

文章编号: 1000-7032(2022)08-1236-08

高真空磁控溅射温度对 Ga_2O_3 微观结构及光学性能的影响

赵晶晶^{1,2}, 刘丽华^{1,2}, 秦彬皓², 王海燕^{2*}, 杨为家^{1*}

(1. 五邑大学 应用物理与材料学院, 广东 江门 529020;

2. 广东省科学院 中乌焊接研究所, 广东 广州 510651)

摘要: 采用高真空射频磁控溅射法在硅 Si(111) 衬底上沉积氧化镓($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$), 开展了溅射温度对 Ga_2O_3 微观结构及光学性能影响的研究, 利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、荧光光谱仪等测试手段对 Ga_2O_3 晶体结构、表面形貌及光学性能进行表征分析。实验结果表明, 在高纯 Ar 气环境下, 所沉积的 Ga_2O_3 形貌差异与不同溅射温度下 Ga_2O_3 生长机理有关, 当溅射温度达到 300 °C 时, Ga_2O_3 发生热分解, 形成金属 Ga 团簇; 当溅射温度达到 400 °C 时, 金属 Ga 团簇作为催化剂触发 Ga_2O_3 纳米线的自催化生长。光致发光(PL)光谱中, Ga_2O_3 样品在 300~700 nm 波长范围内显示出 4 个位于紫光、蓝光、绿光区域的发射峰, 在溅射温度为 400 °C 下形成的 Ga_2O_3 纳米线发射峰显著增强, 并且发生轻微的蓝移, 纳米结构中较大的比表面积以及量子尺寸效应对 Ga_2O_3 的荧光发射(PL)性能具有重要影响。拉曼光谱(Raman)显示, 随着溅射温度升高, Ga_2O_3 晶体质量有所提高; 在溅射温度为 400 °C 下形成的纳米线出现新的拉曼振动模式, 并且发生 18 cm^{-1} 的蓝移。

关键词: 射频磁控溅射; Ga_2O_3 ; 结构性能; 光学性能

中图分类号: TN304

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220131

Effect of Sputtering Temperature on Microstructural and Optical Properties of Gallium Oxide Deposited by High-vacuum Magnetron Sputtering

ZHAO Jing-jing^{1,2}, LIU Li-hua^{1,2}, QIN Bin-hao², WANG Hai-yan^{2*}, YANG Wei-jia^{1*}

(1. School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China;

2. China-Ukraine Institute of Welding, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China)

* Corresponding Authors, E-mail: wang_haiyan09@163.com; yangweijia5377@126.com

Abstract: Gallium oxide ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) was deposited on silicon (111) substrate by RF magnetron sputtering, and the effect of substrate temperature on the microstructure and optical property of the Ga_2O_3 was studied. The crystal structure, surface morphology and optical property of as-deposited Ga_2O_3 were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, fluorescence spectrometer, etc. The experimental results show that in a high-purity Ar atmosphere, the surface morphology of as-deposited Ga_2O_3 is related to its growth mechanism at different sputtering temperatures. When the sputtering temperature is 300 °C, Ga_2O_3 undergoes thermal decomposition to form clusters of metal Ga; when the sputtering temperature reaches 400 °C, the metal Ga clusters act as the catalyst to trigger the self-catalytic growth of Ga_2O_3 nanowires. According to the photoluminescence(PL) spectra, the Ga_2O_3 samples show four emission peaks located in the ultraviolet, blue and green light regions in the spectral range of 300 nm to 700 nm. The emission peaks of the Ga_2O_3 nanowires obtained at the sputtering temperature of 400 °C are significantly enhanced and exhibit slight

收稿日期: 2022-04-11; 修订日期: 2022-04-21

基金项目: 广东省自然科学基金面上项目(2022A1515010067); 广州市基础与应用基础研究项目(202102020169); 国家重点研发计划(2020YFE0205300)资助项目

Supported by Guangdong Provincial Natural Science Foundation Project(2022A1515010067); Basic and Applied Basic Research Project of Guangzhou(202102020169); National Key Research and Development Program(2020YFE0205300)

blueshifts. It is revealed that the larger specific surface area and the quantum size effects of nanowires have important effects on the PL performance of Ga₂O₃. Raman spectroscopy (Raman) characterizations suggest that the crystalline quality of as-grown Ga₂O₃ is improved with the increasing sputtering temperature. New Raman vibration modes appear in the spectra detected from the Ga₂O₃ nanowires grown at 400 °C, and the Raman peak shows a blueshift of 18 cm⁻¹.

Key words: RF magnetron sputtering; gallium oxide; structural properties; optical properties

1 引言

氧化镓(Ga₂O₃)作为超宽禁带半导体代表之一,禁带宽度达到了4.9 eV,具有优良的电学性能、稳定的物理和化学特性,并且在高温环境下具有优异的稳定性,对紫外光能够准确响应^[1-2]。基于以上特点,Ga₂O₃材料在透明导电薄膜、气体探测器、大功率半导体器件和紫外光电探测器等方面^[3]具有较大的应用潜力,成为了当前超宽禁带半导体材料研究的热点之一。目前制备Ga₂O₃材料的主要方法包括金属有机物化学气相沉积法^[4-5]、分子束外延法^[6-7]、脉冲激光沉积法^[8]、磁控溅射^[9-10]等。相比较于前三种方法而言,磁控溅射技术具有操作简单、沉积速度快、成本低等优点,是目前常用的镀膜方法之一。Soheil^[10]、Vu^[8]、Meng^[11]、Wang^[12]等对沉积功率、工作压力、氧分压、退火处理进行优化,提高了Ga₂O₃薄膜的晶体质量。Kumar等^[13]利用射频磁控溅射研究不同溅射温度(25~800 °C)对Ga₂O₃薄膜结构和光学性质的影响,发现Ga₂O₃膜在较低的温度下生长表现为非晶态,而在溅射温度高于500 °C下获得的Ga₂O₃膜主要表现为纳米晶形态。较低温度下沉积的Ga₂O₃薄膜中O含量较高,而在300~800 °C下生长的Ga₂O₃薄膜中Ga与O趋近化学计量比。此外,薄膜光学带隙随着溅射温度的升高而增大。Alhaili等^[14]在高温(~1 000 °C)及少量O₂存在的气氛中,以Ag薄膜作为催化剂,沉积Ga₂O₃薄膜与纳米线,并对其结构、形态和成分进行表征,发现Ag作为Ga₂O₃生长的催化剂材料,通过控制生长温度可以获得纳米晶薄膜或者纳米线。Park等^[15]在高真空缺氧的环境中利用射频磁控溅射技术在蓝宝石(0001)衬底上生长Ga₂O₃。经实验发现,Ga₂O₃在溅射温度高于450 °C的条件下,随着薄膜厚度的增加,薄膜表面逐渐形成纳米线束。此外,还发现在初级纳米线的侧面发生二次生长,形成分支纳米线结构。Choi等^[16]在溅射温度为550 °C的环

境下,通过调节溅射时间在玻璃基板上制备Ga₂O₃样品,发现随着薄膜厚度增加,Ga₂O₃薄膜表面逐渐形成尖峰和纳米线束形貌。现有研究表明,通过调控溅射温度以及沉积气氛可以实现薄膜向纳米线的转变,但是目前关于高真空磁控溅射温度对Ga₂O₃微观结构及光学性能的影响规律尚未有系统研究。

本研究采用射频磁控溅射技术,以Si(111)为衬底,在高纯Ar气环境下以不同的溅射温度生长Ga₂O₃样品,利用X射线衍射与扫描电子显微镜研究了样品的晶体结构以及表面形貌;利用荧光光谱仪与拉曼光谱仪对光学性能进行表征分析,深入研究了在无氧气氛中溅射温度对Ga₂O₃材料结构及光学性能的影响。

2 实验

使用射频(RF)磁控溅射(Kurt J Lesker Labline Sputter)在高真空无氧气氛下进行Ga₂O₃样品制备,衬底材料为4英寸的(111)面的Si片,靶材为高纯度(质量分数99.99%)的Ga₂O₃陶瓷靶材,溅射时的工作气体为高纯氩气(体积分数99.99%),高纯氩气被电离产生氩离子轰击靶材产生辉光。

首先进行衬底清洗,用含有H₂SO₄:H₂O₂:H₂O(3:1:1)和5% HF的化学溶剂清洗硅基底,以去除表面污染物和氧化硅。然后将清洗干净的衬底放入本底真空度为1.33×10⁻⁶ Pa(1×10⁻⁸ torr)的高真空沉积腔室内,Ga₂O₃的射频功率为100 W,沉积气体为高纯氩气且沉积气压固定在0.8 Pa(6.0×10⁻³ torr),分别在溅射温度为室温及200,300,400 °C条件下进行Ga₂O₃生长。

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi SU8020)研究了不同溅射温度下Ga₂O₃的表面形貌;采用掠入射X射线衍射仪(德国Bruker D8 ADVANCE),使用入射角为2°的薄膜光路分析所得样品的晶体结构;利用稳态/瞬态荧光光谱仪

(Edinburgh FLS980) 对 PL 性能进行表征; 通过共焦拉曼光谱仪(HORIBA)对样品的晶体质量以及内部应力进行分析。

3 结果与讨论

图 1 是在不同溅射温度下得到的 Ga_2O_3 样品表面形貌与断面形貌 SEM 图。如图 1(a)、(b) 所示, 溅射温度为室温和 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下生长的 Ga_2O_3 样品具有相近的表面形态, 样品表面存在大量岛状晶粒。但是, 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下生长的 Ga_2O_3 薄膜晶粒变大, 这是由于溅射温度升高, 被溅射的粒子到达衬底后获得更大的迁移能量, 从而促进了晶粒生长。然而, 随着溅射温度提高到 $300\text{ }^\circ\text{C}$, Ga_2O_3 薄膜表

面出现较大尺寸的圆形颗粒, 这主要是由于在高温环境下, Ga_2O_3 发生热分解并受热动力学过程影响, 最终分离而形成金属 Ga 团簇^[15,17]。当溅射温度进一步升高到 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 如图 1(d) 所示, 样品表面出现纳米线形貌, Si(111) 衬底完全被 Ga_2O_3 纳米线覆盖。综上, 在高纯 Ar 气环境下, 样品的形貌差异与不同溅射温度下 Ga_2O_3 生长机理有关。当溅射温度达到临界温度, Ga_2O_3 在高温缺氧环境下发生热分解, 分离成金属 Ga 团簇, 进而发生自催化形成纳米结构。为了验证 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 是实现薄膜向纳米线的转变温度, 故此继续升高沉积温度达到 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 发现在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下样品表面为纳米线, 如图 1(d-1) 插图所示。

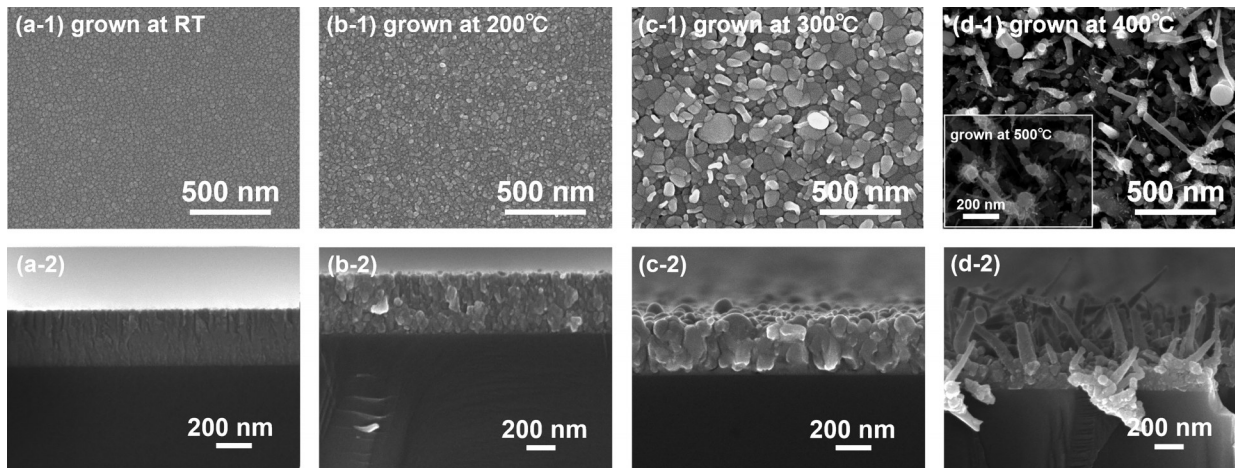


图 1 不同溅射温度 Ga_2O_3 样品的表面形貌与断面形貌 SEM 图。(a) 室温; (b) $200\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $300\text{ }^\circ\text{C}$; (d) $400\text{ }^\circ\text{C}$ 。

Fig.1 SEM images for the surface morphology and section shape of Ga_2O_3 samples grown at different sputtering temperatures. (a) Room temperature. (b) $200\text{ }^\circ\text{C}$. (c) $300\text{ }^\circ\text{C}$. (d) $400\text{ }^\circ\text{C}$.

图 2 为不同溅射温度下 Ga_2O_3 的 XRD $2\theta-\omega$ 扫描图线。在 $2\theta=28.44^\circ$ 附近的衍射峰对应于 Si 衬底的 (111) 晶面, 由于采用掠入射测试法, 所探测到的 Si(111) 衍射峰相对较弱。与 Ga_2O_3 的 PDF# 41-1103 和 PDF#43-1013 卡片相比对, 从图 2 可以观察到, 在室温下生长的 Ga_2O_3 薄膜存在 (311)、(-203)、(119) 取向的衍射峰。在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下生长的 Ga_2O_3 , 出现对应于 (-710) 晶面的新衍射峰, 并且其表现出良好的择优取向性。在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下生长的 Ga_2O_3 存在 (-203)、(003)、(020)、(-710) 取向的衍射峰, 且沿 (-710) 晶面择优生长, 并且其 (-710) 衍射峰强度高于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下生长的 Ga_2O_3 衍射强度, 这说明提高溅射温度有利于使粒子获得更大的迁移能量, 从而表现出更强的择优生长趋势。在溅射温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, XRD 图谱中出现了对应于晶面 (-110)、(-202)、(111)、(-313)、(-221)

的多个新衍射峰, 这可能是因为向纳米结构转变生长的过程中, 粒子趋于多种晶格位置迁移, 导致纳米结构的结晶面增多, 取向性降低。

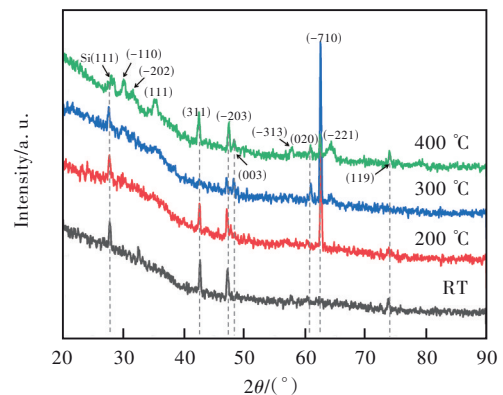


图 2 不同溅射温度下制备的 Ga_2O_3 样品的 XRD 谱
Fig.2 XRD spectra of Ga_2O_3 samples prepared at different sputtering temperatures

图 3 是紫外光激发下获得的 Ga_2O_3 样品室温荧光发射 (PL) 光谱, 其插图为荧光激发 (PLE) 光谱。从 PLE 光谱中可以看出在 280 nm 时具有最强的激发效果, 故选择 280 nm 为紫外激发获得 Ga_2O_3 的 PL 光谱。从 PL 光谱中可以看到, 发光谱中有一个很宽的紫外到蓝光波段的不对称发光区域, 在室温及 200, 300, 400 °C 下生长的 Ga_2O_3 发射峰分别位于 335, 333, 333, 330 nm, 这可能是由于

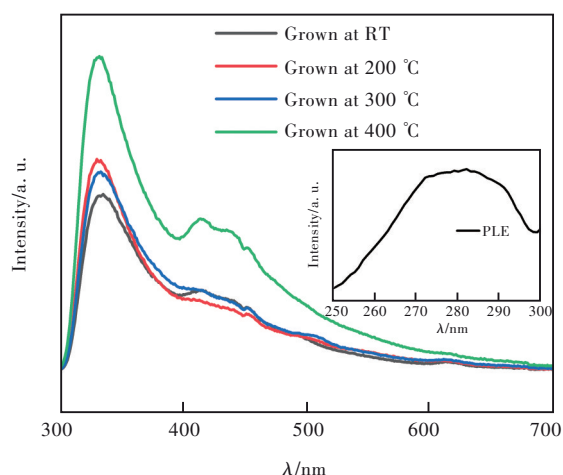


图 3 280 nm 激发的不同溅射温度的 Ga_2O_3 样品的室温 PL 光谱, 插图为 PLE 光谱。

Fig.3 Room-temperature PL spectra of Ga_2O_3 samples with different sputtering temperatures excited at 280 nm, its illustration is a PLE spectrum.

各种缺陷引起的多重发射^[18]。溅射温度对 Ga_2O_3 样品结构缺陷有显著影响。在 200~400 °C 下生长 Ga_2O_3 的 PL 强度明显高于在室温下生长的 Ga_2O_3 , 这可能是由于室温下生长 Ga_2O_3 存在高密度缺陷, 提高溅射温度有利于增强 Ga_2O_3 薄膜的结晶性能, 从而降低其缺陷密度, 增强 PL 性能^[19]。然而, 在 300 °C 下生长的 Ga_2O_3 样品的 PL 强度略低于 200 °C 下生长的 Ga_2O_3 样品的 PL 强度, 该样品薄膜表面出现的较大圆形颗粒使入射激光发生漫反射^[20], 从而削弱了样品的 PL 强度。随着溅射温度进一步升高到 400 °C, Ga_2O_3 纳米线的 PL 强度显著增强了一倍, 这主要归功于纳米结构具有更大的比表面积^[21]。此外, 由于纳米结构中存在量子尺寸效应, 其 PL 峰位发生了轻微蓝移^[22-23]。

利用高斯拟合进一步分析 Ga_2O_3 样品的光致发光光谱, 结果如图 4 所示。PL 光谱可以分为紫光、蓝光、绿光区域的 4 个分峰。紫外区域的发光峰 I 和峰 II 与束缚激子的复合有关, 由施主能级上的一个电子和受主能级上的一个空穴形成的一对束缚激子, 两者复合从而发射出一个光子^[24-25]。溅射温度升高后, 更有利于形成微纳结构, 由于纳米结构具有量子尺寸效应^[26], 从而使得施主和受主能级上更多的电子和空穴被捕获到导带和价带上, 被捕获的电子与空穴在更高能级上复合, 导致

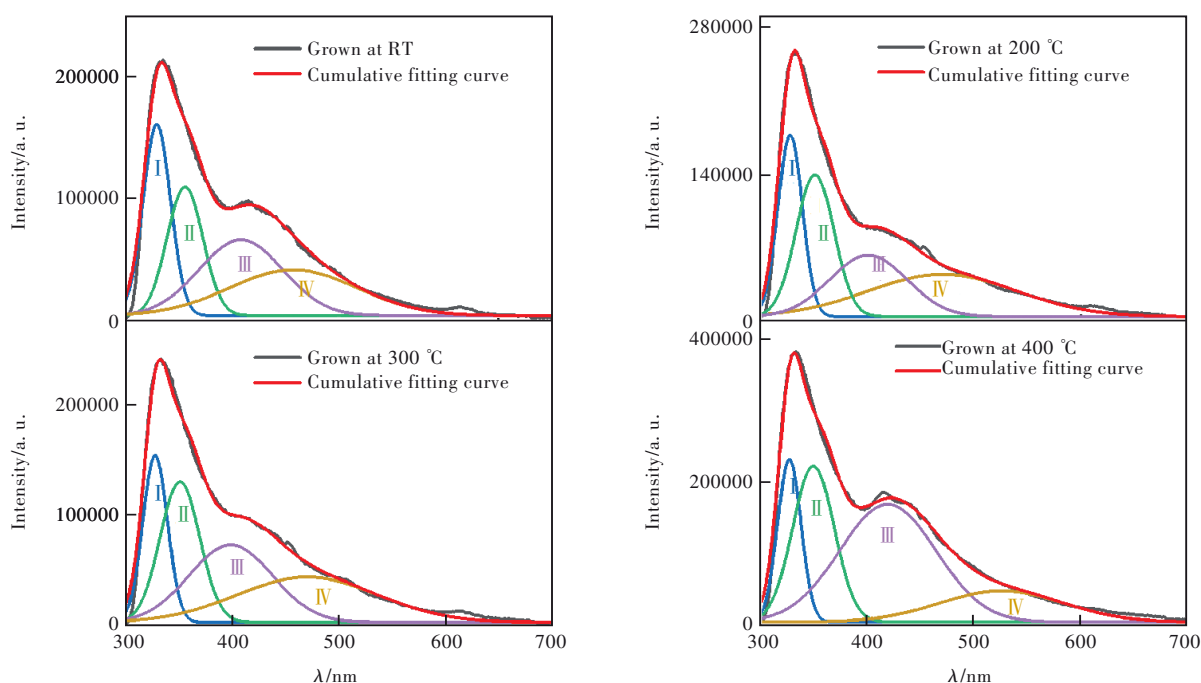


图 4 280 nm 激发的不同溅射温度的 Ga_2O_3 样品的室温 PL 光谱高斯拟合

Fig.4 Room-temperature PL spectroscopic Gaussian fitting plot of Ga_2O_3 samples with different sputtering temperatures excited at 280 nm

紫外发射峰强度增强。一般情况下,晶体质量的提高会使本征发射增强。为了进一步分析 Ga_2O_3 紫外区域发光峰,对其紫外区域发光峰峰面积进行了统计分析,发现在室温下生长的 Ga_2O_3 峰 I 和峰 II 的总面积达到 9.53×10^6 a. u., $200 \sim 400$ °C 下的 Ga_2O_3 紫外区域峰 I 和峰 II 的总面积分别达到 11.04×10^6 , 10.29×10^6 , 16.86×10^6 a. u., 相比于室温下 Ga_2O_3 紫外区域峰面积分别提高了 15.8%、8.0%、76.9%。室温溅射 Ga_2O_3 样品的光谱中峰 I 和峰 II 位于 328.95 nm (3.77 eV) 和 355.43 nm (3.49 eV), 其他温度下溅射 Ga_2O_3 样品与室温相比而言,峰 I 和峰 II 发生轻微蓝移。自捕获激子重组引起的 PL 峰的位移通常受晶粒尺寸的影响。在 400 °C 下,峰 I 和峰 II 分别位于 325.90 nm (3.80 eV) 和 348.53 nm (3.56 eV), 随着晶粒尺寸的减小,量子约束效应就会增强^[27]。蓝色发光峰 III 可以归因于施主上的捕获电子与受主上的捕获空穴之间的重组。施主可由 O 空位和 Ga 间隙形成,受主由 Ga 空位和 Ga-O 空位对组成^[22]。在 400 °C 下生长的 Ga_2O_3 纳米线的蓝色发光峰 (1.87×10^7 a. u.) 相比于其他温度下生长的 Ga_2O_3 薄膜蓝色发光峰提高了一个数量级,这主要是由于纳米结构在高温环境中受动力学影响,其内部可能存在大量的 O 空位^[18, 28]。根据 Liang 等的研究^[18]发现,蓝色发光峰与 O 空位缺陷有关,对 Ga_2O_3 薄膜及 Ga_2O_3 纳米线的 PL 光谱开展研究,发现在高温下生长 Ga_2O_3 纳米线,大量的 O 空位更容易被生产出来。绿色发光峰 IV 主要是由于施主中的一个电子被受主上的一个空穴捕获,形成一个被捕获的激子。有研究表明,绿色发光峰可能是由于 O 间隙缺陷引起^[29, 30]。根据图 4,在 400 °C 下绿色发光峰(相对于蓝色发光峰)减弱,这与 O 间隙的减少和 O 空位的增加有关^[31-33]。在低温富氧环境中,绿色发光增加;而在高真空高温缺氧时,蓝色发光增加^[29, 32]。关于 Ga_2O_3 样品的绿色发光机理有待进一步研究和阐明。

图 5 为 Ga_2O_3 材料在室温环境中利用 488 nm 波长激发所得到的 Raman 光谱。在不同的波数位置观察到 Ga_2O_3 振动模式分别位于 197.2 , 300.31 , 434.74 , 520 , 619.44 , 690.4 , 708.41 cm^{-1} , 均为 Ga_2O_3 典型的拉曼振动模式^[34-35]。其中,位于 520 cm^{-1} 处的峰与生长过程中使用的 Si 衬底的横光(TO)相匹配^[36]。 Ga_2O_3 一般表现出 15 种拉曼模

式和 12 种红外模式,可划分为三种模式^[21, 36]:低频模(200 cm^{-1} 以下)、中频模($300 \sim 500$ cm^{-1})、高频模($500 \sim 700$ cm^{-1})。低频模(197.2 cm^{-1})与氧化镓四面体/八面体链的释放和平移有关,中频模(300.31 , 434.74 cm^{-1})是由于 GaO_6 六面体的变形导致,而位于高频模(520 , 619.44 , 690.4 , 708.41 cm^{-1})的峰主要由 GaO_4 四面体的拉伸和弯曲产生。根据图 5,在室温及 200 , 300 °C 下生长得到的 Ga_2O_3 拉曼振动模式较少,且拉曼峰较宽,这是由材料中的无序性导致^[37]。当溅射温度为 400 °C 时,薄膜转化为纳米结构,出现了位于 434.74 cm^{-1} 和 619.44 cm^{-1} 的新拉曼振动模式,并且 Ga_2O_3 纳米结构的拉曼峰相比于 Ga_2O_3 薄膜的拉曼峰发生了 18 cm^{-1} 的蓝移。低维材料中声子频率的蓝移通常归因于尺寸限制效应^[35, 38],由于纳米结构中存在较大的比表面积,故存在不可忽略的内部应变,从而发生蓝移。由于纳米线不同生长方向导致不同的表面重建与变化,从而具有不同大小与方向的内部应变,因此造成不同拉曼峰的偏移不同。

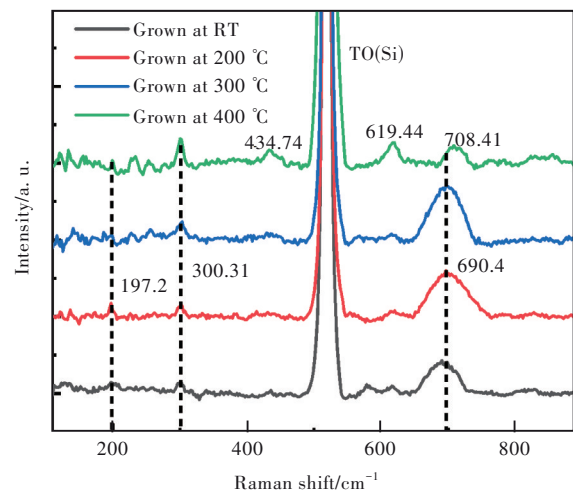


图 5 不同溅射温度下 Ga_2O_3 样品在室温环境中的 Raman 光谱

Fig.5 Room-temperature Raman spectra of Ga_2O_3 samples with different sputtering temperatures

4 结 论

本文利用高真空射频磁控溅射技术沉积 Ga_2O_3 薄膜,并研究了溅射温度对 Ga_2O_3 微观结构与光学性能的影响。得到以下结论:(1) Ga_2O_3 薄膜受高温作用发生热分解,形成金属 Ga 团簇,进而诱导 Ga_2O_3 纳米线自催化生长。(2) Ga_2O_3 薄膜在 $300 \sim 700$ nm 波长范围内显示出 4 个位于紫光、蓝光、绿光区域的发射峰。 Ga_2O_3 纳米结构由于具

有较大的比表面积,其PL强度相比于薄膜显著增强,并且量子尺寸效应导致PL峰位发生轻微蓝移。(3)低温下获得的Ga₂O₃薄膜拉曼振动模式较少,且拉曼峰较宽,晶体缺陷密度高;而Ga₂O₃纳米结构生长方向诱导内部应变,位于高频模的拉曼峰相比于薄膜中的拉曼峰发生18 cm⁻¹的蓝移。

本研究在高真空无氧气氛中,通过调节衬底

温度实现了薄膜向纳米线的转变,为后续高效、低成本制备Ga₂O₃纳米线提供了新的思路与解决办法。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220131>.

参 考 文 献:

- [1] KUMAR S, SINGH R. Nanofunctional gallium oxide (Ga₂O₃) nanowires/nanostructures and their applications in nanodevices [J]. *Phys. Status Sol. -Rapid Res. Lett.*, 2013, 7(10): 781-792.
- [2] XU J J, ZHENG W, HUANG F. Gallium oxide solar-blind ultraviolet photodetectors: a review [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(29): 8753-8770.
- [3] ZHANG F B, SAITO K, TANAKA T, *et al.* Structural and optical properties of Ga₂O₃ films on sapphire substrates by pulsed laser deposition [J]. *J. Crystal Growth*, 2014, 387: 96-100.
- [4] LV Y, MA J, MI W, *et al.* Characterization of β-Ga₂O₃ thin films on sapphire (0001) using metal-organic chemical vapor deposition technique [J]. *Vacuum*, 2012, 86(12): 1850-1854.
- [5] HU D Q, WANG Y, ZHUANG S W, *et al.* Surface morphology evolution and optoelectronic properties of heteroepitaxial Si-doped β-Ga₂O₃ thin films grown by metal-organic chemical vapor deposition [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(3): 3122-3127.
- [6] SASAKI K, HIGASHIWAKI M, KURAMATA A, *et al.* Growth temperature dependences of structural and electrical properties of Ga₂O₃ epitaxial films grown on β-Ga₂O₃ (010) substrates by molecular beam epitaxy [J]. *J. Crystal Growth*, 2014, 392: 30-33.
- [7] LIU X Z, GUO P, SHENG T, *et al.* β-Ga₂O₃ thin films on sapphire pre-seeded by homo-self-templated buffer layer for solar-blind UV photodetector [J]. *Opt. Mater.*, 2016, 51: 203-207.
- [8] VU T K O, LEE D U, KIM E K. The effect of oxygen partial pressure on band gap modulation of Ga₂O₃ grown by pulsed laser deposition [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 806: 874-880.
- [9] ARORA K, GOEL N, KUMAR M, *et al.* Ultrahigh performance of self-powered β-Ga₂O₃ thin film solar-blind photodetector grown on cost-effective Si substrate using high-temperature seed layer [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(6): 2391-2401.
- [10] MOBTAKERI S, AKALTUN Y, ÖZER A, *et al.* Gallium oxide films deposition by RF magnetron sputtering; a detailed analysis on the effects of deposition pressure and sputtering power and annealing [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(2): 1721-1727.
- [11] MENG Y J, GAO Y Q, CHEN K Y, *et al.* Annealing induced phase transition and optical properties of Ga₂O₃ thin films synthesized by sputtering technique [J]. *Optik*, 2021, 244: 167515.
- [12] WANG J, YE L J, WANG X, *et al.* High transmittance β-Ga₂O₃ thin films deposited by magnetron sputtering and post-annealing for solar-blind ultraviolet photodetector [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 803: 9-15.
- [13] 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]. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117(8): 4194-4200.
- [14] ALHALAILI B, BUNK R, VIDU R, *et al.* Dynamics contributions to the growth mechanism of Ga₂O₃ thin film and NWs enabled by Ag catalyst [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(9): 1272-1-13.
- [15] PARK S Y, LEE S Y, SEO S H, *et al.* Self-catalytic growth of β-Ga₂O₃ nanowires deposited by radio-frequency magnetron sputtering [J]. *Appl. Phys. Express*, 2013, 6(10): 105001-1-4.
- [16] CHOI K H, KANG H C. Structural and optical evolution of Ga₂O₃/glass thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering [J]. *Mater. Lett.*, 2014, 123: 160-164.
- [17] LEE S Y, KANG H C. Synthesis and characterization of β-Ga₂O₃ nanowires on amorphous substrates using radio-frequency

- powder sputtering [J]. *J. Crystal Growth*, 2015, 412: 25-30.
- [18] LIANG C H, MENG G W, WANG G Z, *et al.* Catalytic synthesis and photoluminescence of β -Ga₂O₃ nanowires [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(21): 3202-3204.
- [19] CAO Q, HE L N, FENG X J, *et al.* Effect of annealing on the structural and optical properties of β -Ga₂O₃ films prepared on gadolinium gallium garnet (110) by MOCVD [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(1): 830-835.
- [20] XIANG J, LI S L, SUN Z B, *et al.* Efficient white light emission from Ga/Ga₂O₃ hybrid nanoparticles [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(21): 2100675-1-8.
- [21] HU D Q, ZHUANG S W, DONG X, *et al.* Growth and properties of one-dimensional β -Ga₂O₃ nanostructures on *c*-plane sapphire substrates [J]. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2018, 75: 31-35.
- [22] BINET L, GOURIER D. Origin of the blue luminescence of β -Ga₂O₃ [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1998, 59(8): 1241-1249.
- [23] WU X C, SONG W H, HUANG W D, *et al.* Crystalline gallium oxide nanowires: intensive blue light emitters [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 328(1-2): 5-9.
- [24] WANG Y S, DICKENS P T, VARLEY J B, *et al.* Incident wavelength and polarization dependence of spectral shifts in β -Ga₂O₃ UV photoluminescence [J]. *Sci. Rep.*, 2018, 8(1): 18075-1-7.
- [25] 马征征, 董鑫, 庄仕伟, 等. 退火对 Ga₂O₃ 薄膜特性的影响 [J]. *发光学报*, 2017, 38(5): 606-610.
MA Z Z, DONG X, ZHUANG S W, *et al.* Effect of annealing on Ga₂O₃ film [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(5): 606-610. (in Chinese)
- [26] ZALFANI M, VAN DER SCHUEREN B, MAHDOUANI M, *et al.* ZnO quantum dots decorated 3DOM TiO₂ nanocomposites: symbiose of quantum size effects and photonic structure for highly enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2016, 199: 187-198.
- [27] KUMAR M, KUMAR V, SINGH R. Diameter tuning of β -Ga₂O₃ nanowires using chemical vapor deposition technique [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, 12(1): 184-1-10.
- [28] 马海林, 李艳. 催化剂对热蒸发 CVD 法生长 β -Ga₂O₃ 纳米材料的结构及发光特性的影响 [J]. *发光学报*, 2013, 34(6): 716-720.
MA H L, LI Y. Influence of catalyst on the structure and photoluminescence of β -Ga₂O₃ nano-material by thermal evaporation [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(6): 716-720. (in Chinese)
- [29] DEAK P, HO Q D, SEEMANN F, *et al.* Choosing the correct hybrid for defect calculations: a case study on intrinsic carrier trapping in β -Ga₂O₃ [J]. *Phys. Rev. B*, 2017, 95(7): 075208-1-11.
- [30] HO Q D, FRAUENHEIM T, DEAK P. Origin of photoluminescence in β -Ga₂O₃ [J]. *Phys. Rev. B*, 2018, 97(11): 115163.
- [31] VÍLLORA E G, YAMAGA M, INOUE T, *et al.* Optical spectroscopy study on β -Ga₂O₃ [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, 41(6A): L622-L625.
- [32] ONUMA T, FUJIOKA S, YAMAGUCHI T, *et al.* Polarized Raman spectra in β -Ga₂O₃ single crystals [J]. *J. Crystal Growth*, 2014, 401: 330-333.
- [33] COOKE J, GHADBEIGI L, SUN R J, *et al.* Synthesis and characterization of large-area nanometer-thin β -Ga₂O₃ films from oxide printing of liquid metal gallium [J]. *Phys. Status Sol. (A)-Appl. Mater. Sci.*, 2020, 217(10): 1901007.
- [34] LIU B, GU M, LIU X L. Lattice dynamical, dielectric, and thermodynamic properties of β -Ga₂O₃ from first principles [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(17): 172102-1-3.
- [35] RAO R, RAO A M, XU B, *et al.* Blueshifted Raman scattering and its correlation with the [110] growth direction in gallium oxide nanowires [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98(9): 094312-1-5.
- [36] LAN Z H, LIANG C H, HSU C W, *et al.* Nanohomojunction (GaN) and nanoheterojunction (InN) nanorods on one-dimensional GaN nanowire substrates [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2004, 14(3): 233-237.
- [37] GONZALO A, NOGALES E, LORENZ K, *et al.* Raman and cathodoluminescence analysis of transition metal ion implanted Ga₂O₃ nanowires [J]. *J. Lumin.*, 2017, 191: 56-60.
- [38] ARORA A K, RAVINDRAN T R, REDDY G L N, *et al.* Nature of confinement of phonons in nanocrystalline CVD diamond [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2001, 10(8): 1477-1485.



赵晶晶(1997-),女,山西晋中人,硕士研究生,2020年于大同大学获得学士学位,主要从事超宽禁带半导体材料的研究。

E-mail: 1509518959@qq.com



杨为家(1980-),男,广西桂平人,博士,副教授,硕士生导师,2016年于华南理工大学获得博士学位,主要从事 III V 族、氧化物薄膜材料与器件的研究。

E-mail: yangweijia5377@126.com



王海燕(1992-),女,广东广州人,博士,工程师,硕士生导师,2018年于华南理工大学获得博士学位,主要从事氮化物及氧化物半导体薄膜生长及器件制备的研究。

E-mail: wang_haiyan09@163.com