

激光与光电子学进展

Ga₂O₃材料的掺杂研究进展

王丹¹, 王晓丹^{1*}, 马海¹, 陈华军¹, 毛红敏¹, 曾雄辉²

¹苏州科技大学物理科学与技术学院, 江苏省微纳热流技术与能源应用重点实验室, 江苏 苏州 215009;

²中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏 苏州 215123

摘要 相比于第三代半导体材料碳化硅(SiC)和氮化镓(GaN), 氧化镓(Ga₂O₃)具有禁带宽度更大、击穿电场更强、吸收截止边更短、生长成本更低等优点。掺杂是一种高效优化材料物性特征的方法, 可以拓宽 Ga₂O₃在不同领域的应用范围。本文对近年来 Ga₂O₃材料的稀土掺杂以及其他元素的掺杂进行了综述, 着重分析了稀土掺杂 Ga₂O₃的发光特性。最后, 对 Ga₂O₃的稀土离子掺杂和 p 型掺杂方向进行了展望。

关键词 材料; 半导体材料; 氧化镓; 离子掺杂; 发光特性; 电导率

中图分类号 O474

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1516025

Progress of Doping in Ga₂O₃ Materials

Wang Dan¹, Wang Xiaodan^{1*}, Ma Hai¹, Chen Huajun¹, Mao Hongmin¹, Zeng Xionghui²

¹Jiangsu Key Laboratory of Micro and Nano Heat Fluid Flow Technology and Energy

Application, School of Physical Science and Technology, Suzhou University of

Science and Technology, Suzhou, Jiangsu 215009, China;

²Suzhou Institute of Nanotechnology and Nano-Bionics, Chinese

Academy of Sciences, Suzhou, Jiangsu 215123, China

Abstract Compared with silicon carbide (SiC) and gallium nitride (GaN), gallium oxide (Ga₂O₃) has the advantages of larger band gap width, stronger breakdown field strength, larger absorption cutoff edge, and lower growth cost. Doping technique is an effective method of optimizing physical properties of materials, which can broaden the application of Ga₂O₃ in different fields. In this paper, the progress of rare earth and other elements doped Ga₂O₃ in recent years are reviewed and the luminescence characteristics of rare earth doped Ga₂O₃ are analyzed. Finally, the research direction of rare earth doped Ga₂O₃ and p-type Ga₂O₃ are prospected.

Key words materials; semiconductor materials; gallium oxide; ion doping; luminescence; electrical conductivity

OCIS codes 160.6000; 160.5690; 160.6990

1 引 言

以 In₂O₃、ZnO 和 SnO₂ 为代表的透明导电氧化物(TCOs)已广泛用于平板显示和太阳能电池存储等领域。Ga₂O₃作为超宽禁带半导体(~4.9 eV), 对

其性质的研究已有近70年的历史^[1], 近年来广泛应用于电力电子设备、日盲探测器、传感系统^[2-4]等。同时, 其自身较大的击穿电场强度(~8 MV/cm), 能够满足人们未来对高温高频高功率电子器件的新需求^[5]。Ga₂O₃材料的生长过程中不免会产生一

收稿日期: 2021-03-11; 修回日期: 2021-04-09; 录用日期: 2021-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(61974158, 61306004)、江苏省自然科学基金(BK20191456)、江苏省“十三五”重点学科(20168765)、江苏省研究生科研与实践创新(KYCX19_2017)

通信作者: *xdwang0416@163.com

些缺陷,如本征缺陷氧空位(V_o)、镓空位(V_{Ga})、氧间隙(O_i)、镓间隙(Ga_i)和非故意掺杂杂质等。通过掺杂可以调控 Ga_2O_3 材料的电子结构和物理化学性质,扩大其应用领域。寻找合适且有效的掺杂方式,是获得具有高性能 Ga_2O_3 材料的关键所在。

为了制备高性能发光器件与设备,利用不同稀土掺杂对 Ga_2O_3 发光性能进行调控具有重要的意义。稀土(RE)的发光主要来源于其 4f 壳层内的电子跃迁^[6-8],由于受到外部全充满壳层($5s^25p^6$)的有效屏蔽,其具有色纯度高、发光谱线窄等特点。近年来,利用稀土掺杂半导体制成的发光器件,已得到广泛运用^[9-12]。但人们发现缺陷间存在的相互作用,极大程度影响着 RE 掺杂 Ga_2O_3 的发光过程。

在提高 Ga_2O_3 材料的导电性,获得更高的电子浓度研究方面,研究人员对 Ga_2O_3 材料进行了不同种类的 n 型杂质掺杂。在还原条件下制备的 Ga_2O_3 晶体,大多表现出本征 n 型导电特性。由于其本身的电子迁移率较低,所以一般通过在 Ga_2O_3 中掺杂 Si、Ge 和 Sn 等,来提高它的电子迁移率。最近发现,过渡金属因其具有更高的氧化态^[13-15],也能作为 Ga_2O_3 的 n 型掺杂剂,并且在同等掺杂浓度情况下,相比于第四主族元素的掺杂,可以获得更高的载流子浓度,具有很大的导电优势。

为了提高光电器件的转换效率,得到高效的 p 型导电特性,制备 p-n 同质结是可行的途径^[16-18]。 Ga_2O_3 的 p 型掺杂和 n 型掺杂处于不对等的水平,一方面 Ga_2O_3 的 n 型掺杂相对容易获得,但另一方面有效的 p 型掺杂却往往难以实现。针对 Ga_2O_3 造成 p 型导电缺失的原因有:1)空穴的有效质量太大,不

易形成自由移动的空穴;2)一般故意掺杂的浅层受主,大多成为了 n 型缺陷的补偿对象;3) V_{Ga} 是目前唯一明确的受主,但是由于其自身所处的能级较深,无法有效地得到激活。

近年来,国内外对 Ga_2O_3 材料予以高度关注,并有大量文献进行了报道,但国内对离子掺杂部分的相关内容报道相对较少。本文基于离子掺杂研究进展和存在的问题进行了总结和分析,以促进离子掺杂 Ga_2O_3 材料的进一步发展。首先分析了稀土掺杂 Ga_2O_3 的制备方法的优劣性、掺杂位置与能量传递机制,然后综述了 n 型掺杂的特点以及产生 p 型导电的困难,最后总结全文并对此研究方向进行了展望。

2 Ga_2O_3 材料的稀土掺杂

单掺的稀土虽然只具备各自的特征发射波长,但离子共掺却能够实现不同波段光的发射,从而实现材料的全光发射。下面内容简要介绍了 $Ga_2O_3:RE$ 的制备方法,再深入分析了稀土 Eu、Er 和 Nd 掺杂 Ga_2O_3 的晶格位置与能量传递机制,最后介绍了 RE 和其他离子共掺 Ga_2O_3 的发光情况。

2.1 $Ga_2O_3:RE$ 的制备方法

在 Ga_2O_3 薄膜生长中,主要有脉冲激光沉积(PLD)、金属有机化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延(MBE)等方法。随着人们对于实际 Ga_2O_3 器件的不断追求,制备 Ga_2O_3 大直径体单晶的方法应运而生。目前,生长 Ga_2O_3 单晶比较成熟的技术^[12]有导模法(EFG)、光浮区法(FZ)、提拉法(CZ)等。表 1 对以上提及的生长方法进行了简单的比较。

表 1 常见的几种 Ga_2O_3 制备方法

Table 1 Several common methods of preparing Ga_2O_3

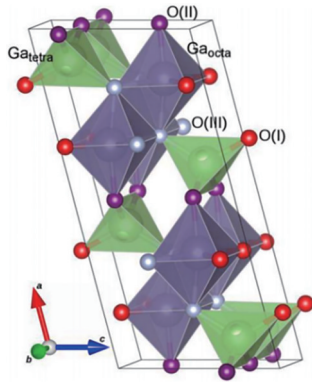
Ga_2O_3 type	Growth method	Growth temperature / $^{\circ}C$	Growth rate	Impurity content	Crystal quality
Thin film	PLD	500 ^[19]	3-4 nm/min @500 $^{\circ}C$ ^[20]	High	—
	MOCVD	650-800 ^[21]	3-4 nm/min @700 $^{\circ}C$ ^[20]	Low	—
	MBE	650 ^[22]	3-4 nm/min @600 $^{\circ}C$ ^[20]	Low	—
Single crystal	EFG	—	6-15 mm/h ^[23]	—	Good
	FZ	1793 ^[10]	5-10 mm/h ^[24]	—	Medium
	CZ	—	1-2 mm/h ^[25]	—	Good

对于 $Ga_2O_3:RE$ 材料的制备,其中常见的方法包括:先在 Al_2O_3 、Si 或者 Ga_2O_3 自支撑衬底上利用 PLD、MOCVD、MBE 等进行原位生长;再在一定衬底上生长 Ga_2O_3 ,然后通过离子注入将 RE 注入到 Ga_2O_3 基质中,最后进行退火处理来消除部分离子

注入损伤,同时使稀土离子产生光学活化。

2.2 $Ga_2O_3:RE$ 的掺杂位置

$\beta-Ga_2O_3$ 包含两种数量相等的 Ga 原子(Ga_I 、 Ga_{II}), Ga_I 在四面体位置,由四个 O 原子配位; Ga_{II} 在八面体位置,由六个 O 原子配位(图 1)。稀土掺

图 1 β - Ga_2O_3 结构图^[26]Fig. 1 β - Ga_2O_3 structure^[26]

杂 Ga_2O_3 属于替位式掺杂, 主要占据的是八面体 Ga 位置。表 2 对目前稀土离子掺杂 Ga_2O_3 的掺杂位置和格位对称性进行了总结。

表 2 氧化镓中稀土离子占据的晶格位置及格位对称性
Table 2 Position and symmetry of rare earth ions in gallium oxide lattice

Rare earth	Position	Symmetry	Reference
Eu			[19, 27–28]
Er	Ga_{\parallel}	O_h	[29]
Nd			[30]

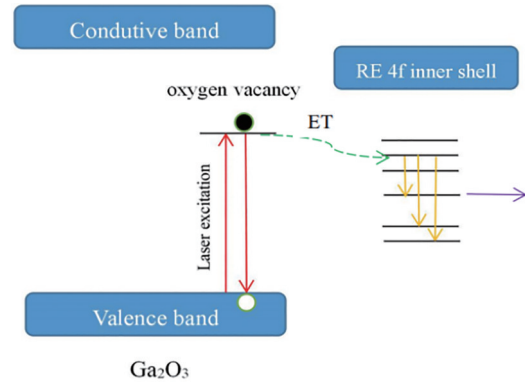
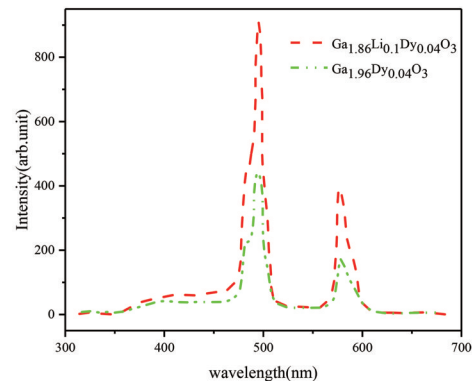
2.3 Ga_2O_3 :RE 的能量传递机制

由于稀土离子的光学特性源于它们独特的电子结构, 所以稀土离子发光的激发机制与一般的自由离子的发光激发机制有所不同。目前, 研究中常见的激发路径主要为电子-空穴对。

Chen 等^[19]利用光致发光光谱(PL)研究 Eu 掺 Ga_2O_3 , 发现当小于禁带宽度的光子能量照射样品后, 缺陷态电子与光生空穴复合形成束缚激子, 随后束缚激子通过非辐射弛豫, 将能量传递(ET)给 Eu^{3+} , 导致 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 能级跃迁, 最终观察到薄膜位于 613 nm 处的最强红色发光峰; Chen 等^[29]同样利用 PL, 证明 Er^{3+} 掺杂进入 Ga_2O_3 基质后, 存在和 Eu^{3+} 类似的能量传递过程, 薄膜在 550 nm 处表现出的最强发光峰, 对应于 Er 离子内的 $^4\text{S}_{2/3} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁; Nogales 等^[31]发现 Er^{3+} 的发光峰也是通过激发氧化物中的电子-空穴对, 然后将能量传递给稀土离子而获得的; Wu 等^[30]另外验证了稀土 Nd^{3+} 掺 Ga_2O_3 存在和上面类似的激发机制(图 2)。

2.4 稀土离子和其他离子共掺 Ga_2O_3 的发光

Pang 等^[32]利用溶胶-凝胶(sol-gel)法制备了 Ga_2O_3 : Dy^{3+} , Li^+ 发光薄膜(图 3)。 Li^+ 掺杂 Ga_2O_3 : Dy^{3+}

图 2 稀土离子(Eu、Er 和 Nd)的带下激发机制示意图^[30]Fig. 2 Below band-gap excitation mechanism of rare earth ions (Eu^{3+} , Er^{3+} , and Nd^{3+}) in Ga_2O_3 ^[30]图 3 900 °C 退火后 $\text{Ga}_{1.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_3$ 和 $\text{Ga}_{1.86}\text{Li}_{0.1}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_3$:0.1 Li^+ 光谱的比较^[32]Fig. 3 Spectra of $\text{Ga}_{1.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_3$ and $\text{Ga}_{1.86}\text{Li}_{0.1}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_3$:0.1 Li^+ after 900 °C annealing^[32]

薄膜的荧光(PL)光谱与 Ga_2O_3 : Dy^{3+} 薄膜的 PL 谱相似, 但 Li^+ 、 Dy^{3+} 共掺的发光强度最大是 $\text{Ga}_{1.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_3$ 薄膜的两倍以上。主要原因可能来自以下两个方面: 1) Li^+ 离子的掺入可以提高样品的晶体质量或是作为“润滑剂”帮助 Dy^{3+} 离子更好地并入 Ga_2O_3 晶格, 从而提高了 PL 发光强度; 2) Li^+ 离子掺入 Ga_2O_3 : Dy^{3+} 中增大了晶粒尺寸, 导致表面粗糙, 减少了发射光的内部反射, 因此显示出优越的 PL 发光特性。

3 Ga_2O_3 材料的 n 型掺杂

由于 Ga_2O_3 内部存在一些非故意掺杂的杂质, 使其通常具有 n 型电导率。起初认为是 O 空位造成的, 但通过计算表明, V_O 是具有较大电离能的深层施主^[33], 所以 n 型电导率大多归因于掺杂杂质。

近年来, 利用掺杂来控制 Ga_2O_3 中电子浓度的研究屡见不鲜^[14, 34–36]。在浅施主杂质中, Si、Ge 和 Sn 是 Ga_2O_3 中最常见的 n 型掺杂杂质。过渡金属

W、Mo、Re 和 Nb 经过 Peelaers 等^[13]利用第一性原理计算,也被证明在 Ga₂O₃ 中有成为 n 型掺杂的可行性。由于 Nb 的掺杂具有较低的形成能,并且能用光浮区法来控制 Nb 的掺杂浓度^[15],所以 Nb 是过渡金属中 n 型掺杂 Ga₂O₃ 的最佳候选元素。当杂质

进入 Ga₂O₃ 基质后, Si、Ge 倾向于 Ga_I 位置, Sn、Nb 则更倾向于 Ga_{II} 位置。表 3 整理了一些常见的浅施主杂质掺杂的情况,其中符号 n 、 μ 、 E_d 分别表示掺杂浓度、迁移率和施主能级。

表 3 常见的浅施主杂质掺杂情况
Table 3 Shallow donor impurities in Ga₂O₃

Impurity	n / cm^{-3}	$\mu / (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	E_d / meV	Reference
Si	$1.0 \times 10^{17} - 1.7 \times 10^{20}$	26–130	15–50	[22, 37–40]
Sn	$4.0 \times 10^{17} - 1.0 \times 10^{20}$	10–100	7.4–60	[36–38, 41–44]
Ge	$4.0 \times 10^{17} - 1.6 \times 10^{18}$	97–111	17.5	[36–37]
Nb	$9.5 \times 10^{16} - 1.8 \times 10^{19}$	30–80	30–150	[15, 45]
Ta	$3.6 \times 10^{16} - 3.0 \times 10^{19}$	50–100	—	[46]

4 Ga₂O₃ 材料的 p 型掺杂

β -Ga₂O₃ 材料由于 Ga 和 O 空位的自补偿效应,各种杂质掺杂形成深受主能级,以及掺杂的溶解度低,很难实现 p 型掺杂。其中 Mg 和 Zn 是常见的 Ga₂O₃ 受主杂质。

Wang 等^[47]利用 PLD 制备了 Zn:Ga₂O₃ 薄膜,经过霍尔效应的测量发现,载流子浓度随着 Zn 的掺杂,增

加至 $6.35 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, 发现 Zn_{Ga} 的受主能级高于价带顶 0.26 eV, 能产生 p 型电导率; Qian 等^[48]通过 Mg 掺杂 β -Ga₂O₃ 发现薄膜表现出弱 p 型特征; Ho 等^[49]通过理论进一步验证了 Mg 在 β -Ga₂O₃ 中引入了一个深受主能级,相当于一个小的极化子,取代了附近的 O 位置; Su 等^[50]将 Mg、Zn 共掺杂 β -Ga₂O₃ 时,推测 Zn_{Ga} 和 Mg_{Ga} 的能级分别位于 0.79 eV 和 1.00 eV 处,证明深受主能级跃迁很难产生 p 型导电(图 4)。

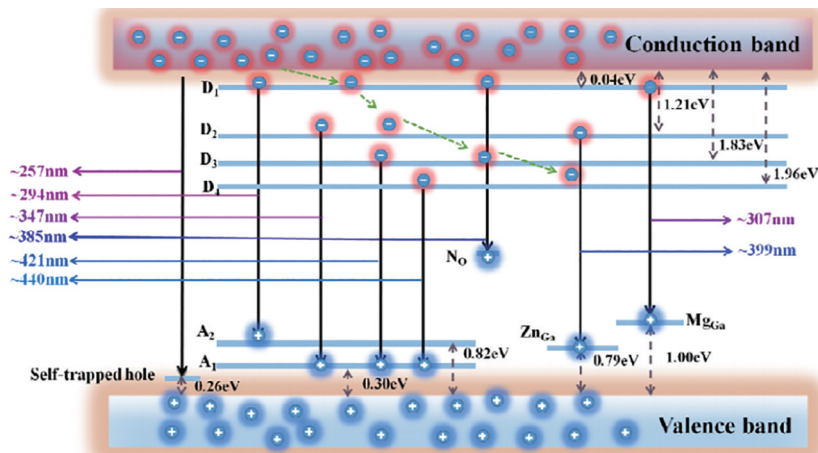


图 4 Zn、Mg:Ga₂O₃ 薄膜 PL 辐射机理图^[50]

Fig. 4 PL radiation mechanism diagram of Zn, Mg:Ga₂O₃ thin film^[50]

5 Ga₂O₃ 材料的其他元素的掺杂

基于上面的离子掺杂,人们还研究了其他一些元素比如 Cr 和 Mn 的掺杂。通过 Cr、Mn 的掺杂,能有效地对 Ga₂O₃ 材料原本的发光性能和电导率进行调控,为 Ga₂O₃ 基光电子器件的实际应用提供了充足的理论与实验依据。

Fujihara 等^[51]研究了掺 Cr³⁺ 的 β -Ga₂O₃ 的 PL 特性,发现 Cr³⁺ 的加入抑制了 Ga₂O₃ 中原本的绿色特征

发光峰的发射。经过推断认为,紫外光激发下, β -Ga₂O₃ 晶格中 Ga³⁺ 的能量能更有效地转移给 Cr³⁺; Luchechko 等^[52]通过 Cr³⁺ 和 Mg²⁺ 掺杂 β -Ga₂O₃ 单晶的热释发光 (TSL),发现在 285 K 时,热释光 (TL) 峰中积累的光和与 Cr³⁺ 浓度有关,推断 Cr³⁺ 的掺杂导致了该峰中出现了电子阱; Wang 等^[53]经过蒙特卡罗模拟发现, Mn 取代八面体 Ga 原子可以达到最稳定的掺杂体系。多价 Mn 掺杂剂,可以在基质载流子浓度很低时提供电子,而在载流子浓度很高时捕获电子。

6 结束语

本文从 Ga_2O_3 材料制备和杂质掺杂方面进行了总结。通过选取不同的掺杂剂,可以有效地调控 Ga_2O_3 的光学性质和导电能力。为了满足 Ga_2O_3 日益增长的材料性质要求,仍然面临着许多困难与挑战:1) Ga_2O_3 的单晶制备比较困难,普遍存在多晶和开裂等问题。低成本、大尺寸和高质量的 Ga_2O_3 晶体是其走向产业实用的前提;2) 稀土离子掺杂 Ga_2O_3 , RE 的发光性能还需进一步改善,在对不可规避的本征缺陷进行特性调控过程中,尚有不明确的地方。而且目前稀土离子发光的激发路径比较单一,相关理论和实验仍需继续探索;3) 实验数据上虽然已证实 V_{Ga} 的存在,并有望成为 p 型导电的来源,但由于其本身较高的缺陷形成能及较深的跃迁能级,限制了 V_{Ga} 在 p 型导电方面的应用。目前,杂质 Zn、Mg 的掺杂理论和实验,均未实现普遍、高效 p 型 Ga_2O_3 的掺杂方式,所以寻找更高效的 p 型 Ga_2O_3 掺杂方式成为未来 Ga_2O_3 材料进一步发展的关键所在。

参 考 文 献

- [1] Roy R, Hill V G, Osborn E F. Polymorphism of Ga_2O_3 and the system $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, 74(3): 719-722.
- [2] Wong M H, Higashiwaki M. Vertical $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ power transistors: a review[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2020, 67(10): 3925-3937.
- [3] Xu J J, Zheng W, Huang F. Gallium oxide solar-blind ultraviolet photodetectors: a review[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(29): 8753-8770.
- [4] Huso J, McCluskey M D, Yu Y C, et al. Localized UV emitters on the surface of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 21022.
- [5] Ji M, Taylor N R, Kravchenko I, et al. Demonstration of large-size vertical Ga_2O_3 Schottky barrier diodes[J]. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2020, 36(1): 41-44.
- [6] Li X, Wang X D, Ma H, et al. Research progress on adjusting and controlling luminescence performance of GaN:Eu^{3+} materials[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(21): 210004.
李祥, 王晓丹, 马海, 等. GaN:Eu^{3+} 材料发光特性的调控研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(21): 210004.
- [7] Shao C Y, Yu C L, Hu L L. Radiation-resistant active fibers for space applications[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(5): 0500014.
- [8] Wang Z, Xie W Q, Dou A J, et al. $2\ \mu\text{m}$ fluorescence properties of Tm^{3+} and Ho^{3+} ions doped tellurite-germanate glass[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(10): 1003004.
王震, 谢文青, 豆奥举, 等. 掺铥铈离子碲锗酸盐玻璃 $2\ \mu\text{m}$ 发光性能研究[J]. *中国激光*, 2020, 47(10): 1003004.
- [9] Chen Z W, Guo D Y, Li P G, et al. Low driven voltage red LEDs using Eu-doped Ga_2O_3 films on GaAs[J]. *Applied Physics Express*, 2019, 12(6): 061009.
- [10] Guo D, Guo Q, Chen Z, et al. Review of Ga_2O_3 -based optoelectronic devices[J]. *Materials Today Physics*, 2019, 11: 100157.
- [11] Chen Z W, Wang X, Zhang F B, et al. Observation of low voltage driven green emission from erbium doped Ga_2O_3 light-emitting devices[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(2): 022107.
- [12] Pearton S J, Yang J C, Cary P H, et al. A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices[J]. *Applied Physics Reviews*, 2018, 5(1): 011301.
- [13] Peelaers H, van de Walle C G. Doping of Ga_2O_3 with transition metals[J]. *Physical Review B*, 2016, 94(19): 195203.
- [14] Shi R P, Huang X D, Sin J K O, et al. Nb-doped Ga_2O_3 as charge-trapping layer for nonvolatile memory applications[J]. *Microelectronics Reliability*, 2016, 65: 64-68.
- [15] Zhou W, Xia C T, Sai Q L, et al. Controlling n-type conductivity of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ by Nb doping[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(24): 242103.
- [16] Chikoidze E, Fellous A, Perez-Tomas A, et al. P-type β -gallium oxide: a new perspective for power and optoelectronic devices[J]. *Materials Today Physics*, 2017, 3: 118-126.
- [17] Chikoidze E, Sartel C, Mohamed H, et al. Enhancing the intrinsic p-type conductivity of the ultra-wide bandgap Ga_2O_3 semiconductor[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(33): 10231-10239.
- [18] Lyons J L. A survey of acceptor dopants for $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2018, 33(5): 05LT02.
- [19] Chen Z W, Saito K, Tanaka T, et al. Low

- temperature growth of europium doped Ga_2O_3 luminescent films[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2015, 430: 28-33.
- [20] Higashiwaki M, Fujita S. Gallium oxide[M]. Cham: Springer, 2020.
- [21] Hu D Q, Zhuang S W, Ma Z Z, et al. Study on the optical properties of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films grown by MOCVD [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(15): 10997-11001.
- [22] Asel T J, Steinbrunner E, Hendricks J, et al. Reduction of unintentional Si doping in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ grown via plasma-assisted molecular beam epitaxy [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2020, 38(4): 043403.
- [23] Kuramata A, Koshi K, Watanabe S, et al. High-quality $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals grown by edge-defined film-fed growth[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, 55(12): 1202A2.
- [24] Zhang J G, Li B, Xia C T, et al. Growth and spectral characterization of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67(12): 2448-2451.
- [25] Galazka Z, Uecker R, Irmscher K, et al. Czochralski growth and characterization of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals [J]. *Crystal Research and Technology*, 2010, 45(12): 1229-1236.
- [26] Tadjer M J, Lyons J L, Nepal N, et al. Editors' choice: review: theory and characterization of doping and defects in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2019, 8(7): Q3187-Q3194.
- [27] Peres M, Lorenz K, Alves E, et al. Doping $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ with europium: influence of the implantation and annealing temperature[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50(32): 325101.
- [28] Nogales E, Méndez B, Piqueras J, et al. Europium doped gallium oxide nanostructures for room temperature luminescent photonic devices[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(11): 115201.
- [29] Chen Z W, Wang X, Noda S, et al. Effects of dopant contents on structural, morphological and optical properties of Er doped Ga_2O_3 films[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2016, 90: 207-214.
- [30] Wu Z P, Bai G X, Hu Q R, et al. Effects of dopant concentration on structural and near-infrared luminescence of Nd^{3+} -doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(17): 171910.
- [31] Nogales E, García J A, Méndez 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.
- [32] Pang M L, Shen W Y, Lin J. Enhanced photoluminescence of $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ phosphor films by Li^+ doping[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(3): 033511.
- [33] Hajnal Z, Miró J, Kiss G, et al. Role of oxygen vacancy defect states in the n-type conduction of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(7): 3792-3796.
- [34] Fan M M, Lu Y J, Xu K L, et al. Growth and characterization of Sn-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films by chemical vapor deposition using solid powder precursors toward solar-blind ultraviolet photodetection [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 509: 144867.
- [35] Atilgan A, Yildiz A, Harmanci U, et al. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanoflakes/*p*-Si heterojunction self-powered photodiodes [J]. *Materials Today Communications*, 2020, 24: 101105.
- [36] Moser N, McCandless 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.
- [37] Neal A T, Mou S, Rafique S, et al. Donors and deep acceptors in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(6): 062101.
- [38] Baldini M, Albrecht M, Fiedler A, et al. Editors' choice: Si- and Sn-doped homoepitaxial $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ layers grown by MOVPE on (010)-oriented substrates [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2016, 6(2): Q3040-Q3044.
- [39] Krishnamoorthy S, Xia Z B, Bajaj S, et al. Delta-doped β -gallium oxide field-effect transistor[J]. *Applied Physics Express*, 2017, 10(5): 051102.
- [40] Leedy K D, Chabak K D, Vasilyev V, et al. Highly conductive homoepitaxial Si-doped Ga_2O_3 films on (010) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ by pulsed laser deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(1): 012103.
- [41] Mauze A, Zhang Y W, Itoh T, et al. Sn doping of (010) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy[J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 117(22): 222102.
- [42] Hoshikawa K, Kobayashi T, Ohba E, et al. 50 mm diameter Sn-doped (001) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystal growth using the vertical Bridgeman technique in ambient air [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2020, 546: 125778.
- [43] Baldini M, Albrecht M, Fiedler A, et al. Semiconducting Sn-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ homoepitaxial layers grown by metal organic vapour-phase epitaxy

- [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(7): 3650-3656.
- [44] Akaiwa K, Kaneko K, Ichino K, et al. Conductivity control of Sn-doped α -Ga₂O₃ thin films grown on sapphire substrates[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, 55(12): 1202BA.
- [45] Chen J X, Li X X, Tao J J, et al. Fabrication of a Nb-doped β -Ga₂O₃ nanobelt field-effect transistor and its low-temperature behavior[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(7): 8437-8445.
- [46] Cui H Y, Mohamed H F, Xia C T, et al. Tuning electrical conductivity of β -Ga₂O₃ single crystals by Ta doping[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 788: 925-928.
- [47] Wang X H, Zhang F B, Saito K, et al. Electrical properties and emission mechanisms of Zn-doped β -Ga₂O₃ films[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2014, 75(11): 1201-1204.
- [48] Qian Y P, Guo D Y, Chu X L, et al. Mg-doped p-type β -Ga₂O₃ thin film for solar-blind ultraviolet photodetector[J]. *Materials Letters*, 2017, 209: 558-561.
- [49] Ho Q D, Frauenheim T, Deák P. Theoretical confirmation of the polaron model for the Mg acceptor in β -Ga₂O₃[J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 124(14): 145702.
- [50] Su Y L, Guo D Y, Ye J H, et al. Deep level acceptors of Zn-Mg divalent ions dopants in β -Ga₂O₃ for the difficulty to p-type conductivity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 782: 299-303.
- [51] Fujihara S, Shibata Y. Luminescence of Cr³⁺ ions associated with surpassing the green-emissive defect centers in β -Ga₂O₃[J]. *Journal of Luminescence*, 2006, 121(2): 470-474.
- [52] Luchechko A, Vasylytsiv V, Kostyk L, et al. The effect of Cr³⁺ and Mg²⁺ impurities on thermoluminescence and deep traps in β -Ga₂O₃ crystals[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2020, 9(4): 045008.
- [53] Wang X L, Quhe R G, Zhi Y S, et al. The electronic structure and magnetic property of the Mn doped β -Ga₂O₃[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2019, 125: 330-337.