

W掺杂对 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>导电性能影响的理论研究\*

郑树文† 范广涵 何苗 赵灵智

(华南师范大学光电子材料与技术研究所微纳光子功能材料与器件重点实验室, 广州 510631)

(2013年10月29日收到; 2013年11月21日收到修改稿)

采用密度泛函理论的平面波超软赝势计算方法, 对不同W掺杂浓度下 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的导电性能进行研究. 计算了 $\beta$ -Ga<sub>2(1-x)</sub>W<sub>2x</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0, 0.0625, 0.125$ )的优化参数、总态密度和能带结构. 结果表明, W掺入 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>使Ga<sub>2(1-x)</sub>W<sub>2x</sub>O<sub>3</sub>材料的体积增大, 总能量升高, 稳定性降低. 当W的掺杂量较小时, 其电子迁移率较大, 导电性能也很强. 当增加W的掺杂量, Ga<sub>2(1-x)</sub>W<sub>2x</sub>O<sub>3</sub>材料的平均电子有效质量就略有增大, 能隙变得越窄, 这与实验的变化趋势相一致.

关键词:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 电导率, W掺杂, 密度泛函理论

PACS: 71.15.-m, 71.15.Mb, 72.15.-v

DOI: 10.7498/aps.63.057102

## 1 引言

随着光电子产业的快速发展, 透明导电氧化物(TCO)因具有透明和导电的性质, 在太阳能电池、平板显示、光电器件和探测器等领域中有广泛的应用, 一直受到大家的关注. 传统的TCO材料(主要包括In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn(ITO), SnO:F和ZnO:Al等)由于材料能隙的限制只适用制作紫外至红外波段的光电器件, 这限制了深紫外光电器件的发展. 单斜晶系 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料是一种宽禁带半导体( $E_g = 4.9$  eV<sup>[1]</sup>), 是目前所知道禁带宽度最大的氧化物透明材料, 其化学性能稳定, 有望用于制作更短波长的新一代光电器件<sup>[2,3]</sup>, 所以最近几年引起研究者的重视. 本征的 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料导电性能差, 制约了其在光电领域的应用. 为改善 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料的导电性能, 学者们通过实验和理论两方面对 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料进行掺杂的导电研究, 目前主要是往 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料中掺杂Sn和Si进行导电改性工作. 2002年Ortita等<sup>[4]</sup>用PLD法在蓝宝石衬底上制备了Sn掺杂的 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜, 获得的电导率高达8.2 S·cm<sup>-1</sup>.

Shigeo等<sup>[5]</sup>用浮区法制备出Sn掺杂 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的电导率为12.6 S·cm<sup>-1</sup>, Ueda等<sup>[6]</sup>通过优化Sn掺杂量获得 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜电导率达到38 S·cm<sup>-1</sup>. 而Yamaga等<sup>[7]</sup>在研究Si掺杂对 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>电导率的影响时发现, Si原子主要以替位的方式存在于 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料中, 通过改变Si的掺杂量可使 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的载流子浓度提高3个数量级, 进而实现 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的电导率调控. 2008年Villora等<sup>[8]</sup>采用浮区法制备了不同Si掺杂量的 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜, 得到薄膜的电导率在0.03 S·cm<sup>-1</sup>与50 S·cm<sup>-1</sup>之间, 对应的n型载流子浓度为 $5 \times 10^{17}$ 至 $2 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. 最近两年, 我国闫金良教授团队<sup>[9]</sup>也开展Si掺杂 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的研究, 采用PLD方法成功制备出Si掺杂量为0.76 at%的 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜, 分析得知Si掺杂 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜会使吸收光谱带隙增大, 但没有给出电导率或电阻率的实验数据. 说明的是, Si和Sn为同一主族, 容易失去4个价电子显+4价, 通过替位Ga<sup>3+</sup>产生多余一个自由电子来提高 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料的载流子浓度, 进而提高其电导特性. 但上述的实验结果显示通过掺Si或Sn来提高 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料的载流子浓度和电导率结果还不理想. 如果

\* 国家自然科学基金(批准号: 61176043, 11204090, 61078046)、广东省战略性新兴产业专项资金(批准号: 2012A080304016)和华南师范大学青年教师培育基金(批准号: 2012KJ018)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: LED@scnu.edu.cn

采用更高价态的原子来替位  $\text{Ga}^{3+}$  将能产生更多的自由电子, 材料的电导特性可能有更好的改善. 张群等<sup>[10]</sup>通过研究高价态  $\text{W}^{6+}$  的  $\text{In}_2\text{O}_3$  掺杂工作, 获得的电阻率低至  $2.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 载流子浓度为  $4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 所以说高价态掺杂实现材料的高电导性是一种有效的解决办法. 由于  $\text{In}$  与  $\text{Ga}$  为同一族, 而且  $\text{W}^{6+}$  的半径比  $\text{Si}$  和  $\text{Sn}$  更接近  $\text{Ga}^{3+}$  的半径, 更有利于实现  $\text{W}$  对  $\text{Ga}$  的替位掺杂, 所以开展  $\text{W}$  掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  材料的导电改性工作很有意义. 最近, Rubio 等<sup>[11]</sup>和 Dakhel 等<sup>[12]</sup>已注意到该问题, 但它们研究的内容主要限于分析材料结晶质量与光学特性. 其中 Rubio 研究小组通过溅射法获得  $\text{W}$  掺杂浓度达到 5 at% 至 11 at% 的  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:W}$  薄膜, XRD 显示  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:W}$  薄膜不出现相分离问题, 在 250nm 以上波段的透光性超过 75%, 显示很好的结晶质量, 当  $\text{W}$  掺杂浓度增加其能隙值略减小. Dakhel 团队通过真空蒸镀法制得不同  $\text{W}$  掺杂量的  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:W}$  薄膜样品, 当掺入的  $\text{W}$  与  $\text{Ga}$  摩尔比达到 23% 左右时,  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:W}$  薄膜仍不出现  $\text{WO}_3$  相. 在它们的摩尔比为 9.6% 时,  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:W}$  薄膜在 250nm 波段上有超过 90% 的透光性, 显示材料的结晶质量好. 样品的吸收光谱表明  $\text{W}$  掺入使  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  吸收光谱向长波长移动, 即发生红移. 目前还没有关于  $\text{W}$  掺杂对  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  导电性方面研究的文献信息.

基于密度泛函理论的第一性原理研究方法已广泛应用到材料物性计算和分析工作中, 张易军等<sup>[9,13]</sup>采用第一性原理对  $\text{Si}$  和  $\text{Sn}$  掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的电子结构和光学特性进行理论研究, 得到的结果与实验相一致. Varley 等<sup>[3]</sup>分析了氧空位对  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  材料电导性的影响. 而 King 等<sup>[14]</sup>采用密度泛函理论分析了  $\text{H}$  诱导对  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  材料电导性的影响, 指出  $\text{H}$  在  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  材料中也能形成浅施主能级.

所以本文就采用密度泛函理论的第一性原理对  $\text{W}$  掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  电导率的影响进行研究, 为同行下一步开展相关的实验研究提供指导.

## 2 模型构建与计算方法

单斜晶系  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的空间群为  $\text{C}_2/\text{m}$ <sup>[15]</sup>, 单胞是由  $[\text{GaO}_6]$  八面体构成的双链沿  $b$  轴方向排列而成, 链与链之间又以  $[\text{GaO}_4]$  相连接, 这种结构对自由电子的移动很有利, 从而有导电的结构基础<sup>[16]</sup>.  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单胞的结构如图 1(a) 和 (b) 所示, 它有两种不同的  $\text{Ga}$  原子位置, 分别用蓝色  $\text{Ga}(1)$  和咖啡色  $\text{Ga}(2)$  表示. 同样  $\text{O}$  原子的位置有三个不同, 分别用红色  $\text{O}(1)$ ,  $\text{O}(2)$  和  $\text{O}(3)$  表示. 其中  $\text{Ga}(1)$  原子与周围三个  $\text{O}$  原子配位形成四面体, 而  $\text{Ga}(2)$  原子与周围六个  $\text{O}$  原子配位形成八面体. 为了本文计算模型接近实际, 我们计算采用的模型结构如图 1(c) 所示, 为超晶胞  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(1 \times 2 \times 1)$  结构, 就是在单胞  $b$  轴方向进行一个单元的扩充, 这样超晶胞  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  结构共含有 16 个  $\text{Ga}$  原子和 24 个  $\text{O}$  原子, 当 1 个  $\text{W}$  掺杂替代超晶胞中一个  $\text{Ga}$  原子时, 就得到  $\text{Ga}_{1.875}\text{W}_{0.125}\text{O}_3$ , 即  $\text{W}$  对应的原子分数百分比为 2.5 at%. 说明的是, 我们计算采用的模型是最稳定结构(由模型结构经优化后的总能量最低决定). 由于  $\text{Ga}$  原子有两种不同位置,  $\text{W}$  通过对这两种不同  $\text{Ga}$  位进行替位, 结构经优化后发现,  $\text{W}$  替位  $\text{Ga}(2)$  原子的位置时模型结构体系总能量更低, 所以本文进行  $\text{W}$  掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  是通过替位  $\text{Ga}(2)$  原子进行的, 当 2 个  $\text{W}$  原子通过掺杂替位  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  中的  $\text{Ga}$  后就得到  $\text{W}$  原子分数百分比为 5 at% 的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  掺杂模型. 模型构建初始晶格参数参考实验值<sup>[17]</sup>.

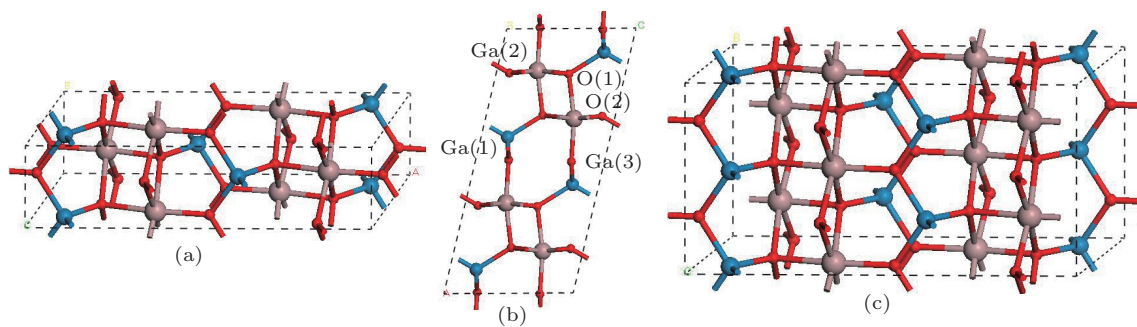


图1 (网刊彩色)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  计算模型,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单胞 (a)、单胞  $b$  轴截图结构 (b) 和  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(1 \times 2 \times 1)$  超晶胞 (c)

本文的全部计算是由基于密度泛函理论 (DFT)<sup>[18]</sup> 的 CASTEP 软件<sup>[19]</sup> 来完成, 用广义梯度近似 (GGA) 的 PBE<sup>[20]</sup> 泛函来描述电子间交换相关能, 用超软赝势<sup>[21]</sup> 来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 选取 Ga, O 和 W 原子的电子组态分别为 Ga  $3d^{10}4s^24p^1$ , O  $2s^22p^4$  和 W  $5s^25p^65d^46s^2$ . 为了得到精度高的计算结果, 计算中的平面波截断能  $E_{\text{cut}}$  设为 400 eV, Monkhorst-Pack<sup>[22]</sup> 型的  $K$  网格点设为  $2 \times 4 \times 4$ . 模型的几何结构优化是采用 BFGS 方法<sup>[23]</sup>, 计算前先在不固定任何参数下进行几何优化, 能量、原子间相互作用力、晶体内应力和原子最大位移的收敛精度分别设为  $1.0 \times 10^{-5}$  eV/atom, 0.03 eV/Å, 0.05 GPa 和  $1.0 \times 10^{-3}$  Å, 然后根据优化后的结构模型进行总态密度分布和能带的计算, 通过求解得到不同 W 掺杂量下  $\beta\text{-Ga}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{O}_3$  的相对电子数和电子有效质量, 最后分析 W 掺杂对  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  电导性能的影响.

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 几何结构优化与分析

模型经优化计算得到的  $\beta\text{-Ga}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{O}_3$  的结构参数和总能量见表 1 所示. 由表 1 数值知, 优化后的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶胞参数与实验值<sup>[17]</sup> 接近, 最大偏差小于 2.2%. 与前人的理论值<sup>[13,24]</sup> 也相符. 比较 W 掺杂  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  前后的晶胞参数知, 掺 W 后的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的晶胞参数都稍有增大, 并随着 W 的掺杂量增大而增大. 虽然  $\text{W}^{6+}$  的半径 (0.06 nm) 比替位的  $\text{Ga}^{3+}$  半径 (0.062 nm) 略小<sup>[11]</sup>, 但由于  $\text{W}^{6+}$  替位  $\text{Ga}^{3+}$  后产生多余的正电荷, 电荷之间的相互排斥作用增强造成 W 掺入  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  后的晶胞参数增大, 造成  $\text{Ga}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{O}_3$  总能量的升高, 这与表 1 计算

得到的  $\text{Ga}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{O}_3$  总能量与 W 掺入量的变化趋势相一致, 而总能量的升高会使  $\text{Ga}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{O}_3$  的结构稳定性下降.

#### 3.2 总态密度与相对电子数

半导体物理学指出: 材料的导电性质可用电导率来表征, 材料的电子电导率  $\sigma_i$  表示为

$$\sigma_i = n_i q \mu_i. \quad (1)$$

上式的  $n_i$  为电子浓度,  $q$  为电子电荷常量,  $\mu_i$  为电子迁移率. 对于本文计算的超晶胞体系而言, 电子浓度  $n_i$  与相对电子数和超晶胞体积相关, 可表示为

$$n_i \propto \frac{n'_i}{V_i}, \quad (2)$$

该式的  $n'_i$  为进入导带的相对电子数,  $V_i$  为经结构优化后的超晶胞体积. 为了分析 W 掺杂对  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  电导性能的影响, 需要求解  $\text{Ga}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{O}_3$  导带的相对电子数, 为此我们计算了不同 W 掺杂量的  $\beta\text{-Ga}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{O}_3$  总态密度, 见图 2 至图 4 所示, 其中 VB 表示价带区域, CB 表示导带区域.

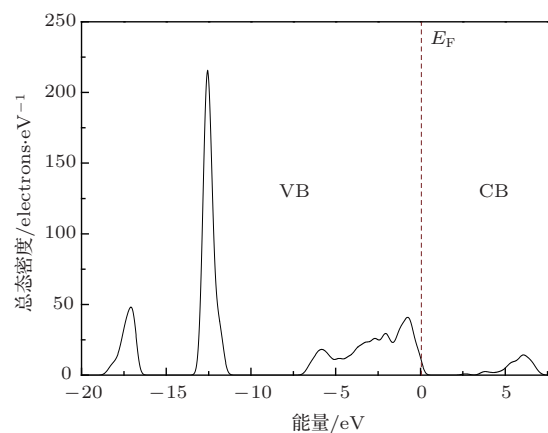


图2  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶胞的总态密度分布

表1 结构优化后  $\beta\text{-Ga}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.0625, 0.125$ ) 合金的折合晶胞参数和总能量与实验值和其他理论值的比较

|                                             | $a/\text{\AA}$                                | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | $\beta/(\circ)$ | $V/\text{\AA}^3$ | $E_{\text{tot}}/\text{eV}$ |
|---------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|----------------------------|
| 本文                                          | 12.504                                        | 3.092          | 5.896          | 103.69          | 221.468          | -21674.523                 |
| $\text{Ga}_2\text{O}_3$                     | 实验值 <sup>[17]</sup>                           | 12.23          | 3.04           | 5.80            | 103.7            |                            |
|                                             | 理论值 <sup>[24]</sup>                           | 12.438         | 3.084          | 5.877           | 103.71           |                            |
|                                             | 理论值 <sup>[13]</sup>                           | 12.407         | 3.073          | 5.861           | 103.735          | 217.668                    |
|                                             | $\text{Ga}_{1.875}\text{W}_{0.125}\text{O}_3$ | 12.531         | 3.139          | 5.948           | 104              | 226.992                    |
| $\text{Ga}_{1.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_3$ | 15.597                                        | 3.176          | 5.972          | 103.946         | 231.877          | -21552.721                 |

图2为未掺杂 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶胞的总态密度分布, 容易看出, 费米能级 $E_F$ 位于价带顶附近, 按一般的定义费米能级应该在禁带中部位置, 而该软件Castep定义费米能级为价带顶<sup>[25]</sup>, 即图中的零点位置. 由图3和图4可以看到, 当W掺入Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>时, 费米能级就进入超晶胞Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的导带, 表明W掺入Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为n型掺杂. 由于掺入量的不同, 费米能级进入导带程度不同, 反映增大W的掺入量对Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的n型特性改变明显. 通过对图3和图4导带底至费米能级之间的总态密度进行积分, 这样就得到进入导带的相对电子数 $n'_i$ . 我们计算得到当1个W掺入Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>时, 进入导带的相对电子数 $n'_1$ 为3.0496, 当2个W掺入Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>时, 进入导带的相对电子数 $n'_2$ 为5.7624. 为了分析比较, 图5给出不同W掺杂量与相对电子数的关系图, 显然它们之间是一个正比的关系, 即随着W掺杂量的增多, 导带内占据的相对电子数就增多.

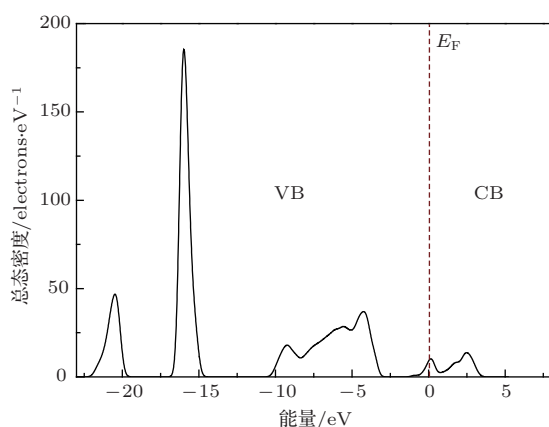


图3 Ga<sub>1.875</sub>W<sub>0.125</sub>O<sub>3</sub>的总态密度分布

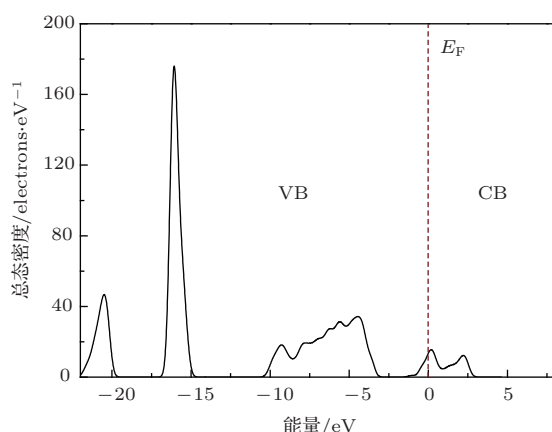


图4 Ga<sub>1.75</sub>W<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub>的总态密度分布

由(1)和(2)式得知, 材料的电导率不仅跟进入导带的相对电子数 $n'_i$ 相关, 还与该材料的迁移率

$\mu_i$ 相关, 下面我们分析W掺杂对材料迁移率 $\mu_i$ 的影响.

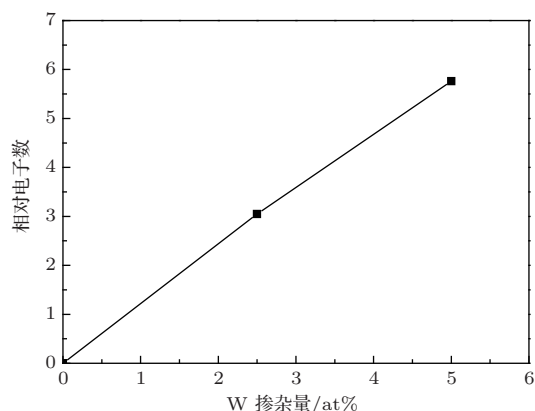


图5 不同W掺杂量与相对电子数关系

### 3.3 迁移率分析

密度泛函理论是研究 $T = 0$  K时的基态性质理论. 由半导体理论<sup>[26]</sup>可知, 低温条件下晶体的散射以电离杂质为主, 电离杂质散射的影响与掺杂浓度相关, 当掺杂量越多, 电子与电离杂质相碰撞而被散射的机会增大. 设掺杂浓度为 $N_i$ , 电离杂质对载流子散射概率为 $P_i$ , 温度为 $T$ , 这三者关系为

$$P_i \propto N_i T^{-3/2}. \quad (3)$$

由于弛豫时间 $\tau_i$ 与载流子散射概率为倒数关系, 所以有

$$\tau_i \propto N_i^{-1} T^{3/2}. \quad (4)$$

而电子迁移率 $\mu_i$ 与弛豫时间 $\tau_i$ 存在这样关系

$$\mu_i = \frac{q\tau_i}{m_{ei}^*}. \quad (5)$$

(5)式的 $m_{ei}^*$ 为电子有效质量. 由于我们分析W掺杂对Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>导电性的影响是在同一环境 $T$ 下去比较, 又 $q$ 为常量, 所以由(4)和(5)式得到

$$\mu_i \propto \frac{1}{m_{ei}^* \cdot N_i}. \quad (6)$$

根据上式可知, 电子迁移率 $\mu_i$ 与电子有效质量 $m_{ei}^*$ 和掺杂浓度 $N_i$ 相关, 并呈反比的关系.

### 3.4 电子有效质量分析

为了分析W掺杂对Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>电子有效质量的影响, 我们计算了不同W掺杂量的Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>能带图, 见图6至图8所示. 由图6知, 我们计算得到G点能隙值为1.941 eV, 这比实验能隙值4.9 eV<sup>[1,17]</sup>偏小,

这是由于GGA近似下的DFT理论在处理材料带隙问题时没有考虑到研究体系的激发态情况,造成激发态电子间的关联效应被低估,从而引起理论值比实验值偏小的共性问题<sup>[27]</sup>,但这不影响我们对问题的定性分析.当W掺杂 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>时,费米能级就进入导带,同时G点的能隙逐步变窄,由1.968 eV变窄为1.825 eV.该变化趋势与Rubio等<sup>[11]</sup>和Dakhel等<sup>[12]</sup>的实验结果相一致.由图6至图8知,价带顶的能带变化缓慢,所以空穴的有效质量较大,不利于 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>通过掺杂实现p型改性.对于电子的有效质量,我们可通过下式求解:

$$m_e^* = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}. \quad (7)$$

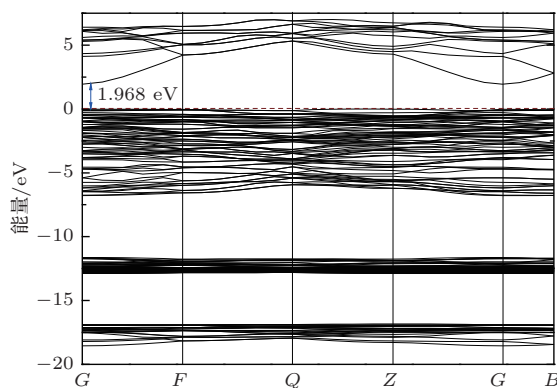


图6  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶胞的能带分布,图中布里渊区高对称点G(0,0,0),F(0,0.5,0),Q(0,0.5,0.5),Z(0,0,0.5)和B(0.5,0,0)

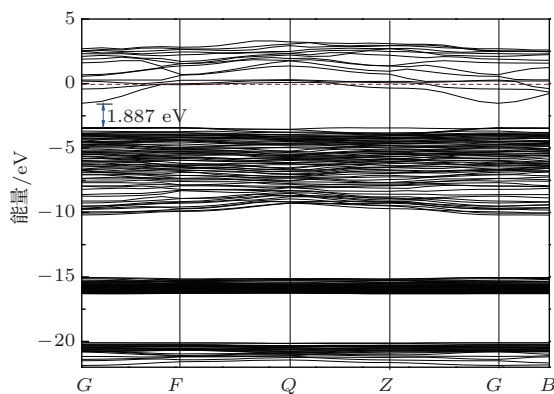


图7 Ga<sub>1.875</sub>W<sub>0.125</sub>O<sub>3</sub>的能带分布

利用(7)式对图6至图8能带图的G点导带底进行二阶导数求解和相关数值计算,得到未掺杂 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶胞时的平均电子有效质量为 $m_e^* = 0.355m_0$ ,这里 $m_0$ 为静态电子质量,该值与文献<sup>[28]</sup>得到的结果 $0.342m_0$ 接近.我们进一

步计算出Ga<sub>1.875</sub>W<sub>0.125</sub>O<sub>3</sub>的平均电子有效质量 $m_{e1}^* = 0.358m_0$ ,Ga<sub>1.75</sub>W<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub>的平均电子有效质量 $m_{e2}^* = 0.363m_0$ .这结果表明Ga<sub>2(1-x)</sub>W<sub>2x</sub>O<sub>3</sub>的平均电子有效质量随W掺杂量的增大而增大,这对提高材料的电子迁移率很不利.

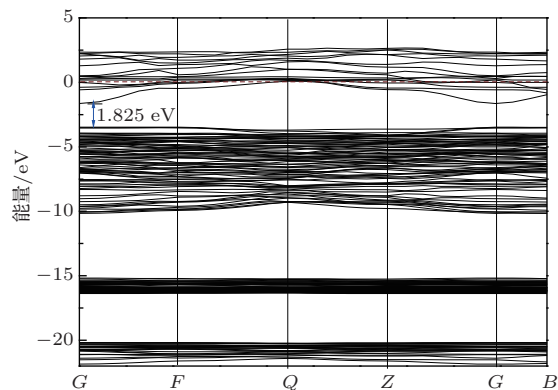


图8 Ga<sub>1.75</sub>W<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub>的能带分布

### 3.5 简并性和电导率分析

由图1的计算模型和表1的数据知,我们研究1个W掺杂的 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1×2×1)超晶胞,其掺杂浓度 $N_1$ 为 $2.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,2个W掺杂的Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1×2×1)超晶胞,其掺杂浓度 $N_2$ 就为 $4.313 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .半导体理论<sup>[26]</sup>指出,当杂质浓度在 $10^{16} \text{--} 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时为轻掺杂,高于 $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时为高掺杂.显然本文建立起的Ga<sub>2(1-x)</sub>W<sub>2x</sub>O<sub>3</sub>超晶胞为高掺杂模型.根据前边分析Ga<sub>2(1-x)</sub>W<sub>2x</sub>O<sub>3</sub>的总态密度和能带结果知,W的掺入都导致费米能级进入导带区域,造致导带底附近的电子态被电子占据,而导带中的电子数很多,只满足费米分布而不满足玻尔兹曼分布,因此本文研究的W掺杂 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>半导体材料为简并半导体材料.

根据(1),(2)和(6)式,我们得到材料的电导率 $\sigma_i$ 可表示为

$$\sigma_i \propto \frac{n_i'}{m_e^* \cdot N_i \cdot V_i}. \quad (8)$$

令Ga<sub>1.875</sub>W<sub>0.125</sub>O<sub>3</sub>的电导率为 $\sigma_1$ ,Ga<sub>1.75</sub>W<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub>的电导率为 $\sigma_2$ ,并根据前边分析得到的数据代入上面的公式中,就得到

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{m_{e2}^* \cdot N_2 \cdot V_2}{m_{e1}^* \cdot N_1 \cdot V_1} = 1.098. \quad (9)$$

由(9)式可知 $\sigma_1 > \sigma_2$ ,即W原子在低温高掺杂的条件下,掺杂浓度越低电导率越高.这一结论

与文献[29]分析Ga对ZnO的导电性质类似. 根据(6)式, 我们得到 $\text{Ga}_{1.875}\text{W}_{0.125}\text{O}_3$ 电子迁移率 $\mu_1$ 与 $\text{Ga}_{1.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_3$ 的电子迁移率 $\mu_2$ 之比为2.03, 这说明随着W掺杂量的增加, 其电子迁移率在降低, 主要在于掺杂浓度的散射影响.

## 4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势计算方法, 研究了W掺杂对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 导电性能的影响, 计算结果表明: W的掺入使 $\text{Ga}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{O}_3$ 材料体系的体积增大, 总能量升高, 稳定性降低. 在低温高W掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 简并半导体下, 当W原子的掺杂量较低时, 电子迁移率较大, 从而使其导电性能很强. 当W原子的掺杂量增大,  $\beta\text{-Ga}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{O}_3$ 的平均电子有效质量就略变大, 此时能隙变得越窄, 这与实验结果的变化趋势相一致.

## 参考文献

- [1] Orita M, Ohta H, Hirano M, Hosono H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 4166
- [2] Ueda N, Hosono H, Waseda R, Kawazoe H 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 3561
- [3] Varley J B, Weber J R, Janotti A, Van de Walle C G 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 142106
- [4] Orita M, Hiramatsu H, Ohta H, Hirano M, Hosono H 2002 *Thin Solid Films* **411** 134
- [5] Shigeo O, Norihito S Z K, Naoki A, Masahiko T, Takamasa S, Kazuo N, Toetsu S 2008 *Thin Solid Films* **516** 5763
- [6] Ueda N, Hosono H, Waseda R, Kawazoe H 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 3561
- [7] Yamaga M, Vllora E G, Shimamura K, Ichinose N, Honda M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 155207
- [8] Vllora E G, Shimamura K, Yoshikawa Y, Ujiie T, Aoki K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 202120
- [9] Zhang Y J, Yan J L, Zhao G, Xie W F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037103 (in Chinese)[张易军, 闫金良, 赵刚, 谢万峰 2011 物理学报 **60** 037103]
- [10] Li X F, Zhang Q, Miao W N, Huang L, Zhang Z J 2006 *Thin Solid Films* **515** 2471
- [11] Rubio E J, Ramana C V 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 191913
- [12] Dakhel A A 2012 *J Mater. Sci.* **47** 3034
- [13] Zhang Y J, Yan J L, Zhao G, Xie W F 2010 *Physica B* **405** 3899
- [14] King P D C, McKenzie I, Veal T D 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 0621101
- [15] Orita M, Ohta H, Hirano M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 25
- [16] He H Y, Orl, o R, Miguel A, Blanco R P 2006 *Phys. Rev. B* **74** 195123
- [17] Geller S 1960 *J. Chem. Phys.* **33** 676
- [18] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [19] Huang H C, Gilmer G H, Tomas Diaz de la Rubia 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3636
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] V, erbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [22] Monkhorst H J, Pack J D 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [23] Pfrommer B G, Cote M, Louie S G, Cohen M L 1997 *J. Comput. Phys.* **131** 133
- [24] Yoshioka S, Hayashi H, Kuwabara A, Matsunaga K, Tanaka I 2007 *J. Phys. Condens. Matter* **19** 346211
- [25] Zhao H F, Cao Q X, Li J T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5828 (in Chinese)[赵慧芳, 曹全喜, 李建涛 2008 物理学报 **57** 5828]
- [26] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2003 *Semiconductor Physics* (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) p111, 129 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 2003 半导体物理学 (北京: 电子工业出版社, 第111, 129页)]
- [27] Zhang Y, Shao X H, Wang C Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5652 (in Chinese)[张云, 邵晓红, 王治强 2010 物理学报 **59** 5652]
- [28] He H Y, Orlando R, Blanco M A, Pandey R 2006 *Phys. Rev. B* **74** 195123
- [29] Hou Q Y, Zhao C W, Jin Y J, Guan Y Q, Lin L, Li J J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4156 (in Chinese)[侯清玉, 赵春旺, 金永军, 关玉琴, 林琳, 李继军 2010 物理学报 **59** 4156]

# Theoretical study of the effect of W-doping on the conductivity of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ \*

Zheng Shu-Wen<sup>†</sup> Fan Guang-Han He Miao Zhao Ling-Zhi

(Laboratory of Nanophotonic Functional Materials and Devices, Institute of Opto-electronic Materials and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

( Received 29 October 2013; revised manuscript received 21 November 2013 )

## Abstract

The conductivity of W-doped  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  is investigated by using the ultra-soft pseudopotential (USP) approach of the plane-wave based upon density functional theory. The optimized structural parameters, total electron density of states, and energy band structures of  $\beta\text{-Ga}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.0625, 0.125$ ) are calculated. It is found that the volumes are slightly increased and the total energies are going up in the  $\text{Ga}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{O}_3$  system with increasing W-doping concentration, which causes the system instability. When the W concentration is smaller, the calculated conductivity and electronic mobility are higher, but when the W concentration is increased, the average electron effective mass becomes bigger and the energy gap becomes narrower. The results are consistent with experimental data.

**Keywords:** beta- $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , conductivity, W-doping, density functional theory

**PACS:** 71.15.-m, 71.15.Mb, 72.15.-v

**DOI:** 10.7498/aps.63.057102

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61176043, 11204090, 61078046), the Special Funds for Provincial Strategic and Emerging Industries projects of Guangdong, China (Grant No. 2012A080304016), and the Youth Foundation of South China Normal University, China (Grant No. 2012KJ018).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [LED@scnu.edu.cn](mailto:LED@scnu.edu.cn)