

氮氧化物氣體感測器研製與特性分析

Development and Characteristic Analysis of Nitrogen Oxide Gas Sensor

洪瑞華、澹台富國、李維中

Ray-Hua Horng, Fu-Gow Tarntair, Wei-Chung Lee

利用有機金屬化學氣相沉積系統生長氧化鎵鋅 (ZnGaO, ZGO) 單晶薄膜在藍寶石基板上，並將此薄膜應用於氣體感測器。由於此三元氧化物半導體具有較寬的能隙 (~5.2 eV) 且表面上具有較多的氧空缺，故製作成元件後在可見光範圍操作較為穩定，而表面上的氧空缺會使氧氣吸附，在感測氣體時與待測氣體產生交互作用。相較於相同濃度之其他氣體，ZGO 薄膜對於氮氧化物 (NO_x) 氣體的響應度較高，故以一氧化氮 (NO) 作為測量氣體。本文同時也分析氣體感測的機制，我們分別探討了薄膜含鎵量不同對於氣體響應度的影響並探討氣感反應之特性與機制。

Zinc gallium oxide (ZnGaO, ZGO) single crystal epilayers were grown on sapphire substrates by metalorganic chemical vapor deposition system and applied to gas sensors. Since this ternary oxide semiconductor has a wide energy gap (~5.2 eV) and more oxygen vacancies on the surface. It is more stable in the visible light range after fabrication. Furthermore, the surface will absorb the oxygen due to the the oxygen vacancies. It will interact with the gas as injecting sensing the gas. Compared with other gases with the same concentration, the ZGO film has higher responsivity to nitrogen oxide (NO_x) gas, so nitrogen monoxide (NO) is used as the measurement gas. This paper also analyzes the mechanism of gas sensing. The influence of different gallium content of the ZGO on the gas responsivity will be discussed. Moreover, the characteristics and mechanism of the gas sensing reaction will also be studied in details.

一、背景介紹

衛生福利部統計處最公布的「2020 年台灣十大死因統計結果」，氣管、支氣管、肺癌仍然蟬聯第一。其中惡性腫瘤 (癌症)、心臟疾病、肺炎為前 3 名，癌症之中肺癌與肝癌已連續 41 年排名前 2。特別是台灣的肺癌發生率亞洲排名第 2、全球第 15⁽¹⁾，還有半數罹患肺癌者是不吸菸的。日常生活中除了病毒外，空氣中亦常充斥著影響我們健康之有害氣體，因此空氣品質監控有其必要性。世界衛生組織稱每年有 420 萬例死亡與污染問題和暴露於有

毒或危險氣體相關。Yole Developpement (Yole) 的傳感與致動團隊首席分析師 Jérôme Mouly 稱，污染的成本對經濟也會產生顯著影響，據世界銀行估算為全球 GDP 的 4.8%⁽²⁾。但戶外污染並不是目前的唯一問題。新冠疫情讓人們對室內空氣監測更加關注。人們呼出的氣溶膠顆粒在空氣中的存量與氣溶膠所攜帶病毒的可能傳播之間存在相關性。這就需要對教室、辦公室和公共場所等封閉空間進行管控。氣體和顆粒傳感器的總市場價值預期將從 2020 年的 12 億美元增至 2026 年的 22 億美元，這期間的複合成長率 CAGR 為 10.9%。

氣體感測器為將特定氣體 (待測氣體) 以適當的電訊號 (電壓、電阻、電流) 轉換，使其可以被監測或計量的元件，相當於動物的嗅覺。日常生活中的氣體大多無色無味，就人類的嗅覺而言，要辨別氣體的種類是相當有難度的，在這些氣體中，存在著許多對人體有害的氣體，例如一氧化碳 (CO)、一氧化氮 (NO) 等等，或像是二氧化碳 (CO₂)、二氧化硫 (SO₂) 等等空氣污染氣體，其中又以 NO 受到較多關注。根據 2018 年全球氣喘報告 (The Global Asthma Report 2018) 的統計，全球約有 3.4 億人患有氣喘疾病，若能利用 NO 氣體感測器對人類呼氣進行精準、非侵入式且可重複的檢測，將能大大改變現今生醫檢測生態，因此能夠檢測低 ppb 濃度的 NO 氣體感測器具有相當大的研究價值，可以確保人體健康和提高生活品質。

氣體感測器最早來自 1932 年由 Hersch⁽³⁾ 等人提出隔膜源 (galvanic) 電池型氣體感測器，之後陸續有學者發表不同型態的氣體感測器，如：1961 年 Weissburt 及 Ruka⁽⁴⁾ 提出固態電解質氣體感測器，1953 年 P.B.Weisz⁽³⁾ 發現半導體材料吸附氣體會發生電阻變化，然後 1962 年 Seiyama⁽⁴⁾ 利用半導體阻值改變方式偵測氣體，而 1968 年 Figaro⁽⁵⁾ 率先將半導體型可燃式氣體感測器商業化，1974⁽⁶⁾ 年電化學式氣體感測器商業化，1971 年光學式氣體感測器商業化⁽⁷⁾，氣體感測器種類五花八門，若依偵測原理與機制分類，大致上可以分成：半導體式 (metal oxide semiconductor gas sensor, MOS type)⁽⁸⁾、電化學式 (electrochemical gas sensor)⁽⁹⁾、觸媒燃燒式 (catalytic combustion gas sensor)⁽¹⁰⁾ 以及光學式 (optical Ggas sensor)、紅外線式 (infrared gas sensor)、超聲波式 (ultrasonic gas sensor)⁽¹¹⁻¹³⁾ 等等，然後眾多種類感測氣體的方式，皆各有其優缺點，以及應用於不同領域。近年來由於智慧裝置急速發展，網路發達，傳輸速度亦越來越快，透過無線傳輸，氣體感測器之應用不僅只讓現場人知悉，亦可透過無線傳輸，讓各個災難救助單位及時得到訊息防止災難發生。所以各大廠積極投入智慧型氣體感測器裝置開發，其中以環境感測最為熱門，目前已知各大廠皆在室內空氣品質監測皆有產品推出，如 Bosch 推出的空氣品質監測元件，其感測器結合溫度與濕度的偵測且以微機電製程製作 (micro electro mechanical systems, MEMS)，元件尺寸可以做到極小化，還有英國 CMOS Cambridge 所研發生產空氣品質監測元件，該感測器具有簡單微控制器 (microcontroller unit, MCU)，可針對氣體感測訊號進行處理，眾多室內空氣品質偵測模組主要針對二氧化碳以及有機揮發物 (total volatile organic compound, TVOC) 作為主要偵測氣體。

目前已有許多半導體材料應用在半導體式氣體感測器，其中又以寬能隙半導體材料擁有耐高溫、耐高壓、電阻小、電流大與低耗電等特性而受到重視，例如以 ZnO 為材料製成之氣體感測器。ZnO 形式多變，除了薄膜以外，許多文獻也提及利用 ZnO 製成的奈米管 (nanotube)⁽¹⁴⁾、奈米片 (nanoplate)⁽¹⁵⁾、奈米花 (nanoflower)⁽¹⁶⁾ 等奈米結構之氣體感測器，感測氣體眾多，包括氫氣 (H₂)⁽¹⁷⁾、氨氣 (NH₃)⁽¹⁸⁾、乙醇 (ethanol)⁽¹⁹⁾、二氧化氮 (NO₂)⁽²⁰⁾，因具有相當大的面積體積比 (surface area to volume ratios) 而能有相當優異的氣體響應⁽²¹⁻²³⁾，但奈

米結構再現性較差不易控制且氣體選擇比不夠好，因此離實際應用仍有差距。

為了改善 ZnO 材料對多種氣體皆有良好的反應性，氣體選擇性較差，以及鮮少有論文提出 ZnO 材料對於 NO 氣體有反應性。本研究嘗試在 ZnO 中，摻入 Ga 元素，以提高對於 NO 氣體的吸附能力，有許多文獻已經指出摻雜金屬後的 ZnO 對於感測特定氣體的能力有所增加，有在 ZnO 中摻雜 Al、Cr 以提高對 CO 氣體的響應⁽²⁴⁻²⁵⁾，有在 ZnO 中摻雜 In 以提高對乙醇的響應⁽²⁶⁾；有在 ZnO 中摻雜 Ag 以提高對 NO 氣體的響應⁽²⁷⁾；有在 ZnO 中摻雜 Au 以提高對 NO₂ 氣體的響應⁽²⁸⁾；有的則是在 ZnO 中摻雜 Al 以提高對 CO₂ 氣體的響應⁽²⁹⁾；但卻沒有對於 ZnO 摻入 Ga 材料做為氣體感測器的先例。

本技術開發一特殊之尖晶石圖 1 薄膜，以提供特殊之表面懸浮鍵，且此一薄膜由於表面鍵結能特性，僅對 NO 氣體有所反應，現今之金屬氧化物皆無與之相似的量測能力。當吸附 NO 氣體時，此薄膜之電阻即產生增加之變化，藉此一特性可用於感測 NO 氣體，靈敏度達 ppb 等級之 NO 氣體也能被感測到。此為目前商用之金屬氧化物薄膜無法達到之規格，且此些金屬氧化物僅可用以感測 NO₂，然而本感測器藉由可量產之 MOCVD 系統磊晶成長之 Ga 摻雜 ZnO 尖晶石薄膜，表面存在 Zn、Ga 懸浮鍵，其對 NO 具有極佳吸附能力，進而改變此薄膜之導電能力，而可用於 NO 氣體感測器使用。

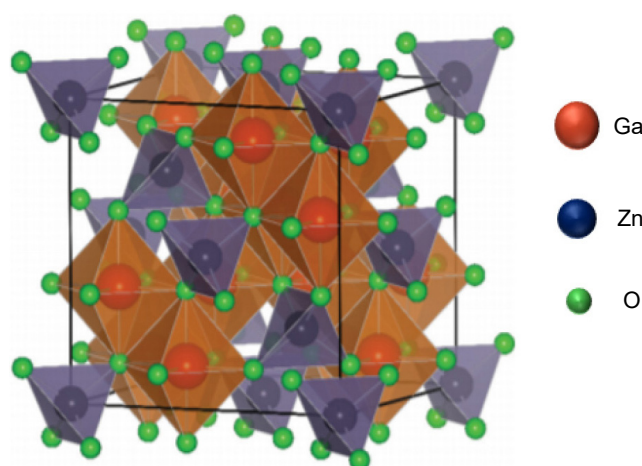


圖 1. 尖晶石結構示意圖。

二、實驗方法

本研究將使用有機金屬化學氣相沉積系統 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) 成長 ZnGO 薄膜。選用的基板為 c-plane (0001) 面的藍寶石 (sapphire) 基板。三乙基鎵 (TEGa) 及氧氣 (O₂) 為鎵及氧的來源，二乙基鋅 (DEZn) 為鋅的來源。氬氣 (Ar) 為載流氣體，三乙基鎵的流量為 30 sccm、二乙基鋅為 70 sccm、氬氣流量為 1500 sccm、氧氣的流量為 200 sccm，腔體壓力為 15 torr，成長溫度為 650 °C，試片轉速為 300 rpm。在比較薄膜厚度對於氣體感測器響應度之影響的實驗中，薄膜成長時間為 60 分鐘，所對應之薄膜厚度約為 313.66 nm；在比較薄膜鎵含量對於氣體感測器響應度之影響的實驗中，鎵流量分別為 30、20、15 及 23 sccm。

薄膜成長完後將試片放入高溫氧化爐管進行熱退火處理，其目的是為了將薄膜表面的不好的缺陷 (dangling bond) 去除，使薄膜內原子可以重新排列並提高其結晶性，故在製作氣體感測器時，將熱退火溫度設定在 700°C ，退火時間為 30 分鐘，通入氮氣之流量為 9 sccm。

接著要開始進行氣感元件製程：使用旋轉塗佈機將光阻均勻的塗布在試片上，放置於烤盤上軟烤 90°C 持續 90 秒，接著將試片置於曝光對準機定義出乾式蝕刻的區域，再將試片至於烤盤上進行曝後烤 110°C 持續 20 秒，曝後烤的目的是消除駐波效應以及加強曝光及未曝光光阻間的溶解度和差異度。取出試片，用顯影液顯影 60 秒，用 DI water 將表面殘餘的去光阻液洗淨，在光學顯微鏡底下觀察圖形是否顯影完整。隨後將試片放入感應耦合電漿離子蝕刻系統中 (inductively coupled plasma reactive ion etching, ICP-RIE) 進行乾式蝕刻，其目的是為了將元件結構獨立區別出來，彼此不相互導通。在蝕刻的過程中所選用的氣體為氮氣，三氯化硼與 Ar，流量分別為 15、15、4 sccm。機台內交流功率與直流功率分別為 250、50 W，蝕刻壓力為 15 mtorr，蝕刻時間為 300 秒。因為必須將薄膜完全蝕刻至基板才能有將元件隔絕之效果，因此蝕刻深度根據不同的薄膜厚度而有不同的選擇。

接著定義微結構範圍在結束乾式蝕刻後，去除試片上殘餘光阻，將微結構範圍定義在元件的主動區上，ICP-RIE 進行乾式蝕刻，氣體種類、流量、機台功率及蝕刻壓力皆相同，唯獨蝕刻時間為 100 秒，由於微結構的目的是增加表面積，不須將主動區薄膜蝕刻至基板，故蝕刻時間減短至 100 秒。微結構的目的為增加氣體響應度，若除去此步驟，感測器元件仍然可以使用，因此可以視情況選擇性地使用微結構。最後進行源極與汲極之金屬沉積。

上述步驟皆完成後，進行歐姆接觸電極製作，步驟如下：進行試片清潔後將光阻均勻塗布在試片上並製作圖案。將試片放入電子束蒸鍍系統，腔體壓力設定在 3×10^{-6} torr 下，鍍上鈦／鋁／鎳 (Ti/Al/Ni) 作為電極的金屬，厚度分別為 50/100/25 nm。因為金屬需覆蓋主動區，對於元件而言會產生較好的電性，因此針對不同厚度的薄膜須調整而有不同的選擇。此外，Ti 金屬的功用為黏著層；因 Ni 較不易氧化且氧化後也仍然具有導電能力，故選擇 Ni 金屬做為最上層覆蓋金屬以防止下層金屬氧化外。結束金屬沉積之後將試片放入丙酮中進行金屬撥離法 (lift-off) 製程，使蒸鍍在光阻上之金屬剝離，剩下的部分即為定義之圖案。詳細製作流程如圖 2。所做出之感測元件在光學顯微鏡下影像如圖 3 所示。

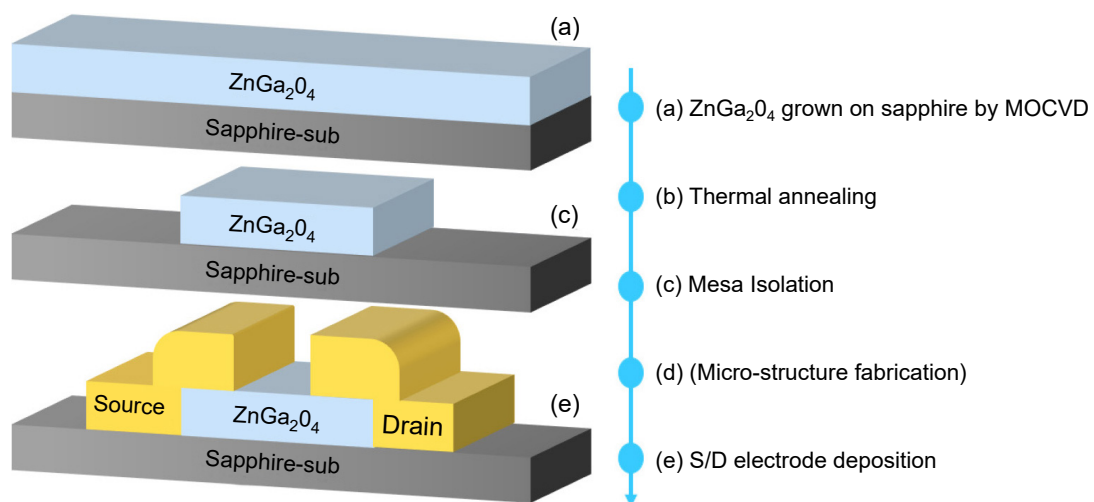


圖 2. 金屬—半導體—金屬 (metal-semiconductor-metal, MSM) 結構氣體感測器製程步驟。

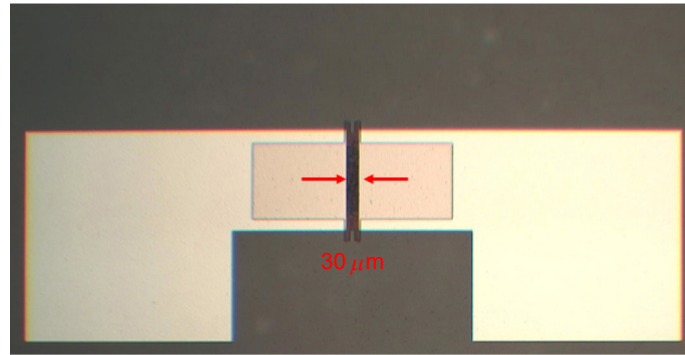


圖 3. ZGO 薄膜 MSM 結構氣體感測器於光學顯微鏡下拍攝圖。

氣體感測系統如圖 4 所示，腔體的體積約為 8 公升，內有一加熱載台可調控氣體感測器之操作溫度，注入氣體則使用氣體流量控制器。測量儀器型號為 Agilent-B1505A Semiconductor Parameter Analyzers，儀器解析度：電流操作範圍在 -100 mA 至 100 mA 時，解析度為 10 fA ；電壓操作範圍在 -100 V 至 100 V 時，解析度為 $0.5\text{ }\mu\text{V}$ ，在低電壓及低電流量測上，具有高準確度與高解析度的優點。

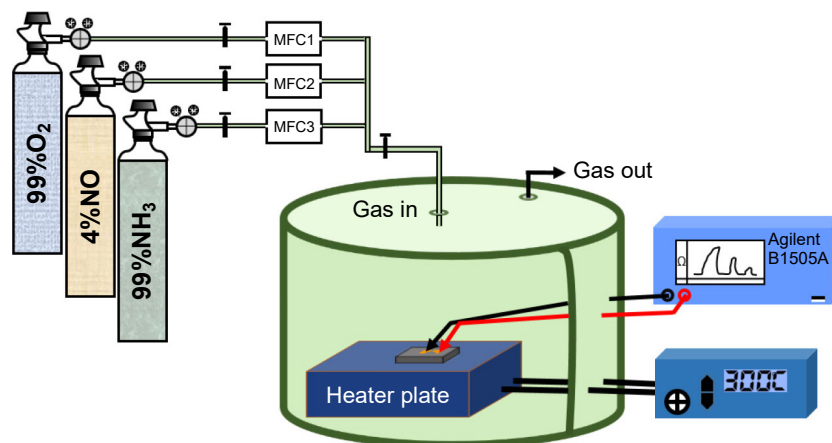


圖 4. 量測電性與氣體響應值系統圖。

三、結果與討論

對於氧化物半導體而言，絕大多數的材料皆為 n 型半導體，代表在半導體中，主要的載子是電子⁽³⁰⁾，若將此而半導體製作成電晶體時，會因金屬與半導體之間沒有任何 p - n 接面 (junction)，而形成無接面電晶體 (junctionless transistor, JFET)；而若製作成氣體感測器時，除了會影響元件本身的電阻外，也會因為表面的電子數量多寡，影響後續氧氣的吸附、待測氣體的電子交換等，而在響應度、響應時間等感測器特性上造成差異。此章節探討 ZGO 薄膜因成長時間不同而造成薄膜厚度不同，在製作成氣體感測器後，對於 NO 氣體的響應度的差異，並透過物性分析及電性量測，初步了解其成因⁽³¹⁾。

為了製作有更高響應度的氣體感測器，並且在成長時間與速率皆固定下，鋅、鎵和氧的比例對於響應度是會有影響的。根據模擬得知，NO 對 Ga 的功函數 (work function, ϕ) 大於其對 Zn 的功函數⁽³²⁾，又因為對於氧化性氣體而言， $\Delta\phi = \Delta\chi + kT\ln(Ra/Rg)$ ，其中 $\Delta\chi$ 為電子親和力 (electron affinity) 的變化，與能帶彎曲有關 (band bending)，在此假設費米能階 (Fermi level, EF) 與導電帶 (conduction band, CB) 的差值不因空氣分子吸附而改變，因此，功函數變化 ($\Delta\phi$) 與響應度的倒數有關，當功函數差值越小，響應度則越大⁽³³⁾。故在此章節中，探討在成長時改變不同鎵流量之薄膜之氣體感測器的響應度變化，比對其是否與模擬之結果相同，並且研究其物性之影響。

ZGO 薄膜利用 MOCVD 製備，成長時通入不同 Ga 流量分成三種薄膜進行探討。Sample A、B、C 分別通入鎵 30、23、15 sccm，皆成長 60 分鐘之後，元件完成後在 300 °C 下注入 NO 氣體進行電性量測，結果如圖 5、圖 6 和圖 7 所示。Sample A 元件的電阻約為 200 k Ω ，在分別注入 2.5、1、0.5 ppm 的 NO 氣體後，所對應之響應度分別為 4.01、1.86、1.42；Sample B 元件的電阻約為 15 M Ω ，在分別注入同樣濃度的 NO 氣體後，所對應之響應度分別為 23.65、10.27、5.68；Sample C 元件的電阻約落在 42 M Ω ，在分別注入 NO 氣體後，所對應之響應度分別為 10.54、3.64、2.43。可從圖 8 透過曲線擬合計算出 Sample A、B、C 斜率分別為 1.32、8.97、4.18，由此可看出 Sample B 氣體響應度在這三種薄膜內是最大的。由圖 8(b) 可看出，元件電阻隨著 Ga 流量降低而變大，而響應度在薄膜均勻時則與電阻有關，過小之電阻將導致響應度降低 (如 Sample A)，而電阻過大對訊號處理有較不好之影響，因此希望元件電阻落在約為 1–10 M Ω 範圍。

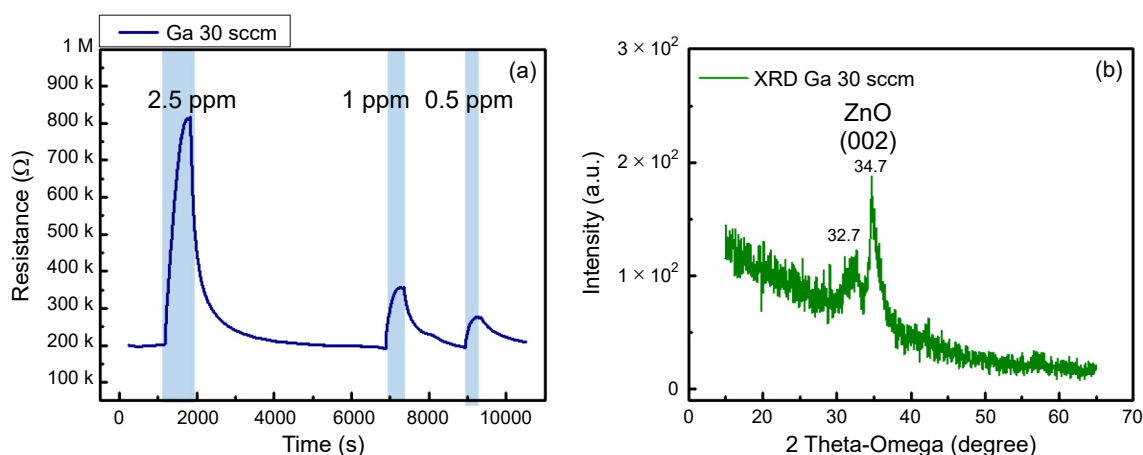


圖 5. (a) 成長時 Ga 流量 30 sccm 薄膜之氣體感測器量測 NO 氣體響應與時間關係圖與 (b) 薄膜 X-ray 繞射分析圖。

由於 ZnGa_2O_4 為 n-type 的半導體，費米能階較為靠近傳導帶 (EC)，各能帶在氧氣未吸附前時皆為平能帶區 (flat band) 如圖 9(a)，然而，當氧氣吸附薄膜表面後，會吸附在薄膜上並吸收薄膜表面之電子，使得能帶彎曲 (band bending) 而造成一空乏區 (depletion region or space-charge layer) 如圖 9(b)，在表面剩餘電子因離 EC 更遠而越難躍遷至導帶，薄膜導電率降低。若將視角縮小切換至晶粒 (grain) 與晶粒之間，上述之表面即為晶粒之表面，在晶粒之間會因氧氣吸附而造成位障變高使得電阻緩慢上升如圖 10(a)，直到達平衡。在待測氣

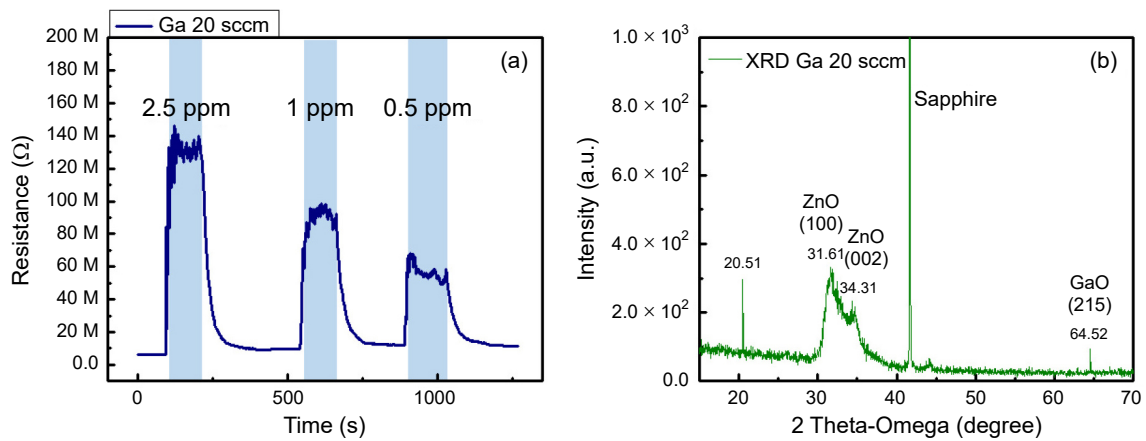


圖 6. (a) 成長時 Ga 流量 20 sccm 薄膜之氣體感測器量測 NO 氣體響應與時間關係圖與 (b) 薄膜 X-ray 繞射分析圖。

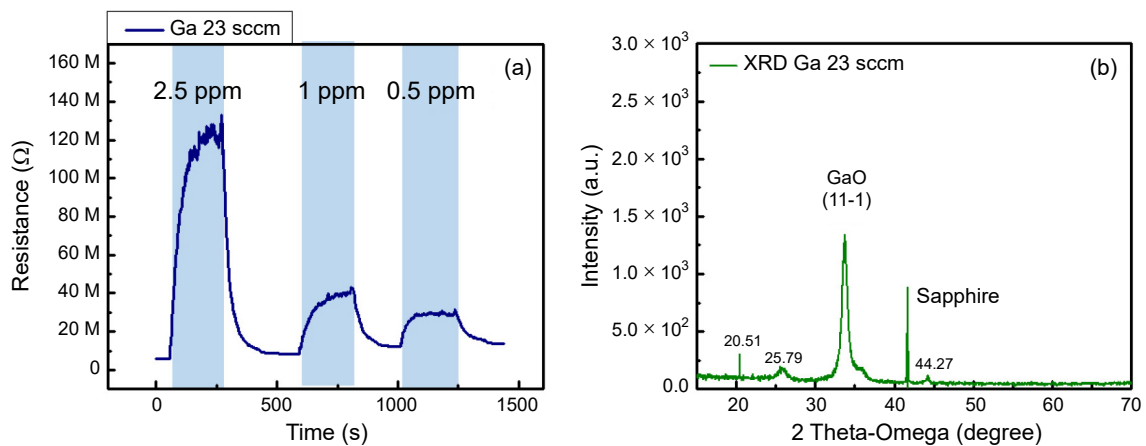


圖 7. 成長時鎵濃度 23 sccm 薄膜之氣體感測器量測 NO 氣體響應與時間關係圖與 (b) 薄膜 X-ray 繞射分析圖。

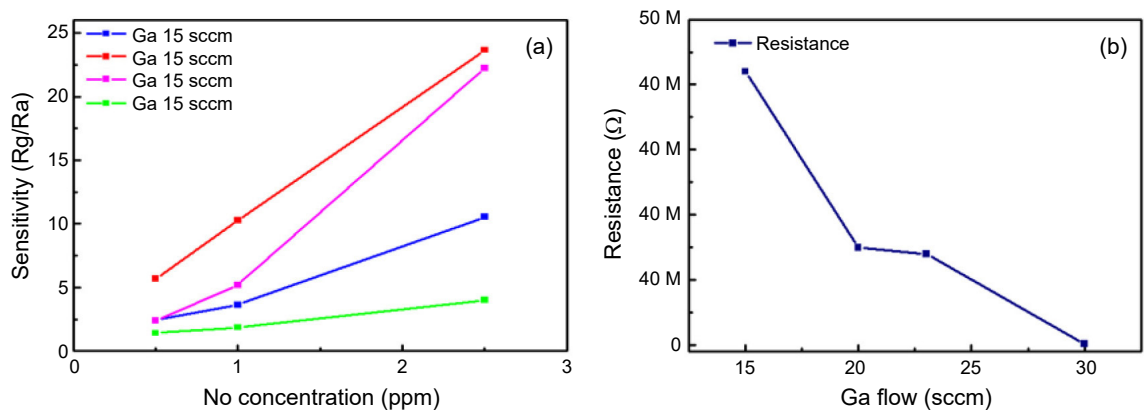


圖 8. 不同鎵濃度薄膜之 (a) 氣體感測器量測 NO 氣體濃度與響應度關係圖 (b) 元件電阻與 Ga 流量關係圖。

體注入後，會針對其氧化還原性之不同，而造成能帶的變動使得導電率上升。還原性氣體 (reducing gas) 如氨氣 (NH₃) 或一氧化碳 (CO) 可與吸附之氧離子反應，讓氧離子放出電子至薄膜內使電阻下降如圖 10(b)；而氧化性氣體 (oxidizing gas) 如 NO 或臭氧 (O₃) 則會與薄膜更多的電子反應，使薄膜的導電率下降、電阻值上升，在本實驗中所量測之氣體即為 NO。NO 氣體注入後與薄膜表面之交互作用如式 1 至式 3。由式子可看出，NO 不僅會自行與薄膜的電子作用，也會在氧離子的作用下被氧化成 NO_(ads)⁻ 或 O_{2(ads)}⁻，而還原的氧氣又會吸附在薄膜上成氧離子，如此不斷循環直達平衡。

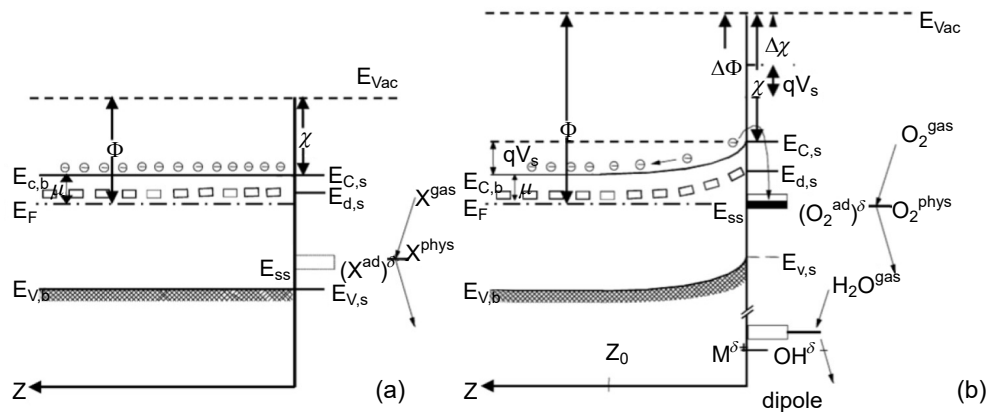
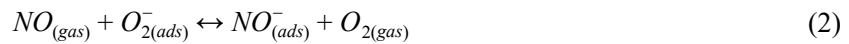


圖 9. 薄膜之 (a) Flat band (b) Band bending 示意圖⁽³⁴⁾。χ 為電子親和力 (Electron affinity)、φ 為功函數 (Work function)。

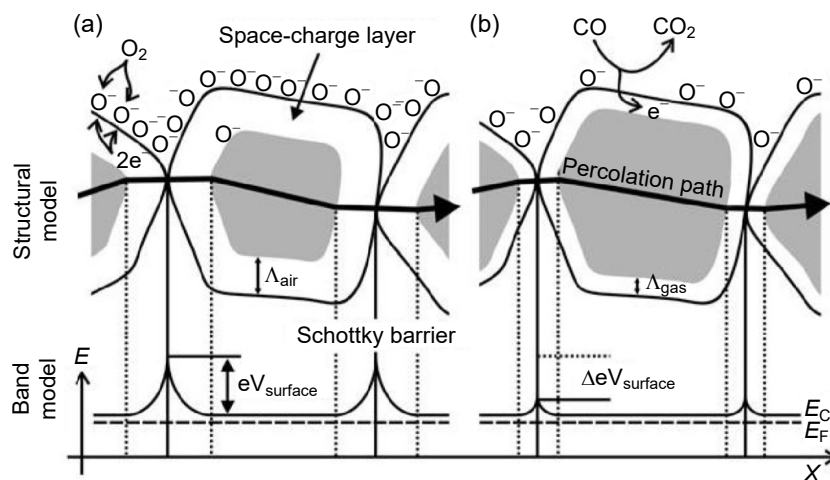


圖 10. (a) 吸附氧氣後 (b) 注入待測氣體後 晶粒之間能帶示意圖⁽³⁵⁾。

圖 11 和圖 12 為 Sample A 薄膜的上半部分在高解析度 TEM 下觀察之結果 (high resolution TEM, HRTEM)，可以直接觀察到晶格排列情形，接著用擇區電子繞射 (selected area electron diffraction, SAED) 分析選擇區域中的晶格排列為何種晶體。由圖 11 中計算沿著薄膜成長方向 (111) 的晶面間距 (d-spacing) 為 $4.606 \text{ \AA}$ ，而 ZGO 中 (111) 晶格排列方向的 d-spacing 標準值為 $4.808 \text{ \AA}$ ⁽³⁶⁾，低於標準值的原因可由圖 12 解釋。圖 12(a) 為 Sample A 另一處的表面之 HRTEM 形貌圖，利用傅立葉分析轉換分析紅色框內，可以發現此區域存在兩種繞射點的排列情形，利用選取工具將兩種繞射點分開如圖 12(c) 與 (d)，分析後得知分別為 ZnO 的六方晶結構和 ZGO 的立方尖晶石結構，由於其 ZnO 之 d-spacing 較短 (約 $2.81 \text{ \AA}$)，影響了 ZGO 薄膜之 d-spacing 使其小於標準值，存在 ZnO 的結果也與 XRD 之結果相互呼應。圖 13 為 sample A 薄膜下半部分與藍寶石 (Al_2O_3) 基板交界處 (interface) 之 TEM 形貌圖，使用傅立葉轉換和選取工具可將紅色框區域之繞射點分開，發現只有存在兩種繞射圖案，分別為 ZGO 與 Al_2O_3 並無 ZnO，萃取出 ZGO 之 (111) 方向的 d-spacing 和 sapphire (0001) 方向的 d-spacing，分別為 $4.752 \text{ \AA}$ 與 $2.126 \text{ \AA}$ ，sapphire (0001) 方向的 d-spacing 標準值為 $2.165 \text{ \AA}$ 。在此處成長之 ZGO 非常接近標準值，且分析其他交界區域後也無任何 ZnO 的繞射反應，故可推測 ZnO 只出現於表面區域，其可能原因為在成長薄膜時在最後的 Ga 流量不足所導致。

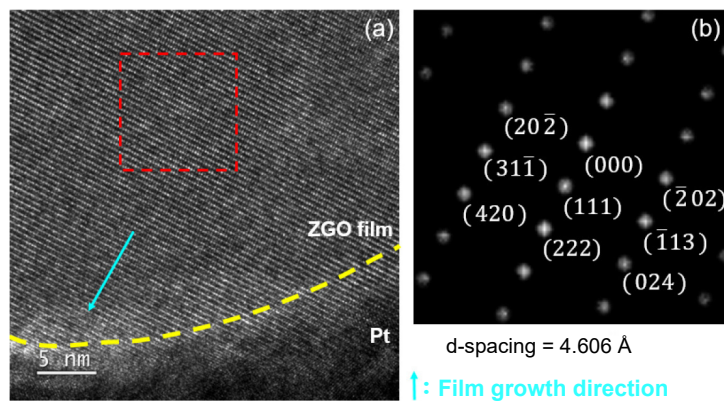


圖 11. Ga 流量為 30 sccm 之薄膜上半部分 (a) HRTEM 形貌圖與 (b) SAED 繞射圖。

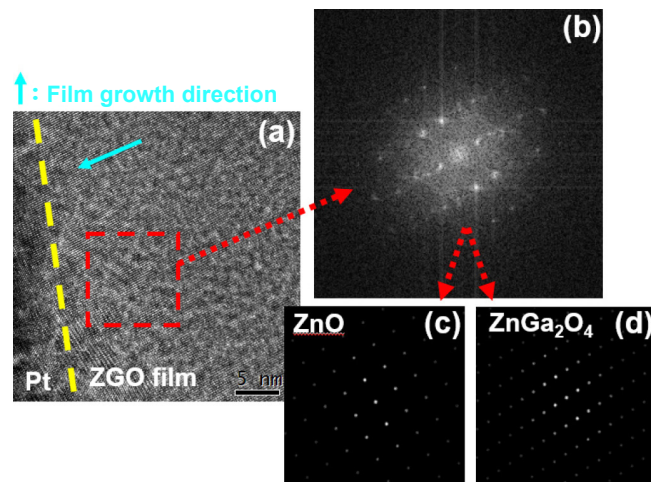


圖 12. Ga 流量為 30 sccm 之薄膜上半部分 晶格排列交錯區之 (a) HRTEM 形貌圖 (b) SAED 繞射圖 (c) ZnO 晶格繞射圖 (d) ZGO 晶格繞射圖。

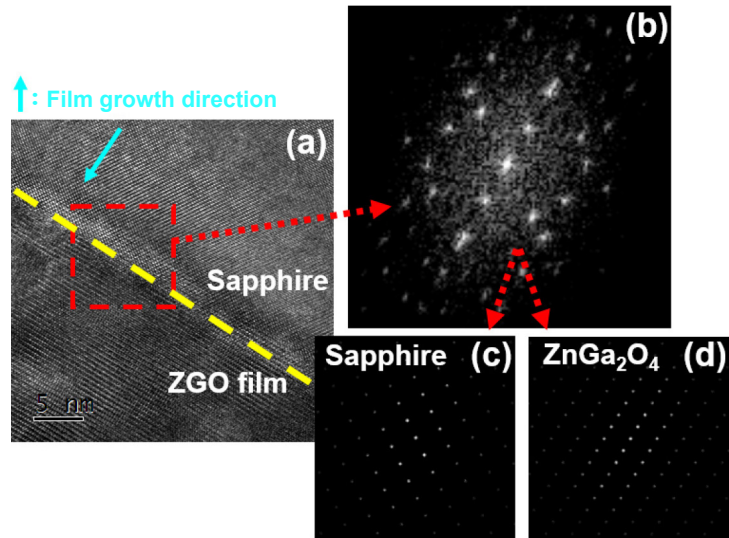


圖 13. Ga 流量為 30 sccm 之薄膜下半部分與藍寶石基板交界處 (a) HRTEM 形貌圖 (b) SAED 繞射圖 (c) Sapphire 晶格繞射圖 (d) ZGO 晶格繞射圖。

圖 14 為 Sample B 薄膜的上半部分在 HRTEM 下觀察之結果，可清楚看到分成兩區種不同的區塊如圖 14(b) 和 (d)，分別做傅立葉分析後為兩種不同排列之繞射圖型，由繞射圖型和計算沿著成長方向之晶面間距推測其為 ZGO 與 β -Ga₂O₃，其 d-spacing 分別為 4.827 Å 和 4.816 Å⁽³⁷⁻³⁸⁾，此薄膜之 d-spacing 比起 Sample A 的較為接近標準值 4.808 Å，推測在此區域因為有 β -Ga₂O₃ 使其 d-spacing 沒有變小。在另一處則有找到 ZGO 與 ZnO 交錯區域如圖 15，此部分之 ZGO 的 d-spacing 為 4.66 Å，小於標準值，故可證實推測為正確且與 XRD 結果相符。在圖 15 可看到 sample B 薄膜下半部分與藍寶石基板交界處的 HRTEM 圖，如同前一個分析，在交界處也可以看到清晰的 ZGO 與 sapphire 的繞射排列點，在進一步分析基板向上 5–10 nm 處如同圖 15(a) 紅色框部分，可發現已有部分的 ZnO 產生，因此造成在薄膜表面有 β -Ga₂O₃ 與 ZnO 生成。此一部分因同時有 Zn 與 Ga 懸浮建。因此有助於氣體響應度之提升。

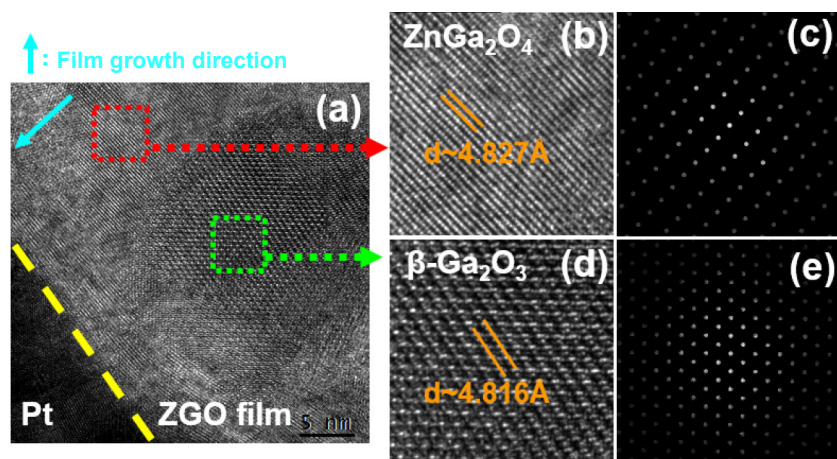


圖 14. (a) Ga 流量為 20 sccm 之薄膜上半部分 晶格排列交錯區 HRTEM 形貌圖 (b) ZGO 晶格圖 (c) ZGO 晶格繞射圖 (d) β -Ga₂O₃ 晶格圖 (e) β -Ga₂O₃ 晶格繞射圖。

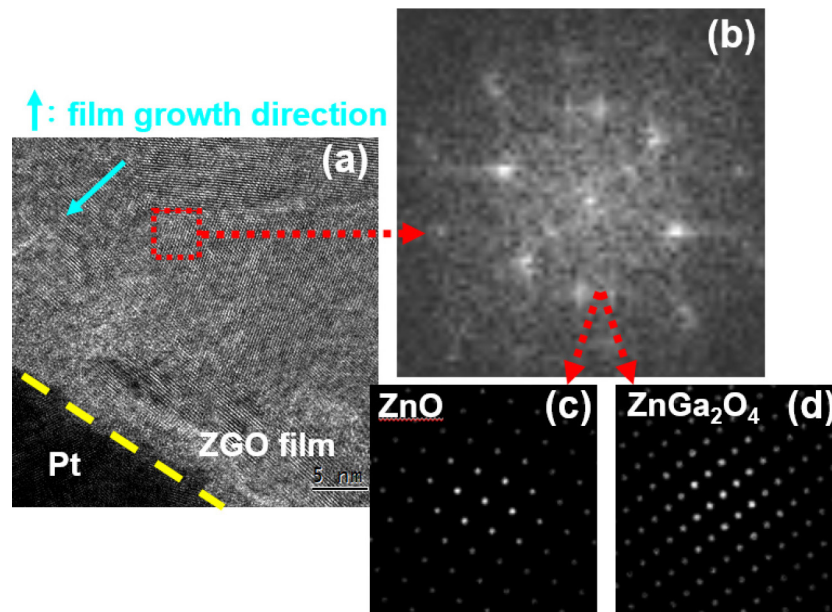


圖 15. Ga 流量為 20 sccm 之薄膜下半部分 晶格排列交錯區之 (a) HRTEM 形貌圖 (b) SAED 繞射圖 (c) ZnO 晶格繞射圖 (d) ZGO 晶格繞射圖。

四、結論

本論文利用 MOCVD 系統在藍寶石基板上成長 ZGO 薄膜，並探討在不同薄膜 Ga 的含量，並透過 STEM 做深入之探討，包括晶格缺陷、表面成分探討和微觀結構分析，推論薄膜在含鎵較多的情形下，在製成氣體感測器後元件的電阻較低，且表面晶格缺陷和懸浮鍵較少，因此在感測氣體時響應度較低，反之薄膜在 Ga 含量較少時，其元件電阻較大，同時表面晶格缺陷及懸浮鍵皆多於含 Ga 量較多之薄膜，故其響應度相對較大，然而在含 Ga 量低於一定程度時，反而電阻會上升過多，因此響應度下降。

參考文獻

1. Please refer to the website: http://www.yole.fr/Gas_Particle_Sensors_Tehnology_Market_Trends_2021.aspx
2. Please refer to the website: <https://www.bella.tw/articles/novelty/29921>
3. Takashi Takeuchi, *Sensors and Actuators B*, **14**, 109 (1988).
4. Hans Pink, Ludwig Treitinger and Lutz Vit , *Japanese Journal of Applied Physics*, **19** (3), 513 (1980).
5. R.S. Popovic, H.P. Baltes, *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, **18** (4), 426 (1983)
6. Wolfgang G pe, Klaus Dieter Schierbaum, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **26** (1-3), 1 (1995).
7. Please refer to the website: <http://www.figaro.co.jp/en/technicalinfo/miniaturization.html>
8. N. Yamazoe, G. Sakai, and K. Shimanoe, *Catalysis Surveys from Asia*, **7** (1), 63 (2003).
9. J. R. Stetter, W. R. Penrose, and S. Yao, *Journal of The Electrochemical Society*, **150** (2), S11 (2003).
10. C.-H. Han, D.-W. Hong, S.-D. Han, J. Gwak, and K. C. Singh, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **125** (1), 224 (2007).
11. S. Capone, A. Forleo, L. Francioso, R. Rella, P. Siciliano, J. Spadavecchia, D. S. Presicce, A. M. Taurino, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **5** (5), 1335 (2003).
12. Z. Awang, *Sens. Transducers*, **168**, 61 (2014).
13. A. Azad, S. Akbar, S. Mhaisalkar, L. Birkefeld, and K. Goto, *Journal of the Electrochemical Society*, **139** (12), 3690 (1992).

14. Rajaa Abdul Alameer Madlol, *Results in Physics*, **7**, 1498 (2017).
15. Kavita Sahoo, Sini kuriakose, Jaspal Singh, Biswarup Satpati, Satyabrata Mohapatra, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **121**, 186 (2018).
16. Yan Xu, Jingjie Jin, Xianliang Li, Yide Han, Hao Meng, Tianyu Wang, Xia Zhang, *Materials Research Bulletin*, **76**, 235 (2015).
17. Thye Foo Choo, Nur Ubaidah Saidin, and Kuan Ying Kok, *Royal Society Open Science*, **5** (5), (2018).
18. Srinivasulu Kanaparthi and ShivGovind Singh, *Materials Science for Energy Technologies*, **3**, 91 (2019).
19. T. Tharsika1, M. Thanihaichelvan, A. S. M. A. Haseeb and S. A. Akbar, *Frontiers in Materials*, **6**, (2019).
20. Faying Fan, Yongjun Feng, Shouli Bai, Juntong Feng, Aifan Chen, Dianqing Li, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **185**, 377 (2013).
21. S. B. Jagadale, V. L. Patil, S. A. Vanalakar, P. S. Patil, and H. P. Deshmukh, *Ceramics International*, **44** (3), 3333 (2018).
22. L. Zhu and W. Zeng, *Sensors and Actuators A: Physical*, **267**, 242 (2017).
23. R. S. Ganesh et al., *Applied Surface Science*, **449**, 314 (2018).
24. M.HjiriaL., El Mir, S.G.Leonardi, A.Pistone, L.Mavilia, G.Neri., *Sensors and Actuators B: Chemical*, **196**, 413 (2014).
25. I. Y. Habib, Aimi Asilah Tajuddin, Hafiz Armi Noor, Chee Ming Lim, Abdul Hanif Mahadi and N. T. R. N. Kumara, *Scientific Reports*, **9** (1), 9207 (2019).
26. Junjie Qi, Hong Zhang, Shengnan Lu, Xin Li, Minxuan Xu, and Yue Zhang, *Journal of Nanomaterials*, **2015**, (2015).
27. You-Ting Tsai, Shouu-Jinn Chang, Liang-Wen Ji, Yu-Jen Hsiao, I-Tseng Tang, Hao-Ying Lu, and Yen-Lin Chu, *ACS Omega*, **3** (10), 13798 (2018).
28. Dilonardo, E., Penza, M., Alvisi, M., Di Franco, C., Palmisano, F., Torsi, L., and Cioffi, N., *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **7**, 22 (2016).
29. Hassan, H. S., Kashyout, A. B., Morsi, I., Nasser, A. A. A., and Raafat, A., *AIP Conference Proceedings*, **1653**, (2015).
30. C.-W. Lee, A. Afzal, N. D. Akhavan, R. Yan, I. Ferain, and J.-P. Colinge, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 053511 (2009).
31. L.-C. Cheng, C.-Y. Huang, and R.-H. Horng, *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, **6**, 432 (2018).
32. M.-R. Wu et al., *Scientific reports*, **9** (1), 7459 (2019).
33. T. Sahm, A. Gurlo, N. Barsan, and U. Weimar, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **118** (1-2), 78 (2006).
34. Z. Awang, *Sens. Transducers*, **168**, 61 (2014).
35. C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, and R. Gao, *Sensors*, **10** (3), 2088 (2010).
36. Y.-S. Shen, W.-K. Wang, and R.-H. Horng, *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, **5** (2), 112 (2017).
37. T. Oshima, T. Okuno, and S. Fujita, *Japanese Journal of Applied Physics*, **46** (11R), 7217 (2007).
38. S. Nakagomi and Y. Kokubun, *Physica Status Solidi (A)*, **210** (9), 1738 (2013).

作者簡介

洪瑞華教授為國立中山大學電機工程研究所博士，現為國立陽明交通大學電子研究所特聘教授。

Ray-Hua Horng received her Ph.D in the Department of Electrical Engineering at National Sun Yat-Sen University. She is currently a Distinguished Professor in the Institute of Electronics at National Yang Ming Chiao Tung University.

澹台富國為國立陽明交通大學電子工程博士，現為國立陽明交通大學電子研究所博士後研究員。

Fu-Gow Tarntair received his Ph.D in the Institute of Electronics at National Yang Ming Chiao Tung University. He is currently a Postdoctoral in the Institute of Electronics, National Yang Ming Chiao Tung University.

李維中現為國立陽明交通大學電子研究所碩士生。

Wei-Chung Lee is currently a M.S. student in the Institute of Electronics at National Yang Ming Chiao Tung University.