Teherani F. H., editors, Oxide-based Materials and Devices IX, Proc. of SPIE (2018) 10533, <https://doi.org/10.1117/12.2302471>.

292. S. Ren, J. Ma, H. Zhao, X. Fu, The effort of finding a *p*-type β -Ga₂O₃ - a review of theoretical and experimental research Proceedings, Seventh Symposium on Novel Photoelectronic Detection Technology and Applications (2021) 117631Y, <https://doi.org/10.1117/12.2586313>.

293. B. E. Kananen, L. E. Halliburton, E. M. Scherrer, K. T. Stevens, G. K. Foundos, K. B. Chang, N. C. Giles, Electron paramagnetic resonance study of neutral Mg acceptors in β -Ga₂O₃ crystals, Appl. Phys. Lett. 111 (7) (2017) 072102, <https://doi.org/10.1063/1.4990454>.

294. A. Luchechko, V. Vasylytsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova, A.I. Popov, Shallow and deep trap levels in X-ray irradiated β -Ga₂O₃: Mg Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B 441 (2019) 12-17, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.12.045>.

295. J. R. Ritter, J. Huso, P. T. Dickens, J. B. Varley, K. G. Lynn, M. D. McCluskey, Compensation and hydrogen passivation of magnesium acceptors in β -Ga₂O₃, Appl. Phys. Lett., 113 (5) (2018) 052101, <https://doi.org/10.1063/1.5044627>.

296. J. L. Lyons, A survey of acceptor dopants for β -Ga₂O₃ Semicond, Sci. Technol. 33 (5) (2018) 05LT02, <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aaba98>.

297. C. H. Park, S. B. Zhang, S.-H. Wei, Origin of *p*-type doping difficulty in ZnO: the impurity perspective, Phys Rev B 66 (2002) 073202, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.073202>.

298. L. Liu, M. Li, D. Yu, J. Zhang, H. Zhang, C. Qian, Z. Yang, Fabrication and characteristics of N-doped β -Ga₂O₃ nanowires, Appl. Phys. A 98 (4) (2010) 831-835, <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5538-y>.

299. E. Chikoidze, A. Fellous, A. Perez-Tomas, G. Sauthier, T. Tchelidze, C. Ton-That, T. T. Huynh, M. Phillips, S. Russell, M. Jennings, B. Berini, F. Jomard, Y. Dumont, *P*-type β -gallium oxide: a new perspective for power and optoelectronic devices, Mater. Today Phys. 3 (2017) 118-126, <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.10.002>.

300. R. Balabai, V. Zdeschits, M. Naumenko, Mechanical modification of electronic properties of ultrathin β -Ga₂O₃ Films, Ukr. J. Phys. 66 (2021) 1048, <https://doi.org/10.15407/ujpe66.12.1048>

301 R. Balabai, M. Naumenko, Sensory sensitivity to the form of β -Ga₂O₃ nanoparticles, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii 20 (3) (2022) 617-629, https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2022/3/nano_vol20_iss3_p067p0629_2022.pdf.

302. L. Dong, R. Jia, C. Li, B. Xin, Y. Zhang, Ab initio study of N-doped β -Ga₂O₃ with intrinsic defects: the structural, electronic and optical properties, J. of Alloys and Compounds 712C (2017) 379-385, <https://doi.org/0.1016/j.jallcom.2017.04.020>.

303. J. R. Ritter, J. Huso, P. T. Dickens, J. B. Varley, K. G. Lynn, M. D. McCluskey, Compensation and hydrogen passivation of magnesium acceptors in β -Ga₂O₃, Appl. Phys. Lett. 113 (5) (2018) 052101, <https://doi.org/10.1063/1.5044627>.

304. Ye. N. Gribanov, O. I. Markov, Yu. V. Khripunov, Quantum-chemical modeling bismuth-based clusters, Mater. Phys. and Mechan.43 (2020) 72-83, https://doi.org/10.18720/MPM.4312020_9.

305. B. Cheng, E. T. Samulski, Fabrication and characterization of nanotubular semiconductor oxides In₂O₃ and Ga₂O₃, Journal of Materials Chemistry, 11 (2001) 2901, <https://doi.org/10.1039/B108167E>.

306. B. Zhang, P.-X. Gao, Metal oxide nanoarrays for chemical sensing: a review of fabrication methods, sensing modes, and their inter-correlations, Front. Mater. 6 (55) (2019), <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00055>.

307. Y. Zhang, J. Yang; Q. Li, X. Cao, Preparation of Ga₂O₃ nanoribbons and tubes by electrospinning, J. Cryst. Growth, 308 (2007) 180, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.07.036>.

308. N. W. Gong, M. Y. Lu, C. Y. Wang, Y. Chen, L. J. Chen, Au(Si)-filled β -Ga₂O₃ nanotubes as wide range high-temperature nanothermometers. Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 073101, <https://doi.org/10.1063/1.2840574>.

309. H. Jiang, Y. Chen, Q. Zhou, Y. Su, H. Xiao, L. Zhu, Temperature dependence of Ga₂O₃ micro/nanostructures via vapor phase growth, *Mater. Chem. Phys.* 103 (2007) 14, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.031>.

310. T. Braniste, M. Dragoman, S. Zhukov, M. Aldrigo, V. Ciobanu, S. Iordanescu, L. Alyabyeva, F. Fumagalli, G. Ceccone, S. Raevschi, F. Schütt, R. Adelung, P. Colpo, B. Gorshunov, I. Tiginyanu, Aero-Ga₂O₃ Nanomaterial Electromagnetically Transparent from Microwaves to Terahertz for Internet of Things Applications, *Nanomaterials*, 10 (6) (2020) 1047, <https://doi.org/10.3390/nano10061047>.

311. Ziyao Zhou, Changyong Lan, SenPo Yip, Renjie Wei, Dapan Li, Lei Shu, Johnny C. Ho, Towards high-mobility In₂xGa_{2-2x}O₃ nanowire field-effect transistors, *Nano Research*, 11 (11) (2018) 5935, <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2106-9>.

312. G. F. Yang, P. Chen, Z. G. Yu, B. Liu, Z. L. Xie, X. Q. Xiu, P. Han, H. Zhao, X. M. Hua, R. Zhang, and et al. Fabrication of GaN Nanocolumns with Semipolar Plane Using Ni nano-island masks, *Semicond. Technol.*, 36, 417 (2011).

313. H. S. Kim, G. Y. Yeom, J. W. Lee, T. I. Kim, Characteristics of inductively coupled Cl₂/BCl₃ plasmas during GaN etching, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (1999) 2214, <https://doi.org/10.1116/1.581749>.

314. M. Y. Hsieh, C. Y. Wang, L. Y. Chen, M. Y. Ke, J. Huang, InGaN-GaN nanorod light emitting arrays fabricated by silica nanomasks, *IEEE J. Quantum Electron.* 44 (2008) 468, <https://doi.org/10.1109/JQE.2007.916665>.

315. J. Lin, R. Zong, M. Zhou, Y. Zhu, Photoelectric catalytic degradation of methylene blue by C₆₀-modified TiO₂ nanotube array, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 425, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.12.025>.

316. T. J. Hsueh, S. J. Chang, C. L. Hsu, Y. R. Lin, I. C. Chen, ZnO nanotube ethanol gas sensors, *J. Electrochem. Soc.*, 155, K152 (2008); <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2952535>.

317. A. Star, Y. Lu, K. Bradley, G. Grüner, Nanotube optoelectronic memory devices, *Nano Lett.* 4 (2004) 1587, <https://doi.org/10.1021/nl049337f>.

318. J. Han, Z. Liu, K. Guo, B. Wang, X. Zhang, T. Hong, High-efficiency photoelectrochemical electrodes based on ZnIn₂S₄ sensitized ZnO nanotube arrays, *Appl. Catal. B Environ.*, 163 (2015) 179, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.040>.

319. Z. Zhuang, X. Guo, B. Liu, F. Hu, Y. Li, T. Tao, J. Dai, T. Zhi, Z. Xie, P. Chen, D. Chen, H. Ge, X. Wang, M. Xiao, Y. Shi, Y. Zheng, R. Zhang, High color rendering index hybrid III-nitride/nanocrystals white light-emitting diodes, *Adv. Funct. Mater.*, 26 (2016) 36, <https://doi.org/10.1002/adfm.201502870>.

320. B. Liu, D. Chen, H. Lu, T. Tao, Z. Zhuang, Z. Shao, W. Xu, H. Ge, T. Zhi, F. Ren, J. Ye, Z. Xie, R. Zhang, Hybrid light emitters and UV solar-blind avalanche photodiodes based on III-nitride semiconductors, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1904354, <https://doi.org/10.1002/adma.201904354>.

321. Y. C. Choi, W. S. Kim, Y. S. Park, S. M. Lee, D. J. Bae, Y. H. Lee, G.-S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, Catalytic growth of beta-Ga₂O₃ nanowires by arc discharge, *Adv. Mater.*, 12 (10), [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200005\)12:10<746::AID-ADMA746>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200005)12:10<746::AID-ADMA746>3.0.CO;2-N).

322. S. Ding, L. Zhang, Y. Li, X. Xiu, Z. Xie, T. Tao, B. Liu, P. Chen, R. Zhang, Y. Zheng, A selective etching route for large-scale fabrication of β-Ga₂O₃ micro-/nanotube arrays, *Nanomaterials*, 11 (2021) 3327, <https://doi.org/10.3390/nano11123327>.

323. H. Liang, Y. Chen, X. Xia, C. Zhang, R. Shen, Y. Liu, Y. Luo, G. Du, A preliminary study of SF₆ based inductively coupled plasma etching techniques for beta gallium trioxide thin film, *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 39 (2015) 582, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.065>.

324. J. E. Hogan, S.W. Kaun, E. Ahmadi, Y. Oshima, J. S. Speck, Chlorine-based dry etching of β-Ga₂O₃, *Semicond. Sci. Technol.* 31 (2016) 065006, <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/6/065006>.

325. J. Yang, S. Ahn, F. Ren, S. Pearton, R. Khanna, K. Bevin, D. Geerpuram, A. Kuramata, Inductively coupled plasma etching of bulk, single-

crystal Ga₂O₃, J. Vac. Sci. Technol. B 35 (2017) 031205, <https://doi.org/10.1116/1.4982714>.

326. Z. Lin, X. Xiu, S. Zhang, X. Hua, Z. Xie, R. Zhang, P. Han, Y. Zheng, Arrays of GaN nano-pillars fabricated by nickel nano-island mask, Mater. Lett. 108 (2013) 250, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.07.005>.

327. L. Zhang, X. Xiu, Y. Li, Y. Zhu, X. Hua, Z. Xie, T. Tao, B. Liu, P. Chen, R. Zhang, X. Xiu, Y. Li, Y. Zhu, X. Hua, Z. Xie, T. Tao, B. Liu, P. Chen, R. Zhang, Y. Zheng, Solar-blind ultraviolet photodetector based on vertically aligned single-crystalline β-Ga₂O₃ nanowire arrays, Nanophotonics 9 (2020) 4497, <https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0295>.

328. S. Wang, Y. W. Li, X. Q. Xiu, L. I. Zhang, X.-M. Hua, Z.-L. Xie, T. Tao, B. Liu, P. Chen, R. Zhang, Synthesis and characterization of β-Ga₂O₃@GaN nanowires, Chin. Phys. B 28 (2019) 028104, <https://doi.org/10.1088/1674-1056/28/2/028104>.

329. T. Yamada, J. Ito, R. Asahara, K. Watanabe, M. Nozaki, S. Nakazawa, Y. Anda, M. Ishida, T. Ueda, A. Yoshigoe, T. Hosoi, T. Shimura, H. Watanabe, Comprehensive study on initial thermal oxidation of GaN (0001) surface and subsequent oxide growth in dry oxygen ambient, J. Appl. Phys. 121 (2017) 035303, <https://doi.org/10.1063/1.4974458>.

330. J. H. Choi, M. H. Ham, W. Lee, J. M. Myoung, Fabrication and characterization of GaN/amorphous Ga₂O₃ nanocables through thermal oxidation, Solid State Commun. 142 (2007) 437, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.034>.

331. L. Zhang, Y. Li, X. Xiu, G. Xin, Z. Xie, T. Tao, B. Liu, P. Chen, R. Zhang, Y. Zheng, Preparation of vertically aligned GaN@Ga₂O₃ core-shell heterostructured nanowire arrays and their photocatalytic activity for degradation of Rhodamine B., Superlattices Microstruct. 143 (2020) 106556, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106556>.

332. J. P. Rex, Y. F. Kwong, Lim Hwee San, The influence of deposition temperature on the structural, morphological and optical properties of micro-size

structures of beta-Ga₂O₃, *Results in Physics*, 14 (2019) 102475, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102475>.

333. S. Wang, K. Chen, H. Zhao, C. He, C. Wu, D. Guo, N. Zhao, G. Ungar, J. Shen, X. Chu, P. Li, W. Tangb, β -Ga₂O₃ nanorod arrays with high light-to-electron conversion for solar-blind deep ultraviolet photodetection, *RSC Adv.* 9 (2019) 6064, <https://doi.org/10.1039/c8ra10371b>.

334. M. C. Johnson, Shaul Aloni, D. E. McCready, E. D. Bourret-Courchesne, Controlled vapor-liquid-solid growth of indium, gallium, and tin oxide nanowires via chemical vapor transport, *Crystal Growth & Design*, 6 (8) (2006) 1936, <https://doi.org/10.1021/cg050524g>.

335. B. Alhalaili, R. J. Bunk, H. Mao, H. Cansizoglu, R. Vidu, J. Woodall, M. Saif Islam, Gallium oxide nanowires for UV detection with enhanced growth and material properties, *Scientific Reports*, 10, 21434 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78326-x>.

336. M. Law, J. Goldberger, P. Yang, Semiconductor nanowires and nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34 (2004) 83, <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.34.040203.112300>.

337. H. Zeng, G. Zhang, K. Nagashima, T. Takahashi, T. Hosomi, T. Yanagida, Metal-oxide nanowire molecular sensors and their promises, *Chemosensors*, 9 (2) (2021) 41, <https://doi.org/10.3390/chemosensors9020041>.

338. Ab initio calculation. Web source: <http://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics>.

339. P. М. Балабай, А. Ю. Ків, Н. В. Моїсеєнко Розрахунки із перших принципів характеристик домішко-дефектних комплексів у кремнії при великих концентраціях домішок, *УФЖ*, 50 (3) 2005 255-259. <http://archive.ujp.bitp.kiev.ua/files/journals/50/3/500308p.pdf>.

340. L. K. Ping, M. A. Mohamed, A. K. Mondal, M. F. M. Taib, M. H. Samat, D. D. Berhanuddin, P. S. Menon, R. Bahru, First-Principles studies for electronic structure and optical properties of strontium doped β -Ga₂O₃, *Micromachines* 12 (4) (2021) 348, <https://doi.org/10.3390/mi12040348>.

ДОДАТКИ

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковані основні наукові результати:

1. Balabai R. 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 / Balabai R., Naumenko M.V. // *Photoelectronics*. – 2020. V. 29. P. 12-20. <https://doi.org/10.18524/0235-2435.2020.29.225463> (Фаховий)

2. Balabai R. Mechanical modification of electronic properties of ultrathin β -Ga₂O₃ Films / Balabai R., Zdeschits V., Naumenko M. // *Ukrainian Journal of Physics*. – 2021. V. 66 (12). P. 1048. <https://doi.org/10.15407/ujpe66.12.1048> (Web of Science)

3. Balabai R. Energy levels of acceptor impurities in β -Ga₂O₃ nanostructures / Balabai R., Bondarenko O., Naumenko M. // *Materialstoday: Proceedings*. – 2022. V. 62. Part 9. P. 5838-5844. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.365> (Scopus, Web of Science)

4. Balabai R. M., Synergistic properties of β -Ga₂O₃ nanowire arrays / Balabai R. M., Naumenko M. V. // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2023. V. 24, No. 1. P. 56-63. <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.56-6> (Scopus, Web of Science)

5. Balabai R. Sensory sensitivity to the form of β -Ga₂O₃ nanoparticles / Balabai R., Naumenko M. // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. – 2022. V. 20 (3).

P. 617-629. https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2022/3/nano_vol20_iss3_p0617p0629_2022.pdf (*Scopus*)

Які засвідчують апробацію матеріалів:

1. Балабай Р. Модифікація електронних властивостей тонких плівок шляхом механічних впливів / Балабай Р., Науменко М. // *Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2020): Тези доповідей на V Всеукраїнській науково-практичній конференції*, м. Дніпро, 25-27 листопада, 2020. – С. 145-146.

2. Balabai R. Sensory Sensitivity to the form of β -Ga₂O₃ / Balabai R. M., Naumenko M. V. // *Nanoparticles. Symposia & program: E-MRS 2021 Spring Meeting Symposium J: Defect-induced effects in nanomaterials*. 2021, <https://www.european-mrs.com/defect-induced-effects-nanomaterials-emrs-0>.

3. Balabai R. Levels of acceptor's impurities in β -Ga₂O₃ nanostructures / Balabai R., Bondarenko O., Naumenko M. // *Abstract Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems XVIII International Freik Conference*, Ivano-Frankivsk, October 11-16, 2021. – P. 170.

4. Balabai R. Electronic properties of β -Ga₂O₃ nanotube (or nanowire) arrays / Balabai R., Naumenko M. // *Symposia & program: E-MRS 2022 Spring Meeting Symposium D1: Materials for nanoelectronics and nanophotonics*. May 30 – June 3, 2022. <https://www.european-mrs.com/materials-nanoelectronics-and-nanophotonics-emrs-0>.

5. Балабай Р. Електронні властивості наноструктур на основі β -галій оксид / Балабай Р., Науменко М. // *Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2022): Тези доповідей на VII Всеукраїнській науково-практичній конференції*, м. Дніпро, 23-25 листопада, 2022. – С. 195-196.