

國立交通大學

電子物理系

博士論文

二維碳材料的能帶結構與電性傳輸機制的探討

Investigation of band structure and electrical properties
in two dimensional carbon base materials

研究生:王聖聰

指導教授:簡紋濱 教授

中華民國一百零三年七月

二維碳材料的能帶結構與電性傳輸機制的探討

Investigation of band structure and electrical properties
in two dimensional carbon base materials

研究生:王聖聰

Student: Sheng-Tsung Wang

指導教授:簡紋濱

Advisor: Prof. Wen-Bin Jian



Submitted to Department of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Doctor of Philosophy

in

Electrophysics

July 2014

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零三年七月

二維碳材料的能帶結構與電性傳輸機制的探討

學生:王聖璵

指導教授:簡紋濱 教授

國立交通大學電子物理系

摘要

本研究涵蓋了探討導電特性最好的石墨烯到近乎絕緣體的氧化石墨烯，利用電子束微影技術完成電子元件以及直流電訊號的分析，從電性上探討石墨烯與金屬電極接面的電性傳輸。在 5 K 到 300 K 的溫度區間，比較實驗數據與幾種可能的傳輸機制理論，並確認熱擾致誘發穿隧理論(Fluctuation Induced Tunneling Conduction)可以解釋界面電阻的傳輸行為，這隱含有一絕緣體存在石墨烯與金屬電極之中，透過擬合參數的計算，估計出等效能障的寬度以及穿隧面積的大小與界面電阻的關係，並由傳輸模型提供一個降低界面電阻的方法。利用穿隧結(Tunneling junction)結構探討還原氧化石墨烯不同厚度造成的能帶結構差異，比較單層還原氧化石墨烯大範圍的穿隧能譜與完美石墨烯的差異，並利用外加電場調控費米能階與狄拉克點的能量差，估計考慮無序結構的單層還原氧化石墨烯的費米速度。進一步同時探討單層還原氧化石墨烯的還原程度對電荷傳輸以及能態密度的影響，隨著殘留氧官能基的比率升高，其傳輸機制逐漸偏離二維變程跳躍傳輸，此時穿隧能譜亦同時觀察到還原氧化石墨烯由沒有能隙的半金屬態轉變為具有能隙的絕緣態。利用 Tight-binding 理論計算石墨烯的能態密度與能帶結構由低氧鍵結比率到高氧鍵結比率的變化，比較理論計算與實驗的結果，提出在微觀尺度碳原子與氧原子的鍵結模型，並解釋還原氧化石墨烯從半金屬態到絕緣態其能帶結構的演進。

Investigation of band structure and electrical properties in two dimensional carbon base materials

Student: Sheng-Tsung Wang

Advisor: Prof. Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

Simple two-probe devices on mechanically exfoliated graphene flakes are fabricated and the temperature behavior of resistance is measured from room temperature down to liquid helium temperature for the study of electron transport in the interface. Comparing experimental data with several different transport theories, it is confirmed that the model of fluctuation-induced tunneling conduction describes precisely the electron transport and indicates the existence of a thin insulating layer in the metal-graphene interface. Through the interface probing by electron transport measurements, the way to reduce the contact resistance is suggested. More than that, Differential conductance, revealing density of states (DOS) of reduced graphene oxides (rGO) sheets in a wide voltage range. A difference in DOS of rGO sheets with different thickness is identified. For the single-layer rGO, the DOS shows a whole band with band edges in line with theoretical predictions, and gating DOS is used to estimate electron's Fermi velocity. Disorder effects on both electronic transport property and DOS of single-layer rGO were investigated by the simultaneous approach of two different measurements: one is the characterization of electrical transport property from two ohmic-contact probed devices; the other is the characterization of DOS from the differential

conductance (dI/dV) measurements on tunneling junction devices. Here we try to propose an atomic structure of rGO to describe suitably the experimental discoveries of the electron transport variation, phase transition, the band gap opening and the band-tail disorder effects. The gradual transition from graphene to graphene oxides is experimentally determined in condensed material for the first time.



致謝

五年前我進入了簡紋濱老師帶領的實驗室，並展開了我的研究旅途。一年之後，就在西班牙奪得世界盃冠軍之際，我也直升了博士班，相隔四年，世界盃冠軍還沒揭曉，而我已經要離開這充滿回憶的實驗室了。

在這裡我成長了許多，從簡老師身上我見識到比安麗更強的推銷功力。大我幾屆的博士班學長歐逸青、林彥甫、邱紹謙，在我研究遇到困難的各種討論，使我受益良多。跟我同屆的同學：林光華、范戊靖、陳昶廷、李雅琪、張加欣、包家禎、楊明洵，以及共事過的學弟妹：謝凱力、柯凱迪、葉珮晴、古明明、陳奕均、林威佐、李宥勳、陳柏翰、賴政杰、葉真旭、吳承芳、宋慶峰、李重興、陳鴻偉、陳喬弼、曹瑞文、蔡威宇、陳彥廷、張逸順、林中冠，有大家的參與，讓實驗室除了學術還有其他的歡樂。

最後還要感謝我的父母提供金援，讓我在這段期間可以沒有後顧之憂全力完成學位，一路上受到很多人的幫助，在此表達我的謝意。

目錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
致謝.....	iv
目錄.....	v
圖目錄.....	vi
I. 緒論.....	1
I.i. 石墨烯(graphene)能帶結構.....	1
I.ii. 氧化石墨烯(GO)結構.....	4
I.iii. 氧化石墨烯(GO)電子能帶結構與傳輸機制.....	5
I.iv. 完成的研究.....	7
II. 石墨烯與金屬的界面電阻.....	8
II.i. 相關文獻.....	8
II.ii. 結果與討論.....	9
III. 還原氧化石墨烯的態密度測量.....	13
III.i. 相關文獻.....	13
III.ii. 結果與討論.....	15
IV. 還原氧化石墨烯的半金屬-絕緣體相變.....	19
IV.i. 相關文獻.....	19
IV.ii. 結果與討論.....	20
V. 結論.....	28
VI. 理論補充資料.....	29
VI.i. 熱擾致穿隧傳輸(FITC).....	29
VI.ii. 變程跳躍傳輸(Mott VRH).....	30
VI.iii. 穿隧能譜理論(STS).....	31
VII. 參考文獻.....	34

圖目錄

- 圖 I.1 (a) 石墨烯的原子級 STM 影像圖[4]。(b) 石墨烯的蜂巢狀結構可由兩組交錯的三角晶格組成， \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 為晶格向量， δ_1 、 δ_2 、 δ_3 為最鄰近向量。(c) 石墨烯對應的 Brillouin zone， \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 為滿足 $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ 的倒晶格向量[3]。..... 3
- 圖 I.2 (a) 石墨烯能量與動量的關係圖，並對其中一個狄拉克點放大顯示[3]。(b) 單位晶胞的能態密度與能量的關係圖，並對電荷中性點附近放大顯示，電荷中性點附近的能態密度可近似於 $\rho(\epsilon) \propto |\epsilon|$ ， $t \approx 2.8 \text{ eV}$ [3]。..... 3
- 圖 I.3 (a) A. Lerf 認為氧化石墨的結構模型，是由部分完整苯環結構與其他官能基鍵結組成，官能基包括 OH、O 以及 COOH[8]。(b) 單層氧化石墨烯的 TEM 影像圖，並對 ABC 三個區域模擬可能的原子結構，灰色的原子為碳原子，紅色的為氧原子[10]。..... 5
- 圖 I.4 (a) 氧化石墨烯的 STM 影像圖顯示其具有長方形晶格， $\vec{a} = (0.273 \pm 0.008) \text{ nm}$ 、 $\vec{b} = (0.406 \pm 0.013) \text{ nm}$ 。(b) 圖(a)可能的結構示意圖[12]。(c) 氧化石墨烯的原子級 TEM 影像圖 5
- 圖 I.5 (a) D. W. Boukhvalov 計算能隙大小與 OH 及 O 官能基比率的關係[15]。(b) J.-A. Yan 計算能隙大小與氧原子與碳原子比率的關係[16]。(c) A. Nourbakhsh 計算不同比率的氧含量其能態密度與能量的關係[17]。(d) H. Huang 計算不同比率的氧含量其能態密度與能量的關係[18]。..... 6
- 圖 I.6 (a) 氧化石墨烯的 ATR-FTIR 頻譜，不同的波峰的頻率對應到不同的官能基。(b) 控制聯胺蒸氣還原的時間與其對應的光學能隙大小[19]。(c) 電流與溫度可以表示為 $\ln I_{ds} \propto T^{-1/3}$ 的線性關係[20]。(d) 電流與溫度可以表示為

	$\ln I_{ds} \propto T^{-1/3}$ 的線性關係[22]。	7
圖 II.1	(a) 石墨烯費米能階偏離狄拉克點的量值 ΔE_F 與金屬和石墨烯功函數的差值 $W_M - W_G$ 關係[23]。(b) 石墨烯對不同金屬電極的位能差 ΔV 與閘極偏壓 $V_{gs} - V_{gs}^{Dirac}$ 關係，綠色和藍色的實線分別對應到 Au 與 Ti[24]。(c) 穿透系數 T_{MG} 對載子的平均碰撞路徑 λ 與鈹和石墨烯的耦合長度 λ_m 比關係[25]。	9
圖 II.2	(a) 石墨烯電子元件與其所對應的示意圖。(b) 所有元件在閘極偏壓零伏的室溫電阻統計圖，最大電阻約為最小電阻的 7 倍。(c) 石墨烯元件的電阻與閘極偏壓的關係圖。(d) 不同溫度下的電流與電壓關係圖。	10
圖 II.3	(a) 不同石墨烯元件 G1-G7 的 $\ln(I/T^{3/2})$ 對溫度倒數 $1/T$ 的關係圖。(b) 石墨烯元件電阻隨溫度變化對不同理論擬合，紅色、綠色、藍色的實線分別對應到 thermionic emission、3D Mott's VRH 與 FITC 理論。(c) 不同石墨烯元件 G1-G7 對 FITC 理論擬合。	11
圖 II.4	(a) 擬合參數 T_1 與 (b) 擬合參數 T_0 分別對室溫電阻的關係。(c) T_1/T_0 比值與等效能障寬 w 與室溫電阻的關係。(d) 等效穿隧面積 A 與室溫電阻的關係。(e) 電子在石墨烯與金屬接面的傳輸路徑對 (I) 大金屬顆粒與 (II) 小金屬顆粒的示意圖。	12
圖 III.1	(a) 石墨烯的能量與動量關係式 $E = \hbar v_F k $ 。(b) 在狄拉克點附近的態密度 $\rho(\varepsilon)$ 與能量 ε 線性的關係， $t \approx 2.8 eV$ [30]。	14
圖 III.2	(a) 利用 ARPES 探測單層石墨烯能量與動量的線性關係[34]。(b) 利用 STM 量測單層石墨烯的原子級影像圖與態密度與能量的線性關係[4]。(c) 利用穿隧結探討石墨烯能帶結構裡狄拉克點隨著閘極偏壓的減小而向零偏壓的位置偏移[38]。	14
圖 III.3	(a) 還原氧化石墨烯元件的電子顯微鏡影像。(b) 元件所對應的量測示意圖。(c) 還原氧化石墨烯的電導率 G 與閘極偏壓 V_g 的關係。(d) 電導率 G 在	

- 對數座標與溫度 $T^{-1/3}$ 在 80-300K 範圍呈線性關係。 15
- 圖 III.4 (a)還原氧化石墨烯穿隧結的電子顯微鏡影像。(b)所對應的結構以及量測示意圖。(c)多層還原氧化石墨烯的原子力顯微鏡影像。(d)單層還原氧化石墨烯的原子力顯微鏡影像。(e)圖(c)對應的剖面高度圖。(f)圖(d)對應的剖面高度圖。(g)多層還原氧化石墨烯的微分電導 dI/dV 與偏壓 V 的關係。(h)單層還原氧化石墨烯的微分電導 dI/dV 與偏壓 V 的關係。 17
- 圖 III.5 (a)微分電導 dI/dV 與偏壓 V 的關係隨著不同閘極偏壓的變化。(b)根據圖(a)狄拉克點偏離費米能階的能量大小 E_D 與閘極偏壓 V_g 的關係。 18
- 圖 IV.1 (a)理論計算調控石墨烯中碳與碳的鍵能 t 和 t' 的模型。(b)隨著不同 t' 和 t 的比例，能帶結構從沒有能隙到產生能隙的演進[51]。利用非連續光子晶體的微波實驗觀察態密度(DOS)與頻率 ν 的關係，紅色虛線標示狄拉克頻率 ν_D 的位置，調控參數 β 分別對應(c) $\beta=1$ (d) $\beta=1.8$ (e) $\beta=3.5$ ，其中(c)對應原本石墨烯的能譜，(e)對應產生能隙的石墨烯能譜[55]。 20
- 圖 IV.2 (a)還原氧化石墨烯元件電子顯微鏡影像與對應的結構設計圖，其中包括了一對歐姆接面(ohmic-junction)電極與一根穿隧接面(tunneling-junction)電極。(b)還原氧化石墨烯的電阻 ρ 在對數座標與溫度 $T^{-1/3}$ 線性關係，其溫度範圍為 50-300 K。(c)兩組單層還原氧化石墨烯的微分電導 dI/dV 與偏壓 V 的關係。(d)還原氧化石墨烯在 77-100 K 的電導率 G 與閘極偏壓 V_g 的關係，鑲嵌圖為在此溫度範圍內的電子遷移率 μ 。 22
- 圖 IV.3 (a)還原氧化石墨烯 G1-G8 的電阻率 ρ 在對數座標與溫度 $T^{-1/3}$ 線性關係，鑲嵌圖為參考先前文獻[59]得到的殘留氧含量與室溫電阻的關係。(b)特徵溫度 T_0 與殘留氧含量的關係。(c)侷域長度 L_c 與殘留氧含量的關係。(d)平均跳躍能量 W_{VRH} 與殘留氧含量的關係。(e)平均跳躍長度 R_{VRH} 與殘留氧含量的關係。 23
- 圖 IV.4 (a)電阻率 ρ 在對數座標與溫度 $T^{-1/3}$ 的關係，利用殘留氧含量將樣品分

為三類，分別用藍紅黑顏色表示，實線為實驗數據對二維變程跳躍理論的擬合。(b)三類還原氧化石墨烯的微分電導 dI/dV 與偏壓 V 的關係，橘色區域為受到無序(Disorder)影響所造成的能帶結構偏差。(c)能帶邊緣拖曳大小與殘留氧含量的關係，紅色與黑色分別對應到導帶與價帶。(d)跳躍能量 W_{VRH} 以及能隙 E_g 與殘留氧含量的關係，在殘留氧含量約 15 % 觀察到一明顯轉折變化。..... 25

圖 IV.5 (a)紅色原子為氧原子、黑色原子為碳原子，電子在碳與碳之間的跳躍能量 $t \approx 2.7$ eV，當受到氧原子鍵結的影響，電子的跳躍能量分別變為 $t' \approx 5.1$ eV 與 $t'' \approx 1.5$ eV。(b)氧原子在 O:C=1:6 的原子分佈。(c)氧原子在 O:C=1:4 的原子分佈。(d)氧原子在 O:C=1:2 的原子分佈。..... 26

圖 IV.6 (a)還原氧化石墨烯在倒晶格空間的 Brillouin zone，當在低氧覆蓋率時，依然可以明顯看出石墨烯本質的能帶結構。(b)隨著氧原子的比率越高 K 與 K' 也越靠近。(c)直到臨界值時 K 與 K' 將在 M 處合併，這時的能帶結構已經和本質石墨烯不同。(d)當氧的比率繼續增加時，則產生能隙。..... 27

圖 IV.7 (a)理論計算能態密度與能量的關係隨著氧鍵結增加的演進，依序為(紅色)此時能態密度與能量為線性關係，隨著氧含量的增加逐漸變為(黃色)、再變為(藍色)此時能態密度與能量已經不為線性關係，若氧含量繼續增加則為產生能隙的(綠色)、以及(橘色)。(b)實驗穿隧能譜的測量，從沒有能隙(紅色、黃色、藍色實線)到產生能隙(從綠色虛線到灰色虛線)。..... 27

圖 VI.1 電極 A 與電極 B 非常靠近時，兩電極的波函數發生耦合，電極 A 上的電子有一定的機率穿隧到電極 B 上[62]。..... 33

圖 VI.2 施加一正偏壓 V 於樣品上，電子由探針上的已佔據態穿隧到樣品上的未佔據態[62]。..... 33

I. 緒論

在 2004 年由 K. Novoselov 團隊利用簡單的方式，將碳組成厚度只有一個原子層的二維晶體或稱為石墨烯，成功的與石墨分離[1]。緊接的研究發現石墨烯擁有異常的能帶結構而觀察到新穎的物理現象[2]，整個科學界彷彿找到共同的樂土—石墨烯，各種和石墨烯相關研究、包括物理、化學、材料、機械……等，如雨後春筍般冒出。在這一章節的介紹，主要著墨於石墨烯的電子能帶結構[3]、氧化石墨烯的組成與能帶結構並簡短介紹本論文完成的研究。

I.i. 石墨烯(graphene)能帶結構

石墨烯是由單層碳原子組成，排列方式為六邊形堆疊或稱蜂巢狀結構，圖 I.1(a)為 G. Li 利用 STM 觀察石墨烯所得到的原子級影像圖[4]，蜂巢狀結構可以視為由兩個三角晶格的基底所構成如圖 I.1(b)， a 為碳原子與碳原子間的距離 $\sim 1.42 \text{ \AA}$ ，晶格向量 \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 如(式 1)表示，最鄰近向量 δ_1 、 δ_2 、 δ_3 如(式 2)，而倒晶格向量 \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 需滿足 $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ 如(式 3)。

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (\text{式 1})$$

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad \delta_3 = -a(1, 0) \quad (\text{式 2})$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (\text{式 3})$$

蜂巢狀結構所對應的 Brillouin zone 如圖 I.1(c)，其結構與原本的六角晶格相同，差別只在旋轉了 $\pi/2$ 。而六邊型的六個角，是由兩群 \mathbf{K} 與 \mathbf{K}' 相間而成，分別對應真實空間的 A 原子與 B 原子，在動量空間的位置如(式 4)。如果只考慮電子可以跳躍到最鄰近的原子，則 Tight-binding Hamiltonian 可以表示如(式 5)，定義 $\hbar=1$ ， $a_{\sigma,i}^\dagger$ ($a_{\sigma,i}$) 分別為在位置 \mathbf{R}_i 的 A 原子產生(湮滅)一自旋 $\sigma = (\uparrow, \downarrow)$ 的電子，對 B 原子也是相同的定義，只是

將符號換成 b ， $t \approx 2.8 \text{ eV}$ 為最鄰近的跳躍能量。

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (\text{式 4})$$

$$H = -t \sum_{(i,j),\sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + H.c.) \quad (\text{式 5})$$

利用(式 5)所得到的特徵能量如(式 6-7)，能量為正號對應到導帶，能量為負號則對應到價帶，這個結果最早是由 P. R. Wallace 所得到[5]。若將(式 6)在 \mathbf{K} 或 \mathbf{K}' 附近展開，即利用 $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$ ，而 $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$ ，可以得到在 \mathbf{K} 或 \mathbf{K}' 附近的能量與動量關係式為線性相依如(式 8)，費米速度 $v_F \approx 1 \times 10^6 \text{ m/s}$ 。這個結果與一般固態系統電子的能量與動量方程式 $\varepsilon(\mathbf{q}) = q^2 / (2m)$ 不同，電子在石墨烯系統動量空間 \mathbf{K} 附近是遵循 Dirac equation，而在一般固態系統則是遵循 Schrodinger equation。因此，在石墨烯系統中， \mathbf{K} 或 \mathbf{K}' 又稱為狄拉克點，圖 I.2(a)為石墨烯能量與動量的關係圖，並對其中一個狄拉克點放大顯示。

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} \quad (\text{式 6})$$

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad (\text{式 7})$$

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) \approx \pm v_F |\mathbf{q}| + O\left[(q/K)^2\right] \quad (\text{式 8})$$

若進一步探討石墨烯的能態密度與能量的關係，此關係式最早由 J. P. Hobson 得到，整個方程式並不是一個簡單的函數[6]，但如果將問題簡化為石墨烯在狄拉克點附近的能態密度與能量的關係，即可以利用(式 8)的近似，簡單的估計能態密度與能量的關係式。在二維系統中，考慮了自旋，單位面積的態數 $n_k(q) = q^2 / (2\pi)$ ，利用(式 8)可以得到單位面積的能態密度如(式 9)表示，而單位晶胞因為有兩個狄拉克點 \mathbf{K} 與 \mathbf{K}' ，所以單位晶胞的能態密度如(式 10)，單位晶胞的面積 $A_c = 3\sqrt{3}a^2 / 2$ ，圖 I.2(b)為單位晶胞的能態密度與能量的關係圖。由(式 10)知道當在狄拉克點附近能態密度與能量的關係式為線性相依，與一般二維固態系統中，能態密度為一常數有著完全不一樣的物理。

$$\frac{dn_K(|\varepsilon|)}{d\varepsilon} = \frac{d}{d\varepsilon} \left(\frac{|\varepsilon|^2}{2\pi v_F^2} \right) = \frac{|\varepsilon|}{\pi v_F^2} \quad (\text{式 9})$$

$$\rho(\varepsilon) = 2A_c \frac{|\varepsilon|}{\pi v_F^2} \quad (\text{式 10})$$

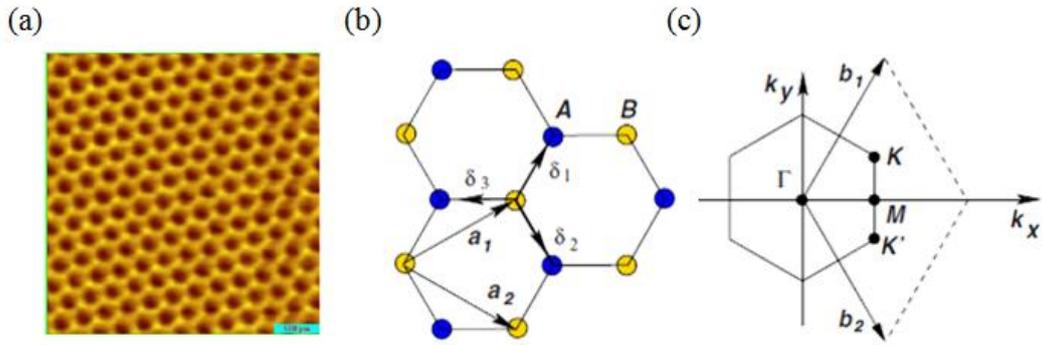


圖 I.1 (a) 石墨烯的原子級 STM 影像圖[4]。(b) 石墨烯的蜂巢狀結構可由兩組交錯的三角晶格組成， \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 為晶格向量， δ_1 、 δ_2 、 δ_3 為最鄰近向量。(c) 石墨烯對應的 Brillouin zone， \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 為滿足 $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ 的倒晶格向量[3]。

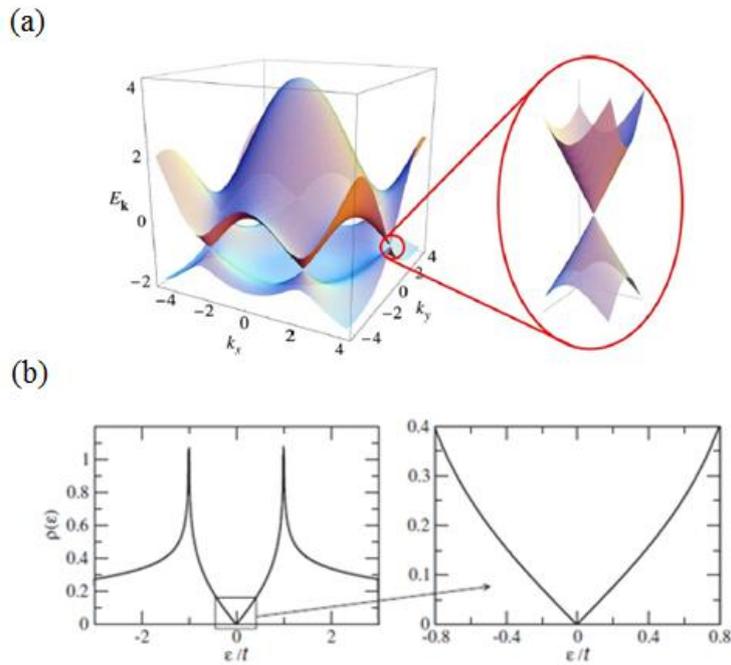


圖 I.2 (a) 石墨烯能量與動量的關係圖，並對其中一個狄拉克點放大顯示[3]。(b) 單位晶胞的能態

密度與能量的關係圖，並對電荷中性點附近放大顯示，電荷中性點附近的態密度可近似於

$$\rho(\varepsilon) \propto |\varepsilon|, t \approx 2.8 \text{ eV} [3]。$$

I.ii. 氧化石墨烯(GO)結構

氧化石墨烯(GO)的出現最早可以追溯到 1850 年代利用 $\text{KClO}_3/\text{HNO}_3$ 來氧化石墨而成 [7]，雖然經過一個世紀的研究，氧化石墨的結構模型似乎還沒有一個定論[8, 9]，唯一有共識的就是氧化石墨可以分為兩種區域:沒有含氧的區域和有含氧的區域如圖 I.3(a)，含有氧官能基區域大小與還原程度有關，至於各種官能基 OH、COOH、epoxide 鍵結的位置則沒有統一的說法。直到利用超高解析度的 TEM 觀察單層氧化石墨烯[10, 11]，才對氧化石墨烯有進一步的了解，由圖 I.3(b)TEM 的影像得知氧化石墨烯確實可以分為兩種區域:一種為原本石墨烯的蜂巢狀結構，另一種則是含有氧官能基無序的結構。

然而一些研究卻不認同在氧化石墨烯上具有氧官能的區域為無序結構[12-14]，圖 I.4(a)-(b)利用超高真空的 STM 探討氧化石墨烯在 HOPG 上的原子級影像圖，顯示了其為 $\vec{a} = (0.273 \pm 0.008) \text{ nm}$ 、 $\vec{b} = (0.406 \pm 0.013) \text{ nm}$ 的長方形晶格結構，而圖 I.4(c)則是利用 TEM 探討氧化石墨烯的原子結構，認為其為 $\sim 10 \text{ nm}$ 的蜂巢狀結構，並且利用 XPS 以及 EELS 確定含有氧的訊號如圖 I.4(d)-(e)，而不是局部完整的石墨烯。到底氧化石墨烯上含有氧官能基的區域是有序還是無序，目前也還有很大的爭議。

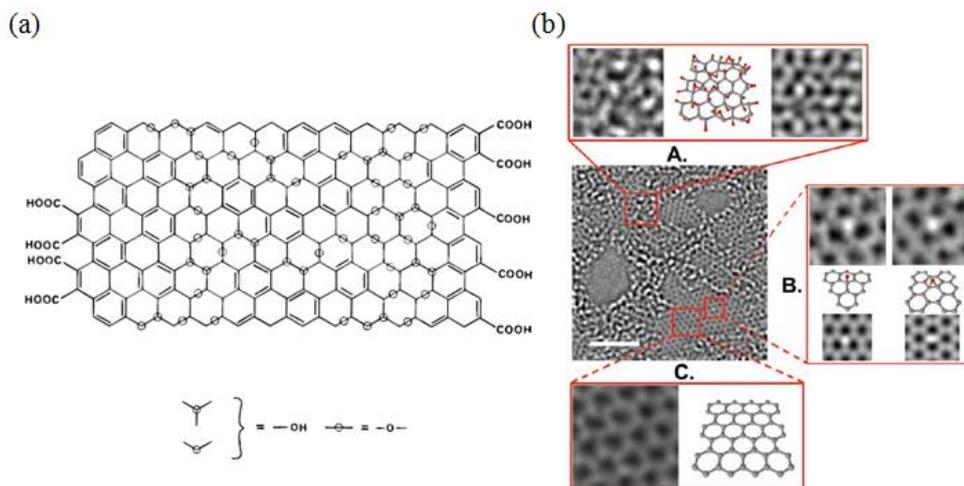


圖 I.3 (a)A. Lerf 認為氧化石墨的結構模型，是由部分完整苯環結構與其他官能基鍵結組成，官能基包括 OH、O 以及 COOH[8]。(b)單層氧化石墨烯的 TEM 影像圖，並對 ABC 三個區域模擬可能的原子結構，灰色的原子為碳原子，紅色的為氧原子[10]。

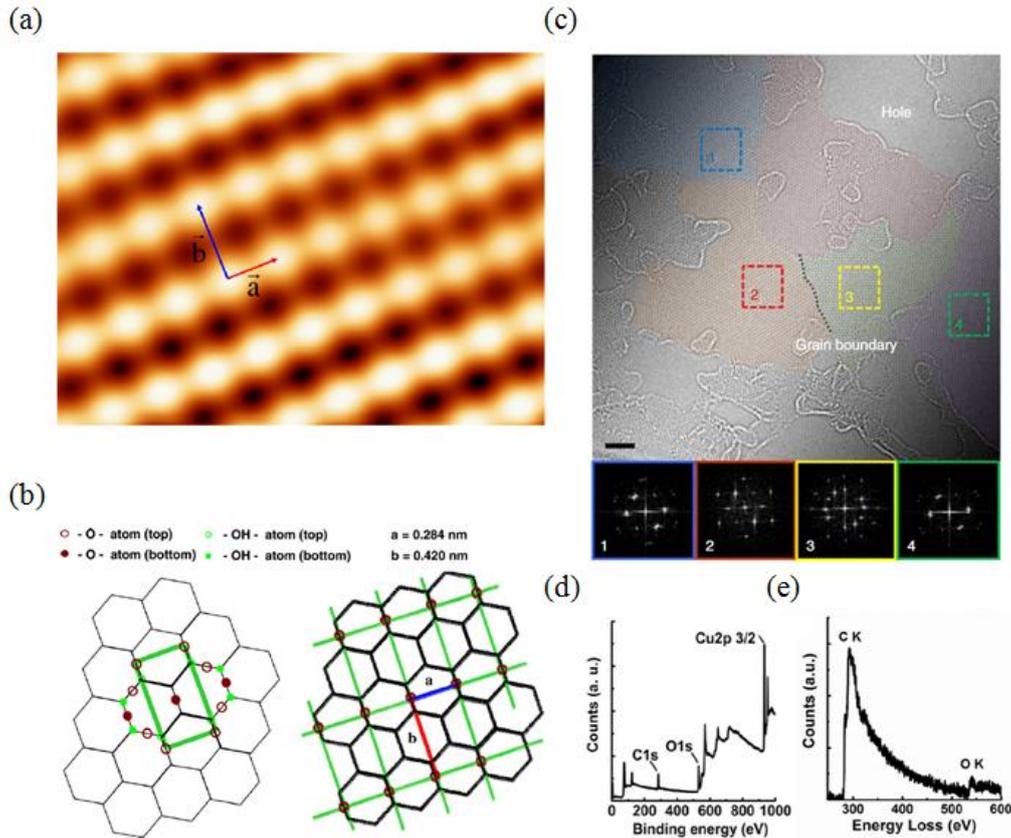


圖 I.4 (a)氧化石墨烯的 STM 影像圖顯示其具有長方形晶格， $\vec{a} = (0.273 \pm 0.008) \text{ nm}$ 、 $\vec{b} = (0.406 \pm 0.013) \text{ nm}$ 。(b)圖(a)可能的結構示意圖[12]。(c)氧化石墨烯的原子級 TEM 影像圖以及不同區域對應的 FFT。(d)利用 XPS、(e)EELS 確認氧化石墨烯含有氧的訊號[14]。

I.iii. 氧化石墨烯(GO)電子能帶結構與傳輸機制

若要了解氧化石墨烯的電子能帶結構，由於理論計算是沒有辦法處理化學家認為氧化石墨烯上所有的官能基，D. W. Boukhvalov 與 J.-A. Yan 皆探討 OH 鍵與 O 鍵對石墨烯的影響[15, 16]，由圖 I.5(a)-(b)可知兩人的研究皆顯示了氧化石墨烯的能隙大小與氧官能基的多寡有關，產生最大能隙分別為 3 eV 與 4 eV。A. Nourbakhsh 與 H. Huang 則

是將計算氧化石墨烯的系統更簡化為只探討 O 的比率對石墨烯的影響[17, 18]，圖 I.5(c)-(d)為他們各別得到的結果，當氧的比率在 50% 時，能隙最大約為 3~4 eV。

將氧化石墨烯系統簡化成只含氧的官能基究竟是否合理? A. Mathkar 藉由控制聯胺氣體還原的時間以及分析氧化石墨烯的 ATR-FTIR 與 UV-visible 的訊號，可以推測去除的官能基與光學能隙的關係[19]，由圖 I.6(b)可知當去除 epoxide 能隙變化最明顯，也就是說氧化石墨烯的能隙主要是由 epoxide (-O-)主導。因此，我們認為將氧化石墨烯系統簡化為只含氧的官能基是一個合理的近似方法，在我們研究的理論計算中，我們也將使用這個近似方法。

至於還原氧化石墨烯的電子傳輸機制則比較少爭議，大部份的研究都認為二維變程跳躍傳輸是可接受的理論[20-22]，圖 I.6(c)-(d)顯示在小偏壓的電流與溫度可以表示為 $\ln I_{ds} \propto T^{-1/3}$ 的線性關係，關於二維變程跳躍傳輸的補充請看第 VI 章。

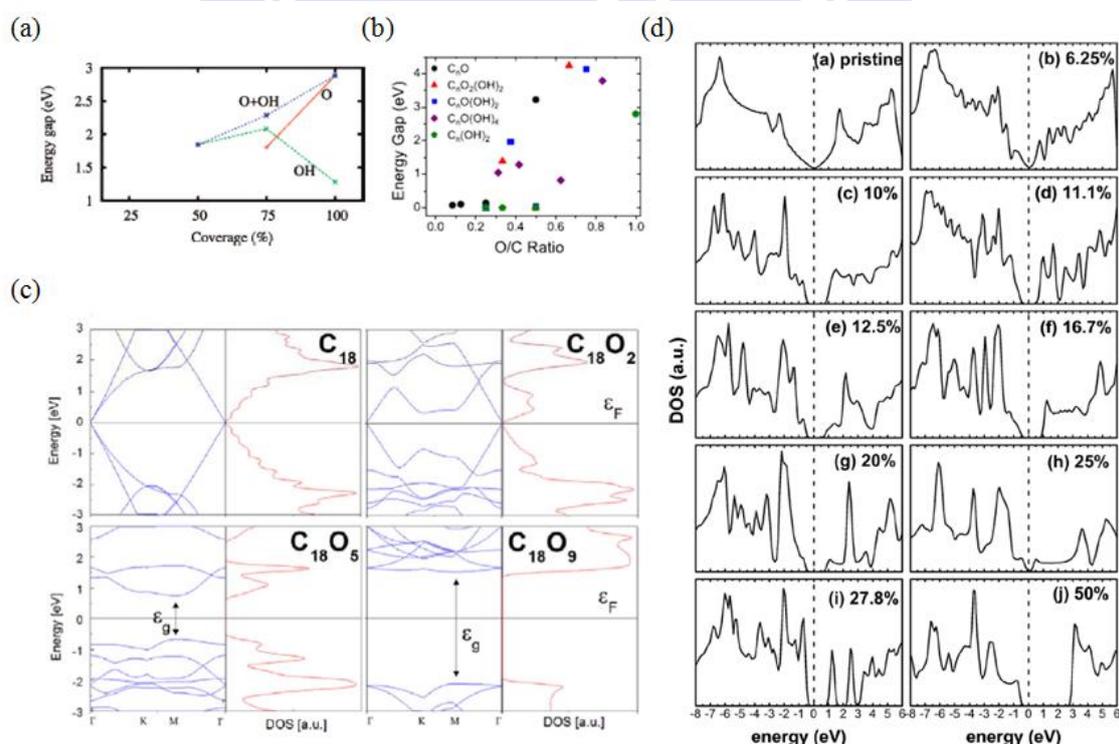


圖 I.5 (a) D. W. Boukhvalov 計算能隙大小與 OH 及 O 官能基比率的關係[15]。(b) J.-A. Yan 計算能隙大小與氧原子與碳原子比率的關係[16]。(c) A. Nourbakhsh 計算不同比率的氧含量其能態密度與能量的關係[17]。(d) H. Huang 計算不同比率的氧含量其能態密度與能量的關係[18]。

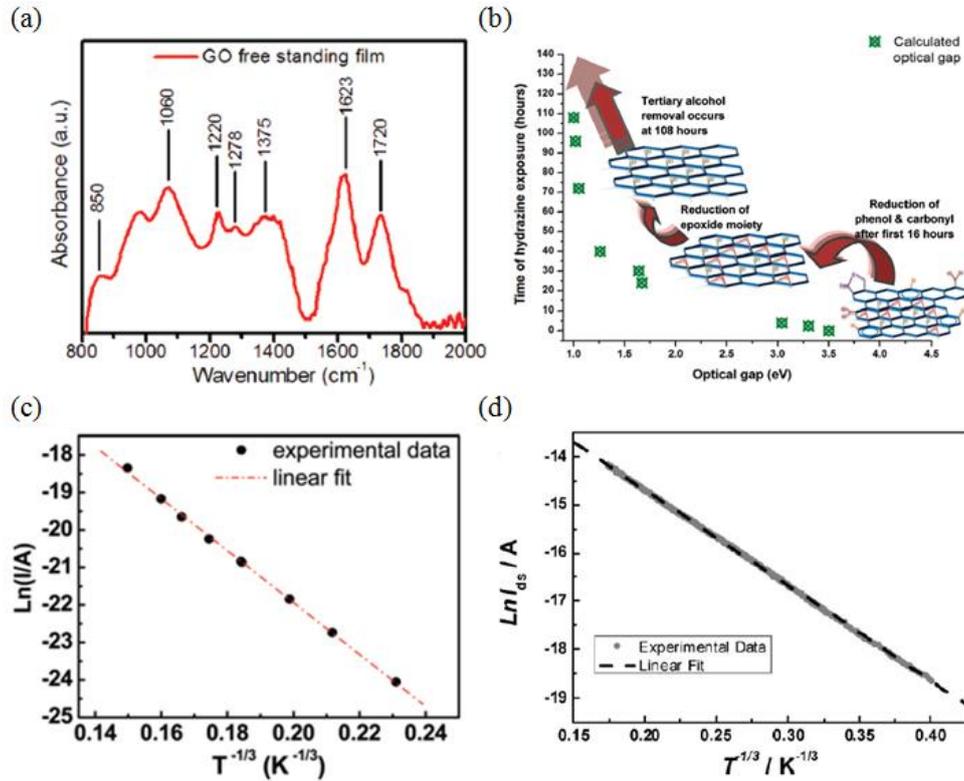


圖 1.6 (a)氧化石墨烯的 ATR-FTIR 頻譜，不同的波峰的頻率對應到不同的官能基。(b)控制聯胺蒸氣還原的時間與其對應的光學能隙大小[19]。(c)電流與溫度可以表示為 $\ln I_{ds} \propto T^{-1/3}$ 的線性關係[20]。(d)電流與溫度可以表示為 $\ln I_{ds} / A \propto T^{-1/3}$ 的線性關係[22]。

I.iv. 完成的研究

本研究涵蓋了探討導電特性最好的石墨烯到近乎絕緣體的氧化石墨烯，利用電子束微影技術完成電子元件以及直流電訊號的分析。包括從電性上探討石墨烯與金屬電極接面的電性傳輸(第 II 章)，以及利用穿隧結(Tunneling junction)結構探討還原氧化石墨烯不同厚度造成的能帶結構差異(第 III 章)，進一步同時探討單層還原氧化石墨烯的還原程度對電荷傳輸以及能態密度的影響(第 IV 章)。

II. 石墨烯與金屬的界面電阻

II.i. 相關文獻

近幾年來石墨烯與金屬的界面電阻引起大家的興趣，在 2008 年 G.Giovannetti 等人利用 Density Function Theory (DFT) 去探討石墨烯受到一系列不同金屬基板的影響[23]，他們發現到就算石墨烯與金屬的鍵結非常弱，石墨烯的費米能階還是會受到金屬基板的影響而有電子或電洞的摻雜，摻雜的程度和形式可歸因於金屬和石墨烯的功函數不同。同年 E. J. Lee 利用 scanning photocurrent microscope (SPM) 探討石墨烯元件的電荷傳輸受到金屬電極的影響[24]，由光電流的分佈發現到在石墨烯與金屬電極之間有一位能差，這位能差就如同能障而影響電荷由金屬電極注入到石墨烯，此位能差的大小與金屬及閘極偏壓有關。

當然界面電阻隨著溫度的變化也有詳細的研究，F. Xia 發現到石墨烯與鈹的界面電阻會隨著溫度下降而明顯減小的異常現象[25]，結合實驗與理論的結果他們推論當低溫的時候，載子的平均碰撞路徑超過鈹和石墨烯的耦合長度，因此大多數的載子為彈道傳輸，隨著溫度的上升，載子逐漸傾向為擴散傳輸，所以造成界面電阻上升，圖 II.3 描述了電子穿透係數與鈹和石墨烯的耦合長度比的關係。

除了石墨烯受到金屬直接影響造成界面電阻的增加外，金屬與石墨烯產生額外的產物也是影響界面電阻的來源，TiC 就是 V. Nagareddy 認為造成使用 Ti 當黏著層的界面電阻高於利用 Cr 當黏著層的原因[26]。電子元件的表現與界面電阻的影響也被深入的探討[27, 28]。這些文獻都說明了在石墨烯電子元件中，如何減小界面電阻是一個重要的議題。

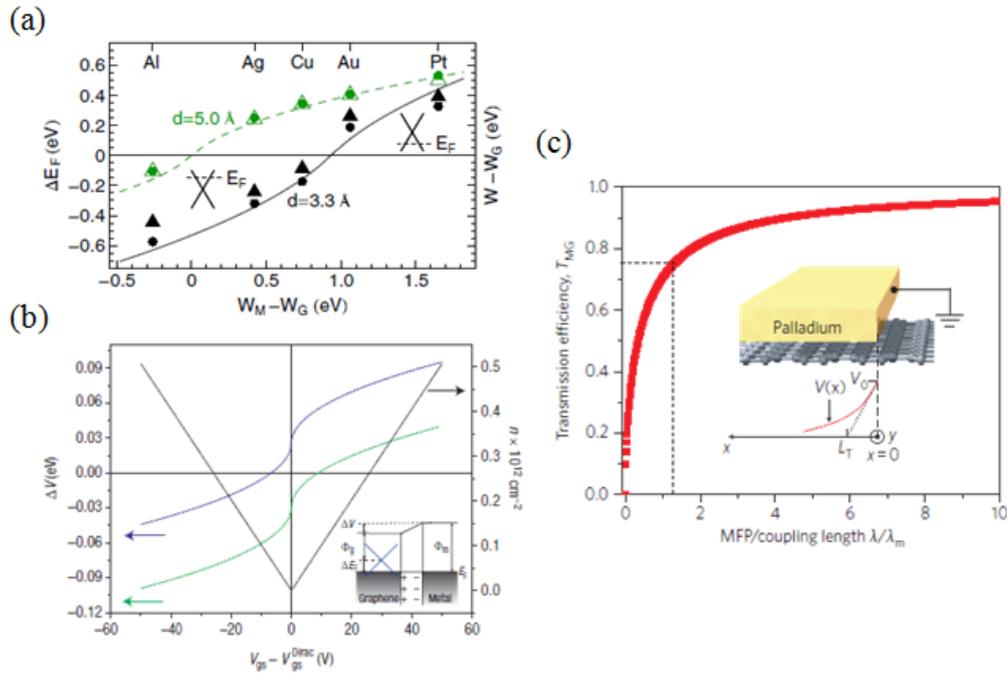


圖 II.1 (a)石墨烯費米能階偏離迪拉克點的量值 ΔE_F 與金屬和石墨烯功函數的差值 $W_M - W_G$ 關係 [23]。(b)石墨烯對不同金屬電極的位能差 ΔV 與閘極偏壓 $V_{gs} - V_{gs}^{\text{Dirac}}$ 關係，綠色和藍色的實線分別對應到 Au 與 Ti [24]。(c)穿透系數 T_{MG} 對載子的平均碰撞路徑 λ 與鈀和石墨烯的耦合長度 λ_m 比關係 [25]。

II.ii. 結果與討論

下圖 II.2(a)為一個典型的石墨烯元件 SEM 圖與對應的設計示意圖。為了控制不同元件間的一致性，兩電極之間的通道長度皆固定為 $1 \mu\text{m}$ ，製程的條件也盡量相同。雖然如此，不同元件的室溫電阻還是有很大的差異性，由圖 II.2(b)可以發現到電阻最大和最小值大約相差了 7 倍。進一步探討石墨烯元件的導電度與電場效應如圖 II.2(c)，其所對應的開關比亦不是非常出色，在室溫中大約為 2 倍。因此，在我們的元件中，石墨烯與金屬的接面電阻應該主導了元件的表現。為了進一步分析其電阻隨著溫度的變化趨勢，我們量測元件在不同溫度下的電流與電壓關係如圖 II.2(d)，在 10-300 K 的溫度區間中，電阻隨溫度的變化不是非常顯著，大約增加了 10 倍。

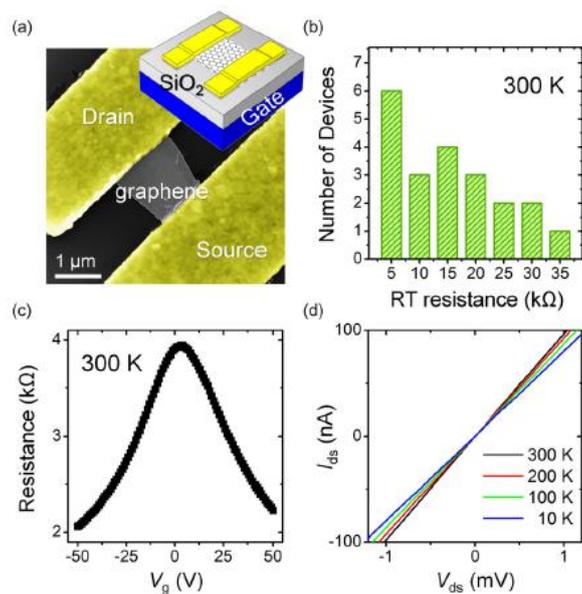


圖 II.2 (a) 石墨烯電子元件與其所對應的示意圖。(b) 所有元件在閘極偏壓零伏的室溫電阻統計圖，最大電阻約為最小電阻的 7 倍。(c) 石墨烯元件的電阻與閘極偏壓的關係圖。(d) 不同溫度下的電流與電壓關係圖。

當意識到石墨烯元件可能是由界面電阻主導時，進一步分析電阻隨著溫度的變化來了解界面電阻的來源。第一個猜測界面電阻可能是來自電子藉由熱能來克服金屬與半導體界面產生的能障，或稱為 Schottky Contact。圖 II.3(a) 為不同石墨烯元件的 $\ln(I/T^{3/2})$ 對溫度倒數 $1/T$ 關係圖。我們可以清楚的看出當溫度低於 150 K 時，用熱離子激發 (thermionic emission) 解釋的 Schottky Contact 無法擬合我們的數據，因此，我們排除了界面電阻為 Schottky Contact 的可能。

另一種可能的來源為石墨烯氧化造成的，此時，氧化物成為無序 (disorder) 的來源，這個無序會影響電子的傳輸，整個系統變成電子在不同的有序 (order) 區間跳躍傳輸。圖 II.3(b) 為我們利用三維的 Mott 變程跳躍傳輸理論 (Variable Range Hopping) 來擬合數據，由擬合的結果可以知道，三維的 Mott 變程跳躍傳輸理論依然無法完全解釋數據。若再進一步檢視圖 II.3(b) 的實驗數據，其實可以發現在低溫的電阻隨著溫度降低而增加幅度並不顯著，這是否為傳輸機制和穿隧有關的一個暗示？。果不其然，當引進熱擾致穿隧傳輸理論 (Fluctuation Induced Tunneling Conduction) 時，這個理論在 5-300 K 的溫度區間

和實驗數據高度吻合，圖 II.3(c)為這個理論對不同的石墨烯元件擬合的結果。

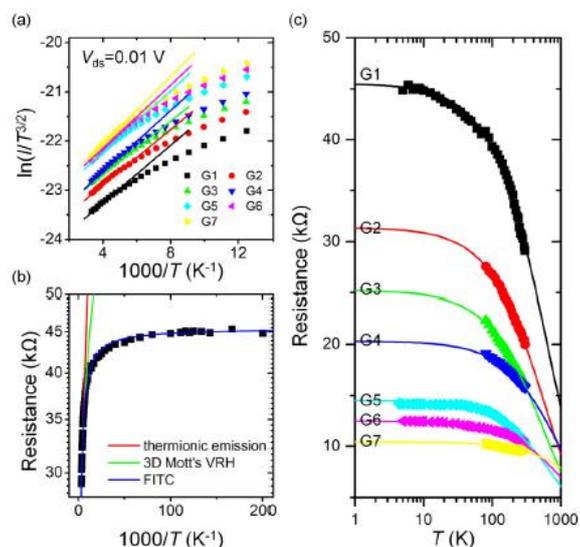


圖 II.3 (a)不同石墨烯元件 G1-G7 的 $\ln(I/T^{3/2})$ 對溫度倒數 $1/T$ 的關係圖。(b)石墨烯元件電阻隨溫度變化對不同理論擬合，紅色、綠色、藍色的實線分別對應到 thermionic emission、3D Mott's VRH 與 FITC 理論。(c)不同石墨烯元件 G1-G7 對 FITC 理論擬合。

FITC 理論主要是在描述電子在兩塊金屬板間隔絕緣層的穿隧行為，我們所使用的 FITC 理論其方程式如(式 1) 其中 R_0 為一常數，特徵溫度 T_1 與 T_0 分別如(式 2)與(式 3)，介電常數 ϵ 、電子的帶電量 e 與質量 m 、波茲曼常數 k_B 、普朗克常數 \hbar 、等效穿隧面積 A 、能障寬度 w 與高度 V_0 。

$$R(T) = R_0 \exp(T_1/T + T_0) \quad (\text{式 1})$$

$$T_1 = (8\epsilon / e^2 k_B) \times (AV_0^2 / w) \quad (\text{式 2})$$

$$T_0 = (16\epsilon\hbar / \pi e^2 k_B (2m)^{1/2}) \times (AV_0^{3/2} / w^2) \quad (\text{式 3})$$

圖 II.4(a)與(b)為 G1-G7 石墨烯元件對 FITC 理論擬合得到的 T_1 與 T_0 與室溫電阻的關係， T_1 與 T_0 對室溫電阻似乎沒有相依的關係。若我們細看 T_1 與 T_0 的組成可以發現他們都和等效穿隧面積 A 有關，為了消除不同穿隧面積 A 造成的影響，將 T_1 除以 T_0 的比

值對室溫電阻關係表示如圖 II.4(c)，發現 T_1/T_0 的比值隨著室溫電阻增加亦跟著上升。

如果 FITC 理論可以解釋實驗數據，那麼根據這個理論的假設，所對應的絕緣層來源為何?假設這個絕緣層是由先前文獻提到的功函數差別[23]，石墨烯的功函數約為 4.5 eV[23]，而我們用於石墨烯與金屬電極黏著層的鈦，其功函數約為 4.3 eV[29]，石墨烯與鈦功函數的差別造成的能障 $V_0 \sim 0.2$ eV，將這個關係式帶入 T_1/T_0 的比值，可以得到等效能障寬度 w 及等效穿隧面積 A 和室溫電阻的關係如圖 II.4(c)與圖 II.4(d)。穿隧面積越小的石墨烯元件，室溫電阻較小；而穿隧面積較大的石墨烯元件，其室溫電阻也越大。在製作石墨烯元件的金屬電極時，常常會因為當時的真空環境或蒸鍍速率的不同而造成金屬團尺寸的不同，圖 II.4(e)為我們所理解電子在石墨烯與金屬接面的傳輸路徑對(I)大金屬顆粒與(II)小金屬顆粒的示意圖，因為在小金屬顆粒上因為局部的電場較大，所以電子較容易從金屬電極上傳輸到石墨烯，造成界面電阻較小。

由這個實驗中我們理解到如果要有有效的降低金屬與石墨烯的界面電阻，必需盡可能的降低金屬電極上的金屬團尺寸，這個資訊對往後想探測石墨烯的本質特性非常有幫助。

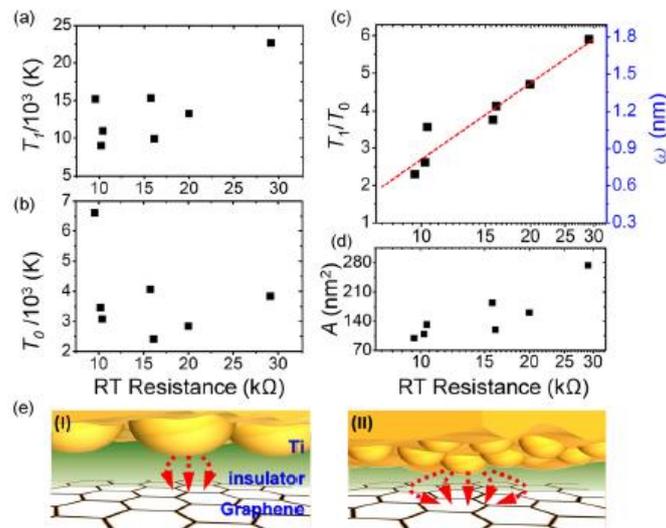


圖 II.4 (a)擬合參數 T_1 與(b)擬合參數 T_0 分別對室溫電阻的關係。(c) T_1/T_0 比值與等效能障寬 w 與室溫電阻的關係。(d)等效穿隧面積 A 與室溫電阻的關係。(e)電子在石墨烯與金屬接面的傳輸路徑對(I)大金屬顆粒與(II)小金屬顆粒的示意圖。

III. 還原氧化石墨烯的能態密度測量

III.i. 相關文獻

最早提到石墨烯能帶結構中的能量與動量關係可以追溯到 1947 年的 P.R. Wallace[5]，但是驗證這個預測的系統直到 2004 年由 K. Novoselov 發現石墨烯[1]才有機會實現。大量關於石墨烯的能帶結構的研究如雨後春筍的冒出，不管是理論的研究[30]探討能量與動量的關係如圖 III.1(a)及能態密度與能量的關係如圖 III.1(b)，或是利用 Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPES)產生一高能量的光子源激發材料的電子，並在不同角度偵測電子的能量大小，直接得到能量與動量的關係如圖 III.2(a)，都說明科學家對石墨烯異於一般材料的能帶結構有濃厚的興趣[31-34]。除了以上提到的方法可以探討石墨烯的能帶結構，利用 Scanning Tunneling Microscope (STM) 量測 Scanning Tunneling Spectroscopy (STS)也是一個有用的工具[4, 35]，圖 III.2(b)利用 STM 量測單層石墨烯的原子級影像圖與能態密度與能量的線性關係，但是 STS 的量測結果與碳針的狀態以及探針和樣品的耦合有關，所以在實務上也許不是探討能帶結構的最佳的選擇。近幾年來，利用製作穿隧結來探討石墨烯的能帶結構開始被採用[36-39]，圖 III.2(c)為利用穿隧結探討石墨烯能帶結構裡狄拉克點隨著閘極偏壓改變而偏移，利用穿隧結量測為系統整體平均結果，對比 STM 測量具有位置的相依更能看出系統整體的趨勢。

先前的研究[36-39]大多著重於狄拉克點附近的能帶結構，在實驗與理論計算的比較缺少一個較完整的圖像。我們的研究主要為鑑定還原氧化石墨烯(rGO)的電性傳輸並且利用穿隧結探討其在不同層數與外加閘極偏壓所造成在大範圍的能帶結構的差異。

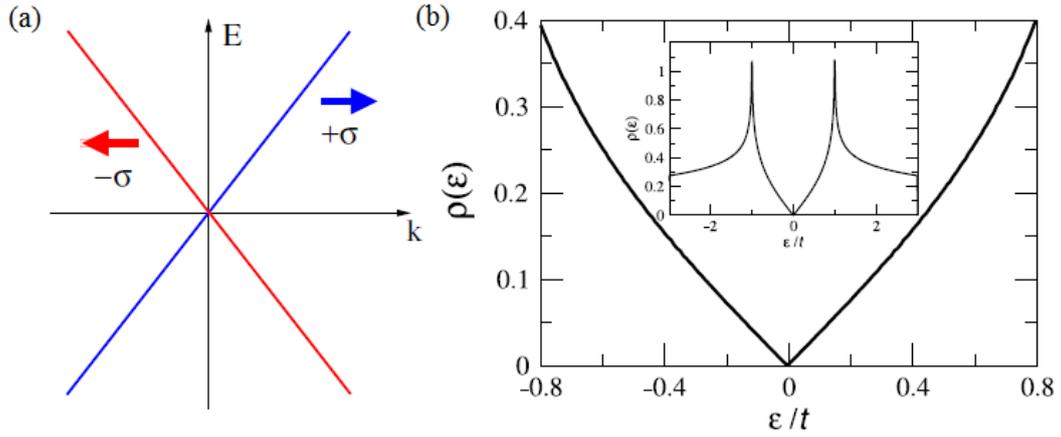


圖 III.1 (a) 石墨烯的能量與動量關係式 $E = \hbar v_F |k|$ 。(b) 在狄拉克點附近的態密度 $\rho(\epsilon)$ 與能量

ϵ 線性的關係， $t \approx 2.8 \text{ eV}$ [30]。

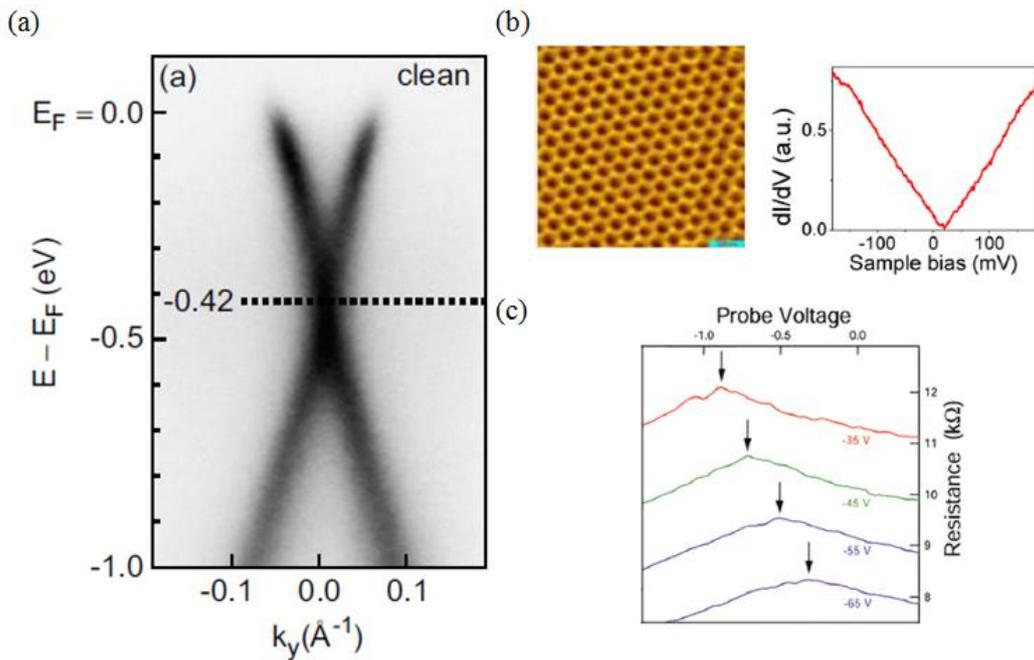


圖 III.2 (a) 利用 ARPES 探測單層石墨烯能量與動量的線性關係[34]。(b) 利用 STM 量測單層石墨烯的原子級影像圖與態密度與能量的線性關係[4]。(c) 利用穿隧結探討石墨烯能帶結構裡狄拉

克點隨著閘極偏壓的減小而向零偏壓的位置偏移[38]。

III.ii. 結果與討論

圖 III.3(a)為一完成的還原氧化石墨烯元件電子顯微鏡影像，藍色虛線描繪單層石墨烯的邊緣，銀白色為金屬電極，兩電極之間的距離大約為 $1 \mu\text{m}$ 。圖 III.3(b)為元件所對應的量測示意圖。圖 III.3(c)為還原氧化石墨烯的室溫電導率在閘極偏壓-50 V 到 50 V 的變化關係，由圖中可以發現在閘極偏壓 0 V 時有一最小電導率，稱為電荷中性點或狄拉克點，隨著閘極偏壓的增加或減少，電導率都持續增加，展現了對外加電場的雙極性特性。還原氧化石墨烯的電荷傳在 80 K-300 K 的溫度區間，可以用二維的 Mott 變程跳躍傳輸理論來擬合如圖 III.3(d)，所遵守的方程式如(式 4)，其中 G_0 和 T_0 皆為常數，這個結果與先前研究還原氧化石墨烯的文獻[20-22]看法一致。

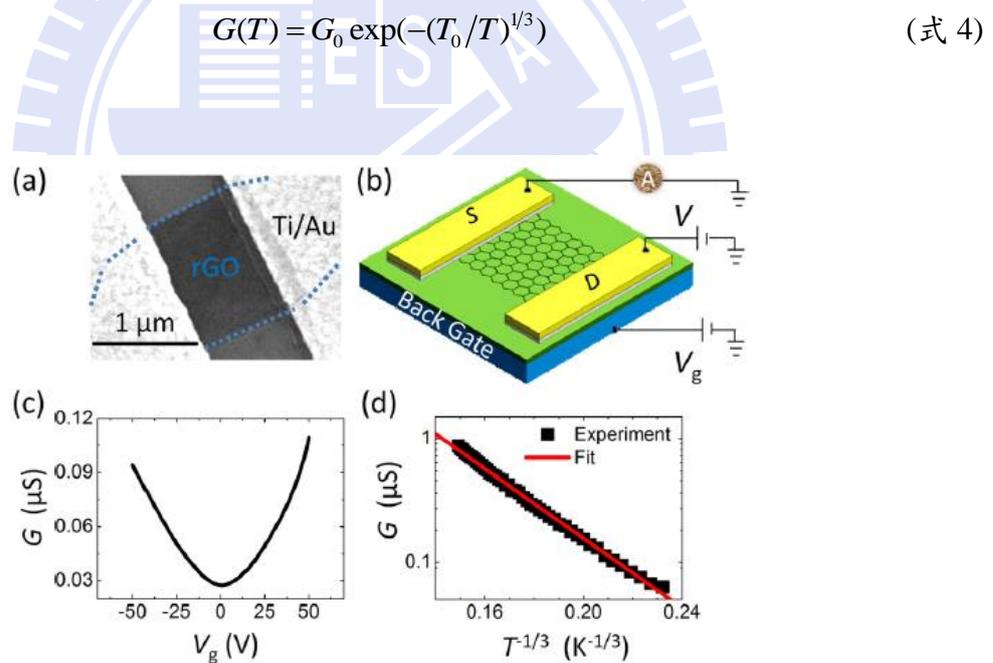


圖 III.3 (a)還原氧化石墨烯元件的電子顯微鏡影像。(b)元件所對應的量測示意圖。(c)還原氧化石墨烯的電導率 G 與閘極偏壓 V_g 的關係。(d)電導率 G 在對數座標與溫度 $T^{-1/3}$ 在 80-300K 範圍呈線性關係。

圖 III.4(a)為完成還原氧化石墨烯穿隧結的電子顯微鏡影像，淺灰色的範圍為還原氧化石墨烯，在其上方分別為直接金屬電極與內插一層絕緣層(暗灰色方塊)的金屬電極。

整個元件的示意圖與量測系統如圖 III.4(b)。當利用穿隧結來探討不同厚度的還原氧化石墨烯其態密度的差異，圖 III.4(c)與(e)分別為厚度 ~ 3.9 nm 的還原氧化石墨烯的原子力顯微鏡影像與剖面高度圖。而圖 III.4(d)與(f)分別為厚度 ~ 1.0 nm 的還原氧化石墨烯的原子力顯微鏡影像與剖面高度圖，這個厚度被認為是單層的還原氧化石墨烯[40]。

圖 III.4(g)與圖 III.4(h)為多層還原氧化石墨烯與單層還原氧化石墨烯的微分電導比較，我們發現多層還原氧化石墨烯的微分電導 dI/dV 隨著外加偏壓增加的幅度比單層還要大很多，造成這樣結果的原因是多層石墨烯的微分電導為每一層還原氧化石墨烯的疊加貢獻而成。舉例來說，當偏壓為 0.4 V 時，多層還原氧化石墨烯的微分電導值為 25.7，大約為單層還原氧化石墨烯的值 2.7 的 10 倍，這隱含了這是一個 10 層還原氧化石墨烯的訊息。另一方面，如果由多層還原氧化石墨烯的厚度 ~ 3.9 nm 來看，利用(式 5)來估計其層數 N ，扣掉單層的厚度 $t_s \sim 1$ nm，並除以層與層之間的距離 0.34 nm[5]，所估計出的層數約為 10 層，與微分電導的結果不謀而合。

$$N = (t - t_s) / 0.34 + 1 \quad (\text{式 5})$$

若細看圖 III.4(h)單層還原氧化石墨烯的微分電導實驗數據(黑色實線)，與 Robert B. Laughlin 的理論計算(綠色實線)差異不大，除了在 0 V 附近，因為所使用的還原氧化石墨烯的無序(Disorder)所造成的偏離，這個偏離包括了在 0V 為非零的微分電導與小偏壓不遵守態密度(DOS)與能量的線性關係。先前亦有文獻探討無序對石墨烯能帶結構的影響[41]，他們計算的模型將無序視為外加的位能，當這位能的數量沒有多到可以大幅改變石墨烯原本的能帶結構時，此時態密度與能量不再是線性關係，而需修正為一冪次方關係如(式 6)， $N(E)$ 為態密度(DOS)， E 為能量、 p 為小於 1 的冪次方係數，利用(式 6)擬合單層還原氧化石墨烯的 p 為 0.66 如圖 III.4(h)的紅線實線。

$$N(E) \approx E^p \quad (\text{式 6})$$

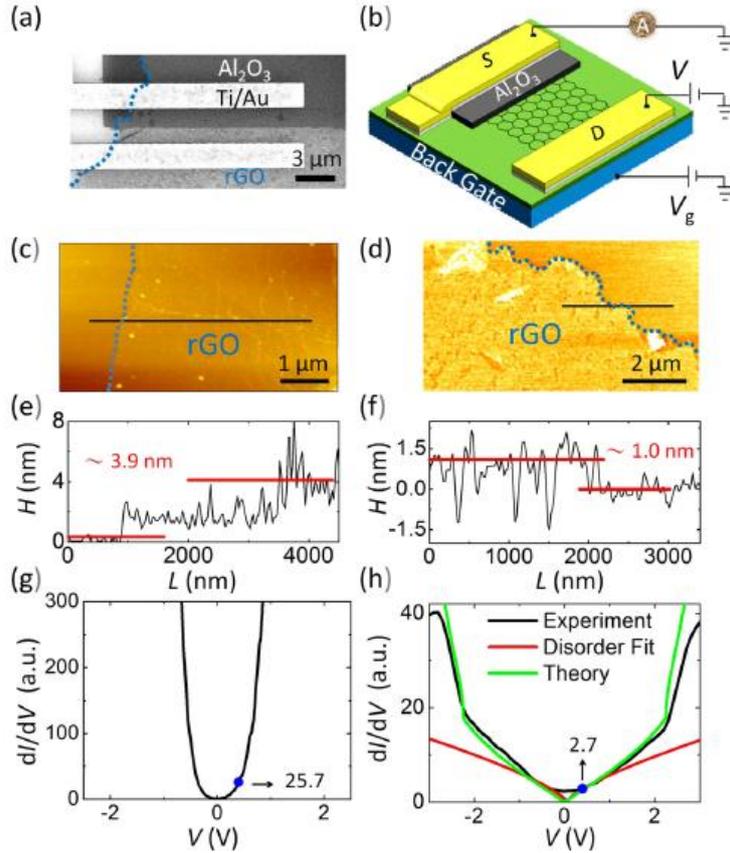


圖 III.4 (a)還原氧化石墨烯穿隧結的電子顯微鏡影像。(b)所對應的結構以及量測示意圖。(c)多層還原氧化石墨烯的原子力顯微鏡影像。(d)單層還原氧化石墨烯的原子力顯微鏡影像。(e)圖(c)對應的剖面高度圖。(f)圖(d)對應的剖面高度圖。(g)多層還原氧化石墨烯的微分電導 dI/dV 與偏壓 V 的關係。(h)單層還原氧化石墨烯的微分電導 dI/dV 與偏壓 V 的關係。

藉由外加閘極偏壓可以調控費米能階與狄拉克點的相對位置，圖 III.5(a)為單層還原氧化石墨烯的微分電導 dI/dV 與偏壓 V 的關係隨著不同閘極偏壓 V_g 的變化，可以發現到狄拉克點的位置(紅色箭頭標示)隨著閘極偏壓的增加逐漸從正偏壓偏移到負偏壓。狄拉克點所偏移的值 E_D 與閘極偏壓 V_g 的關係如圖 III.5(b)，利用偏移能量與外加閘極偏壓的關係(式 7)[35]， \hbar 為普朗克常數、 $\alpha = 7.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{V}^{-1}$ 、 V_0 為還原氧化石墨烯本質所受的摻雜，我們可以擬合出電子在還原氧化石墨烯的費米速度 $v_F \sim 10^7 \text{ m/s}$ 。

$$E_D = \hbar v_F \sqrt{\pi \alpha |V_g - V_0|} \quad (\text{式 7})$$

理論認為 $v_F \sim 1.1 \times 10^6$ m/s，比實驗觀測到的值大約小了 9 倍。造成差異的原因也許是還原氧化石墨烯上的無序所造成能量偏移的改變。因此，我們利用(式 6)重新計算狄拉克點所偏移的值 E_D 與閘極偏壓 V_g 的關係如(式 8)，所得到的 $v_F \sim 4 \times 10^6$ m/s 更接近理論值。當然如果再考慮其他的修正如從圖 III.5 (a)發現在高外加閘極偏壓的情況，與沒有外加閘極偏壓的情況相比，還原氧化石墨烯的能帶結構已經發生扭曲了，也許可以更接近真實的數據。

$$E_D = \hbar v_F (\pi \alpha |V_g - V_0|)^{1/2p} \quad (\text{式 8})$$

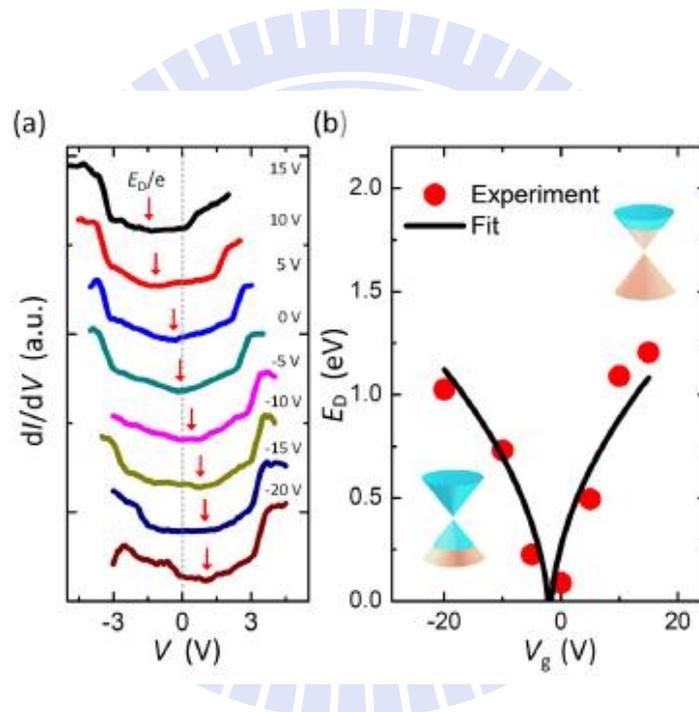


圖 III.5 (a)微分電導 dI/dV 與偏壓 V 的關係隨著不同閘極偏壓的變化。(b)根據圖(a)狄拉克點偏離費米能階的能量大小 E_D 與閘極偏壓 V_g 的關係。

IV. 還原氧化石墨烯的半金屬-絕緣體相變

IV.i. 相關文獻

當石墨烯場效電晶體在2004問世之後[1]，因為許多優異的特性包括高電子遷移率、高電流程載密度……等，使得人們認為其為下個電子元件世代的明星[42]。然而，石墨烯本質為沒有能隙的半金屬材料，如何使石墨烯產生能隙而利於電子元件應用就是關鍵的技術。其中常見的方法如基板造成的能隙[43]、破壞雙層石墨烯的對稱[44, 45]、利用量子侷限的石墨烯奈米帶[46]與量子點[47]以及化學摻雜[48]。

除了工程的應用之外，石墨烯產生能隙的演化過程也是一個有趣的物理，理論學家認為當石墨烯由沒有能隙的半金屬態變為具有能隙的絕緣態過程中，不僅在石墨烯倒晶格中的狄拉克點會合併如圖 IV.1(a)-(b)，在轉變臨界點更擁有特殊的能帶結構[49-51]。可以用來證實此預測的系統，除了理論認為在單軸應力的石墨烯[52]或高壓的準二維有機導體系統外[53]，此現象還未被在真實凝態系統觀測過。由於在真實凝態系統不容易實現，因此，實驗上的證實目前都是利用人造系統如冷原子[54]或非連續光子晶體[55, 56]來模擬石墨烯的堆疊結構，觀察其能帶結構的轉變如圖 IV.1(c)-(e)，更詳細介紹人造石墨烯系統請參考最近的一則回顧論文[57]。

幸運的是先前有大量的研究在探討氧化石墨烯(GO)與還原氧化石墨烯(rGO)的結構[8, 9]、傳輸機制[20-22]與能帶結構[58]。先前的研究認為還原氧化石墨烯的能帶結構與完美石墨烯類似，除了有一些殘留的氧官能基造成的無序[58]，而控制其殘餘氧官能基含量可以改變其能隙大小[15-18]。因此，我們選擇還原氧化石墨烯(rGO)系統，在不同殘留氧官能基比率的情況下，探討其電性傳輸與能態密度的變化，加上理論的計算證明我們在此系統直接觀察到半金屬-絕緣體的相變化。

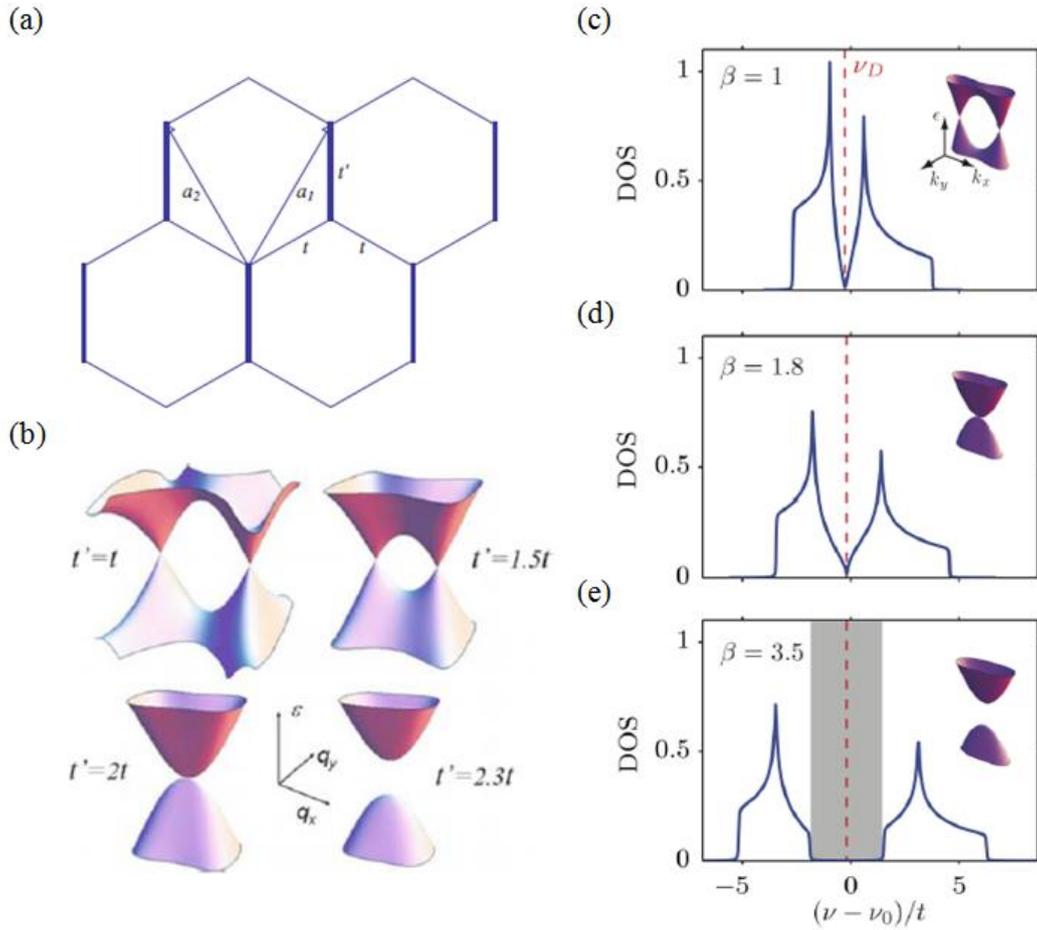


圖 IV.1 (a)理論計算調控石墨烯中碳與碳的鍵能 t 和 t' 的模型。(b)隨著不同 t' 和 t 的比例，能帶結構從沒有能隙到產生能隙的演進[51]。利用非連續光子晶體的微波實驗觀察態密度(DOS)與頻率 ν 的關係，紅色虛線標示狄拉克頻率 ν_D 的位置，調控參數 β 分別對應(c) $\beta = 1$ (d) $\beta = 1.8$ (e) $\beta = 3.5$ ，其中(c)對應原本石墨烯的能譜，(e)對應產生能隙的石墨烯能譜[55]。

IV.ii. 結果與討論

下圖 IV.2(a)為一完成的還原氧化石墨烯元件電子顯微鏡影像與對應的結構設計圖，其中包括了一對歐姆接面(ohmic-junction)電極與一個穿隧接面(tunneling-junction)電極，每一個電極的寬度皆為 $2 \mu\text{m}$ ，電極與電極的間距為 $3 \mu\text{m}$ 。當探討雙邊歐姆接面電極的還原氧化石墨烯傳輸時，在溫度範圍為 50 K 到 300 K 之間，可以得到還原石墨烯的電阻 $\rho(T)$ 在對數座標與溫度 $T^{-1/3}$ 的線性關係如圖 IV.2(b)，利用二維變程跳躍傳輸在小偏

壓極限的公式(式 9)，可以發現還原氧化石墨烯的電荷傳輸遵守二維變程跳躍理論與之前文獻[20-22]的看法相同。

$$\rho(T) = \rho_0 \exp((T_0/T)^{1/3}) \quad (\text{式 9})$$

當利用穿隧結探討其能態密度時，圖 IV.2(c)為兩組單層還原氧化石墨烯的微分電導 dI/dV 與偏壓 V 的關係，可以發現在費米能階 ± 2 V 內其能態密度與能量成線性關係，這個和完美石墨烯的關係式是相同的[5]，然而因為我們使用的為還原氧化石墨烯，所以有一些無序貢獻了能態，造成在費米能階附近的能態密度不為零，與不受任何摻雜的完美石墨烯在費米能階不能有能態存在有所不同。當能量大於 ± 2 V 時，能態密度有一個明顯的轉折，我們認為可能為高能量的能帶所貢獻造成此現象。

若是再細看由無序造成在費米能階附近的微分電導，其值在不同樣品之間差異不大，因此，我們猜想在這樣還原程度的還原氧化石墨烯，其無序的程度可變化不大。利用變溫的導電度隨著外加電場的效應量測出電子遷移率隨溫度的變化如下圖 IV.2(d)的鑲嵌圖，在接近液態氮的溫度附近，電子遷移率為定值 $\sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，再利用導電度與電子遷移率的關係(式 10)與載子濃度隨溫度的變化(式 11)可以粗略的估計其能態密度 $g(\varepsilon) \approx 5 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 。

$$\sigma = ne\mu \quad (\text{式 10})$$

$$\frac{dn}{dT} \propto k_B \times g(\varepsilon) \quad (\text{式 11})$$

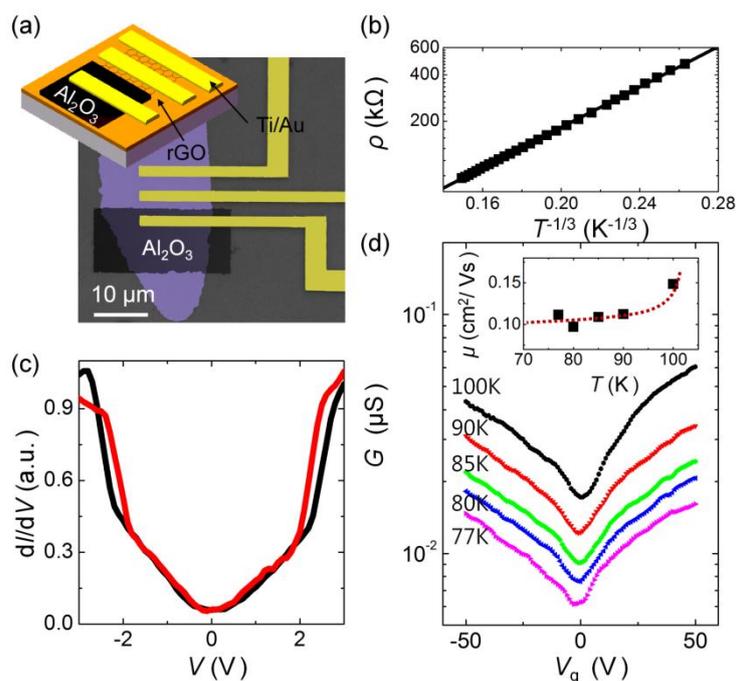


圖 IV.2 (a)還原氧化石墨烯元件電子顯微鏡影像與對應的結構設計圖，其中包括了一對歐姆接面 (ohmic-junction) 電極與一根穿隧接面(tunneling-junction)電極。(b)還原氧化石墨烯的電阻 ρ 在對數座標與溫度 $T^{-1/3}$ 線性關係，其溫度範圍為 50-300 K。(c)兩組單層還原氧化石墨烯的微分電導 dI/dV 與偏壓 V 的關係。(d)還原氧化石墨烯在 77-100 K 的電導率 G 與閘極偏壓 V_g 的關係，鑲嵌圖為在此溫度範圍內的電子遷移率 μ 。

下圖 IV.3(a)為對室溫電阻率約為 $10^5 \sim 10^7 \Omega$ 的還原氧化石墨烯系統性量測電阻率隨溫度的變化，在 300 K 到 100 K 的溫度區間中，電阻率最多約增加 100 倍，這個變化趨勢與石墨烯明顯不同。進一步分析可以發現電阻率在對數座標系與溫度 $T^{-1/3}$ 成線性關係，因此，G1 到 G8 的樣品皆可利用二維變程跳躍穿輸理論解釋。一直以來還原氧化石墨烯的電性與被認為與殘留官能基多寡有很大的影響，利用 C. Mattevi 先前電導率與殘留氧官能基的比率結果[59]，可以得知我們所有的樣品其殘留氧官能基的比率約在 10% ~ 25% 如 IV.3(a)的鑲嵌圖。利用圖 IV.3(a)對二維變程跳躍傳輸公式(式 9)的擬合可以得到特徵溫度 T_0 與殘留氧含量的關係如圖 IV.3(b)，在氧含量 10% ~ 15% 的樣品中， T_0 大約介於 $1 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$ K。

進一步利用 $T_0 = 3 / (k_B \times g(\epsilon) \times L_C^2)$ 與先前估計 $g(\epsilon) \approx 5 \times 10^3 \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 可以得知侷域長度 L_C 與氧含量的關係如圖 IV.3(c)，隨著氧含量從 10% 到 15% 的變化中，侷域長度也從 5 nm 減少為 2.5 nm，正因為殘留氧含量的增加，破壞了電子波函數可以出現在石墨烯中的平均範圍。平均跳躍能量 W_{VRH} 在氧含量從 10% 到 15% 約從 30 meV 增加到 50 meV，而平均跳躍距離 R_{VRH} 在氧含量從 10% 到 15% 沒有明顯的變化。

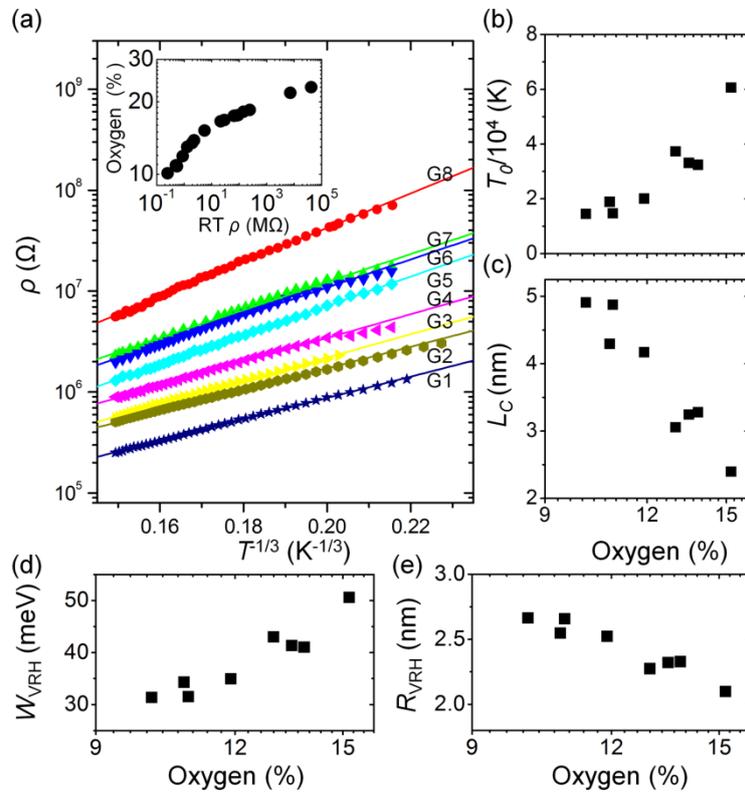


圖 IV.3 (a) 還原氧化石墨烯 G1-G8 的電阻率 ρ 在對數座標與溫度 $T^{-1/3}$ 線性關係，鑲嵌圖為參考先前文獻[59]得到的殘留氧含量與室溫電阻的關係。(b) 特徵溫度 T_0 與殘留氧含量的關係。(c) 侷域長度 L_C 與殘留氧含量的關係。(d) 平均跳躍能量 W_{VRH} 與殘留氧含量的關係。(e) 平均跳躍長度 R_{VRH} 與殘留氧含量的關係。

利用同時探測電子傳輸與穿隧能譜的元件設計如圖 IV.4 (a)，在氧含量 10-15% 的還

原氧化石墨烯，其電子傳輸機制皆可以用二維變程跳躍傳輸解釋，由穿隧結的量測得知，在氧含量 $\sim 12\%$ 時，還原氧化石墨烯靠近費米能階附近的態密度與能量依然維持線性關係如圖 IV.4(b)黑色實線。當氧含量高於 15% 時，在相同溫度範圍的低溫區間開始偏離二維變程跳躍傳輸機制，高溫區間依然可以用二維變程跳躍傳輸解釋如圖 IV.4(a)紅色符號，紅色實線為二維變程跳躍傳輸的擬合線，此時所對應的穿隧能譜如圖 IV.4(b)紅色實線，在費米能量附近，產生大約 1.5 eV 的能隙。當氧含量更高的還原氧化石墨烯，其傳輸機制在低溫區間偏離二維變程跳躍傳輸更顯著如圖 IV.4(a)藍色符號，紫色箭頭代表實驗數據偏離二維變程跳躍傳輸機制的溫度，由穿隧能譜測量得知圖 IV.4(b)藍色實線，在氧含量 23% 的還原氧化石墨烯，有接近 4 eV 的能隙。

圖 IV.4(c)標示由圖 IV.4(b)橘色區域對應的能帶拖曳與氧含量的關係，不管是對導帶(紅色)或價帶(黑色)，隨著氧含量的增加，無序造成的能帶拖曳也跟著增加，最大發生在氧含量 23% 的還原氧化石墨烯，其值 $\sim 1\text{ eV}$ 。將由電荷傳輸對二維變程跳躍理論擬合的平均跳躍能量 W_{VRH} ，以及由穿隧能譜得到的能隙大小 E_g 同時對殘留氧含量總結如圖 IV.4(d)，不管是在平均跳躍能量 W_{VRH} 亦或是能隙大小 E_g 在氧含量 15% 都有一明顯的轉折。這是否隱含為不同相之間的轉變?

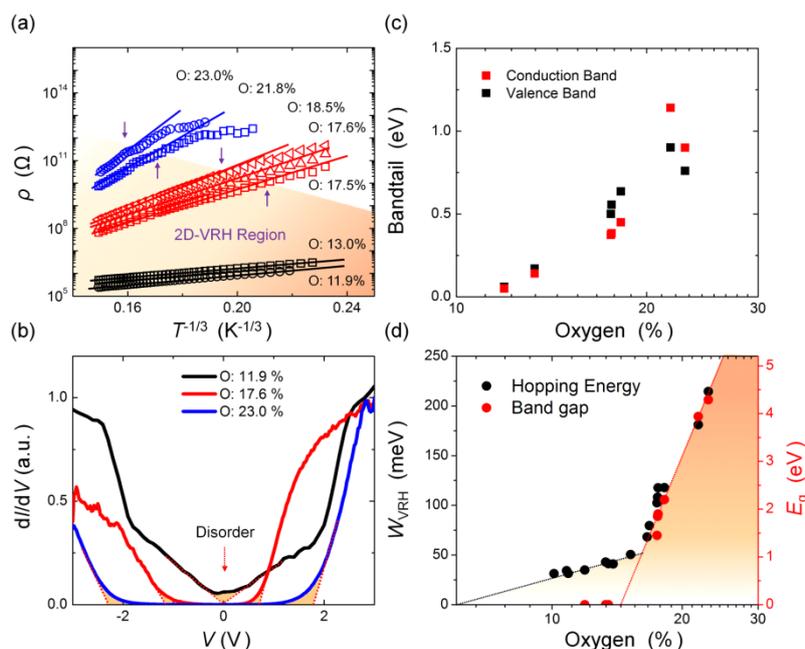


圖 IV.4 (a)電阻率 ρ 在對數座標與溫度 $T^{-1/3}$ 的關係，利用殘留氧含量將樣品分為三類，分別用藍紅黑顏色表示，實線為實驗數據對二維變程跳躍理論的擬合。(b)三類還原氧化石墨烯的微分電導 dI/dV 與偏壓 V 的關係，橘色區域為受到無序(Disorder)影響所造成的能帶結構偏差。(c)能帶邊緣拖曳大小與殘留氧含量的關係，紅色與黑色分別對應到導帶與價帶。(d)跳躍能量 W_{VRH} 以及能隙 E_g 與殘留氧含量的關係，在殘留氧含量約 15 % 觀察到一明顯轉折變化。

利用 Tight-binding 計算石墨烯能帶結構如何受到氧原子的影響，計算模型如圖 IV.5(a)，在石墨烯中，電子在碳原子與碳原子之間的跳躍能量 $t \approx 2.7$ eV [3]，當受到氧原子鍵結的影響，電子的跳躍能量分別變為 $t' \approx 5.1$ eV 與 $t'' \approx 1.5$ eV。考慮不同氧含量氧原子與碳原子的分佈如圖 IV.5(b)-(d)分別對應到 O:C=1:6、O:C=1:4 以及 O:C=1:2 的原子分佈模型，在 O:C=1:6 氧原子的排列考慮了最穩定的鍵結，而 O:C=1:4 的排列則是參考先前文獻利用 STM 探討氧化石墨烯的結果顯示其為長方型晶格[12]，在 O:C=1:2 則只有一種排列的方式，就是所有的碳與碳之間的都有氧的鍵結。

石墨烯為沒有能隙的半金屬材料，當氧原子鍵結在低比率時，石墨烯原本的能帶結構並沒有被破壞如圖 IV.6(a)，中間亮黃色區域為 Γ ，最鄰近六個紫色區域為 \mathbf{K} 與 \mathbf{K}' ，隨著氧鍵結的增加，在 Brillouin zone 的 \mathbf{K} 與 \mathbf{K}' 也越靠近如圖 IV.6(b)，當氧鍵結達到一

個臨界值比率， \mathbf{K} 與 \mathbf{K}' 將在 \mathbf{M} 處合併如圖 IV.6(c)，此時在 Brillouin zone 的結構已經和原本石墨烯不同了，原本石墨烯在 Brillouin zone 是由一個六邊形組成，六個角由 \mathbf{K} 與 \mathbf{K}' 組成，當在臨界點時，Brillouin zone 已經變為一個菱形，四個角由 \mathbf{M} 組成。若氧鍵結持續增加，則石墨烯將從原本沒有能隙開始產生能隙如圖 IV.6(d)。

而在能態密度上也能觀察出相同的趨勢，圖 IV.7(a)為理論計算能態密度與能量的關係隨著氧鍵結增加的演進，依序為(紅色)此時能態密度與能量為線性關係，隨著氧含量的增加逐漸變為(黃色)、再變為(藍色)此時能態密度與能量已經不為線性關係，若氧含量繼續增加則為產生能隙的(綠色)、以及更大的能隙(橘色)，與圖 IV.7(b)實驗穿隧能譜的測量從沒有能隙(紅色、黃色、藍色實線)到產生能隙(從綠色虛線到灰色虛線)有相同的趨勢。

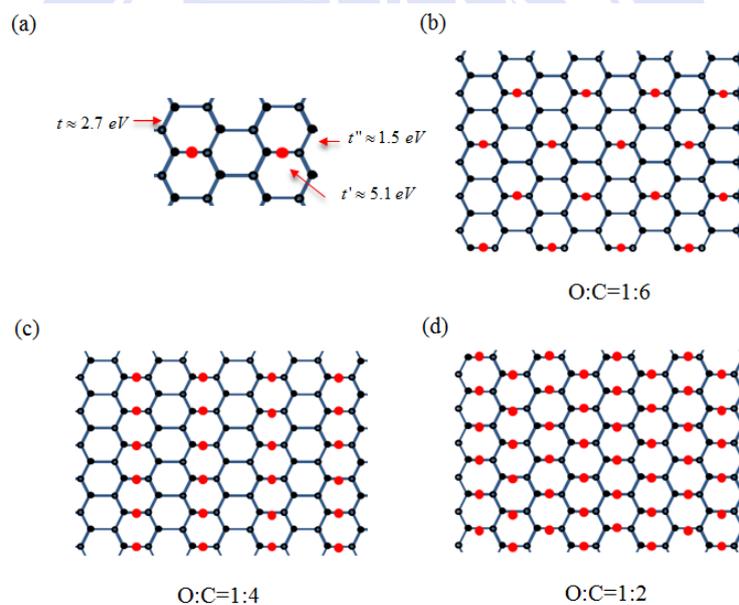


圖 IV.5 (a)紅色原子為氧原子、黑色原子為碳原子，電子在碳與碳之間的跳躍能量 $t \approx 2.7 \text{ eV}$ ，當受到氧原子鍵結的影響，電子的跳躍能量分別變為 $t' \approx 5.1 \text{ eV}$ 與 $t'' \approx 1.5 \text{ eV}$ 。(b)氧原子在 $\text{O:C}=1:6$ 的原子分佈。(c)氧原子在 $\text{O:C}=1:4$ 的原子分佈。(d)氧原子在 $\text{O:C}=1:2$ 的原子分佈。

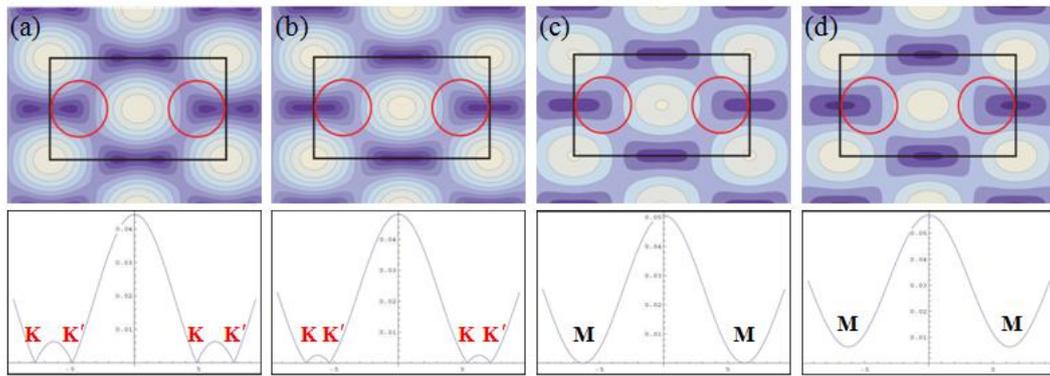


圖 IV.6 (a)還原氧化石墨烯在倒晶格空間的 Brillouin zone，當在低氧覆蓋率時，依然可以明顯看出石墨烯本質的能帶結構。(b)隨著氧原子的比率越高 K 與 K' 也越靠近。(c)直到臨界值時 K 與 K' 將在 M 處合併，這時的能帶結構已經和本質石墨烯不同。(d)當氧的比率繼續增加時，則產生能隙。

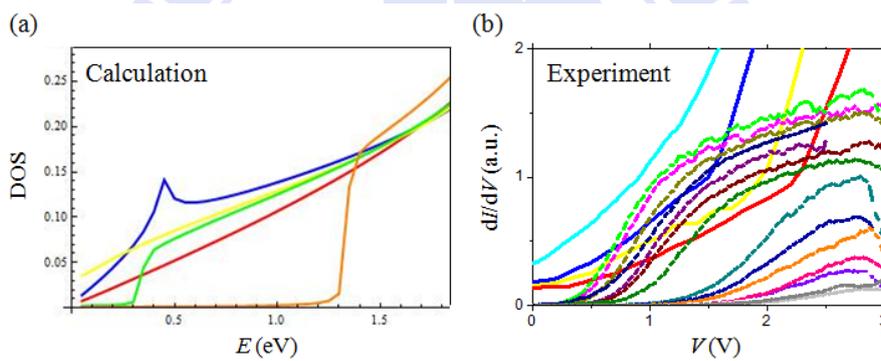


圖 IV.7 (a)理論計算能態密度與能量的關係隨著氧鍵結增加的演進，依序為(紅色)此時能態密度與能量為線性關係，隨著氧含量的增加逐漸變為(黃色)、再變為(藍色)此時能態密度與能量已經不為線性關係，若氧含量繼續增加則為產生能隙的(綠色)、以及(橘色)。(b)實驗穿隧能譜的測量，從沒有能隙(紅色、黃色、藍色實線)到產生能隙(從綠色虛線到灰色虛線)。

V. 結論

本研究涵蓋了探討導電特性最好的石墨烯到近乎絕緣體的氧化石墨烯，利用電子束微影技術完成電子元件以及直流電訊號的分析。

第 II 章從電性上探討石墨烯與金屬電極接面的電性傳輸。在 5 K 到 300 K 的溫度區間，比較實驗數據與幾種可能的傳輸機制理論，並確認熱擾致誘發穿隧理論(Fluctuation Induced Tunneling Conduction)可以解釋接面電阻的傳輸行為，這隱含有一絕緣體存在石墨烯與金屬電極之中，透過擬合參數的計算，估計出等效能障的寬度以及穿隧面積的大小與接面電阻的關係，並由傳輸模型得知要有效的降低接面電阻，必須減小金屬電極上的金屬團簇。

第 III 章利用穿隧結(Tunneling junction)結構探討還原氧化石墨烯不同厚度造成的能帶結構差異，多層的穿隧電導只是單層的結果與層數的線性疊加。比較單層還原氧化石墨烯大範圍的穿隧能譜與完美石墨烯的差異，並利用外加電場調控費米能階與狄拉克點的能量差，估計考慮無序結構的單層還原氧化石墨烯的費米速度。

第 IV 章進一步同時探討單層還原氧化石墨烯的還原程度對電荷傳輸以及能態密度的影響，隨著殘留氧官能基的比率升高，由二維變程跳躍傳輸的擬合參數跳躍能量在氧含量 15% 有一明顯轉折，此時穿隧能譜亦同時觀察到還原氧化石墨烯由沒有能隙的半金屬態轉變為具有能隙的絕緣態。利用 Tight-binding 理論計算石墨烯的能態密度與能帶結構由低氧鍵結比率到高氧鍵結比率的變化，比較理論計算與實驗的結果，提出在微觀尺度碳原子與氧原子的鍵結模型，並解釋還原氧化石墨烯從半金屬態到絕緣態其能帶結構的演進。

VI. 理論補充資料

VI.i. 熱擾致穿隧傳輸(FITC)

熱擾致穿隧傳輸為 P. Sheng 在 1978 提出的理論[60]，此模型為一絕緣層在面積 A 相距 w 的兩平行金屬板之間，若考慮一對稱且近似到第一階修正項，其位障可用(式 1)描述。當施加一電場 E 於此介面上，由於受到電場的影響，造成位障降低與變薄。利用 WKB 近似法可將穿隧電流密度 j 表示如(式 2)，其中 $\chi = (2mV_0 / \hbar^2)^{1/2}$ 為穿隧常數、 m 為電子質量、 $E_0 = 4V_0 / ew$ 及 j_0 為一溫度與電場的弱相關常數。

$$V(x) = V_0 - (4V_0 / w^2)x^2 \quad (\text{式 1})$$

$$j(E) = j_0 \exp \left[-\frac{\pi\chi w}{2} \left(\frac{|E|}{E_0} - 1 \right)^2 \right], \quad |E| < E_0 \quad (\text{式 2})$$

產生電場的來源有兩種，一種是外加電場 E_A ，另一種為熱擾致電場 E_T 。熱擾致電壓 V_T 正比於溫度除以電容的平方根如(式 3)表示，其中 k_B 為波茲曼常數、接面電容 $C = A / 4\pi w$ 。當接面電容 C 微小時，熱擾致電壓 V_T 就會顯著，造成相當大的熱擾致電場 E_T ，因此，通過接面的總電場可以表示如(式 4)。

$$V_T = (k_B T / C)^{1/2} \quad (\text{式 3})$$

$$E = E_A + E_T \quad (\text{式 4})$$

然而熱擾致電場 E_T 有可能與外加電場 E_A 同方向或反方向，所以，淨穿隧電流可表示如(式 5)，其所對應的局部電導(partial conductivity)如(式 6)。而接面的電導 σ 為所有熱的平均如(式 7)所示，其中機率 $P(E_A)$ 為波茲曼因子如(式 8)，接面體積 $u = wA / 8\pi$ 。

$$\Delta j = j(E_A + E_T) - j(E_A - E_T) \quad (\text{式 } 5)$$

$$\Sigma(E_T) = \lim_{E_A \rightarrow 0} \frac{\Delta j}{E_A} = 2 \frac{dj(E_T)}{dE_T} \quad (\text{式 } 6)$$

$$\sigma = \int_0^\infty P(E_T) \Sigma(E_T) dE_T \quad (\text{式 } 7)$$

$$P(E_T) = \exp(-uE_T^2 / k_B T) \quad (\text{式 } 8)$$

將(式 5)與(式 6)帶入(式 7)並完成積分即可得到界面電導 σ 如(式 9)，其中 T_1 與 T_0 為特徵溫度分別如(式 10)(式 11)。(式 9)-(式 11)為熱擾致穿隧傳輸電導對溫度的關係式，當考慮 T 遠小於 T_0 的極限時，其電導為與溫度無關的穿隧一拋物線能障行為如(式 12)；當考慮 T 遠大於 T_0 的極限時，其電導則回到活化能為 uE_0^2 的熱活化傳輸如(式 13)。

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-T_1 / (T + T_0)] \quad (\text{式 } 9)$$

$$T_1 = uE_0^2 / k_B \quad (\text{式 } 10)$$

$$T_0 = 2uE_0^2 / \pi\chi w k_B \quad (\text{式 } 11)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\pi\chi w / 2) \quad (\text{式 } 12)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-uE_0^2 / k_B T) \quad (\text{式 } 13)$$

VI.ii. 變程跳躍傳輸(Mott VRH)

變程跳躍傳輸最早是由 N. F. Mott 在 1968 提出[61]，這個理論主要用於解釋電子在侷限態之間的跳躍其電導與溫度的關係。當一在費米能階附近的電子受到熱能幫助而在不同侷限態間跳躍，其跳躍機率如(式 14 表示)， ν_{ph} 為電子與聲子的耦合強度， $\exp\left(-2\frac{R}{\xi}\right)$ 為不同態之間其波的耦合強度，其中 R 與 ξ 分別為跳躍距離與侷限長度，最後 $\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$ 則表示了不同能態之間能量差的波茲曼因子。

$$P = v_{ph} \exp\left(-2\frac{R}{\xi}\right) \times \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (\text{式 14})$$

考慮在費米能階附近，距離為 R 的球體，其所包含單位能量的態數 Ξ 如(式 15)所示， $N(E_F)$ 為態密度。若考慮在跳躍距離 R 內，有最低的活化能 ΔE ，則此活化能如(式 16)所示

$$\Xi = (4\pi/3)R^3 \times N(E_F) \quad (\text{式 15})$$

$$\Delta E = \frac{1}{(4\pi/3)R^3 \times N(E_F)} \quad (\text{式 16})$$

當考慮發生最大跳躍機率時，即利用(式 16)帶入(式 14)以及(式 14)對距離 R 微分有極值，則可以得到當 $R = (3\xi/2\pi N(E_F)k_B T)^{1/4}$ 時， $\exp\left(-2\frac{R}{\xi}\right)$ 有最大機率如(式 17)與(式 18)所示。

$$P \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \quad (\text{式 17})$$

$$T_0 = \frac{24}{\pi k_B \xi^3 N(E_F)} \quad (\text{式 18})$$

由於導電度 σ 正比於電子跳躍機率，因此，可以知道其電導與溫度的關係如(式 19)，其中(式 19)又稱三維的 Mott 變程跳躍傳輸理論，更通用的表示式如(式 20)，其參數 d 等於 1、2、3 分別對應到一維、二維、三維系統。

$$\sigma \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \quad (\text{式 19})$$

$$\sigma \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/(1+d)}\right] \quad (\text{式 20})$$

VI.iii. 穿隧能譜理論(STS)

平面的穿隧問題可以利用 Bardeen 的穿隧理論來解釋[62]，當兩電極的距離很遠時，電極上的電子分別可以用 Schrodinger equation 如(式 21)表示。然而，當兩電極靠的足夠近如圖 VI.1 所示，由於電極 A 與電極 B 的波函數互相耦合，造成電極 A 的電子有一定的機率躍遷到電極 B 上，所造成的穿隧電流大小與兩電極的態密度 $\rho_A(E)$ 、 $\rho_B(E)$ 及

外加偏壓 V 造成費米能階差有關，若考慮了所有的能量範圍，其穿隧電流值 I 如(式 22-24) 表示， $f(E)$ 與 $M_{\mu\nu}$ 分別為分佈函數及穿隧矩陣， φ_μ 與 χ_ν 為(式 21)中不隨時變的波函數。

$$i\hbar \frac{\partial \psi_A}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U_A \right] \psi_A \quad \text{與} \quad i\hbar \frac{\partial \psi_B}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U_B \right] \psi_B \quad (\text{式 21})$$

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \left[f(E_F - eV + \varepsilon) \rho_A(E_F - eV + \varepsilon) \rho_B(E_F + \varepsilon) |M_{\mu\nu}|^2 \right] d\varepsilon \quad (\text{式 22})$$

$$f(E) = (1 + \exp[(E - E_F) / k_B T])^{-1} \quad (\text{式 23})$$

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{z=z_0} \left[\varphi_\mu \frac{\partial \chi_\nu^*}{\partial z} - \chi_\nu^* \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial z} \right] dx dy \quad (\text{式 24})$$

當溫度很低時，可以將分佈函數 $f(E)$ 近似於一個階梯函數，此時，(式 22)可以簡化成(式 25)。由(式 25)得到的穿隧電流公式為外加一偏壓到對稱的系統，下面我們將考慮在非對稱的系統中如圖 VI.2 所示，其穿隧電流值可以改寫為如(式 26-27)。一般 $\kappa_0 \sim 11 \text{ nm}^{-1}$ 、 $\bar{\phi} \sim 5 \text{ eV}$ ，由於 $M(\varepsilon)$ 裡指數項的關係，正偏壓部分對(式 26)的積分是較負偏壓部分更為顯著。

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \rho_A(E_F - eV + \varepsilon) \rho_B(E_F + \varepsilon) |M|^2 d\varepsilon \quad (\text{式 25})$$

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\frac{1}{2}eV}^{\frac{1}{2}eV} \rho_S(E_F + \frac{1}{2}eV + \varepsilon) \rho_T(E_F - \frac{1}{2}eV + \varepsilon) |M(\varepsilon)|^2 d\varepsilon \quad (\text{式 26})$$

$$M(\varepsilon) = M(0) \exp\left(\frac{\kappa_0 \varepsilon s}{2\bar{\phi}}\right) \quad \kappa_0 = \frac{\sqrt{2m\bar{\phi}}}{\hbar} \quad (\text{式 27})$$

如果我們考慮一極限例子，當 s 很大時，穿隧電流主要的貢獻皆發生於 $\varepsilon \sim eV/2$ ，在這樣的情況下，穿隧電導可以近似如(式 28)。當施加一正偏壓 V 於樣品時，穿隧電導正比於樣品在能量 $E = E_F + eV$ 的未佔據態密度與探針在能量 $E = E_F$ 上的已佔據態密度的乘積；反之，若施加一負偏壓於樣品時，穿隧電導正比於樣品在能量 $E = E_F - eV$ 的已佔據態密度與探針在能量 $E = E_F$ 上的未佔據態密度的乘積。如果碳針在費米能

階附近的態密度變化不大，即 $\rho_T(E_F) = \text{const}$ ，所造成穿隧電導的差異則由樣品的態密度主導。換句話說，利用這種方式，便能探測樣品在不同能量區間其態密度的變化。

$$\left(\frac{dI}{dU}\right)_{U=V} \approx \rho_S(E_F + eV)\rho_T(E_F) \quad (\text{式 28})$$

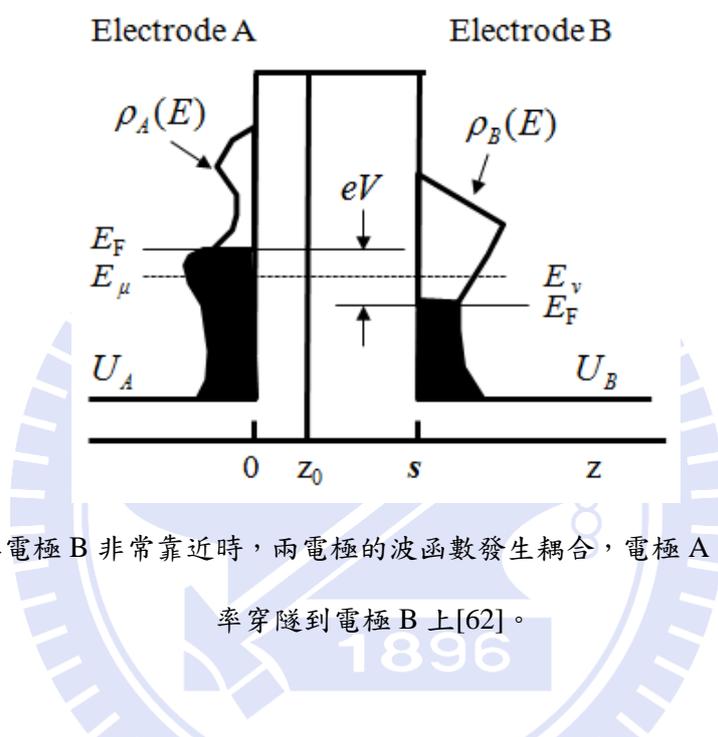


圖 VI.1 電極 A 與電極 B 非常靠近時，兩電極的波函數發生耦合，電極 A 上的電子有一定的機率穿隧到電極 B 上[62]。

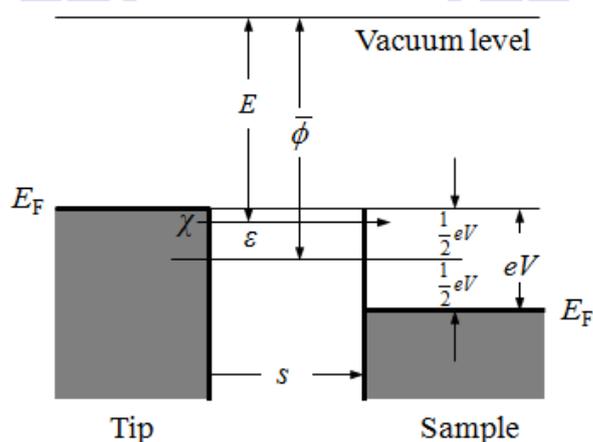


圖 VI.2 施加一正偏壓 V 於樣品上，電子由探針上的已佔據態穿隧到樣品上的未佔據態[62]。

VII. 参考文献

- [1] K. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, and A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [3] A. C. Neto, F. Guinea, N. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [4] G. Li, A. Luican, and E. Y. Andrei, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 176804 (2009).
- [5] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [6] J. P. Hobson, and W. A. Nierenberg, *Phys. Rev.* **89**, 662 (1953).
- [7] B. C. Brodie, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **149**, 249 (1859).
- [8] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4477 (1998).
- [9] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, and I. Dékány, *Chem. Mater.* **18**, 2740 (2006).
- [10] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, and A. Zettl, *Adv. Mater.* **22**, 4467 (2010).
- [11] C. Gómez-Navarro, J. C. Meyer, R. S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern, and U. Kaiser, *Nano Lett.* **10**, 1144 (2010).
- [12] D. Pandey, R. Reifengerger, and R. Piner, *Surf. Sci.* **602**, 1607 (2008).
- [13] D. Pacilé, J. Meyer, A. Fraile Rodríguez, M. Papagno, C. Gomez-Navarro, R. Sundaram, M. Burghard, K. Kern, C. Carbone, and U. Kaiser, *Carbon* **49**, 966 (2011).
- [14] J. H. Chu, J. Kwak, S.-D. Kim, M. J. Lee, J. J. Kim, S.-D. Park, J.-K. Choi, G. H. Ryu, K. Park, and S. Y. Kim, *Nat. Commun.* **5**, 1 (2014).
- [15] D. W. Boukhvalov, and M. I. Katsnelson, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10697 (2008).
- [16] J.-A. Yan, L. Xian, and M. Chou, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 086802 (2009).

- [17] A. Nourbakhsh, M. Cantoro, T. Vosch, G. Pourtois, F. Clemente, M. H. v. d. Veen, J. Hofkens, M. M. Heyns, S. D. Gendt, and B. F. Sels, *Nanotechnology* **21**, 435203 (2010).
- [18] H. Huang, Z. Li, J. She, and W. Wang, *J. Appl. Phys.* **111**, 054317 (2012).
- [19] A. Mathkar, D. Tozier, P. Cox, P. Ong, C. Galande, K. Balakrishnan, A. Leela Mohana Reddy, and P. M. Ajayan, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 986 (2012).
- [20] C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern, *Nano Lett.* **7**, 3499 (2007).
- [21] G. Eda, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. Kim, and M. Chhowalla, *J. Phys. Chem. C* **113**, 15768 (2009).
- [22] V. López, R. S. Sundaram, C. Gómez-Navarro, D. Olea, M. Burghard, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, and K. Kern, *Adv. Mater.* **21**, 4683 (2009).
- [23] G. Giovannetti, P. Khomyakov, G. Brocks, V. Karpan, J. Van den Brink, and P. Kelly, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026803 (2008).
- [24] E. J. Lee, K. Balasubramanian, R. T. Weitz, M. Burghard, and K. Kern, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 486 (2008).
- [25] F. Xia, V. Perebeinos, Y.-m. Lin, Y. Wu, and P. Avouris, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 179 (2011).
- [26] V. Nagareddy, I. Nikitina, D. Gaskill, J. Tedesco, R. Myers-Ward, C. Eddy, J. Goss, N. Wright, and A. Horsfall, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 073506 (2011).
- [27] K. N. Parrish, and D. Akinwande, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 183505 (2011).
- [28] H. Xu, S. Wang, Z. Zhang, Z. Wang, H. Xu, and L.-M. Peng, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 103501 (2012).
- [29] W. N. Hansen, and K. B. Johnson, *Surf. Sci.* **316**, 373 (1994).
- [30] S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, and E. Rossi, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 407 (2011).
- [31] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Nat. Phys.* **3**, 36 (2007).
- [32] T. Ohta, A. Bostwick, J. L. McChesney, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206802 (2007).
- [33] M. Sprinkle, D. Siegel, Y. Hu, J. Hicks, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F.

Bertran, S. Vizzini, H. Enriquez, S. Chiang, P. Soukiassian, C. Berger, W. A. de Heer, A. Lanzara, and E. H. Conrad, Phys. Rev. Lett. **103**, 226803 (2009).

[34] C. Coletti, C. Riedl, D. S. Lee, B. Krauss, L. Patthey, K. von Klitzing, J. H. Smet, and U. Starke, Phys. Rev. B **81**, 235401 (2010).

[35] Y. Zhang, V. W. Brar, F. Wang, C. Girit, Y. Yayon, M. Panlasigui, A. Zettl, and M. F. Crommie, Nat. Phys. **4**, 627 (2008).

[36] C. Zeng, M. Wang, Y. Zhou, M. Lang, B. Lian, E. Song, G. Xu, J. Tang, C. Torres, and K. L. Wang, Appl. Phys. Lett. **97**, 032104 (2010).

[37] S. Hacoen-Gourgy, I. Diamant, B. Almog, Y. Dubi, and G. Deutscher, Appl. Phys. Lett. **99**, 172108 (2011).

[38] C. E. Malec, and D. Davidović, J. Appl. Phys. **109**, 064507 (2011).

[39] C. E. Malec, and D. Davidović, Phys. Rev. B **84**, 121408 (2011).

[40] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, Nature **442**, 282 (2006).

[41] K. Ziegler, B. Dóra, and P. Thalmeier, Phys. Rev. B **79**, 235431 (2009).

[42] A. K. Geim, and K. S. Novoselov, Nat. Mater. **6**, 183 (2007).

[43] S. Y. Zhou, G. H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D. H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and A. Lanzara, Nat. Mater. **6**, 770 (2007).

[44] J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. Liu, A. F. Morpurgo, and L. M. K. Vandersypen, Nat. Mater. **7**, 151 (2008).

[45] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, and F. Wang, Nature **459**, 820 (2009).

[46] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai, Science **319**, 1229 (2008).

[47] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, Science **320**, 356 (2008).

[48] H. Liu, Y. Liu, and D. Zhu, J. Mater. Chem. **21**, 3335 (2011).

[49] B. Wunsch, F. Guinea, and F. Sols, New J. Phys. **10**, 103027 (2008).

- [50] G. Montambaux, F. Piéchon, J. N. Fuchs, and M. O. Goerbig, Phys. Rev. B **80**, 153412 (2009).
- [51] G. Montambaux, F. Piéchon, J. N. Fuchs, and M. O. Goerbig, Eur. Phys. J. B. **72**, 509 (2009).
- [52] V. M. Pereira, A. H. Castro Neto, and N. M. R. Peres, Phys. Rev. B **80**, 045401 (2009).
- [53] M. O. Goerbig, J. N. Fuchs, G. Montambaux, and F. Piéchon, Phys. Rev. B **78**, 045415 (2008).
- [54] L. Tarruell, D. Greif, T. Uehlinger, G. Jotzu, and T. Esslinger, Nature **483**, 302 (2012).
- [55] M. Bellec, U. Kuhl, G. Montambaux, and F. Mortessagne, Phys. Rev. Lett. **110**, 033902 (2013).
- [56] M. C. Rechtsman, J. M. Zeuner, Y. Plotnik, Y. Lumer, D. Podolsky, F. Dreisow, S. Nolte, M. Segev, and A. Szameit, Nature **496**, 196 (2013).
- [57] M. Polini, F. Guinea, M. Lewenstein, H. C. Manoharan, and V. Pellegrini, Nat. Nanotechnol. **8**, 625 (2013).
- [58] S.-T. Wang, Y.-F. Lin, Y.-C. Li, P.-C. Yeh, S.-J. Tang, B. Rosenstein, T.-H. Hsu, X. Zhou, Z. Liu, M.-T. Lin, and W.-B. Jian, Appl. Phys. Lett. **101**, 183110 (2012).
- [59] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, and M. Chhowalla, Adv. Funct. Mater. **19**, 2577 (2009).
- [60] P. Sheng, E. K. Sichel, and J. I. Gittleman, Phys. Rev. Lett. **40**, 1197 (1978).
- [61] N. F. Mott, and E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials* (Oxford University Press, 2012).
- [62] C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy* (Oxford University Press New York, 1993).