

文章编号:1007-5321(2025)05-0098-07

DOI:10.13190/j.jbupt.2024-202

稀土铒元素掺杂氧化镓的结构特性和荧光发光性能研究

程添翼¹, 安宇², 朱慧平³, 张杨², 吴真平¹

(1. 北京邮电大学 物理科学与技术学院, 北京 100876; 2. 南开大学 现代光学所, 天津 300071;
3. 中国科学院 微电子研究所, 北京 100029)

摘要: 稀土掺杂氧化镓(Ga_2O_3)的发光特性近年来备受关注, 因其在光电子和半导体器件中的广泛应用潜力。本研究通过固相烧结法制备了5种不同铒(Er^{3+})掺杂浓度的 Ga_2O_3 块体材料, 并对其晶体结构、微观形貌、荧光特性和掺杂浓度的影响进行了系统研究。结果表明, Er^{3+} 不仅以替位掺杂形式取代了 Ga^{3+} , 还形成了新的铒镓石榴石($\text{Er}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$)相。随着掺杂浓度的增加, $\text{Er}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 相的含量也逐渐增加, 且伴随发光强度的线性增强。然而, 1.00 at% 替位掺杂样品在红绿光区的发光强度反而低于0.75 at%的 $\text{Er}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 相样品, 证明 $\text{Er}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 相的发光性能优于替位掺杂。

关键词: 铒掺杂; 氧化镓; 固相烧结; 荧光发光; 铒镓石榴石

中图分类号: O436

文献标志码: A

Study on the Structural Characteristics and Photoluminescence Properties of Erbium-Doped Gallium Oxide

CHENG Tianyi¹, AN Yu², ZHU Huiping³, ZHANG Yang², WU Zhenping¹

(1. School of Physical Science and Technology, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China;
2. Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071, China;
3. Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: The luminescent properties of gallium oxide (Ga_2O_3) doped with rare-earth erbium (Er^{3+}) have gained significant attention due to their potential in optoelectronic and semiconductor applications. In this study, five Ga_2O_3 bulk materials with varying erbium doping concentrations were prepared using solid-phase sintering. The crystal structure, micro-morphology, fluorescence characteristics, and the effect of doping concentration were systematically examined. The results show that Er^{3+} substitutes Ga^{3+} and also forms a new erbium-gallium garnet ($\text{Er}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) phase. As the doping concentration increases, the content of the garnet phase rises, leading to a linear increase in luminescence intensity. However, the sample with 1.00 at% erbium doping shows lower red-green luminescence intensity compared to the 0.75 at% sample dominated by the garnet phase, indicating that the erbium-gallium garnet phase offers superior fluorescence performance in these regions compared to the substitutional doping phase.

Key words: erbium doping; gallium oxide; solid state sintering; fluorescence; erbium gallium garnet

氧化镓(Ga_2O_3 , gallium oxide)由于其在电学与光学方面的优异性能, 自1952年首次在 Al_2O_3 -

Ga_2O_3 - H_2O 体系相平衡的报道中被提出以来, 一直是材料科学领域的研究热点之一^[1]。 Ga_2O_3 具有多

收稿日期: 2024-10-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(12074044)

作者简介: 程添翼(2000—), 男, 硕士生。

通信作者: 吴真平(1984—), 男, 教授, 博士生导师, 邮箱: zhenpingwu@bupt.edu.cn。

种晶型,包括菱方晶型 α 、单斜晶型 β 、缺陷尖晶石晶型 γ 和正交晶型 ϵ ^[2]。在这些多晶型中,近年来最受关注的是单斜结构的 β -Ga₂O₃,因为它是最稳定的晶型。作为一种新兴的超宽禁带半导体材料,Ga₂O₃ 具有约 4.9 eV 的带隙宽度,加上超高的耐压能力 (~8 MV/cm),在深紫外光电器件和高电压高功率电力器件领域均有着巨大的应用潜力^[3-7]。

近年来,已有大量关于 Ga₂O₃ 掺杂的研究。例如,Nogales 等^[8]研究了 Er 掺杂的发光机理和能量传递过程;Wu 等^[9]研究了 Nd 掺杂的激发机制。此外,还有 Pang 等^[10]制备了 Dy 和 Li 共掺杂的 Ga₂O₃ 发光薄膜,发现共掺杂可以显著增强发光强度;Fujihara 等^[11]研究了 Cr 掺杂的 Ga₂O₃ 光致发光 (PL, photo luminescence) 特性,发现掺杂 Cr 可以抑制原始 Ga₂O₃ 材料中的绿色特征发光峰;Luchechko 等^[12]研究了 Cr 和 Mg 共掺杂的 β -Ga₂O₃ 单晶的热释光特性;Wang 等^[13]通过蒙特卡罗模拟研究了 Mn 掺杂体系的稳定性。而 Xia 等^[14]研究了 Cr 掺杂对 Ga₂O₃ 光谱从多中心到单中心发射的调控。在所有这些掺杂体系中,Er 掺杂发光材料的研究尤为重要,已成为过去 40 年来的热点之一。1983 年 Ennen^[15]首次提出了稀土离子在半导体材料中的发光特性,研究发现由于掺杂后外层电子的屏蔽效应,Er 不论掺杂在何种基质材料中,其⁴I_{13/2}-⁴I_{15/2} 能级跃迁的发光波长均在 1.53 μ m 附近。此波长对于光纤通信具有重要意义,因为 1.53 μ m 波段对应石英光纤中最低的通信损耗窗口,极大地吸引了研究者的关注^[16]。2016 年,Wu 等^[17]研究了 Er 掺杂的 β -Ga₂O₃ 薄膜的深紫外光导与近红外特性;2021 年 Yang 等^[18]则在硅上制备了 Er 掺杂 Ga₂O₃ 的纳米薄膜,实现了 1.53 μ m 的强电致发光。最新研究表明,氧空位对 Er 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜的光学和电学性能也有显著影响^[19]。在发光领域,Ga₂O₃ 的超宽禁带与 Er 元素的屏蔽效应相互匹配,Ga₂O₃ 的超宽禁带能够有效抑制 Er 发光的温度淬灭现象,并提高其发光中心的浓度,在需要高效光源的光电集成、生物医学、发光二极管(LED, light emitting diode) 发光等领域展现出巨大的应用潜力。随着光电技术的快速发展,对于高效、稳定的光电器件需求日益增加。Ga₂O₃ 是一种具有宽禁带的半导体材料,通过掺杂 Er 离子,可以调控其光电特性,这对于开发新型光电器件具有重要意义。目前,国内外对于 Ga₂O₃ 的

研究大多集中在功率器件^[20-22]。因此,进一步系统研究 Er 掺杂 Ga₂O₃ 的发光特性,对促进高性能 Ga₂O₃ 光电器件的开发具有重要意义。

相比离子注入或薄膜外延法^[23-26],固相烧结法在稀土掺杂 Ga₂O₃ 发光材料的制备中具有优势,因为其能够精确控制掺杂浓度、烧结温度和时间,有助于更好地理解不同掺杂浓度对晶体结构和物理性能的影响。因此,本研究采用固相烧结法制备了 5 种不同 Er 掺杂浓度的 β -Ga₂O₃ 块体材料,通过 X 射线衍射 (XRD, X-ray powder diffractometer)、扫描电镜 (SEM, scanning electron microscope)、能量色散谱 (EDS, energy dispersive spectroscopy)、PL 等技术,系统研究了 Er 掺杂对 Ga₂O₃ 晶格结构与荧光发光性能的影响。

1 实验设计与分析

本研究制备了 5 种不同 Er 掺杂浓度的 Ga₂O₃ 样品,掺杂浓度分别为 0.50 at%, 0.75 at%, 1.00 at%, 1.25 at%, 1.50 at%。所用材料为纯度 99.99% 的 Ga₂O₃ 与纯度 99.95% 的 Er₂O₃ 粉末。根据相对原子质量, Ga₂O₃ 分子摩尔质量为 187.44 g/mol, Er₂O₃ 分子摩尔质量为 382.52 g/mol, 已知 Ga₂O₃ 粉末密度为 6.44 g/cm³, Er₂O₃ 粉末密度为 8.64 g/cm³, 按照 3.50 cm³ 最终体积可计算 Er₂O₃ 质量分数为

$$\omega_x = \frac{382.52xn}{382.52xn + 187.44(1-x)n} \quad (1)$$

其中: x 为摩尔浓度, n 为物质的量。由质量分数及密度可知 Er₂O₃ 体积分数为

$$\varphi_x = \frac{\frac{m\omega_x}{8.64}}{\frac{m\omega_x}{8.64} + \frac{m(1-\omega_x)}{6.44}} \quad (2)$$

其中: m 为质量, ω 为质量分数, x 为摩尔浓度,化简可得 Er₂O₃ 质量为 $m_1 = 3.5 \times 8.64\varphi_x$, Ga₂O₃ 质量为 $m_2 = 3.5 \times 6.44(1 - \varphi_x)$ 。结果如表 1 所示。

表 1 制备不同 Er 掺杂浓度的 β -Ga₂O₃ 块体所需材料

材料	掺杂质量				
	0.50 at%	0.75 at%	1.00 at%	1.25 at%	1.50 at%
Ga ₂ O ₃	22.369 03	22.283 91	22.198 87	22.114 23	22.029 71
Er ₂ O ₃	0.229 37	0.343 71	0.457 66	0.571 22	0.684 61

将称量好的粉末放入研钵中,进行约 60 min 的均匀研磨,可以保证其混合均匀。接着,加入约 0.4 mL 聚乙烯醇(PVA, polyvinyl alcohol)粘合剂,并继续研磨,直到粉末与粘合剂混合均匀。然后将适量的混合粉末加入粉末压片机模具中,匀速缓慢加压至 15 t,并保持 8 min 使其定型不会松散。最终得到直径 2.5 cm、厚度约 0.5 cm 的初步定型样品。固相烧结过程在马弗炉中进行。首先,以 10 °C/min 的升温速率从室温加热至 300 °C,维持该温度 30 min。接着,继续以相同的速率升温至 600 °C,并保持 30 min,之后进一步升温至 900 °C,保持 60 min。随后,温度被提升至 1 450 °C,并保温 90 min。进入降温阶段,样品在 60 min 内降至 800 °C,在 800 °C 保持 30 min 后,最终自然冷却至室温。采用这种阶梯式升降温方法,一方面有助于在烧结过程中排除 PVA 粘合剂,另一方面避免了温度的骤然变化对材料结构产生不利影响。

烧结完成的样品使用 BRUKER D8 XRD 设备进行测试,使用 Cu 靶 K α 射线, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 2θ 的范围为 10° ~ 80°,扫描速度为 10°/min,工作电流和电压分别为 40 mA 和 40 kV,将样品台置入测试腔,确保样品表面与仪器中心轴对齐。启动测试程序,选择 θ - θ 扫描模式,并实时监测衍射图谱,检查是否存在异常峰形或噪声。样品的微观形貌与成分通过捷克 TESCAN MIRA LMS 进行 SEM 和 EDS 测试,样品测试前经切割、抛光处理,使用离子溅射仪在表面均匀喷镀 5 nm 厚铂层以增强导电性。随后将样品固定于导电胶上,并装入扫描电镜样品室。测试在真空度优于 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 条件下进行,选取加速电压 15 kV。通过二次电子(SE, secondary electrons)探测器采集表面形貌图像,局部区域采用背散射电子(BSE, back scattered electron)模式分析成分衬度。为减少电荷积累,高倍成像时开启低真空模式(压力 50 Pa)。PL 测量采用普林斯顿 Acton Spectra Pro-300i 系统,使用 Xe 灯(~450 W)作为激发光源,激发波长为 255 nm,将处理好的样品放置于荧光光谱仪的样品台上,调整样品位置,确保激发光能够垂直且均匀地照射在样品表面。选择合适的激发光源,设定激发波长,保证采集到的荧光信号稳定且准确。

又根据布拉格公式

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

其中: d 为晶面间距, θ 为入射夹角, λ 为 X 射线波长。

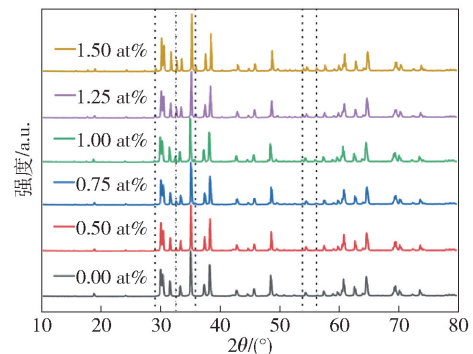
以及单斜晶系晶面间距计算公式

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac} \quad (4)$$

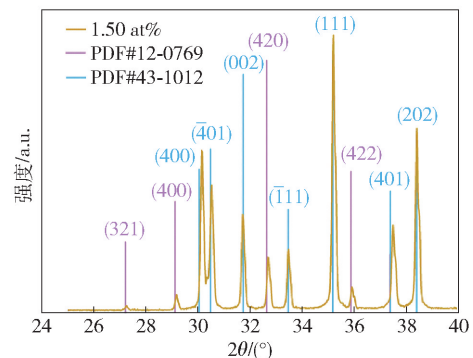
其中: h, k, l 分别为晶面指数, a, b, c 为晶格常数, β 为 a 轴与 c 轴之间的夹角,则可以此分析样品晶格间距与变化趋势。

2 实验表征与讨论

图 1(a) 显示了不同 Er 掺杂浓度下的 Ga_2O_3 样品的 XRD 图。可以清晰地看到,与未掺杂的纯 Ga_2O_3 相比,掺杂样品中出现了杂峰,且随着掺杂浓度的增加,这些杂峰变得更加明显。这表明样品中不仅发生了 Er^{3+} 对 Ga^{3+} 的替位掺杂,还伴随着 Er_2O_3 与 Ga_2O_3 的反应,形成了新的相。图 1(b) 通过与标准粉末衍射文件(PDF, powder diffraction file)卡片的对比,可见 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的主峰与 PDF 43-1012 卡片非常吻合,而新增的杂峰与 PDF 12-0769 卡片匹配,这表明该新相为铒镓石榴石($\text{Er}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, erbium-gallium garnet),简称 ErGG。此外,未观测到 Er_2O_3 的峰,表明 Er 完全参与了 Ga_2O_3 的反应。XRD 数据显示,样品的主峰对应 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (111) 晶面,2 个次峰为 (400) 和 (-401),说



(a) 不同Er掺杂浓度 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品的XRD图谱



(b) 1.50 at% Er掺杂浓度样品的XRD标准卡片对比

图 1 Er 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶格表征

明在实验条件下晶体具有高度择优取向,且不会随着掺杂浓度提高而发生改变,同时晶体的结晶度较高,峰的宽度较窄。

图 2 呈现了不同掺杂浓度样品 (111) 主峰的位置变动情况。通过观察,可以发现 Er 的掺杂和新相 ErGG 的生成对 Ga_2O_3 的晶体结构产生了影响,但这一影响并未完全遵循理论预测。尽管 Er 离子的半径 (0.88 \AA) 大于 Ga 离子在四面体位置 (0.47 \AA) 和八面体位置 (0.62 \AA) 的半径,理论上掺杂后应导致晶格常数增大,进而根据布拉格公式,主峰位置应向左偏移,且偏移程度应随掺杂浓度的增加而增大。然而,实际情况是,仅 1.00 at% 掺杂浓度的样品主峰位置向左偏移,其余样品的主峰位置则出现了不同程度的向右偏移,并且这种偏移的幅度随着掺杂浓度的变化呈现出一定的规律性,则可以通过 XRD 峰位即 θ 的偏移计算晶格参数和晶胞体积的变化。计算结果如表 2 所示,表明除 1.00 at% 浓度样品外,晶格常数与晶胞体积都随掺杂浓度增大而减小。这种异常位移现象可能是由于 ErGG 相的影响所致。

ErGG 在晶体的棱角和空隙中形成圆形晶粒,并对周围晶格施加压力,导致晶格常数减小。这一现象也在 SEM 图中得到验证。因此,可以将样品分为 2 部分,1.00 at% 浓度掺杂的样品中 Er 对于 Ga 的替换掺杂比较多,而在其余的浓度样品中,则主要发生的是 Ga_2O_3 与 Er_2O_3 生成 ErGG 的反应,并以此作为后续荧光发光实验中发光强度因发光机理的不同产生反常数据点的判断依据。

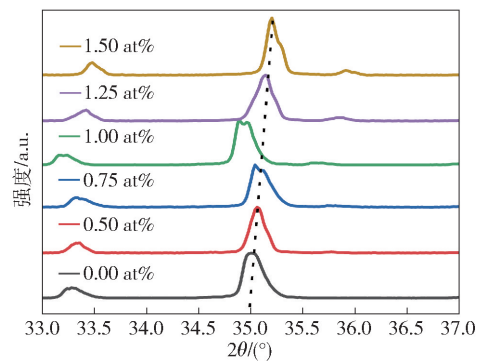


图 2 不同 Er 掺杂浓度的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品的 (111) 主峰位移情况

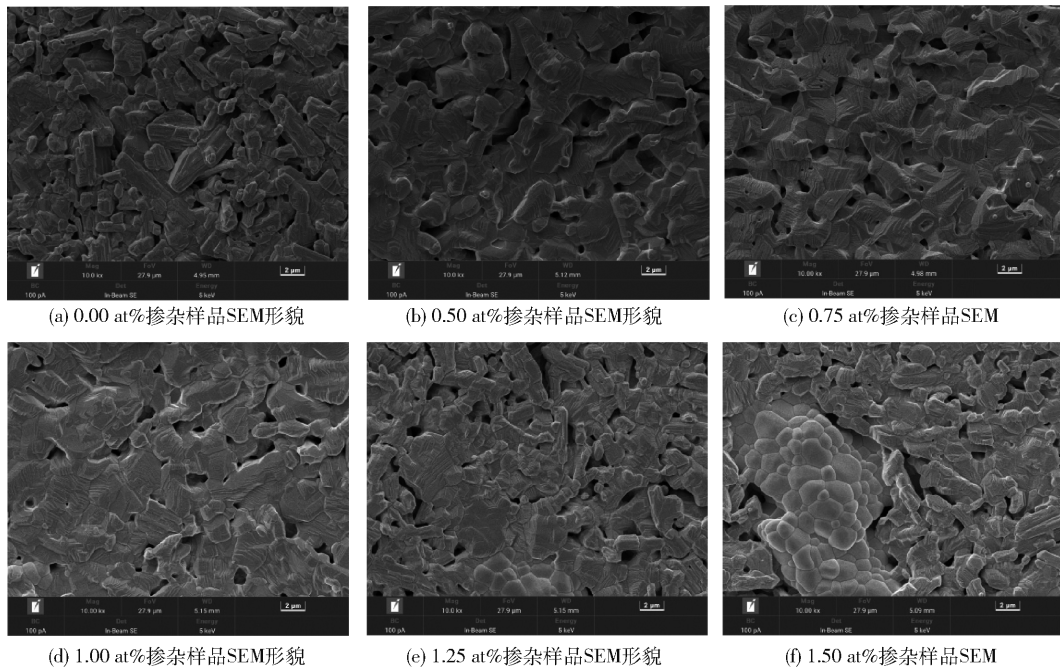
表 2 不同浓度的晶格参数计算结果

掺杂浓度/at%	晶面间距/ \AA			晶格常数/ \AA			晶胞体积/ \AA^3
	(400)	(002)	(020)	a	b	c	
0.00	2.979 9	2.835 9	1.525 5	12.268 7	3.140 3	5.671 8	212.304 9
0.50	2.974 0	2.830 6	1.524 2	12.244 4	3.137 7	5.661 2	211.308 3
0.75	2.972 0	2.828 8	1.523 7	12.236 1	3.136 6	5.657 6	210.962 7
1.00	2.985 8	2.844 8	1.527 4	12.292 9	3.144 3	5.689 6	213.658 6
1.25	2.968 1	2.823 5	1.521 9	12.220 1	3.132 9	5.647 0	210.042 7
1.50	2.962 2	2.818 6	1.520 5	12.195 8	3.130 1	5.637 2	209.068 9

图 3 展示了未掺杂 Ga_2O_3 和 Er 掺杂浓度为 0.50 at% , 0.75 at% , 1.00 at% , 1.25 at% , 1.50 at% 的 Ga_2O_3 样品的 SEM 图像。从图 3 中可以观察到,未掺杂的 Ga_2O_3 样品如图 3(a) 展现出高度的结晶性,其晶胞表面呈现出阶梯状的分层结构,显示出棱角分明的多晶形态。部分断层清晰地显示出多边形形状,且多数以倾斜的条状结构存在,这与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的典型结构相吻合。对于 0.50 at% 和 0.75 at% Er 掺杂浓度的 Ga_2O_3 样品,如图 3(b) 和 3(c) 所示,可以注意到,微小的圆形晶粒开始逐渐出现,这是纯 Ga_2O_3 图像中所未见的特征。结合 XRD 的分析结果,这些圆形晶粒的出现证实了新相 ErGG 的形成。当 Er 掺杂浓度增加至 1.00 at% 及以上时,如图 3(d) ~ 3(f) 所示,圆形晶粒的数量显著增多,并

逐渐聚集在一起,形成团簇结构。这一观察结果随着掺杂浓度的增加而愈发明显。这说明不仅发生了 Er^{3+} 替代 Ga^{3+} 的反应, Er_2O_3 也与 Ga_2O_3 反应生成了 ErGG 相。ErGG 的形成倾向于在晶粒的棱角和空隙处生成,这可能是由于空隙降低了 ErGG 相生成的能垒,使其优先形成。

为了进一步分析 ErGG 相的形成对样品成分的影响,利用 EDS 对 1.50 at% 的样品进行了测试。图 4 显示了选取的 2 个测试点的元素分布情况。点 1 为圆形晶粒位置,Er 含量达到 2.37 at% ,高于设计的 1.50 at% ,而点 2 (无晶粒区域) 中的 Er 含量仅为 0.35 at% ,说明 Er 元素在样品中发生了团簇聚集,但仍存在 Er^{3+} 对 Ga^{3+} 的替位掺杂,只是数量较少。同时,可以看到 Ga 与 O 的原子比例并不是

图 3 不同掺杂浓度 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品 SEM 形貌(标尺:2 μm)

理论上的 2:3,这是由于仪器本身所固有的误差,因为能量较低,对于 C,N,O 之类的轻元素有时很难检测到,而能谱中出现 Al 则可能是因为喷金处理导致的结果,带来了额外峰位或峰位重叠等微小影响。

表 3 选点 1 处 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 块体 EDS 数据

元素	线系	质量比/%	质量比方差	原子比/%
O	K-series	16.98	0.24	48.68
Al	K-series	0.04	0.11	0.06
Ga	L-series	74.32	0.53	48.89
Er	L-series	8.66	0.60	2.37

表 4 选点 2 处 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 块体 EDS 数据

元素	线系	质量比/%	质量比方差	原子比/%
O	K-series	19.37	0.23	51.39
Al	K-series	0.00	0.09	0.00
Ga	L-series	79.26	0.46	48.26
Er	L-series	1.37	0.52	0.35

Er 掺杂的 Ga_2O_3 样品的光致发光光谱如图 5(a) 所示,发射范围为 480 ~ 720 nm,在 255 nm Xe 灯激发下,样品显示出 3 个主要发光峰,分别位于 554 nm(绿色)、656 nm(红色)和 671 nm(红色),并且随着掺杂浓度的提高,这 3 个峰的位置没有发生太大的改变。

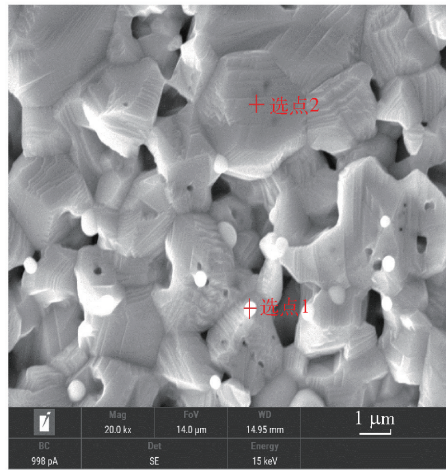
这些发光峰归因于 Er^{3+} 的特征跃迁: ${}^2\text{H}_{11/2}$,

${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (绿色发射)和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (红色发射)。不同浓度的最强发光峰均位于 671 nm 处,同时在 656 nm 处有紧邻的 1 个次峰,这可能是斯塔克分裂所导致的,由于 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级的自旋轨道分裂,导致 654 nm 附近的发射带被分裂成 2 个峰。随着掺杂浓度的增加,发光强度总体呈增强趋势,表明 Er^{3+} 掺杂显著提升了 Ga_2O_3 的发光性能。然而,也可以看到 1.00 at% 样品的发光强度低于 0.75 at% 样品,这与 XRD 和 SEM 结果一致,可能是由于 1.00 at% 样品中 Er 的替位掺杂较多,而 0.75 at% 样品中 ErGG 相的发光更为显著。图 5(b) 显示了去除 1.00 at% 样品后,发光强度与掺杂浓度之间的良好线性关系。这一结果表明,在需要红区发光的应用中,如 LED 器件中,通过生成更多的 ErGG 相可以有效增强发光性能。

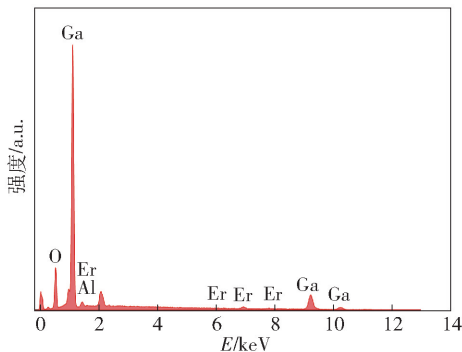
3 结束语

本研究通过固相烧结法成功制备了不同浓度的 Er 掺杂 Ga_2O_3 ,并对其结构与发光特性进行了系统研究,得出了以下结论。

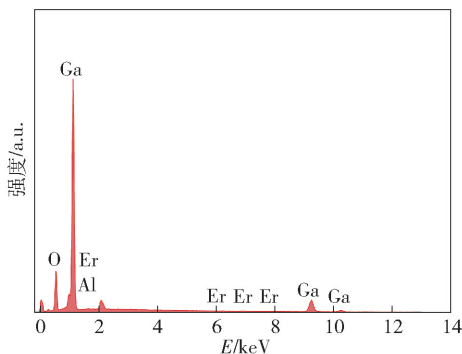
1) 在高温退火过程中, Ga_2O_3 与 Er_2O_3 反应生成了 ErGG 新相。SEM 图像上显示,低浓度 Er 掺杂时,ErGG 相主要分布在晶格棱角处,随着掺杂浓度的增加,ErGG 相在烧结过程中产生的空隙处聚集,形成团簇,并导致相分离,进一步挤压 Ga_2O_3



(a) EDS测试点选取示意图



(b) 团簇处选点1测试结果



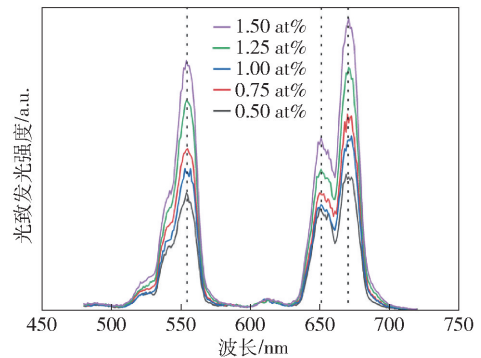
(c) 无团簇处选点2测试结果

图 4 1.50 at% Er 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品的 EDS 能谱图

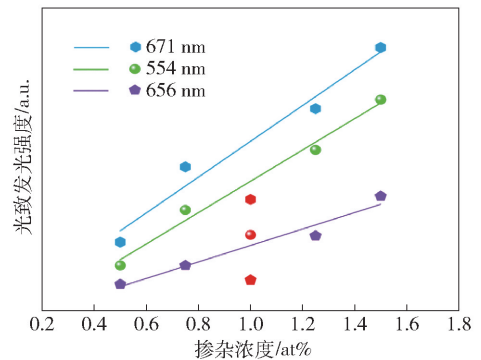
晶格,造成晶格畸变。XRD 数据中,随着掺杂浓度的升高,峰位逐渐向右偏移,进一步验证了这一现象。

2)Er 元素的团簇效应导致样品中 Er 的分布不均匀。通过 EDS 能谱分析表明,样品中存在 ErGG 相的生成与替位掺杂并存的现象。结合 XRD 峰位与 PL 发光数据推测,在 1.00 at% 浓度样品中,Er³⁺ 主要以替位掺杂的形式存在,而在其余掺杂浓度样品中,ErGG 相的生成更为显著。

3)样品的光致发光特性主要由 Er³⁺ 离子的能



(a) 不同Er掺杂浓度的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品的PL测试结果



(b) 3个特征峰最高光强的线性拟合(排除1.00 at%样品)

图 5 PL 测试结果与分析

级跃迁产生,显示出 3 组最强发光峰,分别位于 554 nm(绿色)、656 nm 和 671 nm(红色)。其中,656 nm 和 671 nm 紧邻的双峰现象可归因于斯塔克分裂效应。随着掺杂浓度的增加,ErGG 相中的发光强度呈现出明显增强的趋势。通过对比不同掺杂浓度下的发光机理,发现 1.00 at% 浓度样品中的 Er 含量高于 0.75 at% 样品,但其发光强度却较弱,证明 ErGG 相在绿区与红区的发光性能优于 Er³⁺ 替位掺杂的 Ga₂O₃ 样品。

参考文献:

[1] ROY R, HILL V G, OSBORN E F. Polymorphism of Ga₂O₃ and the system Ga₂O₃-H₂O[J]. Journal of the American Chemical Society, 1952, 74(3): 719-722.
 [2] PEARTON S J, YANG J, CARY P H, et al. A review of Ga₂O₃ materials, processing, and devices[J]. Applied Physics Reviews, 2018, 5(1): 011301.
 [3] ZHOU X T, HEIGL F, KO J Y, et al. Origin of luminescence from Ga₂O₃ nanostructures studied using X-ray absorption and luminescence spectroscopy[J]. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 2007, 75(12): 125303.
 [4] BINET L, GOURIER D. Origin of the blue luminescence of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [J]. Journal of Physics and Chemistry of Sol-

- ids, 1998, 59(8): 1241-1249.
- [5] CHEN X, REN F, GU S, et al. Review of gallium-oxide-based solar-blind ultraviolet photodetectors[J]. *Photonics Research*, 2019, 7(4): 381-415.
- [6] ZHANG Q, DONG D, ZHANG T, et al. Over 5×10^3 -fold enhancement of responsivity in Ga_2O_3 -based solar blind photodetector via acousto-photoelectric coupling[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(23): 24033-24041.
- [7] ZHANG Q, LI N, ZHANG T, et al. Enhanced gain and detectivity of unipolar barrier solar blind avalanche photodetector via lattice and band engineering[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 418.
- [8] NOGALES E, GARCIA J A, MECDEZ B, et al. Visible and infrared luminescence study of Er doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\text{Er}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41(6): 065406.
- [9] WU Z, BAI G, HU Q, et al. Effects of dopant concentration on structural and near-infrared luminescence of Nd^{3+} -doped beta- Ga_2O_3 thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(17): 91-94.
- [10] PANG M L, SHEN W Y, LIN J. Enhanced photoluminescence of Ga_2O_3 : Dy^{3+} phosphor films by Li^+ doping[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(3): 933.
- [11] FUJIHARA S, SHIBATA Y. Luminescence of Cr^{3+} ions associated with surpassing the green-emissive defect centers in beta- Ga_2O_3 [J]. *Journal of Luminescence*, 2006, 121(2): 470-474.
- [12] LUCHECHKO A, VASYLTASIV V, KOSTYK L, et al. The effect of Cr^{3+} and Mg^{2+} impurities on thermoluminescence and deep traps in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystals[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2020, 9(4): 045008.
- [13] WANG X, QUHE R, ZHI Y, et al. The electronic structure and magnetic property of the Mn doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2019, 125: 330-337.
- [14] XIA C, CHEN Y H, ZENG B Y, et al. Ga_2O_3 : Cr^{3+} multi-center to single-center emission and spectral tunable realization[J/OL]. *Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition)*, 2024: 1-9.
- [15] ENNEN H. 1. 54- μm luminescence of erbium-implanted III-V semiconductors and silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 1983, 43(10): 943-945.
- [16] SEO J T, HOEMMERICH U H, SERVKL A J, et al. Green luminescence and excited state thermalization in Er-doped gallium nitride[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2006, 49: 943-946.
- [17] WU Z, BAI G, QU Y, et al. Deep ultraviolet photoconductive and near-infrared luminescence properties of Er^{3+} -doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(21): 211903.
- [18] YANG L, XU J, YUAN K, et al. Highly efficient and stable electroluminescence from Er-doped Ga_2O_3 nanofilms fabricated by atomic layer deposition on silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 2021, 118(14): 141104.
- [19] PANG H, WANG Y, WU Y, et al. Effects of oxygen vacancies on the optical and electrical performances of silicon-based Er-doped Ga_2O_3 films[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2024, 57(35): 355107.
- [20] ZHANG J, DONG P, DANG K, et al. Ultra-wide bandgap semiconductor Ga_2O_3 power diodes[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3900.
- [21] ZHOU F, GONG H, XIAO M, et al. An avalanche-and-surge robust ultrawide-bandgap heterojunction for power electronics[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 4459.
- [22] HIGASHIWAKI M, MURAKAMI H, KUMAGAI Y, et al. Current status of Ga_2O_3 power devices[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, 55(12): 1202A1.
- [23] NIKOLSIGAYA A, OKULICH E, KOROLEV D, et al. Ion implantation in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Physics and technology[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2021, 39(3): 36425-36432.
- [24] HORNG R H, SOOD A, TARNTAIR F G, et al. Ion implantation effects on the characteristics of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ epilayers grown on sapphire by MOCVD[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(24): 36425-36432.
- [25] MOSER N, MC C J, CRESPO A, et al. Ge-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ MOSFETs[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2017, 38(6): 775-778.
- [26] RAFIQUE S, KARIM M R, JOHNSON J M, et al. LPCVD homoepitaxy of Si doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films on (010) and (001) substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 112(5): 052104.