

# 碳热还原法制备 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单一取向薄膜的研究

付俊杰, 张赫之

(大连理工大学集成电路学院, 辽宁大连 116000)

**摘要:** 本文采用碳热还原法在 c 面、c 面偏 a 面 6° 和 c 面偏 m 面 6° 蓝宝石衬底上生长了  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单一取向薄膜, X 射线衍射图谱证实, 三种衬底上的薄膜均具有单一 (-201) 取向。截面扫描电镜测得薄膜生长 40min 的平均厚度为 10 $\mu$ m, 在 c 面偏 m 面 6° 蓝宝石上的生长速率最快, 达到 0.32 $\mu$ m/min。XRD 摇摆曲线表明, c 面蓝宝石上薄膜的结晶质量最差, 半高宽为 1.39°, c 面偏 m 面 6° 蓝宝石上薄膜的结晶质量最好, 半高宽为 0.78°。( $\alpha$  hv)<sup>2</sup> 与 hv 函数关系图表明, 薄膜的禁带宽度在 4.7~4.8eV 之间。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单一取向薄膜的成功制备对于发挥出  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料的优势, 以及寻求成本与性能的平衡具有重要意义。

**关键词:** 微电子学与固体电子学; 碳热还原法;  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜; 单一取向

**中图分类号:** TN304

## Controlled Growth of Single-Oriented $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films by Carbothermal Reduction

FU Junjie, ZHANG Hezhi

(School of Integrated Circuits, Dalian University of Technology, Dalian 116000)

**Abstract:** Single-oriented  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films were epitaxially grown on c-plane, c-plane off-cut toward a-plane by 6°, and c-plane off-cut toward m-plane by 6° sapphire substrates via carbothermal reduction. Exclusive (-201) orientation of the films was confirmed by X-ray diffraction (XRD) across all substrates. Cross-sectional scanning electron microscopy measurements revealed an average thickness of 10  $\mu$ m after 40 min of growth, with the highest growth rate of 0.32  $\mu$ m/min observed on 6° m-plane off-cut substrates. Rocking curve analysis indicated a significant crystallinity difference: the narrowest full width at half maximum (FWHM) of 0.78° was obtained for films on 6° m-plane off-cut sapphire, while those on c-plane substrates exhibited inferior crystallinity (FWHM = 1.39°). Optical bandgap values of 4.7–4.8 eV were determined from Tauc plots of ( $\alpha$ h $\nu$ )<sup>2</sup> versus h $\nu$ . This work demonstrates a viable strategy for synthesizing single-oriented  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films, balancing cost efficiency with material performance for optoelectronic applications.

**Keywords:** Microelectronics and Solid-State Electronics; Carbothermal Reduction Method;  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films; Single Orientation

## 0 引言

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为一种新兴的超宽禁带半导体材料, 吸引了众多科研人员的关注<sup>[1]</sup>。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存在五种晶相:  $\alpha$  相 (刚玉结构)、 $\beta$  相 (单斜晶系)、 $\gamma$  相 (类尖晶石)、 $\delta$  相 (斜方晶系)、 $\epsilon$  相 (六角晶系)。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是热力学上最稳定的相, 其它晶相均为亚稳相, 亚稳定的  $\alpha$ 、 $\gamma$ 、

**作者简介:** 付俊杰 (1994-), 男, 宽禁带半导体材料与器件

**通信联系人:** 张赫之 (1986-), 男, 副教授、博导, 宽禁带半导体材料与器件. E-mail: hez.zhang@dlut.edu.cn

$\delta$ 、 $\epsilon$  相都可在一定条件下转化为  $\beta$  相, 因此  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是这五种同分异构体中研究最多与应用最广泛的<sup>[2]</sup>。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的禁带宽度可达到 4.9eV, 是 SiC 和 GaN 的 1.4-1.5 倍, 同时,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的巴利加优值是 SiC 的 10 倍、GaN 的 4 倍, 这使得  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在光电探测器、高功率电子器件和核辐射器件等领域具有广泛的应用前景<sup>[3]</sup>。然而, 在这些应用中, 为了发挥出  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的内在优势, 通常需要高质量、低缺陷的外延薄膜,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单一取向薄膜具有独特的优势和应用潜力, 与  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多晶薄膜相比, 单一取向薄膜的所有晶粒沿特定方向排列<sup>[4]</sup>, 显著减少了晶界和缺陷的密度, 提升了载流子迁移率和击穿场强, 使其在性能上更接近单晶薄膜, 但单一取向薄膜的制备难度远低于  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶薄膜, 可在异质衬底上实现单一取向生长, 无需单晶衬底或缓冲层, 在大面积应用和成本上更有优势。因此,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单一取向薄膜可以填补多晶薄膜和单晶薄膜之间的鸿沟, 实现成本与性能上的平衡。基于此背景, 本文利用碳热还原法对  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单一取向薄膜的制备进行了研究, 该方法操作简单、成本低廉, 生长速率快且无污染, 通过此方法成功在 c 面、c 面偏 a 面(11-20)6°和 c 面偏 m 面(1-100)6°三种蓝宝石衬底上制备了  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单一取向薄膜, 并对薄膜的表面形貌和晶体结构进行了表征, 研究了三种衬底上单一取向薄膜的生长特性以及斜切衬底对于薄膜生长的影响。

## 1 实验

本实验采用 c 面、c 面偏 a 面(11-20)6°和 c 面偏 m 面(1-100)6°三种蓝宝石作为衬底, 尺寸为 1cm×1cm, 单面抛光。生长设备为本实验室自主搭建的立式双温区生长炉, 其结构示意图如图 1 所示, 主要由立式炉管、高温反应室、气体流量控制系统和压强控制系统四个部分组成, 该设备的显著特点是立式炉管有上、下两个温区, 上温区是薄膜沉积区域, 下温区材料的反应区域, 分别由两个不同的加热磁体加热上下温区, 可独立的控制各自温度的升降温速率及温度维持时间, 但生长时下温区的温度要大于上温区的温度, 以确保 Ga<sub>2</sub>O 蒸汽在衬底上形成  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜。使用纳米石墨粉 (99.95%) 和 Ga<sub>2</sub>O 粉末 (99.999%) 作为生长原料, 二者的质量比为 0.38: 1.5, 利用混匀仪充分混合后放置于氧化铝坩埚中。使用高纯 Ar 作为系统保护气体, 气体流量设置为 500sccm, 使用高纯 O<sub>2</sub> 氧气作为生长时的反应气体, 气体流量设置为 500sccm。这个实验过程的压强维持在  $3 \times 10^3$  Pa, 生长时间为 40min, 实验结束后, 等待设备自然冷却到常温时取出样品。生长过程中的反应原理如下所示:



碳粉作为还原剂, 在一定温度下将高纯 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末分解成亚稳定性的 Ga<sub>2</sub>O 蒸汽, 碳粉被氧化成 CO。通入 O<sub>2</sub> 后, O<sub>2</sub> 与被输送到衬底处的 Ga<sub>2</sub>O 蒸汽进行反应, 在衬底上生成  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜<sup>[5,6]</sup>。

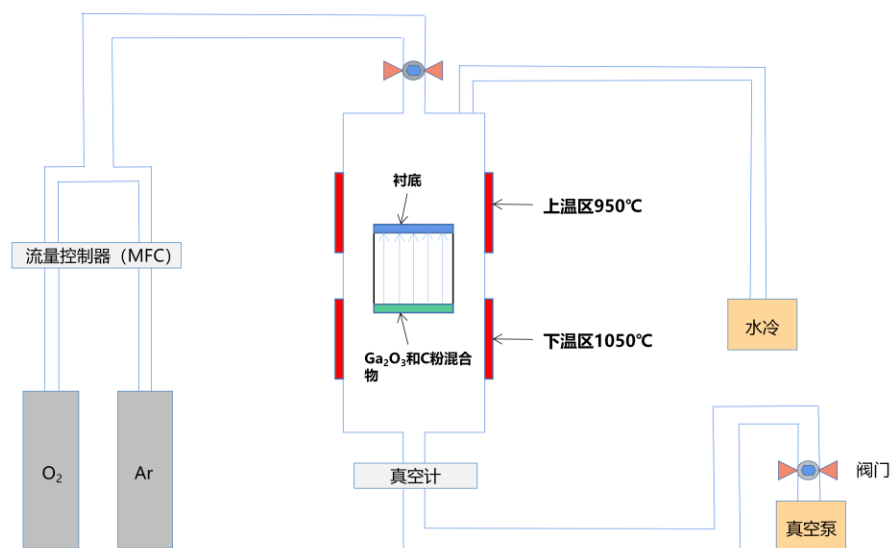


图 1 生长装备示意图

Fig.1 Schematic diagram of the growth device

将得到的样品进行一系列表征与分析，使用金相显微镜（MM，Olympus BX51M）和氦离子显微镜（HIM，ORION NANO FAB）观察薄膜的表面形貌和截面厚度；使用 X 射线衍射分析仪（XRD，XRD-7000 和 Bruker D8 Discover）的  $\theta$ -2 $\theta$  扫描和  $\omega$  扫描分析薄膜的晶体结构和结晶质量；使用紫外可见分光光度计（UV-Vis，UV3600）分析薄膜的透光率及推测薄膜的禁带宽度。

## 2 结果与讨论

首先采用金相显微镜和氦离子显微镜对三种蓝宝石衬底上生长的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单一取向薄膜进行表征，从图 2（a）的 MM 图可以看出，c 面蓝宝石上生长的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单一取向薄膜表面平整致密，没有大的起伏和大尺寸缺陷，晶界长而曲折，将薄膜分成一个个区域。从 2（d）的 HIM 图中可以看出，晶粒尺寸较大，具有多边形的规则纹理和良好的均匀性，呈现出准六重旋转表面形貌，这是由于 c 面蓝宝石（0001 面）具有六方晶系的六重旋转对称性（沿 [0001] 轴旋转 60° 后原子排列重合），在异质外延生长中，衬底的对称性会通过界面原子相互作用传递到薄膜中， $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜在生长初期会优先沿衬底的对称方向排列，导致表面形貌倾向于模仿蓝宝石的六重旋转对称性<sup>[7]</sup>。斜切衬底上制备的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜与 c 面蓝宝石衬底制备的薄膜有着明显不同的表面形貌，从图 2（b）和（c）MM 图中可观察到晶粒结构，而且晶粒有一种按照某种特定顺序进行排布的趋势，尤其是 c 面偏 m 面蓝宝石衬底表现的更加明显。这是由于斜切衬底具有可作为原子优先结合的原子台阶，因此成核位置不像 c 面蓝宝石那样随机成核，有一定的规则，使薄膜进行台阶流生长，从而具有更加规则的晶格排列，呈现台阶形貌<sup>[8]</sup>。从图 2（e）和（f）的 HIM 图可以看出，c 面偏 a 面蓝宝石衬底上生长的薄膜依然呈现出准六重旋转表面形态，而 c 面偏 m 面蓝宝石衬底上生长的薄膜呈现出类矩形晶体形貌，有文献报道 m 面蓝宝石上生长的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚膜呈现不规则取向的类矩形晶体形貌，是由于  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（100）晶面与 m 面蓝宝石的氧原子排列均为类矩形排列<sup>[9]</sup>，因此，c 面偏 m 面蓝宝石衬底可能具备一些 m 面蓝宝石衬底的特性，使得  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 某个晶面与 c 面偏

m 面蓝宝石的氧原子在结构上具有相似的类矩形对称性，导致外延生长时晶格匹配较好，从而使得薄膜沿着这些方向优先生长，形成类矩形形貌。除此之外，从 HIM 图中可以发现，c 面偏 m 面蓝宝石衬底上薄膜的生长过程比 c 面偏 a 面上的要好，它的表面更加平整致密，没有明显的间隙和缺陷，台阶形貌更加明显。

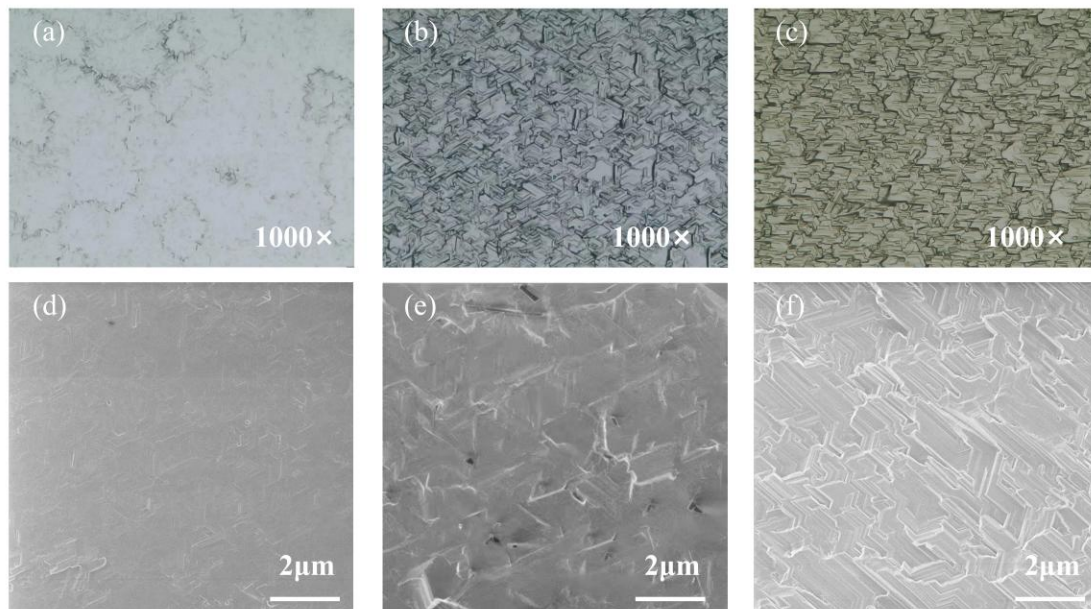


图 2 在 c 面 (a)、c 面偏 a 面 (b) 和 c 面偏 m 面 (c) 蓝宝石衬底上生长  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的 MM 结果。对应的 HIM 结果如图 (d)、(e)、(f) 所示。

Fig.2 The MM results of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films grown on c-plane (a), c-plane off a-plane (b), and c-plane off m-plane (c) sapphire substrates. The corresponding HIM results are shown in (d), (e), and (f), respectively

其次采用截面氢离子显微镜对  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单一取向薄膜进行表征，结果如图 3 所示， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜在不同的蓝宝石衬底上均具有清晰的生长界面，在 c 面、c 面偏 a 面和 c 面偏 m 面蓝宝石衬底上生长的薄膜厚度分别为  $7.705\mu\text{m}$ 、 $10.704\mu\text{m}$ 、 $12.632\mu\text{m}$ ，对应着生长速率分别为  $0.19\mu\text{m}/\text{min}$ 、 $0.26\mu\text{m}/\text{min}$ 、 $0.32\mu\text{m}/\text{min}$ ，可以看出，在 c 面蓝宝石衬底上的生长速率最慢，在 c 面偏 m 面蓝宝石衬底上的生长速率最快。生长速率有所差异，这与晶格匹配度和表面台阶密度有关，不同衬底取向的晶格匹配程度存在差异，c 面蓝宝石与  $(-201)$  取向的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的晶格失配率较大，导致界面应变积累，抑制原子有序排列，减缓生长速率，而斜切可能会缓解晶格失配，降低界面应变，减少缺陷形成，从而允许更高效的原子堆叠和更快的生长速率，因此斜切蓝宝石衬底上的生长速率高于 c 面蓝宝石。除此之外，c 面蓝宝石表面原子排列平坦且紧密，台阶密度较低。吸附的  $\text{Ga}_2\text{O}$  原子需迁移更远距离才能找到稳定的成核位点，导致成核密度低、生长速率慢。而斜切衬底表面会引入高密度原子台阶，这些台阶作为成核位点显著降低了吸附原子的迁移势垒，促进快速成核和横向生长，从而提高生长速率<sup>[10]</sup>。



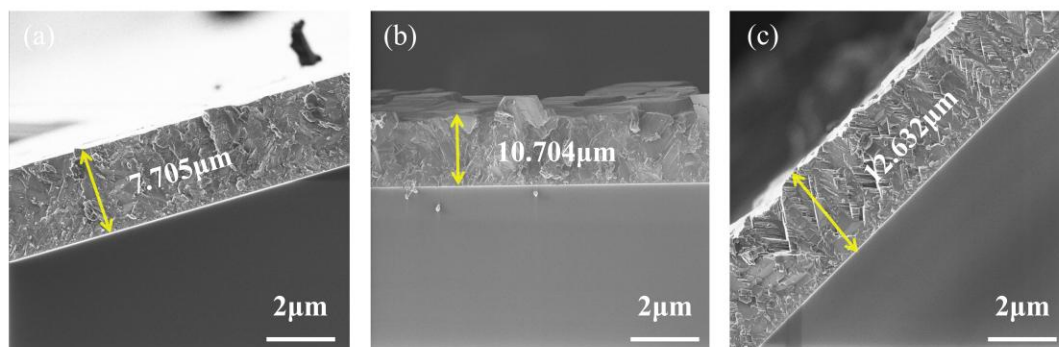


图 3 衬底为 c 面 (a)、c 面偏 a 面(b)和 c 面偏 m 面(c)时  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的 HIM 截面图

Fig.3 Cross-sectional HIM images of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films grown on (a) c-plane, (b) c-plane off-cut toward a-plane, and (c) c-plane off-cut toward m-plane substrates

图 4 的 (a)、(b)、(c) 分别是 c 面、c 面偏 a 面和 c 面偏 m 面蓝宝石衬底上外延的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单一取向薄膜的 XRD ( $\theta$ -2 $\theta$  扫描) 图谱, 可获得不同衬底上薄膜的生长取向。如图 4 (a) 所示, 位于  $41.3^\circ$  的峰为 c 面蓝宝石衬底的衍射峰 (0006), 其余三个衍射峰为  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (-201)、(-402)、(-603) 晶面的衍射峰, 表明  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜具有单一 (-201) 取向。这种生长取向是由晶格常数适配和氧原子排列的相似性决定的,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  是单斜晶系, 典型参数为:  $a=12.23\text{\AA}$ ,  $b=3.04\text{\AA}$ ,  $c=5.80\text{\AA}$ ,  $\beta=103.7^\circ$ , (-201) 面的面间距  $d_{(-201)} \approx 2.83\text{\AA}$ , 与蓝宝石 c 面 (0001) 的氧原子层间距 (约  $2.16\text{\AA}$ ) 接近, 通过晶格畸变或旋转 (例如将  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶格略微拉伸或压缩), 可实现局部匹配, 降低界面应力。除此之外, 蓝宝石 c 面的氧原子以六方对称排列, 每个氧原子被 6 个相邻氧原子环绕, 形成典型的六方网格。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的 (-201) 面由 Ga-O 多面体构成, 其氧原子亚晶格呈现类似六方的周期性排列, 两者氧原子排列相似, 可以通过旋转匹配或超晶格失配的方式实现低失配界面, 从而诱导  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜进行单一取向生长。采用 MBE、MOCVD 和 PLD 等方法在 c 面蓝宝石衬底上生长的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜, 已有很多的研究报道通常具有 (-201) 择优生长取向<sup>[11,12]</sup>。如图 4 (b) 和 (c) 所示, 与 c 面蓝宝石相比, 斜切蓝宝石衬底上  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的衍射图谱上只有一个 (-201) 的衍射峰, 这是粉末 XRD 设备的局限性造成的, 当衬底表面从 c 面偏 a 或 m 面斜切  $6^\circ$  时, 薄膜的晶格会整体倾斜相同的角度 (即  $6^\circ$ ), 导致 (-201) 晶面的高阶衍射峰无法满足布拉格条件, 因此 (-402)、(-603) 衍射峰不能被检测到。此时需要调整样品倾斜角才能捕捉到这些峰, 而常规粉末 XRD 不具备此功能。

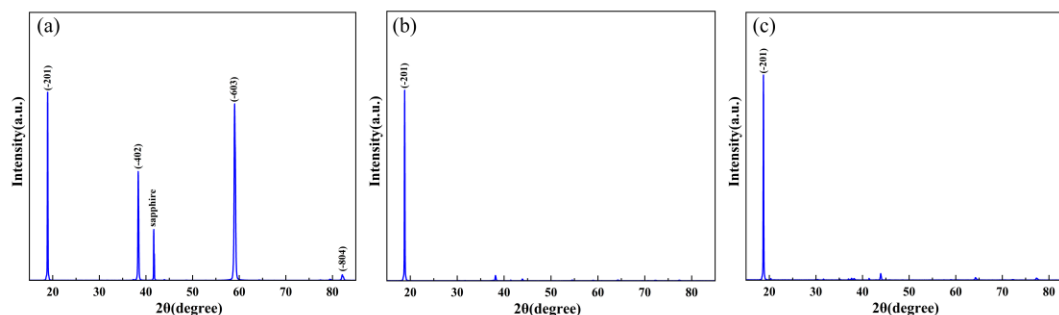


图 4 衬底为 c 面 (a)、c 面偏 a 面(b)和 c 面偏 m 面(c)时  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films grown on (a) c-plane, (b) c-plane off-cut toward a-plane, and (c) c-plane off-cut toward m-plane substrates

为进一步确定不同衬底对  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单一取向薄膜的结晶质量的影响, 选择对 c 面、c 面偏 a 面和 c 面偏 m 面蓝宝石衬底制备薄膜的 (-201) 衍射峰进行 X 射线摇摆曲线 ( $\omega$  扫描) 表征, 测试结果可以反映晶体结构的完整性和均匀性, 摇摆曲线的半高宽 (FWHM) 可反映薄膜的晶体质量, 半高宽越小, 表明晶体质量越高 (缺陷少、位错密度低、晶格排列有序)。三个样品的摇摆曲线如图 6 所示, c 面蓝宝石衬底上  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的半高宽为  $1.39^\circ$ , c 面偏 a 面斜切蓝宝石衬底上  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的半高宽为  $1.02^\circ$ , c 面偏 m 面斜切蓝宝石衬底上  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的半高宽为  $0.78^\circ$ , 结果表明, 斜切衬底上  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜有更低的半高宽, 表明薄膜的结晶质量更好, 这是由于斜切角的补偿和斜切衬底改变了  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的生长方式<sup>[13,14]</sup>。在 c 面蓝宝石衬底上生长  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜时,  $\text{Ga}_2\text{O}$  原子没有优先结合位点, 成核的位置是随机的, 这种随机成核而后成核的方式会造成过多的内部缺陷, 降低薄膜晶体质量。而斜切蓝宝石衬底具有优先结合位点, 其表面有台阶、扭折和台面三种位置来吸附原子, 但这三种位置的结合能不同, 台阶结构和扭折结构的结合能较低, 会优先于台面结构来吸附原子进行填充, 因此, 抑制了三维岛状随机成核, 促进了薄膜沿台阶扩散生长, 提升了薄膜结晶质量与生长速度<sup>[15]</sup>。从半高宽的结果进一步发现, c 面偏 m 面斜切蓝宝石衬底比 c 面偏 a 面斜切蓝宝石衬底上的薄膜晶体质量要好, 这是由于虽然两个斜切衬底的斜切角度相同, 但它们的台阶宽度不同, 导致结晶质量有所差别, c 面偏 a 面蓝宝石衬底表面的台阶宽度是  $2.05\text{nm}$ , 而 c 面偏 m 面蓝宝石衬底表面的台阶宽度是  $1.85\text{nm}$ , 因此 c 面偏 m 面蓝宝石衬底有更大的台阶密度, 这就意味着其有更多的扭折和台面结构, 进而有更多的原子优先结合位点, 使成核更加规律且更易合并, 提升了薄膜的结晶质量。

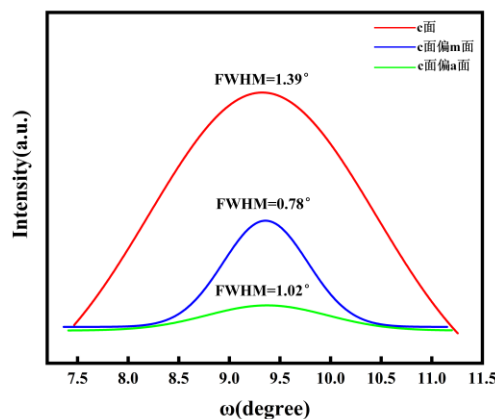


图 6 衬底为 c 面 (a)、c 面偏 a 面(b)和 c 面偏 m 面(c)时  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜 (-201) 晶面的摇摆曲线图谱

Fig.6 Rocking curve profiles of the (-201) plane in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films grown on (a) c-plane, (b) c-plane off-cut toward a-plane, and (c) c-plane off-cut toward m-plane substrates

图 7 (a) 显示的是三个样品的 UV-Vis 透射谱测试结果, 从图中可以看出, 测试紫外光的波段为  $200\text{nm}$ - $800\text{nm}$ , 样品在  $260\text{nm}$  左右的波长具有非常陡峭的吸收边, 表明样品具有良好的光吸收特性和带间吸收特性, 非常适用于日盲紫外光的检测<sup>[16]</sup>。三个样品在可见光波段范围内表现出不同的透射率, c 面蓝宝石上的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的透射率从  $800\text{nm}$  到  $260\text{nm}$  缓慢下降, 这可能是由于氧空位等缺陷引起的亚带隙吸收以及表面粗糙度导致的散射损失, 其平均透射率在  $70\%$  左右, 而 c 面单抛蓝宝石在可见光范围内的平均透射率约为  $70\%$ - $80\%$ , 这表明 c 面蓝宝石衬底上的薄膜在可见光波段具有良好的光学透明度。c 面偏 a 面、c 面偏 m 面蓝宝石衬底上可见光的透射率分别是  $25\%$  和  $45\%$  左右, 由上文可知, c 面偏 m 面蓝宝

石衬底上薄膜的结晶质量比 c 面偏 a 面的好, 而且两者厚度相差不大, 所以 c 面偏 m 面上薄膜的透射率高。

为了计算出样品的禁带宽度, 绘制了  $(\alpha h\nu)^2$  与入射光子能量  $h\nu$  函数关系图, 如图 7 (b) 所示。因为光学吸收系数  $\alpha$  和禁带宽度  $E_g$  满足关系式  $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ , ( $h$  为普朗克常量,  $\nu$  为入射光频率,  $A$  是跟材料有关的常数), 所以  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  关系曲线的线性部分在  $h\nu$  的交点即为样品的禁带宽度, 得到在 c 面、c 面偏 a 面和 c 面偏 m 面蓝宝石衬底上生长的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单一取向薄膜的禁带宽度分别为 4.81eV、4.76eV、4.73eV。

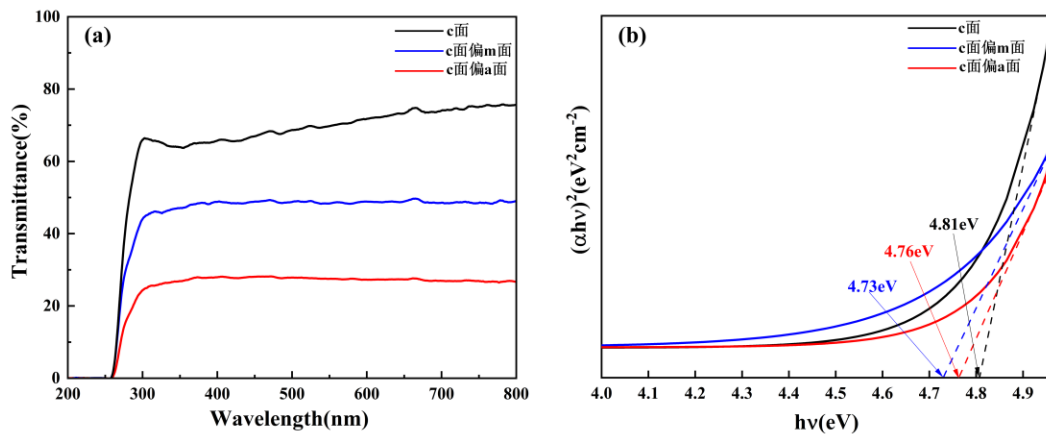


图 7 衬底为 c 面、c 面偏 a 面和 c 面偏 m 面时  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的 (a) 透射图谱 (b)  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  的曲线图

Fig.7  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films grown on c-plane, c-plane off-cut toward a-plane, and c-plane off-cut toward m-plane substrates: (a) Transmission spectra and (b) Plot of  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$

### 3 结论

本文使用碳热还原法成功在 c 面、c 面偏 a 面(11-20) $6^\circ$ 和 c 面偏 m 面(1-100) $6^\circ$ 三种蓝宝石衬底上制备了  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单一取向薄膜, 研究结果显示, 薄膜的生长取向与衬底是否斜切无关, 三种蓝宝石衬底上制备的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜都沿 (-201) 晶面生长, 但是粉末 XRD 设备对斜切衬底上薄膜的表征存在局限性, 使其 XRD 图谱只出现 (-201) 主衍射峰, 而 (-402)、(-603) 高阶衍射峰消失。与之相反, 薄膜的表面形貌、生长速率、结晶质量以及禁带宽度与衬底密切相关, c 面蓝宝石上单一取向薄膜表面平整致密, 呈现出准六重旋转表面形貌, c 面偏 a 面  $6^\circ$ 和 c 面偏 m 面  $6^\circ$ 蓝宝石上单一取向薄膜呈现台阶形貌。两种斜切衬底改善了薄膜的生长速率和结晶质量, 而且 c 面偏 m 面  $6^\circ$ 蓝宝石衬底改善效果更好, 其生长速率可高达  $0.32\mu\text{m}/\text{min}$ , 半高宽为  $0.78^\circ$ 。此外, 三种蓝宝石衬底上  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单一取向薄膜的禁带宽度依次为 4.81eV、4.76eV、4.73eV, 均符合文献中给出的 4.6-4.9eV 范围。

### [参考文献] (References)

- [1] Pearton S J, Yang J, Cary P H, et al. A review of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  materials, processing, and devices[J]. Applied Physics Reviews, 2018, 5(1).
- [2] Tappin H H. Optical Absorption and Photoconductivity in the Band Edge of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [J]. Phys Rev, 1965, 140:316-319.
- [3] Higashiwaki M, Sasaki K, Murakami H, et al. Recent progress in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  power devices[J]. Semiconductor Science and Technology, 2016, 31(3): 034001.

- [4] Zhang J, Xia C T, Wu F et al. Transparent conductive oxides  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal growth research progress[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2005, 34(4)
- [5] Zhang W, Zhang H, Zhang Z, et al. Heteroepitaxial  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick films on sapphire substrate by carbothermal reduction rapid growth method[J]. Semiconductor science and technology, 2022, 37(8):85014.
- [6] Cheng L, Zhang H, Zhang W, et al. Investigation of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick films grown on c-plane sapphire via carbothermal reduction[J]. Journal of semiconductors, 2023, 44(6):62804.
- [7] Nakagomi, Shinji, Kokubun, et al. Crystal orientations of beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films formed on m-plane and r-plane sapphire substrates[J], 2015.
- [8] Xu W, Shi J, Li Y, et al. Study of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films hetero-epitaxially grown on off-angled sapphire substrates by halide vapor phase epitaxy[J]. Materials Letters, 2021, 289:129411.
- [9] Hu H, Wu C, Zhao N, et al. Epitaxial Growth and Solar-Blind Photoelectric Characteristic of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Film on Various Oriented Sapphire Substrates by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. physica status solidi (a), 2021, 218(11): 2100076.
- [10] Rafique S, Han L, et al. Towards high-mobility heteroepitaxial  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on sapphire-dependence on the substrate off-axis angle[J]. Physica Status Solidi(A), 2018, 215(2):1700467.
- [11] Xing Y, Zhang Y, Han J, et al. Research of nanopore structure of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film in MOCVD for improving the performance of UV photoresponse[J]. NANO, 2020, 32(9): 095301-095301.
- [12] Ghose S, Rahman S, Hong L, et al. Growth and characterization of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by molecular beam epitaxy for deep-UV photodetectors[J]. Journal of applied physics, 2017, 122(9): 95302.
- [13] Zhang Y, Zheng J, Ma P, et al. Growth and characterization of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown on off-angled Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by metal-organic chemical vapor deposition[J]. Journal of semiconductors, 2022, 43(9):67-72.
- [14] Schewski R, Lion K, Fiedler A, et al. Step-flow growth in homoepitaxy of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100): The influence of the miscut direction and faceting [J]. APL Materials, 2019, 7(2):022515.
- [15] Zhu Y, Li Y, Xiu X, et al. Preparation of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on off-angled sapphire substrates and solar-blind ultraviolet photodetectors[J]. Journal of physics. D, Applied physics, 2022, 55(42):424001.
- [16] Qin Y, Long S, Dong H, et al. Review of deep ultraviolet photodetector based on gallium oxide[J]. Chinese Physics B, 2019, 28(1): 018501.