

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

探討不同缺陷程度的熱還原氧化石墨烯之
能態密度變化

Defect and Disorder Effects on Density of States of
Reduced Graphene Oxides

研 究 生：葉珮晴

指導教授：簡紋濱 教授

中 華 民 國 一 零 一 年 六 月

探討不同缺陷程度的熱還原氧化石墨烯之能態密度變化

學生：葉珮晴

指導教授：簡紋濱 教授

國立交通大學電子物理研究所

摘要

本實驗採用 Hummers 法製備的氧化石墨烯(GO)，單層厚度約為 1.1 nm，於高真空環境下進行熱退火還原處理 400 °C、24 小時，以去除附著在表面上的碳氧官能基團，形成熱還原氧化石墨烯(rGO)薄膜。利用電子束微影及熱蒸鍍技術於同一樣品製作兩點量測 rGO 元件及金屬－氧化層－rGO 之穿隧結元件。量測兩點式 rGO 元件室溫及變溫環境下的電流對電壓關係並討論其電性傳輸機制，同時也用穿隧結結構於室溫真空環境中量測穿隧電流對電壓關係，以求得 rGO 樣品的能態密度。

量測小偏壓範圍的電流對電壓線性關係，可得到室溫電阻率分別位於 10^5 、 10^7 及 $10^9 \Omega$ 三種數量級附近。分別將三類樣品置於變溫環境下量測其電阻率對溫度關係，發現電阻率隨著溫度下降而逐漸上升，呈現半導體行為，且這三類樣品都可用二維變程式跳躍傳輸理論解釋其電性傳輸機制，但無法從擬合參數推論影響樣品電阻率的原因為何。為了將樣品能態密度與電阻率作連結，利用穿隧結結構的量測，發現電阻率為 $10^5 \Omega$ 的 rGO 於沒有外加偏壓的能態密度圖上沒有能隙的產生，且隨著外加開極偏壓，其能態密度最小值，迪拉克點(dirac point)所對應到的電壓值會有所改變。而在電阻率為 10^7 及 $10^9 \Omega$ 的 rGO 的樣品上，發現其能態密度有 1.02 和 2.91 eV 的能隙存在。推論是由於 rGO 樣品的殘留碳氧官能基的多寡造成於費米能階處之能態密度有所差異，而缺陷越多會導致能態密度下降進而產生能隙，使得電阻率上升。藉由穿隧結結構和 rGO 的變溫量測，將 rGO 能態密度、電阻率及電性傳輸機制連結。

Defect and Disorder Effects on Density of States of Reduced Graphene Oxides

Student :Pei-Ching Yeh

Advisor : Prof. Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

In this study, transport properties and density of states of reduced-graphene oxide (r-GO) have been investigated simultaneously. Graphene oxide (GO) sheets are synthesized by the modified Hummers' method. Prior to device fabrication, the GO sheets are subjected to thermal annealing at 400 °C for 24 h to remove oxygen functional groups and to restore GO sheets back to higher conduction of r-GO sheets. Then, by using electron-beam lithography and thermal evaporation techniques, we make two Ohmic-contact electrodes and one tunnel junction on the same r-GO device. The separation distance between current leads is maintained at 3 μ m in all r-GO devices. The r-GO devices reveal a variation in room-temperature (RT) resistivity from 10^5 to $10^9 \Omega$. All electrical measurements are carried out under a 760-Torr helium gas and at temperature ranging from 300 to 80 K. We discovered that the electron transport in r-GO devices can be well-described by two-dimensional Mott's variable range hopping. On the other hand, the tunneling-junction measurement and dI/dV spectrum are carried out for a study of the density of states. For those devices having a RT resistivity of $\sim 10^5 \Omega$, they reveal a minimum conductance at zero voltage under zero gate voltage. Then, by changing the gate voltage, the minimum conductance in dI/dV spectra makes a shift which is attributed to electrons tunneling to the Dirac point of the r-GO sheets. As for other devices having RT resistivities of $10^7 \Omega$ and $10^9 \Omega$, we observed bandgaps of 1.02 and 2.91 eV in dI/dV spectra. It is argued that the more the residues of oxygen functional groups in r-GO samples are, the larger the bandgap is and the higher the RT resistivity is. Through the simultaneous measurements of electron transport and density of states on r-GO sheets, we can find a relation between the density of state and the resistivity in rGO sheets.

致謝

在新竹生活已經兩年了，在我這兩年的碩班生涯中，學習到很多事物，面對事情的態度，也認識了許多人，因為有這些人事物，讓我在這兩年的碩班生活過得很開心也很充實。

首先，感謝我的指導老師簡紋濱教授，提供實驗上許多的資源，對於實驗方向也給了很多的幫忙，以及在平常生活方面也相當關心。感謝實驗室的大學長彥甫學長，很有耐心的指導我在操作儀器過程的所遇到的問題。感謝指導我實驗的王博，總是不厭其煩的教導我實驗、分析數據上的問題。感謝在我遇到問題時也都熱心幫忙的秀靜學姊以及邱博。也感謝畢業的學長姐，對於實驗儀器操作的教導。接著感謝這兩年來一起同甘共苦的好同學，實驗室最帥氣的古明、很有喜感的凱力、老是彈著烏克麗麗的凱迪，每天一起聊天打屁，有你們陪伴的實驗室並不無聊。感謝下屆的學弟妹，阿峰、宥勳、mac、政杰、威佐、奕均、承芳、真旭，在實驗室帶給我們歡樂，聽你們聊天實在是很有趣。

也謝謝同窗六年的亞青跟蓉霏，在課業上給我很多的幫助，假日有伴可以一起去逛街。最後，當然要感謝我們家人一直以來對我的照顧，在我求學的路上也給予很大的支持。感謝因為有你們，我才能夠順利完成碩士論文，這兩年的生活，是我一生中很棒的回憶。

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
致謝	III
目錄	IV
圖目錄	V
表目錄	VII
第一章 緒論	1
參考文獻	2
第二章 文獻回顧與動機	3
2.1 石墨烯之基本特性結構	3
2.2 氧化石墨烯之基本特性及表面結構	4
2.3 還原後氧化石墨烯之表面結構	7
2.4 還原氧化石墨烯之電性傳輸	8
2.5 純石墨烯之電子態密度	10
2.6 研究動機	12
參考文獻	13
第三章 理論	15
3.1 變程式跳躍傳輸	15
3.1.1 安德森侷域化 (Anderson localization)	15
3.1.2 變程式跳躍傳輸 (Variable Range Hopping, VRH)	16
3.2 電流穿隧效應 (electron tunneling effect)	18
3.2.1 穿隧效應 (tunneling effect)	18
3.2.2 費米—迪拉克分佈 (Fermi—Dirac distribuion)	19
3.2.3 電流—電壓曲線之物理意義	19
參考文獻	21

第四章 實驗步驟	22
4.1 熱還原氧化石墨烯穿隧結之製備方法	22
4.2 熱還原氧化石墨烯穿隧結之電性量測方法	26
4.2.1 室溫真空環境下之電性量測	26
4.2.2 變溫環境電性量測	27
參考文獻	28
第五章 結果與討論	29
5.1 熱還原氧化石墨烯之厚度觀察	29
5.2 熱還原氧化石墨烯之電子傳輸特性	30
5.2.1 室溫下之電阻率差異	30
5.2.2 變溫環境下之電性傳輸機制	32
5.3 熱還原氧化石墨烯之能態密度	36
5.4 熱還原氧化石墨烯隨氧化及無序程度之能態密度變化	39
參考文獻	43
第六章 結論	44



圖 2.1 石墨烯為碳原子組成的原子尺寸蜂巢晶格結構	3
圖 2.2 單層石墨烯之能帶結構	4
圖 2.3 氧化石墨烯的化學結構	5
圖 2.4 (a)、(b)皆為能量與狀態密度之關係	5
圖 2.5 碳氧比例與能隙之關係	6
圖 2.6 (a)C ₁₈ O ₅ 單層石墨烯結構，(b)不同碳氧比例的石墨烯電子能帶結構與能量與狀態密度之關係	6
圖 2.7 (a)還原後氧化石墨烯的分子結構模型，(b)天然石墨(parent graphite)、GO 以及還原後的 GO 之電導的比較	7

圖 2.8 在不同熱退火條件下的熱還原氧化石墨烯的結構模型，(a)室溫、(b)100 °C、(c)220 °C、(d)500 °C，(e)熱還原氧化石墨烯之氧含量與 sp^2 比例對電導率的關係圖	8
圖 2.9 (a)為施加 V_{ds} 於 0.1 V、(b)為施加 V_{ds} 於 2 V 之情況下，改變閘極電壓分別做溫度對電流之關係圖	9
圖 2.10 固定電壓之下，最小電導率與溫度之關係圖	10
圖 2.11 (a)未施加閘極電壓下之微分電導對外加偏壓的關係圖，(b)施加不同的閘極電壓，微分電導對固定外加偏壓的曲線變化	11
圖 2.12 (a)MOG 結構示意圖，(b)dI/dV 對外加偏壓之關係，(c)施加不同的閘極電壓，微分電導對固定外加偏壓的曲線變化	12
圖 3.1 (a)有序系統、(b)無序系統之位能與其狀態密度關係圖	15
圖 3.2 侷域化長度為 ξ 的侷域態波函數	15
圖 3.3 侷域態間跳躍過程示意圖，A、B 為兩種電子跳躍路徑	16
圖 3.4 在 T=0 K(虛線)與 T=298 K(實線)的費米-迪拉克分佈	19
圖 3.5 對 rGO 那端施加(a)外加正偏壓，(b)外加負偏壓的穿隧結構之能階圖	19
圖 4.1 熱還原氧化石墨烯元件之製程流程圖	22
圖 4.2 高溫加熱爐結構圖	23
圖 4.3 熱蒸鍍機腔體結構	25
圖 4.4 製備完成之熱還原氧化石墨烯元件側視圖	26
圖 4.5 元件之量測電路示意圖	26
圖 4.6 電流電壓量測系統示意圖	27
圖 4.7 變溫系統示意圖	27
圖 4.7 變溫環境下的電流電壓量測示意圖	278
圖 5.1 (a)以 Hummers 法製備的氧化石墨烯水溶液，(b)利用場發式電子顯微鏡拍攝附著於二氧化矽基板上的氧化石墨烯薄膜	29

圖 5.2 (a)熱還原氧化石墨烯薄膜於二氧化矽基板上之 AFM 圖像，(b)以 AFM 於圖(a)中實線進行厚度分析	30
圖 5.3 利用場發式電子顯微鏡拍攝製作完成之熱還原氧化石墨烯元件	31
圖 5.4 熱還原氧化石墨烯元件的電流對電壓關係圖	31
圖 5.5 (a)、(b)、(c)分別為不同熱還原氧化石墨烯樣品(rGO^5-1 、 rGO^7-1 、 rGO^9-1)在變溫環境下之電流對電壓關係圖	33
圖 5.6 (a)電阻率對溫度之關係圖，(b)電阻率變化幅度與溫度之關係圖	34
圖 5.7 熱還原氧化石墨烯樣品其中 11 組樣品於變溫環境下電阻率對溫度的關係圖	35
圖 5.8 實驗量測數據做標準差處理之室溫電阻率對 T_0 關係圖	36
圖 5.9 以場發式電子顯微鏡拍攝之熱還原氧化石墨烯穿隧結元件俯視圖	37
圖 5.10 量測熱還原氧化石墨烯穿隧結元件之閘極效應示意圖	38
圖 5.11 未施加閘極偏壓下之微分電導對電壓關係	38
圖 5.12 對樣品 rGO^5-1 施加不同閘極偏壓的微分電導對外加偏壓之關係圖	39
圖 5.12 不同電阻率之熱還原氧化石墨烯穿隧結元件，(a)、(c)、(e)為量測 E1—E2 的電流對電壓關係圖，(b)、(d)、(f)為量測 T1—E2 的微分電導對電壓關係圖	41
圖 5.13 不同電阻率的微分電導對電壓關係之比較	42
圖 5.14 作標準差處理的能隙對電阻率關係圖	42

表目錄

表 5.1 rGO 樣品其中 11 阻樣品，其 ρ_{RT} 對 2D VRH 模型擬合參數 T_0 值關係表	36
表 5.2 不同樣品之能隙寬度與電阻率的數據	42

第一章 緒論

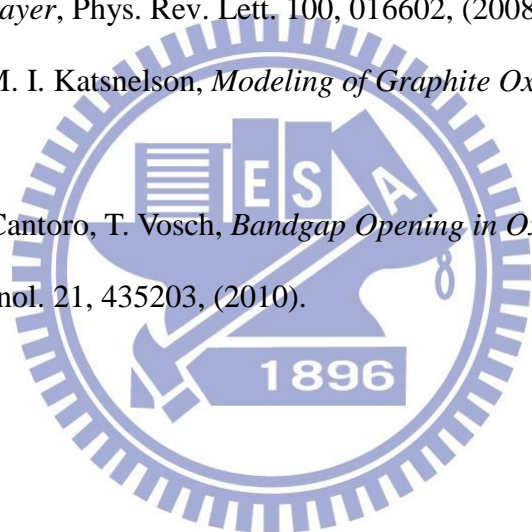
近二十年來，半導體技術的快速發展造就了電子及科技產業的高速發展，提升生活的品質與便利，而半導體材料也不斷的創新、研究，其中又以單晶矽材料為製作半導體元件的主要材料。但由於對電子元件效能日益求精，使得尺寸縮小才能提高效能，但其元件尺寸已接近其物理極限。2004 年英國曼徹斯特大學的 A. K. Geim 與 K. S. Novoselov 等人，以膠帶重複撕貼法發現穩定存在的二維單原子層石墨結構[1]，稱為石墨烯(graphene)，為現在已知最薄的半導體材料，擁有好的熱傳導率($\sim 5 \times 10^3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$)[2]及高電子遷移率($\sim 2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)[3][4]。

近年來，隨著石墨烯的快速發展，考慮到石墨烯的製備成本、實用性以及可大規模製備，普遍採用氧化石墨烯當作主要研究材料，且進一步透過還原反應製備成還原氧化石墨烯元件，可重現石墨烯之電子結構特性。由於薄膜本身缺陷、表面皺摺與破碎程度，以及氧化程度差異造成熱還原後殘留之氧官能基團多寡，會造成能態密度有所不同[5][6]，也會大幅影響元件的導電性質，使得元件的電性傳輸理論大不相同。然而，至今尚未有團隊探討不同還原程度之氧化石墨烯元件的電性傳輸機制與本身能態密度之間的相關性。

為了將電性傳輸機制的結果和能態密度差異作連結，提供除了電阻率的大小和電流電壓關係式，而給出其它的物理圖像進而佐證電性傳輸機制的正確性。所以本次實驗提出了同時量測熱還原處理之氧化石墨烯元件在變溫環境下的電性傳輸機制，並製備金屬—氧化層—熱還原氧化石墨烯的穿隧結構，於室溫真空環境中觀察不同缺陷程度所造成能態密度的差異會如何影響電性傳輸。

參考文獻

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science. 306, 666, (2004).
- [2] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Z. Bao, *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*, Nano Lett. 8, 902, (2008).
- [3] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, *Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene*, Solid State Commun. 146, 351, (2008).
- [4] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, *Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer*, Phys. Rev. Lett. 100, 016602, (2008).
- [5] D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, *Modeling of Graphite Oxide*, J.A.C.S. 130, 10697, (2008).
- [6] A. Nourbakhsh, M. Cantoro, T. Vosch, *Bandgap Opening in Oxygen Plasma-treated Graphene*, Nanotechnol. 21, 435203, (2010).



第二章 文獻回顧與動機

本章主要說明，經由化學製備的氧化石墨烯所擁有的基本特性及表面缺陷結構，並介紹許多團隊所發表的氧化石墨烯之電性傳輸理論，還有單層石墨烯之電子態密度隨著吸附其它原子的趨勢變化。

2.1 石墨烯之基本特性結構

2004 年英國曼徹斯特大學的 A.K. Geim 教授之團隊將高定向熱裂解石墨塊材(highly orientated pyrolytic graphene, HOPG)以膠帶重複撕貼法剝離出單層石墨並轉印至二氧化矽基板上[1]。此為凝態物理界第一次由實驗得到真正的二維單原子層石墨，推翻了 1930 年代物理學家所認為的熱力學漲落不允許存在的完美二維晶體。

石墨烯(graphene)以碳原子排列成蜂巢晶格(honeycomb crystal lattice)結構，形成單層碳原子二維平面結構，如圖 2.1 所示。石墨烯擁有穩定的晶格結構，使其有高熱導電率(thermal conductivity, $\sim 5 \times 10^3 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)[2]，且由於原子間作用力大，即使在常溫下周圍的碳原子受到熱能而發生擠撞，石墨烯內部電子受到的干擾也很小，可擁有高的電子電洞遷移率(mobility, $\sim 2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$)[3][4]。

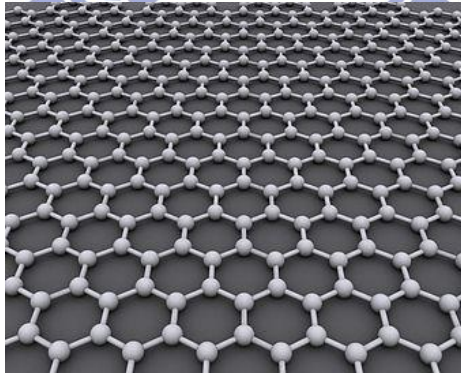


圖 2.1 石墨烯為碳原子組成的原子尺寸蜂巢晶格結構[5]。

單層石墨烯為一零能隙的半導體，其費米能階之態密度為零，能帶結構由圖 2.2 所示[6]，對於電子在低能量而言，二維六角形布里淵區(Brillouin zone)的六個交叉點附近的能量動量呈現線性關係(linear dispersion relation)，可用迪拉克方程式表示，

$$E \approx c|p| = \hbar ck \quad (\text{式 2.1})$$

此時其能帶可近似零質量的迪拉克費米子(Dirac fermion)之能帶結構，因此當費米能階位於價帶與導帶間的接點時，電子和電洞的有效質量為零，費米速度 $v_F \approx 10^6 \text{ m/s} = c/300 \text{ m/s}$ (c 為光速)，稱為迪拉克點(dirac point)，而此點能量為零，可使主要載子轉變為電子或電洞，因此又稱中性點(charge neutrality point)。

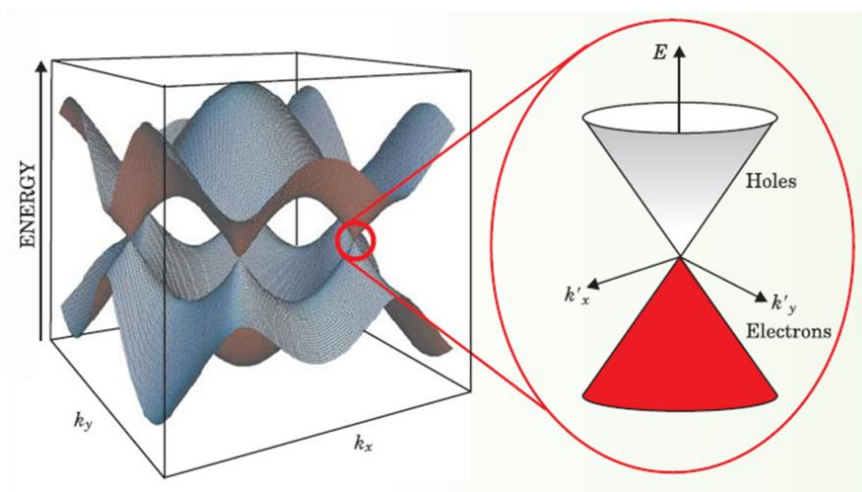


圖 2.2 單層石墨烯之能帶結構[6]。

2.2 氧化石墨烯之基本特性及表面結構

目前氧化石墨烯的製作方法主要有 Standenmaier 和 Hummers[7]法，其中 Hummers 法是將石墨塊(graphite)泡在含有硫酸、硝酸鈉及過錳酸鉀的酸性溶液中，再將溶液脫水形成表面有大量的親水性含氧官能基團的氧化石墨塊，由於這些官能基團的親水作用使得氧化石墨塊克服層與層之間的凡德瓦力，而易溶於水中而剝離成一層層的氧化石墨烯，形成穩定的氧化石墨烯水溶液。層與層之間的厚度會隨著水分含量的多寡而改變，厚度大約為 1 nm，比理想石墨烯的厚度(~0.34 nm)高。

氧化石墨烯的化學結構如圖 2.3 所示，為二維六角平面晶格，而在表面與邊界處含有大量的含氧官能基團[8]，環氧基(epoxy group, $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$)與羥基(hydroxyl group, $-\text{OH}$)會在表面上生成，而羰基(carbonyl group, $\text{C}=\text{O}$)與羧基(carboxyl group, $-\text{COOH}$)

則會生成在邊緣上[9]。氧化石墨烯會因為製備方法的不同及水分含量的不同，C:O 的比例大約在 4:1 到 2:1 之間。

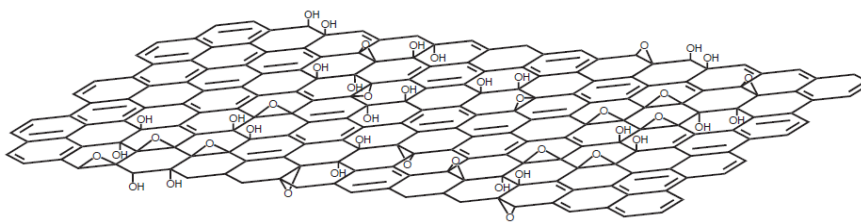


圖 2.3 氧化石墨烯的化學結構。[8]

單層石墨烯的結構是以 sp^2 鍵結而成，電子可在其內被傳導。而具有氧官能基團的氧化石墨烯的結構是以 sp^3 鍵結，因為氧原子的介入導致破壞石墨烯原始結構而降低導電性能。2008 年 D.W. Boukhvalov 等人[10]研究指出不同覆蓋比例的環氧基與羥基會造成能隙(band gap)的產生，而隨著氧官能基團的增加，能隙也跟著變大，如圖 2.4(a)所示。

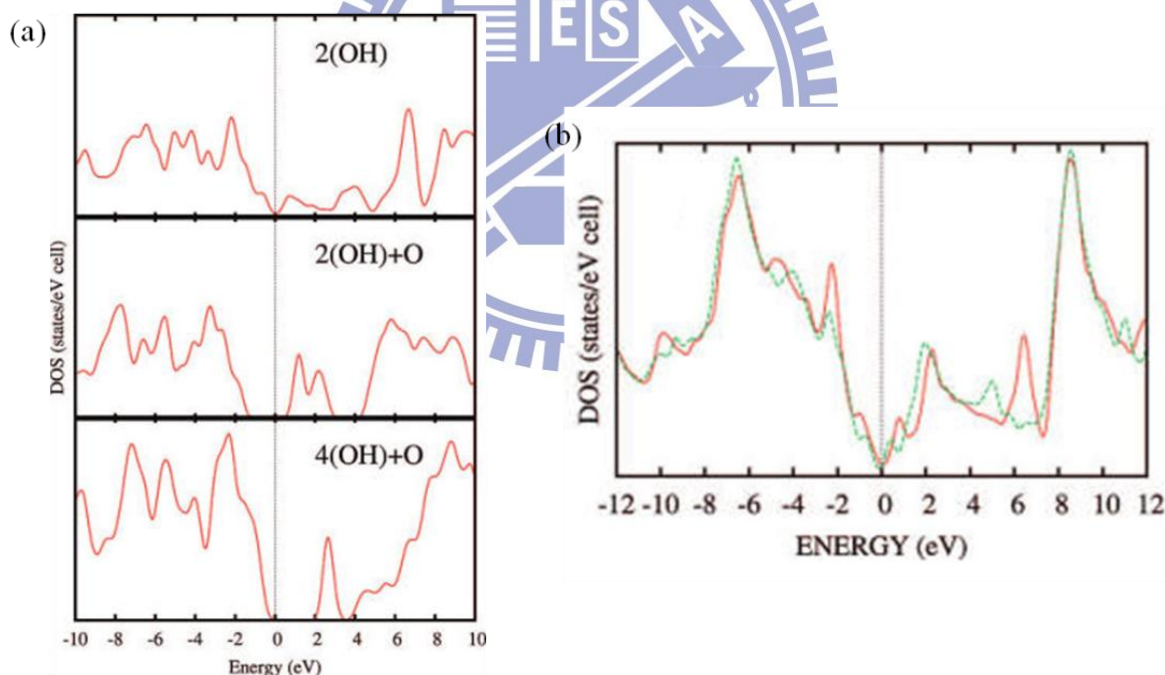


圖 2.4 (a)(b)皆為能量與狀態密度之關係，(b)中紅色虛線為 C:O=16:1，綠色虛線為 C:O=32:1[10]。

2009 年 J. Yan 等人[11]利用 local-density approximation 計算分析氧化程度對石墨烯結構的影響以及電性的改變，因為有氧原子的介入使得碳鍵結從平面 sp^2 軌域變成扭曲相交的 sp^3 軌域，造成氧化石墨烯表面的可傳導電子減弱，而有能隙的產生，圖 2.5 表

示隨著氧原子的增加，其能隙大小也隨之增加。

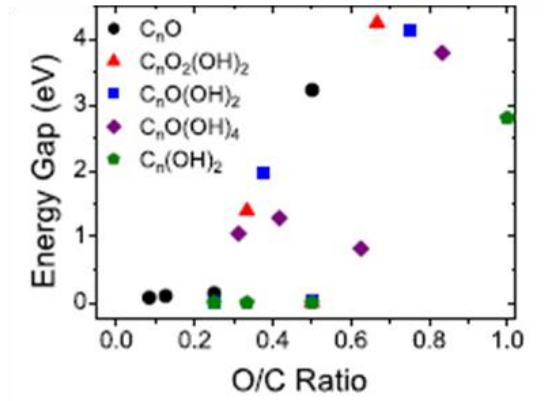


圖 2.5 碳氧比例與能隙之關係[11]。

2010 年 A. Nourbakhsh 等人[12]使用氧電漿(oxygen plasma)作用於單層石墨烯上，使氧原子附著在石墨烯表面，造成表面缺陷而產生能隙。圖 2.6(b)表示隨著氧電漿通入時間越長，附著在表面的氧原子越多，所造成的能隙大小也越大。

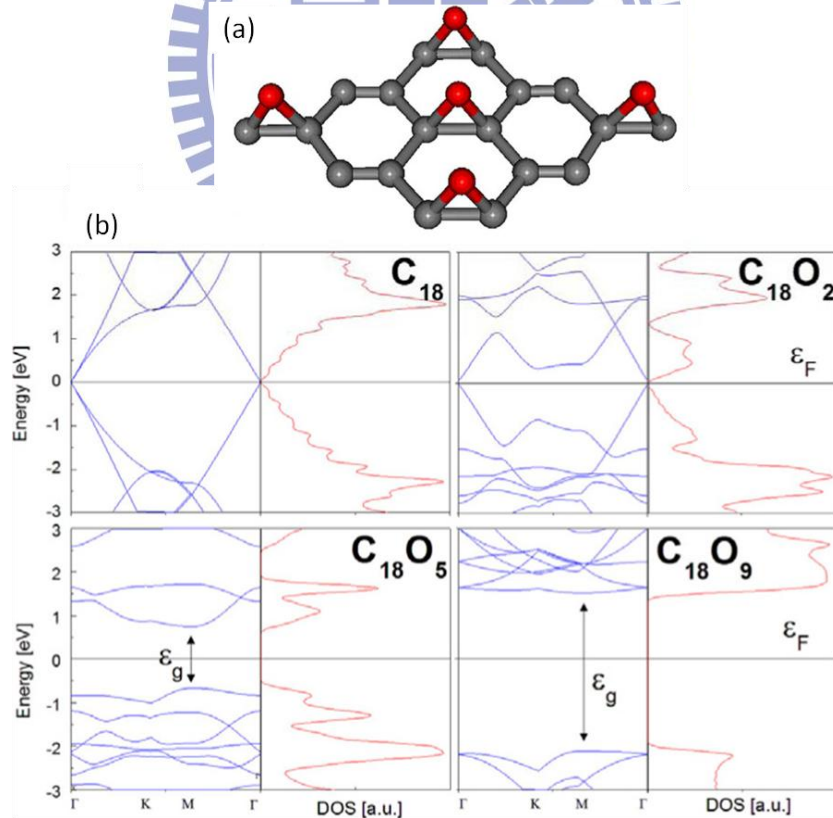


圖 2.6 (a) $C_{18}O_5$ 單層石墨烯結構，灰色表示碳原子，紅色表示氧原子，(b) 不同碳氧比例的石墨烯電子能帶

結構與能量與狀態密度之關係，費米能量 ε_F 定義為零[12]。

2.3 還原後氧化石墨烯之表面結構

氧化石墨烯經過脫氧程序製備成還原氧化石墨烯，重現石墨烯的電子結構特性。一般可透過熱還原[13]、化學還原[14]或電化學還原[15]法使其脫氧，但是在還原過程中，並無法完全將氧原子去除，會有氧原子的殘留或是去除氧原子後產生的空洞缺陷，造成還原後氧化石墨烯表面的缺陷程度也比完美石墨烯來得高[16]，如圖 2.7(a)所示。因此即使還原後氧化石墨烯的導電性能也略比完美石墨烯差[17]，如圖 2.7(b)所示。

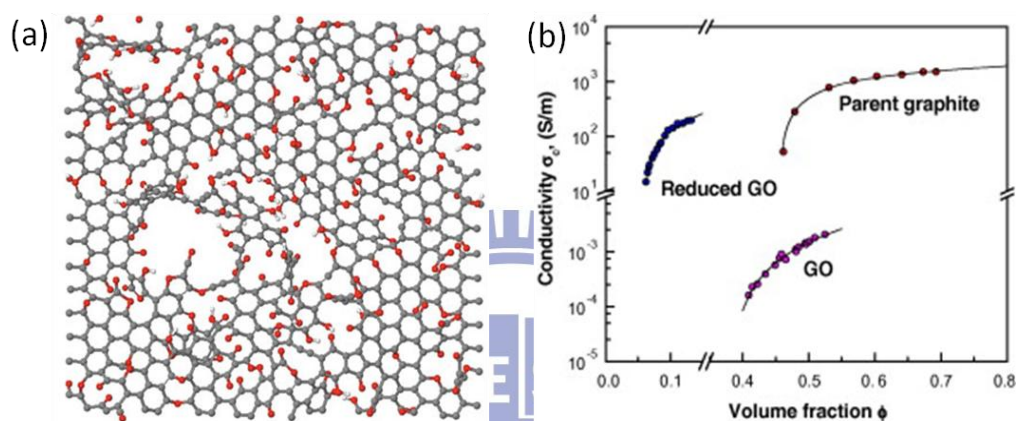


圖 2.7 (a)還原後氧化石墨烯的分子結構模型，紅色為殘留的氧原子[16]；(b) 天然石墨(parent graphite)、GO 以及還原後的 GO 之電導的比較[17]。

2009 年 C. Mattevi 等人[18]研究出還原後氧化石墨烯的電性表現並不會與本質石墨烯相同，這是因為還原後氧化石墨烯的表面結構殘留著與碳鍵結 sp^3 的氧原子，其會干擾在 sp^2 平面鍵結的載子傳輸，造成導電性能的降低。圖 2.8(e)顯示在氧原子含量較多時，氧化石墨烯結構以 sp^3 鍵結為主，此時電子傳輸主要以穿隧與跳躍為主，電導率較低。而氧原子含量減少後， sp^2 鍵結增加到一定比例，使得電子能夠藉由眾多的 sp^2 鍵結在其中被傳導，導致電導率升高。

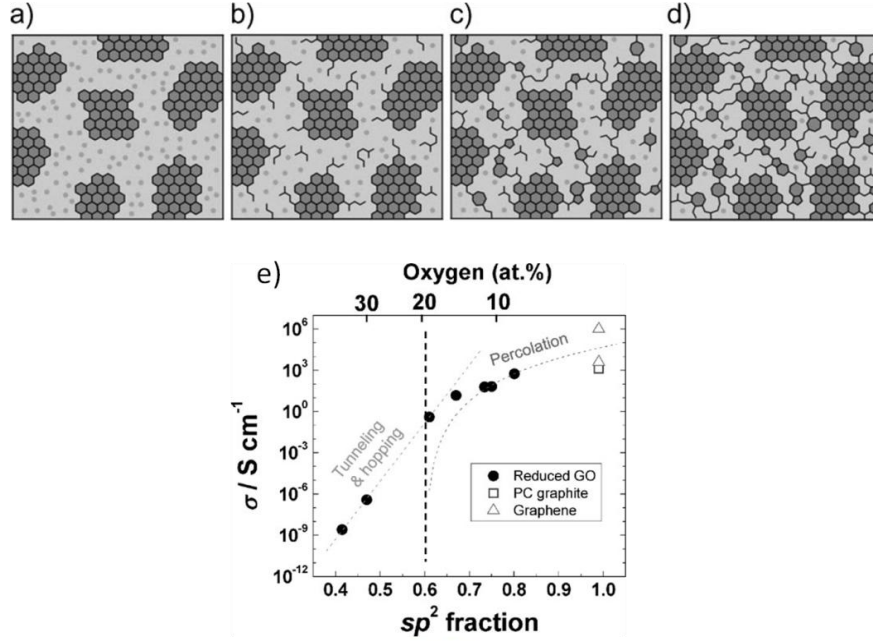


圖 2.8 在不同熱退火條件下的熱還原氧化石墨烯的結構模型，深灰色六角形為 sp^2 的碳原子團，淺灰色圓點為與氧團鍵結成 sp^3 的碳原子，(a)室溫、(b)100 °C、(c)220 °C、(d)500 °C，在 220 °C sp^2 碳原子團開始互相連結。(e)熱還原氧化石墨烯之氧含量與 sp^2 比例對電導率的關係圖，圓點為熱還原氧化石墨烯、三角形為摻雜之石墨烯、方形為本質石墨烯[18]。

2.4 還原氧化石墨烯之電性傳輸

氧化石墨烯與電極之間的接觸特性，以及氧化石墨烯表面上的缺陷結構與無序程度都會影響到本質上的電性傳輸特性。因此，現在有許多團隊致力研究電子於氧化石墨烯中的電性傳輸機制。在此小節中，將依序回顧與氧化石墨烯有關的電性傳輸研究。

2009 年 A.B. Kaiser 等人[19]利用 Hummers 法製備氧化石墨烯水溶液，以氫原子電漿(hydrogen plasma)將氧化石墨烯薄膜還原製作成還原氧化石墨烯(rGO)元件。對 rGO 元件置於變溫環境下進行電性量測，施加不同的閘極偏壓，並施加固定電壓於元件兩端，可以得到不同溫度下的電流變化，發現 rGO 元件電性傳輸能夠符合二維變程式跳躍傳輸機制(2D VRH)，圖 2.9(a)所示。然而隨著外加電壓增加，2D VRH 無法解釋低溫部分的電性傳輸行為，如圖 2.9(d)可發現於低溫區域的導電特性並不遵守 2D VRH 理論，同時與溫度無關，只與施加於元件的電壓 V_{ds} 有關。為了分析此行為，引入了與溫度無關，

只與施加電壓有關的 G_0 代入 2D VRH 理論公式做結合，關係式表示為

$$G(T) = G_1 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/3}} + G_0 \quad (\text{式 2.1})$$

其中 T_0 為跳躍參數，可表示為

$$T_0 = \frac{3}{k_B N(E_F) L_c^2} \quad (\text{式 2.2})$$

$N(E_F)$ 為費米能階的態密度、 L_c 為侷域長度及 k_B 為波茲曼常數。將修正過的公式(式 2.1)對數據做擬合，其擬合曲線為圖 2.7(a)、(b)的實心曲線。

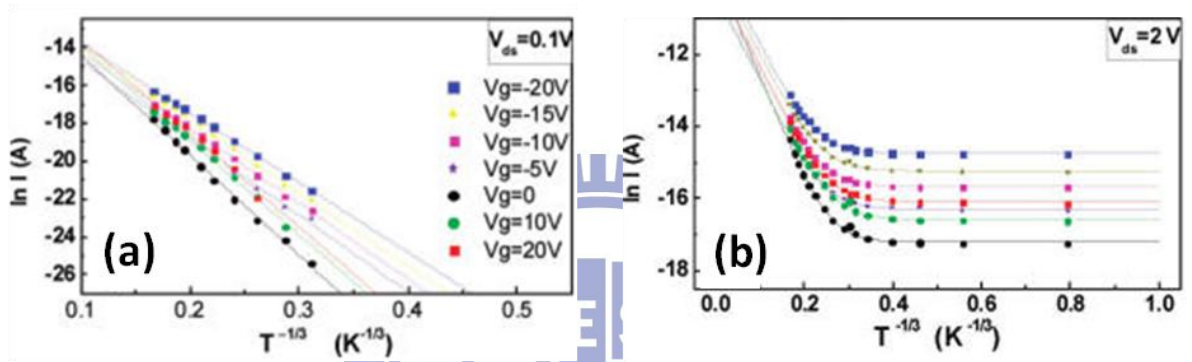


圖 2.9 (a)為施加 V_{ds} 於 0.1 V、(b)為施加 V_{ds} 於 2 V 之情況下，改變閘極電壓分別做溫度對電流之關係圖，實線為二維變程式跳躍傳輸模型之擬合曲線[19]。

2009 年 G.Eda 等人[20]同樣利用 Hummers 法製備氧化石墨烯溶液，以聯氨(hydrazine)進行化學還原並製作成石墨烯奈米元件，接著分別於不同元件兩端施加一固定電壓，在變溫環境下量測其電流變化，並繪出電流對溫度的關係圖，如圖 2.10。發現其氧化石墨烯的電性傳輸機制對弱還原的樣品(15m、30m)可完全以變程式跳躍傳輸機制作擬合，對強還原的樣品(16h、HG-A、HG-B)只能夠部分擬合。根據擬合結果，認為在還原程度不夠時，弱還原樣品比強還原樣品有較多的 sp^3 鍵結，導致主導電子傳輸的 sp^2 鍵結被周圍 sp^3 鍵結所包圍，增加了 rGO 表面的無序狀態及侷域態程度。而強還原樣品因為還原程度提升而增加了 sp^2 鍵結，也降低了無序態及侷域態程度，且在高溫區之電性傳輸機制是以阿列尼斯模型(Arrhenius model)理論可說明之熱激發載子主導。

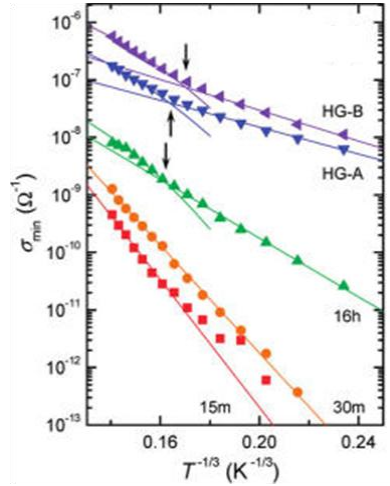


圖 2.10 固定電壓之下，最小電導率與溫度之關係圖，HG-B、HG-A、16h、30m 及 15m 表示不同的氧化程度，其實線為二為變程式跳躍傳輸模型的擬合曲線[20]。

2.5 純石墨烯之電子能態密度

2008 年 Y. Zhang 等人[21]以掃描穿隧電子顯微鏡(Scanning Tunneling Microscope, STM)量測機械撕貼的單層石墨烯的閘極效應。以 STM 探針施加電壓於石墨烯表面，導致電子在探針尖端與石墨烯表面之間產生穿隧效應而有穿隧電流，量測改變外加電壓的電流變化，觀察尖端下局部樣品的能態密度(local density of state)，以微分電導 $\left(\frac{dI}{dV}\right)$ 表示。首先在未施加閘極偏壓的情況下，施加一固定偏壓 V_b 觀察 $\left(\frac{dI}{dV}\right)$ 變化，如圖 2.11(a)，發現在零偏壓附近有一以費米能階為中心，類似能隙(band gap)的產生，而電壓 V_D 所對應的最小微分電導值為能態密度的最小值，表示電子從探針尖端穿隧到迪拉克點(Dirac point)。接著以 $V_g = 0$ 為基準點，施加不同 V_g ，給定固定 V_b 觀察 $\left(\frac{dI}{dV}\right)$ 趨勢之變化，圖 2.11(b)所示，會發現 V_D 的位置會隨著 V_g 的減少或增加而遠離費米能階。

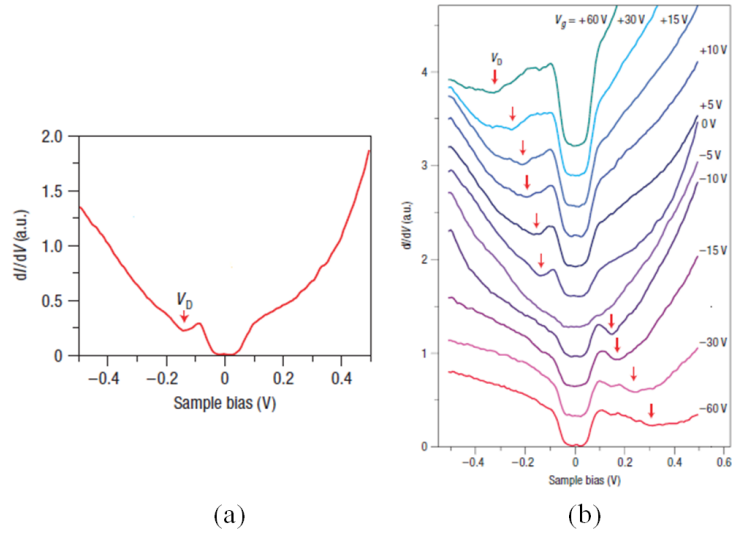


圖 2.11 (a)未施加閘極電壓下之微分電導對外加偏壓的關係圖，(b)施加不同的閘極電壓，微分電導對固定外加偏壓的曲線變化，紅色箭頭表示與閘極電壓有關的局部最小微分電導值所對應之外加電壓 V_D [21]。

2010 年 C.Zeng 等人[22]在機械撕貼的石墨烯薄膜鍍上厚度為 2 nm 的 Al_2O_3 氧化層以及鈦/金(Ti/Au)電極，製作一金屬—氧化層—石墨烯(metal—oxide—graphene, MOG)的穿隧結(tunneling junction)結構之元件，如圖 2.12(a)所示。首先在不同的低溫環境 ($T=2$ 、77 K)下施加固定偏壓以測量其電流變化，圖 2.12(b)，發現不同溫度的微分電導曲線大致相同，說明了電流特性以穿隧主導，而非熱活化跳躍傳輸(thermal activated hopping)。接著施加不同的閘極偏壓 V_g ，量測微分電導對固定外加偏壓的變化，可發現微分電導最小值會隨著閘極偏壓的改變而遠離費米能階，圖 2.12(c)所示。此結果與上篇 STM 所量測的結果相同，證明了石墨烯穿隧結元件之電性量測也能夠獲得與 STM 量測石墨烯薄膜之電性量測相同的結果。

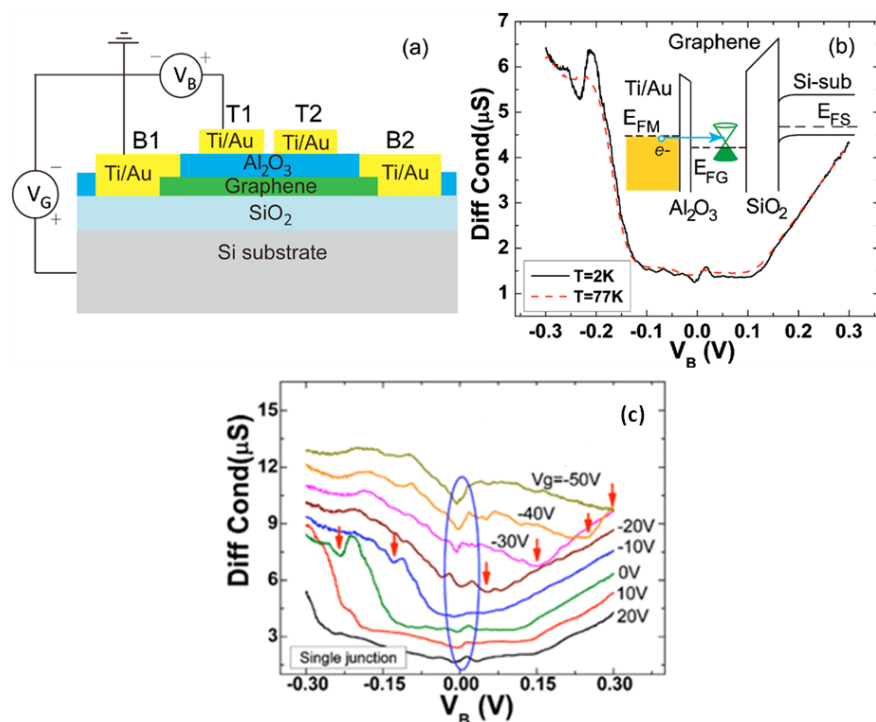


圖 2.12 (a)MOG 結構示意圖，(b)dI/dV 對外加偏壓之關係，(c)施加不同的閘極電壓，微分電導對固定外加偏壓的曲線變化[22]。

2.6 研究動機

由本節文獻回顧了解單層石墨烯為一零能隙的能帶結構，其能量動量呈線性關係，並利用 STM 量測施加不同的閘極偏壓以改變能帶中費米能階的位置，藉此觀測能態密度對電壓關係探討其能態密度變化。附著於氧化石墨烯表面上的含氧官能基團多寡會讓能態密度趨勢改變，甚至會有能隙的產生，進而影響其導電特性，即使經過脫氧程序的還原氧化石墨烯也會因為表面缺陷結構而影響本質電性及其電性傳輸機制，也因為表面缺陷結構使得電子以二維變程式跳躍傳輸理論作電性傳輸機制。然而，文獻中沒有提到不同還原程度的氧化石墨烯其能態密度的差異會如何影響其本質導電特性以及電性傳輸機制，因此本實驗主要探討這兩者之間的關連性。而為了將電性傳輸機制的結果和能態密度差異作連結，本次實驗設計一氧化層於電極和 rGO 之間，製備成金屬—氧化層—熱還原氧化石墨烯之穿隧結構，可同時量測到 rGO 於變溫環境下的電性傳輸機制以及電極與 rGO 之間的能態密度，從這兩者之中觀察不同缺陷程度所造成能態密度的差異會

如何影響電性傳輸。

參考文獻

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science. 306, 666, (2004).
- [2] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Z. Bao, *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*, Nano Lett. 8, 902, (2008).
- [3] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, *Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene*, Solid State Commun. 146, 351, (2008).
- [4] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, *Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer*, Phys. Rev. Lett. 100, 016602, (2008).
- [5] 維基百科, <http://zh.wikipedia.org/zh-tw/Graphene>
- [6] M. Wilson, *Electrons in Atomically Thin Carbon Sheets Behave Like Massless Particles*, Phys. Today, 59, 21, (2006).
- [7] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *Preparation of Graphitic Oxide*, Chem. Soc. 80, 1339, (1958).
- [8] H. He, J. Klinowski, *A New Structural Model for Graphite Oxide*, Chem. Phys. Lett. 287, 53, (1998).
- [9] S. Gilje, S. Han, M. Wang, *A Chemical Route to Graphene for Device Applications*, Nano Lett. 7, 3394, (2007).
- [10] D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, *Modeling of Graphite Oxide*, J.A.C.S. 130, 10697, (2008).
- [11] J. A. Yan, L. Xian, M.Y. Chou, *Structural and Electronic Properties of Oxidized Graphene*, Phy. Rev. Lett. 103, 086802, (2009).
- [12] A. Nourbakhsh, M. Cantoro, T. Vosch, *Bandgap Opening in Oxygen Plasma-treated*

- Graphene*, Nanotechnol. 21, 435203, (2010).
- [13] M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson, *Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite*, Chem. Mat. 19, 4396, (2007).
- [14] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, *New Insights into the Structure and Reduction of Graphite oxide*, Nature Chem. 1, 403, (2009).
- [15] M. Zhou, Y. L. Wang, Y. M. Zhai, *Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films*, Chem. Eur. J. 15, 6116, (2009).
- [16] K. P. Loh, Q. Bao, M. Chhowalla, *Graphene Oxide as A Chemically Tunable Platform for Optical Applications*, Nature Chem. 907, 1015, (2010).
- [17] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, *Synthesis of Graphene-based Nanosheets Via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide*, Carbon. 45, 1558, (2007).
- [18] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, *Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films*, Adv. Funct. Mater. 19, 2577, (2009).
- [19] A. B. Kaiser, C. G. Navarro, R. S. Sundaram, *Electrical Conduction Mechanism in Chemically Derived Graphene Monolayers*, Nano Lett. 9, 1787, (2009).
- [20] G. Eda, C. Mattevi, H. Yamaguchi, *Insulator to Semimetal Transition in Graphene Oxide*, J. Phys. Chem. 113, 15768, (2009).
- [21] Y. Zhang, V. W. Brar, F. Wang, *Giant Phonon-induced Conductance in Scanning Tunnelling Spectroscopy of Gate-tunable Graphene*, Nature Phys. 4, 627, (2008).
- [22] C. Zeng, M. Wang, Y. Zhou, *Tunneling Spectroscopy of Metal-Oxide-Graphene Structure*. Appl. Phys. Lett. 97, 032104, (2010).

第三章 理論

本章主要說明，實驗數據分析須要了解及使用的理論，主要分為兩大節。3.1 節探討材料本身缺陷造成的無序結構於不同溫度下，其電子的傳輸行為主要採用二維之變程式跳躍傳輸理論。3.2 節以電子穿隧效應獲得樣品本身能態密度的資訊。

3.1 變程式跳躍傳輸

當一晶體上之原子群不再是有序(order)系統，而因為晶體內部含有部分雜質、缺陷或是晶格振動之關係，導致原子群以無序(disorder)系統存在，此時電子波函數在被侷限在無序晶體空間的固定範圍內，使得波函數形成一包絡形式且隨著距離增加呈指數衰減，此時電子為侷域態(localized state)，其電性傳輸機制可用變程式跳躍傳輸來解釋。

3.1.1 安德森侷域化 (Anderson localization)

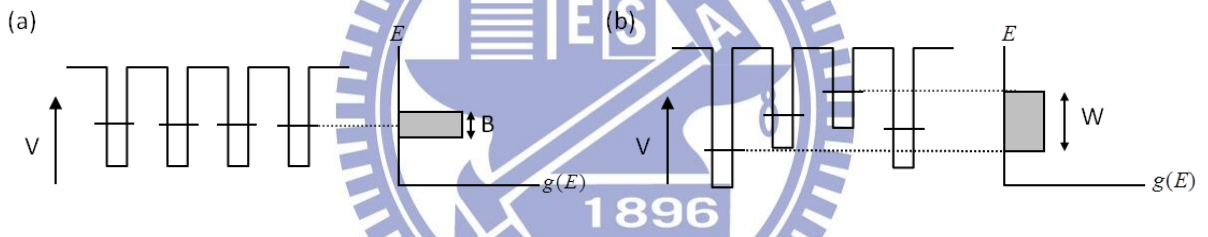


圖 3.1 (a)有序系統、(b)無序系統之位能與其狀態密度關係圖[1]。

假設圖 3.1(a)為一理想晶體之週期性位勢，每個原子以位能井表示並只帶有一價電子，原子佔據在束縛能階上，以水平短線表示，由於原子間的靠近造成波函數重疊，使得其狀態密度非位在一能量上，而是存於一能量寬度 B 的能帶中。而圖 3.1(b)為一無序系統，原子位置保持在晶格點上，但有深度不一的位能井，因此束縛能階產生無規變化，能帶寬度拓展成 W ($W > B$)，此為安德森侷域的假設模型[2]。

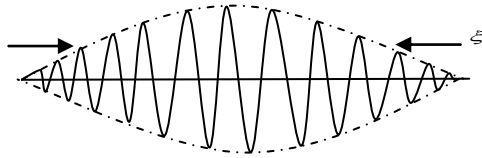


圖 3.2 侷域化長度為 ξ 的侷域態波函數[1]。

1985 年 Anderson 提出了無序系統導致狀態密度的改變，發現當 $W > B$ 時，侷域態電子波函數為一包絡形式隨著距離增加呈指數衰減，如圖 3.2。其電子波函數可表示為 [2]

$$\phi(\vec{r}) \propto e^{-\frac{|\vec{r}-\vec{r}_0|}{\xi}} \quad (\text{式 3.1})$$

其中 ξ 為侷域化長度(localization length)。

3.1.2 變程式跳躍傳輸 (Variable Range Hopping, VRH)

當侷域長度 ξ 遠小於系統尺寸 L ，且 W/B 夠大時，系統為強侷域態，表示電子皆為侷域態，此時的能量分布範圍較廣，因此在鄰近侷域態之能量差並不相同，以圖 3.3 來表示。當溫度 $T \rightarrow 0$ 時，系統的電導率 $\sigma = 0$ ，此時材料為絕緣體。而當溫度升高，電子吸收熱能，並藉由聲子幫助從某侷域態跳至另一侷域態的量子穿隧過程，即是所謂的跳躍(hopping)，在過程中會產生跳躍電導(hopping conduction)。

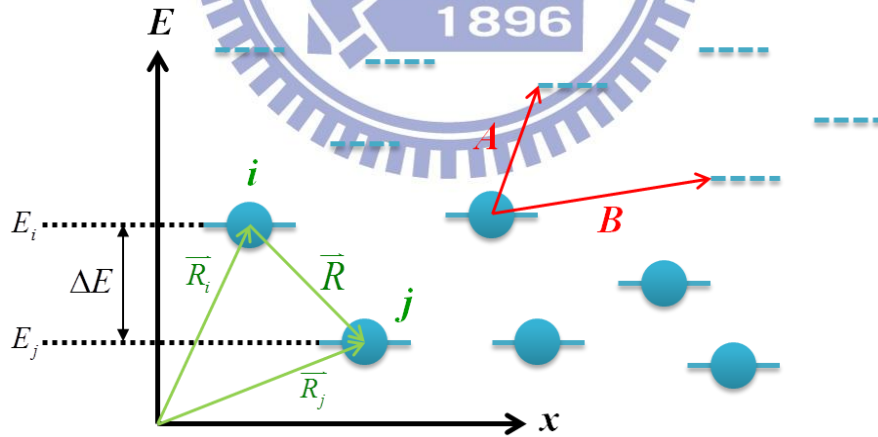


圖 3.3 侷域態間跳躍過程示意圖，A、B 為兩種電子跳躍路徑。

考慮兩侷域態分別位於 \vec{R}_i 及 \vec{R}_j ，能量為 E_i 與 E_j ，兩侷域態之間的距離為 R ，

$R = |\vec{R}_j - \vec{R}_i|$ ，如圖 3.3 所示。電子由原本侷域態 i 穿隧至另一侷域態 j 的機率取決於兩

波函數之重疊範圍，根據(式 3.1)，假設兩侷域態之侷域長度相同，皆為 ξ ，因此穿隧機率比例為[3]

$$P \propto (e^{-R/\xi} \times e^{-R/\xi}) \propto e^{-2R/\xi} \quad (\text{式 3.2})$$

根據能量守恆定律，電子的跳躍過程中必有能量的得失，也就是說過程中會有聲子的吸收($\Delta E > 0$)或發散($\Delta E < 0$)， $\Delta E = E_j - E_i$ 為兩侷域態之能量差，才能使電子在侷域態間進行跳躍。在實際跳躍過程中，能量差 $\Delta E > 0$ 的跳躍必定會發生，且跳躍機率取決於能量差 ΔE 之熱平衡聲子數目。當 $\Delta E \gg k_B T$ 時，能量差為 ΔE 的聲子數由波茲曼常數因子決定，即為[3]

$$P \propto e^{-\Delta E/k_B T} \quad (\text{式 3.3})$$

因此當 $\Delta E > 0$ 時，其跳躍機率(hopping probability)可表示為(式 3.2)與(式 3.3)相乘[3]

$$P \propto e^{\left(-\frac{2R}{\xi} + \frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \quad (\text{式 3.4})$$

事實上，在導電過程中，電子從一端傳輸到另一端需經過很多不同的跳躍，其中 R 和 ΔE 皆不是定值。

假設二維($d=2$)無序系統在溫度 T ，平均跳躍長度為 $\bar{R} = \frac{2}{3}R$ ，平均能量差

$\Delta E = \frac{1}{\pi R^2 g(E)}$ ，其中 $g(E)$ 為單位體積的能態密度，代入式可得

$$P \propto e^{\left(-\frac{4R}{3\xi} + \frac{-1}{\pi R^2 g(E)k_B T}\right)} \quad (\text{式 3.5})$$

由(式 3.5)可得知在跳躍過程中，跳躍機率之參數會隨溫度變化而有所改變。當系統溫度於高溫時，聲子可提供足夠的能量使電子找侷域態相鄰但能量差較大者進行跳躍，如圖 3.3 中的 A 路徑。若當系統溫度於低溫時，雖然聲子無法提供足夠的能量，波函數的穿隧因子下降，但可從聲子數波茲曼因子得到更多的補償，表示電子能在更大的範圍選擇能量相近的能態進行跳躍，如圖 3.3 中 B 路徑。

跳躍機率之最大值可得到最佳的跳躍長度，將(式 3.5)微分後整理為

$$\frac{d}{dR} \left(-\frac{4R}{3\xi} + \frac{-1}{\pi R^2 g(E)k_B T} \right) = 0 \quad (\text{式 3.6})$$

可得到

$$R = \left(\frac{3\xi}{2\pi g(E)k_B T} \right)^{1/3} \quad (\text{式 3.7})$$

(3.7)式說明了跳躍長度與溫度變化的關係，這種導電過程稱為變程式跳躍傳輸(variable range hopping)。而跳躍機率和電導成正比，將(式 3.7)帶入(式 3.4)整理後可得到

$$\sigma \propto e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/3}} \quad (\text{式 3.8})$$

$$T_0 \cong \frac{3}{g(E)k_B \xi^2} \quad (\text{式 3.9})$$

3.2 電流穿隧效應 (electron tunneling effect)

3.2.1 穿隧效應 (tunneling effect)

在古典力學中，當一運動的粒子能量為 E 低於能量為 U 的位能障，粒子穿越此位能障的機率為零。1925 年薛丁格提出了薛丁格波動方程式，若考慮一維空間且不隨時變的狀況下，可推得不隨時變的一維薛丁格波動方程式，其中 $\varphi(z)$ 為粒子的波函數， $U(z)$ 為位能。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial^2 z} \varphi(z) + U(z)\varphi(z) = E\varphi(z) \quad (\text{式 3.10})$$

考慮一粒子要通過矩形的位能障(barrier)，利用一維不隨時變的薛丁格方程式，可得粒子的穿隧機率，其中 κ 為位能障內的波向量， Δz 為位能障寬度，

$$T \propto e^{-2\kappa \Delta z} \quad (\text{式 3.11})$$

由此得知，即使電子能量 E 小於位能障 U ，電子依然會有穿隧的機率，稱為電子穿隧效應(electron tunneling effect)。

3.2.2 費米－迪拉克分佈(Fermi－Dirac distribuion)

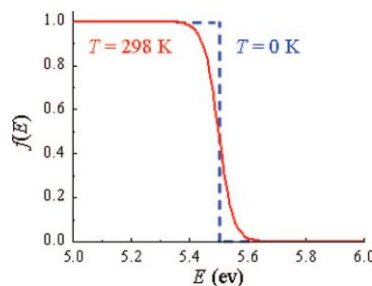


圖 3.4 在 $T=0\text{ K}$ (虛線)與 $T=298\text{ K}$ (實線)的費米－迪拉克分佈。

一個電子從佔據態(filled state)跳到空乏態(empty state)必須遵守泡利不相容原理(Pauli's exclusion principle)，而找到一電子之佔據態的機率是由費米－迪拉克分佈(Fermi－Dirac distribution)所決定，

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - \mu)/k_B T}} \quad (\text{式 3.12})$$

其中 k_B 為波茲曼常數(Boltzman constant)， E_F 為費米能量， μ 為化學位能(chemical potential)，表示系統中佔據態的最高能量，當在絕對零度時，化學位能等同於費米能量，即是電子最高佔據能量的位置位於費米能階上。假設相同能量的兩電極，找到一個電子位於佔據態及另一個電子位於空乏態的機率為 $f(E) \times [1 - f(E)]$ 。

3.2.3 電流－電壓曲線之物理意義

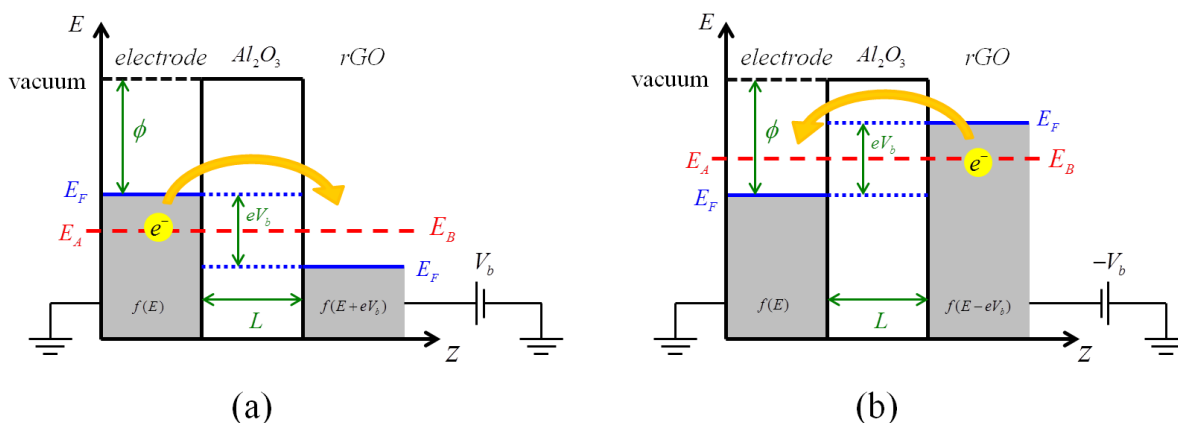


圖 3.5 對 rGO 那端施加(a)外加正偏壓，(b)外加負偏壓的穿隧結構之能階圖[4]。

接下來建構一個電極－絕緣層－rGO(electrode－insulator－rGO)的穿隧結結構，圖 3.5 為我們所要討論的穿隧結(tunneling junction)結構之能階圖，外加一正偏壓 V_b ， E_F 為費米能量， ϕ 為功函數(work function)，是費米能階與真空能階的差值。由於我們要討論的是彈性穿隧效應(elastic tunneling effect)，兩端能量必須相同，即 $E_A = E_B = E$ ，下面我們討論系統外加一正偏壓的狀況。

1960 年 Bardeen 將穿隧系統分成兩個子系統[5]，兩個子系統可以各別由一維不隨時變的薛丁格方程式求得子系統的電子態(electron state)。而電子以能量 E 從狀態 ϕ_A 穿隧到狀態 ϕ_B 的速率， $\Gamma_{A \rightarrow B}$ ，可由費米黃金定則(Fermi golden rule)決定[4]

$$\Gamma_{A \rightarrow B} = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \int_0^{+\infty} \rho_A(E) \rho_B(E + eV_b) |T(E)|^2 f_A(E) [1 - f_B(E + eV_b)] dE \quad (\text{式 3.13})$$

同樣地，電子以能量 E 從狀態 ϕ_B 穿隧到狀態 ϕ_A 的速率為

$$\Gamma_{B \rightarrow A} = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \int_0^{+\infty} \rho_A(E) \rho_B(E + eV_b) |T(E)|^2 [1 - f_A(E)] f_B(E + eV_b) dE \quad (\text{式 3.14})$$

其中 ρ_A 與 ρ_B 分別為電極與 rGO 的能態密度，其決定電子可占據之狀態數目。電子穿隧在兩狀態之間的淨速率(net rate)為 $\Gamma = \Gamma_{A \rightarrow B} - \Gamma_{B \rightarrow A}$ ，因此流經兩個能態之間的穿隧電流為 $I = e\Gamma$ [4]，

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{+\infty} \rho_A(E) \rho_B(E + eV_b) |T(E)|^2 [f_A(E) - f_B(E + eV_b)] dE \quad (\text{式 3.15})$$

考慮在室溫 $eV_b \ll E_F$ 的情況下，穿隧主導在費米能階附近的電子傳輸機制，因此定義穿隧電流是考慮在費米能階上的能態密度與穿隧機率，表示為

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \rho_A(E_F) \rho_B(E_F) |T(E_F)|^2 \int_0^{+\infty} [f(E) - f(E + eV_b)] dE \quad (\text{式 3.16})$$

其中電極的能態密度 $\rho_A(E_F)$ 與固定位壘寬度的穿隧機率 $|T(E_F)|^2$ 都定義為常數，

且(式 3.16)中積分式子

$$\int_0^{+\infty} [f(E) - f(E + eV_b)] dE = eV_b \quad (\text{式 3.17})$$

將(式 3.17)代入(式 3.16)並整理，可得

$$I = C \times \rho_B(E_F) V_b \quad (\text{式 3.18})$$

其中 C 定義為所有常數


$$C = \frac{4\pi e^2}{\hbar} \rho_A(E_F) |T(E_F)|^2 \quad (\text{式 3.19})$$

將(式 3.18)對 V_b 做微分，可得到微分電導

$$\frac{dI}{dV_b} \propto \rho_B(E_F) \quad (\text{式 3.20})$$

由(式 3.20)可得知微分電導與 rGO 的能態密度變化呈正比關係，而我們可將量測得到之電流對電壓關係整理成微分電導對電壓之關係，以求得於樣品之能態密度變化及本身缺陷造成的能隙(band gap)大小。

參考文獻

- 
- [1] 邱奕正, “氧化鋅奈米線電子元件之奈米接點電性研究” 國立交通大學電子物理研究所碩士論文 (2008)
 - [2] 閻守勝 編著, 倪澤恩 校訂, 五南出版社 “固態物理概論”
 - [3] B. I. Shklovskii, A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
 - [4] A. Zabet-Khosousi, D. Al-Amin, *Charge Transport in Nanoparticle Assemblies*, Chem. Rev. 2008, 108, 4084–4124, (2008).
 - [5] C. Julian Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Academic Press, (1993).

第四章 實驗步驟

4.1 熱還原氧化石墨烯穿隧結之製備方法

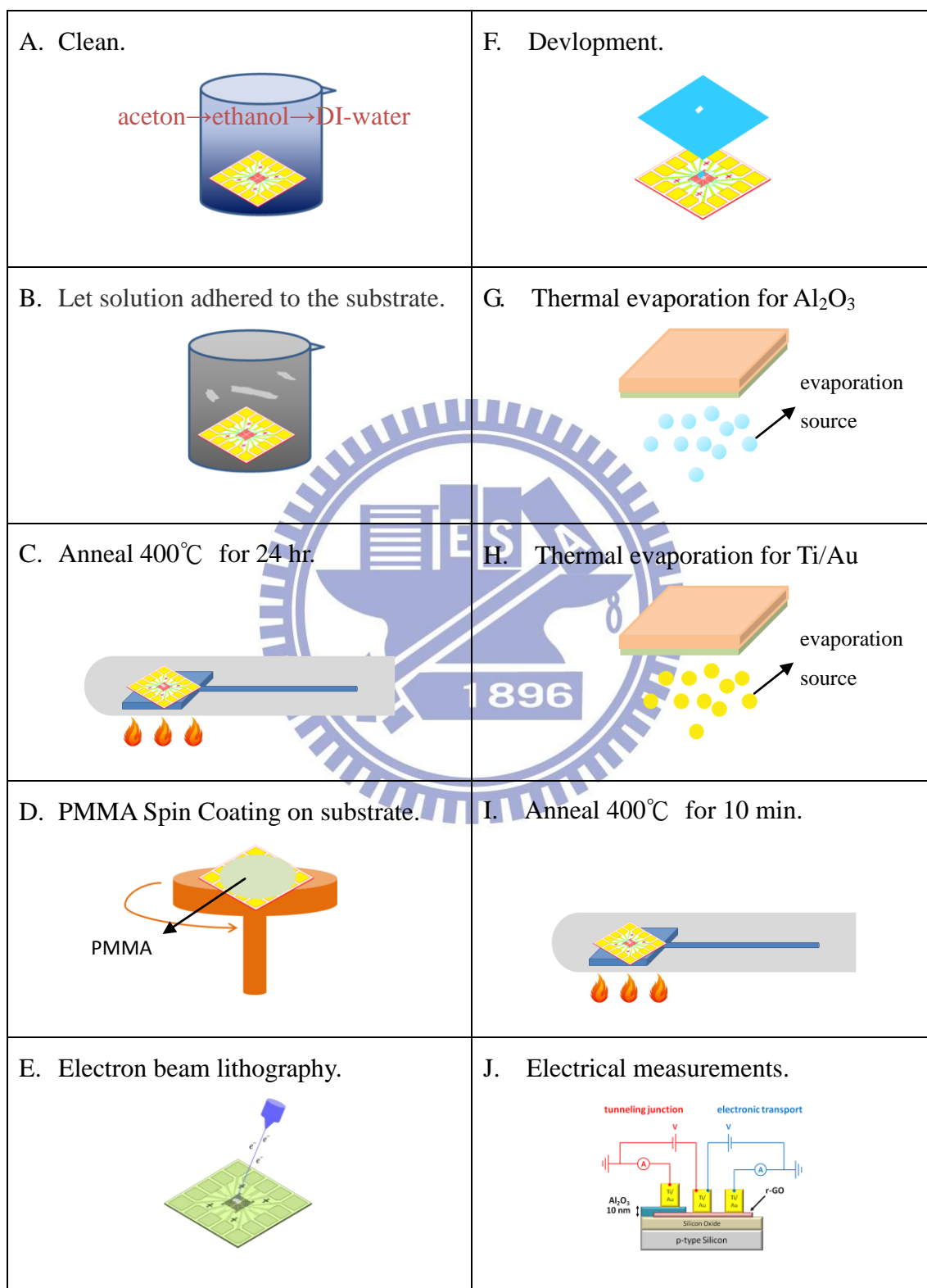


圖 4.1 熱還原氧化石墨烯元件之製程流程圖。

A. 清洗矽基板 (clean)

將設計好的金電極矽基板($1 \times 1 \text{ cm}^2$ ，氧化層 SiO_2 300 nm，p-type)置於燒杯中，依序使用丙酮(Acetone)、酒精(Ethanol)、去離子水(De-Ionized Water)，放在超音波震洗機中清洗以去除表面雜質，每次震洗五分鐘，清洗完取出用氮氣槍吹乾即完成清潔步驟。

B. 將氧化石墨烯溶液沾附在矽基板上並定位

將氧化石墨烯原溶液以去離子水稀釋於 20 ml 的玻璃罐，把基板泡在氧化石墨烯水溶液中 10 秒即取出基板，接著用氮氣槍吹乾，再用去離子水清洗基板去除殘留在表面上的有機溶劑，由於氧化石墨烯與矽基板有強鍵結力的物理特性，因此氧化石墨烯會留在矽基板上，即完成所需要的樣品。

接著將有沾附氧化石墨烯薄膜的矽基板放入場發射電子顯微鏡中，利用矽基板上的方形標記點(mark)確認薄膜在基板上的位置並拍攝下來，再使用 autocad 軟體繪製要壓在薄膜上面的 Al_2O_3 圖形，即完成定位。

C. 高溫熱退火 (anneal 400°C for 24 hr)

本實驗使用之高溫加熱爐為 Lindberg 出產的 1200 度單區管型爐，構造如下圖 4.2 所示，石英玻璃管、真空系統、高溫加熱爐構成一個高溫熱退火的環境。利用高溫加熱過程使氧化石墨烯薄膜進行還原，以改善其導電性。先將石英玻璃管依序用丙酮、酒精、去離子水在超音波震洗機清洗 10 分鐘，並用無塵紙(kimwipes)擦乾，將樣品放入石英管，架設在加熱爐上。首先利用機械幫浦粗抽至壓力 2×10^{-2} torr，再用渦輪幫浦抽至高真空，壓力為 2×10^{-5} torr，之後操作加熱爐面板設定參數，即可運作。本實驗熱退火條件為溫度 400°C 維持 24 小時。

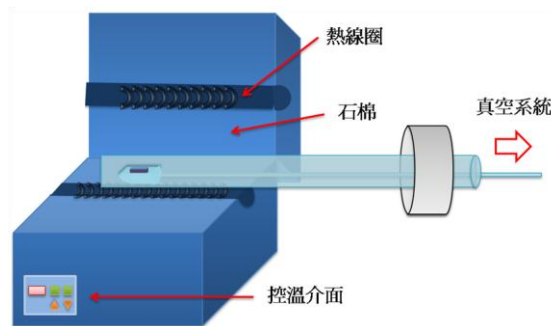


圖 4.2 高溫加熱爐結構圖[1]。

D. 旋轉塗佈光阻劑 (PMMA Spin Coating) 並軟烤 (Soft Baking)

本實驗室採用正光阻當作電子阻劑，型號為 950PMMA A5，成分為聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl Methacrylate, PMMA)。將樣品固定放置在旋轉塗佈機(spin-coater)上，設定好轉速與時間，第一階段為 1500 rpm 持續 15 秒，第二階段為 5500 rpm 持續 35 秒，再以滴管吸取兩滴光阻劑滴在樣品上，啟動旋轉塗佈機，利用離心力可以形成厚度為 300 nm 的均勻光阻層。完成後將樣品移至加熱器(hot plate)上，以 180 °C、60 秒進行軟烤去除光阻劑上的溶劑，使光阻劑凝固。

E. 電子束微影 (Electron Beam Lithography, EBL)

本實驗室使用熱游離(thermionic emission)掃描式電子顯微鏡，電子源為鎢燈絲，型號為 JMS-6380，運用在電子術微影，做為曝寫光阻劑的電子束來源。把繪製好的 autocad 圖檔，利用 XENOS 公司的微影軟體 Expose Control Program (ECP)讀取出來並轉檔成曝寫動作的控制檔(.ctl)及圖檔(.bpd)。將樣品放入腔體中，利用法拉第杯控制要曝寫的電子束之電流值(50 pA)，並調整所需要的參數：曝寫劑量(dose, 235 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)、曝寫時間(dwell time, 7700 ns)、曝寫之步進距離(increament, 2 pixel)，配合 DEBEN 公司製造之屏蔽板(beam blanker)，下一步對準指定的標記點進行位置校正，即可做曝寫動作。

F. 顯影 (Development)

正光阻劑經過電子束照光曝寫之後，照光區域的阻劑分子化學鍵結會斷裂而易溶於顯影液中，未照光區域在顯影液中的溶解速率較慢。將曝寫後的樣品自 SEM 取出，泡在裝有顯影液的燒杯中，顯影液的成分為甲基異丁酮(Methyl Isobutyl Ketone, MIBK)與異丙醇(Isopropyl Alcohol, IPA)，比例為 1:1，顯影時間約 5 秒，再以異丙醇沖洗殘留的顯影液，再用氮氣槍吹乾樣品。

G. 熱蒸鍍 (Thermal evaporation) 鍍上氧化層並舉離 (lift off)

本實驗室的鍍膜系統為熱蒸鍍蒸鍍法中的電阻加熱法，為物理氣相沉積法(Physical Vapor Deposition, CVD)之一，過程是將固態的鍍膜材料經由加熱熔化成氣態分子沉積在基板表面上形成薄膜。

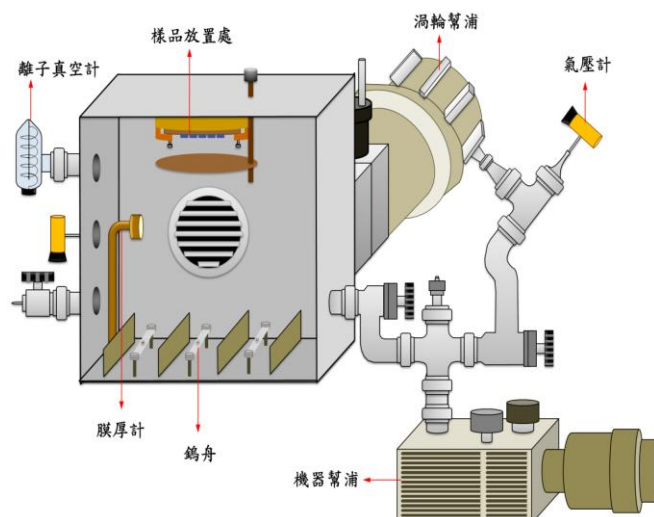


圖 4.3 熱蒸鍍機腔體結構[1]。

圖 4.3 為本實驗室所使用的熱蒸鍍機構造，取適當的粉末(三氧化二鋁， Al_2O_3)、鎢舟(W boat)、銅板(樣品載台)清洗後放入蒸鍍機腔室內，靶材跟鎢舟放在銅柱上，樣品黏附在銅板上後，倒放在腔室上方並以擋板擋著。開啟冰水機，先用蒸鍍機裝備的機械幫浦粗抽至真空度為 2×10^{-2} torr，再用渦輪幫浦抽到 5×10^{-6} torr，讓腔室內保持高真空環境，這是為了減少欲鍍金屬氣體與其它氣體產生碰撞的機率，可提高鍍膜的純度與均勻度，設定正確的石英振盪片參數即可開始蒸鍍。機制是通入適當的電流到鎢舟，放置在鎢舟上的靶材會因為鎢舟加熱而融化、蒸發形成氣態分子，控制蒸鍍速率，氣態分子會往上飄在樣品表面上形成薄膜，本實驗所鍍的氧化層(三氧化二鋁， Al_2O_3)厚度為 10 nm。

將蒸鍍完的樣品自蒸鍍腔體取出後，浸泡在丙酮中 3 小時以上，由於丙酮會把光阻劑溶解掉，蒸鍍上去的氧化層薄膜也因此脫離，只剩下電子束微影所繪的圖形，即完成舉離。

H. 重複 C~G 的步驟，鍍上金電極

重複上述 C~G 的製程步驟，高溫熱退火 $400^\circ\text{C}/24 \text{ hr}$ ，是為了讓三氧化二鋁氧化層的結構更緊密。接著依序步驟做塗佈光阻、電子束微影、顯影、熱蒸鍍鍍上鈦膜(Ti, 20 nm)及金膜(Au, 100 nm)製備所需要的電極，最後拿去舉離即完成我們所要電極圖樣。

I. 高溫熱退火 (anneal 400 °C for 10 min)

把完成的樣品拿去高溫熱退火(400 °C/10 min)，目的是為了增加金屬電極與氧化石墨烯薄膜的接觸以減少接點電阻的產生。此時已完成金屬—氧化層—熱還原氧化石墨烯(rGO)的穿隧結結構元件，圖 4.4 為元件之側視圖，之後即可進行量測。

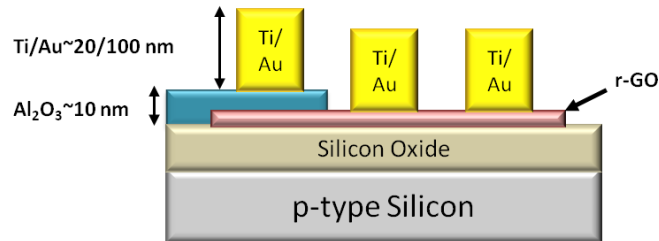


圖 4.4 製備完成之熱還原氧化石墨烯元件側視圖。

4.2 熱還原氧化石墨烯穿隧結之電性量測方法

本次實驗主要量測兩種結構的電性，第一種為量測室溫以及變溫環境中的 rGO 本質之電子傳輸特性，第二種於室溫真空環境中量測電極—氧化層—rGO 之間的穿隧電流，以觀測 rGO 本身的能態密度，圖 4.5 為兩種量測之電路圖，接下來介紹所使用的量測儀器及方法。

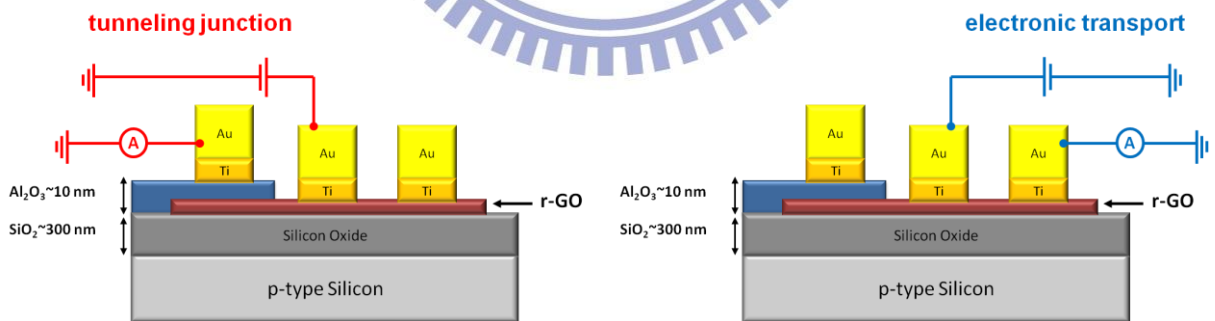


圖 4.5 元件之量測電路示意圖。

4.2.1 室溫真空環境下之電性量測

本實驗採用送電壓—量測電流的方式，主要量測系統的電錶型號為 Keithley 6517B 的高阻抗電錶，量測的操作指令以 LabVIEW 程式控制。將樣品置於真空腔體中，真空度約為 2×10^{-2} torr，利用探針接上所要量測的電極開始進行量測，電路接法如圖 4.6 所

示，而圖 4.6 為量測電極—氧化層—rGO 的穿隧電流之示意圖。

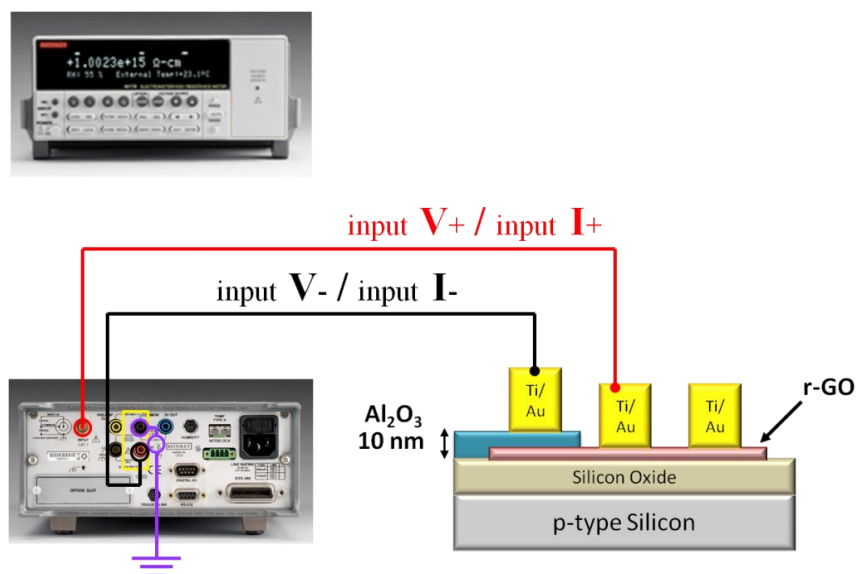


圖 4.6 電流電壓量測系統示意圖[2]。

4.2.2 變溫環境電性量測

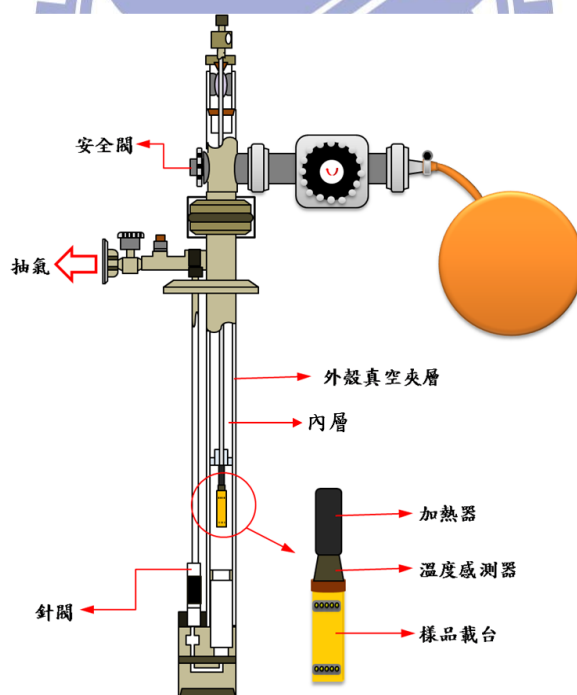


圖 4.7 變溫系統示意圖[1][3]。

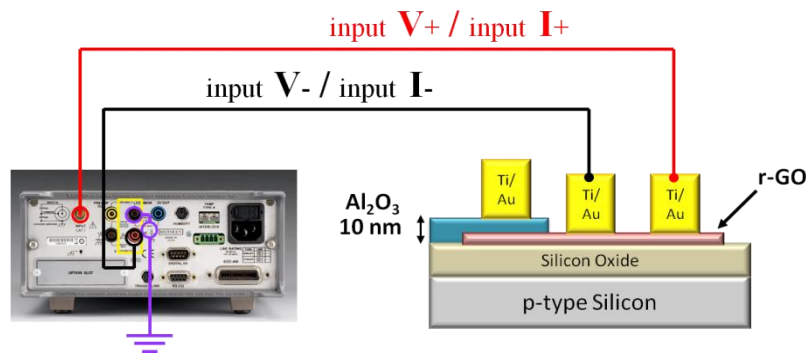


圖 4.8 變溫環境下的電流電壓量測示意圖[2]。

本實驗的變溫量測主要使用 Cryo Industries of America 所生產的低溫致冷器及 LakeShore 340 溫控器，搭配裝有液態氮的杜瓦瓶，接上量測系統，即可進行變溫的電性量測。低溫致冷器的構造如圖 4.7，分為兩部分：內層為加熱器所在，藉由控制加熱器的輸出功率以達到所需的溫度，樣品載台也置於此處；外層為真空夾層，目的是為了減少熱對流與熱傳導，避免外部低溫環境造成內層樣品環境降溫太快，無法與加熱器的輸出能量達到熱平衡，進而無法控制內層樣品的溫度。

首先將外層真空夾層以機械幫浦與渦輪幫浦抽至高真空(1×10^{-5} torr)，將樣品黏在載台上，利用銀膠將銅線(純度 99.99%，線徑 0.075 mm)黏置於待測的電極，放入內層夾層，裝上氮氣球通入氮氣後，把低溫致冷器插入液氮杜瓦瓶內，連接上內、外層溫控線和訊號量測線，以 LabVIEW 程式控制即可進行變溫量測，圖 4.8 為量測示意圖。

參考文獻

- [1] 陳姿涵,“接點電阻與不同退火條件下鋅奈米元件電性研究”國立交通大學電子物理研究所碩士論文 (2010).
- [2] Keithley 公司資料, <http://www.keithley.com.tw/>
- [3] CRYO Industries of America, Inc. 使用手冊

第五章 結果與討論

本實驗分為四小節，5.1 節首先確定熱還原氧化石墨烯的單層厚度，接著 5.2 節量測熱還原氧化石墨烯的電性行為以探討其電性傳輸機制，而為了能夠觀察樣品本身的能態密度，將於 5.3 節說明如何製備熱還原氧化石墨烯穿隧結元件，5.4 節探討熱還原氧化石墨烯之能態密度。

5.1 熱還原氧化石墨烯之厚度觀察

本實驗採用以 Hummers 法製備合成的氧化石墨烯，將矽基板浸泡在氧化石墨烯水溶液中，使溶液中之氧化石墨烯薄膜能夠附著在基板上，圖 5.1(b)為我們利用場發式電子顯微鏡(SEM)所拍攝的氧化石墨烯。由於氧化石墨烯表面會吸附氧官能基團，造成氧化石墨烯薄膜厚度不均，我們必須經過熱退火處理去除氧官能基團成為還原氧化石墨烯，才能確認石墨烯的厚度。先前文獻指出單層之氧化石墨烯厚度大約為 1 nm[1]，而為了確認所製備之還原氧化石墨烯的厚度，利用原子力電子顯微鏡(AFM)掃描矽基板與還原氧化石墨烯的相對高度，可得知還原氧化石墨烯的最薄平均厚度約為 1.1 nm 左右，如圖 5.2 所示，因此我們認為在此厚度之還原氧化石墨烯為單層。

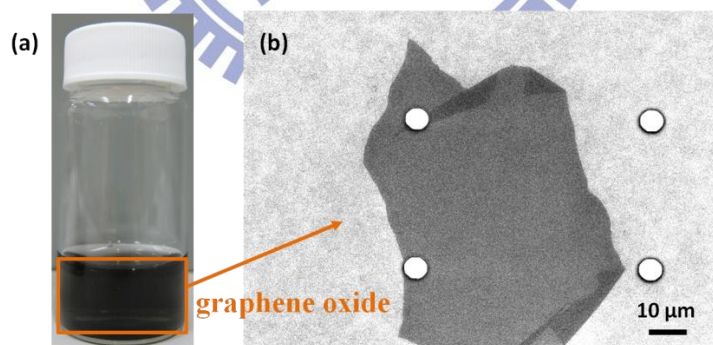


圖 5.1 (a)以 Hummers 法製備的氧化石墨烯水溶液，(b)利用場發式電子顯微鏡拍攝附著於二氧化矽基板上的氧化石墨烯薄膜。

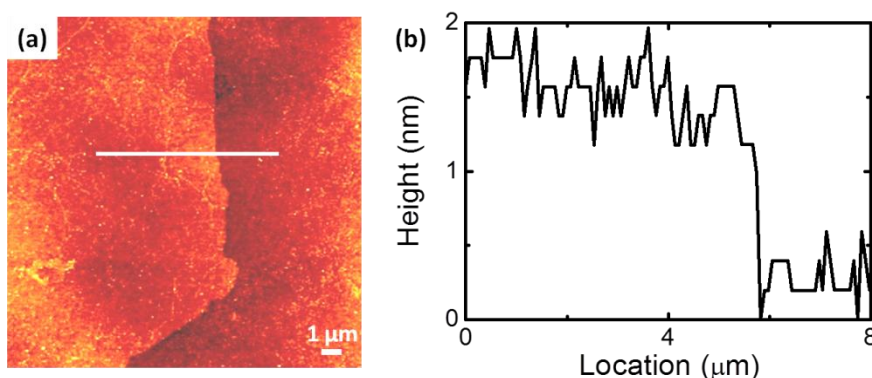


圖 5.2 (a)熱還原氧化石墨烯薄膜於二氧化矽基板之上 AFM 圖像，(b)以 AFM 於圖(a)中實線進行厚度分析，厚度大約為 1.1 nm。

5.2 熱還原氧化石墨烯之電子傳輸特性

本實驗製作樣品設定電極間距皆為 3 μm ，熱還原條件溫度為 400 $^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間為 24 小時，雖然使用相同製程參數，但是所製備的氧化石墨烯薄膜，卻可能因為薄膜本身缺陷、表面皺褶與破碎程度，以及熱還原後殘留之氧官能基團多寡，造成電阻值有五個數量級大的差異，接著，進一步量測元件於變溫環境中的電性行為以探討其電性傳輸機制。

5.2.1 室溫下之電阻率差異

依循第四章的步驟，製作兩端接點電極之熱還原氧化石墨烯薄膜元件(rGO)，兩電極間距 3 μm ，圖 5.3 為製備完成之 rGO 元件結構圖，以點圍住的區域就是我們的 rGO 薄膜，初步以兩點量測的方式去測量 rGO 之電流－電壓關係，得到其電阻值。由於製備的元件尺寸不一致，面積範圍約為 200~1000 μm^2 ，也是造成電阻值不同的原因之一，因此統一以電阻率來討論。電阻與電阻率的關係式為 $R = \rho \frac{L}{Wt}$ ，其中 ρ 為材料的電阻率， L 為元件通道長度， W 及 t 分別為元件的截面積寬度及厚度，由於氧化石墨烯是二維材料， t 可忽略，因此電阻率可表示為 $\rho \approx R \frac{W}{L}$ 。

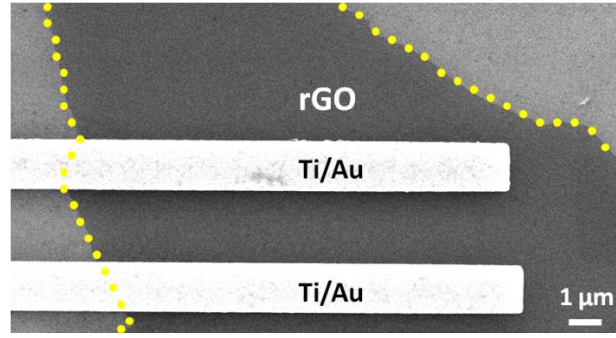


圖 5.3 利用場發式電子顯微鏡拍攝製作完成之熱還原氧化石墨烯元件。

本實驗所量測的室溫電阻率，在小外加偏壓範圍時分別於 10^5 、 10^7 及 $10^9 \Omega$ 三種數量級附近。我們根據不同數量級的室溫電阻率來命名，室溫電阻率位於 10^5 附近的樣品命名為 $rGO^5-1,2...$ ，位於 10^7 附近命名為 $rGO^7-1,2...$ ，位於 10^9 附近命名為 $rGO^9-1,2...$ 。從中挑選電阻率分別為 $180 \text{ k}\Omega(rGO^5-1)$ 、 $35.3 \text{ M}\Omega(rGO^7-1)$ 、 $1.6 \text{ G}\Omega(rGO^9-1)$ ，繪製電流－電壓關係圖，如圖 5.4 所示，利用電流－電壓之曲線斜率計算出樣品的電阻率，可發現雖然樣品的製程參數相同，室溫電阻率卻有所變化，電阻率大約相差了五個數量級，進一步觀察電流－電壓曲線，其呈現一線性趨勢，表示樣品與電極之間沒有能障的存在，為歐姆接觸關係，但其線性趨勢並不因為電阻率的不同而有所差異，因此無法判斷樣品的主要電性傳輸機制為何。

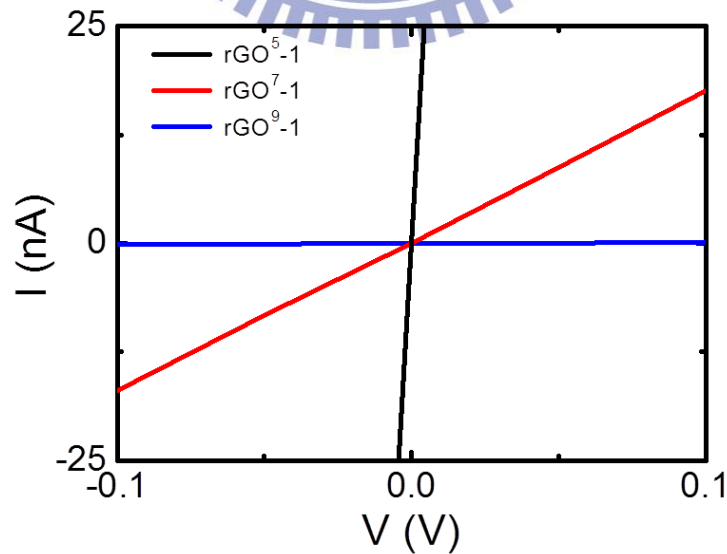


圖 5.4 熱還原氧化石墨烯元件(rGO^5-1 、 rGO^7-1 、 rGO^9-1)的電流－電壓關係圖，其圖形皆呈現線性趨勢，

室溫電阻率分別為 $180 \text{ k}\Omega$ 、 $35.3 \text{ M}\Omega$ 、 $1.6 \text{ G}\Omega$ 。

5.2.2 變溫環境下之電性傳輸機制

我們量測熱還原氧化石墨烯元件的室溫電阻率大約有五個數量級的變化，但是無法藉由線性電流－電壓關係圖與室溫電阻率之變化去判斷影響樣品電阻率差異的原因以及主要的電性傳輸特性，因此接下來要在變溫環境下觀察熱還原氧化石墨烯元件的電流－電壓關係之變化，並討論其電子傳輸特性。

將上節所觀察到的三種不同電阻率之樣品依照第四章的變溫步驟，以輸出電壓訊號量測電流訊號的方式，分別從 300 K 量測至 80 K，取出以 50 K 為間距的電流－電壓關係數據圖，如下圖 5.5 所示，而圖中標記為 300 K 時取小偏壓範圍的電阻率。從圖 5.5 中可看出根據室溫電阻率的不同，其隨溫度變化的電流－電壓關係曲線會有所變化，從圖 5.5(b)可觀察到當電阻率值大約為 $10^8 \Omega$ 時，其電流－電壓曲線開始呈現非線性曲線，而電阻率越大，其電流－電壓關係之非線性趨勢更加明顯，即使有電流－電壓曲線的變化，仍然無法從圖中求得其電性傳輸機制為何。

接著利用變溫環境下之電流－電壓關係圖取小電壓範圍的斜率值，分別計算出每個樣品於不同溫度下的電阻率，並繪製電阻率－溫度的關係圖，如下圖 5.6(a)所示。從圖中看出隨著室溫電阻率值越大，其電阻率隨溫度下降之增加幅度有逐漸變大的趨勢。接著取出不同數量級的樣品，比較三種電阻率，隨溫度下降其電阻率值之增加幅度變化，以圖 5.6(b)所示，藉此可明顯看出室溫電阻率越大者，其增加幅度越陡。

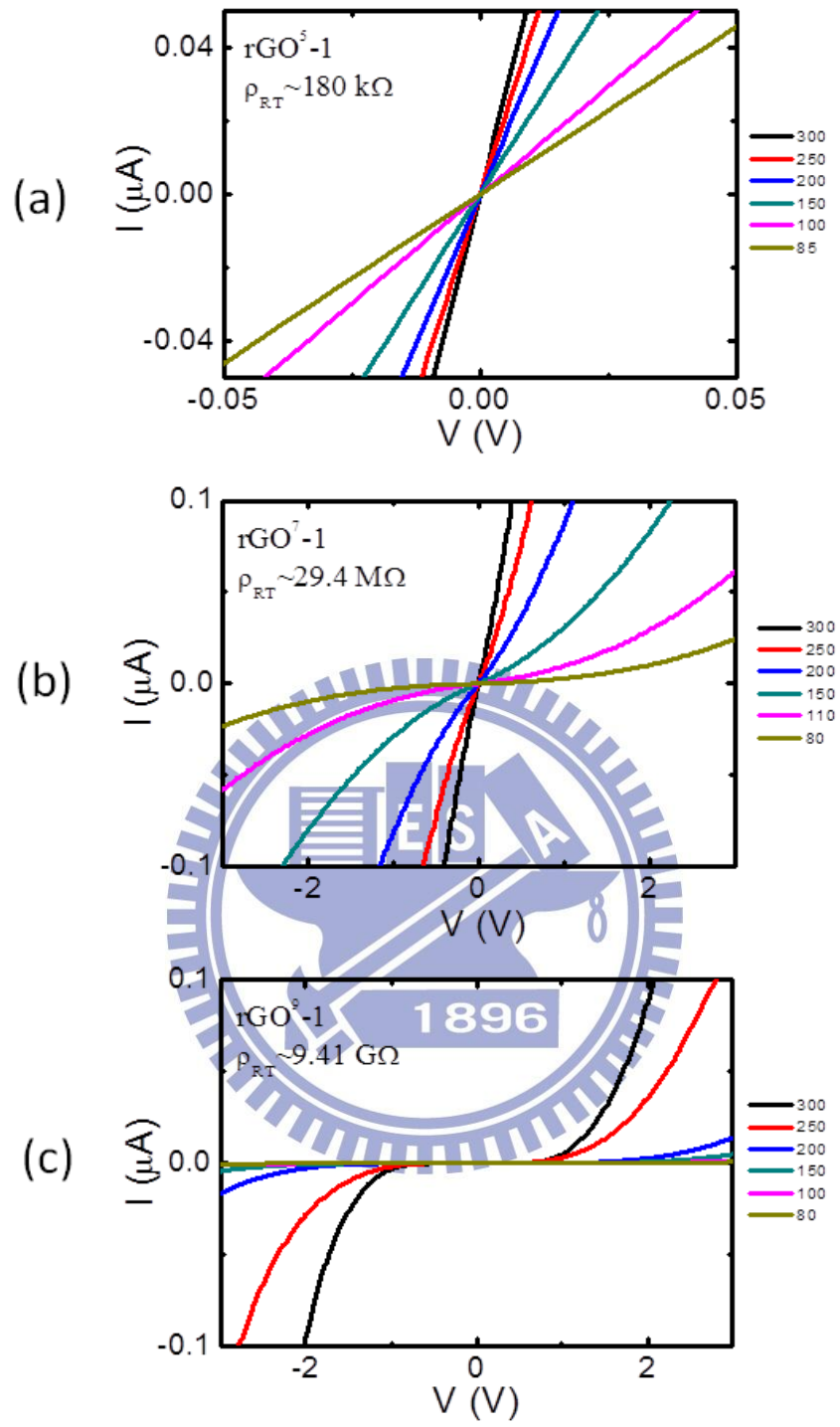


圖 5.5 (a)、(b)、(c)分別為不同熱還原氧化石墨烯樣品(rGO^5-1 、 rGO^7-1 、 rGO^9-1)在變溫環境下之電流－電壓關係圖，其室溫電阻率分別為 $\sim 180 \text{ k}\Omega$ 、 $29.4 \text{ M}\Omega$ 、 $\sim 9.41 \text{ G}\Omega$ 。

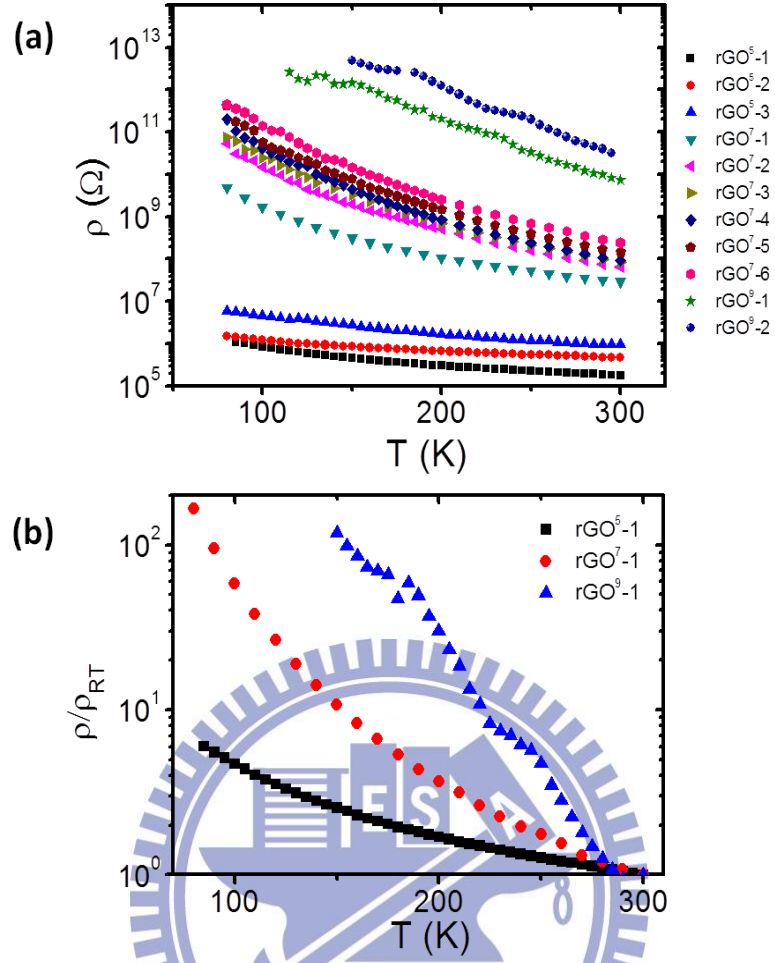


圖 5.6 (a)變溫環境中的電阻率－溫度之關係圖，(b)電阻率變化幅度－溫度之關係圖。

由於相同製備條件的 rGO 元件電阻率有五個數量級的差異，我們推測是熱還原氧化石墨烯表面上的缺陷程度而產生無序結構，使得電子必須於無序結構中的侷域態之間進行變程式跳躍傳輸。第三章原理中提及的二維變程式跳躍傳輸(2D VRH)理論，是用來描述無序系統中的電子傳輸行為，其二維變程式跳躍傳輸的公式為

$$\rho = \rho_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{3}}} \quad (\text{式 5.1})$$

$$T_0 \cong \frac{3}{g(E)k_B\xi^2} \quad (\text{式 5.2})$$

其中 ρ_0 為隨室溫電阻率值的不同而改變的常數， k_B 為波茲曼常數， ξ 為電子侷域長度， $g(E)$ 為位於費米能階處之電子態密度。將量測的多組數據利用 LabVIEW 程式進行曲線擬合，給 ρ_0 與 T_0 適當的數值範圍，使用蒙地卡羅擬合法(Monte Carlo Simulation)進行

隨機取值帶入方程式中並且擬合數據，如此反覆進行大量的隨機數據擬合，直到擬合過程得到最小方均根值(least square fitting)，則可得到最佳擬合參數 ρ_0 與 T_0 的值，將擬合後之參數 T_0 值與樣品之室溫電阻率 ρ_{RT} 值列於下表 5.1。將擬合曲線與實驗數據的結果以電阻率對溫度 $T^{-1/3}$ 之關係圖顯示，如圖 5.7，實心點為實驗量測數據，實線為採用 2D VRH 理論所擬合的結果曲線。初步觀察圖中各組數據的電阻率—溫度關係是否為一線性分佈，作為判斷於變溫環境下的電性傳輸機制是否符合 2D VRH 理論。由圖 5.7 中可觀察到電阻率為 $10^8 \Omega$ 時仍然遵守 2D VRH 理論之傳輸機制，但是當電阻率大於 $10^9 \Omega$ ，雖然量測實驗數據於高溫部分依然符合 2D VRH 理論且呈現線性關係，但在低溫部分的趨勢卻無法符合 2D VRH 理論，圖中箭頭表示數據趨勢開始不符合 2D VRH 理論之轉折點，過了此轉折點，其電阻率增加幅度變緩。而將(式 5.1)取自然對數可整理成

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/3} \quad (\text{式 5.3})$$

因此由(式 5.3)可知道圖 5.7 中擬合曲線的斜率為 T_0 ，而從圖中可觀察到室溫電阻率值大者有一較大的斜率，表示電阻率值的增加幅度大擁有一較大的 T_0 值。

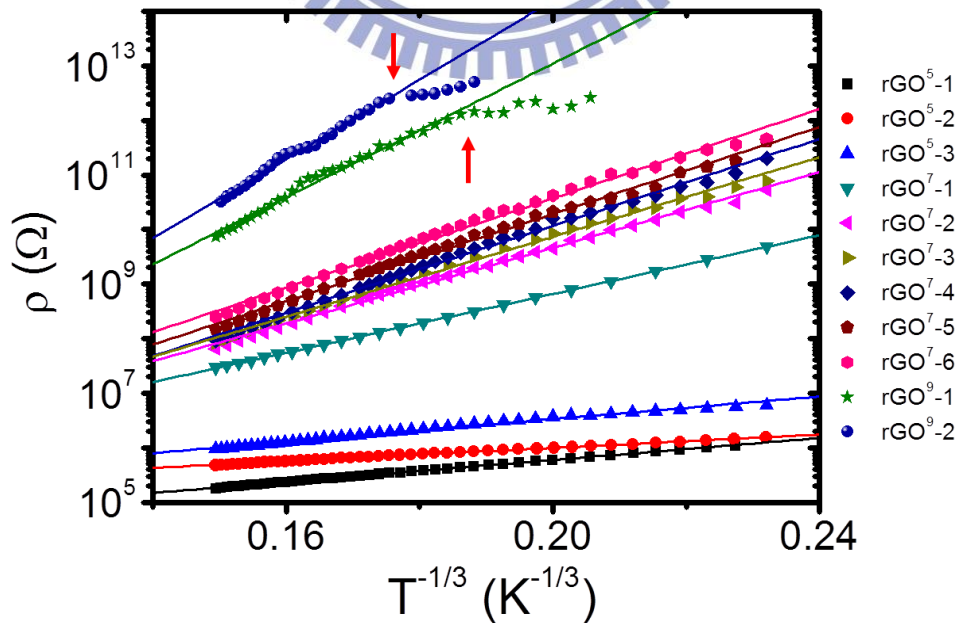


圖 5.7 熱還原氧化石墨烯樣品其中 11 組樣品於變溫環境下電阻率對溫度的關係圖，其中實心為量測數據，實線為採用 2D VRH 理論擬合的結果曲線，箭頭標示開始不符合 2D VRH 理論。

sample	rGO ⁵ -1	rGO ⁵ -3	rGO ⁵ -4	rGO ⁷ -1	rGO ⁷ -2	rGO ⁷ -3	rGO ⁷ -4	rGO ⁷ -5	rGO ⁷ -7	rGO ⁹ -1	rGO ⁹ -3
$\rho_{RT} (\Omega)$	180k	474k	954k	29.4M	92.5M	145.6M	65.5M	82.7M	244M	9.4G	7.3G
$T_0 \times 10^3$	12.4	2.75	13.6	238	770.5	773.1	508.9	597.5	832.9	4680	2814

表 5.1 rGO 樣品其中 11 阻樣品，其 ρ_{RT} 對 2D VRH 模型擬合參數 T_0 值關係表。

將擬合參數 T_0 值與室溫下電阻率 ρ_{RT} 數據分為三個數量級分佈(10^5 、 10^7 、 10^{10})做標準差處理成關係圖，如圖 5.8 所示。觀察出當室溫電阻率 ρ_{RT} 越大，其擬合參數 T_0 會有增加的趨勢。然而，根據二維變程式跳躍傳輸理論公式(式 5.2)中，得知 T_0 同時與電子侷域長度 ξ 及費米能階處之電子態密度 $g(E)$ 兩者有關係，而電阻率又是態密度與電子散射兩者相乘的效應。因此，單從 $T_0 - \rho_{RT}$ 關係圖是無法推論出隨著室溫電阻率的改變，造成擬合參數 T_0 變化主要原因為何，而為了能夠探討 rGO 本質的態密度，接下來要量測穿隧結構之 rGO 以求得其態密度。

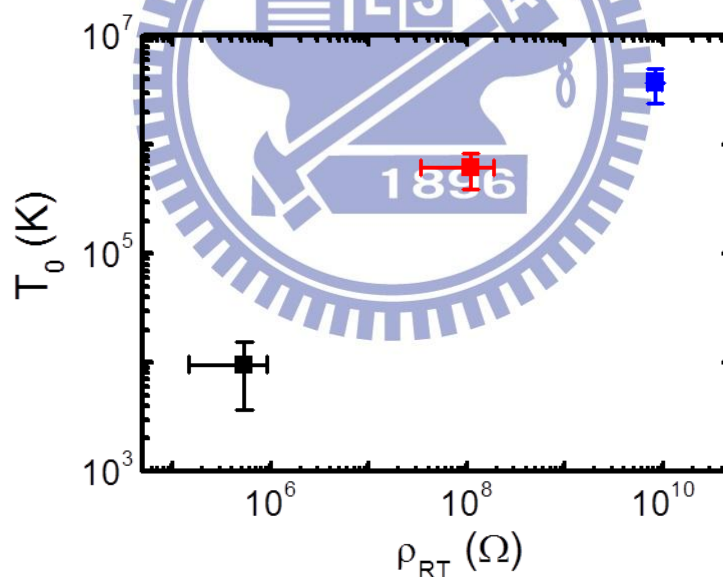


圖 5.8 實驗量測數據做標準差處理之 T_0 對室溫電阻率關係圖。

5.3 熱還原氧化石墨烯之態密度

由於無法藉由二維變程式跳躍傳輸理論的擬合參數 T_0 去推論得到費米能階附近的態密度跟樣品電阻率的相關程度。接下來依照第四章的製程步驟，利用熱蒸鍍系統鍍

上 10 nm 之氧化鋁(Al_2O_3)當作氧化層，再分別鍍上金電極於氧化層及石墨烯薄膜，電極間距皆為 3 μm ，製作一金屬—氧化層—rGO 的穿隧結(tunneling junction)結構元件，如圖 5.9 所示。接在 rGO 兩端之電極(E1、E2)主要量測其電子傳輸特性，而分別接在氧化層及 rGO 之電極(E2、T1)主要量測 rGO 與電極之間的穿隧電流，如此一來可以同時獲得熱還原氧化石墨烯薄膜的電阻率以及能態密度(density of state)。

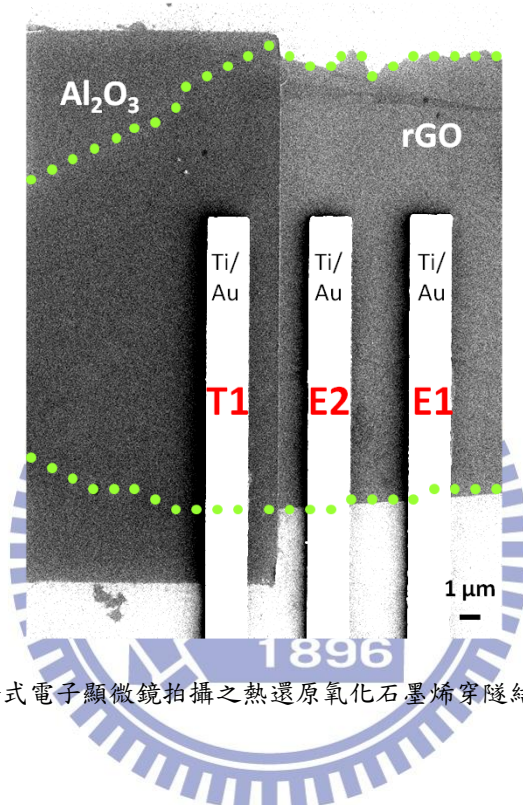


圖 5.9 以場發式電子顯微鏡拍攝之熱還原氧化石墨烯穿隧結元件俯視圖。

我們將樣品 $\text{rGO}^5\text{-1}$ 置於室溫真空環境中($\sim 3 \times 10^{-2}$ torr)，採用背部外加閘極偏壓的方式量測其閘極效應，氧化層之電極(T1)作為源極(source)，rGO 之電極(E2)作為汲極(drain)，矽基板背面當作閘極(gate)，如圖 5.10 所示。首先不施加閘極偏壓($V_g = 0$ V)，隨外加偏壓的改變觀察電流之變化，把量測得之電流數據作處理成微分電導 $\left(\frac{dI}{dV}\right)$ 的型式，並對外加偏壓(V_{ds})作圖，如圖 5.11 所示。從第三章理論(式 3.20)可知，微分電導代表熱還原氧化石墨烯本身之能態密度，而微分電導最小值對應到的外加偏壓為迪拉克點(dirac point)的所在位置，這是石墨烯材料特有的物理特性，因此證實此量測方式可量測石墨烯材料的本質特性。

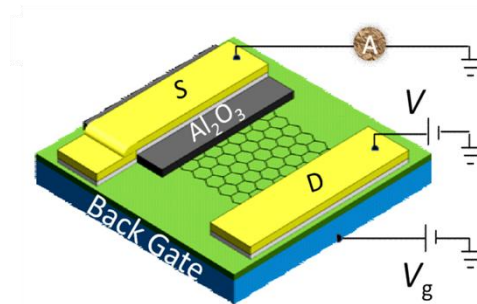


圖 5.10 量測熱還原氧化石墨烯穿隧結元件之閘極效應示意圖。

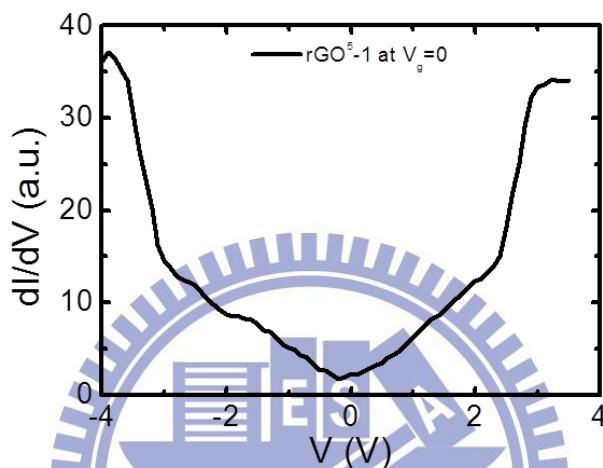


圖 5.11 未施加閘極偏壓下之微分電導對電壓關係。

接著施加不同的閘極偏壓($V_g = -20 \sim 15$ V)及不同大小的外加偏壓(V)，量測取得不同閘極偏壓下之電流變化，並處理成微分電導 $\left(\frac{dI}{dV}\right)$ 的型式，對外加偏壓(V_{ds})作圖，如圖 5.12 所示，圖 5.12 中箭頭所指之處表示微分電導最小值，其對應到的外加偏壓 V_D 為迪拉克點(dirac point)的所在位置。由圖 5.12 可觀察到在零閘極偏壓($V_g = 0$)時，迪拉克點位於零外加偏壓，也是費米能階(Fermi level)的位置，能態密度曲線對稱於費米能階。在 $V_g > 0$ 時，迪拉克點的位置會遠離費米能階， V_D 往負外加偏壓地方位移，由能帶圖來看是費米能階高於迪拉克點的位置，位在導帶，使樣品呈現 n 型(n-type)半導體行為。而在 $V_g < 0$ 時，迪拉克點的位置一樣會遠離費米能階，相反的是 V_D 會往正外加偏壓地方位移，由能帶圖來看是費米能階低於迪拉克點的位置，位在價帶，使得樣品呈現 p 型(p-type)半導體行為。

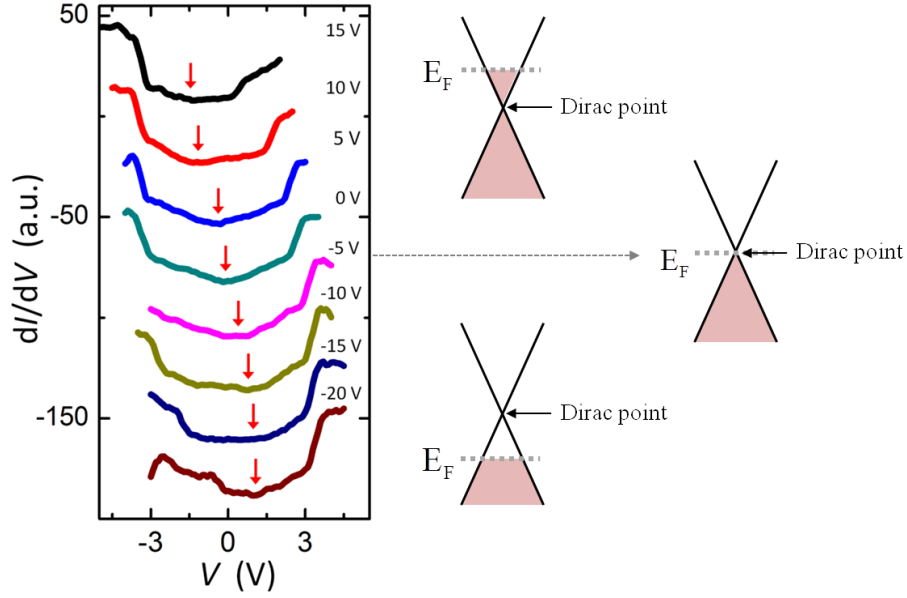


圖 5.12 對樣品 rGO⁵-1 施加不同閘極偏壓的微分電導對外加偏壓之關係圖。

藉由量測熱還原氧化石墨烯穿隧結結構的閘極效應，得到迪拉克點的位置隨著閘極電壓而有所改變，而我們發現也有團隊利用類似結構研究出相同的結果[2]，與先前其他團隊利用 STM 量測石墨烯薄膜之電性量測以求得其能態密度變化[3]，以不同方法量測也獲得相同的結果，而不同的是，文獻都探討小電壓之下的結果，而我們研究大電壓之下能態密度變化，可觀察到能態密度曲線會隨著閘極電壓不同而改變。以先前文獻證明我們的量測方式是可行，接下來我們就利用穿隧結元件去觀察不同缺陷程度熱還原氧化石墨烯的能態密度。

5.4 熱還原氧化石墨烯隨氧化及無序程度之能態密度變化

接下來我們利用上節製備的穿隧結結構元件，同時量測 rGO 本身的電流－電壓特性以及金屬－氧化層－rGO 之間的穿隧電流－電壓關係，進而求得 rGO 於費米能階附近的能態密度。由第三章實驗原理得知微分電導與能態密度之關係為

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_{electrode}(E_F) \rho_{r-GO}(E_F) \quad (\text{式 5.3})$$

其中 $\rho_{electrode}(E_F)$ 及 $\rho_{r-GO}(E_F)$ 分別為電極與 r-GO 在費米能階附近的能態密度。我們知道

電極端的能態密度為一固定常數，因此(式 5.3)可表示為

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_{r-GO}(E_F) \quad (\text{式 5.4})$$

(式 5.4)表示微分電導只與熱還原氧化石墨烯本身之能態密度有關。

量測多組數據整理後可發現 rGO 本身的電阻率也可以三個數量級來作分類， 10^5 、 10^7 及 $10^9 \Omega$ ，各別取出一組數據來作比較，由圖 5.12 所示。圖 5.12 中之(a)、(c)、(e)為量測 rGO 兩端電極之間(E_1-E_2)的電流對電壓關係，而圖 5.12 中之(b)、(d)、(f)為施加一固定偏壓($V = 3 \text{ V} \sim -3 \text{ V}$)，量測 rGO 與電極(E_2-T_1)之間的穿隧電流，並把數據處理成微分電導 $\left(\frac{dI}{dV}\right)$ 對固定外加偏壓的關係。

接著我們分別對不同樣品做討論，圖 5.12(b)為 rGO^{5-1} 的微分電導對電壓關係圖，從中可觀察到此樣品對電壓變化呈現以費米能階作對稱分佈，其能態密度的最小值，迪拉克點位於費米能階的位置，且在零外加偏壓時就有電流的產生，表示電子本身即具有足夠的能量從價帶跳到導帶而產生電流。圖 5.12(d)為 rGO^{7-1} 的微分電導對電壓關係圖，在小偏壓的範圍($-0.68 \text{ eV} \sim 0.34 \text{ eV}$)，其能態密度仍為零，顯示在費米能階附近有一能隙(band gap)的產生，以 E_g 表示能隙寬度的大小，當外加偏壓超過此範圍，其能態密度的增加幅度會變大，表示電子需要外加偏壓給予足夠的能量，使得電子可以跳過能隙至導帶。圖 5.12(f)為 rGO^{9-1} 的微分電導對電壓關係圖，電流對電壓關係為非線性曲線，且在更大偏壓的範圍($-1.78 \text{ eV} \sim 1.13 \text{ eV}$)，其能態密度仍為零，表示其能隙寬度較大，當外加偏壓超過此範圍，其能態密度曲線亦增加幅度亦會變大，表示電子需要更大的外加偏壓給予能量，使得電子能夠跳過能隙到導帶。

將圖 5.12(f)與第二章文獻回顧圖 2.6 的 $C_{18}O_9$ 的能態密度對能量關係[4]做比較，可發現兩者的趨勢變化相似，且圖 2.6 能隙的最大值有 3.6 eV ，圖 5.12(f)的能隙寬度較小($E_g=2.9 \text{ eV}$)，因此認為我們所量測的能態密度與其能隙值是合理的。

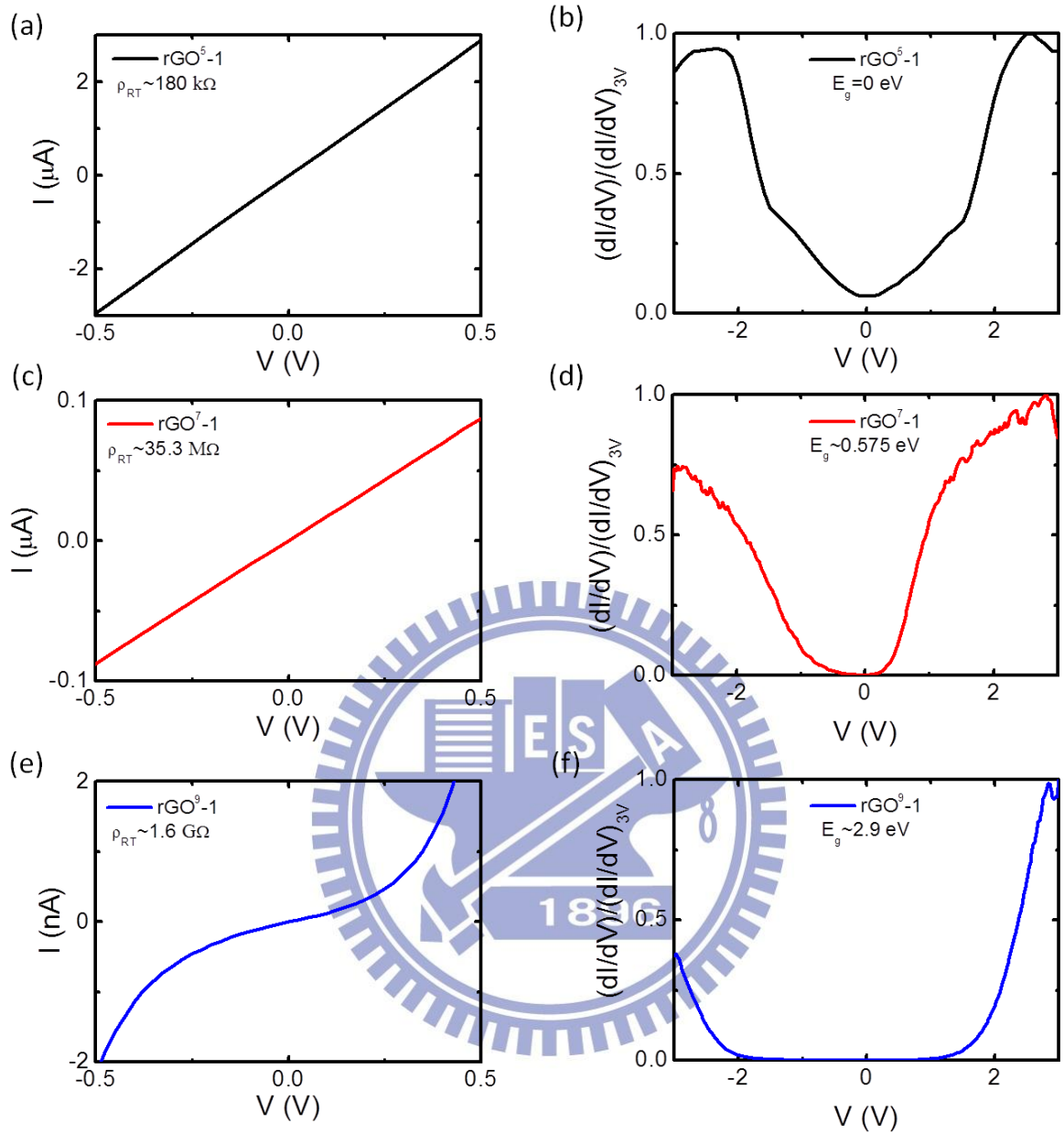


圖 5.12 不同電阻率之熱還原氧化石墨烯穿隧結元件，(a)、(c)、(e)為量測 E1—E2 的電流對電壓關係圖，
(b)、(d)、(f)為量測 T1—E2 的微分電導對電壓關係圖。

將上述三組微分電導對電壓關係之數據作比較，以圖 5.13 表示，可發現電阻率大的樣品其能隙寬度也較大，表 5.2 為所有樣品的能隙寬度與電阻率之數據。因此將所有樣品數據做標準差處理，能隙寬度對其電阻率做關係圖，如圖 5.14 所示，電阻率與能隙寬度呈現一正比關係。

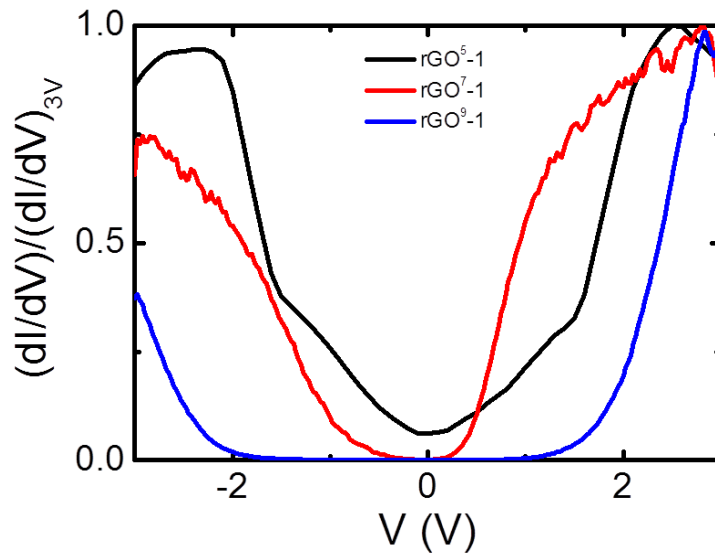


圖 5.13 不同電阻率的微分電導對電壓關係之比較。

sample	rGO ⁵ -1	rGO ⁵ -2	rGO ⁵ -3	rGO ⁵ -4	rGO ⁷ -1	rGO ⁷ -2	rGO ⁷ -3	rGO ⁷ -4	rGO ⁷ -5
ρ (Ω)	180k	180k	474k	954k	35.3M	3.58M	4.9M	13.5M	17.9M
E_g (eV)	0	0	0	0	0.575	1.175	1.02	0.8	1.1
sample	rGO ⁷ -6	rGO ⁷ -7	rGO ⁷ -8	rGO ⁷ -9	rGO ⁹ -1	rGO ⁹ -2	rGO ⁹ -3	rGO ⁹ -4	
ρ (Ω)	21M	23.1M	23.1M	32M	1.6G	1.6G	1.63G	9.41G	
E_g (eV)	0.35	0.575	0.525	0.6	2.225	2.9	1.775	2.225	

表 5.2 不同樣品之能隙寬度與電阻率的數據。

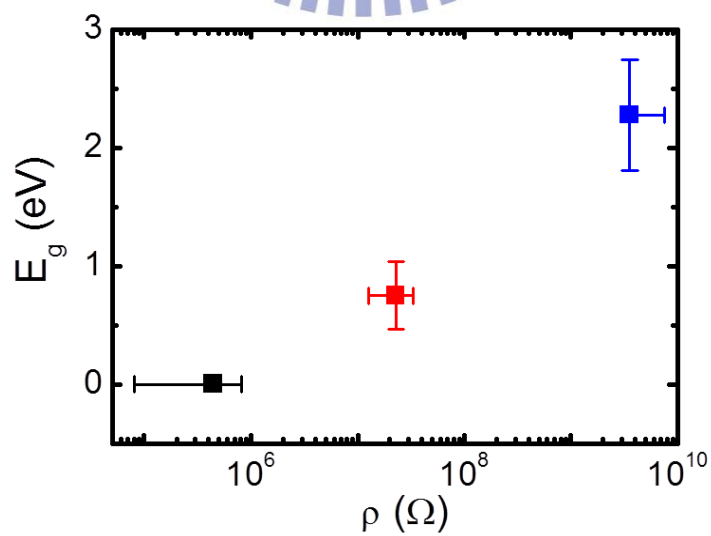


圖 5.14 作標準差處理的能隙對電阻率關係圖。

依據本實驗的數據分析與討論，我們大致上可推論出以下結果，由於熱還原氧化石墨烯的結構缺陷，表面皺摺及破碎程度不一，容易造成無序結構，使得電子於無序結構中的局域態間進行變程式跳躍傳輸，因此電性傳輸以二維變程式跳躍傳輸模型理論主導。而藉由製備穿隧結結構的熱還原氧化石墨烯元件能夠得知不同樣品之間，會因為 rGO 本身結構缺陷造成費米能階附近的電子能態密度有所差異。當費米能階附近之能態密度數目較多時，其電子能夠占據的狀態數目越多，使得樣品有較好的導電率，而隨著費米能階附近之電子能態密度逐漸減少，會導致樣品之導電率下降且電阻率上升。而當費米能階處產生一能隙時，樣品之電阻率更大，此時能隙內沒有能態密度能使電子占據且電子沒有足夠能量可跳過能隙，因此需靠外加偏壓給予電子能量，使得電子能夠從價帶跳過能隙，躍遷至導帶。這時可獲得一趨勢是當能隙越大表示能態密度越小，會造成電阻率上升，其趨勢與先前 2D VRH 的擬合參數 T_0 相同，藉由電阻率對能隙及擬合參數 T_0 的正比關係，可證明當能態密度越小時會造成擬合參數 T_0 的上升。

參考文獻

- [1] A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper, *Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering*, J. Phys. Chem. 110, 22328, (2006).
- [2] C. Zeng, M. Wang, Y. Zhou, *Tunneling Spectroscopy of Metal-Oxide-Graphene Structure*. Appl. Phys. Lett. 97, 032104, (2010).
- [3] Y. Zhang, V. W. Brar, F. Wang, *Giant Phonon-induced Conductance in Scanning Tunnelling Spectroscopy of Gate-tunable Graphene*, Nature Phys. 4, 627, (2008).
- [4] A. Nourbakhsh, M. Cantoro, T. Vosch, *Bandgap Opening in Oxygen Plasma-treated Graphene*, Nanotechnol. 21, 435203, (2010).

第六章 結論

本實驗採用 Hummers 法製備的氧化石墨烯(GO)，單層厚度約為 1.1 nm，於高真空環境下進行熱退火還原處理 400 °C、24 小時，以去除附著在表面上的碳氧官能基團，形成熱還原氧化石墨烯(rGO)薄膜。利用電子束微影及熱蒸鍍技術於同一樣品製作兩點量測 rGO 元件及金屬－氧化層－rGO 之穿隧結元件。量測兩點式 rGO 元件室溫及變溫環境下的電流對電壓關係並討論其電性傳輸機制，同時也用穿隧結結構於室溫真空環境中量測穿隧電流對電壓關係，以求得 rGO 樣品的能態密度。

由小偏壓範圍線性的電流對電壓關係，可得到室溫電阻率分別位於 10^5 、 10^7 、 $10^9 \Omega$ 數量級附近。分別將三類樣品置於變溫環境中，量測其電阻率對溫度關係，可發現電阻率隨著溫度下降而逐漸上升，呈現半導體行為。發現三類的樣品皆可用二維變程式跳躍傳輸理論(2D VRH)來解釋熱還原氧化石墨烯之電性傳輸機制，但是無法從擬合參數推論樣品的能態密度與電阻率之相關程度。為了進一步了解 rGO 的能態密度與電阻率的關係，利用穿隧結結構的量測，我們發現在電阻率 $10^5 \Omega$ 的 rGO，其在沒有外加閘極偏壓的能態密度對外加偏壓關係圖上沒有能隙的存在，隨著閘極偏壓的改變，其迪拉克點 (dirac point)所對應的偏壓亦跟著改變，為費米能階隨閘極偏壓改變所致。而在電阻率為 10^7 和 $10^9 \Omega$ 的 rGO 樣品上，我們發現其能態密度分別為 1.02 和 2.91 eV 的能隙存在。

藉由穿隧結結構和兩點量測的 rGO 變溫實驗，我們將 rGO 電子能態密度、電阻率及電子傳輸機制連結，並給了其傳輸機制一個合理的解釋，我們推論是由於 rGO 樣品的殘留碳氧官能基的多寡造成於費米能階處之能態密度有所差異，而缺陷越多會導致能態密度下降進而產生能隙，使得電阻率上升，且能隙越大其電阻率增加幅度也越大。