

激光与光电子学进展

CVD 法制备的高结晶质量二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜性质研究

李星辰, 林逢源*, 贾慧民, 亢玉彬, 石永吉, 孟兵恒, 房丹, 唐吉龙, 王登魁, 李科学, 楚学影, 魏志鹏
长春理工大学理学院高功率半导体激光器国家重点实验室, 吉林 长春 130022

摘要 为了能够得到高质量的薄膜,降低实验成本,通过化学气相沉积(CVD)方法以 GaTe 粉作为 Ga 源在云母衬底上合成了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜。通过改变生长温度、载气和生长时间得到高结晶质量的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜,并通过 X 射线衍射(XRD)和拉曼光谱进行证实。XRD 结果显示,薄膜的最佳生长温度为 750 °C。对比不同载气下合成的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜可知,Ar 气是生长薄膜材料的最佳环境。为了实现高结晶质量的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜,在 Ar 气环境下改变薄膜的生长时间,XRD 结果发现,生长时间 20 min 的薄膜具有高结晶质量。最后,将其转移到 300 nm 厚氧化层的 Si/SiO₂ 衬底上,并通过原子力显微镜测试,证实了 16 nm 厚的二维 Ga₂O₃ 薄膜。

关键词 薄膜; 化学气相沉积; 云母衬底; 高结晶质量; 二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜

中图分类号 O772

文献标志码

DOI: 10.3788/LOP202259.1931003

High Crystallization Quality $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Films Prepared by Chemical Vapor Deposition

Li Xingchen, Lin Fengyuan*, Jia Huimin, Kang Yubin, Shi Yongji, Meng Bingheng,
Fang Dan, Tang Jilong, Wang Dengkui, Li Kexue, Chu Xueying, Wei Zhipeng

State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, College of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, Jilin, China

Abstract In order to obtain high-quality films and reduce experimental costs, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films were synthesized on mica substrates by chemical vapor deposition using GaTe powder as the Ga source. High crystalline quality $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films were obtained by changing the growth temperature, buffer gas, and growth time, which were confirmed by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. XRD results showed that the optimal growth temperature of the film was 750 °C. A comparison of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films synthesized under different buffer gases revealed Ar to be the best environment for growing film materials. The growth time of the thin films was changed under an Ar atmosphere to achieve $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films with high crystalline quality. XRD results showed that the thin film with a growth time of 20 min had high crystalline quality. Finally, it was transferred to a Si/SiO₂ substrate with a 300 nm thick oxide layer and tested by atomic force microscopy to obtain a 16 nm thick two-dimensional Ga₂O₃ film.

Key words thin films; chemical vapor deposition; mica substrates; high crystalline quality; two-dimensional $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films

1 引言

Ga₂O₃ 在深紫外探测领域有很大的应用潜力(如场效应晶体管、核辐射探测、气体传感器等),近年来关于 Ga₂O₃ 的生长和应用前景激发了科研工作者的很

大热情^[1]。Ga₂O₃ 是金属 Ga 最稳定的氧化物,而 β 相 Ga₂O₃ 相比于其他相的 Ga₂O₃ (如 α 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 κ),其单斜结构是最稳定的。相比于其他结构, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的熔点在空气和惰性气体中是最稳定的,在空气中熔点能达到 1793 °C,在惰性气体中可稳定至 1050 °C,因此在高温

收稿日期: 2021-09-06; 修回日期: 2021-09-28; 录用日期: 2021-10-11

基金项目: 国家自然科学基金(61674021, 11674038, 61704011, 61904017, 62074018, 12074045)、吉林省科技发展项目(20200301052RQ)、吉林省教育厅项目(JJKH20200763KJ)、长春理工大学青年基金项目(XQNJJ-2018-18)

通信作者: *linfengyuan_0116@163.com

环境下能稳定存在^[2]。生长 Ga_2O_3 体材料通常采用熔融生长技术,包括直拉法和导模法(EFG)。而对于生长 Ga_2O_3 薄膜常采用金属有机气相沉积法(MOCVD)、分子束外延法(MBE)和热蒸发法,在二维纳米材料外延方面使用化学气相沉积法(CVD)也有很大潜力^[3-9]。目前,使用含镓化合物(如 GaAs、GaN 等)来合成 Ga_2O_3 薄膜的报道相对来说还比较少,它们采用 GaAs 和 GaN 粉末做 Ga 源,采用热蒸发法来合成 Ga_2O_3 ,厚度难以降低^[10-12]。然而,随着维度的降低,不仅克服了衬底和合成 Ga_2O_3 薄膜材料之间的晶格失配,同时还使得 Ga_2O_3 薄膜具有超高的载流子迁移率^[13-14]。因此,二维 Ga_2O_3 薄膜成为现如今研究的热点。二维半导体材料具有很多优点,比如高载流子迁移率和丰富的非线性光学特性等^[15-21]。CVD 方法普遍采用金属 Ga 粉和 Ga_2O_3 粉作为 Ga 源用来生长 Ga_2O_3 薄膜^[22-26]。据调查发现,纯度较高的 GaTe 粉相比于纯度较高的 Ga 粉或 Ga_2O_3 粉价格低廉。因此,本文采用 GaTe 粉作为 Ga 源并通过 CVD 方法制备稳定的二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜。

本实验采用 CVD 法生长,以 GaTe 粉末作为 Ga 源,同时通入载气和 O_2 ,在云母衬底上制备 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜。云母表面光滑无悬挂键, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜通过范德瓦耳斯力外延在云母衬底表面^[27-30]。在 Ga_2O_3 薄膜生长的过程中,通过调控生长温度、载气环境和生长时间,获得高结晶质量的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜。通过 X 射线衍射(XRD)和拉曼光谱散射强度证实获得高结晶质量的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的最佳生长条件是生长温度为 750°C 、载气为 Ar 气和生长时间为 20 min。对在该条件下生长的 Ga_2O_3 薄膜进行机械剥离,最终获得 16 nm 厚的二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜。

2 实验设计原理

本实验所用 CVD 生长实验简易装置如图 1(a) 所示,管式炉左边为载气和反应气体的流量控制端(FC),右边为压力控制端(PC),外接分子泵用于真空控制。图中管外上下区域为两个系统加热源,中间位置的长方形区域为石英舟,其中石英舟中的圆圈代表 GaTe 粉,正方形可移动区域为衬底位置。图 1(b) 表示在管式炉的双温区分别为 $850^\circ\text{C}/750^\circ\text{C}$ 、 $850^\circ\text{C}/850^\circ\text{C}$ (左温区/右温区)时通过高温计测量的温度梯度分布图。左温区主要作用是对 Ga 源进行加热,右温区主要是完成薄膜生长过程。其中,上曲线是双温区为 $850^\circ\text{C}/850^\circ\text{C}$ 的温度梯度分布曲线,右温区的生长温度最高可达到 850°C 。调节右温区的生长温度,使右温区从 850°C 降到 750°C 。下曲线是双温区为 $850^\circ\text{C}/750^\circ\text{C}$ 的温度梯度分布曲线。衬底位置对应的生长温度分别为 650°C 、 730°C 、 740°C 、 750°C 、 760°C ,以此保证能达到实验设置的生长温度。

其中 GaTe 颗粒(纯度为 99.99%)经过研钵研磨

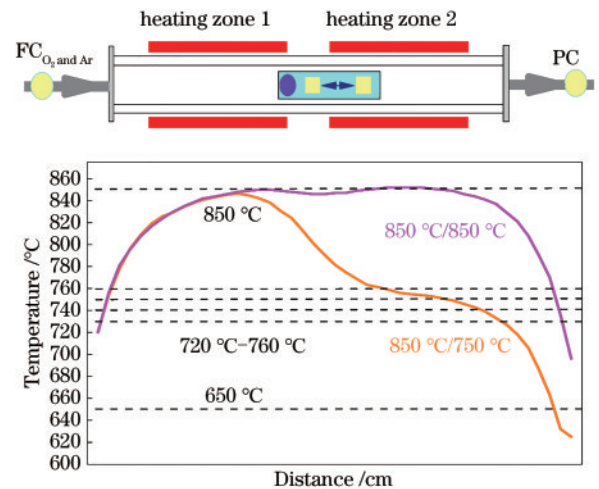


图 1 CVD 生长系统示意图和温区分布。(a) CVD 生长系统;
(b) 温区分布
Fig. 1 Schematic diagram of CVD growth system and temperature distribution. (a) CVD growth system;
(b) temperature distribution

约 1 h,达到粉末状,有利于完全反应。本实验中药品和衬底均按照顺序依次放置在长约 20 cm 的石英舟内。通过电子天平称取 0.06 g 研磨好的 GaTe 粉作为 Ga 源,均匀放在距衬底约 5 cm 处。将云母片裁成厚度均匀的 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的若干薄片,用去离子水超声清洗 10 min。用 N_2 将处理好的云母衬底表面吹干,按照设置的温度点放置在石英舟上。生长设备采用合肥科晶材料技术有限公司生产的 OTF-1500X-II 双温区开启式常压 CVD 管式炉。用高纯度 Ar 或 N_2 (纯度为 99.9995%, 100 mL/min) 作为载气, O_2 (纯度为 99.9995%, 1 mL/min) 作为反应气体,两者的流量比为 100:1。在进行实验之前先向炉管内通入 10 min Ar 气,进行洗气操作,并使用分子泵将炉管内真空度抽至 0.005 Pa,确保实验过程在最大限度的真空状态内。经过加热程序控制两个温区的温度, GaTe 分子开始进行蒸发并与通入的 O_2 反应后随着载气输送到下游云母衬底上。

图 2 为 CVD 系统的生长程序图,其中 I 部分(0~22 min)属于升温过程,主要去除样品和衬底表面的水汽、气泡等杂质,缓慢升温是为了防止温差过大而产生过大的热应力,继而防止对材料产生不良影响。II 部分(22~56 min)是薄膜生长阶段,III 部分(55~120 min)是冷却阶段。按照设定的程序,温度先从室温经过 5 min 升温到 200°C ,保持 10 min,然后经过 9 min 升至 650°C ,再经过 1 min 加热到预设的生长温度,在此生长温度下保持一定的生长时间,最后待温度自然降到室温取出样品。

在本实验中,结合对实验测试结果的分析并参照 Ga 化合物 GaSe 与 O_2 的反应机理^[31], GaTe 与 O_2 发生化学反应合成 Ga_2O_3 的机理可以用下式来解释:



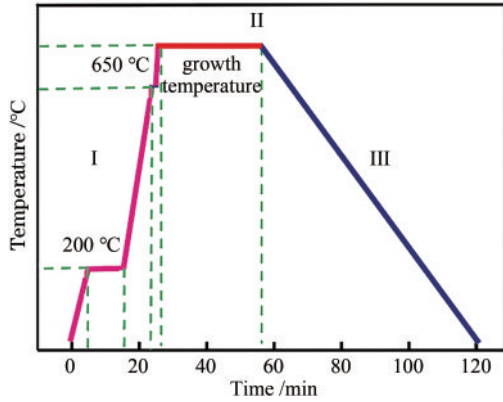


图 2 CVD 外延生长程序

Fig. 2 CVD epitaxial growth procedure

本实验中称取研磨后的 GaTe 粉质量为 0.06 g, 理想情况下根据式(1)的配比关系可以估算出在完全消耗完 GaTe 分子后 O_2 还有剩余, 因此原则上可以保障 GaTe 完全被消耗, 但是实际情况还要考虑到温度、载气流速和分子泵抽运速度的影响, 其共同影响导致现实情况和理想情况可能会存在误差。在多种因素影响下, 可能会出现实际参与化学反应的 GaTe 反应不完全, 导致微量 GaTe 分子和 Ga_2O_3 一起沉积在衬底表面上。

在反应过程中会有衍生物 TeO_2 生成。文献中报道的 TeO_2 的熔点在 $733\text{ }^\circ\text{C}$, 纵观本实验设置的生长温度基本都高于 TeO_2 的熔点, 尽可能地减小了 TeO_2 附

着在衬底上的可能性。 Ga_2O_3 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 高温环境下比较稳定, 在实验设置条件下, TeO_2 会随着载气被分子泵直接被抽离管内^[31]。

3 结果与讨论

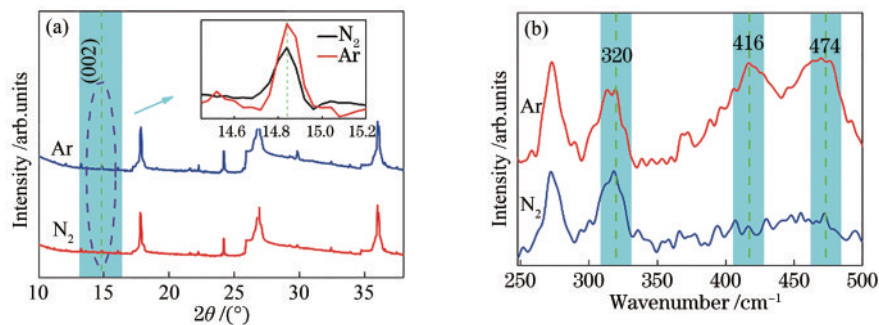
3.1 生长载气环境对 Ga_2O_3 薄膜生长特性的影响

在 CVD 系统生长过程中, 用惰性气体做载气有助于减小薄膜和衬底之间的晶格失配。研究表明, 载气可以显著影响前驱体分子在气相和表面的运输和反应途径, Ar 比 N_2 的热扩散率高^[32]。表 1 为样品 1 和样品 2 的生长条件, 在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 和生长时间为 30 min 时, 分别选择两种不同的载气 (Ar 和 N_2) 参与 Ga_2O_3 薄膜的外延生长, 这两种条件下的 XRD 和拉曼测试结果如图 3 所示。图 3(a) 为 XRD 测试结果, 可以观察到 Ar 作为载气时, $2\theta=14.8^\circ$ 的 $Ga_2O_3(002)$ 晶面衍射峰会明显强于在 N_2 环境下的强度, 说明了 Ar 作为载气更有助于 Ga_2O_3 薄膜的生长。图 3(b) 为拉曼测试结果, 当载气为 Ar 时, 有三个 $\beta\text{-}Ga_2O_3$ 拉曼特征峰, 分别对应于 320 、 416 、 474 cm^{-1} , 并与文献中 Ga_2O_3 的拉曼数据保持一致^[5,8]。相比之下, 当载气为 N_2 时, 在相应位置的拉曼峰的活性信号并不明显, 因此也证明了 Ar 作为载气更有助于 Ga_2O_3 薄膜的生长。这是因为 Ar 比 N_2 的热扩散率高, 载气的热扩散率越高, 前驱体 GaTe 分子与 O_2 分子之间的碰撞概率越大, 使得它们之间反应更加剧烈, 合成 Ga_2O_3 薄膜的效率更高。

表 1 样品 1 和样品 2 的生长条件

Table 1 Growth conditions of sample 1 and sample 2

Sample number	Buffer gas	Growth time / min	Temperature / $^\circ\text{C}$	Oxygen flow rate / ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)
Sample 1	Ar	30	650	1
Sample 2	N_2	30	650	1

图 3 在生长温度为 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、生长时间为 30 min 条件下, 不同生长载气环境下的 Ga_2O_3 薄膜表征。(a) XRD 图; (b) 拉曼光谱Fig. 3 Characterization of the Ga_2O_3 films grown under different carrier gases at a growth temperature of $650\text{ }^\circ\text{C}$ and a growth time of 30 min. (a) XRD pattern; (b) Raman spectroscopy

3.2 生长温度对 Ga_2O_3 薄膜生长特性的影响

生长温度对薄膜材料生长结晶质量影响较大, Lee 等^[5]曾经报道过 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 下的 Ga_2O_3 薄膜生长情况, 通过测试 XRD 特性后发现生长的 Ga_2O_3 薄膜在 $700\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内结晶质量更好。在本实验条件下, Ga_2O_3 薄膜生长情况汇总于图 4, 表 2 为样品 3~8

的生长条件。图 4(a) 分别为 650 、 750 、 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 衬底温度下生长 20 min 的样品 XRD 测试结果, 可以发现除了云母衬底的衍射峰 $2\theta=17.6^\circ$ 、 24.08° 、 26.62° 、 35.8° (JCPDS#77-2255) 外, 观察到一个 $\beta\text{-}Ga_2O_3(002)$ 晶面 (在 $2\theta=14.8^\circ$ 处, JCPDS#74-1776) 表现最强的衍射峰。这表明 $\beta\text{-}Ga_2O_3$ 薄膜是沿 $[001]$ 方向生长的, 与文

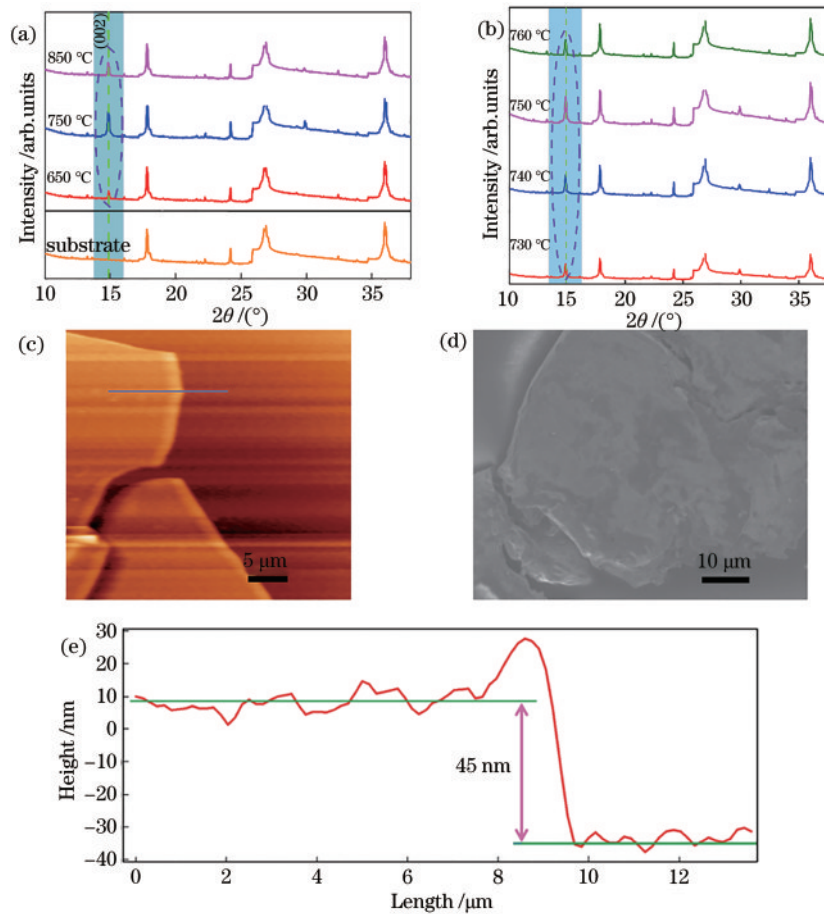


图 4 不同生长温度下 Ga_2O_3 薄膜 XRD 表征图。(a) (b) 不同温度下生长的样品 XRD 表征图; (c) 生长温度为 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时的样品 AFM 图; (d) 生长温度为 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时的样品 SEM 图; (e) 生长温度为 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时的样品高度图

Fig. 4 XRD pattern of Ga_2O_3 films at different growth temperatures. (a) (b) XRD pattern of samples grown at different temperatures; (c) AFM image of the film grown at $750\text{ }^\circ\text{C}$; (d) SEM image of the film grown at $750\text{ }^\circ\text{C}$; (e) height map of the films grown at $750\text{ }^\circ\text{C}$

表 2 样品 3~8 的生长条件

Table 2 Growth conditions of samples 3 to 8

Sample number	Buffer gas	Growth time / min	Temperature / $^\circ\text{C}$	Oxygen flow rate / ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)
Sample 3	Ar	20	650	1
Sample 4	Ar	20	730	1
Sample 5	Ar	20	740	1
Sample 6	Ar	20	750	1
Sample 7	Ar	20	760	1
Sample 8	Ar	20	850	1

献数据吻合^[33-35]。相比于其他温度, $850\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下生长的 Ga_2O_3 薄膜在 (002) 晶面的衍射峰信号更强, 薄膜结晶质量更好。图 4(b) 为在实验温度处于 $700\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 之间时分别选取 730 、 740 、 750 、 $760\text{ }^\circ\text{C}$ 下生长 20 min 的样品的 XRD 测试结果。可以观察到在该实验生长温度下, 除了衬底峰外, 均存在位于 $2\theta=14.8^\circ$ (JCPDS#74-1776) 的 (002) 晶面处峰值最强 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 衍射峰。其中, 在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 生长温度下 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (002) 晶面衍射峰的强度更强, 表明了在此 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时生长的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 结晶质量优于其他温度生长的薄膜结晶质量。图 4(c)~(e) 分别为在 Ar 环境下, $750\text{ }^\circ\text{C}$ 生长 20 min 的

Ga_2O_3 样品的原子力显微镜 (AFM)、扫描电镜 (SEM) 图以及原子力显微镜下的高度图。从 SEM 和 AFM 图可以观察到该生长条件下的 Ga_2O_3 样品表面较为平整; 从高度图中可以看出, 生长的薄膜厚度约为 45 nm 。

根据上述结果可知, 在 $650\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内生长的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜衍射峰强度, 随着温度的升高而逐渐增强。这是因为生长温度越高, 粒子的迁移率也就越高, 参与反应的各种粒子可获得足够的能量沿着表面进行迁移并与其他粒子结合成晶体, 加快了晶体生长速率。因此在 $650\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内, 生长温度越

高,晶粒越大, Ga_2O_3 晶体生长速率也会加快,薄膜洁净度也会提高。同时,当生长温度超过 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时,晶核生长过快,容易影响薄膜的致密性,另外,薄膜表面可能会存在一定的热降解,从而使薄膜表面变得更加粗糙和不稳定,容易造成 X 射线衍射特征不明显的现象。

3.3 生长时间对 Ga_2O_3 薄膜生长特性的影响

当生长温度为 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时,使用 Ar 作为载气,测试了不同生长时间下的 Ga_2O_3 薄膜 XRD 特性。表 3 为样品 9~11 的生长条件。如图 5 所示, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜 XRD 测试结果表明, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 特征峰强度随着生长时间从 10 min 增加到 20 min,再到 30 min,呈先增加后减小的趋势。其中生长时间为 20 min 时 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的特征峰强

表 3 样品 9、样品 6 和样品 1 的生长条件

Table 3 Growth conditions of sample 9, 6, and 1

Sample number	Buffer gas	Growth time / min	Temperature / $^\circ\text{C}$	Oxygen Flow Rate / ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)
Sample 9	Ar	10	750	1
Sample 6	Ar	20	750	1
Sample 1	Ar	30	750	1

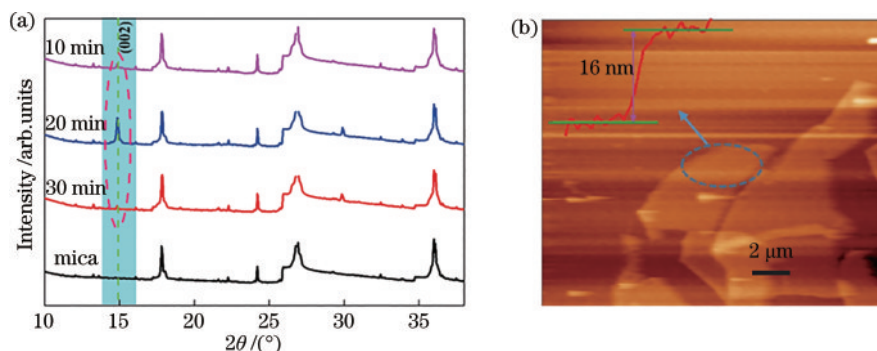


图 5 在生长温度为 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 、Ar 作为载气条件下,不同生长时间下样品的表征图。(a) 不同生长时间下生长的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜 XRD 图; (b) 生长时间为 20 min 时生长的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜 AFM 图

Fig. 5 Characterization of samples at different growth times, under the conditions of growth temperature of $750\text{ }^\circ\text{C}$ and Ar as carrier gas. (a) XRD pattern of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films grown under different growth times; (b) AFM image of the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ film grown at a growth time of 20 min

4 结 论

本文通过 CVD 生长方法,采用 GaTe 粉末作为 Ga 源,以低成本实现了沿 [001] 方向生长的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜。经过多次不同生长条件的探索,最终确定采用纯度为 99.99% 的 GaTe 粉末作为 Ga 源,以高纯度 Ar (99.9995%) 作为载气,以生长温度为 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 、生长时间为 20 min 作为生长 Ga_2O_3 薄膜的最佳条件。通过机械剥离,获得厚度为 16 nm 的二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜,该工作为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的 CVD 工艺生长技术的发展奠定了基础。

度最强。因此,当 Ar 作为载气时,在生长温度为 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 且生长时间为 20 min 时 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜结晶质量最好。经过对其进行机械剥离,得到如图 5(b) 所示厚度大约为 16 nm 的 Ga_2O_3 薄层。可以发现,在一定生长条件下,晶体结晶质量会随生长时间的增加而先升高后降低。根据实验中合成 Ga_2O_3 的化学反应式可推测出 4 mol 的 Ga 原子可以完全消耗掉 14 mol O 原子。我们推测生长规律如下:当生长时间为 10 min 时, GaTe 和 O_2 在容器内刚开始发生反应, Ga 原子和 O 原子总含量比远大于 2:7, Ga_2O_3 分子和部分 GaTe 分子共同附着在衬底上,且衬底上吸附的原子较少,很容易挣脱束缚,随着载气被排出;当生长时间增加到 20 min 时, O 原子数目逐渐增加, Ga 原子和 O 原子的总含量比向 2:7 靠近,反应越来越充分,整个沉积过程中沉积在云母衬底上的 Ga_2O_3 分子更加稳定,尽可能地减少 GaTe 分子的存在直至完全消失;当生长时间为 30 min 时, Ga 原子和 O 原子总含量比小于 2:7, O 原子剩余,导致分子结构不稳定或者处于亚稳定状态的反应副产物 TeO_2 与 O_2 发生氧化反应,生成 TeO_x (x 为 2、3, TeO_3 熔点为 $400\text{ }^\circ\text{C}$) 与 Ga_2O_3 分子的混合物,使得合成在云母衬底上的 Ga_2O_3 分子特征不明显。

参 考 文 献

- [1] 王江, 罗林保. 基于氧化镓日盲紫外光电探测器的研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(11): 1100001.
Wang J, Luo L B. Advances in Ga_2O_3 -based solar-blind ultraviolet photodetectors[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(11): 1100001.
- [2] Galazka Z. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ for wide-bandgap electronics and optoelectronics[J]. Semiconductor Science and Technology, 2018, 33(11): 113001.
- [3] Battiston G A, Gerbasi R, Porchia M, et al. Chemical vapour deposition and characterization of gallium oxide

- thin films[J]. *Thin Solid Films*, 1996, 279(1/2): 115-118.
- [4] Rafique S, Karim M R, Johnson J M, et al. LPCVD homoepitaxy of Si doped β -Ga₂O₃ thin films on (010) and (001) substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 112(5): 052104.
- [5] Lee S D, Kaneko K, Fujita S. Homoepitaxial growth of beta gallium oxide films by mist chemical vapor deposition [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, 55(12): 1202B8.
- [6] Rafique S, Han L, Neal A T, et al. Heteroepitaxy of N-type β -Ga₂O₃ thin films on sapphire substrate by low pressure chemical vapor deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(13): 132103.
- [7] Rafique S, Han L, Tadjer M J, et al. Homoepitaxial growth of β -Ga₂O₃ thin films by low pressure chemical vapor deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(18): 182105.
- [8] Rafique S, Han L, Zhao H P. Synthesis of wide bandgap Ga₂O₃ (E_g ~ 4.6-4.7 eV) thin films on sapphire by low pressure chemical vapor deposition[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2016, 213(4): 1002-1009.
- [9] Rafique S, Han L, Mou S, et al. Temperature and doping concentration dependence of the energy band gap in β -Ga₂O₃ thin films grown on sapphire[J]. *Optical Materials Express*, 2017, 7(10): 3561.
- [10] Chen W T, Tsai L C, Tsai F C, et al. Recovery of gallium and arsenic from gallium arsenide waste in the electronics industry[J]. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2012, 40(5): 531-537.
- [11] Wang S, Li Y W, Xiu X Q, et al. Synthesis and characterization of β -Ga₂O₃@GaN nanowires[J]. *Chinese Physics B*, 2019, 28(2): 028104.
- [12] Oon H S, Cheong K Y. Recent development of gallium oxide thin film on GaN[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, 16(5): 1217-1231.
- [13] 魏铭洋, 连洁, 姜清芬, 等. 二维二硒化铂薄膜光学性质的椭圆研究[J]. *中国激光*, 2021, 48(12): 1203002.
- Wei M Y, Lian J, Jiang Q F, et al. Ellipsometry study on optical properties of two-dimensional platinum selenide film[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(12): 1203002.
- [14] 郭雅文, 李源, 马宗伟. 基于二次谐波产生技术的 BaTiO₃ 薄膜对称性研究[J]. *光学学报*, 2021, 41(6): 0619001.
- Guo Y W, Li Y, Ma Z W. Research on symmetry of BaTiO₃ film based on second-harmonic generation technology[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(6): 0619001.
- [15] Ma L T, Fan H Q, Wang J, et al. Water-assisted ions in situ intercalation for porous polymeric graphitic carbon nitride nanosheets with superior photocatalytic hydrogen evolution performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 190: 93-102.
- [16] Tian H L, Fan H Q, Ma J W, et al. Noble metal-free modified electrode of exfoliated graphitic carbon nitride/ZnO nanosheets for highly efficient hydrogen peroxide sensing[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 247: 787-794.
- [17] Ren X H, Fan H Q, Ma J W, et al. Hierarchical Co₃O₄/PANI hollow nanocages: synthesis and application for electrode materials of supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 194-203.
- [18] 程鹏, 陈岚, 吴克辉. 一种新型二维材料: 硼烯[J]. *物理*, 2017, 46(4): 214-221.
- Cheng P, Chen L, Wu K H. A new two-dimensional material: borophene[J]. *Physics*, 2017, 46(4): 214-221.
- [19] Fan Q, Huang J W, Dong N N, et al. Liquid exfoliation of two-dimensional PbI₂ nanosheets for ultrafast photonics [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(4): 1051-1057.
- [20] Kislyakov I M, Nunzi J M, Zhang X Y, et al. Competition between stimulated Brillouin scattering and two-photon absorption in dispersed boron nitride[J]. *Optics Express*, 2019, 27(8): 11029-11036.
- [21] Wang Z W, Qiu J J, Wang X S, et al. Two-dimensional light-emitting materials: preparation, properties and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(16): 6128-6174.
- [22] Feng Z X, Karim M R, Zhao H P. Low pressure chemical vapor deposition of β -Ga₂O₃ thin films: dependence on growth parameters[J]. *APL Materials*, 2018, 7(2): 022514.
- [23] Terasako T, Kawasaki Y, Yagi M. Growth and morphology control of β -Ga₂O₃ nanostructures by atmospheric-pressure CVD[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 620: 23-29.
- [24] Zhang Y X, Feng Z X, Karim M R, et al. High-temperature low-pressure chemical vapor deposition of β -Ga₂O₃[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2020, 38(5): 050806.
- [25] Jubu P R, Yam F K, Ahemen I. The effect of hydrogen concentration on chemical vapour deposition synthesis of β -Ga₂O₃ nanostructures[J]. *Solid State Phenomena*, 2020, 301: 27-34.
- [26] Dong L P, Zhou S, Xin B, et al. Investigations of the stability and electronic properties of two-dimensional Ga₂O₃ nanosheet in air from first-principles calculations [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 147883.
- [27] Wang Q S, Safdar M, Xu K, et al. Van der Waals epitaxy and photoresponse of hexagonal tellurium nanoplates on flexible mica sheets[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(7): 7497-7505.
- [28] Wang Q S, Xu K, Wang Z X, et al. Van der Waals epitaxial ultrathin two-dimensional nonlayered semiconductor for highly efficient flexible optoelectronic devices[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(2): 1183-1189.
- [29] Littlejohn A J, Xiang Y, Rauch E, et al. Van der Waals epitaxy of Ge films on mica[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 122(18): 185305.
- [30] Zhou N, Yang R, Zhai T. Two-dimensional non-layered materials[J]. *Materials Today Nano*, 2019, 8: 100051.
- [31] Feng W, Wang X N, Zhang J, et al. Synthesis of two-dimensional β -Ga₂O₃ nanosheets for high-performance solar blind photodetectors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(17): 3254-3259.
- [32] Choi K K, Rhee S W. Effect of carrier gas on chemical vapor deposition of copper with (Hexafluoroacetylacetonate)

- Cu^(II) (3, 3-dimethyl-1-butene) [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(7): C473.
- [33] Katz G, Nicol A W, Roy R. Topotactic precipitation of a β -Ga₂O₃ crystalline solution from a MgAl₂O₄-Ga₂O₃ crystalline solution[J]. Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials, 1969, 130(1/2/3/4/5/6): 388-404.
- [34] Nagarajan V, Chandiramouli R. Methane adsorption characteristics on β -Ga₂O₃ nanostructures: DFT investigation[J]. Applied Surface Science, 2015, 344: 65-78.
- [35] Hu Y, Wang F W, Lin H L. Preparation and properties of La₃GaSiO₁₄ thin films by RF sputtering on MgO buffer layer[J]. Journal of Science and Engineering Technology, 2007, 3(4): 69-76.