УДК 538.9:546.681

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ ОКСИДА ГАЛЛИЯ В РАМКАХ AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЯ

Усенко Е.Е., Булавко К.И., Гвоздовский Д.Ч.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, user5ggg.ru@mail.ru

Аннотация: описаны результаты моделирования структурных свойств аллотропных форм оксида галлия (α, β, γ, δ и ε/κ) с использованием программного комплекса VASP. Моделирование выполнено с применением функционалов PBE (с дисперсионной поправкой) и LDA. Проведен сравнительный анализ расчётных данных с экспериментальными результатами. Установлено, что термодинамическая стабильность полиморфов Ga_2O_3 не имеет прямой корреляции с макроскопической плотностью упаковки.

Ключевые слова: оксид галлия, аллотропные модификации, *ab initio* моделирование, структурные свойства, плотность упаковки, VASP.

I. ВВЕДЕНИЕ

Современная силовая электроника предъявляет всё более жёсткие требования к полупроводниковым материалам: необходимы высокие пробивные напряжения, низкие удельные потери при переключении, термическая стабильность и радиационная стойкость. Традиционные кремниевые приборы приближаются к теоретическому пределу своих характеристик, что стимулирует активный поиск и исследование ультраширокозонных полупроводников.

Одним из наиболее перспективных материалов является оксид галлия (Ga_2O_3). Благодаря ширине запрещенной зоны около 4,8 эВ и рекордному баллиговскому коэффициенту, этот материал на порядок превосходит применяемые сегодня SiC и GaN. Однако Ga_2O_3 обладает богатым полиморфизмом: известны как минимум пять кристаллических модификаций (α, β, γ, δ и ε/κ), существенно различающихся по симметрии, термодинамической стабильности и электрофизическим характеристикам. В настоящее время подавляющее большинство экспериментальных и теоретических исследований сосредоточено на термодинамически наиболее стабильной β-фазе, тогда как структурные и электронные свойства остальных аллотропов изучены фрагментарно и зачастую противоречиво, что ограничивает потенциал применения Ga_2O_3. Проведение систематического сравнительного моделирование основных фаз Ga_2O_3 с использованием единого вычислительного подхода позволит раскрыть потенциал данного материала для силовой электроники.

Настоящая работа посвящена систематическому исследованию структурных свойств пяти полиморфов Ga_2O_3 (α-, β-, γ-, δ- и ε/κ-фазы) методами ab initio. В современной кристаллографии ε- и κ-фазы часто рассматривают как один и тот же политип Ga_2O_3 (или κ как низкотемпературную модификацию ε), поэтому ε/κ-фазу далее по тексту именуем κ-фазой.

II. ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчёты полной энергии и структурных характеристик исследуемых материалов выполнены с использованием программного пакета VASP [1]. Моделирование проводилось с использованием двух вариантов обменно-корреляционного функционала: LDA и PBE с дисперсионной поправкой (PBE + IVDW). Для каждого функционала использовался соответствующий файл «POTCAR», в котором содержатся данные о псевдопотенциалах валентных электронов. Расчёт проводился без учёта спиновой поляризации.

Для проведения исследования были подготовлены исходные модели кристаллов пяти фаз оксида галлия: α, β, γ, δ и κ.

Построение α-фазы Ga_2O_3 осуществлялось на основе гексагональной ячейки корунда (прототип α-Al_2O_3) с пространственной группой $R\bar{3}c$ (№ 167) [2]. Значения параметров кристаллической решетки: a = b = 4,9825 Å, c = 13,433 Å (α = β = 90°, γ = 120°). α-Ga_2O_3 включает в себя 6 формульных единиц Ga_2O_3 на элементарную ячейку (30 атомов: 12 Ga + 18 O). В структуре α-Ga_2O_3 атомы кислорода образуют искажённую гексагональную плотноупакованную решётку. Каждый атом галлия находится в октаэдрической координации по отношению к кислороду.

Моделирование кристаллической ячейки β-фазы Ga_2O_3 проводилось на основе теоретических данных, приведенных в работе [3]. β-Ga_2O_3 обладает моноклинной сингонией с пространственной группой

C2/m (№ 12). Значения параметров кристаллической решетки: a = 12,2 Å, b = 3,00 Å, c = 5,8 Å (α = 90°, β = 104°, γ = 90°). β-Ga_2O_3 имеет 4 формульные единицы Ga_2O_3 на элементарную ячейку (20 атомов: 8 Ga + 12 O). β-Ga_2O_3 уникален тем, что содержит два типа координации галлия: Ga(I) находится в тетраэдрическом окружении (4 атома O) – фрагменты [GaO_4] и Ga(II) находится в октаэдрическом окружении (6 атомов O) – фрагменты [GaO_6].

Дефектная структура шпинели [4] использована в качестве основы для создания ячейки γ-фазы Ga_2O_3, которая обладает кубической сингонией, пространственная группа симметрии – $Fd\bar{3}m$ (№ 227). Значения параметров кристаллической решетки: a = b = c = 8,2376 Å (α = β = γ = 90°). Для γ-Ga_2O_3 число формульных единиц – номинально 8 Ga_2O_3 на элементарную ячейку, но из-за дефицита галлия фактическое количество атомов меньше (56 атомов: 24 Ga + 32 O). Структура γ-Ga_2O_3 содержит катионные вакансии. Атомы Ga частично занимают как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции, при этом часть позиций остаётся пустой.

Кристаллическая структура δ-фазы Ga_2O_3 проектировалась на основе кубической ячейки биксбиит In_2O_3 с пространственной группой $Ia\bar{3}$ (№ 206). Значения параметров кристаллической решетки: a = b = c = 9,401 Å (α = β = γ = 90°), приняты в соответствие с теоретическими вычислениями [10]. δ-Ga_2O_3 включает в себя 80 атомов (16 формульных единиц Ga_2O_3). Структура биксбиита характеризуется наличием двух типов октаэдрических позиций для Ga^{3+}: тригонально сжатые октаэдрические позиции (1/4 ионов Ga) и искажённые октаэдрические позиции (3/4 ионов Ga). Оба типа окружены четырёхкратно координированным кислородом. Это принципиально отличает δ-фазу от β-Ga_2O_3, где есть как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции галлия.

Моделирование ячейки κ-фазы Ga_2O_3 проводилось на основе теоретических данных, приведенных в работе [5]. κ-Ga_2O_3 обладает орторомбической сингонией с пространственной группой $Pna2_1$ (№33). Значения параметров кристаллической решетки: a = 5,0463 Å, b = 8,702 Å, c = 9,2833 Å. κ-Ga_2O_3 обладает слоистой структурой, с упаковкой кислорода ABAC (4H). Галлий занимает октаэдрические и тетраэдрические позиции, образуя зигзагообразные цепочки. κ-Ga_2O_3 имеет 8 формульных единиц Ga_2O_3 на элементарную ячейку (40 атомов).

Перед проведением финального моделирования выполнена оптимизация расчётных параметров. При оптимальной k-сетке (6×6×2 для α-фазы, 2×8×4 для β-фазы и 4×4×4 для γ- и δ-фаз) варьировалась энергия обрезания базиса плоских волн от 200 до 900 эВ. Сходимость полной энергии для всех полиморфов Ga_2O_3 была достигнута при ENCUT = 500 эВ (рис. 1). Структурная релаксация исследуемых структур выполнялась с оптимизированными параметрами: ENCUT = 700 эВ, NSW = 100, IBRION = 2, ISIF = 3.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Результаты расчета структурных характеристик Ga_2O_3 представлены в таблице 1. Сопоставление расчетных параметров с экспериментальными данными подтверждает высокую точность выбранных методов при описании структурно упорядоченных α- и β-фаз: погрешность определения постоянных решетки не превышает 1–2 %. Для κ-Ga_2O_3 также наблюдается хорошее согласие: отклонение параметров решетки от экспериментальных значений составляет менее 1 %.

Таблица 1. Структурные характеристики фаз Ga_2O_3

Фаза	Параметр	Обменно-корреляционный функционал		Эксп. данные [6-9]
		PBE + IVDW	LDA	
α-Ga_2O_3	Постоянная решётки a, b, Å	5,052	4,966	4,98
	Постоянная решётки c, Å	13,57	13,31	13,43
	Удельный объем, $Å^3$/ф.ед	49,99	47,38	–
	Полная энергия, эВ/ф.ед.	-31,12	-31,13	–
β-Ga_2O_3	Постоянная решётки a, Å	12,395	12,117	12,2
	Постоянная решётки b, Å	3,085	3,03	3,0
	Постоянная решётки c, Å	5,891	5,79	5,8
	Угол β, °	103,75	103,86	104
	Удельный объем, $Å^3$/ф.ед	54,70	51,67	–

	Полная энергия, эВ/ф.ед.	-31,00	-34,87	–
γ-Ga_2O_3*	Постоянная решётки a, Å	8,57	8,41	8,325
	Удельный объем, Å^3/ф.ед	52,51	49,68	–
	Полная энергия, эВ/ф.ед.	-27,72	-31,2	–
δ-Ga_2O_3	Постоянная решётки a, b, c, Å	9,373	9,349	9,83-10,03
	Длины межатомных связей Ga-O, Å	1,96-2,186	1,96-2,186	1,99-2,04
	Удельный объем, Å^3/ф.ед	51,47	51,08	–
	Полная энергия, эВ/ф.ед.	-31,1	-31,2	–
κ-Ga_2O_3	Постоянная решётки a, Å	5,127	5,021	5,046
	Постоянная решётки b, Å	8,779	8,659	8,702
	Постоянная решётки c, Å	9,385	9,237	9,283
	Удельный объем, Å^3/ф.ед	52,84	52,84	–
	Полная энергия, эВ/ф.ед.	-30,95	-30,95	–

*под «ф.ед.» для γ-фазы понимается приведенная формульная единица, пересчитанная с учетом вакансий

Расхождение параметров для γ-фазы (расчетное значение *a* = 8,57 Å против экспериментального 8,325 Å) объясняется жесткой локализацией вакансий в моделируемой суперячейке. В реальных кристаллах вакансии распределены статистически хаотично, что при экспериментальных измерениях приводит к макроскопическому усреднению параметров решетки и их эффективному уменьшению.

Оценка термодинамической стабильности полиморфных модификаций Ga_2O_3 демонстрирует существенную чувствительность к выбору обменно-корреляционного функционала. Приближение локальной плотности (LDA) корректно воспроизводит физическую картину, устанавливая глубокий глобальный минимум полной энергии для моноклинной β-фазы (*E* = -34,87 эВ/ф.ед.). Напротив, применение градиентного приближения с дисперсионной поправкой (PBE+IVDW) приводит к нефизичному энергетическому вырождению α-, β- и δ-модификаций, сжимая их энергии в узкий интервал от -31,00 до -31,12 эВ/ф.ед. Тем не менее, данный подход достоверно фиксирует крайнюю термодинамическую неустойчивость разупорядоченной γ-фазы (*E* = -27,72 эВ/ф.ед.), которая оказывается значительно выше по энергии относительно других полиморфов. Энергия κ-фазы в обоих функционалах занимает промежуточное положение (около -30,95 эВ/ф.ед.), подтверждая её метастабильный характер.

Анализ удельных объемов фаз свидетельствует об отсутствии прямой корреляции между термодинамической стабильностью материала и плотностью упаковки атомов. Основное энергетическое состояние (β-фаза) реализуется в кристаллической решетке с наименьшей плотностью упаковки и максимальным удельным объемом (*V* = 54,70 Å^3/ф.ед. по PBE). В то же время α-фаза, характеризующаяся наиболее плотной упаковкой (49,99 Å^3/ф.ед. по PBE), является метастабильной. κ-Фаза демонстрирует удельный объем (~52,84 Å^3/ф.ед.), промежуточный между плотноупакованной α-фазой и рыхлой β-фазой, что согласуется с её слоистой структурой и смешанной координацией катионов.

Оценка перспективности полиморфных модификаций оксида галлия для высоковольтных силовых приборов требует комплексного анализа, связывающего фундаментальные параметры зонной структуры с фазовой стабильностью и локальной атомной координацией. Ключевую роль играют ширина запрещенной зоны *Eg*, определяющая критическое поле пробоя, и эффективная масса носителей заряда, зависящая от кривизны зон. Расчет этих электронных свойств с использованием гибридных функционалов планируется в рамках следующего этапа исследования.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено систематическое *ab initio* моделирование структурных свойств пяти полиморфных модификаций оксида галлия (α, β, γ, δ и κ) с использованием программного комплекса VASP. Верификация методов показала высокую точность описания упорядоченных фаз (α, β, κ) с погрешностью параметров решетки в пределах 1–2 %.

Установлено, что выбор функционала критически влияет на оценку относительной стабильности фаз. LDA правильно предсказывает β-Ga_2O_3 как термодинамически наиболее стабильную фазу. PBE+IVDW, несмотря на значительное вырождение энергий стабильных фаз (α, β, δ), корректно идентифицирует γ-Ga_2O_3 как крайне нестабильную модификацию.

Выявлено, что термодинамическая стабильность не коррелирует с плотностью упаковки: самая стабильная β-фаза имеет наибольший удельный объем, а плотноупакованная α-фаза метастабильна. к-фаза подтверждена как метастабильная структура с промежуточными структурными характеристиками.

Практический вывод заключается в том, что использование полиморфов Ga_2O_3 в электронике требует компромисса: β-фаза остается стандартом для силовой электроники благодаря стабильности, тогда как метастабильные α- и δ-фазы перспективны для специализированных оптоэлектронных и высокочастотных применений, где важны прямозонность и свойства гетероструктур. Дальнейшие исследования будут направлены на расчет электронной структуры (ширины запрещенной зоны и эффективных масс) для количественной оценки транспортных свойств всех рассмотренных полиморфов.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54. – P. 11169.

[2] X. Han, Y. Liu, Y. Li, M. L. Crespillo, E. Zarkadoula, W. Mu, P. Liu, Unraveling the Atomic Mechanism of the Crystalline Phase-Dependent Structural Features and Special Spectral Design of α-, β-, and ε-Ga_2O_3. – Adv. Sci. 2025, 12.

[3] Gallium Oxide: Materials Properties, Crystal Growth, and Devices / ed. by M. Higashiwaki, S. Fujita. – Cham: Springer International Publishing, 2020. – 764 p. – (Springer Series in Materials Science; vol. 293).

[4] Ratcliff, L.E., Oshima, T., Nippert F., et al. Tackling Disorder in γ-Ga_2O_3. – Adv. Mater. – 2022. – 34. – P. 2204217.

[5] Cora, I., Mezzadri, F., Boschi, F. et al. The real structure of ε-Ga_2O_3 and its relation to κ-phase. – CrystEngComm, – 2017. – 19(11). – P.1509–1516.

[6] Marezio, M., Remeika, J. P. Bond Lengths in the *α*-Ga_2O_3 Structure and the High-Pressure Phase of $Ga_{2-x}Fe_xO_3$. – J. Chem. Phys. – 1967. – 46. – P. 1862–1865.

[7] Higashiwaki, M. *β*-Ga_2O_3 material properties, growth technologies, and devices: a review. – AAPPS Bull. – 2022. – 32. – P. 3.

[8] Playford, H.Y., Hannon, A.C., Tucker, M.G., et al. Characterization of Structural Disorder in *γ*-Ga_2O_3. – J. Phys. Chem. C – 2014. – 118. – P. 16188–16198.

[9] Zhang, J., et al. Nano-structured phases of gallium oxide (GaOOH, α-Ga_2O_3, β-Ga_2O_3, γ- Ga_2O_3, δ- Ga_2O_3 and ε- Ga_2O_3): Fabrication, structural, and electronic structure investigations // Nanoscale. – 2020. – Vol. 12. – P. 13718–13738.

[10] Yoshioka, S. Structures and energetics of Ga_2O_3 polymorphs / S. Yoshioka, H. Hayashi, A. Kuwabara, F. Oba, K. Matsunaga, I. Tanaka // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – Vol. 19. – P. 346211.

STRUCTURAL PROPERTIES OF GALLIUM OXIDE ALLOTROPIC FORMS VIA AB INITIO SIMULATION

E. Usenko, K. Bulavko, D. Hvazdouski

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus,
user5ggg.ru@mail.ru

Abstract: the paper describes the results of modeling the structural properties of gallium oxide allotropic forms (α, β, γ, δ, ε/κ) using the VASP software package. The simulations were performed applying PBE (with dispersion correction) and LDA functionals. A comparative analysis of the calculated data with experimental results was conducted. It has been established that the thermodynamic stability of Ga_2O_3 polymorphs has no direct correlation with the macroscopic packing density.

Keywords: gallium oxide, allotropic modifications, ab initio modeling, structural properties, thermodynamic stability, packing density, VASP.