

基于 V_{Ga} - nH 络合物缺陷调控二维 β - Ga_2O_3 p 型导电性的理论研究*

苗瑞霞[†] 王嘉琪 姬祥 杨行行 张德浩
尹承睿 陈钰涵 侯银龙[‡]

(西安邮电大学, 西安 710121)

(2026 年 2 月 2 日收到; 2026 年 4 月 20 日收到修改稿)

由于 β - Ga_2O_3 价带平坦, 导致 p 型掺杂难以实现. 本文基于第一性原理计算研究了 V_{Ga} - nH 络合物缺陷对二维 β - Ga_2O_3 材料 p 型导电性的影响规律. 研究发现, V_{Ga} - nH 络合物缺陷在二维 β - Ga_2O_3 中普遍呈现出不同程度的 p 型特性, 其中 V_{Ga} -3H 和 V_{Ga} -4H 络合物缺陷的 p 型缺陷形成能最低, 且能级位置较低, 位于价带顶 (VBM) 上方 0.16—0.26 eV. 在此基础上, 进一步引入银 (Ag)、镁 (Mg)、锌 (Zn) 等元素后, V_{Ga} -3H, V_{Ga} -4H 络合物缺陷的 p 型导电性更显著, 其中 V_{Ga} -3H-Ag 络合物缺陷的跃迁能级位于 VBM 上方 0.006 eV (6 meV) 处, 且该络合物缺陷具备较高热力学稳定性, 属于一种具有高效 p 型导电能力的浅能级缺陷, 该结论为二维 β - Ga_2O_3 的有效 p 型掺杂制备提供了新的理论依据.

关键词: 第一性原理, 二维 β - Ga_2O_3 , 络合物缺陷, 本征缺陷

DOI: 10.7498/aps.75.20260187

CSTR: 32037.14.aps.75.20260187

1 引言

第四代半导体 β -氧化镓 (β - Ga_2O_3) 是一种具有超宽禁带的半导体材料, 在大功率、深紫外、极端环境中有着广阔的应用前景, 已被成功应用于制作功率器件 (如金属-半导体场效应晶体管 (MESFET)、肖特基势垒二极管 (SBD))、自旋电子器件、气体传感器、光催化剂、日盲紫外光电探测器、阻变存储器等领域^[1-5]. 然而, β - Ga_2O_3 因其价带平坦, 导致 p 型掺杂面临很大挑战. 已有研究表明, 其常见 p 型掺杂物引入的杂质能级常为深受主缺陷^[6-10], 难以有效提升 β - Ga_2O_3 的 p 型导电性能. 近期研究发现, 本征缺陷镓空位 (V_{Ga}) 是一种潜在 p 型缺陷. 但其形成能较高且受主跃迁能级较

深, 难以对 p 型导电起到实质作用^[11]. 因此, 若能引入其合适杂质与 V_{Ga} 协同作用, 降低其缺陷形成能以及跃迁能级, 将为制备 p 型高导电率 β - Ga_2O_3 开辟新途径.

实验发现, 采用金属有机化学气相沉积 (MO-CVD) 或化学气相沉积 (CVD) 制备的 β - Ga_2O_3 , 在高温退火中常会引入 H_2 . 氢原子被材料中的本征 V_{Ga} 俘获后, 会形成结构更稳定的 V_{Ga} - nH (含 n 个氢原子的镓空位) 络合物缺陷. 此类缺陷对材料导电性的影响显著强于单纯缺陷^[12-17]. 值得注意的是, 二维 β - Ga_2O_3 因原子级厚度、高比表面积及优异的载流子输运特性, 在光电器件领域展现出巨大应用潜力. 相较于体相 β - Ga_2O_3 , 二维 β - Ga_2O_3 器件在光暗电流比、探测率、外量子效率、响应度、开关比、击穿电压及漏电流等关键参数上均表现出

* 国家自然科学基金 (批准号: 62405245) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: miao9508301@163.com

[‡] 通信作者. E-mail: houyinlong@xupt.edu.cn

显著优势^[18-22], 常见二维-氧化镓采用机械剥离方法得到, 因此材料内也常含有 $V_{\text{Ga}}-n\text{H}$ 络合物缺陷, 但该类缺陷对二维氧化镓的电学性能影响尚不清楚. 基于上述研究现状, 本文以二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 为研究对象, 结合密度泛函理论 (DFT) 计算与实验表征, 系统揭示 $V_{\text{Ga}}-n\text{H}$ 络合物缺陷的形成机制、电子结构及其对材料导电性的调控规律, 为二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基器件的性能优化提供理论依据, 并为宽禁带氧化物半导体本征缺陷调控提供参考.

2 研究方法

本研究基于第一性原理计算, 采用投影缀加平面波 (projector augmented wave, PAW) 方法与 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 密度泛函相结合开展理论计算^[23-25]. 平面波基组的截断能设为 500 eV. 采用含 40 个原子的周期性超胞, 并以 $1 \times 2 \times 1$ 的 k 点取样对结构参数进行优化. 采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA), 在超胞体积恒定的情况下, 对所有原子位置进行充分弛豫, 直至每个原子的能量变化小于 1×10^{-5} eV 且每个原子上的残余力小于 0.01 eV/Å. 为提高计算精度, 关闭了对称性约束.

缺陷形成能的计算公式如下^[26-28]:

$$E_f(q) = E(d, q) - E(p) - \sum n_i \mu_i + q(\epsilon_F + \epsilon_n) + E_{\text{aligned}}(q), \quad (1a)$$

其中, $E_f(q)$ 为缺陷形成能, $E(d, q)$ 为含有缺陷 d 的超晶胞对应总能量, $E(p)$ 为不含有缺陷的超晶

胞对应总能量. n_i 为构造缺陷过程中所涉及到的元素 i 种原子被添加 ($n_i > 0$) 或移除 ($n_i < 0$) 的原子个数. μ_i 为 i 种原子对应的化学势, q 是所带的电荷数. 为了方便研究缺陷电离能大小, 需要计算缺陷跃迁能级. 其转变能级可表示为

$$\begin{aligned} & \epsilon(q_1/q_2) \\ &= \frac{[E_f(q_1) + E_{\text{aligned}}(q_1)] - [E_f(q_2) + E_{\text{aligned}}(q_2)]}{q_2 - q_1} \\ & - \epsilon_{\text{VBM}}. \end{aligned} \quad (1b)$$

3 研究结果与讨论

3.1 $V_{\text{Ga}}-n\text{H}$ 络合物缺陷形成能

二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 模型由体相 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 沿 (100) - I^[29] 处剪切所得, 并沿 c 轴扩胞所得 (如图 1). 二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 具有 $P2/m$ 空间群对称性. 尽管其对称性与体相 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 存在差异, 但晶体结构仍为单斜结构, 其晶格常数分别为 $a = 4.24$ Å, $b = 5.77$ Å, $c = 11.96$ Å. 为避免周期性边界条件下相邻镜像层之间的相互作用, 在 c 方向设置 15 Å 的真空层. 基于 GGA-PBE 泛函的计算结果表明, 单层 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 沿 b 轴的 $\text{Ga}_1\text{-O}_a$ 键长为 1.8879 Å, $\text{Ga}_2\text{-O}_a$ 键长为 1.947 Å, 沿 c 轴的 Ga-O_c 键长为 1.887 Å; 该计算结果与已报道的实验及理论数据吻合较好^[29-31].

表 1 列出了本征及含不同络合物缺陷的二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的晶格参数及络合物缺陷形成能. $V_{\text{Ga}}-n\text{H}$ 络合物缺陷的引入使晶格参数在 a 方向和 c 方向减小, 而在 b 方向呈现一定程度的增大, 晶胞体

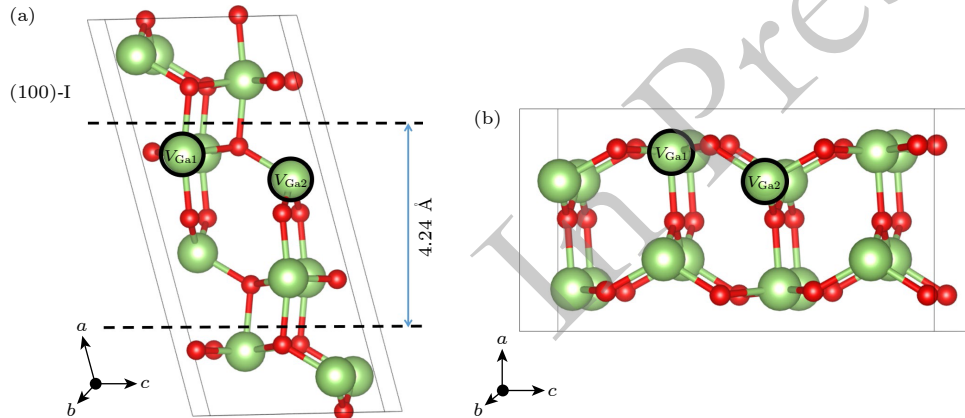


图 1 (a) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 体相结构; (b) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 扩胞后的二维结构

Fig. 1. (a) Bulk structure of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$; (b) 2 D structure of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ after supercell expansion.

表 1 弛豫后二维缺陷结构的晶格常数及络合物缺陷形成能

Table 1. Lattice constants of two-dimensional defect structures after relaxation and complex defect formation energy.

络合物缺陷	晶格常数				形成能/eV	
	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	O-rich (富氧)	Ga-rich (富镓)
理论值 ^[31]	4.24	5.86	12.28	305.12	—	—
本征 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	4.14	5.77	11.96	285.68	—	—
V_{Ga1}	3.68	5.98	11.46	252.19	7.615	13.815
$V_{\text{Ga1-1H}}$	3.86	6.02	11.63	270.25	7.280	13.480
$V_{\text{Ga1-2H}}$	3.65	6.01	11.53	252.93	0.045	6.245
$V_{\text{Ga1-3H}}$	3.51	6.04	11.56	245.08	-6.170	-0.030
$V_{\text{Ga1-4H}}$	3.64	6.03	11.67	256.15	-10.985	-4.785
V_{Ga2}	4.14	6.09	11.63	293.22	7.945	14.145
$V_{\text{Ga2-1H}}$	3.98	5.97	11.53	275.20	8.030	14.230
$V_{\text{Ga2-2H}}$	4.07	5.98	11.59	295.95	-0.235	5.965
$V_{\text{Ga2-3H}}$	4.11	5.96	11.50	282.38	-6.620	-0.420
$V_{\text{Ga2-4H}}$	3.97	5.99	11.64	276.80	-11.385	-5.185

积整体呈减小趋势. 这表明体系内部原子排布趋于紧密, 并伴随应变能降低, 说明该络合缺陷构型更接近平衡状态, 具有较好的结构稳定性. 本研究计算了不同络合物缺陷在富氧 (O-rich) 及富镓 (Ga-rich) 环境下的形成能, 其中 Ga 的化学势 μ_{Ga} 在 Ga-rich 和 O-rich 环境分别为 -3.196 eV 和 -9.460 eV; O 的化学势 μ_{O} 在 Ga-rich 和 O-rich 环境分别为 -8.536 eV 和 -4.360 eV; H 的化学势 μ_{H} 为 -1.125 eV^[32]. 当引入的 H 原子数量相同时, $V_{\text{Ga1-}n\text{H}}$ 与 $V_{\text{Ga2-}n\text{H}}$ 的形成能差异较小, 表明 H 原子对两种 V_{Ga} 空位无明显优先结合倾向, 其中 V_{Ga1} 和 V_{Ga2} 分别代表 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶格中两种不等价的镓原子空位. $V_{\text{Ga-}3\text{H}}$ 和 $V_{\text{Ga-}4\text{H}}$ 的形成能在两种环境下均为负值 (<0 eV), 热力学上倾向于自发形成; 其中 $V_{\text{Ga-}4\text{H}}$ 在 O-rich 环境下的形成能低至 -11.385 eV.

图 2 是不同构型的 $V_{\text{Ga-}1\text{H}}$ 络合物缺陷结构图及能量差 ΔH , ΔH 表示该构型的缺陷结构与同类 (同为 $V_{\text{Ga1-}1\text{H}}$ 或同为 $V_{\text{Ga2-}1\text{H}}$) 最稳定结构的能量差, 该能量差越小代表该结构越稳定. H 结合于内部 O 悬挂键位点的体系 (图 2(a), (c)) 较 H 结合于外部 O 悬挂键位点体系 (图 2(b), (d)) 能量低 0.07—0.26 eV, 具有更高稳定性, 下文中的内部 H 和表层 H 均代指 H 结合与内部和表层 O 悬挂键位点.

图 3 是不同构型的 $V_{\text{Ga-}2\text{H}}$ 络合物缺陷结构图及能量差 ΔH , 相较于 H 仅结合于表层 O 悬挂

位点体系 (图 3(a), (d)), H 结合在内部 O 悬挂键位点的体系 (图 3(b), (c), (e)) 能量低 0.10—0.81 eV, 具有更高稳定性. 对于具有双内部 O 悬挂键位点的 V_{Ga2} 构型 (图 3(c)—(e)), 两个内部 O 悬挂键位点军被 H 占据的构型 (图 3(c)) 稳定性更高.

图 4 为不同构型的 $V_{\text{Ga-}3\text{H}}$ 络合物缺陷结构图及能量差 ΔH . 对于 $V_{\text{Ga1-}3\text{H}}$ 体系, 图 4(a) 为 3 个 H 占据 4 个表层氧悬挂键位点中的 3 个; 图 4(b) 为唯一内部氧悬挂键位点被占据, 同时表层 H 呈相邻分布; 图 4(c) 为唯一内部氧悬挂键位点被占据, 同时表层 H 呈对角分布, 能量最低的稳定结构对应图 4(a) 结构; 而对于 $V_{\text{Ga2-}3\text{H}}$ 体系, 图 4(d) 为 H 占据 2 个表层和 1 个内部 O 悬挂键位点, 图 4(e) 为 H 占据 1 个表层和 2 个内部 O 悬挂键位点. 体系能量与 H 原子结合的内部 O 悬挂键占比呈负相关: 结合内部 O 悬挂键的 H 原子比例越高, 体系能量越低, 结构越稳定.

不同构型的 $V_{\text{Ga-}4\text{H}}$ 络合物缺陷结构图及能量差 ΔH 如图 5 所示, 对于 $V_{\text{Ga1-}4\text{H}}$ 体系 (图 5(a), (b)), 内部 O 悬挂键位点被 H 原子占据的结构 (图 5(b)) 具有更低的能量, 热力学稳定性更优; 而对于 $V_{\text{Ga2-}4\text{H}}$ 体系 (图 5(c)), 由于对应的 V_{Ga} 空位位于二维结构表层时仅有 4 个 O 悬挂键位点, 4 个 H 原子可完全饱和这些悬挂键, 因此 $V_{\text{Ga2-}4\text{H}}$ 仅存在唯一稳定构型.

综上, 对于 $V_{\text{Ga-}n\text{H}}$ ($n = 1-4$) 络合物缺陷, H 原子倾向于优先结合镓空位内部的 O 悬挂键,

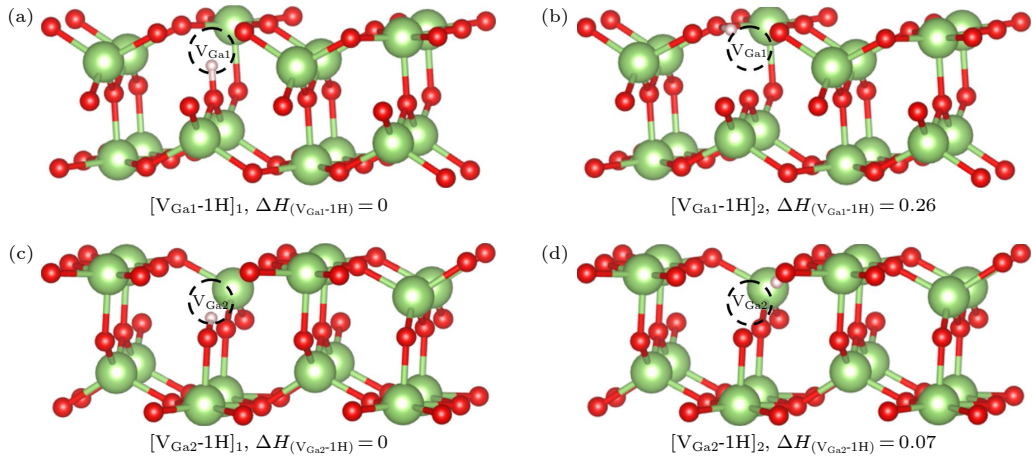


图 2 二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中不同构型的 $V_{\text{Ga}}\text{-1H}$ 络合物缺陷结构图及能量差 ΔH (a) $[V_{\text{Ga}1}\text{-1H}]_1$; (b) $[V_{\text{Ga}1}\text{-1H}]_2$; (c) $[V_{\text{Ga}2}\text{-1H}]_1$; (d) $[V_{\text{Ga}2}\text{-1H}]_2$

Fig. 2. Defect structures of $V_{\text{Ga}}\text{-1H}$ complexes with different configurations in two-dimensional $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and the energy difference ΔH : (a) $[V_{\text{Ga}1}\text{-1H}]_1$; (b) $[V_{\text{Ga}1}\text{-1H}]_2$; (c) $[V_{\text{Ga}2}\text{-1H}]_1$; (d) $[V_{\text{Ga}2}\text{-1H}]_2$.

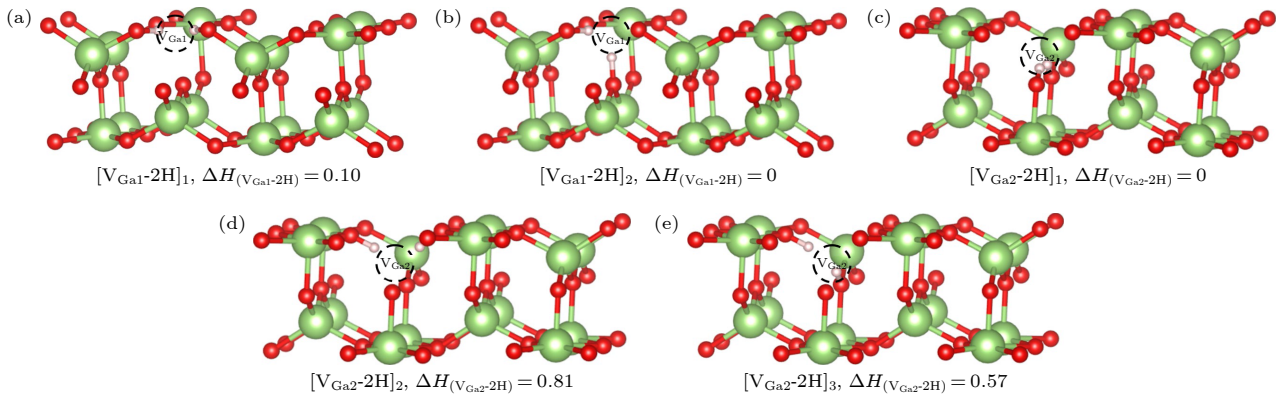


图 3 二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中不同构型的 $V_{\text{Ga}}\text{-2H}$ 络合物缺陷结构图及能量差 ΔH (a) $[V_{\text{Ga}1}\text{-2H}]_1$; (b) $[V_{\text{Ga}1}\text{-2H}]_2$; (c) $[V_{\text{Ga}2}\text{-2H}]_1$; (d) $[V_{\text{Ga}2}\text{-2H}]_2$; (e) $[V_{\text{Ga}2}\text{-2H}]_3$

Fig. 3. Defect structures of $V_{\text{Ga}}\text{-2H}$ complexes with different configurations in two-dimensional $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and the energy difference ΔH : (a) $[V_{\text{Ga}1}\text{-2H}]_1$; (b) $[V_{\text{Ga}1}\text{-2H}]_2$; (c) $[V_{\text{Ga}2}\text{-2H}]_1$; (d) $[V_{\text{Ga}2}\text{-2H}]_2$; (e) $[V_{\text{Ga}2}\text{-2H}]_3$.

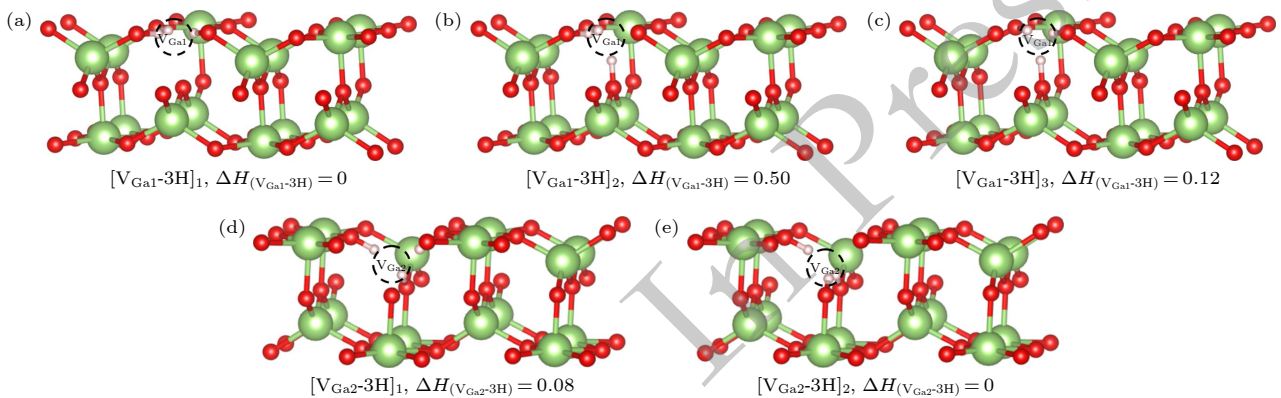


图 4 二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中不同构型的 $V_{\text{Ga}}\text{-3H}$ 络合物缺陷结构图及能量差 ΔH (a) $[V_{\text{Ga}1}\text{-3H}]_1$; (b) $[V_{\text{Ga}1}\text{-3H}]_2$; (c) $[V_{\text{Ga}1}\text{-3H}]_3$; (d) $[V_{\text{Ga}2}\text{-3H}]_1$; (e) $[V_{\text{Ga}2}\text{-3H}]_2$

Fig. 4. Defect structures of $V_{\text{Ga}}\text{-3H}$ complexes with different configurations in two-dimensional $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and the energy difference ΔH : (a) $[V_{\text{Ga}1}\text{-3H}]_1$; (b) $[V_{\text{Ga}1}\text{-3H}]_2$; (c) $[V_{\text{Ga}1}\text{-3H}]_3$; (d) $[V_{\text{Ga}2}\text{-3H}]_1$; (e) $[V_{\text{Ga}2}\text{-3H}]_2$.

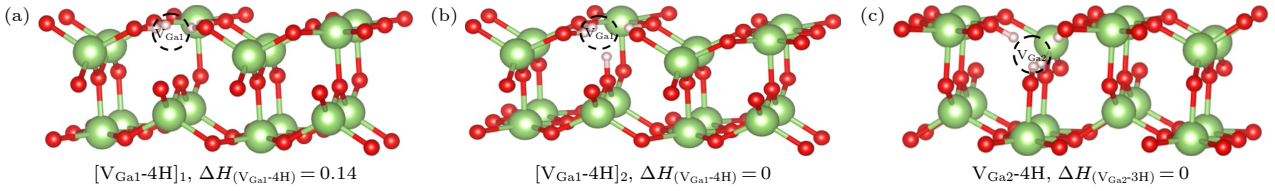

 图 5 二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中不同构型的 $V_{\text{Ga}}\text{-4H}$ 络合物缺陷结构图及能量差 ΔH (a) $[V_{\text{Ga1}}\text{-4H}]_1$; (b) $[V_{\text{Ga1}}\text{-4H}]_2$; (c) $V_{\text{Ga2}}\text{-4H}$

Fig. 5. Defect structures of $V_{\text{Ga}}\text{-4H}$ complexes with different configurations in two-dimensional $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and the energy difference ΔH : (a) $[V_{\text{Ga1}}\text{-4H}]_1$; (b) $[V_{\text{Ga1}}\text{-4H}]_2$; (c) $V_{\text{Ga2}}\text{-4H}$.

此类构型的形成能较其它构型低 0.07—0.81 eV. 这是由于内部 O 悬挂键电荷密度较低、键合作用较弱, H 吸附后可更有效地填充悬挂键并释放应变能; 而表面 O 悬挂键受层间相互作用约束, 键合较强, H 吸附后应变能更高^[33]. 值得注意的是, $V_{\text{Ga1}}\text{-3H}$ 体系存在例外: 在 $V_{\text{Ga1}}\text{-3H}$ 的 3 种构型中, 形成能最低构型中 H 原子未优先结合于内部 O 悬挂键位点, 而是全部结合于表面位点. 这一现象可归因于 O 悬挂键的数量限制 (仅 1 个) 与空间位阻效应^[34] 的共同作用: 内部 O 悬挂键结合 1 个 H 后即达到饱和, 额外 H 原子引入会导致内部应变能显著升高; 而表层 O 悬挂键数量充足 (共 4 个), 且层间弱相互作用允许表层原子通过空间位移以缓解拥挤, 因此 3 个 H 原子优先占据表层位点以最小化体系总能量.

3.2 $V_{\text{Ga}}\text{-nH}$ 络合物缺陷电学特性

本研究进一步分析了二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中 $V_{\text{Ga1}}\text{-nH}$ 和 $V_{\text{Ga2}}\text{-nH}$ 在富镓 (Ga-rich) 与富氧 (O-rich) 条件下的缺陷跃迁能级与缺陷能级位置. 在二维构型下的单 V_{Ga1} 与 $V_{\text{Ga1}}\text{-1H}$ 体系中, 禁带内并未出现热力学稳定的受主跃迁能级: 缺陷形成能曲线之间的交点 (电荷跃迁能级) 均位于价带以下, 从而在带隙内“无跃迁能级”, 电学上近似惰性. 对 $V_{\text{Ga}}\text{-nH}$ 络合物缺陷带电形成能计算表明: 在 $V_{\text{Ga1}}\text{-nH}$ 体系中, $V_{\text{Ga1}}\text{-2H}$, $V_{\text{Ga1}}\text{-3H}$, $V_{\text{Ga1}}\text{-4H}$ 的转变能级位于费米能级 0—0.5 eV 范围内的较浅位置 (图 6(a), (b)); 而在 $V_{\text{Ga2}}\text{-nH}$ 体系中 (图 6(c), (d)), $V_{\text{Ga2}}\text{-1H}$, $V_{\text{Ga2}}\text{-3H}$, $V_{\text{Ga2}}\text{-4H}$ 的转变能级则出现在临近费米能级 0 eV 处.

体材料中 V_{Ga} 缺陷 (bulk V_{Ga1} , bulk V_{Ga2}) 的跃迁能级位于 VBM 上方 1.28—2.70 eV (图 7), 属于典型深能级缺陷, 无法对 p 型导电提供实际贡献, 这与文献^[35,36] 报道的体材料中 V_{Ga} 跃迁能级位于 VBM 上方 1.5—1.6 eV 的研究结论一致.

而二维体系中, 二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中 V_{Ga1} 和 V_{Ga2} 的电荷态在带隙中不存在跃迁能级, 同样无法有效提升二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 p 型导电能力, 这与 Wei 等^[37] 关于二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中单 V_{Ga} 缺陷无浅跃迁能级的研究结论相符. 当 V_{Ga} 引入氢原子形成 $V_{\text{Ga}}\text{-nH}$ 络合物缺陷后, $V_{\text{Ga2}}\text{-1H}$, $V_{\text{Ga1}}\text{-2H}$, $V_{\text{Ga1}}\text{-3H}$, $V_{\text{Ga1}}\text{-4H}$, $V_{\text{Ga2}}\text{-3H}$ 和 $V_{\text{Ga2}}\text{-4H}$ 分别在 VBM 上方 0.5, 0.1, 0.16, 0.25, 0.23 和 0.26 eV 处均出现跃迁能级, 除 $V_{\text{Ga2}}\text{-1H}$ 外, 其余络合物缺陷均出现浅跃迁能级, 这表明 $V_{\text{Ga}}\text{-nH}$ 络合物缺陷的引入可有效地提高二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 p 型导电能力. 此外, 尽管 $V_{\text{Ga1}}\text{-nH}$ 的形成能略高于 $V_{\text{Ga2}}\text{-nH}$, 但 $V_{\text{Ga1}}\text{-nH}$ 的跃迁能级显著浅于 $V_{\text{Ga2}}\text{-nH}$, 说明 V_{Ga1} 位点的 $V_{\text{Ga}}\text{-nH}$ 络合物缺陷具有更高的 p 型导电效率. 结合前文结论, $V_{\text{Ga}}\text{-3H}$, $V_{\text{Ga}}\text{-4H}$ 两种络合物缺陷的形成能在富氧和富镓条件下均为负值, 表明多氢络合物缺陷在宽化学势范围内具有较高热力学稳定性.

图 8 和图 9 分别给出了二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中 $V_{\text{Ga1}}\text{-nH}$ 与 $V_{\text{Ga2}}\text{-nH}$ 络合物缺陷体系的 Ga, O 及 H 原子分轨道态密度 (PDOS). 体相氧化镓中引入 V_{Ga} 会破坏局域 Ga—O 配位环境, 并诱导与空位相关的空穴态. 然而, 在二维构型中, 单一 V_{Ga} 缺陷并未表现出禁带内热力学稳定的受主跃迁能级, 其电学行为近似惰性. 这表明空位相关态更可能与价带发生强共振, 或表现为局域化的空穴极化子态, 而难以形成可电离的浅受主中心. 当氢原子被空位俘获形成 $V_{\text{Ga}}\text{-nH}$ 络合物缺陷后, H 态在价带顶附近与 Ga 和 O 态在同一能量区间出现峰值, 如图 7 所示, 表明 H 的引入与周围 O 原子形成 O—H 成键, 并导致缺陷邻域轨道发生显著杂化, 而非简单的弱吸附作用.

在 $V_{\text{Ga1}}\text{-3H}$ 和 $V_{\text{Ga1}}\text{-4H}$ 体系中, PDOS_H 在 VBM 上方约 0.2 eV 处出现相对独立的峰值, 且该峰由 H 的 s 与 p 轨道共同贡献, 表明该浅受主态具有明显的 H 轨道参与特征. 这一结果说明该缺

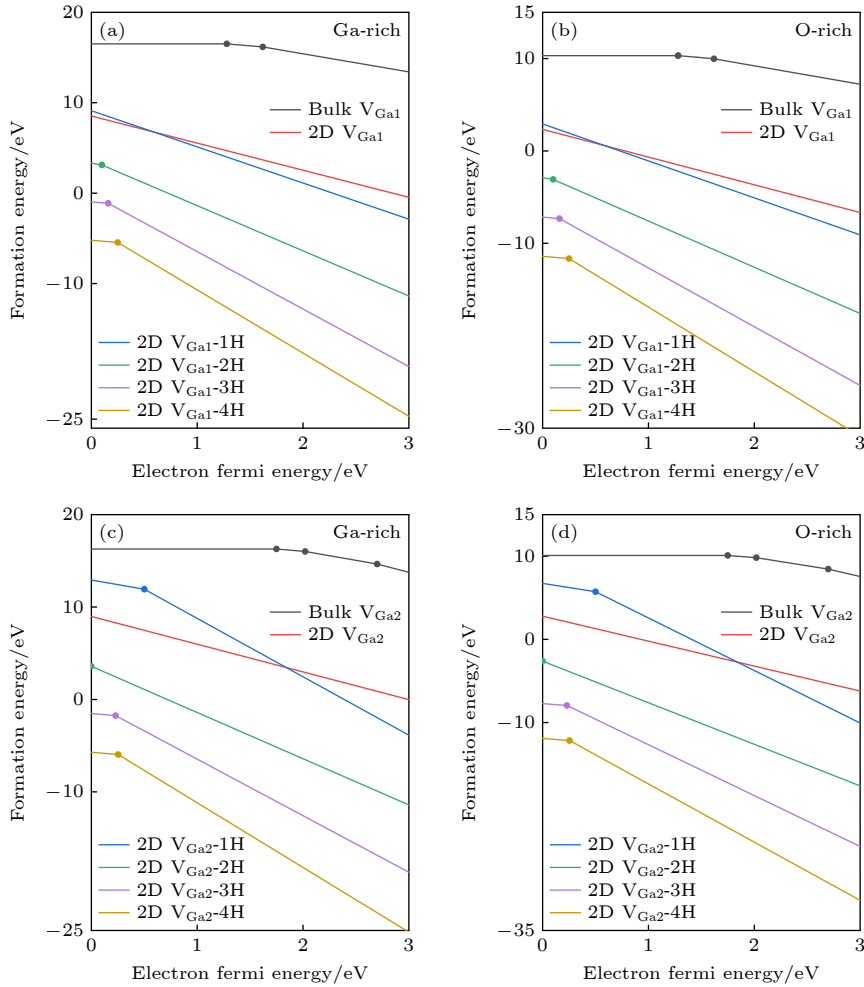


图6 二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中 $V_{\text{Ga}}\text{-}n\text{H}$ 络合物缺陷带电形成能及对应缺陷跃迁能级图 (a) $V_{\text{Ga}1}\text{-}n\text{H}$ —富镓条件; (b) $V_{\text{Ga}1}\text{-}n\text{H}$ —富氧条件; (c) $V_{\text{Ga}2}\text{-}n\text{H}$ —富镓条件; (d) $V_{\text{Ga}2}\text{-}n\text{H}$ —富氧条件

Fig. 6. Charged formation energies of $V_{\text{Ga}}\text{-}n\text{H}$ complex defects in two-dimensional $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and their corresponding defect transition energy level diagrams: (a) $V_{\text{Ga}1}\text{-}n\text{H}$ under Ga-rich conditions; (b) $V_{\text{Ga}1}\text{-}n\text{H}$ under O-rich conditions; (c) $V_{\text{Ga}2}\text{-}n\text{H}$ under Ga-rich conditions; (d) $V_{\text{Ga}2}\text{-}n\text{H}$ under O-rich conditions.

陷能级并非来源于纯 O-2p 态, 而更可能与多氢络合引起的局域 O—H 成键及轨道杂化有关, 从而形成新的缺陷态。

3.3 $V_{\text{Ga}}\text{-}n\text{H}$ 络合物缺陷与金属元素共掺能级

$V_{\text{Ga}}\text{-}3\text{H}$ 和 $V_{\text{Ga}}\text{-}4\text{H}$ 具有较浅跃迁能级的同时, 在 Ga-rich 和 O-rich 条件下形成能均为负值, 具备较高的热力学稳定性, 因此对提升二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ p 型特性具有进一步研究价值. 由于多受主杂质共掺会强化受主特性^[38,39], 本研究尝试对 $V_{\text{Ga}}\text{-}3\text{H}$, $V_{\text{Ga}}\text{-}4\text{H}$ 进一步与金属元素共掺, 探索基于 $V_{\text{Ga}}\text{-}n\text{H}$ 与金属元素共掺对络合物缺陷能级的影响, 探讨更强 p 型特性的掺杂组合的可能性. 本研究选择了 3 种具有代表性的主族与非主族 p 型掺杂元素

与 $V_{\text{Ga}1}\text{-}3\text{H}$ 共掺, 分别为银 (Ag)、锌 (Zn)、镁 (Mg), 将这 3 种络合物缺陷命名为 $V_{\text{Ga}1}\text{-}3\text{H}\text{-Ag}$, $V_{\text{Ga}1}\text{-}3\text{H}\text{-Zn}$ 及 $V_{\text{Ga}1}\text{-}3\text{H}\text{-Mg}$, 计算其在 O-rich 条件的带电形成能, 其中 Ag, Zn 和 Mg 的化学势分别为 -3.35 , -1.818 和 -1.49 eV^[40]. 并筛选出 Ag 进一步与 $V_{\text{Ga}1}\text{-}3\text{H}$, $V_{\text{Ga}1}\text{-}4\text{H}$, $V_{\text{Ga}2}\text{-}3\text{H}$, $V_{\text{Ga}2}\text{-}4\text{H}$ 共掺, 探索 Ag 对各种形态的 $V_{\text{Ga}}\text{-}n\text{H}$ 的 p 型特性的影响程度. 图 10(a) 为 $V_{\text{Ga}1}\text{-}3\text{H}\text{-Ag}$, $V_{\text{Ga}1}\text{-}3\text{H}\text{-Zn}$, $V_{\text{Ga}1}\text{-}3\text{H}\text{-Mg}$ 的缺陷跃迁能级图, 可以观察到 3 种络合物缺陷均出现跃迁能级, 跃迁位置在价带顶上方 0.02 eV, 0.062 eV 和 0.084 eV, 相较于 $V_{\text{Ga}1}\text{-}3\text{H}$, 跃迁能级均降低近 1 个数量级, 能级位置更低表明对 $V_{\text{Ga}}\text{-}n\text{H}$ 络合物缺陷引入 Ag, Zn 和 Mg 会呈现出更强的 p 型特性, 其中 $V_{\text{Ga}}\text{-}3\text{H}\text{-Ag}$ 的络合物缺陷跃迁能级位置最低. 本研究选取 Ag 这一种在本研究中

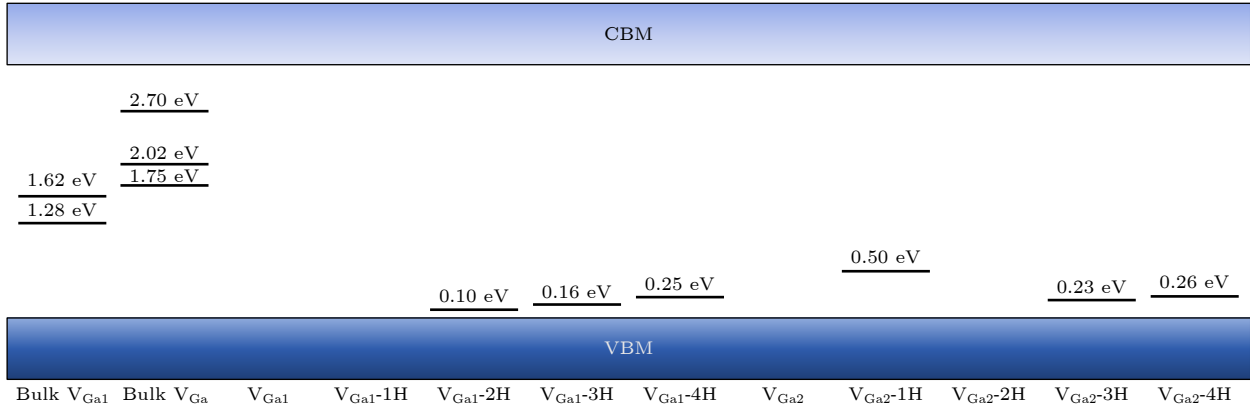


图 7 二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中 $V_{\text{Ga}}\text{-}n\text{H}$ 络合物缺陷的跃迁能级位置示意图

Fig. 7. Schematic of defect energy level positions for $V_{\text{Ga}}\text{-}n\text{H}$ complex defects in two-dimensional $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

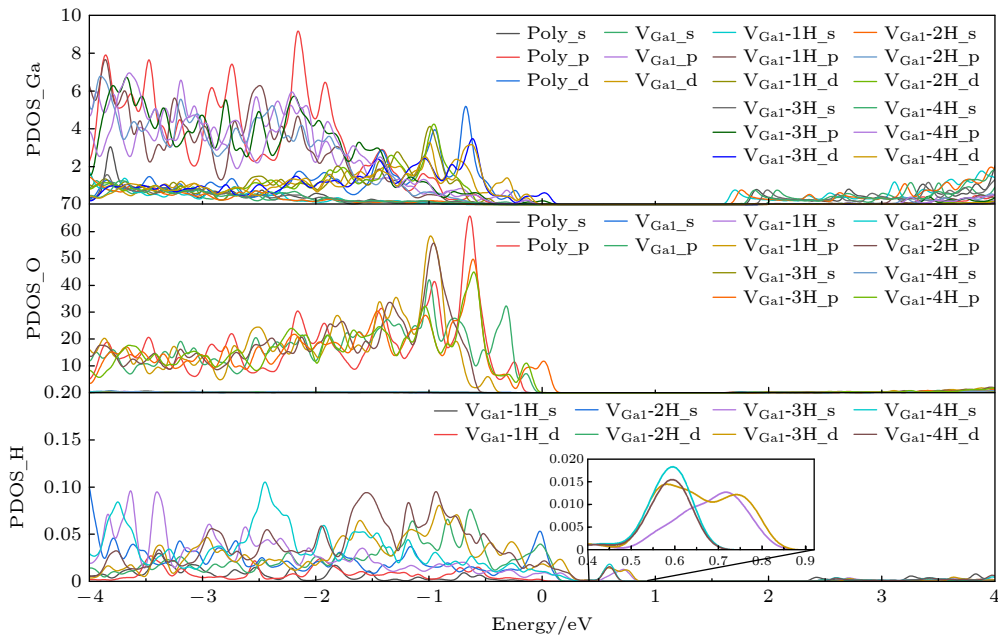


图 8 含 $V_{\text{Ga}}\text{-}n\text{H}$ 络合物缺陷的二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 分轨道态密度

Fig. 8. Projected density of states (PDOS) of Ga, O, and H atoms in two-dimensional $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ with $V_{\text{Ga}}\text{-}n\text{H}$ complex defects.

共掺杂质能级最低的元素进行进一步细致的研究. 如图 10(b) 所示, $V_{\text{Ga}}\text{-}3\text{H}\text{-Ag}$, $V_{\text{Ga}}\text{-}4\text{H}\text{-Ag}$, $V_{\text{Ga}}\text{-}3\text{H}\text{-Ag}$, $V_{\text{Ga}}\text{-}4\text{H}\text{-Ag}$ 的缺陷跃迁能级分别位于价带顶 0.02, 0.013, 0.006 和 0.035 eV 处. 与 $V_{\text{Ga}}\text{-}3\text{H}\text{-Ag}$ 的 0.02 eV 相比较, $V_{\text{Ga}}\text{-}4\text{H}\text{-Ag}$, $V_{\text{Ga}}\text{-}3\text{H}\text{-Ag}$ 的能级位置更低, 达到 0.013 eV 和 0.006 eV, 即 13 meV 与 6 meV, 表现出更强的 p 型特性.

4 结论与展望

本文以二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中的 $V_{\text{Ga}}\text{-}n\text{H}$ 络合物缺陷为研究对象, 系统探究其对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 电子性质的调控机制. 计算结果表明, $V_{\text{Ga}}\text{-}n\text{H}$ 在二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中展现出突出的 p 型特性. 在此基础上, 进一步引入 Ag, Mg, Zn 等杂质元素后, $V_{\text{Ga}}\text{-}n\text{H}$ 的 p 型特性均得到不同程度的强化, 其中 $V_{\text{Ga}}\text{-}3\text{H}\text{-Ag}$ 络合物缺陷的 p 型特性最优, 其跃迁能级距 VBM 的能量差仅为 6 meV. 该结果为 H_2 调控含有 V_{Ga} 的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 结构与导电性质, 从而为 p 型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 导电能力提供新路径, 并为宽禁带氧化物半导体本征缺陷调控提供了理论参考.

本文从第一性原理角度系统揭示了 $V_{\text{Ga}}\text{-}n\text{H}$ 络合物缺陷对二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ p 型导电性的调控机制, 结果仍有待进一步实验验证. 实验上可以在富氧条件下生长 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, 以提高 V_{Ga} 的形成概率;

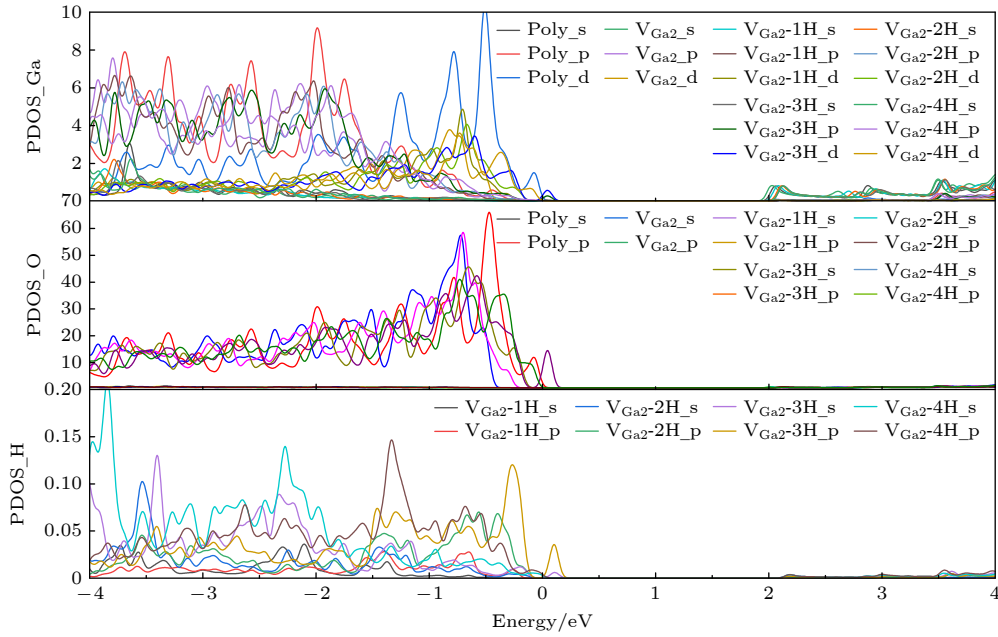


图 9 含 V_{Ga2-nH} 络合物缺陷的二维 $\beta-Ga_2O_3$ 分轨道态密度

Fig. 9. Projected density of states (PDOS) of Ga, O, and H atoms in two-dimensional $\beta-Ga_2O_3$ with V_{Ga2-nH} complex defects.

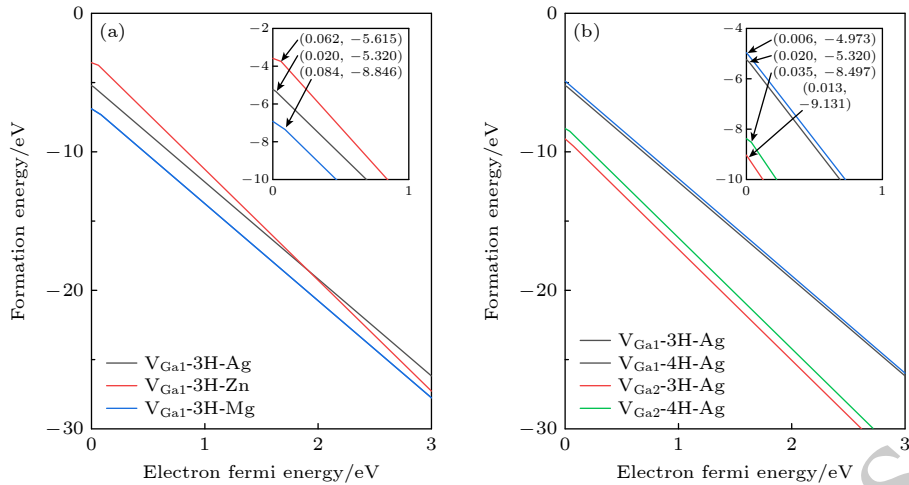


图 10 二维 $\beta-Ga_2O_3$ 中 V_{Ga-nH} 与金属元素共掺的带电形成能及缺陷跃迁能级图 (a) $V_{Ga1-3H-Ag}$, $V_{Ga1-3H-Zn}$ 及 $V_{Ga1-3H-Mg}$; (b) $V_{Ga-nH-Ag}$

Fig. 10. Charged formation energies and their corresponding defect transition energy level diagrams (a) $V_{Ga1-3H-Ag}$, $V_{Ga1-3H-Zn}$ and $V_{Ga1-3H-Mg}$; (b) $V_{Ga-nH-Ag}$.

通过 H_2 气氛退火, 并调控氢分压, 实现 V_{Ga-nH} 中氢原子数量的调控; 通过低能 Ag 离子注入或表面沉积结合退火扩散的方法引入 Ag, 使其在缺陷区域富集并形成稳定的 $V_{Ga-nH-Ag}$ 络合物结构。

由于 V_{Ga-3H} 和 V_{Ga-4H} 络合物缺陷的跃迁能级位于价带顶上方 0.16—0.26 eV 范围内, 处于相对较浅的受主能级区间, 因此实验上可利用深能级瞬态谱 (DLTS) 或光致发光 (PL) 实验中观察近带边发光峰或浅能级陷阱信号。 $V_{Ga-nH-Ag}$ 跃迁能

级 (6 meV) 接近室温热激发能 (~ 25 meV), 因此在霍尔效应测试中可能表现出较高的空穴激活效率及弱温度依赖特性. 通过红外吸收或拉曼光谱对 O—H 振动模式的探测, 可为 V_{Ga-nH} 络合物缺陷的存在提供间接证据。

参考文献

- [1] Chang K W, Wu J J 2004 *Adv. Mater.* **16** 545
- [2] Orita M, Ohta H, Hirano M, Hosono H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 4166

- [3] Orita M, Hiramatsu H, Ohta H, Hirano M, Hosono H 2002 *Thin Solid Films* **411** 134
- [4] Oshima T, Okuno T, Arai N, Suzuki N, Ohira N, Fujita S 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 011202
- [5] Higashiwaki M, Sasaki K, Kamimura T, Wong M H, Krishnamurthy D, Kuramata A, Masui T, Yamakoshi S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 123511
- [6] Lyons J L 2018 *Semicond. Sci. Technol.* **33** 05LT02
- [7] Wang X H, Zhang F B, Saito K, Tanaka T, Nishio M, Guo Q X 2014 *J. Phys. Chem. C* **75** 1201
- [8] Alema F, Hertog B, Ledyaeov O, Volovik D, Thoma G, Miller R, Osinsky A, Mukhopadhyay P, Bakhshi S, Ali H, Schoenfeld W V 2017 *Phys. Status Solidi A* **214** 1600688
- [9] Polyakov A Y, Smirnov N B, Shchemerov I V, Pearton S J, Ren F, Chernykh A V, Kochkova A I 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 142102
- [10] Shu T K, Miao R X, Guo S D, Wang S Q, Zhao C H, Zhang X L 2020 *Chin. Phys. B* **29** 126301
- [11] Yang Y, Zhang J H, Hu S B, Wu Y B, Zhang J C, Ren W, Cao S X 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 28928
- [12] Portoff A, Stavola M, Fowler W B, Pearton S J, Glaser E R 2023 *Appl. Phys. Lett.* **122** 062101
- [13] Polyakov A Y, Lee I H, Smirnov N B, Yakimov E B, Shchemerov I V, Chernykh A V, Kochkova A I, Vasilev A A, Ren F, Carey IV P H, Pearton S J 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 032101
- [14] Garcia-Melchor M, Lopez N 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 20
- [15] Fowler W B, Stavola M, Qin Y, Weiser P 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 142101
- [16] Islam M M, Liedke M O, Winarski D, Butterling M, Wagner A, Hosemann P, Wang Y Q, Uberuaga B, Selim F A 2020 *Sci. Rep.* **10** 6134
- [17] Venzie A, Portoff A, Fares C, Stavola M, Fowler W B, Ren F, Pearton S J 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 062109
- [18] Feng W, Wang X N, Zhang J, Wang L F, Zheng W, Hu P A, Caob W, Yang B 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 3254
- [19] Kumar A, Bag A 2019 *IEEE Photonics Technol. Lett.* **31** 619
- [20] Kim J, OH S, Mastro M A, Kim J 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 15760
- [21] Kim J, Mastro M A, Tadjer M J, Kim J 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 21322
- [22] Li Z, Liu Y H, Zhang A Y, Zhang S Y, Zhang J C, Chang J J, Hao Y 2019 *Nano Res.* **12** 143
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [25] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [26] Goyal P, Gorai P, Peng H, Lany S, Stevanović V 2017 *Comput. Mater. Sci.* **130** 1
- [27] Kobayashi T, Gake T, Kumagai Y, Oba F, Matsushita Y I 2019 *Appl. Phys. Express* **12** 091001
- [28] Rodason Y K, Johansen K M, Bjorheim T S, Svensson B G, Alkauskas A 2017 *Phys. Rev. B* **95** 094105
- [29] Su J, Guo R, Lin Z H, Zhang S Y, Zhang J C, Chang J J, Hao Y 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 24592
- [30] Luan S Z, Dong L P, Jia R X 2019 *J. Cryst. Growth* **505** 74
- [31] Hinuma Y, Kamachi T, Hamamoto N, Takao M, Toyao T, Shimizu K 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 10509
- [32] Janotti A, Wei S H, Zhang S B, Kurtz S, Van de Walle C G 2003 *Phys. Rev. B* **67** 161201
- [33] Van de Walle C G, Neugebauer J 2003 *Rep. Prog. Phys.* **66** 201
- [34] Si J J, Hou Q Y, Li W Y, Ma W, Xu Z C 2025 *Int. J. Hydrog. Energy* **155** 150262
- [35] Usseinov A, Koishybayeva Z, Platonenko A, Pankratov V, Suchikova Y, Akilbekov A, Zdorovets M, Purans J, Popov A I 2021 *Materials* **14** 7384
- [36] Zhang X, Cai D, Tong J, Liu H 2025 *J. Electron. Mater.* **55** 748
- [37] Wei Y D, Liu C M, Zhang Y Q, Qi C H, Li H Y, Wang T Q, Ma G L, Liu Y, Dong S L, Huo M X 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 29692
- [38] Qin Y, Xiong T, Zhu J F, Yang Y L, Ren H R, He H L, Niu C P, Li X H, Xie M Q, Zhao T 2022 *J. Adv. Ceram.* **11** 1671
- [39] Ye Z Z, He H P, Jiang L 2018 *Nano Energy* **52** 527
- [40] Ma J N, Lin J Y, Yang G C 2020 *Chem. Phys. Lett.* **753** 137308

Theoretical study on modulating p-type conductivity of two-dimensional β -Ga₂O₃ via V_{Ga}-nH complex defects*

MIAO Ruixia[†] WANG Jiaqi JI Xiang YANG Hanghang
ZHANG Dehao YIN Chengrui CHEN Yuhan HOU Yinlong[‡]

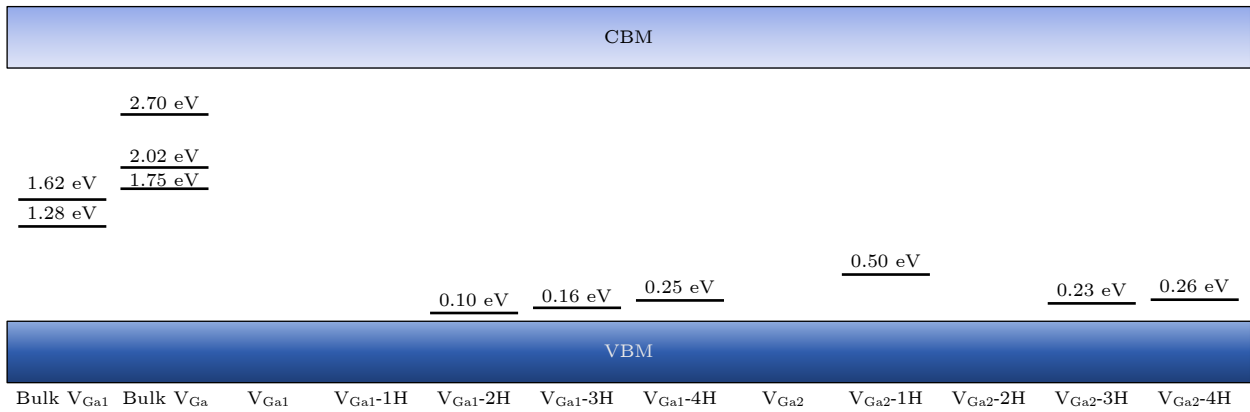
(Xi'an University of Posts & Telecommunications, Xi'an 710121, China)

(Received 2 February 2026; revised manuscript received 20 April 2026)

Abstract

Achieving stable, efficient p-type conductivity in β -Ga₂O₃ remains a long-standing challenge, rooted in its intrinsically flat valence band and the deep acceptor levels introduced by conventional dopants. Herein, we systematically investigate the modulation mechanism of p-type conductivity in two-dimensional (2D) β -Ga₂O₃ via the introduction of V_{Ga}-nH ($n = 1-4$) complex defects, using first-principles calculations based on density

functional theory (DFT) within the projector augmented wave (PAW) framework and generalized gradient approximation (GGA-PBE). Calculated defect formation energies reveal that multi-hydrogen complexes, particularly $V_{\text{Ga}}\text{-3H}$ and $V_{\text{Ga}}\text{-4H}$, exhibit negative formation energies under both Ga-rich and O-rich growth conditions, confirming their thermodynamic favorability. Unlike isolated gallium vacancies (V_{Ga}), which fail to introduce effective shallow acceptor levels in the 2D system, $V_{\text{Ga}}\text{-}n\text{H}$ complexes induce shallow acceptor transition levels; specifically, $V_{\text{Ga}}\text{-3H}$ and $V_{\text{Ga}}\text{-4H}$ exhibit transition levels located 0.16–0.26 eV above the valence band maximum (VBM), indicating significant potential for enhancing p-type conductivity. Further electronic structure analysis, based on projected density of states (PDOS), demonstrates that hydrogen incorporation induces pronounced orbital hybridization between H and adjacent O atoms, forming O-H bonds and generating defect states proximal to the VBM. This indicates that hydrogen actively participates in defect-state reconstruction rather than serving a simple passivation role. To further optimize p-type characteristics, we explore co-doping with metal elements (Ag, Mg, Zn), finding Ag co-doping to be the most effective strategy, as it drastically lowers acceptor transition levels. Notably, the $V_{\text{Ga}}\text{-3H-Ag}$ complex introduces an ultra-shallow acceptor level at merely 0.006 eV (6 meV) above the VBM, enabling ready thermal activation of acceptors at room temperature. These findings unveil a synergistic defect engineering strategy based on $V_{\text{Ga}}\text{-H}$ complexes and metal co-doping, offering a promising pathway to overcome the intrinsic limitations of p-type doping in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. This work provides critical theoretical insights for the design of high-performance p-type ultra-wide-bandgap oxide semiconductors.



Keywords: first-principles, two-dimensional $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, complex defects, intrinsic defect

DOI: [10.7498/aps.75.20260187](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260187)

CSTR: [32037.14.aps.75.20260187](https://cstr.net.cn/detail/32037.14.aps.75.20260187)

* Project supported by the Natural Science Foundations of China (Grant No. 62405245).

† Corresponding author. E-mail: miao9508301@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: huyinlong@xupt.edu.cn