文章编号:1007 - 4252(2024)03 - 0003 - 140　　DOI:10.20027/j.gncq.2024.0020

大尺寸二维氧化镓的制备及性能研究

赵晓辉,艾则麦提江·阿力木江,武素梅,温阳,高航,张广硕,李梦阳,梁 瑶*
(大连交通大学材料科学与工程学院,大连 116028)

摘要:二维宽禁带材料在制作下一代新型电子器件上能发挥重要作用,宽禁带的氧化镓晶体具有非层状结构,难以通过机械剥离等传统方法制成二维材料,二维超薄氧化镓的制备和性能研究很有限。本文利用挤压液态金属镓的方法成功制成大尺寸超薄氧化镓膜,膜的横向尺寸在厘米量级,厚度在 ~5.6 nm。选用适当大小的液态金属镓能改善二维氧化镓膜的均匀性和边缘规则性,通过按压多个液态金属镓滴可以实现更大面积二维氧化镓膜的制备。通过透射电镜和拉曼光谱检测结果可以确认制备的材料是非晶的 Ga_2O_3 膜。电学检测结果说明通过超声清洗可以去除二维氧化镓表面残留金属镓,实现提高材料绝缘性能的目的,这也说明制备的二维氧化镓在光传感器和需要绝缘材料的电学器件中能发挥重要作用。

关键词:二维氧化镓; 挤压液态金属法; 电学性能
中图分类号:TB34　　**文献标志码**:A

Preparation and properties of the large - scale two - dimensional gallium oxide

ZHAO Xiaohui, Ezimetjan alim, WU Sumei, WEN Yang, GAO Hang, ZHANG Guangshuo, LI Mengyang, Liang Yao*
(School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: Two - dimensional (2D) wide bandgap materials will play an important role in the production of the next generation of new electronic devices. Wide bandgap gallium oxide crystals have a non - layered structure and are difficult to be made into 2D materials via traditional preparation methods, such as mechanical exfoliation. Here, the large - scale ultra - thin gallium oxide film was fabricated by squeezing liquid metal gallium. The size of the film is on the centimeter - scale and its thickness is ~5.6 nm. The thickness uniformity and edge regularity of 2D gallium oxide films can be improved by selecting the liquid gallium with an appropriate size. A larger 2D gallium oxide film can be prepared by squeezing multiple liquid gallium droplets. The transmission electron microscopy and Raman results confirm that the fabrica-

收稿日期:2024 - 03 - 22;　　**修订日期**:2024 - 04 - 15
基金项目:辽宁省教育厅自然科学研究项目(JDL2020012).
作者简介:赵晓辉(1999—),男,在读本科生(E - mail:3048766862@qq.com);艾则麦提江·阿力木江(1997—),男,在读硕士生,主要研究方向为纳米材料合成及应用(E - mail:akaazmt@163.com). 赵晓辉与艾则麦提江·阿力木江并列第一作者.
通信作者:梁　瑶(1981—),女,博士,教授,主要研究方向为纳米材料合成及应用(E - mail:liangyao@djtu.edu.cn).

ted material is the amorphous Ga_2O_3 film. The electrical results show that the ultrasonic cleaning can remove the residual gallium on the surface of the 2D gallium oxide and improve the insulativity of the film. The 2D gallium oxide with excellent insulativity is suitable for photodetectors and some electrical devices requiring insulating materials.

Key words: Two – dimensional gallium oxide; Squeezing liquid metal method; Electrical properties

0　引言

随着对二维材料的深入研究,发现许多新型的二维材料具有优异的电学、光学、力学等属性,在下一代电子器件、光电器件、新能源器件等领域具有巨大应用潜力[1-3]。氧化镓是一种宽禁带半导体材料,禁带宽度为4.8 ~4.9 eV[4],远超第三代半导体碳化硅(3.3 eV)和氮化镓(3.39 eV)的禁带宽度[5],具有良好稳定性、击穿电场强度大、抗辐射能力强和高 Baliga 品质因数等优点,在高温、高频、大功率器件领域有大的应用潜力[6-7]。另外,基于氧化镓构建的光传感器通常具有优异的日盲紫外光探能力,抗干扰能力强,可以用于导弹制导、空间通讯、火焰检测等军事、航空航天和民用领域[8-9]。早期科研人员主要对氧化镓单晶、薄膜和纳米线等开展了深入研究[4, 8, 10-11]。氧化镓晶体具有非层状结构,采用传统的机械剥离技术和外延生长技术很难将其制成几个纳米厚的超薄二维材料[12]。曾有人采用机械剥离 $\beta-Ga_2O_3$ 晶体的方法获得了准二维氧化镓,其厚度接近 400 nm[13]。这种相对大的厚度可能会限制氧化镓在未来新型电子器件中的应用。探索超薄二维氧化镓的制备工艺将有助于解决上述问题。

液态金属放置于有氧的环境中,其表面通常会形成一层厚度自限的超薄氧化层,氧化层与液态金属间的作用力很微弱,但该氧化层与常见衬底(例如 SiO_2、Si、Al_2O_3等)之间的范德华作用力足以将氧化层与液态金属分离。Zavabeti 等人基于上述理论和热动力学考虑,成功实现氧化层与液态金属之间的分离,获得了包括氧化镓在内的多种超薄氧化物材料,材料的厚度低至 1 nm 左右[14]。随后,该课题组采用印刷液态金属法和挤压液态金属法均获得了大尺寸的超薄氧化镓膜,为超薄氧化镓的制备开辟了新的途径[15-16]。Li 等人采用改进的液态镓打印技术在 2 英寸 SiO_2 衬底上也获得了大尺寸二维氧化镓[12]。尽管利用液态金属制作二维氧化物薄膜取得了巨大的成就,该领域仍然面临诸多问题,例如,如何进一步优化制备工艺,制备工艺对超薄氧化物膜质量、性质影响等[17]。同时考虑到超薄二维氧化镓膜在电子器件中具有重要应用,例如,日盲紫外光探测器、高功率器件等,研究材料的电学特性具有重要意义,而目前对超薄氧化镓膜电学性能的报道很有限。

本文采用挤压液态金属镓的方法制备二维氧化镓膜,对合成材料进行了表征,探索了液态金属镓用量对膜形貌的影响。实现了二维氧化镓的可控转移,利用该技术制备了基于二维氧化镓的电学器件,测量了器件的 $I-V$ 特性曲线,总结了材料表面镓残留对电学性质的影响,为二维氧化镓在未来新型电子器件中的应用奠定基础。

1　实验部分

1.1　材料制备及表征

本文中大面积超薄二维氧化镓的制作采用挤压液态金属镓的方法实现。图 1 展示了二维氧化镓的制作流程。表面光滑的固态稳定材料均可作为衬底,衬底种类对氧化镓的制备无明显影响。实验采用了两个不同的实验流程制作二维氧化镓,区别在于两个流程中选用的液态金属镓滴的大小和数量不同,用于探索液态金属镓滴大小和数量对二维氧化镓形貌的影响。另外,制备温度、施加的压力和清洗流程均会对膜的质量产生影响。经过优化,将实验条件分别设置如下:流程一,选用长有 300 nm 厚 SiO_2 膜的 Si 片作为衬底,将衬底放置在 60 ℃恒温加热板上,加热 5 分钟,用移液器移取液态金属镓,在衬底上获得一滴直径为 ~2 cm 的液态金属镓滴,将一片聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜盖在液态金属镓上,然后在 PDMS 膜上施加一个均匀的压力,大约为 1N,等待 10 秒揭开 PDMS 膜,在衬底上制得二维氧化镓膜。这时,二维氧化镓膜表面仍有一些金属 Ga 残留,为减少镓残留,将样品放入无水乙醇溶液中进

行超声清洗,最终在衬底上获得相对干净的二维氧化镓膜(样品 I)。流程二,利用 4 滴直径为 ~3 mm 的液态金属镓制作二维氧化镓膜,其它操作与流程一所述完全一致,制成样品 II。通过光学显微镜(OM, OLYMPUS BX41M)对二维氧化镓形貌进行初步观察,利用原子力显微镜(AFM, Bruker Multimode -8)对材料的表面和厚度进行表征,选用带有能量色散 X 射线光谱仪(EDS)的高分辨透射电镜(TEM, JEM 2100F)对材料的结构和成分进行检测。选用 532 nm 波长激光作为激发源,利用 Renishaw 微区拉曼光谱仪测试二维氧化镓的拉曼光谱。

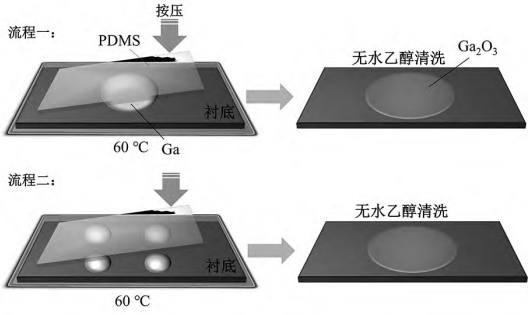

图 1 二维氧化镓制作流程

Fig. 1 The two - dimensional (2D) gallium oxide production process

1.2 器件制作及检测

为研究二维氧化镓的电学性质,制备了基于二维氧化镓的电学器件,器件的制作采用了可控转移技术,这种技术可以将二维材料转移到任意衬底上,常用于二维材料电子器件的制作[18]。图 2 展示了器件的制作流程。选用带有聚甲基乙撑碳酸酯(PPC)膜的 PDMS 作为衬底,利用流程二所述操作,在 PPC 膜上制成二维氧化镓。通过高精度位移平台将二维氧化镓放置于目标衬底,加热至 120 ℃使 PPC 融化,二维氧化镓膜就可以落到目标衬底上,实现二维氧化镓的可控转移。将二维氧化镓可控转移到两金属电极上制成电学器件,器件所用衬底为带有 300 nm SiO_2膜的 Si 片,两金属电极下层均为 Cr,厚度为 30 nm,上层均为 Au,厚度为 100 nm,两电极间距为 5 μm。将器件电极与 Keithley 2635B 源表连接,实现二维氧化镓电学性能测试。可控转移技术也可用于多次转移超薄氧化镓膜获得多层氧化镓,实现氧化镓膜厚度的调控。

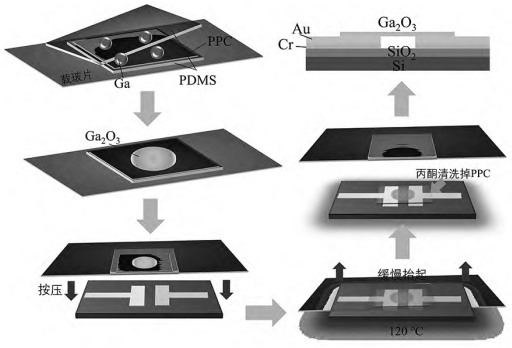

图 2 二维氧化镓器件制作流程

Fig. 2 The fabrication process of the device based on the 2D gallium oxide

2 分析与讨论

2.1 二维氧化镓的形貌和结构

不同流程制作样品的形貌观测结果如图 3 所示。从图 3(a)和(d)可以看到,两种流程均可得到横向尺寸在厘米级的二维氧化镓膜。通过光学显微镜对膜的中心和边缘部分进行观测,可以看出样品 I 膜的厚度不均,边缘形状不规则,如图 3(b)和(c)所示。样品 II 的膜厚则更均匀,一致性更好,膜边缘的形状更规则,如图 3(e)和(f)所示。因此制作流程中选用液态金属镓的尺寸会对二维氧化镓膜的均匀性和边缘规则性产生重要影响。同时从形貌上看,样品 II 更适用于未来电子器件的制作。使用大的液态金属镓滴制作二维氧化镓膜时,容易在衬底上附着过量的液态金属镓,导致膜的氧化不均匀,经过清洗后,最终获得的二维氧化镓膜也出现厚度不均和边缘不规则现象。另外,对比图 3(a)和(d)可知,液态金属镓的大小会影响制成二维氧化镓膜的面积,选用小尺寸的液态金属镓,制备的二维氧化镓膜面积也相对小。但值得注意的是通过按压多个液态金属镓滴可以实现更大面积二维氧化镓膜的制备。

考虑到样品 II 的形貌优于样品 I,仅对样品 II 进行进一步检测。利用原子力显微镜检测样品 II 的表面形貌和膜厚度,结果如图 4 所示。可以看到挤压液态金属镓的方法制成的二维氧化镓膜厚度均匀,膜厚在 ~5.6 nm,远小于机械剥离法获得的二维氧化镓的厚度(~400 nm)。采用按压液态金属镓制作二维氧化镓膜具有制作流程简单、样品面积大、

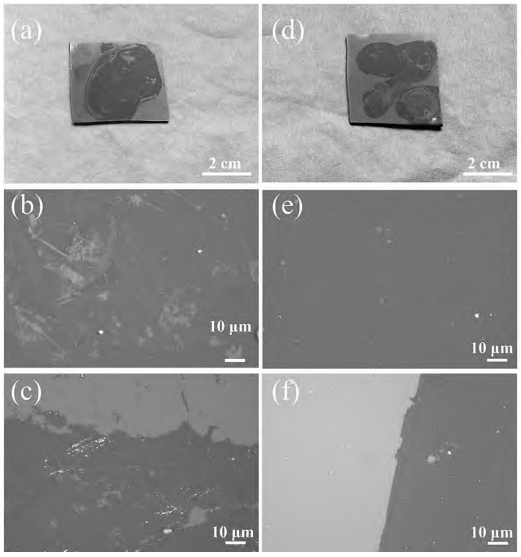

图 3　(a－c)分别是样品 I 的实物图,中心和边缘区域的光学显微镜图像;(d－f)分别是样品 II 的实物图,中心和边缘区域的光学显微镜图像

Fig. 3 (a－c) are the photograph, central and marginal OM images of the sample I, respectively. (d－f) are the photograph, central and marginal OM images of the sample II, respectively.

厚度均匀、膜厚较薄的优点。

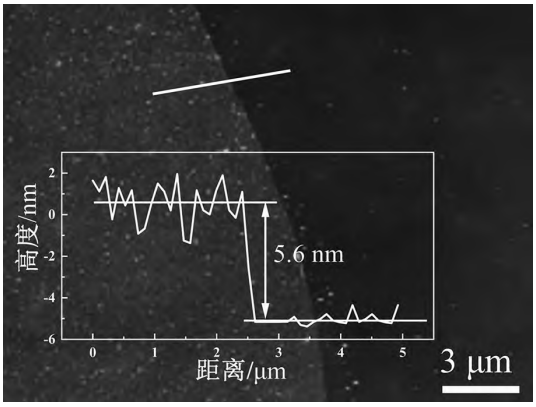

图 4　样品 II 的原子力显微镜图像,插图为沿实线处样品高度变化曲线

Fig. 4 AFM image of the sample II, inset is the high profile along the solid line

利用高分辨透射电镜对样品 II 的形貌、晶体结构和成分进行检测,结果如图 5 所示。图 5(a)是样品 II 的低倍透射电镜图像,可以看到氧化镓薄膜的边缘比较规则。膜在电子束照射下对比度均匀、近似透明,这也说明膜厚均匀,并且厚度很薄。样品的高分辨透射电镜图像(见图 5(b))显示氧化镓不具有长程有序的原子排列,说明获得的氧化镓膜是非晶的。样品的选区电子衍射图像(图 5(c))具有明显的非晶特性,进一步证明了样品的非晶属性。这与 Zavabeti 等人报道的结果一致,他们通过揭取液态镓表面的氧化层获得的二维氧化镓也是非晶结构的[14]。样品的 EDS 谱(图 5(d))显示膜主要包含镓(Ga)元素与氧(O)元素,谱中的 Cu 和 C 元素来自承载样品的铜网。Ga 元素和 O 元素的原子百分比分别为 61.06 % 和 38.94 %,镓原子与氧原子的比例约为 2:3,这与 Ga_2O_3 化学配比一致,说明合成的膜是二维 Ga_2O_3。依据文献报道,采用液态金属镓制成的氧化镓膜通常是 Ga_2O_3,本文的检测结果与报道相一致[14,16]。非晶的 Ga_2O_3 膜具有各项同性,大尺寸超薄的非晶 Ga_2O_3 膜已被证明适用于二维材料器件的表面钝化和保护,其保护效果优于 h－BN[16]。

图 6 是样品 II 的拉曼光谱,结果与之前报道的 β－Ga_2O_3 膜的拉曼光谱一致(插图展示了 β－Ga_2O_3 的原子结构模型),位于 439.2 cm^{-1} 的拉曼峰与 β－Ga_2O_3 中的 Ga_2O_6 八面体的中频形变有关,位于 624.4 cm^{-1} 和 675.5 cm^{-1} 处的拉曼峰来自 β－Ga_2O_3 中的 GaO_4 四面体的高频弯曲和拉伸,位于 306.3 cm^{-1} 和 524.5 cm^{-1} 处的拉曼峰来自于 Si 衬底,相关结果也说明合成的氧化镓是 Ga_2O_3[19]。由于膜是超薄的非晶 Ga_2O_3,仅存在短程有序,所以氧化镓膜的拉曼峰强度较弱。

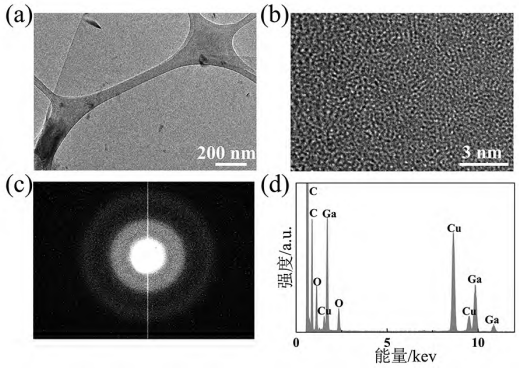

图 5　样品 II 透射电镜检测结果,(a)低倍透射电镜图像,(b)高分辨透射电镜图像,(c)选区电子衍射谱,(d)EDS 谱

Fig. 5 TEM results of the sample II, (a) low－magnification TEM image, (b) high－resolution TEM image, (c) selected－area electron diffraction spectrum, (d) EDS spectrum

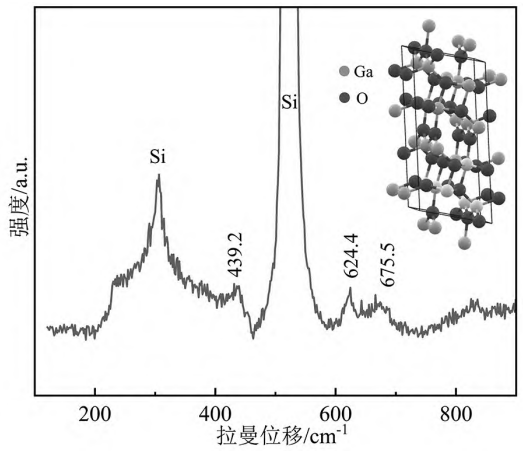

图 6 样品 II 的拉曼光谱,插图为 β – Ga_2O_3 的原子结构模型

Fig. 6 Raman spectrum of the sample II, inset is the atomic model of β – Ga_2O_3.

2.2 二维氧化镓器件性能

利用可控转移技术将二维氧化镓膜转移到两金属电极上制成电学器件(如图 7 左侧插图所示),对材料的电学性能进行了检测。由于氧化镓膜(位于图 7 插图中白色虚线左侧区域)的厚度很薄,透光度很高,在光学显微镜下观测并不明显。将器件两电极与 Keithley 2635B 源表相连,测试了清洗前器件的 $I-V$ 特性曲线和分别在无水乙醇溶液中超声清洗 1 次和 2 次后器件的 $I-V$ 特性曲线,每次清洗时间为 2 min,通过数据对比了解材料制备中清洗流程对膜电学性能的影响,结果如图 7 所示。三条 $I-V$ 曲线均为非线性曲线,说明氧化镓膜材料与金电极间是肖特基接触。图 7 右侧插图展示了 Au 和 Ga_2O_3 接触的能带图,可以看出两种材料接触会形成肖特基势垒,与电学测试结果相吻合。同时,三条 $I-V$ 曲线均为非原点对称,说明膜与两电极接触不一致,这可能是由于膜与两金属电极间范德瓦尔斯间隙不同所致,也可能是由于膜与两电极接触面积不同所致[18]。通过图 7 可以看到,清洗之前的氧化镓膜有一定的导电性,外加 1 V 偏压,电流为 7.21 nA。清洗一次和两次后,该电流分别降为 1.37 nA 和 0.20 nA,对应的电阻分别为 138.7 MΩ,729.9 MΩ,5000 MΩ。这是因为清洗前氧化镓膜有金属镓残留,残留的金属镓增强了氧化镓膜的导电性。通过清洗,大部分的残留金属镓被去除,正如经过清洗的样品 II 透射电镜图像所示(图 5(a)),清洗后氧化镓膜表面金属镓残留很少。通过光学显微镜和透射电镜进行观察,膜经过 1 – 2 次的超声清洗没有产生明显的裂纹。膜清洗的时间和次数需要严格控制,长时间的超声清洗仍会导致材料的损坏。经过清洗的二维氧化镓有一定的绝缘性,用于制作光传感器能降低器件的暗电流[20];也能在一些需要绝缘性材料的器件中发挥重要作用[21]。

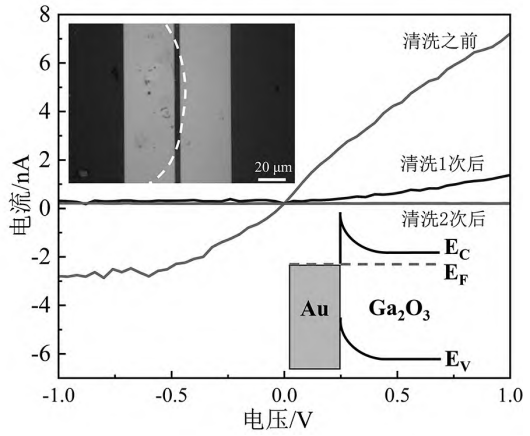

图 7 器件的 $I-V$ 特性曲线,左侧插图为清洗两次后器件的光学显微镜图像(虚线左侧为氧化镓膜所在位置),右侧插图为 Au 与 Ga_2O_3 接触的能带图。

Fig. 7 $I-V$ curves of the device, the left inset is an OM image of the device after cleaning twice (The left of the dotted line is the gallium oxide film), the right inset is the schematic band diagram of the contact between Au and Ga_2O_3

3 结论

本文通过挤压液态金属镓制备了大尺寸、超薄的二维氧化镓膜。探索了液态金属镓用量对制备材料形貌的影响,找到了较适宜的用量,提高了氧化镓膜的均匀性和边缘规则性。膜的横向尺寸可达厘米量级,厚度为 ~5.6 nm。然而,制备更大尺寸、连续性更好的氧化镓膜仍面临挑战。经透射电镜测试结果和拉曼光谱确认制成的膜是非晶的 Ga_2O_3 膜。氧化镓膜的绝缘性随着清洗次数增加而提升,绝缘性较好的氧化镓膜在日盲紫外光传感器和一些需要绝缘材料的器件中有重要应用。

参考文献:

[1] Qian L X, Wu Z H, Zhang Y Y, et al. Ultrahigh – responsivity, rapid – recovery, solar – blind photodetector based on highly nonstoichiometric amorphous gallium oxide[J]. Acs

Photonics, 2017, 4(9): 2203 – 2211.

[2] Kim J, Mastro M A, Tadjer M J, et al. Quasi – two – dimensional h – BN/β – Ga_2O_3 heterostructure metal – insulator – semiconductor field – effect transistor[J]. ACS applied materials & interfaces, 2017, 9 (25): 21322 – 21327.

[3] Lee S H, Kim S B, Moon Y – J, et al. High – responsivity deep – ultraviolet – selective photodetectors using ultrathin gallium oxide films[J]. Acs Photonics, 2017, 4(11): 2937 – 2943.

[4] 沈乐昀, 张涛, 刘云泽, 等. 宽禁带半导体 Ga_2O_3 基日盲紫外探测器的研究进展[J]. 材料工程, 2023, 51(10): 13 – 26.

[5] 闫晓宇, 胡培培, 艾文思, 等. 重离子在 SiC, GaN, Ga_2O_3 宽禁带半导体材料及器件中的辐照效应研究[J]. 现代应用物理, 2022, 13(01): 94 – 108.

[6] 何云龙, 洪悦华, 王羲琛, 等. 氧化镓材料与功率器件的研究进展[J]. 电子与封装, 2023, 23(01): 69 – 76.

[7] 王歌, 杨帆, 王方圆, 等. 氧化镓基肖特基势垒二极管的研究进展[J]. 半导体技术, 2022, 47(12): 946 – 955.

[8] 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): 7 – 37.

[9] 陈星, 程祯, 刘可为, 等. 镓基氧化物薄膜日盲紫外探测器研究进展[J]. 发光学报, 2023, 44(07): 1167 – 1185.

[10] Guo D, Wu Z, Li P, et al. Fabrication of β – Ga_2O_3 thin films and solar – blind photodetectors by laser MBE technology[J]. Optical Materials Express, 2014, 4(5): 1167 – 1076.

[11] Kumar R S, R. Study of photoconduction properties of CVD grown beta – Ga_2O_3 nanowires[J]. Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary Journal of Materials Science and Solid – state Chemistry and Physics, 2016, 683: 143 – 148.

[12] Li J, Zhang X, Yang B, et al. Template Approach to Large – Area Non – layered Ga – Group Two – Dimensional Crystals from Printed Skin of Liquid Gallium[J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(12): 4568 – 4577.

[13] Oh S, Kim J, Ren F, et al. Quasi – two – dimensional β – gallium oxide solar – blind photodetectors with ultrahigh responsivity[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(39): 9245 – 9250.

[14] Zavabeti A, Ou J Z, Carey B J, et al. A liquid metal reaction environment for the room – temperature synthesis of atomically thin metal oxides[J]. Science, 2017, 358 (6361): 332 – 335.

[15] Syed N, Zavabeti A, Ou J Z, et al. Printing two – dimensional gallium phosphate out of liquid metal[J]. Nature communications, 2018, 9(1): 3618.

[16] Wurdack M, Yun T, Estrecho E, et al. Ultrathin Ga_2O_3 glass: a large – scale passivation and protection material for monolayer WS_2[J]. Advanced Materials, 2021, 33 (3): 2005732.

[17] Zhao S, Zhang J, Fu L. Liquid metals: a novel possibility of fabricating 2D metal oxides[J]. Advanced Materials, 2021, 33(9): 2005544.

[18] Tang X Q, Wang S, Liang Y, et al. High – performance, self – powered flexible MoS_2 photodetectors with asymmetric van der Waals gaps[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, 24(12): 7323 – 7330.

[19] Singh A K, Gupta M, Sathe V, et al. Effect of annealing temperature on beta – Ga_2O_3 thin films deposited by RF sputtering method[J]. Superlattices and microstructures, 2021(156): 106976.

[20] Wang H, Ma J, Cong L, et al. Solar – blind UV photodetector with low – dark current and high – gain based on ZnO/Au/Ga_2O_3 sandwich structure[J]. Materials Today Physics, 2022, 24: 100673.

[21] Polyakov A Y, Smirnov N B, Shchemerov I V, et al. Electrical properties, deep trap and luminescence spectra in semi – insulating, Czochralski β – Ga_2O_3 (Mg)[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2019, 8 (7): Q3019 – Q3023.