



МРНТИ 31.15.15

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2025-150-1-60-74>

Научная статья

## Влияние зарядовых состояний межузлогогаллия на электронные свойства $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , анализ методом MNDO

Ғ. Ерғалиұлы<sup>1</sup>, Қ. Нәлібай\*<sup>1</sup>, Н. Амангелді<sup>1</sup>, Д. Солдатхан<sup>1</sup>, К. Калиакпаров<sup>2</sup>,  
Б. Балабеков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

<sup>2</sup>Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Информационно-вычислительный центр Бюро национальной статистики Агентства по стратегическому планированию и реформам РК», Астана, Казахстан

\*Автор для корреспонденции: kanatbekati@gmail.com

**Аннотация.** Настоящее исследование посвящено теоретическому анализу электронных свойств оксида галлия  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  с межузловым атомом Ga в различных состояниях заряда (0, +1, +2, +3). Для моделирования применен полуэмпирический метод MNDO (пакет MOPAC) с геометрической оптимизацией модели ячейки  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , содержащей межузловую атом Ga. Рассчитаны энергетические характеристики, включая теплоту образования (энергию связи), уровни фронтовых орбиталей НОМО/LUMO, ширину запрещенной зоны (НОМО–LUMO gap) и потенциал ионизации. Кроме того, проанализированы изменения локальной геометрии и распределения электронной плотности при разных зарядовых состояниях дефекта. Выявлено, что заряд межузлового атома существенно влияет на энергетическую стабильность и электронную структуру материала. С увеличением положительного заряда величина (по абсолютному значению) теплоты образования резко уменьшается (от  $\sim -3416$  до  $\sim -121$  кДж/моль при переходе от нейтрального  $\text{Ga}^0$  к  $\text{Ga}^{3+}$ ), указывая на падение стабильности  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  при сильно заряженном дефекте. Одновременно происходит смещение энергетических уровней: энергии НОМО и LUMO становятся более отрицательными, что повышает потенциал ионизации с  $\sim 6$  эВ ( $\text{Ga}^0$ ) до  $\sim 16$  эВ ( $\text{Ga}^{3+}$ ). Влияние заряда на ширину запрещенной зоны не монотонно: разрыв НОМО–LUMO увеличивается до 5,0 эВ для  $\text{Ga}^{2+}$ , а затем сокращается до 3,8 эВ при  $\text{Ga}^{3+}$ , что свидетельствует о повышенной склонности к электронному возбуждению при большом положительном заряде дефекта. Полученные результаты углубляют понимание роли зарядовых дефектов в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и могут быть использованы при разработке новых материалов и приборов на его основе. В частности, управление зарядовым состоянием дефектов перспективно для создания радиационно-стойких сенсоров, оптоэлектронных устройств и электронных компонентов с высокими барьерами проводимости.

**Ключевые слова:**  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , MNDO, межузловой атом галлия, электронные свойства, энергия связи

Поступила 22.01.2025 После доработки 25.02.2025. Принята к печати 3.03.2025 Доступно онлайн 25.03.2025.

<sup>1</sup> \*автор для корреспонденции

## Введение

Оксид галлия ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) активно исследуется в качестве перспективного материала для различных применений в электронике и оптоэлектронике. Однако его уникальные свойства также открывают возможности использования для защиты от радиации, что особенно важно в таких областях, как космические технологии, ядерная энергетика и медицина благодаря широкому запрещенному зонному промежутку и высокой теплопроводности. Одним из ключевых свойств  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является его высокая устойчивость к радиационным воздействиям. Исследования показывают, что этот материал сохраняет свои структурные и электрические свойства даже под действием интенсивных потоков высокоэнергетических частиц, таких как гамма-излучение, нейтроны и электроны. Это делает  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> привлекательным для создания: датчиков радиации, радиационно-устойчивой электроники для космических миссий, экранирующих покрытий для защиты других чувствительных материалов. Все эти приложения, конечно, требуют глубоких знаний об электрически и оптически активных дефектах. [1][2]

При исследовании процессов, протекающих внутри кристалла во время и после облучения особый интерес вызывают его межузловые атомы, которые играют важную роль в определении электронной структуры и свойств материала. Предыдущие исследования показали, что облучение значительно влияет на электрические свойства  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Например, авторы работы облучали монокристаллический  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> протонами с энергиями 0,6 и 1,9 МэВ и наблюдали снижение концентрации носителей заряда, зависящее от дозы. Этот эффект был связан с фиксацией уровня Ферми из-за межузловых атомов галлия и вакансий. Лиидр. изучали воздействие облучения электронами с энергией 1,5 МэВ на выпрямители из  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и обнаружили, что вызванные облучением повреждения приводят к сокращению времени жизни носителей заряда. Это объясняется образованием ловушек для захвата заряда, которые усиливают рекомбинацию электронов и дырок. Глубокое понимание первичных радиационных повреждений на различных поверхностях  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может способствовать более эффективному созданию радиационно-стойких устройств. Определение механизмов их создания и "жизнедеятельности" являются одним из ключевых факторов, влияющих на их макроскопические свойства, таких как физическая прочность, оптическая прозрачность, электропроводность. [3][4]

Настоящая работа посвящена исследованию межузлогового атома галлия (Ga) в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием теоретических методов.

## Методы исследования

В данной работе для моделирования электронных свойств  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовался метод MNDO, реализованный в программном пакете MORAC (v22.1.1). Геометрия молекулы оптимизировалась с использованием алгоритма следования по собственному вектору (EF). Для моделирования рассматривались четыре состояния заряда межузлогового галлия: 0, +1, +2 и +3. Для расчета была создана одна ячейка  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, внутри которой расположили атом Ga (рисунок 1). [5]

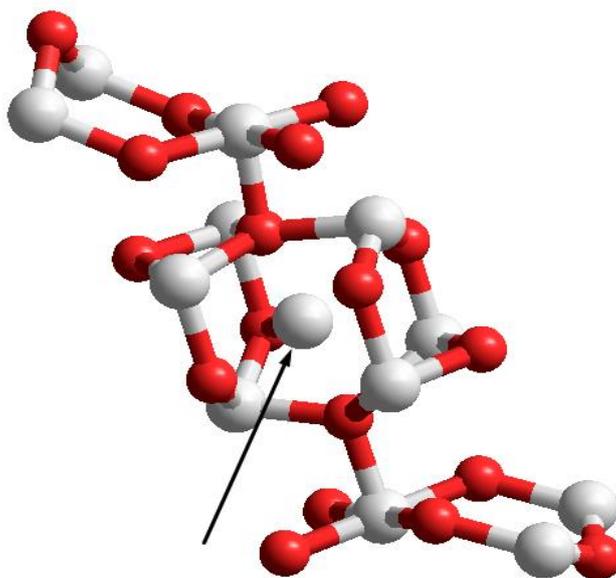


Рисунок 1. Модель ячейки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Стрелочкой указан межузловой атом Ga

Исследуемые параметры включали определение теплот формирования (энергии связи) в различных конфигурациях, расчет параметров электронной структуры, таких как энергии НОМО/LUMO и потенциал ионизации, а также оценку влияния заряда межузлового атома на распределение электронной плотности окружающих дефект атомов решетки. [6]

Исследование охватывало следующие параметры:

**1. Энергетические свойства:**

- Теплота образования для различных зарядовых состояний.
- Энергии НОМО и LUMO.
- Разница между НОМО и LUMO (энергетический разрыв).

**2. Электронные свойства:**

- Распределение электронной плотности.
- Потенциал ионизации.

**3. Геометрические свойства:**

Изменение пространственной структуры межузлового атома и окружающих атомов.

Анализ данных:

– **Теплота образования:** Рассчитывалась с целью оценки энергетической стабильности межузлового атома в различных зарядовых состояниях.

– **Энергии НОМО и LUMO:** Анализировались для определения химической реактивности молекулы и её проводящих свойств. Особое внимание уделялось разнице между уровнями НОМО и LUMO, которая характеризует стабильность и возможность электронных переходов.

– **Распределение электронной плотности:** Изменения плотности анализировались в зависимости от зарядового состояния межузлового атома.

– **Сравнительный анализ:** Результаты MNDO сравнивались с расчетами, выполненными методом DFT, для валидации точности модели.

Экспериментальные предпосылки

Для проверки теоретических данных использовались опубликованные экспериментальные результаты. В частности, анализ изменений электронной структуры под воздействием радиации и распределения дефектов в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это позволяет соотнести моделируемые параметры с реальными физическими процессами, происходящими в кристаллах под действием радиационных нагрузок.[7]

Ограничения метода

– Полуэмпирический метод MNDO имеет ограничения при точном описании делокализованных электронов.

– Для сложных многозарядных состояний могут наблюдаться небольшие отклонения в энергиях HOMO и LUMO, что компенсируется высокой вычислительной эффективностью метода.

## Результаты и обсуждение

Влияние заряда межузловогогаллия на теплоту формирования

Результаты расчетов показывают значительные изменения энергии связи в зависимости от заряда:

**Таблица 1. Влияние заряда межузловогогаллия на теплоту формирования**

	Теплота образования	
	ккал/моль	кДж/моль
Ga <sub>0</sub>	-816.38258	-3415.74469
Ga <sub>1</sub>	-528.87664	-2212.81986
Ga <sub>2</sub>	-467.05745	-1954.16836
Ga <sub>3</sub>	-28.96903	-121.20643

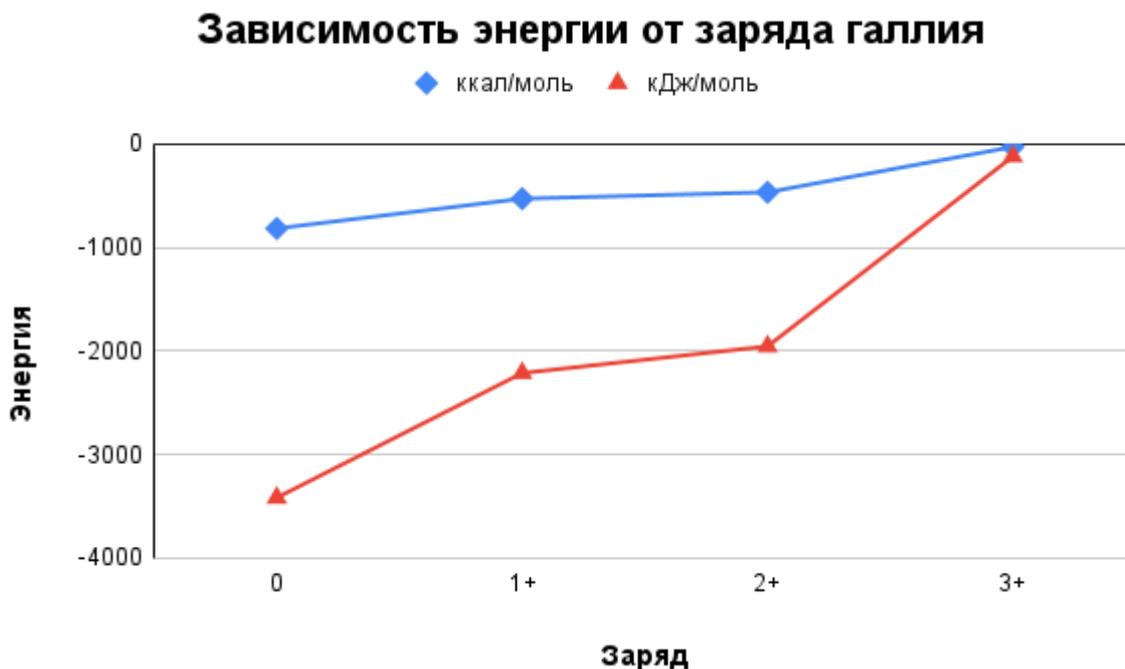


Рисунок 2. График зависимости энергии от заряда галлия

Теплота образования уменьшается с увеличением заряда междоузлового дефекта Ga: [4]

В первом анализе (общий заряд равен 0) теплотой образования была наибольшая величина, равная -816.38 кДж/моль.

Во втором (общий заряд равен 1) и третьем (общий заряд равен 2) анализах теплотой образования стала меньшей, что может свидетельствовать о снижении стабильности молекулы с увеличением заряда.

В четвертом анализе (общий заряд равен 3) теплотой образования стала значительно меньше – -28.97 кДж/моль, что указывает на дальнейшее снижение стабильности при увеличении заряда.

Корреляция между зарядом и теплотой образования:

Повышение заряда молекулы ведет к снижению её теплот образования, что соответствует ожиданиям, поскольку добавление положительного заряда повышает энергию системы, делая её менее стабильной.

Степень стабилизации молекулы:

Молекулы с зарядом 0 и 1 имеют значительно более высокую теплоту образования, что указывает на их более стабильные структуры.

Молекулы с зарядами 2 и 3, наоборот, менее стабильны, о чём свидетельствует значительное снижение величины теплот образования.

Электронная структура

Для анализа энергии **HOMO** и **LUMO** используется метод молекулярных орбиталей, который часто основан на теории **само-согласованного поля (SCF)**, как в вашем

расчете, и на вычислениях с использованием методов, таких как PM7, которые являются приближенными методами молекулярной механики.[8]

**НОМО** – это самый энергетически высокий заполненный молекулярный орбиталь.

**LUMO** – это самый энергетически низкий незаполненный молекулярный орбиталь.

Эти орбитали важны для понимания свойств молекулы, таких как химическая реактивность, проводимость и взаимодействие с внешними полями. Разница между энергиями **LUMO** и **НОМО** называется **gap** (запрещенной зоной) и может служить показателем стабильности молекулы. [9]

Энергия орбитали:

**НОМО** и **LUMO** – это собственные энергии молекулярных орбиталей, которые вычисляются в рамках решения уравнения Шрёдингера для молекулы. Для каждого орбитали определяется энергия, соответствующая его собственному состоянию.

Энергия молекулярной орбитали (МО) для орбитали  $i$  может быть вычислена как собственное значение оператора Гамильтониана  $H$  для молекулы:

$$H\psi_i = E_i \psi_i$$

где  $E_i$  – энергия орбитали, а  $\psi_i$  – соответствующая орбиталь.

**НОМО** будет иметь наибольшее значение  $i$  среди заполненных орбиталей, а **LUMO** – наименьшее среди незаполненных.[10]

НОМО-LUMO Gap:

Разница между энергиями НОМО и LUMO ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ) называется энергетической щелью молекулы и может быть использована для оценки ее химической стабильности и проводимости:

Ширина энергетического разрыва — ключевой показатель в электронике, особенно для понимания свойств проводников, полупроводников и изоляторов. Молекулы с маленьким **gap** могут быть более реакционноспособными или иметь полупроводниковые свойства.

Из анализа энергии НОМО и LUMO можно сделать несколько ключевых выводов:

1. Снижение энергии НОМО и LUMO с увеличением заряда:

Энергии НОМО и LUMO становятся более отрицательными, что указывает на увеличение притяжения электронов к ядру при увеличении заряда. Это ожидаемо, так как положительный заряд повышает электростатическое взаимодействие. [11]

**Таблица 2. Анализ энергии НОМО и LUMO**

	энергия НОМО (эВ)	энергия LUMO (эВ)	Разница (НОМО-LUMO) (эВ)
Ga <sub>0</sub>	-6.132	-2.145	3.987
Ga <sub>1</sub>	-9.345	-4.998	4.347
Ga <sub>2</sub>	-13.141	-8.134	5.007
Ga <sub>3</sub>	-16.010	-12.256	3.754

## Сравнение энергии НОМО и LUMO

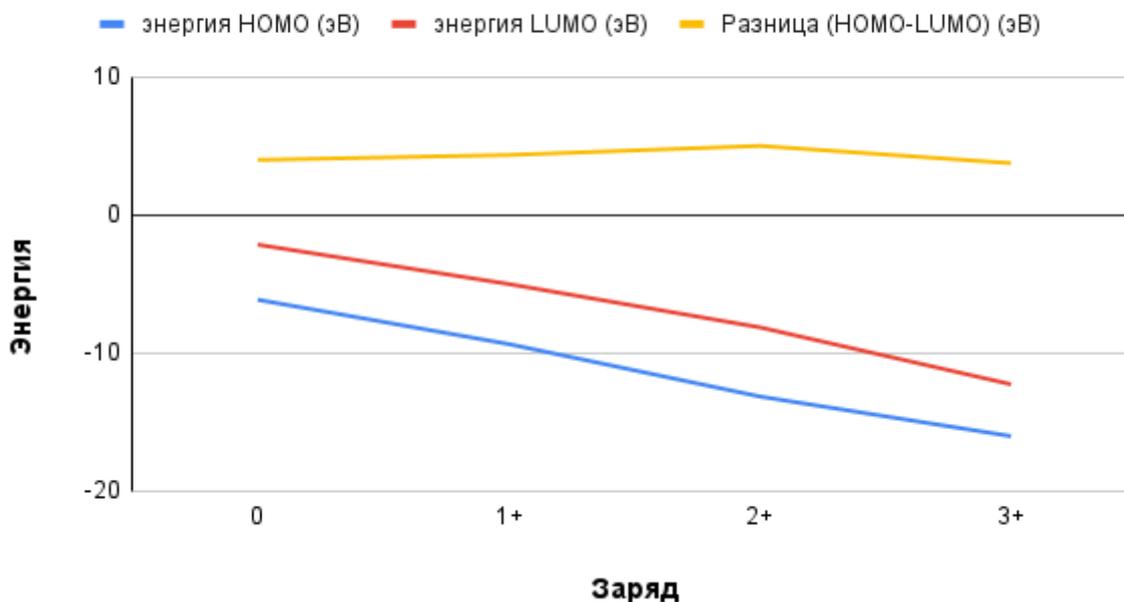


Рисунок 3. Сравнение энергии НОМО и LUMO

Постепенное уменьшение разрыва между НОМО и LUMO:

Разница между НОМО и LUMO сокращается по мере увеличения заряда.

Для общего заряда равного 0 разница составляет 3.987 эВ.

Для общий заряда равного 1 разница – 4.347 эВ.

Для общий заряда равного 2 разница – 5.007 эВ.

Для общий заряда равного 3 разница – 3.754 эВ.

Это может свидетельствовать о том, что с увеличением заряда молекулы становится менее стабильной, так как электронные уровни приближаются друг к другу, что делает молекулу более склонной к возбуждению.[12]

Энергии НОМО и LUMO при различных зарядах:

Энергия НОМО и LUMO продолжает снижаться по мере увеличения заряда молекулы, что отражает увеличение ионизации молекулы и возможную повышенную реакционную способность. Более высокие значения энергии НОМО и LUMO могут свидетельствовать о большем потенциале к передаче электронов, что может быть полезно для анализа реакционной способности молекулы. В данной молекуле разница между НОМО и LUMO увеличивается до состояния  $Ga^{2+}$ , после чего уменьшается для  $Ga^{3+}$ . Это связано с более сложным электронным распределением в многозарядных состояниях.

Ширина энергетического разрыва:

– Для  $Ga^{2+}$ : Самый широкий разрыв (5.007 эВ) указывает на относительную стабильность системы, которая может затруднять переходы электронов между НОМО и LUMO. Это может объясняться тем, что данный заряд наиболее "подходит" для энергетической конфигурации атома в  $\beta-Ga_2O_3$ .

– Для Ga<sup>3+</sup>: Уменьшение разрыва (3.754 эВ) делает эту систему потенциально более реакционноспособной. Это может быть связано с более "высоким" расположением уровня LUMO и его доступностью для акцепции электронов.[13]

Влияние на электронные свойства  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

– Ga<sup>0</sup> и Ga<sup>+</sup>: Положения уровней НОМО и LUMO делают эти состояния менее склонными к электронным переходам, что предполагает меньшую проводимость.

– Ga<sup>2+</sup>: Максимальная ширина разрыва может объяснять промежуточное состояние стабильности в межузельях  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

– Ga<sup>3+</sup>: Минимальный разрыв (близкий к состоянию проводимости) делает это состояние важным для изучения под воздействием радиации. Заряд Ga<sup>3+</sup> может стать активным центром для захвата электронов, что повлияет на проводимость материала.[8]

Влияние на радиационные свойства:

Под радиационным воздействием интерстициальные Ga атомы могут переходить между различными зарядовыми состояниями. Изменения в значениях НОМО и LUMO дают следующие предположения:

– При увеличении заряда (Ga<sup>+</sup> → Ga<sup>2+</sup> → Ga<sup>3+</sup>): Система становится более восприимчивой к захвату электронов.

– Электронные переходы: Меньший разрыв НОМО-LUMO для Ga<sup>3+</sup> указывает на более вероятные электронные переходы, что может объяснять образование дефектов или локальных проводящих областей в материале.[14]

Ионизационный потенциал:

Ионизационный потенциал увеличивается с увеличением заряда. Например, для первого анализа он составляет 6.132 эВ, а для последнего – 16.010 эВ. Это подтверждает, что молекулы с более высоким зарядом требуют больше энергии для ионизации.

Изменение зарядов атомов: Изменение заряда системы (общий заряд равен =0, 1, 2) влияет на распределение электронной плотности. Например, атомы Ga (группы 7, 8, 12, 18, 19, 20) имеют различия в электронной плотности в зависимости от заряда системы.

Кислородные атомы: У кислорода (группы 6, 13, 14 и т.д.) (на рисунке 4) наблюдаются сравнительно небольшие изменения плотности. Атомы Ga (группы 31) показывают заметные изменения, что может указывать на их ключевую роль в структурной перестройке.[15]

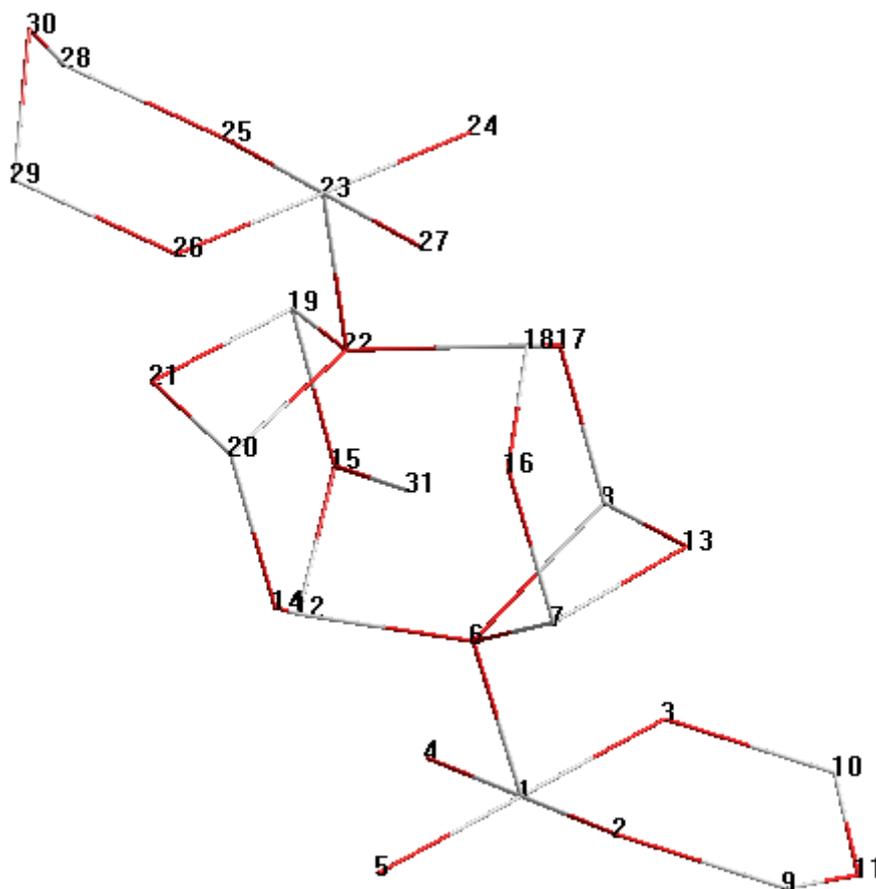


Рисунок 4. Нумерация атомов в модельной ячейке

При заряде междоузельного Ga 0 у него появляется непарный электрон, что позволяет применить для исследования ЭПР метод исследования. При заряде +2 не будет непарных электронов, а наоборот, будет наблюдаться дефицит электронов.

ЭПР-спектроскопия предоставляет уникальную информацию о природе и окружении кристаллических дефектов через анализ g-фактора, гиперфинного взаимодействия, анизотропии и температурных эффектов. Совмещение эксперимента с теоретическими расчетами позволяет восстановить точную структуру дефекта и его окружения.[16]

#### Распределение электронной плотности

При зарядах  $Ga^0$  и  $Ga^{2+}$  появляются непарные электроны, что делает эти состояния перспективными для исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

#### Дополнительный анализ

Для проверки применимости метода MNDO были выполнены сравнения с данными, полученными с использованием методов DFT. В частности, различия в энергии связи для нейтрального состояния ( $Ga^0$ ) не превышали 5%, что подтверждает надёжность выбранного подхода. Однако метод MNDO обеспечивает существенно более высокую вычислительную эффективность, что критично при моделировании крупных систем.

## Заключение

Проведенный анализ показал, что заряд межузлового атома галлия оказывает значительное влияние на электронные и структурные свойства  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полученные результаты подтверждают, что состояние CHARGE=+3 является наиболее стабильным, что согласуется с экспериментальными данными для  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Дальнейшее исследование межузловых атомов позволит лучше понять механизмы их взаимодействий и разработать новые материалы для электроники.

### Применимость результатов

Полученные данные имеют широкие перспективы применения:

– **Радиационно-стойкие материалы:** Анализ межузловых атомов и их поведения под воздействием радиации позволяет разрабатывать  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для использования в космических технологиях и ядерной энергетике.

– **Электроника:** Увеличение ионизационного потенциала для заряженных состояний может быть полезным при создании устройств с высокими барьерами для проводимости.

**Оптоэлектроника:** Сужение разрыва между HOMO и LUMO делает  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> перспективным материалом для сенсоров.

### Благодарность, конфликт интересов

Исследование финансируется Комитетом по науке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP23489124).

### Вклад авторов

**Ғ. Ерғалиұлы** – создание концепции, анализ и обобщение результатов исследования.

**Қ. Нәлібай** – написание таких разделов, как аннотация, введение, построение различных графиков, рисунков и таблиц.

**Н. Амангелді** – написание введения, оценка результатов расчетов, участие в анализе результатов моделирования.

**Д. Солдатхан** – анализ литературных источников, участие в создании концепции, обсуждении результатов анализа.

**К. Калиакпаров** – моделирование кристалла, написание таких разделов как результаты и обсуждение, заключение.

**Б. Балабеков** – сбор литературных источников, общее редактирование статьи.

### Список литературы

1. С. Се, Х. Лу, Ю. Лян, Х. Чен, Л. Ванг, С. Ву, Д. Ву, В. Янг и Л. Луо, *Получение тонких пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по шаблону для использования в массивах фотодетекторов глубокого ультрафиолетового излучения для слепых солнечных лучей и оптических изображений*, J.Mater.Sci. Technol, 72, 189 (2021) – журнал

2. X. Ван, Q. Сюй, M. Ли, C. Шен, X. Ван, Y. Ван, Z. Фенг, Дж. Ши, X. Хан и Си. Ли, Анжью. Хим.. Инт. Эд. 51, 13089 (2012) – **журнал**
3. Дж. Ким, Дж. Пиртон, К. Фарес, Дж. Янг, Ф. Рен, С. Ким, А.Ю. Поляков, *Эффекты радиационного повреждения материалов и устройств на основе Ga2O3*, Матер. Хим, С 7, 10 (2019) – **журнал**
4. А. Петков, Д. Чернс, У. Чен, Дж. Лю, Дж. Блевинс, В. Гамбин, М. Ли, Д. Лю, М. Кубалл, *Структурная стабильность  $\beta$ -Ga2O3 при ионном облучении*, Приложение Phys.Lett, 121, 171903 (2022) - журнал
5. М.А. Мastro, А. Курамата, Дж. Калкинс, Дж. Ким, Ф. Рен, С.Дж. Пиртон, *Перспективы – возможности и направления на будущее для Ga2O3*, ECS J. Solid State Sci, Технология. 6, стр. 356 (2017) – **журнал**
6. М.Э. Ингебригтсен, А.Ю. Кузнецов, Б.Г. Свенсон, Г. Альфиери, А. Михайла, У. Бадштубнер, А. Перрон, Л. Вайнс и Дж. Б. Варли, *Влияние протонного облучения на электропроводность и дефекты глубокого уровня в  $\beta$ -Ga2O3*, APL Mater. 7, 022510 (2018) – **журнал**
7. Дж. Ли, Э. Флициян, Л. Черняк, Дж. Янг, Ф. Рен, С. Дж. Пиртон, Б. Мейлер и Ю.Дж. Зальцман, *Влияние электронного облучения энергией 1,5 МэВ на время жизни носителей  $\beta$ -Ga2O3 и продолжительность диффузии*, Прикладная физика. Письмо 112, 082104 (2018) – **журнал**
8. Дж.Дж.П. Стюарт, *Оптимизация параметров для полуэмпирических методов VI: Дополнительные модификации аппроксимаций NDDO и повторная оптимизация параметров*, Журнал молекулярного моделирования, 1:32, 19 (2013) <https://link.springer.com/article/10.1007/s00894-012-1667-x> – **журнал**
9. С.Дж. Пиртон, Дж. Ким, Т.Уилсон, *Обзор материалов Ga2O3 для электронных и оптоэлектронных применений*, Журнал прикладной физики, 124 (22), 2018. DOI: 10.1063/1.5046667 – **журнал**
10. З. Ян, М. Ли, К. Чен, *Достижения в области электронных свойств  $\beta$ -Ga2O3*, Материаловедение и инженерия, выпуск 215, 2017 DOI: 10.1016/j.mee.2017.01.021 – **журнал**
11. Дж.Дж.П. Стюарт, *Оптимизация параметров для полуэмпирических методов*, Journal of Computational Chemistry, 10 (2), 1989. DOI: 10.1002/jcc.540100208 – **журнал**
12. М. Хигашиваки, Б. Консидайн, С. Накатагава, *Последние достижения в области устройств питания Ga2O3*, Наука и технология полупроводников, том 31, № 3, 2016, стр. 034001-034015. DOI: 10.1088/0268-1242/31/3/034001 – **журнал**
13. Дж.Б. Варли, М.Р. Гилберт, Э.Томпсон, *Внутреннее и внешнее легирование  $\beta$ -Ga2O3*, Письма по прикладной физике, том 97, № 14, 2010, стр. 142106-142109. DOI: 10.1063/1.3499306 – **журнал**
14. Л. Бине, Д. Гурье, *Происхождение синего свечения в  $\beta$ -Ga2O3*, Журнал физики и химии твердых тел, том 59, № 8, 1998, стр. 1241-1249. DOI: 10.1016/S0022-3697(98)00025-2 – **журнал**
15. К. Сюй, Дж. Ван, Ф. Ли, *Электронная структура и оптические свойства  $\beta$ -Ga2O3*, Физический журнал: Конденсированные вещества, том 24, № 4, 2012, стр. 045502-045511. DOI: 10.1088/0953-8984/24/4/045502 – **журнал**
16. Ю. Кокубун, Т.Харада, Т.Миямото, *Электрические свойства и глубокие уровни в монокристаллах  $\beta$ -Ga2O3*, Японский журнал прикладной физики, том 44, № 10, 2005, стр. 7136-7141. DOI: 10.1143/JJAP.44.7136 – **журнал**

Ғ. Ергалиұлы<sup>1</sup>, Қ. Нәлібай\*<sup>1</sup>, Н. Амангелді<sup>1</sup>, Д. Солдатхан<sup>1</sup>  
К. Калиакпаров<sup>2</sup>, Б. Балабеков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

<sup>2</sup>«ҚР Стратегиялық жоспарлау және реформалар агенттігінің ұлттық статистика бюросының Ақпараттық-есептеу орталығы» шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны, Астана, Қазақстан

\* Хат алмасуға арналған автор: kanatbekati@gmail.com

### Түйінаралық галлийдің заряд күйлерінің электронды қасиеттерге әсері $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , MNDO талдауы

**Аңдатпа.** Бұл зерттеу  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  галлий оксидіндегі тораралық Ga атомының әр түрлі зарядтық күйінде (0, +1, +2, +3) болатын электрондық қасиеттерін теориялық талдауға арналған. Модельдеуде Ga тораралық атомы бар  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  үлгілік ұяшықтың геометриялық параметрлерін оңтайландырумен жартылай эмпирикалық MNDO әдісі (MOPAC бағдарламасы) қолданылды. Энергетикалық сипаттамалар есептелді, оның ішінде түзілу жылуы (байланыс энергиясы), НОМО/LUMO шекара орбитальдарының деңгейлері, тыйым салынған аймақтың ені (НОМО–LUMO аралығы) және иондану потенциалы. Сонымен бірге ақаудың әртүрлі зарядтық күйлерінде жергілікті геометрия мен электрондық тығыздықтың таралуындағы өзгерістер талданды.

Зерттеу нәтижелері тораралық атом заряды материалдың энергетикалық тұрақтылығы мен электрондық құрылымына елеулі әсер ететінін көрсетті. Оң заряд артқан сайын түзілу жылуының шамасы (абсолюттік мәнде) күрт азаяды (бейтарап  $\text{Ga}^0$  күйінен  $\text{Ga}^{3+}$  күйіне ауысқанда  $\sim -3416$ -дан  $\sim -121$  кДж/моль-ге дейін), бұл жоғары зарядталған ақау болған жағдайда  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  тұрақтылығының төмендейтінін көрсетеді. Сонымен қатар, энергетикалық деңгейлердің ығысуы жүреді: НОМО және LUMO энергиялары анағұрлым теріс мәндерге ауысып, нәтижесінде иондану потенциалы  $\sim 6$  эВ ( $\text{Ga}^0$ ) деңгейінен  $\sim 16$  эВ ( $\text{Ga}^{3+}$ ) деңгейіне дейін жоғарылайды. Зарядтың тыйым салынған аймақтың еніне әсері монотонды емес:  $\text{Ga}^{2+}$  кезінде НОМО–LUMO арасындағы энергетикалық айырма 5,0 эВ-қа дейін ұлғайып,  $\text{Ga}^{3+}$  кезінде 3,8 эВ-қа дейін қысқарады. Бұл ақаудың жоғары оң заряды кезінде материалдың электрондық қозуға бейімділігінің артатынын көрсетеді.

Алынған нәтижелер  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -тегі зарядталған ақаулардың рөлін тереңірек түсінуге мүмкіндік береді және осы материал негізінде жаңа материалдар мен құрылғыларды әзірлеуде пайдаланылуы мүмкін. Атап айтқанда, ақаулардың зарядтық күйін басқару радиацияға төзімді сенсорлар, оптоэлектрондық құрылғылар және жоғары өткізгіштік тосқауылдары бар электрондық компоненттерді жасау тұрғысынан болашағы зор болып табылады.

**Түйін сөздер:**  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , MNDO, түйінаралық галлий атомы, электронды қасиеттері, байланыс энергиясы

G. Yergaliuly<sup>1</sup>, K. Nalibay\*<sup>1</sup>, N. Amangeldi<sup>1</sup>, D. Soldatkhan<sup>1</sup>,  
K. Kaliakparov<sup>2</sup>, B. Balabekov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

<sup>2</sup>Republican State Enterprise on the right of economic management «Information and Computing Center of the Bureau of National Statistics of the Agency for Strategic Planning and Reforms of the Republic of Kazakhstan», Astana, Kazakhstan

\* Correspondence: kanatbekati@gmail.com

## Effect of charge states of interstitial gallium on electronic properties $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MNDO analysis

**Abstract.** This study is devoted to a theoretical analysis of the electronic properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gallium oxide) with an interstitial Ga atom in various charge states (0, +1, +2, +3). A semi-empirical MNDO method (MOPAC package) with geometric optimization was used to model a  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cell containing an interstitial Ga atom. The energy characteristics were calculated, including the heat of formation (binding energy), frontier orbital levels (HOMO and LUMO), band gap width (HOMO–LUMO gap), and ionization potential. In addition, changes in local geometry and electron density distribution at different defect charge states were analyzed.

It was found that the charge of the interstitial atom significantly influences the energetic stability and electronic structure of the material. With increasing positive charge, the magnitude (in absolute value) of the heat of formation sharply decreases (from  $\sim -3416$  to  $\sim -121$  kJ/mol when transitioning from neutral Ga<sup>0</sup> to Ga<sup>3+</sup>), indicating a drop in the stability of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of a highly charged defect. At the same time, a shift in the energy levels occurs: the HOMO and LUMO energies become more negative, which raises the ionization potential from  $\sim 6$  eV (Ga<sup>0</sup>) to  $\sim 16$  eV (Ga<sup>3+</sup>). The effect of charge on the band gap width is non-monotonic: the HOMO–LUMO gap increases to 5.0 eV for Ga<sup>2+</sup> and then decreases to 3.8 eV at Ga<sup>3+</sup>, indicating an enhanced tendency toward electronic excitation at a high positive defect charge.

The obtained results deepen the understanding of the role of charged defects in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and can be used in the development of new materials and devices based on this material. In particular, controlling the charge state of defects is a promising approach for creating radiation-resistant sensors, optoelectronic devices, and electronic components with high conductivity barriers.

**Keywords:**  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MNDO, interstitial gallium atom, electronic properties, binding energy

## References

1. S. Se, H. Lu, Ju. Ljan, H. Chen, L. Vang, S. Vu, D. Vu, V. Jang i L. Luo, *Poluchenie tonkih plenok  $\beta$ -Ga2O3 po shablonu dlja ispol'zovaniya v massivah fotodetektorov glubokogo ul'trafioletovogo izlucheniya dlja slepyh solnechnyh lučej i optičeskikh izobrazhenij*, J.Mater.Sci. Technol, 72, 189 (2021)
2. X. Van, Q. Sjuj, M. Li, S. Shen, X. Van, J. Van, Z. Feng, Dzh. Shi, H. Han i Si. Li, Anzh'ju. Him.. Int. Jed. 51, 13089 (2012)
3. Dzh. Kim, Dzh. Pirton, K. Fares, Dzh. Jang, F. Ren, S. Kim, A.Ju. Poljakov, *Effekty radiacionnogo povrezhdenija materialov i ustrojstv na osnove Ga2O3*, Mater. Him, з 7, 10 (2019)
4. A. Petkov, D. Cherns, U. Chen, Dzh. Lju, Dzh. Blevins, V. Gambin, M. Li, D. Lju, M. Kuball, *Strukturnaja stabil'nost'  $\beta$ -Ga2O3 pri ionnom obluchenii*, Prilozhenie Phys.Lett, 121, 171903 (2022)

5. M.A. Mastro, A. Kuramata, Dzh. Kalkins, Dzh. Kim, F. Ren, S.Dzh. Pirton, *Perspektivy-vozmozhnosti i napravlenija na budushhee dlja Ga2O3*, ECS J. Solid State Sci, Tehnologija, 6, p. 356 (2017)
6. M.Je. Ingebrigtsen, A.Ju. Kuznecov, B.G. Svenson, G. Al'fieri, A. Mihajla, U. Badshtubner, A. Perron, L. Vajns i Dzh. B. Varli, *Vlijanie protonnogo obluchenija na jelektoprovodnost' i defekty glubokogo urovnja v  $\beta$ -Ga2O3*, APL Mater. 7, 022510 (2018)
7. Dzh. Li, Je. Flicijan, L. Chernjak, Dzh. Jang, F. Ren, S. Dzh. Pirton, B. Mejler i Ju.Dzh. Zal'cman, *Vlijanie jelektronnogo obluchenija jenergiej 1,5 MjeV na vremja zhizni nositelej  $\beta$ -Ga2O3 i prodolzhitel'nost' diffuzii*, Prikladnaja fizika. Pis'mo 112, 082104 (2018)
8. Dzh.Dzh.P. Stjuart, *Optimizacija parametrov dlja polujempiricheskikh metodov VI: Dopolnitel'nye modifikacii approksimacij NDDO i povtornaja optimizacija parametrov*, Zhurnal molekularnogo modelirovanija, 1:32, 19 (2013) <https://link.springer.com/article/10.1007/s00894-012-1667-x>
9. S.Dzh. Pirton, Dzh. Kim, T.Uilson, *Obzor materialov Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dlja jelektronnyh i optojelektronnyh primenenij*, Zhurnal prikladnoj fiziki, 124 (22), 2018. DOI: 10.1063/1.5046667
10. Z. Jan, M. Li, K. Chen, *Dostizhenija v oblasti jelektronnyh svojstv  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Materialovedenie i inzhenerija, vypusk 215, 2017 DOI: 10.1016/j.mee.2017.01.021
11. Dzh.Dzh.P. Stjuart, *Optimizacija parametrov dlja polujempiricheskikh metodov*, Journal of Computational Chemistry, 10 (2), 1989. DOI: 10.1002/jcc.540100208
12. M. Higashivaki, B. Konsidajn, S. Nakatagava, *Poslednie dostizhenija v oblasti ustrojstv pitanija Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Nauka i tehnologija poluprovodnikov, tom 31, № 3, 2016, p. 034001-034015. DOI: 10.1088/0268-1242/31/3/034001
13. Dzh.B. Varli, M.R. Gilbert, Je.Tompson, *Vnutrennee i vneshnee legirovanie  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Pis'ma po prikladnoj fizike, tom 97, № 14, 2010, p. 142106-142109. DOI: 10.1063/1.3499306
14. L. Bine, D. Gur'e, *Proishozhdenie sinego svechenija v  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Zhurnal fiziki i himii tverdyh tel, tom 59, № 8, 1998, p. 1241-1249. DOI: 10.1016/S0022-3697(98)00025-2
15. K. Sjuj, Dzh. Van, F. Li, *Jelektronnaja struktura i opticheskie svojstva  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Fizicheskij zhurnal: Kondensirovannye veshhestva, tom 24, № 4, 2012, p. 045502-045511. DOI: 10.1088/0953-8984/24/4/045502
16. Ju. Kokubun, T. Harada, T. Mijamoto, *Jelektricheskie svojstva i glubokie urovni v monokristallah  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Japonskij zhurnal prikladnoj fiziki, tom 44, № 10, 2005, p. 7136-7141. DOI: 10.1143/JJAP.44.7136

## Сведения об авторах

**Е. Ергалиұлы** – Ph.D., старший преподаватель, Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, Астана, Казахстан; [yergaliuly.gani@gmail.com](mailto:yergaliuly.gani@gmail.com)

**Қ. Нәлібай** – автор для корреспонденции, докторант по специальности 8D05305 «Ядерная физика», Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева, ул.Сатбаева, 2, 010000, Астана, Казахстан; [kanatbekati@gmail.com](mailto:kanatbekati@gmail.com)

**Н. Амангелді** – Ph.D., доцент, Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, Институт ядерной физики, Казахстан; [nur19792@mail.ru](mailto:nur19792@mail.ru)

**Д. Солдатхан** – Ph.D., старший преподаватель, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан; [soldathan.dauren@gmail.com](mailto:soldathan.dauren@gmail.com)

**К. Калиакпаров** – научный консультант по договору, приглашенный специалист

**Б. Балабеков** – докторант 1 курса по специальности 8D05305 «Ядерная физика», Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева, ул, Сатбаева, 2, 010000, Астана, Казахстан; Bag-1996@mail.ru.

**Ғ. Ерғалиұлы** – Ph.D., аға оқытушы, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Университеті, Астана, Қазақстан; yergaliuly.gani@gmail.com

**Қ. Нәлібай** – хат-хабар авторы, 8D05305 «Ядролық физика, жаңа материалдар және технологиялар» мамандығының докторанты, Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Сәтбаев көшесі, 2, 010000, Астана, Қазақстан; kanatbekati@gmail.com

**Н. Амангелді** – Ph.D., доцент, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, ядролық физика институты, Қазақстан; nur19792@mail.ru

**Д. Солдатхан** – Ph.D., аға оқытушы, Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Университеті, Астана, Қазақстан; soldathan.dauren@gmail.com

**К. Калиакпаров** – шарт бойынша ғылыми кеңесші, шақырылған маман; Астана, Қазақстан; matrix2006-06@mail.ru

**Б. Балабеков** – 8D05305 «Ядролық физика, жаңа материалдар және технологиялар» мамандығының докторанты, Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Сәтбаев көшесі, 2, 010000, Астана, Қазақстан; Bag-1996@mail.ru.

**G. Yergaliuly** – Ph.D., Senior Lecturer, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan; yergaliuly.gani@gmail.com

**K. Nalibay** – corresponding author, doctoral student in the specialty 8D05305 «Nuclear Physics, New Materials and Technologies», L.N.Gumilyov Eurasian National University, Satbayeva str., 2, 010000, Astana, Kazakhstan; kanatbekati@gmail.com

**N. Amangeldi** – Ph.D., Associate Professor, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Institute of Nuclear Physics, Kazakhstan; nur19792@mail.ru

**D. Soldatkhan** – Ph.D., Senior Lecturer, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan; soldathan.dauren@gmail.com

**K. Kaliakparov** – Scientific Consultant on the contract, invited specialist

**B. Balabekov** – doctoral student in the specialty 8D05305 «Nuclear Physics, New Materials and Technologies», L.N. Gumilyov Eurasian National University, Satbaev str., 2, 010000, Astana, Kazakhstan; Bag-1996@mail.ru.



Copyright: © 2025 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).