

氧气退火温度对室温脉冲激光沉积氧化镓薄膜特性的影响

王尘¹, 张宇超¹, 范伟航¹, 李世伟¹, 张小英¹, 林海军¹, 连水养^{1,2*}, 朱文章¹

¹厦门理工学院光电与通信工程学院福建省光电技术与器件重点实验室, 福建 厦门 361024;

²大叶大学材料科学与工程学院, 台湾 彰化 51591

摘要 高质量氧化镓薄膜的获得是实现高性能氧化镓电子和光电子器件的重要前提条件之一。采用脉冲激光沉积技术, 在室温下蓝宝石衬底上沉积氧化镓薄膜, 并在氧气氛围下进行不同温度的退火, 研究氧化镓薄膜特性的变化规律。结果表明: 室温下沉积的氧化镓薄膜为非晶态, 随着退火温度的升高, 薄膜结晶程度变高, 禁带宽度变大; 退火前后氧化镓薄膜中都存在两种氧化价态镓, 说明薄膜处于晶格氧缺失的状态; 随着退火温度的升高, 低价态镓比例减少, 晶格氧的比例增加, 薄膜质量升高; 然而, 过高的退火温度导致衬底中的铝扩散进入薄膜, 薄膜质量变差, 室温下生长的薄膜质量较差且与衬底之间的热膨胀系数和晶格失配, 导致氧化镓薄膜高温退火时出现开裂的现象。

关键词 薄膜; 氧化镓薄膜; 脉冲激光沉积; 氧气退火温度; 薄膜特性

中图分类号 O484

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202242.0831001

Effect of Oxygen Annealing Temperature on Properties of Ga₂O₃ Thin Films Grown at Room Temperature by Pulsed Laser Deposition

Wang Chen¹, Zhang Yuchao¹, Fan Weihang¹, Li Shiwei¹, Zhang Xiaoying¹,
Lin Haijun¹, Lien Shuiyang^{1,2*}, Zhu Wenzhang¹

¹Fujian Provincial Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Devices, School of Opto-Electronic and Communication Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen, Fujian 361024, China;

²Department of Materials Science and Engineering, Da-Yeh University, Changhua, Taiwan 51591, China

Abstract The preparation of high-quality gallium oxide (Ga₂O₃) films is one of the premises for the realization of high-performance Ga₂O₃ electronic and optoelectronic devices. In this study, Ga₂O₃ thin films are deposited on a sapphire substrate by pulsed laser deposition (PLD) technique at room temperature and annealed in an oxygen atmosphere. In this way, we can study the change rules of the properties of Ga₂O₃ thin films. The results show that the Ga₂O₃ thin films deposited at room temperature are amorphous. With the increase in annealing temperature, the crystallization degree of the thin films and the optical band gap increase. Both Ga³⁺ and Ga⁺ oxidation states are detected in Ga₂O₃ thin films before and after the annealing, which indicates the Ga₂O₃ thin films are deficient in lattice oxygen. When the annealing temperature increases, the percentage of lattice oxygen increases, the percentage of low valence state Ga⁺ decreases, and the quality of thin films is enhanced. However, a high annealing temperature will lead to the diffusion of aluminum in the substrate into the thin film, and thus the quality of the thin film deteriorates. In addition, the thermal expansion coefficient and lattice mismatching between the poor-quality thin

收稿日期: 2021-09-27; 修回日期: 2021-10-22; 录用日期: 2021-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(61904155, 51702271)、福建省自然科学基金(2018J05115, 2020H0025, 2020J01298, 2020J05239)、厦门科技计划项目(3502ZCQ20191002)、厦门市留学人员科研项目(5010320004)、厦门理工学院高层次人才项目(YKJ19001R, 30319003, 0105-50419030)、福建省科学技术协会、福建省集成电路与系统科技经济融合平台

通信作者: *sylien@xmut.edu.cn

film grown at room temperature and the substrate cause the crack of the Ga_2O_3 thin film after high-temperature annealing.

Key words thin films; gallium oxide thin film; pulsed laser deposition; oxygen annealing temperature; thin film property

1 引言

氧化镓(Ga_2O_3)材料以其优异的热力学和化学稳定性和良好的光学和电学特性受到人们的广泛关注^[1-3]。此外, Ga_2O_3 还具有超宽的直接带隙(约 4.9 eV)、大介电常数和强击穿场强(约 8 MV/cm), 成为极具应用前景的材料之一, 在深紫外光电器件及高功率器件中得到广泛应用^[4], 如紫外光电探测器^[5]、肖特基二极管^[6]、金属氧化物场效应晶体管^[7]等。另外, 通过对氧化镓进行掺杂(如掺 Si、In、Zn、Sn 等)^[8-9], Ga_2O_3 可作为透明导电薄膜用于太阳能电池和发光二极管^[9-10]。 Ga_2O_3 有 5 种同分异构体^[11], 分别为 α 、 β 、 γ 、 δ 和 ϵ 相, 它们在一定条件下可以相互转换, 但正交晶系 β - Ga_2O_3 的热稳定性最好。许多生长技术被用于制备高质量的 β - Ga_2O_3 薄膜, 如原子层沉积技术^[12]、分子束外延^[13]、真空热蒸发^[14]、电子束蒸发^[15]、射频磁控溅射^[16]和脉冲激光沉积(PLD)^[17]等。对比其他生长技术, 脉冲激光沉积具有高沉积速率以及低沉积温度等优势, 非常适合制备高质量氧化物薄膜^[18]。 Ga_2O_3 薄膜的特性因制备工艺或条件的不同而有很大的差异, 如沉积温度、沉积氧压、沉积速率、薄膜厚度和退火工艺等。其中退火工艺对氧化镓薄膜的质量研究起着非常重要的作用。目前, 许多退火技术被用于研究退火后氧化镓薄膜特性的变化, 如管式退火^[19]、快速热退火^[20]、激光退火^[21]等, 且退火氛围的不同也将导致氧化镓薄膜特性的改变, 如氧气、空气、氮气等^[22]。然而, 在结合脉冲激光沉积和管式退火技术获得高质量 β - Ga_2O_3 薄膜方面的报道文献较少^[19, 23], 且到目前为止几乎没有文献报道采用脉冲激光沉积技术在室温制备 Ga_2O_3 薄膜、再进行氧气氛围管式退火的工作, 并未研究薄膜特性变化规律。本文采用脉冲激光沉积技术, 在室温下制备得到非晶 Ga_2O_3 薄膜, 结合管式退火技术, 在氧气氛围中进行不同温度的退火, 详细研究了退火温度对 Ga_2O_3 薄膜的结晶特性、透射率、化学组分和表面形貌的影响。

2 实验

本实验采用厚度为 500 μm 的蓝宝石 Al_2O_3 (0001) 晶片作为衬底材料, 首先利用丙酮、乙醇和去

离子水依次对衬底进行 10 min 超声清洗, 再将其在 H_3PO_4 : H_2SO_4 (溶液体积之比为 1:3) 中浸泡 5 min, 用去离子水冲洗后, 再用去离子水超声 10 min, 最后用高纯氮气吹干; 使用低功率氧等离子体处理衬底表面 3 min, 进一步清洁衬底表面, 最后将其转移至脉冲激光沉积腔体中。接下来进行氧化镓薄膜的室温(RT)沉积, 本研究采用的是中国科学院沈阳科学仪器股份有限公司定制的脉冲激光沉积系统, 型号为 LLPLD450, 配有一台美国相干公司生产的 248 nm KrF 准分子激光器, 在沉积腔体中, 纯度为 99.99% 的 Ga_2O_3 靶材正对衬底放置, 靶材与衬底的间距为 4 cm, 薄膜生长过程使用的脉冲激光频率为 5 Hz, 激光能量密度为 2 J/cm^2 , 氧压始终保持在 0.1 Pa, 详细的薄膜沉积参数条件如表 1 所示, 最终制备得到的薄膜厚度都为 (85 ± 3) nm, 将室温沉积样品命名为 as-grown。将脉冲激光沉积得到的氧化镓薄膜放入氧气氛围管式退火炉中进行退火, 退火温度为 400~1000 $^{\circ}\text{C}$, 退火过程如下: 1) 升温前, 在管式炉中通入流量为 3 mL/min (标准状态下) 的高纯氧气并维持 5 min, 排出管式炉中的空气; 2) 采用 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至目标温度, 在目标温度维持 2 h; 3) 退火结束后, 关闭加热器, 待样品自然降温至室温后取出, 退火升温前后都保持通氧。采用紫外分光光度计测试得到薄膜的透射谱, 进而计算得到不同退火条件下薄膜的禁带宽度; 采用常规模式 X 射线衍射(XRD)分析薄膜的结晶特性; 采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析薄膜的化学组成, 为避免 Ar^+ 离子预溅射造成氧化价态发生变化^[24], 形成低价的氧化价态, 测试前未采用 Ar^+ 离子对样品表面进行预溅射; 采用高分辨场发射扫描电子显微镜(FESEM)分析薄膜的表面形貌。

表 1 脉冲激光沉积氧化镓薄膜的参数

Table 1 Parameters of gallium oxide films deposited by pulsed laser

Parameter	Value
Back pressure / (10^{-6} Pa)	5
Oxygen pressure / Pa	0.1
Target rotation speed / ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	1
Substrate rotation speed / ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	5
Substrate temperature	RT
Laser energy density / ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$)	2
Distance from target to substrate / cm	4
Thickness of as-deposited thin films / nm	85 ± 3
Annealing temperature / $^{\circ}\text{C}$	400-1000

3 分析与讨论

对室温下生长的氧化镓薄膜在不同温度下进行氧气退火,得到的 XRD 图如图 1(a)所示,XRD 测试采用常规模式,为了保护设备探测器,测试时避开了最强的蓝宝石单晶衬底峰,因此可对 XRD 的衍射信号峰分两段($10^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 和 $45^{\circ}\sim 80^{\circ}$)进行测试和收集。从图 1(a)可以看出室温制备的氧化镓薄膜除了在 $2\theta=21.0^{\circ}$ 的蓝宝石衬底峰和 $2\theta=37.5^{\circ}$ 处的布拉格反射 K_{β} 线外没有其他的峰^[25],说明此时薄膜为非晶结构。当退火温度为 400°C 时,并未看到明显的氧化镓晶体峰,说明此时薄膜仍然为非晶态或薄膜中存在 XRD 探测器无法探测到的微小纳米晶^[26]。当退火温度为 500°C 时, $2\theta=31.9^{\circ}$ 处出现了一个新的衍射峰,对应 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的(002)衍射峰,这表明此时氧化镓薄膜开始结晶;当退火温度提高到 600°C 时, $2\theta=38.9^{\circ}$ 处出现了对应于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的(-402)衍射峰;随着退火温度的进一步提高,(-402)衍射峰强度逐渐增强,(002)衍射峰强度逐渐减弱;在退火温度为

800°C 及以上时, $2\theta=29.42^{\circ}$ 处出现 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的(400)衍射峰,退火温度升高到 1000°C 之后, $2\theta=18.9^{\circ}$ 和 $2\theta=59.1^{\circ}$ 处又出现 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的(-201)和(-603)衍射峰。由以上结果可以发现,室温下生长的氧化镓薄膜在大于 400°C 退火后,都呈现 β 相 Ga_2O_3 晶体结构。

为了进一步说明温度对薄膜结晶特性的影响,对 XRD 中主要的(-402)晶面衍射峰单独进行分析,图 1(b)所示为(-402)衍射峰的半峰全宽(FWHM)及计算得到对应的晶粒尺寸大小随退火温度($600\sim 1000^{\circ}\text{C}$)的变化图。(-402)衍射峰晶粒尺寸的计算采用谢乐公式^[27]: $G=k\lambda/(F\cos\theta)$,其中, G 为平均晶粒尺寸, k 为形状系数, λ 为 X 射线波长, F 和 θ 分别为衍射峰的半峰全宽和布拉格角度。从图 1(b)中可得,随着退火温度的升高, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜(-402)晶面的半峰全宽逐渐减小,由 600°C 时的 0.34 降到了 1000°C 时的 0.27,而对应的晶粒尺寸由 25 nm 增大到 31 nm,这说明随着退火温度的升高,薄膜的结晶程度提高,其他的氧化物薄膜中也有同样的现象^[14]。

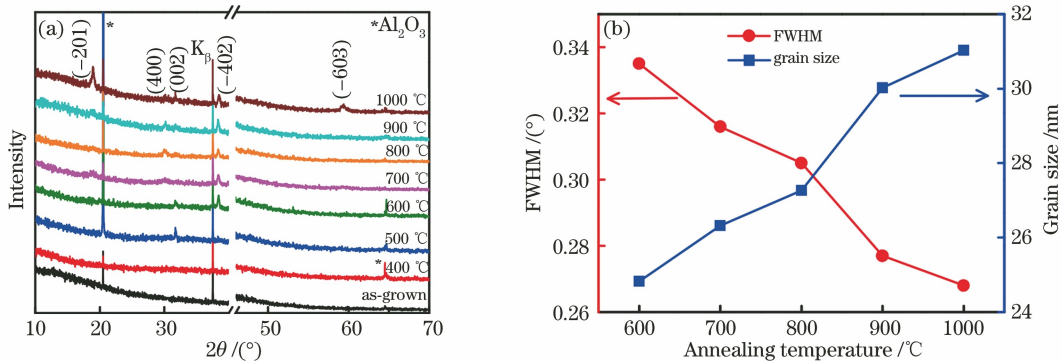


图 1 氧化镓薄膜 X 射线衍射图。(a)不同温度退火后 X 射线衍射图;(b) (-402)衍射峰的半峰全宽及晶粒尺寸随退火温度的变化图

Fig. 1 XRD images of Ga_2O_3 thin films. (a) XRD image for different annealing temperatures; (b) variations of FWHM and grain size with annealing temperature for (-402) diffraction peak

图 2(a)为氧气氛围下不同温度退火前后 Ga_2O_3 薄膜的紫外-可见光透射光谱,在 $300\sim 800\text{ nm}$ 的波长范围内, Al_2O_3 (0001)衬底的平均透射率约为 85%,所有 Ga_2O_3 薄膜在可见光和近红外波段的透射率都超过 80%;在接近深紫外波段,氧化镓薄膜的透射率急剧下降,这是由带对带跃迁所导致的吸收系数变化引起的。此外,氧化镓薄膜的透射光谱随退火温度的变化发生明显的改变,与未退火氧化镓薄膜相比,退火后薄膜的吸收截止边出现蓝移现象,说明随着退火温度的升高,氧化镓薄膜的禁带宽度随之增大。为了进一步验证这个结论,

基于公式 $(ah\nu)^2=\varphi(h\nu-E_g)$ ^[28](其中 α 为吸收系数, $h\nu$ 为入射光子能量, φ 为比例常数, E_g 为禁带宽度),绘制 $(ah\nu)^2$ 随 $h\nu$ 的变化图,通过计算和抽取得到氧化镓薄膜的禁带宽度随退火温度的变化,如图 2(b)所示。从图 2(b)可得,禁带宽度从 4.98 eV 变化至 5.34 eV,与其他文献报道相符合^[12-20],其变化规律可分为三段:1)当退火温度低于 500°C 时,氧化镓薄膜的禁带宽度从未退火时的 4.98 eV 增加到 500°C 下退火后的 5.17 eV,这种明显的改变可归结为薄膜由非晶相到结晶相的转变以及薄膜晶体质量的提高^[12,16];2)随着退火

温度的进一步提高(600~800 °C),薄膜的禁带宽度略微增大,这说明薄膜的晶体质量得到进一步提升;3)当退火温度升高至 900 °C 和 1000 °C 时,薄膜的禁带宽度分别增大到 5.25 eV 和 5.34 eV,

这是因为高温导致铝元素从衬底扩散到 Ga₂O₃ 薄膜中^[19],形成了三元化合物(Al_xGa_{1-x})₂O₃,其光学带隙值大于 β-Ga₂O₃,这个结论在后面的 XPS 测试中可以得到进一步的验证。

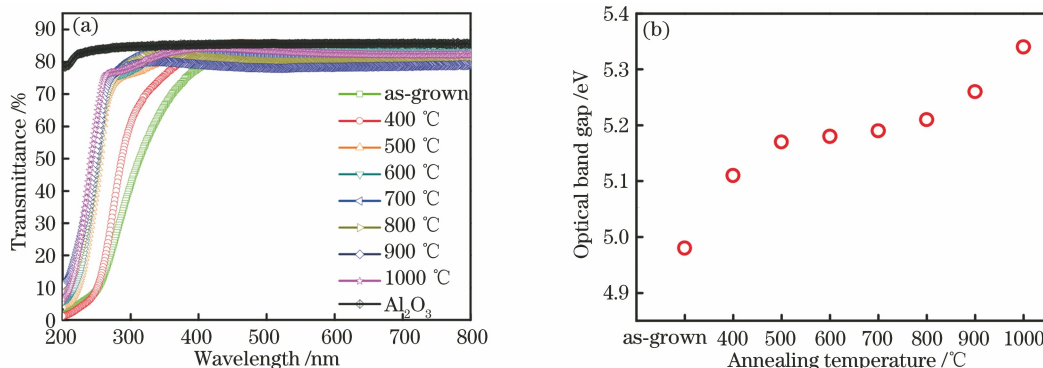


图 2 氧化镓薄膜的透射谱和禁带宽度随退火温度的变化。(a)不同退火温度下的透射谱;(b)禁带宽度随退火温度的变化图

Fig. 2 Transmittance spectra of Ga₂O₃ thin films and optical band gap as a function of annealing temperature.

(a) Transmittance spectra for different annealing temperatures; (b) optical band gap as a function of annealing temperature

为了研究 Ga₂O₃ 薄膜的化学组成,采用 XPS 测试薄膜的核心能级结合能。图 3(a)所示为 Ga₂O₃ 薄膜退火前和不同温度退火后的 XPS 全谱图,并使用标准的 C1s 峰进行数据校准,标准 C1s 峰结合能为 284.8 eV。图 3(b)为基于 XPS 全谱抽取得到的退火前和不同温度退火后 Ga₂O₃ 薄膜中的 Ga、O、C、Al 的原子数分数,从而进一步计算得

到 O 和 Ga 的原子数分数之比,如图 3(c)所示。室温下沉积的氧化镓薄膜的 O 和 Ga 的原子数分数之比为 1.44 时,不同温度退火后,O 和 Ga 的原子数分数之比随着退火温度的升高逐渐上升,当退火温度为 800 °C 时,O 和 Ga 的原子数分数之比约为 1.5,这符合理论 Ga₂O₃ 的化学计量比。随着退火温度的升高,薄膜质量变好,这与 XRD 结果一致。

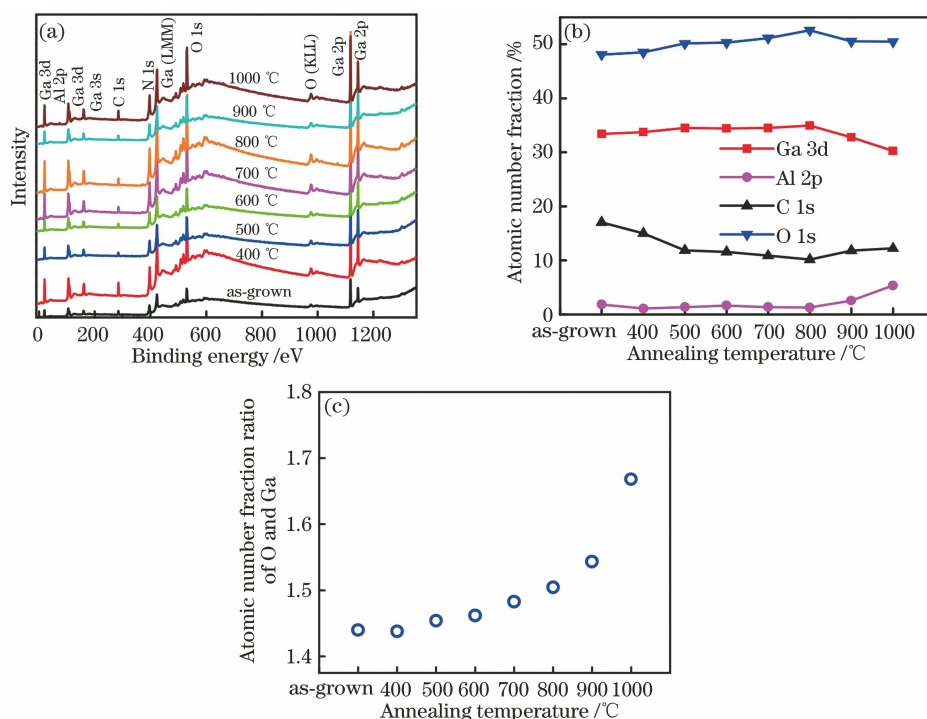


图 3 不同温度退火下氧化镓薄膜的 XPS。(a)全谱图;(b) Ga、O、Al 和 C 的原子数分数;(c) O 和 Ga 的原子数分数之比

Fig. 3 XPS spectra of Ga₂O₃ thin films annealed at different temperature. (a) Full spectrum diagram;

(b) atomic number fractions of Ga, O, Al, and C; (c) atomic number fraction ratio of O and Ga

然而,当退火温度达到 900 °C,O 和 Ga 的原子数分数之比为 1.54,而在 1000 °C 时,该比值急剧升高到 1.68,这是因为 Ga₂O₃ 薄膜在高温退火时,蓝宝石衬底 Al₂O₃ 中的 Al 原子大量扩散到氧化镓薄膜内,导致 Al 的原子数分数增加,氧气退火下容易形成三元化合物 (Al_xGa_{1-x})₂O₃,Ga 的原子数分数减小,而氧元素的相对比例基本稳定,最终导致 O 和 Ga 的原子数分数之比急剧增加,如图 3(b) 所示。

为了进一步分析薄膜的化学价态,对 Ga 3d 和 O 1s 核心能级进行高分辨 XPS 精细扫描,结果分别如图 4(a)和(b)所示。从图 4(a)可知,相比于标准的 Ga 3d 能谱,测试得到所有薄膜的 Ga 3d 能谱都稍宽一些,说明存在多价态 Ga。为此,对 Ga 3d 峰进行分峰拟合,拟合发现存在三种峰:第一个峰为 O 2s 峰,其结合能典型值为 22.8 eV^[29];第二个峰和第三个峰分别为 Ga³⁺ 和 Ga⁺ 峰,其结合能范围分

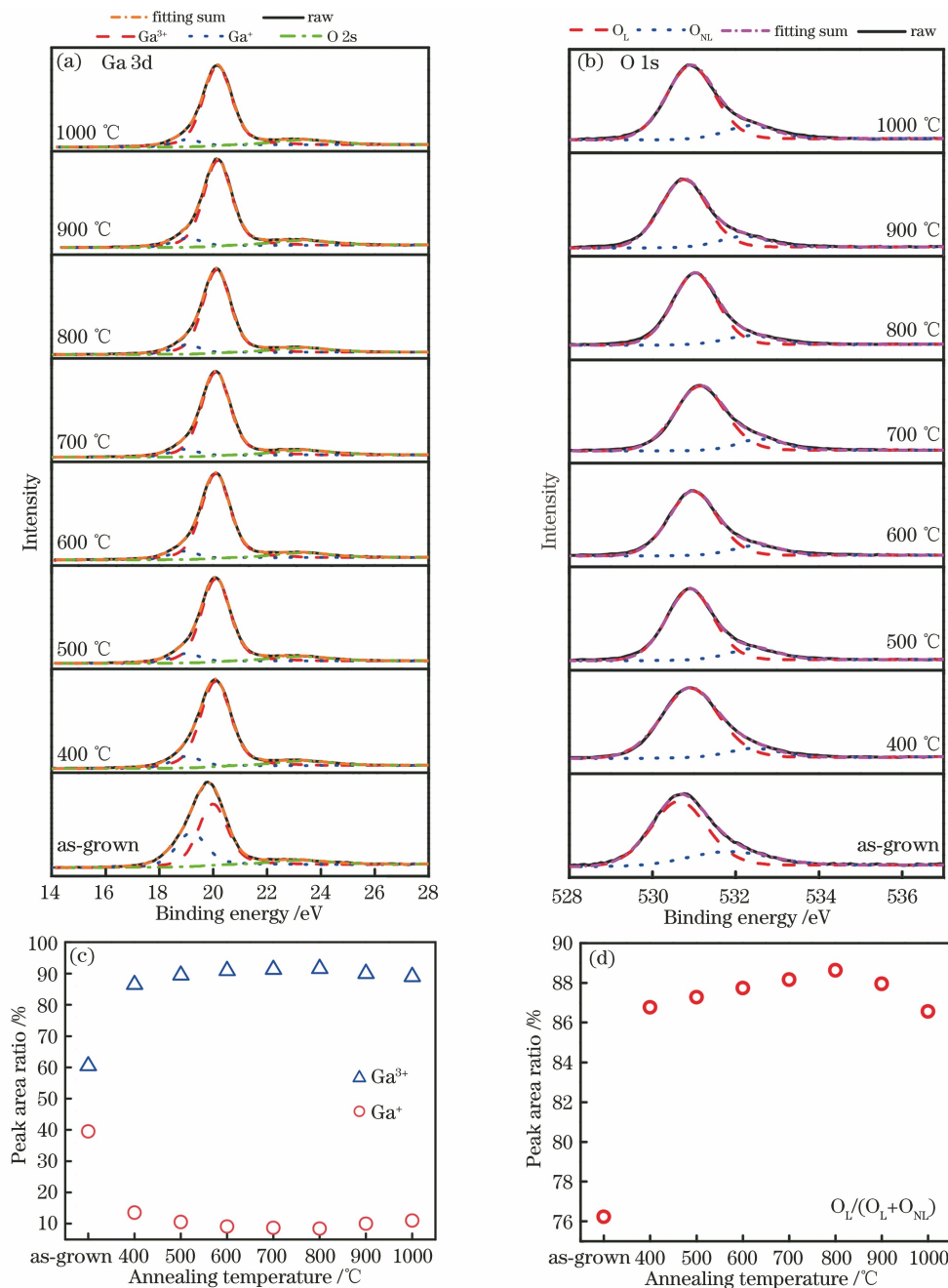


图 4 不同温度下退火得到的氧化镓薄膜的 XPS 图。(a) Ga 3d;(b) O 1s;(c)不同 Ga 氧化价态的峰面积比例;
(d)晶格氧的峰面积比例

Fig. 4 XPS spectra of gallium oxide thin films obtained at different temperatures. (a) Ga 3d; (b) O 1s;
(c) peak area ratio of different Ga oxidation states; (d) peak area ratio of lattice oxygen

别在 19.97~20.09 eV 和 19.08~19.22 eV 之间。低氧化价态 Ga^+ 的存在说明薄膜中缺少一定量的晶格氧,这与图 3(c)中 O 和 Ga 的原子数分数之比基本都低于 1.5 的结果一致。通过对不同价态的 Ga 峰面积进行积分,得到退火前后薄膜中 Ga^{3+} 和 Ga^+ 的峰面积之比变化图,如图 4(c)所示。从图中可以看到,对于原生未退火薄膜, Ga^{3+} 和 Ga^+ 的峰面积比例分别为 60.5% 和 39.5% (Ga^{3+} 和 Ga^+ 的峰面积之和为 1),而退火温度为 400 °C 时, Ga^{3+} 的峰面积比例迅速增加至 86.5%, Ga^+ 的峰面积之比下降至 13.5%,这可能是因为薄膜在室温沉积时处于非晶态,缺陷较多,退火后薄膜质量得到明显提高。随着退火温度的继续升高, Ga^{3+} 的峰面积比例缓慢增加^[30]。然而,当退火温度在 800~1000 °C 之间变化时, Ga^{3+} 的峰面积比例有轻微下降, Ga^+ 的峰面积比例随之上升,这可能是因为高温退火导致衬底中 Al 扩散并进入薄膜,且增加的 Al 不可能都是以 +3 价存在,也存在更低价态,这使得薄膜中的

缺陷增多。此外,通过对 O 1s 峰进行峰拟合,发现存在两种峰:一种峰为晶格氧峰(O_L),其结合能在 530.63~530.72 eV 之间,该峰代表与 Ga 结合成键的晶格氧;另一种峰为非晶格氧峰(O_{NL}),其结合能在 532.0~532.3 eV 之间,该峰代表薄膜中氧的缺失主要来自氧缺陷和表面吸附的氧(如 O—H 或者 C—O^[31-32])。晶格氧 O_L 的峰面积比例随退火温度的变化如图 4(d)所示:对于原生未退火薄膜,该比例为 76.2%;当退火温度为 400 °C 时,晶格氧 O_L 的比例迅速增加至 86.7%,随着退火温度的继续升高,晶格氧 O_L 的比例缓慢增加;当退火温度为 800 °C 时,晶格氧 O_L 的比例最高为 88.6%;退火温度继续升高到 1000 °C 时,晶格氧 O_L 的比例开始缓慢下降,这与图 4(c)中 Ga 氧化价态的变化规律是一致的。

为了分析薄膜退火前后表面形貌的变化,对薄膜进行场发射扫描电子显微镜(FESEM)测试,结果如图 5 所示。图 5(a)为室温下生长的未退火的氧

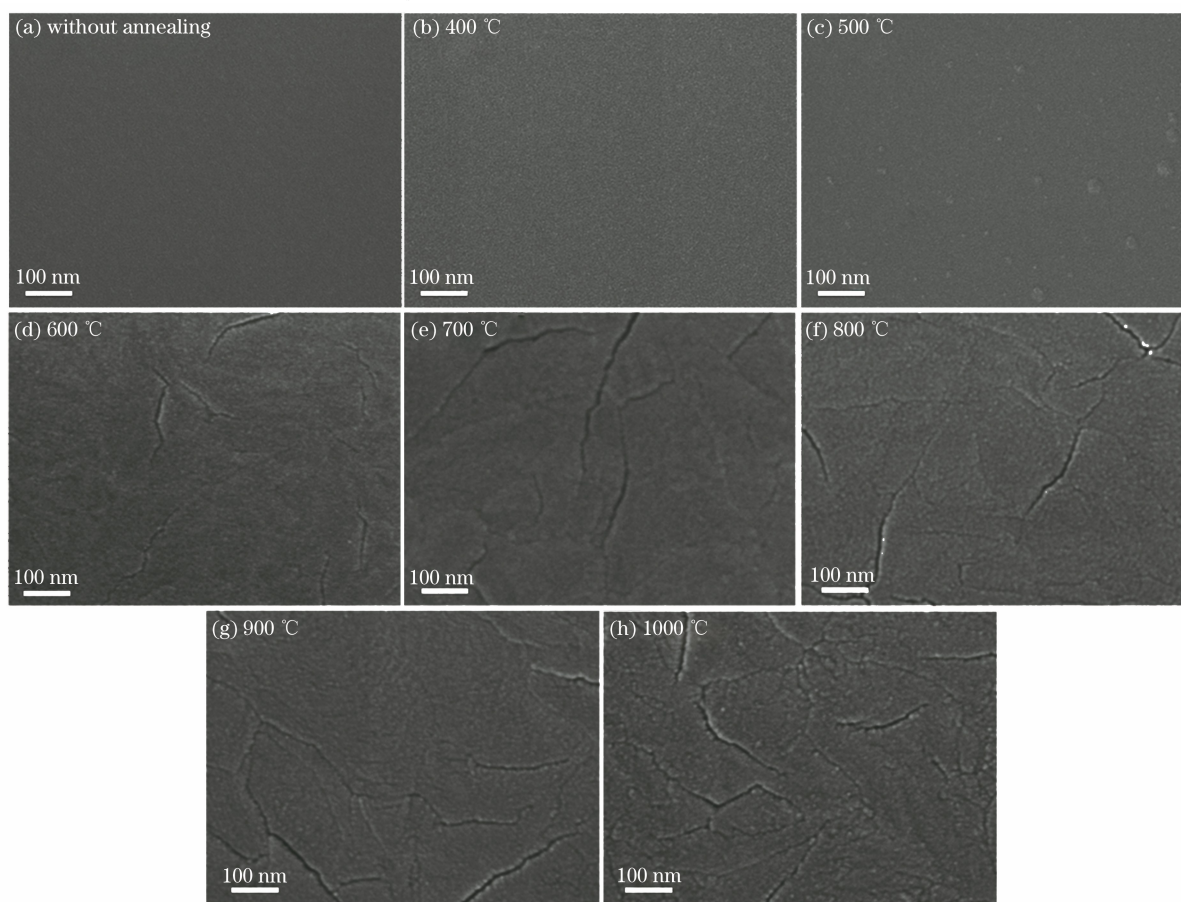


图 5 氧化镓薄膜退火前后表面 FESEM 图。(a)原生未退火;(b) 400 °C;(c) 500 °C;(d) 600 °C;(e) 700 °C;(f) 800 °C;(g) 900 °C;(h) 1000 °C

Fig. 5 FESEM images of Ga_2O_3 thin films before and after annealing. (a) Without annealing; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 600 °C; (e) 700 °C; (f) 800 °C; (g) 900 °C; (h) 1000 °C

化镓薄膜,薄膜表面非常平整光滑,因为薄膜在室温下生长,衬底表面原子扩散长度大,沉积的原子团基本停留在它们着陆的区域,从而导致平整的非晶 Ga_2O_3 膜^[26]。从图 5(c)中可以看出,当退火温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,薄膜表面出现一些小颗粒,这可能是由于薄膜此时开始结晶。然而,当退火温度提高到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 后,尽管薄膜的结晶程度提升,但薄膜开始出现了一些裂纹或晶界,且随着退火温度的升高,裂纹逐渐增多、增大,这可能由以下两个原因导致的:1)薄膜在室温下生长,生长速率快,导致氧化镓薄膜中存在大量的缺陷(如气泡),高温退火后气泡破裂,导致薄膜裂开;2)氧化镓薄膜与蓝宝石衬底之间的晶格失配和热膨胀系数失配^[33-34]导致薄膜中存在应力,高温退火应力释放导致薄膜开裂。综合以上分析可得,室温下脉冲激光沉积氧化镓薄膜在氧气氛围下的最优退火温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$,此时有较好的薄膜质量。此外,还可通过优化薄膜沉积温度以及退火条件来实现更高质量的氧化镓薄膜,这有待进一步的研究。

4 结 论

采用脉冲激光沉积技术,在室温下的蓝宝石衬底上沉积氧化镓薄膜,并在氧气氛围的管式退火炉中进行不同温度的热退火,研究退火前后氧化镓薄膜特性的变化。XRD、XPS、FESEM 等测试结果表明:室温下沉积的氧化镓薄膜为非晶态,随着退火温度的升高,薄膜结晶质量变好,禁带宽度变大;退火前后氧化镓薄膜中都存在多价态的 Ga 以及非晶格氧,随着退火温度的升高,高价态 Ga 和晶格氧的比例都增加。根据 XPS 测试结果,过高的退火温度($\geq 900\text{ }^\circ\text{C}$)将导致 Al 扩散进薄膜,使得薄膜质量变差;此外,室温下生长的薄膜质量较差,薄膜与衬底之间的热膨胀系数和晶格失配导致氧化镓薄膜高温退火($\geq 600\text{ }^\circ\text{C}$)时出现开裂的现象。结合脉冲激光沉积技术和氧气退火,在室温下沉积的氧化镓薄膜在氧气氛围下的最优退火温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$,此时薄膜质量最好,通过优化薄膜沉积温度及退火条件可实现更高质量的氧化镓薄膜,使其有望应用于高性能氧化镓电子和光电子器件中。

参 考 文 献

[1] Goto K, Konishi K, Murakami H, et al. Halide vapor phase epitaxy of Si doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and its electrical properties [J]. *Thin Solid Films*, 2018,

666: 182-184.

- [2] Li X, Lu H L, Ma H P, et al. Chemical, optical, and electrical characterization of Ga_2O_3 thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition [J]. *Current Applied Physics*, 2019, 19(2): 72-81.
- [3] Dong M, Zheng W, Xu C H, et al. Ultrawide-bandgap amorphous MgGaO : nonequilibrium growth and vacuum ultraviolet application [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(3): 1801272.
- [4] Passlack M, Schubert E F, Hobson W S, et al. Ga_2O_3 films for electronic and optoelectronic applications[J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77(2): 686-693.
- [5] Wang J, Luo L B. Advances in Ga_2O_3 -based solar-blind ultraviolet photodetectors [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(11): 1100001.
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.
- [6] Yu Y T, Xiang X Q, Zhou X Z, et al. Device topological thermal management of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Schottky barrier diodes [J]. *Chinese Physics B*, 2021, 30(6): 067302.
- [7] Moser N, McCandless J, Crespo A, et al. Ge-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ MOSFETs [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2017, 38(6): 775-778.
- [8] Wang D, Wang X D, Ma H, et al. Progress of doping in Ga_2O_3 materials [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(15): 1516025.
王丹, 王晓丹, 马海, 等. Ga_2O_3 材料的掺杂研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(15): 1516025.
- [9] Li X, Xia C T, He X L, et al. Study on nitridation processes of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystal [J]. *Chinese Optics Letters*, 2008, 6(4): 282-285.
- [10] Liang S W, Zhou Q B, Li X H, et al. Electrical and optical properties of a transparent conductive ITO/ Ga_2O_3 /Ag/ Ga_2O_3 multilayer for ultraviolet light-emitting diodes [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(3): 403.
- [11] Pearton S J, Yang J C, Cary P H IV, et al. A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices [J]. *Applied Physics Reviews*, 2018, 5(1): 011301.
- [12] Shi F F, Han J, Xing Y H, et al. Annealing effects on properties of Ga_2O_3 films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition [J]. *Materials Letters*, 2019, 237: 105-108.
- [13] Liu X Z, Guo P, Sheng T, et al. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films on sapphire pre-seeded by homo-self-templated buffer layer for solar-blind UV photodetector [J]. *Optical Materials*, 2016, 51: 203-207.
- [14] Shi Q, Wang Q R, Zhang D, et al. Structural,

- optical and photoluminescence properties of Ga_2O_3 thin films deposited by vacuum thermal evaporation [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 206: 53-58.
- [15] Yang C, Xu J Q, Yan L R, et al. Effects of depositing temperature on structural, optical and laser-induced damage properties of Ga_2O_3 films deposited by electronic beam evaporation[J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 113: 192-197.
- [16] Singh A K, Gupta M, Sathe V, et al. Effect of annealing temperature on $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films deposited by RF sputtering method[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2021, 156: 106976.
- [17] Berencén Y, Xie Y, Wang M, et al. Structural and optical properties of pulsed-laser deposited crystalline $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films on silicon [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2019, 34(3): 035001.
- [18] Yang H, Qian Y D, Zhang C, et al. Surface/structural characteristics and band alignments of thin Ga_2O_3 films grown on sapphire by pulse laser deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 479: 1246-1253.
- [19] Goyal A, Yadav B S, Thakur O P, et al. Effect of annealing on $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ film grown by pulsed laser deposition technique [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 583: 214-219.
- [20] Antoro I D, Itoh S, Yamada S, et al. Influence of rapid thermal annealing at varied temperatures on conductivity activation energy and structural properties of Si-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ film grown by pulsed laser deposition[J]. *Ceramics International*, 2019, 45 (1): 747-751.
- [21] Shiojiri D, Yamauchi R, Fukuda D, et al. Room-temperature fabrication of highly oriented $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films by excimer laser annealing[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2015, 424: 38-41.
- [22] Jangir R, Porwal S, Tiwari P, et al. Photoluminescence study of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanostructures annealed in different environments [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(3): 034307.
- [23] Yadav M K, Mondal A, Das S, et al. Impact of annealing temperature on band-alignment of PLD grown $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$ heterointerface[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 819: 153052.
- [24] Mitchell D F, Sproule G I, Graham M J. Sputter reduction of oxides by ion bombardment during Auger depth profile analysis [J]. *Surface and Interface Analysis*, 1990, 15(8): 487-497.
- [25] Peres M, Nogales E, Mendez B, et al. Eu activation in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ MOVPE thin films by ion implantation [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2019, 8(7): Q3097-Q3102.
- [26] Kumar S S, Rubio E J, Noor-A-Alam M, et al. Structure, morphology, and optical properties of amorphous and nanocrystalline gallium oxide thin films [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(8): 4194-4200.
- [27] Muniz F T L, Miranda M A R, dos Santos C M, et al. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction [J]. *Acta Crystallographica*, 2016, 72(3): 385-390.
- [28] Tauc J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si [J]. *Materials Research Bulletin*, 1968, 3(1): 37-46.
- [29] Petitmangin A, Gallas B, Hebert C, et al. Characterization of oxygen deficient gallium oxide films grown by PLD [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 278: 153-157.
- [30] Ghose S, Rahman S, Hong L, et al. Growth and characterization of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films by molecular beam epitaxy for deep-UV photodetectors [J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 122(9): 095302.
- [31] Tak B R, Dewan S, Goyal A, et al. Point defects induced work function modulation of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465: 973-978.
- [32] Qian L X, Liu H Y, Zhang H F, et al. Simultaneously improved sensitivity and response speed of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ solar-blind photodetector via localized tuning of oxygen deficiency [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(11): 113506.
- [33] An Y X, Dai L Y, Wu Y, et al. Epitaxial growth of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films on Ga_2O_3 and Al_2O_3 substrates by using pulsed laser deposition[J]. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2019, 9(4): 1950032.
- [34] Smirnov A M, Kremleva A V, Sharofidinov S S, et al. Stress-strain state in $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ epitaxial films on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrates [J]. *Applied Physics Express*, 2020, 13(7): 075502.