

基于第一性原理 GGA+ U 方法研究 Si 掺杂 β -Ga₂O₃ 电子结构和光电性质*

张英楠 张敏[†] 张派 胡文博

(辽宁师范大学物理与电子技术学院, 大连 116029)

(2023 年 7 月 16 日收到; 2023 年 9 月 17 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的 GGA+ U 方法, 计算了本征和 Si 掺杂 β -Ga₂O₃ 的形成能、能带结构、态密度、差分电荷密度和光电性质. 结果表明, Si 取代四面体 Ga(1) 更容易实验合成, 得到的 β -Ga₂O₃ 带隙和 Ga-3d 态峰值与实验结果吻合较好, 且贫氧条件下更倾向于获得有效掺杂. Si 掺杂后, 总能带向低能端移动, 费米能级进入导带, 呈现 n 型导电性; Si-3s 轨道电子占据导带底, 电子公有化程度加强, 电导率明显改善. 随着 Si 掺杂浓度的增加, 介电函数 $\epsilon_2(\omega)$ 的结果表明, 激发导电电子的能力先增强后减弱, 与电导率的量化分析结果一致. 光学带隙增大, 吸收带边上升速度减慢; 吸收光谱结果显示 Si 掺杂 β -Ga₂O₃ 具有较强的深紫外光电探测能力. 计算结果将为下一步 Si 掺杂 β -Ga₂O₃ 实验研究和器件设计的创新及优化提供理论参考.

关键词: GGA+ U 方法, Si 掺杂 β -Ga₂O₃, 电子结构, 光电性质**PACS:** 71.20.-b, 78.66.-w, 71.20.Nr, 02.70.-c**DOI:** 10.7498/aps.73.20231147

1 引言

Ga₂O₃ 的禁带宽度为 4.2—5.3 eV (不同晶体结构表现为不同的带隙), 是一种直接宽带隙半导体材料, 具有优良的化学和热稳定性, 近期受到广泛关注^[1]. 迄今已发现 Ga₂O₃ 有 5 种晶相结构: α -Ga₂O₃ (刚玉结构); β -Ga₂O₃ (单斜晶系); γ -Ga₂O₃ (类尖晶石的亚稳态型); δ -Ga₂O₃ (斜方晶系); ϵ -Ga₂O₃ (六方或斜方). 其中, 单斜晶系的 β -Ga₂O₃ 最稳定, 其他相在一定条件下均可转换为 β -Ga₂O₃^[2]. 研究表明, β -Ga₂O₃ 具有适宜的禁带宽度、高紫外可见透过率、高击穿场强和介电常数、良好的化学性质和热稳定性, 广泛应用于日盲紫外 (UV) 光电探测器^[3,4]、深紫外透明导电电极^[5,6]、高功率电子器件^[7]、传感器^[8] 和显示阵列^[1] 等方面.

然而, 本征 β -Ga₂O₃ 的导电性往往较差, 限制

了其在光电领域的应用前景. 因本征 β -Ga₂O₃ 的价带最大值相对较低, 导带最小值相对较高, 杂质能级通常会变成深能级, 所以选择合适的掺杂剂提高 β -Ga₂O₃ 的光电性能具有重要意义^[9]. 国内外研究者广泛研究了 Si^[10], Sn^[11], Ge^[12] 和 Cu^[13] 等多种元素的掺杂对 β -Ga₂O₃ 结构和光电性能的影响^[14,15]. 其中, Si 被认为是较合适的掺杂剂, 一方面是因为 Si 和 Ga 的氧化物有相近的熔点, 有利于调节适当的生长温度以获得高质量的 Si 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜; 另一方面, Si⁴⁺ 的离子半径 (0.041 nm) 接近 Ga³⁺ 的离子半径 (0.062 nm), 可在尽量减小单元胞体积改变的前提下, Si⁴⁺ 取代 Ga³⁺ 成为供体^[16]. 最后, Si 掺杂后还会产生大量的自由电子, 从而提高 β -Ga₂O₃ 的电导率^[17].

Varley 等^[18] 对 β -Ga₂O₃ 中的施主能级进行了理论研究, 认为 Si 可作为浅施主实现有效的 n 型掺杂, 也可实现带隙可调. 但也有一些学者通

* 兴辽英才计划 (批准号: XLYC1807170) 和教育部产学研合作协同育人项目 (批准号: 220900575223357) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: m.zhang@live.com

过实验发现, Si 掺杂未能实现对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜能带结构的调控和导电性能的提升. 例如, Takakura 等^[19] 发现利用射频磁控溅射方法生长的 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的电导率并没有高于未掺杂薄膜的电导率, 这与 Varley 等^[18] 的理论预期结果不符. Gogova 等^[20] 用金属有机气相外延法 (MOVPE) 生长了 Si 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜, 但霍尔和电导率测量表明, 所得到 Si 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜是不导电的. 针对 Si 掺杂会给 Ga_2O_3 薄膜及其器件带来什么影响, 目前还没有比较统一的看法, 因此针对 Si 掺杂 Ga_2O_3 薄膜继续开展系统的研究非常有必要.

除实验研究外, 最近国内外研究者对 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜也开展了一些相关的理论研究. Zhang 等^[21] 利用基于密度泛函理论 (DFT) 的广义梯度近似 (GGA) 方法计算了未掺杂和 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的电子结构, 并指出掺杂时 Si 原子取代了 Ga 原子, 但计算出的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 带隙只有 1.951 eV, 明显低于 4.9 eV^[22] 的实验结果. 众所周知, 带隙值的低估是标准 DFT 计算的一个缺点, 主要是由于缺乏对电子-电子相互作用的交换和相关势的精确考虑, 但这可通过混合函数 (HSE06)^[23] 和 LDA/GGA+ U ^[24] 等方法来修正. Li 等^[23] 利用 HSE06 对未掺杂和 Si 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 电学和光学性质进行了计算, 结果 (4.3 eV) 与 GGA 方法计算的能带宽度 (1.951 eV) 相比有明显提高, 但与实验结果 (4.9 eV) 仍有差异^[22,25]. Dong 等^[26] 采用 GGA + U 方法研究了氧空位对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 电子结构的影响, Ga 和 O 离子的 Hubbard U 参数分别为 7.0 和 8.5 eV, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的带隙计算值为 4.92 eV, 与实验值一致, 但 Ga-3d 轨道的峰位于 -14.8 eV 左右, 与实验结果 (-17.12 eV)^[27] 存在偏差, 因此需要重新考虑 Hubbard U 值. 到目前为止, 利用 GGA + U 方法对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的电子结构和光学性质的研究还相对较少, 特别是利用该方法开展不同 Si 掺杂浓度对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的电子结构和光电性质影响的探究更是少见.

基于此, 本文采用基于密度泛函理论的 GGA+ U 方法计算并讨论未掺杂和不同 Si 掺杂浓度下 (如无特殊说明, 均指原子百分比) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的电子结构和光电性质. 首先, 通过选择合理的 Hubbard U 参数克服前人采用 GGA^[9,11,13] 对 Ga_2O_3 进行理论计算时带隙总被严重低估或与实验结果不符的问题; 其次, 通过改变 Si 掺杂浓度, 探究不同 Si 掺

杂浓度对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的电子结构和光电性质产生的影响, 特别是通过对载流子迁移率和电导率的量化分析, 讨论其导电性增强的物理机制, 为下一步 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 实验研究和器件设计的创新及优化提供理论参考.

2 模型和方法

2.1 结构模型

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 具有单斜结构, 空间群为 $c2/m$, 晶胞由 (GaO_6) 八面体构成的双链沿 b 轴方向排列而成, 链之间又以 (GaO_4) 相连接. 这种结构有利于自由电子的移动, 为其用作光电导器件提供了基础^[28]. 采用 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 $1\times 2\times 2$ 超胞模型为例, Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的取代掺杂模型如图 1 所示, 该模型具有两个非等效的 Ga 原子, 分别是与最近邻 4 个 O 原子键合形成的四面体 Ga(1) 以及与最近邻的 6 个 O 原子键合形成的八面体 Ga(2). 根据 O 原子与 Ga 原子的相对位置, O 原子具有 3 个结晶学上不同的位置, 分别表示为 O(1), O(2) 和 O(3). O(1) 是三价离子, 连接了 2 个四面体和 1 个八面体; O(2) 为四价离子, 处于 3 个八面体和 1 个四面体交汇处; O(3) 也是三价, 位于 2 个八面体和 1 个四面体的交点. 两个氧原子三角配位, 一个四面体配位. 因此, 在进行取代掺杂时, 需要考虑 Si 原子取代 Ga(1) 原子和 Si 原子取代 Ga(2) 原子的两种掺杂模型.

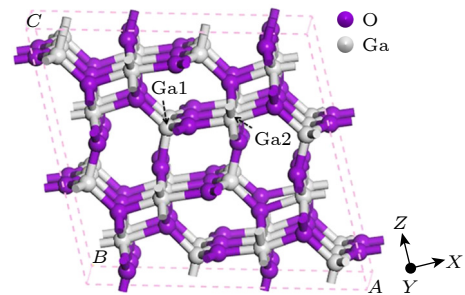


图 1 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 $1\times 2\times 2$ 超胞模型, Ga(1) 和 Ga(2) 分别表示四面体和八面体位置

Fig. 1. $1\times 2\times 2$ supercell model of Si-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, where Ga(1) and Ga(2) represent tetrahedral and octahedral positions, respectively.

众所周知, 形成能越低, 掺杂体系越稳定, 所以对 Si 掺杂体系进行结构优化后, 分别计算了它们的形成能. 结果表明, 取代 Ga(1) 原子的形成

能(富 Ga 为 -2.142 eV; 富 O 为 6.638 eV) 低于取代 Ga(2) 原子的形成能(富 Ga 为 -1.494 eV; 富 O 为 7.286 eV). 因此, Si 原子倾向于取代 Ga(1) 原子来实现 Si 掺杂 β -Ga₂O₃. 这与 Zheng 等^[29] 和 Dang 等^[24] 的分析结果一致.

综上, 采用 Si 原子取代 Ga(1) 配位进行掺杂, 并构建了 5 个单胞和超胞模型如图 2 所示. 图 2(a) 为未掺杂单胞模型 Ga₈O₁₂; 图 2(b) 是掺杂浓度为 1.25% 的超胞模型 Ga₃₁O₄₈Si₁ ($1 \times 2 \times 2$); 图 2(c) 是掺杂浓度为 1.67% 的超胞模型 Ga₂₃O₃₆Si₁ ($1 \times 3 \times 1$); 图 2(d) 是掺杂浓度为 2.50% 的超胞模型 Ga₁₅O₂₄Si₁ ($1 \times 2 \times 1$); 图 2(e) 是掺杂浓度为 5.00% 的单胞模型 Ga₇O₁₂Si₁.

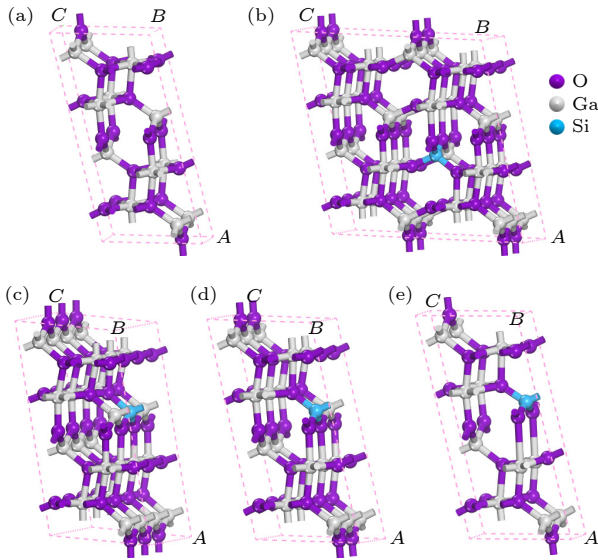


图 2 原胞和超胞模型 (a) Ga₈O₁₂; (b) Ga₃₁O₄₈Si₁ ($1 \times 2 \times 2$); (c) Ga₂₃O₃₆Si₁ ($1 \times 3 \times 1$); (d) Ga₁₅O₂₄Si₁ ($1 \times 2 \times 1$); (e) Ga₇O₁₂Si₁

Fig. 2. (a) Primitive cell and supercell models: (a) Ga₈O₁₂; (b) Ga₃₁O₄₈Si₁ ($1 \times 2 \times 2$); (c) Ga₂₃O₃₆Si₁ ($1 \times 3 \times 1$); (d) Ga₁₅O₂₄Si₁ ($1 \times 2 \times 1$); (e) Ga₇O₁₂Si₁.

2.2 计算方法

在 CASTEP 程序包中利用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法计算未掺杂和 Si 掺杂 β -Ga₂O₃ 的能带结构、态密度、差分电荷密度和光电性质. 在 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 中采用广义梯度近似 (GGA) 校正电子-电子相互作用和相关势. 为了获得 β -Ga₂O₃ 的精确能量带隙, 引入 Hubbard U 方案来完善理论预测. 采用 GGA+ U 方法测定 β -Ga₂O₃ 的能带宽度, U_{O-2p} 和 U_{Ga-3d} 参数分别为 8.35 和 14.0 eV^[24,29,30]. 本文所有计

算均在倒易 K 空间中进行, 原子核用超软赝势描述, Brillouin 区的积分采用 $1 \times 4 \times 2$ Monkhorst-Pack 特殊点对全 Brillouin 区进行计算, 计算时价电子组态为 [Ga]3d¹⁰4s²4p¹, [O]2s²2p⁴, [Si]3s²3p². 计算前采用 LBFSGS 算法对模型结构进行几何优化, 其收敛标准: 单原子能量容差为 1×10^{-5} eV/atom、自洽场容差为 1×10^{-6} eV/atom、原子间最大受力为 0.03 eV/Å, 原子间内应力小于 0.05 GPa, 原子的最大位移为 0.001 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$), 平面波截断能量为 450 eV. 当优化精度满足上述所有参数时, 即完成结构优化.

3 结果与讨论

3.1 结构分析

计算前 β -Ga₂O₃ 的结构参数为 $a = 12.23$ Å, $b = 3.04$ Å, $c = 5.8$ Å, $\beta = 103.7^\circ$, 通过 GGA+ U 方法进行结构优化, 计算后得到的结构参数列于表 1, 可知所得到的结构参数与理论结果和实验数据都非常接近^[31,32]. 这说明本文所使用的计算方法和模型是合理的, 可以使用上述参数探究 β -Ga₂O₃ 的电子结构和光电性质.

通过表 1 可以发现, 晶格常数 b 值和 c 值比掺杂前减小, 这是由于 Si 离子半径 (0.041 nm)^[33] 比 Ga(1) 离子半径 (0.047 nm)^[24] 小所致. 此外, 掺杂后 Ga₃₁O₄₈Si₁, Ga₂₃O₃₆Si₁, Ga₁₅O₂₄Si₁, Ga₇O₁₂Si₁ 的体积常数大于未掺杂 Ga₈O₁₂, 并随着掺杂浓度的增加而逐渐增大, 这主要是由于库仑斥力和 Si, Ga 离子半径差异的共同作用导致. 因为 Si⁴⁺ 取代 Ga³⁺ 会产生多余的自由电子, 从而增强库仑斥力, 进而增加超胞体积. 虽然 Si 离子半径小于 Ga(1) 离子半径, 导致晶格常数 b 值和 c 值比掺杂前减小, 但库仑斥力的作用比离子半径差的影响更大. 因此, 综合后的作用效果是 Ga₃₁O₄₈Si₁, Ga₂₃O₃₆Si₁, Ga₁₅O₂₄Si₁, Ga₇O₁₂Si₁ 的体积常数大于未掺杂 Ga₈O₁₂ 的体积常数. 随着 Si 掺杂浓度上升, 部分晶格常数的变化并非呈现线性, 这是因为我们选择了确定的 Si 掺杂浓度 (1.25% , 1.67% , 2.50% 和 5.00%), 将模型沿不同方向扩胞导致的. 因晶胞中 a , b , c 轴的长度不同, Si⁴⁺ 在不同晶格方向发挥的库仑斥力效果不同, 导致部分晶格常数的变化呈现非线性, Li 等^[23] 采用第一性原理计算 Ga₂O₃ 也出现了类似的现象.

表 1 GGA+ U 方法优化后未掺杂和 Si 掺杂 β -Ga₂O₃ 的晶格参数
 Table 1. Lattice parameters of undoped and Si-doped β -Ga₂O₃ optimized using GGA+ U method.

Models	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	β	$V/\text{\AA}^3$	E_f/eV	
						O-Rich	O-Poor
Exp. ^[32]	12.220	3.038	5.786	—	—	—	—
0%	12.276	3.065	5.845	104.050	213.329	—	—
1.25%	12.359	3.061	5.844	104.025	214.469	5.479	-3.301
1.67%	12.347	3.063	5.847	104.117	214.511	6.121	-2.659
2.50%	12.391	3.061	5.843	104.058	214.961	6.471	-2.309
5.00%	12.719	3.031	5.817	103.047	218.442	6.638	-2.142

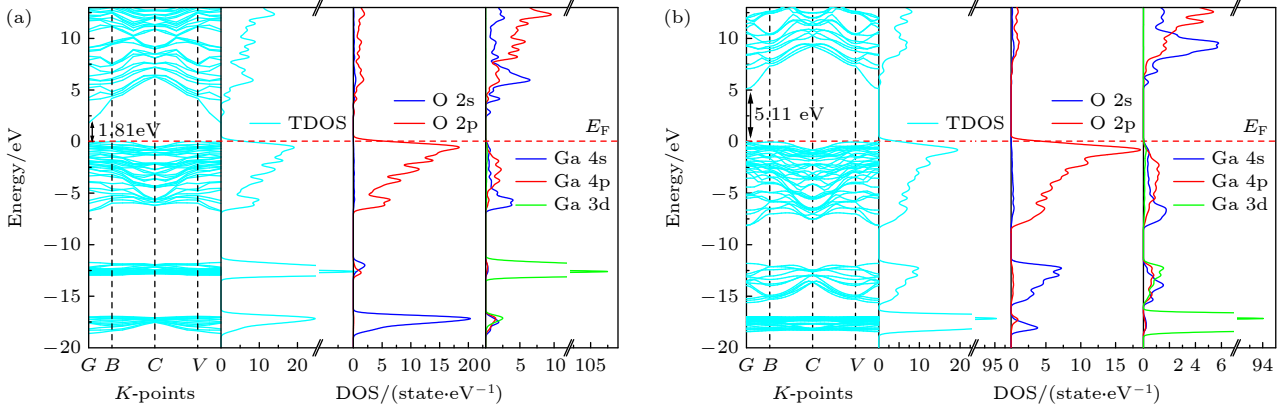

 图 3 β -Ga₂O₃ 的能带结构和对应的态密度图谱 (a) GGA; (b) GGA+ U

 Fig. 3. Band structure and corresponding density of states plots of β -Ga₂O₃: (a) GGA; (b) GGA+ U .

为说明 Hubbard U 值对能带结构的影响, 计算了 GGA 和 GGA+ U 方法下 β -Ga₂O₃ 的能带结构和态密度 (DOS), 如图 3 所示. 布里渊区的高对称点位于 $G(0, 0, 0)$, $B(0, 0, 0.5)$, $C(0, 0.5, 0.5)$ 和 $V(0, 0, 0.5)$, 能级零点为费米面 (水平虚线). 由图 3 可以看到, β -Ga₂O₃ 在 G 点既有导带最小值 (CBM), 又有价带最大值 (VBM), 说明 β -Ga₂O₃ 是直接带隙半导体, 这与实验结果一致^[21]. 在图 3(a) 中可以看出, 在 GGA 近似下, β -Ga₂O₃ 的带隙仅为 1.81 eV, 与 4.9 eV 的实验结果有明显偏差^[22]. 此外, 上价带宽仅为 6.67 eV, 与实验值 (约 7.37 eV) 不一致^[34]. 更重要的是, Ga-3d 态峰值位于 VBM 以下的 12.61 eV 处, 这与 17.12 eV 的实验结果偏差很大^[27]. 为了消除上述偏差, 采用 GGA+ U 法进行计算, 校正后 β -Ga₂O₃ 的带隙约为 5.11 eV, 与实验值^[35] 相符, 如图 3(b) 所示. 同时, 上价带宽为 7.78 eV, Ga-3d 态峰值为 -7.11 eV, 与实验结果 -17.12 eV 吻合良好, 因此用 GGA+ U 法计算出的电子结构是合理的. 除此之外, 在图 3(b) 还可看到, CBM 和 VBM 分别是来自 Ga-4s 和 O-2p 轨道电子的贡献, 因此, β -Ga₂O₃ 的带隙是由 Ga-4s 和 O-2p 状态决定, 这与其他计算结果相一致^[36].

3.2 掺杂形成能

形成能是预测掺杂体系稳定性和制备可能性的一个重要物理量. 为了探究取代 Si 掺杂 β -Ga₂O₃ 的结构稳定性, 根据 (1) 式计算掺杂体系形成能 E_f ^[37]:

$$E_{f(\text{Ga+Si})} = E_{(\text{GaOSi})} - E_{(\text{Ga}_2\text{O}_3)} - \mu_{\text{Si}} + \mu_{\text{Ga}}, \quad (1)$$

式中, $E_{(\text{GaOSi})}$ 为 Si 掺杂 β -Ga₂O₃ 体系的总能量; $E_{(\text{Ga}_2\text{O}_3)}$ 为 β -Ga₂O₃ 的总能量; μ_{Si} 和 μ_{Ga} 分别为 Si 原子和 Ga 原子的化学势; 化学势与材料的生长气氛有关, 是影响 Si 掺杂 β -Ga₂O₃ 形成能的重要因素. 因此考虑了 O 气氛 (富 O) 和非 O 气氛 (贫 O), 计算了 Ga₃₁O₄₈Si₁, Ga₂₃O₃₆Si₁, Ga₁₅O₂₄Si₁ 以及 Ga₇O₁₂Si₁ 在富 O 和贫 O 条件下的形成能. 在热平衡条件下 $E_{(\text{Ga}_2\text{O}_3)} = 2\mu_{\text{Ga}} + 3/2\mu_{\text{O}_2}$, 贫 O 条件下 $\mu_{\text{Ga}} = \mu_{\text{Ga}}(\text{贫 O})$, 在富 O 条件下 $\mu_{\text{Ga}} = \mu_{\text{Ga}}(\text{贫 O}) + \Delta H_f$ ^[36]. 将计算得到的数据代入 (1) 式后, 得到各掺杂系统的形成能如表 1 所列.

由表 1 可知, 贫 O 条件下的形成能比富 O 条件下的形成能低, 因能量越低越稳定, 说明 Si 掺杂 β -Ga₂O₃ 在贫 O 条件下优先形成, 且稳定性较高^[29]. 在掺杂体系中, 不同掺杂浓度对应的形成能大小顺序为 Ga₃₁O₄₈Si₁ < Ga₂₃O₃₆Si₁ < Ga₁₅

$\text{O}_{24}\text{Si}_1 < \text{Ga}_7\text{O}_{12}\text{Si}_1$. $\text{Ga}_{31}\text{O}_{48}\text{Si}_1$ 体系 (Si 掺杂浓度为 1.25%) 的形成能最低, 稳定性最好, 说明当掺杂浓度较低时, 体系的形成能也较低, 体系相对稳定. 因此, 为保证制备的可能性和体系的稳定性, 实验过程中应采取微量掺杂的方案.

3.3 能带结构

为了探究不同浓度 Si 掺杂对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 电子结构和光电性能的影响, 计算了 $\text{Ga}_{31}\text{O}_{48}\text{Si}_1$, $\text{Ga}_{23}\text{O}_{36}\text{Si}_1$, $\text{Ga}_{15}\text{O}_{24}\text{Si}_1$ 和 $\text{Ga}_7\text{O}_{12}\text{Si}_1$ 的能带结构, 如图 4 所示. 可以看出, 各掺杂浓度下 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的能带宽度在 5.04—4.78 eV 之间, 与实验值符合较好^[16,38], 这说明将 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中 O-2p 和 Ga-3d 的 U 值分别设为 8.35 和 14.00 eV 是合理的. 由图 4 还可以看出, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 导带底能级起伏较大, 价带顶相对平滑, 说明导带底的电子有效质量较小, 而价带顶的空穴有效质量相对较大. 在图 4(a)—(d) 中, $\text{Ga}_{31}\text{O}_{48}\text{Si}_1$, $\text{Ga}_{23}\text{O}_{36}\text{Si}_1$, $\text{Ga}_{15}\text{O}_{24}\text{Si}_1$ 和 $\text{Ga}_7\text{O}_{12}\text{Si}_1$ 体系的能带宽度分别为 5.04, 5.00, 4.94 和 4.78 eV, 由大到小依次为 $\text{Ga}_{31}\text{O}_{48}\text{Si}_1 > \text{Ga}_{23}\text{O}_{36}\text{Si}_1 > \text{Ga}_{15}\text{O}_{24}\text{Si}_1 > \text{Ga}_7\text{O}_{12}\text{Si}_1$, 即 1.25% > 1.67% > 2.50% > 5.00%. 与图 3(b) 中的未掺杂体系相比, Si 原子比 Ga 原子能提供更多的价电子, 且整个能带结构向低能方向移动, 费米能级进入导带, 显示出 n 型掺杂特征. 因此, Si 掺杂后的电导率显著提高, 这与实验结果相一致^[16,17,39].

图 4 还显示出掺杂体系的能带宽度随着掺杂浓度的增加而减小. 究其原因, 导带底和价带顶均向低能级移动, 但导带底的减小幅度更大. 因此,

总体上导致能带宽度缩小^[40]. 5.00% 掺杂浓度相对于未掺杂和低掺杂浓度的能带结构, 明显改变了其结构. 重掺杂使导带和价带分裂出更多的带, 进而影响了能带的结构, 减小了能带宽度. 但不同的 Si 掺杂浓度并没有改变 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 作为直接带隙半导体的性质. Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的光学禁带 E_g^0 (定义为价带顶 (VBM) 到费米能级的距离) 大于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的能带, 随着掺杂浓度的增加光学带隙增大, 这与后面 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的吸收光谱一致. 更大的光学带隙意味着 Si 掺杂可以提高 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在深紫外光中的透光率, 这对于紫外透明导电氧化物 (TCO) 材料的制备具有重要意义.

3.4 态密度

与能带结构对应的总态密度 (TDOS) 和分态密度 (PDOS) 也是很重要的数据, 分析这些数据可以解释杂质的起源. 不同 Si 掺杂浓度 0% (Ga_8O_{12}), 1.67% ($\text{Ga}_{23}\text{O}_{36}\text{Si}_1$), 5.00% ($\text{Ga}_7\text{O}_{12}\text{Si}_1$) 和 Si 的 TDOS 和 PDOS, 如图 5 所示, 随着 Si 浓度的增加, 态密度 (DOS) 逐渐向低能方向移动, 费米能级进入导带, 这与 3.3 节的能带结构结果相符合. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的价带主要由 O-2p, Ga-4s 和 Ga-4p 态组成, 其中最大值被 O-2p 态所占据. 导带主要由 Ga-4s, O-2p 和 Ga-4p 态组成, 其最小值被 Ga-4s 态所占据. 因此, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的带隙是由 O-2p 和 Ga-4s 态所决定的. 同时, 能带结构中导带底比价带顶的减小幅度更大, 说明 Ga-4s 比 O-2p 的作用效果更明显, 这是由于 Si 离子取代 Ga 离子后自由电子增多所致. 从图 5(a)—(c) 可以看出, 未掺杂系

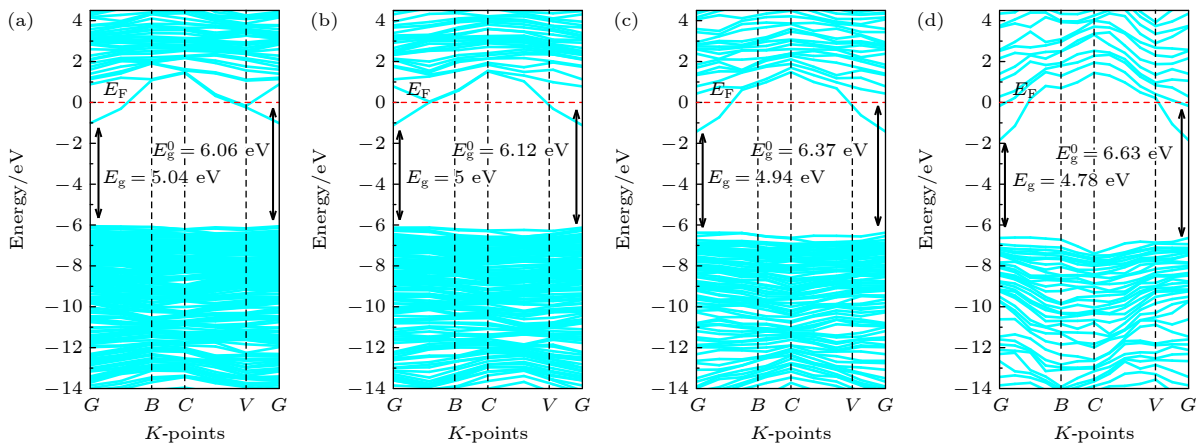


图 4 不同 Si 掺杂浓度的能带结构图谱 (a) 1.25% ($\text{Ga}_{31}\text{O}_{48}\text{Si}_1$); (b) 1.67% ($\text{Ga}_{23}\text{O}_{36}\text{Si}_1$); (c) 2.50% ($\text{Ga}_{15}\text{O}_{24}\text{Si}_1$); (d) 5.00% ($\text{Ga}_7\text{O}_{12}\text{Si}_1$)
 Fig. 4. Band structure plots of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ with different Si doping concentrations: (a) 1.25% ($\text{Ga}_{31}\text{O}_{48}\text{Si}_1$); (b) 1.67% ($\text{Ga}_{23}\text{O}_{36}\text{Si}_1$); (c) 2.50% ($\text{Ga}_{15}\text{O}_{24}\text{Si}_1$); (d) 5.00% ($\text{Ga}_7\text{O}_{12}\text{Si}_1$).

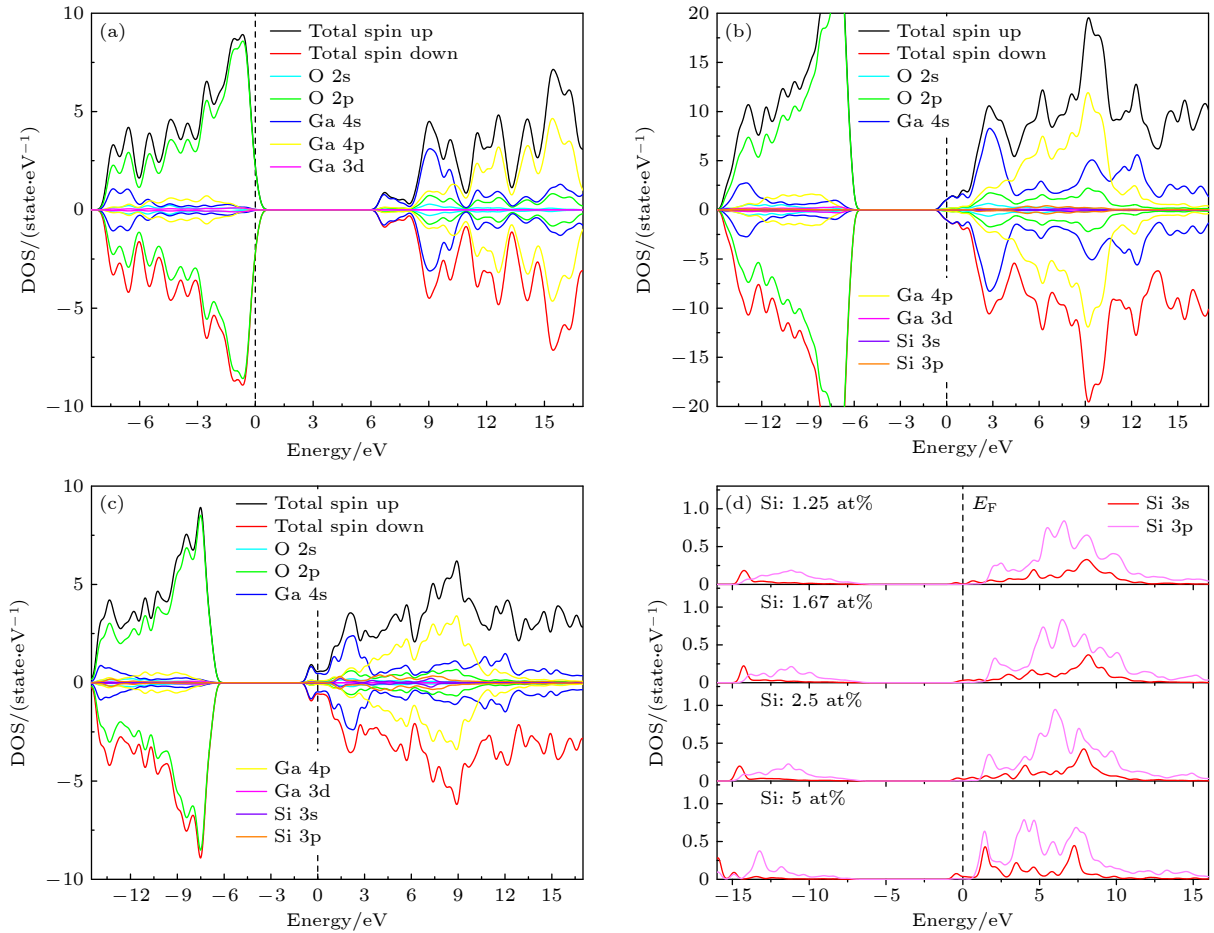


图5 不同Si掺杂浓度的DOS图谱 (a) 0% (Ga_8O_{12}); (b) 1.67% ($\text{Ga}_{23}\text{O}_{36}\text{Si}_1$); (c) 5.00% ($\text{Ga}_7\text{O}_{12}\text{Si}_1$). (d) 不同Si掺杂浓度的PDOS图谱
 Fig. 5. DOS for different Si doping concentrations: (a) 0% (Ga_8O_{12}); (b) 1.67% ($\text{Ga}_{23}\text{O}_{36}\text{Si}_1$); (c) 5.00% ($\text{Ga}_7\text{O}_{12}\text{Si}_1$). (d) PDOS for different Si doping concentrations.

统自旋向上和自旋向下的 TDOS 是完全对称的, 说明系统的总磁矩为 $0 \mu_B$, 是非磁性的. 不同 Si 掺杂浓度 $\text{Ga}_{23}\text{O}_{36}\text{Si}_1$ 和 $\text{Ga}_7\text{O}_{12}\text{Si}_1$ 系统的自旋向上和自旋向下 TDOS 也完全对称, 表明掺杂体系也是非磁性的. 相反, 若系统的总磁矩不为 $0 \mu_B$, 则自旋向上和向下的 TDOS 是不对称的, 例如 Yang 等^[36] 关于 Nb 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 Guo 等^[41] 关于 Zn 和 Cu 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系统的总磁矩不为 0 (即自旋向上和向下的 TDOS 是不对称). 因此, 无论掺杂与否, 系统都不会显现磁性, 不会对自旋电子产生影响. 图 5(d) 显示了 Si 的 3s3p 轨道电子的 PDOS 变化. 由图 5(d) 可以看出, 随着取代 Si 浓度的增加, 费米能级进入导带增多, 这表明更多的自由电子被掺入的 Si 所吸引和诱导, 并填充到 CBM, 进而改善 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的电导率. 更重要的是, CBM 是被 Si-3s 轨道电子所占据, 说明 Si-3s 轨道为改善 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的电导率做出了部分贡献.

3.5 差分电荷密度分布

通过分析差分电荷密度, 可以进一步了解 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中原子间的电荷分布和成键情况^[23,42]. 图 6 给出了未掺杂和 Si 掺杂浓度为 5.00% 的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 (010) 面差分电荷密度分布. 原子间电子密度的变化可以用来表示电子得失的程度, 得电子区域用红色表示, 失电子区域用蓝色表示; 颜色条显示了 $-0.1461\text{--}0.7376 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 的范围. 可以观察到, 在 Ga 原子和 O 原子之间有显著的电子得失, 这表明在 Ga 原子和 O 原子之间存在较强的静电相互作用.

掺杂前后, Ga_2O_3 晶格中的原子间相互作用和体系中电荷分配均有不同. 在图 6(a) 中, 可以清楚地看到 Ga 和 O 之间的键合具有共价特性, 其 Ga 原子失去电子, O 原子得到电子^[43]. 由于 Ga 原子和 O 原子的负电性相差较大, 大部分价电子被吸引到 O 原子周围. 图 6(b) 是 Si 掺杂后的差分电荷密度分布情况, 与未掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 相比, Si 原子与

其近邻 O(2) 和 O(3) 原子间共价性较 Ga(1) 原子强. 当掺杂 Si 原子替换 Ga(1) 原子后, 负电性比 Ga(1) 原子强, 所以与 Ga(1) 原子相比, Si 原子吸引电子的能力更接近 O 原子, 它们之间电子公有化程度加强. 因此 Si 掺杂能够提高 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的导电性. 此外, 与掺杂前相比, Si 近邻 O 原子周围的电荷分布表现出各向异性, O(2) 和 O(3) 原子的电子云中心偏向于 Si 原子, 而离 Si 原子较远的 O 原子电荷密度分布变化不大.

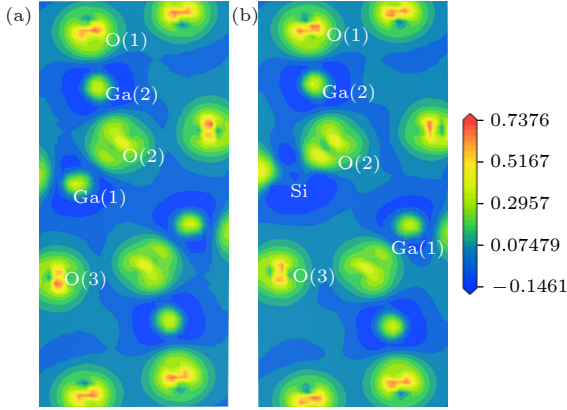


图 6 未掺杂 (a) 和 Si 掺杂浓度为 5.00% (b) 的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 010 面差分电荷密度分布图

Fig. 6. Differential charge density distribution of undoped (a) and Si-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (010) surface with a doping atomic concentration of 5.00% (b).

3.6 光学性质

通过计算分析介电函数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 和吸收光谱, 可以评估材料的光学性质^[41]. 介电函数: $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 被分为实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\varepsilon_2(\omega)$, 实部与材料内储存的能量有关, 虚部与能量损失或光吸收系数有关. $\varepsilon_2(\omega)$, $\varepsilon_1(\omega)$ 和吸收系数可以表示为^[44,45]

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{c}{\omega^2} \sum_{\mathbf{V}, \mathbf{C}} \int_{\text{BZ}} \frac{2}{(2\pi)^2} |\mathbf{M}_{\mathbf{C}, \mathbf{V}}(\kappa)|^2 \times \delta(E_{\mathbf{C}}^{\kappa} - E_{\mathbf{V}}^{\kappa} - \hbar\omega) d^3\kappa, \quad (2)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \rho_0 \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

其中, \mathbf{M} 为偶极子矩阵, \mathbf{C} 和 \mathbf{V} 分别表示初始态和最终态; k 为波函数向量; ρ_0 为积分主值.

图 7 给出了未掺杂和不同浓度 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

的介电函数虚部曲线图. 可以看到, 当 Si 掺杂后, $\varepsilon_2(\omega)$ 主峰增强, 但随着 Si 掺杂浓度的增加, $\varepsilon_2(\omega)$ 主峰又逐渐减小. 众所周知, $\varepsilon_2(\omega)$ 表征了材料对电磁辐射的吸收和能量损耗, 当少量 Si 掺入后, 材料吸收电磁波的能力增强, 可以激发更多导电电子. 但随着掺杂浓度的增加, 吸收能力下降, 因此导电性受到抑制, 这和实验结果一致^[16]. $\varepsilon_2(\omega)$ 的峰位可以用电子结构来解释, 所有体系的主峰位于 10 eV 左右, 结合图 5 的 DOS 结果, 分析认为这是由于价带 O-2p 态向导带 Ga-4s 态的带间跃迁引起的. 此外, 当 Si 掺杂浓度达到 5% 时, 发现在低能端有明显的吸收, 可能是因为重掺杂导致带隙减小, 在费米能级附近出现了 Si-3s 轨道引起的杂质能级, 进而价带 O-2p 到杂质能级之间的跃迁产生了低能吸收, 这和图 5(d) 的 PDOS 结果相符合. 还可以看到, Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的吸收带边上升速度比未掺杂的要慢. 结合图 4 的结构分析, 认为这是由于随着掺杂浓度的增加, 光学带隙也逐渐增加, 因此电子在进行跃迁时需要更多的能量, 进而带边上升向高能方向移动, 出现了蓝移现象.

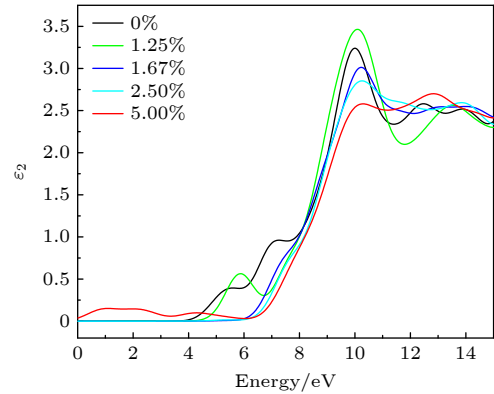


图 7 未掺杂和不同浓度 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的介电函数虚部

Fig. 7. Imaginary part of dielectric function of undoped and Si-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ with different Si concentrations.

图 8 绘制了 Ga_8O_{12} , $\text{Ga}_{31}\text{O}_{48}\text{Si}_1$, $\text{Ga}_{23}\text{O}_{36}\text{Si}_1$, $\text{Ga}_{15}\text{O}_{24}\text{Si}_1$, $\text{Ga}_7\text{O}_{12}\text{Si}_1$ 的吸收系数与波长的关系, 插图显示了 300—790 nm 可见光区域的光吸收系数. 由图 8 可以看出, 所有样品在波长小于 260 nm 的紫外范围内都有较大的光吸收, 表明 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 具有较强的深紫外光探测能力. 吸收强度的变化是由电子结构的改变引起的, 由图 8 得知, 随着掺杂浓度的增加, 吸收强度逐渐降低 (红色虚线区域), 带隙变窄, 电子从价带顶向导带低跃迁所需

的能量减少, 而 Si 掺杂后引入的杂质能级增多, 因此价带与杂质能级之间和杂质能级与导带之间的吸收增强, 导致带带吸收减弱. 在可见光区域, 其吸收光谱的强度随着掺杂浓度的增加而逐渐增加. 可见光区域的光吸收是由于杂质能级与导带之间的跃迁引起的^[30]. 当掺杂浓度较高时, 吸收增强, 因此可见光区域的光吸收随 Si 的增加而增加, 最高的掺杂浓度具有最好的光吸收性能, 该结果为深紫外光电探测器件的设计和制备提供了一定的参考.

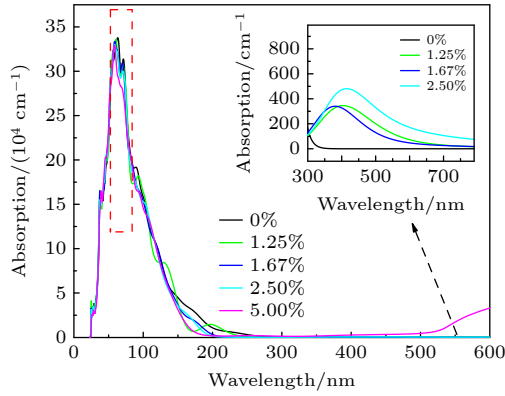


图 8 未掺杂和不同浓度 Si 掺杂 β - Ga_2O_3 的吸收光谱, 插图为局部区域 (300—790 nm) 吸收光谱放大图

Fig. 8. Absorption spectra of undoped and Si-doped β - Ga_2O_3 with different Si concentrations, illustrated as enlarged absorption spectra of a local region (300–790 nm).

3.7 迁移率和电导率分析

对于高掺杂浓度的掺杂半导体 (如: $>10^{19} \text{ cm}^{-3}$), 影响其光学带隙的主要有两种相互竞争机制, 分别是伯斯坦-莫斯效应^[46,47]和带隙重正化效应^[47]. 伯斯坦-莫斯效应由于费米带填充效应导致带隙扩大, 记为 ΔE_{BM} . 带隙重正化效应由于多体带隙重正化效应和半导体-金属跃迁效应而导致带隙变窄, 记为 ΔE_{BGN} . ΔE_{BM} 和 ΔE_{BGN} 可以表示为^[48]

$$E_{\text{g}}^0 = E_{\text{g}0} + \Delta E_{\text{BM}} - \Delta E_{\text{BGN}}, \quad (5)$$

$$E_{\text{g}} = E_{\text{g}0} - \Delta E_{\text{BGN}}, \quad (6)$$

其中, $E_{\text{g}0}$ 为未掺杂的 β - Ga_2O_3 的能量带隙, E_{g}^0 为光学带隙, E_{g} 为掺杂的能量带隙.

根据图 3(b) 和图 4 中的能带结构示意图, $E_{\text{g}0} = 5.11 \text{ eV}$, 随着 Si 掺杂浓度的增加, $\text{Ga}_{31}\text{O}_{48}\text{Si}_1$ (1.25%), $\text{Ga}_{23}\text{O}_{36}\text{Si}_1$ (1.67%), $\text{Ga}_{15}\text{O}_{24}\text{Si}_1$ (2.50%) 和 $\text{Ga}_7\text{O}_{12}\text{Si}_1$ (5.00%) 体系的 E_{g} 分别为 5.04, 5.00, 4.94

和 4.78 eV. 通过 (5) 式和 (6) 式, 可得 Si 掺杂浓度的 ΔE_{BM} 分别为 1.02, 1.12, 1.43 和 1.85 eV, ΔE_{BGN} 分别为 0.07, 0.11, 0.17 和 0.33 eV.

另外, 电子有效质量 m_{e}^* 与 ΔE_{BM} 的关系如下^[11]:

$$\Delta E_{\text{BM}} = \frac{h^2}{8m_{\text{e}}^*} \left(\frac{3n_{\text{e}}}{\pi} \right)^{2/3}, \quad (7)$$

式中, h 是普朗克常数, n_{e} 是电子浓度. 根据 (7) 式可以得到不同 Si 掺杂浓度 (1.25%, 1.67%, 2.50% 和 5.00%) 的电子有效质量 m_{e}^* 分别为 $0.3875m_{\text{e}}$, $0.3529m_{\text{e}}$, $0.2764m_{\text{e}}$, $0.2137m_{\text{e}}$ (m_{e} 为电子质量). n 型半导体材料的电导率可以表示为^[49]

$$\sigma = n_{\text{e}}qu = \frac{n_{\text{e}}q^2\tau}{m_{\text{e}}^*} \propto \frac{n_{\text{e}}q^2}{m_{\text{e}}^*N_{\text{i}}}, \quad (8)$$

其中, q 为电子电荷, μ 为电子迁移率, τ 是与电离浓度 (N_{i}) 和热力学温度有关的弛豫时间. 由 (8) 式可知, 电导率受电子浓度和迁移率的影响. 因电子浓度和迁移率都随着掺杂体系增加, 所以掺杂体系的电导率也逐渐增加^[24]. 根据 (8) 式量化分析, $\text{Ga}_{31}\text{O}_{48}\text{Si}_1$, $\text{Ga}_{23}\text{O}_{36}\text{Si}_1$, $\text{Ga}_{15}\text{O}_{24}\text{Si}_1$ 和 $\text{Ga}_7\text{O}_{12}\text{Si}_1$ 体系的电子迁移率分别为 $\mu_1/\mu_2 \approx 0.910$, $\mu_2/\mu_3 \approx 0.783$ 和 $\mu_3/\mu_4 \approx 0.772$. 结果表明, 随着 Si 掺杂浓度的增加, 电子迁移率逐渐增加.

最后, $\text{Ga}_{31}\text{O}_{48}\text{Si}_1$, $\text{Ga}_{23}\text{O}_{36}\text{Si}_1$, $\text{Ga}_{15}\text{O}_{24}\text{Si}_1$ 和 $\text{Ga}_7\text{O}_{12}\text{Si}_1$ 体系的电导率分别为 $\sigma_1/\sigma_2 \approx 1.159$, $\sigma_2/\sigma_3 \approx 0.582$ 和 $\sigma_3/\sigma_4 \approx 0.687$, 因此随着 Si 掺杂浓度的增加, 电导率逐渐增大; 并且电导率的增量是先增加后减小, 与前面介电函数 ϵ 函数数增的计算结果 (激发导电电子的能力先增强后减弱) 相符, 这也与 Hu 等^[16] 的实验结果和 Liu 等^[50] 的计算结果一致. 因此这一量化分析可以为 Si 掺杂的实验探究提供理论参考.

4 结论

采用基于 DFT 的 GGA+ U 方法计算了 Si 掺杂 β - Ga_2O_3 的形成能、能带结构、态密度、差分电荷密度和光电性质, 分析了 Si 掺杂对 β - Ga_2O_3 结构、能带结构和光电性质的影响规律, 主要得到以下结论.

1) 当 Ga-3d 态和 O-2p 态的 Hubbard U 参数分别设置为 14 eV 和 8.35 eV 时, β - Ga_2O_3 的计算带隙、Ga-3d 态峰位和上价带宽与实验结果基本

一致,可以改善 GGA 方法计算电子结构的不合理性.

2) 在进行取代掺杂时,取代 Ga(1) 原子的形成能较低,说明该体系是稳定的,在实验中 Si 原子可能优先取代 Ga(1) 原子;此外,在贫 O 状态下体系的形成能更低,表明贫 O 状态下制备的可行性更高.当 Si 取代 Ga(1) 后,其近邻 O(2) 和 O(3) 原子间共价性增强,电子公有化程度加强,且 Si 掺杂后总能带向低能端移动,费米能级进入导带和 Si-3s 轨道电子占据 CBM,从理论上解释了 Si 掺杂 β -Ga₂O₃ 提高导电性的原因.

3) 随着 Si 掺杂浓度的增加,电导率逐渐增大,其增量是先增加后减小,与介电函数 $\epsilon_2(\omega)$ 的主峰强度先增加后减小相符,吸收带边上升速度比未掺杂的减慢.吸收光谱在 260 nm 的紫外范围内有较大的光吸收,在可见光区域的强度随着掺杂浓度的增加而逐渐增加.

参考文献

- [1] Liu Z, Li L, Zhi Y S, Du L, Fang J P, Li S, Yu J G, Zhang M L, Yang L L, Zhang S H, Guo Y F, Tang W H 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 208501 (in Chinese) [刘增, 李磊, 支钰崧, 都灵, 方君鹏, 李山, 余建刚, 张茂林, 杨莉莉, 张少辉, 郭宇锋, 唐为华 2022 物理学报 **71** 208501]
- [2] Guo D Y, Li P G, Chen Z W, Wu Z P, Tang W H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 078501 (in Chinese) [郭道友, 李培刚, 陈政委, 吴真平, 唐为华 2019 物理学报 **68** 078501]
- [3] Kuang D, Xu S, Shi D W, Guo J, Yu Z N 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 038501 (in Chinese) [祝丹, 徐爽, 史大为, 郭建, 喻志农 2023 物理学报 **72** 038501]
- [4] Li X H, Zhang M, Yang J, Xing S, Gao Y, Li Y Z, Li S Y, Wang C J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 048501 (in Chinese) [李秀华, 张敏, 杨佳, 邢爽, 高悦, 李亚泽, 李思雨, 王崇杰 2022 物理学报 **71** 048501]
- [5] Mi W, Li Z, Luan C N, Xiao H D, Zhao C S, Ma J 2015 *Ceram. Int.* **41** 2572
- [6] Higashiwaki M, Sasaki K, Murakami H, Kumagai Y, Koukitu A, Kuramata A, Masui T, Yamakoshi S 2016 *Semicond. Sci. and Technol.* **31** 034001
- [7] Higashiwaki M, Jessen G H 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 060401
- [8] Hou Y, Jayatissa A H 2014 *Sens. Actuators, B* **204** 310
- [9] Zhang L Y, Yan J L, Zhang Y J, Li T, Ding X W 2012 *Phys. B: Condens. Matter* **407** 1227
- [10] Leedy K D, Chabak K D, Vasilyev V, Look D C, Boeckl J J, Brown J L, Tetlak S E, Green A J, Moser N A, Crespo A, Thomson D B, Fitch R C, McCandless J P, Jessen G H 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 012103
- [11] Zhang Y J, Yan J L, Zhao G, Xie W F 2010 *Phys. B: Condens. Matter* **405** 3899
- [12] Ahmadi E, Koksaldi O S, Kaun S W, Oshima Y, Short D B, Mishra U K, Speck J S 2017 *Appl. Phys. Express* **10** 041102
- [13] Yan H Y, Guo Y R, Song Q G, Chen Y F 2014 *Phys. B: Condens. Matter* **434** 181
- [14] Chen Z W, Wang X, Noda S, Saito K, Tanaka T, Nishio M, Arita M, Guo Q X 2016 *Superlattices Microstruct.* **90** 207
- [15] Guo Q X, Nishihagi K, Chen Z W, Saito K, Tanaka T 2017 *Thin Solid Films* **639** 123
- [16] Hu D Q, Wang Y, Zhuang S W, Dong X, Zhang Y T, Yin J Z, Zhang B L, Lv Y J, Feng Z H, Du G T 2018 *Ceram. Int.* **44** 3122
- [17] Xu C X, Liu H, Pan X H, Ye Z Z 2020 *Opt. Mater.* **108** 110145
- [18] Varley J B, Weber J R, Janotti A, Van de Walle C G 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 142106
- [19] Takakura K, Koga D, Ohyama H, Rafi J M, Kayamoto Y, Shibuya M, Yamamoto H, Vanhellefont J 2009 *Phys. B: Condens. Matter* **404** 4854
- [20] Gogova D, Wagner G, Baldini M, Schmidbauer M, Irmscher K, Schewski R, Galazka Z, Albrecht M, Fornari R 2014 *J. Cryst. Growth* **401** 665
- [21] 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]
- [22] Orita M, Ohta H, Hirano M, Hosono H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 4166
- [23] Li Y, Yang C H, Wu L Y, Zhang R 2017 *Mod. Phys. Lett. B* **31** 1750172
- [24] Dang J N, Zheng S W, Chen L, Zheng T 2019 *Chin. Phys. B* **28** 016301
- [25] Ma H L, Su Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 116701 (in Chinese) [马海林, 苏庆 2014 物理学报 **63** 116701]
- [26] Dong L P, Jia R X, Xin B, Peng B, Zhang Y M 2017 *Sci. Rep.* **7** 40160
- [27] Wei W, Qin Z X, Fan S F, Li Z W, Shi K, Sheng Z Q, Yi Z G 2012 *Nanoscale Res. Lett.* **7** 562
- [28] He H Y, Orlando R, Blanco M A, Pandey R, Amzallag E, Baraille I, Rérat M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 195123
- [29] Zheng T, Wang Q, Dang J N, He W, Wang L Y, Zheng S W 2020 *Comput. Mater. Sci.* **174** 109505
- [30] Shu T K, Miao R X, Guo S D, Wang S Q, Zhao C H, Zhang X L 2020 *Chin. Phys. B* **29** 126301
- [31] Kang B K, Mang S R, Go D H, Yoon D H 2013 *Mater. Lett.* **111** 67
- [32] Yoshioka S, Hayashi H, Kuwabara A, Oba F, Matsunaga K, Tanaka I 2007 *J. Phys. Condens. Matter* **19** 346211
- [33] Villora E G, Shimamura K, Yoshikawa Y, Ujiie T, Aoki K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 202120
- [34] Janowitz C, Scherer V, Mohamed M, Krapf A, Dwelk H, Manzke R, Galazka Z, Uecker R, Irmscher K, Fornari R, Michling M, Schmeißer D, Weber J R, Varley J B, Van de Walle C G 2011 *New J. Phys.* **13** 085014
- [35] Guo D Y, Wu Z P, Li P G, An Y H, Liu H, Guo X C, Yan H, Wang G F, Sun C L, Li L H, Tang W H 2014 *Opt. Mater. Express* **4** 1067
- [36] Yang X Y, Wen S M, Chen D D, Li T, Zhao C W 2022 *Phys. Lett. A* **433** 128025
- [37] Yang K, Dai Y, Huang B 2008 *Chem. Phys. Lett.* **456** 71
- [38] Luo J X, Gao H L, Deng J X, Ren J H, Zhang Q, Li R D, Meng X 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 028502 (in Chinese) [落巨鑫, 高红丽, 邓金祥, 任家辉, 张庆, 李瑞东, 孟雪 2023 物理学报 **72** 028502]
- [39] Oshima T, Matsuyama K, Yoshimatsu K, Ohtomo A 2015 *J. Cryst. Growth* **421** 23
- [40] Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T, Nishinaka H, Kamada Y 2008 *Phys. Status Solidi C* **5** 3088
- [41] Guo S Q, Hou Q Y, Zhao C W, Zhang Y 2014 *Chem. Phys.*

- Lett.* **614** 15
- [42] Litimein F, Rached D, Khenata R, Baltache H 2009 *J. Alloys Compd.* **488** 148
- [43] Shimamura K, Villora E G, Ujiie T, Aoki K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 201914
- [44] Mondal A K, Mohamed M A, Ping L K, Mohamad Taib M F, Samat M H, Mohammad Haniff M A S, Bahru R 2021 *Materials (Basel)*. **14** 604
- [45] Gajdoš M, Hummer K, Kresse G, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045112
- [46] Sarkar A, Ghosh S, Chaudhuri S, Pal A K 1991 *Thin Solid Films* **204** 255
- [47] Reynolds D C, Look D C, Jogai B 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 5760
- [48] Zheng S W, Fan G H, He M, Zhao L Z 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 057102 [郑树文, 范广涵, 何苗, 赵灵智 2014 物理学报 **63** 057102]
- [49] Hou Q Y, Lü Z Y, Zhao C W 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 197102 [侯清玉, 吕致远, 赵春旺 2014 物理学报 **63** 197102]
- [50] Liu J F, Gao S S, Li W X, Dai J F, Suo Z Q, Suo Z T 2021 *Cryst. Res. Technol.* **57** 2100126

Investigation of electronic structure and optoelectronic properties of Si-doped β -Ga₂O₃ using GGA+*U* method based on first-principle*

Zhang Ying-Nan Zhang Min[†] Zhang Pai Hu Wen-Bo

(School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

(Received 16 July 2023; revised manuscript received 17 September 2023)

Abstract

In this work, the formation energy, band structure, state density, differential charge density and optoelectronic properties of undoped β -Ga₂O₃ and Si doped β -Ga₂O₃ are calculated by using GGA+*U* method based on density functional theory. The results show that the Si-substituted tetrahedron Ga(1) is more easily synthesized experimentally, and the obtained β -Ga₂O₃ band gap and Ga-3d state peak are in good agreement with the experimental results, and the effective doping is more likely to be obtained under oxygen-poor conditions. After Si doping, the total energy band moves toward the low-energy end, and Fermi level enters the conduction band, showing n-type conductive characteristic. The Si-3s orbital electrons occupy the bottom of the conduction band, the degree of electronic occupancy is strengthened, and the conductivity is improved. The results from dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ show that with the increase of Si doping concentration, the ability to stimulate conductive electrons first increases and then decreases, which is in good agreement with the quantitative analysis results of conductivity. The optical band gap increases and the absorption band edge rises slowly with the increase of Si doping concentration. The results of absorption spectra show that Si-doped β -Ga₂O₃ has the ability to realize the strong deep ultraviolet photoelectric detection. The calculated results provide a theoretical reference for further implementing the experimental investigation and the optimization innovation of Si-doped β -Ga₂O₃ and relative device design.

Keywords: GGA+*U* method, Si-doped β -Ga₂O₃, electronic structure, optoelectronic property

PACS: 71.20.-b, 78.66.-w, 71.20.Nr, 02.70.-c

DOI: 10.7498/aps.73.20231147

* Project supported by the Liaoning Revitalization Talents Program, China (Grant No. XLYC1807170) and the University-Industry Collaborative Education Program of Ministry of Education, China (Grant No. 220900575223357).

[†] Corresponding author. E-mail: m.zhang@live.com

基于第一性原理GGA+*U*方法研究Si掺杂 β -Ga₂O₃电子结构和光电性质

张英楠 张敏 张派 胡文博

Investigation of electronic structure and optoelectronic properties of Si-doped β -Ga₂O₃ using GGA+*U* method based on first-principle

Zhang Ying-Nan Zhang Min Zhang Pai Hu Wen-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 017102 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231147

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231147>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同价态Mn掺杂InN电子结构、磁学和光学性质的第一性原理研究

First-principle study on electronic structures, magnetic, and optical properties of different valence Mn ions doped InN

物理学报. 2018, 67(8): 087501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172504>

Ga, Ge, As掺杂对锂离子电池正极材料Li₂CoSiO₄的电化学特性和电子结构影响的第一性原理研究

First-principles study of effects of Ga, Ge and As doping on electrochemical properties and electronic structure of Li₂CoSiO₄ serving as cathode material for Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190503>

第一性原理方法研究N-Pr共掺杂ZnO的电子结构和光学性质

Electronic and optical properties of n-pr co-doped anatase TiO₂ from first-principles

物理学报. 2019, 68(1): 017401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181531>

过渡金属(Cr, Mn, Fe, Co)掺杂对TiO₂磁性影响的第一性原理研究

First principle study of influence of transition metal (Cr, Mn, Fe, Co) doping on magnetism of TiO₂

物理学报. 2020, 69(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200644>

Sb,S共掺杂SnO₂电子结构的第一性原理分析

First principle study of electronic structure of Sb, S Co-doped SnO₂

物理学报. 2018, 67(21): 213102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181228>

FA_{1-x}Cs_xPbI_{3-y}Br_y钙钛矿材料优化及太阳电池性能计算

Simulation and property calculation for FA_{1-x}Cs_xPbI_{3-y}Br_y: Structures and optoelectronic properties

物理学报. 2021, 70(3): 036301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201387>