通过液态金属靶溅射沉积 Ga_2O_3 薄膜

Martins Zubkins[1*], Viktors Vibornijs[1], Edvards Strods[1], Edgars Butanovs[1], Liga Bikse[1], Mikael Ottosson[2], Anders Hallén[3], Jevgenijs Gabrusenoks[4], Juris Purans[1], Andris Azens[4]

[1]拉脱维亚大学固体物理研究所，Kengaraga 8，LV-1063 里加，拉脱维亚[2]化学系，Ångström实验室，Lägerhyddsvägen 1，SE 75120 乌普萨拉，瑞典[3]瑞典皇家理工学院，电气工程与计算机科学学院，P.O. Box Electrum 229，SE 16440，希斯塔-斯德哥尔摩，瑞典

[4]AGL Technologies SIA，Smerla 3，LV-1006 里加，拉脱维亚

*通讯作者：martins.zubkins@cfi.lu.lv

摘要

本文报告了采用反应性脉冲直流磁控溅射，以液态镓靶为源，在熔融石英（f）和 c 面蓝宝石（c）衬底上沉积非晶态和晶态 Ga_2O_3 薄膜的研究；衬底温度从室温（RT）变化至 800°C。沉积速率（在室温下于熔融石英上最高可达 37 nm/min，在 800°C 下于 c 面蓝宝石上为 5 nm/min）是文献中射频溅射数据的 2 至 5 倍。沉积在未加热衬底上的薄膜呈 X 射线非晶态。在衬底温度达到 500°C 时，开始出现清晰的 β- Ga_2O_3 X 射线衍射峰。在温度高于 600°C 时于 c 面蓝宝石上生长的薄膜具有外延特性。然而，较大的摇摆曲线半峰全宽值 ≈2.4–2.5° 表明存在缺陷。电子显微镜图像显示，薄膜微观结构致密且无空隙。成分分析表明，其化学计量比接近 Ga_2O_3，且未检测到杂质。可见光范围内较低的吸收率（<1%）及约 5 eV 的光学带隙，与文献中采用其他沉积方法制备的 Ga_2O_3 薄膜数据一致。

关键词：氧化镓、薄膜、磁控溅射、液态金属靶材

引言

氧化镓 (Ga_2O_3) 作为一种超宽禁带半导体 [1,2]，引起了广泛关注。它可结晶形成五种不同的相，其中热力学稳定性最高且技术相关性最强的是单斜 β 物相 [3,4]，，尽管人们对其他相[5–7] 和非晶涂层 [8–10]的兴趣也日益浓厚。其最具技术重要性的特性包括：由于带隙宽达约 4.9 eV，在紫外光谱范围内具有良好的透明性；高载流子迁移率（最高可达 200 cm^2/Vs）；高击穿场强（8 MV/cm）；以及优异的热稳定性和化学稳定性 [1]。实际应用包括日盲光电探测器、高压晶体管、大功率肖特基二极管、高温化学传感器，以及光电子器件中的透明导电体 [11–15]。

已知的 Ga_2O_3 薄膜沉积方法包括金属有机化学气相沉积[16]，、等离子体增强化学气相沉积 [17]，、分子束外延 [18]，、原子层沉积 [19]，、脉冲激光沉积 [20]，、电子束蒸发 [9]，，以及采用陶瓷 Ga_2O_3 靶材进行的射频（RF）磁控溅射（MS）[21]。尽管磁控溅射通常以能在严格控制且可重复的条件下制备高质量涂层而著称 [22–24]，，但射频溅射模式的缺点是溅射速率低得不切实际。此外，该技术存在规模化问题，因为射频电源的最大功率有限（仅为数千瓦量级）。

尽管溅射粒子的常见来源是固体靶材，但已有研究证明，也可以通过使用液态镓靶进行反应磁控溅射来沉积氮化镓薄膜 [25]。本研究采用液态镓靶进行反应脉冲直流磁控溅射，以沉积 Ga_2O_3 薄膜。本研究有两个目标：（i）确定能否建立并优化一种稳健的溅射工艺，使其沉积速率高于采用陶瓷靶材的射频溅射；（ii）验证薄膜成分、结构和光学性质是否符合化学计量比 Ga_2O_3。我们发现，可以制备出高度透明的非晶态和晶态 β-Ga_2O_3 涂层，其沉积速率是射频溅射典型速率的两到五倍。

实验细节

Ga_2O_3 薄膜是在 Ar/O_2气氛中，以镓金属靶材通过反应脉冲直流磁控溅射沉积制备的。由于镓的熔点为 29.8°C，溅射过程中靶材处于液态。为防止熔融金属从磁控溅射靶面流走，使用了一个盒状不锈钢靶材容器，其壁高 3 mm，底部晶面上加工有凹槽（图 1(a) 和补充材料中的图 S1）。为防止液态镓收缩成岛状、导致靶材容器底板部分暴露于溅射之下，预先在靶材容器表面涂覆了一层碳促润湿层。靶材通过熔化金属镓

颗粒（PI-KEM，99.999%）制备而成，随后冷却靶材容器，使靶材在放置到磁控管上之前凝固。

使用配备平面平衡磁控管的 G500M.2物理气相沉积镀膜机（Sidrabe Vacuum有限公司）进行薄膜沉积。磁控管位于基片架下方，距离为 11 cm。冷却系统与常规固体靶材所用的相同，即通过流量为 ≈2.5 l/min、温度为 20°C 的水流冷却磁控管。在涡轮分子泵抽气腔室中，基底压力为 $\leq 7\times10^{-4}$ Pa。基底压力为 6.4×10^{-4} Pa 时的残余气体组成如图 S2 所示，其中约 92%（5.9×10^{-4} Pa）为 H_2O，2%（1.3×10^{-5} Pa）为 N_2, 2%（1.2×10^{-5} Pa）为 CO_2, 1%（1.0×10^{-5} Pa）为 O_2, 1%（7.0×10^{-6} Pa）为 H_2, ，其他气体的总污染量为 <2%。通过通入 30 sccm（标准立方厘米/分钟）的氩气，并部分关闭腔室与泵之间的节流阀，将工艺压力设定为 0.4 Pa。在 O_2（纯度为 99.999%）/Ar（纯度为 99.9999%）气氛中，以 150 W（1.3 W/cm^2）功率采用脉冲直流（80 kHz，t_{rev} = 2.5 μs）模式进行溅射。溅射气氛中的残余气体含量低于 0.3%。使用熔融石英（f-）（SPI Supplies）和 c 面蓝宝石（c-）（Biotain Crystal）作为基底，衬底温度在室温（RT）（即未进行主动加热）至 800°C 之间变化。选取少量分别在室温和 500°C 下沉积的样品，在空气中分别于 800°C 和 700°C 后退火 5 h，以确定沉积过程中加热与沉积后加热是否会造成薄膜性能差异。

通过光发射光谱法（OES）控制溅射过程，即通过反馈回路控制氧气流量，使比值 I_{proc}/I_{met} 保持恒定，其中 I_{proc} 和 I_{met} 分别是工艺模式和金属模式下镓417.2纳米发射线的强度。典型沉积周期的示例如图 1(b) 所示。工艺以金属模式启动（仅通入氩气），此时基底前方的挡板处于关闭状态。对靶材进行预处理，直至 I_{met} 变为恒定值。随后通入氧气，并手动增加氧气流量，将发射线强度降低至所需值 I_{proc}。接着将工艺锁定在 PID（比例-积分-微分）控制模式，以保持 I_{proc}/I_{met} 比值恒定。打开挡板，将薄膜沉积到基底上。在图 1(b) 所示的具体示例中，沉积期间的氧气流量约为 7.8 sccm。使用比值而非 I_{proc} 的原因，是为了在较长时间内获得更好的工艺重现性。虽然使用 I_{proc}的绝对值可以成功完成几个连续的沉积周期，但考虑 I_{met}能够补偿仪器因素造成的集光效率变化，例如，光学通道的保护窗在多个周期中逐渐被镀覆，或维护和检修导致腔室内部几何结构发生细微变化。因此，与单独使用 I_{proc} 相比，比值 I_{proc}/I_{met} 是一个更稳健的参数。

使用触针式轮廓仪（Veeco Dektak 150）和椭偏测量仪（Woollam RC2-XI）测量薄膜厚度，两种技术测得的厚度值相近。所有薄膜的厚度均在 60–780 nm 范围内。

采用配备布拉格–布伦塔诺 θ-2θ 几何结构和 600 W 铜阳极（Cu Kα 辐射，λ = 1.5406 Å）X射线管的 Rigaku MiniFlex600 X射线粉末衍射仪，通过X射线衍射（XRD）检测薄膜的晶体结构。使用 Philips MRD Pro衍射仪测量极图和摇摆曲线。该系统采用铜 Cu Kα 辐射，使用点聚焦和毛细管透镜，光束尺寸为 2 × 2 mm。分别使用 0.18 平行板准直器和石墨单色器作为初级和次级光学系统。针对 (– 401) 晶面测量了 PSI = 0–80°范围内的极图。

使用 Agilent Cary 7000分光光度计测量薄膜在 200–2000 nm 范围内的光学透射率和反射率。将样品以 6°角置于 P偏振光入射光束前，探测器置于样品后方 180°处以测量透射率，并置于样品前方 12°处以测量镜面反射率。

使用 ESCALAB 250Xi（ThermoFisher）仪器进行X射线光电子能谱法（XPS）测量，以确定薄膜成分。采用能量为 1486 eV 的 Al Kα X射线管作为激发源，分析样品区域的尺寸为 650 × 100 μm，分析器与样品表面的夹角为 90°。使用电子枪进行电荷补偿。光谱采集期间的基底压力优于 10^{-5} Pa。分析前，使用氩气团簇离子束（原子团簇尺寸为 150，能量为 4000 eV，面积为 2 × 2 mm）以相对于表面法线 30° 的入射角对样品进行 60 s 溅射清洁。

采用弹性反冲探测分析（ERDA），利用 36 MeV ^{127}I 入射离子和飞行时间探测，测定薄膜的化学纯度 [26]。

使用 Thermo Scientific Helios 5 UX 双束显微镜，通过扫描电子显微镜（SEM）对薄膜表面进行了表征。使用工作电压为 200 kV 的透射电子显微镜（TEM，Tecnai G20，FEI）进行截面研究。采用聚焦离子束（FIB）技术制备薄片。为在薄片制备过程中保护薄膜，在进行 FIB 处理前，先在表面镀覆一层厚度为 30 nm 的金层和一层厚度为 1.5 μm 的铂层。

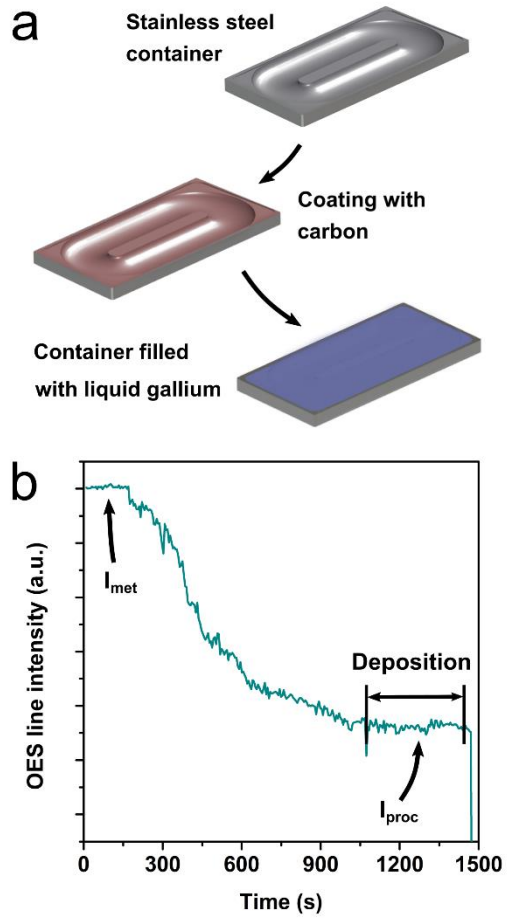


图1. (a) 靶材制备示意图；(b) 光发射光谱法控制沉积过程的示例，其中通过 PID 控制回路调节氧气流量，以控制镓417.2纳米发射线的强度。该循环从氩气中溅射开始（谱线强度 I_{met}）。随后加入氧气并增加流量，直至工艺谱线强度 I_{proc} 达到沉积所选定的 I_{proc}/I_{met} 水平，然后由 PID 控制在 I_{proc}/I_{met}，以便在基底上进行薄膜沉积。

结果与讨论

图 2 展示了在不同衬底温度下沉积于熔融石英和 c面蓝宝石上的薄膜的沉积速率随 I_{proc}/I_{met} 变化的情况，其中 I_{proc}/I_{met} 值越大，表示溅射气氛中的氧含量越低。对于图 2 所示的数据点，以最高 37 nm/min 的速率（I_{proc}/I_{met} = 0.69）沉积的薄膜具有很高的透明度。较高的 I_{proc}/I_{met} 值（因此沉积速率也较高）会形成明显欠氧化（具有光吸收性）的薄膜。

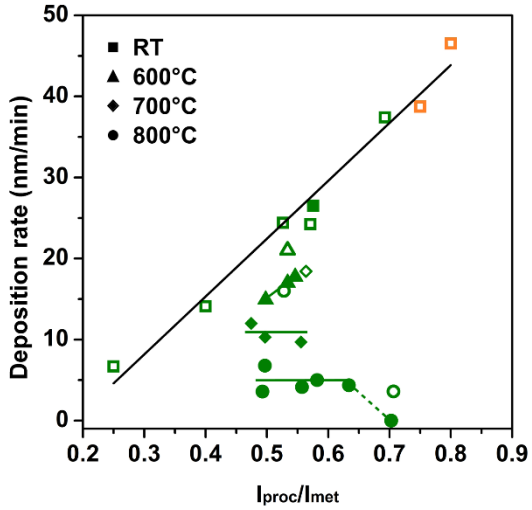


图 2. 在 Ar/O_2 气氛中，以金属镓靶进行光发射光谱控制溅射时，Ga_2O_3 薄膜的沉积速率随归一化 Ga 417.2 nm发射线强度（I_{proc}/I_{met}）的变化关系。基底温度分别为室温（方形）、600°C（三角形）、700°C（菱形）和 800°C（圆形），衬底为熔融石英（空心符号）或 c面蓝宝石（实心符号）。较大的 I_{proc}/I_{met} 值对应于溅射气氛中较低的氧含量。连接室温下石英和蓝宝石衬底上沉积速率数据点的直线（黑线），以及连接高温下蓝宝石衬底上沉积速率数据点的直线（绿线），仅用于引导视线。橙色符号表示氧化不足（具有光吸收性）的薄膜。

图 2 的主要结论如下：

（i）对于未加热的衬底，沉积速率随 I_{proc}/I_{met} 的变化趋势符合反应过程中沉积典型氧化物涂层时的预期，即降低溅射气氛中的氧含量会使沉积速率增加。沉积速率与 I_{proc}/I_{met}之间的线性关系表明：（a）溅射原子发出的、被光发射光谱检测到的光量，与溅射原子的数量成正比，因而也与到达基底的原子数量成正比；（b）在所研究的沉积条件范围内，可能破坏线性关系的高阶效应（例如光激发产额随 I_{proc}/I_{met}变化）可以忽略不计。

（ii）在现有统计范围内，未加热的熔融石英和 c面蓝宝石衬底的沉积速率没有差异。

(iii) 对于给定的 I_{proc}/I_{met}，沉积速率随衬底温度升高而降低，且降幅取决于衬底：尽管两种衬底的变化趋势相同，但对 c面蓝宝石的影响比对熔融石英更显著。由于溅射条件未变，且在任何温度下，原子到达两种衬底的到达速率相同，因此表面上看，

沉积速率降低的原因是原子黏附到衬底上的概率下降。衬底对沉积速率的影响究竟为何，尚待未来研究，不过我们注意到，本研究发现的一个差异是，生长在 c面蓝宝石上的薄膜具有外延结构，而生长在熔融石英上的薄膜则由取向各异的微晶组成（见下文的X射线衍射数据）。衬底温度产生的显著影响与射频溅射文献中的数据相符。Ga_2O_3 薄膜在 800°C 的 c面蓝宝石衬底上以 1 nm/min 的速率通过射频溅射沉积[27–30], , 与未加热玻璃衬底上薄膜的沉积速率为 15–22 nm/min 的报道形成鲜明对比 [31]。据报道，将硅衬底温度从 100°C 提高至 600°C，沉积速率会从约 20 nm/min 降至不足 10 nm/min[32]。

（iv）沉积速率与 I_{proc}/I_{met} 的关系曲线斜率随温度变化：衬底温度为室温时斜率最大（图 2 中的黑线），600°C 时斜率减小，而在 700°C 和 800°C 时，沉积速率实际上与 I_{proc}/I_{met} 无关（图 2 中的绿线）。同样，由于溅射条件不随温度变化，斜率的变化反映了限制沉积速率的因素发生了转变。室温下，沉积速率受原子到达基底的速率限制，因此，较大的 I_{proc}/I_{met} 带来更高的到达速率，进而提高沉积速率。随着衬底温度升高，原子到达速率的增加并未使沉积速率随 I_{proc}/I_{met} 同等幅度地提高（600°C 时），甚至完全没有提高（700°C 和 800°C 时）。这表明，限制沉积速率的因素正逐渐从原子的到达速率转变为原子附着在表面上的速率。

(v) 对于 c面蓝宝石，在衬底温度为 800°C 时，一旦 I_{proc}/I_{met} 超过某个特定值（约为 0.7），沉积速率便会骤降至几乎为零。由于无论衬底温度如何，溅射产额以及镓原子到达基底的速率都会随 I_{proc}/I_{met} 增大，因此沉积速率的下降表明，薄膜要在基底上形成需要达到某个最低氧化速率。如果氧化速率低于这一最低水平，到达的镓原子似乎会以超过其到达速率的速度从表面再蒸发。

(vi) 光学透明薄膜的沉积速率（在熔融石英上室温沉积时最高达 37 nm/min，在 c面蓝宝石上 800°C 沉积时为 5 nm/min）高于文献报道的射频溅射数据（分别为 22 和 1 nm/min）。除了缩短工艺时间外，较高沉积速率的另一项优势是薄膜纯度更高。溅射沉积薄膜的主要污染源（在氧化镓领域，这通常称为非故意掺杂[1]）是基底压力下腔室中存在的残余气体分子。在给定基底压力下，这些分子到达基底的速率恒定时，镓原子较高的到达速率意味着生长薄膜中每个入射镓原子所对应的污染物更少。

图 3 显示了沉积态和后退火薄膜的X射线衍射图谱。在室温下沉积于熔融石英和 c面蓝宝石 衬底上的薄膜均为X射线非晶态（图 3(a,b)）；然而，熔融石英上的薄膜在 29° 至 39° 之间呈现出一个宽而较弱、但仍可检测到的X射线衍射带（补充材料中的图 S3）。文献 [29,31] 报道的类似X射线衍射特征被认为是 β-Ga_2O_3，结晶起始的表现，这表明即使在室温下沉积的、主要呈非晶态的薄膜中，也可能存在尺寸非常小的微晶。

对于沉积在熔融石英上的薄膜，可清晰检测到的结晶始于500°C至600°C之间（图3(a)）。根据ICDD卡片01-087-1901，≈30.5°处的衍射峰可归属于β-Ga_2O_3相的(400)面或(−401)面。当沉积温度升至700°C及以上时，该衍射峰变得略微不对称（在较小角度一侧出现肩峰），并在19°和32°处分别出现其他低强度衍射峰(−201)和(002)，表明织构略有变化。不对称峰形最可能是来自多个晶面的信号叠加所致，即(400)、(−401)或(110)面。在室温下沉积的X射线非晶薄膜可通过后退火实现结晶（图3(a)）；然而，这些薄膜的织构不同于在较高温度（≥ 600°C）下沉积的薄膜：退火薄膜中的(002)衍射峰更强，且与≈30.5°处的衍射峰强度相当，而(−201)衍射峰则不存在。

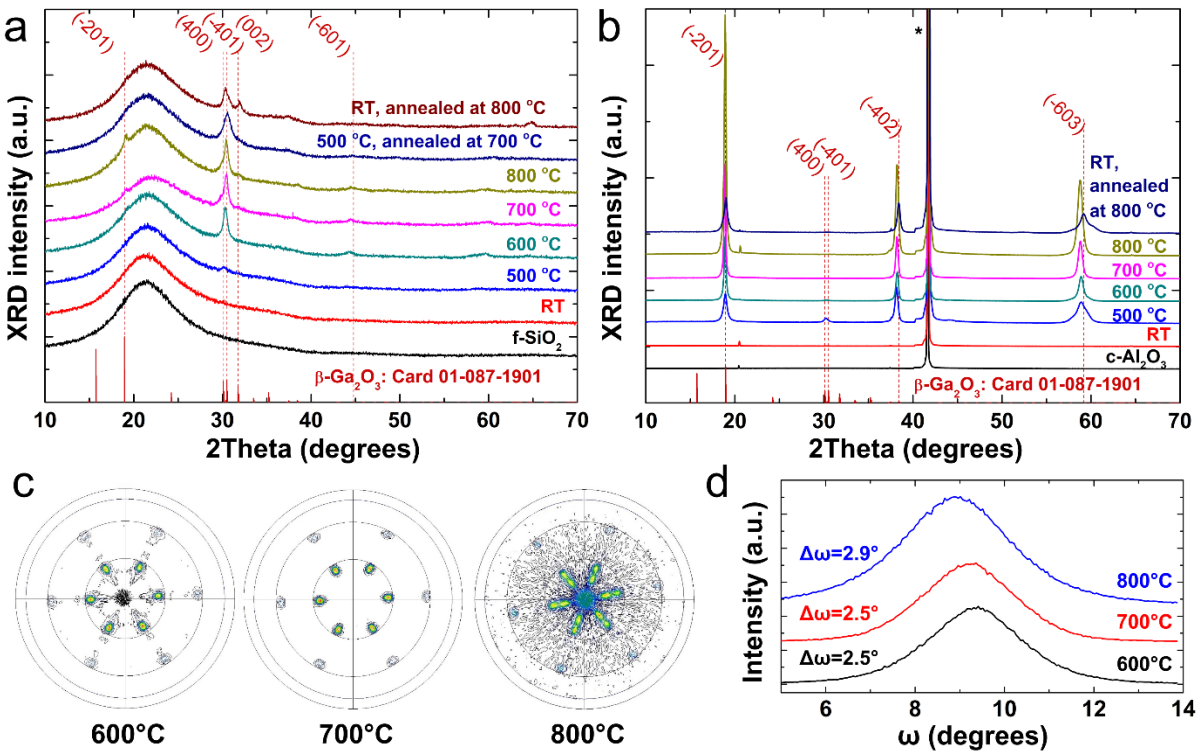


图3. 不同温度下，沉积态和后退火Ga_2O_3 薄膜在(a)熔融石英和(b)c面蓝宝石衬底上的X射线衍射图，包括衬底的信号。单斜相β-Ga_2O_3（ICDD卡片01-087-1901）的布拉格峰角度以红色竖线标示。

c面蓝宝石衬底的(006)衍射峰以*标示。（c）展示了(−401)面的极图，（d）展示了沉积在c面蓝宝石上、衬底温度为600°C、700°C和800°C的薄膜的(–201)衍射峰ω 扫描图。薄膜沉积时的 $I_{proc}/I_{met} \approx 0.5$。

对于沉积在 c面蓝宝石上的薄膜，其结晶起始温度与沉积在熔融石英上的薄膜相近，即在衬底温度达到 500°C 及以上时，便可清晰检测到 β-Ga_2O_3 物相的 X射线衍射峰（图 3(b)）。图 3(c) 中的极图显示出六重对称性，表明在 600°C、700°C 和 800°C 下沉积的薄膜实现了外延生长。然而，图 3(d) 中约为 2.4–2.5° 的摇摆曲线半峰全宽（FWHM）值表明薄膜中存在缺陷和孪晶。未观察到 FWHM 值与沉积温度之间存在明显关联。

通过电子显微镜获得的晶态 β-Ga_2O_3 薄膜的表面形貌和截面图像如图 4 所示。在 700°C 下沉积于熔融石英上的薄膜，其表面呈现出颗粒状特征，边缘锐利、形状不规则，平均尺寸小于 100 nm。当薄膜在 800°C 下生长时，表面明显变得更加平滑。生长于 c面蓝宝石上的薄膜呈现出平滑、无孔的表面形貌，图像中仍可见一些扁平且形状不规则的特征。截面图像显示出致密结构。在 700°C 下分别于熔融石英和 c面蓝宝石上制备的 β-Ga_2O_3 薄膜具有高度结晶性；然而，熔融石英上薄膜的晶粒略有取向偏差，而 c面蓝宝石上薄膜则清晰地呈现出特定的晶体学方向，表明其为取向生长。在这种情况下，测得的面间距为 4.7 Å，与 β-Ga_2O_3 在蓝宝石 (0001) 衬底上的 [−201] 生长方向吻合良好 [33]。

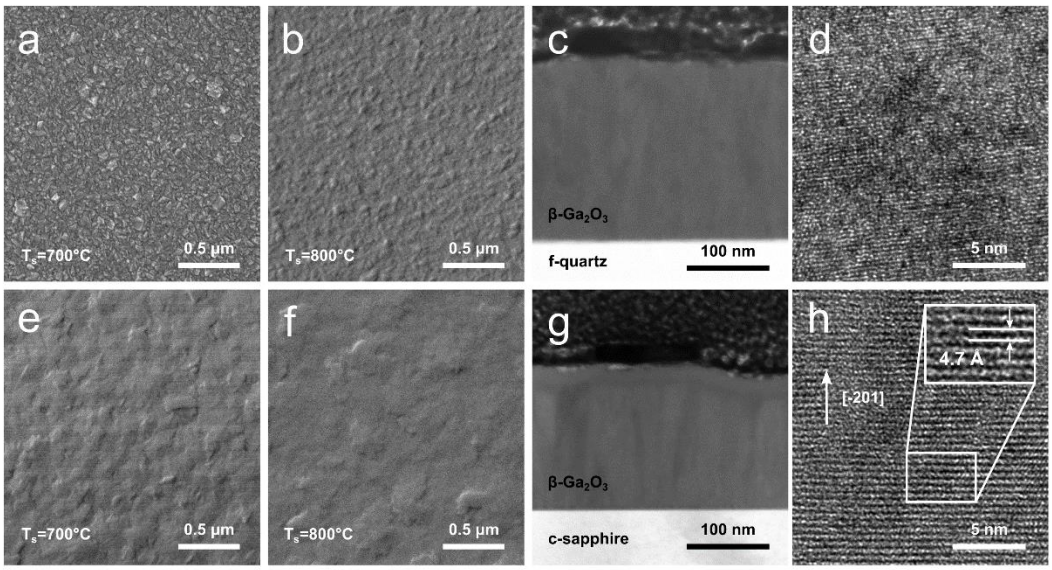


图 4. 在 (a, b) 熔融石英和 (e, f) c面蓝宝石上，于 (a, e) 700°C 和 (b, f) 800°C 下制备的 β-Ga_2O_3 薄膜的扫描电子显微镜图像，以及在 (c) 熔融石英和 (g) c面蓝宝石上制备的薄膜截面薄片图像

在 700°C 下。700°C 下制备的 β-Ga_2O_3 薄膜在 (d) 熔融石英和 (h) c面蓝宝石上的横截面（薄片）HR-TEM 图像。(h) 中的插图显示了生长方向和测得的晶格间距。薄膜沉积时的 $I_{proc}/I_{met} \approx 0.5$。

薄膜的成分通过X射线光电子能谱和ERDA测量进行了验证。对室温下沉积于熔融石英上的Ga_2O_3薄膜进行全谱扫描（图5(a)），结果显示仅存在Ga和O，其Ga/O原子比与Ga_2O_3 化合物的原子比十分接近，且未检测到可能的污染物峰。在熔融石英和c面蓝宝石衬底上较高温度制备的薄膜也获得了类似的X射线光电子能谱结果。图5(b)显示了在700 °C、$I_{proc}/I_{met} \approx 0.5$条件下生长于c面蓝宝石上的样品的ERDA结果。图中给出了能量（x轴）和飞行时间（y轴）探测器所探测到的符合粒子计数。出于实际考虑，y轴采用反向标度，这意味着在ERDA图中，氧等低质量离子的飞行时间最长。从薄膜表面逸出的粒子能量最高，而来自较深层的粒子能量较低，这是由于它们穿过薄膜时发生了能量损失；此外，入射初级碘离子的能量也会降低，因为它们必须深入薄膜内部。由于能量与飞行时间倒数的平方成正比，以这种方式绘制数据会使不同元素呈现方根形轨迹。来自表面的粒子位于各轨迹的右上方。图中仅显示了四种元素：氧、铝、镓和碘。测量过程中，碘计数在光谱中逐渐增加，因为先前入射的碘入射粒子会变成反冲粒子。因此，碘并非来自沉积态薄膜。O和Ga均存在于表面，而Al轨迹从样品较深处开始，因为它来自衬底。Ga/O比表明薄膜存在约1–2原子%的氧缺陷，但这仍处于潜在校准误差范围内。薄膜厚度估计约为200 nm，与轮廓仪的测量结果十分吻合。

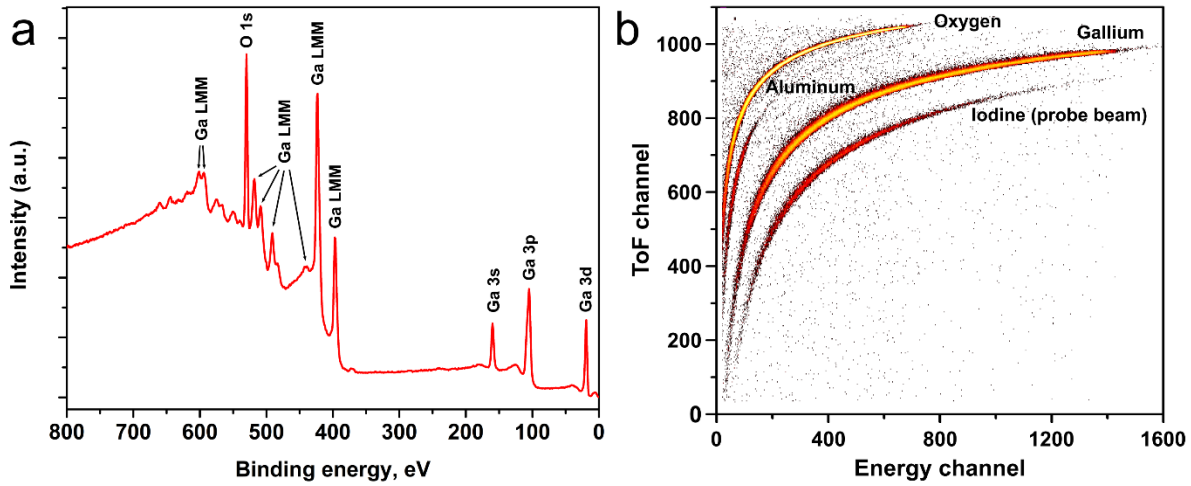


图5。（a）室温下沉积在熔融石英上的Ga_2O_3 薄膜的X射线光电子能谱全谱扫描，显示其元素组成；（b）在700°C下沉积于c面蓝宝石上的β-Ga_2O_3 薄膜的ERDA能谱，I_{proc}/I_{met} = 0.5。

图6(a)显示了选定样品中沉积态Ga_2O_3 薄膜在熔融石英和c面蓝宝石衬底上的透射率及镜面反射光谱，波长范围为200至2000 nm。平均透射率为80%至85%，主要受~15–20%的反射率限制。c面蓝宝石上薄膜的干涉条纹振幅较低，这很可能是因为薄膜与衬底的折射率似乎相近。图6(b)展示了薄膜在较窄波长范围（200–350 nm）内的吸收率光谱。对于两种衬底类型，均观察到随沉积温度升高而产生轻微蓝移。本研究中其他薄膜的吸收率光谱见图S4和S5。对于所有在$I_{proc}/I_{met} \leq 0.7$条件下沉积的样品，其可见光范围内的吸收率保持较低（< 1%），这对于化学计量比Ga_2O_3 薄膜而言是典型特征。尝试提高沉积速率（具体而言，在$I_{proc}/I_{met} > 0.7$和室温条件下沉积薄膜）后，得到了一种吸收率较高的亚化学计量比Ga_2O_{3-x} 薄膜（图S4）。

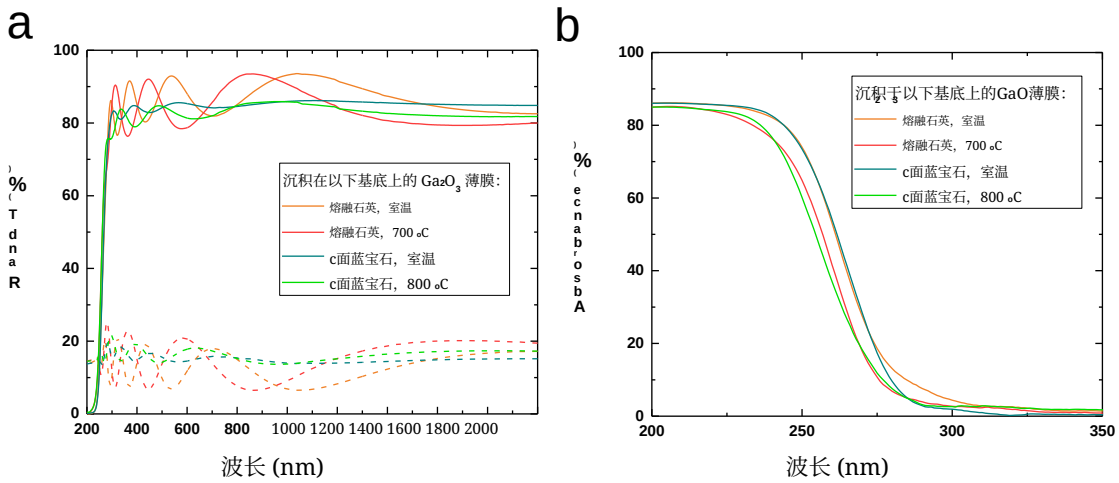


图 6. (a) 在不同温度下沉积于熔融石英和 c面蓝宝石衬底上的 Ga_2O_3 薄膜在 200–2000 nm 范围内的透射率 (T) 和镜面反射率 (R) 光谱（分别以实线和虚线表示）；(b) 相同薄膜在短波长范围内的吸光度光谱。薄膜沉积时的 $I_{proc}/I_{met} \approx 0.5$。

300 nm 以下吸收率急剧增加，这是 Ga_2O_3本征吸收开始所致。假设发生直接带隙跃迁，通过塔克图（图 S6(a)）估算出晶态和 X射线非晶薄膜的光学带隙 (E_g) 为 ~5.0–5.1 eV；该结果与采用相同方法得到的磁控溅射薄膜数值 [29,34,35] 相符。通过观察本征吸收边位移，通常可以间接评估薄膜物相和结构的变化。随着沉积温度升高，两种衬底上的薄膜 E_g 均略有增加（图 S6(b) ）。Ga_2O_3 的带隙可能受到化学计量比偏离的影响，即镓过量或氧缺乏 [1], ，也可能受到晶体取向各向异性的影响 [36]。

结论

我们证明了采用液态金属镓靶进行反应性脉冲直流磁控溅射，沉积化学计量比 Ga_2O_3 薄膜是可行的。金属镓会收缩成岛状，导致靶材容器部分区域未被覆盖并暴露于溅射之下，这一实际问题通过在不锈钢容器上预先涂覆一层碳促润湿层得到了解决。溅射过程中未遇到任何困难。在室温下于熔融石英上实现的最高沉积速率为 37 nm/min，在 800°C 下于 c面蓝宝石上实现的最高沉积速率为 5 nm/min，均高于文献中射频溅射对应的 22 和 1 nm/min。与文献中的射频溅射结果一致，我们发现沉积速率取决于衬底温度：原子黏附于基底的概率会随温度升高而显著降低；当衬底温度从室温升至 800°C 时，限制沉积速率的因素也逐渐从到达速率转变为原子黏附于表面的概率。我们认为沉积速率仍有进一步提高的空间，例如提高溅射功率并优化工艺参数。

在基底温度从室温到 500°C 的范围内，X射线衍射图中出现了一个特征，可能表明以非晶态薄膜为主的样品中存在少量 β-Ga_2O_3 微晶。在 500°C 时，开始出现明显的X射线衍射峰。在相同的溅射条件下，晶体结构取决于基底。对于熔融石英和c面蓝宝石，物相均为 β-Ga_2O_3 ，但熔融石英上检测到取向各异的微晶，而

在 c 面蓝宝石上，温度高于 600°C 时则会生长出具有单一取向的外延薄膜。这些薄膜致密，且表面随着基底温度升高而变得更加平滑。结构随温度变化的趋势与文献中其他沉积方法所得数据一致。我们的结果还表明，后退火或可替代沉积期间加热基底，从而获得晶态薄膜。

这些薄膜在可见光范围内的吸光度低于 1%。随着衬底温度升高，基本吸收边略有蓝移，这显然是因为薄膜中的缺陷较少。f-石英和 c面蓝宝石上的薄膜在光学带隙（~5.0–5.1 eV，根据Tauc图估算）方面未观察到差异。其光学性质与文献中报道的其他沉积方法所得数据一致。

利益冲突声明

作者声明以下财务利益/个人关系可能被视为潜在利益冲突：A. Azens、M. Zubkins、E. Butanovs 和 J. Purans（拉脱维亚大学固体物理研究所的申请人）已提交国家专利申请（编号 LVP2021000105）和欧洲专利申请（编号 EP22195507.3），目前均在审查中。

致谢

本研究获得欧洲区域发展基金项目 No. 1.1.1.1/20/A/057“功能性超宽带隙氧化镓和镓酸锌薄膜及新型沉积技术”的资助。作为卓越中心，拉脱维亚大学固体物理研究所获得欧盟地平线 2020框架计划 H2020-WIDESPREAD-01-2016-2017- TeamingPhase2 的资助，资助协议编号为 739508，项目为 CAMART2。谨此感谢乌普萨拉大学离子技术中心（ITC）对 ERDA测量提供的支持。

参考文献

[1] Y. Yuan、W. Hao、W. Mu、Z. Wang、X. Chen、Q. Liu、G. Xu、C. Wang、H. Zhou、Y. Zou、X. Zhao、Z. Jia、J. Ye、J. Zhang、S. Long、X. Tao、R. Zhang 和 Y. Hao，Fundam. Res. 1, 697（2021）。

[2] J. Shi、J. Zhang、L. Yang、M. Qu、D. C. Qi 和 K. H. Zhang，Adv. Mater. 33, 2006230 (2021)。

[3] S. J. Pearton、J. Yang、P. H. Cary、F. Ren、J. Kim、M. J. Tadjer 和 M. A. Mastro，Appl. Phys.Rev. 5, 011301 (2018)。

[4] M. Razeghi、J. Park、R. McClintock、D. Pavlidis、F. H. Teherani、D. J. Rogers、B. A. Magill、G. A. Khodaparast、Y. Xu、J. Wu 和 V. P. Dravid，Proc. SPIE 10533, 105330R (2018)。[5] E. Ahmadi 和 Y. Oshima，J. Appl. Phys. 126, 160901 (2019)。[6] M. Bosi、P. Mazzolini、L. Seravalli 和 R. Fornari，J. Mater. Chem. C 8, 10975 (2020)。[7] D. Yang、B. Kim、T. H. Eom、Y. Park 和 H. W. Jang，Electron. Mater. Lett. 18, 113 (2022)。

[8] J. Kim, T. Sekiya, N. Miyokawa, N. Watanabe, K. Kimoto, K. Ide, Y. Toda, S. Ueda, N. Ohashi, H. Hiramatsu, H. Hosono 和 T. Kamiya，NPG Asia Mater. 9, e359（2017）。

[9] S. Li, C. Yang, J. Zhang, L. Dong, C. Cai, H. Liang 和 W. Liu，《纳米材料》 10, 1760（2020）。

[10] H. Liang, S. Cui, R. Su, P. Guan, Y. He, L. Yang, L. Chen, Y. Zhang, Z. Mei 和 X. Du，《ACS光子学》 6, 351（2019）。

[11] Z. Chi, J. J. Asher, M. R. Jennings, E. Chikoidze 和 A. Pérez-Tomás，《材料》 15, 1164（2022）。

[12] S. J. Pearton、F. Ren、M. Tadjer 和 J. Kim，J. Appl. Phys. 124, 220901 (2018)。[13] M. Higashiwaki 和 G. H. Jessen，Appl. Phys. Lett. 112, 060401 (2018)。[14] K. Arora、N. Goel、M. Kumar 和 M. Kumar，《ACS光子学》 5, 2391 (2018)。

[15] A. Pérez-Tomás、E. Chikoidze、Y. Dumont、M. R. Jennings、S. O. Russell、P. Vales-Castro、G. Catalan、M. Lira-Cantú、C. Ton–That、F. H. Teherani、V. E. Sandana、P. Bove 和 D. J. Rogers，Mater. Today Energy 14, 100350 (2019)。

[16] G. Seryogin、F. Alema、N. Valente、H. Fu、E. Steinbrunner、A. T. Neal、S. Mou、A. Fine 和 A. Osinsky，Appl. Phys. Lett. 117, 262101 (2020)。

[17] H. Hu、C. Wu、N. Zhao、Z. Zhu、P. Li、S. Wang、W. Tang 和 D. Guo，Phys. Status Solidi 218, 2100076 (2021)。

[18] K. Sasaki、A. Kuramata、T. Masui、E. G. Villora、K. Shimamura 和 S. Yamakoshi，Appl. Phys.Express 5, 035502 (2012)。

[19] D. J. Comstock 和 J. W. Elam，Chem. Mater. 24, 4011 (2012)。

[20] S. Khartsev、N. Nordell、M. Hammar、J. Purans 和 A. Hallén， Phys. Status Solidi (B) 258, 2 (2021)。

[21] A. K. Saikumar、S. D. Nehate 和 K. B. Sundaram， ECS J. Solid State Sci. Technol. 8, Q3064 (2019)。

[22] W. D. Sproul， Vacuum 51, 641 (1998)。[23] P. J. Kelly 和 R. D. Arnell， Vacuum 56, 159 (2000)。[24] J. T. Gudmundsson， Plasma Sources Sci. and Technol. 29, 113001 (2020)。

[25] A. Prabaswara、J. Birch、M. Junaid、E. A. Serban、L. Hultman 和 C. L. Hsiao, Appl. Sci. 10, 3050 (2020)。

[26] Y. Zhang、H. J. Whitlow、T. Winzell、I. F. Bubb、T. Sajavaara、K. Arstila 和 J. Keinonen， Nucl.Instr. Phys. Res. B 149, 477 (1999)。

[27] C. V. Ramana, E. J. Rubio, C. D. Barraza, A. Miranda Gallardo, S. McPeak, S. Kotru, 和 J. T. Grant， J. Appl. Phys. 115, 043508（2014）。

[28] W. Cui, Q. Ren, Y. S. Zhi, X. L. Zhao, Z. P. Wu, P. G. Li， 和 W. H. Tang， J. Nanosci.Nanotechnol. 18, 3613（2018）。

[29] S. Li, S. Jiao, D. Wang, S. Gao， 和 J. Wang， J. Alloys Compd. 753, 186（2018）。[30] M. Ogita, K. Higo, Y. Nakanishi， 和 Y. Hatanaka， Appl. Surf. Sci. 175–176, 721（2001）。[31] K. H. Choi 和 H. C. Kang， Mater. Lett. 123, 160（2014）。[32] P. Marie, X. Portier， 和 J. Cardin， Phys. Status Solidi (A) 205, 1943（2008）。

[33] J. Ahman, G. Svensson, J. Albertsson, Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 52, 1336 (1996).

[34] J. Wang、L. Ye、X. Wang、H. Zhang、L. Li、C. Kong 和 W. Li， J. Alloys Compd. 803， 9（2019）。

[35] Y. Liao, S. Jiao, S. Li, J. Wang, D. Wang, S. Gao, Q. Yu, and H. Li, Crystal Engineering Communications 20, 133(2018).

[36] N. Ueda、H. Hosono、R. Waseda 和 H. Kawazoe， Appl. Phys. Lett. 71， 933（1997）。