

國立交通大學
電子物理研究所

碩士論文

Tunneling junction in pure grapheme and hight
field electron transport in graphite oxide

石墨烯穿隧結與氧化石墨在高場下電性研究

1896

研究生：蔡歲宇

指導教授：簡紋濱教授

中華民國一零三年六月

石墨烯穿隧結與氧化石墨在高場下電性研究

學生:蔡歲宇

指導教授:簡紋濱

國立交通大學電子物理所碩士班

摘要

本實驗主要有三個部份，分別是石墨烯穿隧元件的量測、石墨烯高場下電性的量測及氧化石墨高場下電性的量測。

石墨烯穿隧元件，在石墨烯上鍍一絕緣層氧化鋁來製作穿隧結元件，反覆試驗氧化鋁的鍍率與厚度，可達最佳穿隧結效果，將穿隧電流與電壓的關係轉換成微分電導對電壓的關係，藉此探索石墨烯的能態密度與電子結構，其結果與文獻中石墨烯的能態密度報導相符合。此外，在石墨烯表面鍍上一高分子層，想藉由石墨烯元件來測量此高分子的能態密度，在 0.7 V 觀察到電子態震盪起伏，此電子態接近用伏安法測得的氧化還原電位接近。

在石墨烯高場量測方面，利用背電極調整石墨烯化學位能到狄拉克點上，來觀察 Schwinger 預測的電子正子產生機制，Schwinger 預測中在高電場下，二維材料的電流密度會與電場的 1.5 次方成正比，本實驗因電場無法增加到 10^5 m/s 以上，只能觀察到電流密度與電場呈現線性相關，最後在大電場下，石墨烯無法承受大電流而燒毀。

為了在材料中觀察到 Schwinger pair creation，採用長庚大學孫嘉良教授實驗室所提供的氧化石墨，這次的結果在低電場的部分，電流密度與電場關係，符合了線性的歐姆定律，而高電場下，電流密度隨電場變化符合了 Schwinger 的預測，表現出非線性關係，且隨著電場的二次方而變化。

Tunneling junction on pure graphene and high field electron transport in graphite oxide

Student: Wei-Yu Tsai

Advisor: Prof. Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

There are three parts in this thesis. It consists of tunneling junction in pure graphene, high field electron transport in pure graphene, and high field electron transport in graphite oxide.

In the first part, the aluminum oxide with the optimal deposition rate and thickness is used as an insulator for making tunneling junctions. After we made the devices, we measure the differential current to study the density of state of pure graphene. Our results of density of states are in agreement with those in previous reports. Additionally, we deposited some organic molecules and tried to check the density of states of molecules by using the devices of graphene tunneling junction. We observed an additional peak at +0.7 V that could be related to the electronic structure of the molecules on surface. The peak position is very close to that observed in the cyclic voltammetry measurements.

The second part of the thesis introduces the high field electron transport in pure graphene. In the experiments, we gated the chemical potential of the pure graphene to the Dirac point for the observation of Schwinger mechanism. It is a pity that the graphene devices broke down in a high electric field of $\sim 10^5$ V/m. For a lower electric field, we did not see any power law J-E behavior with the exponent of 1.5. We only observed the linear J-E behavior that indicates the Ohm's law behavior of electron

transport in pure graphene in the low electric field.

On the other hand, we alternatively selected graphite oxides which were synthesized in Prof. Chia-Liang Sun's group in Chang Gung University. This material unexpectedly showed good result. The J-E behavior shows a linear relation (Ohm's law) in low field and a power-law, nonlinear relation in high field. The J-E curves in high field agree with Schwinger's theory. The power law with an exponent of ~2 is very close to the theoretical calculation in a three-dimensional system.



致謝

從入學到現在已經過了 2 年，在這 2 年的碩班生活讓我學習到非常多事情，不管事課業或是實驗上的事物，更在態度以及與人相處間有所成長，也因為有了這些讓我的碩班生活非常的充實且開心。

首先我要感謝我的指導老師簡紋濱老師，老師待人總是非常的客氣，對我們的指導也更是不遺餘力，甚至是我們的日常生活也有所關心。感謝指導我的博士班學長王聖聰，不管事在課業或是實驗問題，總是覺得他都有辦法可以解決，非常的全能。感謝在碩一時間坐在我旁邊的秀靜學姊，學姊總是會與我聊一些有趣的話題，也適時地幫忙我在實驗上的問題。接下來要感謝我的戰友們，與我同是做石墨烯的瑞文，不管在實驗或者是在生活上都非常的幫助人，與我同學 6 年的瑪蘭，瑪蘭說的話都是對的，常常無法冷靜也最常跟我打電動的喬弼，非常果斷且精準分析實驗的賴博，以及總是非常歡的地下室，不缺女友的猴子，高手般的阿緊，有你們的陪伴讓我 2 年的生活非常有趣，也感謝碩一的學弟妹們，與我聊得非常多學運的裕凱，總是和我一起討論電影感想礁哥，大里高中不是興大附中的學弟小馬，手會生出爪子的泯嘉，總是老神在在的羅技，人非常 nice 賢慧的小花，打過 WWC 的強森，量力電人的哈比。

最後感謝在後面默默支持我的父母以及哥哥，父母從小到大總是無微不至的照顧我，教我做人處事的道理，以及優秀的哥哥在人生上的建議以及資助，感謝因為有你們，我才能順利完成論文。

目錄

摘要	I
致謝	I
目錄	I
圖目錄	VI
第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧	2
2.1 石墨烯結構與特性	2
2.2 石墨烯制備	4
2.3 石墨烯場效電晶體	6
2.4 石墨烯之電子能態密度	6
2.5 Schwinger mechanism	8
第三章 原理	9
3.1 電流穿隧效應(electron tunneling effect)	9
3.2.1 穿隧效應(tunneling effect)	9
3.2.2 電流-電壓曲線之物理意義	9
3.2 Schwinger 的預測	11
第四章 實驗	13
第五章 結果與討論	18
5.1 石墨烯穿隧元件	18
5.2 石墨烯高場量測	21
5.3 氧化石墨高場量測	24
第六章 結論	30
參考文獻	31

圖 目 錄

圖(2-1) 石墨烯結構	2
圖(2-2) 石墨烯能帶結構圖	3
圖(2-3) (a)薛丁格描述的拋物線關係圖 (b)狄拉克所描述的線性關係圖	3
圖(2-4) 光學顯微鏡下的石墨烯	4
圖(2-6) 藉由最小電導率的位置判斷石墨烯為哪一種型態的半導體參雜	6
圖(2-7) (a)未施加閘極電壓之微分圖 (b)施加不同閘極電壓之微分圖	7
圖(2-8) MOG 示意圖、圖(2-9) $dIdV$ 對外加偏壓之關係	8
圖(3-1) 對石墨烯那端施加(a)外加正偏壓，(b)外加負偏壓的穿隧結結構之能階圖	10
圖(4-1) 實驗流程圖	13
圖(4-2) 石墨烯製備	13
圖(4-3) 氧化石墨製備	14
圖(4-4) 拉曼光譜	14
圖(4-5) 氧化石墨 SEM 定位	15
圖(4-6) MOG 元件頗面、圖(4-7) 氧化石墨元件 SEM 圖	16
圖(4-8) 探針量測系統與 Keithley 電表	17
圖(4-9) LakeShore 336 溫控器和液態氮	17
圖(5-1) 石墨烯($dI dV$)、圖(5-2) 氧化還原石墨烯($dI dV$)	18
圖(5-3) 石墨烯($dIdV$)(300K)、圖(5-4) 左圖的局部放大	19
圖(5-5) Y. Zhang 團隊石墨烯($dIdV$)	19
圖(5-6) 室溫下($dIdV$)加入高分子溶液前後比較 、圖(5-7) 圖(5-10)放大 ..	20
圖(5-8) 低溫下加入高分子溶液前後比較	20
圖(5-9) 分子結構與伏安法測得訊號	21
圖(5-10) 石墨烯 log scale R 對T - 13	21
圖(5-11) 電流密度對電場、圖(5-12) α 對電場	22
圖(5-12) 變溫電流密度對電場、圖(5-13) 為左圖取 log scale	22

圖(5-14) 石墨烯變溫下 α 對電場關係	23
圖(5-15) 氧化石墨 R 對 T.....	24
圖(5-16) AFM 地貌圖	25
圖(5-17) 電流密度對 E ₂ 、圖(5-18) α 對電場	25
圖(5-19) E _c 示意圖、圖(5-20) 左圖放大.....	26
圖(5-21) 變溫電流密度對電場、圖(5-22)為圖(5-19)取 log scale	27
圖(5-23) 各溫度點 α 對電場	27
圖(5-24) α 對電場關係	28
圖(5-25) $J = J_0 + AE\alpha$ 的擬合.....	28
圖(5-26) J_0 與電導率、E _c 關係	29



第一章 緒論

石墨烯在 2004 年之前一直被認為是假設性的結構，無法單獨存在，直到英國曼徹斯特大學 Andre Konstantin Geim[1]等人，以機械剝離法(使用膠帶重複撕貼)成功地從石墨分離出石墨烯，從問世以來便掀起了研究的熱潮。

石墨烯為世上最薄也是最堅硬的奈米材料，他幾乎透明的只吸收2.3%[2]的光，導熱係數高達 $5300\text{W/m}\cdot\text{K}$ [3]，高於奈米碳管和金剛石，常溫下電子遷移率超過 $15,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ [4]，又比奈米碳管或矽晶體高，電阻率約只有 $10^{-6}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ [18]，而在2006年喬治亞理工學院成功地製造出石墨烯平面場效電晶體，並且觀測到量子干涉效應[5]，因此石墨烯被期待用來發展出更快、更薄、導電速度更快的新一代電子元件，由於石墨烯實質上是一種透明且良好的導體，也適合用來製造透明觸控螢幕[2]、光板甚至是太陽能電池[6]。

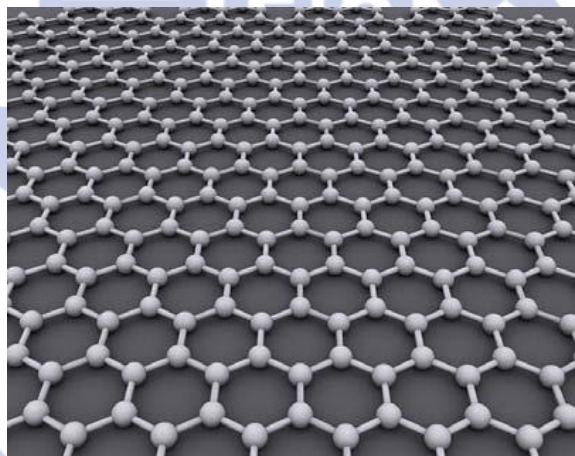
石墨烯是一種半金屬或者是說能隙為零的半導體材料，除了前面提到的高電子遷移率外，其特殊能帶結構在低能量附近可用狄拉克方程式來近似，來描述在此狀況下電子之有效質量為零，以及在狄拉克點有最小的導電率或是最大的電阻率約為 $h / 4e^2$ 數量級[7]，還有可在室溫下觀測到量子霍爾效應(QHE)[8]。

然而使用機械剝離法的石墨烯非常的昂貴且耗費人力，產量也非常的稀少，使得其生產方法也不斷的創新且有效率，大致主要分為物理方法及化學方法，物理方法有利用乾蝕刻(氧離子電漿)蝕刻出石墨微米柱[9]，之後壓印在基板產生石墨烯，或者利用切割奈米碳管製造出石墨烯[10]，而化學方法的有，化學氣相沉積(CVD)[11]，熱裂解磊晶[12]，以及實驗常用的氧化還原法[13]，本實驗採用材料有2種，其一為最一開始使用膠帶的機械撥離法，二為長庚大學孫嘉良老師所提供的氧化還原法的氧化石墨，分別製成元件，探討石墨烯穿隧接面以及加入高分子溶液Ferrocene[14]能態密度的改變，以及石墨烯和氧化石墨在高電場下是否符合Schwinger mechanism[24]。

第二章 文獻回顧

2.1 石墨烯結構與特性

石墨烯的碳原子排列與石墨的單原子層相同，是碳原子以 sp^2 軌道呈蜂巢晶格(honeycomb crystal lattice)排列成的單層二維晶體。石墨烯可想像為由碳原子和其共價鍵所形成原子網格如圖(2-1)，石墨烯的結構非常穩定，炭炭鍵只有 1.24\AA 。石墨烯內部的炭原子之間連接很柔軟且有韌性，當施加外力於石墨烯，碳原子面會彎曲變形，使的碳原子不必重新排列來適應外力，從而保持結構穩定。

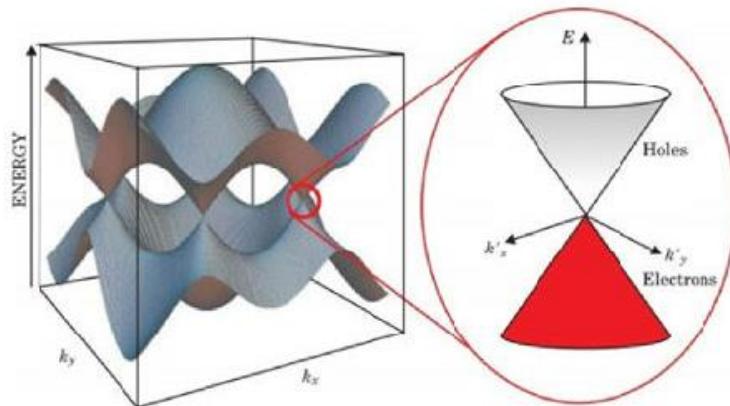


圖(2-1) 石墨烯結構[3]

石墨烯是一種，半金屬或靈能隙的半導體，其能帶結構圖如圖(2-2)對於低能量電子，在二維的六角形布里元區(Brillouin zone)六個轉角附近，能量與動量是線性關係(linear dispersion relation)[14]，如下

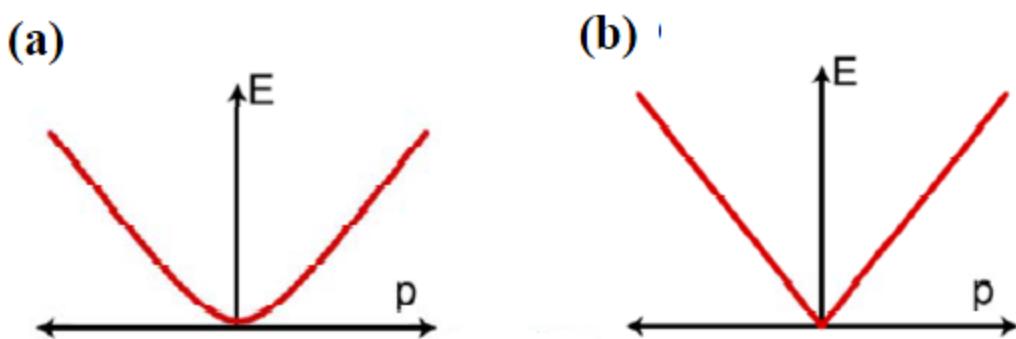
$$E_{2D} = \hbar v_F \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad \text{式(2.1)}$$

其中 E 是能量， \hbar 是普朗克常數除以 2π ， v_F 是費米速度 k_x 、 k_y 分別為波向量 k 之 x 跟 y 分量。



圖(2-2) 石墨烯能帶結構圖[15]

這種能帶有別於傳統以薛丁格方程式(Schrödinger equation)所描述的拋物線關係，而是以狄拉克方程式(Dirac equation)來描述如圖(2-3)，由於能量和動量呈線性關係，石墨烯能量在低能帶的時候可以近似於無質量的狄拉克費米子(Dirac Fermion)之結構，因此當費米能階位在導電帶與價帶的接點時電子和電動的有效質量(Effective mass)等於零[16]，費米速度 $v_F \approx 10^6 m/s = c/300$ (c 為光速)，故稱狄拉克點(Dirac Point)，而且此點能量等於零，載子從電子變電洞或者電洞變電子[17]，所以也稱為中性點(Charge Neutrality Point)。



圖(2-3) (a)薛丁格描述的拋物線關係圖 (b)狄拉克所描述的線性關係圖

電子傳輸測量結果顯示，在室溫下，石墨烯擁有相當高的電子遷移率(electron mobility)，數值超過 $15,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [1, 6]。而其電阻率為 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，稍

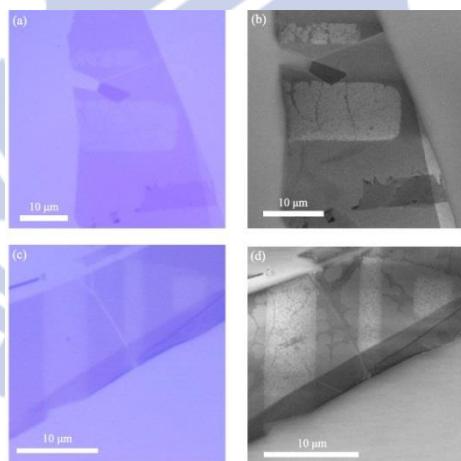
微小於銀的電阻率 $1.159 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ (銀為電阻率最低的物質)[18]，所以石墨烯是優良的導體。

2.2 石墨烯製備

在這主要介紹本實驗會用到的 2 種石墨烯製備方法，分別是物理性質的機械剝離法跟化學性質的氧化還原法。

A 機械剝離法：

2004 年英國曼徹斯特大學 Andre Konstantin Geim [1]等人使用膠帶剝離出單層石墨烯和少數層石墨烯也因此獲得了 2010 年的諾貝爾物理學獎。他們先在玻璃基板上塗約 $1\mu\text{m}$ 厚的光阻，便將高品質的石墨塊材固定在基板上面，在烤乾光阻來固定石墨塊材，接著使用 3M 公司的膠帶黏貼於石墨上面後撕開，石墨就一分為二，重複此步驟數次，基板上便會留下很薄的石墨片，將整個基板浸泡在於丙酮溶解光阻，石墨片就會釋放，再使用清潔過的矽基板(氧化層厚度為 300nm)捕撈石墨片，將會取得單層或者是少數層的石墨烯。



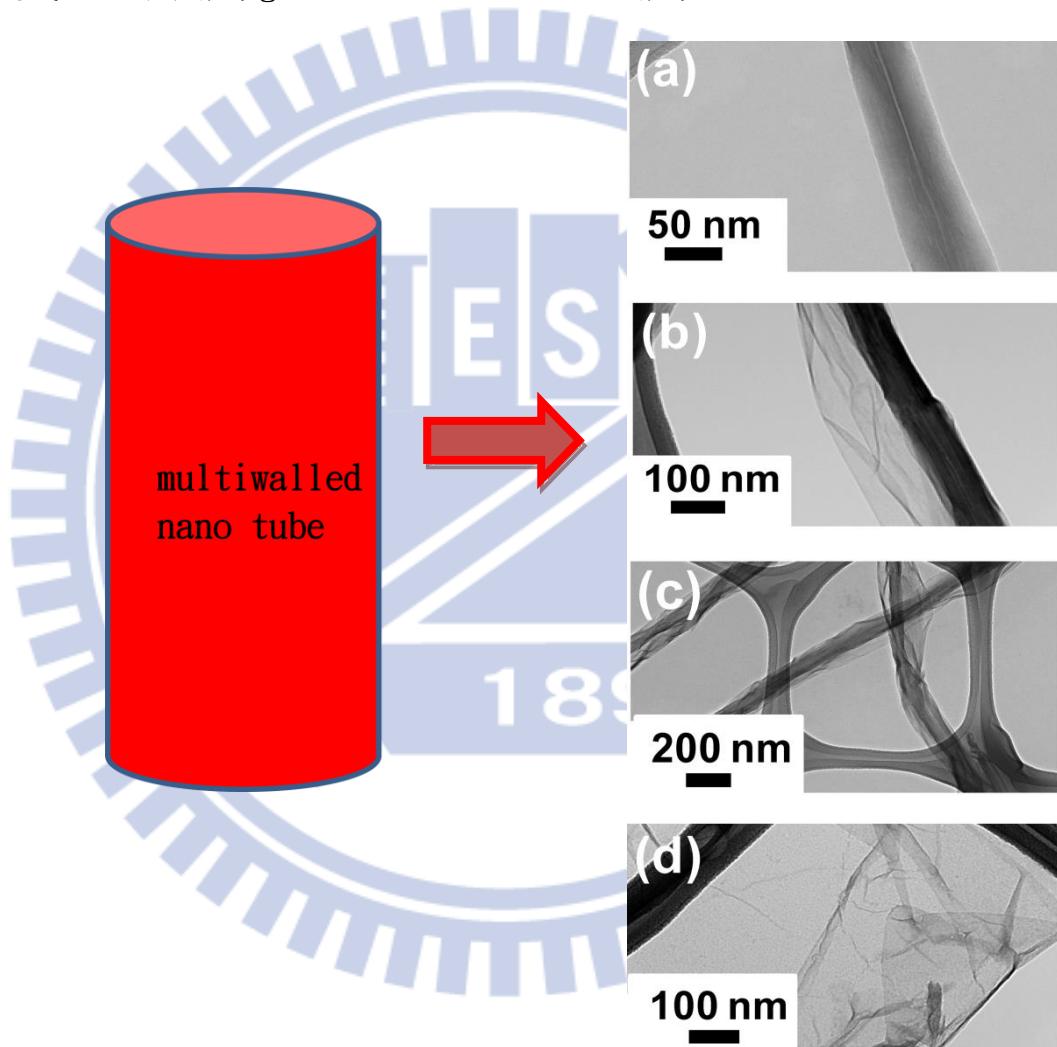
圖(2-4) 光學顯微鏡下的石墨烯[19]

B 氧化還原法：

2008 年，美國史丹佛大學的 Hongjie Dai [13]研究團隊利用氧化還原法製作出約 205nm ，厚度約 1nm 的石墨烯，方法是將石墨塊材將過氧化處理使其邊緣或基面帶有氧或是氫氧官能基而形成氧化石墨烯，目的是使石墨層間距擴大，再將之分

散在溶液劑中，透過不斷的震盪、離心、清洗、破壞層與層間的作用力最後分散在適當的溶劑中，由於氧化石墨烯和單層石墨烯結構類似，因此透過適當的高溫退火或是強還原劑，可將石墨烯上的氧或氫氣去除，還原出石墨烯。

長庚大學孫嘉良老師所提供的氧化石墨則為一種複合材料 (CoreShell MWCNT/GONR)，原為多層奈米碳管加入硫酸和磷酸溶於高錳酸鉀，輸入微波能量，使其變成右下圖外層為 graphene nano ribbon、內層為 carbon nanotube。



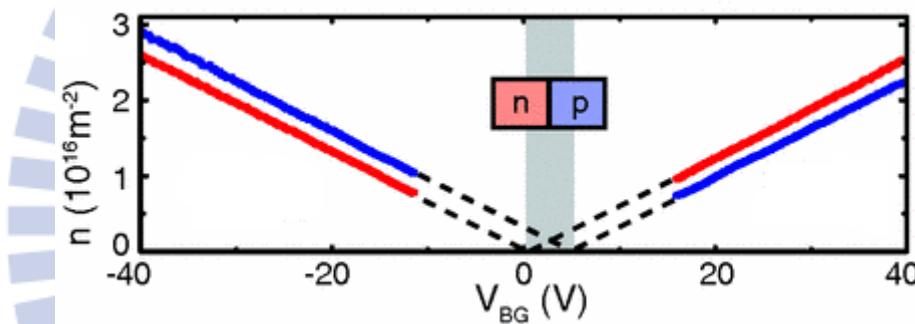
圖(2-5) 氧化石墨結構 [20]

2.3 石墨烯場效電晶體

石墨烯是一種擁有雙極性特性的材料，將石墨烯做成場效電晶體，便能藉由閘極送入電壓量測費米能階的位置，也可利用閘極偏壓換算此電壓下的載子濃度

$$n = \alpha V_g \quad (\alpha = 7.2 \times 10^{10} \frac{1}{V \cdot cm^2}) \quad \text{式(2.2)}$$

從 2-1 所知當費米能階處在狄拉克點(Dirac Point)，此點載子能量跟有效質量(Effective mass)都等於零[16]，載子從電子變電洞或者電動變電子，此點的電導率會是最小，我們將可藉由最小電導率的位置判斷石墨烯為哪一種型態的半導體參雜。

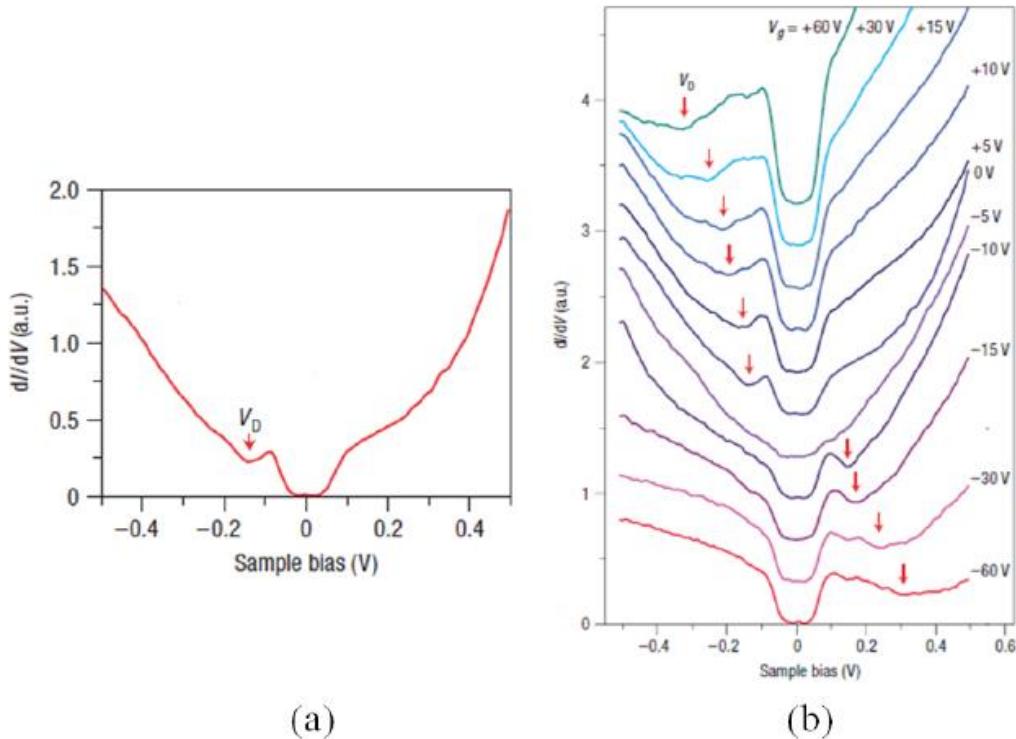


圖(2-6) 藉由最小電導率的位置判斷石墨烯為哪一種型態的半導體參雜[21]

2.4 石墨烯之電子能態密度

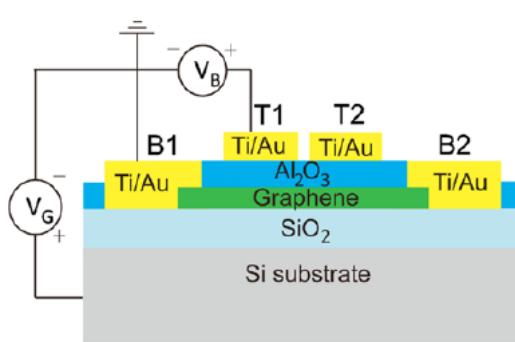
2008 年 Y. Zhang 團隊[22]使用掃描隧道式顯微鏡(Scanning Tunneling Microscope, STM)量測機械剝離法的石墨烯的閘極效應。以 STM 探針施加電壓於石墨烯表面，將會讓探針與石墨烯之間的電子產生穿隧電流，改變外加電壓的電流變化，觀察尖端下樣品的能態密度變化(local density of state)，以電流對電壓微分表示($\frac{dI}{dV}$)。首先在施加一電壓 V 下，觀察($\frac{dI}{dV}$)的變化如圖(2-7-a)，發現在零偏壓附近產生一類似能隙(band gap)的產生，而電壓 V_d 所對應的最小微分值($\frac{dI}{dV}$)為能態密度的最小值，表示電子從探針穿隧到狄拉克點(Dirac point)。接

著以 $V_g=0$ 為基準施加不同大小的 V_g ，施加一電壓 V 下觀察微分值($\frac{dI}{dV}$)趨勢變化如圖(2-7-b)，會發現 V_d 的值隨著 V_g 的減少或增加而遠離。

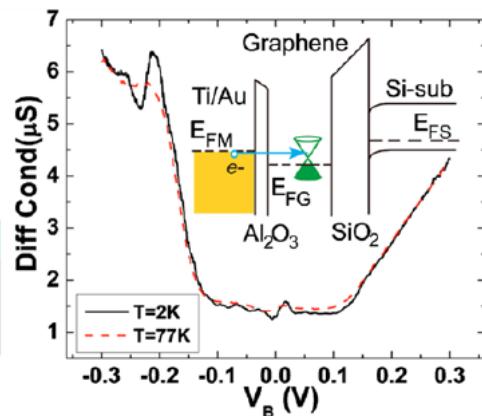


圖(2-7) (a)未施加閘極電壓之電流對電壓微分圖 (b)施加不同閘極電壓之流
對電壓微分圖[22]

2010 年 C. Zeng 團隊[23]在使用機械撥離法的石墨烯鍍上厚度為 2nm 的氧化鋁 (Al_2O_3)，以鈦/金(Ti/Au)為電極，製作金屬-氧化層-石墨烯(meatal - oxide - graphene，MOG)的穿隧接面(tunneling junction)元件，如圖(2-8)。首先在不同的低溫狀態下($T=2\text{ K}、77\text{ K}$)，施加一偏壓 V_b 以量測其電流變化如圖(2-9)，接著施加不同閘極偏壓 V_g ，量測電流對電壓的微分值($\frac{dI}{dV}$)因外加偏壓的變化，可發現微分的最小值會隨著閘極偏壓的改變而遠離零點，圖(2-10)所示。此結果與上偏的 STM 測量結果相同，證明了石墨烯穿隧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結果相同。



圖(2-8) MOG 示意圖



圖(2-9) $\frac{dI}{dV}$ 對外加偏壓之關係 [23]

2.5 Schwinger mechanism

早在半世紀以前，J. Schwinger 就已經提出了粒子與反粒子對產生速率的理論計算 [24]，其被引用在相當多的理論中，包括量子色動力學 (Quantum chromodynamics QCD)[25] 跟黑洞物理[26]等，但是在石墨烯之前 Schwinger mechanism[27] 從未被在實驗中觀察到，其原因在為理論計算中一式子

$$\tau = \frac{(qE)^2}{4\pi^3 \hbar^2 C} \exp\left(-\frac{\pi m^2 c^3}{qE\hbar}\right) \quad \text{式(2.3)}$$

從式(2.3)來看假如質量不等於零，其 exponential 會變得非常小，若要在實驗中觀察到粒子與反粒子對，則需要相當大的電場，電場必須要大於 10^{16} V/cm[27] 才能成功，所以一般的材料幾乎無法達到此實驗要求，然而石墨烯的問世，提供了相當大的契機，從文獻回顧 2.3 所知，當石墨烯位於中性點 (Charge Neutrality Point)，其電子的有效質量會為零，便能觀察到此現象，而在往後的理論中，也預測了不同維度的材料也能驗證 Schwinger mechanism，一維中最好的代表是奈米碳管，三維則是拓撲絕緣體，這些材料的共同點都是在中性點下電子的有效質量為零。

第三章 原理

本章分為 2 個部分，3.1 以電子穿隧效應獲得樣品本身能態密度的資訊，3.2 介紹 *Schwinger mechanism* 在強場下 2、3 維系統的機制。

3.1 電流穿隧效應(electron tunneling effect)

在這主要介紹薛丁格提出了薛丁格波動方程式如何解是穿隧效應，以及電流對電壓的微分值如何對應到能態密度。

3.2.1 穿隧效應(tunneling effect)

在古典力學當中，若一運動中粒子的能量為 E 低於一能量為 U 的位能障壁，則此粒子穿越的機率為零。1925 年薛丁格提出了薛丁格波動方程式，若考慮一維空間不隨時間影響狀態下，可推得不隨時變得一維薛丁格波動方程式如下

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + U(z)\psi(z) = E\psi(z) \quad \text{式(3.1)}$$

其中 $\psi(z)$ 為粒子波函數， $U(z)$ 為位能，當能量 E 小於位能 U ，考慮一粒子要通過一個矩形位能障壁(potential barrier)，利用一維不隨時變的薛丁格方程式可知穿隧機率如下

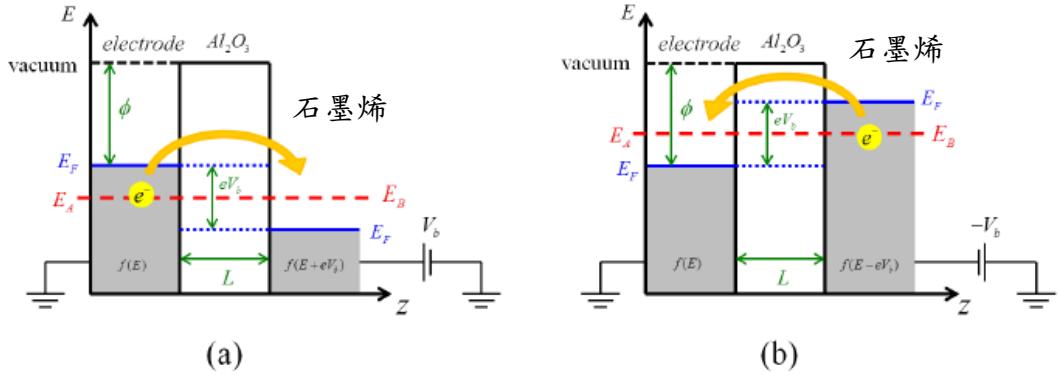
$$T \propto e^{-2\kappa\Delta z} (E < U) \quad \text{式(3.2)}$$

其中 κ 為位能障壁的波向量， Δz 為位能障壁寬度，由此可知即使電子能量小於位能障壁，電子仍然有機會穿越。

3.2.2 電流-電壓曲線之物理意義

接下來我們要討論一個穿隧接面(tunneling junction)的能階圖如圖(3-1)，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。



圖(3-1) 對石墨烯那端施加(a)外加正偏壓，(b)外加負偏壓的穿隧結結構之能階圖[13]

1960 年 Bardeen 將穿隧系統分成兩個子系統[14]，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， $\tau = \tau_{A \rightarrow B} - \tau_{B \rightarrow A}$ ，可由費米黃金定則(Fermi golden rule)決定[13]。

$$\tau_{A \rightarrow B} = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \int_0^{+\infty} \rho_A(E) \rho_B(E + eV_b) |T(E)|^2 f_A(E) [1 - f_B(E + eV_b)] dE \quad \text{式 (3.3)}$$

而電子以能量 E 從狀態 ϕ_B 穿隧到狀態 ϕ_A 的速率為

$$\tau_{B \rightarrow A} = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \int_0^{+\infty} \rho_A(E) \rho_B(E + eV_b) |T(E)|^2 (1 - f_A(E)) f_B(E + eV_b) dE \quad \text{式 (3.4)}$$

其中 ρ_A 與 ρ_B 分別為電極與石墨烯的能態密度，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 $\tau = \tau_{A \rightarrow B} - \tau_{B \rightarrow A}$ ，因此流經兩個能態之間的穿隧電流為 $I = e \tau$ [13]

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \rho_A(E_F) \rho_B(E_F) |T(E_F)|^2 \int_0^{+\infty} [f(E) - f(E + eV_b)] dE \quad \text{式 (3.5)}$$

上述的結果是考慮在 $T = 300$ K 的情況下 $eV_b \ll E_F$ ，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，其

中電極的能態密度 $\rho_A(E_F)$ 與固定位壘寬度 $T(E_F)$ 的穿隧機率都定義為常數。

式(3.5)中的積分可得

$$\int_0^{+\infty} [f(E) - f(E + eV_b)] dE = eV_b \quad \text{式(3.6)}$$

將式(3.6)帶入式(3.5)

$$I = C \times \rho_B(E_F) V_b \quad \text{式(3.7)}$$

其中 C 為所有的常數

$$C = \frac{4\pi e}{\hbar} \rho_A(E_F) |T(E_F)|^2 \quad \text{式(3.8)}$$

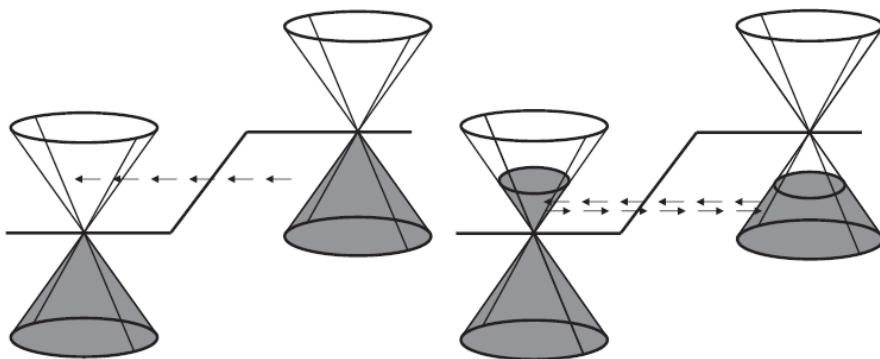
對式(3.7) V_b 做微分

$$\frac{dI}{dV_b} \propto \rho_B(E_F) \quad \text{式(3.9)}$$

由上可知電流對電壓的微分與石墨烯的能態密度成正比。

3.2 Schwinger 的預測

假設一系統能階圖如下：



右圖能階為加入電場後短暫時間，便有粒子佔據了左圖原本未佔據能階，此現象如同穿隧效應一般，稱為 Schwinger pair creation，J. schwinger 認為在一個廣大且真空穩定的電場下，且費米能階中沒有負電子與正電子($q \rightarrow 0, E \rightarrow \infty$)，在單位體積下產生粒子、反粒子對機率為[27]

$$P_{vac}(t) = |\langle vac | U(t) | vac \rangle|^2 = \exp(-wVt) \quad \text{式(3.11)}$$

$$\text{則 } w = \frac{(qE)^2}{4\pi^3 \hbar^2 c} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n\pi m^2 c^3}{qE\hbar}\right) \quad \text{式(3.12)}$$

V 為系統體積， W 為單位體積在電場下費米子-反費米子(fermion-anyifermion)的速率，此外 Schwinger 也提出了另一種速率計算式

$$\tau = \frac{(qE)^2}{4\pi^3 \hbar^2 C} \exp\left(-\frac{\Pi m^2 c^3}{qE\hbar}\right) \quad \text{式(3.13)}$$

然而這兩種計算都有人質疑其正確性與否，也都有人應用在不同的理論計算，從文獻回顧 2.5 可知，在石墨烯出現之前無法在實驗中觀察到 Schwinger mechanism，是因為式(3.13)中的 exponential 項變得非常小，其電場必須要大於 10^{16} V/cm 才能成功，由於石墨烯在中性點(Charge Neutrality Point)的電子質量為零，可將式(3.12)改為

$$w = \frac{(qE)^2}{4\pi^3 \hbar^2 c} , (m=0) \quad \text{式(3.13)}$$

以上都為對應在三維系統下，若為二維系統，則會變成

$$P_{vac}^{2+1}(t) = \exp(-w^{2+1} At) \quad \text{式(3.14)}$$

$$w^{2+1} = \frac{f(qE)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^{3/2} \zeta^{1/2}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\pi m^2 c^3}{qE\hbar}\right) \quad \text{式(3.15)}$$

$$w^{2+1} = \frac{f \zeta(\frac{3}{2})(qE)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^{3/2} \zeta^{1/2}}, (m=0) \quad \text{式(3.16)}$$

$$\tau^{2+1} = \frac{f(qE)^{\frac{3}{2}}}{4\pi^2 \hbar^{\frac{3}{2}} C^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{n\Pi m^2 c^3}{qE\hbar}\right)$$

f 為費米數， ζ 為 Riemann zeta function，由於 exp 項的影響，在過去的實驗裡面都並未發現 Schwinger pair creation，然而等到石墨烯問世後，由於理論預測石墨烯在狄拉克點時電子質量為零，便可藉此發現到 Schwinger pair creation 的現象。

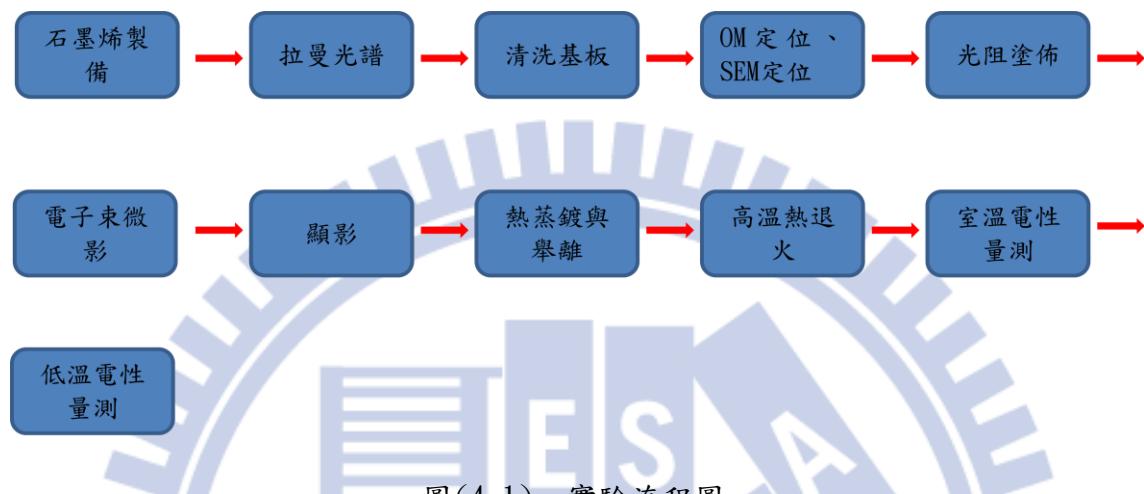
最後引入時間項理論計算出電流密度與電場的關係會如下[28]

$$< J_x > (t) \sim t E^{\frac{d+1}{2}} \quad \text{式(3.17)}$$

d 為材料的維度，所以機械撥離法所製造出的石墨烯 $d=2$ ，孫嘉良老師所提供的養化石墨 $d=3$ ，最後可歸納出在二維空間下電流密度會與電場的 1.5 次方呈線性關係 $J \propto E^{\frac{3}{2}}$ ，三維空間下電流密度會與電場的平方成線性關係 $J \propto E^2$ 。

第四章 實驗

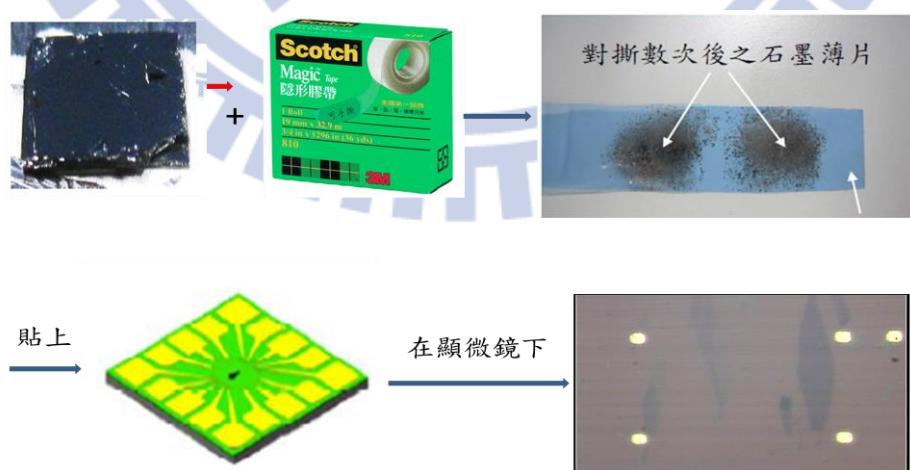
本章主要介紹如何利用機械剝離法製備單層石墨烯，以及使用單層石墨烯和長庚大學化工與材料工程學系孫嘉良老師所提供的氧化石墨製成元件，最後如何利用儀器進行量測，流程圖如下



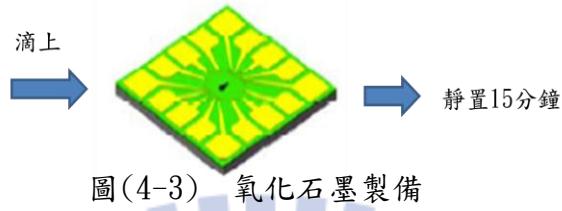
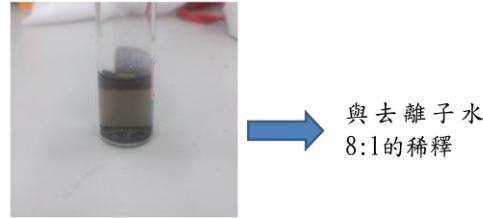
圖(4-1) 實驗流程圖

A 石墨烯製備:

在這是使用機械剝離法製作單層石墨烯，首先準備乾淨的石墨塊材，再利用 3M 透明膠帶將石墨反覆撕貼，等撕貼到一定程度後將膠帶黏貼到清洗過的矽基板，最後將矽基板放在光學顯微鏡上觀察，孫嘉良老師提供的氧化石墨則需要用去離子水以 8:1 比例稀釋，在滴上清洗過的基板，最後靜置 15 分鐘等帶溶液乾掉。

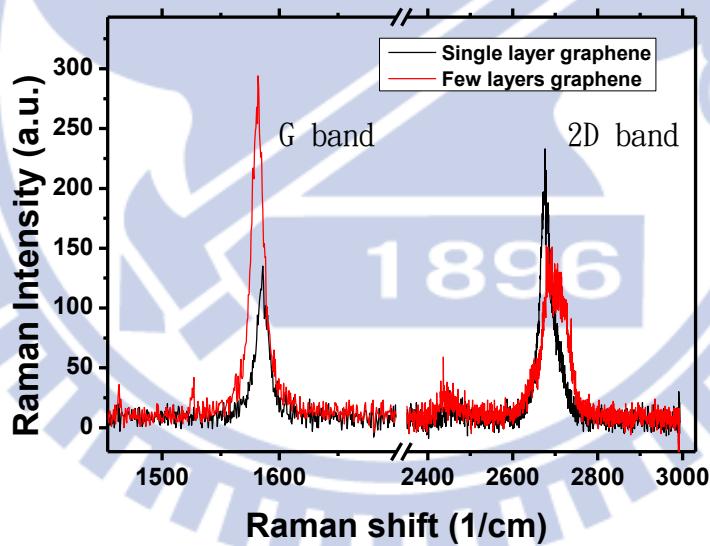


圖(4-2) 石墨烯製備



B: 拉曼光譜

上一個步驟裡石墨烯在光學顯微鏡下的圖，由於石墨烯的透光率極高，所以層數越低的石墨會越接近後面矽基板的淡紫色，至於最後要如何判斷是否為單層則需要使用 Raman 光譜。從圖(4-4)可以明顯看到如果是單層石墨烯的話，G band 強度就會低於 2D band 反之多層的石墨烯 G band 強度就會高於 2D band。

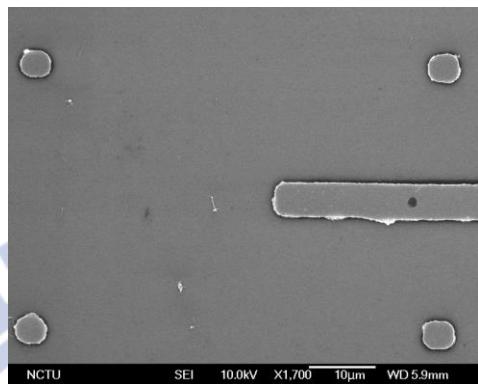


圖(4-4) 拉曼光譜

C 清洗基板：首先先將預先經過黃光微影作成的大電極，放入燒杯中再依序加入丙酮、酒精、去離子水，利用超音波震洗機分別震洗 10 分鐘，此步驟利用超音波震盪功能震洗試片去除表面雜質，使用高壓氮氣槍吹乾，在光學顯微鏡下觀察無汙染即可。

D 定位：

石墨烯是使用步驟B裡面的光學圖做為定位利用圖內4個記號點做為電子束微影的基準點，氧化石墨的部份則是利用步驟B上好材料後送去拍攝光學以及掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)圖定位，定位圖如下



圖(4-5) 氧化石墨 SEM 定位

E 光阻塗佈：

此步驟為電子束微影的前置步驟，實驗上使用Microchem公司的正光阻劑PMMA-950A5，先將試片置於旋轉塗佈機上，滴上光阻後分兩階段進行塗佈，第一階段為緩慢加速到1500rpm之後持續定速旋轉15秒，第二階段再進階加速到5500rpm持續35秒，即可完成厚度均勻350nm的光阻層，之後將塗佈好的試片放在加熱器上軟烤(soft bake)180°C持續一分鐘，此步驟主要目的為使光阻內的溶劑蒸發，迫使光阻層硬化

F 電子束微影：

先使用AUTOCAD繪圖軟體設計元件所需的電路圖，並放入電子束微影系統進行電路曝寫，曝寫的參數則續考慮許多參數，微影時間、總劑量(dose)、電子束電流質、光阻類型、顯影作用時間、顯影濃度等等。

D 顯影：

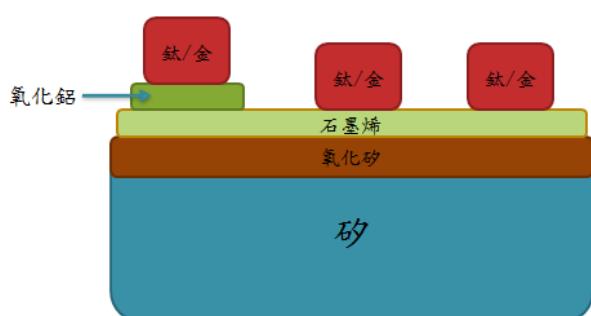
正光阻在經過電子束照射後其化學鍵會斷裂溶於顯影液中，利用此特色將樣品置於顯影液中(甲基異丙酮+異丙醇，比例為一比三)，約2min，正電子阻劑在經過電子束照射後其化學鍵會斷裂易於溶於顯影液中，而未照射區域溶解較慢，利用此特色將樣品至於顯影液(甲基異丙酮+異丙醇，比例為一比三)，時間約30秒，取出後用異丙醇沖洗樣品，再用氮氣槍吹乾。

E 热蒸镀与举离：

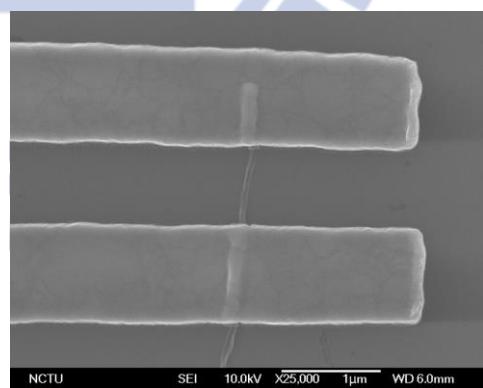
若為穿隧元件則須先蒸鍍氧化鋁(高場量測元件忽略此步驟)，首先要先將靶材(氧化鋁)以及鎢舟，依序用丙酮、酒精、去離子水放進超音波震盪機裡分別震洗十分鐘，再以高壓氮氣槍吹乾。緊接著將欲蒸鍍試片放在樣品載台上上，將試片面向蒸鍍源，並將檔板預先轉遮住試片，將上述洗的鎢舟依照位置固定於銅座上，再將靶材放入鎢舟完成蒸鍍準備動作。與其他真空系統相同使用機械幫浦粗抽，再由擴散幫浦接著將腔體抽到高真空，再慢慢加大電流，等待度率穩定，極可開啟檔板，緊接著便將靶材換為鈦線跟金錠蒸鍍電極，清洗方式如同氧化鋁，預先蒸鍍鈦可使金的附著更好，待鈦的鍍率穩定後，極可開啟檔板。鍍金的步驟與鈦相同。本實驗製程一般為鈦 15nm、金 250nm，鍍完之後將樣品置於丙酮中 3 小時進行舉離，將會剩下電子束微影所繪製的圖形也就是電路。

F 高溫熱退火：

首先把石英玻璃管按照清洗順序用丙酮、酒精、去離子水在超音波震洗機清洗 10 分鐘，接著使用無塵紙把石英管擦乾放置在加熱爐上，接著再把樣品放進石英管內。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 以下，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 60 分鐘，以減少石墨烯之間的缺陷及改善電極與材料的接觸，減少因接觸而產生的電阻。最後元件的頗面圖與 SEM 圖如下



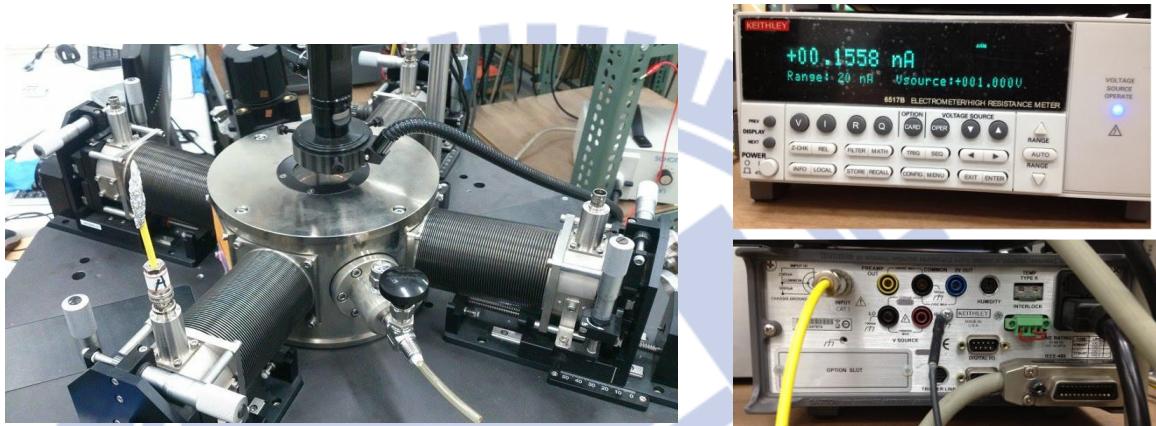
圖(4-6) MOG 元件頗面圖



圖(4-7) 氧化石墨元件 SEM 圖

G 室溫電性量測:

實驗採用送電壓量電流的方式，主要量測系統電表型號為 Keithley6430[29] 跟 Keithley6517B，量測程式為 LABVIEW，將樣品置於探針量測系統內，使用機械幫浦跟渦輪幫浦真空度維持在 2×10^{-5} torr，將探針下在所要量測的電極，使用電表 6430 量測電阻值，而電表 6517B 在背向加入一閘極偏壓(50V 至 -50V)，尋找石墨烯的狄拉克點。



圖(4-8) 探針量測系統與 Keithley 電表[29]

H 低溫電性量測:

實驗採用送電壓量電流的方式，主要量測系統電表型號為 Keithley6430[29] 跟 Keithley6517B，量測程式為 LABVIEW，將樣品置於探針量測系統內，使用機械幫浦跟渦輪幫浦真空度維持在 2×10^{-5} torr，將探針下在所要量測的電極，並且搭配的是 LakeShore 336 溫控器[30]，將探針量測系統加入液態氮以降低樣品溫度，溫度是從 300K 一直降到 80K，並且量測不同溫度點的電阻值，以及加入背向閘極偏壓(back gate)，量測不同溫度點石墨烯的狄拉克點是否有偏移。



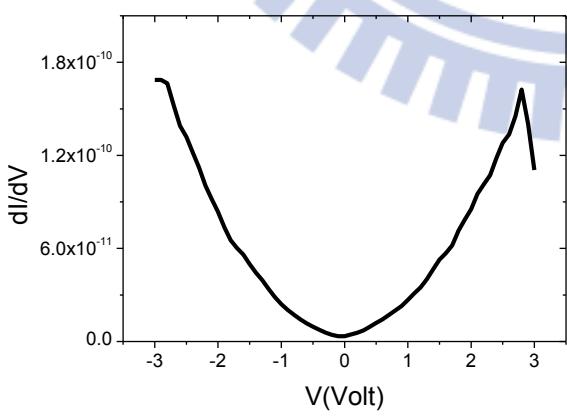
圖(4-9) LakeShore 336 溫控器和液態氮

第五章 結果與討論

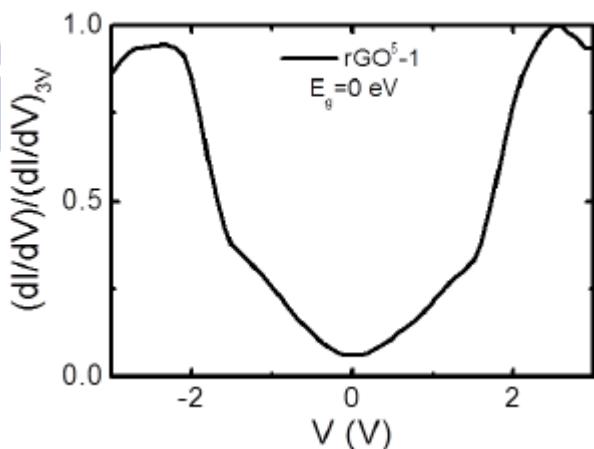
此章節分為三個部分，5.1 探討石墨烯的穿隧元件解決製程上的問題以及良率，預測結果的修正，利用電流對電壓的微分值($\frac{dI}{dV}$)求得石墨烯能態密度，最後加入高分子溶液[14]比較能態密度前後的變化，5.2 探討石墨烯在高場下量測與Schwinger 的預測是否符合，但未能達到實驗目的，最後 5.3 引入長庚大學孫嘉良老師的氧化石墨，同樣在高場下量測，其結果非常符合 Schwinger 的預測。

5.1 石墨烯穿隧元件

此實驗一開始便遇到極大的困難，因為穿隧元件非常的難製作，其一為氧化鋁的厚度，若氧化鋁的厚度太厚，電子則因穿隧機率太低而形成斷路，氧化鋁的厚度太薄的話，則有可能因電流太大而打穿絕緣層變成通路，反覆測試後得到最佳參數，在熱蒸鍍過程中氧化鋁的鍍率必須低於 0.5 Å/S，厚度為 7nm，電流需低於 10^8 安培。其二做出來的元件與預想結果不一樣，實驗室前幾年的學長姐曾經做過氧化還原石墨烯的穿隧元件，在電流對電壓的微分值($\frac{dI}{dV}$)部分，機械撥離法製作的石墨烯微分值($\frac{dI}{dV}$)其形狀趨近於一個 U 形狀，而氧化還原石墨烯則較近似於 V 的形狀。後來尋找其他文獻發現到利用機械撥離法製作的石墨烯微分值($\frac{dI}{dV}$)都是會趨近 U 字型，解決了此疑惑。



圖(5-1) 石墨烯電流對電壓微分圖

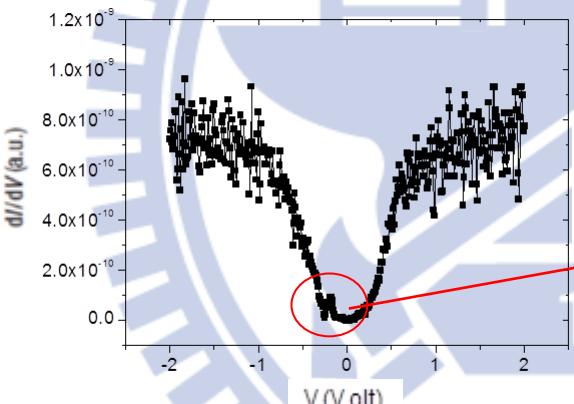


圖(5-2) RGO 電流對電壓微分圖 [33]

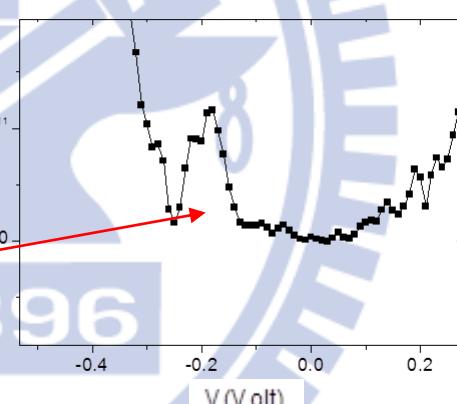
從文獻回顧 2.4 可知石墨烯的能態密度可藉由從電流對電壓的微分值($\frac{dI}{dV}$)找出，也從原理一系列的推導可得知能態密度的微分值會和微分值($\frac{dI}{dV}$)成下列關係

$$\frac{dI}{dV_b} \propto \rho_B(E_F) \quad \text{式(5.1)}$$

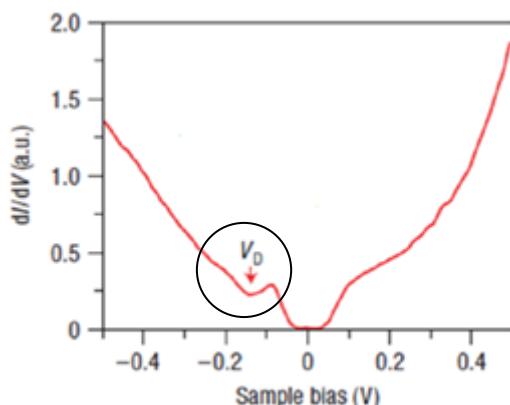
為了能更準確測出能態密度，我們必須將數據量的精確些，其點數須超過 400 百個點，每點須量 2 次取平均值，最後得出的數據如圖(5-3)跟圖(5-4)，從圖(5-3)可看出在高電壓的部分微分值($\frac{dI}{dV}$)為不穩定，到了低電壓的部分微分值($\frac{dI}{dV}$)為平滑，但從圖(5-8)的紅圈處可發現石墨烯的能態密度最小值，從圖(5-4)可看出石墨烯的能態密度最小值大約坐落在 -0.2V 左右，與 2008 年 Y. Zhang 團隊[22]以 STM 所得到的結果吻合。



圖(5-3) 石墨烯($\frac{dI}{dV}$)(300K)

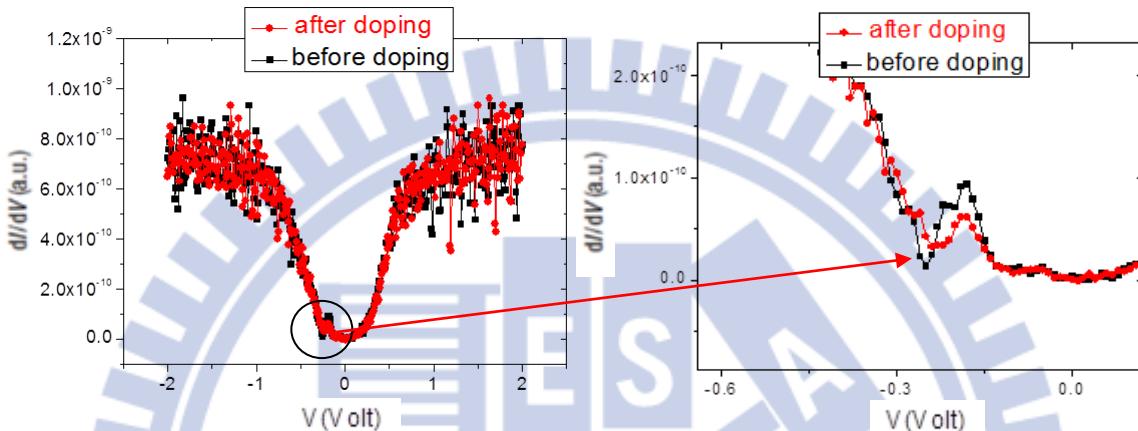


圖(5-4) 左圖的局部放大



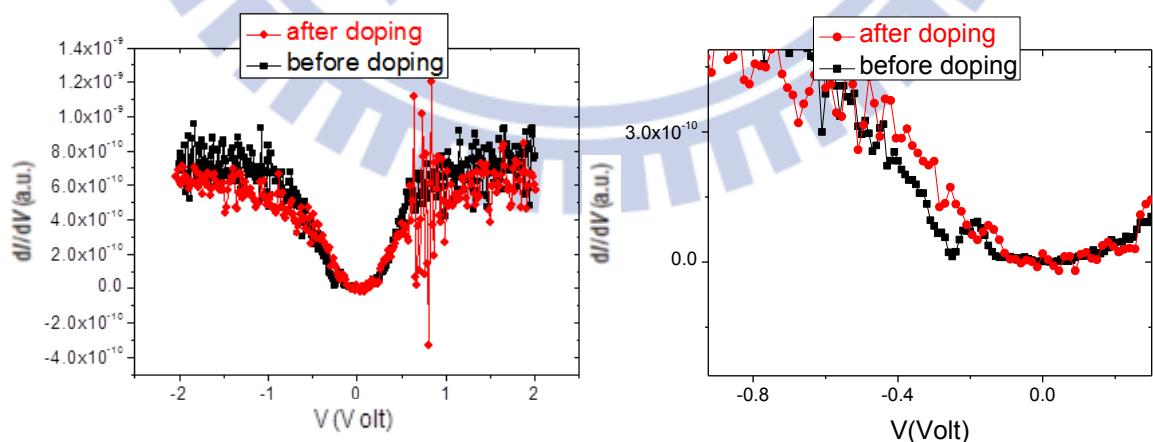
圖(5-5) Y. Zhang 團隊石墨烯($\frac{dI}{dV}$)

得到石墨烯的能態密度後，便將石墨烯穿隧元件加入高分子溶液[14]，首先在室溫下得到參雜高分子溶液前的數據，之後便參雜分子溶液，比較前後不同，參雜後的元件在電阻部份會略微的變小，則重點的微分值($\frac{dI}{dV}$)卻不會因參雜分子而有明顯的變化，將石墨烯能態密度的位置放大，發現到能態密度也不會因參雜與否，位置而有所偏移



圖(5-6) 室溫下($\frac{dI}{dV}$)加入高分子溶液前後比較 圖(5-7) 圖(5-10)放大

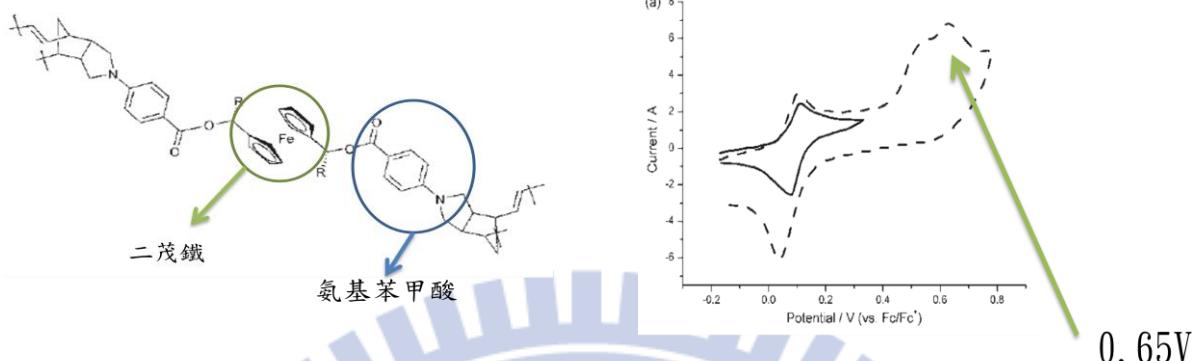
第二步便試著在低溫下量測石墨烯穿隧元件，其溫度降到 80K 後觀察到顯著的結果，元件在參雜高分子溶液後，發現到微分值($\frac{dI}{dV}$)在大約+0.7V 前後出現了劇烈的震盪，且能態密度在參雜後變得較為不明顯，結果說明了參雜高分子溶液影響了電流對電壓的微分值($\frac{dI}{dV}$)，且也影響了石墨烯本身的能態密度。



圖(5-8) 低溫下加入高分子溶液前後比較

由於 0.7V 出現的震盪，近似高分子使用伏安法測得高分子結構中的氨基苯

甲酸不可逆氧化反應，如下圖



圖(5-9) 分子結構與伏安法測得訊號[14]

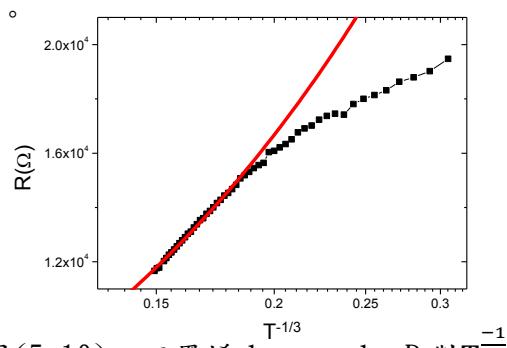
認為在 MOG 穿隧元件上發生了氨基苯甲酸不可逆氧化反應。

5.2 石墨烯高場量測

這節我們要探討石墨烯在高場下的傳輸機制，首先量測石墨烯溫度對於電阻的關係，輸入電壓 0.1V 使得電流保持在 $40\ \mu\text{A}$ 以下，測得的數據使用二維的 Hopping 傳輸擬合[31]，其擬合公式為

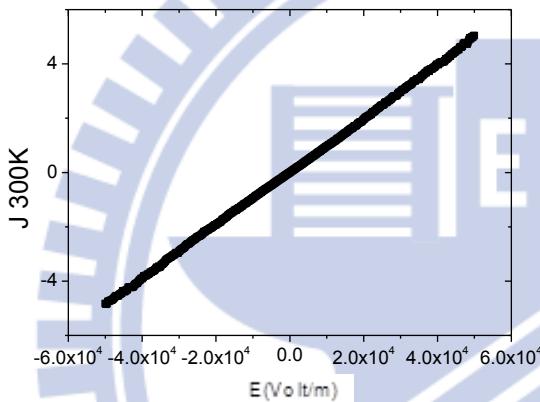
$$\rho = \rho_0 \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{3}}\right] \quad \text{式(5.1)}$$

從圖(5-9)的數據來分析，在高溫下非常遵守二維的 Hopping 傳輸，但在低溫下卻不遵守 Hopping 傳輸，我們變試想是否有其他傳輸機制存在，然而 Schwinger 早在 1960 就提出了 Schwinger mechanism，且石墨烯的電子在中性點(Charge Neutrality Point)的時候，其有效質量(Effective Mass)為零，為 Schwinger mechanism 所需要的特性。

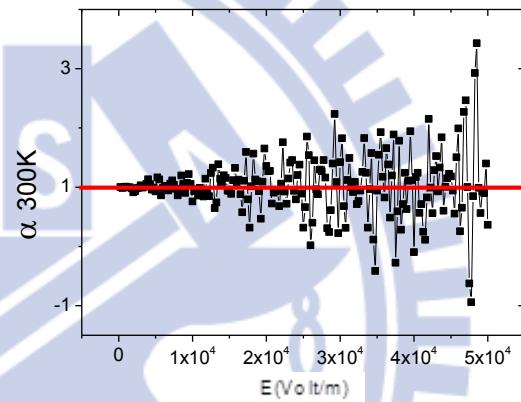


圖(5-10) 石墨烯 log scale R 對 $T^{-\frac{1}{3}}$

為了驗證石墨烯在高場下是否能達到 *Schwinger* 的預測，我們將電壓量測範圍控制在 0.01V 至 -0.01V 量測其電流，防止石墨烯承受不了高電場而燒毀，並且輸出一個背向偏壓使其坐落在狄拉克點，我們先假定石墨烯的電流密度 $J \propto E^\alpha$ ，從實驗原理可知， α 在二維系統中 *Schwinger* 預測會從在低電場等於 1 提高到在高電場的 1.5，於是我們測量石墨烯元件的電流對電壓關係，再將其轉換至電流密度對電場的作圖，為了分析 α ，也需要 α 對電場做圖的數據，從圖(5-10)得出不管在高低電場都是呈線性關係(*ohm* 定律)，圖(5-11)分析 α 對電場關係， α 從低場到高場只是震盪變大了，但以平均值來說卻還是穩定在 1 左右(還是遵守 *ohm* 傳輸)，所以結果顯示在室溫下石墨烯高場量測無法符合 *Schwinger* 的預測。

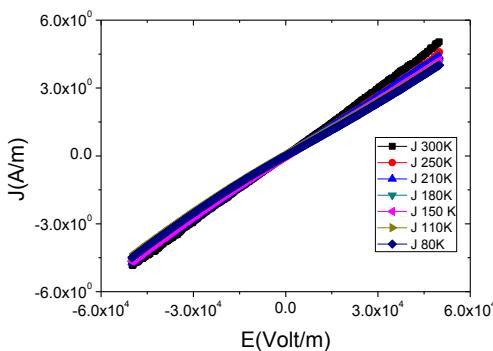


圖(5-11) 電流密度對電場

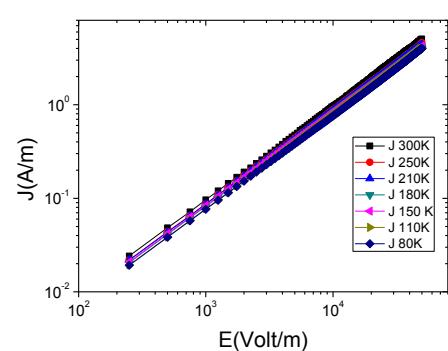


圖(5-12) α 對電場

由於在室溫下石墨烯無法達到 *Schwinger* 的預測，便使用低溫量測系統來看實驗否能達到目的，將溫度從 300K 降到 80K 分別進行量測，溫度點有 300K、250K、210K、180K、150K、110K、80K，探討電流密度對電場的關係，圖(5-12)顯示在各個溫度點電流密度只有電阻上的改變，斜率都還是呈線性狀態(*ohm* 傳輸)，圖(5-13)其 log 的斜率也未有明顯的轉折。

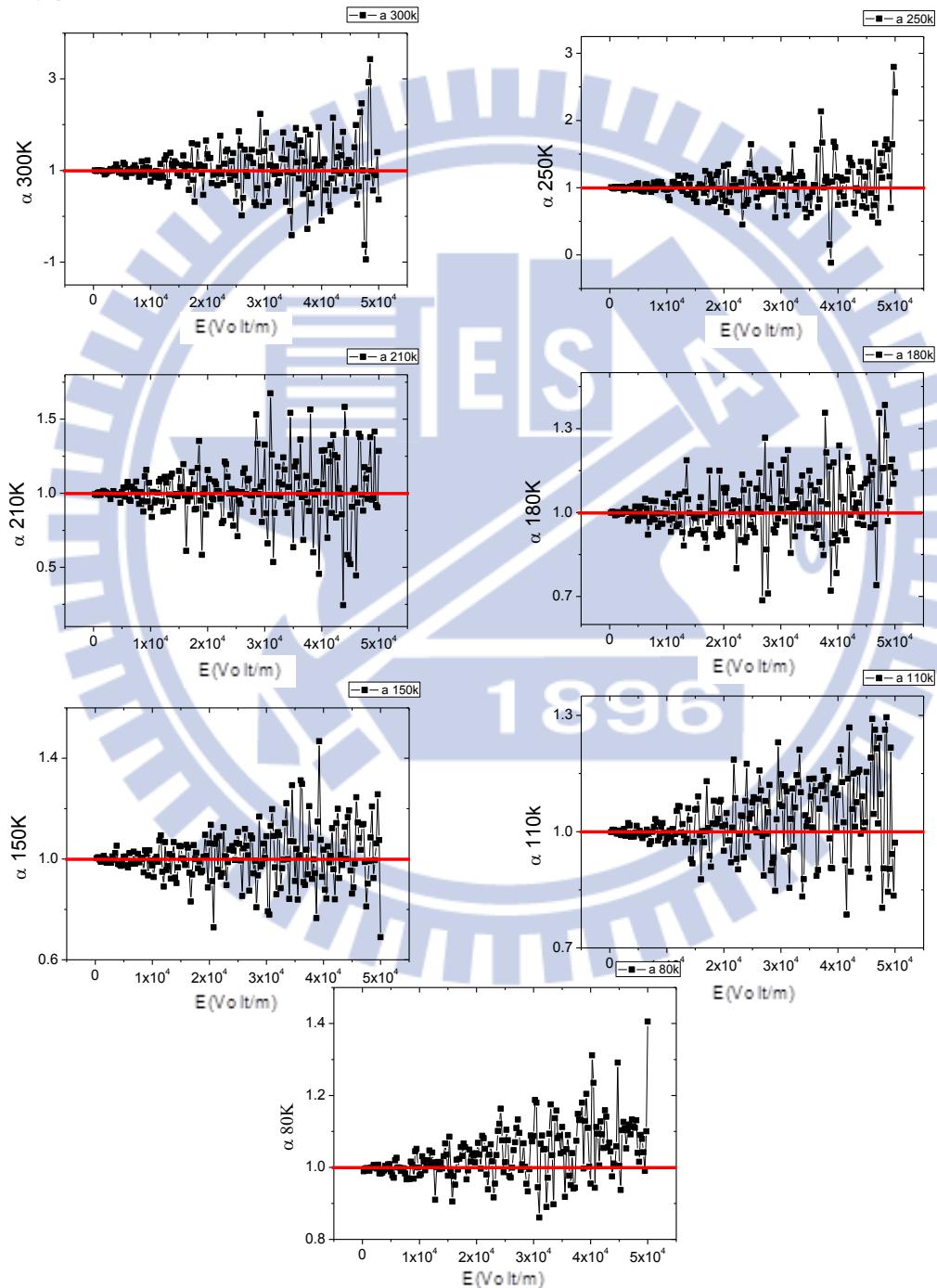


圖(5-12) 變溫電流密度對電場



圖(5-13) 變溫電流密度對電場 log scale

最後將其各個溫度點的電流密度對電場轉換成 α 對電場的數據，在 150K 以前 α 與前面結果相同，低電場保持在 1 左右，高電場有較大的震幅但平均值也是保持在 1，等溫度降到了 110K 與 80K， α 才有了變化，從 1 略微的上升，總結來看石墨烯的高場量測會因溫度的下降 α 而緩慢的上升，但無法達到 *Schwinger* 的預測值 1.5，若再加大其電場值，石墨烯元件會因無法承受這麼高的電流而燒毀，導致實驗失敗。



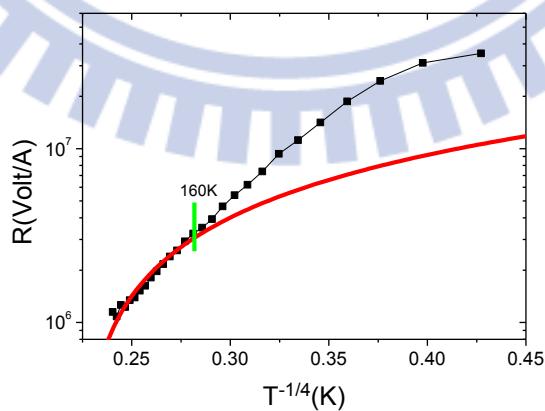
圖(5-14) 石墨烯變溫下 α 對電場關係

5.3 氧化石墨高場量測

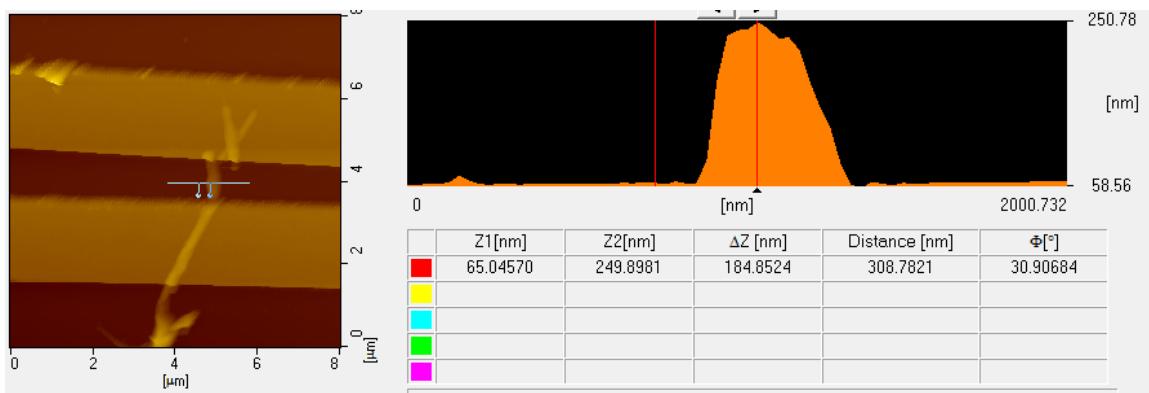
在上一節的實驗中石墨烯元件無法達到 *Schwinger* 的預測，於是我們使用了長庚大學孫嘉良老師所提供的氧化石墨看是否能達到實驗目的，第一步也是量測氧化石墨的電阻對溫度關係，輸入電壓 3V 使得電流保持在 $100\mu\text{A}$ 以下，測得的數據使用三維的 Hopping 傳輸擬合[32]，擬合公式如下

$$\rho = \rho_0 \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right] \quad \text{式(5.2)}$$

從圖(5-14)數據來看，大約在 80K 以前也符合了 Hopping 傳輸過了 80K 以後電阻變得趨於一常數，結果顯示出氧化石墨更像一金屬性的物質，我們也是認為如同石墨烯一樣，其中存在另一傳輸機制，在這也是引進 *Schwinger mechanism*，但是從原理可知，要達成 *Schwinger mechanism* 須有一重要條件，背向閘極必須保持在中性點(Charge Neutrality Point)，其電子的有效質量(Effective Mass)才會等於零，可是孫嘉良老師所提供的氧化石墨則因厚度太厚(厚度大約 184nm)，電場無法穿越，而無法使用背向閘極尋找中性點(Charge Neutrality Point)，所以下面的實驗都假設在一個前提之下，閘極都是位於中性點上，電子的有效質量的有效質量為零。

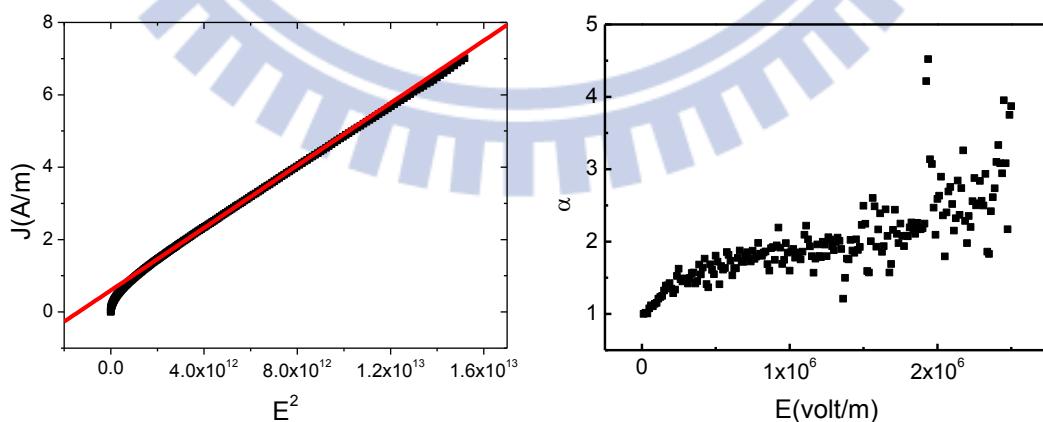


圖(5-15) 氧化石墨 R 對 $T^{\frac{-1}{4}}$ 分析



圖(5-16) AFM 地貌圖

也如同石墨烯一樣為了驗證是否符合 *Schwinger* 的預測，在 3 維系統中 *Schwiger* 預測電流密度在高電場的時候會合 E^2 呈線性關係，我們便將量測到的電壓對電流圖轉換為電流密度對電場平方做圖，從圖(5-16)可發現到在場較高的部分電流密度和電場平方成線性關係，非常符合 *Schwinger* 的預測，我們再次引入 $J \propto E^\alpha$ ，討論 α 是否真如預計的一樣大約穩定在 2 左右，所以將數據再次轉變為 α 對電場做分析，在圖(5-17)中可看出 α 從低電場的 1 提升到 *Schwinger* 的預測 2，或者再更高 2.5，這裡更顯示了除了原本的歐姆傳輸以及 *Schwinger mechanism*，還有其他未定義的傳輸機制。



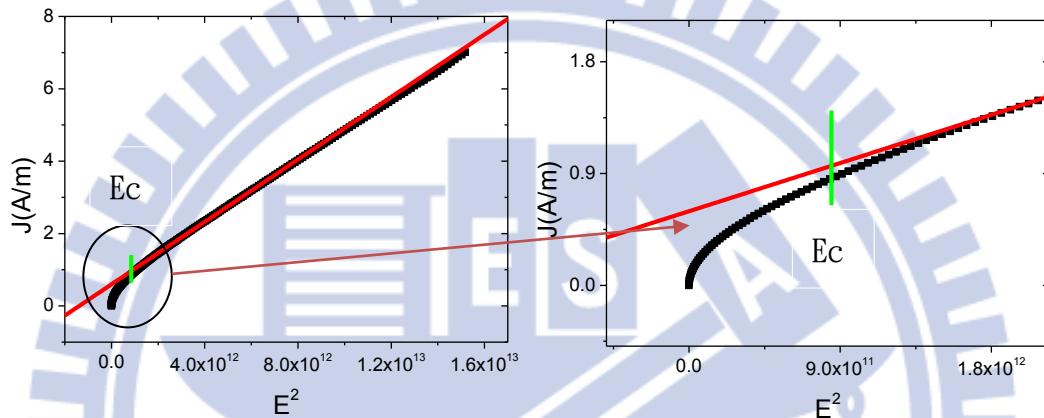
圖(5-17) 電流密度對 E^2

圖(5-18) α 對電場

為了區分電流密度的線性部份以及非線性部份，首先我們定義一參數 E_c ，為從電流遵守歐姆定律線性部分跨入非線性部分的電場值，其定義方式如下

$$\Delta J = \frac{J_{\text{Fit}} - J_{\text{Data}}}{J_{\text{Fit}}} \times 100\% \Rightarrow E_c \text{ 在 } \Delta J \approx 5\% ,$$

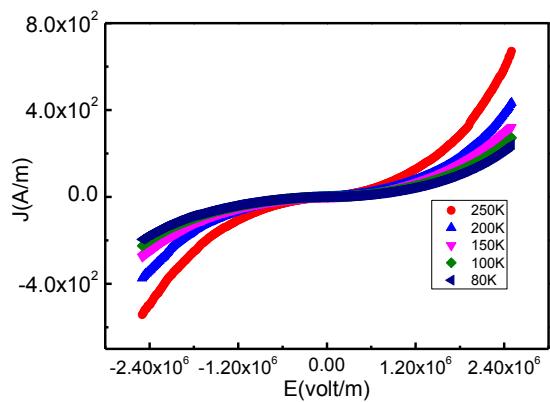
在電流密度的電場值未到達 E_c 視為 Ohm 傳輸的部分，則電流密度的電場值超越 E_c 後，則為符合 *Schwinger* 預測部分 $\alpha=2$ ，或者是 α 再更高的未定義傳輸機制部分。



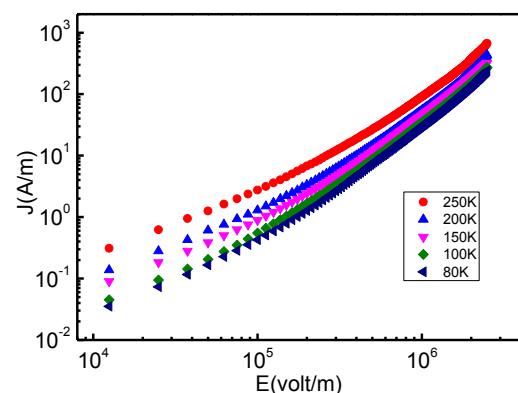
圖(5-19) E_c 示意圖

圖(5-20) 左圖放大

在室溫下的實驗中我們已經觀察到了，氧化石墨會從低電場的歐姆線性傳輸到高電場非線性傳輸，電流密度會正比於電場的次方項 α ， α 的大小會從線性傳輸的 1 提升到 *Schwinger* 的預測 2，甚至超越 2，我們便設想是否溫度也會影響 α 值的大小，於是便把氧化石墨的元件使用變溫量測，探討 α 值的改變。圖(5-20)為圖(5-19)取 log scale，圖(5-20)可看出在各個溫度點低電場的部分為一般歐姆傳輸線性狀態，到達較高電場斜率急遽上升呈現非線性狀態，則圖(5-20)一開始在低電場的部分各個溫度點斜率差不多，可是到達高電場後低溫部份的數據斜率上升幅度大於高溫的數據，使的最後各溫度點電流密度趨於相近。

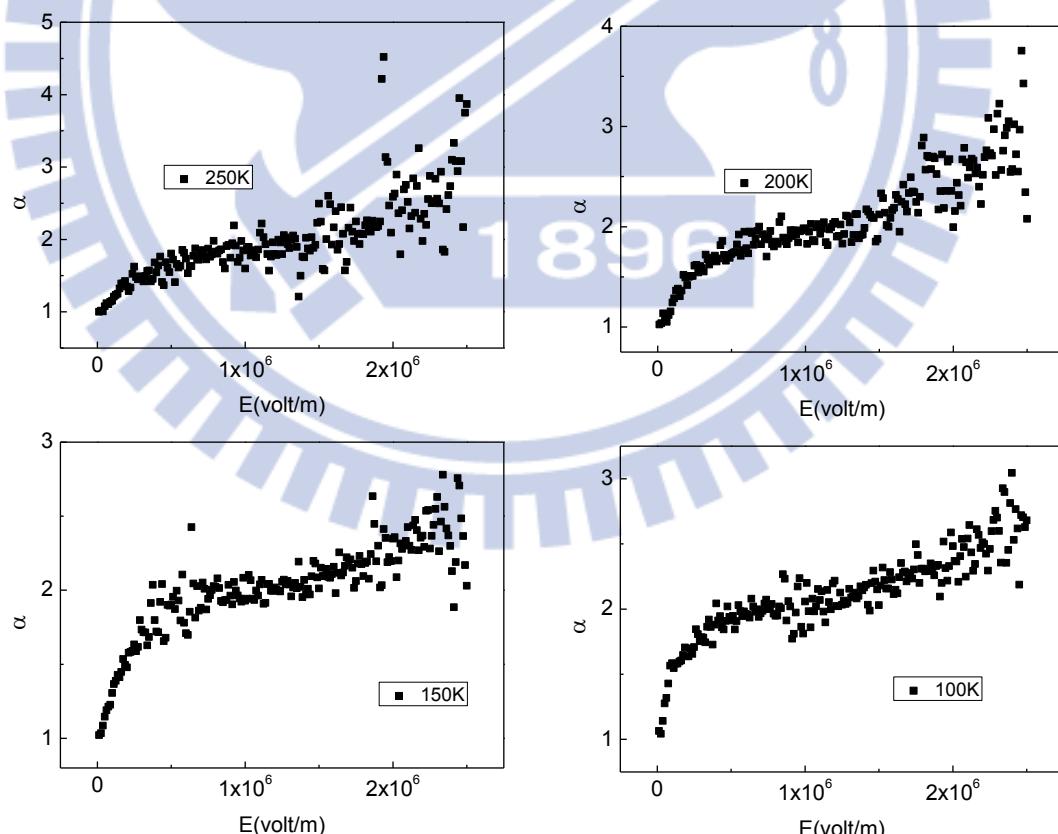


圖(5-21) 變溫電流密度對電場



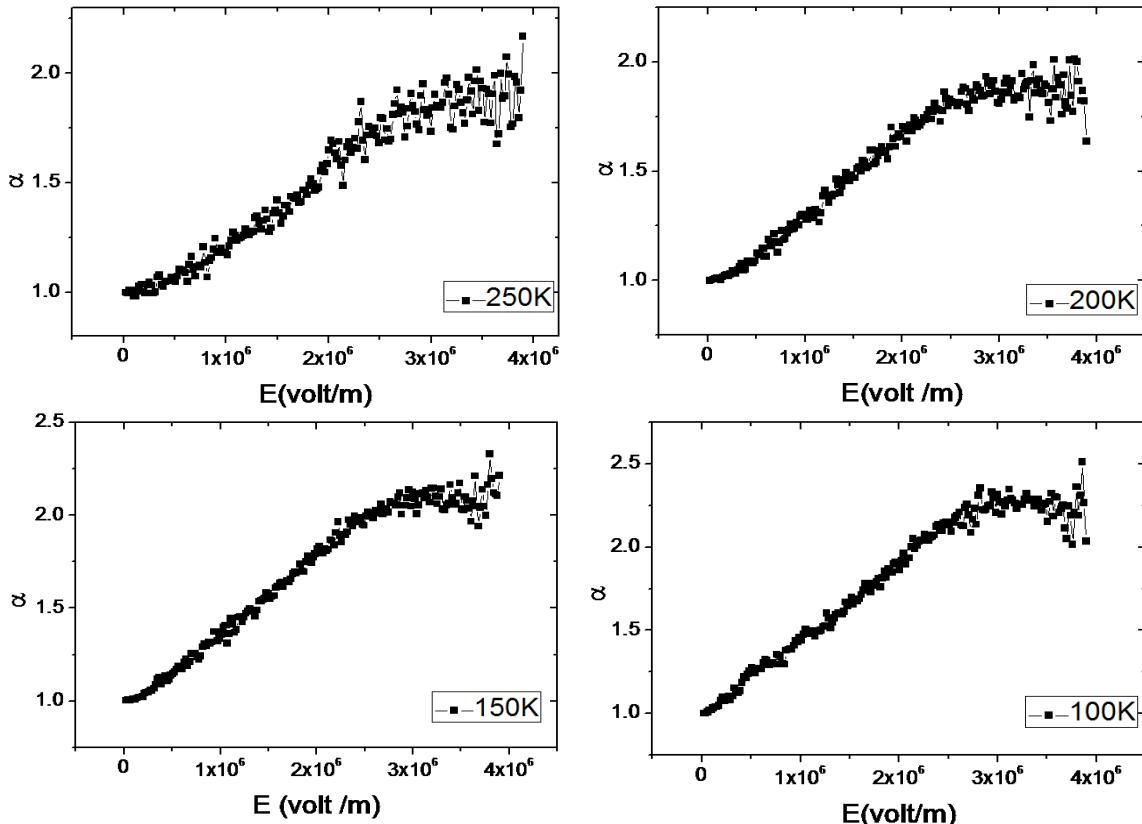
(5-22) 圖(5-19)取 log scale

如同石墨烯一樣，也將數據轉換成各溫度點的 α 對電場做圖，從圖(5-21)發現到，在一開始的部份各溫度點是從 α 值等於 1 上升到穩定值大約等於 2，但是到了更高電場的部分， α 值會持續上升到達 3 左右，而低溫的數據則上昇的比高溫的數據還要快。

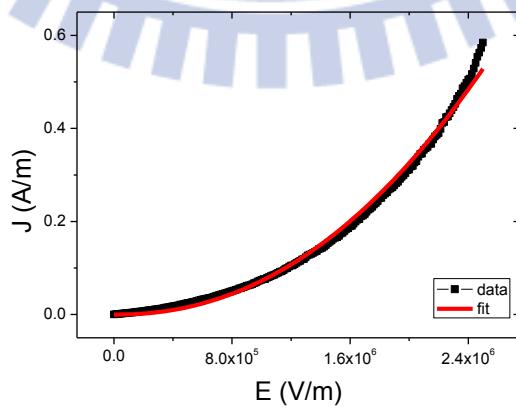


圖(5-23) 各溫度點 α 對電場

在另一組數據顯示出更大的差別，圖(5-22)為另一組樣品量測，顯示出一開始低電場的部份 α 值也是從線性傳輸的 1 提升到 2，最後未保持穩定在 2，我們便推斷 *Schwinger mechanism* 是否有另一種關係式，在前面的分析中原本採用的關係式為 $J \propto E^\alpha$ ，在這假設另一種關係式 $J = J_0 + AE^\alpha$ ， J_0 跟 A 為常數，從新的假設做室溫下 α 對電場平方的擬合如圖(5-23)，發現到擬合結果非常好的。

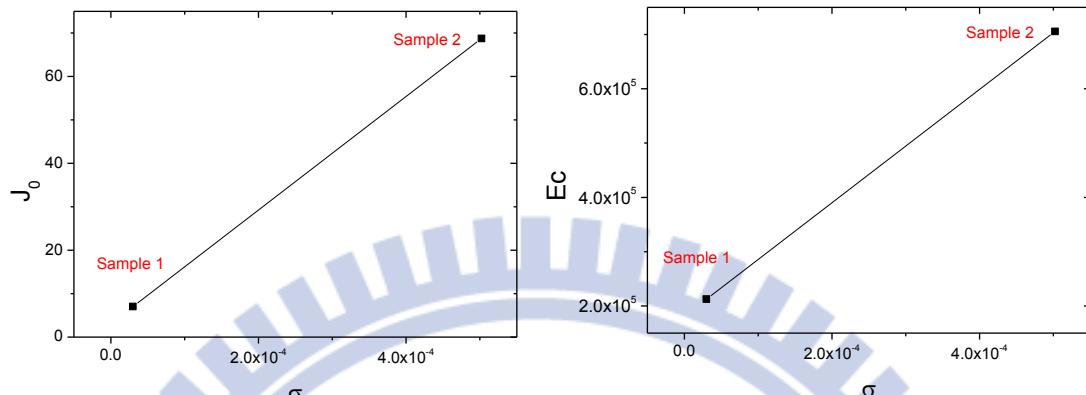


圖(5-24) α 對電場關係



圖(5-25) $J = J_0 + AE^\alpha$ 的擬合

最後便探討擬合式中的電導率 J_0 與 J_0 、 E_C 的關係，從圖(5-24)、圖(5、25) 電導率 J_0 與 J_0 、 E_C 都呈正相關，因此認為氧化石墨中的雜質確實影響了 Schwinger 的預測。



圖(5-26) J_0 與電導率、 E_C 關係

第六章 結論

隨著科技日新月異，人類對電子產品的需求逐漸增加，使的電子材料逐漸受到重視，石墨烯材料的優異特性對於電子元件的應用更是明日之星。在初期利用機械剝離法制備石墨烯非常長的耗費時間於精神，從反覆撕貼石墨塊材，製造出少數層石墨烯，再來利用 Raman 光譜確認為單層石墨烯，再利用各種製程技術，如光阻塗布、電子束微影、熱蒸鍍系統製造出元件，最後使用探針量測系統搭配變溫裝置量測。

穿隧元件部分鍍上大約 7nm 氧化鋁進行電流對電壓的量測，再轉換成電流對電壓的微分值尋找石墨烯的能態密度，實驗結果大約坐落在 -0.2V，與 2008 年 Y. Zhang 團隊以 STM 所得到的結果相去不遠，最後再加入高分子溶液比較前後的不同，發現在 0.7V 會有劇烈的震盪，與伏安法測得高分子結構中氨基苯甲酸訊號近似，任為在輸送電壓到達 0.7V 時發生了氨基苯甲酸不可逆氧化反應。

石墨烯高場的量測部份，是為驗證 Schwinger pair creation，低場下電流密度與電場為線性關係，高場下電流密度會與電場成非線性關係，電流密度與電場平方呈現性關係，在實驗中電流密度次方項 α 不管在高電場或者是低電場幾乎都保持在等於 1 左右，只因溫度降到 80K 略微上升到 1.1，一開始預測只要電場不斷加大其電流密度的次方項 α 會達到預測值得 1.5 左右，然而其結果因石墨烯無法承受高電場所帶來的大電流而燒毀，導致實驗失敗。

為了材料中觀察到 Schwinger mechanism，最後使用了長庚大學化工與材料工程學系孫嘉良老師所提供之氧化石墨製作元件，由於氧化石墨本身高度問題，無法使用閘極尋找狄拉克點，於是後來的實驗都是在閘極在狄拉克點的前提下進行，而這次的結果出乎意料的好，在低場的部分符合了線性關係(歐姆定律)，在高場的部分符合了 Schwinger 的預測表現出非線性關係，將數據轉換到電流的次方項 α ，其 α 值會保持一段穩定值 2(Schwinger 的預測)，在此特定電場值區間確實產生了 Schwinger pair creation，最後從另一個擬合式中的 J_0 與電導率、 E_c 的關係，得出 J_0 與電導率、 E_c 都呈正相關，因此認為氧化石墨中的雜質確實影響了 Schwinger 的預測。

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] Nanr, R. R. et al. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science.* 2008, 320 (5881)
- [3] Wikipedia
- [4] Ultrahigh electron mobility in suspended graphene *Solid State Communications* 146 (2008)
- [5] Carbon-Based Electronics : Researchers Develop Foundation for Circuitry and Devices Based on Graphite.
- [6] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102, 10451 (2005).
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* 438, 197 (2005).
- [8] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim, *Science* 315, 1379 (2007).
- [9] Y. Zhang, J. P. Small, W. V. Pontius, P. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 86, 073104(2005).
- [10] Liying Jiao, Li Zhang, Xinran Wang, Georgi Diankov and Hongjie Dai. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature.* 2009, 458 (7240)
- [11] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong, *Nature* 457, 706 (2009).
- [12] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. c. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N, W. A. d. Heer, *Science*

312, 1191(2006).

- [13] X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, H. Dai, Nature Nanotechnology 3, 538 (2008).
- [14] Electrochemical oxidation of double- stranded polybisnorbornenes containing linearly aligned ferrocene linkers. Lin CL1, Yang HC, Lin NT, Hsu IJ, Wang Y, Luh TY. Chem Commun (Camb). 2008
- [14] P. avouris, Z. Chen, v. Perebeinos, Nature Nanotechnology 2, 606 (2007).
- [15] M. Wilson, Phys. Today 59, 21 (2006).
- [16] P. Wallace, Physical Review 71, 622 (1947).
- [17] G. W. Semenoff, Phys. Rev. Lett. 53, 2449 (1984).
- [18] Physicists Show Electrons Can Travel More Than 100 Times Faster in Graphene
- [19] Xichao Yang et al 2012 Nanotechnology
- [20] Chia-Liang Sun ACSNANO 2011 VOL. 5 7788-7795
- [21] Phys. Rev. B 88, 075418 – Published 14 August 2013
- [22] Y. Zhang, V. W. Brar, F. Wang, Giant Phonon-induced Conductance in Scanning Tunneling Spectroscopy of Gate-tunable Graphene, Nature Phys. 4, 627, (2008).
- [23] C. Zeng, M. Wang, Y. Zhou, Tunneling Spectroscopy of Metal-Oxide-Graphene Structure. Appl. Phys. Lett. 97, 032104, (2010).
- [24] J. Schwinger, Phys. Rev. 82, 664(1951)
- [25] A. Casher, H. Neuberger, and S. Nussinov, Phys. Rev. D 20, 179 (1979).
- [26] R. Brout, S. Massar, R. Parentani, S. Popescu, and Ph. Spindel, Phys. Rev. D 52, 1119 (1995).
- [27] Danielle Allor and Thomas D. Cohen PHYSICAL REVIEW D 78, 096009 (2008)
- [28] Balázs Dóral, 2,* and Roderich Moessner1 PHYSICAL REVIEW B 81, 165431
_2010

- [29] Keithley 公司資料, <http://www.keithley.com.tw/>
- [30] LakeShore Probe Station 使用手冊
- [31] B. I. Shklovskii, A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [32] D. K. Schroder, *Semiconductor Material And Device Characterization*
- [33] 國立交通大學電子物理所葉佩晴碩士論文

