

密级: \_\_\_\_\_



**中国科学院大学**  
University of Chinese Academy of Sciences

## 硕士学位论文

掺质  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的制备及性能研究

作者姓名: 王璐璐

指导教师: 夏长泰 研究员

中国科学院上海光学精密机械研究所

学位类别: 工学硕士

学科专业: 材料学

培养单位: 中国科学院上海光学精密机械研究所

2013 年 5 月

**Growth and Characterization of Doped Single Crystal**  
 **$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**By**  
**Lulu Wang**

**A Dissertation Submitted to**  
**University of Chinese Academy of Sciences**  
**In partial fulfillment of the requirement**  
**For the degree of**  
**Master of Engineering**

**Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, University**  
**of Chinese Academy of Sciences**  
**May, 2013**

中国科学院上海光学精密机械研究所

## 硕士学位论文

论文题目 掺质  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的制备及性能研究

专 业 材料学

研究生姓名 王璐璐

导师姓名 夏长泰 研究员

研究生入学时间 2010.09

2013 年 5 月 31 日

## 独创性声明

本人声明所呈的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的科研成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国科学院上海光学精密机械研究所或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究工作所做的任何贡献，均已在论文中做了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：王璐璐

签字日期：2013年6月4日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解中国科学院上海光学精密机械研究所有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子文件，允许论文被查阅和借阅。本人授权中国科学院上海光学精密机械研究所可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：王璐璐

签字日期：2013年6月4日

指导教师签名：

签字日期：2013年6月4日

学位论文作者毕业去向：\_\_\_\_\_

工作单位：\_\_\_\_\_ 电话：\_\_\_\_\_

通信地址：\_\_\_\_\_ 邮编：\_\_\_\_\_

电子邮件地址：\_\_\_\_\_



## 掺质 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的制备及性能研究

王璐璐

指导老师：夏长泰研究员

### 摘 要

作为一种宽禁带半导体材料， $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶已经在光电子领域受到了广泛的关注。

半导体功率电子器件是电力电子装置的核心部件，其相应的研究对于提高能源利用率和环境保护方面具有重要的意义。近来研究发现，宽禁带半导体具有击穿场强大、功率转换效率高、功率密度大及可在高温下工作等优点，因此以宽禁带半导体为基础的功率器件有望成为主流。SiC 和 GaN 是宽禁带半导体的主要代表，但是二者难以较低成本实现高质量、大尺寸单晶制备，在一定程度上阻碍了他们在功率器件方面的发展。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为一种宽禁带半导体，可以采用浮区法和导模法制备，有望实现高质量、大尺寸、低成本的单晶制备。本文尝试利用浮区法生长 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体，分析了 SiO<sub>2</sub> 掺杂对晶体光学性能和电学性能的影响。

随着通讯技术的发展，超大容量信息传输成为光通讯领域的研究重点，这对于光放大器中的增益材料提出了更高的要求。目前近红外波段增益材料的研究很多是基于玻璃、微晶玻璃基质的，但是这些材料本身的特点会影响发光效率和发光寿命；由于掺杂离子的能级特点，稀土离子的发光峰较窄，而过渡金属离子通常表现为较宽的发光峰。本文尝试利用浮区法生长 Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体，分析了 NiO 的掺杂对晶体光学性能的影响，探讨了掺杂浓度及退火对近红外发光的影响。

本论文的主要内容包括：

(1) 利用浮区法生长了纯  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶。计算了晶面密度, 并且结合负离子配位多面体理论简要分析了各个晶面生长速度和形成解理面的原因。

(2) 利用光学显微镜及扫描电子显微镜观察到晶体中心区域存在包含气泡的包裹体, 对晶片进行腐蚀处理后, 该包裹体逐渐淡化, 甚至有些消失, 并且简要分析了包裹体的形成原因。通过计算得到晶体的缺陷密度约为  $1.54 \times 10^6/\text{cm}^2$ 。利用排水法测得纯  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体的密度为  $5.86 \text{ g/cm}^3$ , 这与文献中的结果相符。

(3) 使用不同晶态的  $\text{SiO}_2$  作为掺杂剂, 利用浮区法分别生长了不同掺杂浓度的  $\text{Si}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶。研究了  $\text{SiO}_2$  的掺杂对  $\text{Si}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶性能的影响, 包括对拉曼光谱、吸收光谱、荧光光谱和电学性能的影响。

(4) 利用浮区法生长了 4 种不同掺杂浓度的  $\text{Ni}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体, 晶体的颜色随掺杂浓度的增加, 从淡蓝色逐渐变为绿色。分析了  $\text{NiO}$  的掺杂对  $\text{Ni}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶性能的影响, 包括拉曼光谱、吸收光谱和荧光光谱。

关键词:  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Si}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Ni}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ; 浮区法

# **Growth and Characterization of Doped Single Crystal**

## **$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Lulu Wang

Directed by: Changtai Xia

### **Abstract**

As one of wide band gap (WBG) semiconductor materials,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal has received considerable attention in optoelectronics.

The semiconductor power device is the core component of electronic devices, which is of importance to increase energy efficiency and environmental protection. Recently, it is reported that WBG semiconductor has the advantages of high breakdown voltage, high power conversion efficiency, high power density and work under high temperature. Power device based WBG semiconductor promises well as main product in the future. SiC and GaN are the main representatives of WBG semiconductors. It is difficult to grow SiC and GaN crystals with high quality, large size and low cost, slowing down their progress in the field of power device.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as one of WBG semiconductors, can be grown by floating zone and edge-defined film-fed crystal technique, and it is possible to grow high quality crystal. Consequently, Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal is grown by floating zone technique, and SiO<sub>2</sub> doping effects will be studied on optical and electrical properties.

With the development of telecommunication industry, the field has been focused on the research of super-high-capacity information transmission, which results in higher demand of the gain material in optical amplifier. Now, many gain materials are

based on glass and glass ceramics. However, low quantum efficiency and lifetime were observed in such materials. The width of rare-earth ions emission peak is much smaller than that of transition metals. In the paper, Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal is grown by floating zone technique, NiO doping effects will be studied on optical property, and the effects of doping concentration and annealing process will also be researched on NIR emission.

The main content is as follows:

(1)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal has been grown by floating zone technique. The surface density has been calculated, and different growth speed in different direction and the cleavage have been illustrated by anion coordination polyhedron model.

(2) Using optical microscopy and scanning electronic microscopy, some inclusions were observed in the central region. Some inclusions faded after chemical etching process, or even disappeared. The reason of inclusion formation has been discussed. The defect density has been calculated as  $1.54 \times 10^6/\text{cm}^2$ . The density of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal has been measured by means of drainage method.

(3) Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals with different types of SiO<sub>2</sub> and doping concentrations have been grown by floating zone technique. The effects of SiO<sub>2</sub> doping have been investigated on properties, including Raman spectrum, absorption spectrum, fluorescence spectrum and electrical property.

(4) Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals with different doping concentrations have been grown by floating zone technique. The color changed from light blue to green with the increase of doping concentration. The effects of NiO doping have been investigated on optical properties, including Raman spectrum, absorption spectrum and fluorescence spectrum.

Keywords:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; floating zone technique

## 目录

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| 1. 文献综述 .....                                                   | 1  |
| 1.1. 氧化镓拟作功率器件 .....                                            | 1  |
| 1.1.1. 半导体材料简介 .....                                            | 1  |
| 1.1.2. 碳化硅材料及器件 .....                                           | 2  |
| 1.1.3. 氮化镓材料及器件 .....                                           | 3  |
| 1.1.4. 氧化镓材料及器件 .....                                           | 5  |
| 1.1.5. 实验方案的确立 .....                                            | 8  |
| 1.2. 氧化镓拟作可调谐激光晶体 .....                                         | 9  |
| 1.2.1. 主族元素离子（原子）作为激活离子 .....                                   | 10 |
| 1.2.2. 稀土离子作为激活离子 .....                                         | 11 |
| 1.2.3. 过渡金属离子作为激活离子 .....                                       | 12 |
| 1.2.4. 实验方案的确定 .....                                            | 13 |
| 1.3. 本课题的主要目的与研究内容 .....                                        | 13 |
| 2. 实验方法 .....                                                   | 15 |
| 2.1. 光学浮区法单晶生长 .....                                            | 15 |
| 2.1.1. 光学浮区法概述 .....                                            | 15 |
| 2.2. 光学浮区法工艺流程 .....                                            | 21 |
| 2.2.1. 多晶料棒制备 .....                                             | 21 |
| 2.2.2. 单晶生长 .....                                               | 22 |
| 2.2. 性能表征 .....                                                 | 22 |
| 2.2.1. X 射线衍射分析（XRD） .....                                      | 22 |
| 2.2.2. X 射线荧光光谱分析（XRF） .....                                    | 22 |
| 2.2.3. 光学显微镜 .....                                              | 23 |
| 2.2.4. 扫描电子显微镜（SEM） .....                                       | 23 |
| 2.2.5. 激光拉曼光谱分析 .....                                           | 23 |
| 2.2.6. 吸收光谱 .....                                               | 24 |
| 2.2.7. 紫外/可见/红外荧光发射光谱 .....                                     | 24 |
| 2.2.8. 电学性能测试 .....                                             | 24 |
| 3. 纯 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 单晶的生长及简要分析 .....   | 25 |
| 3.1. 晶体生长过程探讨 .....                                             | 25 |
| 3.2. 晶体缺陷观察 .....                                               | 28 |
| 3.3. 晶体密度测量 .....                                               | 29 |
| 3.4. 本章小结 .....                                                 | 30 |
| 4. Si: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 单晶的生长及性能研究 ..... | 31 |
| 4.1. Si: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的生长 .....      | 31 |
| 4.2. Si: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的物相分析 .....    | 32 |
| 4.3. Si: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的拉曼光谱 .....    | 33 |

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.3.1. 不同晶态的氧化硅掺杂对拉曼光谱的影响.....                                             | 33 |
| 4.3.2. 掺杂浓度对于拉曼光谱的影响.....                                                  | 34 |
| 4.4. Si: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的吸收光谱 .....               | 34 |
| 4.4.1. 不同晶态的氧化硅掺杂对吸收光谱的影响 .....                                            | 34 |
| 4.4.2. 不同掺杂浓度对 Si: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 晶体吸收光谱的影响 ..... | 37 |
| 4.4.3. 退火对 Si: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 晶体吸收光谱的影响 .....     | 37 |
| 4.5. Si: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的荧光光谱 .....               | 38 |
| 4.6. Si: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的电阻测试.....                | 40 |
| 4.7. 本章小结.....                                                             | 40 |
| 5. Ni: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 单晶的生长及性能研究.....             | 43 |
| 5.1. Ni: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的生长 .....                 | 43 |
| 5.2. Ni: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的物相分析 .....               | 44 |
| 5.3. Ni: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的拉曼光谱 .....               | 46 |
| 5.3.1. 不同掺杂浓度对 Ni: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 拉曼光谱的影响 .....   | 46 |
| 5.3.2. 退火对 Ni: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 拉曼光谱的影响 .....       | 46 |
| 5.4. Ni: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的吸收光谱 .....               | 47 |
| 5.5. Ni: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的荧光光谱 .....               | 50 |
| 5.6. 本章小结.....                                                             | 52 |
| 6. 结论 .....                                                                | 55 |
| 6.1. 主要结论.....                                                             | 55 |
| 6.2. 论文创新点.....                                                            | 56 |
| 6.3. 展望.....                                                               | 56 |

# 1. 文献综述

## 1.1. 氧化镓拟作功率器件

随着环境保护和节能减排压力的增大, 能源利用效率已经成为制约我国经济持续高速发展的重要因素。目前全世界四分之三的电能都是通过电力电子装置进行转换后使用的, 而半导体功率电子器件及功率集成电路是电力电子装置的核心部件, 故半导体功率电子器件的发展备受关注。

在半导体功率器件领域, 仍然是 Si 双极型功率晶体管及 GaAs 高电子迁移率晶体管占主要地位。近来研究发现, 宽禁带半导体具有击穿场强大、功率转换效率高、功率密度大及可在高温下工作等优点, 因此, 从社会需求和技术进步的角度看, 以宽禁带半导体为基础的功率器件有望成为主流。

### 1.1.1. 半导体材料简介

半导体是指电阻率介于金属和绝缘体之间的物质, 室温时电阻率大约为  $1\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ – $1\text{G}\Omega\cdot\text{cm}$ 。半导体材料种类繁多, 第一代半导体是以硅 (Si) 和锗 (Ge) 为代表的元素半导体, 第二代半导体是以砷化镓 (GaAs) 和磷化铟 (InP) 为代表的化合物半导体, 第三代是以氮化镓 (GaN)、碳化硅 (SiC)、氮化铝 (AlN)、氧化物 ( $\text{ZnO}$ 、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  等) 及金刚石为代表的宽禁带半导体 (WBG)。

在 20 世纪 50 年代, 锗半导体器件处于主导地位, 但因其耐高温和抗辐射性能差, 在 20 世纪 60 年代后期硅半导体器件克服了上述不足, 成功地制作了大功率器件, 促进了以集成电路为核心的微电子工业的迅猛发展<sup>[1]</sup>。随着移动无线通信的飞速发展, 以及以光纤通信为基础的信息高速公路和互联网的兴起, 自 20 世纪 90 年代以来, 第二代半导体材料成为了研究热点。该类半导体具有较高的电子迁移率和电子饱和漂移速度等特点, 适合制作高速和超高速半导体器件, 因此迅速占领了手机制造硬件市场<sup>[2]</sup>。随着电子器件的使用条件越来越苛刻, 对于半导体材料的要求也随之变高, 即要求材料能够适应高频、大功率、耐高温及抗辐照等特殊环境, 因此第三代半导体材料—宽禁带半导体材料应运而生。宽禁带半导体具有高电子饱和漂移速度、高热导率、功率密度大及高的临界击穿电压等特点, 因此成为了工作频率高、开关速度快、输出功率大的微波器件和新型光电器件的理想材料, 在汽车、通信、航空及石油开采方面有广泛的应用前景。

目前, 宽禁带半导体材料和器件的研究主要集中于碳化硅和氮化镓技术, 其中碳化硅技术最为成熟, 已经实现无微管缺陷半绝缘 4 英寸 SiC 技术; 氮化镓技

术应用广泛，尤其是在光电器件方面应用比较深入。

### 1.1.2. 碳化硅材料及器件

SiC 属于IV-IV族化合物半导体，Si 与 C 之间以共价键相连构成四面体，这些四面体密排堆积而形成 200 多种晶体结构，主要有闪锌矿（立方）、纤锌矿（六方）和菱形三种结构，通常将六方和菱形结构的 SiC 统称为  $\alpha$ -SiC，立方结构的 SiC 称为  $\beta$ -SiC。图 1-1 是不同晶型 SiC 的原子堆垛图，不同晶型间的主要区别是在六方和菱形结构的[0001]方向和立方结构的[111]方向上。在研究中为了便于区分，习惯用字母和数字的组合来代表不同的晶体结构，C、H 及 R 分别代表闪锌、纤锌及菱形结构，数字代表堆垛周期中不同的双原子的密排层数<sup>[3]</sup>。4H 和 6H 两种晶型在实际应用中研究较多。

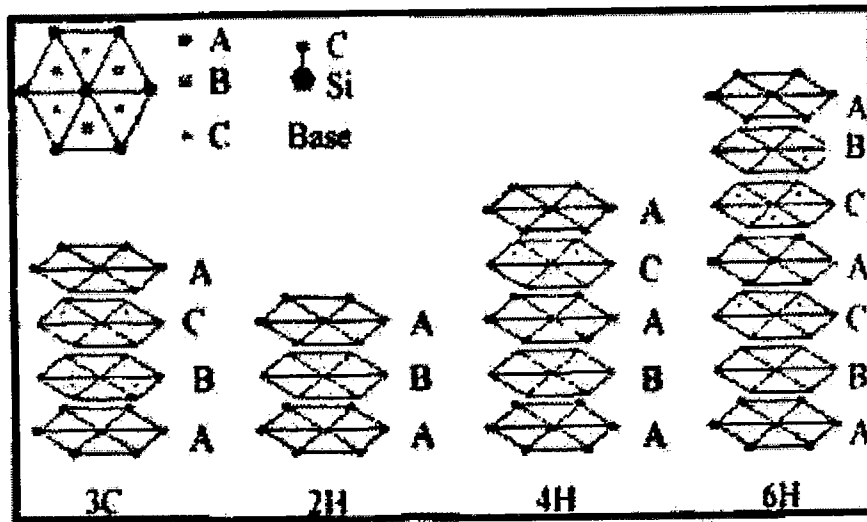


图 1-1 不同晶型 SiC 的原子堆垛图

SiC 为间接带隙半导体，4H 晶型的 SiC 的禁带宽度为 3.23 eV，6H 晶型的 SiC 的禁带宽度为 3.0 eV，击穿场强为  $4 \times 10^6$  V/cm，热导率为 4.9 W/cm·k<sup>[2]</sup>。由于 SiC 具有上述特性，因此 SiC 材料在近些年研究较多。

目前，国际上提供商品化的 SiC 单晶片的公司主要有 Cree 公司、Bandgap 公司、Intrinsic 公司、Nippon 公司、Dow Dcorning 公司、Sixon 公司及 Okmetic 公司等，其中以 Cree 公司最强，其 SiC 单晶水平可以代表国际水平。Cree 公司从 1993 年就开始出售 6H SiC 单晶片，经过这些年的不断发展，SiC 材料的微管问题已基本解决，陆续研发出了新品种，晶型从 6H 发展到 4H，电阻率从低阻变为半绝缘，尺寸从 1-3 英寸发展到 4 英寸。2010 年 8 月，Cree 公司展示了 6 英寸的 SiC 单晶衬底片，而且该衬底片质量很高，平均每平方厘米微管密度小于 10 个。



SiC 器件具有高的击穿电压,这使得在高掺杂浓度的情况下器件仍具有一定的阻塞电压,在使用过程中功耗较小; SiC 具有高的热导系数,由此制备的 SiC 器件在使用过程中产生的热量可以很快消散,延长了器件的使用寿命。因此 SiC 基金属氧化物场效应晶体管 (MOSFET)、整流器可以在更加宽的温度范围和更大的电压条件下保持良好的特性。目前 SiC MOSFET 飞速发展,已经报道了多种 SiC MOSFET 结构,包括 UMOS、VDMOS、LDMOS 及 UMOS ACCUFET 等。2008 年日本京都大学 Noborio 等<sup>[4]</sup>报道了双 RESURF 结构 LDMOS,该器件阻断电压为 1550 V,比导通电阻为  $54 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,品质因子为  $44 \text{ MW}/\text{cm}^2$ 。

国内关于 SiC 的研究较晚,中科院上海硅酸盐研究所和中国电子科技集团公司第十三研究所起步较早,到目前为止已经积累了一定的材料与器件制作经验。随着 2004 年“973 国家重大基础项目研究”中关于宽禁带半导体的研究工作的启动,国家投入了大量的人力与物力提高国内宽禁带半导体微波功率器件的研制水平。其中电子科技大学、西安电子科技大学、中电 13 所及 55 所等都研制出了 600–1200 V SiC 肖特基二极管 (SBD) 试样品。2006 年西安电子科技大学设计并制备了国内第一个增强型 SiC BCMOSFET<sup>[5]</sup>,得到的 4H-SiC BCMOSFET 电流达到 1.5 mA,跨导为 0.11 mS (室温) 和 0.16 mS ( $120^\circ\text{C}$ ),最高有效迁移率为  $90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。这为 SiC 器件的进一步发展奠定了基础。

### 1.1.3. 氮化镓材料及器件

氮化镓具有六方纤锌矿和立方闪锌矿两种结构<sup>[6]</sup>,通常呈纤锌矿结构,闪锌矿结构属于亚稳相。在纤锌矿结构中,每个晶胞中有 6 个 Ga 原子和 6 个 N 原子,由 Ga 原子和 N 原子组成的两套六方格子套构而形成纤锌矿结构,在没有特别说明的情况下,均指的是纤锌矿结构的 GaN。在闪锌矿结构中,每个晶胞内有 4 个 Ga 原子和 4 个 N 原子,由 Ga 原子和 N 原子组成的面心立方结构沿体对角线错开  $1/4$  套构而形成闪锌矿结构的 GaN。

纤锌矿和闪锌矿结构相似,只是原子堆积方式存在不同,纤锌矿结构的 GaN ( $0001$ ) 面沿  $\langle 0001 \rangle$  方向以 ABAB 顺序排列,而闪锌矿结构的 GaN ( $111$ ) 面沿  $\langle 111 \rangle$  方向以 ABCABC 顺序排列。当 GaN 采用 ABAB 顺序排列时, Ga 原子和 N 原子的电荷不相等,并且该结构在  $[0001]$  方向没有对称面,因此纤锌矿结构 GaN 表现出了极性<sup>[7]</sup>,结构如图 1-2 所示。

GaN 材料化学性质稳定,室温下不溶于水、酸和碱,而在热的碱溶液中以极慢的速度溶解,在 HCl 或  $\text{H}_2$  下在高温环境下呈现不稳定性,但在  $\text{N}_2$  气氛下很稳定。GaN 为直接带隙半导体,禁带宽度为 3.39 eV,击穿场强为  $3 \times 10^6 \text{ V}/\text{cm}$ ,电子迁移率为  $1000 \text{ cm}^2/\text{V s}$ ,相对介电常数为 9.0<sup>[2]</sup>。因此,相对于 Si、GaN、Ge 而言, GaN 被认为是研究短波长光电子器件及高温高频大功率器件的最佳材料。同时 GaN 器件可以在 1–110 GHz 范围内实现高频波段应用,这覆盖了移动通信、雷达应用及无线网络等波段。

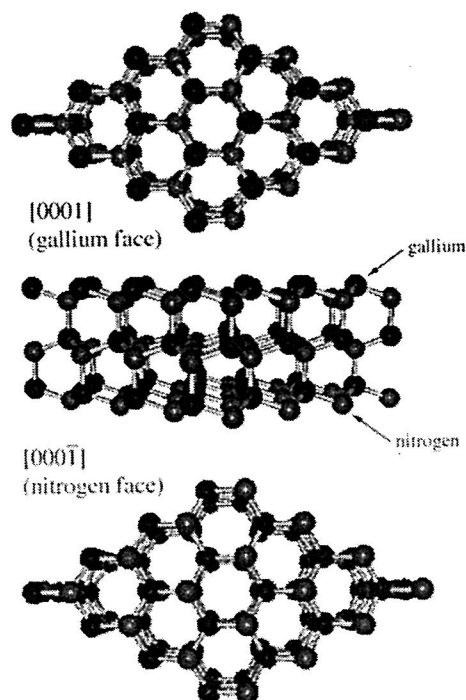


图 1-2 纤锌矿 GaN 的极性结构示意图

目前关于氮化镓单晶材料研究较多,美国、日本和欧洲的研究水平较高,都出现了生产 GaN 单晶材料的公司。美国有很多大学、研究机构和公司开展了 GaN 制备的研究,包括 TDI、Kyma、ATMI、Cree 及 CPI 等公司。Kyma 公司曾出售高达 4 英寸的 GaN 单晶衬底,但是目前开发的重掺杂 n+型 GaN 单晶衬底比之前的电阻率小  $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ ,导电性得到极大提高,2 英寸的衬底片正在研制中。日本研究 GaN 衬底材料的公司有佳友电工 (SEI)、日立电线 (Hitachi Cable)、日亚化学 (Nichia) 及三菱化学等,其中三菱化学制造的 GaN 衬底具有无堆垛层错、低位错密度 ( $10^5$ – $10^6 \text{ cm}^{-1}$ ) 及高热传导率等特点,极性的 GaN 衬底已经实现 2 英寸,半极性和非极性的 2 英寸的 GaN 衬底尚在研制中。欧洲研究 GaN 单晶的公司主要有波兰的 Top-GaN 和法国的 Lumilog 两家公司。

在实际应用中, GaN 的应用主要分为两个方面:一方面是在高温高频、大功率工作条件下, GaN 材料可以取代部分 Si 和其他化合物半导体材料;另一方面可以利用 GaN 材料的宽禁带及激发蓝光的性质而发展新的光电应用产品<sup>[8]</sup>。在过去很长时间内, GaN 基微电子器件研究的主要代表是 AlGaIn/GaN 异质结场效应晶体管 (HFET)。但是 GaN HFET 器件采用金属作为栅极,这会产生高的栅极漏电流,降低器件的击穿电压,影响芯片的功率特性和噪声特性。GaN 金属氧化物半导体场效应晶体管 (MOSFET) 采用绝缘材料作为栅极,减少了漏电流,提高了栅击穿电压,因此 GaN MOSFET 成为了学者研究热点。2009 年 Niiyama

等<sup>[9]</sup>报道了高功率 GaN MOSFET 器件，其阈值电压为 3 V，工作电流为 2.2 A，击穿电压为 1550 V，最高工作温度高达 250℃。

#### 1.1.4. 氧化镓材料及器件

早在 20 世纪 60 年代，Chase<sup>[10]</sup>采用焰熔法成功的生长了  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶，由于该晶体易解理和易形成孪晶，高质量晶体生长比较困难，所以过去对其研究一直较少。近些年来， $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶质量显著提高，物性研究更加深入，其应用价值逐渐明朗起来，引起了越来越多的学者关注。

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是直接带隙宽禁带化合物半导体材料，禁带宽度为约为 4.8 eV，属于单斜晶系结构，在其结构（如图 1-3 所示）中 [GaO<sub>6</sub>]八面体构成的双链沿 *b* 轴方向排列，链之间又以[GaO<sub>4</sub>]四面体相连接，进而形成所谓的“金红石带”。这种结构可以提高导带的曲率，有利于自由载流子的迁移。纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体导电能力差，只是在生长过程中形成氧空位缺陷，氧空位进一步电离形成施主能级进入禁带中，因此材料表现出了一定的导电性<sup>[11]</sup>。但是这种因素引起的导电性并不稳定，与生长气氛有关，可控性较差，而且导电性通常很弱，电导率低于  $10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，因此很多学者都采用掺杂高价元素来提高材料的电导率<sup>[12-14]</sup>，其中掺杂 Sn 和 Si 元素后材料的电导率达到了  $50 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。与 SiC 和 GaN 不同的是， $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶可以采用浮区法和导模法进行生长<sup>[15]</sup>，这有助于获得高质量、大尺寸及低成本单晶，为后期的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基器件发展奠定了坚实的基础。

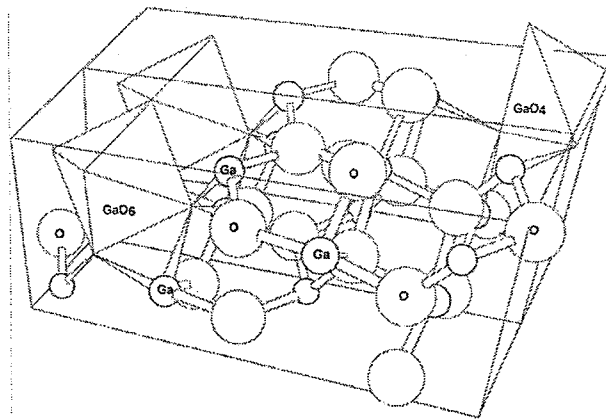


图 1-3  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的结构示意图

研究表明  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的击穿电压高达 8 MV/cm，是 Si 的 20 多倍，SiC 和 GaN 的 2 倍以上，仅次于金刚石（见图 1-4）<sup>[15]</sup>。在通常情况下，半导体材料在功率电子器件方面的应用价值都是由巴利加优值（Baliga）因子来综合评定。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的巴利加优值很高，大约是 SiC 的 10 倍，GaN 的 4 倍，仅次于金刚石（如表 1-1 所示<sup>[15]</sup>）。这就意味着：在制造相同耐压能力的功率器件时，采用  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 研制的功率器件的导通电阻比采用 SiC 和 GaN 要低得多，根据图 1-5 中可以推测导

通电阻可以降至 SiC 的 1/10, GaN 的 1/3, 即使用  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  研制的功率器件将具有更小的导通损耗和更高的功率转换效率, 因此,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  功率器件将在电力电子装备领域具有诱人的应用前景。

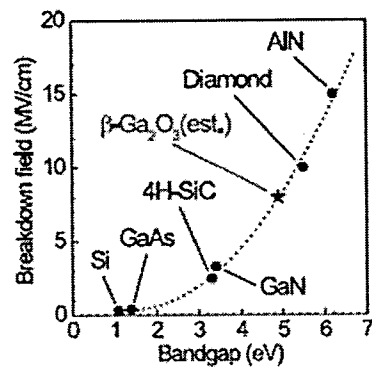


图 1-4 击穿电压与禁带宽度的关系图

表 1-1 氧化镓以及主要半导体的材料性质<sup>[1-15]</sup>

|                                               | Si   | GaAs | 4H-SiC | GaN  | 金刚石   | 氧化镓     |
|-----------------------------------------------|------|------|--------|------|-------|---------|
| 能带隙 $E_g$ (eV)                                | 1.1  | 1.4  | 3.3    | 3.4  | 5.5   | 4.8-4.9 |
| 电子迁移率 $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )       | 1400 | 8000 | 1000   | 1200 | 2000  | 300     |
| 击穿场强 $E_b$ (MV/cm)                            | 0.3  | 0.4  | 2.5    | 3.3  | 10    | 8       |
| 相对介电常数 $\epsilon$                             | 11.8 | 12.9 | 9.7    | 9.0  | 5.5   | 10      |
| Baliga 品质因数 <sup>a</sup> $\epsilon \mu E_b^3$ | 1    | 15   | 340    | 870  | 24664 | 3444    |

a 直流, 低频率

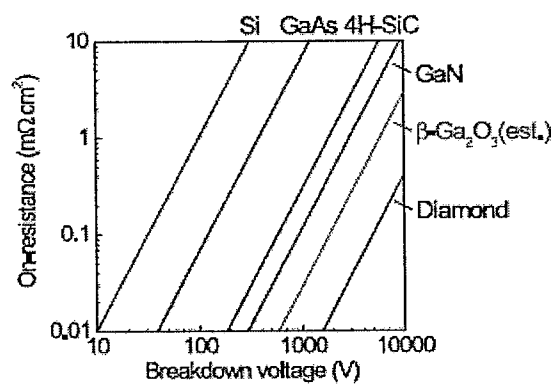


图 1-5 氧化镓功率电子器件导通电阻与其它半导体器件的比较

$\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  材料拥有禁带宽度和物化性能的优势, 能为深紫外 LED 及紫外探测的研究提供一种新的技术思路。

紫外 LED 是指发光中心波长小于 300 nm 的发光二极管, 它在军事、国土安全、空间探索、保密通讯、高密度数据存储、医学(消毒杀菌)、环境保护(净化水、空气等)等方面都有巨大应用价值, 因而近年来与此相关的研究非常活跃。深紫外 LED 要求作为有源层的半导体材料禁带宽度必须大于等于 4.13 eV, 在常见的半导体材料中, 能满足这一要求的材料非常有限, 因此, 目前深紫外 LED 研制主要依赖  $\text{AlN-GaN-InN}$  体系(以下简称 GaN 体系), 然而基于 GaN 体系的技术路线存在以下两方面的技术难题:

(1) 为了满足基片透光性的要求, 深紫外 LED 材料通常须生长在蓝宝石、 $\text{AlN}$  等基片上, 而材料异质外延生长技术难度偏大, 造成材料的质量较差;

(2) 为了实现深紫外发光, 有源层  $\text{AlGaN}$  的 Al 组分含量通常应达到 45%-50%, 高铝组分  $\text{AlGaN}$  材料还存在掺杂浓度低的问题, 这也是造成深紫外 LED 电光转换效率普遍偏低(1%-2%)的主要原因。

经过十多年的发展, 虽然取得了一些进展, 但总体来看, 基于 GaN 体系的深紫外 LED 技术还远未成熟。 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的禁带宽度约为 4.8 eV, 其吸收边对应于 260 nm 左右, 因此, 若采用基于  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的技术方案研制深紫外 LED, 则可采用  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  作为基片, 利用同质外延方法生长有源层材料, 材料质量可获得很大提高。因此,  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  有可能成为突破深紫外固态光源的重要技术方案。

紫外探测是继红外之后的又一军、民两用的光电技术, 在民用层面, 紫外探测技术在飞机引擎和燃烧室监控、生物医药分析、臭氧监测、污染监测、公安侦察等方面有着广泛需求; 在军事方面, 紫外探测系统已成为导弹预警、飞行器制导、保密通信、生化武器探测等装备的标准配备。例如, 由于臭氧对 300 nm 以下的紫外辐射有强烈的吸收作用, 故可以通过日盲紫外探测器来监测臭氧层的变化<sup>[16]</sup>。

传统紫外探测器, 无论是紫外光电倍增管, 还是硅基光电管, 都存在许多难以克服的缺点, 为此, 1990 年代中后期, 人们开始研究宽禁带半导体 GaN 紫外探测器。经过近 20 年的发展, 国外单元器件和中小规模 GaN 基紫外焦平面阵列产品已基本实用化, 并开始发展更大阵列、更短响应波长以及多色集成的 GaN 基紫外器件。国内从“十、五”开始, 中科院半导体所、中科院上海技物所等单位开始从事 GaN 日盲紫外探测器研制, 从已公开的报道看, 已经取得了很大进展, 只是阵列规模、阵列非均匀性和盲元率等指标离实用要求还有一定差距。与深紫外 LED 类似, GaN 日盲紫外探测器的主要技术难点仍然体现在高 Al 组分  $\text{AlGaN}$  材料技术方面。

从 2005 年开始, 陆续出现使用  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  制作的紫外探测器,  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  基 P 沟道场效应晶体管<sup>[17]</sup>和  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  基 N 沟道场效应晶体管<sup>[18]</sup>。因此  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  同样可为日盲紫外探测器的研制提供一种新的技术方案。

### 1.1.5. 实验方案的确立

当前, SiC 和 GaN 是宽禁带半导体的主要代表, 但其发展并不顺畅, 主要原因是高质量、大尺寸单晶制备困难。虽然 SiC 和 GaN 质量已有了很大的突破, 但是居高不下的成本阻碍了其在功率器件领域的发展。与 SiC 和 GaN 不同的是,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶可以采用浮区法制备, 虽然它的电子迁移率和热导率有些偏低, 但因电力电子器件的工作频率本来就不高, 而且器件的性能在很大程度上取决于材料的击穿电压, 工作温度也通常控制在 200℃ 左右, 因此, 这些性能参数上的缺点对电力电子器件特性的影响不大。

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料的熔点较高, 约为 1740℃, 在生长过程中容易挥发, 并且容易出现孪晶和开裂现象, 这给单晶生长带来了困难。起初  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶是利用焰熔法<sup>[10]</sup>生长的, 后来也有助溶剂法<sup>[19]</sup>、化学气相传输<sup>[20]</sup>、提拉法<sup>[21]</sup>、浮区法<sup>[11]</sup>和导模法<sup>[22]</sup>。浮区法生长周期短, 可以实时监测生长过程, 易于调整生长参数, 因此本实验采用浮区法生长  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶。

基于  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在应用需求方面的考虑, 希望  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体经过掺杂后可以提高材料的禁带宽度, 同时改善材料的导电性。

为了提高  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的导电性, 研究较多的是选择四价离子进行掺杂, 包括 Ge<sup>4+</sup><sup>[11]</sup>、Ti<sup>4+</sup><sup>[11]</sup>、Sn<sup>4+</sup><sup>[12,13]</sup>及 Si<sup>4+</sup><sup>[14]</sup>, 但是只有 Sn<sup>4+</sup>和 Si<sup>4+</sup>掺杂后晶体的电导率发生明显变化, 为此主要对这两种离子进行了分析。

表 1-2 及 1-3 中分别列出了 Ga、Si 及 Sn 元素的半径及相应的蒸汽压<sup>[14]</sup>。从原子半径的角度考虑, 不论是四面体配位还是六面体配位, Sn<sup>4+</sup>与 Ga<sup>3+</sup>半径更为接近, 失配比较小, 因此 Sn<sup>4+</sup>比 Si<sup>4+</sup>更容易取代  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Ga<sup>3+</sup>的格位。从蒸汽压的角度分析, Sn-O 的蒸汽压比较高 (即使是在低于  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔点时也很高), 而 SiO<sub>2</sub> 的蒸汽压很低, 这就意味着在生长过程中 Sn 非常容易挥发, 而 Si 却很少挥发。然而目前更多的是关于 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的薄膜<sup>[23,24]</sup>及纳米材料<sup>[25]</sup>的报道, Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶方面的研究并不是很多。

因此实验中选用两种不同晶态的 SiO<sub>2</sub> 作为  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 N 型掺杂剂, 利用浮区法生长 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶。

表 1-2 Ga、Si 及 Sn 元素的半径

| Atom | Valence | $R_4$ (pm) | $R_6$ (pm) | Average $\Delta R/R_{Ga}$ (%) |
|------|---------|------------|------------|-------------------------------|
| Ga   | 3+      | 47         | 62         |                               |
| Si   | 4+      | 26         | 40         | -40                           |
| Sn   | 4+      | 55         | 69         | +14                           |

表 1-3 表 1-2 中对应元素的蒸汽压

| System | Species           | $T(K)$ | $P(atm)$                |
|--------|-------------------|--------|-------------------------|
| Ga-O   | Ga                | 2068   | $1.9048 \times 10^{-4}$ |
|        | Ga <sub>2</sub> O | 2068   | $1.3718 \times 10^{-2}$ |
|        | GaO               | 2068   | $1.885 \times 10^{-5}$  |
|        | O                 | 2068   | $1.717 \times 10^{-5}$  |
| Si-O   | SiO <sub>2</sub>  | 2068   | $0.782 \times 10^{-6}$  |
|        | SiO               | 1685   | $0.897 \times 10^{-2}$  |
| Sn-O   | SnO <sub>2</sub>  | 1893   | 0.0114                  |
|        | SnO               | 2068   | 0.806                   |

## 1.2. 氧化镓拟作可调谐激光晶体

激光晶体作为使用最早、品种最多的一类工作物质，在激光技术发展的过程中发挥了重要的作用。截止目前，实用化的激光晶体从最初的几种已经发展到了数十种，并在许多方面获得了实际应用。

激光晶体包含晶体基质和激活离子两部分。晶体基质是为激活离子（发光中心）提供一个合适的晶格场，使其发出所需要的辐射，通常情况下它本身并不发光，激活离子是作为发光中心的少量掺杂离子。例如在红宝石晶体中， $\alpha$ -氧化铝（ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）是晶体基质，而铬离子（Cr<sup>3+</sup>）是激活离子。激光器输出波长的影响因素很多，主要取决于激活离子内的能级结构，但也与激活离子所处的晶体基质、激活离子的浓度和工作温度等外因有关。这些外因也是通过影响内因而引起输出波长的变化，即这些外因会改变各种激活离子的能级结构。例如，静态晶体的斯托克（Stark）效应可以造成自由离子的能级中大部分的简并态发生分裂，影响了激活离子的能级结构，在光谱中表现出了精细光谱，并且激活离子和晶格声子发生相互作用，直接影响了非辐射弛豫过程和光谱线宽，即离子受到不同晶格场的作用时，其光谱性质会发生变化，进而表现为激光性能的差别。虽然材料的物理化学性质主要依赖于晶体基质的特性，但是掺入的激活离子也会或多或少地影响其性质（如热学性能和结构稳定性）<sup>[26]</sup>。

对于在近红外具有宽带发射的激光晶体而言，其发射波长范围约为 1000–1700 nm，这正好对应着光通讯的窗口，有望成为有效的近红外波段的光放大材料。所谓窗口就是指吸收损耗非常低的中心波长，在光通讯中主要包含三个窗口，分别是 0.85  $\mu\text{m}$ （第一窗口）、1.3  $\mu\text{m}$ （第二窗口）和 1.55  $\mu\text{m}$ （第三窗口）。随着现代技术的发展，研究和应用的重点集中在第三窗口。基于目前的发展，有学者提出采用某种光放大材料将各个通讯窗口连接起来，然后同时传输近红外多个波段的光信号，进而可以实现超宽带光通讯。而想要实现这种高容量的信息传输，就需要对相应的增益材料进行设计和研究。

经过近年来的发展,在近红外波段能产生宽带发射的激活离子主要有三类金属离子: (1) 主族金属离子; (2) 稀土金属离子; (3) 过渡金属离子。

### 1.2.1. 主族元素离子(原子)作为激活离子

图 1-6 为具有  $ns^2np^1$  和  $ns^2np^2$  电子构型的金属离子(原子)处于晶体场中的能级示意图。对于  $ns^2np^1$  电子构型而言,  $^2P_{1/2}$  为基态能级,  $^2P_{3/2}$  和  $^2S_{1/2}$  为激发态能级,其中  $^2P_{3/2}$  能级在晶体场的影响下分裂为  $^2P_{3/2}(1)$  和  $^2P_{3/2}(2)$  两个子能级。 $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$  的电子跃迁是允许的,而  $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$  的电子跃迁是禁戒的,但在奇次晶体场的作用下,基态与激发态之间发生混合效应,使得该禁戒的跃迁变成部分允许的跃迁<sup>[27]</sup>。其红外波段的宽带发光很可能与  $^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  的电子跃迁有关。对于  $ns^2np^2$  电子构型而言,两个外层  $6p$  电子相互作用发生能级分裂形成  $^3P$ ,  $^1D$  和  $^1S$  能级,在电子自旋-轨道耦合作用下,基态  $^3P$  能级进一步分裂为  $^3P_0$ 、 $^3P_1$  和  $^3P_2$ 。其近红外波段的宽带发光可能与  $^3P_1 \rightarrow ^3P_0$  的电子跃迁有关<sup>[28]</sup>。

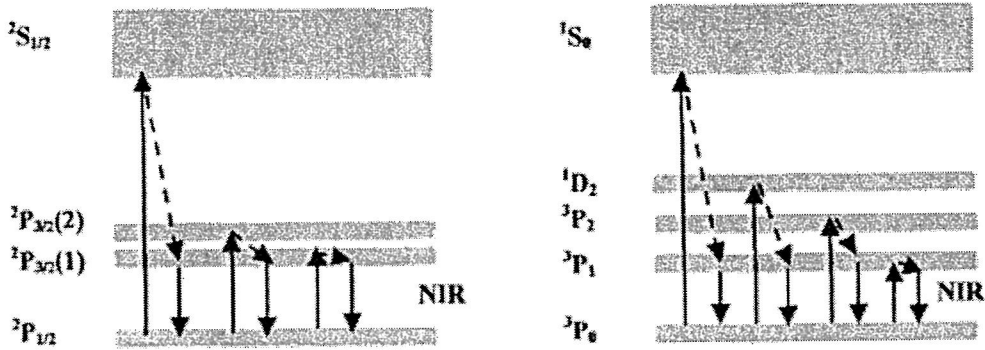


图 1-6 具有  $ns^2np^1$  (左图) 和  $ns^2np^2$  (右图) 电子构型的金属离子(原子)能级示意图

早期研究比较多的是  $\text{Ti}^0$  和  $\text{Pb}^+$  ( $ns^2np^1$  电子构型), 而掺杂的基质主要是碱金属和碱土金属卤化物的晶体材料, 包括  $\text{KCl}$ 、 $\text{SrF}_2$  及  $\text{BaF}_2$ <sup>[29,30]</sup>等。上述发光中心对应的红外宽带发光范围覆盖了整个光通讯波段, 但是, 发光寿命较短, 例如  $\text{KCl:Ti}^0$  在 1520 nm 处的发光寿命仅为 1.6  $\mu\text{s}$ , 后期对于它的研究甚少。

2001 年 Fujimoto 等<sup>[31]</sup>报道了 Bi 离子掺杂的玻璃红外宽带发光, 同时在 0.8  $\mu\text{m}$  的激光抽运下实现了 1.3  $\mu\text{m}$  的光放大。随后国内外许多学者展开了类似的研究工作, 不仅仅是限于玻璃基质, 近年来也有很多学者研究了 Bi 离子掺杂的晶体材料。Okhrimchuk 等、虞光等和 Peng 等<sup>[32-34]</sup>都研究了 Bi 离子的近红外发光特性, 具体参数见表 1-4。上述结果说明 Bi 离子掺杂的晶体材料有望成为近红外波段的增益材料。



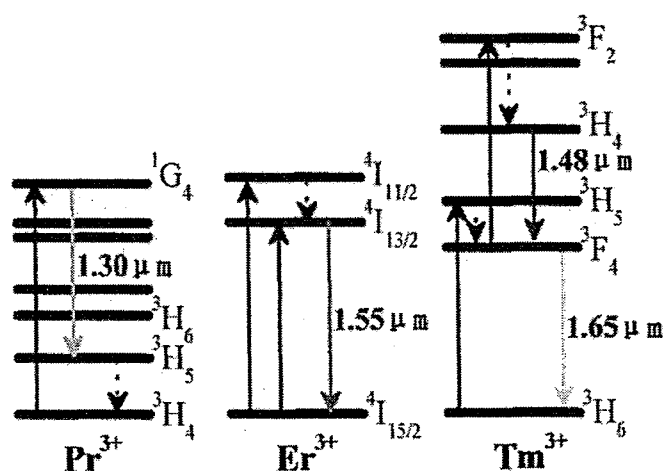
表 1-4 Bi 离子掺杂的晶体基质中的近红外发光参数

| Crystal                                          | Emission bands/nm | FWHM/nm | Lifetime/ $\mu$ s | Ref. |
|--------------------------------------------------|-------------------|---------|-------------------|------|
| Bi:RbPb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>             | 1080              |         | 140               | [32] |
| Bi:CdWO <sub>4</sub>                             | 1078              | 38      | 294               | [33] |
| Bi:Ba <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 1100              | 140     | 600               | [34] |

### 1.2.2. 稀土离子作为激活离子

稀土是包括镧、铈、镨、钕和钷等 17 种化学元素的总称，它们通常以三价离子的形式存在于化合物中。稀土离子存在一个未填满的  $4f$  壳层，它会受到外面的  $5s$  和  $5p$  壳层电子的屏蔽作用， $4f$  电子在不同能级之间的跃迁不大受外界的影响，因此稀土离子掺杂的激光材料中表现出了良好的光学性能，如图 1-7 所示。

$\text{Er}^{3+}$  是稀土离子中最早应用于光放大器增益材料中的激活离子，其发光中心对应着低损耗窗口 ( $1.55 \mu\text{m}$ )，因此相关的研究较多<sup>[35-37]</sup>。随后学者们对其他稀土离子也进行了相应报道。在  $514.5$  和  $800 \text{ nm}$  激发下， $\text{Nd}^{3+}$  在  $946$ 、 $1122$  和  $1340 \text{ nm}$  处有荧光发射峰， $1340 \text{ nm}$  发射峰对应着  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  的电子跃迁，这也可能用于光通讯信号的放大<sup>[38]</sup>。 $\text{Pr}^{3+}$  在  $1300 \text{ nm}$  有对应的电子跃迁，已经在氟化物玻璃体系中实现了光放大，但是该玻璃体系的不稳定性在一定程度上限制了它的应用<sup>[39]</sup>。 $\text{Ho}^{3+}$  在  $1200 \text{ nm}$  波段具有荧光发射峰，Driesen 等<sup>[40]</sup>报道了在氟氧化物中掺杂  $\text{Ho}^{3+}$  可以提高相应的量子效率。

图 1-7  $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  能级图

单掺稀土离子增益材料的发光峰通常较窄，而采用发光峰位于不同波段的稀土离子共掺可以有效的增加带宽。黄莉蕾<sup>[41]</sup>用 Judd-Ofelt 理论计算了在 YAG 晶体中  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂对于  $\text{Er}^{3+}$  的荧光发射峰的影响；Huang 等<sup>[42]</sup>在  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  共掺的

磷酸盐光纤中得到了 FWHM 约为 160 nm 的近红外宽带发光；谭浩等<sup>[43]</sup>Tm<sup>3+</sup>和 Er<sup>3+</sup>共掺的 NaY(WO<sub>4</sub>)晶体中也发现了近红外宽带发光，并且分析了相应能级间的跃迁过程。

### 1.2.3. 过渡金属离子作为激活离子

过渡金属元素位于周期表的第 4、5 和 6 周期，它们的核外电子依次填充次外层的  $d$  轨道，因此过渡金属离子的电子排布特点为有个未填满的  $3d'$  壳层。这些  $3d'$  壳层电子分布在离子的最外层，对周围的环境十分敏感，当过渡金属离子在晶体介质中时，它们就会处于特定的配位环境中，可以表现出良好的激光性能，而且在近红外波段有较长寿命的宽带发光。目前关于过渡金属离子掺杂的近红外增益材料的研究主要涉及 Cr<sup>3+</sup>、Cr<sup>4+</sup>和 Ni<sup>2+</sup>激活的材料体系中。

#### (1) Cr<sup>3+</sup>和 Cr<sup>4+</sup>作为激活离子

Cr<sup>3+</sup>具有  $d^3$  电子构型，Cr<sup>4+</sup>具有  $d^2$  电子构型，二者在近红外波段有宽的发射带，特别是 Cr<sup>4+</sup>离子的发光峰位置正好位于光通讯的窗口，近年来与之相关的报道很多。研究发现，Cr<sup>3+</sup>在可见光范围内有宽波段的吸收，当其掺入微晶玻璃基质同时进入了八面体配位环境中，其近红外波段的发光效率会明显提高。具体来说，Cr<sup>3+</sup>已经在石英，MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等微晶玻璃中均实现了近红外的宽带发光。Cr<sup>4+</sup>在 Li<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> 和 Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> 微晶玻璃中，掺杂进入四面体配位环境也实现了近红外的宽度发光<sup>[44,45]</sup>。在晶体基质材料中掺杂 Cr<sup>3+</sup>和 Cr<sup>4+</sup>也同样观察到了宽带近红外发光，包括 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>，Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>，Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>，Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>，GS GG，Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等晶体<sup>[46-48]</sup>。近几年，Cr<sup>4+</sup>:YAG 晶体的研究结果也十分有意义<sup>[49]</sup>：Lo 等将其制成双包层光纤并在 1.52  $\mu$ m 处获得了 10 dB 的光放大，这为其进一步的器件化应用奠定了基础。Cr<sup>3+</sup>掺杂的 LiIn(Si/Ge)O<sub>4</sub> 晶体在 1.31  $\mu$ m 和 1.55  $\mu$ m 处同时实现了连续可调的激光输出，其可能在光通讯领域具有很大的潜在应用价值<sup>[50]</sup>。

#### (2) Ni<sup>2+</sup>作为激活离子

作为一种典型的过渡金属离子，Ni<sup>2+</sup>的光学性质与其所处的配位场环境密切相关。近些年许多学者开展了 Ni<sup>2+</sup>掺杂材料作为近红外波段增益材料的研究工作。

Ohishi 等<sup>[51]</sup>报道了 Ni 掺杂的微晶玻璃材料，即 Ni<sup>2+</sup>掺杂 ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃体系的近红外宽带发光，室温荧光寿命为 200  $\mu$ s，内外量子效率分别达到 55%和 0.74%；后来，他们研究了 LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> 纳米晶的微晶玻璃，室温荧光寿命达到 900  $\mu$ s，内外量子效率分别达到 100%和 9%<sup>[52]</sup>。Ni<sup>2+</sup>掺杂的晶体材料研究也很多，Zannoni 等<sup>[53]</sup>在 Ni:Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 晶体中采用 1064 nm 激发波长观察到了 1400–1900 nm 发射峰，中心波长为 1530 nm，室温下寿命为 600 ms；Ni : MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 976 nm 激发波长下出现了 1100–1600 nm 宽带发射，室温下荧光寿命为 1.6 ms，量子效率高达 95%。MgF<sub>2</sub>，MgO，GGG 和 MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等晶体材料也同样成为了 Ni 掺杂的基质材料<sup>[54-57]</sup>。

对于 Ni<sup>2+</sup>掺杂材料，从上述的实验结果可以了解到：红外活性的 Ni<sup>2+</sup>通常位

于六配位的八面体环境中； $\text{Ni}^{2+}$ 不像 Cr 离子那样具有多种价态，因此在制备增益材料的过程中无需进行特殊的气氛控制；和其他过渡金属离子相比， $\text{Ni}^{2+}$ 的发光具有很高的荧光寿命，有的可以达到毫秒量级，而且在部分基质中室温和低温下的荧光寿命相差不是很大，也就是说  $\text{Ni}^{2+}$ 的发光具有较高的量子效率<sup>[58]</sup>。

#### 1.2.4. 实验方案的确定

稀土离子 4f 轨道内的电子跃迁受到外层 6s 和 5d 轨道电子的屏蔽作用，因此表现为窄发光峰，虽然在实验中通过稀土离子的共掺已经增加了增益带宽，但还是难以实现所期望的光放大效果。相比之下，采用主族元素和过渡金属元素作为激活离子更容易实现近红外增益材料的要求，其中  $\text{Ni}^{2+}$ 此在制备增益材料过程中无需进行特殊的气氛控制，具有很高的荧光寿命，在部分基质中表现出较高的量子效率，因此本实验中选用  $\text{Ni}^{2+}$ 作为激活离子。

晶体的结构特点为具有周期性排布，相比玻璃而言更容易形成刚性结构，具有高度的对称性，这一方面有利于提高发光中心的量子效率及发光波长的寿命，另一方面便于探讨光谱性质和发光机理。

在氧化物作为基质晶体的研究中，学者们发现将宽禁带半导体材料作为基质时，发光中心的热淬灭效应会随着禁带宽度的增大而减弱<sup>[59]</sup>。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 是一种典型的宽禁带半导体材料（禁带宽度约为 4.8 eV），与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  等其他氧化物相比，它的声子能量更低，而且  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  中存在  $[\text{GaO}_6]$  八面体的配位环境，因此，本实验中选用  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体作为  $\text{Ni}^{2+}$ 的基质材料。

### 1.3. 本课题的主要目的与研究内容

综上所述，掺杂的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶在光电子领域具有重要的作用，无论是在功率器件还是近红外增益材料方面将体现出重要的实用价值。

使用  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  材料制备的功率器件在紫外 LED 及紫外探测方面拥有独特的优势，但是目前的研究尚未成熟， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  材料的性质还有待提高。根据目前的进展情况，提出了选用两种不同晶态的  $\text{SiO}_2$  作为  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的 N 型掺杂剂，并且利用浮区法生长  $\text{Si}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶。本论文系统研究了  $\text{Si}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶的结构、光学及电学性能，希望  $\text{SiO}_2$  的掺入可以增大材料的禁带宽度，改善材料的电导率。

近红外波段的增益材料的发光波长对应着光通讯的窗口，因此其在光通讯领域—高容量的信息传输方面有着潜在的应用价值。实验中选用  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体作为  $\text{Ni}^{2+}$ 的基质材料，并利用浮区法生长  $\text{Ni}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶。本论文系统研究了  $\text{Ni}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶的结构和光学性能，希望可以获得近红外波段的宽带发射，成为优异的近红外波段的增益材料。

本论文研究工作主要集中在以下几个方面：

- (1)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶的生长过程分析及缺陷观察
- (2) 浮区法生长  $\text{Si}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶及性能研究：

Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的浮区法生长;

Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的物相分析、光谱分析及电学性能研究。

(3) 浮区法生长 Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶及性能研究:

Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的浮区法生长;

Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的物相分析及光谱分析。

## 2. 实验方法

### 2.1. 光学浮区法单晶生长

#### 2.1.1. 光学浮区法概述

##### 2.1.1.1. 光学浮区法简介

1952 年 6 月, Pfann<sup>[60]</sup>在“Principles of Zone-Melting”的论文中提出了一种使用区域熔化法来进行区域提纯的方法, 作者当时使用区域熔化的方法是为了对材料进行物理提纯, 并非为了单晶生长。但这篇论文提出的新方法——区域熔化法具有非常重要的意义, 为浮区法的诞生奠定了基础。1953 年 Keck 等<sup>[61]</sup>首次将 Pfann 提出的区域熔化法用于单晶生长, 即浮区法 (Floating Zone Method)。随后也有很多学者分别独立地提出了浮区法单晶生长技术<sup>[62]</sup>, 这加速了浮区法的发展。

浮区法 (也叫垂直区熔法) 属于熔体法生长晶体, 其生长装置原理图如图 2-1 所示。在浮区法生长过程中, 将原料制成料棒悬挂在浮区炉的上转杆 (原料杆) 上, 籽晶固定在下转杆 (籽晶杆) 上。本实验中浮区炉使用两只对称的配有近似椭球状反光镜的红外卤素灯作为加热设备, 红外卤素灯放置在在椭球的一个焦点, 料棒末端在椭球的另一个焦点上。这样卤素灯发出的红外光被聚焦在料棒的末端, 料棒熔化后形成熔液滴, 此时将料棒与籽晶对接后形成熔区。随着上、下转杆的缓慢下降在熔体内形成了适宜的温度梯度, 进而熔体在籽晶上析出结晶。

在过去的半个多世纪里, 人们对浮区法不断改良和创新, 目前浮区炉加热方式有包括高频加热 (radio frequency)、激光加热 (laser)、电弧加热 (electric arc)、电子轰击 (electron bombardment)、等离子体加热 (plasma)、电加热 (electrically heating) 和光学加热法 (optical heating); 浮区炉的加热器经历由单椭球到双椭球反射镜, 以及灯丝的变化, 目前发展为四椭球反射镜加热器。本实验所使用的是量子设计 (Quantum Design) 公司生产的型号为 IRF01-001-00 红外光学浮区炉。

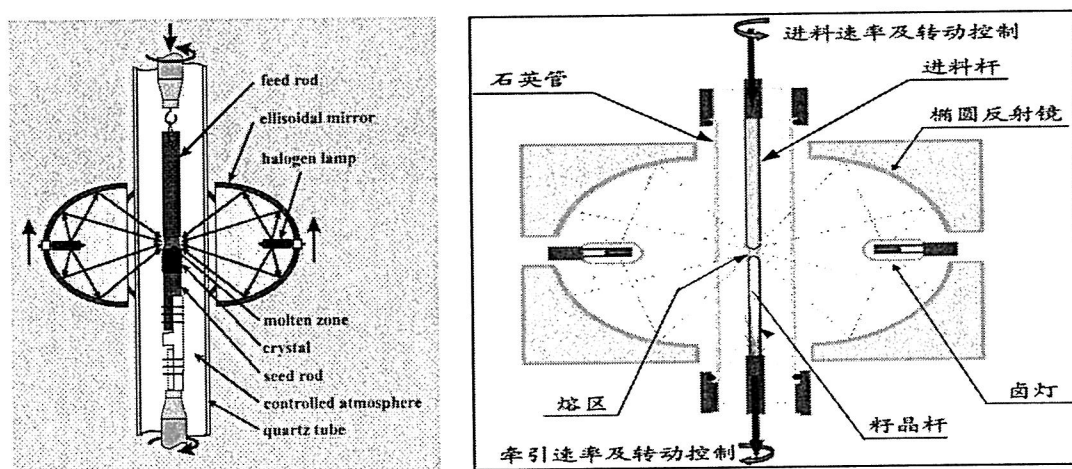


图 2-1 浮区法晶体生长示意图

在浮区法中，熔区像液滴一样自由悬垂在料棒和籽晶之间，主要靠表面张力与重力的平衡来保持熔区的稳定，因此熔区的形状和稳定性对浮区法单晶生长有着极其重要的影响。表面张力是指向熔体方向，使熔区维持液状圆柱，而重力则引起熔区坍塌。在浮区法生长晶体过程中，熔体所能维持的高度  $L$  是受到一定的条件限制，具体公式为<sup>[63]</sup>

$$L = 2.8 \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad 2-1 \text{式}$$

其中  $\gamma$  为熔体的表面张力， $\rho$  为熔体的密度， $g$  为重力加速度。

从2-1式中可以看出熔体的表面张力越大，比重越小，熔区就越稳定。但需要注意的是，上式仅对各种参数的选择具有一定的指导意义，因为熔区中的搅拌程度、原料棒的热导率等也都会影响熔区的形状和稳定性。

浮区法是通过上转杆与下转杆逆向旋转来实现熔体的搅拌，达到混料均匀及消散熔体内的热量。本实验中所用浮区炉的上、下转杆的选择速度范围为 1–20 rpm。在一般情况下，固-液界面为凸界面，相应的凸起程度依赖于杆的旋转速率，当旋转速率增加时，凸起程度将降低。因此，可以通过调节上、下转杆的转速来维持一个稳定的固-液面。通常上、下转杆的相对转速在 30 rpm 左右，一方面过高的转速要求熔体有较高的表面张力，而浮区法中熔区是靠熔体的表面张力和重力维持平衡的，过高的表面张力对熔区的稳定不利；另一方面，熔体中物质的输运和热量的传输是通过上、下转杆的相对转动来完成的，所以，上、下转杆的相对转速过低同样不利于单晶的生长。因此，在单晶生长过程中，只能依赖于经验不断地实验和细心地观察来确定最佳的上、下转杆的转速。

浮区法的主要优点是晶体生长过程中不需要坩埚，熔体仅与其本身的固体接

触，避免熔体和坩埚之间发生化学反应，在一定程度上减少了污染；在生长过程中没有坩埚的参与，加热功率也就不受坩埚熔点的限制，可以生长熔点极高的材料；可以通过 CCD 成像来实时观察晶体的生长过程，以便调节生长过程中的参数来实现单晶的稳定生长；相比其他单晶生长方法，浮区法生长速度很快，通常 3–10 mm/h，所用原料也很少，特别适合探索新型的材料。浮区法的缺点是对熔体搅拌不足，容易出现熔体混合不均，导致生长出来的晶体沿轴向可能有较小的组分不均匀性，这种缺点可通过对熔区温度的均匀性和稳定性精密控制加以改善；因为熔区的稳定性是靠表面张力与自身重力的平衡来保持，所以浮区法适合生长那些具有较大的表面张力和较小的熔体密度的单晶；该方法对加热技术和机械传动装置的要求通常比较苛刻，即使微小的振动，如外界干扰、机械装置的振动等，都会使生长的单晶产生缺陷；由于晶体生长速度较快，所以在晶体中热应力较大，得到的晶体质量不是很高。

### 2.1.1.2. 光学浮区法生长晶体理论

浮区法属于熔体法生长晶体的范畴，即先将固体原料加热熔化，然后熔体在受控的条件下，通过降温使熔体逐渐凝固成固体完成结晶过程。整个结晶过程是通过固-液界面移动而逐渐完成。在界面上既存在物质的交换(即熔体变为固体)又存在热量的交换，而且这两种交换同时存在于整个晶体生长过程。

### 浮区法生长晶体的热力学条件

晶体生长是晶核不断形成，形成的晶核又不断长大的过程，这一过程的发生则意味着系统的吉布斯自由能降低。从热力学上分析，晶体生长属于一级相变过程，因此该过程的发生同其他相变过程一样，需要满足一定的基本条件。

热力学第二定律表明，在等温等压条件下，物质系统总是自发地从自由能较高的状态向自由能较低的状态转变，也就是说只有伴随着自由能降低的过程才能自发地进行。

自由能  $G$  可用下式表示<sup>[63]</sup>

$$G = H - TS \quad 2-2 \text{ 式}$$

式中， $H$  为热焐， $T$  为绝对温度， $S$  为熵。对上式积分可以得到

$$\frac{dG}{dT} = \frac{dH}{dT} - S - T \frac{dS}{dT} \quad 2-3 \text{ 式}$$

在可逆等压过程中,

$$G = H - TS \quad 2-4 \text{ 式}$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dH}{T} \quad 2-5 \text{ 式}$$

式中  $Q$  为环境与体系间的热量交换值。将 2-5 式代入 2-3 式得到

$$\frac{dG}{dT} = -S \quad 2-6 \text{ 式}$$

将 2-6 式积分得到某一温度时系统的自由能

$$G = G_0 - \int_0^T S dT \quad 2-7 \text{ 式}$$

式中  $G_0$  为绝对零度时的自由能, 相当于绝对零度时的内能  $U_0$ 。同时, 由于  $dQ = C_p dT$ , 故 2-5 式可以表示为

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad 2-8 \text{ 式}$$

式中  $C_p$  为定压比热。将 2-8 式代入 2-6 式, 可以得到

$$G = U_0 - \int_0^T \left( \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \right) dT \quad 2-9 \text{ 式}$$

根据 2-9 式得到了吉布斯自由能与温度的关系曲线, 如图 2-2 所示。从图中可以看出液相和固相自由能随温度变化的曲线各不相同, 而且二者的上起点位置不同。前者是由于液相的比热大于固相的比热, 所以随着温度升高, 液相自由能下降的速率比固相大, 即液相曲线相比固相曲线有更大的斜率; 后者是由于在绝对零度时, 固相的内能小于液相的内能, 所以固相曲线的上起点位置较低。基于上述分析, 液相和固相的自由能与温度的变化曲线必然在某一温度下相交, 两条曲线的交点所对应的温度便是该材料的熔点  $T_m$ , 此时液相与固相共存, 即  $\Delta G = 0$ , 体系处于热力学平衡态, 交点对应的温度即为理论结晶温度。因此, 当温度低于



$T_m$ 时, 固相自由能低于液相自由能, 液相将自发地转变为固相, 这就是结晶的热力学条件。

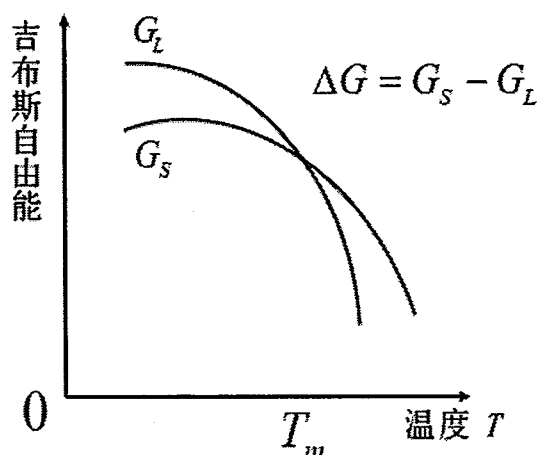


图 2-2 吉布斯自由能与温度的关系曲线

在温度低于 $T_m$ 条件下, 有  $G^S < G^L$ , 其差值为

$$\Delta G = (H^S - H^L) - T(S^S - S^L) \quad 2-10 \text{ 式}$$

若近似地假定液相和固相的密度相同, 并令  $H$ 、 $S$  分别为单位体积物质的热焓及熵, 则 $\Delta G$ 为单位体积物质固相与液相自由能的差值, 记为 $\Delta G_v$ 。只有 $\Delta G_v$ 为负值时, 固相才是稳定相, 这里认为负值的 $\Delta G_v$ 是结晶驱动力。

由 2-10 式可以导出, 在恒温、恒压条件下, 当温度  $T = T_m$  时

$$\Delta G_v = -L_m + \frac{TL_m}{T_m} = -L_m \left( \frac{T_m - T}{T_m} \right) = \frac{-L_m \Delta T}{T_m} \quad 2-11 \text{ 式}$$

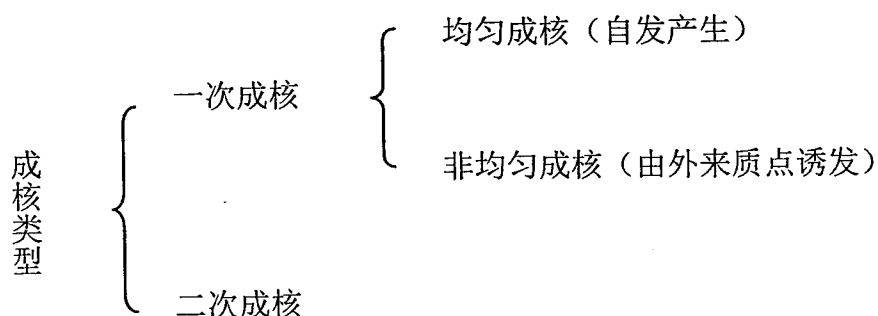
式中 $\Delta T$ 定义为过冷度, 即熔体内的温度与熔点的温度差;  $L_m$ 为熔化潜热, 即使固态在熔点熔化为熔体时所施加的热量。从上式中可以看出, 液相只有在过冷度  $\Delta T > 0$  的条件下, 才能保证其自由能差  $\Delta G_v < 0$ ; 过冷度 $\Delta T$ 越大, 则自由能差

值 $\Delta G_v$ 也越大, 结晶驱动力也就越大。

以上是从热力学角度分析了过冷是晶体生长的必要条件。

## 浮区法生长晶体的成核过程

根据上述热力学原理, 当熔体过冷至熔点以下时, 就会出现结晶现象。但并不是从熔体直接变为晶体, 而是先在熔体中形成许多大小不等、与固相结构相同的基元团(晶胚), 这些晶胚再凝聚熔体中的溶质原子而不断长大, 形成具有一定临界大小的晶核, 继而发育为完整的晶体, 这一过程称为成核过程。成核过程涉及内容广泛, 根据它的发生方式, 大致可作如下分类:



一次成核是指系统中不含有结晶物质时的成核。如果成核是自发产生的, 而非外来质点诱发, 则这样的成核是均匀成核; 反之, 则称为非均匀成核。二次成核是指在系统中已存在的晶体附近产生晶核。

影响成核的外因主要是过冷度和饱和度。成核的相变有滞后现象, 即当温度降至相变点时或当浓度刚达到饱和时, 并不会发生成核相变, 成核总需要有一定程度的过冷或过饱和。在理想均匀环境下, 任何地方成核几率都相等。但实际条件并非如此, 在空间各点成核的几率不同, 一般在界面上, 如外来质点(尘土颗粒表面)、容器壁以及原有晶体表面上容易形成晶核, 即发生非均匀成核。

通过成核理论可以知道, 只有晶核附近熔体的温度低于凝固点时, 晶核才能长大, 也就是说生长着的晶体在其固液界面附近的小范围内熔体必须过冷, 而熔体的其余部分处于过热状态。这样可以保证在熔体中不产生其他晶核, 在界面上原子或分子能按籽晶的结构排列形成单晶。通常生长着的晶体是处在较冷的环境中, 界面上的热量主要通过晶体和晶体表面传输出去。如果这部分热量传输不出去, 界面上的过冷度将逐渐减小以至消失, 晶体非但长不大, 反而会缩小直至熔化。

## 2.2. 光学浮区法工艺流程

光学浮区法工艺流程主要包括多晶料棒制备和单晶生长。

### 2.2.1. 多晶料棒制备

在浮区法生长晶体的过程中,料棒制备的优劣直接影响着后期单晶的生长过程,因此料棒的制备也很重要。

在制备料棒之前,需要了解原料的基本性质,包括原料的熔点及热稳定性等。如果原料在烧结过程中性质稳定,不挥发,不发生某些化学反应,那么料棒的制备过程比较简单;反之,如果原料在烧结过程中出现挥发,或者发生化学反应,那么就需要考虑原料在多少温度下出现挥发,或者发生何种化学反应,放出何种气体等问题。上述问题可能会影响料棒的致密度、纯度及成相问题,进而影响后期的单晶生长,所以在制作料棒时需要综合考虑,最终确定合适的烧结温度和烧结时间。

在本实验中,料棒是经过球磨、手工捏棒、冷等静压成形后,采用传统的固相烧结过程而制成的。

将原料按照配比称量后放入球磨罐中,加入玛瑙球和无水乙醇,球磨 24 h 后于 80℃烘箱中干燥。球磨使原料颗粒变细,加入无水乙醇后有助于球磨均匀地进行,原料经过完全干燥后再开始捏棒,这些过程都将有利于提高料棒的致密度。然后将原料通过漏斗一点点用手挤入气球中,待加入的原料密实后再继续填料,但每次加入的原料不能太多,而且要用力均匀,保证料棒能够粗细均匀。否则料棒在后期进行单晶体生长时,熔区的表面张力会随着料棒的变化而发生变化,影响熔区的稳定性,不利于单晶的生长。填料结束后,使用橡皮筋系紧气球,避免原料泄漏。再将得到的料棒进行滚圆过程,即将料棒平放在一块平板塑料板上,将另一块平板塑料板轻轻放在料棒上,保持两板平行,两手轻轻用力平推,来回数次即可,这一过程有利于料棒内应力释放,从而保证料棒直径均匀,形状接近正圆柱体,这样在晶体生长时熔区稳定易于控制。在滚圆过程中,尽量避免用力过大,否则会使料棒严重变形导致捏棒失败。将得到的料棒悬挂在自制的支架上,直接放入冷等静压机中,在 100–120 MPa 的压力下保持一段时间,卸压时要缓慢,以免造成应力急剧释放,料棒断裂。此时的料棒疏松,含有大量气孔,致密度较低,还需将料棒放置在氧化铝坩埚中,于马弗炉中 1000–1200℃烧结 10–15 h,然后缓慢降至室温,取出后得到了直径为 7–8 mm、长约 70–90 mm 的正圆柱料棒。实验表明,经过冷等静压过的料棒应该尽快高温烧结,不宜存放太长时间。这是因为长时间放置的未烧结料棒体会发生变形,在重力的作用下弯曲,或者料棒致密度下降,这些都对晶体生长不利。在料棒转移至马弗炉中时,切记要轻轻放入其中,否则料棒极易容易断掉,导致失败。

## 2.2.2. 单晶生长

将原料棒用铂金丝悬挂在原料杆上，籽晶用铂金丝固定在籽晶杆上，并通过调节确保原料杆和籽晶保持对直并且轴线共线。安装上石英玻璃管作为反应室后，可根据具体实验要求通入干燥空气或氩气等气氛，关闭反射腔镜和炉门。

通过控制面板的操作按钮，开启冷却液、风扇及加热光源，再调节原料棒和籽晶的位置，使他们进入高温区。然后根据生长晶体所要求设定籽晶和原料棒的旋转速率，通过控制面板液晶屏观察原料棒和籽晶的状态，不断调整加热功率达到晶体生长所需温度。

当生长室内温度达到晶体生长所需温度（料棒末端和籽晶顶端经高温加热至熔化）后，将熔化的两端对接形成熔区。然后根据需要调节加热功率，设定原料棒和籽晶旋转速率，确保形成稳定熔区。晶体生长过程开始后，需要实时观察晶体生长过程，并根据晶体生长的实际情况，调节原料棒和籽晶的下降速率和旋转速率，确保晶体生长的稳步进行。

## 2.2. 性能表征

### 2.2.1. X 射线衍射分析（XRD）

X 射线衍射（XRD）已经成为晶体物质和非晶态物质结构研究的有效方法之一。其基本原理是：当一束 X 射线入射到晶体时，由于晶体内部是由原子周期性排列组成的，而且其重复周期与入射 X 射线的波长属于同一数量级，因此不同原子散射的 X 射线相互干涉，在某些特殊方向上形成强的 X 射线衍射，衍射线在空间的分布的位置和强度就反应了晶体的结构信息。根据衍射峰的位置可以得到相应的衍射晶面间距（ $d$  值），如果衍射图上各个衍射峰对应的晶面间距和某晶体的 JCPDF（多晶粉末衍射卡片）上的  $d$  值相一致，那么就可以确定该晶体的结构信息。

本实验采用型号为 Rigaku D/max 2550 衍射仪对样品进行 X 射线衍射分析，仪器具体参数为 Cu 靶  $K_{\alpha 1}$  辐射，波长  $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ， $\theta$ - $2\theta$  扫描模式，管电压和管电流分别为 40 kV 和 100 mA，扫描速度为  $2^\circ/\text{min}$ 。

### 2.2.2. X 射线荧光光谱分析（XRF）

X 射线荧光光谱分析法（XRF）原理是，当 X 射线入射到试样时，试样可以被激发出各种波长的荧光 X 射线，需要把混合的 X 射线按波长（或能量）分开，分别测量不同波长（或能量）的 X 射线的强度<sup>[64]</sup>。X 射线荧光的波长（或能量）具有特征性，仅仅与元素的种类有关，因此可以进行元素的定性分析；在一定实验条件下，被测元素的浓度与荧光强度成正比，因此可以进行元素的定量分析。

本实验采用 OURSTEX 100FA 便携式能力色散型 X 射线荧光分析仪，仪器

具体参数为 Pd 靶，管电压 $\leq 40$  kV，管电流为 0.05–1 mA，样品环境为低真空。

### 2.2.3. 光学显微镜

显微分析已经成为一种观察材料中的组织细节及缺陷的重要手段，光学显微镜是显微分析中的一种重要工具。光学显微镜的放大作用主要由物镜和目镜来实现。物镜为焦距很长的凸透镜，物体在其焦点与二倍焦点间成倒立放大的实像；目镜为为焦距很短的凸透镜，物镜所成的实相刚好落在目镜的焦点以内，成正立放大的虚像。物体经过两次放大后，扩大了视角，实现了微小物体的放大。

本实验采用华伦电子工具（中国）有限公司生产的型号为 CT-2210USB 视频显微镜对样品的缺陷进行了观察。其特点是集光学显微镜、摄像头和液晶显示屏为一体，物体通过显微镜成像后，可以根据需要放大到合适的比例，本实验中的放大倍数为 150 倍。

### 2.2.4. 扫描电子显微镜（SEM）

扫描电子显微镜是目前常用的观察样品表面形貌和成分分析的仪器。它是依据电子与物质的相互作用而设计的，其主要工作原理是：当一束高能电子束轰击样品表面时，入射电子与样品的原子核和核外电子发生弹性或非弹性散射，同时激发出反映样品的形貌、结构和组成的各种信息，如二次电子、背散射电子、俄歇电子、透射电子和特征 X 射线等。扫描电镜主要利用二次电子和背散射电子观察样品的微观形貌，利用特征 X 射线进行样品的成分分析。

本实验采用 Carl Zeiss 公司生产的型号为 Auriga 聚焦离子束场发射扫描电镜观察晶片的表面形貌。具体测量参数为采用肖特基热物发射灯丝作电子束枪，工作电压为 1 kV，分辨率为 1.9 nm@1 kV。

### 2.2.5. 激光拉曼光谱分析

激光拉曼光谱可以用于分析样品中的晶格振动。激光拉曼光谱仪主要是根据拉曼效应的原理设计的。当一束光入射到介质上时，大部分的光被介质反射、吸收或透过，仅一小部分被介质向四面八方散射。散射现象可以分为两类：一类是散射光与入射光的频率相同，这种散射就称为瑞利散射；另一类是散射光与入射光频率不同，这种散射就称为拉曼散射。散射光的频率低于入射光的频率，称为斯托克斯散射（Stokes）；反之，称之为反斯托克斯散射（anti-Stokes）。拉曼散射光相对于入射光频率的改变量称之为拉曼位移，拉曼位移就反映了分子（点阵）振动与转动信息。每种物质（分子）都有自己的特征拉曼光谱，可以定性的进行分析；每个分子产生的拉曼光谱的峰的数目、强度及位移大小等与分子的振动和转动有关，可以用来分析样品。

本实验在室温下采用 HORIBA Jobin Yvon S.A.S. 公司生产的 LabRAM XploRA 便携式激光共焦拉曼光谱仪对样品进行拉曼光谱分析。具体条件为针孔共焦技术，显微镜的物镜为  $\times 100$  倍长焦距，激发光源为高稳定固体激光器，激发波长

为532 nm，测量范围为100–1000 cm<sup>-1</sup>，测量时间为1–2 s，光谱分辨率≤2 cm<sup>-1</sup>。

### 2.2.6. 吸收光谱

吸收光谱测试的原理为光的吸收定律（Lambert's Law）：

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \quad 2-12 \text{ 式}$$

式中  $I_0$  为入射光的强度， $I$  为透过厚度为  $L$  的样品后的光的强度， $\alpha$  为吸收系数。在测试过程中得到的吸收光谱数据为各个波长下的光密度  $D$ ，即  $\lg(I/I_0)$ 。光密度  $D$ 、吸收截面积  $\sigma_{\text{abs}}$  和吸收系数  $\alpha$  之间存在的关系如下式所示：

$$\alpha = \frac{2.303D}{L} \quad 2-13 \text{ 式}$$

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\alpha}{N} \quad 2-14 \text{ 式}$$

其中  $N$  为掺杂离子的浓度。

本实验在室温下采用日本 JASCO 公司生产的型号为 V-570 UV/VIS/NIR 光谱仪测量样品的吸收光谱。测试前需对光谱仪进行校正，测试范围为 190–2500 nm，在 190–350 nm 内，采用氙灯为光源，在 350–2500 nm 内，采用卤素灯作光源，测量精度为 2 nm。在本实验中，测试范围通常为 200–1600 nm，测量精度为 1 nm。

### 2.2.8. 紫外/可见/红外荧光发射光谱

荧光发射光谱是固定激发（入射）波长，测定样品的发光强度与入射波长的关系曲线，其反应了样品的能级结构中的下能级的信息。当样品受到不同入射波长的激发时，电子会跃迁到不同的激发态，但是都会回到第一激发单重态的最低振动能级，然后再跃迁回到基态，产生波长一定的荧光，因此荧光发射谱的形状不受激发波长的影响。

本实验在室温下采用日本 JASCO 公司生产的型号为 FP-6500/6600 Spectro fluorometer 光谱仪对 Si:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体进行紫外/可见波段荧光光谱分析，激发波长分别为 255 nm，270 nm 和 280 nm，测量范围为 300–700 nm；采用法国 Jobin-Yvon Spex 公司生产的 TRIAX 550 荧光光谱仪对 Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体进行近红外波段的荧光光谱分析，激发波长为 980 nm，测量范围为 1000–1900 nm。

### 2.2.7. 电学性能测试

实验中在室温下根据欧姆定律粗略的测定了晶体的电阻。采用 Agilent 公司生产的型号为 34401A 数字万用表，选用电阻模式，量程为 0–100 MΩ，相应电流源为 500 μA。

### 3. 纯 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的生长及简要分析

#### 3.1. 晶体生长过程探讨

实验中按照 2.2.1. 中的制备方法得到多晶料棒, 再根据 2.2.2. 中的单晶生长方法得到  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶。图 3-1 是纯  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的单晶照片, 图 3-1(a) 是以陶瓷料棒为籽晶生长的晶体, 图 3-1(b) 是以图 3-1(a) 得到的多晶作为籽晶得到的晶体, 图 3-1(c) 是以图 3-1(b) 得到的晶体作为籽晶生长的晶体。从图 3-1(a) 中可以看出一开始得到的是多晶, 而且晶体开裂很严重, 但生长 1 cm 后逐渐形成了单晶。这与陶瓷料棒籽晶有关: 因为刚开始没有  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶作为籽晶, 只能使用陶瓷料棒作为籽晶, 晶体生长的初期晶体沿多个方向生长 (晶体与陶瓷棒的连接处为多晶态), 随着生长的进行, 晶体的某个方向将发生择优生长而最终成为单晶, 但从多晶态生长得到的晶体仍会有开裂现象<sup>[65]</sup>, 如图 3-1(b) 所示, 经过定向仪测试后表明开裂面是 (001) 面。采用  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶作为籽晶后, 得到了质量较高的单晶, 而且晶体有规则的外形, 类似于长方体。经过定向后确定图 3-1(c) 中所示的平行于纸面的平面是  $a$  面, 垂直纸面的平面是  $b$  面。下面可以从理论上对于  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体生长作简要的分析。

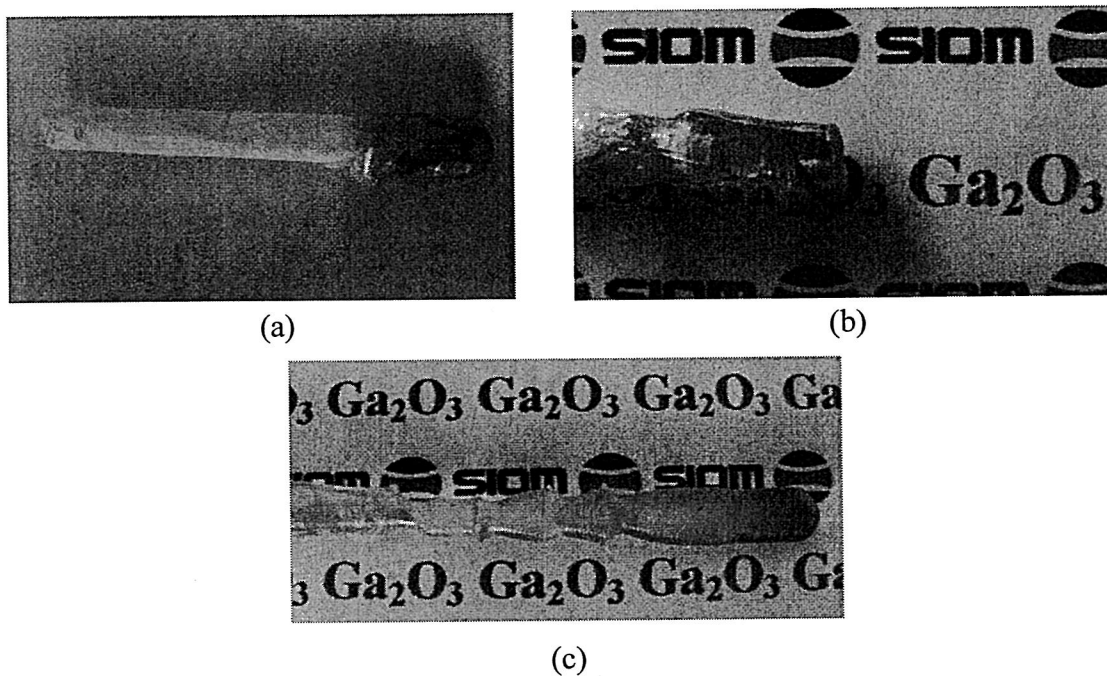
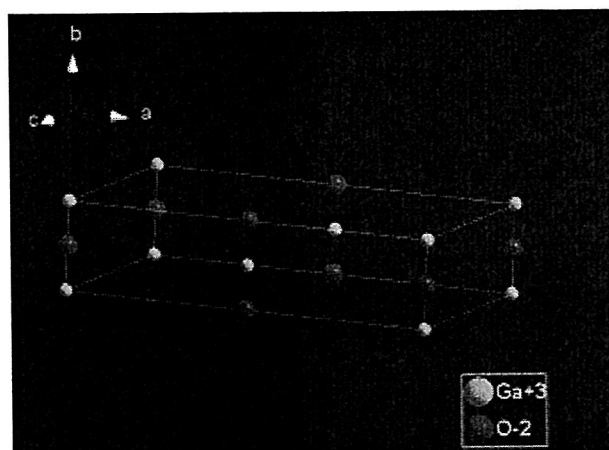
布拉维法则指出晶体上的实际晶面平行于面密度最大的晶面<sup>[63]</sup>, 因此为了分析上述晶面 ( $a$ 、 $b$  晶面) 的出现, 研究了  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  各个晶面的面密度。图 3-2 是  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单胞的结构图, 晶胞参数为  $a = 12.23 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.04 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.80 \text{ \AA}$ , 面密度计算公式如下:

$$a\text{面}: 4 \times (1/4) / bc = 0.05672 \quad 3-1\text{式}$$

$$b\text{面}: 4 \times (1/4) / ac \sin 13.8^\circ = 0.05910 \quad 3-2\text{式}$$

$$c\text{面}: 4 \times (1/4) + 2 \times (1/2) / ab = 0.02115 \quad 3-3\text{式}$$

由此可知  $c$  面的面密度最小, 晶面间的面间距也小, 相邻晶面之间的引力就大, 因此优先生长; 而  $a$ 、 $b$  面的面密度较大, 晶面间的引力较小, 生长速度较慢。 $c$  面生长速度快, 在生长过程中逐渐的变小, 而  $a$ 、 $b$  晶面逐渐扩大, 最后保留在晶体的外形上。


 图 3-1 纯  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  单晶照片

 图 3-2  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  单胞结构示意图

$\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  有两个解理面 (100) 和 (001)<sup>[65]</sup>, 通过  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  原子堆积方式 (如图 3-3 所示) 可以发现解理面的形成与原子堆积方式有关。Geller<sup>[66]</sup>研究了  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的结构, 在单位晶胞内有两个不同的  $\text{Ga}^{3+}$  和三个不同的  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$  以扭曲的立方密堆积方式排列,  $\text{Ga}_\text{I}^{3+}$  被氧离子构成的扭曲的四面体包围: 一个  $\text{O}_\text{I}^{2-}$  在 1.80 Å 处, 两个  $\text{O}_\text{II}^{2-}$  在 1.85 Å 处, 还有一个  $\text{O}_\text{III}^{2-}$  在 1.85 Å 处。 $\text{Ga}_\text{II}^{3+}$  被氧离子构成的高度扭曲的八面体包围: 两个  $\text{O}_\text{I}^{2-}$  在 1.95 Å 处, 一个  $\text{O}_\text{II}^{2-}$  在 1.95 Å 处, 一个  $\text{O}_\text{III}^{2-}$  在 2.02 Å 处, 还有两个  $\text{O}_\text{III}^{2-}$  在 2.08 Å 处 (如图 3-3(b) 所示)。四面体



在  $b$  方向与另一个四面体共角，与八面体在其他方向共顶，八面体与邻近的八面体在  $b$  向和  $[102]$  方向共边：共棱边为  $O_I-O_{III}$  和  $O_{III}-O_{III}$ ，边长为  $2.67 \text{ \AA}$ 。观察  $a$  方向的原子排列方式(如图 3-3(a)所示)可以发现， $[\text{GaO}_4]$  构成的四面体与  $[\text{GaO}_6]$  构成的八面体共顶连接，则多面体之间键合力较小，不利于稳定的堆积方式形成，这可能与  $(100)$  面容易解理有关。

图3-3是 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在不同方向的结构示意图，在 $[100]$ 方向 $[\text{GaO}_4]$ 、 $[\text{GaO}_6]$ 以共顶的方式连接；在 $[010]$ 方向  $[\text{GaO}_6]$ 以共棱的方式与其余 $[\text{GaO}_6]$ 连接，而 $[\text{GaO}_4]$ 以共顶的方式连接其余的 $[\text{GaO}_4]$ ，与 $[\text{GaO}_6]$ 以共顶的方式在其余方向连接， $[001]$ 方向 $[\text{GaO}_4]$ 、 $[\text{GaO}_6]$ 以共顶的方式连接。仲老师等<sup>[67]</sup>研究表明，生长基元与界面上的负离子配位多面体相连接的难易程度受Pauling稳定性规则决定，以共顶相连者最稳定，生长速率最快，相应的晶面通常消失；以共面相连者生长速率最慢，相应的晶面顽强显露；以共棱相连时生长速率居于两者之间，相应的晶面容易显露。因此 $[001]$ 方向的 $[\text{GaO}_4]$ 和 $[\text{GaO}_6]$ 以共顶的方式连接，生长速率最快，最先显露，随着生长过程的进行而逐渐变小。

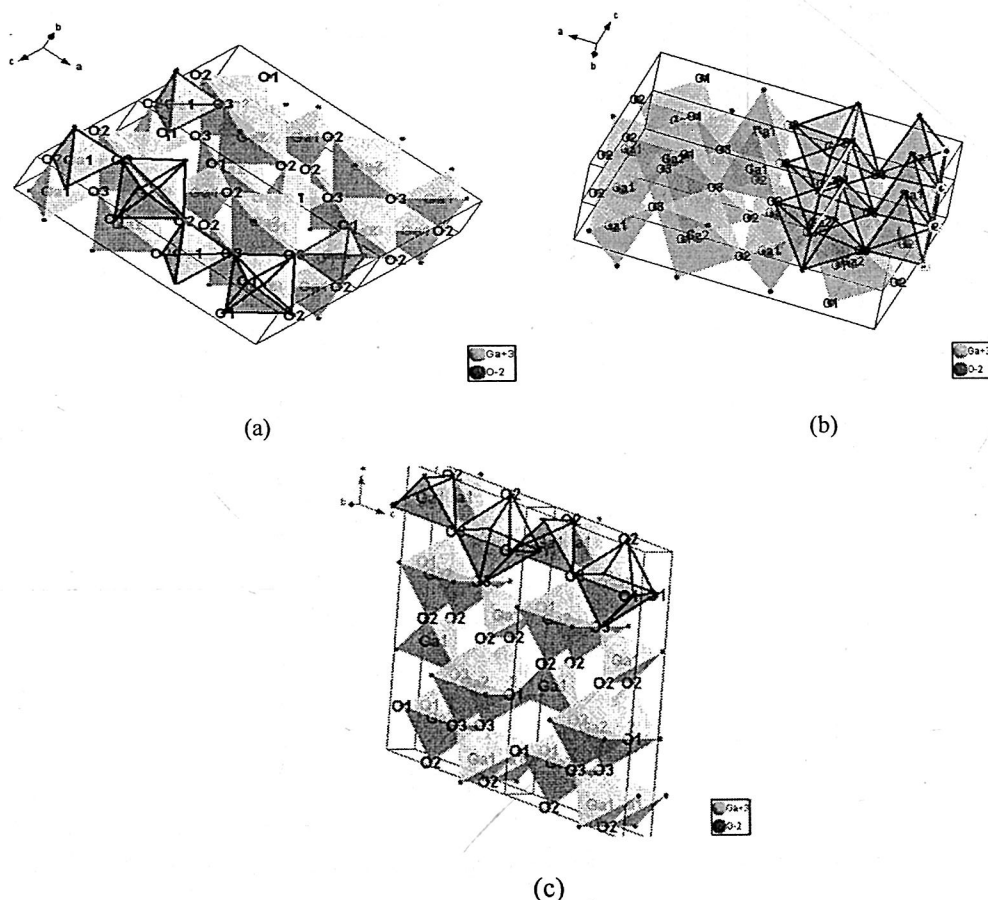


图 3-3  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  在不同方向的原子堆积方式。(a)  $[100]$ ；(b)  $[010]$ ；(c)  $[001]$ 。

### 3.2. 晶体缺陷观察

实验中利用光学显微镜观察了  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶中的缺陷, 为了便于分析, 还对晶片进行了腐蚀处理。根据 Oshima 等<sup>[68]</sup>报道的关于  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的腐蚀处理方法, 采用纯磷酸 (85%) 作为腐蚀液, 将其倒入培养皿中, 加热至 120℃, 待腐蚀结束后缓慢冷至室温, 然后用蒸馏水清洗, 烘干样品后进行观察。

图 3-4 是晶片中心区域的显微照片, 在图 (a) 中可以观察到很多近似三角形的小坑, 随着腐蚀时间的增加, 三角形的小坑的越来越浅, 有些甚至已经消失, 而机械加工的痕迹越来越清晰。因为位错的蚀坑会随着腐蚀时间的增加而越来越明显, 因此可以推断上述三角形的小坑并非位错。

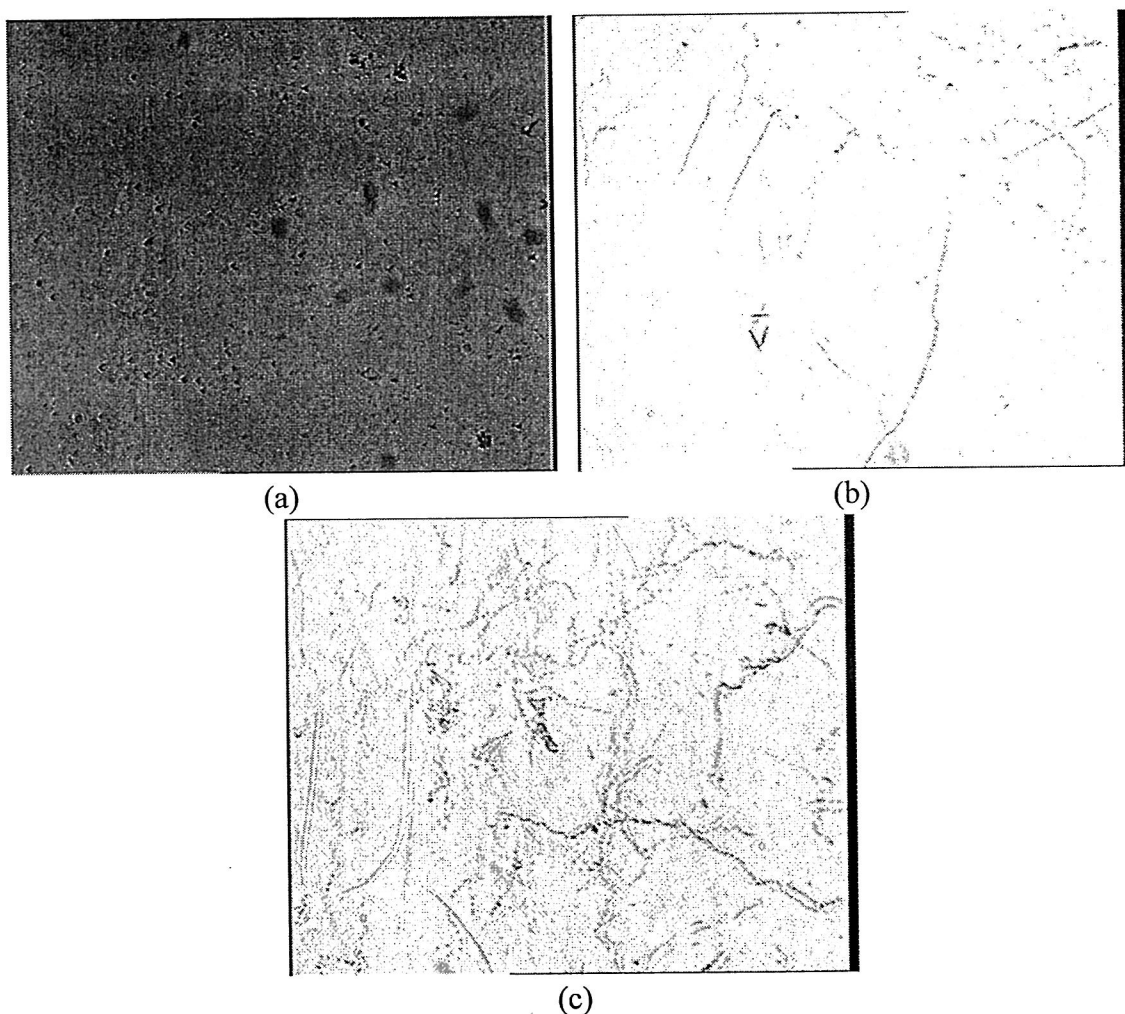


图 3-4 经过不同腐蚀时间处理的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的显微照片。(a) 0 min; (b) 20 min; (c) 120 min。

利用扫描电子显微镜对腐蚀前的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶片表面进行了细致观察, 如图 3-5

所示。这些三角形的小坑与位错的形貌不同，这里认为这些小坑是包含气泡的包裹体在经过抛光后显露出来的形貌。这些包裹体产生于晶体的内部，可能是在一定的过冷度作用下，固相内某些成分挥发后形成了气泡，最终发展成为了包裹体<sup>[69]</sup>。也有可能是在料棒内存有少量的气体，虽然在料棒制作过程中已经通过烧结实现致密化，但是结果可能还不理想；在随后晶体的生长过程中，当生长速度较快时，这些气体来不及从熔体中排出，则最终形成了包裹体。

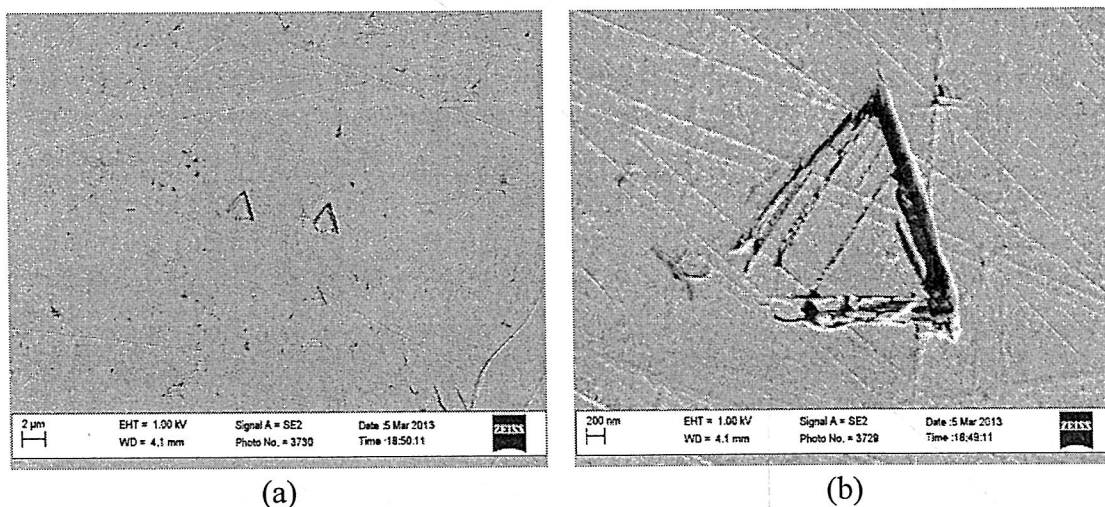


图 3-5 (a)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的扫描电镜照片；(b) 图(a)的局部放大图。

根据图 3-5(a)，可以粗略的计算出晶体的缺陷密度为  $1.54 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ，这个数据比提拉法得到的晶体缺陷密度 ( $10^4$ ) 要高，可能还是与生长速度太快，晶体内部温度梯度太大等有关。所以在生长时尽量选取无缺陷或者缺陷密度低的高质量晶体作为籽晶，在生长过程中采用缩颈工艺，寻找合适的生长速率来提高晶体的质量。

### 3.3. 晶体密度测量

实验中利用阿基米德排水法测量了纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的密度，其计算公式为：

$$\rho = \frac{m_0 \rho_0}{m_1} \quad 3-4 \text{ 式}$$

其中： $m_0$  是样品在空气中的质量（单位为 g）， $m_1$  是样品完全浸没在水中的质量， $\rho_0$  是该温度下蒸馏水的密度，取为  $0.9961 \text{ g/cm}^3$ 。

具体实验过程如下：

- (1) 利用电子天平称量  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的质量，记录示数为 41.2 g；
- (2) 在 500 mL 烧杯中装入适量的蒸馏水，利用电子天平称重，然后将电子天平归零；

(3) 用一根质量很轻的线(质量忽略不计)系住  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶, 再将其放入已经盛有水的烧杯中并且完全浸没, 注意在称量过程中不可接触杯壁及杯底, 记录示数为 7.0 g。

因此可以计算纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的密度为  $41.2 \times 0.9961 / 7.0 = 5.86 \text{ g/cm}^3$ 。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的理论密度为  $5.92 \text{ g/cm}^3$ , 我们的实验结果与理论结果相符。

### 3.4. 本章小结

利用浮区法, 从以陶瓷棒为籽晶开始, 经过3次生长后成功地得到了纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶。计算了晶面密度, 并且结合负离子配位多面体理论简要分析了解理面的出现以及各个晶面生长速度的不同。 $c$ 面的面密度最小, 相邻晶面间的引力大, 因此优先生长, 在生长过程中逐渐变小; 而 $a$ 、 $b$ 面的面密度较大, 晶面间的引力较小, 生长速度较慢, 最后保留在晶体的外形上。从 $a$ 及 $c$ 方向上的原子堆积方式来看, [GaO<sub>4</sub>]四面体与[GaO<sub>6</sub>]八面体都以共顶方式连接, 这使得多面体之间键合力较弱, 不利于形成稳定的堆积方式, 可能造成了解理面的出现。

利用光学显微镜及扫描电子显微镜观察到晶体中心区域出现了包含气泡的包裹体, 随着腐蚀时间的增加, 该包裹体逐渐淡化, 甚至有些消失。该包裹体的形成可能是因为在一定的过冷度作用下, 固相内某些成分挥发后形成气泡, 也可能是因为料棒中存在少量的气体, 随着晶体的生长而进入晶体所致。通过计算得到晶体的缺陷密度约为  $1.54 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 。

根据阿基米德原理, 利用排水法测量了纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的密度为  $5.86 \text{ g/cm}^3$ , 这与理论密度相符。

## 4. Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的生长及性能研究

### 4.1. Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生长

实验中所用的原料有氧化镓(99.999%)和两种不同晶态的氧化硅(99.99%), 非晶态的记作 SiO<sub>2</sub>-a, 多晶态的记作 SiO<sub>2</sub>-p。以 SiO<sub>2</sub>-a 和 SiO<sub>2</sub>-p 作为掺杂剂, 分别称量含有 0.1 at% 和 0.2 at% 的 SiO<sub>2</sub> 的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的原料, 混合均匀后, 按照 2.2.1. 中的制备方法得到多晶料棒, 再根据 2.2.2. 中的生长方法得到如图 4-1 所示的 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶。

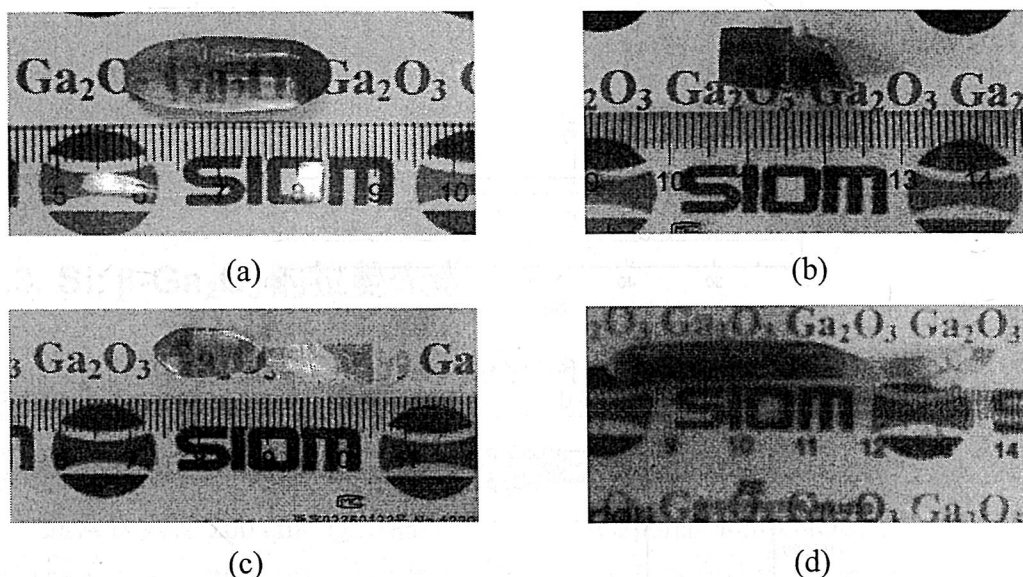


图 4-1 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶照片。(a) 0.1 at% Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-a; (b) 0.1 at% Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-p; (c) 0.2 at% Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-a; (d) 0.2 at% Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-p。

选用非晶态的氧化硅作为掺杂剂时, 得到的 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-a 晶体颜色均匀, 而且是透明的, 这说明非晶态的 SiO<sub>2</sub> 在  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的溶解度更高, 这种 Si 更容易进入 Ga 的格位。选用多晶态的 SiO<sub>2</sub> 进行掺杂时, Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-p 晶体刚开始为淡蓝色, 而且比较透明, 但随着生长的进行颜色逐渐加深, 最终造成颜色的不均匀分布, 这说明多晶态的 SiO<sub>2</sub> 在  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的溶解度较低。在浮区法生长过程中存在排杂效应, 由于部分 Si 没有进入 Ga 的格位, 这部分 Si 不能进入晶体, 只能在固液界面前沿积聚, 随着晶体生长的进行, 固液界面处的 Si 浓度不断增加,

因此颜色表现出了不均匀性<sup>[70]</sup>。

## 4.2. Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的物相分析

图 4-2 是对 Si:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶进行 X 射线粉末衍射得到的粉末衍射图，并且增加了纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作对比。图中所有的衍射峰都可以指标化，属于  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的单斜晶系，相应的 JCPDF 卡片号是 41-1103，空间群是 C2/m，而且没有其他杂相峰的存在，这表明我们得到的是  $\beta$  相的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶。实验中在相同掺杂浓度时 Si:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的颜色不同，透明度也不同，所以对相应的掺杂剂进行了 XRD 分析，如图 4-3 所示。其中，红色曲线是个包峰，那么该 SiO<sub>2</sub> 是非晶态的，而另一种是多晶态的，这可能引起了晶体颜色与透明度的不同。

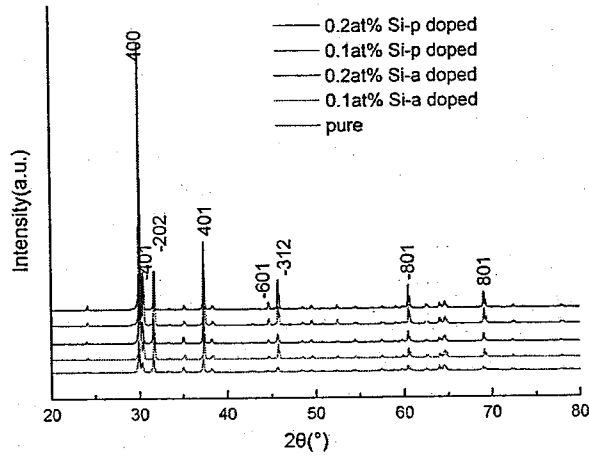


图 4-2 Si:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的粉末衍射图

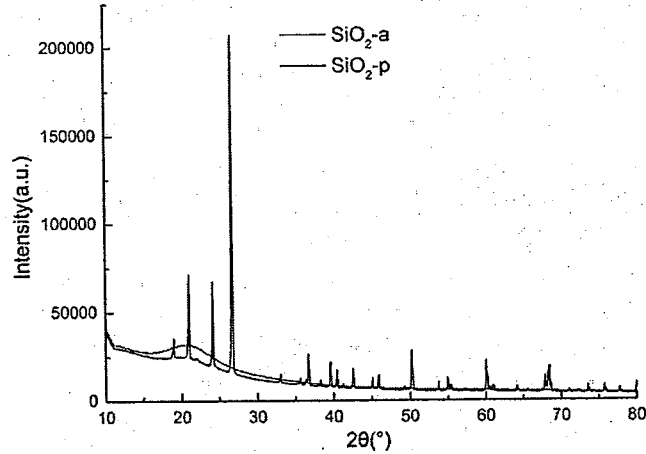


图 4-3 不同掺杂剂 SiO<sub>2</sub> 的粉末衍射图

为了确定晶体中是否有 Si 的存在, 对 Si:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-a 晶体进行 X 射线荧光光谱 (XRF) 分析, 如图 4-4 所示。从所得到的光谱图中可以看出, 在 1.7 keV 确实有 Si 元素的荧光峰存在, 可能掺杂浓度偏低, 相应荧光峰的强度较弱。实验中所采用的仪器的精密度不够, 所以只能确定晶体中确实掺入了 Si, 但是具体掺杂浓度无法确定。

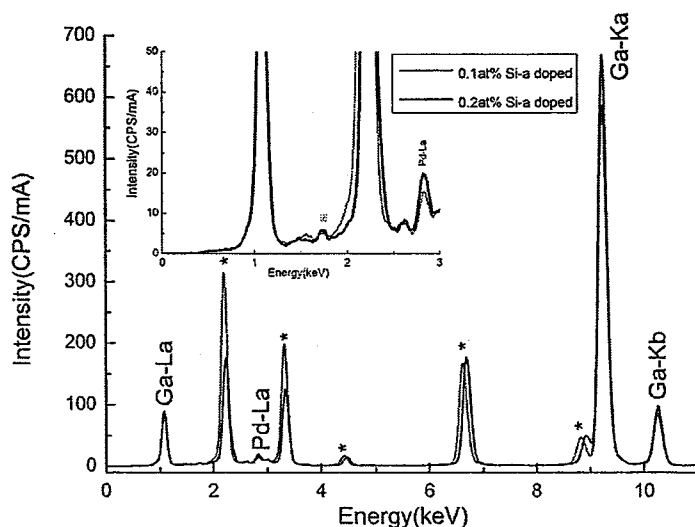


图 4-4 不同掺杂浓度的 Si:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-a 晶体的 X 射线荧光光谱 (\*: 衍射峰)

### 4.3. Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的拉曼光谱

在室温条件下, 测量了不同掺杂条件下的 Si:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的拉曼光谱, 如图 4-5 所示, 为了便于分析, 对纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶也进行了同样的测试。

#### 4.3.1. 不同晶态的氧化硅掺杂对拉曼光谱的影响

通常认为在 200 cm<sup>-1</sup> 以下的拉曼峰是 [GaO<sub>4</sub>] 四面体和 [GaO<sub>6</sub>] 八面体链间的振动引起的, 310–480 cm<sup>-1</sup> 对应着 [GaO<sub>6</sub>] 八面体的对称伸缩振动及弯曲振动, 而 500–800 cm<sup>-1</sup> 对应着 [GaO<sub>4</sub>] 四面体的对称伸缩及弯曲振动<sup>[71]</sup>。掺杂后晶体的拉曼峰出现了红移, 而且拉曼峰的个数也有所增加。拉曼峰的出现来源于晶格振动的跃迁, 而掺杂后会在材料中引入缺陷, 相邻的两个缺陷距离很小, 但这两个缺陷间的晶格振动可以产生新的声子, 这些声子的出现并不会在拉曼峰中得以体现, 但是他们的形成消耗了总的振动能, 这样一来用于晶格振动跃迁相关的能量就会降低, 因此出现了拉曼峰的红移<sup>[72]</sup>。

对于掺杂浓度为 0.1 at% 的两种 Si:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 而言, Si:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-p 在 247 及 770 cm<sup>-1</sup> 处有两个弱峰, 但 Si:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-a 的拉曼峰中就不存在相应的峰。虽然 Rao 等<sup>[71]</sup> 在分析  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的拉曼振动峰中并未提及 247 cm<sup>-1</sup> 的振动, 但是晶格振动容易受

周围晶格场的影响,进而拉曼峰也会出现相应的蓝移或红移。Zhao 等<sup>[73]</sup>认为 262 及 275 cm<sup>-1</sup> 都为 [GaO<sub>6</sub>] 八面体中 O-Ga-O 的弯曲振动所致,因此本实验中推测 247 cm<sup>-1</sup> 也由上述振动所引起。而 770 cm<sup>-1</sup> 可以归属为 [GaO<sub>4</sub>] 四面体的对称伸缩振动。在掺杂浓度相同的前提下,可能两种不同晶态的 SiO<sub>2</sub> 进入 Ga 的格位的难易不同,对于 [GaO<sub>6</sub>] 八面体和 [GaO<sub>4</sub>] 四面体的振动的影响就不同,以致拉曼峰数目不同,即多晶态的 SiO<sub>2</sub> 可能更多的进入了 [GaO<sub>4</sub>] 四面体,引起了 770 cm<sup>-1</sup> 拉曼峰的弱化。

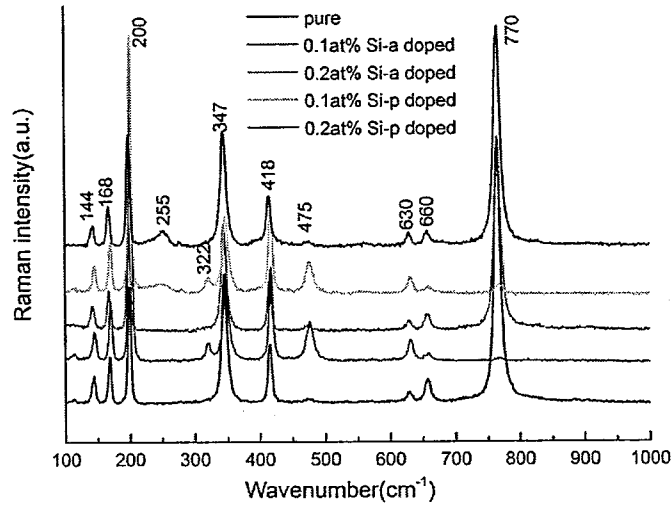


图 4-5 不同掺杂条件的 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的拉曼光谱

#### 4.3.2. 掺杂浓度对于拉曼光谱的影响

随着掺杂浓度的提高, 322 cm<sup>-1</sup> 附近的拉曼峰消失, 770 cm<sup>-1</sup> 附近的拉曼峰强度增加。从上述分析可知, 322 cm<sup>-1</sup> 对应着 [GaO<sub>6</sub>] 八面体中的弯曲振动, 770 cm<sup>-1</sup> 对应着 [GaO<sub>4</sub>] 四面体中的对称伸缩振动。当掺杂浓度较低时, 可能 Si 更多的进入了 [GaO<sub>6</sub>] 八面体格位中; 随着 Si 掺杂浓度的提高, 更多的 Si 进入了 [GaO<sub>4</sub>] 四面体格位中, 这可能引起了相应的拉曼峰强度变化。

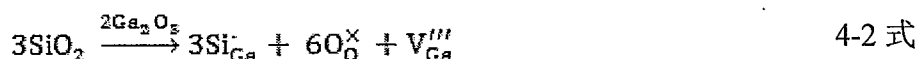
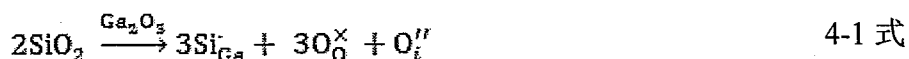
### 4.4. Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的吸收光谱

#### 4.4.1. 不同晶态的氧化硅掺杂对吸收光谱的影响

图 4-6 (a) 是两种不同状态的 SiO<sub>2</sub> 掺杂, 浓度为 0.1 at% 的 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体和纯的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸收光谱。纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体在 275 nm 和 308 nm 附近有两个肩峰, 而 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体内仅有一个位于 275 nm 左右的肩峰。275 nm 左右的肩峰被认为是一种本征吸收, 即电子在从价带到导带的跃迁过程中, 受到  $V_{Ga}^{''''}$  对导带的微



扰所产生的<sup>[74]</sup>。关于 308 nm 处的肩峰, 张俊刚<sup>[75]</sup>将其归属于缺陷能级的吸收, 具体来说是在  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体生长过程中会出现 Ga<sub>2</sub>O 的挥发, 进而产生  $V_O^\times$  和  $V_{Ga}^\times$  缺陷,  $V_O^\times$  和  $V_{Ga}^\times$  经过电离后变成  $V_O^{\cdot\cdot}$  和  $V_{Ga}^{\cdot\cdot}$ , Vasil'tsiv 等<sup>[76]</sup>认为在  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中受主缺陷主要由缺陷对  $(V_{Ga}^\cdot, V_O^\cdot)$  构成, 而且这种缺陷对存在的可能性比仅仅存在  $V_{Ga}^{\cdot\cdot}$  的可能性大, 因此 300 nm 处的肩峰由缺陷对  $(V_{Ga}^\cdot, V_O^\cdot)$  吸收所引起的。当 Si<sup>4+</sup> 掺杂到  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体时, 将替位式地取代 Ga<sup>3+</sup> 的格位, 缺陷反应式如下所示:



因为在缺陷化合物中  $O_i^{\cdot\cdot}$  通常不稳定, 故可以推测 Si<sup>4+</sup> 掺入到  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体时更容易形成  $V_{Ga}^{\cdot\cdot}$ , 这样减少了受主缺陷对的形成, 可能由此引起了 300 nm 处肩峰的消失。

为了能更清楚的说明问题, 将图(a)局部放大得到了图(b)。因为样品颜色本身就很浅, 抛光后样品厚度约为 0.5 mm, 所以吸收光谱中只能看到强度特别弱的吸收峰, Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-a 在 487 nm 处有吸收(红色曲线), Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-p 在 755 nm 处有吸收(蓝色曲线), 相应的吸收峰与晶体所表现出的颜色一致。两种吸收峰的出现可能是由于 Si 的掺杂引入了空位缺陷, 为了维持电荷平衡, 在空位缺陷周围会束缚一定量的电子, 该电子的释放会吸收一定的能量, 进而在光谱上会出现相应的吸收峰, 材料也会表现出相应的颜色<sup>[77]</sup>。又因为两种样品中所使用的 SiO<sub>2</sub> 的结晶状态不同, 可能引入空位时对电子的束缚能力不同, 电子释放时会吸收不同的能量, 故最终得到的晶体表现出了不同的颜色。

实验中还研究了 Si 掺杂对于  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 禁带宽度的影响。半导体物理中指出<sup>[78]</sup>, 本征辐射一般指需要能量最大的辐射, 与此对应的带宽就是禁带宽度, 也就是说当吸收开始急剧升高时的电子能量就是禁带宽度。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 属于直接带隙半导体, 图 4-6(c)是通过绘制  $(ahv)^2-hv$  关系图, 再根据上述要求利用外推法得到晶体的禁带宽度。因此在图 4-6(c)中选取曲线急剧变化的位置做切线得到禁带宽度。从图中容易发现 Si 掺杂后确实引起了禁带宽度的增大, 这与 Takakura 等<sup>[79]</sup>的实

验结果一致。由 4-2 式可知, Si 取代 Ga 原子后能够产生较多的载流子, 这些载流子跃迁到导带底时就占据了导电底的部分能级, 出现了莫斯-布尔斯坦 (Burstein-Moss) 展宽效应, 因此禁带宽度相应增大。莫斯-布尔斯坦效应是由泡利不相容原理引起的, 当在半导体中掺杂增加时其带隙改变, 价带顶和导带中未占据的能态发生分离。具体来讲是 n 型重掺杂时由于费米能级在导带中而使带隙变大 (p 型时在价带中), 载流子浓度过高, 故在导带已有一些电子填入, 此时电子从导带跃迁至价带时则需要更多的能量, 从而表现为 n 型半导体的能带宽度变大, 该效应称之为莫斯-布尔斯坦效应, 也称之为蓝移效应。

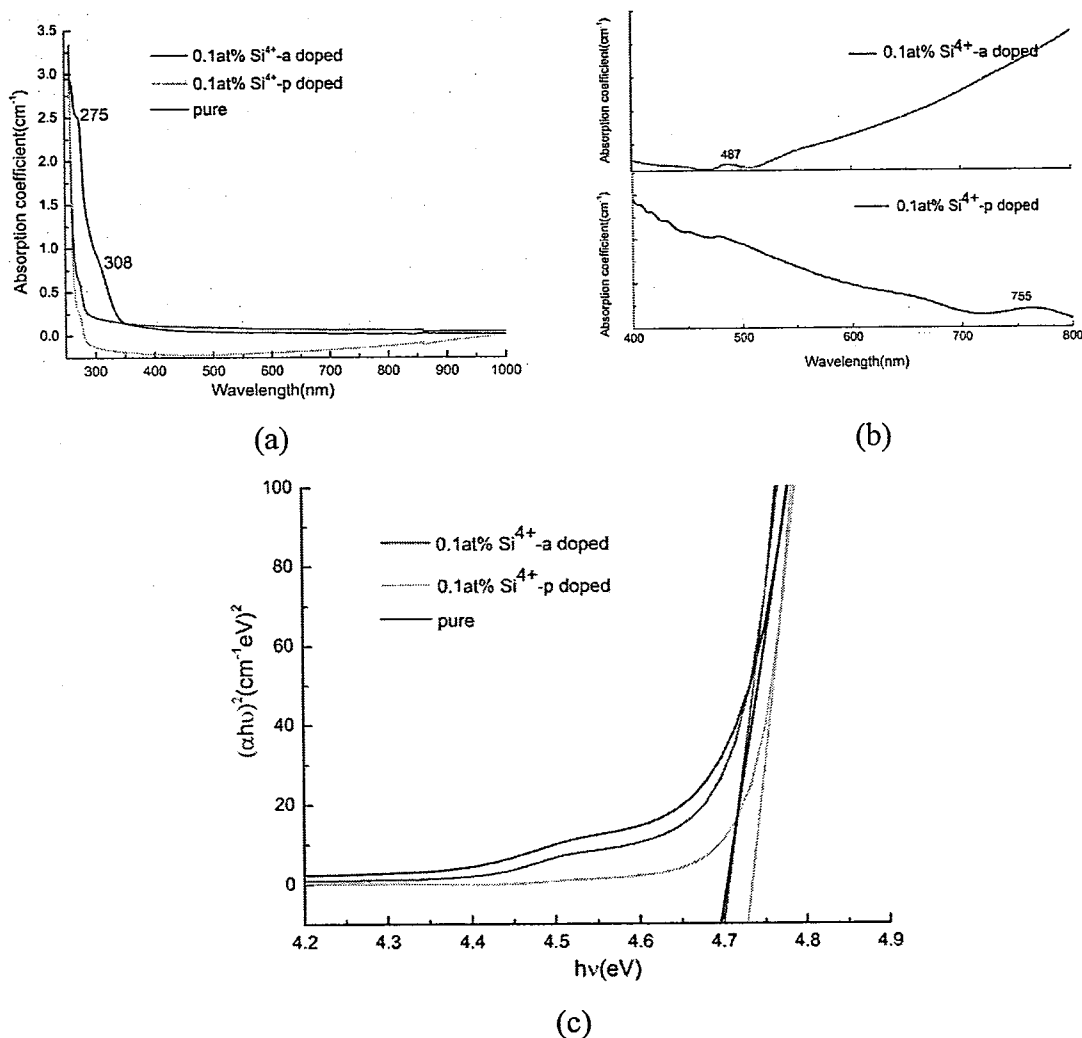


图 4-6 (a) 两种  $\text{SiO}_2$  掺杂的  $\text{Si}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体的吸收光谱; (b) 图(a)的局部放大图; (c) 根据吸收谱计算得到的  $(\alpha h\nu)^2-h\nu$  关系图。

#### 4.4.2. 不同掺杂浓度对 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体吸收光谱的影响

图 4-7 是研究不同掺杂浓度对于 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体吸收光谱的影响。图 4-7 (a) 是采用非晶态的 SiO<sub>2</sub> 掺杂, 浓度分别为 0.1 at% 和 0.2 at% 得到的 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-a 晶体的吸收光谱图, 其中插图 of 局部放大图。随着掺杂浓度的增加, 吸收峰的个数并未改变, 275 nm 处的肩峰强度也没有太大变化。按照 4.4.1 所述对该吸收曲线进行处理, 得到了  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  关系图 (见图 4-7(c))。在本实验中的浓度范围内, 随着掺杂浓度增加, 相应的禁带宽度不断增加。当 Si 掺杂浓度增加时, 会有更多的 Si 取代了 Ga 的格位, 进而产生了更多的载流子, 根据莫斯-布尔斯坦效应可知, 这更多的载流子引起禁带宽度的进一步增大, 最终表现为禁带宽度变宽。

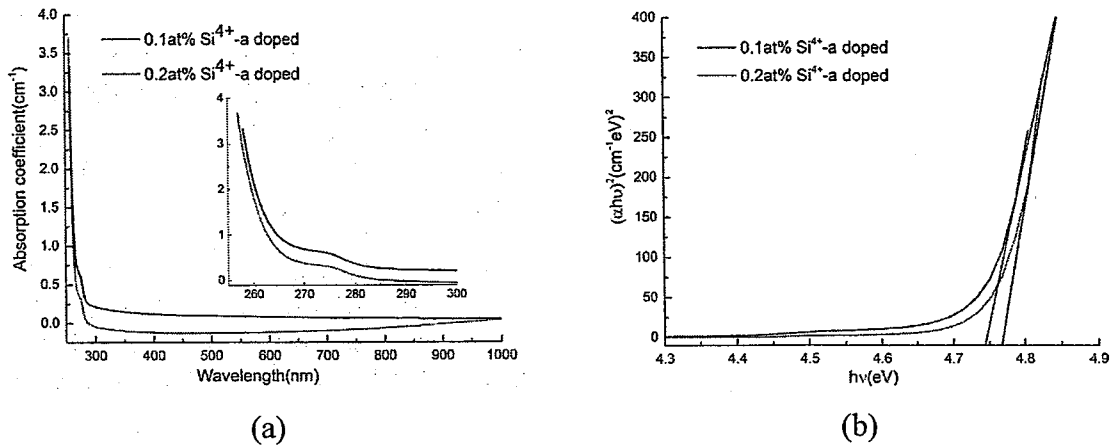


图 4-7(a) 不同掺杂浓度的 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-a 晶体与纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的吸收光谱, 插图 of 局部放大图;  
(b) 根据吸收谱计算得到的  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  关系图。

#### 4.4.3. 退火对 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体吸收光谱的影响

实验中将掺杂浓度为 0.1 at% 的 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-a 晶体在空气气氛中于马弗炉中 1000°C 退火 32 h, 然后测试了经过退火后晶体的吸收光谱, 如图 4-8 (a) 所示, 其中插图 of 局部放大图, 同理根据吸收光谱得到了  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  关系图 (见图 4-8 (b))。从吸收谱中可以发现, 经过退火后在 275 nm 左右的肩峰强度有变弱的趋势, 而且退火后的禁带宽度变窄。这可能是退火过程中, 晶体中的缺陷减少, 然后自由载流子浓度降低, 275 nm 肩峰与缺陷对有关, 禁带宽度的展宽与载流子浓度有关, 因此在图谱上表现为肩峰强度变弱和禁带宽度减小。

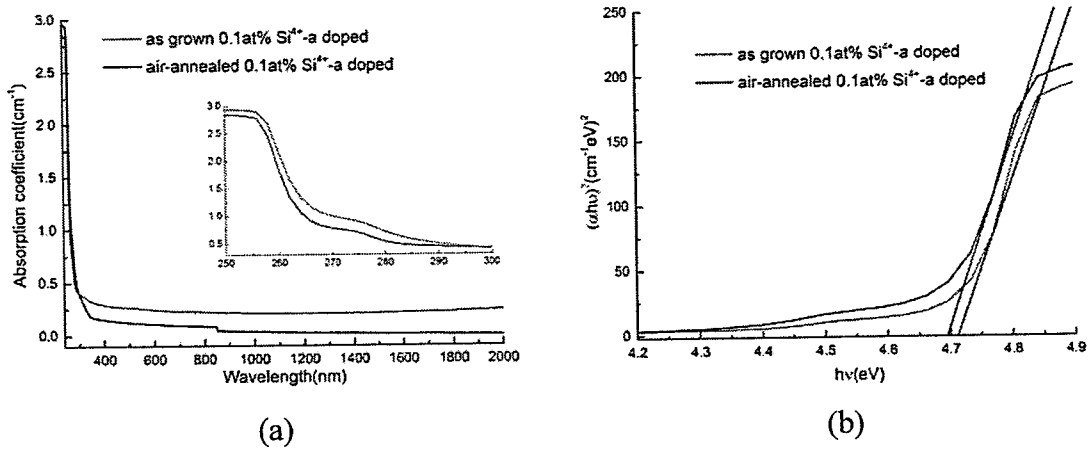
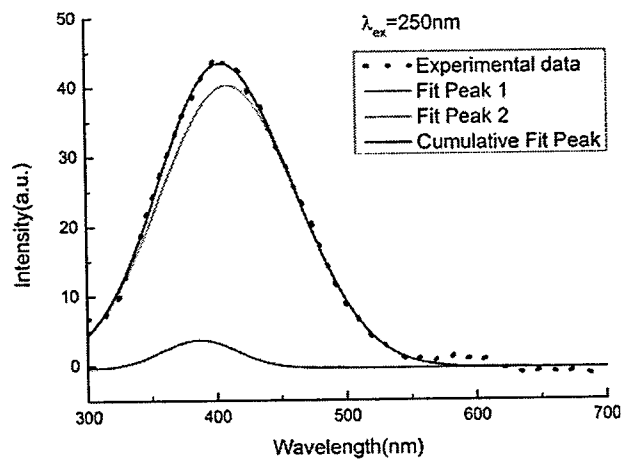


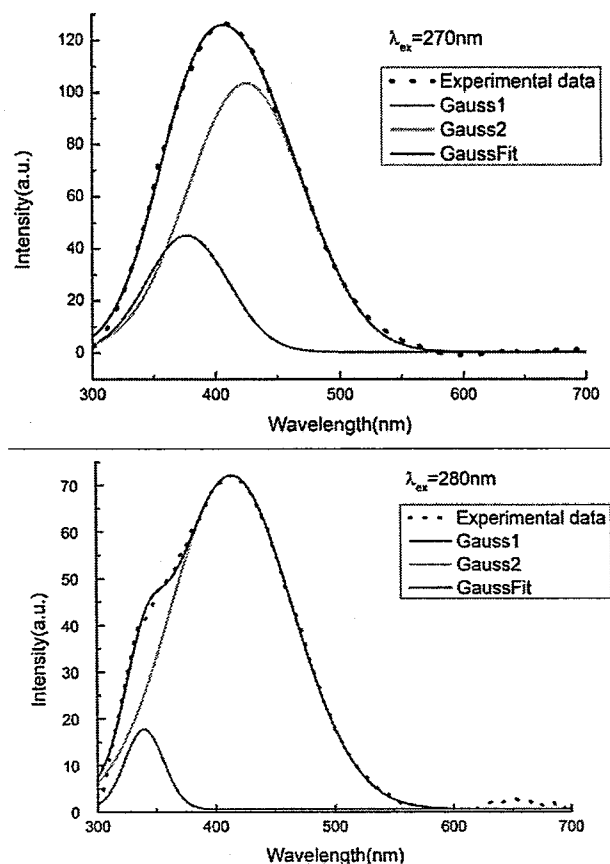
图 4-8 (a) 掺杂浓度为 0.1 at% 的  $\text{Si}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -a 晶体在退火前后的吸收光谱, 插图为局部放大图; (b) 根据吸收谱计算得到的  $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$  关系图。

#### 4.5. $\text{Si}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的荧光光谱

Villora 等<sup>[74]</sup>研究发现, 纯  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶中存在紫外、蓝光和绿光发射, 紫外发射与氧空位有关, 蓝光发射与靠近导带的受主缺陷被激发有关, 绿光发射则是由自束缚激子跃迁所引起的。实验中选择不同的激发波长得到了掺杂浓度为 0.1 at% 的  $\text{Si}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -a 的荧光发射谱, 如图 4-9 所示。

从图 4-9 中可以看出,  $\text{Si}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶只有一个位于紫外和紫光区域的发射峰, 这与纯  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  荧光发射谱有所不同。这说明 Si 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  后抑制了绿光和蓝光发射, 可能是 Si 掺杂后间接增强了非辐射弛豫过程, 也可能是阻碍了其他缺陷的形成, 进而抑制了  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  中某些缺陷的发光。



图 4-9 在不同激发波长下, Si:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-a 晶体的荧光发射谱

对荧光发射谱进行高斯拟合后,得到两个中心波长在紫外和紫光区域的发射峰,相应的波长如表 4-1 所示。随着激发波长的增加,在本实验条件下,紫外发光的变化趋势为先增加再降低(从高斯峰的面积考虑),相应的紫光发射强度变化趋势为先降低再增加。张梅等<sup>[80]</sup>指出 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的紫光发射峰由自束缚电子空穴对的复合而产生。张俊刚<sup>[75]</sup>运用 Binet 的能级量子阱模型指出,不同能量的紫外发射峰由电子与处于不同能量的受主量子阱中的空穴复合所引起的,相应的紫外发射带由不同的发射峰组成。Si 掺杂 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后使得材料中存在大量的缺陷,进而形成了受主能级,选择不同的激发波长时可能对应的电子跃迁到不同的受主能级,因此表现出了不同波段的发射。

表 4-1 高斯拟合得到的发射峰。λ<sub>p</sub> 代表峰位, A 代表峰的面积

| λ <sub>ex</sub> (nm) | λ <sub>p1</sub> (nm) | A <sub>1</sub> (a.u.) | λ <sub>p2</sub> (nm) | A <sub>2</sub> (a.u.) |
|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| 250                  | 387                  | 296                   | 410                  | 5411                  |
| 270                  | 377                  | 3711                  | 425                  | 12153                 |
| 280                  | 339                  | 709                   | 414                  | 9152                  |

## 4.6. Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的电阻测试

从吸收光谱中可以了解到 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中存在自由载流子, 所以 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体很可能具有导电性。对非晶态的 SiO<sub>2</sub> 掺杂的不同浓度 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体及纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体进行了电阻测试。具体过程为: 先将晶片表面清洗干净后置于载玻片上; 在晶片两侧涂覆导电银胶, 待其晾干后放入马弗炉中, 于 170℃ 下保温 1 h, 然后随炉冷却至室温; 利用双面胶将样品一端固定在样品盒中, 将数字万用表调至欧姆档, 量程为 0–100 M $\Omega$ , 将探针接触晶片两侧的导电银胶, 读取仪器上的示数即可。

只有 0.2 at% 掺杂的 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在测量时指针有所抖动, 其余两个晶片的电阻太大, 超出了仪器的测量范围, 可以推测 0.2 at% 掺杂的 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的电阻要小于 0.1 at% 掺杂的及纯的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 若想得到准确的数值只能选用高阻仪进行测量。0.1 at% 的 Si:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体为淡红色, 而 0.2 at% 的 S: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体为淡蓝色, 通常认为蓝色的晶体导电性会更好; Villora 等<sup>[81]</sup>对 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体进行电子顺磁共振(EPR)分析, 结果表明 n 型导电主要来源于 Si 在 [GaO<sub>4</sub>] 四面体格位的掺杂; 通过拉曼光谱的分析可以知道, 当 Si 掺杂浓度增加时, Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中有更多的 Si 进入了 [GaO<sub>4</sub>] 四面体格位。因此掺杂浓度为 0.2 at% 的 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的导电性优于掺杂浓度为 0.1 at% 的晶体。只是掺杂 SiO<sub>2</sub> 后材料的导电性并没有得到很大改善, 这可能与掺杂后晶体的禁带宽度变大有关<sup>[24]</sup>。

## 4.7. 本章小结

使用两种不同晶态的 SiO<sub>2</sub> 作为掺杂剂, 并利用浮区法分别生长了掺杂浓度为 0.1 at% 和 0.2 at% Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶。

XRD 和 XRF 的结果表明, 虽然两种掺杂剂晶态不同, 但是 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶还是单斜结构, 而且两种晶体中都可以检测到 Si 元素的存在。

实验中对样品进行了拉曼光谱测试。Si 掺杂后可能增加了材料中的缺陷, 因此相比纯的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体, 其拉曼光谱有些许的红移。在掺杂浓度相同时, 两种不同晶态的 SiO<sub>2</sub> 进入 Ga 的格位的难易不同, 对 [GaO<sub>6</sub>] 八面体和 [GaO<sub>4</sub>] 四面体的振动的影响就会不同, 表现出拉曼峰的数目不同。在低的掺杂浓度时, 可能 Si 更多的进入了 [GaO<sub>6</sub>] 八面体格位中; 随着 Si 掺杂浓度的提高, 更多的 Si 进入了 [GaO<sub>4</sub>] 四面体格位中, 这引起了相应波数范围内的不同的拉曼峰强度。

实验中对样品进行了吸收光谱测试。当掺杂浓度为 0.1 at% 时, 两种 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶颜色不同, 在吸收光谱中可以观察到相应颜色的吸收; 而且相比纯的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶, 掺杂后的晶体的禁带宽度变宽, 这与莫斯-布尔斯坦效应有关。当 Si 掺杂浓度增加时, 更多的 Si 取代了 Ga 的格位, 形成了更多的载流子, 根据莫斯-布尔斯坦效应可知, 这更多的载流子会引起了禁带宽度的增大, 因此最终表现为禁带宽度的蓝移。经过退火过程后, 晶体中的缺陷减少, 然后自由载

流子浓度降低, 275 nm 肩峰与缺陷对的存在有关, 禁带宽度的展宽与载流子浓度有关, 因此 275 nm 肩峰强度变弱, 禁带宽度减小。

实验中选择不同的激发波长得到了掺杂浓度为 0.1 at% 的 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-a 的荧光发射谱。与纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 荧光发射谱不同, 在图中仅有一个位于紫外和紫光区域的发射峰。经过高斯拟合后发现, 在本实验条件下随着激发波长的增加, 紫外发光的变化趋势为先增加再降低(从高斯峰的面积考虑), 相应的紫光发射强度变化趋势为先降低再增加。Si 掺杂  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后使得材料中存在大量的缺陷, 因此选择不同激发波长时, 对应的电子会跃迁到不同的受主能级, 最终表现出了不同波段的发射。

根据欧姆定律测量了两个掺杂浓度的 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-a 及纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的电阻, 结果表明掺杂 0.2 at% 的 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的电阻比其余两个要小, 但晶体电阻太大, 超出了仪器的测量范围, 若想得到准确的数值只能选用高阻仪进行测量。

综上所述, Si 掺杂后 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的禁带宽度增大, 电阻有所降低, 因此 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体有望在紫外探测方面得到应用。





## 5. Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的生长及性能研究

### 5.1. Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生长

分别称量含有 0.05 at%, 0.1 at%, 0.5 at% 和 1 at% NiO (99.99%) 的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的原料, 混合均匀后, 按照 2.2.1. 中的制备方法得到多晶料棒, 再根据 2.2.2. 中的生长方法得到了如图 5-1 所示的 Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体。



图 5-1 Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶照片。(a) 0.05 at% Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) 0.1 at% Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) 0.5 at% Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d) 1 at% Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

在图 5-1 所示的照片上可以看到, Ni<sup>2+</sup> 掺杂浓度不同, Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的颜色也不同: 0.05 at% NiO 掺杂的 Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体为淡蓝色, 0.1 at% NiO 掺杂的

Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体为青色, 0.5 at% NiO 掺杂的 Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体为绿色, 而 1 at% Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比 0.5 at% 的晶体的颜色更深。这四种晶体颜色不均匀, 与 Si: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-p 有点类似, 可能也是 Ni<sup>2+</sup>在  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的溶解度太低所致。Ni<sup>2+</sup>在六配位八面体中半径为 0.069 nm, 而 Ga<sup>3+</sup>在六配位八面体中半径为 0.062 nm, 失配比为 11.3%, 这可能与形成固溶体的溶解度太小有关。

经过 X 射线定向仪定向, 金刚石线切割机切割后, 将切好的晶片放置在马弗炉中, 在空气气氛下 1000℃退火 32 h。

## 5.2. Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的物相分析

实验中对上述三种掺杂浓度的 Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体进行了 X 射线粉末衍射分析, 并且增加了纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作对比, 如图 5-2 所示。图中所测得的衍射峰与纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的一致, 没有其他杂质相存在, 属于单斜晶系的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 空间群为 C2/m, 其对应的标准卡片号为 JCPDF 41-1103, 说明得到的是  $\beta$  相 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶。

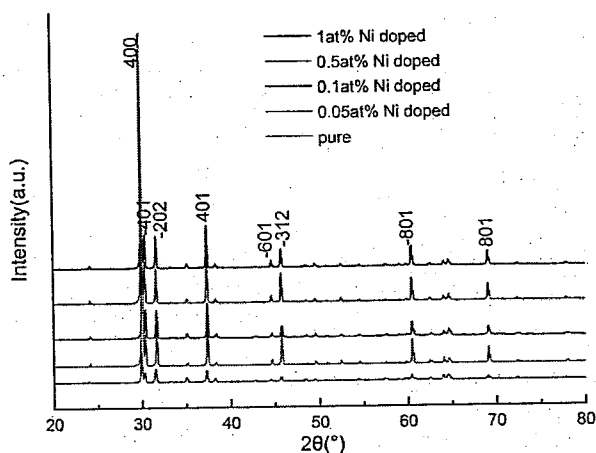


图 5-2 Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的粉末衍射图

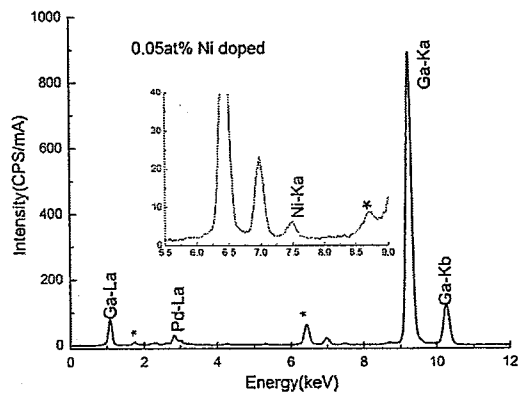
表 5-1 是利用 PowderX 和 Unitcell 软件对 X 射线粉末衍射数据进行分析, 计算得到的 Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体和纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的晶胞参数。从表中数据可以了解到, Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的晶格常数比纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的晶格常数略大一些, 晶胞体积  $V$  也相应有所增加。Ni<sup>2+</sup>在六配位八面体中半径为 0.069 nm, 而 Ga<sup>3+</sup>在六配位八面体中半径为 0.062 nm。当半径较大的 Ni<sup>2+</sup>掺入  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体时, Ni<sup>2+</sup>会替位式地取代 Ga<sup>3+</sup>的格位, 造成了晶格的畸变, 最终导致晶胞参数变大。总之, Ni<sup>2+</sup>掺入并不会引起  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基质晶体的结构改变, 仍为单斜晶系。

实验中采用 XRF 对 Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体进行了成分分析, 如图 5-3 所示。图中 7.47 及 8.27 keV 附近的峰位对应着 Ni 元素的吸收, 不同掺杂浓度引起了峰的强弱不同。因为 0.05 at% 掺杂浓度最低, 所以并未检测到 8.27 keV 附近的峰, 而且 7.47 keV 附近的峰的强度较弱; 当掺杂浓度增加到 0.5 at% 时, 两个特征峰都被

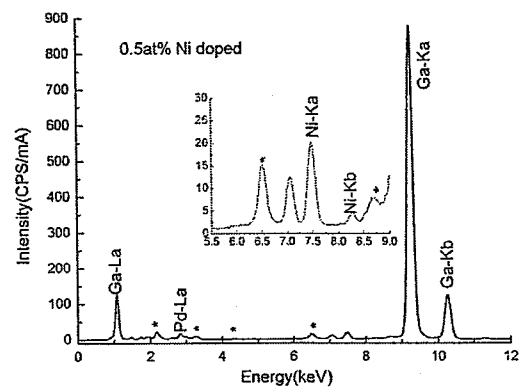
检测到, 但峰的强度还是较弱; 当掺杂浓度达到 1 at% 时, 两个特征峰强比较强。虽然不能计算出具体的掺杂浓度, 但是三个 Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中都有 Ni 元素的存在, 而且相应的特征峰也都随着掺杂浓度的提高而增强。

表 5-1 Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和纯  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的晶胞参数

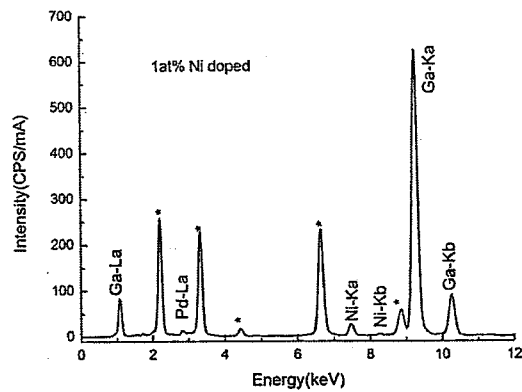
|          | 0.05 at% Ni: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.5 at% Ni: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1 at% Ni: $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 纯 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|----------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| <i>a</i> | 12.2353 ± 0.0023                                     | 12.2401 ± 0.0038                                    | 12.2352 ± 0.0029                                  | 12.2239 ± 0.0018                          |
| <i>b</i> | 3.0370 ± 0.0027                                      | 3.0376 ± 0.0028                                     | 3.0426 ± 0.0022                                   | 3.0410 ± 0.0010                           |
| <i>c</i> | 5.8092 ± 0.0014                                      | 5.8114 ± 0.0024                                     | 5.8067 ± 0.0132                                   | 5.8046 ± 0.0009                           |
| <i>V</i> | 209.6172 ± 0.1803                                    | 209.8329 ± 0.2033                                   | 209.9487 ± 0.1564                                 | 209.5208 ± 0.0644                         |



(a)



(b)



(c)

图 5-3 不同掺杂浓度 Ni: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的 X 射线荧光光谱。(\*: 衍射峰)

### 5.3. Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的拉曼光谱

#### 5.3.1. 不同掺杂浓度对 Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 拉曼光谱的影响

实验中对不同掺杂浓度的 Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体进行了拉曼光谱分析,如图 5-4 所示。与纯 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的拉曼光谱相比,拉曼峰的峰位并没有发生位移,拉曼峰的个数却有所增加,而且有些拉曼峰的强度发生了变化。随着掺杂浓度的增加,在 317 cm<sup>-1</sup> 附近出现了新的拉曼峰,这对应着[GaO<sub>6</sub>]八面体中 O-Ga-O 的弯曲振动<sup>[73]</sup>;位于 347 cm<sup>-1</sup> 及 770 cm<sup>-1</sup> 附近的拉曼峰的强度变弱,前者对应着[GaO<sub>6</sub>]八面体中 O-Ga-O 的弯曲振动,后者对应着[GaO<sub>4</sub>]四面体中的对称伸缩振动。随着更多的 Ni<sup>2+</sup>进入到 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中,那么对于 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中的[GaO<sub>6</sub>]八面体和[GaO<sub>4</sub>]四面体的晶格振动的影响就越大,因而表现出与纯的 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的拉曼光谱的差异就越显著。

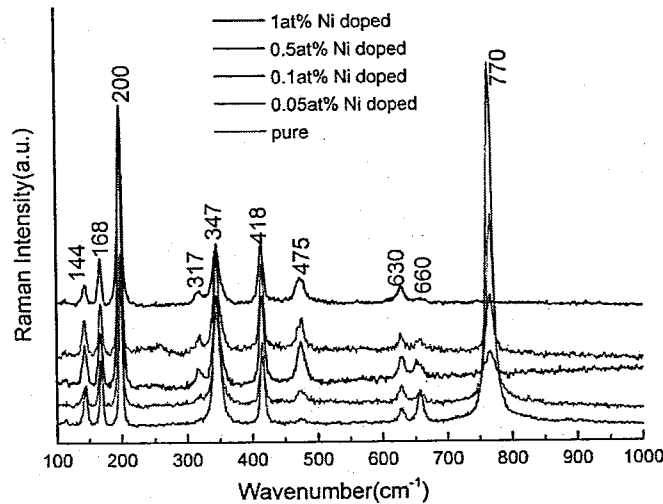


图 5-4 不同掺杂浓度 Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的拉曼光谱

#### 5.3.2. 退火对 Ni: β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 拉曼光谱的影响

图 5-5 是退火处理前后的 0.5 at% 的 Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的拉曼光谱,为了便于分析在图中加入纯 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的拉曼光谱。经过退火处理后,位于 660 cm<sup>-1</sup> 的拉曼峰消失,位于 770 cm<sup>-1</sup> 拉曼峰强度减弱,这两个拉曼峰对应着[GaO<sub>4</sub>]对称伸缩振动;位于 418 cm<sup>-1</sup> 及 475 cm<sup>-1</sup> 两个拉曼峰强度增强,这对应着[GaO<sub>6</sub>]对称伸缩振动;位于 200 cm<sup>-1</sup> 的拉曼峰强度急剧增强,这对应着[GaO<sub>4</sub>]四面体和[GaO<sub>6</sub>]八面体链间的振动。这可能是晶片在经过退火过程后,相比退火前发生了晶格畸变,结果是减弱了[GaO<sub>4</sub>]四面体的对称伸缩振动,同时加强了相应的[GaO<sub>6</sub>]对称

伸缩振动。

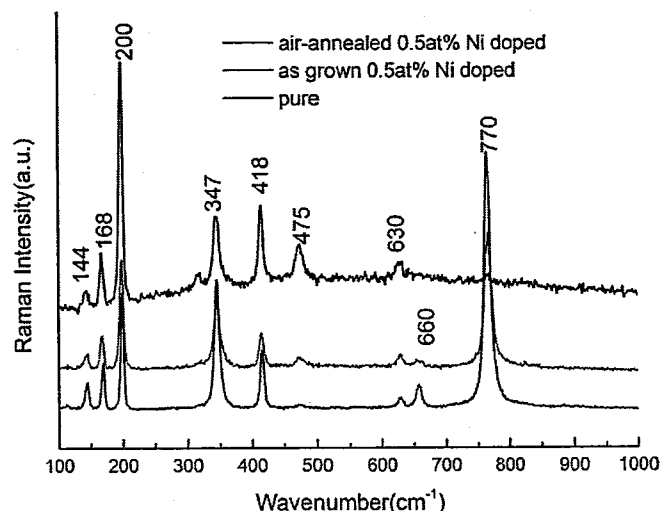


图 5-5 退火前后 0.5 at% 的 Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的拉曼光谱

## 5.4. Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的吸收光谱

实验中分别对掺杂浓度为 0.5 at% 的 Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体及经过退火处理后的晶体进行了吸收光谱测试，如图 5-6 所示。对于退火前 Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体而言，从基态  $^3A_2(^3F)$  的跃迁类型主要有两类，一类是自旋允许的跃迁，其特征是吸收强，吸收峰比较宽，例如  $^3A_2(^3F) \rightarrow ^3T_1(^3P)$ ， $^3A_2(^3F) \rightarrow ^3T_1(^3F)$  及  $^3A_2(^3F) \rightarrow ^3T_2(^3F)$  的电子跃迁，相应的峰值是 398 nm，685 nm 和 1136 nm；另一类是自旋禁戒的跃迁，其特征是吸收弱，接近于线性吸收，例如  $^3A_2(^3F) \rightarrow ^1E(^1D)$ ，相应的峰值是 780 nm<sup>[82,83]</sup>。在 YAG 和 GGG 基质中，Ni<sup>2+</sup> 在八面体配位中的  $^3A_2(^3F) \rightarrow ^3T_1(^3P)$  跃迁对应着两个吸收峰，但在本实验中仅仅出现一个吸收峰，这可能是由于 Ni<sup>2+</sup> 与 Ga<sup>3+</sup> 价态不同，需要电荷补偿，那么 Ni<sup>2+</sup> 占据 [GaO<sub>6</sub>] 八面体中的格位时会形成非等效的八面体<sup>[84]</sup>。图 5-7 是 Ni<sup>2+</sup> 占据八面体配位时的能级图，从图中可以清楚的观察到相应的能级跃迁。

经过退火处理后，主要包含 396 nm，680 nm 和 1120 nm 三个 Ni<sup>2+</sup> 的八面体配位中的吸收峰，在 780 nm 处的吸收峰变的很弱。比较退火前后的吸收谱可以看出，

吸收峰存在一定的蓝移现象, 这可能与晶格畸变而引起的晶体场的变化相关。

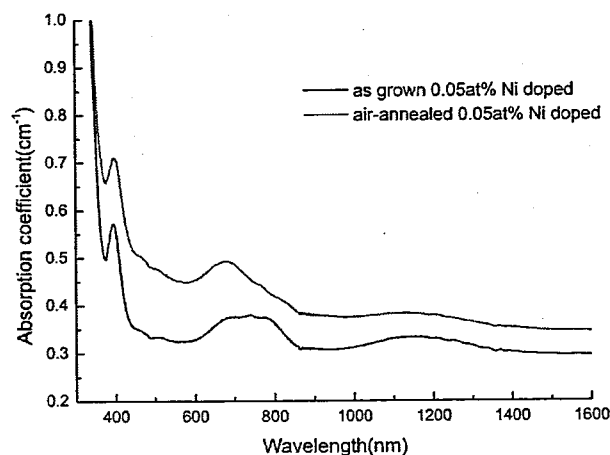


图 5-6  $\text{Ni}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  及退火处理后晶体的吸收光谱

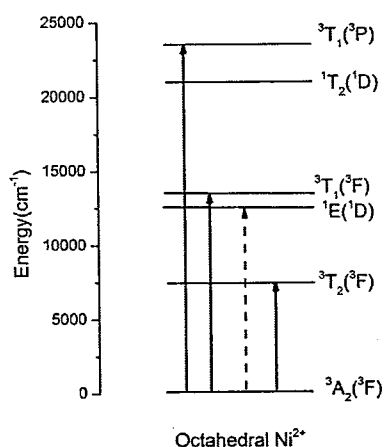


图 5-7  $\text{Ni}^{2+}$  占据八面体配位时的能级图

仔细观察 1000–1400 nm 范围内的  $\text{Ni}^{2+}$  的吸收峰, 可以发现该吸收峰比其余波段的吸收峰要宽很多。通常认为在过渡金属离子掺杂的材料中, 峰的宽化是由电子-声子耦合所产生的<sup>[58]</sup>。但在本实验中, 可以明显的看出该吸收峰并非单一的高斯峰, 故不能将其简单的认为是上述的耦合效应所致, 在实验中对两条吸收光谱在 1000–1400 nm 之间的宽峰分别进行了高斯拟合, 每个宽峰大致可以分为两个特征峰, 分别记作  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$ , 结果如图 5-8 所示。这里将拟合得到的两个峰还是归于  $\text{Ni}^{2+}$  在八面体配位中的吸收峰, 只是其中一个取代了规则的  $[\text{GaO}_6]$  八面体中的格位, 而另一个占据了变形的  $[\text{GaO}_6]$  八面体中的格位。因为  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  在生长过程中会产生氧空位, 当连接两个近邻四面体的氧去除后, 两个

四面体通过调整位置而形成变形的八面体, 掺杂离子也可能进入该变形的八面体格位中<sup>[58]</sup>。因此可以推测, 在  $\text{Ni}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体中,  $\text{Ni}^{2+}$  可以掺杂进入变形的八面体格位中。根据配位场理论, 配体的变形可以引起中心活性离子晶体场能量的减弱, 因此 1000–1400 nm 范围内存在两个耦合的吸收峰。总体来说, 从上述的吸收光谱中的吸收峰可以推测出  $\text{Ni}^{2+}$  进入了八面体的配位环境中。

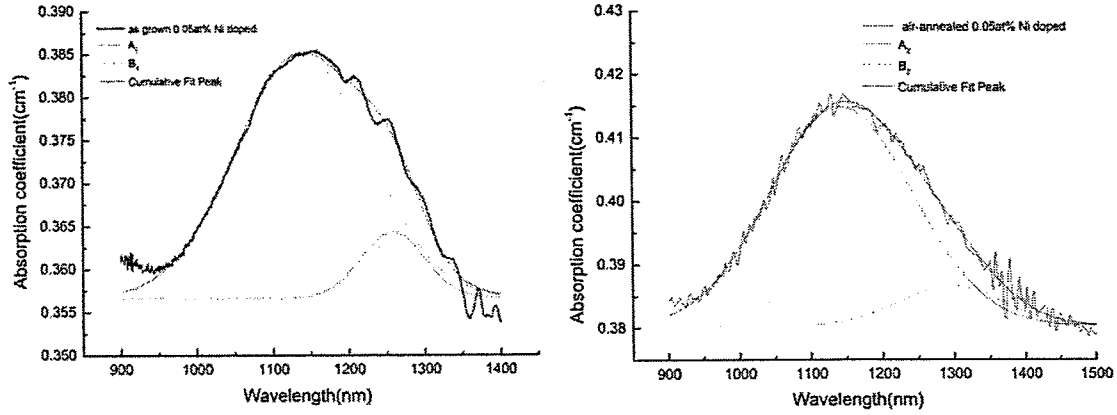


图 5-8 经过高斯拟合后的吸收峰

根据 Tanabe-Sugano 理论, 计算了八面体配位晶体场强度参数  $Dq$  及 Racah 参数  $B$ 。首先假定  ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_1(P)$  对应的波数为  $\nu_1$ ,  ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_1(F)$  对应的波数为  $\nu_2$ ,  ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_2(F)$  对应的波数为  $\nu_3$ 。具体计算公式如下所示:

$$\nu_1 = 15D_q + 13.5B \quad 5-1 \text{ 式}$$

$$\nu_2 = 15D_q + 1.5B \quad 5-2 \text{ 式}$$

$$\nu_3 = 10D_q \quad 5-3 \text{ 式}$$

根据上式分别对实验测得的吸收光谱进行了相应的计算, 结果如表 5-2 所示。

表 5-2 退火前后 Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的晶体场参数

| 退火前                                     |         | 实验数据                   |  | 计算数据                   |
|-----------------------------------------|---------|------------------------|--|------------------------|
| $Dq$                                    |         | 877                    |  |                        |
| $B$                                     |         | 878                    |  |                        |
| ${}^4A_2({}^6F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ | 398 nm  | 25126 cm <sup>-1</sup> |  | 25008 cm <sup>-1</sup> |
| ${}^4A_2({}^6F) \rightarrow {}^4T_1(F)$ | 685 nm  | 14596 cm <sup>-1</sup> |  | 14472 cm <sup>-1</sup> |
| ${}^4A_2({}^6F) \rightarrow {}^4T_2(F)$ | 1140 nm | 8772 cm <sup>-1</sup>  |  | 8770 cm <sup>-1</sup>  |
| 退火后                                     |         | 实验数据                   |  | 计算数据                   |
| $Dq$                                    |         | 893                    |  |                        |
| $B$                                     |         | 878                    |  |                        |
| ${}^4A_2({}^6F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ | 396 nm  | 25253 cm <sup>-1</sup> |  | 25248 cm <sup>-1</sup> |
| ${}^4A_2({}^6F) \rightarrow {}^4T_1(F)$ | 680 nm  | 14706 cm <sup>-1</sup> |  | 14712 cm <sup>-1</sup> |
| ${}^4A_2({}^6F) \rightarrow {}^4T_2(F)$ | 1120 nm | 8929 cm <sup>-1</sup>  |  | 8930 cm <sup>-1</sup>  |

## 5.5. Ni: β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的荧光光谱

Ni<sup>2+</sup> 的红外宽度发光需要具备两个条件: (1) Ni<sup>2+</sup> 需要处于八面体的配位环境; (2) 晶体环境容易提供一定的配位场环境<sup>[58]</sup>。从吸收光谱中可以推测 Ni<sup>2+</sup> 处于六配位的八面体位置, 因此采用 980 nm 的半导体激光器作为激发源, 测试了不同掺杂浓度的 Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的荧光发射光谱, 如图 5-9 所示。

当 Ni<sup>2+</sup> 掺杂浓度为 0.05 at% 时, 并没有检测到红外波段宽带发光峰。当 Ni<sup>2+</sup> 掺杂浓度提高到 0.5 at% 时, 出现了两个荧光发射峰, 经过高斯拟合后, 其中心波长分别位于 1438 nm 和 1589 nm, 这两个峰组合后得到了覆盖范围为 1200–1800 nm 的红外宽带发光, 几乎涵盖了整个近红外波段, 相应的半高宽分别为 225 nm 和 311 nm。当 Ni<sup>2+</sup> 掺杂浓度达到 1 at% 时, 出现了与掺杂浓度为 0.5 at% 时类似的发射峰, 其中心波长为 1446 nm 和 1598 nm, 半高宽分别为 227 nm 和 318 nm(见图 5-10)。这些发射峰对应着  ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_2(F)$  的电子跃迁。

不同荧光发射峰的位置与发光中心所处的晶体场强度有关, 图 5-10 中位于 1438 nm 和 1446 nm 的发光峰可以归属于规则[GaO<sub>6</sub>]八面体中的 Ni<sup>2+</sup>, 其对应着强场的配位环境; 位于 1589 nm 和 1598 nm 的发光峰可以归属于变形[GaO<sub>6</sub>]八面体中的 Ni<sup>2+</sup>, 其对应着弱场的配位环境。因此, 在受到相同激发源的激发时, 由于受到周围不同晶格场的作用, 因此最终表现出了不同的发射峰。

图 5-10 (a)和(b)是退火处理前后掺杂浓度为 0.5 at% 的 Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的荧光光谱, 经过高斯拟合后的结果见表 5-3。晶体在经过退火后发射峰出现了红移。从拉曼分析得知, 经过退火过程后, 晶格发生了畸变, 而晶格的畸变可能表现为以活性离子为中心所组成的多面体的变形上, 这种配位多面体的不规则特征减弱了中心离子的晶体场能量, 进而表现为荧光发射峰的红移。



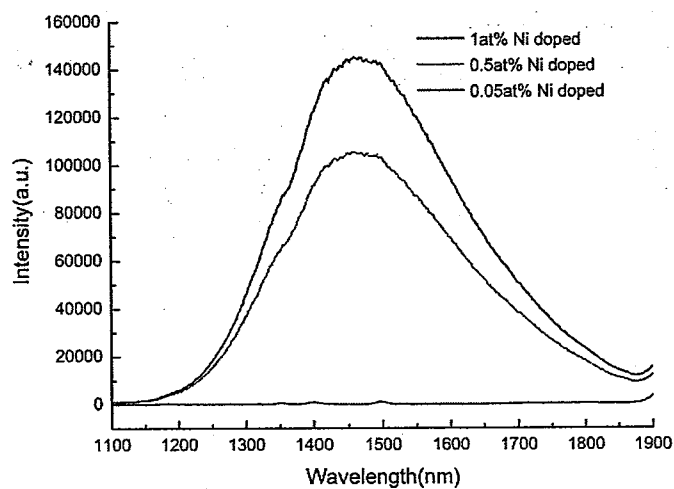
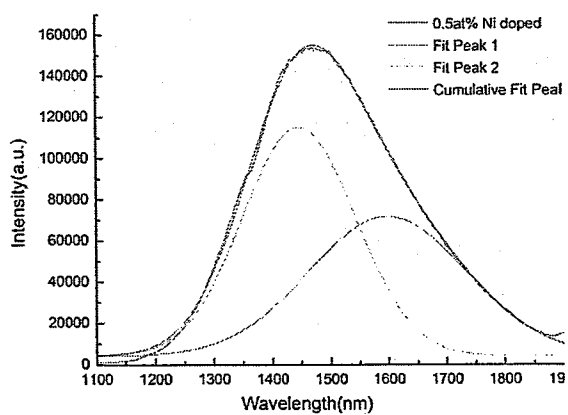


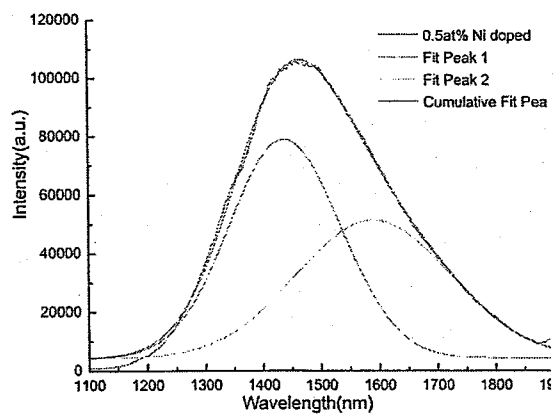
图 5-9 不同掺杂浓度的 Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体在 980 nm 激发下的荧光光谱

表 5-3 退火前后 0.5 at% 的 Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的荧光光谱的高斯拟合结果

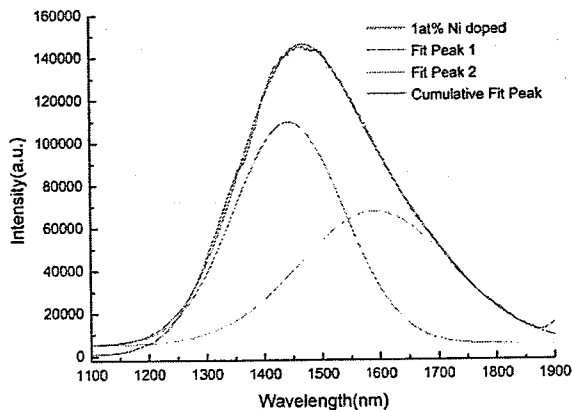
| as grown                 |      | air-annealed             |      |
|--------------------------|------|--------------------------|------|
| $\lambda_{p1}/\text{nm}$ | FWHM | $\lambda_{p2}/\text{nm}$ | FWHM |
| 1438                     | 225  | 1446                     | 227  |
| 1589                     | 311  | 1598                     | 318  |



(a)



(b)



(c)

图 5-10 经过高斯拟合后的荧光光谱。(a) 退火前掺杂浓度为 0.5 at% 的 Ni:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体;  
 (b) 退火处理后掺杂浓度为 0.5 at% 的 Ni:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体; (c) 掺杂浓度为 1 at% 的  
 Ni:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体。

## 5.6. 本章小结

利用浮区法生长了掺杂浓度为 0.05 at%, 0.1 at%, 0.5 at% 和 1 at% 的 Ni:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体, 晶体的颜色随掺杂浓度的增加, 从淡蓝色变成了绿色。但这四种晶体颜色不均匀, 可能是 Ni<sup>2+</sup> 在  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的溶解度太低所致。

XRD 和 XRF 结果表明, Ni<sup>2+</sup> 确实掺杂进入了 Ni:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 而且并没有引起晶体结构的变化, 只是晶胞参数略有增大。

实验中 Ni:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体进行了拉曼光谱分析。当 Ni<sup>2+</sup> 掺杂到  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体时, 会替位式地取代 Ga 的格位, 那么就会影响 [GaO<sub>6</sub>] 八面体和 [GaO<sub>4</sub>] 四面体的晶格振动, 进而表现为拉曼光谱中拉曼峰的变化, 即新增加了 317 cm<sup>-1</sup> 附近的拉曼峰, 347 cm<sup>-1</sup> 及 770 cm<sup>-1</sup> 附近的拉曼峰的强度变弱。经过退火处理后, 可能在晶体中发生了晶格畸变, 结果是减弱了 [GaO<sub>4</sub>] 四面体的对称伸缩振动, 同时加强了相应的 [GaO<sub>6</sub>] 对称伸缩振动。

实验中对 Ni:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体进行了吸收光谱分析。在 Ni:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的吸收光谱中, 存在两类电子跃迁引起的吸收, 一类是自旋允许的跃迁, 包括

$^3A_2(^3F) \rightarrow ^3T_1(^3P)$ ,  $^3A_2(^3F) \rightarrow ^3T_1(^3F)$  及  $^3A_2(^3F) \rightarrow ^3T_2(^3F)$ , 对应的峰值是

398 nm, 685 nm 和 1136 nm; 另一类是自旋禁戒的跃迁,  $^3A_2(^3F) \rightarrow ^1E(^1D)$ , 对应的峰值是 780 nm<sup>[82,83]</sup>。经过退火处理后, 可能晶格畸变引起了晶体场的变化, 780 nm 处的吸收峰变弱, 其余的吸收峰表现为一定的蓝移。对 1000–1400 nm 范

围内的  $\text{Ni}^{2+}$  的吸收峰进行了高斯拟合, 拟合得到的两个吸收峰归属于  $\text{Ni}^{2+}$  在八面体配位中的吸收峰, 只是其中一个占据了规则的  $[\text{GaO}_6]$  八面体中的格位, 而另一个占据了变形的  $[\text{GaO}_6]$  八面体中的格位。根据 Tanabe-Sugano 理论, 计算了八面体配位的晶体场强度参数  $Dq$  及 Racah 参数  $B$ 。

实验中对  $\text{Ni}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体进行了荧光光谱分析。当  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂浓度为 0.05 at% 时, 并没有检测到红外波段发射峰。当  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂浓度提高到 0.5 at% 时, 出现了对应着  ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_2(F)$  的电子跃迁的荧光发射峰, 经过高斯拟合后得到中心波长分别位于 1438 nm 和 1589 nm 的两个发射峰, 二者组合后得到了覆盖范围为 1200–1800 nm 的红外宽带发光, 相应的半高宽分别为 225 nm 和 311 nm。当  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂浓度达到 1 at% 时, 出现了与掺杂浓度为 0.5 at% 相似的发射峰, 其中心波长为 1446 nm 和 1598 nm, 半高宽分别为 227 nm 和 318 nm。根据吸收光谱的结果, 推测出 1438 nm 和 1446 nm 的发射是  $\text{Ni}^{2+}$  占据规则的  $[\text{GaO}_6]$  八面体所形成的, 其余两个是  $\text{Ni}^{2+}$  占据变形的  $[\text{GaO}_6]$  八面体所致。比较退火前后的荧光光谱, 晶体在退火后相应的发射峰出现了红移。

综上所述,  $\text{Ni}^{2+}$  占掺杂后在  $\text{Ni}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体中表现出了近红外波段的宽带发射, 其发射波长覆盖 1100–1800 nm 范围, 这对应着光通讯的窗口, 相信  $\text{Ni}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体有望成为新的近红外增益材料。



## 6. 结论

本文对宽禁带半导体材料  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶进行了系统的研究, 探讨了  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体的生长过程, 分析了  $\text{Si}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体的成分、光学性能和电学性能,  $\text{Ni}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体的成分和光学性能, 得到的主要结论、论文创新点及展望如下:

### 6.1. 主要结论

(1) 利用浮区法经过3次生长后成功的得到了纯 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶。计算了晶面密度, 并且结合负离子配位多面体理论简要分析了解理面的出现以及各个晶面生长速度不同的原因。在 $a$ 及 $c$ 方向上的原子堆积中,  $[\text{GaO}_4]$ 四面体与 $[\text{GaO}_6]$ 八面体都以共顶方式连接, 这样多面体之间键合力较弱, 不利于形成稳定的堆积方式, 因而形成了解理面。 $c$ 面的面密度最小, 相邻晶面间的引力大, 生长速度快, 随着生长过程进行逐渐变小; 而 $a$ 、 $b$ 面的面密度较大, 晶面间的引力较小, 生长速度较慢, 最后在晶体外形上得以显露。

(2) 利用光学显微镜及扫描电子显微镜观察到晶体中心区域存在包含气泡的包裹体, 对晶片进行腐蚀处理后, 该包裹体逐渐淡化, 甚至有些消失。分析其形成原因可能有以下两个方面: 在一定的过冷度作用下, 固相内某些成分挥发后形成气泡; 在晶体生长过程中, 料棒中少量的气体进入了晶体内部。通过计算得到晶体的缺陷密度约为  $1.54 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 。利用排水法测得纯  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体的密度为  $5.86 \text{ g/cm}^3$ , 这与理论结果相符。

(3) 使用两种不同晶态的  $\text{SiO}_2$  作为掺杂剂, 并且利用浮区法分别生长了不同掺杂浓度的  $\text{Si}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶。研究了  $\text{SiO}_2$  的掺杂对  $\text{Si}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶性能的影响, 包括对拉曼光谱、吸收光谱、荧光光谱和电学性能的影响。实验结果表明  $\text{SiO}_2$  掺杂后拉曼光谱发生红移, 不同晶态的  $\text{SiO}_2$  掺杂表现出拉曼峰的数目不同, 不同掺杂浓度对应着拉曼峰的强度不同;  $\text{SiO}_2$  掺杂后晶体的禁带宽度变宽, 随着掺杂浓度增加禁带宽度为单调增加 (在本实验条件下), 退火后禁带宽度出现了红移;  $\text{SiO}_2$  掺杂后抑制了  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  部分荧光发射, 荧光光谱中仅有紫光及紫外发射峰, 在不同激发波长下二者相对强度发生变化;  $\text{SiO}_2$  掺杂后晶体的电阻并未发生很大的变化。

(4) 利用浮区法生长了 4 种掺杂浓度的  $\text{Ni}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体, 晶体的颜色随掺杂浓度的增加, 从淡蓝色逐渐变为绿色。分析了  $\text{NiO}$  的掺杂对  $\text{Ni}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶性能的影响, 包括拉曼光谱、吸收光谱和荧光光谱。实验结果表明  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂后影

响  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的晶格振动, 拉曼峰发生相应变化, 退火后减弱了[GaO<sub>4</sub>]四面体的对称伸缩振动, 同时加强了相应的[GaO<sub>6</sub>]对称伸缩振动; Ni<sup>2+</sup>掺杂后在吸收谱中出现了 Ni<sup>2+</sup>八面体配位环境中的吸收峰; 当 Ni<sup>2+</sup>掺杂浓度为 0.5 at% 和 1 at% 时, Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体表现出了覆盖范围为 1200–1800 nm 的红外宽带发光。

## 6.2. 论文创新点

(1) 该晶体在生长过程中容易解理, 利用配位多面体理论简要分析了解理面的形成原因, 同时比较了不同晶面的生长速度。

(2) 通过在  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中掺入 Si<sup>4+</sup>, 获得了比  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体更宽的禁带宽度, 有望应用于紫外探测器件。

(3) 通过在  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体中掺入 Ni<sup>2+</sup>, 获得了近红外波段的宽带发射, 有望应用于近红外增益材料。

## 6.3. 展望

(1) 需要寻找其他晶体生长方法来实现  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的大尺寸生长。可以尝试使用提拉法和导模法进行生长。

(2) 提高 SiO<sub>2</sub> 掺杂浓度, 期望进一步改善  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的导电性。

(3) 需要 Si:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体制成功率器件, 即进行同质外延生长再经过其他工艺制作场效应晶体管, 分析器件的性能再对 Si:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体作出评价。

(4) Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的生长工艺仍需改进, 对于 Ni:β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的光学性能需要进一步分析。