

# Sn、Cu掺杂的 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>能带的理论计算

李梦轲\*, 李旺, 柳婕, 刘阳, 刘俊, 刘畅, 刘源

辽宁师范大学物理与电子技术学院, 辽宁 大连

收稿日期: 2021年11月25日; 录用日期: 2021年12月23日; 发布日期: 2021年12月30日

## 摘要

本文基于MS 2018软件, 采用密度泛函第一性原理方法, 利用平面波超软赝势计算了 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>超胞掺杂不同含量Sn、Cu元素后的能带结构、态密度和分波态密度变化特性。研究发现, 在本征半导体 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>超胞中进行少量的Sn、Cu元素掺杂均可减小 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的禁带宽度, 增强其导电特性。少量Sn掺杂后,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的费米能级更接近导带, 表现出更明显的n型导电特性, 且其费米面附近的态密度明显增加。而少量Cu掺杂后, 价带上部还出现了浅受主能级, 导致 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的费米能级更接近其价带, 具有明显的p型导电特性。对比研究发现, 掺杂浓度越高, 费米面附近的态密度增加效果就越强, 这更有利于 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>半导体用于制备各类异质结晶体管和光电器件领域中。

## 关键词

氧化镓半导体, 第一性原理, 能带结构, 掺杂

# Theoretical Calculation of Energy Band on $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped with Sn and Cu Elements

Mengke Li\*, Wang Li, Jie Liu, Yang Liu, Jun Liu, Chang Liu, Yuan Liu

School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning

Received: Nov. 25<sup>th</sup>, 2021; accepted: Dec. 23<sup>rd</sup>, 2021; published: Dec. 30<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

Based on plane-wave ultra-soft pseudopotential model in the MS 2018 software, the energy band structure, density of states and partial density of the intrinsic  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with different contents of Sn and Cu elements were calculated by using the first-principles calculation method. The results show that a small amount of substituted Sn and Cu atoms doping in the intrinsic

\*通讯作者。

insic  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  supercell lattice structure can reduce the bandgap width and the conductivity of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  can be improved. Doped with a small amount of Sn elements, the Fermi energy level of Sn/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  moves forward to the conduction band bottom, showing more obvious n-type conductivity, and the density of states near the Fermi energy level increases obviously. However, doped with a small amount of Cu elements, the Fermi energy level of Cu/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  is closer to the top of the valence band and the shallow donor impurity energy level is introduced into the top of the valence band, showing an obvious p-type conductivity. All the calculation results indicate that the higher the doping concentration is, the stronger the effect of increasing the density of states near the Fermi energy level is, which is more favorable for  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  semiconductor to be used in the preparation of various heterojunction transistors and optoelectronic devices.

## Keywords

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  Semiconductor, First Principle, Energy Band Structure, Doping

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  半导体的禁带宽度约为 4.8 eV, 其在可见区 260 nm 的紫外区都有较好的光学通过率, 加上其制造成本较低、具有较高的击穿电场强度和较快的载流子传输率等优点, 是制备工作在短波长的光电子器件的首选材料。近年来, 世界各国科学家都对  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的物理性质和制备技术开展了一系列的研究, 特别是对  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的电子特性、光学以及磁学特性研究中, 更是投入了大量的资金和精力[1] [2] [3]。但因本征的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  半导体电导率不高, 要将其应用于日盲型紫外探测器和其它短波长光电器件, 就必需制备出电导率满足半导体器件应用要求的 n 型和 p 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  材料。

掺杂改性是提高半导体材料光电性能的有效途径, 通过少量的元素掺杂, 可显著改善半导体材料的吸收性、电导率和载流子迁移率[4]。目前, 通过掺杂不同元素, 研究掺杂效应对  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  能带、态密度和电导率影响的研究论文还不是特别多。针对将来应用需要及目前  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  理论研究存在的问题, 本文基于第一性原理的平面波赝势法, 利用 Material Studio 2018 软件中的 CASTEP 模块, 分别计算并比较了本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、Sn 掺杂的 Sn/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  和 Cu 掺杂的 Cu/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体超胞的能带结构、态密度和分波态密度, 并对不同 Sn、Cu 掺杂百分比对  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体电导率的影响进行了理论计算。讨论了掺杂前后其能带结构、态密度和分波态密度的变化及影响因素[5] [6]。研究结果可为新一代  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  高迁移率半导体薄膜场效应晶体管和日盲型紫外探测器的制备和应用提供理论依据。

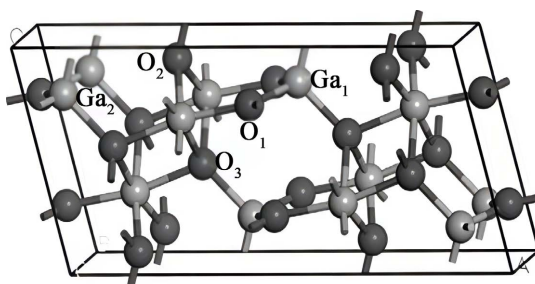
## 2. 理论模型和计算方法

基于第一性原理密度泛函理论(DFT), 采用 CASTEP 计算模块中的平面波赝势(PWPP)方法, 根据 MS 2018 软件数据库中收录的 cif 文件中导入  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的晶体基本单元结构, 构建了  $3 \times 1 \times 1$  的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体超胞[7] [8] [9] [10], 如图 1 所示。随后, 对超胞进行了几何优化并进行了计算。计算中, 采用一般能量的平面波赝势技术, 基于平面波基函数展开了电子波函数, 并选用超软赝势来描述 Ga、O、Cu、Sn 原子中电子与离子核的相互作用, 使用广义梯度近似的 Perdew、Burke 和 Ernzerhof (PBE)格式加上 Hubbard U (GGA + U)来描述交换相关效应。最后, 利用 BFGS 算法, 实现了几何结构和原子坐标的完全松弛, 通过测试估算其电子性能和几何结构的收敛性后, 最后得到的优化后的真实计算参数如表 1 所示。

**Table 1.** Optimized calculation parameters**表 1.** 优化后采用的计算参数

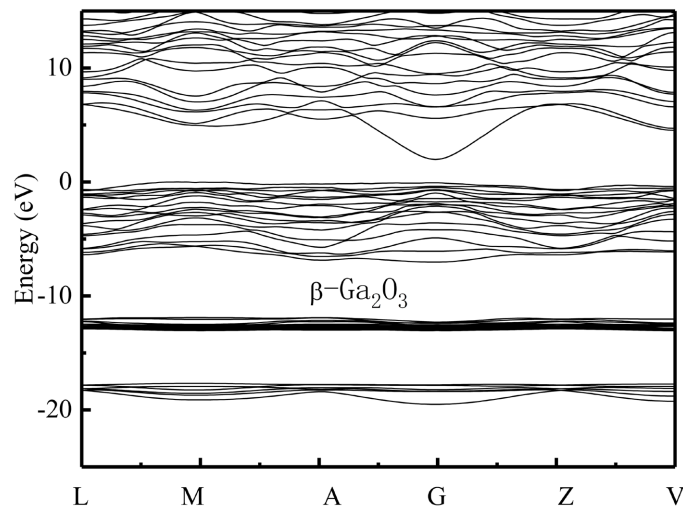
	截止能(eV)	自洽精度 (eV/atom)	布里渊区 k 值	势力容差 (eV/nm)	最大位移 (nm)	最大应力(GPa)
本征 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	340	$2.0 \times 10^{-5}$	$2 \times 8 \times 4$	0.001	0.0002	0.01
Sn/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	380	$5.0 \times 10^{-7}$	$2 \times 8 \times 4$	0.001	0.00005	0.01
Cu/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	$5.0 \times 10^{-7}$	$3 \times 6 \times 3$	0.0001	0.00005	0.02

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分子可形成 5 种不同的晶体结构, 通过对 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的这 5 种同份异构体的对比, 我们发现单斜结构的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具备更稳定的物理化学性质, 而其他 4 种同份异构体在一定条件下均可以向  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转化。因此,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相是最稳定常见的晶体构型。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶体结构属于 C2/m 空间群, 具有双旋转对称轴, 基本结构单元为 Ga<sub>4</sub>O<sub>24</sub>, 是由两个 GaO<sub>4</sub> 四面体和两个共棱的 GaO<sub>6</sub> 八面体套构而成的。Ga 原子在  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结构中有两个点位, 分别为四面体中的 Ga<sub>(1)</sub> 点位及八面体中的 Ga<sub>(2)</sub> 点位。不同点位的 Ga 原子又被 O 原子包围。图 1 为  $1 \times 1 \times 1$  的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的超胞结构, 晶格参数为:  $a = 12.230 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.080 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.800 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 103.7^\circ$ , 与实验值吻合较好, 证明我们的实验是合理的。图上标注了处于四面体中心的 Ga<sub>(1)</sub> 点位, 处于八面体中心的 Ga<sub>(2)</sub> 点位及 3 个表示为 O<sub>(1)</sub>, O<sub>(2)</sub>, O<sub>(3)</sub> 的不同点位 O 原子的位置图。该超胞中, 包括 12 个 Ga 原子和 20 个 O 原子。依照参考文献的结果, 在计算中, 当掺杂元素 Sn 或 Cu 原子替位 Ga<sub>(2)</sub> 点位的 Ga 原子时, 掺杂的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格生成能为最低。因此, 按照能量最低原理, 本文研究了由 Sn、Cu 原子分替位取代  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格中的 Ga<sub>(2)</sub> 点位 Ga 原子后的能带结构变化情况。

**Figure 1.**  $1 \times 1 \times 1$  lattice structure of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supercrystal cells and point location distribution of different atoms**图 1.**  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超晶胞  $1 \times 1 \times 1$  晶格结构及不同原子的点位分布图

### 3. 计算与讨论

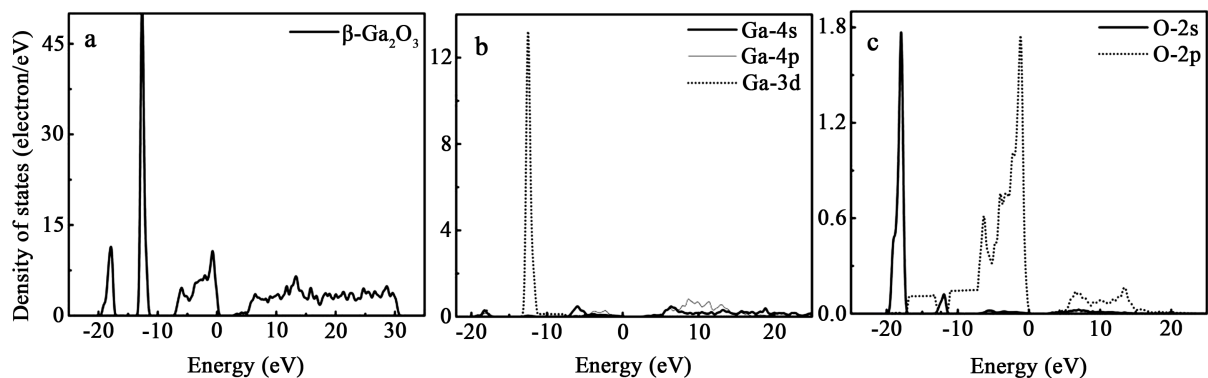
图 2 给出了计算得到的本征  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超晶胞沿布里渊区特殊波矢对称点的能带结构图。其中, 费米能级处于能量为 0 的位置。从计算得到的能带结构图中可看出, 本征  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的导带处于费米面上方区域, 价带位于费米面下方区域, 价带顶部靠近费米面。其导带最低点和价带的最高点都位于布里渊区的同一波矢 G 点处, 因此, 本征  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为直接带隙半导体材料。从图 2 中还可看出, 本征  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 禁带宽度  $E_g$  约为 1.98 eV, 该能隙计算值与实际值 4.23 eV 有一定偏差, 这主要是使用 GGA 的 DFT 理论计算时, 是以基态为基础的, 这将导致处于激发态电子之间的交换相关势被低估, 最终使得理论计算得到的带隙值和实验带隙值有一定偏差[7]。但在相同的计算条件下, 其计算结果不影响对晶体电子能带结构的特性分析。虽然计算结果得出的能隙比实际值偏小。但这也能够说明本征  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的禁带能隙较大, 电子迁移率不高, 导电特性不能满足光电器件制备基本要求, 要想使其实用化, 必须开展本征  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 半导体的 n 型和 p 型掺杂改性的研究。



**Figure 2.** The calculated band structure of the intrinsic  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  supercrystalline cell along the direction of the symmetry point in the Brillouin region. The corresponding points of transverse wave vector  $k$  are  $L(-0.5, 0, 0.5)$ ,  $M(-0.5, -0.5, 0.5)$ ,  $A(0, 0, 0.5)$ ,  $G(0, 0, 0)$ ,  $Z(0, -0.5, -0.5)$  and  $V(0, 0, 0.5)$ , respectively

**图 2.** 计算得到的本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  超晶胞沿布里渊区对称点方向的能带结构图。横轴波矢  $k$  对应点分别为  $L(-0.5, 0, 0.5)$ ,  $M(-0.5, -0.5, 0.5)$ ,  $A(0, 0, 0.5)$ ,  $G(0, 0, 0)$ ,  $Z(0, -0.5, -0.5)$  和  $V(0, 0, 0.5)$

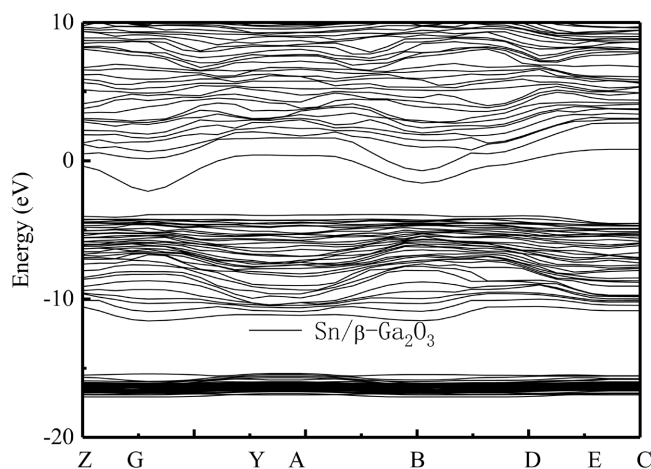
为了进一步研究  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  中电子能带的形成及分布特点, 分别计算了  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的总态密度和分波态密度, 图 3(a)~(c) 为计算得到的本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  超晶胞的总态密度和分波态密度(DOS)的谱图。  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  中的 O、Ga 的价电子态分别为  $2s^2 2p^4$  和  $3d^{10} 4s^2 4p^1$ , 从图 3 的分波态密度图中可看出, 本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  价带的上半部分主要由 Ga 原子的 4p 态、Ga 原子的 4s 态和 O 原子的 2p 态轨道的成键态组成, 宽度约为 7.25 eV, 处于费米能级以下 0.00~7.50 eV 能量范围。在价带的上部附近, O 原子的 2p 态、Ga 原子的 4s 和 4p 态存在广泛的重叠, 表明它们之间存在强耦合。因此, Ga 原子和 O 原子之间的原子键就表现出了较强烈的共价特性。从图 3(a) 中还可看到,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  半导体的价带中还存在 -11.00~-13.00 eV 和 -16.00~-18.00 eV 之间的中间价带和最低价带。其中, -11.00~-13.00 eV 间的中间价带主要来自 Ga 原子 3d 能级及 Ga 原子与 O 原子的 p 轨道和 s 轨道电子的共同贡献。考虑到半导体的主要特性应是由价带顶部和导带底的位置决定的, 因此, 我们只需重点关注价带顶, 导带底的结构特征, 不需要深入讨论中间价带和最低价带。对比图 3(a)~(c) 的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  半导体的导带低能带分布, 发现, 其导带底能带主要由 Ga 原子的 4s 态组成, O 原子的 2p 态和 Ga 原子的 4p 态也有一定的贡献。



**Figure 3.** Total and partial density of states of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

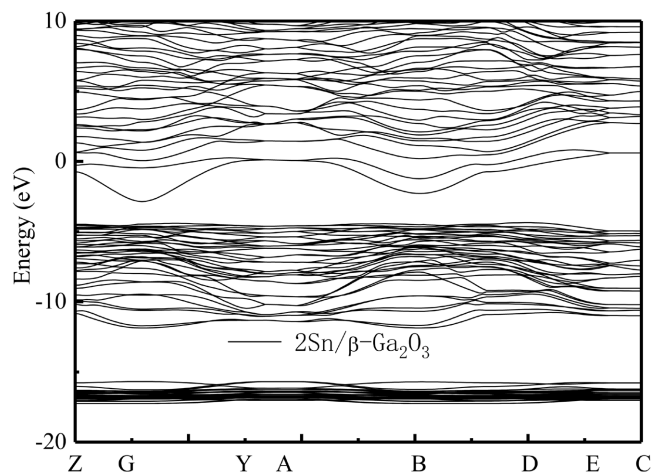
**图 3.**  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  总态密度及分波态密度图

为研究 n 型及 p 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  半导体的制备方法, 我们首先计算了当一个及两个 Sn 原子替代  $\text{Ga}_{(2)}$  点位原子形成掺杂  $\text{Sn}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  半导体能带结构。此时, 掺杂 Sn 原子的比例占超胞总原子数的数值比分别为 1:20 和 2:20。图 4 及图 5 分别给出了两种掺杂比例的计算能带结构图, O、Ga 和 Sn 原子的价电子态排布规律分别为  $2s^22p^4$ ,  $3d^{10}4s^24p^1$  和  $5s^25p^2$ 。结果表明, 掺杂比例为 1:20 的  $\text{Sn}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的带隙  $E_g$  从本征材料的 1.98 eV 减小到 1.37 eV, 掺杂比例为 2:20 的  $2\text{Sn}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的  $E_g$  减小到 1.46 eV。说明, Sn 原子的掺杂将会使其禁带宽度明显减小。Sn 掺杂后, 其导带的最小值和价带的最大值都存在, 且在 G 点处具有直接带隙。对比图 4 和图 5 能带结构特点, 可看出, 随着 Sn 元素掺杂比例的增大, 费米面附近的态密度也随之增大。掺杂后, 费米面明显上移, 并与导带能级交迭, 这将使其导电性得到进一步提高。此结果与文献研究结论一致, 说明 Sn 掺杂可使  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  成为 n 型半导体, 并可应用在  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  半导体材料的光电器件的制备中。



**Figure 4.** Energy band structure of  $\text{Sn}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  supercrystalline cells along the direction of symmetry point in the Brillouin region. Transverse wave vector  $k$  corresponding points of  $Z(0, 0, 0.5)$ ,  $G(0, 0, 0)$ ,  $Y(0, 0.5, 0)$ ,  $A(0.5, 0, 0)$ ,  $B(-0.5, 0, 0)$ ,  $D(-0.5, 0, 0.5)$ ,  $E(-0.5, 0.5, 0.5)$  and  $C(0, 0.5, 0.5)$ , respectively

图 4.  $\text{Sn}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  超晶胞沿布里渊区对称点方向的能带结构图。横轴波矢  $k$  对应点分别为  $Z(0, 0, 0.5)$ ,  $G(0, 0, 0)$ ,  $Y(0, 0.5, 0)$ ,  $A(0.5, 0, 0)$ ,  $B(-0.5, 0, 0)$ ,  $D(-0.5, 0, 0.5)$ ,  $E(-0.5, 0.5, 0.5)$  和  $C(0, 0.5, 0.5)$



**Figure 5.** The band structure of  $2\text{Sn}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  supercrystalline cells along the direction of the symmetry point in the Brillouin region. Transverse wave vector  $k$  corresponding points of  $Z(0, 0, 0.5)$ ,  $G(0, 0, 0)$ ,  $Y(0, 0.5, 0)$ ,  $A(0.5, 0, 0)$ ,  $B(-0.5, 0, 0)$ ,  $D(-0.5, 0, 0.5)$ ,  $E(-0.5, 0.5, 0.5)$  and  $C(0, 0.5, 0.5)$ , respectively

图 5.  $2\text{Sn}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  超晶胞沿布里渊区对称点方向的能带结构图。横轴波矢  $k$  对应点分别为  $Z(0, 0, 0.5)$ ,  $G(0, 0, 0)$ ,  $Y(0, 0.5, 0)$ ,  $A(0.5, 0, 0)$ ,  $B(-0.5, 0, 0)$ ,  $D(-0.5, 0, 0.5)$ ,  $E(-0.5, 0.5, 0.5)$  和  $C(0, 0.5, 0.5)$

图6为掺杂比例为2:20的 $2\text{Sn}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的总态密度图及分波态密度图,可看出,Sn的杂质能级位于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 导带下0.00 eV附近处,说明2:20比例Sn的替位掺杂可在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 导带的底部引入Sn的杂质能级,导致 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的费米能级与Sn杂质能级相交,这会进一步增强其n型导电特性。此时,其带隙宽度约为1.46 eV,掺杂后,其价带顶从0.00 eV附近下降到-4.50 eV附近。与本征 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 相比,Sn掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的价带也存在多个子带,价带的顶部和导带的底部主要由O原子的2p态和Sn原子的5s态组成。在费米能级以下-11.00 eV区域,Sn原子的5s态还出现了一个较强的尖峰,O原子的2p态和Sn原子的5s、5p态有广泛的重叠,表明O原子和Sn原子之间存在键合相互作用,在导带中也观察到O原子的2p态的贡献。

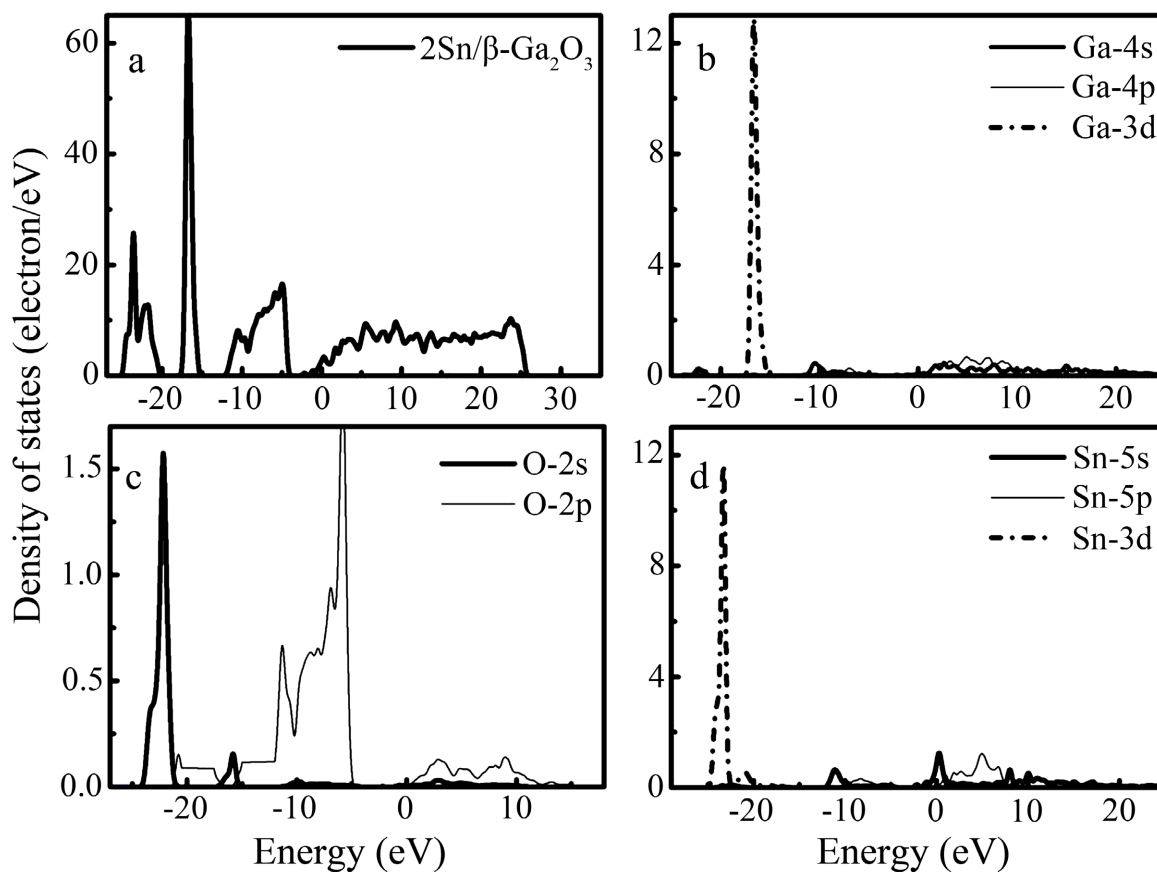
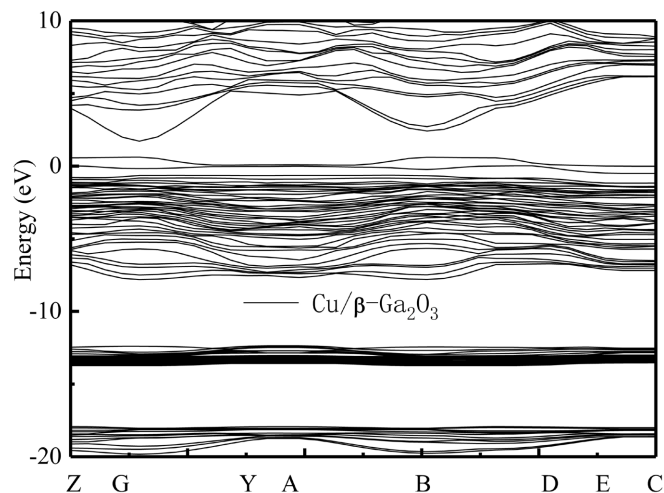


Figure 6. Total and partial density of states of  $\text{Sn}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  and its doping ratio is 2:20

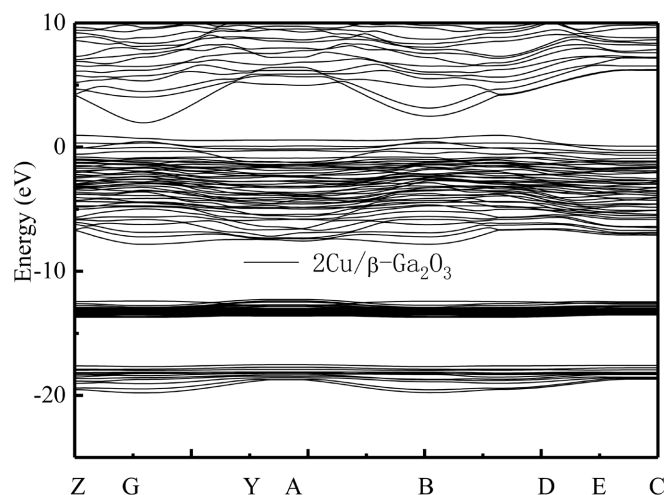
图6. 掺杂比例为2:20的 $\text{Sn}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的总态密度及分波态密度图

为了比较不同掺杂元素对 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 晶格能带结构的影响,并研究p型导电类型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的制备技术,本文还研究了不同比例Cu元素替位 $\text{Ga}_{(2)}$ 原子后的能带结构特点。图7和图8分别给出了掺杂比例分别为1:20和2:20的 $\text{Cu}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的能带结构图。可看到,掺杂后, $\text{Cu}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 能带结构的价带顶附近出现了新的较明显的受主能级,随着掺杂比例的增加,受主能级的态密度(DOS)也随之增大。这说明, $\text{Cu}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 明显为p型半导体。对比图7和图8还可看到,不同比例的Cu掺杂原子替代 $\text{Ga}_{(2)}$ 点位Ga原子后,禁带宽度 $E_g$ 从本征的约为1.98 eV分别减小为0.97 eV和1.12 eV,且体系的价带也明显上移,价带上还出现了浅受主能级。根据文献结论[10][11][12],此时,Cu掺杂后带隙窄化主要原因是O原子和Ga、Cu原子间较强的p-d杂化作用造成的。



**Figure 7.** Energy band structure of  $\text{Cu}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  supercrystalline cells along the direction of symmetry point in Brillouin region. Transverse wave vector  $k$  corresponding points of Z(0, 0, 0.5), G(0, 0, 0), Y(0, 0.5, 0), A(-0.5, 0.5, 0), B(-0.5, 0, 0), D(-0.5, 0, 0.5), E(-0.5, 0.5, 0.5), and C(0, 0.5, 0.5), respectively

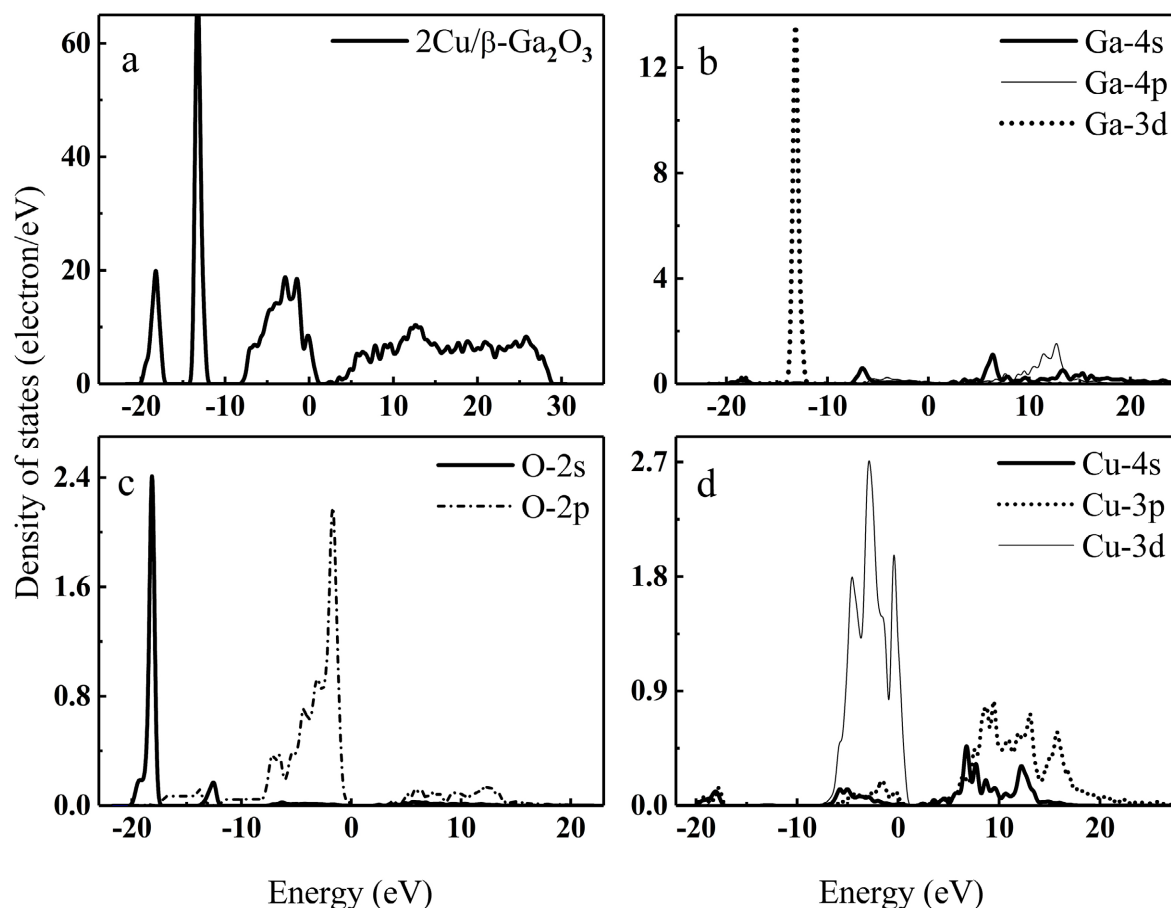
**图 7.**  $\text{Cu}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  超晶胞沿布里渊区对称点方向的能带结构图。横轴波矢  $k$  对应点分别为 Z(0, 0, 0.5), G(0, 0, 0), Y(0, 0.5, 0), A(-0.5, 0.5, 0), B(-0.5, 0, 0), D(-0.5, 0, 0.5), E(-0.5, 0.5, 0.5)和 C(0, 0.5, 0.5)



**Figure 8.** Energy band structure of  $\text{Cu}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  supercrystalline cells along the direction of symmetry point in Brillouin region. Transverse wave vector  $k$  corresponding points of Z(0, 0, 0.5), G(0, 0, 0), Y(0, 0.5, 0), A(-0.5, 0.5, 0), B(-0.5, 0, 0), D(-0.5, 0, 0.5), E(-0.5, 0.5, 0.5), and C(0, 0.5, 0.5), respectively

**图 8.**  $2\text{Cu}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  超晶胞沿布里渊区对称点方向的能带结构图。横轴波矢  $k$  对应点分别为 Z(0, 0, 0.5), G(0, 0, 0), Y(0, 0.5, 0), A(-0.5, 0.5, 0), B(-0.5, 0, 0), D(-0.5, 0, 0.5), E(-0.5, 0.5, 0.5)和 C(0, 0.5, 0.5)

图 9(a)~(d)给出了比例为 2:20 的 Cu 掺杂的  $2\text{Cu}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的态密度和分波态密度能带图。依照轨道理论, Cu、O、Ga 原子的价电子态分别为  $3p^63d^{10}4s^1$ 、 $2s^22p^4$ 、 $3d^{10}4s^24p^1$ 。对比图 9(a)和图 9(d)的态密度图可知, Cu 的受体杂质能级位于  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  价带 1.28~2.00 eV 附近区域, 与本征  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  相比,  $2\text{Cu}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的价带顶主要由 O 原子的 2p 态和 Cu 原子的 3d 态的成键态构成, 导带底主要由 Cu 原子的 4s 态、3p 态以及 Ga 原子的 4s 轨道的成键态组合构成, 但 O 原子的 2p 态也有少许贡献。在  $2\text{Cu}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体的费米能级附近, O 原子的 2p 态和 Cu 原子的 3d 态有明显的重叠, 表明它们之间存在很强的交换相互作用, 这一强交换相互作用最终导致了费米能级附近能级出现劈裂, 其费米能级更加深入价带。计算表明, 随着 Cu 掺杂量的增加,  $2\text{Cu}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的 p 型导电特性更加显著[11]。



**Figure 9.** Total and partial density of states of Cu/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the doping ratio of Cu elements is 2:20

**图 9.** 掺杂比例为 2:20 的 Cu/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的总态密度及分波态密度图

#### 4. 结论

Sn、Cu 原子替位 Ga<sub>(2)</sub>原子点位的掺杂改性可调节本征  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的能带结构和导电类型。Sn 的掺杂可在其导带底部引入杂质能级，导致  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的费米面出现明显上移，并使  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成为 n 型半导体，并随着 Sn 元素掺杂比例的增大，其禁带宽度逐渐减小，费米面附近的态密度也随之增大。Cu 掺杂后， $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能带结构的价带顶附近出现了新的较明显的受主能级，随着掺杂比例的增大，其禁带宽度逐渐减小，费米面进入价带区，Cu 受主杂质能级附近的态密度也随之增大。Cu 掺杂后的 Cu/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 明显为 p 型半导体。Sn、Cu 原子替位 Ga<sub>(2)</sub>原子点位的掺杂改性可应用在  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 半导体材料的光电器件的制备中。

#### 基金项目

国家自然科学基金资助项目(61076104, 80220022);  
大连市科技创新基金资助重点项目(2019J12GX036)。

#### 参考文献

- [1] Chen, J.F., Hu, Q.K., Zhou, A.G., *et al.* (2015) Theoretical Studies of Lithium Storage Properties of Novel Two-Dimensional Carbides. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **12**, 2278-2284.  
<https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201510136>
- [2] 李梦轲, 徐飒飒, 赵佳佳, 等. Al、In 掺杂 SnO 半导体材料能带结构的理论计算[J]. 辽宁师范大学学报, 2015,



- 42(3): 312-318.
- [3] Peng, W., Jie, M., Jing, H., *et al.* (2019) Phosphorene-Based van der Waals Heterojunction for Solar Water Splitting. *Chinese Journal of Chemical Physics*, **32**, 431-436. <https://doi.org/10.1063/1674-0068/cjcp1811244>
- [4] 李伟, 梁二军, 邢怀中, 等.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Cr 掺杂  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电子结构的第一性原理计算[J]. 材料导报, 2007(21): 250-252.
- [5] Van de Walle, C.G. (2004) First-Principles Calculations for Defects and Impurities: Applications to III-Nitrides. *Journal of Applied Physics*, **95**, 3851-3879. <https://doi.org/10.1063/1.1682673>
- [6] 李梦轲, 姜珊, 韩月, 等. Al、In 掺杂 SnO 半导体材料能带结构的理论计算[J]. 辽宁师范大学学报, 2021, 44(1): 28-32.
- [7] Yan, H.Y., Guo, Y.R., Song, Q.G. and Chen, Y.F. (2013) First-Principles Study on Electronic Structure and Optical Properties of Cu-Doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Physica B: Condensed Matter*, **434**, 181-184. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.11.024>
- [8] Zhang, Y.J., Yan, J.L., Zhao, G. and Xie, W.F. (2010) First-Principles Study on Electronic Structure and Optical Properties of Sn-Doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Physica B: Condensed Matter*, **405**, 3899-3903. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.06.024>
- [9] Ohira, S., Suzuki, N., Arai, N., *et al.* (2008) Characterization of Transparent and Conducting Sn-Doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystal after Annealing. *Thin Solid Films*, **516**, 5763-5767. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.083>
- [10] Gao, S.S., Li, W.X., Dai, J.F., Wang, Q and Suo, Z.Q. (2021) Effect of Transition Metals Doping on Electronic Structure and Optical Properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Materials Research Express*, **8**, Article ID: 025904. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abde10>
- [11] Liu, J., Lu, W., Zhong, Q., *et al.* (2018) Effect of Ph on the Microstructure of Beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Its Enhanced Photocatalytic Activity for Antibiotic Degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **519**, 255-262. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.070>
- [12] Zhang, L.Y., Yan, J.L., Zhang, Y.J., Li, T. and Ding, X.W. (2012) First-Principles Study on Electronic Structure and Optical Properties of N-Doped P-type  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, **55**, 19-24. <https://doi.org/10.1007/s11433-011-4582-8>