

Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的第一性原理计算与实验研究\*张易军 闫金良<sup>†</sup> 赵刚 谢万峰

(鲁东大学物理学院, 烟台 264025)

(2010年5月16日收到; 2010年7月1日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理平面波超软赝势(USPP)法,在广义梯度近似(GGA)下计算了本征 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和Si掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的能带结构、电子态密度、差分电荷密度和光学特性.在蓝宝石衬底(0001)晶面上用脉冲激光沉积(PLD)法制备了本征 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和Si掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜,测量了其吸收光谱和反射光谱.Si掺杂后 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的整个能带向低能端移动,呈现n型导电性,光学带隙增大,吸收带边蓝移,反射率降低.计算结果与相关实验结果完全符合.

**关键词:** 第一性原理, 超软赝势, 密度泛函理论, Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

**PACS:** 71.20.-b, 71.20.Nr, 78.20.-e, 71.15.Ap

## 1. 引言

单斜晶系  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  是一种禁带宽度达 4.9 eV 的宽禁带半导体材料,是目前所知道的禁带宽度最大的透明导电材料<sup>[1]</sup>,由于其从可见光到深紫外的透光特性和很高的热稳定性<sup>[2]</sup>,使其可以用来制作在紫外或深紫外波长范围内工作的新一代光电器件.本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  导电性很差,制约了其在光电领域的应用,近几年来通过掺杂提高  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  光电性能的理论 and 实验研究吸引了越来越多研究者的兴趣. Kenji<sup>[3]</sup> 和 Litimein 等<sup>[4]</sup> 分别用基于第一性原理的(FPLAPW)<sup>[5,6]</sup>方法研究了本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的电子结构和光学性能, Guangq 等<sup>[7]</sup>用广义梯度近似(GGA)<sup>[8-11]</sup>研究了 Mn 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的光电性能. Shigeo 等<sup>[12]</sup>用浮区法制备了电阻率低至  $7.92 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  的 Sn 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶体. Si 原子与 Sn 原子位于同一主族, Si 和 Sn 原子一样易失去 4 个价电子而显示 +4 价, Si<sup>4+</sup> 半径(40 pm)和  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  中八面体 Ga<sup>3+</sup> 半径(62 pm)接近<sup>[13]</sup>. Si 的氧化物和 Ga 的氧化物具有相近的熔点<sup>[13]</sup>,所以制备过程中能够保持较好的化学配比,这是 Si 掺杂优于 Sn 掺杂的地方.较好的晶格匹配和化学配比使得 Si 成为提高  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  光电性能的潜在掺杂元素越来越受到重视. 2008 年 Villora<sup>[13]</sup> 和 Kiyoshi<sup>[14]</sup> 等人分别研究了 Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶体的电学和光学性能. Yamaga<sup>[15]</sup> 发现 Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  中 Si 原子以替位 Ga 原子形式存在, Si 掺杂可以将  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的载流子浓度提高三个数量级,调节 Si 掺杂浓度可控制  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的电导率. Villora 等人<sup>[13]</sup> 发现 Si 掺杂可以大大提高  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的电导率和有效控制蓝光发射强度. 2009 年 Takakura 等人<sup>[16]</sup> 用磁控溅射制备了 Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜,发现其光学带隙随 Si 掺杂浓度的增而增加. 但是迄今为止尚未见有关 Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  第一性原理计算的相关报道. 本文对 Si 掺杂提高  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  光电性能的机理进行了理论解释,为实验提供理论指导.

## 2. 模型构建与计算方法

## 2.1. 模型构建

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的空间所属对称点群为  $B_2/m$ <sup>[3]</sup>, 晶胞由  $[\text{GaO}_6]$  八面体构成的双链沿  $b$  轴方向排列而成,链之间又以  $[\text{GaO}_4]$  相连接<sup>[17]</sup>,这种结构有利于自由电子的移动,从而有导电的结构基础<sup>[18]</sup>. 本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  和 Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的晶体结构如图 1

\* 国家自然科学基金(批准号:10974077),山东省自然科学基金(批准号:ZR2009GM035)和山东省高等学校科技计划项目(批准号:J10LA08)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: yanjinliang@yahoo.cn

和图 2 所示. 图 1 和图 2 中黑色原子为 O 原子, 灰色原子为 Ga 原子. 由图 1 可知,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  中有两种不同的 Ga 原子位置, 分别以 Ga(2) 和 Ga(1) 来标记, 同理有三种不同的 O 原子位置, 分别以 O(1), O(2) 和 O(3) 来标记. 不管是四面体的 Ga(1) 原子还是八面体的 Ga(2) 原子都被相应的 O 原子所包围, 掺杂时 Si 取代图 1 中 Ga(2) 原子成为图 2 所示. 计算所选电子组态为 O 原子的  $2s^2 2p^4$ , Ga 原子的  $3d^{10} 4s^2 4p^1$  和 Si 原子的  $3s^2 3p^2$ .

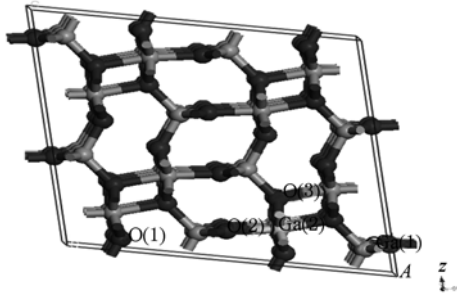


图 1 本征  $1 \times 2 \times 2$   $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  超晶胞示意图

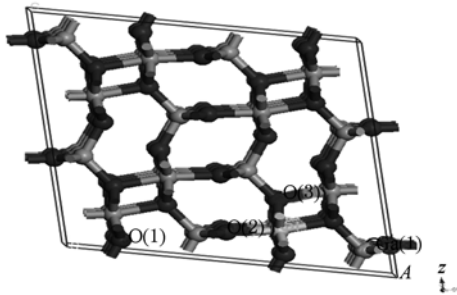


图 2 Si 掺杂  $1 \times 2 \times 2$   $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  超晶胞示意图

## 2. 2. 计算方法和参数

利用总能量平面波赝势方法, 将粒子势用赝势

替代, 电子波函数用平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势用 LDA 或 GGA 进行校正<sup>[19-20]</sup>, 它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法<sup>[21,22]</sup>. 赝势法的优点是将每个原子的内层核心电子及原子核的库仑作用简化为离子实对价电子的赝势作用. 由于忽略了核心电子的存在, 使得价电子在原子核附近变得平滑, 因而可以用较少的平面波来构造电子波函数, 从而使计算量大幅下降<sup>[23]</sup>. 为尽量减少平面波基矢个数, 本文用超软赝势 (ultrasoft pseudo-potential, USPP)<sup>[24,25]</sup> 来描述离子实与价电子之间的相互作用势. LDA 的缺陷是其忽略了电子密度梯度的影响, GGA 作为对 LDA 的改进<sup>[26]</sup>, 考虑了电子密度梯度变化的影响. 本文所有计算均在倒易  $\mathbf{K}$  空间中进行, 单个原子能量的收敛标准设为  $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{atm}^{-1}$ , 自洽场设为  $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{atm}^{-1}$ , 原子最大位移收敛标准设为  $1.0 \times 10^{-4} \text{ nm}$ , 平面波截断能量 ( $E_{\text{cut}}$ ) 为 380 eV, Brillouin 区的积分采用  $2 \times 8 \times 4$  Monkhorst-Pack<sup>[27-29]</sup> 特殊点对全 Brillouin 区进行求和. 为了确保计算结果准确可靠, 在计算其性质之前都采用 BFGS 算法对模型结构进行了优化.

## 3. 结果与讨论

### 3. 1. 晶格参数比较与分析

计算和实验所得相关晶格参数列于表 1. 从表 1 可以看出, 我们得到的晶格参数与实验值符合较好, 本文计算结果与 He 等人<sup>[17]</sup> 的结果非常接近. 掺杂后  $a$  值和  $b$  值比掺杂前减小, 这是由于 Si 原子半径 ( $1.46 \text{ \AA}$ ) 比 Ga(2) 原子半径 ( $1.81 \text{ \AA}$ ) 小所致.

表 1 Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  和本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的晶格参数

晶格常数	本征 GGA-PBE	本征 LDA-CA-PZ	Si 掺杂 GGA-PBE	Si 掺杂 LDA-CA-PZ	文献[29]理论本征值	文献[24]实验本征值
$a/\text{\AA}$	12.235	12.195	12.220	12.024	12.340	12.230
$b/\text{\AA}$	3.075	3.030	3.023	2.974	3.080	3.040
$c/\text{\AA}$	5.865	5.773	6.069	5.974	5.870	5.800
$\beta/(\text{\circ})$	103.680	103.710	105.610	105.910	103.900	103.000

### 3. 2. 本征 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的能带结构和态密度分析

#### 3. 2. 1. 能带结构和态密度分析

图 3 和图 4 分别为本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  和 Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的能带结构图, 其中  $\mathbf{K}$  点取为  $G(0\ 0\ 0)$ ,

$F(0\ 0\ 0.5)$ ,  $Q(0\ 0.5\ 0.5)$ ,  $Z(0\ 0\ 0.5)$ , 能级零点为费米面. 由图 3 知,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  为典型的直接带隙半导体, 导带底能级起伏较大, 价带顶相对平滑, 这说明价带顶的空穴有效质量较大, 而导带底的电子有效质量相对较小, 出现了两个导带极小 CBM, 分别位于  $G$  和  $Z$  所对应的  $k$  点处,  $G$  点能量值略低

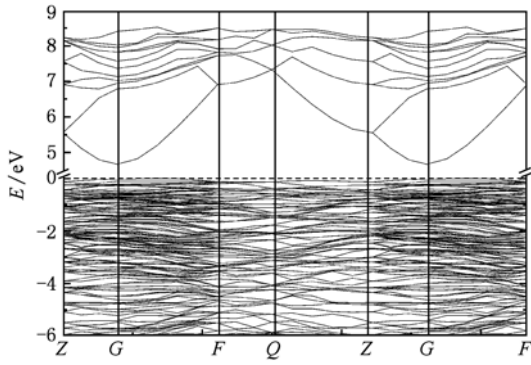


图3 本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的能带结构图

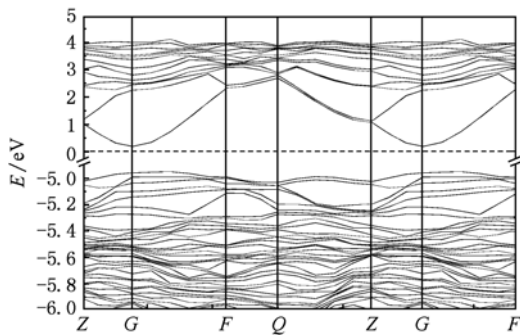


图4 Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的能带结构图

于 Z 点,故导带最低点出现在布里渊区原点 G 处,这和 Kenji<sup>[3]</sup> 和 He 等人<sup>[17]</sup> 的研究结果一致. 结合

态密度图 5 可知整个能带分为 4 个子带, 靠近费米面  $0 \sim -7.25$  eV 的上价带, 贡献主要来自 O 原子的 2p 态电子及 Ga 原子的 4s 和 4p 态电子, 且靠近费米能级的价带顶主要由 O 的 2p 态电子贡献. 位于  $-13 \sim -11.5$  eV 的中价带主要贡献为 Ga 的 3d 态电子; 对于  $-19 \sim -17$  eV 的下价带, 主要贡献来自 O 的 2s 态电子, Ga 的 4s 和 4p 态电子也有少量贡献. 对于在  $4.6 \sim 8.5$  eV 的导带而言, 主要贡献来自 Ga 的 4s 态电子, O 原子的 2p 态电子也有少量贡献, 导带底部主要来自 Ga 原子的 4s 态, 这与 Bnite 等人<sup>[30]</sup> 的结果一致. 从掺杂前和掺杂后  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  总态密度和分波态密度的对比可以看出, Si 掺杂导致  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的整体态密度向低能端移动. 由图 5(d) 和 (e) 可以看出 Si 掺杂后价带顶的主要贡献仍然是 O 的 2p 态, 不同的是 Si 原子的 3p 态也作出了不少贡献. 导带的主要贡献不再是 Ga 原子的 4s 态和 4p 态, 而是 Si 原子的 3s 态, 3p 态和 O 原子的 2p 态的共同作用构成.

Albanesi 等人<sup>[31]</sup> 用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测得 Ga 原子 3d 态的结合能为 20.4 eV, 对应的半高宽为 1.73 eV. 若把中价带到价带顶的带隙值作为实验上把 Ga-3d 态电子激发到价带顶所需能量的粗略估计值, Ga-3d 态到价带顶的能隙为 13.7 eV, 与实验报道的 15.7 eV 很接近, XPS 测得

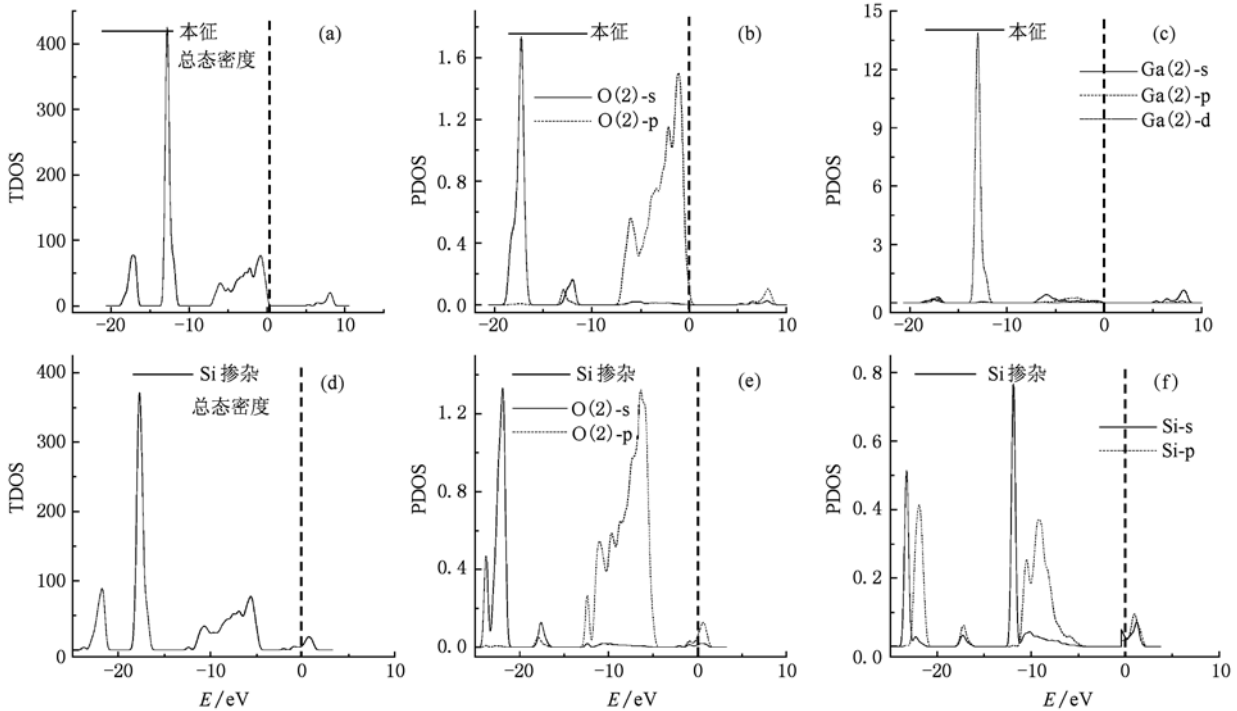


图5 Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  和本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的态密度

的半高宽 1.73 eV 也与计算所得价带的能带宽度 1.4 eV 非常接近. 还可以发现导带能级在  $Q$  点处发生了强烈简并. 对导带底能量最小值处进行抛物线拟合得到导带底电子有效质量, 发现有效质量呈现各向异性, 平均有效质量  $m^*/m_0$  为 0.343. 图 4 为 Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的能带结构图, 可以看出, Si 掺入后整个能带向低能端移动, 在 Brillouin 区原点  $G$  处导带的构成由掺杂前的 12 条能级变成了 13 条, 说明 Si 掺杂后部分能级简并解除. 由于位于 IV A 的 Si 比 III A 的 Ga 能够提供更多的价电子, 故 Si 掺杂后  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  呈现 n 型导电性. Si 掺杂后, 导带和价带都变得比掺杂前平滑, 说明掺杂后导带的电子和价带的空穴比掺杂前具有更大的有效质量. 尽管采用了近似处理, 计算所得本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  和 Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的光学带隙与实验值 4.9 eV<sup>[32]</sup> 和 5.3 eV 仍有差距, 这是由于在理论计算中, 激发态电子之间的关联作用被低估所致<sup>[4,33]</sup>, 但是和 He 等人<sup>[17]</sup> 的计算结果符合得很好. 若要得到精确的能隙(即导带结构), 可以用准粒子近似或 GW 方法处理<sup>[34]</sup>.

### 3.2.2. 差分电荷密度分布图分析

通过差分电荷密度分布图分析可以了解固体单胞中原子间的成键情况, 电荷分布, 转移和化学性质<sup>[35]</sup>. 计算所得本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  和 Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的差分电荷密度分布如图 6 和图 7 所示. 两种情况下, 其原子间的成键性质差异很大, 原子间相互作

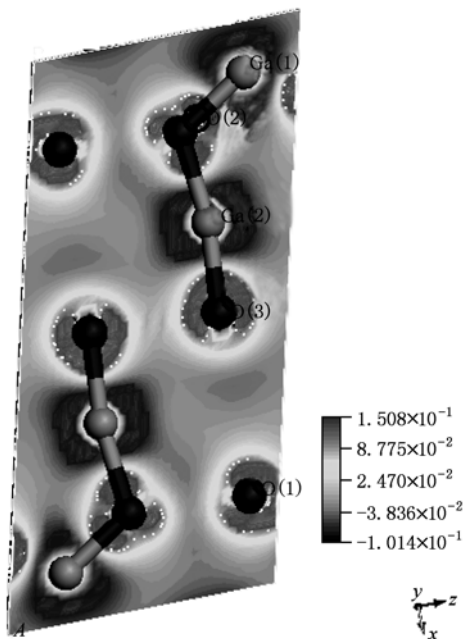


图 6 本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (010) 面差分电荷密度分布图

用也不同, 体系中电荷发生重新分配. 对本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  而言, Ga 原子失去电子, O 原子得到电子, Ga (1) 原子和其近邻的 O(2) 原子之间形成了明显的共价键<sup>[4,36]</sup>. Si 原子与其近邻 O(2) 和 O(3) 原子间共价性较 Ga(2) 原子强. 由于 Ga 和 O 的负电性相差较大, 大部分价电子被吸引到 O 原子周围; 图 7 中清楚地反映了掺杂 Si 原子及其近邻 O 原子的电荷分布情况. 当掺杂 Si 原子替换 Ga(2) 原子后, 负电性比 Ga(2) 原子强, 所以与 Ga(2) 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. 所以 Si 掺杂能够提高  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的导电性. 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 原子的电荷密度分布变化不大.

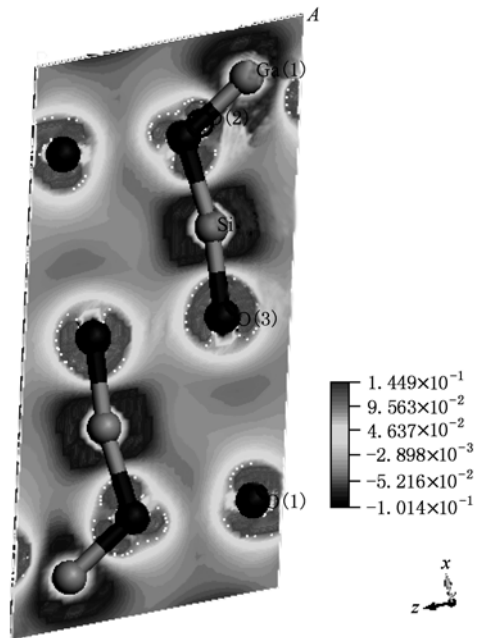


图 7 Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (010) 面差分电荷密度分布图

### 3.3. 本征 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的光学性质

本文用 CASTEP 软件包计算了本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  和 Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的吸收光谱和反射光谱, 为了验证计算结果的可靠性, 我们用脉冲激光沉积法在蓝宝石衬底(0001)晶面上制备了单晶性较好的本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  和 Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜, 系统真空度为  $7.5 \times 10^{-6}$  Pa. 以 KrF 为工作气体的准分子脉冲激光器的激光波长为 248 nm, 激光能量密度为  $7 \text{ J/cm}^2$ , 基底温度恒定在  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . 所有薄膜的厚度均为 400

nm, 脉冲激光频率为 3Hz, 氧分压为  $1.5 \times 10^{-3}$  Pa. 靶材为 5N  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷靶和 Si 掺杂 0.85 at% 的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷靶, 实验时靶和衬底同时旋转. 用双光束紫外可见分光光度计 (TU-1901), X 射线衍射仪 (JEOLJDX-3530), 电子探针显微分析仪 (EPMA-1600), X 射线荧光光谱仪 (XRF) 对  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜进行了表征.

X 射线荧光光谱仪测得 Si 掺杂  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜中 Si 的实际浓度为 0.76 at%, 略低于靶材中的 0.85 at%, 但是与理论计算的 0.78 at% 非常接近. 图 8 为理论计算和实验测量本征  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Si 掺杂  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的反射光谱, 在波长大于 300 nm 区域 Si 掺杂  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜反射率随波长增加缓慢减小, 在波长小于 300 nm 区域 Si 掺杂  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反射率随波长的减小非线性增加, Si 掺杂后反射率比掺杂前有所降低, 理论计算结果和实验结果规律基本一致.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 属于直接带隙半导体, 图 9 为通过绘制  $(\alpha h\nu)^2-h\nu$  关系图, 利用外推法得到的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光学带隙, 理论计算结果和实验结果都表明 Si 掺杂导致  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光学带隙增大, 这与 Shimamura<sup>[13]</sup> 和 Takakura<sup>[16]</sup> 等的实验结果一致. 这是由于 Si 替位掺杂 Ga 原子后能够提供较多的电子成为载流子, 这些电子跃迁到导带底占据了导带底的部分能级从而出现了 Burstein-Moss 展宽效应所致, 这些电子的出现同时也提高了  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电导率.

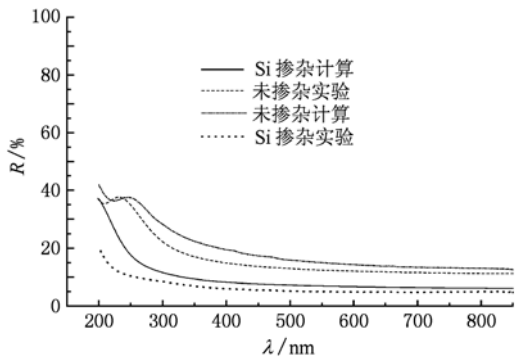


图 8 理论计算和实验测量的本征  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Si 掺杂  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反射光谱

由图 10 可知本征  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Si 掺杂  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜都出现了  $(\bar{4}02)$  和  $(\bar{6}03)$  两个较强的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰, 从强度和半高宽分析可知 Si 掺杂后  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的结晶质量略有变差, 且发现 Si 掺杂后  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的  $(\bar{4}02)$  和  $(\bar{6}03)$  峰位都向大角方向发生

了轻微移动, 这是由于 Si<sup>4+</sup> 半径比 Ga<sup>3+</sup> 半径小所致. 图 11 为 Si 掺杂  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的 EPMA 图, 图中亮点为 Si 元素, 我们可以看出 Si 在  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中均匀分布, 没有发现偏析现象.

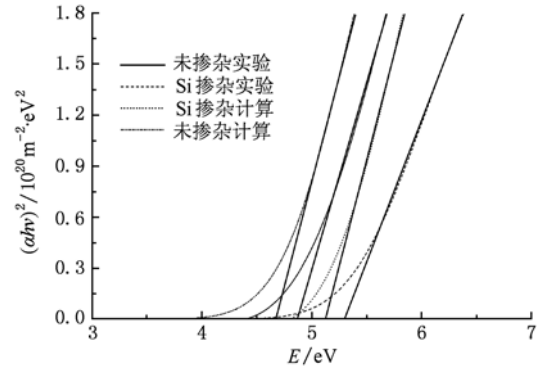


图 9 本征  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Si 掺杂  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的  $(\alpha h\nu)^2-h\nu$  关系图

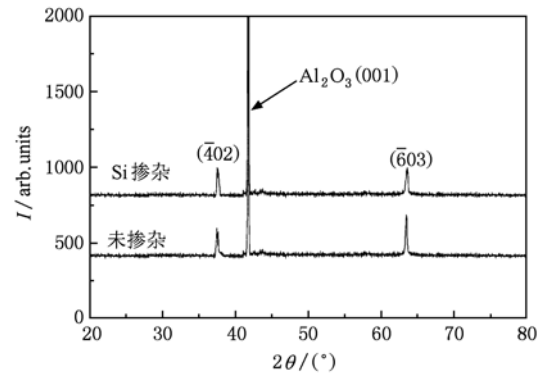


图 10 蓝宝石 (0001) 衬底上本征  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Si 掺杂  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的 XRD 图

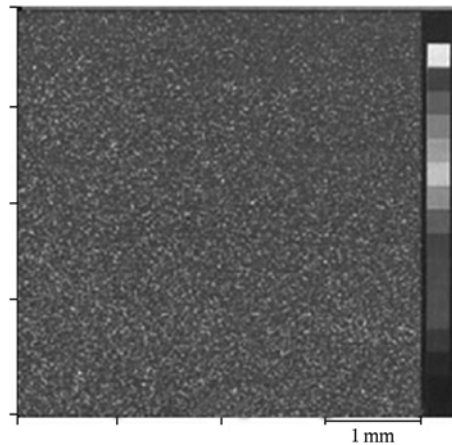


图 11 Si 掺杂  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的 EPMA 图

## 4. 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势法,在广义梯度近似和局域密度近似下计算了本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  和 Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的能带结构,电子态密度,差分电荷密度和光学特性.结果表明,Si 掺杂后  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的整个能带向

低能端移动,Si 掺杂后  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  呈现 n 型导电性,部分能级简并消除.当掺杂 Si 原子替换 Ga(2) 原子后,Si 原子与其近邻 O(2) 和 O(3) 原子间共价性加强,电子公有化程度加强.从理论上解释了 Si 掺杂能够提高  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  导电性的原因.Si 掺杂后  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  光学带隙增大,吸收带边蓝移,反射率降低.理论计算规律与相关实验规律基本符合.

- [1] Tippins H H 1965 *Phys. Rev.* **140** A316
- [2] Ueda U, Hosono H, Waseda R, Kawazoe H 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 933
- [3] Kenji Y 2004 *Solid. State. Commun.* **131** 739
- [4] Litimein F, Rached D, Khenata R, Baltache H 2009 *J. Alloy. Compd.* **20516** 9
- [5] Hai B, Xu F Q, 2004 *Chin. Phys.* **13** 2126
- [6] Ye H G, Chen G De, Zhu Y Z, Lü H M 2007 *Chin. Phys.* **16** 3803
- [7] Guang Q P, Chang T X, Yong J D B, Wu T W, Jun X 2008 *Scripta. Materialia.* **58** 943
- [8] Xing H Y, Fan G H, Zhang Y, Zhao D G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 450 (in Chinese) [邢海英、范广涵、章勇、赵德刚 2009 物理学报 **58** 450]
- [9] Wang Z J, Li S C, Wang L Y 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2992
- [10] Tang X, Lü H F, Ma C Y, Zhao J J, Zhang Q Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1066 (in Chinese) [唐鑫、吕海峰、马春雨、赵纪军、张庆瑜 2008 物理学报 **57** 1066]
- [11] Yang Z J, Guo Y D, Li J, Liu J C, Dai W, Cheng X L, Yang X D 2010 *Chin. Phys. B* **19** 077102
- [12] Shigeo O, Norihito S Z K, Naoki A, Masahiko T, Takamasa S, Kazuo N, Toetsu S 2008 *Thin. Solid. Films.* **516** 5763
- [13] Villora E G., Shimamura K, Yoshikawa Y, Ujiie T, Aoki K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 202120
- [14] Kiyoshi S, Encarnación G. V, Takekazu U, Kazuo A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 201914
- [15] M Yamaga 2003 *Phys. Rev. B* **68** 155207
- [16] Takakura K, Koga D, Ohyama H, Rafi J M, Kayamoto Y, Shibuya M, Yamamoto H, Vanhellefont J 2009 *Physica B* **404** 4854
- [17] He H Y, Orlando R, Miguel A, Blanco R P 2006 *Phys. Rev. B* **74** 195123
- [18] Zhang J G, Xiao C Q, Wu F 2005 *Journal. of Synthetic. Crystals* **34** 67 (in Chinese) [张俊刚、夏长泰、吴锋、裴广庆、徐军 2005 人工晶体学报 **34** 67]
- [19] Xing H Y, Fan G H, Zhou T M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3324 (in Chinese) [邢海英、范广涵、周天明 2009 物理学报 **58** 3324]
- [20] Liu Q, Cheng X L, Yang X D, Fan Y H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2684 (in Chinese) [刘强、程新路、杨向东、范勇恒 2009 物理学报 **58** 2684]
- [21] Deng Z H, Yan J F, Zhang F C, Wang X. W, Xu J P, Zhang Z Y 2007 *Acta. Photonica Sinica* **36** 110
- [22] Keiji W, Masatoshi S, Hideaki T 1999 *J. Electroanal. Chem.* **473** 250
- [23] Wang Q X, Xiong Z H, Rao J P, Dai J N, Le S P, Wang G P, Jiang F Y 2007 *Chinese. Journal. of Semiconductors* **28** 698 (in Chinese) [万齐欣、熊志华、饶建平、戴江南、乐淑萍、王古平、江风益 2007 半导体学报 **28** 698]
- [24] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [25] Feng J, Xiao B, Chen J C, Zhou T C 2009 *Solid State Sci.* **11** 259
- [26] Ouyang X F, Shi S I, Ouyang C Y, Jiang D Y, Liu D S, Ye Z Q, Lei M S 2007 *Chin. Phys.* **16** 3042
- [27] Gagarin S G, Kolbanovskii Y A, Polak L S 1972 *Theoretical And Experimental Chemistry* **8** 216
- [28] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [29] Pack J D, Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [30] Bnité L, gourier D, Minot C J 1994 *Solid State. Chem.* **113** 420
- [31] Albanesi E A, Sferco S J, Lefebvre I, Allan G, Hollinger G 1992 *Phys. Rev.* **46** 13260
- [32] Xing H Y, Fan G H, Zhao D G, He M, Zhang Y, Zhou T M, 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6513 (in Chinese) [邢海英、范广涵、赵德刚、何苗、章勇、周天明 2008 物理学报 **57** 6513]
- [33] Yuan Y 2006 *MS Thesis* ( Zhejiang: Zhejiang University) (in Chinese) [袁苑 2001 硕士论文(浙江:浙江大学)]
- [34] Feng J, Xiao B, Chen J C, Zhou T C 2009 *Solid State Communications* **149** 1569
- [35] Shen Y B, Zhou X, Xu M, Ding Y C, Duan M Y, Linghu R F, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3440 (in Chinese) [沈益斌、周勋、徐明、丁迎春、段满益、令狐荣锋、祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [36] Chen K, Fan G. H, Zhang Y 2008 *Acta. Phys. Sini.* **57** 1054 (in Chinese) [陈琨、范广涵、章勇 2008 物理学报 **57** 1054]

# First-principles calculation and experimental study of Si-doped $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> \*

Zhang Yi-Jun Yan Jin-Liang<sup>†</sup> Zhao Gang Xie Wan-Feng

(School of Physics, Ludong University, Yantai 264025, China)

(Received 16 May 2010; revised manuscript received 1 July 2010)

## Abstract

By using the first-principles ultra-soft pseudo-potential (USP) approach of the plane-wave based upon density functional theory (DFT), the energy band structure, electron density of states, difference in charge density and optical properties of the intrinsic  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Si-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were calculated under generalized gradient approximation (GGA). The intrinsic  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Si-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films were deposited on sapphire (0001) substrates by pulsed laser deposition (PLD), the optical absorption spectra and reflectance spectra were measured. The results showed that the whole energy band moved to the low energy side, the conductivity was n-type, the optical band gap increased, the absorption edge shifted to short wavelength, and the reflectivity decreased. The calculation results are consistent with experimental data.

**Keywords:** first-principles, ultra-soft pseudo-potential, density function, Si-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**PACS:** 71.20.-b, 71.20.Nr, 78.20.-e, 71.15.Ap

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974077), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2009GM035), and the Shandong Province Higher Educational Science and Technology Program (Grant No. J10LA08).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: yanjinliang@yahoo.cn