



宽禁带半导体掺杂机制研究进展

邓惠雄^{1,2*}, 魏苏淮³, 李树深^{1,2}

1. 中国科学院半导体研究所, 超晶格国家重点实验室, 北京 100083;

2. 中国科学院大学材料科学与光电工程中心, 北京 100049;

3. 北京计算科学研究中心, 北京 100193

* 联系人, E-mail: hxdeng@semi.ac.cn

2022-09-05 收稿, 2022-11-09 修回, 2022-11-11 接受, 2022-11-15 网络版发表

国家自然科学基金(61922077, 11874347, 11991060, 12088101, U1930402)资助

摘要 随着电子信息技术进入后摩尔时代, 人们期望探寻一些新材料、新技术以推进半导体科学技术的发展. 作为新一代战略电子材料, 宽禁带半导体的技术应用近年来取得了飞速发展. 宽禁带半导体的掺杂与缺陷调控是实现其重要应用价值的关键科学基础. 本文主要介绍了我们和合作者近期围绕碳化物、氧化物、氮化物宽禁带半导体中掺杂与缺陷机理及性能调控展开的研究工作, 具体包括: (1) 探究4H-SiC中本征缺陷的电学和动力学性质, 解释了实验上4H-SiC的有效氢钝化现象的内在物理机制; (2) 研究 In_2O_3 中过渡金属元素的掺杂物理性质, 提出了过渡金属掺杂的设计原则, 并预测过渡金属Zr、Hf和Ta在 In_2O_3 中具有优异的n型特性; (3) 采用轻合金化法调控 Ga_2O_3 材料的价带顶位置, 并通过选取合适的受主杂质(如 Cu_{Ga}), 有望使 $(\text{Bi}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 合金成为高效的p型掺杂宽禁带半导体; (4) 研究Be和Mg在GaN中的缺陷行为, 澄清Be掺杂比Mg掺杂具有更深受主能级的物理机制; (5) 提出量子工程非平衡掺杂方法来调制AlGaN的价带, 实现其高效p型掺杂; (6) 探究缺陷掺杂行为随应力变化的普适性规律, 并阐述如何通过压力调控在GaN中实现更高性能的p型掺杂. 这些工作不仅加深了对宽禁带半导体材料的电子结构及掺杂与缺陷物理特性的理解, 也对基于宽禁带半导体材料的器件设计与实际应用起到重要的指导和推进作用.

关键词 宽禁带半导体, 第一性原理计算, 缺陷, 掺杂机制, 非平衡过程

相对于以硅(Si)和砷化镓(GaAs)为代表的第一代和第二代半导体, 宽(超宽)禁带半导体材料如金刚石、SiC、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、ZnO、GaN、AlN等, 由于具有禁带宽度大、功率高、载流子迁移率高、饱和电子速度快、耐高温高压、开关频率高等优异特性, 因而在半导体照明、紫外探测器、大功率激光器、透明平板显示和高功率晶体管等光电子与电力电子设备中获得了广泛应用^[1-4]. 在这些应用中, 掺杂与缺陷调控是关键, 因其显著影响着宽禁带半导体的电学、光学等性质. 中村修二、天野浩和赤崎勇三人正是解决了GaN中p型掺杂问题^[5,6], 才研制出高效的蓝光LED而获得2014

年诺贝尔物理学奖. 因此, 对宽禁带半导体材料的掺杂与缺陷机理的理解和调控是实现和提升其应用性能的关键基础.

然而, 目前很多宽禁带半导体仍然存在着一些掺杂问题, 例如双极掺杂困难, 只能实现一种掺杂类型, 或者是n型或者是p型, 但难以同时实现二者. 这是因为, 根据掺杂极限定理^[7,8], 半导体材料的价带顶(valence band maximum, VBM)能量越低, 越难进行p型掺杂, 而导带底(conduction band minimum, CBM)能量越高, 越难实现n型掺杂. 由于宽禁带半导体材料带隙 E_g 较大(通常 $E_g > 3.0 \text{ eV}$), 通常或有较低的VBM, 或有较

引用格式: 邓惠雄, 魏苏淮, 李树深. 宽禁带半导体掺杂机制研究进展. 科学通报, 2023, 68: 1753-1761

Deng H X, Wei S H, Li S S. Review of defect physics and doping control in wide-band-gap semiconductors (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 1753-1761, doi: [10.1360/TB-2022-0911](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0911)

高的CBM, 又或是两者都存在, 但无法同时出现高VBM和低CBM的情况(图1), 因而宽禁带半导体材料往往只能实现n型或p型一种类型的掺杂, 或两者均难以实现, 即宽禁带半导体材料大多存在掺杂不对称问题^[7-9]. 例如, 目前应用较广的透明导电氧化物宽禁带材料(transparent conducting oxide, TCO)均为容易进行n型掺杂而难以实现p型掺杂, 包括Sn掺杂 In_2O_3 (indium tin oxide, ITO)、F掺杂 SnO_2 (F-doped tin oxide, FTO)和Al掺杂 ZnO (Al-doped zinc oxide, AZO). 这是由于这些常见TCO材料的CBM主要由能量较低且局域性较弱的s轨道贡献, VBM则大部分由能量很低且局域性较强的O的2p轨道贡献^[10,11]. 对于 MgO 和 AlN 这些超宽禁带半导体材料, 通常CBM相对较高, 而VBM相对较低, 因而p型和n型掺杂都非常困难^[9]. 宽禁带半导体中所存在的掺杂不对称问题严重地限制了高质量同质p-n结的构建, 极大地阻碍了宽禁带半导体的应用发展.

另一方面, 宽禁带半导体由于能隙大, 很容易存在局域的深能级缺陷, 从而成为非辐射复合中心. 这些复合中心会降低半导体材料的载流子寿命, 从而影响与载流子寿命有明显依赖关系的光电子器件性能, 包括光伏电池、光电探测器等器件中的光生电流, 单极型器件如场效应型晶体管(metal-oxide-semiconductor

field effect transistor, MOSFET)、肖特基二极管(Schottky barrier diode, SBD)和双极型器件如双极结型晶体管(bipolar junction transistor, BJT)、绝缘栅双极型晶体管(insulated gate bipolar transistor, IGBT)电流导通特性、耐压特性和开关速度特性等. 例如, 实验测量得到4H-SiC材料的深能级复合中心 $Z_{1/2}(\text{EH}_{6/7})$ 的数量大小直接影响SiC材料的载流子寿命以及各类SiC基光电器件的性能^[12-14]. 因此, 理解宽禁带半导体及其合金材料的深能级产生机制, 实现缺陷能级的有效调控, 从而改善和提升相关光电器件的性能, 对宽禁带半导体材料发展和应用具有不可或缺的重要作用.

针对宽禁带半导体中上述关键瓶颈问题, 本文回顾介绍了近期围绕碳化硅、氧化物、氮化物宽禁带半导体中掺杂与缺陷性质所开展的一系列研究工作.

1 4H-SiC本征缺陷的光电特性和深能级钝化行为

4H-SiC(空间群为 $P6_3mc$)具有优异的物理特性, 包括禁带宽度大(~ 3.23 eV)、热稳定性高、载流子迁移率高、各向异性较小以及高质量晶片较易获得. 得益于这些特点, 4H-SiC已广泛应用于各类功率器件中, 如单极型器件MOSFET、SBD, 以及双极型器件BJT、IGBT等^[15-17]. 由于SiC的本征缺陷性质是决定其光电特性的关键, 因此探究本征缺陷的性质对SiC基电子器件的应用和发展具有重要意义.

通过对4H-SiC中本征点缺陷的电学和动力学性质进行第一性原理研究^[18], 发现相较于其他缺陷, 反位缺陷(C_{Si} 和 Si_{C})和碳空位 V_{C} 的形成能较低. 由于反位缺陷在费米能级范围内基本为电学惰性, 因此深能级缺陷 V_{C} 是影响4H-SiC电学性质的主要缺陷(图2). 此外, 计算发现间隙缺陷的迁移势垒小于1 eV, 而空位缺陷的迁移势垒高达 ~ 3 eV, 即间隙缺陷可能在退火过程中发生扩散. 由于在不同电荷态时缺陷周围的局域畸变不同, 因此缺陷的迁移势垒与它们的电荷态紧密相关. 同时, 缺陷的扩散会受到其他缺陷的影响, 在空位扩散靠近的过程中, 空位缺陷的势垒明显减小^[18].

载流子寿命是影响半导体功率器件性能高低的一个基本因素. 实验发现, $Z_{1/2}(\text{EH}_{6/7})$ 是降低4H-SiC功率器件中载流子寿命的主要陷阱中心^[12,13]. 基于以往的实验和上述的理论计算, 可以判定 $Z_{1/2}(\text{EH}_{6/7})$ 对应于4H-SiC的本征缺陷碳空位(V_{C})^[18,20-23]. 因此, 对 V_{C} 这一非理想复合缺陷中心进行有效钝化, 有助于提升SiC基器

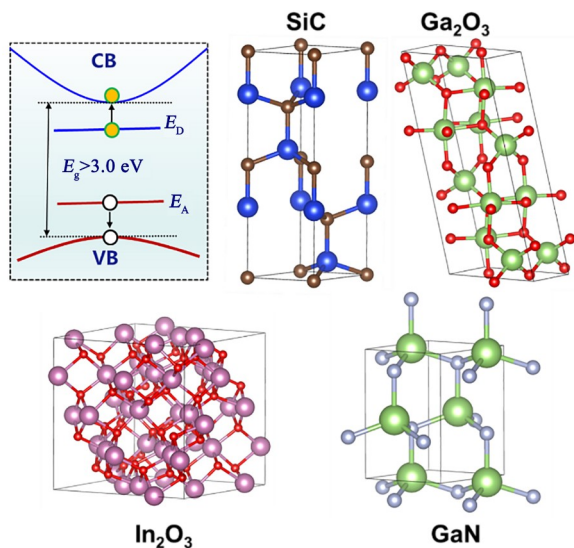


图1 宽禁带半导体的能带结构示意图(左上角)以及常见宽禁带半导体SiC、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 和GaN的原子结构图. E_{D} 和 E_{A} 分别代表施主和受主缺陷能级

Figure 1 Schematic diagram of band structures for wide-band-gap semiconductors (upper left) and atomic structures for SiC, Ga_2O_3 , In_2O_3 and GaN. E_{D} and E_{A} indicate the donor and acceptor levels, respectively

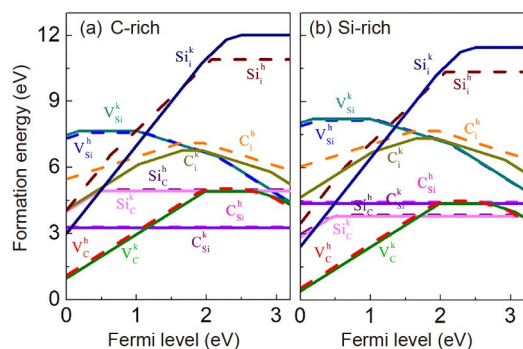


图2 4H-SiC中本征缺陷在富碳(a)和富硅(b)环境中的形成能与费米能级的关系图^[18]。费米能级零点对应SiC的VBM, 虚线和实线分别对应六角h位点和立方k位点。Copyright © 2020, AIP Publishing

Figure 2 Formation energies of the intrinsic defects in 4H-SiC under C-rich (a) and Si-rich (b) chemical conditions^[18]. Zero of the Fermi level is at the VBM of SiC. Solid and dashed lines indicate the defects located at k and h sites, respectively. Copyright © 2020, AIP Publishing

件的光电性能。

氢钝化法是目前已报道的主要钝化措施, 然而以往关于4H-SiC缺陷态的氢钝化理论研究并不能解释实验上有效的氢钝化现象。由于 V_C 周围Si原子的距离(Si-Si)约为3.1 Å, 而Si-H键长约为1.5 Å, 因而当一个H原子被 V_C 捕获时, 它容易与缺陷近邻的两个Si原子相互作用, 形成三中心键Si-H-Si。以往的理论研究认为, 当 V_C 捕获第2个H原子时, 该H原子会与其余两个近邻Si形成另一组三中心键^[24,25]。从能量角度看, 这一构型限制了第3个或第4个H原子的捕获, 因此普遍认为 V_C 不容易被氢钝化。然而, 我们通过近期的杂化泛函计算发现, 在4H-SiC中存在另一种更稳定的 V_C+2H 构型, 此时 V_C 周围的Si原子仍存在悬空键, 有利于第3或第4个H原子的捕获^[19]。如图3(b)所示, V_C 的禁带中存在较深的电子能级, 而 V_C 可以顺利捕获4个H原子, 形成一个同时具有两中心键(Si-H)和三中心键(Si-H-Si)的高对称复合缺陷结构 V_C+4H , 从而有效钝化4H-SiC禁带中由 V_C 引入的所有缺陷能级, 即H能够对4H-SiC中的 V_C 缺陷进行有效钝化^[19], 这与实验报道结果相吻合^[26,27]。该研究加深了人们对SiC材料中缺陷态钝化行为的理解, 也可以借鉴用于其他宽禁带半导体材料的钝化研究和实际应用当中。

2 宽禁带氧化物中高效n型和p型掺杂机理研究及优化设计

透明导电氧化物材料(TCO)是兼具高透光性和高

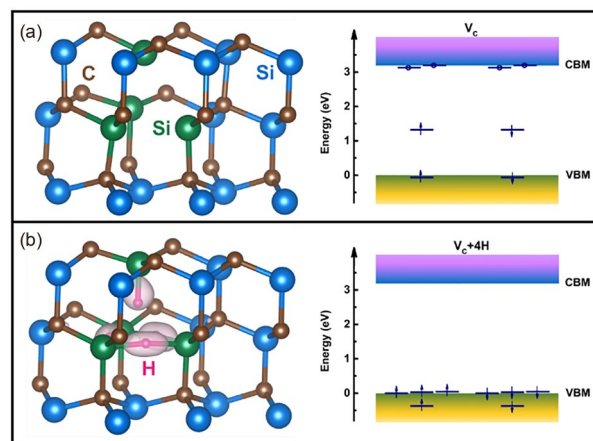


图3 4H-SiC中 V_C (a)和 V_C+4H (b)两种中性缺陷的稳定原子构型与单粒子缺陷能级图^[19]。H与 V_C 结合的差分电荷密度在结构图中显示(等值面取 $0.01 \text{ e}^-/\text{Bohr}^3$), 阴影区域表示电子电荷积累, 为了方便观看, 没有展示电子耗尽。单粒子缺陷能级图中向上和向下的箭头分别表示自旋向上和向下的占据电子, 而空心圆圈表示空穴态。Copyright © 2021, American Physical Society

Figure 3 The stable atomic configurations and single-particle defect levels for neutral defect systems of V_C (a) and V_C+4H (b) in 4H-SiC^[19]. The calculated charge density difference for H incorporation with V_C is presented (isosurface of $0.01 \text{ e}^-/\text{Bohr}^3$). The electron charge accumulation is shown in shadowed areas, whereas the electron depletion is not displayed for viewing convenience. The upward and downward arrows stand for the up- and down-spin states of the occupied electron, respectively, while the unoccupied hole state is depicted by the open dot. Copyright © 2021, American Physical Society

导电性的一类重要的宽禁带半导体材料, 被广泛应用于平板显示器、发光二极管、智能视窗和透明场效应晶体管等各类光电子器件中。目前广泛应用于我们日常生产生活中的透明导电氧化物是Sn掺杂 In_2O_3 (ITO)。但由于ITO的电阻率相对较大, 随着尺寸增大, 电阻也逐渐变大, 因而研究者一直在寻找和探究可用于替代ITO的其他TCO材料。其中一种措施是使用过渡金属(transition metal, TM)作为 In_2O_3 的掺杂剂^[28]。

过渡金属元素的价电子主要为d电子, In_2O_3 的晶体对称性使得TM d与In 5s(CBM)轨道之间的耦合强度较低, 因而 In_2O_3 导带底的有效质量不会发生较大变化, 保证了体系较好的电子输运特性; 同时, TM d电子的多重价态也保证了体系具有较好的载流子浓度。如图4所示, 根据过渡金属d轨道相对于 In_2O_3 导带底的位置高低, 可以将TM掺杂剂分为3种类型。从I→II→III, TM d轨道能级逐渐上升, 缺陷的掺杂效率随之增大, 因而类型III的施主原子Zr、Hf、Ta是比Sn更好的电子掺杂元素。另外, 研究发现, Mo取代In的两种位点表现出不寻常的双重掺杂特性: Mo取代In的8b位点(Type I)形成深施主

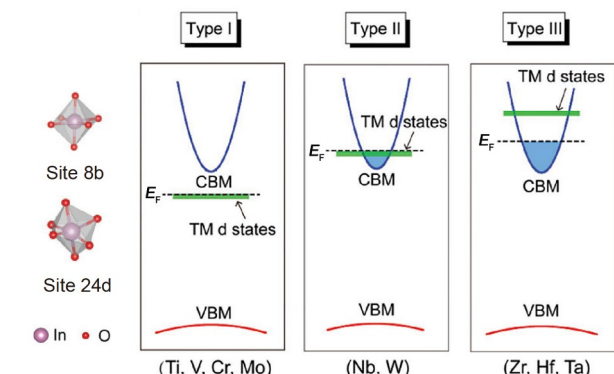


图4 8b与24d两种In取代位点结构图及I、II、III三种类型的过渡金属掺杂 In_2O_3 的能带结构示意图^[28]。平衡费米能级 E_F 用虚线表示。Copyright © 2018, John Wiley and Sons

Figure 4 Structures of the 8b and 24d In sites and the schematic diagrams of band structures for type-I, type-II, and type-III TM-doped In_2O_3 ^[28]. The E_F is indicated as the dashed line. Copyright © 2018, John Wiley and Sons

能级, 而取代24d位点(Type II)时形成浅施主能级^[28]。这种奇特的双极掺杂特性是由不同位点上八面体畸变不同而造成的对称性降低所引起的: 24d位点相比于8b位点对称性由 C_3 进一步降低为 C_2 , 原本二重简并的e态劈裂为两个非简并态而使缺陷态更接近于CBM。同时, 计算发现, 随着生长温度升高, Mo的电离度也逐渐增大, 这与实验结果相一致。该研究可以借鉴用于提高其他氧化物的掺杂性能, 具有重要意义。

近年来, 宽禁带 Ga_2O_3 材料由于其在高功率电子器件和透明导电光电器件上的潜在应用价值而备受瞩目^[29-31]。与众多金属氧化物材料一样, Ga_2O_3 的n型掺杂容易, 但p型掺杂极其困难。为了实现其p型掺杂, 考虑在 Ga_2O_3 中掺入少量Bi原子来增加其价带顶位置并降低其局域性^[32]。如图5(a)所示, 当Bi原子被混合入 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 形成 $(\text{Bi}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 合金时, 带隙中会出现占据的中间价带(淡黄色区域), 即 Ga_2O_3 的价带顶被显著抬高($\sim 1.6\text{ eV}$), 此时合金的带隙值仍高于 3.1 eV , 这保证了合金仍旧具有宽禁带半导体的物理特性。因此, 若能寻找到在 $(\text{Bi}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 合金中的浅受主杂质, 该材料便有望成为高效的p型宽禁带半导体。

通过对 $(\text{Bi}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 合金材料的掺杂特性进行细致研究, 主要包括 Mg_{Ga} 、 Zn_{Ga} 和 Cu_{Ga} 这3种受主杂质, 我们发现, Mg_{Ga} 、 Zn_{Ga} 在 Ga_2O_3 和合金中都产生很深的受主能级。相反, 虽然 Cu_{Ga} 在 Ga_2O_3 中的受主能级比 Mg_{Ga} 、 Zn_{Ga} 都更深, 但在 $(\text{Bi}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 合金中形成了极浅的(0/-1)受主能级(图5(b))。这主要是由于Mg或Zn在

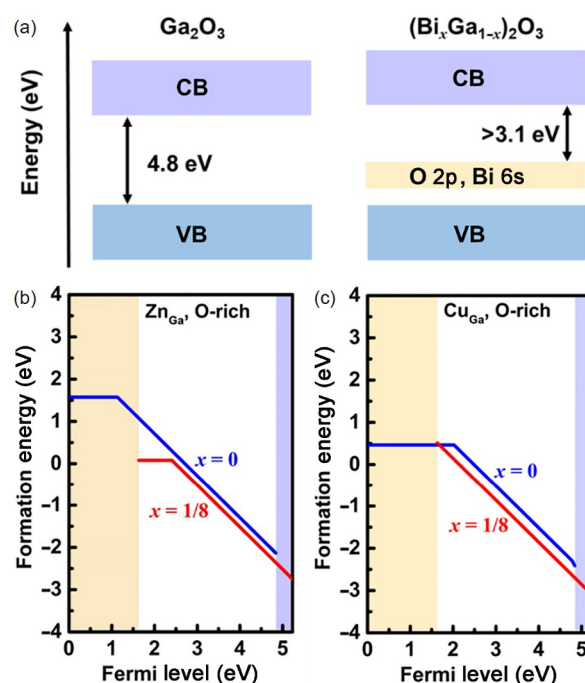


图5 Ga_2O_3 和 $(\text{Bi}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ ($x=1/8$)合金的能带结构与缺陷 Zn_{Ga} 和 Cu_{Ga} 的形成能^[32]。(a) 电子能带结构示意图。(b) 计算得到缺陷 Zn_{Ga} 和 Cu_{Ga} 在富O条件下的形成能与费米能级关系图。横坐标(费米能级)零点对应 Ga_2O_3 的VBM能量。Copyright © 2021, American Physical Society

Figure 5 The band structures of Ga_2O_3 and $(\text{Bi}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ ($x=1/8$) alloy and the defect formation energy of Zn_{Ga} and Cu_{Ga} ^[32]. (a) Schematic plots of the electronic band structures. (b) Calculated formation energies for Zn_{Ga} and Cu_{Ga} under O-rich conditions as a function of Fermi level. The zero of the horizontal axis (Fermi level) is at the VBM of Ga_2O_3 . Copyright © 2021, American Physical Society

合金中具有较强的空穴极化子效应, 因此即使合金的VBM已被抬高, 缺陷空穴态位置也会随之提升, 导致仍然形成深受主能级; 而Cu掺杂引入的空穴态可以有效地与合金的VBM解除耦合, 从而使得Cu成为合金中的浅受主杂质^[32]。该工作不仅预测了 Ga_2O_3 是实现p型掺杂的宽禁带半导体合金材料, 也提供了如何在具有强关联带边半导体中实现有效掺杂的重要思路和方法。

3 GaN 及 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ 合金的掺杂机理研究与优化调控

III族氮化物宽禁带半导体材料(如 GaN 、 AlN)因其禁带宽度大、耐高温高压、导通电阻小、开关频率高和能量损耗低等优异特性, 被广泛应用于各类光电子以及功率半导体器件中。其实, GaN 是研究较多且较为成熟的III族氮化物。以 GaN 材料为基的高效蓝光发光

二极管的发明获得了“爱迪生之后的第二次照明革命”这一美誉。实现GaN的有效p型掺杂是制备短波长发光二极管和半导体激光器等光电器件的重要基础^[4]。Mg是目前唯一被确定的GaN的有效受主杂质，但其较高的跃迁能级(~250 meV)限制了Mg的掺杂效率，从而制约了氮化物光电器件的进一步发展。因此，寻找可用于替代Mg掺杂的其他潜在受主杂质具有十分重要的实际意义。

由于Be的电负性比Mg高，人们期望Be在GaN中形成的受主能级比Mg浅。然而，至今仍没有基于Be掺杂GaN的实用光电器件被成功实现，且近几年的理论和实验研究^[33-35]也发现， Be_{Ga} 的受体能级(~550 meV)远深于 Mg_{Ga} ，但其机理一直都不是很清楚。近期基于密度泛函和杂化泛函理论的第一性原理，通过对Be和Mg在GaN中的缺陷行为进行系统研究，得出Be在GaN中形成深受主能级的两个重要原因^[36]：其一，由于Be和Ga的原子尺寸差大于Mg和Ga的尺寸差，中性缺陷态 Be_{Ga}^0 的晶格畸变大于 Mg_{Ga}^0 。具体是沿着c轴方向，Be-N键长增大了38%(实质是断键)，Mg-N键长增大了17%，因而空穴主要局域在c轴向的N原子上，如图6(a)所示。相反， $\text{Be}_{\text{Ga}}^{-1}$ 和 $\text{Mg}_{\text{Ga}}^{-1}$ 缺陷态的晶格畸变相较GaN超晶胞结构(host)都很微小，即弛豫能较大，因而应变效应是影响Be和Mg在GaN中缺陷能级深浅的一个重要因素。其二，如图6(b)所示，在固定的无掺杂GaN超晶胞中，即消除了应变影响之后，Be-N键比Mg-N键具有更明显的共价特性。Be的p轨道与N的p轨道混合得更多，因而Be的2p轨道比Mg的3p轨道对缺陷能级的贡献多，使Be在GaN中的受主能级比Mg深，这说明了化学效应(或共价效应)是影响Be和Mg在GaN中缺陷行为的另一个重要因素。此外，通过分析发现，结构畸变也会影响共价效应的大小，即应变和共价效应并非相互独立。这项研究拓宽了人们对Be掺杂氮化物半导体的理解，并可为调控氮化物基光电子器件中的缺陷特性提供一定指导^[36]。

另一种重要的Ⅲ族氮化物半导体是AlN，其禁带宽度高达6.19 eV，通过调控Al和Ga的组分，理论上便可以得到3.50~6.19 eV的直接可调控禁带宽度值以及相应的波长范围，是制造短波长固态发光器件和探测器的极佳材料^[37-39]。然而，由于AlN的价带顶比GaN低了~0.80 eV^[40]，常用的氮化物受主掺杂剂Mg在AlN中形成极深的受主能级 E_a (~0.7 eV)^[36]，远高于Mg在GaN中

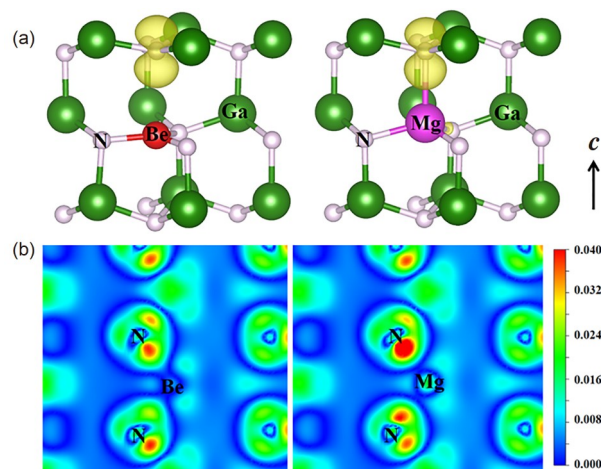


图6 GaN中两种中性缺陷 Be_{Ga}^0 和 Mg_{Ga}^0 的结构与电荷密度^[36]。(a) GaN的中性缺陷态 Be_{Ga}^0 和 Mg_{Ga}^0 弛豫后的局部结构图与3D电荷密度分布情况(等值面为 $0.01 \text{ e}^-/\text{Bohr}^3$)。(b) 在GaN超晶胞(host)结构中，两种中性缺陷态 Be_{Ga}^0 和 Mg_{Ga}^0 的差分电荷密度图，切面沿着D-N(D: Be或Mg)键所构成的平面。Copyright © 2019, American Physical Society

的受主能级(~0.20 eV)。一般来说，AlGaN合金的Al组分越高，其p型掺杂效率越低，这大大限制了AlGaN的实际应用^[39,41]。

近期，Jiang等人^[42]提出了一种利用量子工程非平衡手段来提高AlGaN p型掺杂的方法，即将GaN量子点埋入氮化物基体中，以提升体系的局部价带顶能级，进而将Mg杂质集中掺杂在GaN量子点周围的基体材料中，使Mg的受主能级得以变浅(图7(b))，从而获得高效p型掺杂的AlGaN材料，提升以AlGaN材料为基的深紫外LED器件性能。通过这一技术，实验成功制备了Al含量为60%的AlGaN:Mg量子体系，此时测量得到Mg受主的激活能降低到约21 meV，室温下空穴浓度高于 10^{18} cm^{-3} 。在其他Al含量为50%和70%的AlGaN:Mg量子体系中也可以得到类似的Mg激活能数据，说明了这一量子工程掺杂方法的普适性。此外，实验也制备了基于这一量子材料的深紫外光致发光二极管^[42]，并发现其性能得到了显著提升。随着量子结构材料生长技术的发展，这种方法有望获得广泛应用，极大地促进超宽

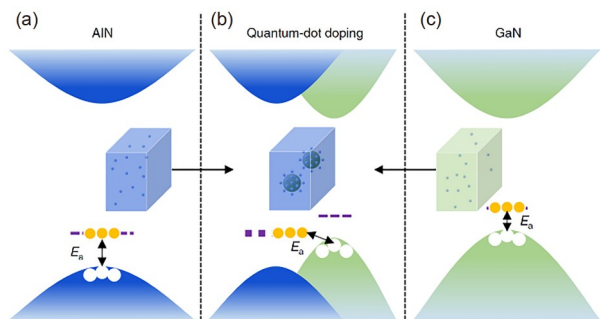


图7 在不同氮化物中进行Mg掺杂的示意图^[42]. Mg杂质掺杂在AlN (a)、含有GaN量子点的AlN基体(b)、GaN(c)的电子能带结构示意图. 在AlN和GaN块体中, Mg杂质随机分布; 而在含有量子点的材料中, Mg杂质集中掺杂在GaN量子点周围的AlN基体. E_a 为缺陷转变能级. Copyright © 2021, Springer Nature

Figure 7 Schematic plots of the electronic band structures of Mg acceptors in AlN (a), AlN matrix with GaN quantum dots (b), and GaN (c). Mg randomly dopes in AlN and GaN, while concentrates in the AlN matrix near the GaN quantum dots. E_a is the defect transition energy level. Copyright © 2021, Springer Nature

带隙半导体材料的实际应用和发展.

此外, 我们研究了实验上较容易实现的应力自由度来进一步优化缺陷在GaN中的掺杂行为. 通过对缺陷形成能和转变能级随应力变化的普适性规律深入探究发现, 在不同的缺陷引入的局域体积变化(ΔV)下, 缺陷的形成能随应力(η)呈现出二次抛物线性或者线性变化. 通常对于带电缺陷态(如 $\text{Mg}_{\text{Ga}}^{-1}$ 、 O_{N}^{+1}), ΔV 比较大, 形成能随应力变化主要呈现线性行为; 而对于中性缺陷态(如 Mg_{Ga}^0 、 O_{N}^0), ΔV 比较小, 形成能随应力变化的高阶效应变得愈加显著, 形成能随应力的二次行为变得更加明显(图8). 基于不同价态的缺陷形成能随应力变化的不同行为, 可以通过调整应力来调控缺陷的转变能级. 一般情况下, 负(正)应变有利于浅能级施主(受主)的形成. 这意味着对于Mg掺杂的GaN材料, 可以通过施加正应变的方法来减小Mg受主缺陷的离化能, 提高GaN中p型掺杂性能. 理论计算表明, 对GaN施加1%的正应变即可将 Mg_{Ga} 的离化能降低约58%, 彰显出应力调控在实现GaN等宽禁带半导体中高效掺杂方面的潜在应用前景^[43].

4 总结与展望

宽禁带半导体被广泛应用于光电子和电子功率器件中, 实现这些重要应用的关键在于对其进行高效的掺杂与缺陷控制. 因此, 理解宽禁带半导体的深能级掺

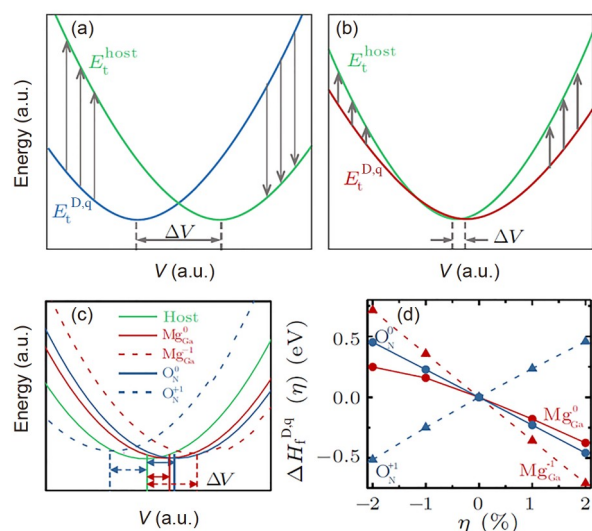


图8 超晶胞能量及缺陷形成能随超胞体积及施加应力的变化示意图. (a, b) 未掺杂下超胞能量(E_t^{host})、带缺陷时超胞能量($E_t^{\text{D,q}}$), 以及这二者之差($\Delta E_t^{\text{D,q}}$, 箭头)随体积 V 变化的示意图. (c) 被掺杂GaN体系能量随体积 V 的变化. (d) 缺陷 Mg_{Ga} 、 O_{N} 在不同价态下形成能($\Delta H_f^{\text{D,q}}$)随施加应力 η 的变化^[43]. Copyright © 2021, IOP Publishing

Figure 8 Schematic plots of changes of total energies of supercells and defect formation energies as functions of supercell volumes and strains. (a, b) Schematics of the total energies of defect-free host (E_t^{host}), defect system ($E_t^{\text{D,q}}$) and their differences ($\Delta E_t^{\text{D,q}}$, denoted by the arrows) as a function of volume V . (c) Schematic plotting of total energies as a function of V for doped GaN. (d) Changes of formation energies ($\Delta H_f^{\text{D,q}}$) for Mg_{Ga} and O_{N} in different charge states in GaN as a function of strain η ^[43]. Copyright © 2021, IOP Publishing

杂机制, 克服掺杂极限问题, 实现缺陷与掺杂的有效调控, 具有重要研究意义. 本文主要介绍了近期开展的一系列关于宽禁带半导体缺陷掺杂特性的研究进展, 具体包括: (1) 通过对4H-SiC多种本征缺陷特性进行探究, 确定了碳空位 V_C 是影响4H-SiC电学性质的主要有害缺陷; (2) 确定了4H-SiC中复合缺陷 V_C+nH ($n=1\sim4$)的构型, 发现 V_C+4H 能够有效钝化禁带内所有的深缺陷能级, 澄清了之前理论上的错误, 解释了实验上有效氢钝化现象的起源; (3) 发现过渡金属元素Mo在 In_2O_3 中表现出不寻常的双重掺杂特性, 预测过渡金属元素Zr、Hf和Ta掺杂 In_2O_3 有望成为优异的n型透明导电氧化物; (4) 采用轻合金化法抬高 Ga_2O_3 的价带顶位置, 预测了Cu掺杂 $(\text{Bi}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 合金是一种新型的p型透明导电氧化物材料, 同时提出了对具有强关联带边的半导体进行有效掺杂的思路和方法; (5) 采用第一性原理计算方法, 探究了Be在GaN中形成深受主能级的物理机

制, 指出该现象是由应变效应和共价效应共同导致, 加深了人们对Be等第一排元素掺杂的理解, 为调控GaN等宽禁带半导体的缺陷性质提供了理论指导; (6) 提出并实现量子工程非平衡掺杂方法来调制AlGaN材料的价带, 降低Mg受主在AlGaN中的激活能, 提升其p型掺杂效率; (7) 探究了缺陷掺杂行为随应力变化的普适性规律, 并以此提出对GaN材料施加正应变可以减小 Mg_{Ga} 的离化能, 实现更高性能的p型掺杂. 这一系列研究成果加深了人们对宽禁带半导体材料电子结构和缺陷掺杂特性理解, 并为后续宽禁带半导体材料的理论研究与实际应用提供了有益的思路和方法.

虽然在过去很多年, 人们围绕宽禁带半导体的掺杂和缺陷机理及控制方法开展了大量的研究工作, 取得了很多成果, 但实验上仍难突破一些掺杂中的关键

瓶颈问题, 如: 双极掺杂问题、氧化物宽禁带半导体中的高效p型掺杂, 这些难题的解决都有待进一步发展新的基础理论和材料生长工艺技术. 一个可能具有突破前景的方向是利用非平衡掺杂与缺陷调控技术. 因为目前大多数缺陷与掺杂理论及技术都是基于热力学平衡条件下获得的, 热力学平衡条件下存在一些固有限制, 如固溶度极限、缺陷的自钝化与自掺杂补偿等问题. 而在热力学非平衡条件下(如光照、变温、离子注入、电场), 调控范围更大, 自由度更广, 有望克服热力学平衡条件下的一些限制, 突破宽禁带半导体掺杂的关键技术瓶颈. 因而, 发展热力学非平衡掺杂与缺陷理论, 结合实验上非平衡材料生长和掺杂技术, 实现包括宽禁带在内的半导体材料中高效掺杂和缺陷调控, 是未来缺陷与掺杂领域的重要机遇和挑战.

参考文献

- 1 Koizumi S, Watanabe K, Hasegawa M, et al. Ultraviolet emission from a diamond pn junction. *Science*, 2001, 292: 1899–1901
- 2 Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, et al. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nat Mater*, 2005, 4: 42–46
- 3 Taniyasu Y, Kasu M, Makimoto T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres. *Nature*, 2006, 441: 325–328
- 4 Pimpitkar S, Speck J S, Denbaars S P, et al. Prospects for LED lighting. *Nat Photonics*, 2009, 3: 180–182
- 5 Amano H, Kito M, Hiramatsu K, et al. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI). *Jpn J Appl Phys*, 1989, 28: L2112–L2114
- 6 Nakamura S, Mukai T, Masayuki Senoh M S, et al. Thermal annealing effects on p-type Mg-doped GaN films. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31: L139–L142
- 7 Zhang S B, Wei S H, Zunger A. A phenomenological model for systematization and prediction of doping limits in II-VI and I-III-VI₂ compounds. *J Appl Phys*, 1998, 83: 3192–3196
- 8 Wei S H. Overcoming the doping bottleneck in semiconductors. *Comput Mater Sci*, 2004, 30: 337–348
- 9 National Natural Science Foundation of China, Chinese Academy of Sciences. Advances in Semiconductor Physics (in Chinese). Beijing: Science Press, 2020 [国家自然科学基金委员会, 中国科学院. 半导体物理学进展. 北京: 科学出版社, 2020]
- 10 Edwards P P, Porch A, Jones M O, et al. Basic materials physics of transparent conducting oxides. *Dalton Trans*, 2004, 19: 2995–3002
- 11 Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20: S35–S44
- 12 Klein P B, Shanabrook B V, Huh S W, et al. Lifetime-limiting defects in n⁺ 4H-SiC epilayers. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 052110
- 13 Danno K, Nakamura D, Kimoto T. Investigation of carrier lifetime in 4H-SiC epilayers and lifetime control by electron irradiation. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 202109
- 14 Son N T, Trinh X T, Løvlie L S, et al. Negative-*U* system of carbon vacancy in 4H-SiC. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 187603
- 15 Iwamoto N, Svensson B G. Point defects in silicon carbide. *Semicond Semimetals*, 2015, 91: 369–407
- 16 Chowdhury S, Hitchcock C, Dahal R P, et al. Effect of carrier lifetime enhancement on the performance of ultra-high voltage 4H-SiC PiN diodes. In: 2016 Lester Eastman Conference (LEC). New York: IEEE, 2016. 23–26
- 17 Ryu S H, Lichtenwalner D J, Van Brunt E, et al. Impact of carrier lifetime enhancement using high temperature oxidation on 15 kV 4H-SiC p-GTO thyristor. *Trans Tech Publ*, 2017, 897: 587–590
- 18 Yan X, Li P, Kang L, et al. First-principles study of electronic and diffusion properties of intrinsic defects in 4H-SiC. *J Appl Phys*, 2020, 127: 085702
- 19 Cai X, Yang Y, Deng H X, et al. Origin of hydrogen passivation in 4H-SiC. *Phys Rev Mater*, 2021, 5: 064604
- 20 Kawahara K, Trinh X T, Son N T, et al. Investigation on origin of $Z_{1/2}$ center in SiC by deep level transient spectroscopy and electron paramagnetic resonance. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 112106

- 21 Trinh X T, Szász K, Hornos T, et al. Negative- U carbon vacancy in 4H-SiC: Assessment of charge correction schemes and identification of the negative carbon vacancy at the quasicubic site. *Phys Rev B*, 2013, 88: 235209
- 22 Gordon L, Janotti A, Van de Walle C G. Defects as qubits in 3C- and 4H-SiC. *Phys Rev B*, 2015, 92: 045208
- 23 Coutinho J, Torres V J B, Demmouche K, et al. Theory of the carbon vacancy in 4H-SiC: Crystal field and pseudo-Jahn-Teller effects. *Phys Rev B*, 2017, 96: 174105
- 24 Gali A, Aradi B, Deák P, et al. Overcoordinated hydrogens in the carbon vacancy: Donor centers of SiC. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 4926–4929
- 25 Aradi B, Gali A, Deák P, et al. *Ab initio* density-functional supercell calculations of hydrogen defects in cubic SiC. *Phys Rev B*, 2001, 63: 245202
- 26 Okuda T, Kimoto T, Suda J. Improvement of carrier lifetimes in highly Al-doped p-type 4H-SiC epitaxial layers by hydrogen passivation. *Appl Phys Express*, 2013, 6: 121301
- 27 Okuda T, Miyazawa T, Tsuchida H, et al. Enhancement of carrier lifetime in lightly Al-doped p-type 4H-SiC epitaxial layers by combination of thermal oxidation and hydrogen annealing. *Appl Phys Express*, 2014, 7: 085501
- 28 Xu J, Liu J B, Liu B X, et al. Design of n-type transparent conducting oxides: The case of transition metal doping in In_2O_3 . *Adv Electron Mater*, 2018, 4: 1700553
- 29 Higashiwaki M, Murakami H, Kumagai Y, et al. Current status of Ga_2O_3 power devices. *Jpn J Appl Phys*, 2016, 55: 1202A1201
- 30 Baldini M, Galazka Z, Wagner G. Recent progress in the growth of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ for power electronics applications. *Mater Sci Semicond Process*, 2018, 78: 132–146
- 31 Pearton S J, Yang J, Cary Iv P H, et al. A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices. *Appl Phys Rev*, 2018, 5: 011301
- 32 Cai X, Sabino F P, Janotti A, et al. Approach to achieving a p-type transparent conducting oxide: Doping of bismuth-alloyed Ga_2O_3 with a strongly correlated band edge state. *Phys Rev B*, 2021, 103: 115205
- 33 Lany S, Zunger A. Dual nature of acceptors in GaN and ZnO: The curious case of the shallow Mg_{Ga} deep state. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 142114
- 34 Lyons J L, Janotti A, Van de Walle C G. Impact of group-II acceptors on the electrical and optical properties of GaN. *Jpn J Appl Phys*, 2013, 52: 08JJ04
- 35 Willoughby W R, Zvanut M E, Dashdorj J, et al. A model for Be-related photo-absorption in compensated GaN:Be substrates. *J Appl Phys*, 2016, 120: 115701
- 36 Cai X, Yang J, Zhang P, et al. Origin of deep Be acceptor levels in nitride semiconductors: The roles of chemical and strain effects. *Phys Rev Appl*, 2019, 11: 034019
- 37 Nakamura S, Senoh M, Nagahama S, et al. High-power, long-lifetime InGaN/GaN/AlGaIn-based laser diodes grown on pure GaN substrates. *Jpn J Appl Phys*, 1998, 37: L309–L312
- 38 Cai X, Li S, Kang J. Improved characteristics of ultraviolet AlGaIn multiple-quantum-well laser diodes with step-graded quantum barriers close to waveguide layers. *Superlattices Microstruct*, 2016, 97: 1–7
- 39 Li D, Jiang K, Sun X, et al. AlGaIn photonics: Recent advances in materials and ultraviolet devices. *Adv Opt Photonics*, 2018, 10: 43–110
- 40 Wei S H, Zunger A. Valence band splittings and band offsets of AlN, GaN, and InN. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 2719–2721
- 41 Pampili P, Parbrook P J. Doping of III-nitride materials. *Mater Sci Semicond Process*, 2017, 62: 180–191
- 42 Jiang K, Sun X, Shi Z, et al. Quantum engineering of non-equilibrium efficient p-doping in ultra-wide band-gap nitrides. *Light Sci Appl*, 2021, 10: 1–10
- 43 Yan X, Li P, Wei S H, et al. Universal theory and basic rules of strain-dependent doping behaviors in semiconductors. *Chin Phys Lett*, 2021, 38: 087103

Summary for “宽禁带半导体掺杂机制研究进展”

Review of defect physics and doping control in wide-band-gap semiconductors

Huixiong Deng^{1,2*}, Suhuai Wei³ & Shushen Li^{1,2}

¹ State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China;

² Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³ Beijing Computational Science Research Center, Beijing 100193, China

* Corresponding author, E-mail: hxdeng@semi.ac.cn

Wide-band-gap semiconductors are important materials for current and the post-Moore era technologies. Both basic research and technical applications of the wide-band-gap semiconductors have advanced rapidly in recent years. The wide-band-gap semiconductors have already been widely applied in high temperature, radiation resistant, high frequency, high power, and high-density integrated electronics. However, the wide-band-gap semiconductors are known for their hard-to-dope properties. Thus, effective doping and defect control is the key to the applications of wide-band-gap semiconductors. In this paper, we review some recent work on doping properties of wide-band-gap carbide, oxide, and nitride semiconductors, which including: (1) The electrical and kinetic properties of the intrinsic defects in 4H-SiC and the underlying physical mechanism of the experimentally observed hydrogen passivation in 4H-SiC. The carbon vacancy V_C is determined to be the main defect that affects the electrical properties of 4H-SiC. The configurations of the defect complex V_C+nH ($n=1-4$) in 4H-SiC are identified, and V_C+4H is found to be able to effectively passivate all the deep defect levels, which successfully explains the origin of the experimental phenomenon of hydrogen passivation. (2) The physical properties of transition metal doping in In_2O_3 and the design principles of transition metal doping in TCOs. The dual-doping behavior of Mo in In_2O_3 depending on the doping site is discovered, and it is expected that the transition metals Zr, Hf, and Ta can be the promising n-type dopants in In_2O_3 . (3) Strategies to achieve p-type doping in Ga_2O_3 by raising its valence band maximum through alloying with Bi and by properly choosing doping impurities (e.g., Cu_{Ga}). Also the general approach to effectively doping wide-band-gap semiconductors with strongly correlated band edges is brought up. (4) The doping behaviors of Be and Mg in GaN, and clarifying the origin of why the acceptor level of Be is deeper than that of Mg in GaN. It is demonstrated that both the bigger size-mismatch induced structure relaxation and the covalency of the bonding between the Be and N atoms have contributed to the deeper Be_{Ga} acceptor. This has improved the understanding of nitrides doping with IIA elements, and provided theoretical guidance for more effective p-type doping in wide-band-gap nitrides. (5) A quantum mechanical modulation doping technique to achieve highly efficient p-type doping in AlGaIn. A non-equilibrium doping method is proposed and implemented to modulate the valence band of AlGaIn materials, the activation energy of Mg acceptor in AlGaIn is reduced, and the p-type doping efficiency is greatly enhanced. (6) Studying the universal behavior and basic rules for the defect doping properties as a function of the applied strain, and designing how to achieve high efficient p-type doping in GaN through strain. It is proposed that the positive strain applied to GaN materials could reduce the ionization energy of Mg_{Ga} to achieve higher performance of p-type doping. These pieces of work not only deepen our understanding on the electronic structure and doping properties in wide-band-gap semiconductors, but also play an important role in guiding and promoting the device designs and practical applications of wide-band-gap semiconductors.

wide-band-gap semiconductor, first-principles calculations, defects, doping mechanism, nonequilibrium process

doi: [10.1360/TB-2022-0911](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0911)