

**点缺陷调控：宽禁带II族氧化物半导体的机遇与挑战**

谢修华 李炳辉 张振中 刘雷 刘可为 单崇新 申德振

**Point defects: key issues for II-oxides wide-bandgap semiconductors development**

Xie Xiu-Hua Li Bing-Hui Zhang Zhen-Zhong Liu Lei Liu Ke-Wei Shan Chong-Xin Shen De-Zhen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 167802 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191043

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191043>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

**您可能感兴趣的其他文章**

**Articles you may be interested in**

基于宽禁带GaN基异质结结构的垂直型高温霍尔传感器

Demonstration of wide-bandgap GaN-based heterojunction vertical Hall sensors for high-temperature magnetic field detection

物理学报. 2019, 68(15): 158502 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190413>

含硫宽禁带Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>基热电半导体的声电输运特性

Acoustic charge transport behaviors of sulfur-doped wide gap Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based semiconductors

物理学报. 2015, 64(19): 197201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.197201>

宽绝对禁带的一维磁性光子晶体结构

One-dimensional magnetic photonic crystal structures with wide absolute bandgaps

物理学报. 2017, 66(1): 014204 <https://doi.org/10.7498/aps.66.014204>

超宽禁带半导体β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及深紫外透明电极、日盲探测器的研究进展

Ultra-wide bandgap semiconductor of β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its research progress of deep ultraviolet transparent electrode and solar-blind photodetector

物理学报. 2019, 68(7): 078501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181845>

离子辐照和氧化对IG-110核级石墨中的点缺陷的影响

Effects of ion irradiation and oxidation on point defects in IG-110 nuclear grade graphite

物理学报. 2019, 68(12): 128102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190371>

多元半导体光伏材料中晶格缺陷的计算预测

Computational prediction of lattice defects in multinary compound semiconductors as photovoltaic materials

物理学报. 2015, 64(18): 186102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.186102>

专题：纪念黄昆先生诞辰百年

# 点缺陷调控：宽禁带 II 族氧化物半导体的机遇与挑战\*

谢修华<sup>1)</sup> 李炳辉<sup>1)</sup> 张振中<sup>1)</sup> 刘雷<sup>1)</sup> 刘可为<sup>1)</sup> 单崇新<sup>2)</sup> 申德振<sup>1)†</sup>

1) (中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 发光学及应用国家重点实验室, 长春 130033)

2) (郑州大学, 物理工程学院, 郑州 450001)

(2019 年 7 月 8 日收到; 2019 年 8 月 6 日收到修改稿)

宽禁带 II 族氧化物半导体材料体系, 包括氧化铍 (BeO)、氧化镁 (MgO)、氧化锌 (ZnO) 及合金, 拥有较大的激子结合能 (ZnO 60 meV, MgO 80 meV), 较高的光学增益 (ZnO  $300 \text{ cm}^{-1}$ ) 以及较宽的可调带隙 (ZnO 3.37 eV, MgO 7.8 eV, BeO 10.6 eV), 具有实现紫外及深紫外波段低阈值激光器的独特优势, 同时也是取代传统气体放电灯 (汞灯、氙灯、准分子灯、氙灯) 成为深紫外乃至真空紫外光源的重要候选材料之一. 虽然经过 20 余年的研究历程, ZnO 基 pn 同质结近紫外电致发光方向取得了长足进步, 但是, 随着带隙的展宽, 伴随而来的受主 (施主) 离化能变高 (百毫电子伏特量级), 使得室温等效热能 (26 meV) 无法实现对杂质能级上的空穴 (电子) 有效离化; 此外, 掺杂过程中存在的自补偿效应也进一步弱化了载流子的产率, 以上因素已经成为了阻碍宽禁带 II 族氧化物半导体实现紫外激光器件及向更短波长扩展的瓶颈性问题, 同时也是其他宽禁带半导体材料共同面对的难题. 对材料电学及发光性能的调控往往取决于对关键缺陷态的识别与控制, 丰富的点缺陷及其组合类型, 使宽禁带 II 族氧化物半导体成为研究缺陷物理的重要平台. 针对特定点缺陷的识别及表征将有望发现并进一步构建能级较浅的缺陷态, 为电学性能调控提供基础. 本文从高质量外延生长、杂质与点缺陷、p 型掺杂及紫外电致发光三个方面阐述 II 族氧化物半导体近期研究结果, 通过对相关研究工作的概览, 阐明该体系作为深紫外光源材料的独特优势的同时, 指明未来针对电学性能调控的关键在于对点缺陷的调控.

**关键词:** 宽禁带, 点缺陷, 掺杂, 离化能

**PACS:** 78.40.Fy, 33.20.Lg, 85.40.Ry, 05.70.Np

**DOI:** 10.7498/aps.68.20191043

## 1 背景介绍

信息科学与技术的发展往往得益于人们对新材料体系的开发与利用, 其中半导体材料则是该领域发展的重要基石之一, 比如, 硅 (Si) 与砷化镓 (GaAs) 的出现相继推动了微电子和光电子产业的快速发展. 而宽禁带半导体因具有优异的高频、高功率、短波长等特性, 将成为继 Si, GaAs 之后推动

信息产业全面升级的核心材料之一. 在功率半导体器件方面, 碳化硅 (SiC)、氮化镓 (GaN)、金刚石 (diamond) 等具有耐击穿电压高、热导率高、电子饱和漂移速率高的优点, 因此在高温、高压、高频状态拥有更好的稳定性和耐用性. 在紫外光电子器件方面, 除了以 GaN 为代表的 III 族氮化物材料体系之外, 以氧化锌 (ZnO) 为代表的 II 族氧化物材料体系, 包括氧化铍 (BeO)、氧化镁 (MgO)、ZnO, 拥有较大的激子结合能 (ZnO 60 meV, MgO

\* 国家重大科研仪器设备研制专项 (批准号: 11727902) 和吉林省优秀青年人才基金项目 (批准号: 20190103042JH) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: shenzd@ciomp.ac.cn

80 meV), 较高的光学增益 ( $\text{ZnO}$   $300 \text{ cm}^{-1}$ ) 以及较宽的可调带隙 ( $\text{ZnO}$  3.37 eV,  $\text{MgO}$  7.8 eV,  $\text{BeO}$  10.6 eV), 使其成为实现紫外及深紫外波段低阈值电泵浦激光器的重要候选材料. 值得一提的是, 在联合国《关于汞的水俣公约》正式生效后, 迫使相关领域研究者们加快了利用宽禁带半导体材料取代汞灯成为深紫外光源的研究步伐. 然而, 与应用及产业的快速发展形成鲜明对比的却是相应的基础研究工作存在明显的滞后. 特别是当半导体带隙 ( $E_g$ ) 变大, 随之突现出掺杂不对称、自补偿效应严重等一系列影响电学调控的问题, 这些瓶颈性难题因缺乏充足的基础研究而无法提供解决策略, 已经成为了阻碍宽禁带半导体发展的主要因素.

纵观半导体的研究与开发历程, 针对杂质与缺陷的有效调控一直是性能开发的基础. 目前, 超大规模集成电路的实现需要保证 Si 的纯度高于 99.9999999% (单晶 Si 纯度已超过 11 个 9)<sup>[1]</sup>. 而为了保证激光器的高性能, GaAs 的位错密度 (腐蚀坑密度 EPD) 现已经低于  $10^2 \text{ cm}^{-2}$ <sup>[2,3]</sup>. 宽禁带半导体材料也不例外, 对其电学性能的调控本质上是对相关缺陷及杂质的研究及控制, 即缺陷决定性能. 具体来说, 便是在实现相对较高结晶质量的基础上, 通过寻找合适的掺杂剂进行掺杂, 进而实现材料导电类型及性能的调控. 这一点在 GaN 的研究历程中体现得尤为明显, 即通过低温缓冲层技术的成功引入, 使 GaN 外延薄膜的结晶质量得到了大幅度的提升, 因而实现了 p 型 GaN 的成功掺杂, 提升了蓝光发光二极管效率, 使固态白光照明成为可能, 进而实现了对传统照明方式的颠覆, 因此, 2014 年诺贝尔物理学奖授予 Isamu Akasaki, Hiroshi Amano, Shuji Nakamura 三位科学家以表彰他们在该方向的贡献<sup>[4-6]</sup>. 但是, 随着带隙的增大, 导带边与价带边的移动使得原有的受主 (施主) 态的能级位置逐渐深化, 最终导致室温等效的热能 (26 meV) 无法实现对杂质能级上的空穴 (电子) 有效离化, 例如, 镁 (Mg) 的受主能态在氮化铝 (AlN) 中约为 630 meV, 硅的施主能态则约为 320 meV<sup>[7]</sup>. 同时, 普遍存在于宽禁带半导体掺杂过程中的自补偿效应更容易发生, 进一步降低了杂质态的效能<sup>[8]</sup>. 这些本质上的物理因素是宽禁带半导体体系所共同面对的难题, 特别地, 目前以 ZnO 为代表的 II 族氧化物半导体的 p 型掺杂仍是世界性难题. 因此, 针对宽禁带半导体中缺陷态的

基础性研究及调控是解决该材料体系在应用中所面对难题的关键, 同时也已成为国际上相关领域的科学前沿问题.

本文将从高质量外延生长、杂质与点缺陷、p 型掺杂及紫外电致发光三个方面阐述以 ZnO 为代表的 II 族氧化物半导体近期研究结果, 期望通过对相关研究工作的概览, 阐明该体系作为深紫外光源材料的独特优势, 同时指明未来针对电学性能调控关键在于对点缺陷的调控. 文章第 2 部分着重阐述 ZnO 及  $\text{MgZnO}$ ,  $\text{BeZnO}$ ,  $\text{BeMgZnO}$  的外延生长过程, 概述高质量异质、同质外延的有效技术手段, 以及目前所达到的结晶质量水平; 第 3 部分概述外来杂质以及点缺陷的相应研究结果, 从非故意引入杂质及点缺陷两个方面说明 ZnO 中较高残余电子浓度的可能来源, 明确引起自补偿效应的施主型点缺陷形成机理, 同时指出受主型点缺陷的类型与将来可能的选择; 第 4 部分着重概述 ZnO 在 p 型掺杂过程中所选择的杂质种类, 单一杂质掺杂与复合型掺杂的相关研究结果, 明确构建复合型受主态是实现 p 型掺杂的有效方法. 最后, 本文将展望未来 II 族氧化物半导体 p 型掺杂的研究途径及前景.

## 2 高结晶质量外延生长

薄膜结晶质量是掺杂及电学调控的研究基础. 目前, 获得 ZnO 薄膜的方法众多, 包括分子束外延 (MBE)、金属有机化学气相沉积 (MOCVD)、激光脉冲沉积 (PLD)、磁控溅射、原子层沉积 (ALD), 以及水热合成等方法. 由于具备精确的界面控制优势, 本部分着重介绍利用 MBE 技术进行外延生长的相关结果. 常用的衬底主要有异质外延的蓝宝石 (sapphire) 等和同质外延的 ZnO 单晶衬底. 虽然为避免晶格失配与热失配, 最为理想的衬底是 ZnO 单晶, 但由于水热合成的单晶基片中常伴有许多杂质离子的存在, 外延生长中容易向上层扩散, 进而不利于 p 型掺杂, 因此, 基于异质外延的研究仍具有重要意义.

### 2.1 异质外延生长

目前, 蓝宝石是 ZnO 异质外延的常用衬底, 晶面有  $c$ ,  $a$ ,  $r$  等, 其中在  $c$  面上进行外延生长已有二十多年的历程, 同时在其上进行的缓冲层及界面研

究也较为充分. 研究初期, Chen 等利用 MBE 方法在蓝宝石 (0001) 衬底上, 通过引入薄层 MgO 作为成核及缓冲层实现了 ZnO 薄膜的二维生长模式, 并获得了较高结晶质量的 ZnO 单晶薄膜<sup>[9]</sup>. 图 1 所示为生长初始阶段的反射高能电子衍射 (RHEED) 对外延过程的监控, 其说明了因晶格失配所产生的应力在缓冲层区被释放. 该研究组进一步通过优化低温 ZnO 缓冲层的生长条件, 获得了

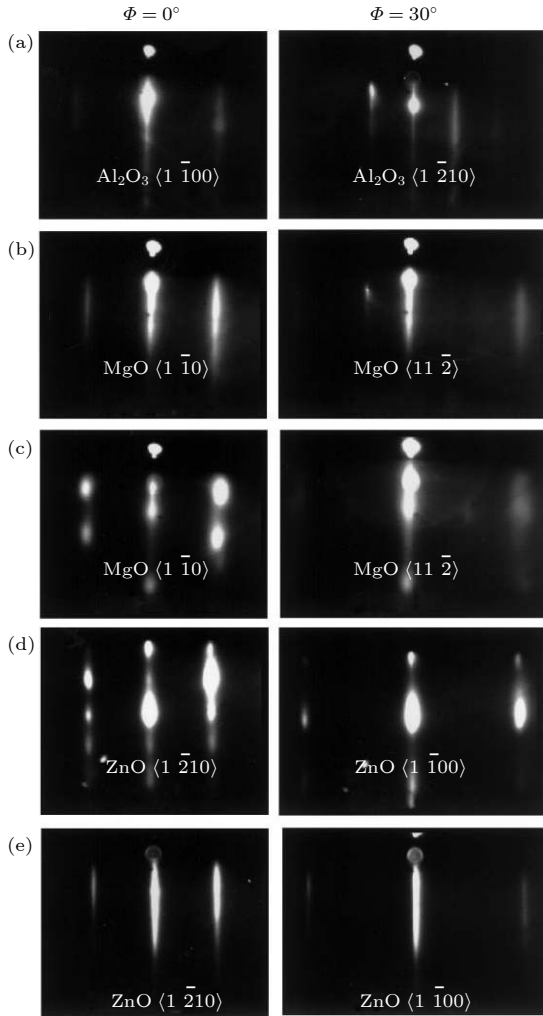


图 1 ZnO 外延生长过程中缓冲层的 RHEED 线条图像演变过程 (a) 氧等离子体处理后的蓝宝石 (0001) 表面; (b) 二维成核阶段的 MgO 缓冲层表面; (c) MgO 缓冲层开始三维成岛状生长; (d) 薄层低温 ZnO 缓冲层生长在 MgO 上; (e) 退火后的 ZnO 缓冲层表现出平整二维表面<sup>[9]</sup>

Fig. 1. Evolution of RHEED line image of buffer layer during epitaxial growth of ZnO: (a) Oxygen plasma treated sapphire (0001) surface; (b) MgO buffer layer surface in two-dimensional nucleation stage; (c) the MgO buffer layer begins to grow into three-dimensional islands; (d) thin layer low temperature ZnO buffer layer grown on MgO; (e) annealed ZnO buffer layer exhibits a flat two-dimensional surface<sup>[9]</sup>.

高结晶质量的 ZnO 薄膜, 消除了  $30^\circ$  的面内旋转孪生缺陷, 降低了总体位错密度, 使外延薄膜 (0002) 和 (1 $\bar{1}$ 05) 摇摆曲线半峰全宽 (FWHM) 分别降至 13 和 84 arcsec (1arcsec =  $0.01592^\circ$ )<sup>[10]</sup>. 考虑到 ZnO 的晶格常数  $a = 0.325$  nm 恰好是蓝宝石的晶格常数  $c = 1.299$  nm 的  $1/4$ , 即在  $a$  面蓝宝石上沿  $c$  轴方向 ZnO 外延时, 室温下晶格失配度仅 0.08%, 并且在该衬底晶面上外延可以避免旋转畴等缺陷的产生, 进而获得结晶质量较高的 ZnO 单晶薄膜. Fons 等<sup>[11,12]</sup> 在  $a$  面蓝宝石上获得了表面粗糙度小于 0.4 nm 的薄膜; Liu 等<sup>[13]</sup> 也采用该外延晶向配置, 并利用高温 ZnO 缓冲层进一步释放热失配的影响, 获得了残余电子浓度仅为  $1.5 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> 的单晶薄膜.

在外延生长过程中, 另一关键问题是  $c$  轴方向 ZnO 两个面 (Zn 极性面、O 极性面) 之间的极性差异, 以及其对生长模式、杂质掺入和位错形成的影响. 当在异质衬底上外延生长薄膜时, 合适的初始外延层是定义和维持极性的基础, 否则, 两个极性方向可能会共存, 形成倒反畴边界, 从而引入缺陷. 目前, 通过采用各种表面处理技术, 可以在 ZnO 生长的初始阶段或者在外延生长中很快实现极性控制. 如前所述, 薄层 MgO 的引入使得在  $c$  面蓝宝石上实现了 ZnO 的高质量外延, Kato 等<sup>[14]</sup> 进一步发现, 通过精确控制 MgO 层的厚度, 可以使其在临界厚度前后实现上层 ZnO 外延层的极性控制, 原理如图 2 所示. 此外, 利用表面氧化技术, 构建具有中心对称性的氧化插入层, 也可以实现从金属极面向 O 极性面的转变. 例如, Hong 等<sup>[15]</sup> 通过 O 束流对 Ga 极性 GaN 衬底表面进行预处理, 获得了具有 3.5 nm 厚的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 插入层, 实现了 ZnO 外延层中 O 极性的均一控制; 同时利用 Zn 束流的预处理过程, 阻止了 GaN 的表面氧化, 实现了 Zn 极性的均一控制. Park 等<sup>[16]</sup> 在  $c$  面蓝宝石上预先外延了 2.5 nm 厚的 CrN 薄层, 实现了 Zn 极性的均一生长, 同时利用 O 束流预处理方式构建出 3.5 nm 厚 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层, 实现了 O 极性的均一外延生长. Xie 等<sup>[17]</sup> 也在 (0001)GaN/ $c$  面蓝宝石的复合衬底上, 利用 Zn 束流保护方式, 实现了清晰陡峭的 ZnO/GaN 界面, 如图 3 所示, 保证了 ZnO 外延层的 Zn 极性均一生长. 总之, 通过缓冲层设计、表面处理等技术手段, 目前已使得在异质衬底上外延的 ZnO 薄膜结晶质量得到了保证, 为进一步的掺杂与电学调控奠定了坚实的基础.

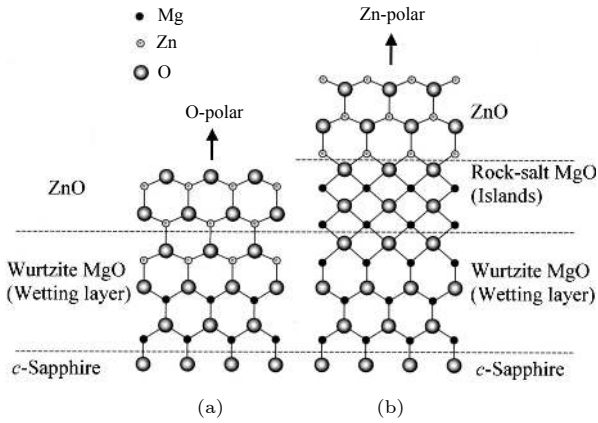


图 2 ZnO 在 *c* 面蓝宝石上的原子排列示意图 (a) 厚度为 1 nm 的 MgO 缓冲层; (b) 厚度大于 3 nm 的 MgO 缓冲层<sup>[14]</sup>

Fig. 2. Schematic diagram of atomic arrangement of ZnO on *c*-sapphire: (a) MgO buffer layer with a thickness of 1 nm; (b) MgO buffer layer with a thickness greater than 3 nm<sup>[14]</sup>.

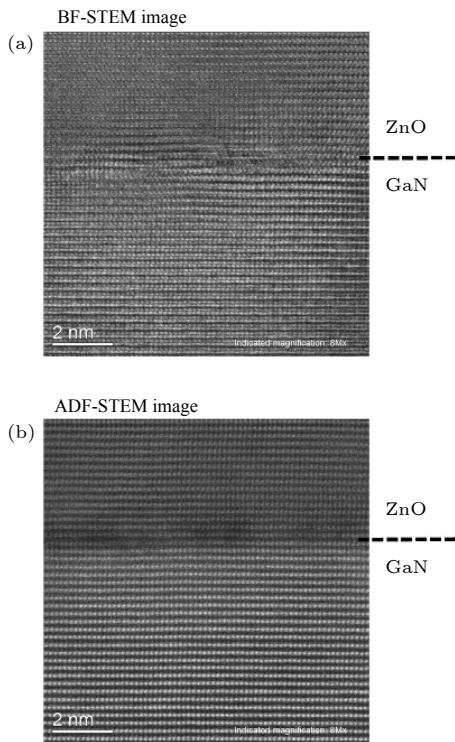


图 3 ZnO 与 GaN 异质界面的 STEM 图像, 通过 Zn 束流保护, 获得了清晰陡峭的界面, 保证了外延层的 Zn 极性均一<sup>[17]</sup>

Fig. 3. The STEM image of the hetero interface between ZnO and GaN, and it is protected by Zn beam, which obtains a clear and sharp interface and ensures uniformity of Zn polarity in the epitaxial layer<sup>[17]</sup>.

## 2.2 同质外延生长

如前所述, 理想的外延衬底选择是同质的 ZnO 单晶衬底, 其除了满足晶格匹配和热匹配的条件, 使衬底与外延层界面处缺陷得到抑制之外,

通过衬底特定 Zn/O 极性面的选择, 可较为容易地控制外延的均一极性生长. 早在 20 世纪 70 年代, Helbig<sup>[18]</sup> 就利用 Zn 蒸气热氧化的方法, 获得了重量达 20g 的大尺寸 ZnO 块体材料; 到 20 世纪 90 年代末, Look 等<sup>[19]</sup> 利用气相传输的方法获得了直径达 2 英寸的 ZnO 衬底基板, 这均为 ZnO 的同质外延奠定了基础. 但是, 为了获得结晶质量更高的单晶薄膜, 衬底基板的要求必须为单晶且杂质含量更低. 此后, 日本东京电波公司 (Tokyo Denpa Co. Ltd.) 与日本东北大学 (Tohoku University) 及日本三菱化工 (Mitsubishi Chemical Corporation) 合作, 利用水热法合成了 ZnO 的块体单晶, 并在此基础上制备出了 2 英寸的 ZnO 单晶衬底<sup>[20,21]</sup>. 该 ZnO 单晶衬底具有较高的结晶质量, (0002) 摇摆曲线 FWHM 为 18 arcsec, 经退火后的衬底表面腐蚀坑密度 EPD 仅为 80 cm<sup>-2</sup>, 这已达到开盒即用 (epi-ready) 级要求. 然而, 需要特别注意的是, 由于水热生长过程中使用了矿化剂, 这些 ZnO 单晶晶片都不可避免地含有非常大浓度 (ppm 级) 的非故意掺杂元素, 包括 Li, K, Al, Fe 等. 为降低外延过程中, 该类杂质元素等影响, 需要进一步优化水热合成条件<sup>[22]</sup> 或者对衬底晶片进行必要的表面处理过程<sup>[23,24]</sup>. 因为, 在同质外延条件下, 衬底的匹配性有了保证, 故外延过程中, Zn/O 的束流比例以及极性面的选择变成了实现高质量生长的关键参量. Kato 等<sup>[25,26]</sup> 在 Zn 极性 ZnO 单晶衬底表面, 利用富 O 束流条件, 实现了 ZnO 外延的二维生长过程, 获得了残余电子为  $2.2 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>, 载流子迁移率为 158 cm<sup>2</sup>/Vs 的 ZnO 单晶薄膜. 通过进一步提升 O/Zn 的束流比例, 在 Zn 极性面上构建极其富 O 的外延环境, Park 等<sup>[27]</sup> 获得 (0002) 摇摆曲线的 FWHM 仅为 13 arcsec, 且表面粗糙度仅为 0.9 nm 的高结晶质量 ZnO 单晶薄膜. 得益于 ZnO 单晶衬底的应用, 使外延薄膜的结晶质量与极性均一得到了保证, Tsukazaki 等<sup>[28]</sup> 在 Zn 极性的 ZnO 单晶衬底上构建了 MgZnO/ZnO 异质结界面, 获得了电子迁移率高达 180000 cm<sup>2</sup>/Vs 的二维电子气系统, 实现了分数量子霍尔效应, 为将来量子器件的开发构建了一个新的材料研究平台. 在较高结晶质量的保证下, 如图 4 所示, Nakahara 等<sup>[29]</sup> 在 Zn 极性 ZnO 单晶衬底上, 利用氨气 (NH<sub>3</sub>) 为氮 (N) 源, 实现了 p 型 N:MgZnO 薄膜制备, 获得了发光波长约 382 nm, 输出功率达 70 μW 的发

光二极管. 这一系列的结果均说明了 ZnO 单晶衬底为外延较高结晶质量的 II 族氧化物半导体薄膜提供了重要保证.

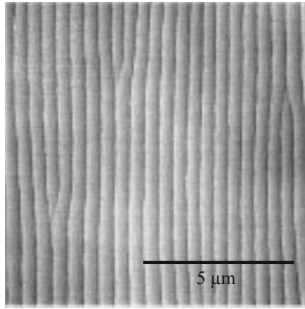


图 4 N 掺杂 MgZnO 薄膜原子力图像, 粗糙度为 0.72 nm<sup>[29]</sup>  
Fig. 4. Atomic force image of N-doped MgZnO film with roughness of 0.72 nm<sup>[29]</sup>.

### 2.3 合金外延生长

深紫外波段光电子器件的实现关键在于利用能带工程调节带隙进入更宽范围, 同时构建出量子阱、异质结等核心结构单元. 通过合金组分调节, 是实现带隙可调的有效途径. 以 ZnO 为代表的 II 族氧化物半导体材料, 目前可通过  $Mg_xZn_{1-x}O$ <sup>[30–46]</sup>,  $Be_xZn_{1-x}O$ <sup>[47–53]</sup> 以及  $Be_xMg_yZn_{1-x-y}O$ <sup>[54–62]</sup> 的合金化过程实现在紫外波段的大范围覆盖, 如图 5 所示. 由于 MgO 的热力学稳定晶相是立方岩盐结构, 因此通常情况下, 当 Mg 含量超过 0.4–0.5 时, MgZnO 会从六角纤锌矿结构向立方岩盐矿结构转变. 更值得关注的是, 立方相 MgZnO 在带隙对应深紫外波段范围内是稳定晶相, 同时, MgO 的激子结合能为 80 meV<sup>[63]</sup>, 因此, 立方相 MgZnO 作为深紫外发光、激光材料的候选

项, 也具有重要研究价值. 如文献 [43–45] 在 MgO 单晶衬底上外延 Mg 组分大于 0.5 的立方 MgZnO 薄膜, 并通过电子束激发获得了带边深紫外发光, 为该晶相体系的研究开辟了新的方向. 近些年来, 我们研究组在蓝宝石、MgO 等衬底上, 也开展了立方晶系下 Mg 组分调节、高结晶质量外延生长、n 型掺杂等一系列基础性研究工作<sup>[39–42]</sup>. BeO 带隙为 10.6 eV, 具有与 ZnO 相同的纤锌矿结构, 因此 BeZnO 合金体系, 具有比 MgZnO 体系更大的带隙调节范围, 且原则上不存在分相的情况. 然而, 由于存在较大的共价键半径差, Be(0.96 Å), Zn(1.22 Å)<sup>[64]</sup>, BeO 的晶格常数 ( $a = 2.698$  Å;  $c = 4.38$  Å) 比 ZnO 小得多<sup>[65]</sup>, 导致 Be 含量在中间范围 (35%–70%) 时, BeZnO 合金是不稳定的, 并且倾向于分离成较高和较低的 Be 含量相<sup>[66,67]</sup>. 因此, 当 Be 含量超过 10% 时, 大多数增加的 Be 原子取代间隙位置而不是取代 Zn 位<sup>[59]</sup>, 使得 BeZnO 的晶格常数和带隙几乎保持不变. 近年来, 为了克服 MgZnO 的分相以及 BeZnO 体系的中间组分相不稳定等不足, BeMgZnO 体系的研究受到了越来越多的关注. 考虑到, Mg 的共价半径为 1.41 Å<sup>[64]</sup>, 可以补偿由于掺入具有更小共价半径的 Be(0.96 Å) 而引起的内部应变. 因此在纤锌矿 BeMgZnO 合金体系中, 可以通过选择合适的 Mg, Be, Zn 组分比例提高合金晶相的稳定性, 同时兼顾带隙与晶格常数的调节范围 (与 ZnO 晶格匹配)<sup>[55,57,58,61,62]</sup>. 此外, 在 BeMgZnO/ZnO 等异质界面处, 可以通过 Be, Mg 比例的调节, 实现应变外延层中在张应变与压应变之间的转变, 使自发极化与压电极化方向相同, 进而增强以该合金体系为基础的二维电子气

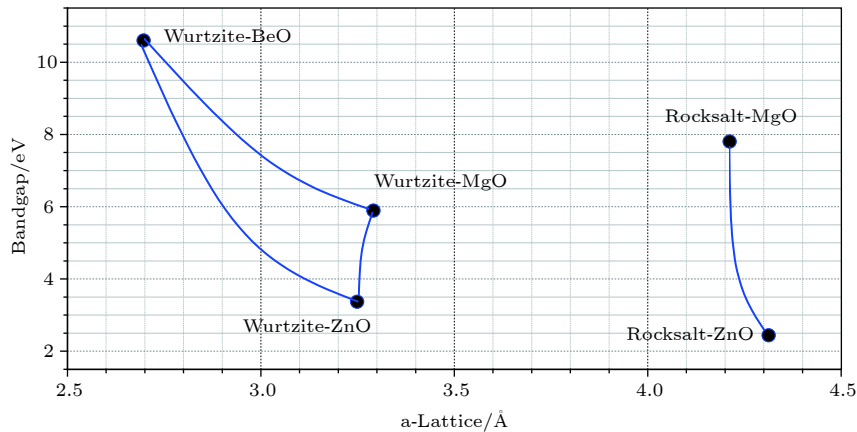


图 5 II 族氧化物半导体带隙与晶格常数关系

Fig. 5. Relationship between band gap and lattice constant of group II oxide semiconductors.

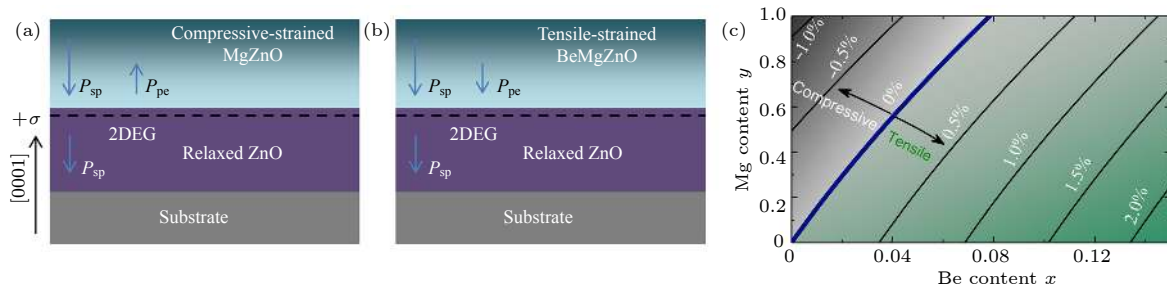


图 6 (a), (b) 二维电子气系统中应变层应力类型与压电极化方向; (c) BeMgZnO 体系下应变类型随组分比例的变化情况<sup>[56]</sup>

Fig. 6. (a), (b) Strain stress type and piezoelectric polarization direction in two-dimensional electron gas system; (c) variation of strain type with composition ratio in BeMgZnO system<sup>[56]</sup>.

系统, 如图 6 所示<sup>[56]</sup>. 总之, 利用 BeO, MgO, ZnO 的合金化过程, 使 II 族氧化物半导体材料的带隙可以覆盖紫外波段的较大部分, 同时薄膜结晶质量的提升为进一步的光电特性研究打下了基础.

### 3 杂质与点缺陷的研究

如前所述, 电学性能调控的本质是对薄膜的杂质与缺陷水平进行操控. 因此, 在薄膜结晶质量达到一定水平之后, 针对薄膜内部非故意引入杂质的来源与种类以及抑制途径的研究就显得尤为重要, 这为下一步的掺杂研究提供可靠的材料基础. 此外, 针对原生点缺陷 (native point defects) 的类型与产生机理的研究也是明确掺杂过程中自补偿效应与如何构建复合型缺陷的研究基础.

基于第一性原理对点缺陷及杂质的形成能与缺陷转变能级的研究具有较大的灵活性和前瞻性, 因此在宽禁带 II 族氧化物半导体材料掺杂的研究中, 针对丰富的缺陷类型有着较为充分的理论研究. 特别是针对 ZnO 的 p 型掺杂研究中, 单一替位型及团簇复合型缺陷的研究更为丰富. 在具体的理论研究中, 特定缺陷 (包括其在不同的带电状态下) 的形成能是体系费米能级 ( $E_F$ ) 及其反应物化学势 ( $\mu_i$ ) 的函数. 当生长化学环境较为稳定时, 缺陷及杂质形成的难易程度与体系  $E_F$  直接相关, 即当  $E_F$  水平较高时, 体系电子浓度水平较高, 此时施主型缺陷及杂质较难形成; 反之亦然<sup>[68]</sup>. 理论计算表明, ZnO 中在富锌的条件下, 氧空位与锌间隙具有较低形成能; 而在富氧条件下, 锌空位具有较低形成能<sup>[69]</sup>. 此外, 由于 ZnO 的价带主要成分为 O 的 2p 轨道构成, 所以其价带顶具有较低的能级水平, 进而造成了多数常规的单一替位掺杂具有较

深的受主离化能级<sup>[70,71]</sup>. 因此, 在理论计算上, 研究者们构建了许多新颖的复合型缺陷类型, 以此力求寻找到离化能相对较浅的受主型缺陷态, 比如施主-受主复合型<sup>[72-74]</sup>、第五主族元素替位或间隙位-锌空位复合型<sup>[75,76]</sup>、等电子杂质-氮替氧<sup>[77]</sup>( $4Mg_{Zn} + N_O$ ) 以及在 ZnO 的价带顶附近构建杂质带<sup>[78]</sup>等途径. 这一系列富有创造性的理论研究结合针对性的实验探索将会为 ZnO 的 p 型掺杂研究提供更为有力的技术手段.

#### 3.1 非故意引入杂质的抑制

非故意引入杂质的来源主要有三方面, 即衬底扩散、外延原料、生长环境. 目前, 常用的蓝宝石衬底制备工艺较为成熟, 通过外延生长之前适当的清洗与预处理过程便可以得到较为干净、平整的表面, 同时, 考虑到 II 族氧化物半导体外延生长所需衬底温度不高, 来自衬底中 Al 元素的扩散并不明显, 如我们外延的高结晶质量 ZnO 薄膜的二次离子质谱 (SIMS) 数据所示<sup>[79]</sup>(图 7(a)), 因此, 蓝宝石上外延的薄膜基本可以避免来自衬底的污染. 如前所述, 虽然 ZnO 单晶衬底具有晶格匹配与热匹配的优势, 但是水热合成过程中矿化剂的使用, 使其具有种类较多且浓度较高的杂质元素, 导致杂质元素不可避免地扩散到外延薄膜层中形成污染, 如图 8 所示<sup>[80]</sup>. 因此, 在外延生长之前, 采用必要的表面处理过程就显得尤为重要. 目前, 针对 ZnO 单晶衬底, 主要有 O 极性表面在氧环境中高温退火过程, 以及 Zn 极性表面的化学机械抛光过程. 如图 9 所示, O 极性面 ZnO 单晶衬底在氧环境中 1150 °C 退火 1h 后, 衬底中如 Li, Na 等元素的含量降低<sup>[23]</sup>. 对于 Zn 极性面来说, 虽然化学机械抛光过程会把由于退火后易向表面富集的杂质元素

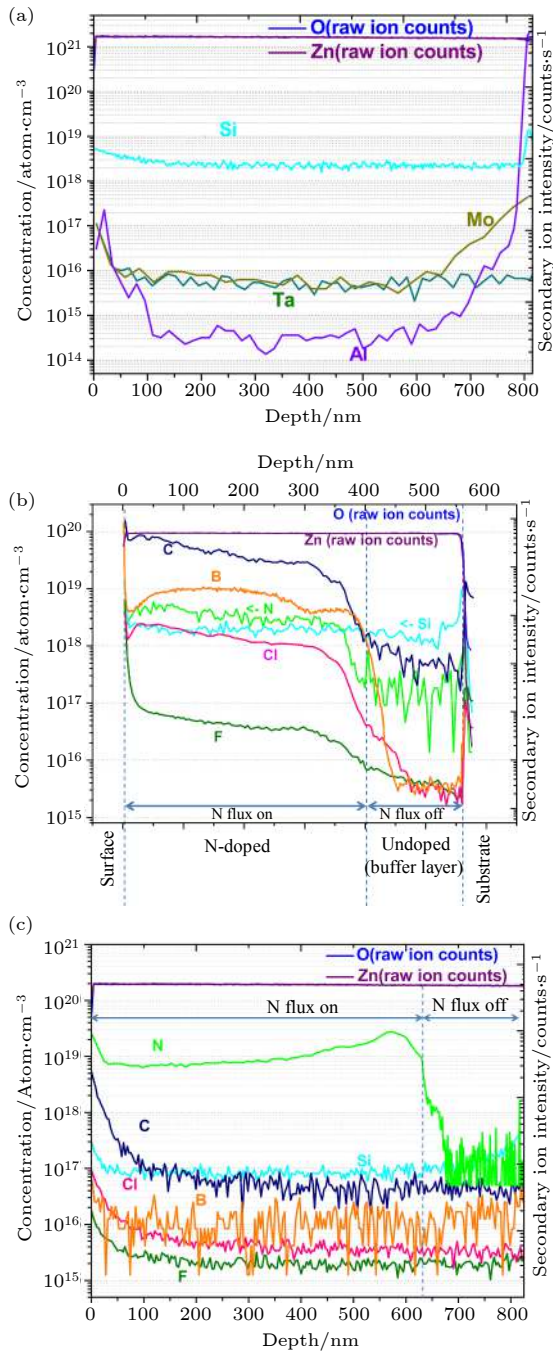


图7 ZnO 薄膜中杂质浓度的深度分布情况 (a) 非故意掺杂层中 Si, Mo, Ta, Al 的分布情况; (b) 氮掺杂层中 C, B, N, Cl, F 的分布情况; (c) 施主型杂质元素经抑制后的纵向分布情况<sup>[79]</sup>

Fig. 7. Depth distribution of impurity concentration in ZnO thin films: (a) Distribution of Si, Mo, Ta and Al in unintentionally doped layers; (b) longitudinal distribution of donor-type impurity elements after suppression<sup>[79]</sup>.

去除, 但是经过抛光和漂洗的 Zn 极性表面会粘附上来自抛光溶液中的二氧化硅颗粒, 并且不能通过用去离子水冲洗表面来除去, 主要原因是在抛光过程中表面可能形成了氢氧化锌层<sup>[81]</sup>. 利用稀盐酸

(HCl:H<sub>2</sub>O = 7:200) 进行表面刻蚀, 不但可以去除表面氢氧化锌层并消除残留硅元素的影响, 而且能够恢复出阶梯状原子台阶的平整表面, 如图 10 所示<sup>[81,82]</sup>. 总之, 结合高温退火和稀盐酸刻蚀过程对于在 ZnO 单晶衬底上制造高质量薄膜至关重要.

利用 MBE 技术外延的 ZnO 基薄膜, 通常采用的是高纯金属源, 如高纯金属 Zn(纯度 7N)、高纯金属 Mg(纯度 6N); 氧源一般是高纯的氧气经过纯化器后纯度能达到 9N, 所以, 来自原料的杂质元素基本可以排除. 然而, MBE 系统中, 承装或者激活这些原料的区域则有可能引入外来杂质, 比如, 基片操作器 (包括样品衬底托和加热区的热屏蔽层)、Knudsen 束源炉中的坩锅 (一般为热解氮化硼 PBN)、射频原子源中的放电管 (氧气一般使用石英材料, 氮气一般使用 PBN 材料). 首先, 考虑样品托和热屏蔽层引入杂质的可能性, 我们的样品托材质为高纯钼 (Mo), 热屏蔽层材质为钽 (Ta), 从图 7(a) 中 SIMS 的深度分布可以看出, ZnO 薄膜中 Ta 的含量极低 ( $< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), 而 Mo 只在外延层与衬底的界面处存在较低含量 ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), 且在外延层内部含量极低 ( $< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), 因此, Mo 的污染可能来自生长前的真空高温处理过程, 但并不影响上层薄膜<sup>[79]</sup>. Kozuka 等<sup>[82]</sup> 起初使用的样品托材质为高温下抗氧化能力较强的铬镍铁合金, 他们利用 SIMS 发现了 ZnO 外延薄膜中存在着如锰 (Mn) 之类的构成样品托材质的杂质元素, 然后, 通过更换成石英作为衬底托的材料, 消除了过渡族金属杂质的影响, 从而获得了在 SIMS 检测下没有镍 (Ni), Mn, 钴 (Co) 和 Mo 等污染元素的 ZnO 薄膜. 另一个最有可能的杂质引入源便是源炉坩锅和射频放电管, 因此, 我们对 ZnO 薄膜进行了非故意掺杂与氮掺杂外延生长, 对薄膜中的杂质元素 (Si, C, B, N, Cl, F) 的深度分布做了系统分析<sup>[79]</sup>. 如图 7(a) 和图 7(b) 所示, 非故意掺杂层中主要的杂质类型为 Si ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), 且其含量与氮掺杂与否无关, 因此, 我们认为 Si 杂质的来源为氧射频原子源中的石英放电管. Akasaka 等<sup>[83]</sup> 的相关研究结果也同样认为 Si 的污染来自氧等离子源. 氮掺杂的 ZnO 薄膜中, C, B, N, Cl, F 杂质都随着氮源快门的打开而出现, 如图 7(b) 所示, 因此, 我们认为这些杂质元素的来源可能为氮射频原子源中的 PBN 放电管. 随后, 通过对放电管进行有针对性的处理, 如图 7(c) 所示, 获得了 Si, C, B, Cl,



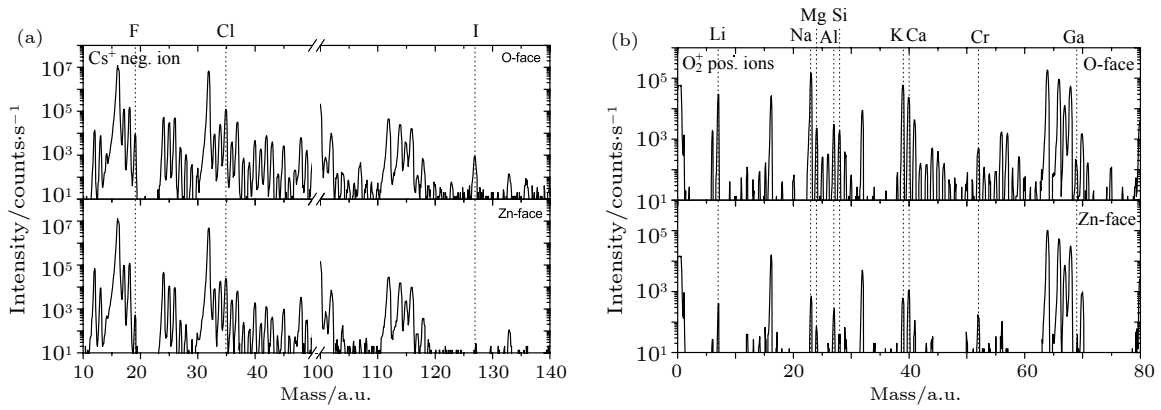


图 8 ZnO 单晶衬底上下外延层中杂质元素的 SIMS 数据<sup>[80]</sup>

Fig. 8. SIMS data of impurity elements in epitaxial layers on ZnO single crystal substrates<sup>[80]</sup>.

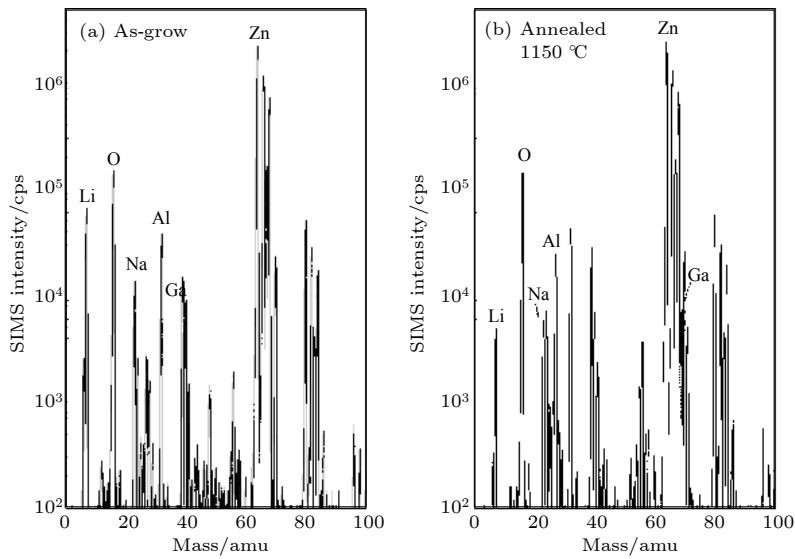


图 9 极性面 ZnO 单晶衬底在氧环境下经 1150 °C 退火 1h 前后, 杂质种类及含量变化情况<sup>[23]</sup>

Fig. 9. Changes in impurity types and contents of O-polar ZnO single crystal substrate after annealing at 1150 °C for 1 hour in an oxygen atmosphere<sup>[23]</sup>.

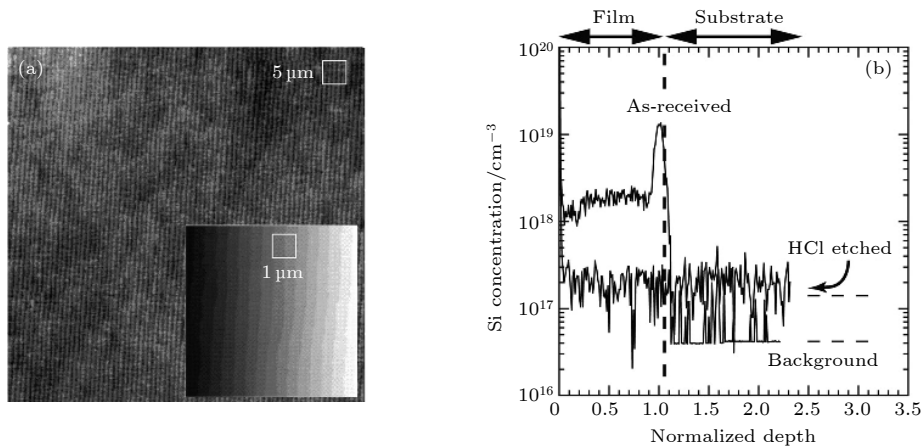


图 10 (a) 稀盐酸刻蚀后的 ZnO 单晶 Zn 极性表面; (b) 稀盐酸刻蚀前后, Si 元素的深度分布<sup>[81,82]</sup>

Fig. 10. (a) Zn polar surface of ZnO single crystal after being etched by dilute hydrochloric acid; (b) depth distribution of Si element before and after being etched dilute hydrochloric acid<sup>[81,82]</sup>.

F 等失主型杂质含量均低于  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  的 ZnO 薄膜, 凸显了受主掺杂剂氮的浓度水平, 同时, 使非故意掺杂的 ZnO 的残余电子浓度降至  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , 为下一步的 p 型掺杂奠定了基础.

### 3.2 原生点缺陷

原生点缺陷是指仅涉及到材料构成元素的缺陷, 包括空位、间隙及反位. II 族氧化物半导体作为化合物半导体材料具有丰富的点缺陷类型, 比如在 ZnO 中, 存在氧空位 ( $V_{\text{O}}$ )、锌空位 ( $V_{\text{Zn}}$ )、氧间隙 ( $\text{O}_i$ )、锌间隙 ( $\text{Zn}_i$ )、反位氧 ( $\text{O}_{\text{Zn}}$ )、反位锌 ( $\text{Zn}_{\text{O}}$ ), 其中  $\text{O}_i$ ,  $\text{O}_{\text{Zn}}$ ,  $\text{Zn}_{\text{O}}$  具有较高的形成能, 因此在通常情况下, 在 ZnO 中的浓度较低, 一般不予考虑.  $V_{\text{O}}$  与  $\text{Zn}_i$  起到施主的作用, 在 p 型掺杂的过程中往往对受主杂质起到补偿的作用, 降低掺杂效率;  $V_{\text{Zn}}$  为受主型缺陷, 其在 n 型重掺杂的 ZnO 中同样起到了补偿中心的作用, 进而限制了 ZnO 基透明导电薄膜电导率的进一步提升. 此外, 近年来, 与  $V_{\text{Zn}}$  有关的复合型受主缺陷态被认为是实现有效 p 型掺杂的可能途径. 正因为原生点缺陷起到如此重要的作用, 多年来, 许多重要的实验与理论相关结果被相继报道 [84–99], 包括缺陷能级结构、实验表征手段、复合型缺陷的构建等等.

#### 3.2.1 施主型原生点缺陷

相关研究表明, 虽然  $\text{Zn}_i$  为浅施主态 [85,86,100], 但是其在 n 型 ZnO 中的形成能较高, 且扩散迁移势垒较低 [100–102], 因此在外延生长过程中, 会向表面扩散, 使得薄膜内部含量较低. 相较之下, 另一种施主型点缺陷  $V_{\text{O}}$  的相关研究则相对较多, 其在 ZnO 中具有较低的形成能, 曾一度被认为是非故意掺杂 ZnO 的 n 型导电来源, 但是一些结果表明,  $V_{\text{O}}$  在 ZnO 中的能级较深, 不易离化产生足够的电子 [86,87]. 然而, 无论  $\text{Zn}_i$  与  $V_{\text{O}}$  的能级深度如何, 其在 p 掺杂 ZnO 中均具有较低的形成能, 起到补偿受主杂质的作用, 是实现空穴导电的不利因素. 因此, 如何在外延生长的过程中, 对其实现有效的抑制也是十分重要的研究方向. 除了调节 O/Zn 束流比, 营造富氧的生长环境等常规手段以外, 我们提出利用非平衡电子富集 Zn 极性外延面的手段 (如图 11 所示), 构建施主型缺陷形成能较高的外延层环境, 实现了对  $V_{\text{O}}$  的抑制, 降低了其对氮的补偿作用 [17].

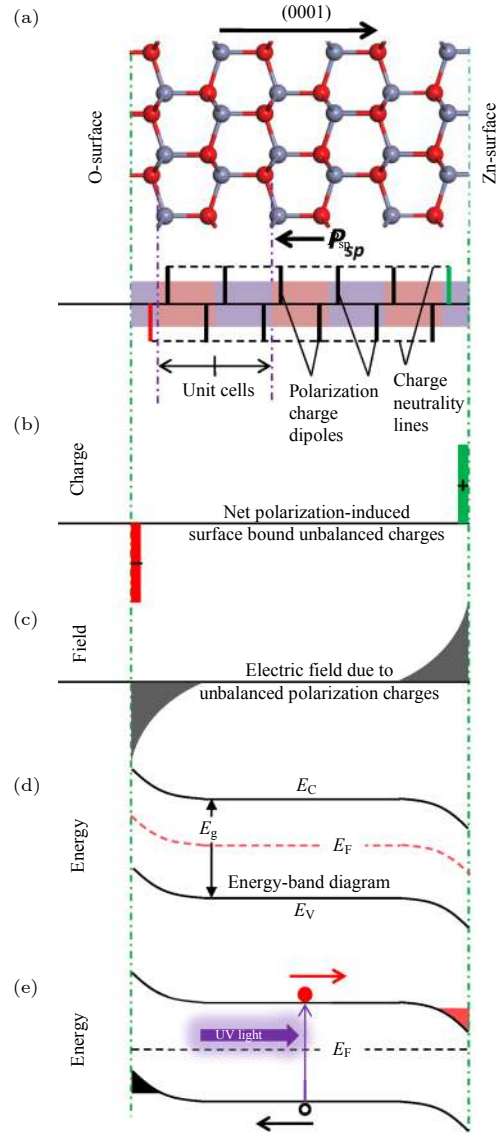


图 11 沿极性表面外延时, Zn 极性与 O 极性表面极化电荷分布情况以及利用光生非平衡载流子构建 Zn 极性表面层富电子环境 [17]

Fig. 11. Zn polar and O polar surface polarized charge distribution along epitaxial surface and Zn polar surface layer rich electronic environment using photogenerated unbalanced carriers [17].

#### 3.2.2 受主型原生点缺陷

在 ZnO 中  $V_{\text{Zn}}$  具有双受主缺陷态, 但其能级较深, 且在 p 型掺杂 ZnO 中的形成能较高, 因此很难直接引入  $V_{\text{Zn}}$  并以此实现空穴型导电 [87]. 与  $V_{\text{Zn}}$  相结合的复合型缺陷态在 ZnO 中则表现出较浅的受主能态, 例如第五主族元素与  $V_{\text{Zn}}$  形成的复合体 [103,104]. 对  $V_{\text{Zn}}$  的有效调控, 将是实现 p 型 ZnO 的一个有价值的途径. 因此, 在外延生长过程中对  $V_{\text{Zn}}$  形成过程的有效控制便显得尤为重要, 我们提

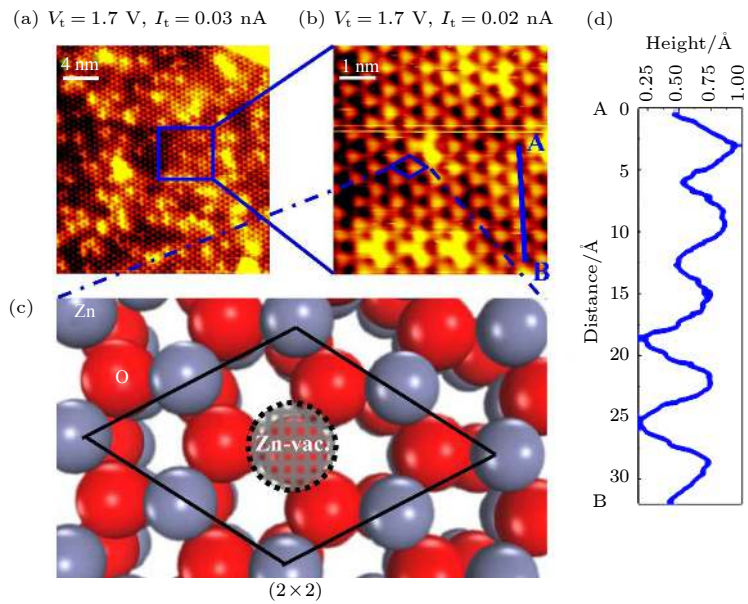


图 12 Zn 极性表面  $(2 \times 2) + V_{Zn}$  重构的 STM 图像及结构示意图<sup>[105]</sup>

Fig. 12. STM image and structure diagram of Zn polar surface  $(2 \times 2) + V_{Zn}$  reconstruction<sup>[105]</sup>.

出了基于 Zn 极性面  $(2 \times 2) + V_{Zn}$  重构的外延表面来实现锌空位的可控引入过程, 如图 12 所示<sup>[105]</sup>, 通过充分的表面弛豫, 实现了富  $V_{Zn}$  的外延表面层环境, 为进一步与受主杂质结合提供了可行途径.

如前所述, ZnO 中空位型点缺陷 ( $V_O$  与  $V_{Zn}$ ) 对掺杂及电学性能具有十分重要的影响. 目前, 可以通过正电子湮没谱 (positron annihilation spectroscopy, PAS)<sup>[106–113]</sup>、电子顺磁共振 (electron paramagnetic resonance, EPR)<sup>[114–118]</sup>、扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM)<sup>[119–122]</sup> 等技术手段, 对空位型点缺陷进行表征. 此外, 还可以通过变温度、变激发功率的常规发光光谱 (photoluminescence, PL; Cathodoluminescence, CL) 等方法<sup>[123–128]</sup>, 对与缺陷相关的发光特性进行表征, 进而确定缺陷态的相关特性 (如离化能等). PAS 是一种用于定性与定量识别固体中具有开放体积缺陷的有效方法, 其对空位型缺陷十分敏感, 灵敏度在  $10^{16}–10^{19} \text{ cm}^{-3}$  范围; EPR 对具有未配对电子的缺陷中心有广泛的选择性和灵敏度, 即使在非常低的浓度下也能对缺陷中心及其环境进行表征. 但是与常规发光光谱手段相同的是, 这些表征手段给出的都是统计后结果, 随着进入更宽带隙范围, 如随着 BeMgZnO 等合金体系研究的深入, 点缺陷类型及组合将变得更为丰富, 为避免遗漏, 针对特定点缺陷及组合的精准表征将有望实现对

较浅缺陷能级的确定, 进而可以通过后续外延过程构建相应能量环境使得特定缺陷浓度占主导地位, 达到调控电学性能的目的. STM 虽然可以针对单一点缺陷进行表征, 但其作用范围为表面层, 体内特定点缺陷的信息获取仍存在难度.

#### 4 P 型掺杂的研究及紫外电致发光

如前所述, 宽禁带 II 族氧化物半导体是实现紫外及深紫外波段发光及低阈值激光器的重要候选材料. 国际上, 围绕其材料特性, 针对发光及激光的概念型器件的设计与研究也已开展多年. Liu 等<sup>[129]</sup> 前期通过构建异质结构, 率先获得了 ZnO 激子型激射现象, 其阈值电流仅为 0.5–0.8 mA, 并通过 Mg 的并入, 实现了激射峰位于 320–340 nm 的电注入短波激光发射<sup>[130]</sup>, 这些结果预示着该材料体系在深紫外波段的重要应用前景. 因而, 针对电学性能的掺杂研究成为目前的核心工作. 以 ZnO 为代表的宽禁带 II 族氧化物半导体的 p 型掺杂研究具有重要价值, 在 BeO-MgO-ZnO 体系中, 由于价带顶主要成分是氧原子的 2p 轨道, 导致其能级水平相对较低, 同时随着 Be, Mg 组分的增大, 带边间距增大, 杂质能级进一步深化, 最终使得受主 (施主) 杂质难以离化; 此外, 较强的自补偿效应更是降低了载流子的产率. 这些核心问题是制约包括 ZnO 在内的宽禁带半导体发展的共同难题. 现

阶段,提升掺杂效率的研究主要集中在掺杂元素的选择与掺杂工艺的改进两个方面.在 ZnO 的 p 型掺杂研究中,包括单一受主元素掺杂以及共掺杂的技术手段.通常情况下,期望掺入的单一受主掺杂元素进入晶格占据 Zn 位或 O 位,常用的掺杂元素主要有替 Zn 位的 I 族元素(如 Li, Na 等)及替 O 位的 V 族元素(如 N, P, As, Sb)<sup>[131–133]</sup>.虽然通过单一元素进行掺杂获得了一些空穴型导电行为,但是保证 p 型的稳定性以及条件的可重复性仍然是难题.此外,在较多的备选掺杂元素中获得 pn 同质结电致发光及激光结果的成功案例不多,目前,报道较多的为 N 和 Sb 两种单一受主掺杂<sup>[134–138]</sup>.其中, Sb 掺杂引入的受主态为  $Sb_{Zn}-2V_{Zn}$  这一较浅的复合型能级态;而 N 掺杂所形成的具体受主能级态目前仍有许多争议<sup>[139–141]</sup>.在 N 杂质构成受主型态的研究中, Liu 等<sup>[104]</sup>创造性地提出了  $N_O-V_{Zn}$  的浅受主缺陷态,并从缺陷形成动力学过程中阐明了从  $N_{Zn}-V_O$  向  $N_O-V_{Zn}$  的转变过程,为 ZnO 的 p 型掺杂提供了一条开创性的途径.利用两种或以上的杂质元素进行共掺杂过程,具有更多的组合与选择,如施主-受主、受主-受主、等电子杂质-受主等<sup>[142,143]</sup>.共掺杂过程除了具有提升受主杂质并入量、增加稳定性以及浅化受主能级的作用外,更重要的是使得受主能级变得更为丰富.我们研究组提出利用 Li-N 双受主杂质,获得了空穴导电较为稳定的 ZnO 薄膜,并以此为基础实现了国际上第一个室温可持续工作的 ZnO 基 pn 同质结发光器件<sup>[144,145]</sup>.来自非故意掺杂引入的施主型杂质的补偿作用以及施主型原生点缺陷的自补偿作用,是进一步阻碍空穴离化及提升电学性能稳定性的不利因素.如前几节所述,我们研究组通过对外延过程与环境的系统分析,实现了对 ZnO 中非故意引入施主型杂质的有效抑制<sup>[79]</sup>;通过对外延过程中表面缺陷的微观动力学过程的调控,制备出了高迁移率、低残余载流子浓度的 ZnO 薄膜,为掺杂研究提供了可重复的实验基础<sup>[105]</sup>;同时,我们通过对 ZnO 极性表面下缺陷与杂质的外延生长动力学过程进行分析,首次提出利用非平衡电子抑制 p 型掺杂过程中的自补偿效应,成功抑制了施主型缺陷的形成<sup>[17]</sup>,以此为基础,实现了稳定的氮掺杂 p 型 ZnO 薄膜,在国际上首次获得了在室温下连续工作超过 300h 的 pn 同质结 LED 器件,其光输出功率达到微瓦量级<sup>[138]</sup>.总之,在掺杂过程中,多种杂

质元素及原生点缺陷的参与会使材料内部引入丰富的杂质能级结构,对不同受主能级的确定不仅是实现材料有效空穴导电的前提,更是进一步研究寻找更宽带隙合金体系中较浅缺陷能级的基础.因而,无论是单一杂质掺杂还是共掺杂,如何引入较浅的复合型缺陷能级是实现导电类型调控的关键.不仅对 p 型掺杂重要,对于在更宽带隙合金体系中的 n 型掺杂也同样重要.

总体上来说,当前 ZnO 的 p 型掺杂研究在理论以及实验上已经比较充分,目前也已经实现了较为稳定的空穴导电性能,获得了近紫外的电致发光器件,然而,若要实现高性能的紫外激光器件,则对空穴的浓度,或者说 p 型电导率提出了更高要求.此外,更为重要的是,在能带工程中随着带隙的增大,相应受主(施主)离化能级进一步深化,加之掺杂过程中自补偿效应变得更为显著,使导电类型及电阻率的调控难度加剧,进而阻碍了该材料体系在深紫外波段的应用.一系列的难题也是其他类型宽禁带半导体材料共同面对的.因此,在宽带隙半导体掺杂的研究中,针对特定缺陷的表征十分重要,包括点缺陷的元素组成、成键与能级情况,即通过针对缺陷物理的研究过程,使得后续电学调控的技术参数调整具有精准的目标.

## 5 总结和展望

综上所述,II 族氧化物半导体具有较大的带隙调节范围,可以覆盖紫外波段的大部分范围,是实现半导体基深紫外光源的重要候选材料.近二十年来,以 ZnO 为代表的宽禁带 II 族氧化物半导体在材料生长、p 型掺杂、发光器件等方面的研究取得了一系列重要进展.然而,若要实现 ZnO 基的激光器件以及更短波长的深紫外发光器件,则对材料的空穴电导率提出了更高要求.受主(施主)能级深化以及自补偿效应极大地限制了材料电学性能的调节范围.因此,现阶段,在结晶质量得到保证以及非故意引入杂质得到抑制的基础之上,针对原生缺陷及掺杂元素的缺陷物理研究,是实现寻找具有较浅离化能缺陷态及抑制自补偿的关键.丰富的缺陷组合情况使得精准的缺陷表征手段成为必要,因此,开发能够识别、表征薄膜内部特定点缺陷的技术手段,将为进一步的掺杂研究提供明确的方向.同时,针对复合型点缺陷的研究,同样为解决离化

能高、自补偿效应严重等宽带隙半导体材料共同面临的难题提供了重要借鉴。

## 参考文献

- [1] Prakash V, Agarwal A, Mussada E K 2019 *Silicon* **11** 1617
- [2] Neubert M, Rudolph P 2001 *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **43** 119
- [3] Mullin J B 2004 *J. Cryst. Growth* **264** 578
- [4] Nakamura S 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 1139
- [5] Akasaki I 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 1119
- [6] Amano H 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 1133
- [7] Liang Y H, Towe E 2018 *Appl. Phys. Rev.* **5** 011107
- [8] Walsh A, Zunger A 2017 *Nat. Mater.* **16** 964
- [9] Chen Y F, Ko H J, Hong S K, Yao T, Segawa Y 2000 *J. Cryst. Growth* **214** 87
- [10] Chen Y F, Ko H J, Hong S K, Yao T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 559
- [11] Fons P, Iwata K, Yamada A, Matsubara K, Niki S, Nakahara K, Tanabe T, Takasu H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1801
- [12] Fons P, Iwata K, Niki S, Yamada A, Matsubara K, Watanabe M 2000 *J. Cryst. Growth* **209** 532
- [13] Liu J S, Shan C X, Wang S P, Sun F, Yao B, Shen D Z 2010 *J. Cryst. Growth* **312** 2861
- [14] Kato H, Miyamoto K, Sano M, Yao T 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4562
- [15] Hong S K, Hanada T, Ko H J, Chen Y F, Yao T, Imai D, Araki K, Shinohara M, Saitoh K, Terauchi M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 115331
- [16] Park J S, Hong S K, Minegishi T, Park S H, In I H, Hanada T, Cho M W, Yao T, Lee J W, Lee J Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 201907
- [17] Xie X H, Li B H, Zhang Z Z, Wang S P, Shen D Z 2018 *Sci. Rep.* **8** 17020
- [18] Helbig R 1972 *J. Cryst. Growth* **15** 25
- [19] Look D C, Reynolds D C, Sizelove J R, Jones R L, Litton C W, Cantwell G, Harsch W C 1998 *Solid State Commun.* **105** 399
- [20] Ohshima E, Ogino H, Niikura I, Maeda K, Sato M, Ito M, Fukuda T 2004 *J. Cryst. Growth* **260** 166
- [21] Maeda K, Sato M, Niikura I, Fukuda T 2005 *Semicond. Sci. Technol.* **20** S49
- [22] Ehrentraut D, Maeda K, Kano M, Fujii K, Fukuda T 2011 *J. Cryst. Growth* **320** 18
- [23] Graubner S, Neumann C, Volbers N, Meyer B K, Blasing J, Krost A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 042103
- [24] Takamizu D, Nishimoto Y, Akasaka S, Yuji H, Tamura K, Nakahara K, Onuma T, Tanabe T, Takasu H, Kawasaki M, Chichibu S F 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 063502
- [25] Kato H, Sano M, Miyamoto K, Yao T 2003 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Lett.* **42** L1002
- [26] Kato H, Sano M, Miyamoto K, Yao T 2003 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **42** 2241
- [27] Park S H, Minegishi T, Lee H J, Oh D C, Ko H J, Chang J H, Yao T 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 053520
- [28] Tsukazaki A, Akasaka S, Nakahara K, Ohno Y, Ohno H, Maryenko D, Ohtomo A, Kawasaki M 2010 *Nat. Mater.* **9** 889
- [29] Nakahara K, Akasaka S, Yuji H, Tamura K, Fujii T, Nishimoto Y, Takamizu D, Sasaki A, Tanabe T, Takasu H, Amaike H, Onuma T, Chichibu S F, Tsukazaki A, Ohtomo A, Kawasaki M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 013501
- [30] Makino T, Segawa Y, Kawasaki M, Ohtomo A, Shiroki R, Tamura K, Yasuda T, Koinuma H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1237
- [31] Choopun S, Vispute R D, Yang W, Sharma R P, Venkatesan T, Shen H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1529
- [32] Sharma A K, Narayan J, Muth J F, Teng C W, Jin C, Kvit A, Kolbas R M, Holland O W 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3327
- [33] Teng C W, Muth J F, Ozgur U, Bergmann M J, Everitt H O, Sharma A K, Jin C, Narayan J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 979
- [34] Coli G, Bajaj K K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2861
- [35] Ohtomo A, Shiroki R, Ohkubo I, Koinuma H, Kawasaki M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 4088
- [36] Vashaei Z, Minegishi T, Suzuki H, Hanada T, Cho M W, Yao T, Setiawan A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 054911
- [37] Tanaka H, Fujita S, Fujita S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 192911
- [38] Zheng Q H, Huang F, Ding K, Huang J, Chen D G, Zhan Z B, Lin Z 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 221112
- [39] Wang L K, Ju Z G, Zhang J Y, Zheng J, Shen D Z, Yao B, Zhao D X, Zhang Z Z, Li B H, Shan C X 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 131113
- [40] Xie X H, Zhang Z Z, Li B H, Wang S P, Jiang M M, Shan C X, Zhao D X, Chen H Y, Shen D Z 2014 *Opt. Express* **22** 246
- [41] Ju Z G, Shan C X, Yang C L, Zhang J Y, Yao B, Zhao D X, Shen D Z, Fan X W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 101902
- [42] Ju Z G, Shan C X, Jiang D Y, Zhang J Y, Yao B, Zhao D X, Shen D Z, Fan X W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 173505
- [43] Kaneko K, Onuma T, Tsumura K, Uchida T, Jimno R, Yamaguchi T, Honda T, Fujita S 2016 *Appl. Phys. Express* **9** 111102
- [44] Onuma T, Ono M, Ishii K, Kaneko K, Yamaguchi T, Fujita S, Honda T 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 061903
- [45] Kaneko K, Tsumura K, Ishii K, Onuma T, Honda T, Fujita S 2018 *J. Electron. Mater.* **47** 4356
- [46] Wen M C, Lu S A, Chang L, Chou M M C, Ploog K H 2017 *J. Cryst. Growth* **477** 169
- [47] Ryu Y R, Lee T S, Lubguban J A, Corman A B, White H W, Leem J H, Han M S, Park Y S, Youn C J, Kim W J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 052103
- [48] Kim W J, Leem J H, Han M S, Ryu Y R, Lee T S 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 096104
- [49] Su L X, Zhu Y, Chen M M, Zhang Q L, Su Y Q, Ji X, Wu T Z, Gui X C, Xiang R, Tang Z K 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 072104
- [50] Jeong T S, Han M S, Kim J H, Bae S J, Youn C J 2007 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **40** 370
- [51] Chen M M, Xiang R, Su L X, Zhang Q L, Cao J S, Zhu Y, Gui X C, Wu T Z, Tang Z K 2012 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **45** 455101
- [52] Ye D Q, Mei Z X, Liang H L, Liu Y L, Azarov A, Kuznetsov A, Du X L 2014 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **47** 175102
- [53] Park S H, Ahn D 2014 *Physica B* **441** 12
- [54] Su L X, Zhu Y, Zhang Q L, Chen M M, Wu T Z, Gui X C, Pan B C, Xiang R, Tang Z K 2013 *Appl. Surf. Sci.* **274** 341
- [55] Yong D Y, He H Y, Su L X, Zhu Y, Tang Z K, Pan B C 2014 *J. Alloys Compd.* **608** 197
- [56] Ding K, Ullah M B, Avrutin V, Ozgur U, Morkoc H 2017

- Appl. Phys. Lett.* **111** 182101
- [57] Gorczyca I, Teisseyre H, Suski T, Christensen N E, Svane A 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 215704
- [58] Toporkov M, Demchenko D O, Zolnai Z, Volk J, Avrutin V, Morkoc H, Ozgur U 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 095311
- [59] Toporkov M, Avrutin V, Okur S, Izyumskaya N, Demchenko D, Volk J, Smith D J, Morkoc H, Ozgur U 2014 *J. Cryst. Growth* **402** 60
- [60] Yang C, Li X M, Gao X D, Cao X, Yang R, Li Y Z 2010 *J. Cryst. Growth* **312** 978
- [61] Toporkov M, Ullah M B, Demchenko D O, Avrutin V, Morkoc H, Ozgur U 2017 *J. Cryst. Growth* **467** 145
- [62] Ullah M B, Avrutin V, Nakagawara T, Hafiz S, Altuntas I, Ozgur U, Morkoc H 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 185704
- [63] Roessler D M, Walker W C 1967 *Phys. Rev.* **159** 733
- [64] Cordero B, Gomez V, Platero-Prats A E, Reves M, Echeverria J, Cremades E, Barragan F, Alvarez S 2008 *Dalton Trans.* **21** 2832
- [65] Ashrafi A, Jagadish C 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 071101
- [66] Zhu Y, Chen M M, Su L X, Su Y Q, Ji X, Gui X C, Tang Z K 2014 *J. Alloys Compd.* **616** 505
- [67] Chen M M, Zhu Y, Su L X, Zhang Q L, Chen A Q, Ji X, Xiang R, Gui X C, Wu T Z, Pan B C, Tang Z K 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 202103
- [68] Freysoldt C, Grabowski B, Hickel T, Neugebauer J, Kresse G, Janotti A, Van de Walle C G 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 253
- [69] Kohan A F, Ceder G, Morgan D, Van de Walle C G 2000 *Phys. Rev. B* **61** 15019
- [70] Sokol A A, French S A, Bromley S T, Catlow C R A, van Dam H J J, Sherwood P 2007 *Faraday Discuss.* **134** 267
- [71] Lyons J L, Janotti A, Van de Walle C G 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 252105
- [72] Wang L G, Zunger A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 256401
- [73] Duan X M, Stampfl C, Bilek M M M, McKenzie D R 2009 *Phys. Rev. B* **79** 235208
- [74] Urban D F, Korner W, Elsasser C 2016 *Phys. Rev. B* **94** 075140
- [75] Puchala B, Morgan D 2012 *Phys. Rev. B* **85** 195207
- [76] Limpijumngong S, Zhang S B, Wei S H, Park C H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 155504
- [77] Li J, Wei S H, Li S S, Xia J B 2006 *Phys. Rev. B* **74** 081201
- [78] Gai Y Q, Li J B, Li S S, Xia J B, Yan Y F, Wei S H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 153201
- [79] Xie X H, Li B H, Zhang Z Z, Shen D Z 2018 *AIP Adv.* **8** 035115
- [80] Lautenschlaeger S, Sann J, Volbers N, Meyer B K, Hoffmann A, Haboecck U, Wagner M R 2008 *Phys. Rev. B* **77** 144108
- [81] Akasaka S, Nakahara K, Yuji H, Tsukazaki A, Ohtomo A, Kawasaki M 2011 *Appl. Phys. Express* **4** 035701
- [82] Kozuka Y, Tsukazaki A, Kawasaki M 2014 *Appl. Phys. Rev.* **1** 011303
- [83] Akasaka S, Tsukazaki A, Nakahara K, Ohtomo A, Kawasaki M 2011 *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 080215
- [84] Oba F, Choi M, Togo A, Tanaka I 2011 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **12** 034302
- [85] Ellmer K, Bikowski A 2016 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **49** 413002
- [86] McCluskey M D, Jokela S J 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 071101
- [87] Janotti A, Van de Walle C G 2009 *Rep. Prog. Phys.* **72** 126501
- [88] Janotti A, Van de Walle C G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165202
- [89] Oba F, Togo A, Tanaka I, Paier J, Kresse G 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245202
- [90] Oba F, Nishitani S R, Isotani S, Adachi H, Tanaka I 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 824
- [91] Borseth T M, Svensson B G, Kuznetsov A Y, Klason P, Zhao Q X, Willander M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262112
- [92] Look D C, Leedy K D, Vines L, Svensson B G, Zubiaga A, Tuomisto F, Doust D R, Brillson L J 2011 *Phys. Rev. B* **84** 115202
- [93] Vidya R, Ravindran P, Fjellvag H, Svensson B G, Monakhov E, Ganchenkova M, Nieminen R M 2011 *Phys. Rev. B* **83** 045206
- [94] Ton-That C, Weston L, Phillips M R 2012 *Phys. Rev. B* **86** 115205
- [95] Alkauskas A, Pasquarello A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 125206
- [96] Knutsen K E, Galeckas A, Zubiaga A, Tuomisto F, Farlow G C, Svensson B G, Kuznetsov A Y 2012 *Phys. Rev. B* **86** 121203
- [97] Can M M, Shah S I, Doty M F, Haughn C R, Firat T 2012 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **45** 195104
- [98] Kim D H, Lee G W, Kim Y C 2012 *Solid State Commun.* **152** 1711
- [99] Travlos A, Boukos N, Chandrinou C, Kwack H S, Dang L S 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 104307
- [100] Selim F A, Weber M H, Solodovnikov D, Lynn K G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 085502
- [101] Erhart P, Albe K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 201918
- [102] Vlasenko L S, Watkins G D 2005 *Phys. Rev. B* **72** 035203
- [103] Liu H Y, Izyumskaya N, Avrutin V 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 033706
- [104] Liu L, Xu J L, Wang D D, Jiang M M, Wang S P, Li B H, Zhang Z Z, Zhao D X, Shan C X, Yao B, Shen D Z 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 215501
- [105] Xie X H, Li B H, Zhang Z Z, Shen D Z 2017 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **50** 325304
- [106] Sanyal D, Roy T K, Chakrabarti M, Dechoudhury S, Bhowmick D, Chakrabarti A 2008 *J. Phys.-Condes. Matter* **20** 045217
- [107] Ono R, Togimitsu T, Sato W 2015 *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **303** 1223
- [108] Khan E H, Weber M H, McCluskey M D 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 017401
- [109] Makkonen I, Korhonen E, Prozhcheva V, Tuomisto F 2016 *J. Phys.-Condes. Matter* **28** 224002
- [110] Chakrabarti M, Jana D, Sanyal D 2013 *Vacuum* **87** 16
- [111] Sarkar A, Chakrabarti M, Ray S K, Bhowmick D, Sanyal D 2011 *J. Phys.-Condes. Matter* **23** 155801
- [112] Zubiaga A, Garcia J A, Plazaola F, Tuomisto F, Zuniga-Perez J, Munoz-Sanjose V 2007 *Phys. Rev. B* **75** 205305
- [113] Chen Z Q, Betsuyaku K, Kawasuso A 2008 *Phys. Rev. B* **77** 113204
- [114] Erdem E 2017 *Nanoscale* **9** 10983
- [115] Lambrecht W R L, Boonchun A 2013 *Phys. Rev. B* **87** 195207
- [116] Parashar S K S, Murty B S, Repp S, Weber S, Erdem E 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 113712
- [117] Vlasenko L S 2010 *Appl. Magn. Reson.* **39** 103
- [118] Vlasenko L S 2009 *Physica B* **404** 4774
- [119] Zheng H, Weismann A, Berndt R 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 226101
- [120] Xu H, Dong L, Shi X Q, Van Hove M A, Ho W K, Lin N, Wu H S, Tong S Y 2014 *Phys. Rev. B* **89** 235403
- [121] Stavale F, Niluis N, Freund H J 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4**

- 3972
- [122] Dulub O, Boatner L A, Diebold U 2002 *Surf. Sci.* **519** 201
- [123] Zubiaga A, Garcia J A, Plazaola F, Tuomisto F, Saarinen K, Zuniga Perez J, Munoz-Sanjose V 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 053516
- [124] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 943
- [125] Dong Y F, Tuomisto F, Svensson B G, Kuznetsov A Y, Brillson L J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 081201
- [126] Reshchikov M A 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 012010
- [127] Zhu L C, Lockrey M, Phillips M R, Cuong T T 2018 *Phys. Status Solidi A-Appl. Mat.* **215** 1800389
- [128] Wu X L, Siu G G, Fu C L, Ong H C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2285
- [129] Liu X Y, Shan C X, Zhu H, Li B H, Jiang M M, Yu S F, Shen D Z 2015 *Sci. Rep.* **5** 13641
- [130] Zhu H, Shan C X, Li B H, Zhang Z Z, Shen D Z, Choy K L 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 2848
- [131] McCluskey M D, Corolewski C D, Lv J P, Tarun M C, Teklemichael S T, Walter E D, Norton M G, Harrison K W, Ha S 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 112802
- [132] Fan J C, Sreekanth K M, Xie Z, Chang S L, Rao K V 2013 *Prog. Mater. Sci.* **58** 874
- [133] Reynolds J G, Reynolds C L 2014 *Adv. Condens. Matter Phys.* **2014** 457058
- [134] Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, Ohtani M, Makino T, Sumiya M, Ohtani K, Chichibu S F, Fuke S, Segawa Y, Ohno H, Koinuma H, Kawasaki M 2005 *Nat. Mater.* **4** 42
- [135] Jiao S J, Zhang Z Z, Lu Y M, Shen D Z, Yao B, Zhang J Y, Li B H, Zhao D X, Fan X W, Tang Z K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 031911
- [136] Chu S, Olmedo M, Yang Z, Kong J Y, Liu J L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 181106
- [137] Chu S, Wang G P, Zhou W H, Lin Y Q, Chernyak L, Zhao J Z, Kong J Y, Li L, Ren J J, Liu J L 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 506
- [138] Xie X H, Li B H, Zhang Z Z, Shen D Z 2018 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **51** 225104
- [139] Stehr J E, Wang X J, Filippov S, Pearton S J, Ivanov I G, Chen W M, Buyanova I A 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 103509
- [140] Yong D Y, He H Y, Tang Z K, Wei S H, Pan B C 2015 *Phys. Rev. B* **92** 235207
- [141] Chavillon B, Cario L, Renaud A, Tessier F, Chevire F, Boujtita M, Pellegrin Y, Blart E, Smeigh A 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 464
- [142] Ye Z Z, He H P, Jiang L 2018 *Nano Energy* **52** 527
- [143] Chen A Q, Zhu H, Wu Y Y, Chen M M, Zhu Y, Gui X C, Tang Z K 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 3696
- [144] Sun F, Shan C X, Li B H, Zhang Z Z, Shen D Z, Zhang Z Y, Fan D 2011 *Opt. Lett.* **36** 499
- [145] Liu J S, Shan C X, Shen H, Li B H, Zhang Z Z, Liu L, Zhang L G, Shen D Z 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 011106

SPECIAL TOPIC—In commemoration of the 100th anniversary of the birth of Kun Huang

# Point defects: key issues for II-oxides wide-bandgap semiconductors development\*

Xie Xiu-Hua<sup>1)</sup> Li Bing-Hui<sup>1)</sup> Zhang Zhen-Zhong<sup>1)</sup> Liu Lei<sup>1)</sup>  
Liu Ke-Wei<sup>1)</sup> Shan Chong-Xin<sup>2)</sup> Shen De-Zhen<sup>1)†</sup>

1) (*State Key Laboratory of Luinescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China*)

2) (*Zhengzhou University, School of Physics and Engineering, Zhengzhou 450001, China*)

( Received 8 July 2019; revised manuscript received 6 August 2019 )

## Abstract

II-oxides wide-bandgap semiconductor, including the beryllium oxide (BeO), magnesium oxide (MgO), zinc oxide (ZnO), have large exciton binding energy (ZnO 60 meV, MgO 80 meV), high optical gain (ZnO 300 cm<sup>-1</sup>) and wide tunable band gap (3.37 eV ZnO, MgO 7.8 eV, BeO 10.6 eV), which are the advantages of achieving low-threshold laser devices in the ultraviolet wavelength. It is also one of the important candidates to replace the traditional gas arc lamp (such as mercury lamp, deuterium lamp, excimer lamp, xenon lamp etc.) as the source of deep ultraviolet and even vacuum ultraviolet. Although, during the past decades, the ZnO-based pn homojunction devices have made great progress in the near-UV electroluminescence, but as the band gap broadens, the acceptor (or donor) ionization energy becomes higher (On the order of hundreds meV), which causing the room temperature equivalent thermal energy (26 meV) cannot make the impurities ionizing effectively. In addition, the self-compensation effect in the doping process further weakens the carrier yield. These above drawbacks have become the bottleneck that hinders II-oxides wide-bandgap semiconductor from achieving ultraviolet laser devices and expanding to shorter wavelengths, and are also a common problem faced by other wide-bandgap semiconductor materials. The regulation of the electrical and luminescent properties of materials often depends on the control of critical defect states. The rich point defects and their combination types make the II-oxides wide-bandgap semiconductors an important platform for studying defect physics. For the identification and characterization of specific point defects, it is expected to discover and further construct shallower defect states, which will provide a basis for the regulation of electrical performance. In this paper, recent research results of II-oxides wide-bandgap semiconductors will be described from three aspects: high-quality epitaxial growth, impurity and point defects, p-type doping and ultraviolet electroluminescence. Through the overview of related research works, II-oxides wide-bandgap semiconductors are clarified as deep ultraviolet light sources materials. Meanwhile, indicates that the key to the regulation of electrical performance in the future lies in the regulation of point defects.

**Keywords:** wide-bandgap, point defects, doping, ionization energy

**PACS:** 78.40.Fy, 33.20.Lg, 85.40.Ry, 05.70.Np

**DOI:** 10.7498/aps.68.20191043

\* Project supported by the National Key Scientific Instrument and Equipment Development Project of China (Grant No. 11727902) and the Excellent Young Scientists Fund of Jilin Province, China (Grant No. 20190103042JH).

† Corresponding author. E-mail: shendz@ciomp.ac.cn