

ВПЛИВ СИЛЬНОГО ЛЕГУВАННЯ АТОМАМИ In, Ga ТА Al НА ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ ZnO: РОЗРАХУНОК ІЗ ПЕРШИХ ПРИНЦИПІВ

О. Бовгира¹, М. Коваленко¹, Р. Бовгира², В. Дзіковський¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна,
e-mail: oleh.bovyra@lnu.edu.ua

²Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 36, Львів, 79060, Україна

(Отримано 10 грудня 2018 р.; в остаточному вигляді — 17 липня 2019 р.)

Проведено першопринципні розрахунки впливу сильного легування атомами In, Ga та Al на електронну структуру та оптичні властивості оксиду цинку. Встановлено, що для опису зміни оптичної ширини забороненої зони, під час легування різними домішками потрібно враховувати ефект Бурштейна–Мосса, вплив структурної деформації внаслідок сильного легування, гібридизацію електронних орбіталей домішки та йонів цинку, вплив точкових дефектів. Наші теоретичні результати добре пояснюють тенденцію змін у відповідних експериментальних результатах. Зокрема, у випадку ZnO, легуваного атомами In пояснено механізм впливу точкових дефектів на зменшення ширини оптичної забороненої зони, що спостерігається в низці експериментальних результатів.

Ключові слова: електронна структура, суперкомірка, теорія функціонала густини, оксид цинку, точкові дефекти, ефект Бурштейна–Мосса.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.23.4301>

PACS number(s): 31.15.E–, 31.10.+z, 71.20.–b, 78.67.–n

I. ВСТУП

Прозорі провідні оксиди (ТСО) широко використовують в оптоелектронних пристроях завдяки їхній високій електропровідності та високій оптичній прозорості у видимій ділянці спектра [1]. Найбільш звичний для використання як матеріал ТСО для комерційного застосування є оксид індію, легований оловом (ІТО). Проте індій, який входить до складу ІТО, токсичний та дорогий складник, що призводить до зростання вартості виготовлення матеріалів на його основі, тому останнім часом багато досліджень проводять з метою зменшення вмісту In в матеріалі та пошуку альтернативних заміників [2, 3]. Оксид цинку (ZnO) розглядають як один з найбільш перспективних матеріалів для застосування як ТСО, завдяки його хорошим фотоелектричним властивостям, які разом з поширеністю в природі, нетоксичністю та дешевизною роблять його хорошою альтернативою ІТО [4–6]. Одним із способів застосування ZnO як ТСО є його сильне легування тривалентними елементами III групи періодичної таблиці. Серед доступних легуючих домішок галій (Ga) [7, 8], алюміній (Al) [9] та індій (In) [10] заслуговують особливої уваги.

Недавні результати досліджень тонких плівок ZnO, легуванних атомами Ga і Al, вирощених методом магнетронного напилення з умістом домішки 1 мас. % для обох плівок, показали суттєві відмінності між їхніми електричними та оптичними властивостями [11]. Для тонких плівок ZnO:Ga поведінка залежності опору від температури є подібною до металів, також у цих плівках спостерігають зростання оптичної ширини забороненої зони до значення 3.63 eV порівняно

з бездомішковою плівкою ZnO (3.21 eV). Ці показники вказують на те, що Ga є домішкою заміщення в плівці ZnO. Водночас, плівка ZnO:Al функціонує як напівпровідник та показує незначне зростання оптичної ширини забороненої зони (3.25 eV) порівняно з плівкою ZnO без домішкових станів. Оскільки Al і Ga мають подібну електронну структуру своїх валентних рівнів, то очікувалося, що ці домішки діятимуть аналогічно як домішки заміщення в матриці ZnO. Таку різну поведінку легуванних плівок автори пояснюють тенденцією катіонів Al та Ga займати різні позиції розміщення в матриці ZnO.

У праці [12] подано результати дослідження впливу морфології поверхні на оптико-спектральні та електричні властивості тонких плівок ZnO з різною концентрацією легування індієм, алюмінієм та галієм, осаджених на скляні підкладки. Для плівок ZnO:In з концентрацією атомів домішки від 1.7 до 6.6 мас. % значення ширини забороненої зони зменшується від 3.30 до 3.27 eV. Автори це пояснюють тим, що в плівках з великою концентрацією легуючої домішки відбувається розширення підзони, створеної донорними рівнями. Підзона поступово розширюється та зливається із зоною провідності. Зі збільшенням концентрації домішкових атомів Al у тонких плівках ZnO край власного поглинання зміщується в короткохвильову ділянку спектра. Для плівок ZnO:Al з концентрацією домішки від 0.3 до 1.4 мас. % значення ширини енергетичної щілини збільшилося від 3.39 до 3.46 eV відповідно. Автори вважають, що зростання значення оптичної ширини забороненої зони внаслідок легування атомами Al зумовлено ефектом Бурштейна–Мосса. Подібне спостерігали і для плівок ZnO:Ga, в яких зі

збільшенням концентрації домішки від 1.5 до 3.7 мас. % значення ширини оптичної забороненої зони змінюється від 3.35 до 3.46 eV, тобто розширення забороненої зони відбувається зі збільшенням концентрації домішкових атомів відповідно до ефекту Бурштейна–Мосса.

Останніми роками, багато студій присвячено дослідженням впливу легування на різні властивості ZnO, як-от: кристалічна структура, електронні характеристики та оптичні властивості [13–18]. Теоретичні розрахунки забезпечують інформацією про мікроскопічні параметри для розуміння кореляції між структурою і властивостями розглядуваного матеріалу.

У цій статті ми подаємо результати першопринципних розрахунків зонно-енергетичної структури та оптичних властивостей оксиду цинку, легованого атомами Ga, Al, In з метою встановлення впливу сильного легування на електронні й оптичні властивості ZnO. Ми сподіваємося, що ці результати будуть корисними для подальшої підготовки легованого ZnO атомами Ga, Al та In для експериментів.

II. МОДЕЛІ ТА МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ

Першопринципні розрахунки проведено в межах теорії функціонала електронної густини (DFT), яку успішно застосовували для дослідження електронної структури нанодротиків [19], нанострічок [20], нанотрубок [21] і нанокластерів ZnO [22, 23], використовуючи програмний пакет PWscf (Quantum-Espresso) [24].

Наближення локальної густини (LDA) і узагальнених градієнтів (GGA) для опису обмінно-кореляційної взаємодії електронної підсистеми — найбільш звичні для використання в межах DFT. Найбільшим недоліком застосування цих наближень для розрахунків властивостей напівпровідникових матеріалів є недооцінка фундаментальної ширини забороненої зони (E_g). У випадку ZnO частина неточності в розрахунках ширини забороненої зони виникає через енергію зв'язку $3d$ станів Zn, в результаті чого з'являється недооцінка величини E_g у декілька eV внаслідок помилки самоузгодження. Сильна гібридизація між $3d$ -рівнями Zn та $2p$ -рівнями O спричиняє зсув вгору за енергетичною шкалою вершини валентної зони, яка головню складається з $2p$ -рівнів O. Подолання проблеми повного зв'язування d -станів Zn — це включення поправки Габбарда на кулонівську взаємодію з використанням методів LDA+ U або GGA+ U [25]. Ці методи коригують положення d -зон Zn, а також впливи від енергетичного розташування максимуму валентної зони та мінімуму зони провідності.

У нашій роботі всі розрахунки проведено за методом GGA+ U . Попередні розрахунки зонно-енергетичної структури ZnO показали, що завдяки двом поправкам U для $3d$ -орбіталей цинку (U_d) та $2p$ -орбіталей оксигену (U_p) повністю зникає проблема зі зниженням ширини забороненої зони і завищенням енергетичного положення $3d$ -зон Zn [26]. Тому в цій праці ми розглядаємо обидві величини $U_d = 10$ eV та

$U_p = 7$ eV.

Для моделей легування ZnO з різною концентрацією атомів домішок використано метод суперкомірок. У нашій статті розглянуто моделі суперкомірок $3 \times 3 \times 2$ та $2 \times 2 \times 2$ (рис. 1), у яких один із атомів Zn замінювали на атом домішки (In, Al, Ga), що відповідає ступеню легування 3% і 6% відповідно. Суперкомірка $3 \times 3 \times 2$ містить 64 атоми, тоді як суперкомірка $2 \times 2 \times 2$ — 32 атоми. Спершу проведено оптимізацію (релаксацію) геометрії (знаходження рівноважних координат йонів, за яких повна електронна енергія системи є мінімальною) для ідеальних суперкомірок ZnO $3 \times 3 \times 2$ та $2 \times 2 \times 2$. Оптимізацію здійснювали за ефективним алгоритмом делокалізованих внутрішніх координат [27]. Після релаксації ідеальної структури в суперкомірці вносили домішки й оптимізаційний процес знову повторювали. Збіжність релаксаційної процедури вважали досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми, ставали меншими від 0.05 eV/Å.

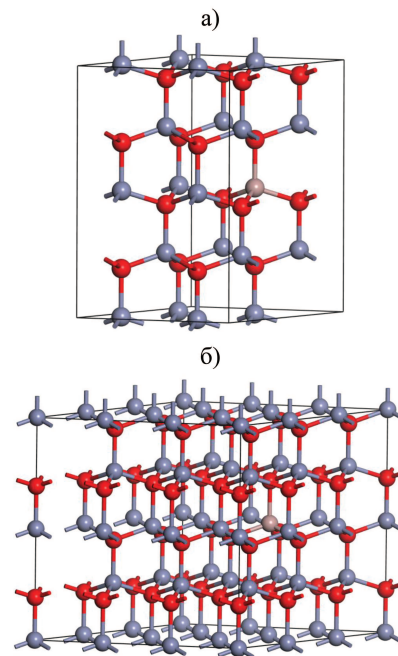


Рис. 1. Суперкомірки $2 \times 2 \times 2$ (а) та $3 \times 3 \times 2$ (б) ZnO з домішкою заміщення.

Для опису електрон-йонної взаємодії під час розрахунків використано ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта, що описують електронні конфігурації $3d^{10}4s^2$ для Zn, $2s^22p^4$ для O, а також $3s^22p^1$ для Al, $4d^{10}5s^25p^1$ для In, $3d^{10}4s^24p^1$ для Ga.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Рівноважні параметри ґратки для чистої структури ZnO, а також структур, легованих атомами In (ZnO:In), Al (ZnO:Al) і Ga (ZnO:Ga), наведено в таблиці. У результаті проведеної оптимізації структурних моделей суперкомірок отримано зростання пара-

метрів ґратки базової елементарної комірки ZnO у випадку легування атомами In, незначні зміни — у випадку Ga, та їх зменшення — у випадку Al (табл. ??). Відповідні зміни відображають вплив заміщення йонів Zn²⁺ йонами з іншими радіусами: In³⁺, Ga³⁺, Al³⁺.

| Параметри ґратки | Ступінь легування, % | | |
|------------------|----------------------|-------|-------|
| | 0 | 3 | 6 |
| | ZnO | | |
| <i>a</i> , Å | 3.251 | — | — |
| <i>c</i> , Å | 5.213 | — | — |
| | ZnO:In | | |
| <i>a</i> , Å | — | 3.256 | 3.267 |
| <i>c</i> , Å | — | 5.224 | 5.233 |
| | ZnO:Ga | | |
| <i>a</i> , Å | — | 3.252 | 3.254 |
| <i>c</i> , Å | — | 5.218 | 5.223 |
| | ZnO:Al | | |
| <i>a</i> , Å | — | 3.221 | 3.194 |
| <i>c</i> , Å | — | 5.174 | 5.137 |

Таблиця. Оптимізовані параметри ґратки елементарних комірок ZnO з домішками In, Ga та Al.

З метою встановлення впливу сильного легування на електронні та оптичні властивості ZnO розраховано зміну зонно-енергетичної структури плівок оксиду цинку з домішками атомів In, Ga та Al. Спершу розраховано зонно-енергетичні діаграми не легованого ZnO. Як видно з рис. 2, розрахована ширина забороненої зони ідеальної структури оксиду цинку становить 3.44 eV для обох суперкомірок, що добре узгоджується з експериментальними даними та даними попередніх теоретичних розрахунків [28, 29].

Результати розрахунків електронної структури легованих суперкомірок ZnO з концентрацією домішки 3% показали, що фундаментальна ширина забороненої зони між вершиною валентної зони та дном зони провідності зменшується порівняно з ідеальною структурою ZnO і становить для ZnO:Ga 3.18 eV, для ZnO:Al — 3.24 eV, а для ZnO:In — 3.21 eV, проте рівень Фермі зміщується в зону провідності (рис. 3), що приводить до збільшення оптичної енергетичної щільності (енергетичної відстані від вершини валентної зони до рівня Фермі). Значення оптичної ширини забороненої зони для таких суперкомірок становить 3.45 eV для ZnO:Ga, 3.52 eV для ZnO:Al і 3.49 eV для ZnO:In.

На рис. 4 показано зонно-енергетичні діаграми суперкомірок ZnO з домішками In, Ga та Al з концентрацією 6%. Пунктирною лінією вказано розташування рівня Фермі. Внаслідок зменшення симетрії в домішкових зразках бачимо також зняття виродження зон на високосиметричних лініях зони Бріллюена.

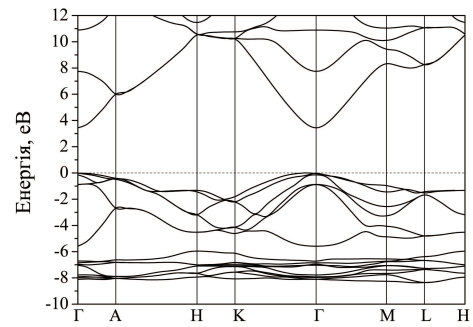


Рис. 2. Зонно-енергетична діаграма суперкомірки ZnO ідеальної структури.

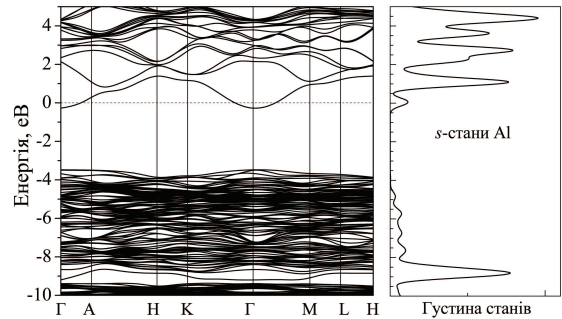


Рис. 3. Зонно-енергетична діаграма суперкомірки 3 × 3 × 2 ZnO:Al та графік парціальної густини s-станів домішки. Пунктирною лінією вказано розташування рівня Фермі.

Фундаментальна ширина забороненої зони зменшується (ZnO:In — на 0.63 eV, ZnO:Ga — на 0.59 eV, ZnO:Al — на 0.40 eV) порівняно з чистим ZnO. Значення оптичної ширини забороненої зони для концентрації домішок 6% становить: ZnO:In — 4.81 eV (рис. 4), ZnO:Ga — 4.72 eV (рис. 5), ZnO:Al — 5.10 eV (рис. 6). Зростання оптичної E_g за зміни концентрації носіїв у зоні провідності можна пояснити на основі ефекту Бурштейна–Мосса. Згідно з цим ефектом спектр поглинання сильно легованих або сильно дефектних (вироджених) напівпровідників подібний до спектра поглинання в невиродженому напівпровіднику, але його край зміщений в зону більших енергій. Розгляд зонних діаграм показує, що в зоні провідності виникають невеликі енергетичні щілини, розташовані в точках поблизу краю зони Бріллюена, а саме: А, Н, К та L. Вказане розщеплення виникає внаслідок появи в зоні провідності ZnO локалізованих антизв'язувальних станів домішкових атомів. Хоча гібридизація домішкових s-станів із станами зони провідності базової ґратки не створює енергетичної щілини для всіх к-векторів у зоні Бріллюена, така дисперсія нижніх зон провідності впливає і на абсолютну величину зміни оптичної ширини забороненої зони в бік її зменшення.

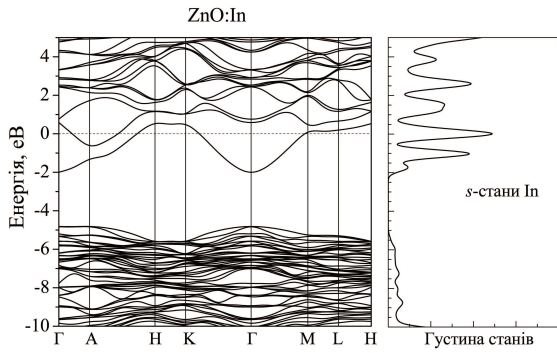


Рис. 4. Зонно-енергетичні діаграма суперкоміркі $2 \times 2 \times 2$ ZnO із домішкою In та графік парціальної густини s-станів домішки.

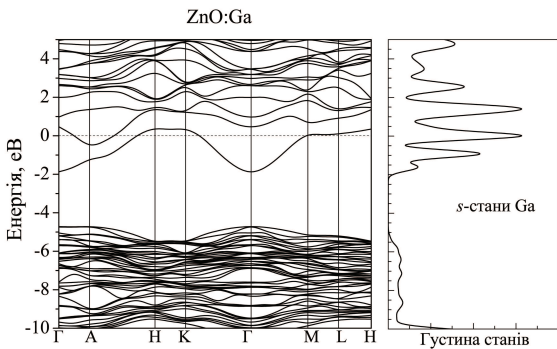


Рис. 5. Зонно-енергетичні діаграма суперкоміркі $2 \times 2 \times 2$ ZnO з домішкою Ga та графік парціальної густини s-станів домішки.

Найвищим згадане розщеплення зон поблизу рівня Фермі спостерігаємо у зразках ZnO:In (0.94 eV), для ZnO:Ga воно становить 0.78 eV, а найменшим є у ZnO:Al (0.63 eV). Проте така взаємодія станів домішкових атомів із станами базової структури, яка створює конкурентний ефекту Бурштейна–Мосса механізм модифікації зонного спектра, не може пояснити факт зменшення ширини оптичної щільності зі зростанням рівня легування, зокрема для ZnO:In, який спостерігається під час низки експериментальних досліджень, зокрема у [12]. Тому ми для пояснення вказаного експериментального факту розглянули вплив дефектів кристалічної ґратки на властивості електронного спектра сильно легуваного ZnO. Проведено розрахунок електронної структури суперкомірок ZnO:In з вакансіями кисню (V_O) і цинку (V_{Zn}) для двох концентрацій.

Наявність кисневих вакансій приводить до появи глибокого донорного рівня в забороненій зоні (рис. 7 а,б), який не впливає на оптичну щільність. Зазначимо зменшення дисперсії електронної зони поблизу рівня Фермі порівняно з бездефектною суперкоміркою ZnO:In (рис. 4), що відповідає зростанню ефективної маси носіїв заряду і відповідного зменшення їхньої рухливості.

Наявність у структурі вакансій цинку приводить до появи на зонній діаграмі незайнятих $2p$ -станів йонів кисню (рис. 7 в,г), розташованих поблизу дефектів. Ці акцепторні стани захоплюють електрони з донорних домішкових станів In, що спричиняє опускання рівня Фермі до вершини валентної зони та зменшення ширини забороненої зони. Ширина забороненої зони для концентрації вакансій цинку 3% становить 2.36 eV, а для концентрації 6% — 2.28 eV.

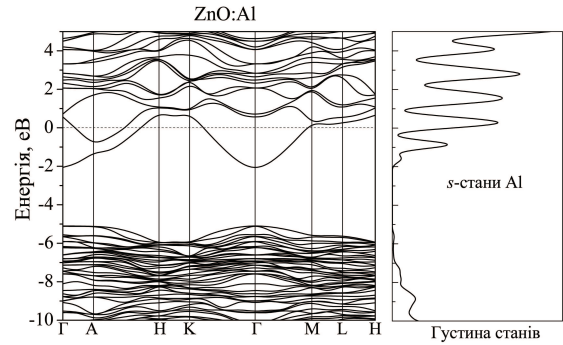


Рис. 6. Зонно-енергетичні діаграма суперкоміркі $2 \times 2 \times 2$ ZnO з домішкою Al та графік парціальної густини s-станів домішки.

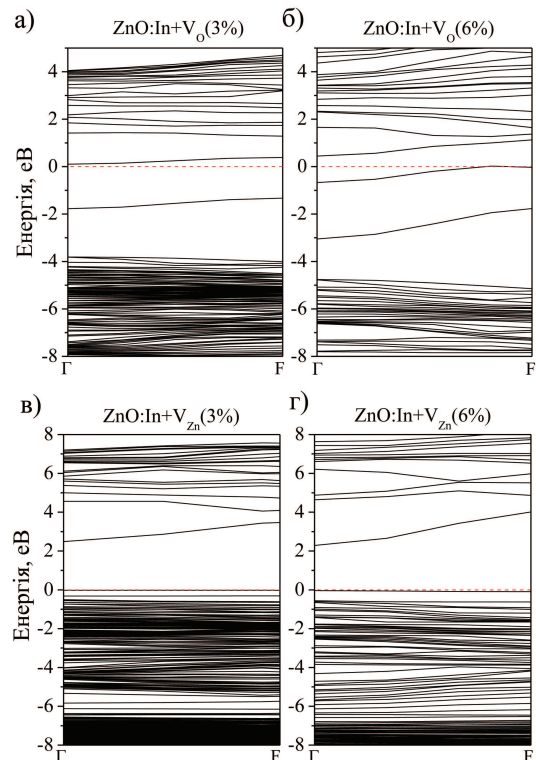


Рис. 7. Зонно-енергетичні діаграми суперкомірок $2 \times 2 \times 2$ ZnO:In із вакансіями O (а, б) та Zn (в, г) різної концентрації. Пунктирною лінією вказано розташування рівня Фермі.

У реальних зразках ZnO:In кількість дефектів заміщення є значно більшою, ніж вакансій V_{Zn} , тому донорні рівні In повністю не компенсуються акцепторними рівнями V_{Zn} , а рівень Фермі буде поблизу дна зони провідності, проте значення оптичної ширини забороненої зони буде зменшуватись.

IV. ВИСНОВКИ

Проведено розрахунки зміни електронної структури ZnO внаслідок легування атомами In, Ga та Al у межах теорії функціонала густини з використанням методу GGA+ U . Розраховані рівноважні параметри ґраток, а також ширина забороненої зони чистого

ZnO відповідають експериментальним даним. Установлено, що для опису зміни оптичної ширини забороненої зони під час легування різними домішками потрібно враховувати ефект Бурштейна–Мосса, вплив структурної деформації внаслідок сильного легування, гібридизацію електронних орбіталей домішки та йонів цинку, а також вплив точкових дефектів, зокрема вакансій Zn. Наші теоретичні результати добре описують тенденцію змін у відповідних експериментальних результатах, зокрема, пояснено зростання оптичної ширини забороненої зони зі збільшенням концентрації домішок In, Al, Ga. Також показано, що ефект зменшення ширини забороненої зони, який спостерігається в окремих експериментальних результатах для ZnO:In, можна пояснити впливом вакансій цинку.

-
- [1] D.S. Ginley, C. Bright, *Mat. Res. Soc. Bull.* **25**, 15 (2000); <https://doi.org/10.1557/mrs2000.256>.
- [2] M. Omura *et al.*, *J. Occur. Health.* **44**, 105 (2002); <https://doi.org/10.1539/joh.44.105>.
- [3] J. Owen, M. S. Son, K. H. Yoo, B. D. Ahn, S. Y. Lee, *J. Appl. Phys. Lett.* **90**, 033512 (2007); <https://doi.org/10.1063/1.2432951>.
- [4] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Science* **300**, 1269 (2003); <https://doi.org/10.1126/science.1083212>.
- [5] R. N. Chauhan, N. Tiwari, R. S. Anand, J. Kumar, Roy. Soc. Chem. Adv. **6**, 86770 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6RA14124B>.
- [6] A. Hassan, Y. Jin, F. Chao, M. Irfan, Y. Jiang, J. App. Phys. **123**(16), 161401 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5003686>.
- [7] J. L. Zhao, X. W. Sun, H. Ryu, Y. B. Moon, *Opt. Mater.* **33**, 768 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.12.008>.
- [8] C. Y. Tsay, K. S. Fan, C. M. Lei, *J. Alloys Comp.* **512**, 216 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.09.066>.
- [9] Y. Geng *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **115**, 12317 (2011); <https://doi.org/10.1021/jp2023567>.
- [10] C. Huang *et al.*, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **21**, 1221 (2010); <https://doi.org/10.1007/s10854-009-0050-x>.
- [11] M. Gabas *et al.*, *J. Appl. Phys.* **113**, 163709 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4803063>.
- [12] V. B. Kapustianyk *et al.*, *J. Appl. Spectrosc.* **82**, 153 (2015); <https://doi.org/10.1007/s10812-015-0079-y>.
- [13] S. H. Deng, M. Y. Duan, M. Xu, L. He, *Physica B* **406**, 2314 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.03.067>.
- [14] A. Stashans, K. Olivos, R. Rivera, *Phys. Scr.* **83**, 065604 (2011); <https://doi.org/10.1088/0031-8949/83/06/065604>.
- [15] P. Li *et al.*, *Chin. J. Chem. Phys* **23**, 527 (2010); <https://doi.org/10.1088/1674-0068/23/05/527-532>.
- [16] H.-C. Wu, H.-H. Chen, Y.-R. Zhu, *Materials* **9**, 647 (2016); <https://doi.org/10.3390/ma9080647>.
- [17] H. I. Berrezoug, A. E. Merad, M. Aillerie, A. Zerga, *Mater. Res. Express* **4**, 035901 (2017); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa6076>.
- [18] Q. Hou, D. Xi, W. Li, X. Jia, Z. Xu, *Physica B: Condens. Matter* **537**, 258 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.02.026>.
- [19] O. V. Bovgyra, M. V. Kovalenko, *J. Nano- Electron. Phys.* **8**, 2031 (2016); [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(2\).02031](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02031).
- [20] O. V. Bovgyra, M. V. Kovalenko, in *YSF 2015 – International Young Scientists Forum on Applied Physics*, <https://doi.org/10.1109/YSF.2015.7333157>.
- [21] M. B. Коваленко, О. В. Бовгира, А. В. Франів, Р. В. Бовгира, *Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Фіз.* **29**, 47 (2011).
- [22] R. Bovhyra, D. Popovych, O. Bovgyra, A. Serednytski, *Nanoscale Res. Lett.* **12** (1), 76 (2017); <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1848-8>.
- [23] O. V. Bovgyra, R. V. Bovgyra, D. I. Popovych, A. S. Serednytski, *J. Nano- Electron. Phys.* **7** (4), 04090 (2015).
- [24] P. Giannozzi *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 465901 (2017); <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>.
- [25] A. Janotti, D. Segev, C.G. Van de Wall, *Phys. Rev. B* **74**, 045202 (2006); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.045202>.
- [26] Y. Kenji, O. Satoshi, Y. Minory, *J. Mater. Sci. Engin.* **148**, 236 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.09.074>.
- [27] J. Andzelm, D. King-Smith, G. Fitzgerald, *Chem. Phys. Lett.* **335**, 321 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00030-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00030-6).
- [28] H. C. Wu, Y. C. Peng, C. C. Chen, *Opt. Mater.* **35**, 509 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.10.022>.
- [29] R. M. Sheetz, I. Ponomareva, E. Richter, A. N. Andriotis, M. Menon, *Phys. Rev. B* **80**, 195314 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.195314>.

**EFFECT OF In, Ga AND Al HEAVY DOPING ON ELECTRONIC STRUCTURE OF ZnO:
FIRST PRINCIPLE CALCULATION**

O. Bovgyra¹, M. Kovalenko¹, R. Bovhyra², V. Dzikovskyi¹

¹*Faculty of Physics, Ivan Franko National University of Lviv,
8a, Kyrylo and Mefodiy St., Lviv, UA-79005, Ukraine,
e-mail: oleh.bovhyra@lnu.edu.ua*

²*Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics NANc Ukraine,
3-b, Naukova Str., Lviv, UA-79060, Ukraine*

This study describes the electronic and optical properties of Ga-, Al-, In- doped ZnO with various concentrations of impurity, employing first principles calculations based on density functional theory (DFT) and GGA+*U* correction methods. The dependence of the electronic properties on the concentration of dopants has been studied using supercells of different sizes. The lattice constants and band gap of ZnO calculated in this study are in agreement with experimental values. Supercell density-functional calculations show that the conduction band of heavily doped ZnO is modified by the presence of group-III doping elements, which give rise to small gaps in specific points of the Brillouin zone, modifying the conduction band dispersion in the way predicted, in a much simpler approach, by the band-anticrossing model. The calculation of the electronic structure showed that after doping, impurity states appear near the Fermi level and these states are delocalized in the whole conduction band. Also we found that the position of the Fermi level of the doped sample was shifted to a higher energy level compared with the undoped material. The conduction band near the Fermi energy was a combination of hybridized Zn *sp*-orbitals and Al, In, Ga *s*-orbital. According to the results, the optical band gap of ZnO is broadened due to the increased concentration of dopant atoms. It is established that in order to describe the change in the optical band gap, when doping with different impurities, it is necessary to take into account the Burstein–Moss effect, the structural deformation due to strong doping, the hybridization of the electron orbitals of the impurity and zinc ions, and the effect of point defects. This study also reviewed the effects of point defects on the electronic properties of In-doped ZnO including different concentration of O vacancies and Zn vacancies. The calculation results are in good agreement with the existing experimental data and the study can provide a theoretical basis for future applications of Ga-, Al-, In-doped ZnO in optoelectronics.