



半导体光电材料中的缺陷和掺杂调控

郭丹^{1,2}, 杨凯科¹, 邓惠雄^{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

* 联系人, E-mail: hxdeng@semi.ac.cn

2020-03-31 收稿, 2020-06-01 修回, 2020-06-02 接受, 2020-06-03 网络版发表

国家自然科学基金优秀青年科学基金(61922077)和中国科学院青年创新促进会(2017154)资助

摘要 半导体材料在集成电路、光伏发电、信息通讯、微电子器件、照明等领域发挥着重要作用, 已成为半导体学科研究的重要方向. 然而, 半导体材料的掺杂和缺陷调控能力在很大程度上制约着半导体器件的性能. 本文首先回顾了半导体掺杂和缺陷计算理论的发展, 阐述了传统的凝胶电荷模型方法的弊端和局限性. 为了克服这一弊端, 我们提出了一个严格的、统一的理论, 即转移真实态模型. 该模型可以直接计算三维及低维半导体的带电缺陷性质. 其次, 讨论了宽禁带半导体发展所面临的困难. 通过分析掺杂极限定律, 针对氧化物宽禁带半导体, 介绍了行之有效的缺陷设计准则和调控方法, 并用来提高p型半导体的导电率. 再次, 讨论了非晶态宽禁带半导体中离子化合物与共价化合物导电性差异的物理机制, 以及低维宽禁带半导体氢钝化和真实氢钝化的差异原理. 从次, 分析了高浓度掺杂形成的半导体合金. 由于带边波函数的局域性, 异价半导体合金不满足统计平均规律, 揭示出大失配同价高浓度掺杂能带交叉的物理原理. 最后, 聚焦金属杂质在半导体中的扩散现象, 阐明了银和铜原子在离子半导体和共价半导体中扩散差异性的根本原因.

关键词 半导体, 缺陷, 掺杂, 合金, 扩散

将半导体材料有效应用于微电子和光电子集成技术很大程度上取决于其掺杂和缺陷控制能力^[1,2]. 提高半导体材料的p型或n型载流子注入量以达到场效应晶体管设计的要求, 或控制缺陷以提高器件性能已成为目前半导体器件物理学关心的最核心问题^[3~6]. 此外, 许多光电器件的应用还要求其能对材料进行双极掺杂, 即将其同时掺杂为p型和n型半导体. 然而, 大量的实验及理论研究表明, 许多半导体尤其是宽禁带半导体无法实现双极掺杂. 多数宽禁带半导体材料可以掺杂为p型, 或者掺杂为n型, 却不能同时掺杂为p型和n型半导体^[7,8]. 比如, 金刚石比较容易掺杂成p型半导体, 但很难掺杂为n型^[9]. 相反, 氧化锌很容易通过掺杂形成高浓度

的n型半导体, 却不能实现p型掺杂^[10,11]. 因此, 探究阻碍半导体掺杂的物理机制及如何克服掺杂困难对于半导体器件的设计至关重要. 为拓宽半导体材料的应用范围, 常常会将不同的元素或二元半导体混合在一起形成高浓度掺杂的半导体, 也称为半导体合金. 通过调节合金组分或原子结构, 可调控其晶体结构、电子结构、输运性质及光电学等性质^[12,13], 因此其被应用于半导体器件, 如发光二极管、红外成像与探测等领域. 除了通过主动掺杂调控材料的性质外, 金属杂质原子在半导体器件中的扩散现象也不容忽视. 金属在半导体电子和光电器件中应用广泛^[14], 比如将金属应用于半导体器件中的电接触材料^[15], 铜和银常被作为导电

引用格式: 郭丹, 杨凯科, 邓惠雄. 半导体光电材料中的缺陷和掺杂调控. 科学通报, 2020, 65: 3185–3193

Guo D, Yang K K, Deng H X. Defect physics and doping engineering in semiconductor optoelectronic materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3185–3193, doi: [10.1360/TB-2020-0346](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0346)

接触首选材料, 它们在半导体材料中的扩散性质影响着半导体器件的性能. 因此, 本文将主要介绍半导体光电器件中的缺陷和掺杂调控, 阐述半导体掺杂和缺陷计算理论的最新发展, 介绍宽禁带半导体中的缺陷设计和调控方法, 以及大失配同价高浓度掺杂的半导体能带交叉的物理原理, 最后说明铜和银杂质原子在离子半导体和共价半导体中扩散差异性的根本原因.

1 半导体掺杂和缺陷计算理论

物理上, 表征半导体掺杂性能的两个关键参数是缺陷形成能和离化能, 离化能代表电子或者空穴从缺陷能级上跃迁所需要克服的能量^[16]. 这个能量可以通过实验比如红外吸收等测量得到, 也可以通过理论计算获得. 在过去几十年里, 人们主要是利用基于第一性原理的密度泛函理论进行理论预测, 通过扩建超胞、采用周期性边界条件计算缺陷和掺杂体系的形成能和离化能^[1,17]. 这套传统理论在模拟带电缺陷时, 假定被激发的电子或者空穴是处在一个虚拟的、按统计分布的费米能级上. 并且, 为了保证体系的电中性条件和消除静电势能的发散, 其波函数作为背景电荷均匀地分布在整个超胞中^[1](凝胶模型). 尽管对于传统的sp轨道杂化的半导体, 非局域的凝胶电荷模型对主材料的带边电荷是一个较好的近似, 但是其本身存在的问题也很明显, 尤其对于低维半导体缺陷带电系统. 在低维半导体中, 对于带电缺陷, 如果仍旧采用凝胶模型, 其凝胶背景电荷会分布在真空中, 这会导致系统库仑相互作用发散, 进而导致计算的形成能和离化能很难收敛^[18~20].

对于三维的半导体材料, 尽管由于主材料带边态本身的非局域性, 均匀分布的凝胶背景电荷是一个较好的近似, 但是对于低维半导体如二维、一维以及零维量子点, 均匀分布的背景电荷不是一个好的近似^[21]. 其原因是对于低维材料, 强加的均匀分布的凝胶背景电荷被延伸到原子层以外的真空区域, 而真实主材料的带边态总是分布在材料内部, 不会出现在真空区域. 为了克服以上问题, 在过去几十年里, 人们提出了很多不同的方法, 包括限制凝胶背景电荷在一个有限的区域, 或者做一些后处理修正^[22,23]. 例如, Richter等人^[22]在模拟氧化镁表面氧空位时, 提出使用掺杂赝原子的方法, 主要思想是通过改变超胞中镁原子的核电荷数来限制背景电荷的分布. 另外, 基于凝胶背景电荷模型, Komsa和Pasquarello^[24]提出使用静电势能修正研

究带电缺陷的表面和界面, 并把它应用到二维体系, 其中多余的静电势能主要来源于带电缺陷与凝胶背景电荷之间的库仑相互作用. 最近, Wang等人^[21]利用传统凝胶电荷模型计算的数据, 对单原子层的六角氮化硼体系, 通过渐近地拟合出一个与真空层厚度和横截面积相关的公式, 得到体系在极限情况下的离化能. 这一方法对于不同的材料, 都需要进行单独拟合, 因而极其繁琐, 并不通用. 总结以上缺陷计算方法, 目前对低维体系带电缺陷的计算总是依赖于人为的后处理或者修正. 到目前为止, 还没有一个直接的、严格的理论来计算低维半导体带电缺陷的物理性质. 物理上, 缺陷电子离化的过程应该是不随体系维度结构的变化而改变, 一个合理的计算缺陷性质的方法迫在眉睫, 特别是对于低维量子体系.

为了解决上述问题, 近期, 我们提出了一个严格的、维度无关的、统一的理论, 即转移真实态模型^[25], 来直接计算低维半导体材料的带电缺陷性质, 包括缺陷形成能、离化能等. 我们的方法不依赖于体系的维度, 适用于从三维到二维, 以及一维和零维量子点. 该方法主要思想是将离化的电子或空穴固定在主材料的带边态, 而不是作为背景电荷分布在真空区域. 因此, 它不仅克服了凝胶模型中虚拟背景电荷分布的问题, 还克服了在低维半导体结构中带电缺陷形成能和离化能计算发散的问题. 该方法简单且行之有效. 图1(a)是

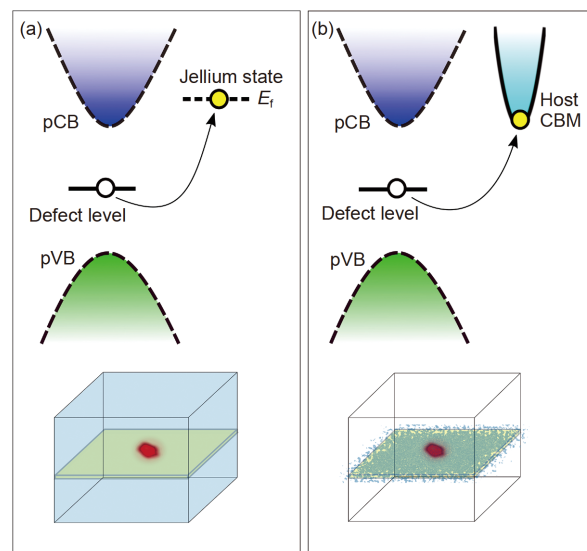


图1 (网络版彩色)凝胶模型(a)和转移真实态模型(b)中的带电缺陷计算示意图

Figure 1 (Color online) Schematics of the charged defect calculations within jellium model (a) and transfer real state model (b)

传统的凝胶模型示意图, 图1(b)是转移真实态模型示意图, 其中pCB和pVB分别是受微扰的导带和价带. 在凝胶模型中, 电子从缺陷能级激发到一个虚拟的凝胶态, 而在转移真实态模型中, 电子从缺陷态激发到主体材料的导带底(conduction band minimum, CBM)^[25]. 图1(a)和(b)中的下图分别是凝胶模型和转移真实态模型中低维材料的电荷密度分布示意图, 其中立方体中心椭圆阴影部分表示带电缺陷, 半透明区域和画点区域表示被激发电子的电荷密度分布.

2 宽禁带半导体掺杂

宽禁带半导体材料由于物理性质独特, 可应用于制造短波长及透明光电器件^[26,27]. 在过去的10年中, 大量研究致力于探究如何实现宽禁带半导体的双极掺杂. 为获得n型金刚石^[9]和p型氧化锌材料^[10], 研究人员尝试了大量的掺杂剂和缺陷复合体. 为了解决氧化物宽禁带半导体p型掺杂问题, 首先需要理解清楚这类材料的能带结构和掺杂性质的物理根源. 考虑到限制掺杂效率的三个主要因素: 杂质固溶度、缺陷能级及杂质补偿作用^[8], 杂质固溶度和缺陷能级的深浅都可以通过合理选择掺杂剂和控制生长条件进行优化, 而相反电荷的补偿效应引起的费米钉扎问题是最难克服的, 因为这由材料本身决定. 缺陷或杂质的形成能表达为 $\Delta H_f(\alpha, q) = \Delta E(\alpha, q) + \sum n_i \mu_i + qE_F$ ^[1], 由此可见, 在确定的生长条件下, 形成能与费米能级的位置线性相关. 在进行p型掺杂时, 受主电离后空穴浓度增大, 导致费米能级向主材料的价带顶移动. 同时, 与其电荷相反的施主缺陷的形成能随之降低, 产生自由电子, 补偿掉部分增加的自由空穴. 如果持续增加受主浓度, 费米能级继续向价带顶移动, 施主缺陷的形成能终将降至零. 这时, 施主缺陷将自发形成并电离电子, 能够完全补偿受主所产生的空穴. 不论如何提高受主浓度, 产生的空穴都会被自发形成的施主缺陷产生的电子补偿掉, 因此费米能级将会钉扎在某处(记作 $\varepsilon_{\text{pin}}^{(p)}$)不再移动^[7]. 同理, 进行n型掺杂时也会导致费米能级钉扎在材料导带底附近某处(记作 $\varepsilon_{\text{pin}}^{(n)}$). 所以, 费米能级的变化范围实际上被限制在 $\varepsilon_{\text{pin}}^{(p)} \sim \varepsilon_{\text{pin}}^{(n)}$ 之间. 大部分宽禁带半导体的带隙宽于费米能级的变化范围, 若以费米能级的两个钉扎位置作为参照, 导带底低于 $\varepsilon_{\text{pin}}^{(p)}$ 的材料, 其价带顶往往低于 $\varepsilon_{\text{pin}}^{(p)}$, 此类半导体容易被掺杂为n型, 但难以

被掺杂为p型; 相反, 导带底远高于 $\varepsilon_{\text{pin}}^{(n)}$ 的材料, 其价带顶通常也高于 $\varepsilon_{\text{pin}}^{(n)}$, 此类半导体容易实现p型掺杂, 而不易实现n型掺杂^[17]. 因此, 价带顶能量越低, 就越难进行p型掺杂. 同理, 导带底能量越高, 就越难进行n型掺杂^[7], 此即掺杂极限定律. 基于该定律, 我们总结了提高氧化物宽禁带半导体p型掺杂的缺陷调控方案^[28], 既要降低受主离化能, 又要抑制补偿施主缺陷的形成. 降低受主离化能主要有以下几种方式: (1) 选择合适的掺杂剂, 用浅受主替换深受主, 例如在氧化锌中锂替换锌(Li_{Zn})相比氮替换氧(N_{O})能获得更浅的受主离化能^[29]; (2) 施主-受主或受主-受主共掺, 例如在氧化锌中用氮替换氧和锌空位(V_{Zn})共掺可以将 V_{Zn} 的离化能降低至0.1 eV^[30]; (3) 通过与同价原子共掺抑制p-d耦合来降低离化能, 比如在氧化锌中引入少量铍有助于掺入更多氮, 这样氧化锌中 N_{O} 离化能降低至0.12 eV^[31]; (4) 提高主材料的价带顶, 降低受主离化能. 此外, 抑制补偿缺陷的形成主要是通过提高补偿缺陷的形成能, 一方面是寻找合适的掺杂剂, 另一方面是与氢共掺来增大补偿缺陷形成的难度.

近年来, 非晶态宽禁带半导体材料尤其是非晶态氧化物由于制备成本低、表面光滑、晶格应变可调且不需要化学钝化依然具有出色的透光率和导电性而引起了大量关注^[32]. 实验表明, 非晶共价半导体(如非晶硅、非晶锗)相较于它们的晶体电导率低几个数量级^[33]. 然而, 非晶氧化物材料即使存在大量悬挂键缺陷态, 仍旧具有与其晶体相类似的良好透光率和导电性质^[34]. 为理清非晶共价化合物与非晶离子化合物的导电性差异原因, 我们以非晶硅和非晶氧化锌为例, 提出能带耦合模型揭示其物理原理. 在共价型半导体体系中, 非晶结构会在带隙中引入很多深能级缺陷态, 形成复合中心, 从而降低材料导电性能. 然而对于非晶离子型半导体, 由于极性很强, 不会产生深能级载流子复合中心, 因此其导电性质依然优秀^[35].

除了非晶态宽禁带半导体材料, 低维宽禁带半导体纳米材料也在实验上制备成功. 其因为带隙可控^[36]、可载流子分离^[37]及应变弛豫效应^[38]等独特物理性质, 被应用于光伏^[39]、光催化^[40]和储能^[41]等领域. 半导体纳米材料表面的悬挂键会形成缺陷态, 大大降低了电导率和器件性能, 因此需要通过表面钝化的方式消除表面缺陷态. 通过膦氢钝化的纳米结构通常能够增大其带隙, 然而研究发现, 在宽禁带氧化物材料中,

真实氢钝化会在能隙中产生缺陷能级,降低能隙(图2).这两种钝化之间的差异是由赝氢和真实氢原子产生的能级与主材料的能带耦合差异造成的^[42].随着材料的共价性增强,这种差异将逐渐减弱.

3 半导体高浓度掺杂

高浓度掺杂的半导体往往也被称为半导体合金.形如 A_xB_yC 的半导体合金可以分为两类:(1)同价合金,元素A和B具有相同的价态,如 $Ga_xIn_{1-x}P$ 、 CdS_xTe_{1-x} 等;(2)异价合金,元素A和B价态不同,如 Cu_xIn_ySe 、 $Zn_{0.5}Sn_{0.5}P$ 等.目前,关于同价合金的各种性质已经取得了大量的研究成果,如可应用于固态发光二极管和高效多结太阳能电池的理想材料 $Ga_xIn_{1-x}P$ ^[43],可通过改变合金组分参数和有序度调控其带隙.迄今为止,对于异价半导体合金性质的研究则较为缺乏.异价合金与同价合金性质有许多差异,对于同价合金,完全无序合金的能隙、形成能等物理性质通常接近各种有序结构的统计平均.然而,理论计算发现,异价合金完全无序相的带隙小于有序结构的最低能隙,并不满足这种统计平均规律^[44].通过对同价半导体合金 $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ 和异价

半导体合金 $Zn_{0.5}Sn_{0.5}P$ 的结构及电子性质进行研究,这种反常现象主要是由于异价半导体合金中两异价原子锌和锡成键时发生电荷转移,使得价带顶的波函数局域在磷原子上,而磷原子决定了其完全无序相的价带顶能量.带负电的锌离子由于相互间的库仑排斥作用将它们所包围的磷原子的p轨道推至很高,导致无序结构的价带顶能量升高,带隙减小^[45].

一般情况下,同价半导体合金 $A_{1-x}B_xC$ 中,同价原子A和B具有相似的原子尺寸和化学势,因此合金 $A_{1-x}B_xC$ 的物理性质是由化合物AC到BC均匀变化的^[46].然而,当同价原子A和B之间的化学势或原子尺寸具有很大差别时,在化合物AC中添加极少量B原子或在BC中添加极少量A原子,将会导致化合物的能带结构产生不连贯的变化,这从带边附近的同价缺陷能级的形成可见一斑^[47].为理解在合金浓度 x 逐渐增大的过程中杂质能级的形成过程,Walukiewicz等人^[48]首先提出了唯象双能带反交叉模型来解释 $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$ 合金的电子结构.自此之后,此模型被延伸用于解释其他原子尺寸和化学势大失配的IV族、III~V族及II~VI族合金的能带结构^[49].理论计算发现,在合金浓度 x

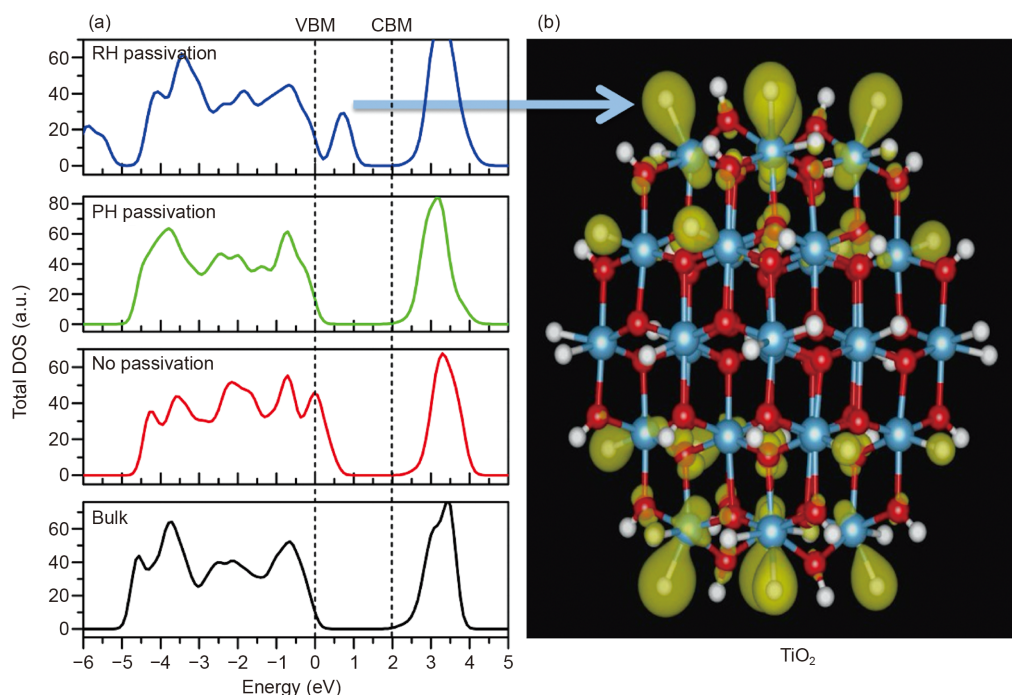


图2 (网络版彩色)赝氢和真实氢钝化二氧化钛表面悬挂键^[42]. (a) 真实氢钝化、赝氢钝化、无钝化和体材料二氧化钛的态密度; (b) 真实氢钝化时二氧化钛电荷密度分布

Figure 2 (Color online) TiO_2 in terms of pseudo hydrogen (PH) and real hydrogen (RH) passivation^[42]. (a) The total density of states (DOS) of TiO_2 for the cases of RH passivation, PH passivation, No passivation and Bulk material, respectively; (b) the charge density distribution of RH passivated TiO_2

很低时, 铋(Bi)原子在砷化镓中引入的缺陷能级能量低于其价带顶, 氮原子引入的缺陷能级能量高于砷化镓的导带底. 随浓度 x 增加, $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ 的价带顶主要由铋元素构成, 而 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 的导带底主要由氮元素贡献. 这种杂质能级与主体材料带边交叉的现象与实验结果吻合, 但双能带反交叉模型无法解释这种交叉现象. 我们提出了能带展开效应来解释这一现象^[50], 当少量的铋或氮掺入砷化镓时, 杂质原子间距非常远, 因此杂质之间的相互作用非常微弱, 由此产生的缺陷能级十分局域且没有色散. 但是, 主体材料中的原子之间相互作用很强, 砷的4p轨道或4s轨道展宽很大, 所以含有杂质的砷化镓的带边由主材料的原子构成. 当杂质浓度逐渐增大, 杂质原子间距越来越近, 杂质原子间的相互作用增强导致缺陷能级展宽扩大. 因此, 铋引入的缺陷能级逐渐向上移动并渐渐高于砷的4p轨道能级, 从而形成 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ 合金的价带顶. 同理, 由氮引入的缺陷能级在高浓度氮情况下逐渐向下移动至砷化镓的导带底以下, 形成 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 合金的导带底^[50].

4 半导体中的金属杂质扩散

铜和银大多是以扩散形式进入材料中, 其扩散性

质对器件性能具有举足轻重的作用. 铜和银在共价半导体和离子半导体中的扩散行为差异甚大. 在硅和锗这类共价半导体中, 铜比银扩散快, 所以即便银比铜价格贵百倍, 却更适合用作硅太阳能电池的电接触材料^[5,51]. 同理, 即使铜的导电性远远优于铝, 仍使用铝作为硅基微电子器件中的互连金属^[15,52]. 另一方面, 虽然银的原子半径大于铜, 但银在离子半导体材料中比铜扩散得更快. 实验表明, 因为银在碲化镉中扩散比铜更快, 无法用银替换铜来提升碲化镉太阳能电池的性能和稳定性^[53]. 此外, 银和铜也常常作为互连金属或掺杂剂应用于许多其他的太阳能电池中^[54,55]. 然而, 银和铜在离子型和共价型半导体中所表现出来的相反的扩散性质一直没有合理的解释.

如图3所示, 在共价型半导体硅中, 银的扩散势垒明显大于铜的扩散势垒; 相反, 在离子型半导体硫化镉中, 铜的扩散势垒则显著高于银的扩散势垒. 当扩散原子铜(银)处于图3(a)中的四面体位置T点, 共价半导体和离子半导体的s轨道都没有与扩散原子的d轨道耦合; 而当铜(银)位于离子型半导体化学键的M点位置时, 会产生s-d耦合. s-d耦合能够大幅降低间隙杂质的形成能, 因此, 半导体材料的对称性和离子性决定了铜(银)的扩

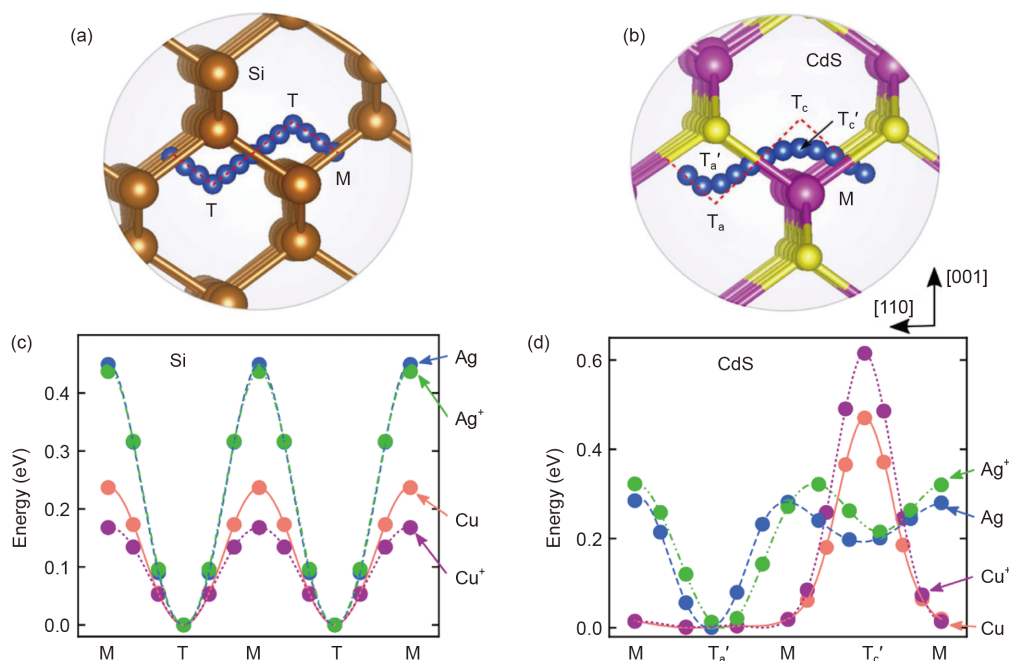


图3 (网络版彩色)扩散原子在硅(a)和硫化镉(b)中的扩散路径示意图以及铜和银在硅(c)和硫化镉(d)中的扩散势垒. 图片改编自文献^[55].

Copyright©American Physical Society, 2016

Figure 3 (Color online) Schematics of the diffusion path of atoms in Si (a) and CdS (b), and the energy barriers of Cu or Ag along the diffusion path in Si (c) and CdS (d), respectively. Adapted with permission from Ref. ^[55]. Copyright©American Physical Society, 2016

散行为. 在共价型半导体(如硅、锗)中, s-d轨道耦合禁闭, 因此扩散原子引入的形变能决定了扩散势垒的大小. 银原子半径大于铜, 具有更高的能量势垒, 导致其扩散慢. 在离子化合物(如砷化镓、硫化镉等)中, M点允许s-d耦合, 大大降低了M点的能量. 离子化合物中的库仑相互作用导致金属原子实际经过的 T_c 点能量上升成为能量势垒. 由于铜的3d轨道能量高于银的4d轨道, 铜引起的s-d耦合强于银引起的耦合, 因此铜原子在离子型半导体中扩散比银慢^[56]. 对金属杂质在半导体材料中扩散行为的深入理解为调控不同类型半导体材料中的杂质扩散性质提供了有效的理论指导.

5 结论

半导体材料的掺杂和缺陷性质是半导体学科研究的核心问题. 半导体中的杂质和缺陷调控及其物理和化学性质的改良与半导体在微电子和光电子器件等领域的应用紧密相关. 本文首先着重介绍了半导体掺杂和缺陷理论的发展、表征半导体掺杂性能的关键参数

即缺陷形成能和离化能的计算. 过去几十年, 常用的凝胶模型虽然对三维体材料适用, 但是对低维半导体缺陷性质的计算存在很多问题. 为了解决这些问题, 我们最近提出了一个新颖的、严格的、统一的理论, 即转移真实态模型, 能够直接计算三维和低维半导体中的缺陷性质. 其次, 为了实现宽禁带半导体的双极掺杂, 解决氧化物宽禁带半导体p型掺杂的困难, 我们阐述了掺杂极限定律. 针对氧化物宽禁带半导体, 介绍了以降低受主离化能和抑制补偿施主缺陷形成为准则的缺陷调控方法. 此外, 用能带耦合模型阐述了非晶态宽禁带半导体中离子化合物与共价化合物之间导电性差异的原因, 及低维宽禁带半导体的赝氢钝化和真实氢钝化差异性的物理机理. 高浓度掺杂的异价半导体由于局部电荷转移引起带边波函数的局域性, 其物理性质不满足统计平均规律. 再次, 我们用能带展开效应解释了大失配同价高浓度掺杂半导体能带交叉的物理原理. 最后, 介绍了银和铜金属杂质在半导体中的扩散现象, 解释了其扩散差异性的物理根源.

参考文献

- 1 Wei S H. Overcoming the doping bottleneck in semiconductors. *Comput Mater Sci*, 2004, 30: 337–348
- 2 Neumark G F. Defects in wide band gap II–VI crystals. *Mater Sci Eng R*, 1997, 21: 1–46
- 3 Geim A K, Grigorieva I V. Van der Waals heterostructures. *Nature*, 2013, 499: 419–425
- 4 Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, et al. 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science*, 2016, 353: aac9439
- 5 Saga T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. *NPG Asia Mater*, 2010, 2: 96–102
- 6 Li L, Yu Y, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 372–377
- 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 Yan Y, Wei S H. Doping asymmetry in wide-bandgap semiconductors: Origins and solutions. *Phys Stat Sol B*, 2008, 245: 641–652
- 9 Koizumi S, Watanabe K, Hasegawa M, et al. Ultraviolet emission from a diamond pn junction. *Science*, 2001, 292: 1899–1901
- 10 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
- 11 Look D C, Claflin B, Alivov Y I, et al. The future of ZnO light emitters. *Phys Stat Sol A*, 2004, 201: 2203–2212
- 12 Wei S H, Zunger A. Thermodynamic stability of (AlAs)_n(GaAs)_n superlattices and the random Al_{0.5}Ga_{0.5}As alloy. *Phys Rev Lett*, 1988, 61: 1505–1508
- 13 Hazarika A, Layek A, De S, et al. Ultranarrow and widely tunable Mn²⁺-induced photoluminescence from single Mn-doped nanocrystals of ZnS–CdS alloys. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 267401
- 14 Sze S M, Ng K K. *Physics of Semiconductor Devices*. New York: John Wiley & Sons, 2006
- 15 Baklanov M R, Adelmann C, Zhao L, et al. Advanced interconnects: Materials, processing, and reliability. *ECS J Solid State Sci*, 2014, 4: Y1–Y4
- 16 Zhang S B, Northrup J E. Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: Application to Ga self-diffusion. *Phys Rev Lett*, 1991, 67: 2339–2342
- 17 Zhang S B, Wei S H, Zunger A. Microscopic origin of the phenomenological equilibrium “doping limit rule” in n-type III–V semiconductors. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 1232–1235
- 18 Deng H X, Wei S H. Comment on “Fundamental resolution of difficulties in the theory of charged point defects in semiconductors”. *Phys Rev Lett*,

- 2018, 120: 039601
- 19 Wu Y N, Zhang X G, Pantelides S T. Fundamental resolution of difficulties in the theory of charged point defects in semiconductors. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 105501
- 20 Wang L G, Zunger A. Phosphorus and sulphur doping of diamond. *Phys Rev B*, 2002, 66: 161202
- 21 Wang D, Han D, Li X B, et al. Determination of formation and ionization energies of charged defects in two-dimensional materials. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 5 196801
- 22 Richter N A, Sicolo S, Levchenko S V, et al. Concentration of vacancies at metal-oxide surfaces: Case study of MgO(100). *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 045502
- 23 Sinai O, Hofmann O T, Rinke P, et al. Multiscale approach to the electronic structure of doped semiconductor surfaces. *Phys Rev B*, 2015, 91: 075311
- 24 Komsa H P, Pasquarello A. Finite-size supercell correction for charged defects at surfaces and interfaces. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 5
- 25 Xiao J, Yang K, Guo D, et al. Realistic dimension-independent approach for charged-defect calculations in semiconductors. *Phys Rev B*, 2020, 101: 165306
- 26 Taniyasu Y, Kasu M, Makimoto T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres. *Nature*, 2006, 441: 325–328
- 27 Teukam Z, Chevallier J, Saguy C, et al. Shallow donors with high n-type electrical conductivity in homoepitaxial deuterated boron-doped diamond layers. *Nat Mater*, 2003, 2: 482–486
- 28 Cao R, Deng H X, Luo J W. Design principles of p-type transparent conductive materials. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 24837–24849
- 29 Lee E C, Chang K J. p-type doping with group-I elements and hydrogenation effect in ZnO. *Phys B-Cond Matt*, 2006, 376-377: 707–710
- 30 Liu L, Xu J, Wang D, et al. p-type conductivity in N-doped ZnO: The role of the $N_{Zn}-V_O$ complex. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 215501
- 31 Chen A, Zhu H, Wu Y, et al. Beryllium-assisted p-type doping for ZnO homojunction light-emitting devices. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 3696–3702
- 32 Taylor M P, Readey D W, van Hest M F A M, et al. The remarkable thermal stability of amorphous In-Zn-O transparent conductors. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 3169–3178
- 33 Emin D. Amorphous semiconductors. *Science*, 1977, 198: 881
- 34 Kuznetsov V L, O'Neil D H, Pepper M, et al. Electronic conduction in amorphous and polycrystalline zinc-indium oxide films. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 262117
- 35 Deng H X, Wei S H, Li S S, et al. Electronic origin of the conductivity imbalance between covalent and ionic amorphous semiconductors. *Phys Rev B*, 2013, 87: 125203
- 36 Alivisatos A P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, 1996, 271: 933–937
- 37 Li J, Wang J. Shape effects on electronic states of nanocrystals. *Nano Lett*, 2003, 3: 1357–1363
- 38 Xiang H J, Wei S H, da Silva J L F, et al. Strain relaxation and band-gap tunability in ternary $In_xGa_{1-x}N$ nanowires. *Phys Rev B*, 2008, 78: 193301
- 39 Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science*, 2002, 295: 2425–2427
- 40 Chen X, Liu L, Yu P Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science*, 2011, 331: 746–750
- 41 Kim Y H, Kang J, Wei S H. Origin of enhanced dihydrogen-metal interaction in carboxylate bridged Cu_2 -paddle-wheel frameworks. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 236105
- 42 Deng H X, Li S S, Li J, et al. Effect of hydrogen passivation on the electronic structure of ionic semiconductor nanostructures. *Phys Rev B*, 2012, 85: 195328
- 43 Geisz J F, Friedman D J, Ward J S, et al. 40.8% efficient inverted triple-junction solar cell with two independently metamorphic junctions. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 123505
- 44 Scanlon D O, Walsh A. Bandgap engineering of $ZnSnP_2$ for high-efficiency solar cells. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 251911
- 45 Ma J, Deng H X, Luo J W, et al. Origin of the failed ensemble average rule for the band gaps of disordered nonisovalent semiconductor alloys. *Phys Rev B*, 2014, 90: 115201
- 46 Zunger A, Wei S H, Ferreira L G, et al. Special quasirandom structures. *Phys Rev Lett*, 1990, 65: 353–356
- 47 Hjalmarson H P, Vogl P, Wolford D J, et al. Theory of substitutional deep traps in covalent semiconductors. *Phys Rev Lett*, 1980, 44: 810–813
- 48 Walukiewicz W, Shan W, Yu K M, et al. Interaction of localized electronic states with the conduction band: band anticrossing in II-VI semiconductor ternaries. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 1552–1555

- 49 Alberi K, Blacksberg J, Bell L D, et al. Band anticrossing in highly mismatched $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ semiconducting alloys. [Phys Rev B](#), 2008, 77: 073202
- 50 Deng H X, Li J, Li S S, et al. Band crossing in isovalent semiconductor alloys with large size mismatch: First-principles calculations of the electronic structure of Bi and N incorporated GaAs. [Phys Rev B](#), 2010, 82: 193204
- 51 Rehman A, Lee S. Review of the potential of the Ni/Cu plating technique for crystalline silicon solar cells. [Materials](#), 2014, 7: 1318–1341
- 52 Lloyd J R, Clemens J, Snede R. Copper metallization reliability. [MicroElectron Reliab](#), 1999, 39: 1595–1602
- 53 Ma J, Wei S H. Origin of novel diffusions of Cu and Ag in semiconductors: The case of CdTe. [Phys Rev Lett](#), 2013, 110: 235901
- 54 Pandey A, Brovelli S, Viswanatha R, et al. Long-lived photoinduced magnetization in copper-doped ZnSe-CdSe core-shell nanocrystals. [Nat Nanotech](#), 2012, 7: 792–797
- 55 Ahmed S, Reuter K B, Gunawan O, et al. A high efficiency electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell. [Adv Energy Mater](#), 2012, 2: 253–259
- 56 Deng H X, Luo J W, Li S S, et al. Origin of the distinct diffusion behaviors of Cu and Ag in covalent and ionic semiconductors. [Phys Rev Lett](#), 2016, 117: 165901

Summary for “半导体光电材料中的缺陷和掺杂调控”

Defect physics and doping engineering in semiconductor optoelectronic materials

Dan Guo^{1,2}, Kaike Yang¹ & Huixiong Deng^{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

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

Semiconductor materials play a central role in the integrated circuits, photovoltaics, information and communication, microelectronic devices, lighting, and so on. However, the performance of semiconductor optoelectronic devices depends critically on the dopability and defect engineering of semiconductor materials. In this paper, firstly, we introduce the doping properties in semiconductors and the theoretical progress of charged defect calculations over the past decades, including the traditional jellium model. To overcome the disadvantages and limitations of the traditional jellium model, recently, we propose a straightforward and universal theory, i.e., transfer real state model (TRSM), which can calculate directly the charged defect properties in both bulk and low-dimensional semiconductors. In the jellium model for a finite supercell size calculation, it suffers a serious problem to determine the defect properties in low-dimensional semiconductors due to charge distribution in the vacuum region. However, our TRSM method by putting the ionized electrons or holes on a real host band edge states naturally keeps the supercell neutral and provides clear physical meaning. For three-dimensional bulk materials, the defect formation energy and transition energy level calculated by our TRSM method are almost the same as the results obtained by using the traditional jellium model. For low dimensional semiconductors, however, the TRSM method cures the divergence issue that occurred in the jellium model due to long-range electrostatic Coulomb interactions. Secondly, we discuss the wide band gap semiconductors. By analyzing the doping limit law, we elucidate the effective methods for defect engineering in oxide wide band gap semiconductors, and then how their p-type conductivity can be improved. Those methods are based on two rules: (1) Reducing the ionization energy of acceptors; (2) suppressing the formation of compensating donors. Further, the physical mechanism of the difference in conductivity between ionic and covalent compounds in the amorphous wide band gap semiconductors is introduced. A band coupling model is employed to clarify the difference between pseudo-hydrogen passivated and real-hydrogen passivated low dimensional wide band gap semiconductors. Thirdly, we discuss the semiconductor alloys with high doping concentration. In the nonisovalent semiconductor alloys, due to strong wave function localization of the band edge states, the physical properties of nonisovalent alloys do not meet the statistical average law, distinct from the isovalent alloys. The band crossing phenomenon in large mismatched isovalent semiconductor alloys is often misinterpreted by a phenomenological two-level band anti-crossing model. Fortunately, this phenomenon has now been properly explained by the band broadening picture. When doping small concentration of Bi or N impurities into GaAs, the defect levels are localized due to the weak interactions between impurities. The band edges of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ and $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ consist of the host atoms. The impurity level gradually broadens out with the increase of the impurity concentration, and thus the band edges of defective GaAs are dominated by impurities. Finally, we focus on the diffusion of metal impurities in semiconductors. The fundamental reason for the differences in the diffusion of Ag and Cu atoms between ionic and covalent semiconductors is clarified. The s-d coupling between the d orbitals of the diffusors and the s orbitals of the host materials are responsible for the behavior of diffusive atoms. The deep understanding of metal impurities in semiconductor materials offers effective theoretical guidance for controlling the diffusion properties of impurities in different types of semiconductor materials.

semiconductors, defect, doping, alloy, diffusion

doi: [10.1360/TB-2020-0346](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0346)