

文章编号: 1000-7032(2024)04-0557-11

β -Ga₂O₃的 p 型掺杂研究进展

何俊洁, 矫淑杰*, 聂伊尹, 高世勇, 王东博, 王金忠

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: β -Ga₂O₃具有超宽禁带宽度、高击穿场强、较高的巴利加优值等优点使其成为一种新兴半导体材料,在高功率电子器件、气体传感器、日盲紫外探测器等方面有着极大的应用潜力,但 p 型掺杂难的问题成为了 β -Ga₂O₃发展的巨大障碍。本文首先简要概述了 β -Ga₂O₃的优点,并介绍了其晶体结构和基本性质。其次,说明了 β -Ga₂O₃的本征缺陷,尤其是氧空位对导电性能的影响。然后,详细讨论了 β -Ga₂O₃ p 型掺杂的研究现状,包括 p 型掺杂困难的原因和 N 掺杂、Mg 掺杂、Zn 掺杂、其他受主元素掺杂、两种元素共掺杂以及其他方法。最后,总结并对 β -Ga₂O₃未来的发展进行了展望。

关键词: β -Ga₂O₃; 本征缺陷; p 型掺杂; 宽禁带半导体; 半导体

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230328

Research Progress of p-type Doping of β -Ga₂O₃

HE Junjie, JIAO Shujie*, NIE Yiyin, GAO Shiyong, WANG Dongbo, WANG Jinzhong

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

* Corresponding Author, E-mail: shujiejiao@hit.edu.cn

Abstract: β -Ga₂O₃ has many advantages such as wide bandgap, high breakdown field strength, and high Baliga's figure of merit, making it an emerging semiconductor material with great potential for high-power electronic devices, gas sensors, and solar-blind ultraviolet detectors. However, the challenge of achieving p-type doping poses a major obstacle to the development of β -Ga₂O₃. Firstly, the advantages of β -Ga₂O₃ have been outlined briefly, and its structure and basic properties have been introduced as well. Secondly, the effect of the intrinsic defects of β -Ga₂O₃ on electrical conductivity has been discussed detailed, especially, for the oxygen vacancy. And then, the current research status of p-type doping in β -Ga₂O₃ has been discussed including N, Mg, Zn and other acceptor elements doping, co-doping with two elements and other methods. Additionally, the reasons for difficulty in p-type doping have been presented. Finally, this review discussed and looked forward to future developments for β -Ga₂O₃.

Key words: β -Ga₂O₃; intrinsic defects; p-type doping; wide bandgap semiconductors; semiconductors

1 引 言

由于 β -Ga₂O₃具有超宽禁带宽度(4.9 eV)、高击穿场强(8 MV·cm⁻¹)、较高的巴利加优值使其成为一种具有良好发展前景的新兴半导体材料,再加上其优良的热稳定性、化学稳定性以及高的可见光与红外透过率,可广泛应用于高功率电子器件、气体传感器、日盲紫外探测器等领域。目前,

通过掺入 Si、Ge 和 Sn 等施主元素很容易制备出有效的 n 型导电的 β -Ga₂O₃;但由于 β -Ga₂O₃的价带平坦、有效质量大、易形成自陷空穴以及非故意掺杂施主缺陷的自补偿效应等因素,使得 p 型掺杂很难实现,不能制备出理想的同质 pn 结,可能无法满足高功率、高稳定性和高效率的要求^[1]。虽然可用其他的 p 型氧化物代替形成异质结^[2],但与同质结相比,仍面临着如稳定性差、工艺繁琐、成

收稿日期: 2023-12-19; 修订日期: 2024-01-04

基金项目: 国家自然科学基金(62174042); 国家重点研发项目(2019YFA0705201)

Supported by National Natural Science Foundation of China(62174042); National Key R&D Program of China(2019YFA0705201)

本高等诸多问题,限制了器件结构方面的设计。因此,p型掺杂成为 β - Ga_2O_3 应用发展亟待解决的问题。

2 β - Ga_2O_3 的晶体结构和基本性质

氧化镓有六种晶体结构,分别为 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 κ 。在低温下,前五种晶相的热力学稳定性排名为 $\beta > \epsilon > \alpha > \delta > \gamma$,其中 β 最稳定,属于单斜晶型, κ 相为瞬态相^[3]。在一定的条件下,任何其他亚稳定的相都可以转变为稳定的 β 相,只有 β - Ga_2O_3 可以从熔体、熔剂或气相中生长出大块晶体,而其他相都只能以薄膜或微纳单晶的形式生长^[4]。 β 相是目前研究最为广泛的一种晶型。

β - Ga_2O_3 具有单斜晶系结构,属于 $C2/m$ 空间群,镓离子有两种配位方式,一种是四面体配位 $\text{Ga}(\text{I})$,另一种是八面体配位 $\text{Ga}(\text{II})$ ^[5];氧离子有三种配位方式,分别表示为 $\text{O}(\text{I})$ 、 $\text{O}(\text{II})$ 、 $\text{O}(\text{III})$,其中两个氧离子是三重配位的,另一个则是四重配位的^[4]。目前, β - Ga_2O_3 的制备方法主要分为体材料生长和薄膜生长。体材料生长以熔体法为主包括焰熔法、直拉法、导模法、浮区法和垂直布里奇曼法^[6],采用熔体法合成大尺寸的 β - Ga_2O_3 单晶块,可作为大面积器件或集成电路的原生衬底,简化制造过程,降低生产成本;薄膜生长方法有脉冲激光沉积、磁控溅射、金属有机化学气相沉积、卤化物气相外延、雾化学气相沉积、分子束外延^[7]。 β - Ga_2O_3 具有超宽禁带、高迁移率、高击穿电场、优良的热稳定性和化学稳定性,以及高可见光与红外透过率等特点,使其在电力电子、日盲紫外探测器以及极端环境工作的器件等领域有着巨大的发展潜力^[8]。

3 β - Ga_2O_3 的本征缺陷及对电导的贡献

在 β - Ga_2O_3 的制备过程中,常常伴有各种缺陷产生,如氧空位(V_{O})、氧间隙(O_i)、Ga空位(V_{Ga})及Ga间隙(Ga_i)等^[9]。对于 V_{O} ,虽然Varley等^[10]通过理论计算得出, V_{O} 为电离能大于1 eV的深能级施主,并且可以与陷阱空穴复合发出蓝光^[11]。但在其他研究中发现, V_{O} 表现为浅施主^[12],并且还有一种可能的机制是非故意掺杂杂质原子和 V_{O} 组成杂质-空位的复合体作为浅施主^[13],所以 V_{O} 是否为非故意掺杂 β - Ga_2O_3 n型导电的主要因

素仍是值得讨论和研究的问题。 V_{O} 的存在往往会对功率器件和光电器件产生不利影响。一方面, V_{O} 会使得 β - Ga_2O_3 的p型掺杂困难,阻碍了双极型器件的制备;另一方面, V_{O} 作为陷阱中心,能够俘获光生电子,形成光电导增益,从而影响光电探测器的灵敏度和响应度^[14]。但在制备光电器件时,为了得到有效的欧姆型的金半接触,通常是通过在界面处产生大量的 V_{O} 减少界面势垒来实现的^[15]。理论上 V_{Ga} 作为一种受主型缺陷可促进 β - Ga_2O_3 形成p型半导体,但根据Zacherle等的计算结果^[16],当费米能级接近价带时, V_{Ga} 的形成能很高且随费米能级靠近导带而逐渐减小;并且在Polyakov等的研究中^[17-18],通过低温光生电容和电容电压测量发现的深受主能级被认定为是 V_{Ga} 。因此,综合以上两点, V_{Ga} 不会对 β - Ga_2O_3 的p型导电产生贡献。但这并不是绝对的,当引入其他的缺陷时,可能会改变这一状况,例如在下文“其他受主元素掺杂”一节中掺H部分所提到的。 Ga_i 表现为浅施主缺陷,在贫氧条件下,对非故意掺杂 β - Ga_2O_3 n型导电的贡献不亚于 V_{O} ^[9]。 O_i 虽然表现为受主缺陷且与 V_{O} 一样都能起到空穴陷阱的作用,对 β - Ga_2O_3 导电性产生一定的影响,但 O_i 无论在富O或富Ga的气氛下都表现出了较高的形成能,因此它的浓度很小,相较于其他缺陷的影响可以忽略不计^[19]。

4 β - Ga_2O_3 的p型掺杂

众所周知,实现有效的p型 β - Ga_2O_3 是推动该材料在半导体器件领域发展的重要一环。然而,想要获得 β - Ga_2O_3 的有效p型掺杂是极其困难的。在迄今为止的研究中, β - Ga_2O_3 p型掺杂困难的原因可归结如下:(1)理论计算表明,所有候选的受主杂质(Mg、Zn、Be、N)电离能至少大于1 eV^[20],因此受主掺杂剂在 β - Ga_2O_3 中的电离能较高,受主的离化率较低,在 β - Ga_2O_3 中常常引入的是深能级缺陷;(2) β - Ga_2O_3 的价带顶部色散小、价带平坦、有效质量大、态密度大的特点有利于自由空穴被局部晶格畸变捕获形成小极化子,即自陷空穴(STHs),使得迁移率小,p型导电能力差;(3) β - Ga_2O_3 中施主缺陷较多,导致非故意掺杂的 β - Ga_2O_3 为n型半导体,而p型本征缺陷只有 V_{Ga} ,因此掺入p型杂质的能级会被这些n型缺陷的自补偿效应所填充;(4) β - Ga_2O_3 中的受主缺陷的形成能较高,有效掺杂较少。

Lyons^[21]通过计算得出N、Be、Mg、Ca、Sr、Zn、Cd作为掺杂受主在 β -Ga₂O₃中的跃迁能级,每个中心都有两个跃迁能级,即(0/-)和(+/0)。所有受主杂质的(0/-)跃迁能级都大于1.3 eV,说明这些杂质形成的是深受主能级。而(+/0)所代表的施主能级是由于替位式杂质阳离子的正电荷态涉及第二极化子与第二最近邻氧位的结合^[22]。

4.1 N掺杂

由于N³⁻和O²⁻的离子半径相近,因此N是 β -Ga₂O₃中很有前景的受主掺杂剂。但随着掺入N浓度的增加,晶格差异会越来越大,造成Ga-N结合键的减弱以及晶格畸变的产生^[23],从而产生更多的自陷空穴,限制空穴的移动。在Lyons的研究中^[21],阐明了利用传统方法掺N后,产生的缺陷能级在0.8~1.8 eV,所产生的空穴状态与N 2p轨道有关,空穴直接与N杂质本身结合,而N的2p轨道又远高于O的2p轨道,缺陷态落在了带隙内,体现出了深受主能级的特征。根据西安电子科技大学团队^[24]对掺N后所产生的四种缺陷复合体N_{Ga₂O₃}-V_O、N_{Ga₂O₃}-V_{Ga}、N_{Ga₂O₃}-Ga_i、N_{Ga₂O₃}-O_i进行的研究,发现N_{Ga₂O₃}-V_O、N_{Ga₂O₃}-Ga_i这两种缺陷在N掺杂的 β -Ga₂O₃中是稳定存在的,特别是在富Ga的气氛下,并且这两种缺陷会产生补偿效应,使得弱p型导电转变为弱n型导电。这与Peelaers等所报道的一致^[25],Peelaers等进一步阐明了N的扩散可以通过间隙机制或空位机制发生。空位机制是基于N_O-V_O(N_{O(III)}-V_{O(I)})复合体的形成,这种复合体很容易形成,特别是在富Ga的条件下;而N_i的形成能很高,这将导致总扩散激活能很高。因此,N不太可能通过间隙机制扩散,而是以空位机制扩

散为主。

复旦大学方志来团队^[26-29]在研究中发现,当以N₂为掺杂源时, β -Ga₂O₃中N₀的生成能较高,意味着掺杂的溶解度较低(富Ga条件下略微提高);而在GaN被热氧化为 β -Ga₂O₃的过程中,N₀的生成能很低,说明此时N掺杂有着较高的溶解性。以N₂为掺杂源时,N_{O(I)}、N_{O(II)}、N_{O(III)}的跃迁能级远远大于在GaN被热氧化为 β -Ga₂O₃过程中的N_{O(I)}、N_{O(II)}、N_{O(III)}的相变跃迁能级。该团队认为GaN向 β -Ga₂O₃相变生长的特点是预先存在电离的N₀杂质,使得N₀具有较低的活化能,这有利于在 β -Ga₂O₃中进行有效的N掺杂。该团队通过在O₂气氛下对GaN/蓝宝石衬底进行热氧化,由GaN经过多步结构相变为 β -Ga₂O₃,在多步结构相变中,GaN_xO_{3(1-x)/2}过渡层的存在大大减少了晶格失配,提高了薄膜的质量。该团队用该方法制备了空穴迁移率为41.2 cm²·V⁻¹·s⁻¹、室温霍尔电阻为52.6 Ω ·cm、空穴浓度为2.86×10¹⁵ cm⁻³和空穴迁移率23.6 cm²·V⁻¹·s⁻¹、霍尔电阻17 Ω ·cm、空穴浓度为1.56×10¹⁶ cm⁻³等高质量p型 β -Ga₂O₃薄膜。后来该团队对N掺杂迁移率的提高进行了分析,认为N掺入O(III)位之后,由于O 2p、Ga 3d、Ga 4p轨道与N 2p、Ga 4s轨道之间的杂化,使平坦的价带顶变得陡峭,空穴有效质量从原来未掺杂的8.72m₀下降至了0.79m₀。

集美大学和厦门理工学院的团队^[30]根据氧化厚度计算的活化能表明,在N₂O气氛中,在相同的温度下,具有较低键能的O原子更容易从共价键上解离,因此,氧化速度相对较快,所需的活化能相对较低。在N₂O气氛中进行热氧化和N掺杂的

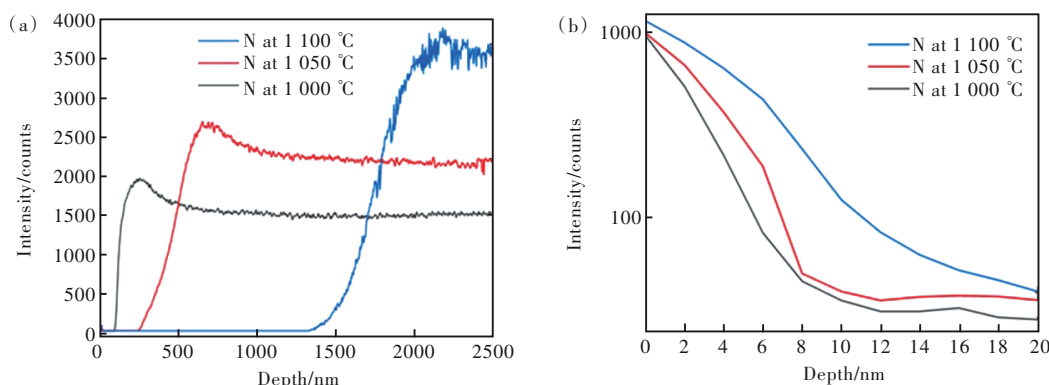


图1 (a)在1 000,1 050,1 100 °C下被热氧化的样品中N在0~2.5 μ m深度范围内的SIMS表征;(b)0~20 nm深度的放大图^[30]

Fig.1 (a) SIMS characterizations of the depth profiles of N from a depth of 0 to 2.5 μ m for the samples thermally oxidized at 1 000, 1 050, 1 100 °C. (b)The enlarged view of N with a depth of 0-20 nm^[30]

过程比在 O_2 气氛中进行的过程更有效,研究人员将 GaN 在 O_2 气氛下的热氧化改为在低键能的 N_2O 气氛下的热氧化,制备了空穴浓度更高 ($2.55 \times 10^{16} \sim 1.64 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 的 p 型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜。通过 GaN 在 1 000, 1 050, 1 100 $^\circ\text{C}$ 温度的 N_2O 气氛下进行热氧化,分别制备出了三个样品,霍尔电阻率分别为 $74 \Omega \cdot \text{cm}$ (1 000 $^\circ\text{C}$)、 $45 \Omega \cdot \text{cm}$ (1 050 $^\circ\text{C}$) 和 $7.7 \Omega \cdot \text{cm}$ (1 100 $^\circ\text{C}$); 在 300 K 的测试温度下,霍尔空穴迁移率分别为 $2.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (1 000 $^\circ\text{C}$)、 $3.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (1 050 $^\circ\text{C}$) 和 $5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (1 100 $^\circ\text{C}$)。迁移率较低是因为氧化温度从 1 000 $^\circ\text{C}$ 升高到 1 100 $^\circ\text{C}$ 时,在薄膜的横截面上产生的空洞,在附近引入了缺陷和悬挂键,阻碍了迁移率的整体提高。最后,该团队也对三个样品的 N 含量进行了检测,如图 1(a)~(b) 所示,发现 N 含量稳定的位置对应于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 层和 GaN 层之间的界面, N 的掺杂浓度在靠近 GaN 层时最高,远离 GaN 层时降低,说明了 N 掺杂的主要来源还是通过 GaN 的相变掺入,而并非 N_2O 气氛中的 N。

4.2 Mg 掺杂

Mg 元素在众多候选受主掺杂元素中也备受关注,因为与其他阳离子受主相比,形成能最低。Lyons^[21] 采用高能电子能谱测得了不同替位掺杂的镓晶位的 (O^-) 跃迁能级,得出 Mg 具有最小的跃迁能级,且 Mg 取代八面体的 Ga(II) 位置是最有利的。在 Peelaers 等的研究中^[25],对 Mg 扩散的机理做出了解释。他们发现, Mg 的扩散活化能明显低于 N 的扩散,最低能量的结构对应于分裂的间隙 ($\text{Mg}_i^{\text{split}}$), 可以将 $\text{Mg}_i^{\text{split}}$ 视为介于 Mg_{Ga} 和 Ga_i 之间的复合体,然后快速迁移,当遇到 V_{Ga} 时,复合体发生解离, Mg 就会填充到 V_{Ga} 中。

Ebrahimi-Darkhaneh 等^[31] 采用脉冲激光沉积在蓝宝石衬底上制备出了掺 Mg 的 p 型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜,在高分辨电子显微镜下表现出高质量的晶体结构。研究人员通过开尔文探针显微镜测量,发现掺 Mg 的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中电子的功函数为 4.71 eV,未掺 Mg 的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中电子的功函数为 3.68 eV,这意味着 Mg 的掺入使得费米能级向价带移动,所制备的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜表现出了明显的 p 型特征。值得注意的是,俄亥俄州立大学的团队^[32] 利用分子束外延生长掺 Mg 的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜时,发现有 Mg-H 络合物产生。Ritter 等^[33] 研究表明, Mg-H 络合物的生成导致 Mg 受体被 H 钝化将不再需要施主对它们进行补偿,呈电中性。而该团队在研究中指出,即使 Mg-H 络合物呈电中性, Mg 掺杂也能有效地补偿电荷。

实现 Mg 的有效掺杂的目的也不仅仅局限于为了获得 p 型导电。由于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 独特的物理化学性质,在日盲紫外探测器以及 X 射线探测器等领域都有着巨大的应用潜力。然而,对于非故意掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, 由于其本征缺陷以及浅施主杂质,通常表现出 n 型导电,其中有效电子浓度甚至达到了 10^{17} cm^{-3} , 导致大的暗电流,限制了探测能力^[34-35]。因此,提高晶体的电阻率从而降低载流子浓度是提高器件性能必不可少的。浙江科技大学、北京邮电大学和中国航天系统科学与工程研究院的团队^[36] 通过在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 掺入 Mg 元素,获得了 p 型高绝缘薄膜,表现出弱 p 型特征。与在相同条件下制备的未掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜相比,其暗电流低了三个数量级,暗电流的降低归因于 V_O 的减少; 衰减时间也比之前未掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜(只用退火工艺减少氧空位)中的结果^[37] 快了一个

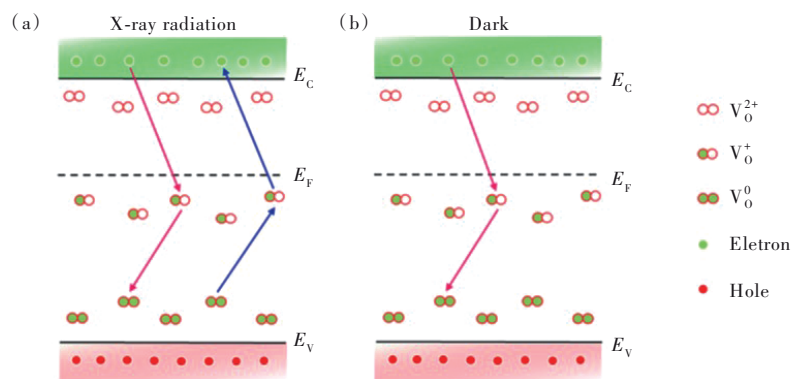


图 2 氧空位在 X 射线辐射(a)和黑暗下(b)的电离和中和能带示意图^[38]

Fig.2 Energy band schematics illustrating the ionization and the neutralization of oxygen vacancies under X-ray radiation (a) and dark (b)^[38]

数量级。在同济大学和复旦大学团队^[38]制备的基于掺Mg的 β -Ga₂O₃高性能X射线探测器中也报道了类似的结果。在剂量率为0.15 Gy/s的X射线照射下,掺Mg的 β -Ga₂O₃基探测器在-200 V偏压下的光暗电流比为200,未掺杂的 β -Ga₂O₃基探测器在-15 V偏压下的光暗电流比为60,两者相比较,前者要大得多,且响应速度也快很多。高的电阻率使探测器能够在更高的电压下工作,从而导致更高的载流子收集效率。该团队也对V₀有关的电离和中和过程做了描述,如图2(a)~(b)所示,可以看出,V₀对光电子的捕获导致了器件响应速度较慢,较高的V₀浓度延长了薄膜的上升和衰减时间。因此,Mg的掺入有利于提高薄膜电阻、减少V₀的浓度,使制备高性能的 β -Ga₂O₃光电探测器件成为可能。

4.3 Zn掺杂

在众多二价阳离子的候选受主中,Zn元素也受到了科研工作者的关注。在较早些的研究中,加州大学的团队^[39]在Ga₂O₃的纳米线中掺入Zn并制备成场效应晶体管,通过电子输运测量,掺Zn的纳米线表现出了p型导电行为,证实了Zn用于 β -Ga₂O₃ p型掺杂的潜力。

目前,中国台湾中兴大学Wu团队^[40]由第一性原理计算得出,Zn通常是取代四面体的Ga(I)位置,这之前Zn更倾向于取代八面体Ga(II)位置的结果相反^[41-42]。不同Zn含量的光致发光谱表明,Zn含量为8.62%时出现了372 nm的紫外发光带、450 nm和466 nm的宽蓝光发光带以及525 nm的锐绿发光带,相较于Zn含量为4.41%和11.39%多出一条372 nm的紫外光带,该团队认为该紫外光带是由于Zn进入了Ga₂O₃晶格形成一个浅受主能级引起的;当Zn含量为4.41%时,由于Zn含量较少不足以形成大量的浅受主能级,导致紫外发光带减少或根本没有紫外发光带;当Zn含量为11.39%时,较高的掺杂浓度引起较大的晶格畸变,导致了深受主能级的形成,这些较深的受主能级可以给被激发的电子提供更多的缺陷态,从而抑制了紫外发光带;对于未掺Zn的 β -Ga₂O₃,只显示出450 nm左右的宽发光带。结果表明,Zn的掺入引入了更多的缺陷态,表现出了p型特征,并且Zn含量为8.62%时是最稳定的。因此,掺入Zn的 β -Ga₂O₃薄膜有望被应用于深紫外光探测器和其他光电应用中;此外,该团队还发

现,Zn的掺入提高了 β -Ga₂O₃薄膜的表面粗糙度,这有利于荧光粉的制备^[43]。

在青岛滨海学院、北京米格半导体有限公司和北京邮电大学团队利用射频磁控溅射法制备掺Zn的 β -Ga₂O₃薄膜时发现^[44],当沉积温度升高到700 °C时,镀锌层中的锌离子浓度逐渐降低。在早些的研究中也报道过类似的结果^[45],在较高的温度下,掺Zn的 β -Ga₂O₃薄膜易蒸发,阻碍了锌离子的掺入。在之前GaAs的研究中^[46],曾报道过Zn的两性性质,由于Zn原子半径小于Ga的原子半径,当掺入Zn时,Zn会占据间隙位置作为施主,导致作为受主掺入的Zn具有很强的自补偿效应。因此,想要通过掺入Zn制备有效的p型 β -Ga₂O₃,还需考虑最佳的温度和Zn浓度。

4.4 其他受主元素掺杂

在众多候选受主元素中,除了上述三种之外,还有一些非常具有潜力的元素。中国台湾阳明交通大学Horng团队^[47]运用磷离子注入技术在蓝宝石衬底上制备了p型导电的 β -Ga₂O₃薄膜。在室温下,分别将磷离子以低($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)、中($2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)、高($2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)三个剂量注入到用分子束外延在蓝宝石衬底上生长的非故意掺杂 β -Ga₂O₃薄膜中,每种剂量分三次不同的磷离子浓度注入且每次的注入能量不同;将注入磷离子的 β -Ga₂O₃薄膜置于1 000 °C的氮气中活化1 min,然后在薄膜上沉积Ni和Au电极以便评定电学性能,最后在600 °C氮气环境中快速退火。通过X射线光电子能谱(XPS)测量,除了低剂量表现出了n型特征以外,中、高剂量有明显的p型行为。经过霍尔测量,得到中剂量的空穴浓度为 $1.612 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、电阻为 $9.699 \Omega \cdot \text{cm}$ 、空穴迁移率为 $0.399 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;高剂量的空穴浓度为 $6.428 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、电阻率为 $6.439 \Omega \cdot \text{cm}$ 、空穴迁移率为 $1.51 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

Mohamed等^[48]基于密度泛函的第一性原理计算,预测了Sr作为 β -Ga₂O₃掺杂受主的潜力。该团队通过计算发现,一方面,纯 β -Ga₂O₃在 $1 \times 2 \times 2$ 超晶胞中的禁带宽度为4.8 eV;而掺Sr的 β -Ga₂O₃,Sr²⁺在Ga(I)和Ga(II)位置处的带隙分别为4.694 eV和4.708 eV,带隙能量的降低是由于产生了更多的空穴来接受更多的入射自由电子,表明了Sr的p型掺杂行为。另一方面,由于Sr的掺入,使得价带主要由Sr 5s、Sr 4p、O 2p和Ga 3d轨道组成,导带主要由Sr 3d、O 2p和Ga 4p轨道组

成, Ga、O 和 Sr 原子之间出现了弱的离子成键特征, Sr 的掺入改变了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的强共价键特性。

类似的还有 Bi 元素, 研究表明^[49-50], 掺入的 Bi 易取代八面体的 Ga(II) 位置, 由于 Bi 6S 和 O 2p 轨道杂化在禁带中形成了新的价带, 减小了带隙宽度, 并且新的中间价带和导带的最小能级跃迁仍然高于可见光范围, 这表明掺 Bi 的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 有望实现 p 型透明导电材料。在 Matar 等^[51]制备的 Bi 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜中, 带隙宽度从 4.97 eV 减小至 4.78 eV, 并且发现 Bi 降低了空穴的自陷能。根据 $(\text{Bi}_{0.04}\text{Ga}_{0.96})_2\text{O}_3$ 薄膜温度分辨谱的结果, 在 200~300 K 温度范围内, Ga_2O_3 中的 STHs 发射强度随温度的升高而降低约 4 倍, 而在相同温度范围内, $(\text{Bi}_{0.04}\text{Ga}_{0.96})_2\text{O}_3$ 中的 STHs 发射强度下降了约 7 倍。

由于 Cu 的原子半径与 Ga 的原子半径相近, 且为二价阳离子, 因此 Cu 也是较有潜力的受主候选。民航大学的团队基于密度泛函数理论计算表明^[52], Cu 易取代八面体的 Ga(II) 位置, Cu 的掺入在价带以上区域, 1.28~2 eV 处引入了两个受主杂质能级, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 表现出了 p 型特征; 另一方面, 由于 Cu 的价电子能级接近 O 2p 轨道, 是合成 p 型透明氧化物半导体很有前途的掺杂剂。此外, 中山大学的团队同样基于密度泛函数理论^[53], 给出了 Cu 掺杂形成 p 型 $\beta\text{-}$

Ga_2O_3 的临界热力学条件。在不考虑反应速度的情况下, 300 K 的温度和 80.2 MPa (802 bar) 的绝对氧分压能够相对容易地使得 Cu 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 表现出 p 型特征。

Islam 等^[54]通过控制晶格中的 H 掺入, 实现了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 p 型和 n 型导电。首先生长的样品是高电阻的, 但在 H 扩散后, 载流子浓度和 p 型电导率开始增加, 扩散温度的升高会导致载流子浓度增加, 样品经过长时间的放置后, p 型电导率依然保持稳定, 空穴浓度为 10^{15} cm^{-2} , 空穴迁移率小于 $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 将样品置于 950 °C 的 O_2 气氛中退火后, 则表现出了 n 型电导率的特征, 电子浓度为 10^{16} cm^{-2} , 电子迁移率为 $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。Islam 等经过分析, 认为 p 型导电的原因是由于 $(\text{V}_{\text{Ga}}-2\text{H})^{-}$ 络合物的产生, V_{Ga} 表现为深受主, 而在 H 扩散到晶体的过程中, 晶体表面吸附的质子被吸引到了 V_{Ga} , 得到了稳定的负电荷, 降低了受主状态。随着时间的推移 H^+ 向晶体中更深处扩散, 保证了 p 型导电随时间变化依然保持稳定。 O_2 气氛中退火后为 n 型导电, 这是由于 V_O 的缺乏或还原导致了 $(\text{V}_{\text{Ga}}-4\text{H})^{+}$ 络合物的形成, 使得更多的 H 填充到 V_{Ga} 充当施主, $(\text{V}_{\text{Ga}}-2\text{H})^{-}$ 和 $(\text{V}_{\text{Ga}}-4\text{H})^{+}$ 能级如图 3(a)~(b) 所示。这项研究不仅实现了 n 型和 p 型导电, 而且它是以一种可调和可逆的方式来改变半导体的导电性。

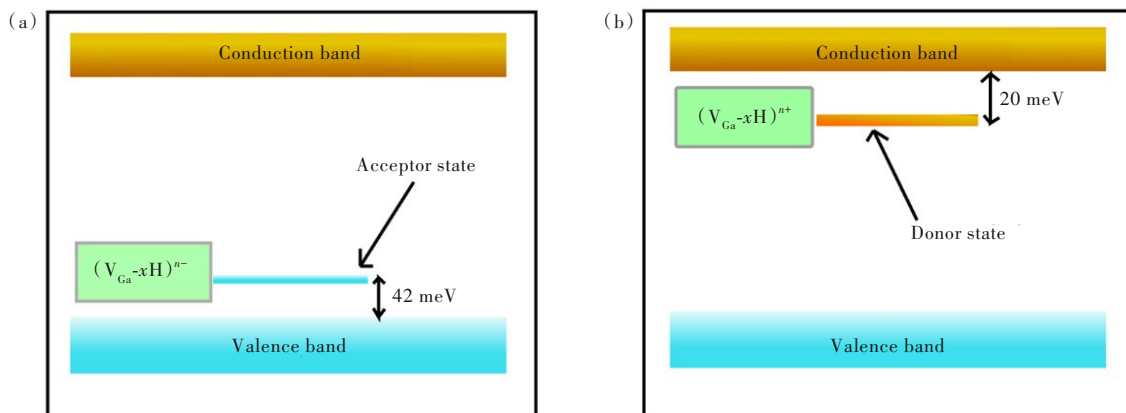


图 3 平带图显示了样品在直接氢扩散(a)和填充氧空位后氢扩散(b)的施主和受主状态^[54]

Fig.3 The flat band diagrams showing donor and acceptor states of the samples after direct hydrogen diffusion (a) and hydrogen diffusion after filling up oxygen vacancies (b)

4.5 共掺杂方法

除了上述的单元素掺杂以外, 还有两种元素共掺的方法。最初的共掺杂概念认为, 可以通过施主-受主对的库仑耦合来提高理想掺杂剂的溶解度, 通过施主和受主能级的排斥来降低缺陷能

级^[55]。进一步研究发现, 共掺杂增加了掺杂浓度, 降低了缺陷跃迁能级^[56]。此外, 实验研究还表明, 共掺杂可以显著降低某些宽禁带材料的缺陷能级, 例如之前的 Ga-N 共掺改善了 ZnO 的 p 型性能^[57]。在鲁东大学团队的研究中^[58], 通过计算表

明了N-Zn共掺的晶格常数小于只掺N的,而略小于本征 β -Ga₂O₃的晶格常数。同时经过密度泛函理论计算得出,掺N的 β -Ga₂O₃的杂质能级位于价带以上约0.761 eV,并与费米能级相交;而N-Zn共掺 β -Ga₂O₃的价带上方有两个杂质能级,分别为0.149 eV和0.483 eV。结果表明,N-Zn共掺的 β -Ga₂O₃的杂质能级比N掺杂的 β -Ga₂O₃的低。因此,N-Zn共掺 β -Ga₂O₃是一种很有前途的制备p型 β -Ga₂O₃的方法。

重庆理工大学团队在基于密度泛函理论的基础上^[59],得出N-P共掺杂后的 β -Ga₂O₃的带隙由4.91 eV变为4.42 eV和4.68 eV,受主能级降低约0.8 eV;与相应的Ga—O键相比,Ga—N和Ga—P化学键具有更高的共价性和稳定性。此外,共掺杂的形成能比所有单一掺杂的形成能都小,在富Ga的情况下更明显,这可能是克服V₀陷阱的一种方法。对于N-P共掺杂,y方向空穴有效质量的绝对值从267.38m₀降到了小于1.50m₀,因此,共掺杂后y方向的电子和空穴的有效质量最小,载流子输运性能得到了更显著的改善。N-P共掺杂提高了 β -Ga₂O₃的p型电导率,有望实现p型 β -Ga₂O₃材料的实验制备。

在东北师范大学团队的研究中^[60],认为Al/In-N共掺杂是获得高电导率p型 β -Ga₂O₃的有效途径。根据第一性原理计算表明,相比于N掺杂,Al-N共掺杂的 β -Ga₂O₃具有较低的缺陷形成能和较浅的跃迁能级,而In-N共掺杂可以进一步降低跃迁能级的大小,这表明可以通过热激发获得更多的自由载流子,Al_{Ga}/In_{Ga}的引入不仅增加了费米能级附近的电子密度,而且使导带底向下移动,这是Al 3s和In 5s轨道的能量低于Ga 4s轨道的结果^[61]。另一方面,由于Al/In-N共掺杂的缺陷形成能和跃迁能级较低,增加N的含量可以进一步提高材料的p型电导率。较高N含量的引入是一种更有效地降低过渡态能级的方法,由于Al_{Ga}/In_{Ga}-2N₀中N的含量越多,得到的空穴就越多,增加了N 2p态在费米能级附近的电子密度,有利于提高p型 β -Ga₂O₃的电导率。

河南师范大学和郑州师范大学团队^[62]基于密度泛函理论,说明了Ir-Au共掺实现 β -Ga₂O₃p型导电的可能性。稀释型 β -(Ir_xGa_{1-x})₂O₃合金的生成热焓较低,有望在实验中合成。Ir原子可以结合在两种不同晶型的Ga位上,八面体配位是首

选,两种构型之间的能量差为618 meV,由于Ir原子与Ga原子具有相似的原子半径,避免了原子错位引起的晶格扭曲。Ir原子的掺入有利于扩展价带的位置,通过调控Ir的浓度来改变扩展的带宽,由于Ir的5d和O的2p轨道杂化,在中间形成了一条新的杂化带,从而使得价带带宽增加;另一方面,根据计算得出, β -Ga₂O₃空穴有效质量为2.76m₀,而 β -(Ir_xGa_{1-x})₂O₃(x=0.031)的空穴有效质量为1.13m₀,与之前报道给出的结果相似^[63-64],表明Ir的掺入减小了空穴的有效质量,提高了空穴导电性。当在 β -(Ir_xGa_{1-x})₂O₃合金中掺入Mg时,空穴聚集在旁边的Ir周围,而不是Mg_{Ga}周围,这是由于这些杂质原子与价带低能的O 2p轨道耦合,导致空穴被局域于O原子;而当掺入Au时,由于Au高能的掺杂态,打破了这种掺杂原子与价带顶强关联的耦合态,从而诱导出了较浅的受主能级,使得空穴主要集中在Au原子周围,在一定程度上表明了Au对空穴的贡献,而不是O的贡献。值得注意的是,在Zachinskis等^[65]的研究中发现,虽然Ir的掺入有利于 β -Ga₂O₃实现p型导电,但当空穴浓度达到一定程度时,掺入的Ir会起到空穴陷阱的作用,阻碍p型导电。

4.6 其他方法

除了掺杂的方法以外,Chikoidze等^[66]通过分子束外延制备了杂质含量很低的 β -Ga₂O₃薄膜,通过在600 °C下富氧退火,得到的空穴浓度为5.6×10¹⁷ cm⁻³(退火前为5.6×10¹⁴ cm⁻³),迁移率较低,为0.4 cm²·V⁻¹·s⁻¹(退火前为8.0 cm²·V⁻¹·s⁻¹),这可能是由于散射中心的数量增加所致。高的氧压有效抑制了主要与V₀有关的本征施主的补偿,促进了V_{Ga}-V₀络合物的形成,使得V_{Ga}(1.24 eV)的电子能级降低了1 eV,V_{Ga}-V₀络合物变为浅受主,产生了 β -Ga₂O₃的本征p型导电。

5 结论与展望

在 β -Ga₂O₃材料中,实现有效的n型掺杂并不困难,目前已经发现很多的杂质可以充当氧化镓的施主掺杂剂,而有效的p型掺杂仍是目前较为棘手的问题,极大地阻碍了 β -Ga₂O₃同质双极型器件的发展。本文综述了近年来各科研工作者为实现有效的p型掺杂所做的工作,其中,不同的掺杂方法实现p型导电的机理也不同,如N掺杂中的多步结构相变、掺Bi以减小空穴的自陷能、掺H形成杂质与本征缺陷的络合物表

现为浅受主等,这些方法都为将来 β -Ga₂O₃实现有效的p型掺杂铺平了道路。但目前很多方法都还停留在理论预测阶段,例如本文中提到的一些具有潜力的受主元素以及共掺杂部分,只是对可行性做出了解释,缺少实验证实和表征。对于实现有效的p型导电,目前对N掺杂研究较多,也取得了较好的成果;其他元素,例如Mg元素,目前的研究大多是用于改善光电器件的性能,而为实现高质量的p型导电薄膜方面的研究还较少。

总之,实现 β -Ga₂O₃有效的p型导电是实现 β -Ga₂O₃大规模深度应用必须攻克的难题,虽然目前在p型掺杂方面已取得了一些进展,但距离获得有效的p型导电仍还有一定的差距。相信未来随着研究的深入,实现高质量、高性能的 β -Ga₂O₃同质器件指日可待。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230328>.

参 考 文 献:

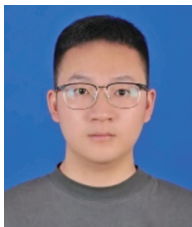
- [1] GREEN A J, SPECK J, XING G, *et al.* β -Gallium oxide power electronics [J]. *APL Mater.*, 2022, 10(2): 029201.
- [2] HAO W B, HE Q M, ZHOU X Z, *et al.* 2.6 kV NiO/Ga₂O₃ heterojunction diode with superior high-temperature voltage blocking capability [C]. *Proceedings of the 2022 IEEE 34th International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs, Vancouver, 2022*: 105-108.
- [3] PLAYFORD H Y, HANNON A C, BARNEY E R, *et al.* Structures of uncharacterised polymorphs of gallium oxide from total neutron diffraction [J]. *Chem. Eur. J.*, 2013, 19(8): 2803-2813.
- [4] STEPANOV S I, NIKOLAEV V I, BOUGROV V E, *et al.* Gallium oxide: properties and applications: a review [J]. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2016, 44: 63-86.
- [5] PEELAERS H, VAN DE WALLE C G. Doping of Ga₂O₃ with transition metals [J]. *Phys. Rev. B*, 2016, 94(19): 195203.
- [6] 闫时雨, 纪文涛, 谢克强, 等. 宽禁带半导体 β -Ga₂O₃单晶制备工艺研究进展 [J]. *材料导报*, 2022, 36(Z1): 21050183.
YAN S Y, JI W T, XIE K Q, *et al.* Research progress on preparation technology of wide-bandgap semiconductor β -Ga₂O₃ single crystal [J]. *Mater. Rep.*, 2022, 36(Z1): 21050183. (in Chinese)
- [7] 蔺浩博, 刘宁涛, 吴思淼, 等. 氧化镓的n型掺杂研究进展 [J]. *中国材料进展*, 2023, 42(4): 277-288.
LIN H B, LIU N T, WU S M, *et al.* Research progress of n-type doping of gallium oxide [J]. *Mater. China*, 2023, 42(4): 277-288. (in Chinese)
- [8] GUO D, GUO Q, CHEN Z, *et al.* Review of Ga₂O₃-based optoelectronic devices [J]. *Mater. Today Phys.*, 2019, 11: 100157.
- [9] DEÁK P, HO Q D, SEEMANN F, *et al.* Choosing the correct hybrid for defect calculations: a case study on intrinsic carrier trapping in β -Ga₂O₃ [J]. *Phys. Rev. B*, 2017, 95(7): 075208.
- [10] VARLEY J B, WEBER J R, JANOTTI A, *et al.* Oxygen vacancies and donor impurities in β -Ga₂O₃ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97(14): 142106.
- [11] ONUMA T, FUJIOKA S, YAMAGUCHI T, *et al.* Correlation between blue luminescence intensity and resistivity in β -Ga₂O₃ single crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103(4): 041910.
- [12] YAMAGA M, VÍLLORA E G, SHIMAMURA K, *et al.* Donor structure and electric transport mechanism in β -Ga₂O₃ [J]. *Phys. Rev. B*, 2003, 68(15): 155207.
- [13] KURAMATA A, KOSHI K, WATANABE S, *et al.* High-quality β -Ga₂O₃ single crystals grown by edge-defined film-fed growth [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2016, 55(12): 1202A2.
- [14] ZHANG T, GUAN D G, LIU N T, *et al.* Room temperature fabrication and post-annealing treatment of amorphous Ga₂O₃ photodetectors for deep-ultraviolet light detection [J]. *Appl. Phys. Express*, 2022, 15(2): 022007.
- [15] XIONG W H, ZHOU X Z, XU G W, *et al.* Double-barrier β -Ga₂O₃ Schottky barrier diode with low turn-on voltage and leakage current [J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2021, 42(3): 430-433.
- [16] ZACHERLE T, SCHMIDT P C, MARTIN M. *Ab initio* calculations on the defect structure of β -Ga₂O₃ [J]. *Phys. Rev.*

- B, 2013, 87(23): 235206.
- [17] POLYAKOV A Y, SMIRNOV N B, SHCHEMEROV I V, *et al.* Compensation and persistent photocapitance in homo-epitaxial Sn-doped β -Ga₂O₃ [J]. *J. Appl. Phys.*, 2018, 123(11): 115702.
- [18] POLYAKOV A Y, SMIRNOV N B, SHCHEMEROV I V, *et al.* Hole traps and persistent photocapitance in proton irradiated β -Ga₂O₃ films doped with Si [J]. *APL Mater.*, 2018, 6(9): 096102.
- [19] WANG Y F, SU J, LIN Z H, *et al.* Recent progress on the effects of impurities and defects on the properties of Ga₂O₃ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(37): 13395-13436.
- [20] HIGASHIWAKI M. β -Gallium oxide devices: progress and outlook [J]. *Phys. Status Solidi RRL*, 2021, 15(11): 2100357.
- [21] LYONS J L. A survey of acceptor dopants for β -Ga₂O₃ [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2018, 33(5): 05LT02.
- [22] KYRTSOS A, MATSUBARA M, BELLOTTI E. On the feasibility of p-type Ga₂O₃ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, 112(3): 032108.
- [23] ZHANG L Y, YAN J L, ZHANG Y J, *et al.* Effects of N-doping concentration on the electronic structure and optical properties of N-doped β -Ga₂O₃ [J]. *Chin. Phys. B*, 2012, 21(6): 067102.
- [24] DONG L P, JIA R X, LI C, *et al.* Ab initio study of N-doped β -Ga₂O₃ with intrinsic defects: the structural, electronic and optical properties [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 712: 379-385.
- [25] PEELAERS H, LYONS J L, VARLEY J B, *et al.* Deep acceptors and their diffusion in Ga₂O₃ [J]. *APL Mater.*, 2019, 7(2): 022519.
- [26] MA C C, WU Z Y, JIANG Z X, *et al.* Exploring the feasibility and conduction mechanisms of p-type nitrogen-doped β -Ga₂O₃ with high hole mobility [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(17): 6673-6681.
- [27] WU Z Y, JIANG Z X, SONG P Y, *et al.* Nanowire-seeded growth of single-crystalline (010) β -Ga₂O₃ nanosheets with high field-effect electron mobility and on/off current ratio [J]. *Small*, 2019, 15(19): 1900580.
- [28] WU Z Y, JIANG Z X, MA C C, *et al.* Energy-driven multi-step structural phase transition mechanism to achieve high-quality p-type nitrogen-doped β -Ga₂O₃ films [J]. *Mater. Today Phys.*, 2021, 17: 100356.
- [29] JIANG Z X, WU Z Y, MA C C, *et al.* P-type β -Ga₂O₃ metal-semiconductor-metal solar-blind photodetectors with extremely high responsivity and gain-bandwidth product [J]. *Mater. Today Phys.*, 2020, 14: 100226.
- [30] WEI S F, LIU Y, SHI Q Q, *et al.* Further characterization of the polycrystalline p-type β -Ga₂O₃ films grown through the thermal oxidation of GaN at 1 000 to 1 100 °C in a N₂O atmosphere [J]. *Coatings*, 2023, 13(9): 1509.
- [31] EBRAHIMI-DARKHANEH H, SHEKARNOUSH M, ARELLANO-JIMENEZ J, *et al.* High-quality Mg-doped p-type Ga₂O₃ crystalline thin film by pulsed laser [J]. *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.*, 2022, 33(31): 24244-24259.
- [32] FENG Z X, BHUIYAN A F M A U, KALARICKAL N K, *et al.* Mg acceptor doping in MOCVD (010) β -Ga₂O₃ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2020, 117(22): 222106.
- [33] RITTER J R, HUSO J, DICKENS P T, *et al.* Compensation and hydrogen passivation of magnesium acceptors in β -Ga₂O₃ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, 113(5): 052101.
- [34] TANG H L, HE N T, ZHANG H, *et al.* Inhibition of volatilization and polycrystalline cracking, and the optical properties of β -Ga₂O₃ grown by the EFG method [J]. *CrystEngComm*, 2020, 22(5): 924-931.
- [35] LU X, ZHOU L D, CHEN L, *et al.* X-ray detection performance of vertical Schottky photodiodes based on a bulk β -Ga₂O₃ substrate grown by an EFG method [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2019, 8(7): Q3046-Q3049.
- [36] QIAN Y P, GUO D Y, CHU X L, *et al.* Mg-doped p-type β -Ga₂O₃ thin film for solar-blind ultraviolet photodetector [J]. *Mater. Lett.*, 2017, 209: 558-561.
- [37] GUO D Y, WU Z P, AN Y H, *et al.* Oxygen vacancy tuned Ohmic-Schottky conversion for enhanced performance in β -Ga₂O₃ solar-blind ultraviolet photodetectors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 105(2): 023507.
- [38] CHEN J W, TANG H L, LIU B, *et al.* High-performance X-ray detector based on single-crystal β -Ga₂O₃:Mg [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(2): 2879-2886.
- [39] CHANG P C, FAN Z Y, TSENG W Y, *et al.* β -Ga₂O₃ nanowires: synthesis, characterization, and p-channel field-effect transistor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(22): 222102.
- [40] SINGH A K, YEN C C, CHANG K P, *et al.* Structural and photoluminescence properties of co-sputtered p-type Zn-doped β -Ga₂O₃ thin films on sapphire substrates [J]. *J. Lumin.*, 2023, 260: 119836.

- [41] JESENOVEC J, VARLEY J, KARCHER S E, *et al.* Electronic and optical properties of Zn-doped β -Ga₂O₃ Czoehrlski single crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 2021, 129(22): 225702.
- [42] GUSTAFSON T D, JESENOVEC J, LENYK C A, *et al.* Zn acceptors in β -Ga₂O₃ crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 2021, 129(15): 155701.
- [43] PANG M L, SHEN W Y, LIN J. Enhanced photoluminescence of Ga₂O₃:Dy³⁺ phosphor films by Li⁺ doping [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 97(3): 033511.
- [44] WANG D F, GE K P, MENG D D, *et al.* P-type β -Ga₂O₃ films were prepared by Zn-doping using RF magnetron sputtering [J]. *Mater. Lett.*, 2023, 330: 133251.
- [45] HSIEH I J, CHU K T, YU C F, *et al.* Cathodoluminescent characteristics of ZnGa₂O₄ phosphor grown by radio frequency magnetron sputtering [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, 76(6): 3735-3739.
- [46] LONGINI R L. Rapid zinc diffusion in gallium arsenide [J]. *Solid-State Electron.*, 1962, 5(3): 127-130.
- [47] HORNG R H, TSAI X Y, TARNTAIR F G, *et al.* P-type conductive Ga₂O₃ epilayers grown on sapphire substrate by phosphorus-ion implantation technology [J]. *Mater. Today Adv.*, 2023, 20: 100436.
- [48] PING L K, MOHAMED M A, MONDAL A K, *et al.* First-principles studies for electronic structure and optical properties of strontium doped β -Ga₂O₃ [J]. *Micromachines*, 2021, 12(4): 348.
- [49] SABINO F P, CAI X F, WEI S H, *et al.* Bismuth-doped Ga₂O₃ as candidate for p-type transparent conducting material [J]. *arXiv*, 2019, arXiv:1906.00840.
- [50] CAI X F, SABINO F P, JANOTTI A, *et al.* Approach to achieving a p-type transparent conducting oxide: doping of bismuth-alloyed Ga₂O₃ with a strongly correlated band edge state [J]. *Phys. Rev. B*, 2021, 103(11): 115205.
- [51] MATAR F, SHI Y L, LING F C C, *et al.* Bandgap narrowing and hole self-trapping reduction in Ga₂O₃ by Bi₂O₃ alloying [J]. *J. Alloys Compd.*, 2023, 960: 170983.
- [52] YAN H Y, GUO Y R, SONG Q G, *et al.* First-principles study on electronic structure and optical properties of Cu-doped β -Ga₂O₃ [J]. *Phys. B*, 2014, 434: 181-184.
- [53] ZHANG C Y, LI Z B, WANG W L. Critical thermodynamic conditions for the formation of p-type β -Ga₂O₃ with Cu doping [J]. *Materials*, 2021, 14(18): 5161.
- [54] ISLAM M, LIEDKE M O, WINARSKI D, *et al.* Chemical manipulation of hydrogen induced high p-type and n-type conductivity in Ga₂O₃ [J]. *Sci. Rep.*, 2020, 10(1): 6134.
- [55] KATAYAMA-YOSHIDA H, YAMAMOTO T. Materials design of the codoping for the fabrication of low-resistivity p-type ZnSe and GaN by *ab-initio* electronic structure calculation [J]. *Phys. Status Solidi B*, 1997, 202(2): 763-773.
- [56] WEI S H, ZHANG S B. Chemical trends of defect formation and doping limit in II -VI semiconductors: the case of CdTe [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 66(15): 155211.
- [57] JOSEPH M, TABATA H, KAWAI T. P-type electrical conduction in ZnO thin films by Ga and N codoping [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, 38(11A): L1205.
- [58] ZHANG L Y, YAN J L, ZHANG Y J, *et al.* A comparison of electronic structure and optical properties between N-doped β -Ga₂O₃ and N-Zn co-doped β -Ga₂O₃ [J]. *Phys. B*, 2012, 407(8): 1227-1231.
- [59] LI L, LIAO F, HU X T. The possibility of N-P codoping to realize p type β -Ga₂O₃ [J]. *Superlattices Microstruct.*, 2020, 141: 106502.
- [60] MA J N, LIN J Y, LIU J Y, *et al.* Achieving high conductivity p-type Ga₂O₃ through Al-N and In-N co-doping [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2020, 746: 137308.
- [61] RUAN X X, ZHANG F C, ZHANG W H. First-principles study on electronic structure and optical properties of In-doped GaN [J]. *J. Theor. Comput. Chem.*, 2014, 13(08): 1450070.
- [62] WEI D, MA Y Q, GUO G F, *et al.* Iridium and gold alloy beta gallium oxide expected to achieve p-type conductivity [J]. *Phys. Scr.*, 2023, 98(6): 065012.
- [63] MOCK A, KORLACKI R, BRILEY C, *et al.* Band-to-band transitions, selection rules, effective mass, and excitonic contributions in monoclinic β -Ga₂O₃ [J]. *Phys. Rev. B*, 2017, 96(24): 245205.
- [64] YAMAGUCHI K. First principles study on electronic structure of β -Ga₂O₃ [J]. *Solid State Commun.*, 2004, 131(12): 739-744.
- [65] ZACHINSKIS A, GRECHENKOV J, BUTANOV S, *et al.* Ir impurities in α - and β -Ga₂O₃ and their detrimental effect on

p-type conductivity [J]. *Sci. Rep.*, 2023, 13(1): 8522.

- [66] CHIKOIDZE E, SARTEL C, MOHAMED H, *et al.* Enhancing the intrinsic p-type conductivity of the ultra-wide bandgap Ga₂O₃ semiconductor [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(33): 10231-10239.



何俊洁(1997-),男,四川西昌人,硕士研究生,2020年于兰州理工大学获得学士学位,主要从事宽禁带半导体氧化镓材料与器件的研究。

E-mail: 1097448132@qq.com



矫淑杰(1979-),女,黑龙江肇东人,博士,副教授,2007年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事半导体光电与器件的研究。

E-mail: shujiejiao@hit.edu.cn