PACS numbers: 61.05.cp, 61.72.J-, 68.35.Ct, 68.37.Ps, 68.55.J-, 72.20.-i, 81.15.Cd

# Структура та електропровідність тонких плівок β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

О. М. Бордун<sup>1</sup>, Б. О. Бордун<sup>1</sup>, І. Й. Кухарський<sup>1</sup>, І. І. Медвідь<sup>1</sup>, Ж. Я. Цаповська<sup>1</sup>, Д. С. Леонов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна <sup>2</sup>Технічний центр НАН України, вул. Покровська, 13, 04070 Київ, Україна

Досліджено структуру, фазовий склад і морфологію поверхні тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, одержаних методом високочастотного йонно-плазмового розпорошення. Встановлено, що свіжонапорошені плівки формуються з кристалітів, середній діяметер яких становить 30 нм. Відпал у атмосфері кисню, арґону та водню приводить до зростання середнього діяметра кристалітів до 47, 42 та 35 нм відповідно. Досліджено провідність одержаних плівок, залежно від атмосфери термооброблення. Показано, що після відпалу у відновній атмосфері водню відбувається значне зменшення питомого опору плівок від 10<sup>11</sup> Ом см для свіжонанесених плівок до 10<sup>6</sup> Ом см.

The structure, phase composition, and surface morphology of the thin  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films obtained by high-frequency ion-plasma sputtering are investigated. As revealed, the freshly deposited films are formed from crystallites with average diameter of 30 nm. As established, annealing in atmosphere of oxygen, argon, and hydrogen leads to increase in the average diameter of crystallites to 47, 42 and 35 nm, respectively. Conductivity, photoconductivity, and luminescence properties of the thin  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by high-frequency ion-plasma sputtering are investigated depending on conditions and atmosphere of heat treatment. As found, after annealing in a reducing atmosphere of hydrogen, there is a significant decrease in the resistivity of films from 10<sup>11</sup> Ohm cm for the freshly prepared films to 10<sup>6</sup> Ohm cm.

Исследованы структура, фазовый состав и морфология поверхности тонких плёнок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных методом высокочастотного ионноплазменного распыления. Установлено, что свеженанесённые плёнки формируются из кристаллитов, средний диаметр которых составляет 30 нм. Отжиг в атмосфере кислорода, аргона и водорода приводит к увеличению среднего диаметра кристаллитов до 47, 42 и 35 нм соответственно. Ис-

299

следована проводимость полученных плёнок в зависимости от атмосферы термообработки. Показано, что после отжига в восстановительной атмосфере водорода происходит значительное уменьшение удельного сопротивления плёнок от 10<sup>11</sup> Ом см для свеженанесённых плёнок до 10<sup>6</sup> Ом см.

Ключові слова: оксид ґалію, тонкі плівки, кристаліт, електропровідність.

Key words: gallium oxide, thin films, crystallite, electroconductivity.

Ключевые слова: оксид галлия, тонкие плёнки, кристаллит, электропроводимость.

(Отримано 9 лютого 2017 р.)

# 1. ВСТУП

300

Дослідження останніх років виявили цілий ряд цікавих властивостей плівок β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, одержаних різними методами. Виходячи з цього, плівки на основі β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> знаходять широке застосування в якості тонкоплівкових матеріялів для польових транзисторів (FET) [1], газових сенсорів [2] і електродів, прозорих в УФ-області [3]. В залежності від методу одержання і леґувальної домішки, такі плівки використовуються як фотолюмінофори [4, 5], катодолюмінофори і електролюмінофори [6, 7]. В загальному випадку оптичні і електричні властивості плівок β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> визначаються методами одержання, режимами нанесення і подальшими технологічними прийомами, а також введенням домішок, які здатні цілеспрямовано змінювати властивості тонких плівок. Одним із важливих завдань для розширення області використання люмінофорів на основі β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є покращення провідності цих матеріялів. Невелика провідність люмінофорів при електронному опроміненні приводить до накопичення електронів на люмінесцентному екрані, в результаті чого зменшується ефективність люмінесценції [8]. Для зміни провідності плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> застосовується декілька методів, один з яких, — відпал в різних атмосферах при високих температурах, — використовується в даній роботі. При цьому в роботі досліджуються тонкі плівки β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> одержані методом високочастотного (ВЧ) йонноплазмового розпорошення, який є оптимальним для одержання однорідних напівпровідникових і діелектричних плівок.

# 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Тонкі плівки Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> товщиною 0,2–0,5 мкм одержані високочастотним (ВЧ) йонно-плазмовим розпорошенням на підкладинках із топленого кварцу v-SiO<sub>2</sub>. ВЧ розпорошення проводилось в атмосфері арґону у системі з використанням магнітного поля зовнішніх соленоїдів для компресії і додаткової іонізації плазмового стовпа. Після нанесення плівок здійснювалось їх термооброблення в кисні або в арґоні при 1000–1100°С, а також у водні при 600–650°С.

Методом рентґенодифракційного аналізу (Shimadzu XDR-600) досліджувалася структура і фазовий склад одержаних плівок після відпалу у різних атмосферах. Морфологія поверхні плівок досліджувалася за допомогою атомно-силового мікроскопа (ACM) 'Solver P47 PRO'. Опрацювання експериментальних даних і виконання обчислень параметрів морфології поверхні здійснювались за допомогою програмного пакету 'Image Analysis 2'.

Струми провідності вимірювалися на автоматизованій установці. Електрична напруга 10–100 В прикладалася до двох точкових контактів діяметром 1 мм, які знаходились на відстані 1 мм. При вимірюванні струму, який протікає в тонких плівках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, основною вимогою є застосування омічних невипрямляючих контактів, які не створюють додаткових бар'єрів на межі поділу. Омічний контакт до досліджуваних плівок створюється матеріялами, які при прямому зміщенні забезпечують інжекцію електронів у плівку і мають роботу виходу  $\approx$  4,5 еВ. Використаний нами полікристалічний вуглець (аквадаг) відповідає цим вимогам і в багатьох публікаціях повідомляється про його застосування при дослідженні діямантових, ґранатових та інших високоомних кисневмісних зразків [9–13].

#### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Згідно з даними рент'енівського дифракційного аналізу, для одержаних плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характерна полікристалічна структура, яка відрізняється залежно від способу термообробки плівок. Характерні дифрактограми одержаних плівок наведені на рис. 1. Результати свідчать про те, що при відпалі у кисні переважна орієнтація кристалітів  $\beta$ -фази спостерігається у площинах (400), (002), (111) і (512).

При відпалі в арґоні також переважає орієнтація кристалітів у площинах (400), (002), (111) і (512), але має місце відносне зменшення орієнтації в площині (400), збільшення в площині (111) і ріст орієнтації у новій площині (113). Для плівок, відпалених у водні, спостерігається слаборозвинута структура дифракційного спектру, у якому також переважають рефлекси від площин (400), (002) і (512). На дифрактограмах не виявлено рефлексів, які б не відповідали Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тобто не виявлено наявності інших фаз. При цьому всі дифракційні максимуми ідентифікуються згідно з правилами відбору і відносяться до просторової групи C2/m ( $C_{2h}^3$ ), що свідчить про моноклінну структуру одержаних плівок, тобто про наявність плівок β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Відомо, що ширина дифракційних піків залежить від розміру об-



Рис. 1. Дифрактограма (при  $CuK_{\alpha}$ -опроміненні) тонких плівок  $Ga_2O_3$ , одержаних ВЧ-йонно-плазмовим розпорошенням, після термооброблення в атмосфері кисню (*a*), арґону (б) при 1000°С і водню при 600°С (*в*).<sup>1</sup>

ластей когерентного розсіяння (розміру кристалітів). При цьому розмір кристалітів d визначається з відомого рівняння Дебая– Шеррера [14] за розширенням рентґенівських дифракційних піків  $d = 0.94\lambda/(\beta \cos\theta)$ , де  $\lambda$  — довжина хвилі, рівна 0.15418 нм (Си $K_{\alpha}$ випромінення);  $\beta$  — ширина піку на половині висоти;  $\theta$  — кут дифракції. На основі одержаних результатів було проведено оцінки розмірів кристалітів, з яких формуються тонкі плівки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> залежно від умов одержання. Зокрема, було встановлено, що при ВЧрозпорошенні в атмосфері арґону після відпалу в атмосфері кисню середній розмір кристалітів становить 47 нм, після відпалу в атмосфері арґону 42 нм, а при відновленні у водневій атмосфері — 35 нм.

Одержані нами розрахункові результати добре співпадають з результатами, одержаними за допомогою атомно-силової мікроскопії.

Мікрофотографії поверхні плівок β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, одержані за допомогою ACM наведені на рис. 2.

Діяметер зерен на поверхні плівки без термооброблення в середньому дорівнює 30 нм (рис. 2, a), середня шерсткість плівки становить близько 7 нм (рис. 2,  $\delta$ ). Оброблення в атмосфері, наприклад кисню, приводить до зростання розміру зерен за рахунок процесів їх росту та спікання і їх середній діяметер збільшується до 45 нм (рис. 2,  $\epsilon$ ). Шерсткість поверхні плівок після відпалу зростає більш ніж у 2 рази, а в середньому до 15 нм (рис. 2,  $\epsilon$ ). В загалі-то було встановлено, що відпал тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в арґоні, кисні чи водні при високій температурі приводить до зростання розмірів зерен і появи нового, шерсткішого рельєфу поверхні плівок.

Для зміни електропровідності тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводився їхній відпал в атмосфері кисню, арґону і водню. Для досліджуваних плівок вимірювалася температурна залежність електропровідності і з неї визначалась енергія термічної активації провідності. Перед відпалом у відновлювальній атмосфері водню плівки характеризувались великим питомим опором ( $\rho > 10^{11}$  Ом·см) і достатньо високою енергією термічної активації (0,84 еВ). Для зменшення опору плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводився їхній відпал у відновлювальній атмосфері водню при 650°C. Такий відпал приводить до істотного зменшення опору до величин питомого опору порядку 10<sup>6</sup> Ом·см і зменшення енергії термічної активації електропровідності до 0,15 еВ (рис. 3).



Рис. 2. Зображення морфології поверхні плівки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без термооброблення (*a*, *б*) і після термооброблення в атмосфері кисню при 1000°С (*в*, *г*). Зображення *a* і *в* — двовимірні, *б* і *г* — тривимірні.<sup>2</sup>



**Рис. 3.** Температурна залежність провідності плівок β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до (1) і після (2) відпалу в проточній атмосфері водню.<sup>3</sup>

Згідно з результатами, наведеними в огляді [15] оксид галію  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> може володіти як властивостями діелектрика, так і властивостями напівпровідника. Такі відмінності зумовлюються зміною умов синтезу зразків. Зокрема, наявність в Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Оксиґенових вакансій і надлишкових атомів Ґалію приводить до утворення донорів і відповідно *n*-типу провідності. Виходячи з результатів [15, 16] видно, що провідність кристалів  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> змінюється від 10<sup>-9</sup> до 38 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> і визначається атмосферою одержання. При цьому в плівкових зразках питомий опір становить  $\rho \approx 6 \cdot 10^{13}$  Ом·см [17].

Питання про природу електропровідності в тонких плівках є складнішим ніж в монокристалічних зразках. Воно ускладнюється тим, що плівки не завжди мають досконалу структуру і можуть бути аморфними або полікристалічними, містити включення інших фаз. Одержання потрібних і стабільних відтворюваних властивостей полікристалічних плівок додатково ускладнюється наявністю міжзеренних меж (МЗМ). В залежності від типу меж, характеру їх взаємодії з фононами їхні властивості можуть сильно відрізнятися. Значно більша, ніж у монокристалах, кількість дефектів і локалізованих станів в області забороненої зони істотно впливає на перенесення носіїв заряду у плівках і його температурну залежність. Носії заряду в полікристалічних плівках вільно рухаються в об'ємі зерна і зустрічаються з енергетичними бар'єрами на їх поверхні. МЗМ в оксидних і напівпровідникових плівках створюють електрично активні центри. Таким чином, електричні властивості полікристалічних тонких плівок визначаються в значній мірі не тільки властивостями матеріялу, але і енергетичними рівнями, які виникають через наявність МЗМ. Такі центри можуть відігравати роль пасток для електронів і дірок, проявлятись у процесах рекомбінації і таким чином впливати на електропровідність і вихід люмінесценції. Електрони можуть захоплюватись локальними центрами захоплення як всередині зерен, так і на міжзеренних границях, утримуватись там деякий час. Рухливість носіїв в інтервалах між такими затримками сильно змінюється в залежності від числа і глибини залягання таких пасток. Якщо теплової енергії носія заряду не достатньо для звільнення носія з пастки в зону провідності, тоді реалізується стрибковий механізм провідності. При такому механізмі переносу заряду провідність зростає із ростом температури і густини пасток.

Відпал плівок у відновлювальній атмосфері водню супроводжується створенням великої концентрації Оксиґенових вакансій і надлишкових атомів Ґалію [18–20]. Дефекти обох типів проявляють себе як донори і приводять до появи провідності *n*-типу [13, 18]. В результаті такого відпалу спостерігається зростання провідності досліджуваних тонких плівок. Донорними властивостями можуть володіти два різних типи дефектів в оксиді галію міжвузлові атоми Ґалію Ga<sub>i</sub>, Ga<sub>i</sub>, Ga<sub>i</sub>, Ga<sub>i</sub><sup>x</sup> або вакансії  $V_0$ ,  $V_0$ ,  $V_0^x$  в Оксиґеновій підґратниці [21]. Індекс «х» відноситься до нейтральних типів дефектів, а «•», «••» і «•••» до однократно, двократно і потрійно йонізованих дефектів. Такі два типи дефектів досить добре описують електричні властивості оксиду галію [22].

Квазихімічні реакції створення вільних носіїв заряду в Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можна записати з використанням позначень [21] наступним чином:

$$\begin{array}{l} \operatorname{Ga_2O_3} \Leftrightarrow 2\operatorname{Ga}^{x}_{\operatorname{Ga}} + 3V_{\circ}^{\bullet\bullet} + 1,5\operatorname{O}_2 + 6e', \\ \operatorname{Ga_2O_3} \Leftrightarrow 2\operatorname{Ga}^{i\bullet\bullet}_{\operatorname{Ga}} + 1,5\operatorname{O}_2 + 6e', \\ \operatorname{Ga_2O_3} \Leftrightarrow 2\operatorname{Ga}^{x}_{\operatorname{Ga}} + 3\operatorname{V_{\circ}}^{\bullet} + 1,5\operatorname{O}_2 + 3e', \\ \operatorname{Ga_2O_3} \Leftrightarrow 2\operatorname{Ga}^{i\bullet}_{i\bullet} + 1,5\operatorname{O}_2 + 4e', \\ \operatorname{Ga_2O_3} \Leftrightarrow 2\operatorname{Ga}^{i\bullet}_{i\bullet} + 1,5\operatorname{O}_2 + 2e'. \end{array}$$

Залежно від домінувального типу реакції створення дефектів, слід очікувати різне значення показника n у рівнянні  $\sigma = k P_{02}^{-1/n}$ , який пов'язує питому провідність і парціяльний тиск кисню.

Проведені дослідження залежності провідності тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від парціяльного тиску кисню  $P_{O_2}$  виміряних при різних температурах показують, що в залежності від ступеня відновлення у високоомніших зразках домінують донорні дефекти, створені Оксиґеновими вакансіями, а в більш відновлених зразках — міжвузлові йони Ґалію. Виходячи з цього, можна припустити, що у високоомних плівках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Оксиґенові вакансії створюють глибокі, з енергіями залягання 0,84 еВ, донорні рівні, і провідність таких плівок визначається звільненням електронів з цих глибоких рівнів. Окрім глибоких донорних центрів, створених Оксиґеновими вакансіями в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> існують мілкі донорні центри, створені міжвузловим Ґалієм або складнішими дефектами на основі асоціятів вакансій Ґалію і Оксиґену та міжвузельного Ґалію. Глибина залягання таких донорних рівнів лежить в області 0,15 eB, що і зумовлює вищу провідність.

Проведені нами дослідження показали також, що плівки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, які не піддавалися попередньому відпалу в атмосфері кисню або арґону, після відновлюваного відпалу мають вищу провідність, ніж плівки, які пройшли таке попереднє термооброблення при 1000°С. Це свідчить про те, що створення дефектів, пов'язаних із збільшенням електропровідності, відбувається значно легше у плівках із незавершеним формуванням структури. Спостережуваний ефект, ймовірно, визначається меншою висотою енергетичного бар'єру для створення власних дефектів при не повністю сформованій структурі.

#### 4. ВИСНОВКИ

Проведені дослідження показують, що при ВЧ-йонно-плазмовому напорошенні у атмосфері арґону з наступним відпалом у атмосфері водню, арґону чи кисню формуються плівки з розупорядкованою полікристалічною структурою і розмірами кристалітів у 35, 42 та 47 нм відповідно.

Проведені дослідження показали, що відпал у відновлювальній атмосфері тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводить до істотного зменшення опору до величини питомого опору 10<sup>6</sup> Ом·см у порівнянні зі значенням 10<sup>11</sup> Ом·см для свіжонанесених плівок. При цьому у високоомних плівках провідність пов'язується зі звільненням електронів із глибоких донорних рівнів із енергією залягання 0,84 eB і пов'язаних із Оксиґеновими вакансіями, а у відновлених у водні плівках — із звільненням електронів із мілких донорних рівнів з енергією 0,15 eB, пов'язаних з міжвузловими атомами Ґалію.

# ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1. K. Matsuzaki, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hiramatsu, K. Nomura, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, No. 9: 092106 (2006).
- 2. N. D. Cuong, Y. W. Park, and S. G. Yoon, *Sensors and Actuators B*, 140, No. 1: 240 (2009).
- 3. M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, No. 25: 4166 (2000).
- 4. J.-G. Zhao, Z.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo, and E.-Q. Xie, *Chinese Phys. Lett.*, **25**, No. 10: 3787 (2008).
- 5. Y. Tokida and S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., 52, No. 10R: 101102 (2013).
- 6. P. Wellenius, A. Suresh, J. V. Foreman, H. O. Everitt, and J. F. Muth, Mater.

306

Sci. Eng. B, 146: 252 (2008).

- 7. T. Minami, T. Shirai, T. Nakatani, and T. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, No. 6A: L524 (2000).
- 8. K. Mishra, Y. Dwivedi, and S. B. Rai, *Appl. Phys. B*, **106**, No. 1: 101 (2012).
- 9. W. Sinkler, L. D. Marks, D. D. Edwards, T. O. Mason, K. R. Poeppelmeier, Z. Hu, and J. D. Jorgensen, J. Solid State Chem., **136**, No. 1: 145 (1998).
- V. I. Vasyltsiv, Ya. I. Rym, and Ya. M. Zakharko, phys. status solidi (b), 195, No. 2: 653 (1996).
- 11. В. В. Токий, В. И. Тимченко, В. А. Сорока, *Физ. тверд. тела*, **45**, No. 4: 600 (2003).
- 12. Т. В. Бланк, Ю. А. Гольдберг, *Физ. техн. полупровод.*, **41**, No. 11: 1281 (2007).
- O. M. Bordun, V. G. Bihday, and I. Yo. Kukharskyy, J. Appl. Spectrosc., 80, No. 5: 721 (2013).
- В. Д. Андреева, В. Е. Новиков, И. К. Боричева, А. Б. Спешилова, Специальные методы рентгенографии и электронно-микроскопического исследования материалов (Санкт-Петербург: Издательство политехнического университета: 2008).
- 15. S. I. Stepanov, V. I. Nikolaev, V. E. Bougrov, and A. E. Romanov, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 44, No. 1: 63 (2016).
- 16. N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, No. 26: 3561 (1997).
- В. М. Калыгина, А. Н. Зарубин, Е. П. Найден, В. А. Новиков, Ю. С. Петрова, О. П. Толбанов, А. В. Тяжев, Т. М. Яскевич, Физ. техн. полупровод., 45, № 8: 1130 (2011).
- 18. Б. Ф. Ормонт, Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников (Москва: Высшая школа: 1982).
- Г. И. Белых, В. Т. Грицына, Л. В. Удалова, Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 85, № 3: 101 (2004).
- 20. A. D. Mazzoni, M. A. Sainz, A. Caballero, and E. F. Aglietti, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, No. 1: 30 (2003).
- 21. F. A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals* (Amsterdam: North-Holland Pub. Co.: 1974).
- L. N. Cojocaru and I. D. Alecu, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 84, No. 8: 325 (1973).

# REFERENCES

- 1. K. Matsuzaki, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hiramatsu, K. Nomura, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, No. 9: 092106 (2006).
- 2. N. D. Cuong, Y. W. Park, and S. G. Yoon, *Sensors and Actuators B*, 140, No. 1: 240 (2009).
- 3. M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, No. 25: 4166 (2000).
- 4. J.-G. Zhao, Z.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo, and E.-Q. Xie, *Chinese Phys. Lett.*, **25**, No. 10: 3787 (2008).
- 5. Y. Tokida and S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., 52, No. 10R: 101102 (2013).
- 6. P. Wellenius, A. Suresh, J. V. Foreman, H. O. Everitt, J. F. Muth, *Mater. Sci. Eng. B*, **146**: 252 (2008).

- T. Minami, T. Shirai, T. Nakatani, and T. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, No. 6A: L524 (2000).
- 8. K. Mishra, Y. Dwivedi, and S. B. Rai, *Appl. Phys. B*, **106**, No. 1: 101 (2012).
- 9. W. Sinkler, L. D. Marks, D. D. Edwards, T. O. Mason, K. R. Poeppelmeier, Z. Hu, and J. D. Jorgensen, J. Solid State Chem., 136, No. 1: 145 (1998).
- 10. V. I. Vasyltsiv, Ya. I. Rym, and Ya. M. Zakharko, *phys. status solidi (b)*, 195, No. 2: 653 (1996).
- 11. V. V. Tokiy, V. I. Nimchenko, and V. A. Soroka, *Fiz. Tverd. Tela*, **45**, No. 4: 600 (2003) (in Russian).
- 12. T. V. Blank, Yu. A. Goldberg, *Fiz. Tekhn. Poluprovod.*, **41**, No. 11: 1281 (2007) (in Russian).
- O. M. Bordun, V. G. Bihday, and I. Yo. Kukharskyy, J. Appl. Spectrosc., 80, No. 5: 721 (2013).
- V. D. Andreeva, V. E. Novikov, I. K. Boricheva, and A. B. Speshilova, Spetsial'nyye Metody Rentgenografii i Elektronno-Mikroskopicheskogo Issledovaniya Materialov (Sankt-Petersburg: Izdatel'stvo Politekhnicheskogo Universiteta: 2008) (in Russian).
- 15. S. I. Stepanov, V. I. Nikolaev, V. E. Bougrov, and A. E. Romanov, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 44, No. 1: 63 (2016).
- N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, No. 26: 3561 (1997).
- V. M. Kalygina, A. N. Zarubin, E. P. Nayden, V. A. Novikov, Yu. S. Petrova, O. P. Tolbanov, A. V. Tyazhev, T. M. Yaskevich, *Fiz. Tekhn. Poluprovod.*, 45, No. 8: 1130 (2011) (in Russian).
- 18. B. F. Ormont, Vvedenie v Fizicheskuyu Khimiyu i Kristallokhimiyu Poluprovodnikov (Moscow: Vysshaya Shkola: 1982) (in Russian).
- G. I. Belykh, V. T. Gritsyna, and L. V. Udalova, Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki. Ser. Fizika Radiatsionnykh Povrezhdeniy i Radiatsionnoe Materialovedenie, 85, No. 3: 101 (2004) (in Russian).
- 20. A. D. Mazzoni, M. A. Sainz, A. Caballero, and E. F. Aglietti, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, No. 1: 30 (2003).
- 21. F. A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals* (Amsterdam: North-Holland Pub. Co.: 1974).
- 22. L. N. Cojocaru and I. D. Alecu, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 84, No. 8: 325 (1973).

 $^{\overline{2}}$  Fig. 2. SEM micrographs of surface of thin  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films without annealing (a,  $\delta$ ) and after annealing in oxygen atmosphere at 1000°C (s,  $\varepsilon$ ). a and s—two-dimensional images,  $\delta$  and  $\varepsilon$ —three-dimensional images.

<sup>3</sup> Fig. 3. Temperature dependence of electrical conductivity of thin  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films before (1) and after (2) annealing in flowing hydrogen atmosphere.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv,

<sup>50,</sup> Drahomanov Str., 79005 Lviv. Ukraine

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,

<sup>13,</sup> Pokrovska Str.,

<sup>04070</sup> Kyiv, Ukraine

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Fig. 1. X-ray diffraction pattern (at  $CuK_a$ -radiation) of thin  $Ga_2O_3$  films obtained by RF ionplasma sputtering, after annealing in oxygen atmosphere (*a*), argon ( $\delta$ ) at 1000°C, and hydrogen at 600°C (*s*).

<sup>308</sup>