

Ga 高掺杂对 ZnO 的最小光学带隙和吸收带边影响的第一性原理研究*

侯清玉^{1)†} 董红英^{2)‡} 马文³⁾ 赵春旺¹⁾

1) (内蒙古工业大学理学院, 呼和浩特 010051)

2) (内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特 010051)

3) (内蒙古工业大学材料学院, 呼和浩特 010051)

(2013年3月7日收到; 2013年4月7日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 建立了纯的和四种不同 Ga 掺杂量的 ZnO 超胞模型, 分别对模型进行了几何结构优化、能带结构分布、态密度分布和吸收光谱的计算. 结果表明, 在本文限定的 Ga 掺杂量 2.08 at%—6.25 at% 的范围内, 随着 Ga 掺杂量的增加, 掺杂后的 ZnO 体系体积变化不是很大, 但是, 掺杂体系 ZnO 的能量增加, 掺杂体系变得越来越不稳定, 同时, 掺杂体系 ZnO 的 Burstein-Moss 效应越显著, 最小光学带隙变得越宽, 吸收带边越向高能方向移动. 计算结果和实验结果相一致.

关键词: Ga 高掺杂 ZnO, 电子结构, 吸收光谱, 第一性原理

PACS: 71.15.Dx, 78.20.Bh

DOI: 10.7498/aps.62.157101

1 引言

ZnO 是一种新型的直接宽间隙带无机非金属氧化物半导体材料^[1], 室温下间隙带宽度为 3.37 eV, 与氮化镓 (GaN) 接近. ZnO 在光电、压电、热电、铁电等许多领域都具有优异的性能, ZnO 激子结合能为 60 meV, 能够实现室温甚至高温下高效的激子复合发光, 是一种较理想的短波长光学器件材料. ZnO 作为一种新型的直接宽间隙带半导体, 已受到诸多领域研究者的广泛关注.

近年来, 在实验上对掺杂体系 GZO (Ga 掺杂在 ZnO 中) 薄膜也开展了较多的研究^[2-7]. 在理论计算方面, Zuo 等^[8] 用第一性原理分别研究双掺杂 C—Al 和 C—Ga 对掺杂体系 ZnO 半导体特性的影响, 结果表明, 掺杂体系 ZnO 均为 p 型半导体. Xie 等^[9] 用第一性原理研究 Ga 和 N 共掺对

掺杂体系 ZnO 光学性质的影响, 结果表明, 与纯的 ZnO 相比, Ga 和 N 共掺对掺杂体系 ZnO 的吸收带边出现蓝移现象, 同时, 在低能区吸收光谱强度减小. Cheng 等^[10] 在实验上研究了 Mn 取代 Zn 掺杂原子摩尔分数为 7% 以及电子非自旋极化, 对掺杂体系 ZnO 吸收光谱的影响. 结果表明, 与纯的 ZnO 相比, 掺杂体系 ZnO 的间隙带宽度变宽, 吸收光谱出现蓝移现象. Li 等^[11] 用第一性原理研究 Ga 和 N 共掺对掺杂体系 ZnO 传输性能的影响, 结果表明, Ga 和 N 共掺的掺杂体系 ZnO 的导电性能优于分别单掺 Ga 或 N. 尽管研究取代 Zn 掺杂 Ga 对掺杂体系 ZnO 光电性能的影响在国内外有一定的进展. 但是确切的 Ga 高掺杂量对掺杂体系 ZnO 的 Burstein-Moss 效应以及最小光学带隙宽度和吸收带边的认识, 仍存在着分歧. 文献 [12] 实验指出, 当 Ga 掺杂量为 1 at%—3 at% 时, Ga 的掺杂量越大, 掺杂体系 ZnO 的最小光学带隙宽度越大, 达到最大

* 国家自然科学基金 (批准号: 51062012, 51062013, 51261017)、教育部“春晖计划”项目、内蒙古自治区高等学校科学研究项目 (批准号: NJZZ130099) 和内蒙古自治区自然科学基金 (批准号: 2010BS0604) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: by0501119@126.com

‡ 通讯作者. E-mail: donghongying@imut.edu.cn

值, 吸收带边蓝移逐渐增加到最大值; 当 Ga 掺杂量为 3 at%—5 at% 时, Ga 的掺杂量越大, 掺杂体系 ZnO 的最小光学带隙宽度反而由最大值逐渐开始减小, 吸收带边蓝移逐渐减小. 该结论与文献 [13, 14] 的实验结果相悖. 本文选取与文献 [12—14] 相近的 Ga 高掺杂量 2.08 at%—6.25 at%, 研究掺杂体系 ZnO 的 Burstein-Moss 效应以及最小光学带隙宽度和吸收带边, 得出了与实验结果 [13,14] 相符合且有理论学术价值的结果.

2 建立模型和计算方法

2.1 建立模型

ZnO 是六方纤锌矿结构, 属于 $P63mc$ 空间群, 对称性为 $C6v-4$. 本文建立了纯的 ZnO 单胞和四种不同掺杂量 $Zn_{1-x}Ga_xO$ ($x = 0.0417, 0.0625, 0.0833, 0.125$) 超胞模型, 计算采用 Ga 原子掺杂取代 Zn 原子, 然后对掺杂体系 ZnO 的 Burstein-Moss 效应以及最小光学带隙宽度和吸收带边的影响用第一性原理进行了探究.

2.2 计算方法

本文采用 CASTEP (5.0) 计算软件, 用第一性原理广义梯度近似 (GGA) 平面波超软赝势方法进行了计算 [15], 交换 - 相关能选取非局域 RPBE 泛函. 价电子组态分别为 $Zn3d^{10}4s^2$, $Ga3d^{10}4s^24p^1$, $O2s^22p^4$. 迭代过程中的收敛精度设置为 1.0×10^{-5} eV/atom; 作用在每个原子上的力不超过 0.3 eV/nm, 内应力不超过 0.05 GPa, 公差偏移量不超过 0.0001 nm. 以 $Zn_{1-x}Ga_xO$ ($x = 0, 0.0417, 0.0625, 0.0833, 0.125$) 五种模型为研究对象, 与其对应的原子分数百分比分别为 0 at%, 2.08 at%, 3.125 at%, 4.17 at%, 6.25 at%. 计算采用非自旋极化处理, 截断能量设置为 340 eV. 首先, 对所有模型进行几何结构优化计算, 在此基础上, 对态密度分布、能带结构分布和吸收光谱进行计算.

3 结果和讨论

3.1 晶体结构和稳定性分析

掺杂前后 ZnO 体系折合的晶格常数、形成能和总能量见表 1. 从表 1 中可以看出, Ga^{3+} 离子掺杂后对掺杂体系 ZnO 体积有一定的影响. 主要有两

点: 第一, 由于 Ga 离子半径 0.062 nm 要比 Zn^{2+} 离子半径 0.074 nm 小, 当离子半径小的 Ga^{3+} 离子取代离子半径大的 Zn^{2+} 离子时, 根据量子化学理论可知, Ga^{3+} 离子掺杂后体系 ZnO 的晶体体积应缩小. 第二, 由于 Ga^{3+} 离子替换一个 Zn^{2+} 离子时体系 ZnO 中产生多余的一个正电荷, 多余的正电荷之间相互库仑排斥力增大, 掺杂体系 ZnO 体积变大 [16]. 计算结果表明, Ga^{3+} 离子掺杂后的离子半径以及 Ga^{3+} 离子掺杂后体系 ZnO 中多余的正电荷之间相互排斥作用的共同影响下, 掺杂前后体系 ZnO 的体积变化差别不是很大.

根据量子力学的能量最低原理可知, 体系能量越低, 体系越稳定. 所以, 从表 1 中可以看出, 在 Ga 掺杂量 2.08 at%—6.25 at% 的范围内, Ga 掺杂量越增加, 掺杂体系 ZnO 的能量越高, 体系越不稳定.

另外, 从形成能角度进一步说明掺杂体系 ZnO 结构稳定性的影响, 计算形成能的公式为 [17]

$$E_f = E_{ZnO:Ga} - E_{ZnO} - \frac{m}{2}E_{Ga_2} + \frac{n}{2}E_{Zn_2}, \quad (1)$$

其中 $E_{ZnO:Ga}$ 为掺 Ga 后体系的总能量, E_{ZnO} 表示纯的相应 ZnO 超晶胞体系总能量, E_{Ga_2} 表示双原子 Ga 的能量, E_{Zn_2} 表示双原子 Zn 的能量, m, n 分别是掺入 Ga 原子个数和被取代的 Zn 原子个数. $Zn_{1-x}Ga_xO$ ($x = 0.0417, 0.0625, 0.0833, 0.125$) 超晶胞的四种形成能, 从掺杂量由小到大分别为 -0.65 eV, 1.79 eV, 3.91 eV 和 5.51 eV. 计算结果表明, Ga 掺杂量越大, 掺杂体系 ZnO 的形成能越高, 体系结构越不稳定. 这与上述掺杂体系 ZnO 的总能量变化规律相符合.

目前有实验研究工作指出 [18], 当 Ga 原子取代 Zn 原子掺杂后的掺杂体系 ZnO 结构会发生相变的掺杂量为 7 at%. 体系生成新相为 $ZnGa_2O_4$ ($ZnGa_2O_4$ 是 ZnO 与 Ga_2O_3 之间的过渡物质), 体系呈正八面体结构. 本文之所以选取 Ga 掺杂量 2.08 at%—6.25 at% 的范围内进行探究, 是因为掺杂后的 ZnO 体系仍保持六方纤锌矿结构和高掺杂量的范围. 当 Ga 掺杂量超过 7 at% 时, 掺杂体系 ZnO 的结构会发生相变, 不满足本文限定的 ZnO 为六方纤锌矿的结构要求. 因此, 本文选取的最高 Ga 掺杂量为 6.25 at%.

其次, 对纯的 ZnO 的 Zn 与 Zn 之间以及 O 与 O 之间的同种原子净电荷量进行比较, 发现 Zn 均为 $0.82e$ (e 为基本电荷), O 均为 $-0.82e$. 结果表明, 同种原子净电荷量相同, 同种原子之间是等价的.

表 1 结构优化后 $Zn_{1-x}Ga_xO$ ($x = 0, 0.0417, 0.0625, 0.0833, 0.125$) 合金的折合晶胞参数、总能量和形成能

$Zn_{1-x}Ga_xO$	E/eV	E_f/eV	a/nm	b/nm	c/nm	V_0/nm^{-3}
ZnO	-4446.27		0.3250	0.3250	0.5207	0.05499
			0.3250 ^{a)}	0.3250 ^{a)}	0.5205 ^{a)}	
$Zn_{0.9583}Ga_{0.0417}O$	-4424.02	-0.65	0.3245	0.3245	0.5203	0.05479
			0.3251 ^{b)}	0.3251 ^{b)}	0.5204 ^{b)}	
$Zn_{0.9375}Ga_{0.0625}O$	-4412.56	1.79	0.3243	0.3243	0.5201	0.05470
			0.3251 ^{b)}	0.3251 ^{b)}	0.5204 ^{b)}	
$Zn_{0.9167}Ga_{0.0833}O$	-4401.01	3.91	0.3242	0.3242	0.5202	0.05468
			0.3250 ^{b)}	0.3250 ^{b)}	0.5204 ^{b)}	
$Zn_{0.875}Ga_{0.125}O$	-4377.98	5.51	0.3242	0.3242	0.5201	0.05467

a) 文献 [19]; b) 文献 [20].

3.2 纯的 ZnO 的能带结构分析

计算得出纯的 ZnO 单胞的能带结构分布如图 1 所示. 从图 1 中发现, 纯的 ZnO 单胞的费米能级在价带顶附近, 这是 CASTEP 计算软件带来的普遍现象. 图 1 中费米能级作为能量零点, 以下类同. 根据图 1 可知, 纯的 ZnO 单胞的最小带隙约为 0.73 eV, 计算结果与文献 [21] 报道的结果相一致, 而小于实验测量值 3.37 eV. 这是由于 CASTEP 计算软件过高估算 Zn-3d 态, 使其价带上移过多造成的结果, 也是 GGA 近似带来的影响 [22]. 但是, 由于本文研究的是掺杂前后体系 ZnO 的相同物理量之间相对值的比较分析, 所以, 计算软件带来的相对误差不影响结果的讨论.

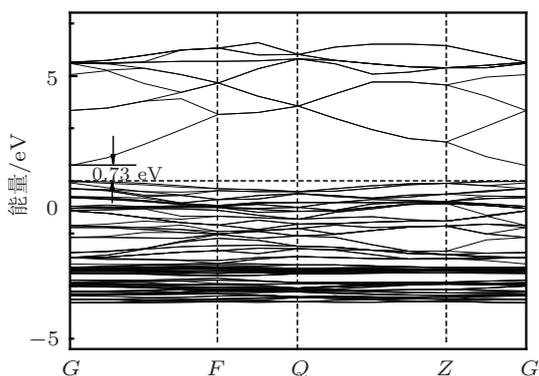


图 1 纯的 ZnO 单胞的能带分布

3.3 高掺杂分析

半导体物理中指出, 当掺杂浓度数量级不超过 10^{18} cm^{-3} 数量级时, 被认为是轻掺杂的非简并半导体. 当掺杂浓度的数量级大于或等

于 10^{18} cm^{-3} 时, 被认为是高掺杂的简并半导体 [23]. 那么, 对 $Zn_{1-x}Ga_xO$ ($x = 0.0417, 0.0625, 0.0833, 0.125$) 超胞模型而言, 几何结构优化计算后, 对应的体积分别约为 $1.67 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $2.45 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $3.27 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $4.95 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 结果表明, Ga 掺杂量 2.08 at%—6.25 at% 的范围内, 掺杂体系 ZnO 均为高掺杂的 n 型简并半导体. 从下面研究掺杂体系 ZnO 的能带结构分布中也能发现费米能级均深入了导带, 同样验证, 当 Ga 掺杂量为 2.08 at%—6.25 at% 的范围时, 掺杂体系 ZnO 均为高掺杂的 n 型简并半导体.

3.4 掺杂体系 ZnO 的最小光学带隙分析

计算得出体系 $Zn_{0.9583}Ga_{0.0417}O$ 超胞、 $Zn_{0.9375}Ga_{0.0625}O$ 超胞、 $Zn_{0.9167}Ga_{0.0833}O$ 超胞和 $Zn_{0.875}Ga_{0.125}O$ 超胞的能带分布如图 2(a), (b), (c), (d) 所示. 从图 2(a), (b), (c), (d) 得出, $Zn_{0.9583}Ga_{0.0417}O$ 超胞、 $Zn_{0.9375}Ga_{0.0625}O$ 超胞、 $Zn_{0.9167}Ga_{0.0833}O$ 超胞和 $Zn_{0.875}Ga_{0.125}O$ 超胞的最小光学带隙宽度 (最小光学带隙宽度是指价带顶到费米能级的宽度.) 分别约为 2.14 eV, 2.30 eV, 2.56 eV 和 2.89 eV.

为了观察方便, 取横轴为 Ga 掺杂量 2.08 at%—6.25 at% 的变化, 用 x 表示; 纵轴为体系 $Zn_{0.9583}Ga_{0.0417}O$ 超胞、 $Zn_{0.9375}Ga_{0.0625}O$ 超胞、 $Zn_{0.9167}Ga_{0.0833}O$ 超胞和 $Zn_{0.875}Ga_{0.125}O$ 超胞的最小光学带隙的宽度, 用 E_g 表示, 根据上述已知数据作图, 如图 3 所示. 从图 3 中很容易看出, 当 Ga 掺杂量为 2.08 at%—6.25 at% 的范围时, Ga 掺杂量越大, 掺杂体系 ZnO 超胞的最小光学带隙越宽. 这一计算结

果与文献 [13, 14] 报道的实验结果相符合. 表明文献 [12] 报道的实验结果欠妥. 为了说明原因, 有必要从轨道理论的角度探讨分析最小光学带隙变宽的机理.

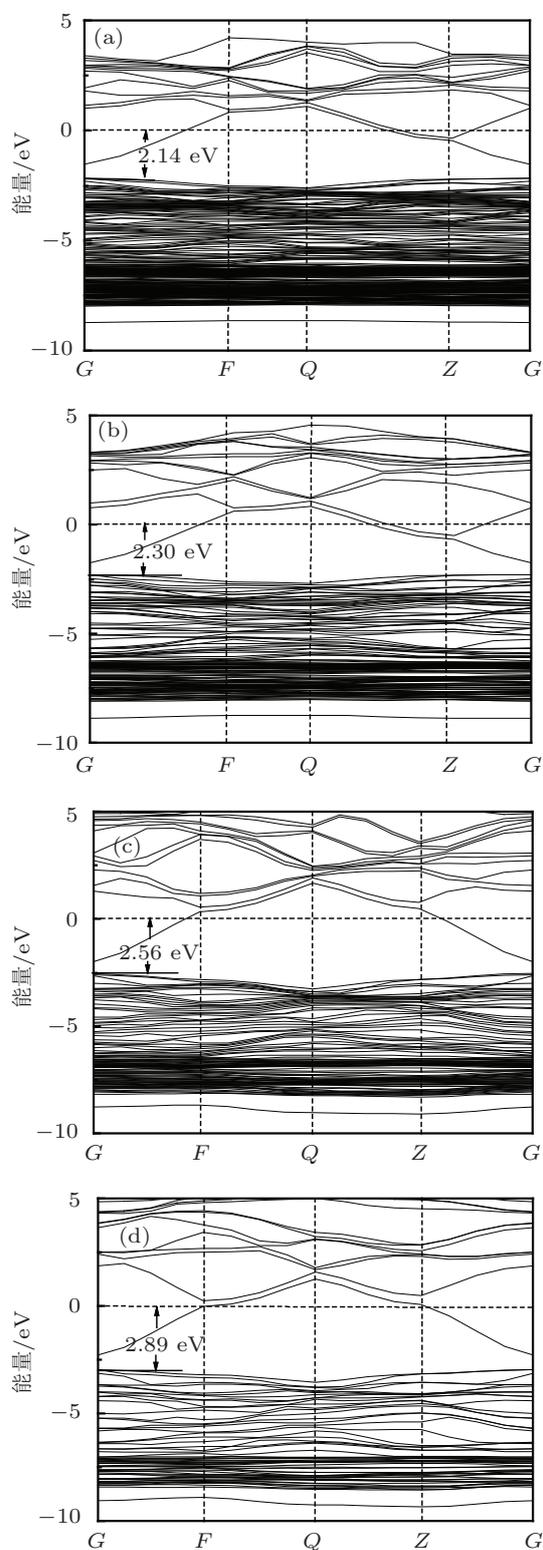


图 2 掺杂体系的能带分布图 (a) $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ga}_{0.0417}\text{O}$; (b) $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}$; (c) $\text{Zn}_{0.9167}\text{Ga}_{0.0833}\text{O}$; (d) $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}$

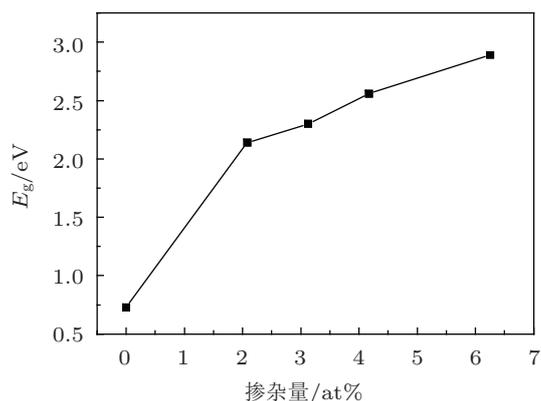


图 3 不同掺杂量 Ga 与掺杂体系 ZnO 最小光学带隙宽度分布图

3.4.1 轨道分析

体系 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ga}_{0.0417}\text{O}$ 超胞、 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}$ 超胞、 $\text{Zn}_{0.9167}\text{Ga}_{0.0833}\text{O}$ 超胞和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}$ 超胞的能带结构分布如图 2(a), (b), (c), (d) 所示. 从图 2(a), (b), (c), (d) 中可以看出, Ga-4p 轨道电子具有比 Zn-4s 轨道电子更低的能量, Ga-4p 轨道电子与 O-2p 轨道电子形成的类 p 的反键, 具有比纯的 ZnO 中的类 s 的反键更低的能量. Ga-4p 轨道在导带低与导带杂化形成导带带尾效应, 同时, 费米能级均深入导带, 均形成了 n 型简并半导体, 这与上述高掺杂分析结果相一致. 这时电子吸收光能量从价带顶跃迁到费米能级实现所需的最低能量, 即, 电子跃迁的最小光学带隙宽度. 从图 2(a), (b), (c), (d) 很容易看出, 当 Ga 掺杂量为 2.08 at%—6.25 at% 的范围时, 体系 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ ($x = 0.0417, 0.0625, 0.0833, 0.125$) 超胞的所有导带中费米能级的位置均为能量零点, 因此, 价带顶的位置决定最小光学带隙的宽度. 下面以 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ga}_{0.0417}\text{O}$ 超胞和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}$ 超胞为例, 分析这两种掺杂体系价带顶位置的变化规律. 计算得出 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ga}_{0.0417}\text{O}$ 超胞和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}$ 超胞分波态密度分布如图 4(a), (b) 所示. 对于价带顶位置的影响, 由于 p-p 轨道相互作用使价带顶位置向低能方向移动, p-d 排斥效应使价带顶位置向高能方向移动. 所以, 从图 4(a) 和 (b) 的分波态密度比较中可以看出, 当 Ga 高掺杂量 2.08 at% 和 6.25 at% 时, Ga 掺杂量越大, p-p 相互作用与 p-d 相互作用相比越强. 结果表明, 当 Ga 掺杂 2.08 at% 和 6.25 at% 时, Ga 原子掺杂量大的与掺杂量小的相比较, 发现掺杂量大的掺杂体系 ZnO 的价带顶下移较大 (价带顶仍由 O2p 态决定). 因此, 可以推论, Ga 原子掺杂量越大, 掺杂体系 ZnO 的最小光学带隙越变宽. 计算结果与实验结果 [13] 相一致.

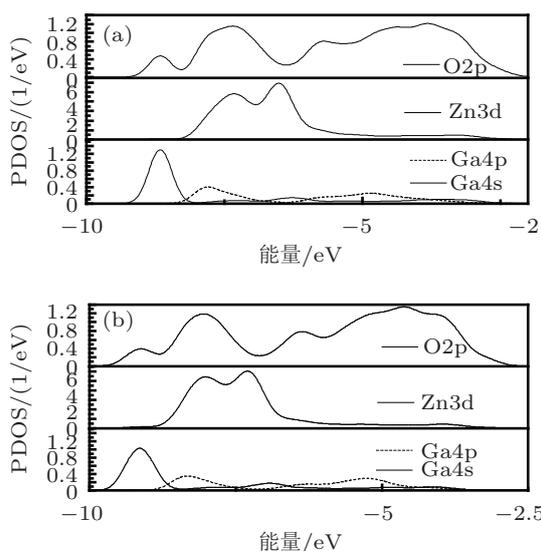


图4 Ga掺杂后体系的分波态密度分布图 (a) $Zn_{0.9583}Ga_{0.0417}O$; (b) $Zn_{0.875}Ga_{0.125}O$

3.5 吸收带边分析

计算得出体系 $Zn_{0.9583}Ga_{0.0417}O$ 超胞、 $Zn_{0.9375}Ga_{0.0625}O$ 超胞、 $Zn_{0.9167}Ga_{0.0833}O$ 超胞和 $Zn_{0.875}Ga_{0.125}O$ 超胞的吸收光谱分布如图5所示。从图5中发现,当Ga掺杂量为2.08 at%—6.25 at%的范围时,Ga掺杂量越大,掺杂体系ZnO的吸收带边越向高能方向移动。这一结果与Ga掺杂量越大掺杂体系ZnO的最小光学带隙越宽的能带结构分析结果相符合,与文献[13, 14]报道的实验结果相符合。对于ZnO直接带隙半导体而言,当Ga掺杂量为2.08 at%—6.25 at%的范围时,Ga掺杂量越大,掺杂体系ZnO的吸收带边越向高能方向移动的半导体理论相符合 [24,25]。

当Ga掺杂量为2.08 at%—6.25 at%的范围时,Ga掺杂量越大,掺杂体系ZnO的吸收带边越向高能方向移动,这可以用半导体常规理论可以解释,即,半导体物理中指出,对n型简并直接带隙半导体而言,高掺杂情况下电子气成为简并,费米能级深入导带,费米能级以下所有导带态已被电子占据,光吸收跃迁过程只能在价带态和费米能级附近及以下的导带空态之间发生。这种掺杂体系ZnO引起的光吸收边向高能方向移动常被称为 Burstein-

Moss (B-M) 效应,或(B-M)漂移 [25,26]。本文对掺杂体系ZnO吸收带边的计算结果与常规半导体理论相符合。证明文献[12]报道的掺杂体系ZnO的吸收带边的实验结果值得商榷。这对本文限定的Ga掺杂量2.08 at%—6.25 at%的范围内,对设计制备新型掺杂体系ZnO光学器件有一定的理论参考价值。

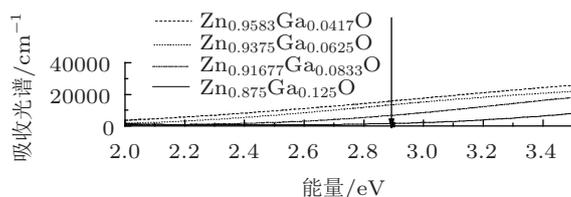


图5 不同掺杂量Ga与掺杂体系ZnO的吸收光谱分布图

4 结论

本文采用第一性原理研究了高掺杂量Ga原子对掺杂体系ZnO的最小光学带隙宽度和吸收带边的影响。归纳得出如下结论:

1. 纯的ZnO的同种原子净电荷量相同,同种原子之间是等价的。
2. 在本文限定的Ga掺杂量2.08 at%—6.25 at%的范围内,体系 $Zn_{1-x}Ga_xO$ ($x = 0.0417, 0.0625, 0.0833, 0.125$) 均是高掺杂的n型简并半导体。
3. 在本文限定的Ga掺杂量2.08 at%—6.25 at%的范围内,Ga掺杂量越增加,体系 $Zn_{1-x}Ga_xO$ ($x = 0.0417, 0.0625, 0.0833, 0.125$) 的体积变化与掺杂前相比差别不是很大。
4. 在本文限定的Ga掺杂量2.08 at%—6.25 at%的范围内,Ga掺杂量越大,掺杂体系ZnO的能量越大,体系越不稳定。
5. 在本文限定的Ga掺杂量2.08 at%—6.25 at%的范围内,Ga掺杂量越大,掺杂体系ZnO的最小光学带隙越宽,Burstein-Moss效应越显著,吸收带边越向高能方向移动。计算结果与实验结果 [13,14] 相一致,与半导体理论 [24,25] 相符合。

[1] Srikant V, Clarke D R 1998 *J. App. Phys.* **83** 5447
 [2] Ma Q Z, Ye Z Z, He H P, Zhu L P, Liu W C, Yang Y F, Gong L, Huang J Y, Zhang Y Z, Zhang Y Z, Zhao B H 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.*

41 055302
 [3] Ma Q Z, He H P, Ye Z Z, Zhu L P, Huang J Y, Zhang Y Z, Zhao B H 2008 *J. Solid-State Chem.* **181** 525

- [4] Ma Q Z, Ye Z Z, He H P, Zhu L P, Wang J R, Zhao B H 2007 *Mater. Lett.* **61** 2460
- [5] Ma Q Z, Ye Z Z, He H P, Wang J R, Zhu L P, Zhao B H 2008 *Vacuum.* **82** 9
- [6] Ma Q Z, Ye Z Z, He H P, Wang J R, Zhu L P, Zhao B H 2008 *Mater. Char.* **59** 124
- [7] Ma Q Z, Ye Z Z, He H P, Luo Y, Zhu L P, Huang J Y, Zhang Y Z, Zhao B H 2008 *Chem. Phys. Lett.* **9** 529
- [8] Zuo C Y, Wen J, Zhu S L, Zhong C 2010 *Opt. Mater.* **32** 595
- [9] Xie F W, Yang P, Li P, Zhang L Q 2012 *Opt. Commun.* **285** 2660
- [10] Cheng X M, Chien C L 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7876
- [11] Li P, Deng S H, Zhang L, Li Y B, Zhang X Y, Xu J R 2010 *Comp Mater Sci.* **50** 153
- [12] Ma Q Z, Ye Z Z, He H P, Hu S H, Wang J R, Zhu L P, Zhang Y Z, Zhao B H 2007 *J. Cryst. Growth* **304** 64
- [13] Rao T P, Kumar M C S 2010 *J. Alloys Compd* **506** 788
- [14] Zhao J L, Sun X W, Ryu H, Moon Y B 2011 *Opt. Mater* **33** 768
- [15] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr* **220** 567
- [16] Sorescu M, Diamandescu L, Tarabsanu M D, Teodorescu V S 2004 *J. Mat. Sci.* **39** 675
- [17] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, Freeman A J, Newman N, Stampfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 25604
- [18] Zhou K 2010 *MD. Dissertation* (Zhong Qing: College of Physics of Chongqing University, Chongqing, China) 39–44 (in Chinese) [周科 2010 硕士学位论文 (重庆: 重庆大学) 第 39—44 页]
- [19] Su H B, Dai J N, Pu Y, Wang L L, Fang W Q, Jiang F Y 2006 *J. Chin. J. Semicond.* **27** 1221 (in Chinese) [苏宏波, 戴江南, 蒲勇, 王立李, 方文卿, 江风益 2006 半导体学报 **27** 1221]
- [20] Goncalve A, Lima S A M, Davolos M R, Antônio S G, Santos C O P 2006 *J. Solid State Chem.* **179** 1330
- [21] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245212
- [22] Robertson J, Xiong K, Clark S J 2006 *Phys. Status Solidi (b)* **243** 2054
- [23] Hou Q Y, Zhao C W, Jin Y J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7136 (in Chinese) [侯清玉, 赵春旺, 金永军 2009 物理学报 **58** 7136]
- [24] Fang R C 2001 *J. Solid State Spectroscopy* (He fei: University of Science and Technology of China Press) p68 (in Chinese) [方容川 2001 固体光谱学 (第二版)(合肥: 中国科学技术出版社) 第 68 页]
- [25] Shen X C 2002 *Semiconductor Spectroscopy and Optical Properties* (Beijing: Science Press) p140–141 (in Chinese) [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质 (第二版)(北京: 科学出版社) 第 140—141 页]

First-principle study on the effect of high Ga doping on the optical band gap and the band-edge of optical absorption of ZnO*

Hou Qing-Yu^{1)†} Dong Hong-Ying^{2)‡} Ma Wen³⁾ Zhao Chun-Wang¹⁾

1) (College of Sciences, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

2) (School of Chemistry Engineering, Hohhot 010051, China)

3) (Material Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

(Received 7 March 2013; revised manuscript received 7 April 2013)

Abstract

Based on the density functional theory (DFT), and using the first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential method, we set up models for a pure ZnO and four different concentrations of Ga-doped ZnO, and the geometry optimization for the four modes was carried out. The total density of states (TDOS), the band structures (BS) and absorption spectrum were also calculated. Results show that the range of Ga doping amount is limited to 2.08 at% to 6.25 at% in this paper; when the doping concentration of Ga increases, the volume change of the system is not obvious; however, when the energy increases, the system will be unstable, the Burstein-Moss effect of its optical band gap will increase, and the absorption spectrum will shift to high energy. The results of calculation agree with the experimental data.

Keywords: Ga high doped ZnO, electronic structure, absorption spectrum, first-principles

PACS: 71.15.Dx, 78.20.Bh

DOI: 10.7498/aps.62.157101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51062012, 51062013, 51261017), the Ministry of Education "Spring Sunshine" Plan Funding, the College Science Research Project of Inner Mongolia Autonomous Region (Grant No. NJZZ13099), and the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region of China (Grant No. 2010BS0604).

† Corresponding author. E-mail: by0501119@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: donghongying@imut.edu.cn