

## Оксид галію — перспективний мультифункціональний матеріал четвертого покоління (огляд)

М. Ф. Григоренко\*, Є. П. Черніговцев,  
В. В. Полуянська

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України  
Україна, 03142, Київ, вул. Омеляна Пріцака, 3  
\*E-mail: [superngrig@ukr.net](mailto:superngrig@ukr.net)

*Наведено огляд літературних даних щодо загальних властивостей та структури оксиду галію Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проведено аналіз методів одержання кристалів, плівок та інших матеріалів на його основі, розглянуто застосування оксиду галію у різних галузях техніки, включаючи напівпровідникову, електронну техніку, оптоелектроніку, створення композиційних прозорих матеріалів та інші.*

**Ключові слова:** оксид галію, фізичні властивості, напівпровідник, силова електроніка, оптоелектроніка, прозорі композиційні матеріали.

### Вступ

Допований оксид галію Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> належить до сімейства провідних прозорих напівпровідникових оксидів. Хоча оксид галію відомий вже досить давно, він залишався на периферії головних досліджень. Ранні публікації були зосереджені на базових дослідженнях матеріалу як такого. Пізніше з перспективою нових застосувань Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вивчали в плані мікрохвильових та оптичних квантових генераторів як матеріал для люмінофорів та електролюмінесцентних пристроїв, для газових сенсорів та каталізу і таке інше. Наукові та технологічні розробки значно інтенсифікувались в останні десятиріччя і був визнаний потенціал Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> як перспективного напівпровідника з широкою забороненою зоною, що, в свою чергу, зумовило потребу у більш високих стандартах на якість та чистоту матеріалу, які звичайно пред'являються до таких напівпровідників, як Si або GaAs. Це послугувало поворотною точкою у розвитку досліджень Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оскільки нові підходи не лише відкрили перспективи для Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> як напівпровідника, але й прискорили загалом всі дослідження у цій галузі [1].

У силовій напівпровідниковій електроніці, як і у багатьох інших областях напівпровідникової електроніки, можливості кремнію, основного напівпровідникового матеріалу, виявились практично вичерпаними. Тому ведеться інтенсивний пошук матеріалів з новими властивостями, котрі змогли б забезпечити якісний зсув у досяжних величинах напруг, струмів та робочих температур зі збереженням високої ефективності роботи.

Ключовим моментом є перехід до широкозонних матеріалів, де зв'язаним електронам треба надати необхідну енергію, щоб вони стали вільними носіями. Важливо, що чим більша ширина забороненої зони, тим більш високу напругу можливо прикласти до контактів приладу, не

спричинюючи електричний пробій, і тим ближче можна розташувати контакти, зменшуючи опір та електричні втрати потужності, і тим за більш високої температури пристрій буде зберігати свою працездатність.

Приблизно тридцять останніх років відбувався перехід у силовій електроніці від кремнію з шириною забороненої зони 1,1 eV та електричним полем пробою 0,3 МВ/см до карбіду кремнію SiC і нітриду галію GaN із забороненою зоною 3,3—3,4 eV та електричним полем пробою більшим у десять разів, близько 3 МВ/см. Але навіть таке збільшення критичного поля, що спричинює пробій, виявляється недостатнім для все зростаючих потреб до силових приладів у сучасному світі.

У теперішній час найбільшу увагу вчених привертає оксид галію Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що існує у кількох кристалічних модифікаціях-політипах, серед яких найбільш важливим є стабільний політип бета-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> із шириною забороненої зони 4,8 eV та полем пробою 8 МВ/см [2].

Оксид галію викликає значний інтерес як новий матеріал, що має ряд властивостей із практичним застосуванням. Будучи напівпровідником *n*-типу провідності з високим питомим опором ( $p_o = 10^{13}$  Ом·см), шириною забороненої зони  $E_g = 4,8$  eV, цей оксид дозволяє створювати на його основі, наприклад, високостабільні швидкодіючі газові сенсори, котрі функціонують навіть за умов високої вологості, люмінесцентні конденсатори з широким діапазоном довжин хвиль [2].

Фактично, оксид галію Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не є новою технологією. Компанії та науково-дослідні інститути постійно проводять дослідження щодо використання оксиду галію в галузі силових напівпровідників. Проте, оскільки постачання матеріалів було монополізовано двома японськими компаніями, дослідження були в значній мірі утруднені. З подальшим зростанням вимог щодо продуктивності пристроїв великої потужності та більш глибоким усвідомленням переваг та перспектив напівпровідникового оксиду галію кількість відповідних розробок зростає. Напівпровідники із оксиду галію стали своєрідними гарячими точками досліджень та пріоритетами конкуренції у США, Японії, Німеччині та інших країнах.

Згідно з класифікацією напівпровідникових матеріалів [3], до напівпровідникових матеріалів першого покоління відносяться головним чином елементні напівпровідникові матеріали із кремнію та германію. Вони, особливо це стосується кремнію, займають домінуюче положення у розробці та використанні напівпровідникових пристроїв і слугують базовим матеріалом для великомасштабних аналогових інтегральних схем, датчиків та інших пристроїв. Мікросхеми на основі кремнію широко використовуються у комп'ютерах, мобільних телефонах, телевізорах, авіакосмічній галузі, різних військових проектах, а також у новій енергетиці і таке інше.

До напівпровідникових матеріалів другого покоління належать, загалом, складні напівпровідникові матеріали, такі як арсенід галію GaAs та фосфід індію InP, а також включають напівпровідники із потрійними сполуками, такі як GaAsAl, GaAsP, та деякі напівпровідники у твердих розчинах, такі як Ge—Si, GaAs—GaP, аморфні, склоподібні напівпровідники та органічні напівпровідники, такі як фталоціанін, фталоціанін міді, поліакрилонітрил і таке інше.

Напівпровідникові матеріали третього покоління — широкозонні напівпровідникові матеріали, представлені карбідом кремнію SiC, нітридом галію GaN та оксидом цинку ZnO. У практичному плані їх головними застосуваннями є напівпровідникове освітлення, силові електронні пристрої, лазери, детектори та інше. Напівпровідники з широкою забороненою зоною все ще знаходяться на стадії лабораторних досліджень та розробок.

Напівпровідникові матеріали четвертого покоління — це в основному напівпровідникові матеріали із надширокою забороненою зоною, представлені напівпровідником із алмазу C, оксиду галію Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та нітриду алюмінію AlN з шириною забороненої зони, що перевищує 4 еВ, та напівпровідникові матеріали з надвужькою забороненою зоною. Антимоніди галію, індію GaSb, InSb представляють собою типові вузькозонні напівпровідникові матеріали. Порівняльні характеристики деяких напівпровідникових матеріалів частково наведені у таблиці [3].

У даній таблиці під назвою оксид галію мається на думці β-фаза оксиду галію, так званий “β-оксид галію”, термін, що широко використовується в багатьох дослідженнях щодо росту кристалів та фізичних властивостей даного оксиду.

Як слідує із таблиці, ширина забороненої зони β-фази дуже велика — 4,8—4,9 еВ, що більш ніж у 4 рази перевищує значення для Si, а також перевищує 3,3 еВ для SiC та 3,4 еВ для GaN. За нормальних умов ширина забороненої зони оксиду галію велика і напруженість електричного поля пробою буде великою, складаючи, за оцінками, приблизно 8 МВ/см, що більш ніж у 20 разів перевищує величину для Si та у два рази більше, ніж у SiC та GaN. У теперішній час науково-дослідними установами фактично виготовлено прилади на поля пробою 6,8 МВ/см. Слід додати, що у той час як β-фаза має відмінні фізичні властивості, вона має низьку рухливість та теплопровідність, складність у виробництві напівпровідників *p*-типу, чим поступається SiC та GaN. Проте поточні дослідження вказують на те, що ці аспекти не будуть значно впливати на характеристики силових компонентів, оскільки продуктивність силових пристроїв залежить у великій мірі від напруженості електричного поля. Щодо більших переваг, котрі мають такі широкозонні напівпровідники, як нітрид алюмінію AlN, кубічний нітрид бору c-BN та алмаз, у порівнянні з оксидом галію в плані так званого критерію продуктивності Балігі [3] зазначимо, що підготовка вказаних матеріалів та обробка пристроїв на їх основі жорстко обмежені. Іншими словами, для AlN, c-BN та алмазу все ще не накопичено технологій для великомасштабної індустріалізації [3].

Дана робота присвячена аналізу та систематизації основних відомостей щодо властивостей оксиду галію та матеріалів на його основі і їх практичного застосування, а також перспектив подальшого дослідження зазначеного актуального оксидного матеріалу.

#### Порівняльні характеристики деяких напівпровідникових матеріалів

Мате-	Ширина забороне-	Точка плавле-	Рухливість	Електрич-не поле	Діелектрична	Теплопро-
-------	------------------	---------------	------------	------------------	--------------	-----------

ріал	ної зони, еВ	ния, °С	електронів, см <sup>2</sup> ·В <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	пробою, ·10 <sup>8</sup> В·м <sup>-1</sup>	проник-ність	відність, Вт·см <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
Si	1,1	1410	1400	0,3	11,8	15
GaAs	1,4	1238	8000	0,4	12,9	0,55
4Н— SiC	3,3	>2700	550	2,5	9,7	2,7
GaN	3,39	1700	600	3,3	9	2,1
Алмаз	5,5	3800	2200	10	5,5	22
Оксид галію	4,8—4,9	1740	300	8	10	0,27
Нітрид бору	6	>2937	1500	8	7,1	13

### Структура та будова оксиду галію

Оксид галію — це оксид металічного галію, він має 5 підтверджених кристалічних форм:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  та  $\epsilon$ . До цього часу серед них найбільш стабільною є  $\beta$ -фаза. Найпоширеніший  $\beta$ -поліморф оксиду галію має моноклінну кристалічну структуру (просторова група  $C2/m$ ) зі сталими ґратки  $a = 1,2214$  нм,  $b = 0,3037$  нм,  $c = 0,5779$  нм,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 103,83^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Елементарна комірка кристала, показана на рисунку, містить октаедри  $GaO_6$  та ланцюги тетраєдрів  $GaO_4$ , зорієнтовані вздовж осі  $b$ . Атоми кисню розташовані в трьох кристалографічно різних положеннях й утворюють щільноупакований масив. Фаза  $\beta$ - $Ga_2O_3$  є широкозонним напівпровідником із шириною забороненої зони  $E_g = 4,85$  еВ, густиною  $5,95$  г/см<sup>3</sup> та температурою плавлення  $1795$  °С [1].

### Загальні властивості оксиду галію. Фізичні та хімічні властивості

Оксид галію — амфотерний оксид, бінарна неорганічна сполука металу галію та кисню з формулою  $Ga_2O_3$ , кристали білого кольору, напівпровідник [4—7].

Щільність:  $\alpha$  — 6,48;  $\beta$  — 5,88 г/см<sup>3</sup>.

Хімічна формула:  $Ga_2O_3$ .

Молярна маса: 187,44 г/моль.

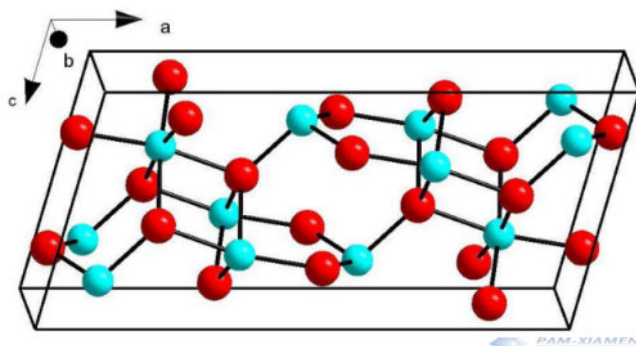
Мол. теплоємність: 92,18 Дж/(моль·К).

Ентальпія утворення — 1090 кДж/моль.

Температура плавлення — 1725 та 1740 °С.

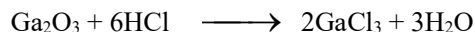
Оксид галію — білий або жовтий порошок, що існує, як вже зазначалось [1], у кількох модифікаціях, основними з яких є  $\alpha$ - та  $\beta$ -модифікації:

- $\alpha$ - $Ga_2O_3$  утворює кристали тригональної сингонії, просторова група  $R3c$ , параметри комірки  $a = 0,4972$  нм,  $c = 1,3402$  нм,  $Z = 6$ .
- $\beta$ - $Ga_2O_3$  — кристали моноклінної сингонії, просторова група  $C2/m$ , параметри комірки  $a = 1,2214$  нм,  $b = 0,30371$  нм,  $c = 0,57981$  нм,  $\beta = 103,83$ ,  $Z = 4$ .  $\beta$ -форма є найбільш стабільною.



Елементарна комірка  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Атоми галію та кисню показані як сірі та чорні кульки відповідно [3].

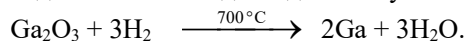
Реагує з концентрованими кислотами:



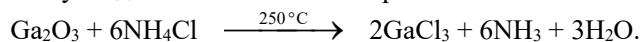
- та лугами:



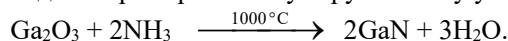
- Відновлюється воднем до металу:



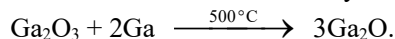
- Реагує під час сплавлення з хлористим амонієм:



- Під час прожарювання у струмі аміаку утворює нітрид галію:

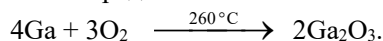


- Під час сплавлення з галієм утворює оксид галію:

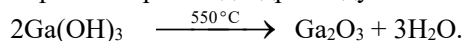


#### Методи одержання оксиду галію у загальнохімічному сенсі

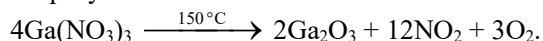
- Безпосередньо із елементів:



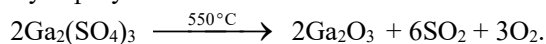
- Термічний розклад гідроксиду галію:



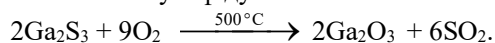
- Нітрату галію:



- Сульфату галію:



- Окиснення сульфїду галію:



#### Порошки

У літературі описано досить багато способів одержання порошків оксиду галію [8]. Так, згідно з одним із винаходів, окиснення розплавленого галію здійснюють водою з одночасним диспергуванням та подаванням у зону реакції перекису водню, причому окиснення галію

ведуть не до гідроксиду галію  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ , а до кристалогідрату  $\text{GaO}_2\text{H}$ , що відіграє суттєво важливу роль у досягненні технічного результату. У результаті отримують ультрадисперсний оксид галію з виходом фракції  $<1$  мкм більше 85% із залишковим вмістом металічного галію  $<0,0001\%$ . Одержаний продукт може бути використаний у хімічній промисловості, зокрема для виготовлення спеціальних оптичних стекел та складних оксидних сполук.

### Плівки та кристали оксиду галію

Плівки та наноструктури оксиду галію можуть бути синтезовані різними методами, включаючи напилання [9, 10], лазерну абляцію [11], золь-гелевий метод [10, 12], хімічне осадження із пари [13—15] і таке інше.

Полі- та монокристалічні плівки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  можуть осаджуватись на власні  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  та сторонні  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Si, GaAs,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , MgO і таке інше поверхні за допомогою різних способів.

Полі- та нанокристалічний  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  може бути синтезований з використанням ряду простих хімічних шляхів. Переваги осадження із розчину включають просте устаткування, низькотемпературне осадження, покриття великої площі та високу продуктивність. У роботі [16] плівки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на субстрати  $\text{BaTiO}_3$  наносились розпиленням водного розчину  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  за допомогою ультразвукового розпилювача при температурі  $300$  °C. Після осадження плівка відпалювалась на повітрі або у потоці кисню. У роботі [17] для одержання плівки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  застосовували процес розпилювального піролізу, тобто розчин  $\text{GaCl}_3$  в етанолі розпилювався над гарячим ( $700$ — $800$  °C) кварцом та термічно окисненими кремнієвими підкладками. Осадження здійснювалось на повітрі.

Висококристалічні тонкі плівки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$   $\beta$ -фази вирощувались на с-сапфірових підкладках шляхом аерозольного хімічного осадження із пари при  $400$  °C [15]. Як прекурсор використовували ацетилацетонат галію  $\text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_3$  у суміші з дистильованою водою, соляною кислотою та пероксидом водню.

У процесі хімічного осадження із пари (*англ.* CVD)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  продукується на нагрітій поверхні підкладки за хімічною реакцією прекурсорів парової фази. Для синтезу  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  методом CVD застосовувався широкий різновид сполук Ga. Так, як прекурсори для осадження  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  застосовувались трихлорид галію  $\text{GaCl}_3$  [18] та монохлорид  $\text{GaCl}$  [13]. У літературі цей метод часто називають галогенідною епітаксією із парової фази (*англ.* HVPE).

Для осадження тонких плівок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  інтенсивно вивчався метод металоорганічного хімічного осадження із пари (*англ.* MOCVD)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  з використанням таких прекурсорів, як триметилгалій  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  та триетилгалій  $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  [19].

Про ріст  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  шляхом молекулярно-променевої епітаксії (*англ.* MBE) повідомлялось у роботах [20, 21].

У роботі [22] тонкі плівки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  були одержані за методом високочастотного іонно-плазмового розпилення. Властивості плівок оксиду галію, отриманих високочастотним магнетронним розпиленням мішені  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  з осадженням на сапфірову підкладку, досліджувались у роботі [23].

Вирощування із розплаву є, як відомо, найбільш часто використаною технологією для одержання монокристалів різних матеріалів. Перевагами щодо інших методів вирощування кристалів (із пари, розчину і таке інше) є більші швидкості росту, масштабування та якість кристалів. У випадку оксиду галію є проблеми з вибором матеріалу тиглів для плавки. Звичайно використовують іридієві тиглі, також відоме застосування тиглів із сапфіру [24]. Як альтернатива, багато уваги приділяється застосуванню безтигельних методів, таких як вирощування за методом зонної плавки [24, 25—27] та методом Вернейля [24—27]. Основними недоліками метода Вернейля є високі механічні напруження, що індукуються під час росту, та обмежений розмір кристалів. У теперішній час процес Вернейля втратив важливість у порівнянні з більш універсальними методами, такими як зонна плавка, метод Чохральського та спосіб вирощування профільного кристала методом Степанова із застосуванням формоутворювача.

Нещодавно для вирощування широкої області матеріалів, включаючи метали, оксиди та напівпровідники, і в особливості  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , був застосований метод так званої оптичної зонної плавки [27] з використанням оптичної печі, спорядженої галогеновими або ксеноновими лампами та еліпсоїдальними дзеркалами. Найбільшою перевагою зазначених методів зонної плавки є відсутність потреби у тиглі. Можуть вирощуватись високоякісні кристали, але їх розмір звичайно малий.

Процес Чохральського, відомий також як вирощування кристалів методом витягування, є широко розповсюдженим методом одержання циліндричних монокристалів різних матеріалів. Основними перевагами даного метода є висока швидкість росту, масштабування до великих діаметрів та висока якість монокристалів.

З удосконаленням технології розміри кристалів  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , вирощених за методом Чохральського, постійно зростали від 10 до 20 мм у 2000 р., до 18—22 мм і до 40—65 мм у 2010 р. і до 50—75 мм у 2014 р. [1, 28, 29].

Для вирощування профільних кристалів за методом Степанова (*англ.* EFG) застосовується формоутворювач, що дозволяє точно контролювати форму та розміри кристалічного зливка. У такий спосіб можливо одержувати стрічки, прутки, волокна, трубки та більш складні форми. Оскільки цей метод може давати кристалічні зливки майже чистої форми, витрати на машинну обробку після вирощування можуть бути значно знижені. Шимамура та інші були першою групою, що продемонструвала вирощування 2-дюймового кристала  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  методом EFG [27]. Пізніше про вирощування  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  зазначеним методом повідомлялось у роботі [28].

### Застосування

У перших публікаціях, присвячених  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , в основному досліджувались його фундаментальні властивості. Перспектива практичного використання матеріалів на основі легованих хромом оксидів як люмінофорів та ефективних матеріалів для твердотільних лазерів стимулювала вивчення їх оптичних властивостей [29, 30]. Прогрес у вирощуванні великих об'ємних кристалів оксиду галію  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  став

рушієм у розширенні галузей застосування цього матеріалу, зокрема для силової електроніки, фотодетекторів, сенсорів та сонячно-чутливих елементів. Завдяки вдосконаленню технології вирощування високоякісних монокристалів  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  з контрольованою високою провідністю і побудовою на їх основі потужних транзисторів метал-напівпровідник (*англ.* MESFETs), метал-оксид-напівпровідник (*англ.* MOSFETs) і діодів Шотткі (*англ.* SBDs) в останні роки суттєво підвищився інтерес до дослідження оксиду галію [31, 32].

Поміж інших властивостей, оксид галію має каталітичну активність щодо різних хімічних реакцій, включаючи каталітичне спалювання, окиснення CO, селективне відновлення NOx/s і таке інше. Каталітичну активність  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  пояснюють наявністю унікальних структурних характеристик координаційно ненасичених поверхневих катіонів  $\text{Ga}^{3+}$ . Каталітична активність  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  була найвищою серед інших поліморфів у таких реакціях, як дегідрування пропану до пропену та окиснення вуглеводнів. Оксид галію виявляє також значну фотокаталітичну активність. Під час опромінення УФ-світлом генеруються електронно-діркові пари. Дірки можуть реагувати з молекулами води, утворюючи гідроксид радикали OH, а електрони можуть утворювати пероксид  $\text{O}^{2-}$ . У залежності від умов реакції дірки, OH-радикали,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  та  $\text{O}_2$  можуть відігравати важливу роль у фотокаталітичному механізмі реакції. Перевагами фотокаталітичних процесів є можливість їх проведення при кімнатній температурі, їх рентабельність, ефективність та безпечність щодо оточуючого середовища. Значну увагу в каталізі в останній час привертають також наноструктури оксиду галію завдяки великому співвідношенню поверхня—об'єм, що забезпечує більшу кількість поверхневих активних сайтів [33].

Ще одним прикладом є застосування оксиду галію для одержання газових сенсорів. На основі  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  створена велика кількість різноманітних газових сенсорів. Зокрема, у сенсорах кисню використовують залежність провідності плівок *n*-типу від парціального тиску кисню в навколишньому середовищі. З цієї причини зменшення частки кисню або збільшення концентрації відновлювальних газів в атмосфері, в якій розташований сенсор, приводить до підвищення електропровідності [34, 35]. При температурах близько 600 °C чутливість полікристалічного  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  суттєво знижується і завдяки цьому плівки можуть використовуватись для детектування залишкових газів, таких як водень [36]. Інший тип водневого сенсора на основі  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  діодних структур Шотткі був запропонований у роботі [37]. Подібний тип водневих сенсорів вивчався у роботі [38], де були створені Pt/ $\text{Ga}_2\text{O}_3$ /SiC структури на SiC підкладках *n*- та *p*-типу. Обидва сенсори виявили високу чутливість. Додамо, що також проводяться роботи по створенню на основі  $\alpha$ - та  $\epsilon$ -фаз оксиду галію компактних сенсорів підвищеної швидкодії для пошуку вибухових речовин [39]. У роботі [40] було продемонстровано газові сенсори на основі нанодротів  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Дані сенсори мали швидкий, оборотний відгук при кімнатній температурі на ацетон та метанол і більш обмежену реакцію на деякі вуглеводні, такі як толуол.

Оксид галію привертає також увагу як новий люмінофор для застосування в дисплейних технологіях, таких як тонкоплівкові



електролюмінесцентні дисплеї, плазмові панелі та люмінесцентні лампи. Звичайні люмінофори мають багато недоліків, таких як хімічна нестабільність, особливо щодо вологи. Оксид галію має стабільні хімічні та фізичні характеристики. Основною його перевагою є висока електрична міцність, що дає можливість застосовувати вищі електричні поля до електролюмінесцентних пристроїв на основі  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Особливий інтерес представляє оксид галію, легований марганцем (або тербієм) та європієм [29].

Поряд із зазначеним, оксид галію є одним із основних матеріалів для виготовлення новітніх приладів силової електроніки та високовольтних електронних пристроїв. Як вже відзначалось, ширина забороненої зони  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  значно більша, ніж у SiC і GaN. Оцінки, згідно з роботою [41], дають значення критичного поля пробою більше  $8 \text{ МВ}\cdot\text{см}^{-1}$ , що втричі вище, ніж для SiC або GaN. Оксид галію  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  за цією властивістю поступається лише алмазу, перевищуючи значення для Si, GaN та SiC. Дослідники оксиду галію передбачають високу потребу у даному матеріалі у сучасній мікроелектроніці. Оксид галію — чудовий матеріал для створення підкладок у виробництві напівпровідникових чіпів. Сполука може знайти використання у системах розподілу потужності, що застосовуються на станціях для зарядження акумуляторів електромобілів або у конверторах, котрі забезпечують перетворення електроенергії, яка надходить до енергомережі від альтернативних джерел енергії, таких як вітроелектрогенератори.

Оксид галію вже використовують для виготовлення діодів Шотткі. Так, для отриманого діоду в роботі [34] густина струму становила  $70,3 \text{ А}/\text{см}^2$  при  $2,0 \text{ В}$  для прямої напруги, а коефіцієнт ідеальності —  $1,01$ . Більше того, виготовлені бар'єрні діоди Шотткі володіли хорошими характеристиками, а саме високою напругою зворотного пробою приблизно  $\sim 150 \text{ В}$  та висотою бар'єру межі розділу Pt/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$   $\sim 1,3\text{—}1,5 \text{ eV}$  [29].

Першими монокристалічними транзисторами  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , які успішно виготовили автори роботи [32], були польові транзистори метал-напівпровідник (*англ.* MESFET). Шар  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , легований Sn, товщиною  $300 \text{ нм}$  був вирощений шляхом молекулярно-променевої епітаксії на легованій іонами  $\text{Mg}^{2+}$  напівізоляційній підкладці  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (010), виготовленій методом оптичної зонної плавки. Отримані транзистори показали відмінні технічні характеристики. Цікава конструкція наномембранного польового транзистора на основі оксиду галію була розроблена в роботі [42].

Важливе застосування таких прозорих напівпровідникових оксидних матеріалів, як оксид галію, індію та цинку, стало можливим також завдяки розробки прозорих керамічних матеріалів, у тому числі зі створенням прозорої гнучкої електроніки — рідкокристалічних дисплеїв та сенсорних емнісних панелей високої роздільної здатності, дисплеїв мобільних телефонів, і завдяки термостабільності та низькій теплопровідності їх можна використовувати для створення теплозахисних та термоелектричних покриттів у авіації та космічній електроніці [43].

Відомі також роботи по отриманню кераміки на основі алюмомагнезійальної шпінелі, де однією зі складових домішок слугує оксид галію. Розглянуто можливості застосування алюмомагнезійальної шпінелі

(АМШ) для створення оптичнопрозорої кераміки, яка має значні перспективи у плані розробки прозорих бронематеріалів, котрі можуть бути використані для виготовлення кулезахисних вікон військової та цивільної автобронетехніки та авіатехніки, деталей засобів індивідуального бронезахисту (шоломів та бронешитів), вікон банків та офісів [43] і які мають міцнісні переваги перед часто використовуваними засобами захисту на основі скла [43].

### Висновки

Оксидні матеріали функціональної електроніки протягом останніх років продовжують привертати особливу увагу дослідників своїми унікальними фізико-хімічними властивостями. Серед таких матеріалів важливе місце займає оксид галію, що зумовлено його широким практичним застосуванням — у вигляді плівок, кристалів, (нано)порошків у різних галузях науки і техніки, включаючи напівпровідникові пристрої, оптоелектроніку, каталіз, хімічні сенсори та багато інших.

Приблизно в останні тридцять років завдяки прогресу у вирощуванні великих об'ємних високоякісних кристалів оксиду галію цей матеріал з широкою забороненою зоною і високим критичним полем пробою набув значного застосування у виготовленні новітніх приладів силової електроніки та високовольтних електронних пристроїв.

Важливі дослідження, зокрема, в плані розробки способів металізації, з'єднання подібних матеріалів, приєднання електроконтактів, наприклад методом паяння, вимагають експериментального вивчення змочування цих оксидних матеріалів металічними розплавами та контактної взаємодії на міжфазових границях. Дані щодо поверхневих явищ, зокрема змочування оксиду галію металами, в літературі практично відсутні, і це потребує подальших додаткових досліджень.

### Список літератури

1. Науменко М.В. Електронні властивості наноструктур на основі  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Дис. ... д-ра філософії. Кривий Ріг, 2023. 174 с. <https://doi.org/10.31812/123456789/7081>
2. Електронний ресурс: [https://pubs.aip.org/aip/apm/article/7/5/051103/122024/Deep-trap-spectra-of-Sn-doped-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-grown-by](https://pubs.aip.org/aip/apm/article/7/5/051103/122024/Deep-trap-spectra-of-Sn-doped-Ga2O3-grown-by)
3. Електронний ресурс: <https://powerwaywafer.com/gallium-oxide-semiconductor-material.html>
4. Химическая энциклопедия. Москва: Большая советская энциклопедия, 1988. Т. 1. 623 с.
5. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ. Учеб. пособие для вузов. 3-е изд. Москва: Химия, 2000. 480 с.
6. Никольский Б.П. Справочник химика. 2-е изд. Москва—Ленинград: Химия, 1966. Т. 1. 1072 с.
7. Никольский Б.П. Справочник химика. 3-е изд. Ленинград: Химия, 1971. Т. 2. 1168 с.
8. Chiang J.-L., Yadlapalli B.K., Chen M.-I., Wu D.-S. A review on gallium oxide materials from solution processes. *Nanomaterials (Basel)*. 2022. Vol. 12 (20). P. 3601. doi: 10.3390/nano12203601
9. Marwoto P., Sugianto S., Wibowo E., Marwoto P. Growth of europium-doped gallium oxide ( $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ) thin films deposited by homemade DC

- magnetron sputtering. *Theor. Appl. Phys.* 2012. Vol. 6. P. 17—28. doi: 10.1186/2251-7235-6-17
10. Minami T. Oxide thin-film electroluminescent devices and materials. *Solid-State Electronics*. 2003. Vol. 47. P. 2237.
  11. Chang S.-J., Wu Y.-L., Weng W.-Y., Lin Y.-H., Hsieh W.-K., Sheu J.-K., Hsu C.-L. Photoelectrochemical hydrogen generation. *Electrochem. Soc.* 2014. Vol. 161. H508.
  12. Moos N., Izu R., Rettig F., Reis S., Shin W., Matinfara I. Resistive oxygen gas sensors for harsh environments. *Sensors*. 2011. Vol. 11 (4). P. 3439—3465.
  13. Oshima Y., Villora E.G., Kiyoshi Shimamura K. Quasi-heteroepitaxial growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on off-angled sapphire (0001) substrates by halide vapor phase epitaxy. *J. Crystal Growth*. 2015. Vol. 410. P. 53—58. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.10.038>
  14. Bottistion G.A., Gerbasi R., Porchia M., Bertocello R., Caccavale F. Chemical vapour deposition and characterization of gallium oxide thin films. *Thin Solid Films*. 1996. Vol. 279. P. 115—118. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08161-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08161-5)
  15. Kawaharamura T., Dang G.T., Furuta M. Development of “Mist CVD”, functional thin film. *Jpn. Appl. Phys.* 2012. Vol. 51. P. 040207.
  16. Hao J., Lou Z., Renaud I., Cocivera M. Electroluminescence of europium-doped gallium oxide thin films. *Thin Solid Films*. 2004. Vol. 467. P. 182—190.
  17. Ji Z., Du J., Fan J., Wang W. Gallium oxide films for filter and solar-blind UV detector. *Opt. Mater. (Amst)*. 2006. Vol. 28. P. 415—421.
  18. Binions R., Carmalt C.J., Parkin I.P., Pratt K.F.E., Shaw G.A. Synthesis of gallium oxide via interaction of gallium with iodide. *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16. P. 2489.
  19. Ravadgar P., Horng R.H., Wang T.Y. Chloride epitaxy of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers grown on c-sapphire substrates. *ECS. Solid State Sci. Technol.* 2012. Vol. 1. P. 58—64.
  20. Higashiwaki M., Sasaki K., Kuramata A., Masui T., Yamakoshi S. Gallium oxide (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (010) substrates. *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 100. P. 013504. <https://doi.org/10.1063/1.3674287>
  21. Villora E.G., Shimamura K., Kitamura K., Aoki K. Rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88. P. 031105.
  22. Бордун О.М., Бордун Б.О., Кухарський І.Й., Медвідь І.І., Цаповська Ж.Я., Леонов Д.С. Фотоелектричні властивості тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2018. Т. 16 (1). С. 167—174.
  23. Bordun O.M., Bordun B.O., Kukharsky I.Yo., Medvid I.I., Zvizlo I.S., Leonov D.S. Influence of the obtaining conditions on the photoconductivity of thin  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. *J. Appl. Spectrosc.* 2017. Vol. 84 (1). P. 483—490.
  24. Maslov V.N., Krymov V.M., Blashenkov M.N., Golovatenko A.A., Nikolaev V.I.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal growing from its own melt. *Tech. Phys. Lett.* 2014. Vol. 40. P. 303—309.
  25. Tomm Y., Ko J.M., Yoshikawa A., Fukuda T. Sapphire substrate induced effects on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2001. Vol. 66. P. 369—375.

26. Ohira S., Suzuki N., Arai N., Tanaka M., Sugawara T., Nakajima K., Shishido T. Photoconductivity of thin  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> films. *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516. P. 5763—5770. <https://doi.org/10.1016/j.tsf>
27. Dabkowska H.A., Dabkowski A.B. Springer handbook of crystal growth. *Springer*. 2010. P. 1817.
28. Aida H., Nishiguchi K., Takeda H., Aota N., Sunakawa K., Yaguchi Y. Growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals by the edge-defined. *Jpn. Appl. Phys.* 2008. Vol. 47. P. 8506—8510.
29. Лучечко А.П. Нерівноважні електронні фото- та термостимульовані процеси в оксидних матеріалах функціональної електроніки на основі галію та алюмінію. Дис. ... д-ра фіз.-мат. наук. Львів, 2020. 223 с.
30. Tippins H. Optical and microwave properties of trivalent chromium in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev.* 1965. Vol. 137. P. A865.
31. Pearton S., Yang J., Cary P.H., Ren F., Kim J., Tadjer M.J., Mastro M.A. A review of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials, processing, and devices. *Appl. Phys. Rev.* 2018. Vol. 5. P. 011301.
32. Higashiwaki M., Sasaki K., Kuramata A., Masui T., Yamakoshi S. Gallium oxide (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) metal-semiconductor field-effect transistors on singlecrystal  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (010) substrates. *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 100. P. 013504. doi: 10.1063/1.3674287
33. Higashiwaki M., Sasaki K., Kamimura T., Wong M.N., Krishnamurthy D. Depletion-mode Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal-oxide-semiconductor field-effect transistor on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (010) substrates and temperature dependence of their device characteristics. *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 103. P. 123511. doi: 10.1063/1.4821858
34. Bartic M., Toyoda Y., Baban C.-I., Ogita M. Oxygen sensitivity in gallium oxide thin films and single crystals at high temperatures. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 45. P. 5186.
35. Fleischer M., Hollbauer L., Born E., Meixner H. Evidence for a phase transition of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at very low oxygen pressures *Amer. Ceram. Soc.* 1997. Vol. 80. P. 2121—2125.
36. Fleischer M., Giber J., Meixner H. H<sub>2</sub>-induced changes in electrical conductance of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin-film systems. *Appl. Phys.* 1992. A54. P. 560—566.
37. Trinchì A., Wlodarski W., Li Y.X. Hydrogen sensitive Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schottky diode sensor based on SiC. *Sensors Actuators, B Chem.* 2004. Vol. 100. P. 94—98.
38. Nakagomi S., Yokoyama K., Kokubun Y. Devices based on series-connected Schottky junctions and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC heterojunctions characterized as hydrogen sensors. *J. Sensors Sens. Syst.* 2014. Vol. 3. P. 231—239. doi: 10.5194/jsss-3-231-2014
39. Kokubun Y., Miura K., Endo F., Nakagomi S. Sol-gel pre-pared  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films for ultraviolet photodetectors. *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90. P. 031912. doi: 10.1063/1.2432946, 2007
40. Arnold S., Prokes S., Perkins F., Zaghoul M. Design and performance of a simple, room-temperature Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowire gas sensor. *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95. P. 103102.
41. Hudgins J.L., Simin G.S., Santi E., Khan M.A. An assessment of wide bandgap semiconductors for power devices. *IEEE Trans. Power Electron.* 2003. Vol. 18. P. 907.

42. Hwang W.S., Verma A., Peelaers H., Protasenko V., Rouvimov S., Xing H., Seabaugh A., Haensch W., Walle C.V., Galazka Z. High-voltage field effect transistors with wide-bandgap  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomembranes. *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 104. P. 203111.
43. Галій П.В., Васильців В.І., Лучечко А.П., Мазур П., Ненчук Т.М., Цветкова О.В., Яровець І.Р. Елементно-фазові та структурні дослідження полікристалічних поверхонь сполук системи  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SnO<sub>2</sub>. *Журн. нано- та електронної фізики*. 2018. Т. 10 (5). С. 05039-1—05039-8. doi: 10.21272/jnep.10(5).05039