

## 學士專題討論

室溫液態金屬製備大面積二維氧化鎵和氮化鎵應用於  
光感測元件

**Photoresponse of large-area atomically thin  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
and GaN materials via liquid metal print synthesized**

作者：吳采穎

系級：材料三甲

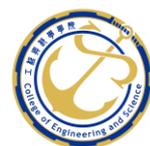
學號：D1021666

開課老師：駱榮富 教授

課程名稱：專題討論

開課系所：材料科學與工程學系

開課學年：112 學年度 第 2 學期



## 摘要

本研究使用液態金屬鎵合成二維氧化鎵和氮化鎵的薄層。有別於傳統製備二維材料的方法，本實驗將液態金屬之特性與聚二甲基矽氧烷 (PDMS) 轉印法結合，製備出大面積、高清潔度和低殘留的非晶氧化鎵薄膜。分別透過大氣退火製程和氮化處理使非晶  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  分別轉變為  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  和  $\text{GaN}$  的薄膜。利用多種分析技術檢測薄膜的表面形貌、元素組成、晶體結構等等。光感測結果顯示， $\text{Ga}_2\text{O}_3$  有較大的光感測電流值，而  $\text{GaN}$  雖表現出較低的光響應特性，但其有較快速的光電流恢復速度，材料有各自的優點可應用在不同領域，皆具有廣闊的前景。本研究為合成二維鎵族半導體提供一種可擴展的方法，具有多種光電應用的潛力。

關鍵字:光感測、氧化鎵、液態金屬、轉印法

## Abstract

This study uses liquid metal to synthesize gallium oxide and nitride by transfer printing method. Different from traditional methods for preparing two-dimensional materials, this experiment combines the unique properties of liquid metal with the polydimethylsiloxane (PDMS) to prepare large-area, high-purity and low-residue amorphous gallium oxide films. By annealing processes, we obtained the crystalline gallium oxide and gallium nitride films and analyzed the material composition, morphology, and crystal structure. The photocurrent revealed that  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibits better optimal photoresponse performance and gallium nitride exhibits lower photoresponse current values and faster photocurrent recovery time. Materials offer different advantages, making them suitable for different applications and holding significant potential in various fields. This study presents a scalable method to synthesize two-dimensional gallium-based semiconductors for a wide range of optoelectronic applications.

**Keyword :** Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 、 liquid metal 、 photoresponse 、 transfer printing

## 目 次

1. 研究動機.....	4
2. 文獻探討.....	6
2.1 液態鎵金屬優異的溶解度.....	6
2.2 自限氧化特性.....	7
3. 實驗架構.....	8
4. 實驗方法及步驟.....	8
4.1 實驗材料.....	8
4.2 二維 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 和 GaN 材料的合成.....	8
4.3 製備電性元件.....	10
5. 結果與討論.....	10
5.1 表面形貌分析.....	10
5.2 元素組成分析.....	11
5.3 晶體結構分析.....	12
5.4 拉曼分析.....	13
5.5 TEM 分析.....	14
5.6 材料能帶分析.....	14
5.7 I-V 量測.....	15
5.8 光感測特性.....	16
6. 本研究的應用潛力與未來發展.....	18
6.1 應用潛力:.....	18
6.2 未來發展:.....	19
7. 結論.....	20
8. 對本篇論文的觀察與學習心得.....	21
參考文獻.....	22
Q&A.....	23

## 1. 研究動機

轉印法是可實現製備大面積二維材料的方法之一，而第四代半導體  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  材料的二維轉印技術已於2017年Zavabeti<sup>1</sup>等人發表於 Science 提出，可藉由自由能的差異任意調控合金成份製備出二維金屬氧化物，然而此方法仍存在著相轉變結晶性的差異。鎵金屬本身為「室溫液態金屬」，近年來對於可在室溫下同時擁有金屬及液態特性的科學研究與工業上應用被大量發表，如圖 1 所示。從圖 1 可看出近 10 年來關於液態金屬的期刊發表數增加了三倍且有持續成長的趨勢。至今「室溫液態金屬」仍處於起步階段，由於液體和固體之間的相變在自然界中是一種普遍存在的現象，如何利用材料在熔點附近時物理、機械與化學性質的突然變化並將其延伸至工程、電訊、軟電子、醫學、能源、機器人及太空領域是具有巨大應用潛力，如圖 2 所示。

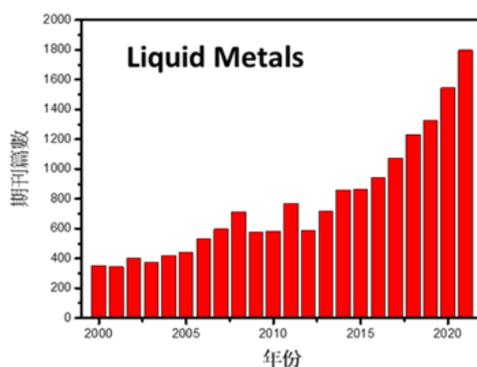


圖1、ScienceDirect 「Liquid Metals」於材料、工程、能源論文數。

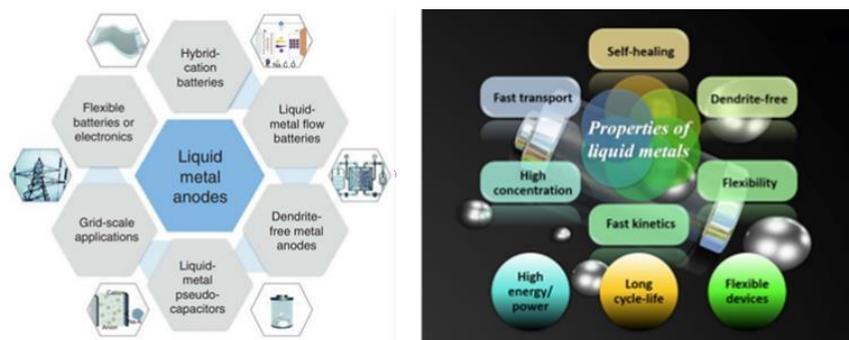


圖 2、液態金屬不同領域之應用<sup>2,3</sup>。

室溫液態金屬同時擁有液態與固態之特性，而其中的鎘金屬因具備無毒性與低熔點(29°C)以及極高的沸點(2000°C)，是一種應用溫度區域很廣的室溫液態金屬材料。除此之外，鎘金屬具有比任何其他液態金屬（接近室溫）更大的表面張力，但鎘金屬卻可以形成非球型形狀，使其在大氣中快速形成極薄的天然氧化薄膜，而極薄的氧化鎘薄膜可以轉移到其他基材上，製備出大面積的二維氧化鎘材料(第四代半導體材料)。室溫液態鎘金屬與鎘基合金是近期國外材料圈的研究對象，在台灣合成二維材料研究大多是利用化學氣相沉積法、機械剝離法或電子束磊晶法等等，而利用「室溫液態金屬」製備的方式幾乎沒有。因此，本研究利用鎘金屬做為載具，使用液態轉印<sup>4</sup>的方式製備二維氧化鎘材料，並透過高溫氣體置換之方式合成出二維氮化鎘材料<sup>4,5</sup>；將合成出的材料應用於光感測元件上，可知道材料改質對光電效應之影響，並設計實驗讓金屬化合物提升其光電性質，以供未來在置備不同波長偵測器的材料選用依據。

## 2. 文獻探討

### 2.1 液態鎵金屬優異的溶解度

由於液態鎵金屬應用溫度範圍相當大(30~2000°C)，在還原性氣氛中其富含大量的電子海和空位，所以可以溶解或分散大多數金屬元素，形成共晶合金或複合材料<sup>5</sup>。後過渡元素（Ga、In、Sn、Tl、Pb、Al和Bi）和鋅族元素（Zn、Cd 和Hg）的液態金屬彼此也可互相溶解形成熔點低於300°C的合金<sup>6</sup>。合成出的液態金屬合金與液態金屬類似，共晶合金也可以輕易的將大部分金屬溶解。例如: galinstan(含 Ga、In、和 Sn)能夠溶解更多金屬，包括後過渡金屬和鑰系元素。當合金的成分偏離共晶合金的成分時，液態金屬合金需要在更高的溫度下才能形成，在液態金屬中添加元素的溶解度很強，而溶解度是由溫度決定，描述如(1)所示:

$$\log_{10} C = \frac{A-B}{T} \quad (1)$$

上述方程式中，參數 C 是溶解度(at%)，A 和B 是常數，T(K)是溫度。當添加元素的量超過溶解度時，將會由液體和固體形成雙相液態金屬，而其物理化學性質更多樣。儘管添加很少量的部分元素進入液態金屬，添加的元素也可以對液態金屬合金的物理和化學性質產生很大的改變。因此，液態金屬擁有好的溶解度特性可輕易調節它們的成分，使液態金屬合金呈現多樣性。

## 2.2 自限氧化特性

鎵屬於自限氧化行為的液態金屬之一，其在極小的氧氛圍下很容易在表面形成氧化層且氧化層相當緻密，如圖 3(a)所示，因氧化層相當緻密所以若再增加氧氣含量也不太會增加氧化層之厚度，如圖 3(b)所示，而氧化物表面由  $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{O}^{2-}$  離子所組成，且是由  $\text{O}^{2-}$  層終止，顯示出自限性氧化層厚度約為 0.5nm，如圖 3(c)所示。均勻且緻密表層可防止核內未氧化金屬跑至表層與外部環境氣氛進行氧化反應<sup>7,8</sup>，這種特殊自限氧化特性，所形成表層氧化物的體積會大於原本反應的金屬，則可防止核內金屬暴露在氧氣中。不同於其他液態金屬的氧化行為，如 Sn、In、Bi 和 Gd，它們的金屬表層會不斷氧化增生，即為非自限性氧化特性。在非自限氧化過程中，生成的氧化物表層鬆散且多孔，無法阻止液態金屬氧化。而非自限性氧化的典型金屬是 Sn，初始在 Sn 金屬表面上形成的是 SnO，而與液態金屬 Sn 接觸的表面會形成部分的 SnO<sub>2</sub>。

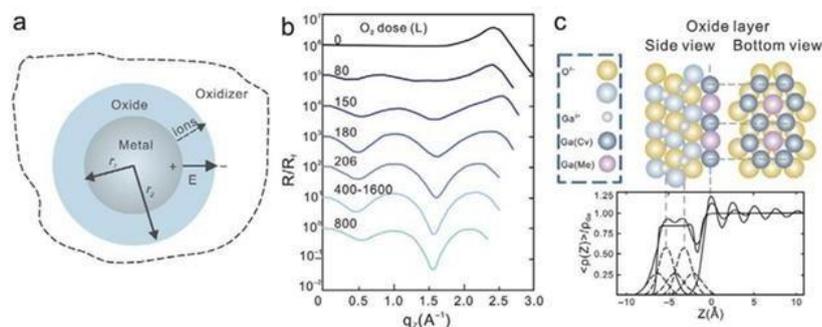


圖 3、(a)氧化層示意圖(b)利用 XRD 分析在不同氧分壓下所產生的氧化鎵厚度(c)氧分壓為 206 L 時所模擬出的氧化層(1 L = 10<sup>-6</sup> Torr)<sup>7,8</sup>。

### 3. 實驗架構

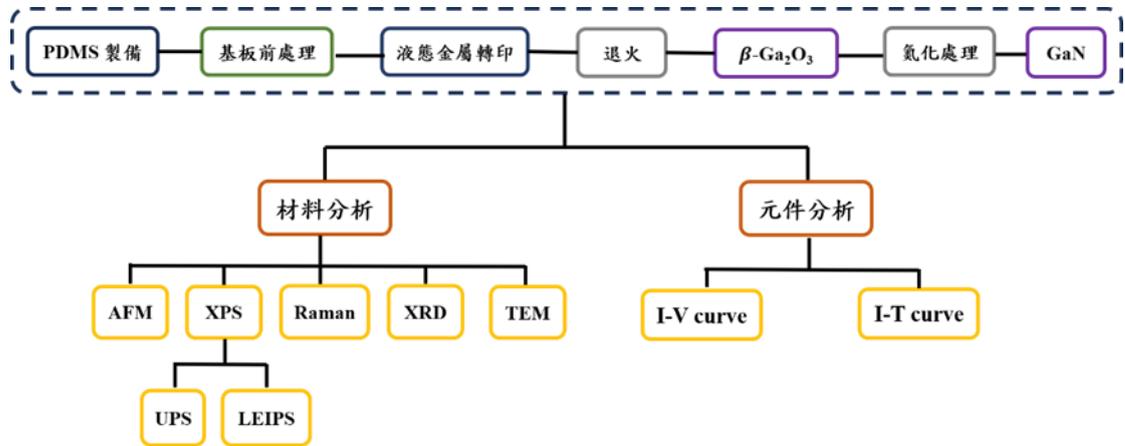


圖4、本實驗詳細的實驗架構圖。

## 4. 實驗方法及步驟

### 4.1 實驗材料

聚二甲基矽氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)、鎵(Gallium, Ga)、二氧化矽基板(SiO<sub>2</sub>/Si)、去離子水(Deionized water)、氯化氫(Hydrogen chloride)、氫氧化鉀(Potassium hydroxide)、尿素(Urea)、電性元件 (Ti/Au/SiO<sub>2</sub>/Si)、酒精(Ethanol)

### 4.2 二維 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 GaN 材料的合成

#### (i) 製備非晶態的氧化鎵

將 PDMS 放置在加熱板並滴上液態鎵金屬，以 60°C 進行預熱。利用滴管撥動 PDMS 上的液態鎵金屬使其暈開。將含有鎵金屬的 PDMS 與另一乾淨的 PDMS 進行一次快速塗抹。將所得的氧化薄膜貼附至 SiO<sub>2</sub>/Si 基板上，並放置加熱板上持溫 25-30 秒，以消除貼附面多餘的空

氣，使薄膜更均勻且平坦的貼附在基板上。最後，將PDMS 從SiO<sub>2</sub>/Si基板上移除，即可得到大面積天然二維非晶態的氧化鎵(2D Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)薄膜，詳細實驗流程如圖 5 所示。

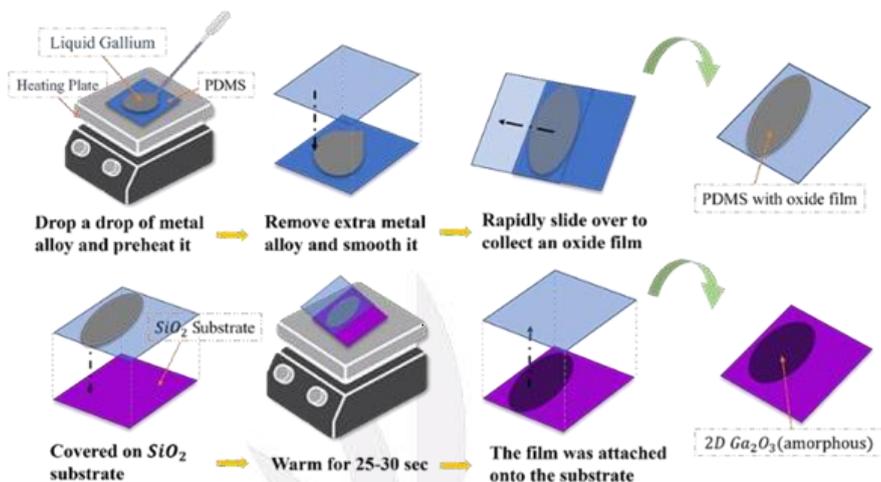


圖 5、製備二維氧化鎵的實驗流程圖。

(ii) 退火製程以及改質置換處理

將製備出來的二維非晶態的氧化鎵放入陶瓷舟皿，送入單區管狀高溫爐中，設定爐管溫度為 900°C，進行 2 小時的大氣退火，即可得到β 相的結晶態 2D Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，如圖 6(a)所示。另外，將製備出的β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜進行改質置換處理。把高溫管式爐升溫至 800°C進行 10 分鐘氮化的置換處理，如圖 6(b)所示。

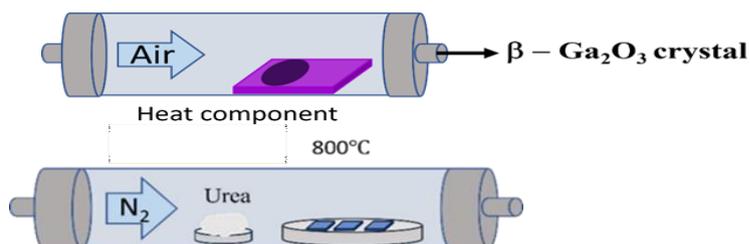


圖 6、(a)經大氣退火生成結晶態 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b)氮化處理示意圖。

## 4.3 製備電性元件

將光阻劑均勻地旋塗在基板上，旋塗後將基板烤乾，把基板浸入氫氧化鉀溶液當中，使薄膜與基板分離，再利用電性試片撈起附著光阻劑的薄膜，撈起薄膜後需將電性試片烤乾；再把覆蓋薄膜的電性試片浸入丙酮溶液中，以去除光阻劑，即可將合成出的氧化鎵和氮化鎵轉移至電性試片上。本實驗利用波長 365 nm UV 光照射電性試片，會有電流產生，即可探究  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  與 GaN 二維材料的特性。

## 5. 結果與討論

### 5.1 表面形貌分析

利用 AFM 分析對薄膜進行厚度以及粗糙度的檢測，且可觀察試片的表面形貌。氧化鎵薄膜進行大氣退火後，表面呈現均勻平坦，厚度為 3.09 nm，粗糙度 0.43 nm，如圖 7(a)所示。進行氮化處理的 GaN 薄層，厚度為 3.63 nm，粗糙度 1.57 nm，如圖 7(b)所示。厚度與  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜相差不大而氮化處理後薄膜粗糙度明顯增加，證實氮化處理會影響薄膜的粗糙度。這結果歸因於 N 原子與鎵原子進行置換，使薄膜的粗糙度增加許多。

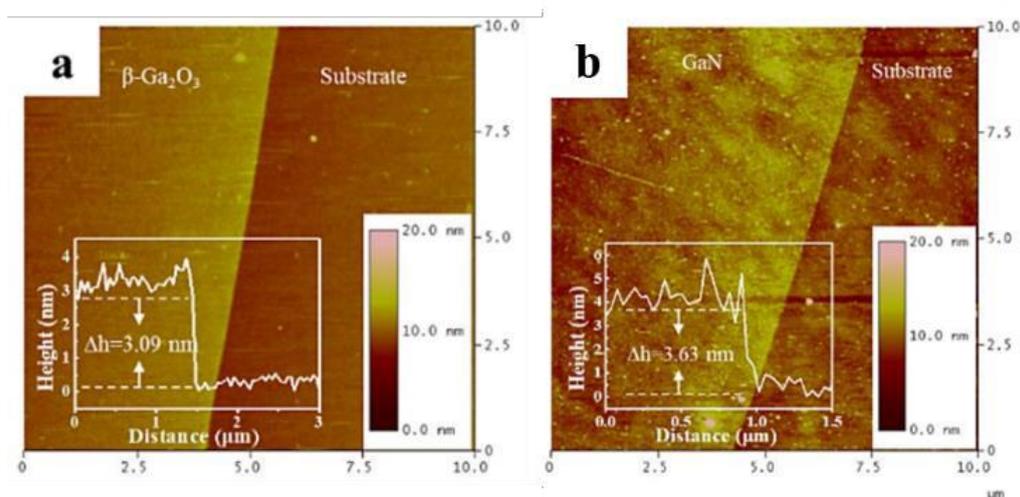


圖 7、(a)氧化鎵(b)氮化鎵薄膜的 AFM 形貌與厚度圖。

## 5.2 元素組成分析

利用 XPS 鑑定試片的表面成分，圖 8 (a)、(b)為氧化鎵的 XPS 分析結果。位於 1115.9 eV 和 1142.7 eV 處為 Ga 的 Ga 2p<sub>3/2</sub> 和 Ga 2p<sub>1/2</sub> 的特徵峰，比對文獻可知與氧化鎵特徵峰相符，如圖 8 (a)所示。氧化鎵薄膜位於 532.3 eV 處有 O 1s 特徵峰，如圖 8 (b)所示，證實此薄膜之成分為氧化鎵。圖 8 (c)、(d)為氮化鎵的 XPS 分析結果。位於 19.8 eV 處有氮化鎵的特徵峰，比對文獻可知與氮化鎵特徵峰相符，如圖 8 (c)所示。從 N 1s 圖譜中觀察到位於 397.2 eV 處有氮化鎵的特徵峰，除此之外，在 392.2 eV、395.7 eV 出現鎵的歐傑電子繞射峰，如圖 8 (d)所示，證實此薄膜之成分為氮化鎵。

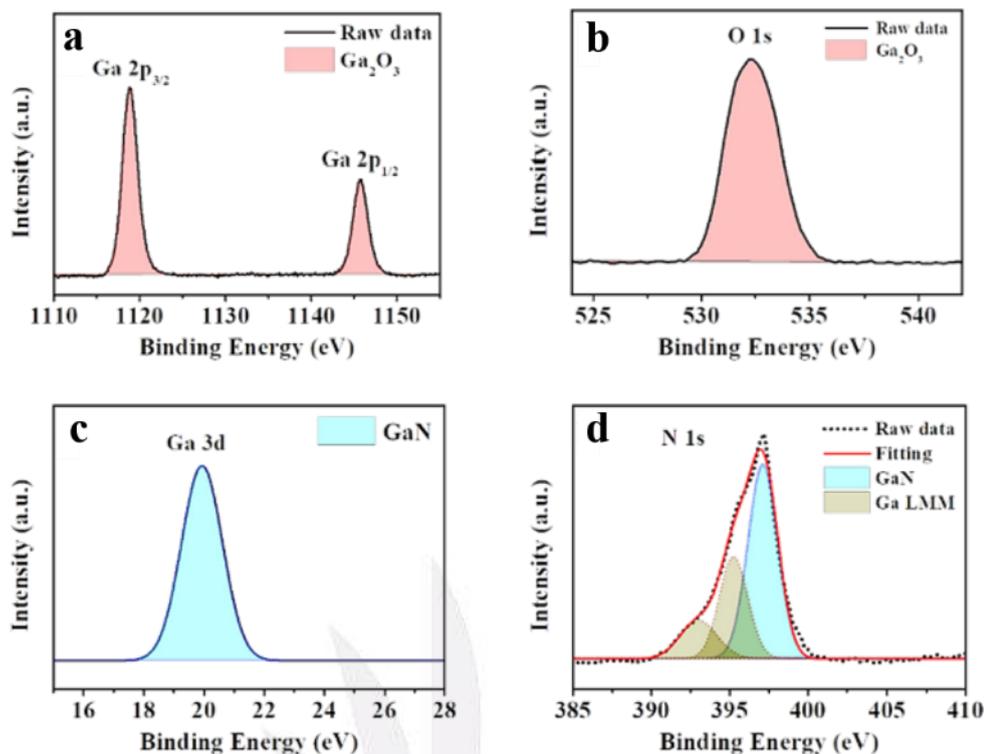


圖8、二維氧化鎵薄膜(a) Ga 2p (b) O 1s 與氮化鎵(c) Ga 3d (d) N 1s 之 XPS 單元素能譜圖

### 5.3 晶體結構分析

利用 XRD 繞射分析材料的晶體結構，可觀察到退火前的氧化鎵薄膜沒有明顯的繞射峰，而退火後的氧化鎵薄膜出現明顯的特徵峰，這些特徵峰分別對應於 JCPDS Card No.43-1012  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 單斜晶體結構，因此可以確定此二維氧化物薄膜為氧化鎵的晶體結構，可知在 900°C 下進行 2 小時的大氣退火製程可讓非晶的二維氧化鎵薄膜氧化成結晶態，如圖 9(a)所示。將製備出來得氧化鎵經氮化處理可得氮化鎵薄膜，進行晶體結構分析，可知這些特徵峰分別對應於 JCPDS Card No.76-0703 GaN 晶體結構，如圖 9(b)所示。

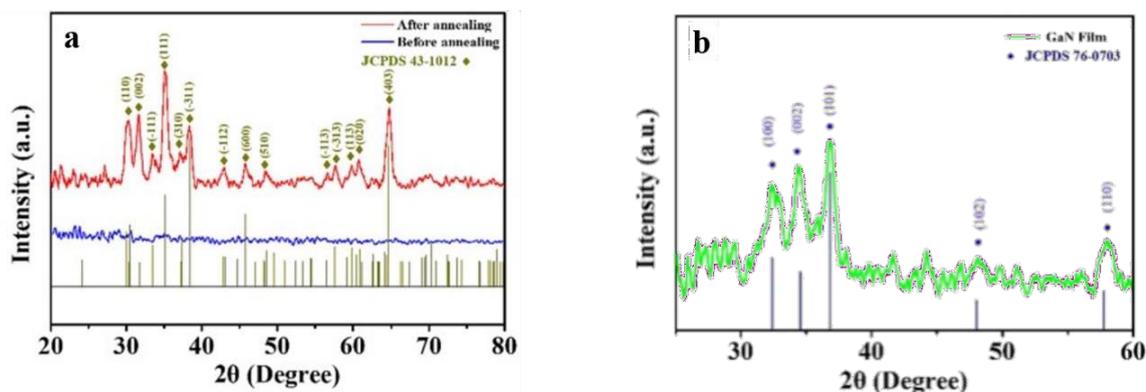


圖9、二維(a)氧化鎵退火前後(b)氮化鎵薄膜之 XRD 圖譜。

## 5.4 拉曼分析

二維氧化鎵以及氮化鎵薄膜各別經退火製程和氮化處理的拉曼分析光譜。二維和塊狀氧化鎵拉曼分析結果，利用雷射波長為 325 nm 進行檢測，位於 629、653、764 $\text{cm}^{-1}$  處有  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  特徵峰，而塊狀和二維 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的拉曼峰值有些微差異，可歸因於材料維度的關係，不過數值差異不大，因此證實此薄層為  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ，如圖 10 (a)所示。氮化鎵薄膜以及二氧化矽基板的拉曼分析光譜結果顯示，黑色線為二氧化矽基板的訊號，把此訊號當作基準值，從圖中可看出氮化鎵的薄膜位於 734  $\text{cm}^{-1}$  有出現繞射峰，比對文獻可知此薄膜為氮化鎵，如圖 10 (b)所示。

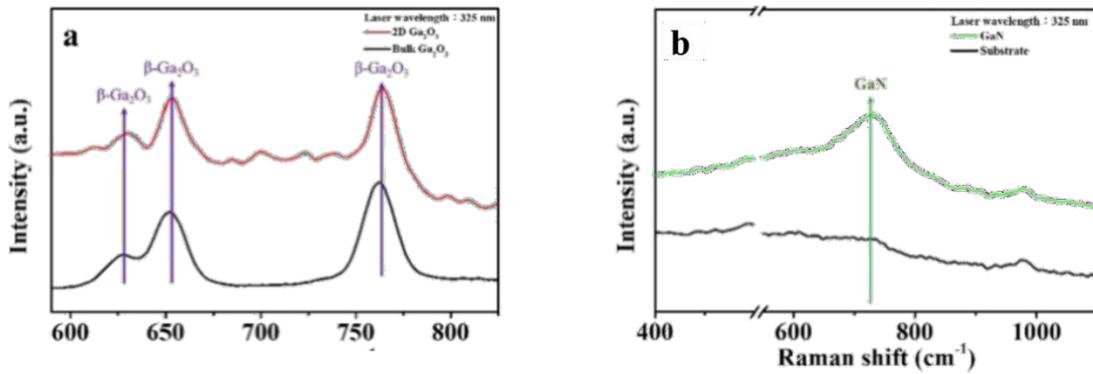


圖10、(a)二維和塊狀氧化鎵(b)氮化鎵之Raman圖。

## 5.5 TEM 分析

二維氧化鎵的 TEM 影像，從圖中可以看出原子排列相當整齊，而影像出現皺褶推測是利用轉印法製備薄膜時所產生的，如圖 11 (a)所示，而從此圖右上角的快速傅立葉轉換分析結果看出，繞射點很明顯，對應於(111)、(202)、(1-11)晶面，可知二維氧化鎵的結晶性非常好。二維氮化鎵的 TEM 影像，較深色的部分是結晶性較好的地方，如圖 11 (b)所示，而從此圖右上角的 SAED 圖看出有繞射點和繞射環，證實氮化鎵為部分結晶的特性。

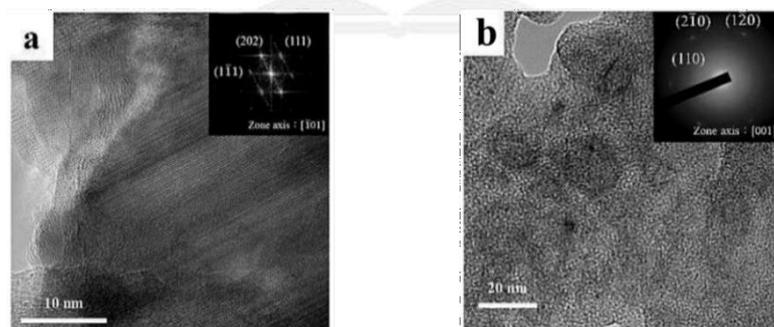


圖11、(a)氧化鎵 TEM、FET (b)氮化鎵 TEM、SAED 影像。

## 5.6 材料能帶分析

利用 XPS 內的 UPS 和 LEIPS 對薄膜進行分析，利用上述兩者分析結果可計算材料的能隙，如圖 12 所示， $E_0$  材料能量， $E_{VBM}$  材料的真空能階，

$E_A$  材料的電子親和力，可利用式(2)、式(3)計算出材料的能隙，可知二維氧化鎘的能帶為 4.46 eV，而氮化鎘的能帶為 3.16 eV，如(2)、(3)所示：

$$IE = h\nu - (E_0 - E_{VBM}) \quad (2)$$

$$E_G = IE - EA \quad (3)$$

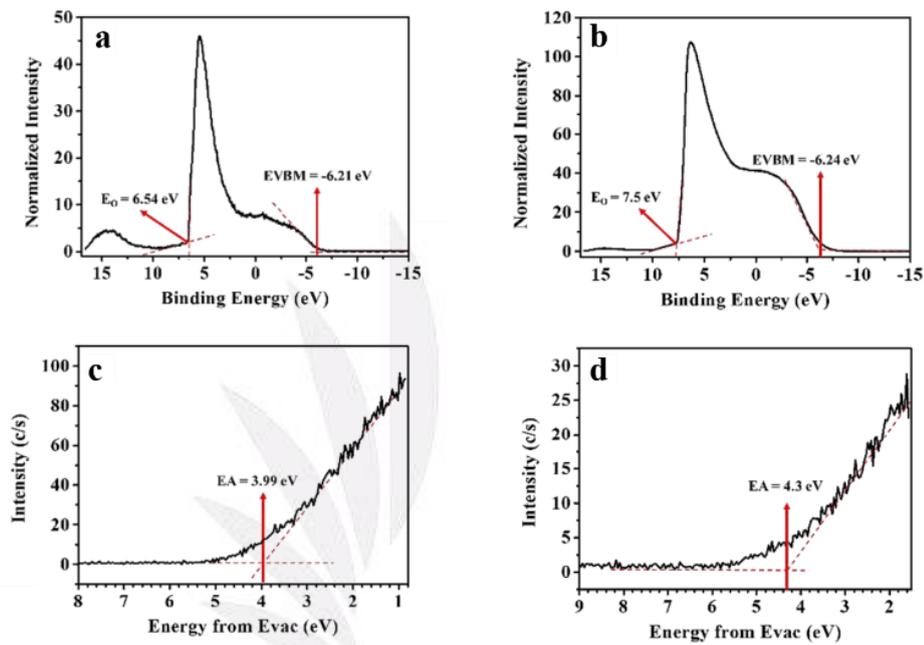


圖12、(a)(c)二維氧化鎘(b)(d)氮化鎘的 UPS 和LEIPS 圖。

## 5.7I-V 量測

將二維氧化鎘和氮化鎘薄膜轉移到電性元件上後，利用 ADVANCED 顯微探針測試系統連接 KEITHLEY 電性訊號接收分析儀，並搭配紫外光光源，可量測薄膜亮暗 I-V 曲線圖。觀察覆蓋電極

的薄膜，再電極上施加適當的偏壓，量測二維氧化鎵以及氮化鎵薄膜的在有照光和無照光下的電流變化，可繪製成 I-V 曲線，如圖 13 所示。從圖 13 (a) 當中可看出 I-V 曲線呈現 Schottky contact，而產生蕭特基接觸的原因推測為材料與電極貼附不完整或是 PMMA 光阻劑殘留所產生的，有照射紫外光在偏壓為 4V 時有明顯下降，作者說是因為測量手法的問題。也可從圖中看出不管是施加正偏壓或是負偏壓，有照射紫外光的電流值均大於無照光的電流值，證實二維氧化鎵有光響應之特性。圖 13 (b) 為氮化鎵的 I-V 曲線圖，曲線仍然呈現 Schottky contact，同樣不管是施加正負偏壓，有照射紫外光的電流值均大於無照光的電流值，證實二維氮化鎵有光響應之特性。

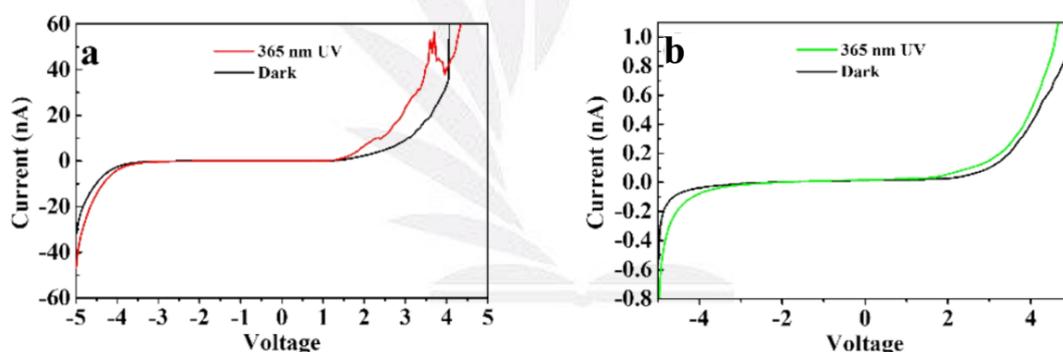


圖 13、(a)二維氧化鎵(b)氮化鎵之 I-V 曲線圖。

## 5.8 光感測特性

測量薄膜的亮暗電流圖後，可從圖中找出亮暗電流值差異較大的偏壓值測量 I-T 曲線圖，氧化鎵薄膜在偏壓為 3V 時進行光感測實驗，每間隔 20 秒進行照射紫外光和無照光可得氧化鎵的 I-T 曲線圖，如圖 14 (a) 所示，判斷氧化鎵在偏壓為 3V 有最佳的光感測特性。而氮化鎵在偏壓為 5V 有

最佳的光感測特性，如圖 14 (b)所示。

測量薄膜的亮暗電流圖後，可從圖中找出亮暗電流值差異較大的偏壓值測量I-T 曲線圖，氧化鎘薄膜在偏壓為3V 時進行光感測實驗，每間隔20 秒進行照射紫外光和無照光可得氧化鎘的I-T 曲線圖，如圖14 (a)所示，判斷氧化鎘在偏壓為3V 有最佳的光感測特性。而氮化鎘在偏壓為5V 有最佳的光感測特性，如圖14 (b)所示。

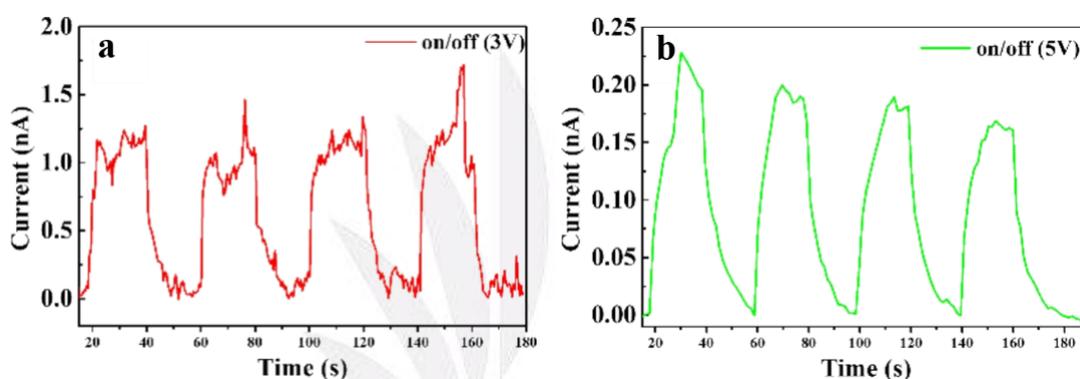


圖14、(a)二維氧化鎘(b)氮化鎘之I-T 曲線圖。

已知氧化鎘薄膜在偏壓為 3V 而氮化鎘在偏壓為 5V 時分別有最佳的光感測特性，再進行光暗電流時間的計算。氧化鎘薄膜在偏壓為 3V 時，光電流上升時間為 1.67s，歸復時間為 8.35s，而氮化鎘在偏壓為-3V 時，光電流上升時間為 2.73s，歸復時間為 1.36s，如圖 15 所示。氮化鎘歸復時間短可歸因於其部分結晶的特性，部分結晶容易出現許多缺陷能階，使氮化鎘歸復時間較短。可知氧化鎘的光感測電流值較氮化鎘高，而氮化鎘復歸時間較氧化

鎵短，因各自有材料的優缺點，可應用在不同的領域。

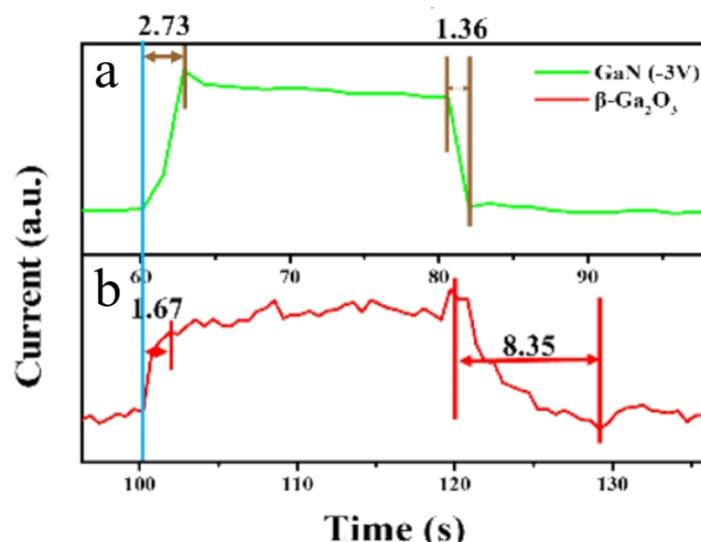


圖 15、二維氧化鎵與氮化鎵薄膜之光電流響應與復歸曲線圖。

## 6. 本研究的應用潛力與未來發展

### 6.1 應用潛力:

1. 光感測器:二維氧化鎵和氮化鎵有明顯的光響應特性，響應時間快且重複性高，因其特性可作為光感測器材料的選擇。
2. 光催化:因二維材料比表面積大，大部分原子裸露於外界，有較大的化學反應有效面積，而氧化鎵具有光響應特性且歸復時間較長，在催化領域有極大的優勢。
3. 電子元件:氮化鎵為第三代半導體、氧化鎵為第四代半導體，兩者皆具有耐高崩潰電壓以及高功率的特性，可應用於電子元件上。
4. 電池技術:二維氧化鎵和氮化鎵具有良好的光電特性，可發展高效能且穩定循環充放電的能力，在電池方面有極大的發展潛力。

## 6.2 未來發展:

1. 材料堆疊:由於此種轉印方法所製備的二維薄膜材料,具有多次或選擇性堆疊的優勢,因此選擇不同金屬氧化物,例如: $\text{InO}_x$ 、 $\text{SnO}_x$  以及  $\text{GaO}_x$ ,堆疊成異質結構元件,在未來元件堆疊時有更好的應用,如圖 16 所示。

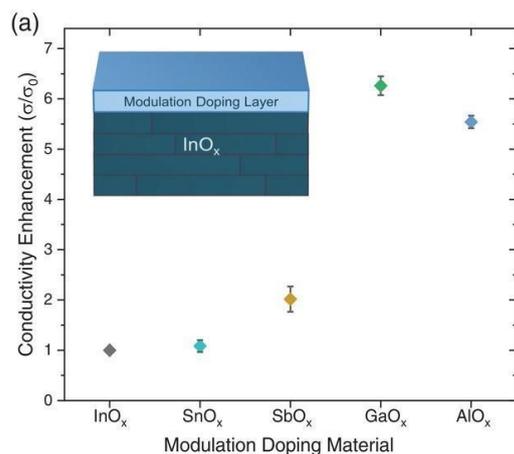


圖 16、摻雜其他材料增強電導率的比較圖<sup>12</sup>

2. 摻雜其他元素:將液態鎵金屬摻雜其他元素製備其他的二維材料,改變材料的性質,應用於不同波長的偵測器材料中,如圖 17 所示。

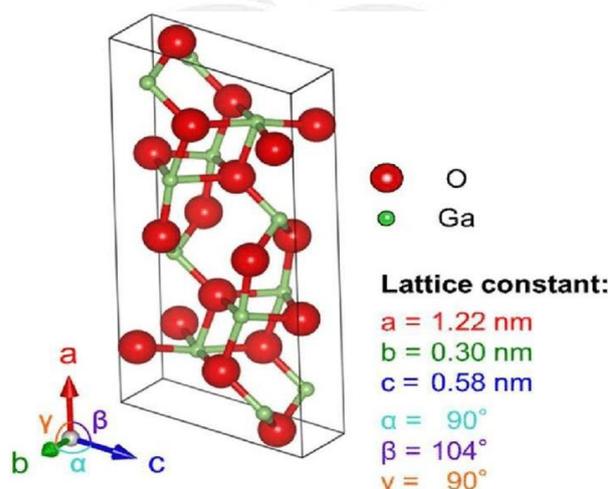


圖 17、 $\beta$  型氧化鎵( $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ )單位晶胞的圖形說明示意圖<sup>13</sup>。

3. 提高效率:本研究利用轉印法製備二維材料,相較於傳統方法此方法的實

驗成本較低，望未來可優化此方法，以降低實驗成本並提高效率，達到經濟效應。

## 7. 結論

本研究成功在二氧化矽基板上製備二維氧化鎵，進行氮化處理可得氮化鎵薄膜，並探討 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 GaN 薄膜對於光感測之反應。本實驗透過 PDMS 轉印的方法，成功製備出二維氧化物薄膜，並進行大氣退火製程，將氧化鎵薄膜從非晶態轉變為結晶態  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。利用 AFM 觀察氧化鎵薄膜的形貌、厚度以及粗糙度，可以發現退火前後無明顯厚度差異，再藉由 XRD 鑑定薄膜的晶體結構與 JCPDS 比對，確定薄膜為 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 單斜晶體結構，其對應卡號為 43-1012 (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，也利用 XPS 分析氧化鎵薄層的成分。探討在不同偏壓下氧化鎵的薄膜的光感測性質，氧化鎵在偏壓為 3V 時光感測效果最佳，並觀察其光電流響應與復歸時間分別為 1.67 s 與 8.35 s，這種薄膜表現出良好的光感應效應可被應用於光電子器件。另外，進行了氮化鎵薄膜的光感測實驗，實驗過程與氧化鎵實驗相同，氮化鎵薄膜的整體光感測程度不如氧化鎵薄膜，光感測結果發現氧化鎵的光響應值比氮化鎵大很多，而氮化鎵光電流響應與復歸時間分別為 2.73 s 與 1.36 s。可將二維氧化鎵薄膜及氮化鎵薄膜應用於光感測元件上，因前者優異的光電流響應與後者較短的復歸時間皆可提升光電元件之光電性質，在各方面有不一樣的應用，而氧化鎵電子電洞復合時間較遲緩，適合用於電子電洞延遲復合特性的領域，而氮化鎵電子電洞復合時間較短，較適合用於光感測或氣體感測。

實驗最後提出且展現出一種製備的方式可以應用於氧化鎵與其他氧化物的合成。

## 8. 對本篇論文的觀察與學習心得

對於新材料的製備方法及其特別的性質有很大的興趣。這篇論文介紹一種創新的方法-轉印法，製備出大面積的原子級厚的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  和 GaN 材料，並探討薄膜在光電領域的應用。實驗都希望能降低實驗成本，而傳統上製備  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  和 GaN 的方法成本較高，而此篇液態金屬轉印法卻可在室溫下製備且成本較低，不僅簡化製程時間，也降低設備和能源的需求，具有良好的經濟效益和潛力。值得一提的是，此篇論文利用轉印法製備出的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  和 GaN 二維材料，展現出優異的光電特性和穩定性。在紫外光照射下，其能產生明顯的光響應，且響應時間快、重複性佳。這種光響應特性使其在光電探測器、光催化等領域有著廣闊的應用前景。除了優異的光電特性外，二維材料的結構使其具有較大的比表面積和表面效應，有利於提高材料表面的活性和催化特性。除此之外，因為是寬能隙半導體使其在電子元件、電池等領域具有巨大的潛力。總結來說，這項研究為低成本、快速地製備高性能二維材料開啟了新的可能性。從大三開始閱讀多篇文獻資料，願我能夠站在巨人的肩膀上，在未來讀碩班時可以更了解如何去選擇、改變實驗參數，也更進一步拓展對新興材料領域的認識和見解。本研究成功在二氧化矽基板上製備二維氧化鎵，

進行氮化處理可得氮化鎵薄膜，並探討 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 GaN 薄膜對於光感測之反應。

## 參考文獻

- 1 A. Zavabeti, J.Z. Ou, B.J. Carey, N. Syed, R. Orrell-Trigg, E.L.H. Mayes, C. Xu, O. Kavehei, A.P. O'Mullane, R.B. Kaner, K. Kalantar-zadeh, and T. Daeneke, "A liquid metal reaction environment for the room-temperature synthesis of atomically thin metal oxides," *Science* 358(6361), 332–335 (2017).
- 2 X. Guo, L. Zhang, Y. Ding, J.B. Goodenough, and G. Yu, "Room temperature liquid metal and alloy systems for energy storage applications," *Energy Environ. Sci.* **12**(9), 2605–2619 (2019).
- 3 "Next-Generation Liquid Metal Batteries Based on the Chemistry of Fusible Alloys | ACS Central Science," (n.d.).
- 4 C.-M. Chang, C.-Y. Wu, and C.-W. Huang, "Photoresponse of large-area atomically thin  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and GaN materials via liquid metal print synthesized," *Applied Surface Science* 649, 159131 (2024).
- 5 張峻銘，液態金屬剝離轉印製備二維第四世代半導體  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與GaN 及其光電特性，碩士論文，逢甲大學，2023。
- 6 Y. Ding, M. Zeng, and L. Fu, "Surface Chemistry of Gallium-Based Liquid Metals," *Matter* **3**(5), 1477–1506 (2020).
- 7 "Magnetic trap effect to restrict motion of self-powered tiny liquid metal motors | Applied Physics Letters | AIP Publishing," (n.d.).
- 8 M.D. Dickey, "Emerging Applications of Liquid Metals Featuring Surface Oxides," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**(21), 18369–18379 (2014).
- 9 D.-W. Yuan, R.-F. Yan, and G. Simkovich, "Rapid oxidation of liquid tin and its alloys at 600 to 800°C," *Journal of Materials Science* **34**(12), 2911–2920 (1999).
- 10 "Printing two-dimensional gallium phosphate out of liquid metal | Nature Communications," (n.d.).
- 11 "Flexible two-dimensional indium tin oxide fabricated using a liquid metal printing technique | Nature Electronics," (n.d.).
- 12 Y. Ye, A. B. Hamlin, J. E. Huddy, M. S. Rahman, W. J. Scheideler, Continuous Liquid Metal Printed 2D Transparent Conductive Oxide Superlattices. *Adv.Funct. Mater.* 2022, 32, 2204235

## Q&A

Q1: p17 中說到會因為測量手法出現差異，具體是為什麼而造成？

A1: 因薄膜是轉移至電性元件上，轉移過程中會有較多雜質，測量電性時，有些雜質在某些電壓下會產生放電，這也是為什麼半導體皆要在無塵室下進行。

Q2: p9 AFM 圖中退火前為什麼在  $2\mu\text{m}$  有一上升的高峰值？

A2: 因在轉印過程中，在邊緣處易殘留鎵金屬，所以進行 AFM 量測時在邊緣處會有高起的現象。

Q3: 消退時間的快慢對實驗有什麼影響嗎？

A3: 不會有影響，因消退時間是實驗後的結果。

Q4: 為什麼會產生蕭特基接觸(Schottky contact)？

A4: 產生 Schottky contact 的原因可能是薄膜破損或是薄膜與電極之間貼附不完全，進而產生電極接觸不良或是電子傳輸最短路徑改變，形成 Schottky barrier。

Q5: p10 氧化不完全會怎麼樣？

A5: 氧化不完全會較偏金屬性

Q6: PDMS 是什麼？

A6: 聚二甲基矽氧烷(Polydimethylsiloxane)

Q7: UPS 與 LEIPS 是什麼？

A7: UPS=Ultraviolet photoelectron spectroscopy(紫外光電子能譜);

LEIPS=Low-energy inverse photoelectron spectroscopy(低能逆光電子能譜)

Q8: 薄膜的厚度如果太厚會對材料產生什麼影響？

A8: 薄膜厚度太厚會有太多雜質，進而影響整體的電子遷移率，薄膜太厚對於整體的元件，也會造成體積過大的問題。

Q9: p18 圖 d peak 凹陷代表什麼意義？

A9: 在量測光暗電流時，未照射紫外光的電流下降，所導致曲線向下凹陷。

Q10: p14 怎麼看薄膜的結晶度？

A10: TEM 影像可以看出原子排列相當整齊，且從傅立葉快速轉換繞射點看出清晰的亮點。

Q11: 如何得出氧化鎵的能帶為 4.46 eV?

A11:  $IE=hf-(E_0-E_{VBM})=21.2-[6.54-(-6.21)]=8.45 \text{ eV}$

$$E_g=IE-EA=8.45-3.99=4.46 \text{ eV}$$

Q12: p17 的圖 b 為何在 160 左右有一個特別高的峰值？

A12: 並非在 160 s 時有高峰，而是每次紫外光關閉時都會有一個高峰，這是因為元件不穩定所產生的。

Q13: p12 XPS 圖的 Ga LMM 峰值代表甚麼意思？

A13: 表示為鎵的歐傑電子繞射峰。

Q14: UPS 圖中的 EVBM 是什麼？

A14: EVBM=Valence Band Maximum Energy

Q15: 怎麼從 I-T 圖看出光感測特性較好？

A15: 從電流開關比圖中，在各偏壓下找出電流值差值最多，則表示在此偏壓下薄膜的光響應好。

Q16: 薄膜的結晶度是如何看出來的？

A16: 可從 XRD 圖譜繞射峰的半高寬或 TEM 影像的原子排列看出。

Q17: p10 圖 d 退火前 peak 的凹陷代表什麼意義？

A17: 圖形分析中，退火前因為有未完全氧化的氧化鎵，故需要做 XPS 的氧分峰，分出部分氧化的氧化鎵與基板氧化矽。

Q18: 圖十一 (a) 兩條 iv 曲線很接近，是否代表靈敏度不夠好？

A18: 否，只是從光暗電流圖當中，尋找薄膜的最佳驅動電壓



室溫液態金屬製備大面積二維氧化鎵和氮化鎵應用於光感測元件

