

氧化镓的 n 型掺杂研究进展

蔺浩博^{1,2}, 刘宁涛¹, 吴思淼^{1,2}, 张文瑞¹, 叶继春¹

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

(2. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 作为一种新兴宽禁带半导体, 氧化镓具有宽带隙、高击穿电压、高巴利加优值及良好的热稳定性的优点, 在功率电子器件、日盲紫外探测器以及气体探测器等领域有着极大的应用潜力。首先概述了氧化镓相比于其他半导体材料存在的优势, 介绍了氧化镓的不同晶相(α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 κ)的物理性质及相应的潜在应用方向。其次, 详细讨论了氧化镓的 n 型掺杂的研究现状, 包括本征缺陷, Si, Ge, Sn 以及其他高价元素掺杂的机理和输运调控规律。最后, 探讨了氧化镓目前存在的主要问题, 包括由于难以形成自由空穴而导致的 p 型掺杂困难以及本征热导率过低导致的器件难以散热的问题, 并对氧化镓未来的发展进行了展望。

关键词: 氧化镓; n 型掺杂; 本征缺陷; 宽禁带氧化物; 半导体

中图分类号: O471 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)04-0277-12

引用格式: 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]. Materials China, 2023, 42(4): 277-288.

Research Progress of n-Type Doping of Gallium Oxide

LIN Haobo^{1,2}, LIU Ningtao¹, WU Simiao^{1,2}, ZHANG Wenrui¹, YE Jichun¹

(1. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering of the Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

(2. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: As an emerging ultrawide bandgap semiconductor, gallium oxide has great application potential in power electronic devices, solar-blind ultraviolet detectors and gas detectors, which has the advantages of wide bandgap, high breakdown voltage, high Baliga's figure of merit and good thermal stability. Firstly, the advantages of gallium oxide over other semiconductor materials are summarized, and the physical properties of different crystalline phases (α , β , γ , δ , ϵ , κ) of gallium oxide and their corresponding potential application directions are introduced. Secondly, the research status of n-type doping of gallium oxide is discussed in detail, including intrinsic defects, doping mechanism and transport modulation of Si, Ge, Sn and other high-valence dopants. Finally, current main problems of gallium oxide are discussed, including the difficulty of p-type doping and low intrinsic thermal conductivity, and the development foreground of gallium oxide in the future is prospected.

Key words: gallium oxide; n-type doping; intrinsic defects; wide-bandgap oxides; semiconductors

1 前言

氧化镓(Ga_2O_3)是一种新兴的宽禁带半导体材料, 具有大的禁带宽度(4.6~5.3 eV), 高的击穿场强($8 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$)、良好的热稳定性以及高的可见光与红外透过率, 在高温高压功率电子器件、光电器件以及气体探测器等方面有着极大的应用潜力。相比于其他第三代半导体材料如 SiC 和 GaN, Ga_2O_3 的研究和应用还处于初级阶段, 但在部分性能指标上存在明显优势。如图 1^[1, 2] 和表 1^[1, 3] 所示,

收稿日期: 2022-07-15 修回日期: 2022-08-18

基金项目: 浙江省自然科学基金重点项目(LZ21F040001); 宁波市重大科技攻关项目(2022Z016)

第一作者: 蔺浩博, 男, 1999 年生, 硕士研究生

通讯作者: 张文瑞, 男, 1990 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: zhangwenrui@nimte.ac.cn

叶继春, 男, 1977 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: jichun.ye@nimte.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202207018

Ga_2O_3 比 SiC 和 GaN 有更大的禁带宽度、临界击穿场强以及较大的巴利加优值,因而在同样的导通电阻下, Ga_2O_3 具有更高的阻断电压^[1]。在 Ga_2O_3 器件制备过程中,可以选择采用提拉法(Czochralski method, CZ)、光浮区法(optical floating zone method, OFZ)、导模法(edge-

defined film-fed growth method, EFG)及布里奇曼法(Bridge-man method, BM)生长的低成本单晶作为同质外延的衬底,进而得到低晶格失配度及低界面缺陷态的外延薄膜^[2]。因此,从综合成本和潜在器件性能来看, Ga_2O_3 是一种极具潜力的第三代半导体材料^[3]。

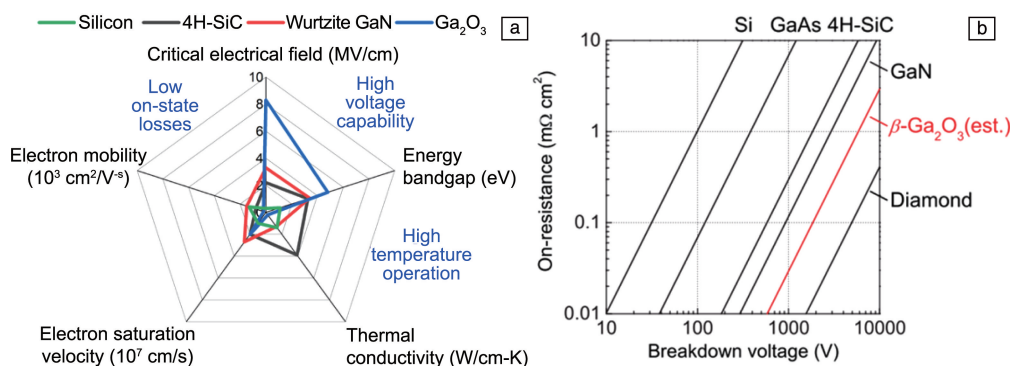


图 1 Ga_2O_3 与 Si、SiC 以及 GaN 主要性能对比雷达图(a)^[1]; 主要半导体材料击穿电压与开态电阻关系对比(b)^[2]

Fig. 1 Radar chart of main performance comparison between Ga_2O_3 , Si, SiC and GaN (a)^[1]; comparison of the relationship between breakdown voltage and on-resistance of main semiconductor materials (b)^[2]

表 1 各种半导体材料与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 主要性能指标对比^[1, 3]

Table 1 Comparison of main performance indexes of various semiconductor materials and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ^[1, 3]

Materials parameters	Si	GaAs	4H-SiC	GaN	Diamond	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
Bandgap (E_g)/eV	1.1	1.43	3.25	3.4	5.5	4.85
Breakdown field (E_C)/(MV $\cdot \text{cm}^{-1}$)	0.3	0.4	2.5	3.3	10	8
Dielectric constant (ϵ)	11.8	12.9	9.7	9	5.5	10
Mobility (μ)/($\text{cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$)	1480	8400	1000	1250	2000	300
Thermal conductivity (λ)/(W $\cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1.5	0.5	4.9	2.3	20	0.1~0.3
Baliga's figure of merit	1	15	340	870	24 664	2870

2 氧化镓晶相与制备技术

1952 年, Roy 等^[4]在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 相平衡体系的研究中首次报道了 Ga_2O_3 , 发现在 Al_2O_3 端和 Ga_2O_3 端之间存在大量的固溶体, 并且通过 X 射线衍射探究了 Ga_2O_3 的 5 种晶相(α 、 β 、 γ 、 δ 、 κ)的晶体结构, 以及相互转变的条件, 5 种晶相的晶体结构以及主要参数如图 2 和表 2 所示。在低温下(<1400 K), 这 5 种晶相的热力学稳定性排名为: $\beta > \epsilon > \alpha > \delta > \gamma$ ^[5], 同时发现具有单斜晶型的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 是热力学最为稳定的晶相, 因此 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 成为目前研究最为广泛的一种晶相。

1960 年, Geller^[6]使用单晶三维 X 射线衍射对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的晶体结构进行了研究, 发现它最符合的空间群是 $C2/m$ 。晶胞中的 Ga^{3+} 根据不同的配位方式被分为两种: 一种是处于四面体配位位点的 Ga_I , 另一种则是处于八面体配位位点的 Ga_{II} ^[7]。对于晶胞中的 O^{2-} 来说, 根据

其配位及所处位点可以分为 3 类, 分别是处于三重配位位点的 O_I 、 O_{II} 以及处于四重配位位点的 O_{III} ^[8]。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 复杂的配位方式及单斜晶型低的对称性导致它在物理性能上存在各向异性。目前, 已有大量的研究报道了将 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 相应用在金属氧化物半导体场效应晶体管(metal oxide semiconductor field effect transistor, MOSFET)^[9]、肖特基势垒二极管(Schottky barrier diodes, SBD)^[10]、日盲紫外探测器(solar-blind photodetector, SBPD)^[11]及气体探测器(gas sensor)^[12]。如图 3a 所示, 目前 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的主要制备方法可以分为块体生长和薄膜外延。其中单晶块体生长技术有 CZ、OFZ、EFG 及 BM 等; 薄膜外延的方法包括脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)、磁控溅射(magnetron sputtering, MS)、金属有机化学气相沉积(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)、卤化物气相外延(halide vapor phase epitaxy, HVPE)、雾化气相沉积(mist chemical vapor deposition,

mist-CVD) 及分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) 等方法^[13]。

α - Ga_2O_3 是一种具有菱方结构的亚稳相, 与蓝宝石 (α - Al_2O_3) 同属于 $R\bar{3}c$ 空间群^[14]。因此 α - Ga_2O_3 与蓝宝石的晶格失配度较小, 有望在蓝宝石衬底上外延生长出高结晶质量的 α - Ga_2O_3 。目前 α 相是仅次于 β 相研究最多的晶型。 γ - Ga_2O_3 的晶体结构是类似于阳离子缺失型尖晶石矿 γ - Al_2O_3 的立方晶型, 空间群属于 $Fd\bar{3}m$, 在晶格中, Ga 占据两对八面体和四面体位点 (理想尖晶石和非尖晶石)^[15]。 γ - Ga_2O_3 在热力学上属于亚稳相, 具有良好的化学催化活性^[16] 以及掺杂后发光性能, 可以用于芳香族化合物、乙烯等有机物的光催化降解^[17-19] 以及发光器

件的制备^[20]。 δ - Ga_2O_3 是一种类似于方铁锰矿体心立方结构的亚稳相, 空间群为 $Ia\bar{3}$ 。其中, Ga^{3+} 有 2 个不等价的六配位位点, 而 O^{2-} 只存在 1 个位点^[21]。 ε - Ga_2O_3 的空间群是 $P63mc$, 是一种高对称的六方结构, 有良好的各向同性。它具有 4 个不等价的 Ga 位点 (2 个四重配位位点, 2 个五重配位位点) 和 6 个不等价的 O 位点 (4 个三重配位位点, 2 个四重配位位点)。 ε 相也是一种亚稳相, 会在 880~920 °C 的温度区间开始向 β 相转变^[22]。如图 2 和表 2 所示, 除了上述的 5 种晶相, Playford 等^[23] 在 2013 年报道了一种空间群为 $Pna2_1$ 的斜方过渡相, 因为与 κ - Al_2O_3 结构相似而被命名为 κ 相, 从晶型上分析, κ 相是 ε 相的有序子群^[24, 25]。目前, 已有的研

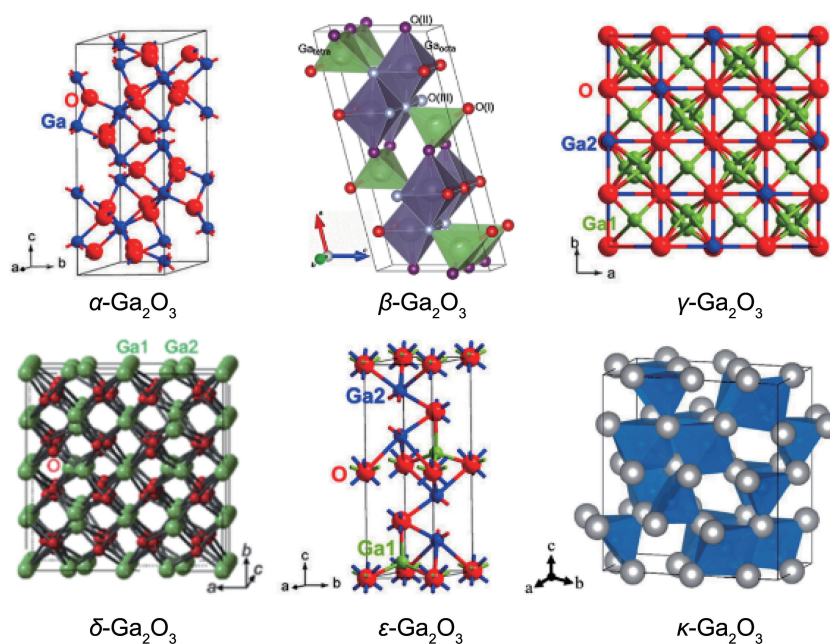


图2 Ga_2O_3 晶体结构示意图^[3, 7, 11, 13, 14, 21, 24, 25]

Fig. 2 Schematic diagram of crystal structure of different Ga_2O_3 phases^[3, 7, 11, 13, 14, 21, 24, 25]

表2 Ga_2O_3 晶体结构主要参数^[3, 7, 11, 13, 14, 21, 24, 25]

Table 2 Main parameters of Lattice structure of different Ga_2O_3 phases^[3, 7, 11, 13, 14, 21, 24, 25]

Polymorph	System	Space group	Bandgap	Lattice constant
α	Hexagonal	$R\bar{3}c$	~5.3 eV	$a=b=4.98\sim5.04\text{ \AA}$, $c=13.4\sim13.6\text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$
β	Monoclinic	$C2/m$	~4.8 eV	$a=12.12\sim12.34\text{ \AA}$, $b=3.03\sim3.04\text{ \AA}$, $c=5.80\sim5.87\text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=103.8^\circ$
γ	Isometric	$Fd\bar{3}m$	—	$a=b=c=8.24\sim8.30\text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
δ	Isometric	$Ia\bar{3}$	~5.3 eV	$a=b=c=9.4\sim10.0\text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
ε	Hexagonal	$P63mc$	~4.9 eV	$a=5.06\sim5.12\text{ \AA}$, $b=8.69\sim8.79\text{ \AA}$, $c=9.3\sim9.4\text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$
κ	Orthorhombic	$Pna2_1$	4.9~5.0 eV	$a=12.12\sim12.34\text{ \AA}$, $b=3.03\sim3.04\text{ \AA}$, $c=5.80\sim5.87\text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=103.8^\circ$

究发现 ε -Ga₂O₃ 和 κ -Ga₂O₃ 存在自发极化, 有望在 ε -Al-GaO₃/ ε -Ga₂O₃^[26]、CaCO₃/ ε -Ga₂O₃^[27] 和 κ -AlGaO₃/ κ -Ga₂O₃

异质结界面处形成高电子迁移率的二维电子气 (two dimensional electron gas, 2DEG)。

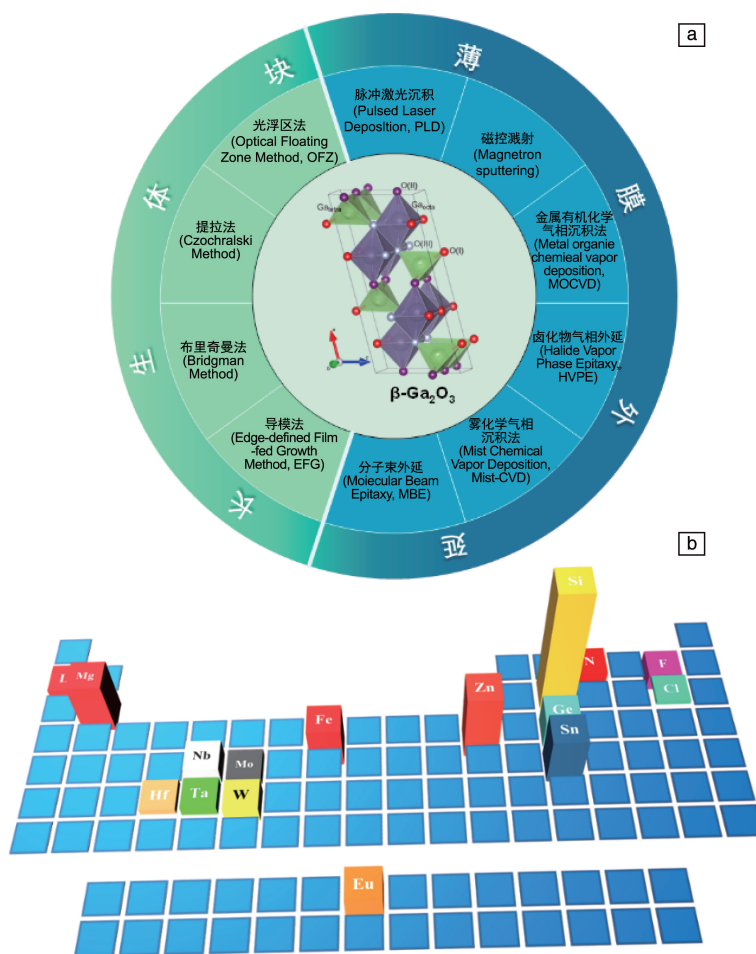


图3 β -Ga₂O₃ 单晶和薄膜的主要制备方法(a); 截止2022年6月, 不同Ga₂O₃ 掺杂元素文章发表数量示意图, 其中p型掺杂元素用红色矩形柱表示(b), 数据来源谷歌学术

Fig. 3 Preparation methods of β -Ga₂O₃ single crystal and thin films (a); schematic diagram of the number of articles published on different Ga₂O₃ dopants by June 2022 indexed from the google scholar database, in which p-type doped elements are represented by red rectangular column (b), keywords: ("element" AND "doped" AND "gallium oxide" OR "Ga₂O₃")

3 氧化镓中的 n 型掺杂

目前针对 Ga₂O₃ 的掺杂研究可以分为 n 型和 p 型。但由于 Ga₂O₃ 难以形成自由空穴的原因, p 型掺杂到目前为止仍然比较困难。对于 n 型掺杂的研究报道较多, 图 3b 展示了目前已有文献报道的用于 Ga₂O₃ 掺杂的元素, 已被证明是 p 型掺杂的元素用红色方块表示, 其余均为 n 型掺杂元素。

3.1 本征缺陷与 H 杂质非故意掺杂

首先讨论 Ga₂O₃ 在制备时的本征缺陷对于其电学性能的影响。已有较多的实验结果表明非故意掺杂 Ga₂O₃ 会表现出 n 型导电, 其原因一般认为是来自于 Ga₂O₃ 材

料自身的缺陷。常见的本征缺陷有氧空位 (V_o)、氧间隙 (O_i)、Ga 空位 (V_{Ga}) 及 Ga 间隙 (Ga_i)。在这 4 种本征缺陷的研究中, 目前对于氧空位的研究讨论存在分歧。对上述本征缺陷的理论计算表明, 除了 Ga 间隙可以作为浅施主, 其他的本征缺陷都处于深能级, 并且 Ga 空位是 Ga₂O₃ 中主要的补偿受主^[28]。如图 4a 所示, Varley 等^[29] 的计算表明氧空位是电离能大于 1 eV 的深能级施主, 并且有可能是深能级发光的原因^[8]。但也有实验研究认为氧空位可以产生 n 型导电的浅施主^[30, 31]。此外, 控制氧空位浓度是调控 Ga₂O₃ 薄膜电学性能的一种重要手段。在 β -Ga₂O₃ 薄膜沉积过程中通入更多的氧气可以提高氧空位的形成能, 进而调控薄膜中的氧空位浓度。Vu

等^[32]的报道中提到, 在使用 PLD 方法生长薄膜的过程中可以通过控制氧分压的大小调控薄膜中的氧空位浓度, 并且发现随着氧空位浓度的上升, 薄膜的结晶质量变差, 但电导率随之上升; 对于 Ga_2O_3 基 SBPD 来说, 氧空位也是影响器件性能的重要因素之一: 首先对于器件的金属与半导体接触界面来说, 施加的电场会影响氧空位的空间分布, 使得界面处的势垒宽度发生变化, 进而影响金属与半导体间的电子输运行为在肖特基型传导与势垒隧穿传导 2 种模式间的切换^[33]; 此外, 氧空位浓度会影响探测器的响应度和响应时间, 光生载流子在产生后会被氧空位以及其他缺陷态捕获, 光生电子和外部电路为了保持电中性, 向 Ga_2O_3 提供的电子会在外部电路与 Ga_2O_3 层间多次循环, 从而获得较高的光电导增益, 但

这种效应会增加器件的响应时间^[34, 35]。而作为另一种氧缺陷的氧间隙则是富氧条件下重要的一种本征缺陷, 在能带中表现为空穴陷阱^[28], 但目前对其研究还不充分且存在争议。

除了上述的本征缺陷会对 Ga_2O_3 的电学性质造成影响, 还存在的可能的导电机制是在材料制备阶段 H 元素作为浅施主杂质掺入 Ga_2O_3 晶格^[36]。H 元素可以以间隙式(H_i)或者替代式(H_o)2 种方式进入 Ga_2O_3 晶格中。如图 4b 所示, 在这 2 种掺杂模式中, 间隙式 H 和替代式 H 在贫氧条件下形成能才最低, 并且间隙式 H 还会与 Ga_2O_3 晶格中三重配位 O(O_i)结合成键。但上述 2 种 H 掺杂都可以通过热退火去除^[29]。

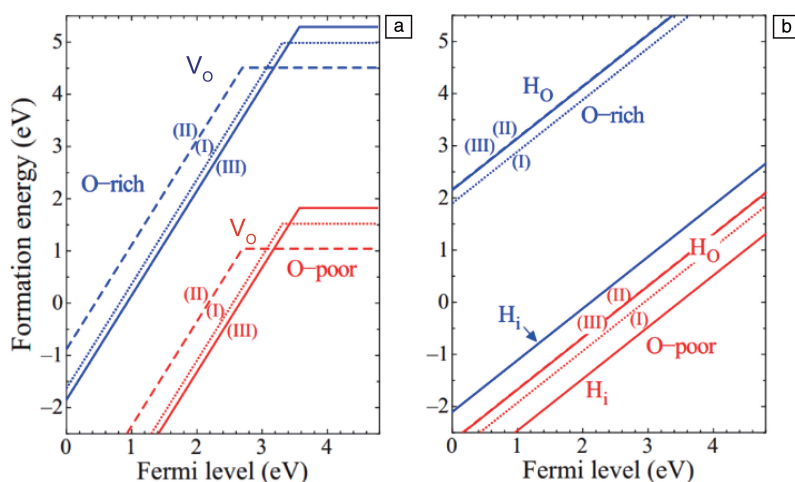


图4 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中氧空位(a)和氢杂质(b)掺入的形成能与费米能级的关系, 其中 I、II、III 分别代表 O 的 3 个位点^[29]

Fig. 4 The relationship between the formation energy of oxygen vacancy (a) and hydrogen impurity (b) in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and Fermi energy level, where I, II and III represent three sites of O respectively^[29]

3.2 Si, Ge, Sn 掺杂

运用外部元素实现对 Ga_2O_3 的 n 型掺杂已发展了较多方案。Varley 等^[29]的计算表明, Si, Ge, Sn 会以替代 Ga 原子的方式掺入 Ga_2O_3 晶格并表现为浅施主。由图 3b 可知, 目前针对 Ga_2O_3 材料的掺杂研究主要是围绕 Si, Ge, Sn 这 3 种元素开展的。值得注意的是, 杂质元素的离子半径会影响掺杂后的 Ga_2O_3 晶格, 进而影响掺杂后的材料性能。如表 3 所示, 对比 Ga^{3+} 半径与 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 和 Sn^{4+} 的四重配位和六重配位的离子半径, 可以看出 Si^{4+} 与 Ga^{3+} 的离子半径差距比较大, 而 Sn^{4+} 和 Ge^{4+} 与 Ga^{3+} 离子半径差距较小, 因此从掺入对晶格的影响上看, Sn^{4+} 和 Ge^{4+} 比 Si^{4+} 更适合 Ga^{3+} 阳离子位点掺杂。但掺杂元素的筛选还需考虑除离子半径之外的其他因素。例如, 对于使用熔体方法生长的掺杂 Ga_2O_3 , 相比于 Ge 和 Sn 元素, Si 元素在生长过程中难以蒸发, 因

此 Si 元素更适合掺杂^[37]。如图 5a 所示, Villora 等^[37]使用 OFZ 通过 Si 掺杂调控 Ga_2O_3 电导率在 3 个数量级之内变化, 使其载流子浓度在 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 变化, 电子迁移率可以达到约 $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在同质外延的报道中, Goto 等^[38]使用 HVPE 在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 上外延生长了 Si 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜, 如图 5b 和 5c 所示, 外延薄膜在退火后的载流子浓度约等于 Si 的掺杂浓度, 在 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 范围内可调, 并且在室温下的迁移率可以达到 $150 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。对于 Ge 元素来说, Alema 等^[39]报道了使用 MOCVD 制备迁移率最高为 $138 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的同质外延 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜。

当 Si, Ge, Sn 这 3 种元素进入 Ga_2O_3 晶格时, Si 和 Ge 元素倾向占据 Ga 的四面体位点, 而 Sn 则会倾向占据 Ga 的八面体位点^[29, 40]。Galazka 等^[41]使用 CZ 制备了载流子浓度约为 10^{19} cm^{-3} 的 Sn 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, 在对样

品进行不同气氛的退火实验后发现,可以通过后退火工艺控制样品的电学性质在 1 个数量级内变化,并且可以分别通过在氧化和还原气氛中退火,使 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 表面在半导体和绝缘 2 种性质间转换。相比使用块体方法,使用薄膜外延方法制备的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的电学性质相对较差, Du 等^[42]通过 MOCVD 制备的 Sn 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜在室温下的载流子浓度约为 $9.54 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $12.03 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。如图 5d 所示, Sn 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 电阻率在掺杂浓度在 0%~12% 范围内表现为先降低后升高,最低电阻率可以达到 $0.12 \Omega \cdot \text{cm}$ 。如表 4 所示,同质外延薄膜的掺杂效率一般普遍高于异质外延。此外, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜和衬底之间的晶格失配会阻碍高结晶质量薄膜的形成,进一步影响高质量器件的制备。在目前众多的研究中,在室温及低温下测量得到的电子迁移率还是低于 Ma 等^[43]的理论计算

值,造成这样偏差的原因可能是来自于样品中的缺陷,这需要进行进一步的研究。

表 3 主要 n 型掺杂元素离子半径数据

Table 3 Ion radius data of main n-type dopants

Elements	Valence	$R_4/\text{\AA}$	$R_6/\text{\AA}$
Ga	+3	47	62
Si	+4	26	40
Ge	+4	39	53
Sn	+4	55	69
Nb	+5	48	64
Ta	+5	—	64
W	+5	—	62
V	+5	35.5	54

Note: R_4 and R_6 represent the ionic radii of fourfold and sixfold coordination of elements respectively.

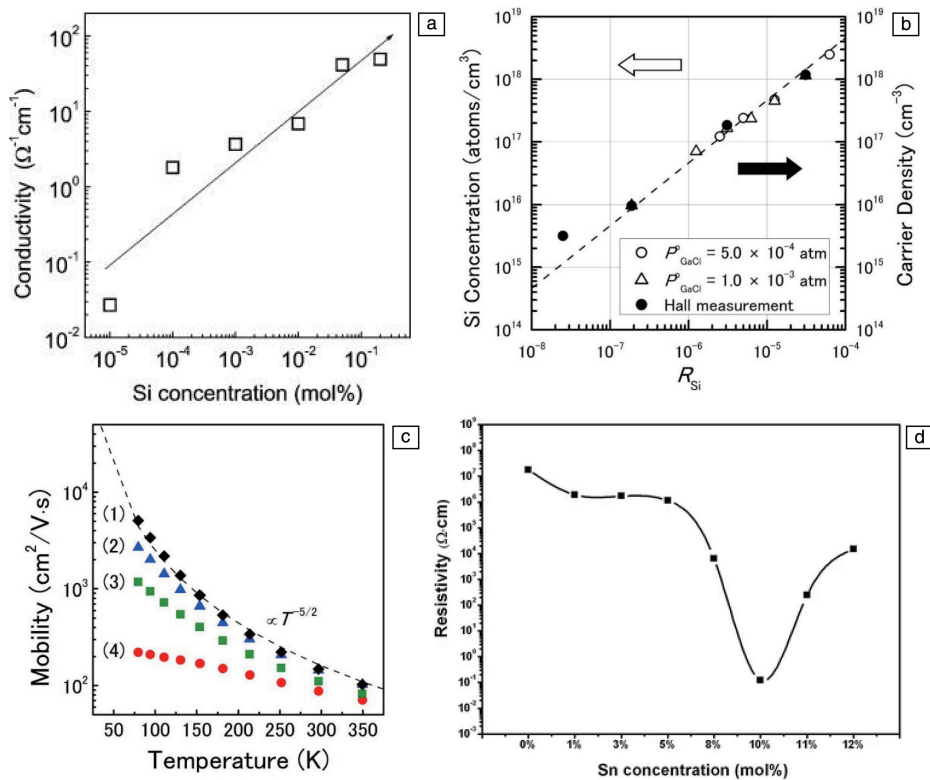


图 5 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 电导率随着 Si 掺杂浓度的变化(a)^[37]; 卤化物气相外延法制备 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中 Si 浓度和载流子浓度与 SiCl_4 分压的关系(b)^[38]; 不同浓度 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 迁移率与温度的关系, 序号(1)~(4)代表 Si 掺杂浓度依次增大(c)^[38]; Sn 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 浓度与电阻率的关系(d)^[42]

Fig. 5 Conductivity of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ as a function of Si doping concentration (a)^[37]; relationship between Si concentration, carrier concentration and SiCl_4 partial pressure in Si doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ prepared by halide vapor phase epitaxy method (b)^[38]; relationship between the mobility and temperature of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ with different Si doping concentrations, and the serial numbers (1)~(4) indicate that the Si doping concentration increases in turn (c)^[38]; relationship between Sn doping $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ concentration and resistivity (d)^[42]

表 4 以往报道中对掺杂 Ga_2O_3 晶体或薄膜输运特性的总结Table 4 Transport property summary of doped Ga_2O_3 crystals or films in pervious report

Dopants/phases	Substrate	Doping concentration	Carrier concentration / cm^{-3}	Mobility /($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Method
$\text{Sn}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	—	NR	5.95×10^{18}	51	EFG ^[44]
$\text{Sn}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	—	(0.05~0.1) mol%	$(0.5 \sim 5) \times 10^{18}$	60	VB ^[45]
$\text{Sn}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	—	NR	$(0.3 \sim 1) \times 10^{19}$	35~52	CZ ^[41]
$\text{Sn}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	—	NR	1.15×10^{18} (RT)	82.9 (RT)	FZ ^[46]
$\text{Sn}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	(0~12) mol%	9.54×10^{17} (RT)	12.03 (RT)	MOCVD ^[42]
$\text{Sn}/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$	C-Sapphire	NR	$10^{16} \sim 10^{18}$	<1	Mist-CVD ^[47]
$\text{Si}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	—	NR	$10^{16} \sim 10^{18}$	100	OFZ ^[37]
$\text{Si}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	—	NR	4.9×10^{18} (RT)	93 (RT)	EFG ^[48]
$\text{Si}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	2.24×10^{20} (RT)	64.5 (RT)	PLD ^[49]
$\text{Si}/(010)\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	1.2×10^{18} (RT)	72 (RT)	LPCVD ^[50]
$\text{Si}/(001)\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$9.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	9.5×10^{17} (RT)	42 (RT)	LPCVD ^[50]
$\text{Si}/\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$	MgAl_2O_4	10^{20} cm^{-3}	1.8×10^{19} (RT)	1.6 (RT)	PLD ^[51]
$\text{Si}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$10^{15} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	10^{16} (RT)	150 (RT)	HVPE ^[38]
$\text{Ge}/\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	NR	$\sim 2 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{20}$	140~38	MOCVD ^[39]
$\text{Ge}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	NR	1.6×10^{18}	97	PAMBE ^[52]
$\text{Ge}/\text{Ga}_2\text{O}_3$	C-Sapphire	NR	$(0.2 \sim 3) \times 10^{18}$ (RT)	20~35 (RT)	LPCVD ^[53]

Note: NR(not reference), RT(room temperature), FZ(floating zone), LPCVD(low pressure chemical vapor deposition), PAMBE(plasma-assisted molecular beam epitaxy).

外来元素掺入 Ga_2O_3 晶格时,在改变材料本征性质的同时,还可以辅助薄膜生长过程中介稳态晶相的形成。以 Sn 元素为例,当 Sn 掺入 Ga_2O_3 晶格中,除了会以施主杂质的身份影响 Ga_2O_3 的导电性之外,还会以薄膜生长辅助剂的角色辅助 ε 和 κ 相的生长。如 Kneiß 等^[54]的报道发现,Sn 会作为表面活性剂来辅助 κ 相的形成。对于这种现象有报道认为,在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶格中,一半的 Ga 原子处于四面体配位位点,另一半处于八面体配位位点。相比之下,在正交 $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶格中,处于四面体和八面体配位位点的 Ga 原子数之比为 1:3。但有趣的是,在 SnO_2 晶格中 Sn^{4+} 是处于与 O 原子的八面体配位的位点,因此向 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中掺杂的 Sn^{4+} 会倾向于占据 Ga 八面体位点,并且 Sn 的存在会让更多八面体配位结构的相稳定存在。因此从晶格角度,Sn 原子的掺入有利于正交相的形成^[55]。

掺杂在改善 Ga_2O_3 导电性的同时,往往也会将缺陷引入 Ga_2O_3 中。此外,Lany^[56]的研究提出当掺杂浓度超过最佳值后,掺杂剂会与 Ga 空位结合形成缺陷复合物,使相应的净掺杂浓度下降而导致钝化。其次,过高的掺

杂水平会促进次生相的形成。除以之外,掺杂还会引入晶格缺陷,在 Gogova 等^[57]报道的 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品中,如图 6a~6d 所示,从透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)下拍摄的明场及高分辨照片中可以看出,未掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的缺陷主要表现在界面处以及薄膜内部出现的大量堆垛层错。而在 Si 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中则观察到沿斜面的缺陷。同样在 Sn 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中也有报道观察到了大量堆垛层错和孪晶,这些堆垛层错会表现为受体,降低自由载流子密度的同时进一步增加散射,引起库仑势垒,降低电子迁移率,进而影响 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的电输运^[58]。除此以外,Cooke 等^[59]通过光致发光谱(photoluminescence, PL)研究了非故意掺杂与 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中的缺陷,如图 6e 和 6f 所示,在 235 和 267 nm 光的激发下,所有样品都在紫外波段有明显的发射,并且随着 Si 掺杂量的增加整体发光强度会随之降低。Sn 掺杂 Ga_2O_3 的研究中也有类似的现象,在以往研究中被报道^[46]。导致这种现象的原因有研究认为是由于非辐射性复合的增加导致整体发光强度下降。其中蓝色区域发光强度的下降被认为是包括氧空位在

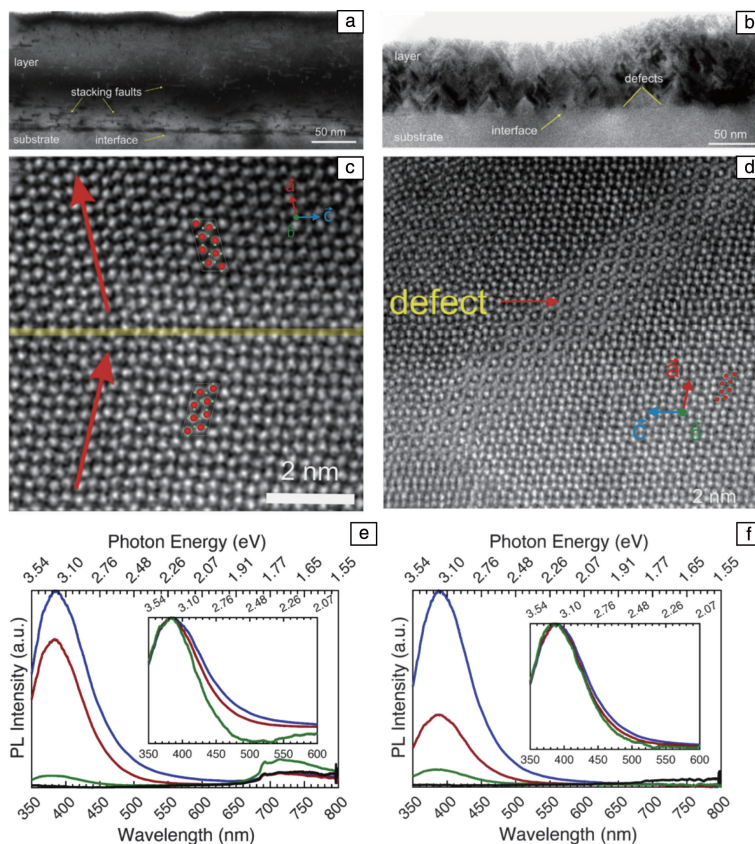


图 6 未掺杂(a)和 Si 掺杂(b) β -Ga₂O₃ 的 TEM 明场照片, 未掺杂(c)和 Si 掺杂(d) β -Ga₂O₃ 的 HR-STEM 照片^[57]; 非故意掺杂 β -Ga₂O₃ (蓝色)、Si 掺杂 (10^{17} cm⁻³) β -Ga₂O₃ (红色)、Si 掺杂 (10^{18} cm⁻³) β -Ga₂O₃ (绿色) 在 235 nm(e) 和 267 nm(f) 光激发下的光致发光谱^[59]

Fig. 6 TEM bright-field images of undoped (a) and Si doped (c) β -Ga₂O₃, HR-STEM images of undoped (b) and Si doped (d) β -Ga₂O₃^[57]; photoluminescence of unintentionally doped β -Ga₂O₃ (blue), Si doped (10^{17} cm⁻³) β -Ga₂O₃ (red), Si doped (10^{18} cm⁻³) β -Ga₂O₃ (green) under 235 nm (e) and 267 nm (f)^[59]

的施主-受主对 (donor-acceptor pair, DAP) 浓度的减小, 其中施主主要是氧空位, 而受主是由镓空位或镓-氧空位对组成^[59, 60]。

3.3 高价元素掺杂

相比 Si, Ge, Sn 为代表的四价元素, 五价或六价元素掺杂后可电离更多的自由电子, 因而有望在较低掺杂量的情况下实现 Ga₂O₃ 导电性能的提升, 发展更有效的掺杂方案。

Peelaers 等^[7]对 W, Mo, Re 和 Nb 元素掺杂 Ga₂O₃ 进行了第一性原理计算, 结果显示 Nb 和处于替代四面体配位位点的 W 是浅施主, 而 Mo 和 Re 掺入 Ga₂O₃ 晶格后表现为深施主。当 Nb 以替代形式占据 Ga 的四面体或八面体位点时都有较低的形成能, 对应的施主能级分别在导带底下 0.03 和 0.15 eV, 都可以较好地实现 n 型导电, 因此 Nb 也被认为是过渡金属元素中比较有潜力的 n 型掺杂元素。对于使用 OFZ 生长的 Nb 掺杂 β -Ga₂O₃, 如图 7a

和 7b 所示, 通过控制掺杂浓度, 可以使载流子浓度在 $9.55 \times 10^{16} \sim 1.8 \times 10^{19}$ cm⁻³ 范围内变化, 相应的电阻率在 $5.5 \times 10^{-3} \sim 3.6 \times 10^2$ $\Omega \cdot \text{cm}$ 内变化^[61]。通过观察 Nb 掺杂样品的光致发光光谱, 发现随着 Nb 掺杂浓度的提升, 蓝光发射强度会随之降低^[62], Zhou 等^[61]把这种现象归因于氧空位作为施主时产生的光致发光现象, 所以蓝光发射的降低可以被认为是氧空位浓度降低的表现。此外, 如表 3 所示, 同处于第五副族的 Ta 元素的离子半径与 Ga³⁺ 的离子半径相差非常小, 这也意味着 Ta 元素掺杂进入 Ga₂O₃ 晶格时不会产生很大的晶格畸变, 从替换 Ga 原子的角度来看, Ta 是一种良好的掺杂元素。如图 7c 所示, Shang 等^[63]采用 MS 制备了载流子浓度最大为 2.4×10^{19} cm⁻³, 电阻率最低为 0.089 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的 Ta 掺杂 β -Ga₂O₃ 薄膜。而 Cui 等^[64]通过 OFZ 制备了块体 Ta 掺杂 β -Ga₂O₃, 并且通过控制 Ta 掺杂量调控载流子浓度在 $3.6 \times 10^{16} \sim 3.0 \times 10^{19}$ cm⁻³, 电子迁移率在 $100 \sim 50$ cm² · V⁻¹ · s⁻¹

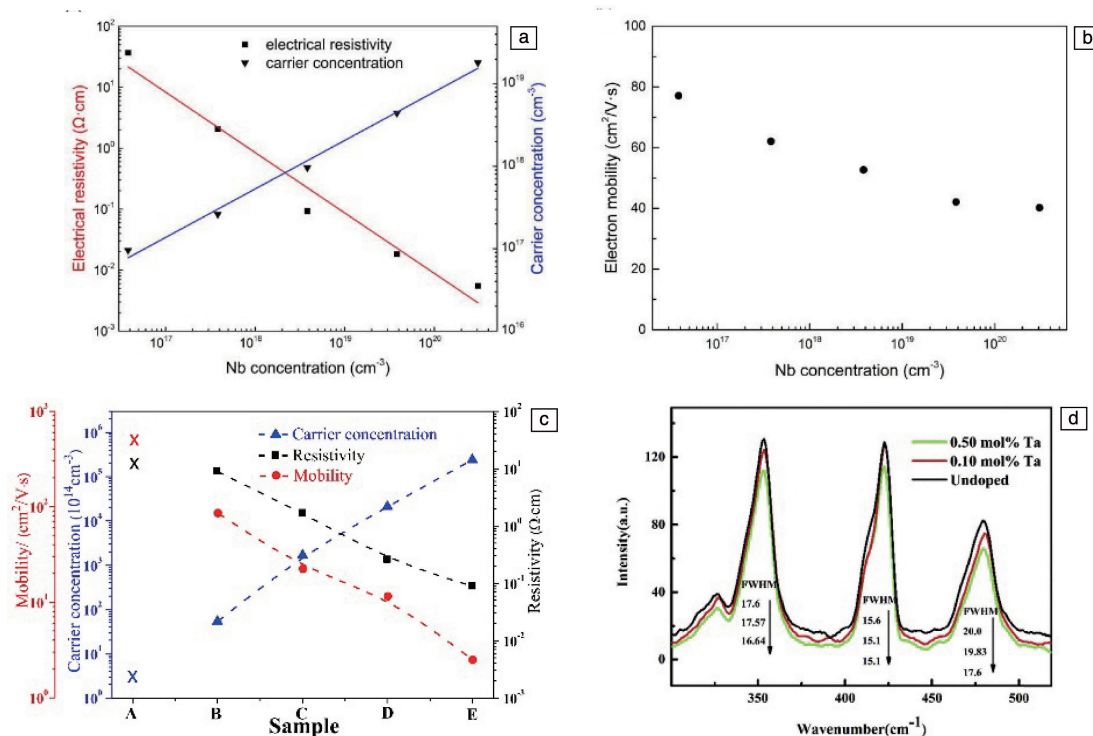


图7 Nb 掺杂 β -Ga₂O₃ 电阻率和载流子浓度(a)、电子迁移率(b)与 Nb 掺杂浓度的关系^[61]; 不同衬底温度(A~D 分别代表在衬底温度为 400, 500, 600, 700 °C 下生长的样品, E 代表 700 °C 下预沉积一层种子层的样品)下生长的 Ta 掺杂 β -Ga₂O₃ 电阻率、载流子浓度以及迁移率变化(c)^[63]; 330~500 cm⁻¹ 波数范围内 Ta 掺杂与未掺杂 β -Ga₂O₃ 的拉曼光谱(d)^[64]

Fig. 7 Relationship between resistivity, carrier concentration and Nb doping concentration (a), relationship between electron mobility and Nb doping concentration (b) of Nb-doped β -Ga₂O₃ ^[61]; relationship between resistivity, carrier concentration and mobility of Ta-doped β -Ga₂O₃ and substrate temperature (A~D represent the samples grown at the substrate temperatures of 400, 500, 600 and 700 °C respectively, and E represents the samples with a seed layer pre-deposited at 700 °C) (c) ^[63]; Raman spectra of Ta-doped and undoped β -Ga₂O₃ in the wavenumber range of 330~500 cm⁻¹ (d) ^[64]

范围内变化, 并且随着掺杂量的提升, 电阻率从未掺杂的 3.8 降低到最低的 0.0004 Ω·cm。如图 7d 的拉曼光谱显示 Ga₂O₃ 八面体对应波数的峰强会随着掺杂浓度的升高而降低, 这表示 Ta 元素进入晶格后会占据 Ga 的八面体配位位点。综合来看 Nb 和 Ta 元素是过渡金属族中有潜力的掺杂元素, 针对它们的研究在逐步展开。

如上文所述, 虽然计算结果表明 W 在占据四面体配位 Ga 位点时是浅施主, 然而目前对于 W 掺杂 Ga₂O₃ 的研究报道还比较少, 也没有从实验结果中得出 W 占据的具体位点。但已有实验表明 W 掺杂可以降低 Ga₂O₃ 的光学带隙^[65]。此外, 高浓度 W 掺杂会使掺杂后的 Ga₂O₃ 化学稳定性变差, 在文献中, 12% (体积分数, 下同) W 掺杂样品在 900 °C 退火下会诱导产生次生相 WO₃, 在与 Si 的衬底界面处产生 W-Si-Ga₂O₃ 的混合物, 造成薄膜的成分不均匀^[66]。还有研究表明, V 会作为一种补偿受主的掺杂元素使 β -Ga₂O₃ 表现出 n 型导电性, 但掺杂后的样品具有半绝缘的性质(电阻大于 200 MΩ)^[67]。Mo 是一种

具有高硬度的过渡金属元素, 在掺杂进入 Ga₂O₃ 后会存在于晶界处并阻碍位错的运动, 进而影响薄膜机械性能, 有报道发现随着 Mo 掺杂浓度从 2% 增加到 10%, 会使薄膜的硬度从 25 增加到 36 GPa^[68]。此外, Hf 被认为是一种具有潜力的掺杂元素, Saleh 等^[69]研究表明, Hf 是一种倾向占据 Ga₂O₃ 八面体配位 Ga 位点的浅施主掺杂元素, 并且掺杂后电子浓度为 2×10^{19} cm⁻³ 时, 载流子迁移率在 80~50 cm²·V⁻¹·s⁻¹ 范围内随温度变化。综上所述, 过渡金属族高价元素的研究目前还处于比较初级的阶段, 对于高价元素掺杂需要进一步的探索。

3.4 阴离子位点掺杂

上述的几种元素会以替换 Ga 原子的形式掺杂进入 Ga₂O₃。除此以外, 经过计算表明, 以 O 位点为替代掺杂位点的 F 和 Cl 元素也是可以产生 n 型导电的浅施主, 并且在掺入 β -Ga₂O₃ 晶格后, F 和 Cl 会倾向于替代三重配位的 O_i 位点^[29, 70]。Morimoto 等^[71]报道了 F 掺杂的 α -Ga₂O₃ 的工作, 掺杂后的 Ga₂O₃ 最小的电阻率可以达到 6.2×10^{-2} Ω·cm, 载流子浓度约为 1.3×10^{19} cm⁻³。除

了改善 Ga_2O_3 的电学性质, F 掺杂 Ga_2O_3 还被用于器件的表面钝化(钝化局部氧空位并抑制表面化学吸附, 从而抑制金半接触时的漏电流, 同时抑制表面吸附氧对于电子的捕获和消耗)^[72]。Cl 元素会广泛出现在 Ga_2O_3 的刻蚀工艺中^[73], 虽然计算结果表明了 Cl 元素是浅施主掺杂元素^[29], 但是目前对于 Cl 元素掺杂的实验还没有明确的报道, 这也是未来需要进一步探究的内容。

4 氧化镓目前存在的问题

Ga_2O_3 材料目前存在的问题有: ① $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的热导率较低, 对功率器件的散热设计提出了较高要求。目前已有的技术构想是将 Ga_2O_3 材料转移到导热性能更好的衬底如金刚石或 SiC ^[74]。但是良好的导热性能需要良好的界面结合, 不同的界面结合类型会导致热导率有非常大的差别^[75]。② p 型掺杂较难。根据 Varley 等^[76]的计算表明, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中自陷空穴比自由空穴更加稳定, 因此 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中的空穴容易形成自陷空穴, 难以自由移动。并且由于受主与自由空穴的结合, 在 Ga_2O_3 中也难以存在浅受主^[77, 78]。目前已有实验证明的 p 型掺杂元素有 Li^[79], Zn^[80], Mg^[41, 81], Fe^[82], N^[83], Cu^[84] 等。有研究报道了 Zn 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米线, 在制成同质 p-n 结后观察到了具有整流特性的 I - V 曲线^[85]。虽然有成功的工作, 但是 p 型导电的产生仍缺少机理性的解释以及更多实验方法的表征。综上所述, Ga_2O_3 材料引入 p 型掺杂元素后, 杂质元素的受主能级太深以及难以产生自由空穴的问题导致 p 型掺杂难以实现。但是可以通过引入 Fe, Mg 或 N 等元素来补偿本征浅施主缺陷(如 Ga 间隙)或引入外部 Sn, Si 和 H 杂质, 获得半绝缘的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。这些半绝缘 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 通常被用作高质量 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 器件外延生长的衬底, 这对于制备横向或半垂直结构中具有低漏电流的金属氧化物半导体场效应晶体管功率器件和日盲紫外探测器至关重要^[83, 86]。目前 Ga_2O_3 中 p 型掺杂困难导致绝大多数器件都是异质结。因此, 去探索不同材料与 Ga_2O_3 形成的异质结构对于器件性能的提升也是非常重要的。如果未来 Ga_2O_3 的 p 型掺杂有所突破, 将有望制备得到高质量的同质结构, 同时辅助以良好的热管理技术, 有望进一步提升器件的性能。

5 结 语

Ga_2O_3 作为一种极具潜力的宽禁带透明氧化物半导体材料在近些年来获得了越来越多的关注。本文简单介绍了目前已经发现的 Ga_2O_3 的 6 种晶相, 并从 Ga_2O_3 内部本征缺陷和 H 杂质掺入的角度讨论了非故意掺杂 Ga_2O_3 获得 n 型导电性的现象及相关机理。在对已有掺

杂报道的讨论中, 概述了 Si, Ge, Sn, Nb, Ta 等 n 型浅施主的研究, 包括通过控制元素的掺杂量调控 Ga_2O_3 的导电性, 通过掺杂 Sn 元素辅助正交晶相生长的现象以及掺杂带来的缺陷。最后简要分析了 Ga_2O_3 热导率低和 p 型掺杂困难这 2 个问题, 在之后的研究中, 使用更先进的器件热管理方案, 同时不断探索不同 p 型材料与 Ga_2O_3 结合形成的异质结构, 在这两项技术的加持下, 有望使器件的性能进一步提高。

参考文献 References

- [1] PEARTON S J, REN F, TADJER M, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2018, 124(22): 220901.
- [2] HIGASHIWAKI M, SASAKI K, KURAMATA A, *et al.* Physica Status Solidi (a)[J], 2014, 211(1): 21–26.
- [3] PEARTON S J, YANG J, CARYIV P H, *et al.* Applied Physics Reviews[J], 2018, 5(1): 011301.
- [4] ROY R, HILL V G, OSBORN E F. Journal of the American Chemical Society[J], 1952, 74(3): 719–722.
- [5] YOSHIOKA S, HAYASHI H, KUWABARA A, *et al.* Journal of Physics: Condensed Matter[J], 2007, 19(34): 346211.
- [6] GELLER S. The Journal of Chemical Physics[J], 1960, 33(3): 676–684.
- [7] PEELAERS H, van de WALLE C G. Physical Review B[J], 2016, 94(19): 195203.
- [8] DONG L, JIA R, XIN B, *et al.* Scientific Reports[J], 2017, 7(1): 40160.
- [9] CHABAK K D, MCCANDLESS J P, MOSER N A, *et al.* IEEE Electron Device Letters[J], 2018, 39(1): 67–70.
- [10] XUE H, HE Q, JIAN G, *et al.* Nanoscale Research Letters[J], 2018, 13(1): 290.
- [11] KAUR D, KUMAR M. Advanced Optical Materials[J], 2021, 9(9): 2002160.
- [12] AFZAL A. Journal of Materiomics[J], 2019, 5(4): 542–557.
- [13] ZHANG J, SHI J, QI D C, *et al.* APL Materials[J], 2020, 8(2): 020906.
- [14] PING L K, BERHANUDDIN D D, MONDAL A K, *et al.* Chinese Journal of Physics[J], 2021, 73: 195–212.
- [15] PLAYFORD H Y, HANNON A C, TUCKER M G, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2014, 118(29): 16188–16198.
- [16] TAKANO Y, HAYASHI Y, FUKUSHIMA J, *et al.* Advanced Powder Technology[J], 2021, 32(3): 860–865.
- [17] HOU Y, WU L, WANG X, *et al.* Journal of Catalysis[J], 2007, 250(1): 12–18.
- [18] SESHADRI H, CHERALATHAN M, SINHA P K. Research on Chemical Intermediates[J], 2013, 39(3): 991–1001.
- [19] LIU H, WANG Z, LI H, *et al.* RSC Advances[J], 2018, 8(26): 14328–14334.
- [20] VASANTHI V, KOTTAISAMY M, RAMAKRISHNAN V. Ceramics

- International[J], 2019, 45(2, Part A): 2079–2087.
- [21] GAKE T, KUMAGAI Y, OBA F. Physical Review Materials[J], 2019, 3(4): 044603.
- [22] FORNARI R, PAVESI M, MONTEDORO V, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 140: 411–416.
- [23] PLAYFORD H Y, HANNON A C, BARNEY E R, *et al.* Chemistry-A European Journal[J], 2013, 19(8): 2803–2813.
- [24] CORA I, MEZZADRI F, BOSCHI F, *et al.* CrystEngComm[J], 2017, 19(11): 1509–1516.
- [25] KIM J, TAHARA D, MIURA Y, *et al.* Applied Physics Express[J], 2018, 11(6): 061101.
- [26] RANGA P, CHO S B, MISHRA R, *et al.* Applied Physics Express[J], 2020, 13(6): 061009.
- [27] CHO S B, MISHRA R. Applied Physics Letters[J], 2018, 112(16): 162101.
- [28] DEÁK P, DUY H Q, SEEMANN F, *et al.* Physical Review B[J], 2017, 95(7): 075208.
- [29] VARLEY J B, WEBER J R, JANOTTI A, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2010, 97(14): 142106.
- [30] YAMAGA M, VÍLLORA E G, SHIMAMURA K, *et al.* Physical Review B[J], 2003, 68(15): 155207.
- [31] LORENZ M R, WOODS J F, GAMBINO R J. Journal of Physics and Chemistry of Solids[J], 1967, 28(3): 403–404.
- [32] OANH V T K, LEE D U, KIM E K. Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 806: 874–880.
- [33] GUO D Y, QIAN Y P, SU Y L, *et al.* AIP Advances[J], 2017, 7(6): 065312.
- [34] ZHANG T, GUAN D, LIU N, *et al.* Applied Physics Express[J], 2022, 15(2): 022007.
- [35] QIN Y, LONG S, HE Q, *et al.* Advanced Electronic Materials[J], 2019, 5(7): 1900389.
- [36] KING P D C, MCKENZIE I, VEAL T D. Applied Physics Letters[J], 2010, 96(6): 062110.
- [37] VÍLLORA E G, SHIMAMURA K, YOSHIKAWA Y, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2008, 92(20): 202120.
- [38] GOTO K, KONISHI K, MURAKAMI H, *et al.* Thin Solid Films[J], 2018, 666: 182–184.
- [39] ALEMA F, SERYOGIN G, OSINSKY A, *et al.* APL Materials[J], 2021, 9(9): 091102.
- [40] SIAH S C, BRANDT R E, LIM K, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2015, 107(25): 252103.
- [41] GALAZKA Z, IRMSCHER K, UECKER R, *et al.* Journal of Crystal Growth[J], 2014, 404: 184–191.
- [42] DU X, LI Z, LUAN C, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2015, 50(8): 3252–3257.
- [43] MA N, TANEN N, VERMA A, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2016, 109(21): 212101.
- [44] FU B, JIAN G, MU W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 896: 162830.
- [45] HOSHIKAWA K, KOBAYASHI T, OHBA E, *et al.* Journal of Crystal Growth[J], 2020, 546: 125778.
- [46] OHIRA S, SUZUKI N, ARAI N, *et al.* Thin Solid Films[J], 2008, 516(17): 5763–5767.
- [47] KAWAHARAMURA T, DANG G T, FURUTA M. Japanese Journal of Applied Physics[J], 2012, 51: 040207.
- [48] ONUMA T, FUJIOKA S, YAMAGUCHI T, *et al.* Journal of Crystal Growth[J], 2014, 401: 330–333.
- [49] JEON H M, LEEDY K D, LOOK D C, *et al.* APL Materials[J], 2021, 9(10): 101105.
- [50] RAFIQUE S, KARIM M R, JOHNSON J M, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2018, 112(5): 052104.
- [51] OSHIMA T, MATSUYAMA K, YOSHIMATSU K, *et al.* Journal of Crystal Growth[J], 2015, 421: 23–26.
- [52] AHMADI E, KOKSALDI O S, KAUN S W, *et al.* Applied Physics Express[J], 2017, 10(4): 041102.
- [53] RANGA P, BHATTACHARYYA A, WHITTAKER-BROOKS L, *et al.* Journal of Vacuum Science & Technology A[J], 2021, 39(3): 030404.
- [54] KNEIB M, HASSA A, SPLITH D, *et al.* APL Materials[J], 2019, 7(2): 022516.
- [55] KRACHT M, KARG A, SCHÖRMANN J, *et al.* Physical Review Applied[J], 2017, 8(5): 054002.
- [56] LANY S. APL Materials[J], 2018, 6(4): 046103.
- [57] GOGOVA D, WAGNER G, BALDINI M, *et al.* Journal of Crystal Growth[J], 2014, 401: 665–669.
- [58] BALDINI M, ALBRECHT M, FIEDLER A, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2016, 51(7): 3650–3656.
- [59] COOKE J, RANGA P, JESENOVEC J, *et al.* Scientific Reports[J], 2022, 12(1): 3243.
- [60] NARESH-KUMAR G, MACINTYRE H, SUBASHCHANDRAN S, *et al.* Physica Status Solidi (b)[J], 2021, 258(2): 2000465.
- [61] ZHOU W, XIA C, SAI Q, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2017, 111(24): 242103.
- [62] LONG X, NIU W, WAN L, *et al.* Crystals[J], 2021, 11(2): 135.
- [63] SHANG Y, TANG K, CHEN Z, *et al.* Materials Science in Semiconductor Processing[J], 2021, 134: 106040.
- [64] CUI H, MOHAMED H F, XIA C, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 788: 925–928.
- [65] RUBIO E J, RAMANA C V. Applied Physics Letters[J], 2013, 102(19): 191913.
- [66] RUBIO E J, MATES T E, MANANDHAR S, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2016, 120(47): 26720–26735.
- [67] NARAYANAN M, PUNJAL A, HOSSAIN E, *et al.* arXiv preprint arXiv: 220304941[J], 2022.
- [68] BATTU A K, MANANDHAR S, RAMANA C V. Advanced Materials Interfaces[J], 2017, 4(19): 1700378.
- [69] SALEH M, VARLEY J B, JESENOVEC J, *et al.* Semiconductor Science and Technology[J], 2020, 35(4): 04LT1.

- [70] YAN J, QU C. Journal of Semiconductors [J], 2016, 37(4): 042002.
- [71] MORIMOTO S, NISHINAKA H, YOSHIMOTO M. Thin Solid Films [J], 2019, 682: 18–23.
- [72] QIAN L X, GU Z, HUANG X, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2021, 13(34): 40837–40846.
- [73] UM J H, CHOI B S, JEONG D H, *et al.* Electronic Materials Letters [J], 2021, 17(2): 142–147.
- [74] MALAKOUTIAN M, SONG Y, YUAN C, *et al.* Applied Physics Express [J], 2021, 14(5): 055502.
- [75] CHENG Z, WHEELER V D, BAI T, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2020, 116(6): 062105.
- [76] VARLEY J B, JANOTTI A, FRANCHINI C, *et al.* Physical Review B [J], 2012, 85(8): 081109.
- [77] KYRTSOS A, MATSUBARA M, BELLOTTI E. Applied Physics Letters [J], 2018, 112(3): 032108.
- [78] TADJER M J, LYONS J L, NEPAL N, *et al.* ECS Journal of Solid State Science and Technology [J], 2019, 8(7): 3187–3194.
- [79] JIANG J, ZHANG J. Ceramics International [J], 2020, 46(2): 2409–2412.
- [80] CHIKOIDZE E, SARTEL C, YAMANO H, *et al.* Journal of Vacuum Science & Technology A [J], 2022, 40(4): 043401.
- [81] LYONS J L. Semiconductor Science and Technology [J], 2018, 33(5): 05LT2.
- [82] POLYAKOV A Y, SMIRNOV N B, SHCHEMEROV I V, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2018, 113(14): 142102.
- [83] WONG M H, LIN C H, KURAMATA A, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2018, 113(10): 102103.
- [84] YAN H, GUO Y, SONG Q, *et al.* Physica B: Condensed Matter [J], 2014, 434: 181–184.
- [85] TAO J, LU H L, GU Y, *et al.* Applied Surface Science [J], 2019, 476: 733–740.
- [86] CHEN X, JAGADISH C, YE J. Fundamental Properties and Power Electronic Device Progress of Gallium Oxide [M]. John Wiley & Sons, Ltd., 2021: 235–352.

(编辑 费蒙飞)