

東海大學電機工程學系
碩士論文

以大豆油或廢機油製備類石墨烯蕭
特基二極體元件之研究

**To Study on Graphene-like Schottky
Diode Device Made from Soybean
Oil or Waste Oil**

研究生：陳冠宇

指導教授：劉日新 博士

中華民國 107 年 7 月

東海大學電機工程學系碩士學位
考試委員審定書

電機工程學系研究所 陳冠宇 君所提之論文，

以大豆油或廢機油製備類石墨烯蕭特基二極體

元件之研究，經本考試委員會審查，符合碩士

資格標準。

學位考試委員會 召集人：王可文 (簽章)

委員：劉日新 ✓

蔣新元 ✓

王可文

中華民國 107 年 06 月 29 日

致謝

論文得以順利完成，最先要感謝的是指導教授劉日新老師，在學術思想與邏輯上給了我相當大的啟發，沒有您悉心的指導，就沒有這篇論文的誕生；謝謝您孜孜不倦的教導，也給予很多鼓勵，使我有動力繼續往前邁進；感謝口試委員王可文教授及苗新元教授地撥冗於論文口試時給予許多精闢的見解，使論文更加完善，學生在此敬上謝意。

在此，我還要感謝在一起愉快的度過研究生生活的電機系各位師長、學長姊、同儕與學弟妹與摯友們，正是由於你們的幫助和支持，我才能克服一個一個的困難和疑惑，直至本文的順利完成。

最後，感謝我的父母與妹妹，是我在遭遇挫折時的避風港，您們的一路相挺與無私付出，使我沒有後顧之憂，得以專心求學，順利取得學位。

碩士生涯告一段落，隨之而來的是更大、更艱鉅的挑戰。期望在未來的日子中，希望還能有您們的支持與鼓勵，有您們在，我就能更堅定的走下去！

摘要

本研究將大豆油及廢機油以高溫快速退火系統製成類石墨烯，並分以鎳片及鎳膜作為催化劑的研究、使用不同油量作為碳來源的研究，以及上述條件中具有半導體趨勢之樣品製作蕭特基二極體的研究。

第一種研究使用不同油量的廢機油，在高溫快速退火系統進行大氣下的 800°C 加熱，配合鎳片進行研究，發現樣品在 0.1g 及 0.2g 的油量中部分區域具有半導體趨勢及石墨烯的特性。

第二種研究則是使用不同油量的大豆油，在高溫快速退火系統進行大氣下的 800°C 加熱，配合鎳片進行研究，發現廢機油中的成分會影響樣品之特性。

第三種研究是使用不同油量的大豆油及廢機油，在高溫快速退火系統進行大氣下的 800°C 加熱，配合鎳膜進行研究，發現樣品在 0.05g 油量下的樣品具有半導體趨勢及石墨烯的特性。

第四種研究是在上述條件中具有半導體趨勢樣品上以濺鍍金屬的方式，製作成 MS 二極體量測，部分樣品有良好的 IV 及 CV 曲線，則部分樣品推測是利用膠帶剝離石墨烯脫離鎳片時，使其破碎，故並未量測出 MS 二極體之特性

關鍵字：類石墨烯、爐管、MS 二極體

Summary

In this research, soybean oil and wasted engine oil are made into graphene-like materials by high-temperature rapid annealing system, and nickel and nickel films are used as catalysts. Moreover, this research uses different oil quantities as carbon sources. The samples with semiconductor behavior in the above conditions are made into the research of the Schottky diode.

In the first research, different amount of used engine oil are heated at 800 degree C in a high temperature rapid thermal annealing system, with a nickel plate. Some region of samples in 0.1g and 0.2g oil are found to have the semiconductor behavior and the characteristics of the graphite-like.

In the second research, different amount of soybean oil are heated at 800 degree C in a high temperature rapid thermal annealing system, with a nickel plate. It was found that the components in the used oil will affect the characteristics of the sample.

The third study used different oils of soybean oil and waste engine oil in a high-temperature rapid annealing system for 800 ° C heating in the atmosphere. With nickel film, we found that samples with a sample of 0.05g oil have semiconductor and graphite-like behaviors.

The fourth research is to use sputtering metal method on the semiconductor behavior samples under above conditions to make MS diode for measurement. Some samples have good IV and CV curves. However, a few samples are presumed to be broken when graphene-like is stripped from the nickel sheet by tape. As the result, the characteristics of these MS diode are not observed.

Keywords: graphene-like, boiler tube, MS diode

目錄

第一章 緒論.....	1
1.1 石墨烯.....	1
1.2 石墨烯的特性.....	2
1.3 石墨烯的製備方法.....	2
1.3.1 機械剝離法.....	3
1.3.2 碳化矽磊晶法.....	3
1.3.3 氧化還原法.....	3
1.3.4 化學氣相沉積法.....	4
1.4 研究動機.....	4
第二章 文獻回顧.....	5
2.1 石墨烯製備.....	5
2.2 石墨烯的性質.....	7
2.2.1 力學特性.....	7
2.2.2 電學特性.....	7
2.3 金屬半導體界面簡介.....	7
2.3.1 歐姆接觸.....	8
2.3.2 蕭特基接觸.....	11
2.4 界面電容.....	12
第三章 實驗架構與量測儀器介紹.....	13
3.1 實驗架構.....	13
3.2 實驗樣品製備.....	15
3.2.1 石墨烯的製備.....	15
3.2.2 金屬-半導體界面二極體製作.....	17
3.3 電性量測.....	17
3.3.1 四點量測[9][10][11].....	17
3.3.2 霍爾量測[12].....	21
3.3.3 高低溫電阻率四點量測.....	23

3.3.4 拉曼光譜.....	24
第四章 實驗結果與討論.....	27
4.1 大豆油及鎳片製作類石墨烯.....	27
4.1.1 距離及油量的變因對大豆油製作類石墨烯的影響.....	28
4.1.2 距離及油量對大豆油製作類石墨烯之 EDS 及 SEM 分析.....	35
4.1.3 距離及油量對大豆油製作類石墨烯之拉曼光譜分析.....	43
4.2 廢機油及鎳片製作類石墨烯.....	46
4.2.1 距離及油量對廢機油製作類石墨烯.....	47
4.2.2 距離及油量對廢機油製作類石墨烯之 EDS 及 SEM 分析.....	54
4.2.3 距離及油量對大豆油製作類石墨烯之拉曼光譜分析.....	63
4.3 油的種類及鎳膜製作類石墨烯.....	66
4.3.1 油的種類及油量製作類石墨烯.....	67
4.3.2 油的種類及油量製作類石墨烯之 EDS 及 SEM 分析.....	72
4.3.3 油的種類及油量製作類石墨烯之拉曼光譜分析.....	77
4.4 金屬對類石墨烯製作 MS 二極體.....	78
4.4.1 金屬對類石墨烯製作之 MS 二極體 IV 及 CV 量測.....	78
4.4.2 濺鍍金屬在大豆油鎳片樣品製作之 MS 二極體 IV 及 CV 量測.....	80
4.4.3 濺鍍金屬在廢機油鎳片樣品製作之 MS 二極體 IV 及 CV 量測.....	84
4.4.3 濺鍍金屬在大豆油及廢機油鎳膜樣品製作之 MS 二極體 IV 及 CV 量測.....	90
第五章 結論及未來發展.....	97
5.1 結論.....	97
5.2 未來發展.....	98
參考文獻.....	99

圖目錄

圖 1-1 碳的同素異形體晶體結構.....	1
圖 2-1 研究團隊能於一般大氣中，把大豆油加熱，並在鎳金屬片上生成石墨烯薄膜.....	6
圖 2-2 歐姆接觸或蕭特基位能障形成於金屬與 p 型半導體相接觸	10
圖 2-3 歐姆接觸或蕭特基勢壘形成於金屬與 n 型半導體相接觸[7].....	11
圖 3-1 實驗流程架構.....	14
圖 3-2 快速退火爐管控制器.....	15
圖 3-3 快速退火爐管.....	16
圖 3-4 快速退火爐管反應示意圖，途中黃色為大豆油放置區域，紫色為鎳片放置區域.....	16
圖 3-5 實驗過程溫度示意圖.....	16
圖 3-6 四點量測示意圖.....	18
圖 3-7 霍爾效應示意圖.....	21
圖 3-8 (a)Van der pauw 所建議之樣品形狀(b)一般量測用之樣品形狀	22
圖 3-9 霍爾量測系統之電磁鐵及自行開發之量測治具.....	23
圖 3-11 三維顯微拉曼光譜影像系統.....	26
圖 3-12 能接圖表示出不同的能接相對應的拉曼訊號。線的粗細大置成比例約略描述訊號的大小。	26
圖 4-1 大豆油及鎳片製作類石墨烯流程圖.....	27
圖 4-2 0.05g 大豆油依不同距離下的電阻率對溫度變化.....	28
圖 4-3 0.1g 大豆油依不同距離下的電阻率對溫度變化.....	29
圖 4-4 0.2g 大豆油依不同距離下的電阻率對溫度變化.....	29
圖 4-5 0.05g 大豆油依不同距離下的電阻率.....	30
圖 4-6 0.05g 大豆油依不同距離下的載子濃度.....	30
圖 4-7 0.05g 大豆油依不同距離下的載子遷移率.....	31
圖 4-8 0.1g 大豆油依不同距離下的電阻率.....	31
圖 4-9 0.1g 大豆油依不同距離下的載子濃度.....	32
圖 4-10 0.1g 大豆油依不同距離下的載子遷移率.....	32
圖 4-11 0.2g 大豆油依不同距離下的電阻率.....	33
圖 4-12 0.2g 大豆油依不同距離下的載子遷移率.....	33
圖 4-13 0.2g 大豆油依不同距離下的載子遷移率.....	34
圖 4-14 0.05g 大豆油區域一之樣品 EDS 圖及 SEM 圖.....	35
圖 4-15 0.05g 大豆油區域二之樣品 EDS 圖及 SEM 圖.....	35
圖 4-16 0.05g 大豆油區域三之樣品 EDS 圖及 SEM 圖.....	36
圖 4-17 0.05g 大豆油區域四之樣品 EDS 圖及 SEM 圖.....	36

圖 4-18	0.05g 大豆油區域五之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	36
圖 4-19	0.05g 大豆油不同區域碳及鎳的中量百分濃度	37
圖 4-20	0.1g 大豆油區域一之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	37
圖 4-21	0.1g 大豆油區域二之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	38
圖 4-22	0.1g 大豆油區域三之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	38
圖 4-23	0.1g 大豆油區域四之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	38
圖 4-24	0.1g 大豆油區域五之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	39
圖 4-25	0.1g 大豆油不同區域碳及鎳的中量百分濃度	39
圖 4-26	0.2g 大豆油區域一之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	40
圖 4-27	0.2g 大豆油區域二之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	40
圖 4-28	0.2g 大豆油區域三之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	40
圖 4-29	0.2g 大豆油區域四之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	41
圖 4-30	0.2g 大豆油區域五之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	41
圖 4-31	0.2g 大豆油不同區域碳及鎳的中量百分濃度	42
圖 4-32	0.2g 大豆油區域一高倍率下所發現	42
圖 4-33	0.05g 大豆油不同區域之拉曼光譜	43
圖 4-34	0.1g 大豆油不同區域之拉曼光譜	44
圖 4-35	0.2g 大豆油不同區域之拉曼光譜	44
圖 4-36	大豆油鎳片樣品中個油量各區域特性圖	45
圖 4-37	廢機油及鎳片製作類石墨烯流程圖	46
圖 4-38	0.05g 廢機油依不同距離下的電阻率對溫度變化	47
圖 4-39	0.1g 廢機油依不同距離下的電阻率對溫度變化	48
圖 4-40	0.2g 廢機油依不同距離下的電阻率對溫度變化	48
圖 4-41	0.05g 廢機油依不同距離下的電阻率	49
圖 4-42	0.05g 廢機油依不同距離下的載子濃度	49
圖 4-43	0.05g 廢機油依不同距離下的載子遷移率	50
圖 4-44	0.1g 廢機油依不同距離下的電阻率	50
圖 4-45	0.1g 廢機油依不同距離下的載子濃度	51
圖 4-46	0.1g 廢機油依不同距離下的載子遷移率	51
圖 4-47	0.2g 廢機油依不同距離下的電阻率	52
圖 4-48	0.2g 廢機油依不同距離下的載子濃度	52
圖 4-49	0.2g 廢機油依不同距離下的載子遷移率	53
圖 4-50	0.05g 大豆油區域一之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	54
圖 4-51	0.05g 廢機油區域二之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	54
圖 4-52	0.05g 廢機油區域三之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	55
圖 4-53	0.05g 廢機油區域四之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	55
圖 4-54	0.05g 廢機油區域五之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	55
圖 4-55	0.05g 廢機油不同區域碳及鎳的中量百分濃度	56

圖 4-56	0.1g 廢機油區域一之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	56
圖 4-57	0.1g 廢機油區域二之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	57
圖 4-58	0.1g 廢機油區域三之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	57
圖 4-59	0.1g 廢機油區域四之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	57
圖 4-60	0.1g 廢機油區域五之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	58
圖 4-61	0.1g 廢機油不同區域碳及鎳的中量百分濃度	58
圖 4-62	0.2g 廢機油區域一之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	59
圖 4-63	0.2g 廢機油區域二之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	59
圖 4-64	0.2g 廢機油區域三之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	59
圖 4-65	0.2g 廢機油區域四之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	60
圖 4-66	0.2g 廢機油區域五之樣品 EDS 圖及 SEM 圖	60
圖 4-67	0.2g 廢機油不同區域碳及鎳的中量百分濃度	61
圖 4-68	0.2g 廢機油區域二高倍率下所發現	61
圖 4-69	0.2g 廢機油區域四高倍率下所發現	62
圖 4-70	0.05g 廢機油不同區域之拉曼光譜	63
圖 4-71	0.1g 廢機油不同區域之拉曼光譜	64
圖 4-72	0.2g 廢機油不同區域之拉曼光譜	64
圖 4-73	廢機油鎳片樣品中個油量各區域特性圖	65
圖 4-74	不同油類及鎳膜製作類石墨烯流程图	66
圖 4-75	大豆油鎳膜依不同油量下的電阻率對溫度變化	67
圖 4-76	廢機油鎳膜依不同油量下的電阻率對溫度變化	68
圖 4-77	大豆油鎳膜依不同油量下的電阻率	69
圖 4-78	大豆油鎳膜依不同油量下的載子濃度	69
圖 4-79	大豆油鎳膜依不同油量下的載子遷移率	70
圖 4-80	廢機油鎳膜依不同油量下的電阻率	70
圖 4-81	廢機油鎳膜依不同油量下的載子濃度	71
圖 4-82	大豆油鎳膜依不同油量下的載子遷移率	71
圖 4-83	0.05g 大豆油鎳膜	72
圖 4-84	0.075g 大豆油鎳膜	73
圖 4-85	0.075g 大豆油鎳膜在高倍率下所發現	73
圖 4-86	0.1g 大豆油鎳膜	74
圖 4-87	0.05g 廢機油鎳膜	74
圖 4-88	0.05g 廢機油鎳膜在高倍率下所發現	75
圖 4-89	0.1g 廢機油鎳膜	75
圖 4-90	0.2g 廢機油鎳膜	76
圖 4-91	大豆油鎳膜在不同油量下之拉曼光譜	77
圖 4-92	廢機油鎳膜在不同油量下之拉曼光譜	77
圖 4-93	油的種類及鎳膜樣品中各油量特性	78

圖 4-94 類石墨烯結構圖.....	79
圖 4-95 左為蕭特機界面之 I-V 曲線，右為歐姆界面之 I-V 曲線.....	79
圖 4-96 Pt 對 0.1g 大豆油鎳片樣品之 I-V 圖.....	80
圖 4-97 Pt 對 0.1g 大豆油鎳片樣品之 C-V 圖.....	80
圖 4-98 Ti 對 0.1g 大豆油鎳片樣品之 I-V 圖.....	81
圖 4-99 Ti 對 0.1g 大豆油鎳片樣品之 C-V 圖.....	81
圖 4-100 Pt 對 0.2g 大豆油鎳片樣品之 I-V 圖.....	81
圖 4-101 Pt 對 0.2g 大豆油鎳片樣品之 C-V 圖.....	82
圖 4-102 Ti 對 0.2g 大豆油鎳片樣品之 I-V 圖.....	82
圖 4-103 Ti 對 0.2g 大豆油鎳片樣品之 C-V 圖.....	83
圖 4-104 Pt 對 0.05g 廢機油鎳片樣品之 I-V 圖.....	84
圖 4-105 Pt 對 0.05g 廢機油鎳片樣品之 C-V 圖.....	84
圖 4-106 Ti 對 0.05g 廢機油鎳片樣品之 I-V 圖.....	85
圖 4-107 Ti 對 0.05g 廢機油鎳片樣品之 C-V 圖.....	85
圖 4-108 Pt 對 0.1g 廢機油鎳片樣品之 I-V 圖.....	85
圖 4-109 Pt 對 0.1g 廢機油鎳片樣品之 C-V 圖.....	86
圖 4-110 Ti 對 0.1g 廢機油鎳片樣品之 I-V 圖.....	86
圖 4-111 Ti 對 0.1g 廢機油鎳片樣品之 C-V 圖.....	86
圖 4-112 Pt 對 0.2g 廢機油鎳片樣品之 I-V 圖.....	87
圖 4-113 Pt 對 0.2g 廢機油鎳片樣品之 C-V 圖.....	87
圖 4-114 Ti 對 0.2g 廢機油鎳片樣品之 I-V 圖.....	87
圖 4-115 Ti 對 0.2g 廢機油鎳片樣品之 C-V 圖.....	88
圖 4-116 大豆油及廢機油與鎳片製作之樣品濺鍍 Ti 之 I-V 量測.....	89
圖 4-117 Pt 對 0.05g 大豆油鎳膜樣品之 I-V 圖.....	90
圖 4-118 Ti 對 0.05g 大豆油鎳膜樣品之 I-V 圖.....	90
圖 4-119 Ti 對 0.05g 大豆油鎳膜樣品之 C-V 圖.....	91
圖 4-120 Pt 對 0.075g 大豆油鎳膜樣品之 I-V 圖.....	91
圖 4-121 Pt 對 0.075g 大豆油鎳膜樣品之 C-V 圖.....	91
圖 4-122 Ti 對 0.075g 大豆油鎳膜樣品之 I-V 圖.....	92
圖 4-123 Ti 對 0.075g 大豆油鎳膜樣品之 C-V 圖.....	92
圖 4-124 大豆油與鎳膜製作之樣品濺鍍 Ti 之 C-V 量測.....	93
圖 4-125 Pt 對 0.05 廢機油鎳膜樣品之 I-V 圖.....	93
圖 4-126 Pt 對 0.05 廢機油鎳膜樣品之 C-V 圖.....	93
圖 4-127 Ti 對 0.05 廢機油鎳膜樣品之 I-V 圖.....	94
圖 4-128 Ti 對 0.05 廢機油鎳膜樣品之 C-V 圖.....	94
圖 4-129 Pt 對 0.2 廢機油鎳膜樣品之 I-V 圖.....	94
圖 4-130 Pt 對 0.2 廢機油鎳膜樣品之 C-V 圖.....	95
圖 4-131 Ti 對 0.2 廢機油鎳膜樣品之 I-V 圖.....	95

圖 4-132 Ti 對 0.2 廢機油鎳膜樣品之 C-V 圖.....95
圖 4-133 廢機油與鎳膜製作之樣品濺鍍 Ti 之 I-V 量測.....96



第一章 緒論

1.1 石墨烯

石墨烯 (Graphene) 是由碳原子以 sp^2 鍵結組成六角型呈蜂巢晶格的平面二維結構，此外石墨烯可以呈現不同結構型態，碳的同素異形體晶體結構包含零維的巴克球(Buckyball)、一維的奈米碳管(Carbon Nanotubes, CNTs)、二維的石墨烯(Graphene)及三維的鑽石及石墨(Diamond and Graphite)，如圖 1.1[1]所示。

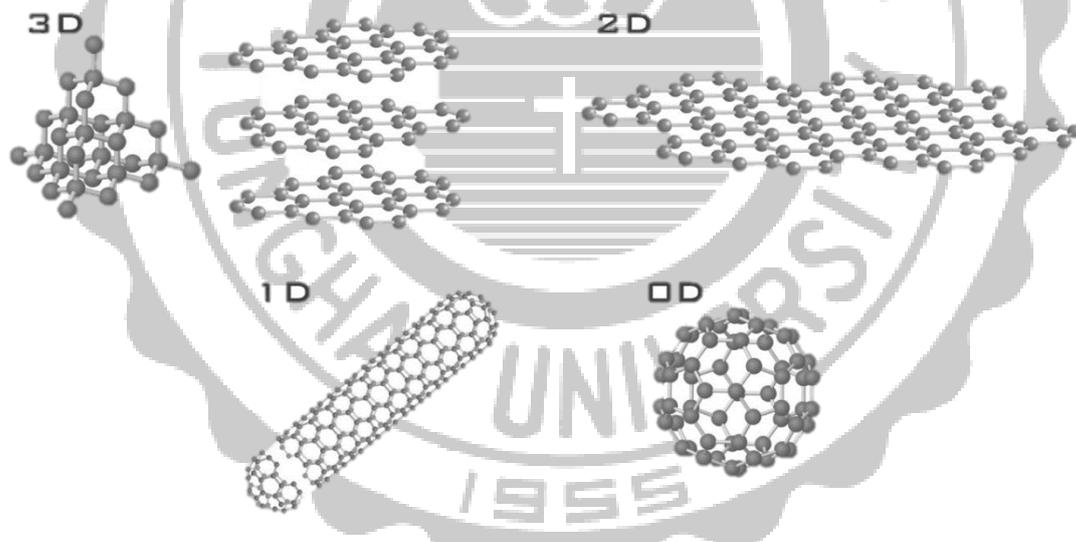


圖 1-1 碳的同素異形體晶體結構

石墨烯起初是由 P. R. Wallace 在 1947 年計算出石墨烯的電子結構以及其特殊的線性色散特性[2]。但那時的科學家們認為根據熱力學的增熵原理，任何二維結構只能存在絕對零度，在有限溫度下無法穩定存在，所以當時認為石墨烯是理論上存在的。後來在 2004 年，

由英國的曼徹斯特大學的物理學家 A. K. Geim 和 K. S. Novoselov 在實驗中得到單層石墨烯，使得這理論得到證實。其相關的石墨烯的論文也在 2004 年發表[3]。

1.2 石墨烯的特性

石墨烯是目前所發現最薄以及最堅硬的奈米材料，它近乎是透明的，僅吸收 2.3% 的光；導熱係數高達 $5300 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，高於奈米碳管及鑽石，其載子遷移率在常溫下超過 $15000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [1]，又比奈米碳管及單晶矽 (monocrystalline silicon) 高，而電阻率只約 $10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ ，比金屬更低，為目前所發現材料中電阻率最小的。因為它的電阻率極低，載子遷移率極高，因此被期望可用來發展出更薄、導電速度更快的電子元件或電晶體。由於石墨烯實質上是一種透明、優良的導體，適合使用在透明觸控螢幕、光板、甚至是太陽能電池的製造上。而其另一個特性是可以在常溫下觀察到霍爾效應[4]。

1.3 石墨烯的製備方法

石墨烯的製備方式有許多種，常見的方法有機械剝離法、碳化矽磊晶法、氧化還原法和化學氣相沉積法等。

1.3.1 機械剝離法

機械剝離法也稱作膠帶剝離法，是最先成功製作出石墨烯的方法，由此方法製備的石墨烯具有品質佳、化學穩定性高、缺陷少，適合研究石墨烯的基礎特性，但缺點是無法量產、面積小，面積最大只能到數十微米，無法大量生產[5]。

1.3.2 碳化矽磊晶法

單晶碳化矽放置於超高真空下加熱到 1300 - 1900 °C，表面的矽原子層逐漸蒸發後，剩餘的碳原子會與碳原子鍵結成碳碳鍵，形成石墨烯，此種方法優點是可直接做成元件，然而無法轉移到其它基板上。

1.3.3 氧化還原法

主要是先將石墨經過氧化處理成為氧化石墨烯(Graphene Oxide)，接著放進溶劑中震盪、離心、清洗，破壞層與層間的作用力使其分散，最後再經過高溫還原或是強還原劑的步驟使氧化石墨烯恢復成石墨烯使其具有導電性。但還原的過程並非所有的氧化石墨烯可以有效地被還原，在品質上無法與其它方法相比。

1.3.4 化學氣相沉積法

化學氣相沉積(Cheical vapor deposition, CVD),是藉著氣體化合物間的化學作用或與基板反應的方式而形成磊晶層的製程,是目前最受關注的的石墨烯生長方式,

然而目前化學氣相沈積法製備的石墨烯必須以銅或鎳金屬當作催化劑,而在銅或是鎳金屬表面生成後需一道轉移製程,將石墨烯移動至所需的基板上,轉移製程通常會造成石墨烯損毀以及污染物殘留等問題,這是尚待解決的課題。

1.4 研究動機

石墨烯自 1960 年被製作出來,為了各種石墨烯的應用以及從學術界轉移到產業,需要有穩定、品質好的製程技術。所以依生長石墨烯的方式來說,化學氣相沉積法變成各方研究的焦點,另一方面熱化學氣相沉積技術也頗有前景,然而卻受限於較高的資源消耗和能量密集之製作過程,尤其是須要純化的氣體和高成本的真空處理,以使石墨烯薄能夠順利生長。此研究即欲修正此高成本之製程步驟,修改為利用大氣環境來實現石墨烯薄膜的生長,同時也不使用壓縮氣體。期望利用回收之油類,進一步轉化為連續的類石墨烯薄膜。

第二章 文獻回顧

2.1 石墨烯製備

主要使用熱化學氣相沉積 (CVD) 方法，其中純化氣體 (例如 CH_4 , H_2 , Ar) 的使用，雖然對於提供用於生成碳奈米結構生長所必需的單元的受控環境至關重要，但是昂貴且具有危險，同時系統也需要大量的真空處理。此外，在高溫環境中複雜和長時間的過程產生額外的運行成本，從而進一步阻礙結晶的碳奈米結構的可擴展性和商業化。石墨烯是結晶碳的單原子薄膜，是非常有前途的奈米碳材料，但是其生產受到上述描述所限制。

2017 年，澳洲聯邦科學與工業研究組織 (CSIRO) 研究團隊意外發現了以大豆油為原料打造出石墨烯的低成本新方「GraphAir」，製作成本可能降低至原先的十分之一[6]。

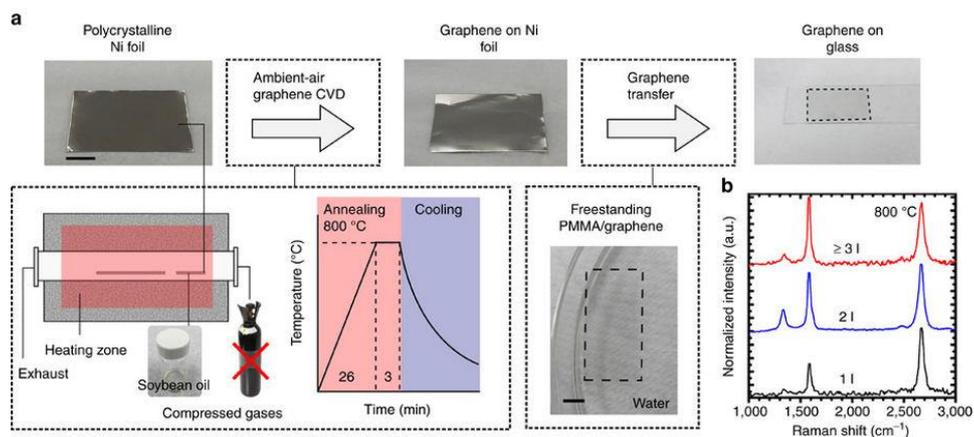


圖 2- 1 研究團隊能於一般大氣中，把大豆油加熱，並在鎳金屬片上生成石墨烯薄膜

如上圖，研究團隊在一般空氣環境條件下，用爐管加熱大豆油 30 分鐘至攝氏 800 度，將其分解成碳結構單位，使其快速冷卻於鎳(Ni) 片上，進而形成石墨烯薄膜，最後研究人員再將石墨烯轉移至玻璃片上。這種新製造的方法比傳統上在高溫、高壓環境下，或經過好幾小時的真空處理更快速、安全、簡單，也可以控制石墨烯的面積大小。

2.2 石墨烯的性質

2.2.1 力學特性

在石墨烯二維平面內每一個碳原子都以 σ 鍵與三個碳原子相連，每兩個鍵之間以夾角 120° 相鄰，鍵長約為 0.142nm ，這些鍵結使石墨烯具有良好的剛性，石墨烯是世界上已知材料中最牢固，其本徵（斷裂）強度可達 130GPa ，是鋼的100多倍楊氏（拉伸）模量為 1100GPa 。使此材料有望用於航空軍事等眾多領域。

2.2.2 電學特性

石墨烯的每個晶格內有三個 σ 鍵，所有碳原子的p軌道均與 sp^2 平面垂直，形成一個離域 π 鍵，其貫穿整個石墨烯。電子可以在平面內自由的移動，使石墨烯具有良好的導電性，石墨烯的結構使其具有常溫下可以觀察到量子霍爾效應，超導電性、高載子遷移率等優異的電學性質，其載子遷移率在室溫下可達到 $1.5 \times 10^6 \text{m/s}$ （為光速的 $1/300$ ）。

石墨烯的每一單位晶格有2個碳原子導致其有兩個等價錐形相交點(K和 K')點在每個布里淵區(Brillouin zone)，在相交點附近其能量與波向量成為線性關係。因此，使得石墨烯中的電子和空穴的有

效質量皆為零，所有電子，空穴被稱為狄拉克費米子。相交點為狄拉克點，在其附近能量為零，古石墨烯的帶隙（禁帶）為零。石墨烯其高載子遷移特性和無質量的狄拉克費米子屬性使其能夠在室溫下觀測到霍爾效應。

2.3 金屬半導體界面簡介

可分為有整流作用的蕭特基位障（Schottky barrier）以及非整流特性的歐姆接觸(Ohmic contact)。

2.3.1 歐姆接觸

任何兩種固體接觸的費米能階（Fermi level）必須相等。真空能階和費米能階的差值稱為功函數。半導體與接觸金屬的功函數不同，分別記為 Φ_S 和 Φ_M 。當兩種材料相接觸時，電子將會從低功函（高 Fermi level）流向使費米能階平衡。從而，低功函（高 Fermi level）的材料將帶有少量正電荷而高功函（低 Fermi level）材料則會變得具有少量電負性。最終平衡後得到的電位稱為內建電場(V_{bi})。這種接觸電位將會產生在任何兩種固體間，為二極體整流現象和溫差致電效應等的潛在原因。內建場是導致半導體連接處能帶彎曲的原因。明顯的能帶彎曲不會產生於金屬中，因為其很短的遮蔽長度意味著任何電場只在接觸面間的小距離內存在。

在古典物理圖像中，為了克服位能障，半導體載子必須獲得足夠的能量才能從費米能階跳到彎曲的導帶頂。穿越勢壘所需的能量 Φ_B 是內建勢及費米能階與導帶間偏移的總和。同樣對於 n 型半導體， $\Phi_B = \Phi_M - X_S$ 當中 X_S 是半導體的電子親合能 (electron affinity)，定義為真空能階和導帶 (CB) 能階的差。對於 p 型半導體， $\Phi_B = E_g - (\Phi_M - X_S)$ 其中 E_g 是禁帶寬度。當穿越位能障的激發是熱力學的，這一過程稱為熱發射。而在真實的接觸中，另一項重要的電子流通過程即為量子力學穿隧。WKB 近似法，描述了最簡單的包括位能障穿透機率與位能障高度和厚度的乘積指數相關的穿隧圖像。對於電接觸的情形，**空乏區寬度**決定了厚度，其和內建場穿透入半導體內部長度同量級。空乏層寬度 w 可以通過解帕松方程式以及考慮半導體內存在的摻雜來計算：

$$\nabla^2 = \frac{\rho}{\epsilon}$$

在 MKS 單位制 ρ 是電荷密度而 ϵ 是介電常數。幾何結構是一維的因為界面被假設為平面的。對方程式作一次積分，我們得到

$$\frac{dV}{dx} = \frac{\rho x}{\epsilon} + C_0$$

積分常數 $C_0 = \frac{-\rho W}{\epsilon}$ 根據空乏層定義為界面完全被遮蔽的長度。就有

$$V(x) = \frac{\rho}{2\epsilon} x^2 - \frac{\rho W}{\epsilon} x + V_{bi}$$

其中 $V(0) = V_{bi}$ 被用於調整剩下的積分常數。這一 $V(x)$ 方程式描述了插圖右手邊藍色的斷點曲線。空乏寬度可以通過設置 $V(W) = 0$ 來決定，結果為

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon V_{bi}}{\rho}}$$

對於 $0 < x < W$ ， $\rho = eN_{dopant}$ 是完全空乏的半導體中離子化的施體和受體淨電荷密度 N_{dopant} 以及 e 是電荷。 ρ 和 V_{bi} 對於n型半導體取正號而對於p型半導體取負號，n型的正曲率 $V''(x)$ 和p型的負曲率如圖示。

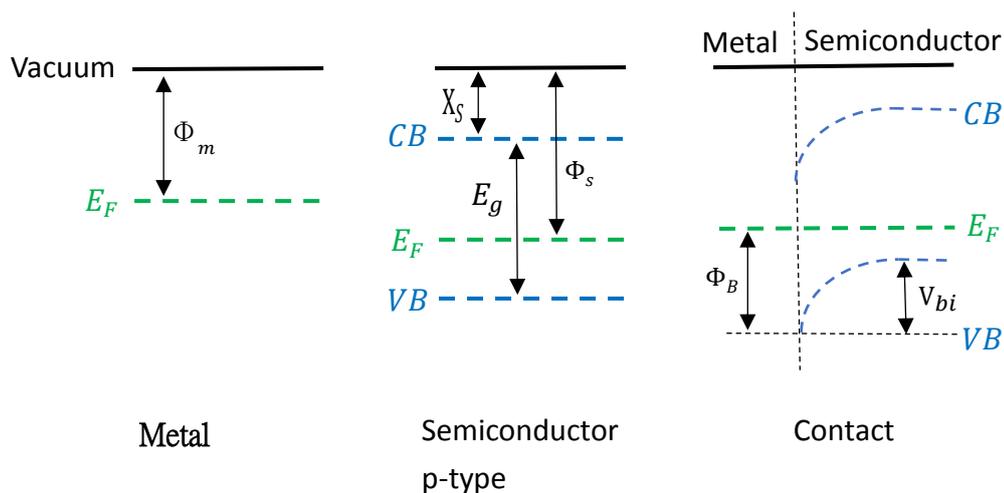


圖 2-2 歐姆接觸或蕭特基位能障形成於金屬與 p 型半導體相接觸

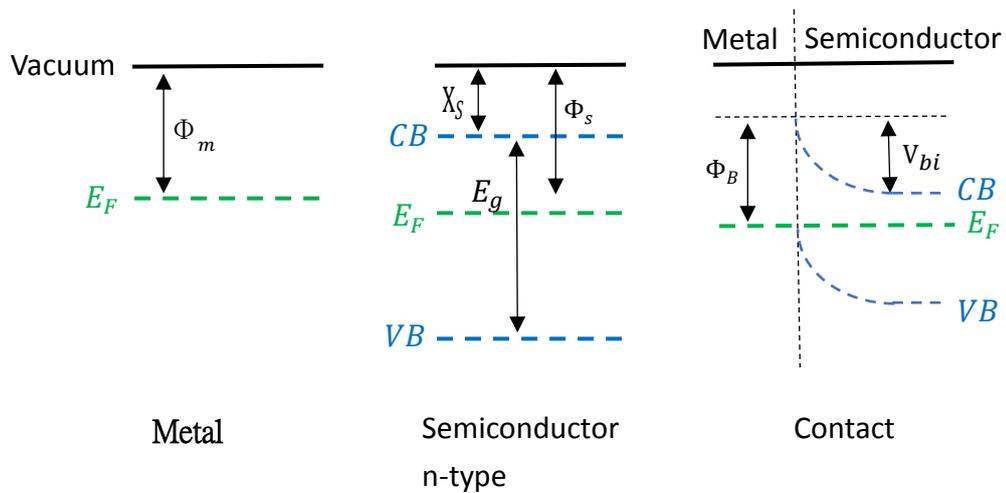


圖 2-3 歐姆接觸或蕭特基勢壘形成於金屬與 n 型半導體相接觸[7]

2.3.2 蕭特基接觸

金屬半導體有整流特性這種形態我們稱之為蕭特基接觸

(Schottky contact)，整流特性決定在金屬的功函數和半導體的材料選擇。這種形態有三種特徵：

- (1) 因為具有整流特性，所以 I-V 曲線不是線性變化，其逆偏電流受到限制
- (2) 金屬半導體接面產生位能障
- (3) 在金屬半導體接面的半導體表面會形成空乏區。

金屬半導體蕭特基接觸整流特性，在順向偏壓的情況下，由多數載子從半導體流向金屬時所產生順向電流較大；在逆偏電壓的情況下，由多數載子從金屬流向半導體時需要克服較高的位能障，導致逆偏電流

較小。由於金屬半導體蕭特基接觸為多數載子主導，又沒有儲存延遲時間，因此在高頻的情況下比蕭特基接觸好。在半導體元件應用中主要形成蕭特基接觸有兩種方法：金屬和半導體界面（金屬半導體界面）及P型半導體與N型半導體界面（PN界面）。

2.4 界面電容

空乏區內只存在正、負離子的時候，可視為絕緣體（電介質），並將P型半導體及N型半導體部分當做導體（電極）。在外加順向偏壓時，PN界面降低空乏區的空乏寬度產生擴散電容效應。在外加逆向偏壓時，而產生過渡電容效應。逆向偏壓下，載子的擴散量極少，因而幾乎無擴散電容，會只有過渡電容。反之，順向偏壓下擴散電容會遠大於過渡電容。

第三章 實驗架構與量測儀器介紹

3.1 實驗架構

本研究分別嘗試使用高溫爐管系統及快速退火爐管系統進行反應，成長石墨烯。反應物分別為大豆油或是廢機油，在大氣下進行本實驗。基材為切割 2cm^2 面積大小的鎳片，以爐管將油反應物加熱至 800°C ，持溫三分鐘，再進行快速退火。在利用廢機油進行實驗前，使用濾紙對其進行過濾，目的為了減少廢機油中鐵的含量。

將樣品取下，配合低溫四點量測及霍爾量測進行觀察特性分析，且配合拉曼光譜進行觀察特性分析，若有半導體特性，將樣品放置於高真空的磁控濺鍍系統進行濺鍍，以不同金屬(Pt、Ti)作為變因，再使用 keithley 2410 SourceMeter 量測 I-V 曲線及使用 HIOKI 3532-50 LCR Meter 量測 C-V 曲線。

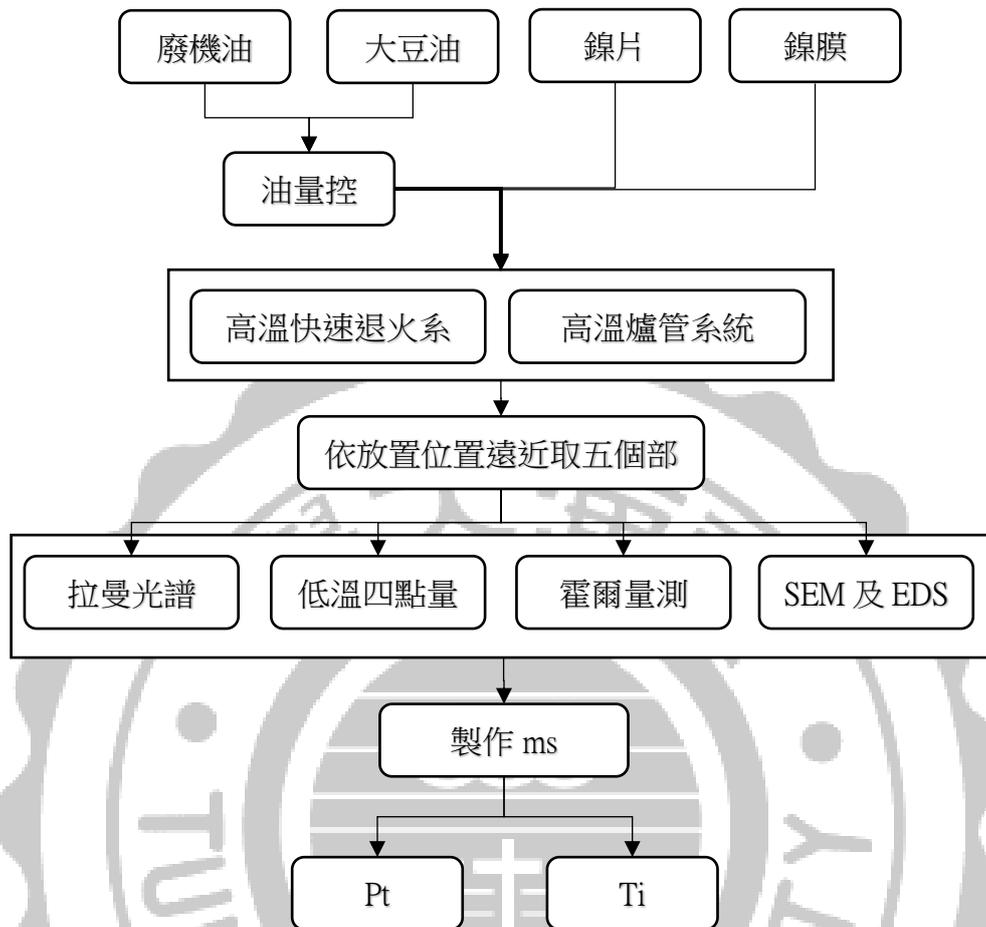


圖 3-1 實驗流程架構

3.2 實驗樣品製備

3.2.1 石墨烯的製備

石墨烯製作是將定量的油滴放置於高溫爐管系統及快速退火爐管系統(圖3-2)中，石英管直徑為25mm，管壁厚度為2.5mm，加熱區總長度為26cm，在大氣下進行高溫升溫再退火的動作，基材為切割 2cm^2 面積大小的鎳片，將爐管依圖四之加熱曲線加熱至800度後，持溫三分鐘，進行快速退火，然後將其用物理方法取下。



圖 3-2 快速退火爐管控制器



圖 3-3 快速退火爐管

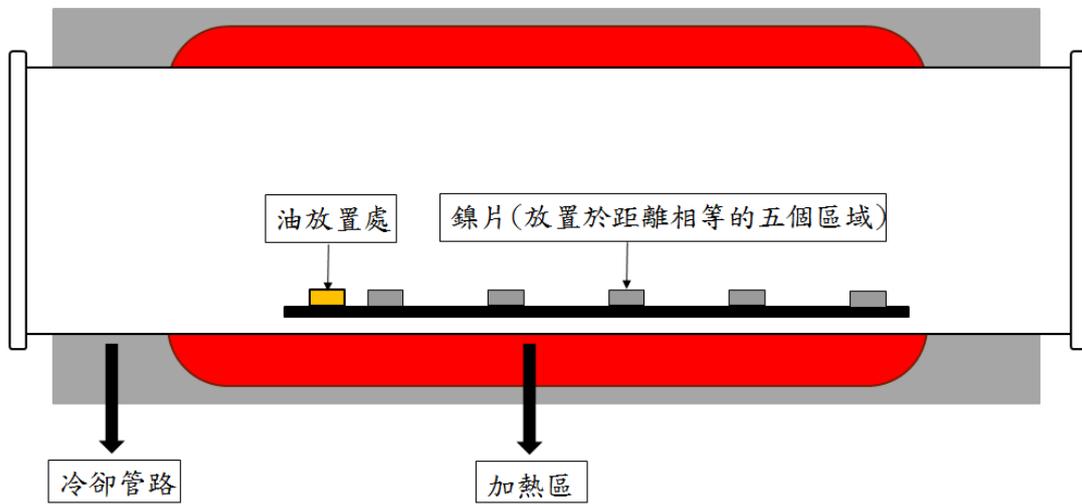


圖 3-5 快速退火爐管反應示意圖，途中黃色為大豆油放置區域，灰色為鍍片放置區域

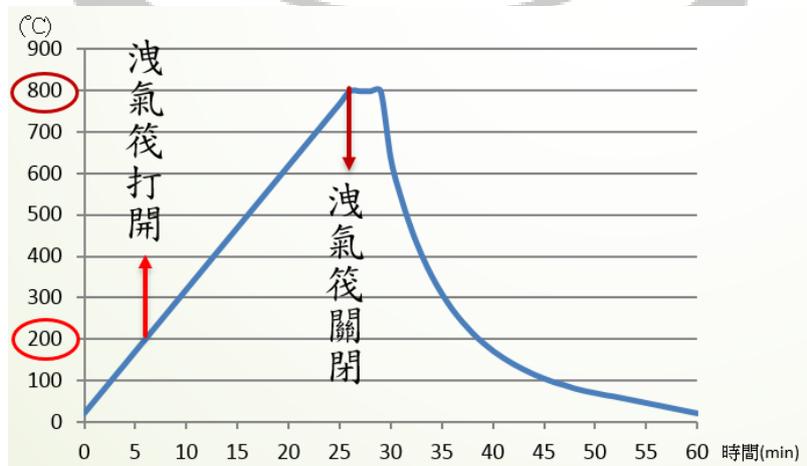


圖 3-4 實驗過程溫度示意圖

3.2.2 金屬-半導體界面二極體製作

先將前面量測有半導體特性的樣品放入真空度 5×10^{-5} torr 的真空腔體進行濺鍍，透過濺鍍不同金屬後，使用 Keithley 2410 SourceMeter 量測 I-V 曲線及使用 HIOKI 3532-50 LCR Meter 量測 C-V 曲線

3.3 電性量測

石墨烯的電性量測初步透過電阻隨溫度變化之低溫四點量測以確認樣品是否為半導體特性，再進而執行霍爾量測，量測樣品之霍爾電壓，利用霍爾量測判別樣品為 P 型半導體或是 N 型半導體，並推算出載子濃度。第二步，將石墨烯濺鍍上不同的金屬以製作金屬-半導體界面二極體並進行 C-V 量測及 I-V 量測，確認其二極體特性。

3.3.1 四點量測[9][10][11]

四點探針量測最早在 1954 年被 Valdes 應用在半導體之電阻率量測，而採用四點量測的方式相較於兩點量測，量測系統並不會因樣品的大小而喪失其精準度，也降低量測系統的導線及接點造成的誤差，更容易用於量測分析。因此廣泛用於薄膜材料、薄狀塊材及半導體晶片的量測，四點量測系統如圖 3-6 所示。

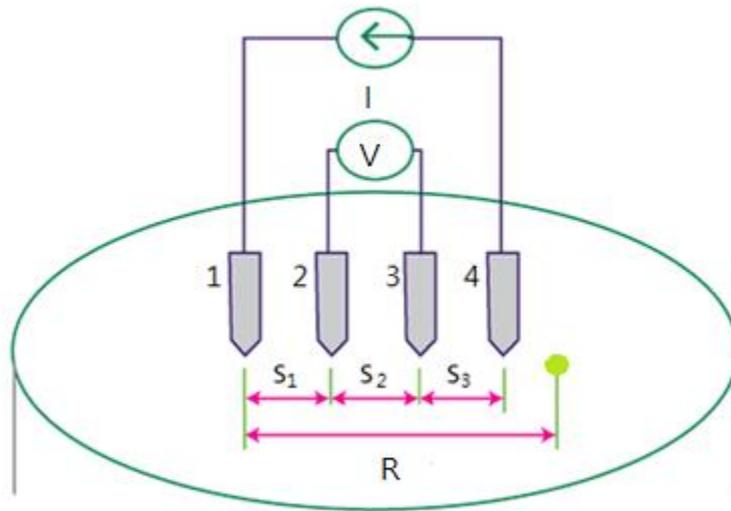


圖 3-6 四點量測示意圖

將各探針以等距排列於一直線上($S_1 = S_2 = S_3$)，考慮電流 I 由探針 1 進入，探針 4 流出，探針 2 和 3 量測電壓 V ，其電位 V 與通一電流 I 於電阻率 ρ 的材料與電極距離 r 的關係式為：

$$V = \frac{\rho I}{2\pi}$$

探針在半無限(semi-infinite)樣品的中央，電壓相對於零之參考電位為 V_0

$$V_0 = \frac{\rho I}{2\pi} \times \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right)$$

r_1 及 r_4 分別為探針 1 及探針 4 對零電壓 V_0 的距離，反向電流則以負號表示。同理探針 2 的電位為 V_2 ：

$$V_2 = \frac{\rho I}{2\pi} \times \left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2 + S_3} \right)$$

探針 3 的電位為 V_3 ：

$$V_3 = \frac{\rho I}{2\pi} \times \left(\frac{1}{S_1 + S_2} - \frac{1}{S_3} \right)$$

總電位為 V :

$$V = V_2 - V_3 = \frac{\rho I}{2\pi} \times \left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2 + S_3} - \frac{1}{S_1 + S_2} + \frac{1}{S_3} \right)$$

則電阻率為 ρ :

$$\rho = \frac{\frac{2\pi V}{I}}{\frac{1}{\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2 + S_3} - \frac{1}{S_1 + S_2} + \frac{1}{S_3}}}$$

四點量測單位通常以 ohm-cm 表示，探針間距如上述所說是相等的，間距為 S :

$$S = S_1 = S_2 = S_3$$

將 S 放入電阻率 ρ :

$$\rho = 2\pi S \left(\frac{V}{I} \right)$$

由於上述的公式是假設為一半無限大樣品。若樣品在側向或縱向並非半無限(semi-infinite)，那上述的公式還必須乘一修正因子 F 修正樣品形狀的限制，則電阻率 ρ :

$$\rho = 2\pi SF \left(\frac{V}{I} \right)$$

因四點探針量測是各探針以等距排列於一直線上，所以修正因子 F 是三個獨立的參數相乘的乘積:

$$F = F_1 \times F_2 \times F_3$$

其中 F_1 為樣品的厚度修正參數， F_2 為樣品的側向修正參數， F_3 為探針相對於樣品邊界的距離修正參數:

$$F_{11} = \frac{\frac{t}{S}}{2 \ln \left[\frac{\sinh(t/S)}{\sinh(t/2S)} \right]}$$

$$F_2 = \frac{\ln(2)}{\ln(2) + \ln \left\{ \left[\left(\frac{D}{S} \right)^2 + 3 \right] / \left[\left(\frac{D}{S} \right)^2 - 3 \right] \right\}}$$

$$F_{31} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \left(\frac{2d}{S} \right)} - \frac{1}{2 + \left(\frac{2d}{S} \right)} - \frac{1}{4 + \left(\frac{2d}{S} \right)} + \frac{1}{5 + \left(\frac{2d}{S} \right)}}$$

$$F_{32} = \frac{1}{1 + \frac{2}{\left[1 + \left(\frac{2d}{S} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{d}{S} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}}$$

上述公式中， t 為樣品的厚度， D 為試片的邊長， d 為最近一根探針與樣品邊界的距離。然而一般薄膜厚度遠小於探針的間距，當薄膜厚度($t \leq \frac{S}{2}$)時，可將 F_1 簡化成：

$$F_1 = \frac{\frac{t}{S}}{2 \ln 2}$$

代入電阻表示式，同時假設其他兩個修正因子都可假設為一時，

可得電阻率 ρ ：

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \times \frac{V}{I} = 4.532t \times \frac{V}{I}$$

3.3.2 霍爾量測[12]

霍爾效應是指將固體導體放入磁場內，電流由 $+\hat{x}$ 的方向進入導體，外加磁場向 $+\hat{z}$ 的方向加入，此時導體內的電荷載子受到勞倫茲力(Lorentz force)影響向 $-\hat{y}$ 的方向偏移，進而產生霍爾電壓的現象，如圖 3-11。於 1879 年被霍爾 (Edwin H. Hall) 發現。但除了導體外，半導體也適用於霍爾效應，甚至發現半導體的霍爾效應比導體更為明顯及優秀。也因此霍爾電壓用來判斷傳輸載子的載子型態，並作厚度量測及計算出載子濃度。

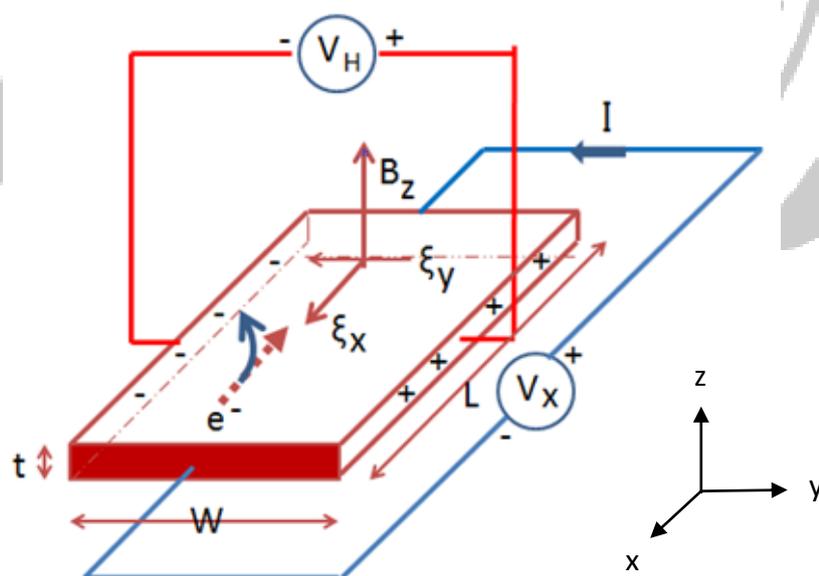


圖 3-7 霍爾效應示意圖

1958 年，Leo J. van der Pauw 利用霍爾效應提出一種新的載子濃

度與載子遷移率的量測方法，理論上其樣品並不會因幾何形狀的大小而有所限制，但仍有以下條件：

- (一)量測接觸點必須在樣品邊緣
- (二)量測接觸點必須為小範圍(小於邊長的六分之一)
- (三)待測樣品厚度必須薄且均勻
- (四)待測樣品不可有破損及孔洞

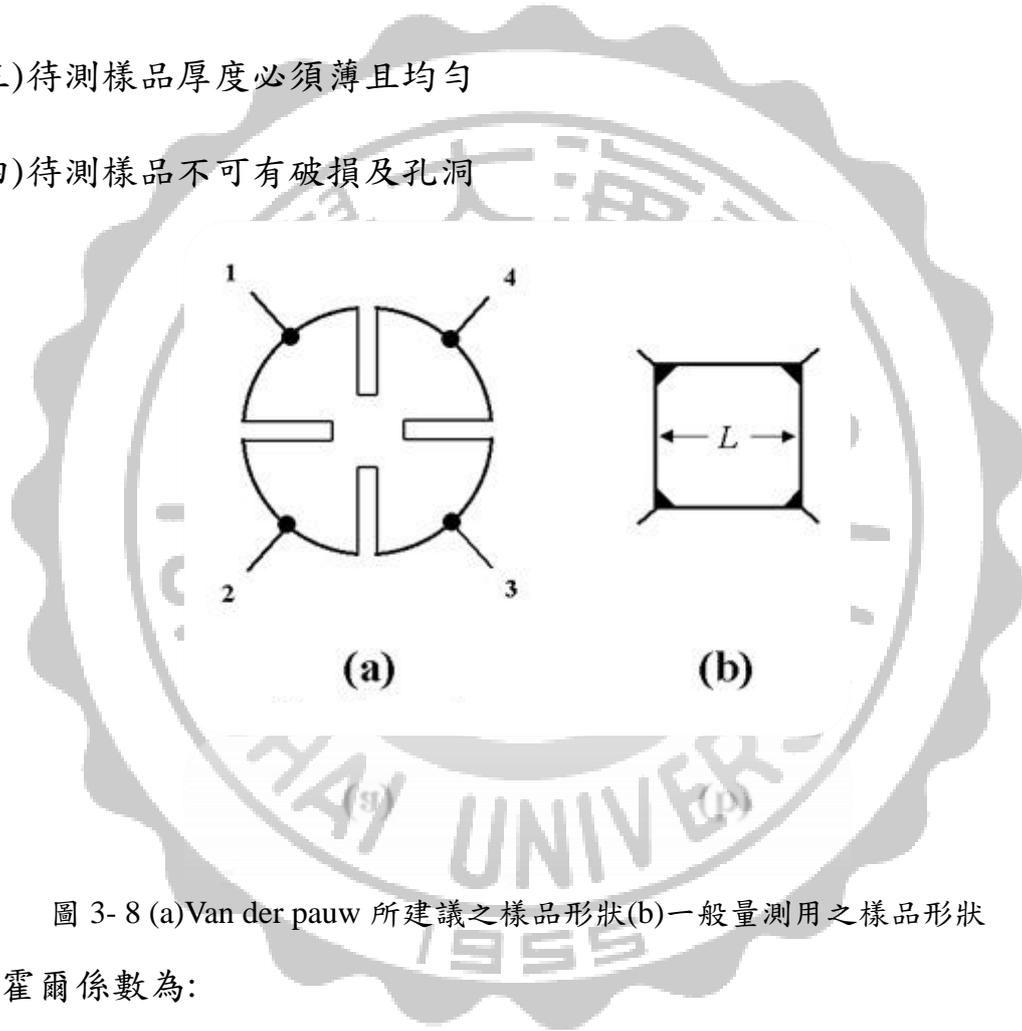


圖 3- 8 (a)Van der pauw 所建議之樣品形狀(b)一般量測用之樣品形狀

其霍爾係數為：

$$R_H = \frac{1}{ne} = \frac{V_H}{I} \times \frac{d}{B} = \frac{(R_1 - R_2)}{2} \times \frac{d}{B}$$

其中， R_1 及 R_2 分別為在不同磁場方向所量測的電阻 $\frac{V_H}{I}$ ， $+\vec{z}$ 方向的磁場所量測的電阻為 R_1 ，而 $-\vec{z}$ 方向的磁場所量測的電阻為 R_2 ， I 為電

流， B 為磁場， d 為樣品厚度， e 為基本電荷 $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ ，載子濃度公式為 $\mu = \frac{R_H}{\rho}$ 載子遷移率公式為 $n = \frac{1}{eR_H}$ 。其中 $R_H = R_1 - R_2 > 0$ 時，測量之樣品為 P-type，反之 $R_H = R_1 - R_2 < 0$ 時，樣品為 N-type。

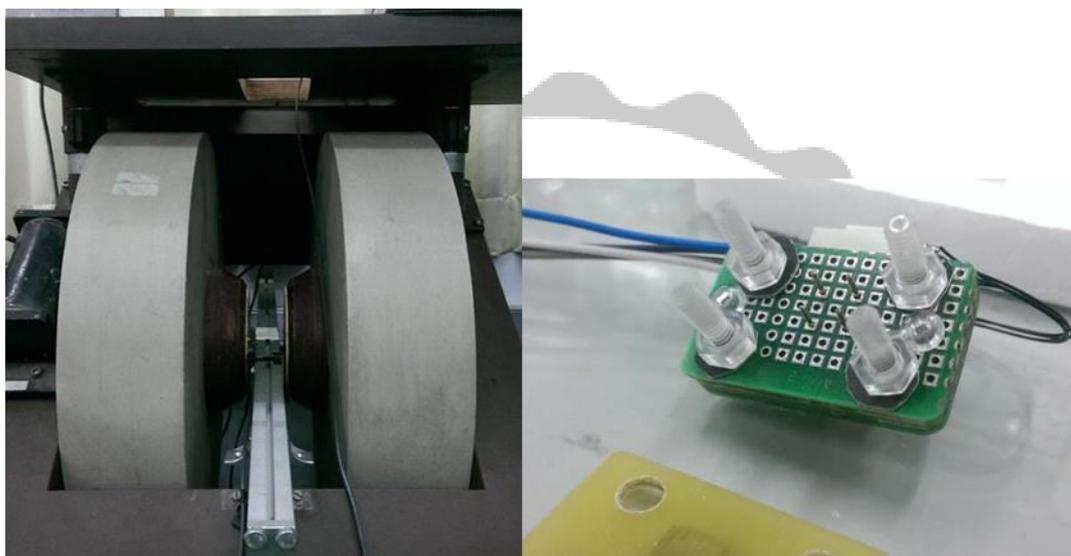


圖 3-9 霍爾量測系統之電磁鐵及自行開發之量測治具

3.3.3 高低溫電阻率四點量測

半導體材料由於量子隧穿效應，處在能量低的價帶的電子，可能受到激發躍遷到能量更高的導帶，進而使材料有一定的導電性。溫度的上升，會使得電子的動能增大，也就導致這種躍遷的概率變得越來越高，從而使材料的導電性越來越強，所以一般來說，半導體材料其電阻率和溫度的關係呈負溫度係數。金屬已經有處在導帶裡面自由電子，所以本身導電性就很大。溫度上升也會增加價帶向導帶躍遷的幾率，但溫度的上升也會使電子做無規則運動加劇，這反而會影響電子

在金屬內的定向移動而增大電阻，所以金屬材料其電阻率和溫度的關係呈正溫度係數。藉由金屬及半導體對溫度變化的不同特性，使用四點量測來量測電阻並比對特性。

3.3.4 拉曼光譜

當激發光照射到材料中之分子結構並且和分子中的電子雲及分子鍵結產生交互作用，就會發生反射、吸收或散射，特郭分析三舍光的頻率，可以得到一些關於樣品結構的訊息。

拉曼光譜學在化學領域廣泛被運用，是因為化學鍵以及對稱分子均具有特殊振動的光譜訊號，因而提供作為樣品鑑別時的重要特徵。

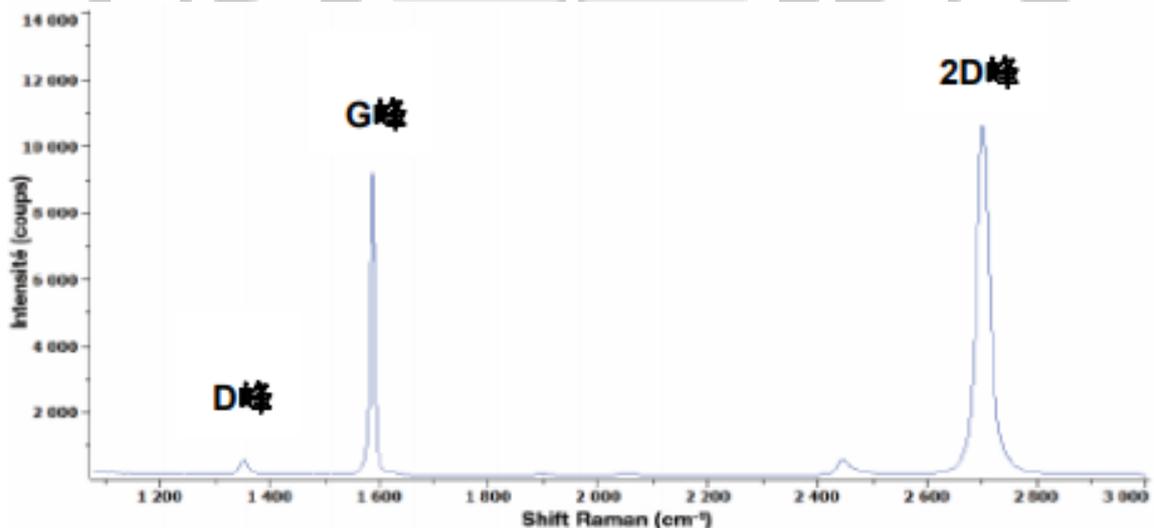


圖 3- 10 石墨烯的拉曼光譜

以下將對碳材料經常量測之光譜頻段進行定性之解釋，

上圖 3-10 為石墨烯的拉曼光譜。

(1)G-band

為石墨烯的主要特徵峰，是由碳原子的震動引起，他出現在 1580cm^{-1} 附近(如圖 3-10)。其能有效反應石墨烯的層數。強度愈強表示其濃度越高

(2)D-band

用於表現石墨烯樣品中的缺陷，該峰出現在 $1270-1450\text{cm}^{-1}$ (其具體位置與雷射光波長有關)，如圖 3-10。強度愈強表示其濃度越高

(2)2D-band

來自於牽扯兩個聲子與光的交互作用所形成的雙共振(double resonance)，使其頻率易受到雷射光波長的影響。

對於 514nm 的雷射光而言，2D-band 出現在 2700cm^{-1} 附近(如圖 3-10)，其也可以用於判斷石墨烯的層數，但它比 G-band 複雜。強度愈強表示其濃度越高

由於上述條件，我們將透過拉曼光譜觀察碳材樣品是否具有上述條件。



圖 3-11 三維顯微拉曼光譜影像系統

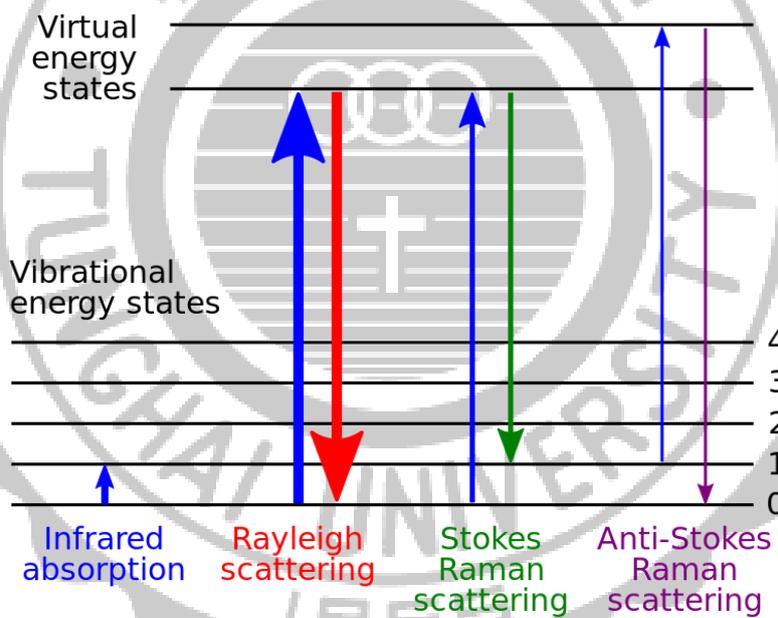


圖 3-12 能接圖表示出不同的能接相對應的拉曼訊號。線的粗細大置成比例約略描述訊號的大小。

第四章 實驗結果與討論

4.1 大豆油及鎳片製作類石墨烯

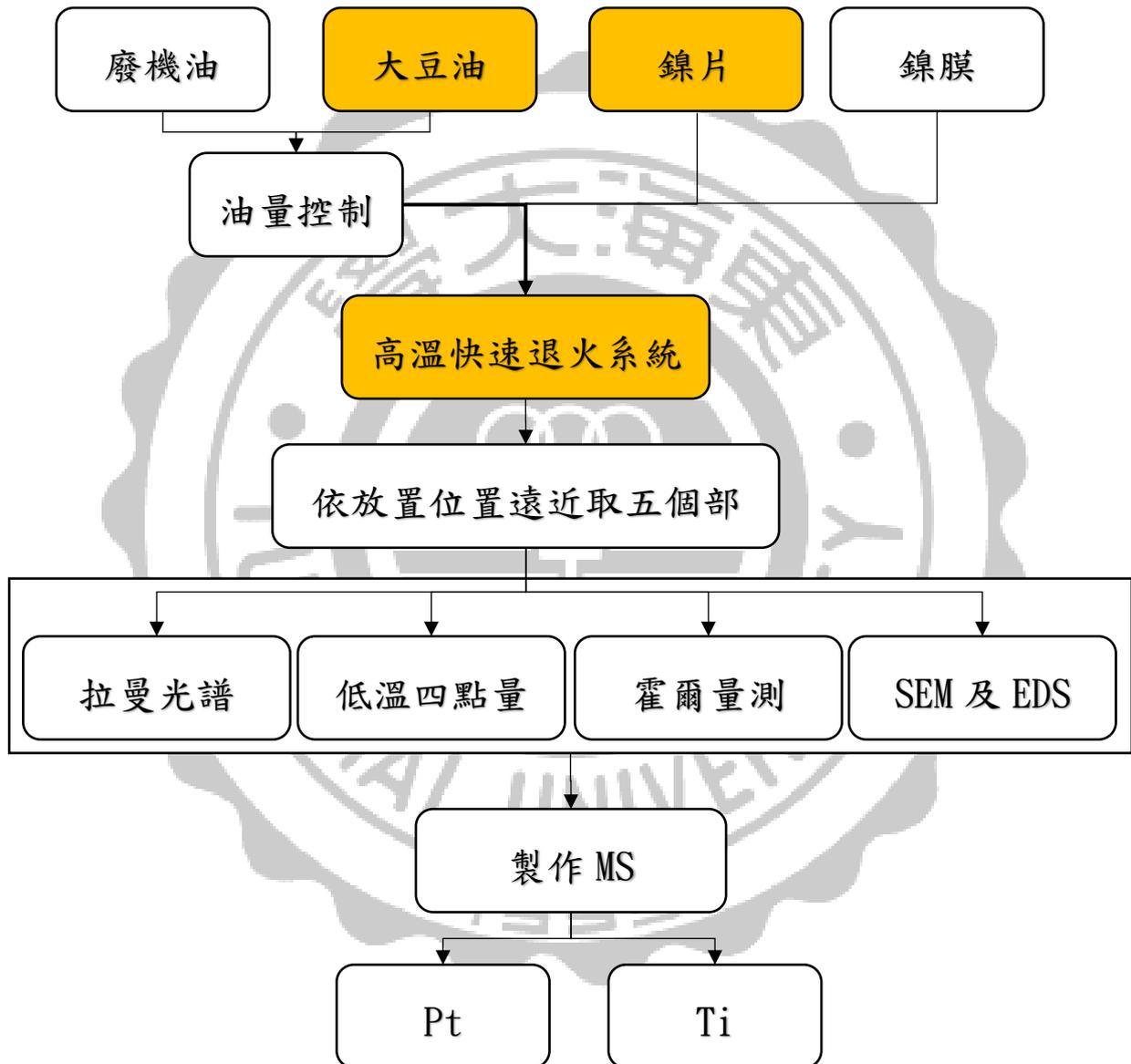


圖 4-1 大豆油及鎳片製作類石墨烯流程圖

4.1.1 距離及油量的變因對大豆油製作類石墨烯的影響

響

以大豆油作為碳的來源，鎳片作為催化劑，在快速退火爐管系統中進行加熱，其中在爐管中的樣品於放油點由近而遠放置五個位置，並用電阻率對溫度的變化，四點量測及霍爾量測進行電性分析。而區域一至五分別是距離油 0-1、4-5、8-9、12-13、16-17 公分，每個區域間距離 3 公分

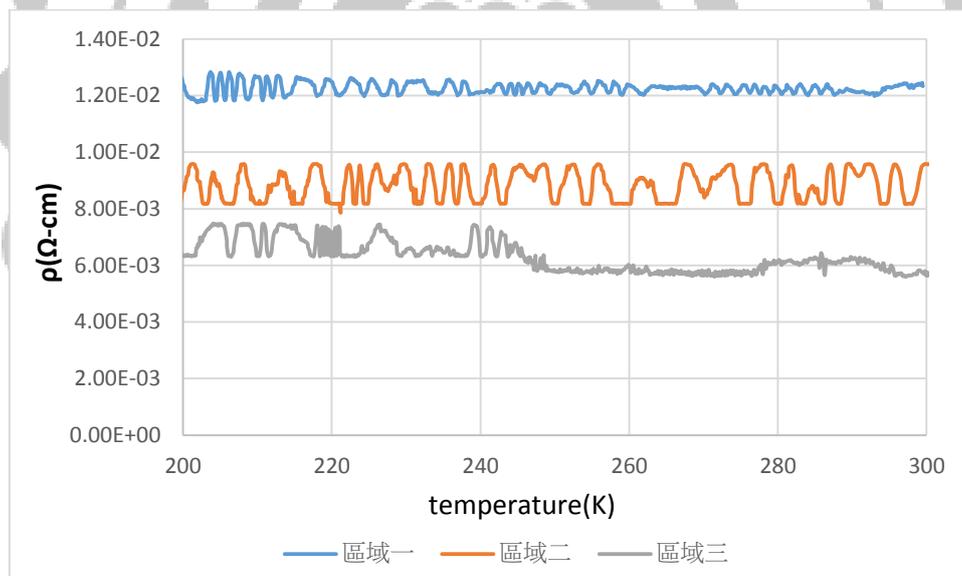


圖 4-2 0.05g 大豆油依不同距離下的電阻率對溫度變化

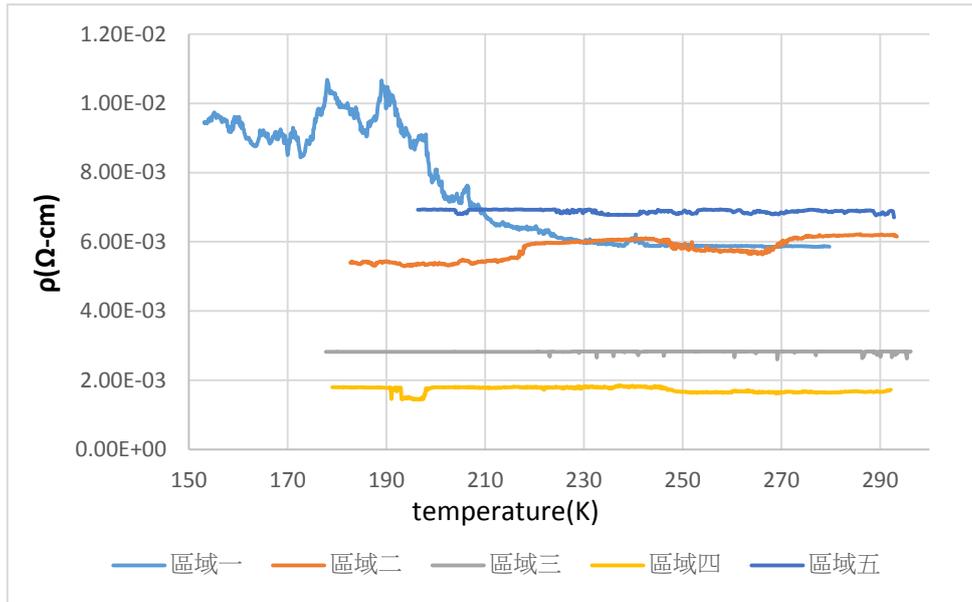


圖 4-3 0.1g 大豆油依不同距離下的電阻率對溫度變化

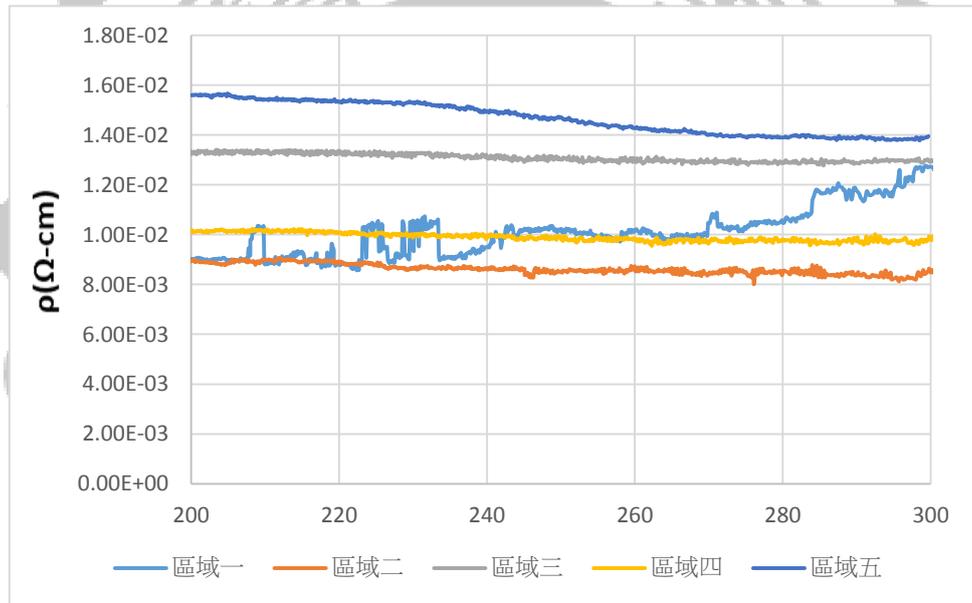


圖 4-4 0.2g 大豆油依不同距離下的電阻率對溫度變化

如圖 4-1，在電阻率對溫度變化的比較圖中，實驗可知在 0.05g 的油量供給下樣品均無半導體趨勢。而在圖 4-2、圖 4-3 中，在 0.1g 及 0.2g 油量供給下，部分區域(0.1g 區域一、0.2g 區域二~五)在電阻率對溫度變化的比較圖中有量測出半導體趨勢。推測油經由擴散的方式至爐

管內各處，在部分區域有足夠的碳供給下生成類石墨烯的

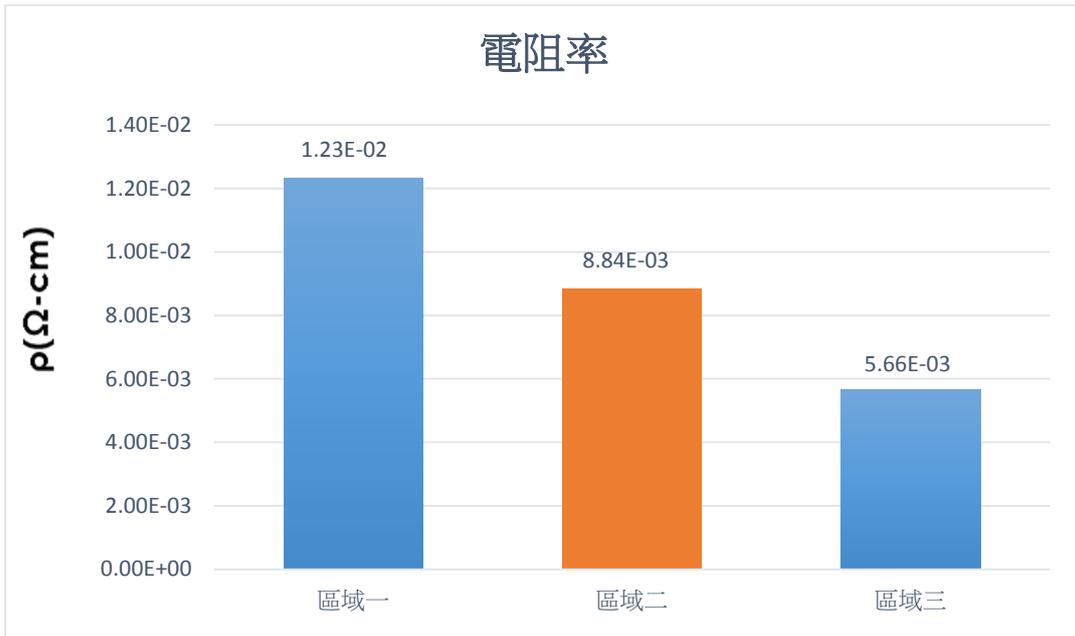


圖 4-5 0.05g 大豆油依不同距離下的電阻率



圖 4-6 0.05g 大豆油依不同距離下的載子濃度

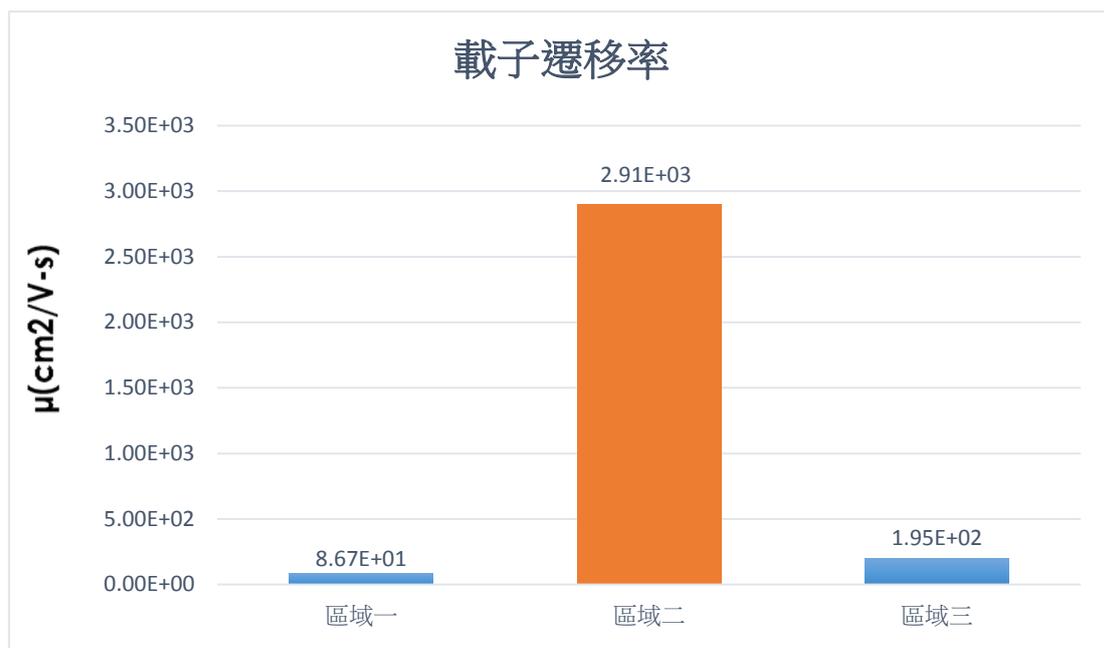


圖 4-7 0.05g 大豆油依不同距離下的載子遷移率

在 0.05g 大豆油鎳片的樣品中，區域四及區域五量測結果為絕緣，故沒有將其放入表格中

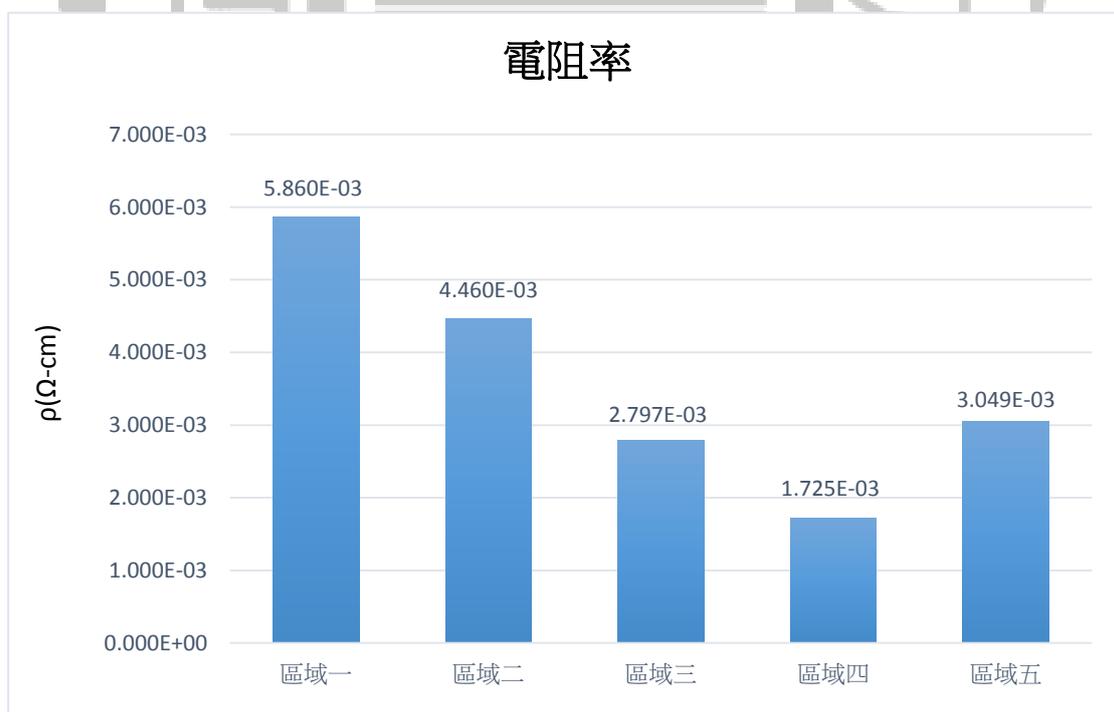


圖 4-8 0.1g 大豆油依不同距離下的電阻率

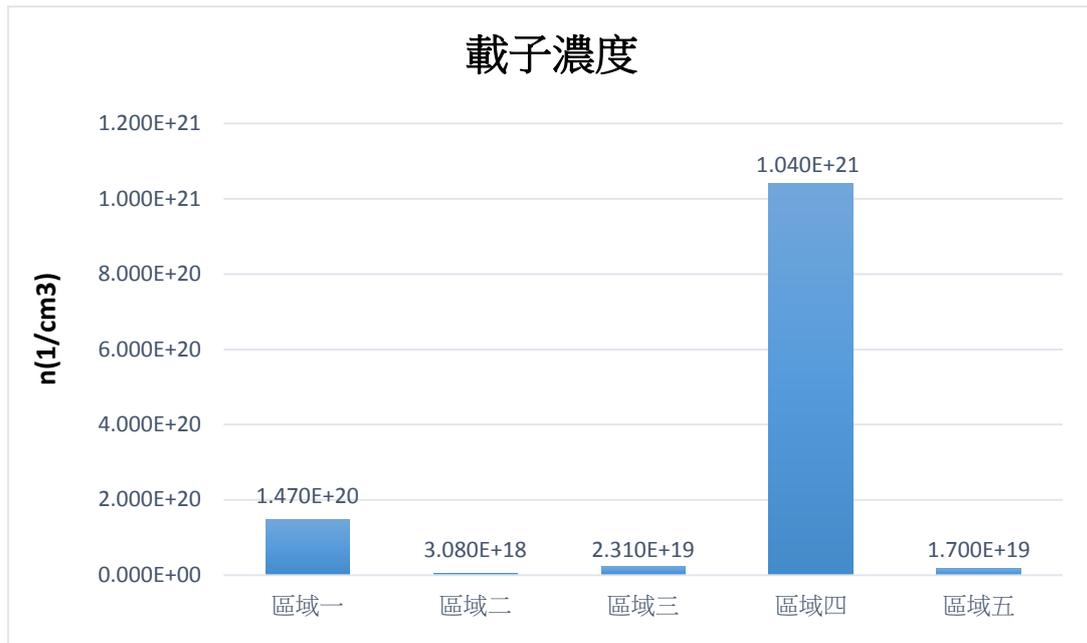


圖 4-9 0.1g 大豆油依不同距離下的載子濃度

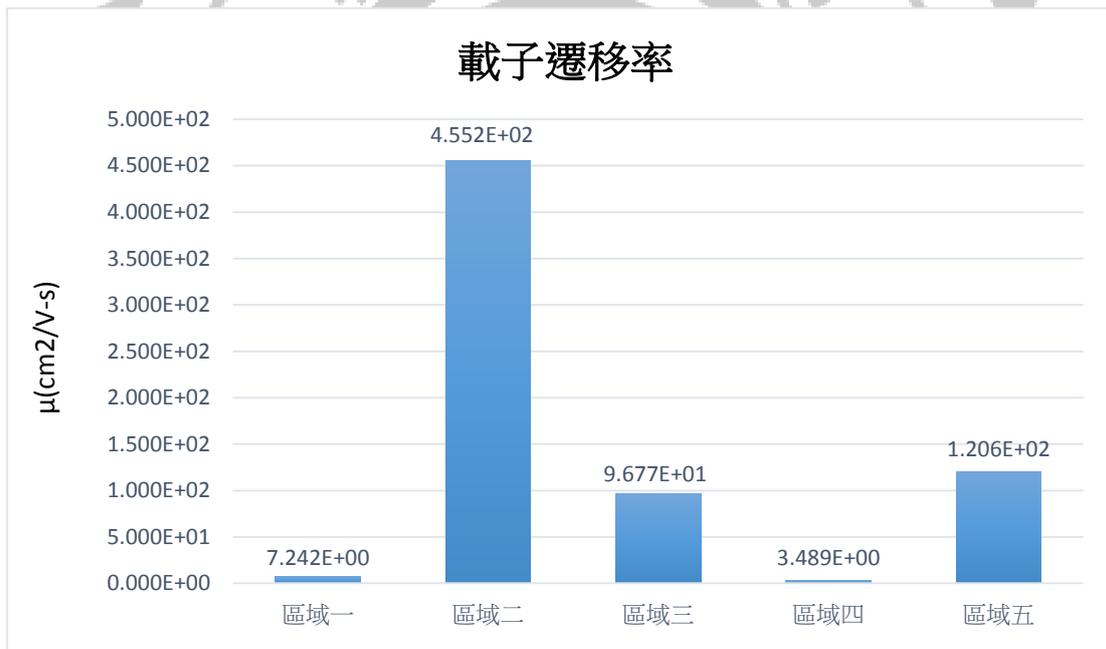


圖 4-10 0.1g 大豆油依不同距離下的載子遷移率

在 0.1g 大豆油鎳片的樣品中，在區域五在電阻率對溫度的變化中有半導體趨勢，其電阻率為 $3.049E-3\Omega$ (如圖 4-7)，而載子濃度為 $1.7E+19 (1/cm^3)$ (如圖 4-8)，其載子遷移率為 $1.206E+2(cm^2/V-s)$ ，如圖 4-9 所示

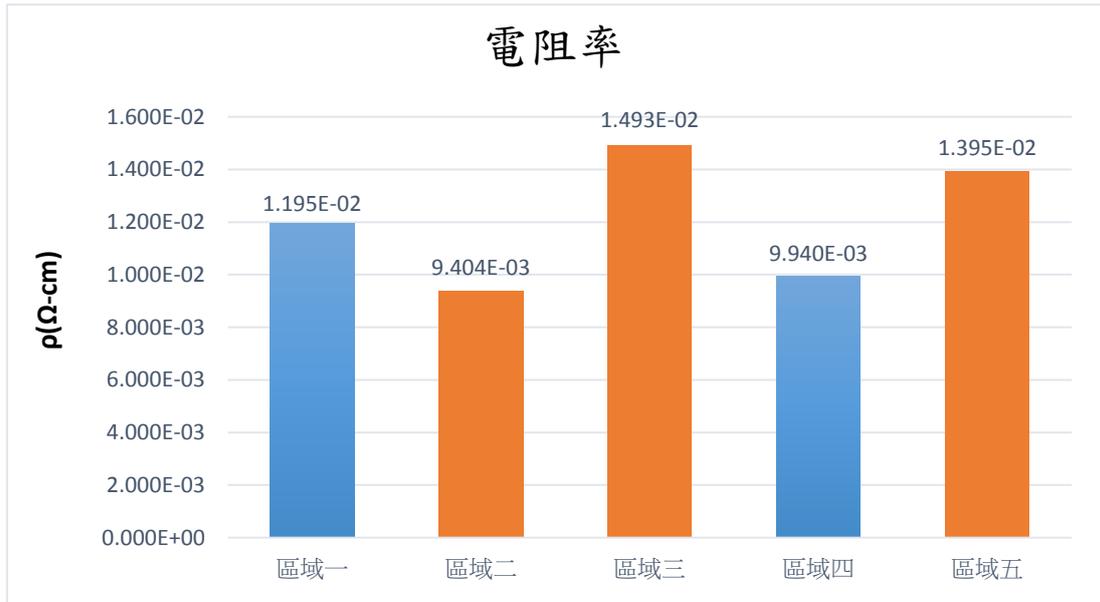


圖 4-11 0.2g 大豆油依不同距離下的電阻率

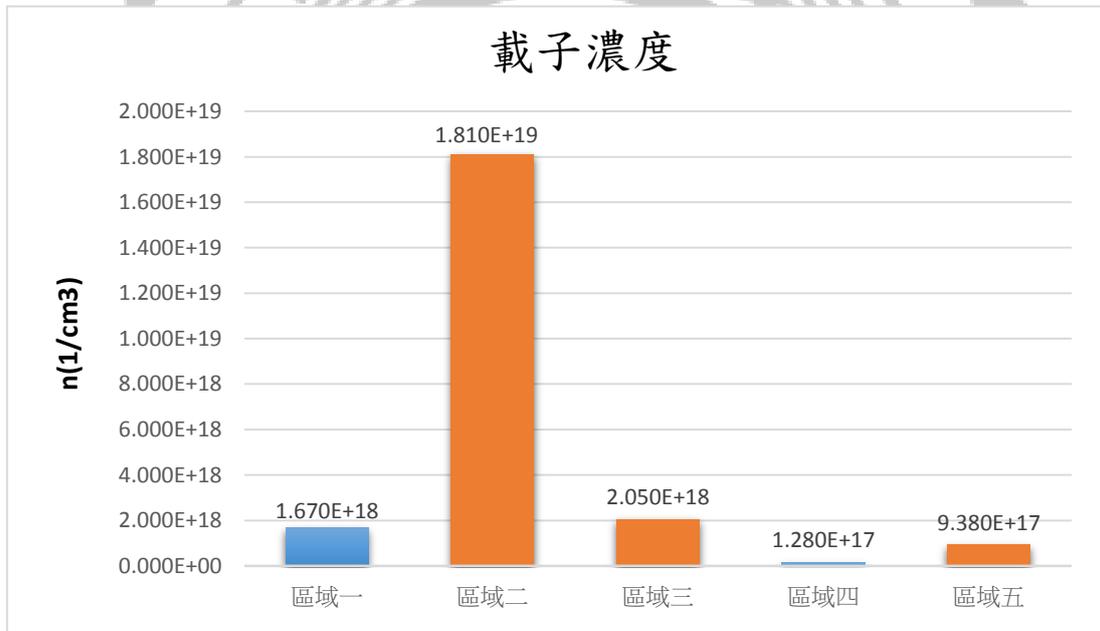


圖 4-12 0.2g 大豆油依不同距離下的載子遷移率

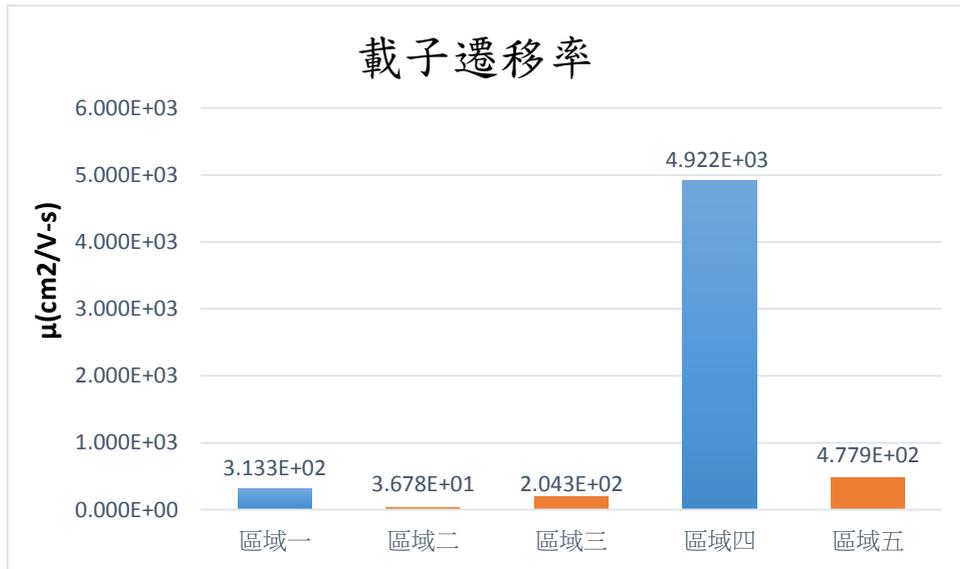


圖 4-13 0.2g 大豆油依不同距離下的載子遷移率

在 0.2G 大豆油鎳片的樣品中，在區域二~區域五均在電阻率對溫度變化中發現半導體趨勢，其在電阻率大約為 $10^{-2} \sim 10^{-3} (\Omega\text{-cm})$ ，如圖 4-10 所示，載子濃度的部分大約 $10^{17} \sim 10^{19} (1/\text{cm}^3)$ ，載子遷移率的部分為 $10^2 \sim 10^3 (\text{cm}^2/\text{V-s})$ 。

如圖 4-4~圖 4-9 在載子濃度及電阻率的比較圖中橘色標記為 N-type，藍色標記為 P-type，實驗可知在不同油量的樣品的電阻率大致會在 $10^{-2} \sim 10^{-3} (\Omega\text{-cm})$ ，而在載子遷移率的部分，由於不同油量擴散的濃度梯度和適合成長的鎳片位置以及爐管溫度的分佈關係複雜，油量蒸氣過多或過少都會成長失敗，例如在鎳片上放上大豆油，在 0.05g 的油供量過少使類石墨烯成長失敗，在 0.1g 時在區域一的油供量足夠的情況下，使類石墨烯成長成功，在 0.2g 在區域一的油供量懷疑過多使其成長失敗，而在 0.2g 的區域二~五由於距離油源較少，擴散的油氣供給足夠，使其生長成功。

4.1.2 距離及油量對大豆油製作類石墨烯之 EDS 及 SEM 分析

以 SEM 觀察大豆油製作之類石墨烯及，配合 EDS 進行樣品的成分分析。

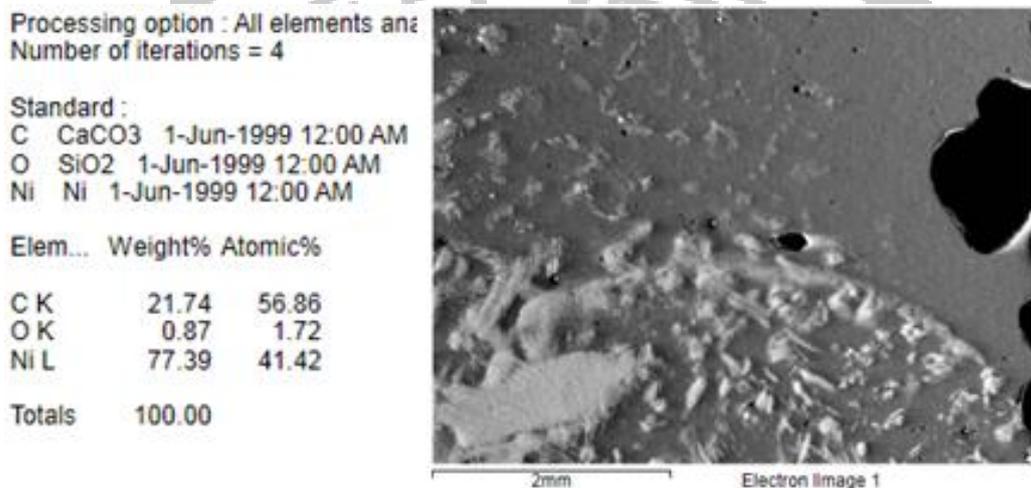


圖 4-14 0.05g 大豆油區域一之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

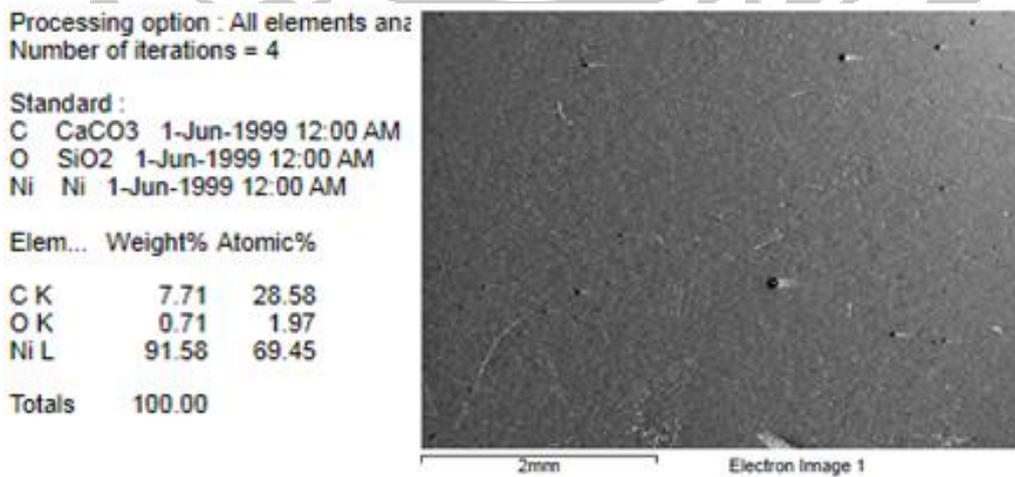


圖 4-15 0.05g 大豆油區域二之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

Processing option : All elements ana
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem...	Weight%	Atomic%
C K	8.32	30.30
O K	0.69	1.89
Ni L	90.99	67.80
Totals	100.00	

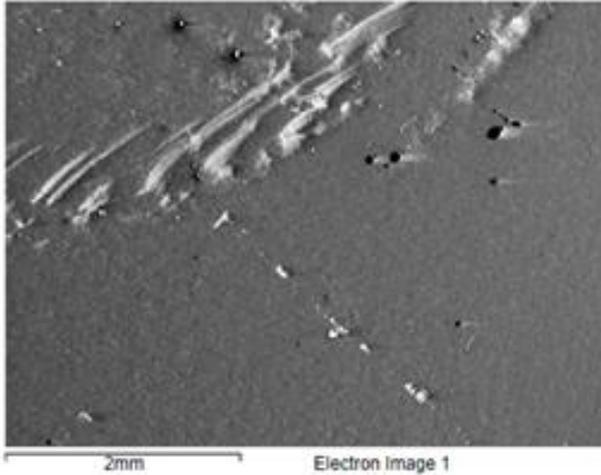


圖 4- 16 0.05g 大豆油區域三之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

Processing option : All elements an
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem...	Weight%	Atomic%
C K	2.69	11.71
O K	0.60	1.95
Si K	0.25	0.47
Ni L	96.46	85.87
Totals	100.00	

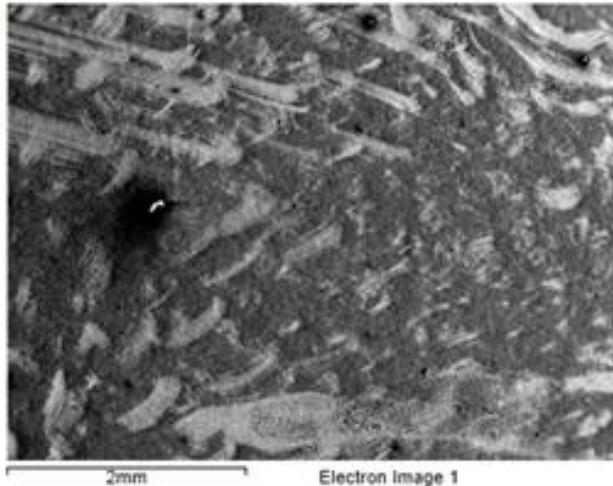


圖 4- 17 0.05g 大豆油區域四之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

Processing option : All elements an
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem...	Weight%	Atomic%
C K	6.29	23.36
O K	2.69	7.49
Ni L	91.02	69.15
Totals	100.00	

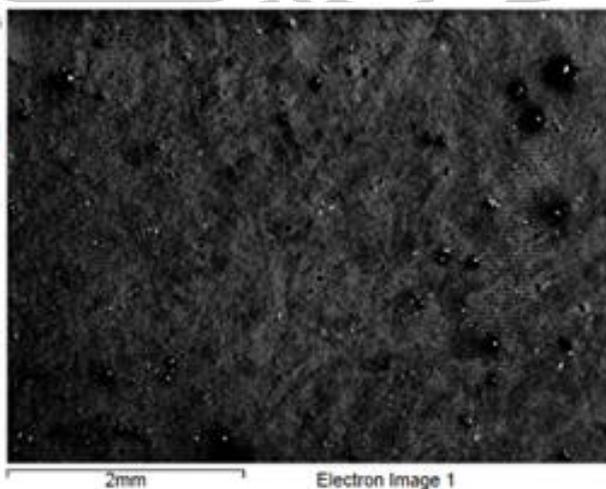


圖 4- 18 0.05g 大豆油區域五之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

由圖 4-13 至圖 4-17 中可得知，0.05g 大豆油之樣品在不同距離下其碳及鎳的種量百分濃度的變化，如下圖 4-18 所示。碳的重量百分濃度隨著距離降低，而在區域五得部分有些微的上升，懷疑區域五接近非加熱區而導致。



圖 4-19 0.05g 大豆油不同區域碳及鎳的中量百分濃度

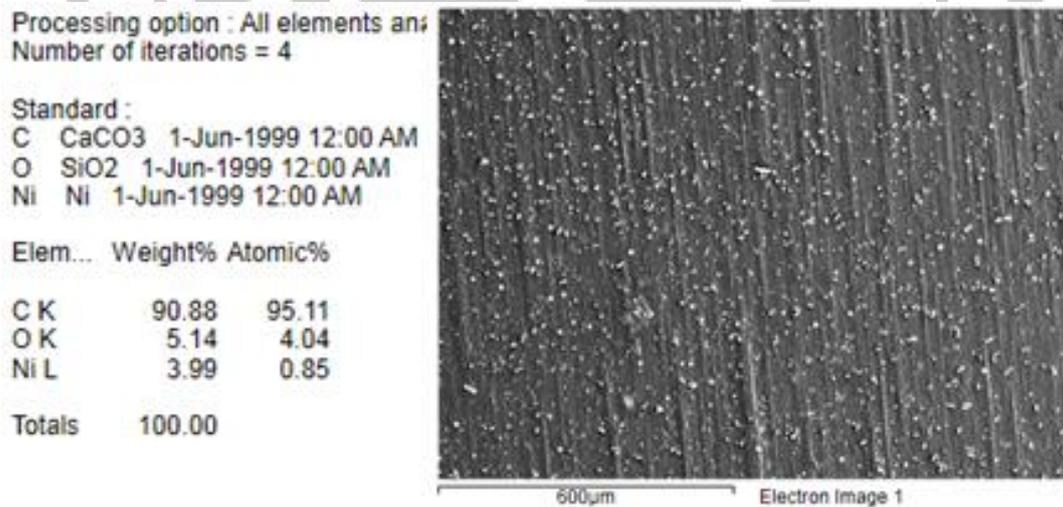


圖 4-20 0.1g 大豆油區域一之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

Processing option : All elements analyzed
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem...	Weight%	Atomic%
C K	28.49	65.01
O K	1.29	2.21
Ni L	70.22	32.78
Totals	100.00	

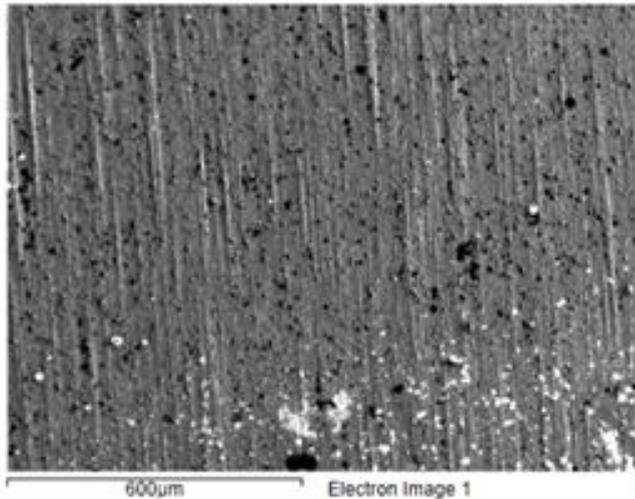


圖 4-21 0.1g 大豆油區域二之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

Processing option : All elements analyzed
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem...	Weight%	Atomic%
C K	49.73	81.75
O K	1.50	1.85
Ni L	48.77	16.40
Totals	100.00	

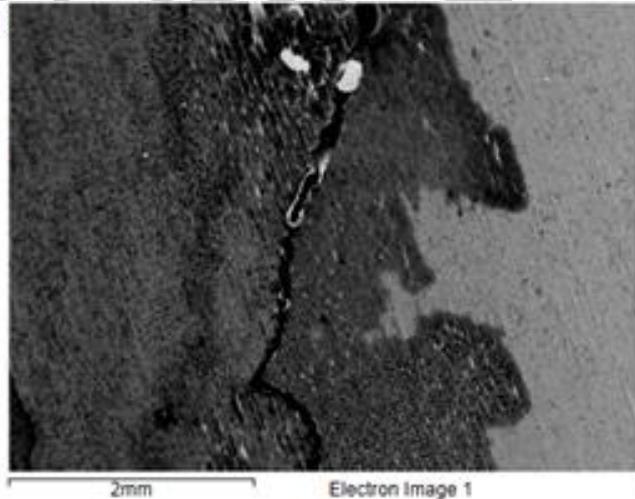


圖 4-22 0.1g 大豆油區域三之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

Processing option : All elements analyzed
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem...	Weight%	Atomic%
C K	41.15	76.09
O K	1.63	2.27
Ni L	57.22	21.65
Totals	100.00	

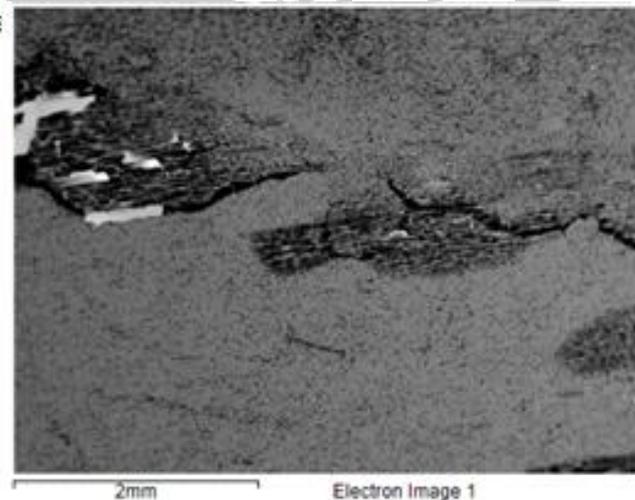


圖 4-23 0.1g 大豆油區域四之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

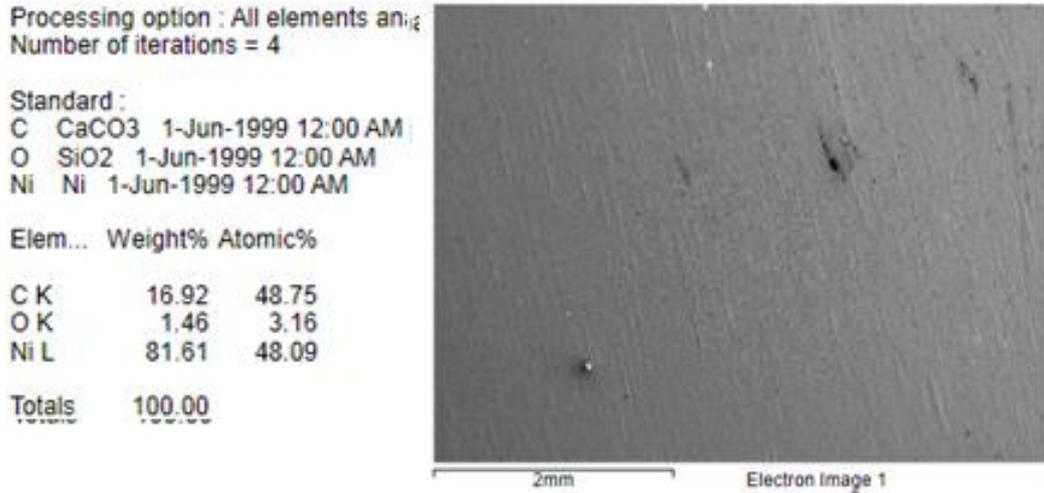


圖 4-24 0.1g 大豆油區域五之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

由圖 4-19 至圖 4-23 中可得知，0.1g 大豆油之樣品在不同距離下其碳及鎳的種量百分濃度的變化，如下圖 4-24 所示。碳的重量百分濃度隨著距離降低，相對的鎳的比例則隨著距離上升。

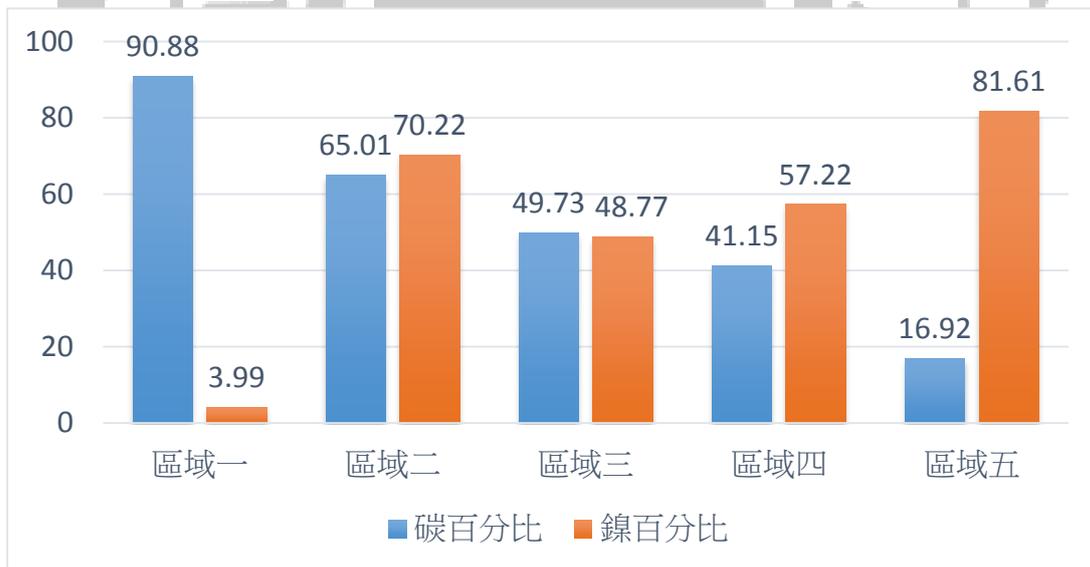


圖 4-25 0.1g 大豆油不同區域碳及鎳的中量百分濃度

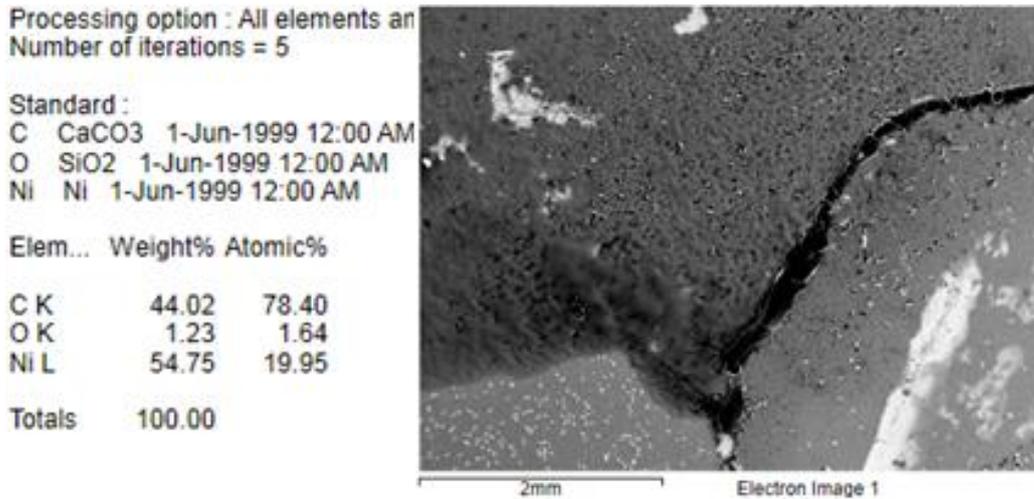


圖 4-26 0.2g 大豆油區域一之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

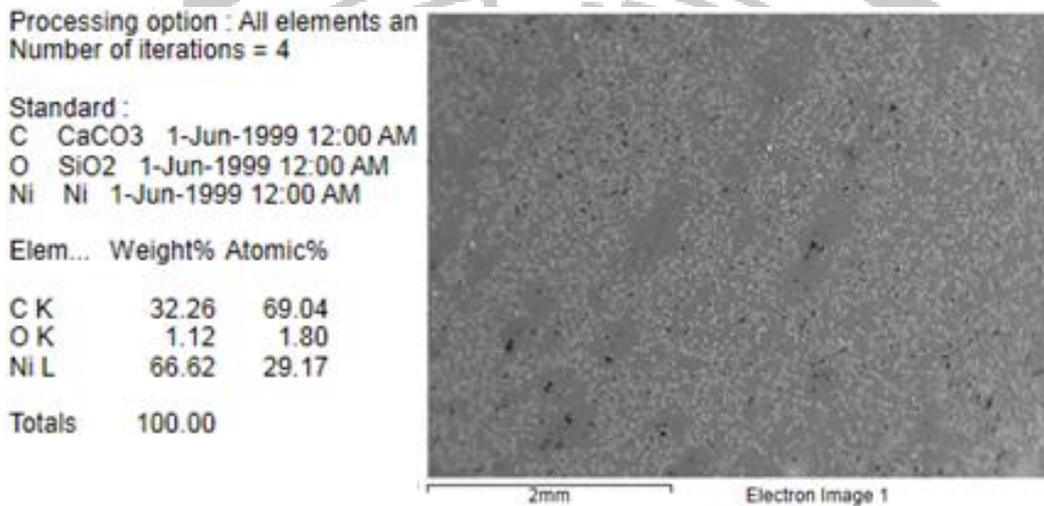


圖 4-27 0.2g 大豆油區域二之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

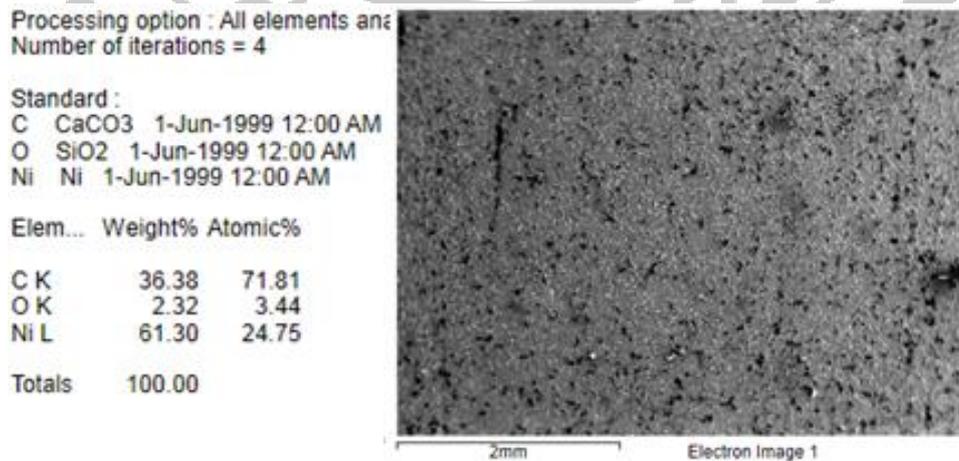


圖 4-28 0.2g 大豆油區域三之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

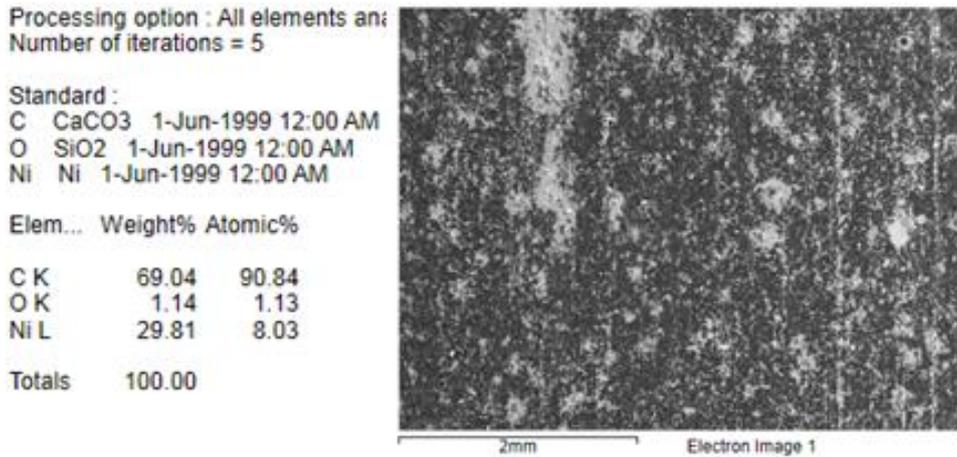


圖 4- 29 0.2g 大豆油區域四之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

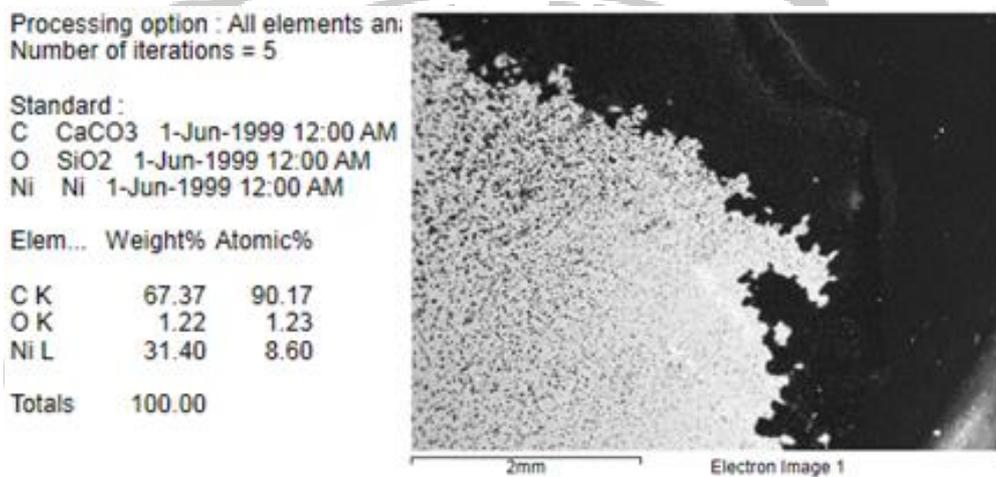


圖 4- 30 0.2g 大豆油區域五之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

由圖 4-25 至圖 4-29 中可得知，0.1g 大豆油之樣品在不同距離下其碳及鎳的種量百分濃度的變化，如下圖 4-30 所示。碳的重量百分濃度隨著距離降低，而在區域四、五得部分有上升趨勢，懷疑是油量過多而導致。

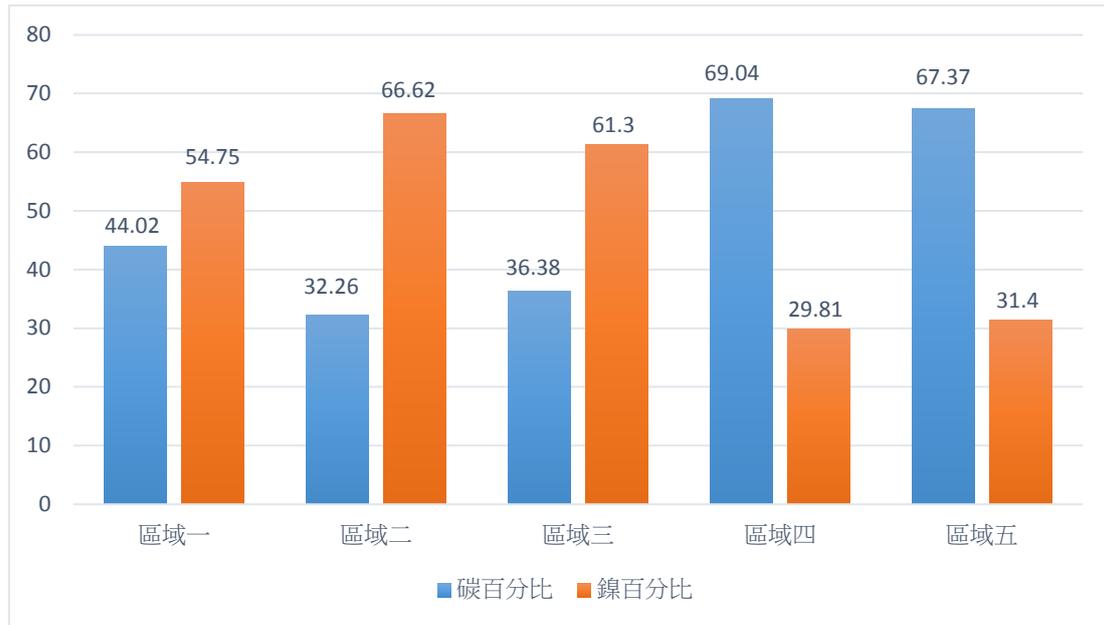


圖 4-31 0.2g 大豆油不同區域碳及鎳的中量百分濃度

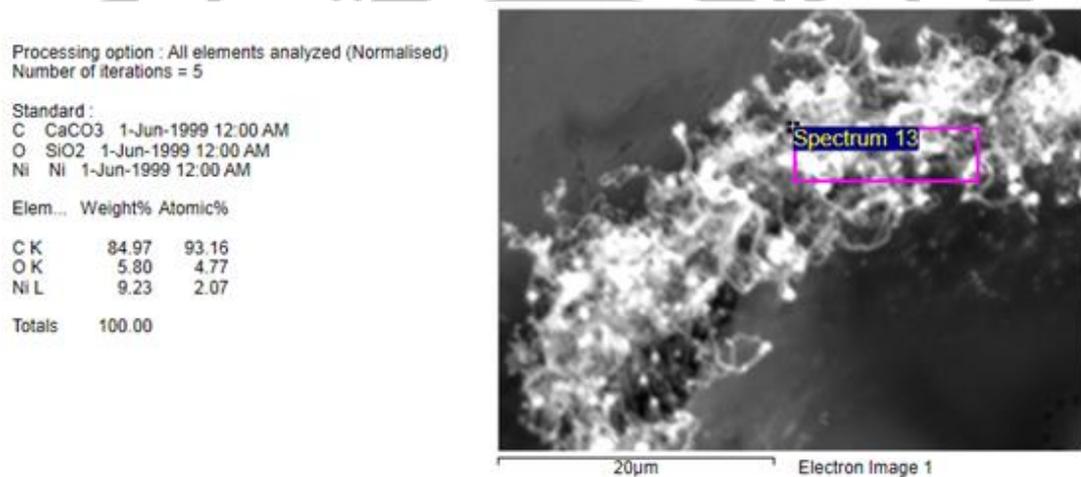


圖 4-32 0.2g 大豆油區域一高倍率下所發現

由圖 4-32 的 SEM 分析可以看出在高倍率下有類似奈米碳管的捲曲結構，為圖 4-26 中的白色部分放大所示，懷疑在碳供應過量時會使其發生捲曲的現象。

4.1.3 距離及油量對大豆油製作類石墨烯之拉曼光譜

分析

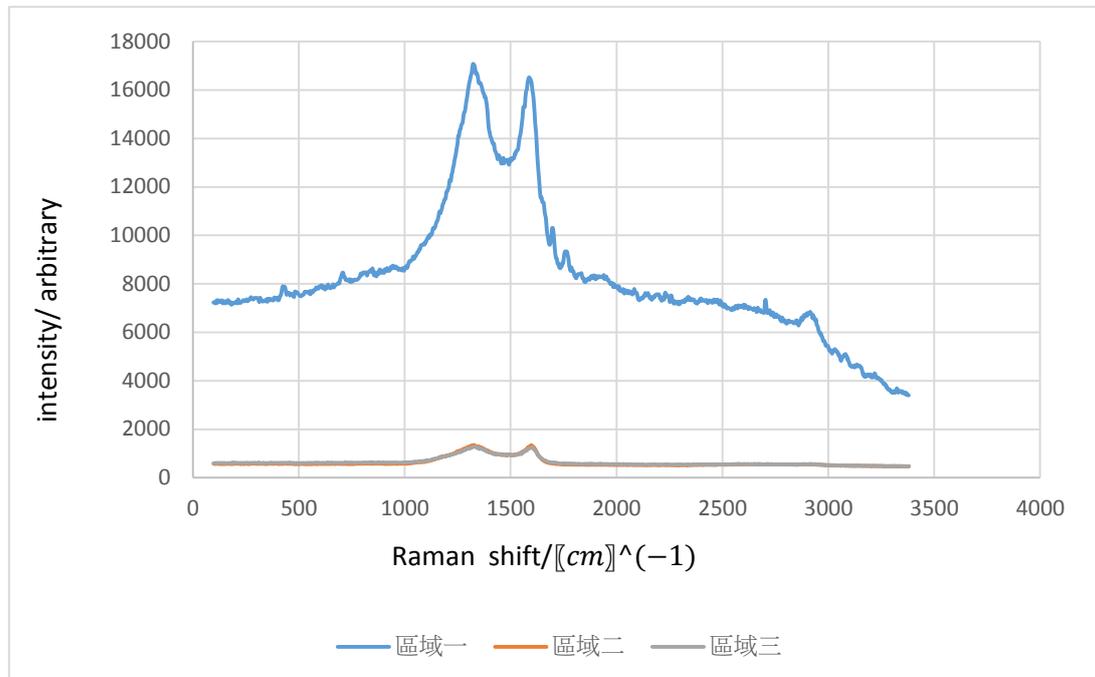


圖 4-33 0.05g 大豆油不同區域之拉曼光譜

在圖 4-33 中，0.05g 大豆油鏢片在電阻率對溫度的變化中並沒有半導體趨勢，而在拉曼光譜中其 G-band 並沒有大於 D-band，推測 0.05g 大豆油油量過少使生長失敗。

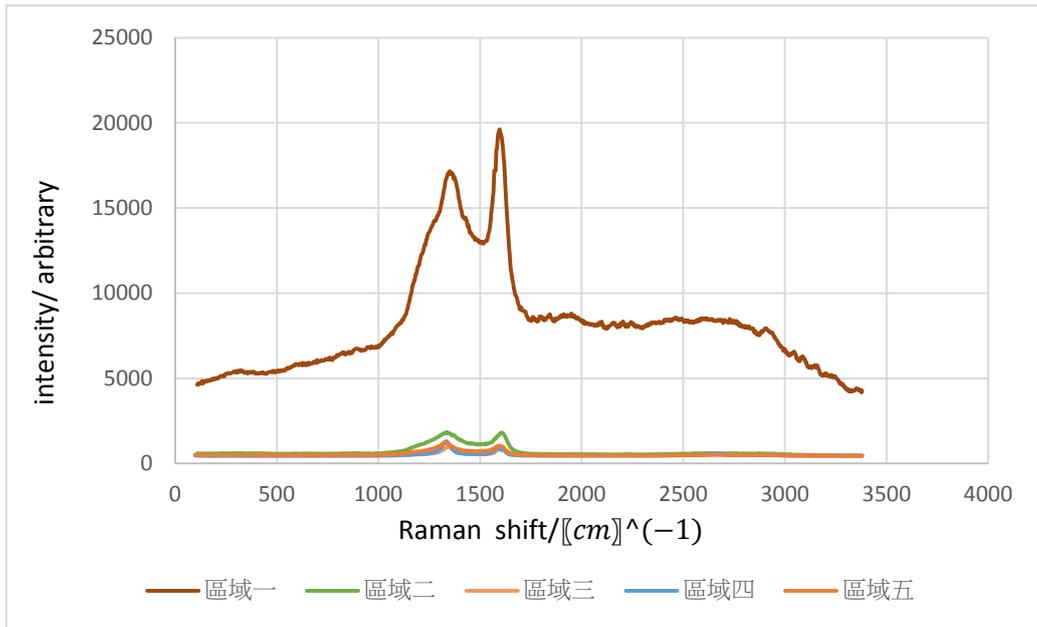


圖 4-34 0.1g 大豆油不同區域之拉曼光譜

在圖 4-34 中，0.1g 大豆油鏤片區域一在電阻率對溫度的變化中有半導體趨勢，而在拉曼光譜中其 G-band 大於 D-band，推測 0.1g 大豆油油量在區域一適合其生長。

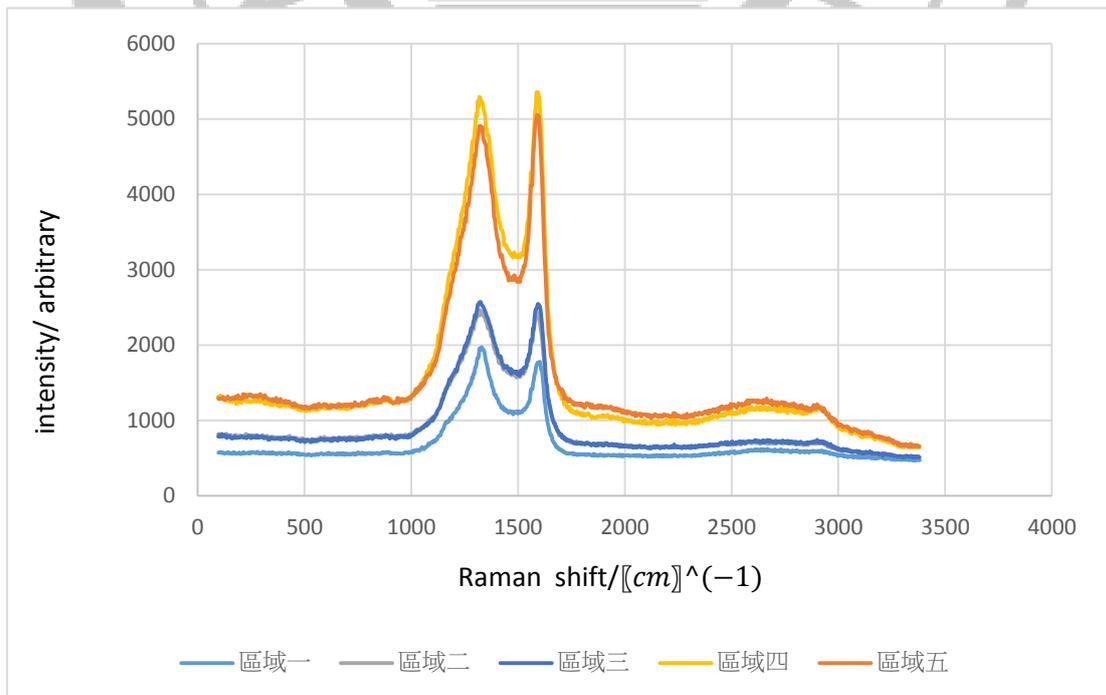


圖 4-35 0.2g 大豆油不同區域之拉曼光譜

在圖 4-35 中，0.2g 大豆油鎳片區域二-五在電阻率對溫度的變化中有半導體趨勢，而在拉曼光譜中其 G-band 大於或等於 D-band，推測 0.2g 大豆油油量在區域二-五適合其生長。

由圖 4-33 至圖 4-35 中可得知，大豆油之樣品在拉曼光譜量測下均有 G-band 的反應，而並沒有 2D-band 的反應，且在電阻率對溫度係數的量測中有半導體趨勢的樣品，其 G-band 有高於 D-band 的趨勢。

使用大豆油及鎳片的樣品中，發現油量 0.1-0.2g 在快速退火爐管系統中有較好的樣品，如圖 4-36 所示。

		區域一	區域二	區域三	區域四	區域五
0.05g	電阻率對溫度變化					
	拉曼光譜					
0.1g	電阻率對溫度變化					
	拉曼光譜					
0.2g	電阻率對溫度變化					
	拉曼光譜					

標示紅色為有明顯石墨烯特性

圖 4-36 大豆油鎳片樣品中個油量各區域特性圖

4.2 廢機油及鎳片製作類石墨烯

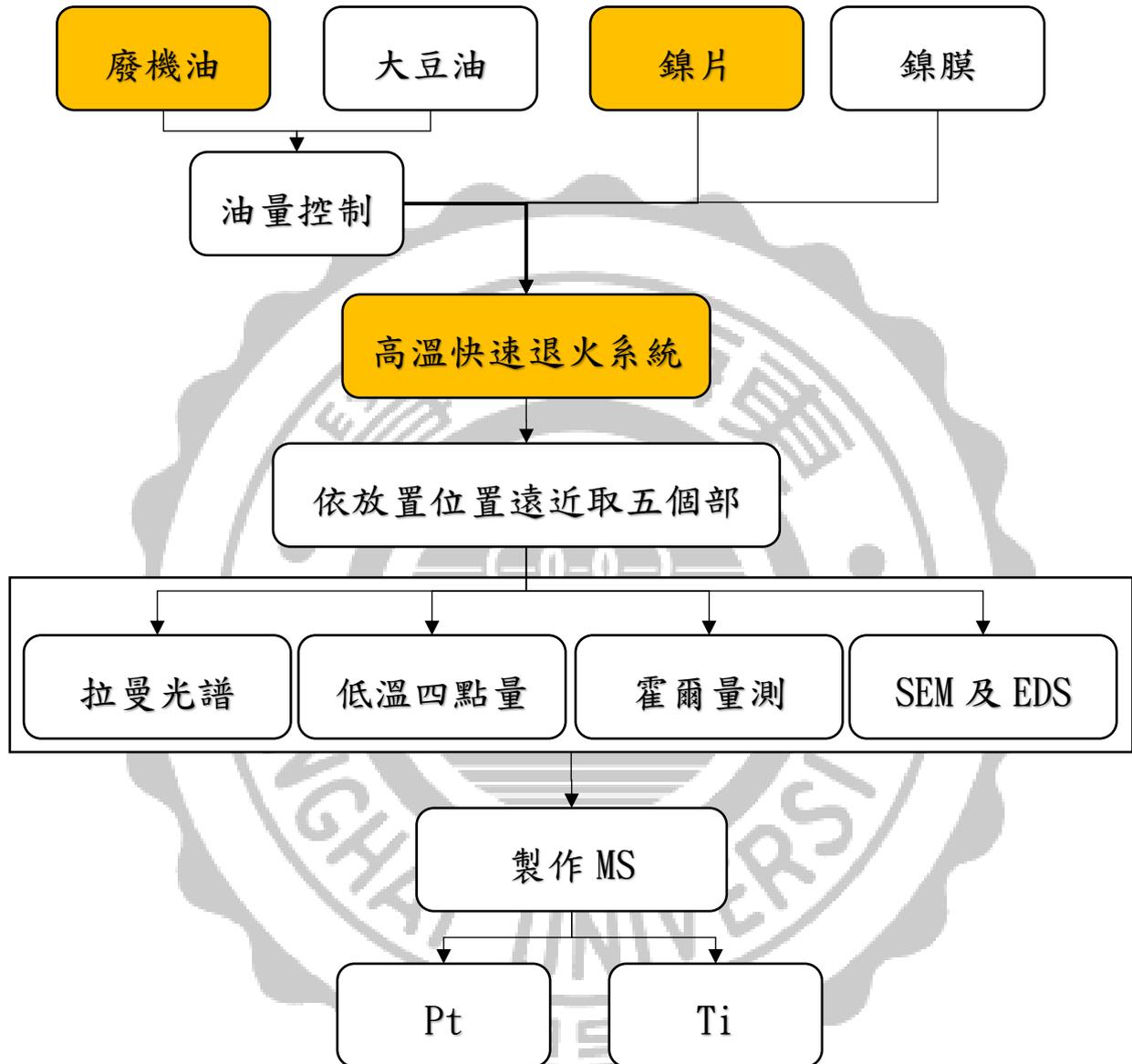


圖 4-37 廢機油及鎳片製作類石墨烯流程圖

4.2.1 距離及油量對廢機油製作類石墨烯

以廢機油作為碳的來源，鎳片作為催化劑，在快速退火爐管系統中進行加熱，其中在爐管中的樣品於放油點由近而遠放置五個位置，並用電阻率對溫度的變化，四點量測及霍爾量測進行電性分析。

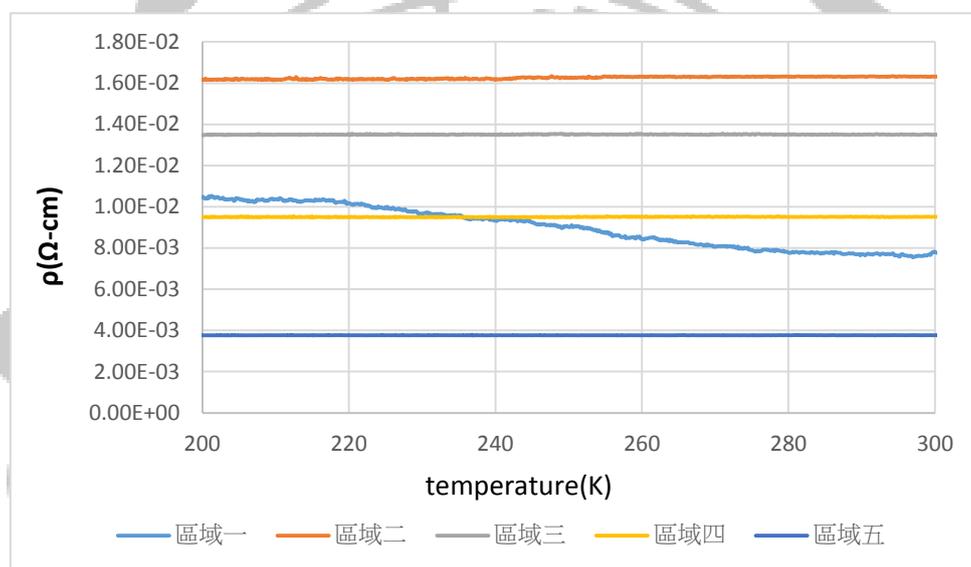


圖 4-38 0.05g 廢機油依不同距離下的電阻率對溫度變化

在 0.05g 廢機油的油量供給下，區域一在電阻率對溫度變化中有半導體趨勢(如圖 4-38)，推測廢機油放置時間過長，使金屬沉澱，所以在此油量之樣品有半導體趨勢的發現。

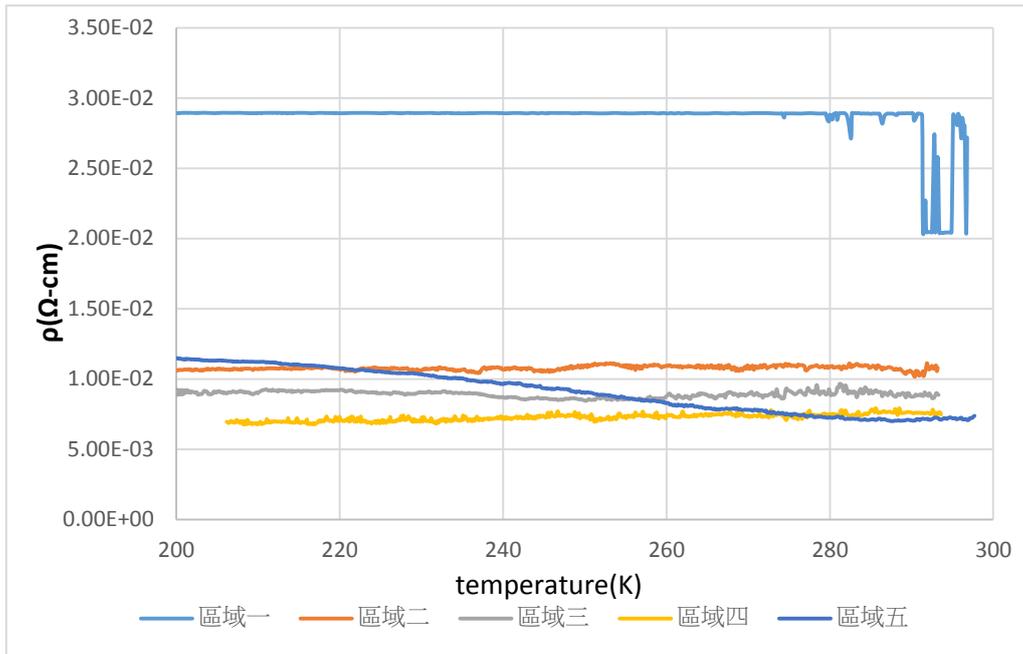


圖 4-39 0.1g 廢機油依不同距離下的電阻率對溫度變化

在 0.1g 廢機油的油量供給下，區域五在電阻率對溫度變化中有半導體趨勢(如圖 4-39)，推測前面區域一至區域四有金屬微屑的分布，使其沒有半導體趨勢。

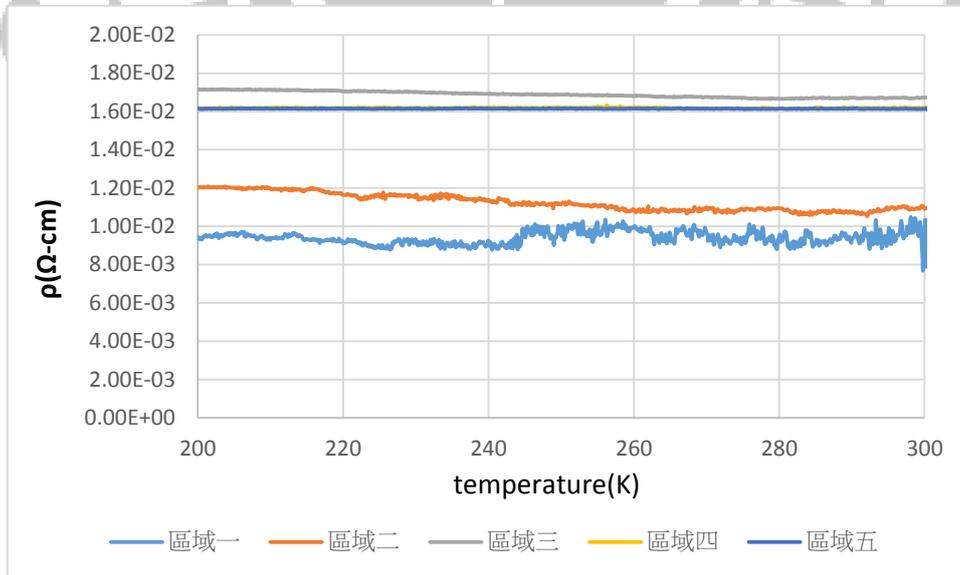


圖 4-40 0.2g 廢機油依不同距離下的電阻率對溫度變化

圖 4-40 中在 0.2g 油量供給下，區域二及區域三有半導體趨勢。推測廢機油放置時間過長，使金屬沉澱，所以在此油量之樣品有半導體趨勢的發現。

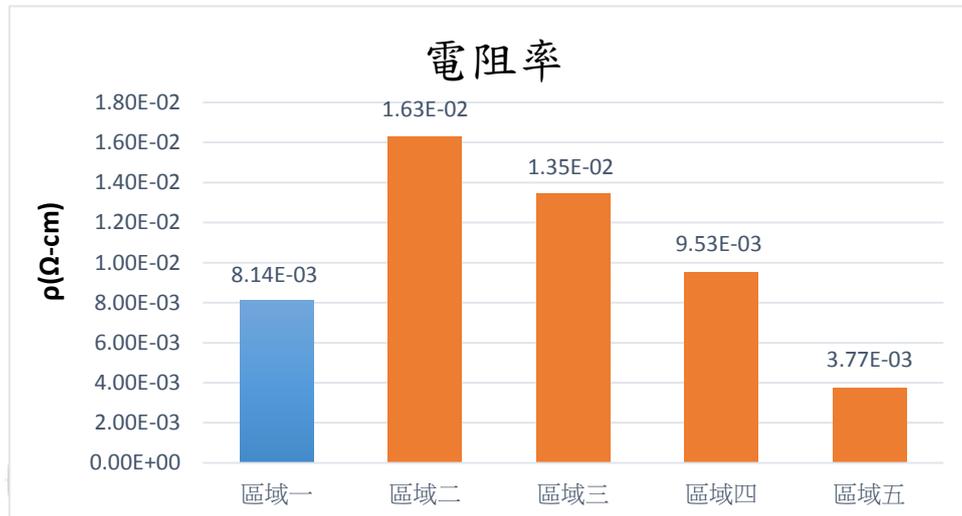


圖 4- 41 0.05g 廢機油依不同距離下的電阻率



圖 4- 42 0.05g 廢機油依不同距離下的載子濃度

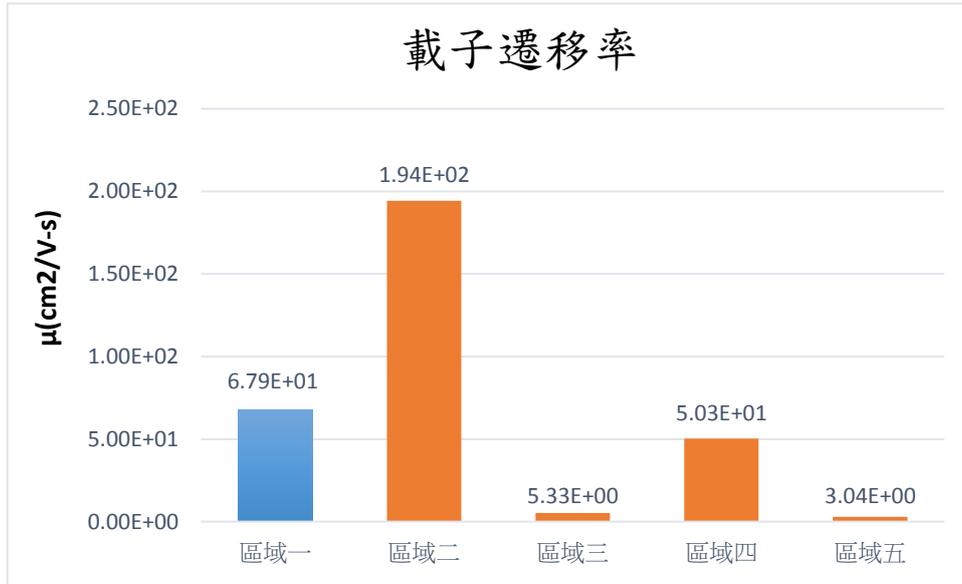


圖 4-43 0.05g 廢機油依不同距離下的載子遷移率

在 0.05g 廢機油鎳片的樣品中，在區域一在電阻率對溫度的變化中有半導體趨勢，其電阻率為 $8.14E-3\rho$ (如圖 4-41)，而載子濃度為 $1.13E+19n(1/cm^3)$ (如圖 4-42)，其載子遷移率為 $6.79E+1(cm^2/V-s)$ ，如圖 4-43 所示

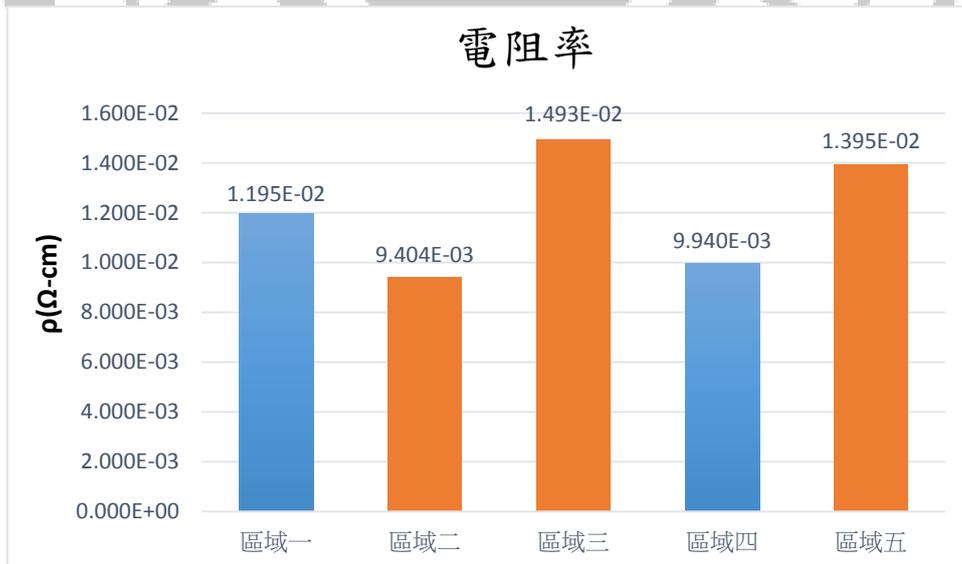


圖 4-44 0.1g 廢機油依不同距離下的電阻率

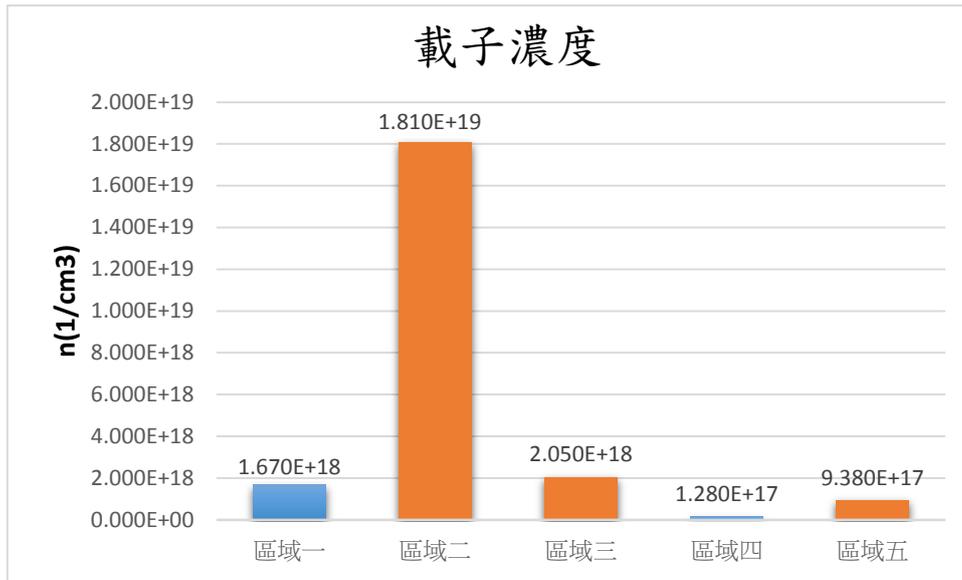


圖 4-45 0.1g 廢機油依不同距離下的載子濃度

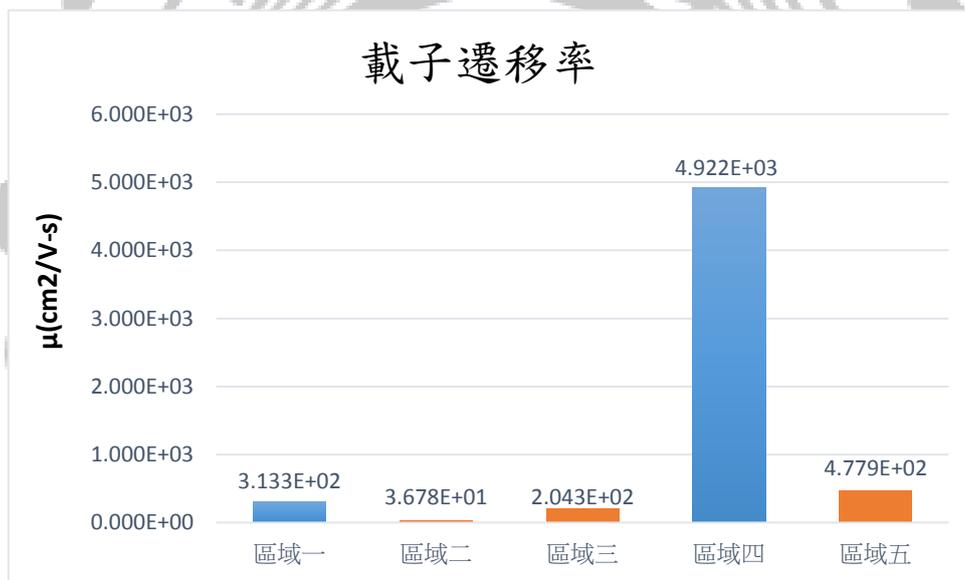


圖 4-46 0.1g 廢機油依不同距離下的載子遷移率

在 0.1g 廢機油鎳片的樣品中，在區域五在電阻率對溫度的變化中有半導體趨勢，其電阻率為 $1.395E-2\rho$ (如圖 4-44)，而載子濃度為 $9.38E+17n(1/cm^3)$ (如圖 4-45)，其載子遷移率為 $4.779E+2(cm^2/V-s)$ ，如圖 4-46 所示

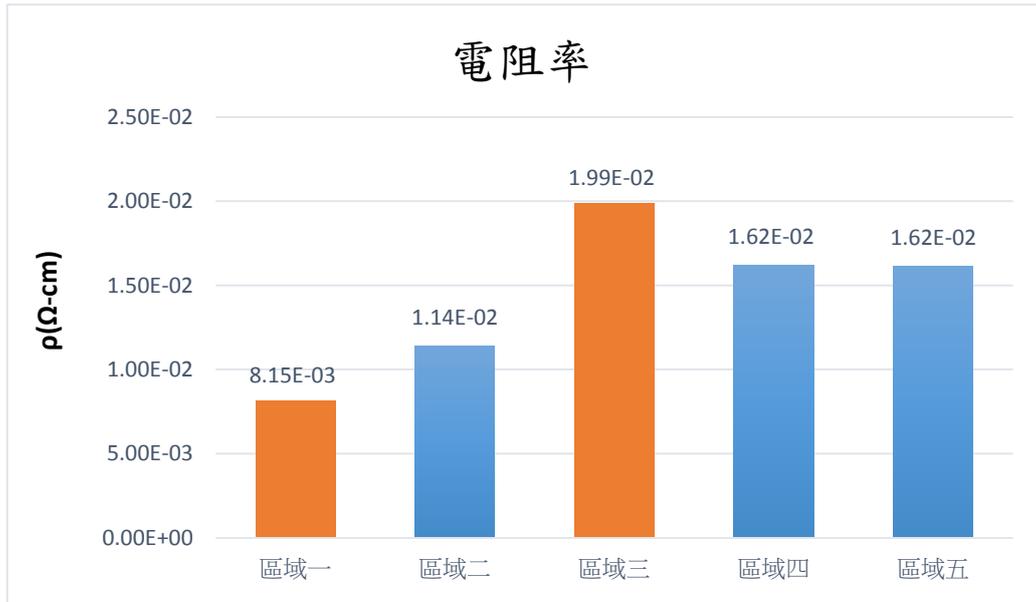


圖 4- 47 0.2g 廢機油依不同距離下的電阻率

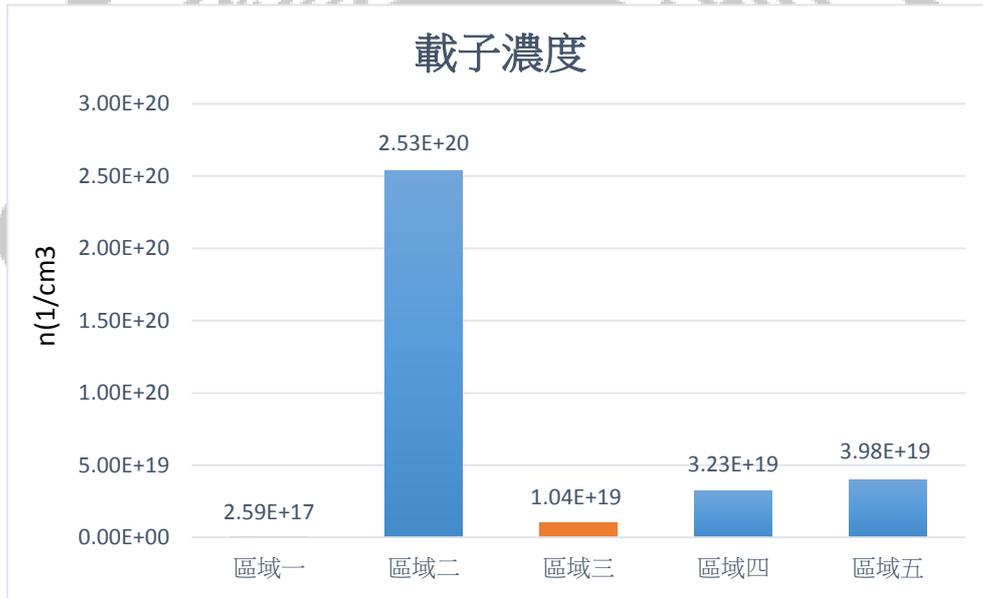


圖 4- 48 0.2g 廢機油依不同距離下的載子濃度

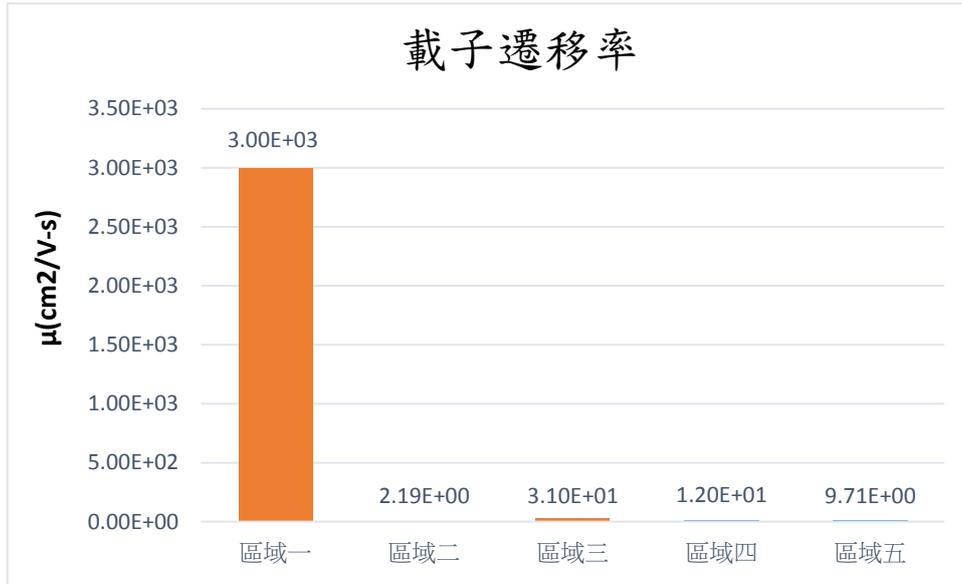


圖 4-49 0.2g 廢機油依不同距離下的載子遷移率

在 0.2g 廢機油鎳片的樣品中，在區域二及區域三在電阻率對溫度的變化中有半導體趨勢，兩者電阻率大約為 $1E-2\rho$ (如圖 4-47)，而載子濃度大約為 $9.38E+19n(1/cm^3)$ (如圖 4-48)，其載子遷移率為 $1.5E+1(cm^2/V-s)$ ，如圖 4-49 所示

如圖 4-41~圖 4-49 在載子遷移率及電阻率的比較圖中橘色標記為 N-type，藍色標記為 P-type，實驗可知在不同油量的樣品的電阻率大至會在 $10^{-2} \sim 10^{-3}(\Omega-cm)$ ，推測製作之樣品介於石墨及石墨烯之間。

4.2.2 距離及油量對廢機油製作類石墨烯之 EDS 及

SEM 分析

以 SEM 觀察大豆油製作之類石墨烯及，配合 EDS 進行樣品的成分分析。

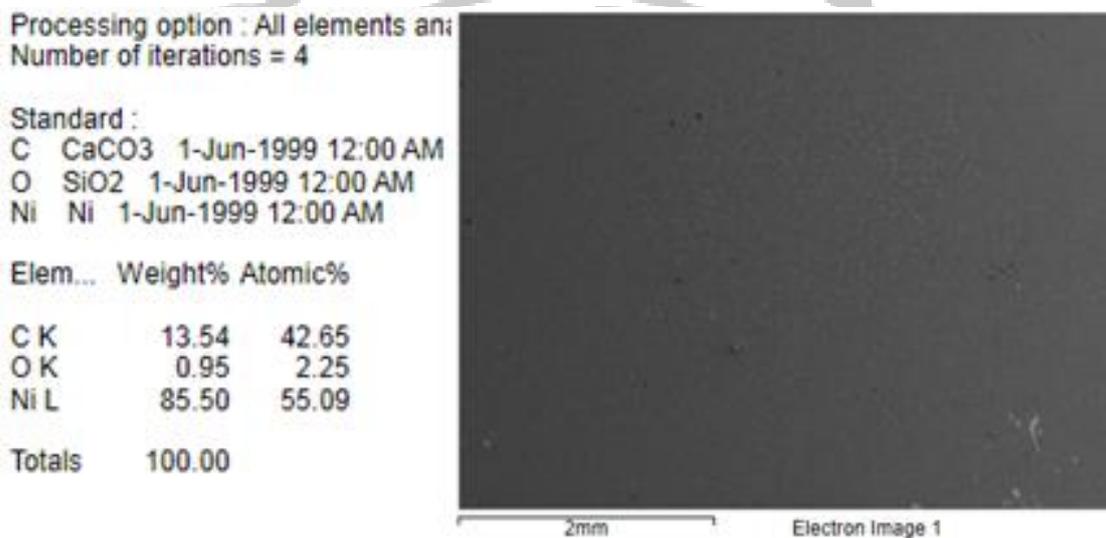


圖 4- 50 0.05g 大豆油區域一之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

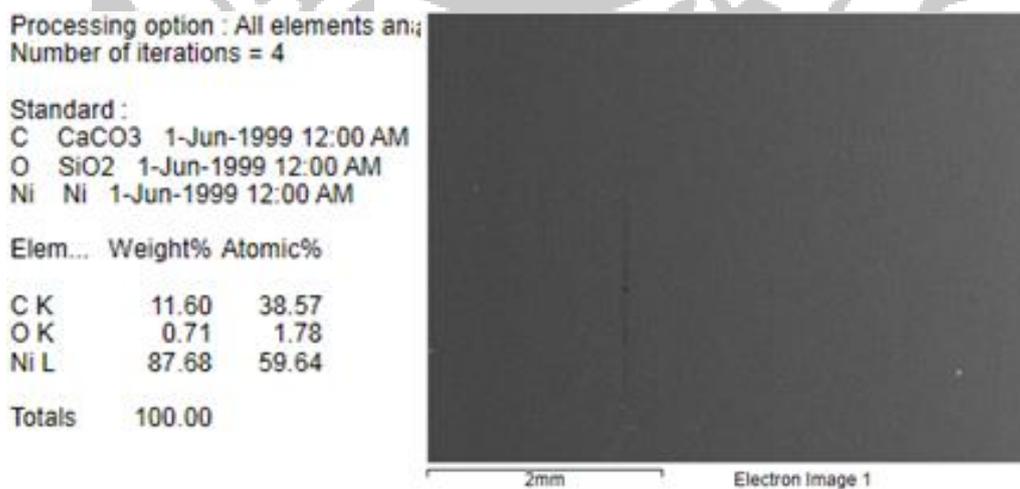


圖 4- 51 0.05g 廢機油區域二之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

Processing option : All elements analyzed
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem...	Weight%	Atomic%
C K	13.39	42.44
O K	0.80	1.90
Ni L	85.81	55.66
Totals	100.00	

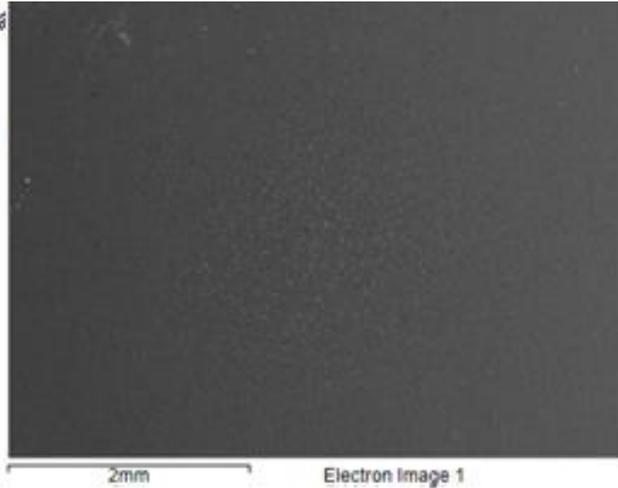


圖 4-52 0.05g 廢機油區域三之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

Processing option : All elements analyzed
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem...	Weight%	Atomic%
C K	7.90	28.83
O K	1.19	3.27
Ni L	90.91	67.89
Totals	100.00	

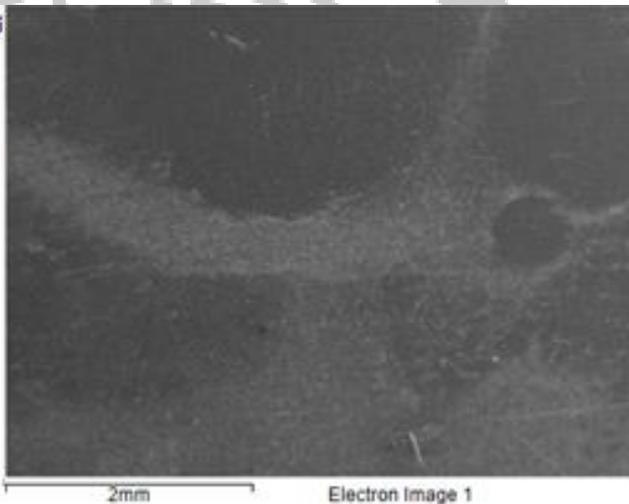


圖 4-53 0.05g 廢機油區域四之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

Processing option : All elements analyzed
Number of iterations = 5

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem...	Weight%	Atomic%
C K	13.35	34.45
O K	14.05	27.22
Ni L	72.59	38.32
Totals	100.00	

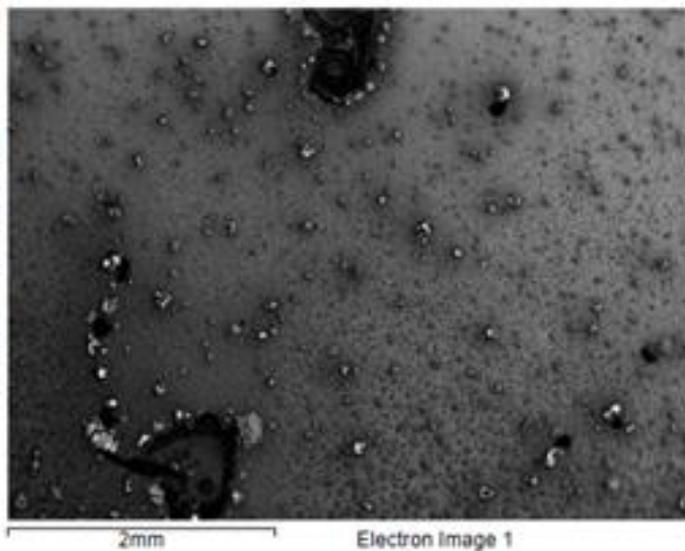


圖 4-54 0.05g 廢機油區域五之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

由圖 4-50 至圖 4-54 中可得知，0.05g 大豆油之樣品在不同距離下其碳及鎳的種量百分濃度的變化，如下圖 4-55 所示。碳的重量百分濃度隨著距離降低，而在區域五得部分有些微的上升，懷疑區域五接近非加熱區而導致。



圖 4-55 0.05g 廢機油不同區域碳及鎳的中量百分濃度

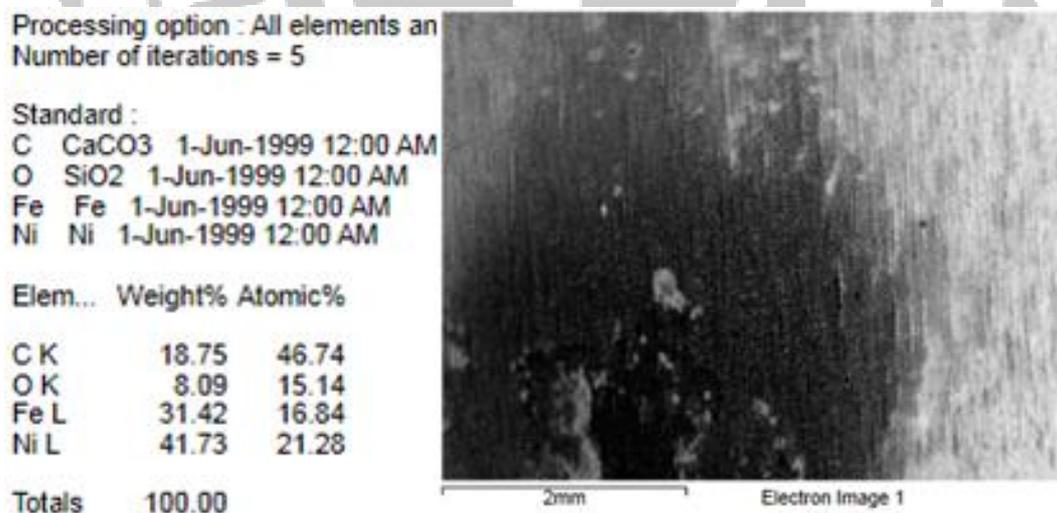


圖 4-56 0.1g 廢機油區域一之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

Processing option : All elements are analyzed
Number of iterations = 5

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem... Weight% Atomic%

C K	14.89	43.19
O K	2.75	6.08
Fe L	34.55	21.85
Ni L	48.01	28.88

Totals 100.00

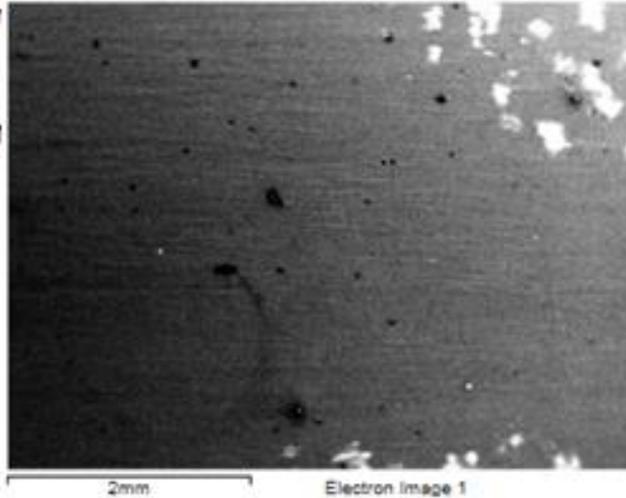


圖 4- 57 0.1g 廢機油區域二之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

Processing option : All elements are analyzed
Number of iterations = 4

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem... Weight% Atomic%

C K	3.47	13.34
O K	4.44	12.82
Fe L	35.82	29.61
Ni L	56.27	44.24

Totals 100.00

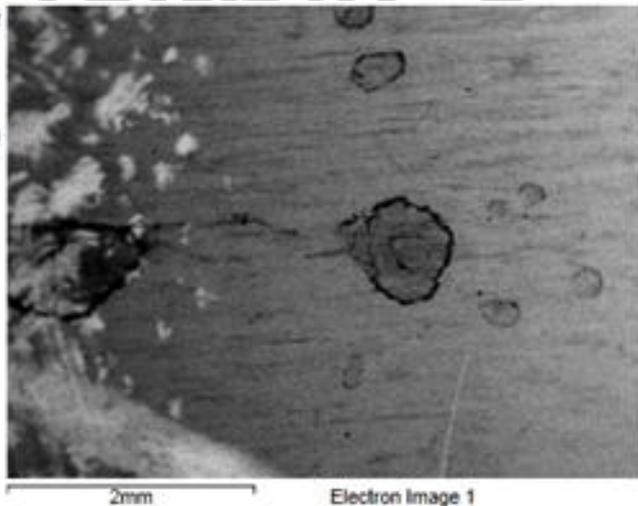


圖 4- 58 0.1g 廢機油區域三之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

Processing option : All elements are analyzed
Number of iterations = 5

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem... Weight% Atomic%

C K	9.21	27.07
O K	10.84	23.91
Fe L	30.89	19.53
Ni L	49.06	29.50

Totals 100.00

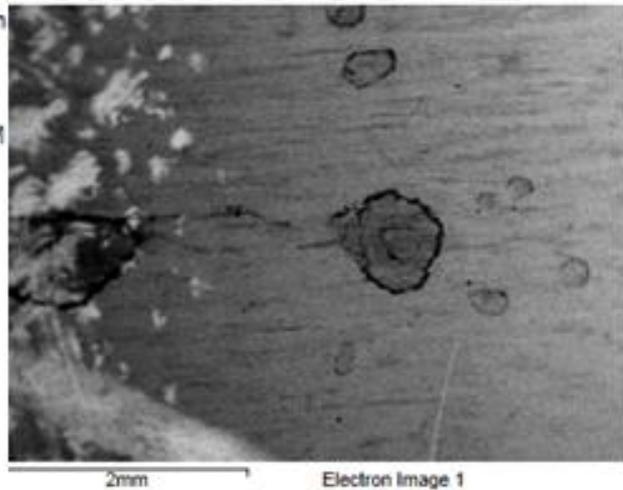


圖 4- 59 0.1g 廢機油區域四之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

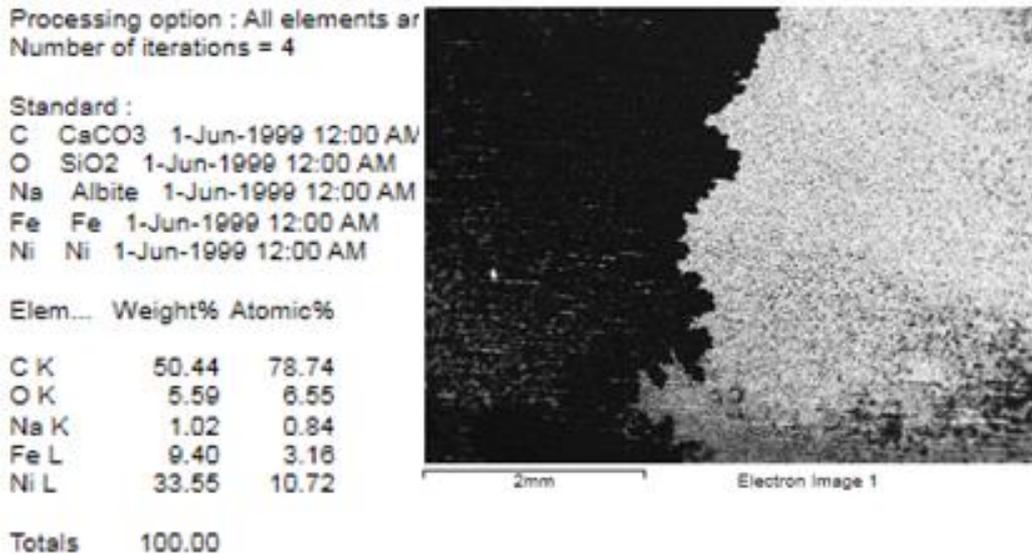


圖 4- 60 0.1g 廢機油區域五之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

由圖 4-55 至圖 4-60 中可得知，0.1g 廢機油之樣品在不同距離下其碳及鎳的重量百分濃度的變化，如下圖 4-61 所示。碳的重量百分濃度隨著距離降低，相對的鎳的比例則隨著距離上升。而在區域一至區域四中，發現其中量百分濃度中有鐵之成分，而在區域五時沒有發現，推測廢機油在擴散時，最遠能將鐵帶至區域四。



圖 4- 61 0.1g 廢機油不同區域碳及鎳的中量百分濃度

Processing option : All elements an
Number of iterations = 4

Standard :

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem... Weight% Atomic%

C K	13.54	42.65
O K	0.95	2.25
Ni L	85.50	55.09

Totals 100.00

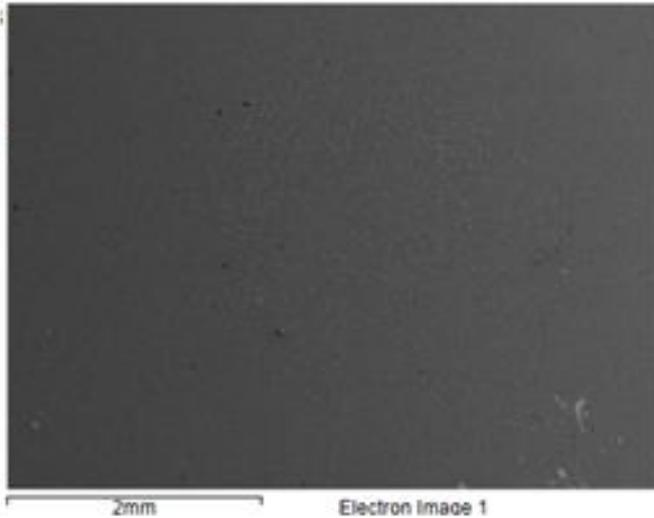


圖 4-62 0.2g 廢機油區域一之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

Processing option : All elements an
Number of iterations = 4

Standard :

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem... Weight% Atomic%

C K	10.44	35.63
O K	0.99	2.53
Ni L	88.57	61.84

Totals 100.00

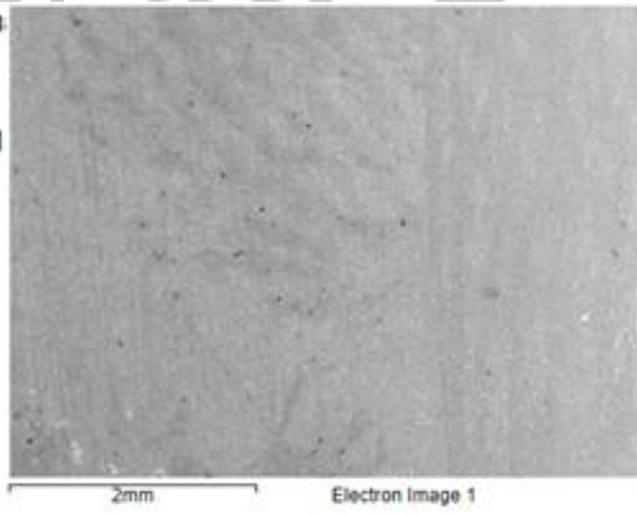


圖 4-63 0.2g 廢機油區域二之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

Processing option : All elements an
Number of iterations = 4

Standard :

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem... Weight% Atomic%

C K	9.70	33.78
O K	1.01	2.64
Ni L	89.29	63.59

Totals 100.00

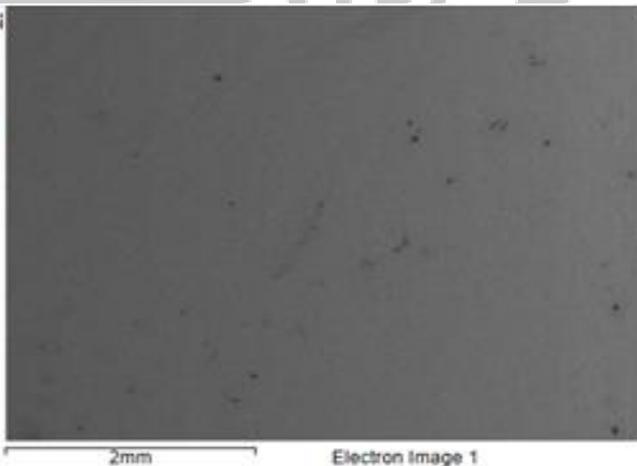


圖 4-64 0.2g 廢機油區域三之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

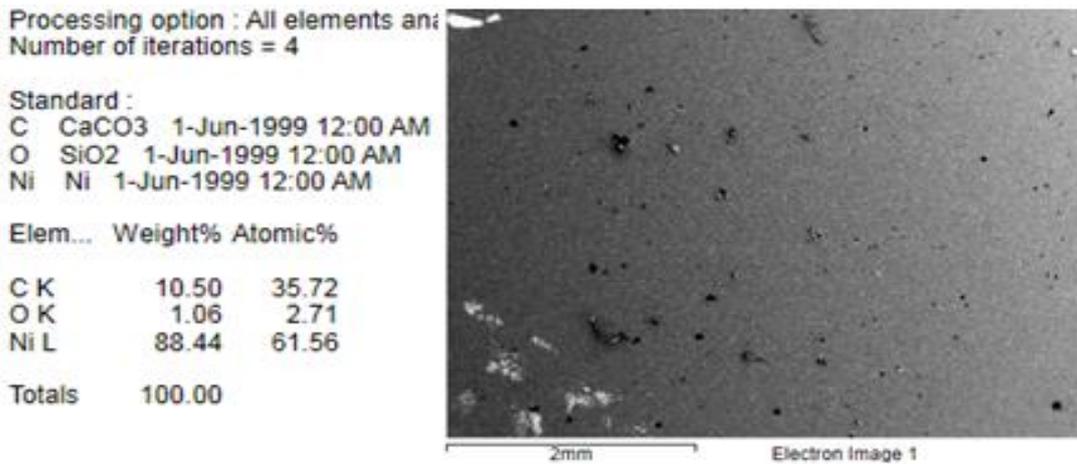


圖 4-65 0.2g 廢機油區域四之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

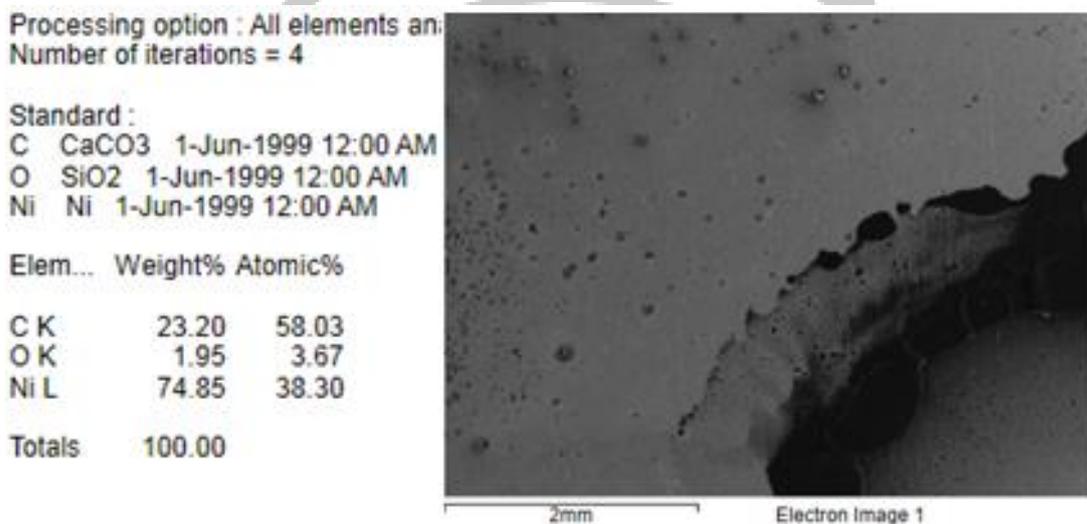


圖 4-66 0.2g 廢機油區域五之樣品 EDS 圖及 SEM 圖

由圖 4-62 至圖 4-66 中可得知，0.1g 廢機油之樣品在不同距離下其碳及鎳的種量百分濃度的變化，如下圖 4-64 所示。碳的重量百分濃度隨著距離降低，而在區域四、五得部分有上升趨勢，懷疑是油量過多而導致。

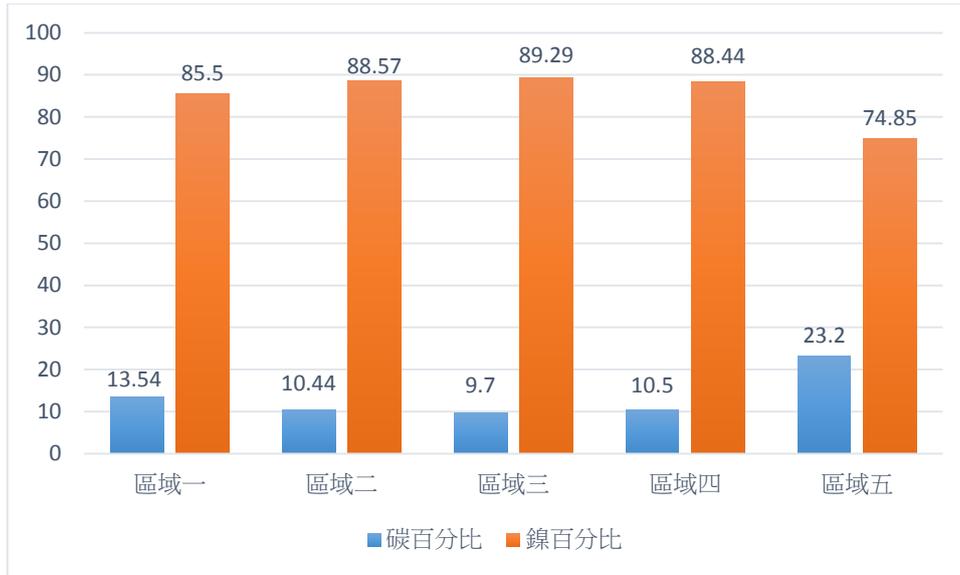


圖 4- 67 0.2g 廢機油不同區域碳及鎳的中量百分濃度

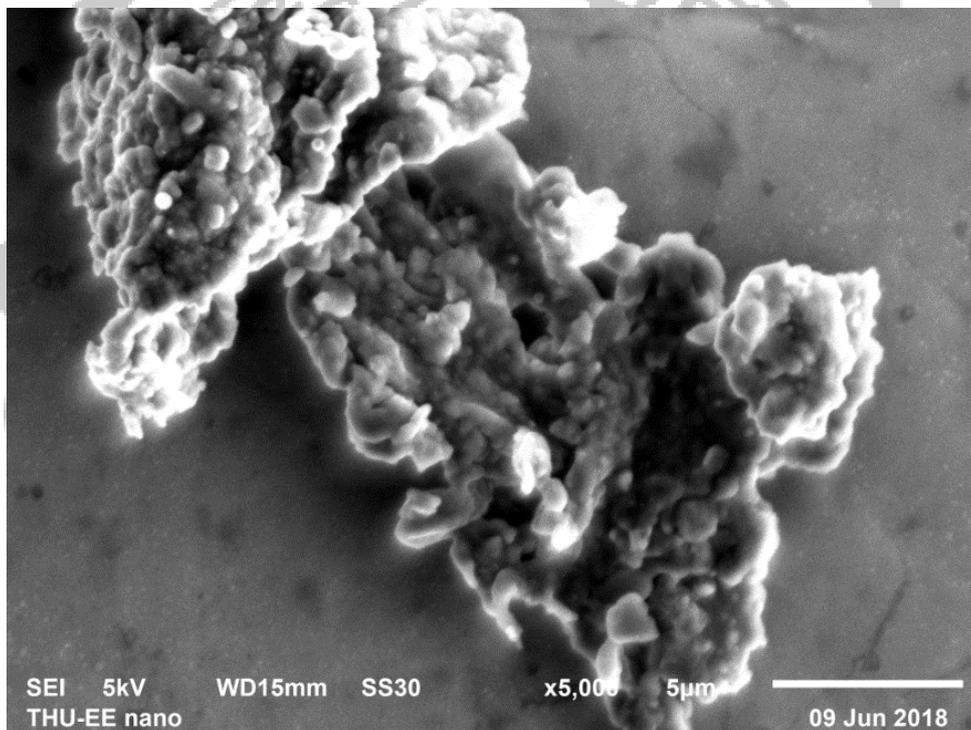


圖 4- 68 0.2g 廢機油區域二高倍率下所發現

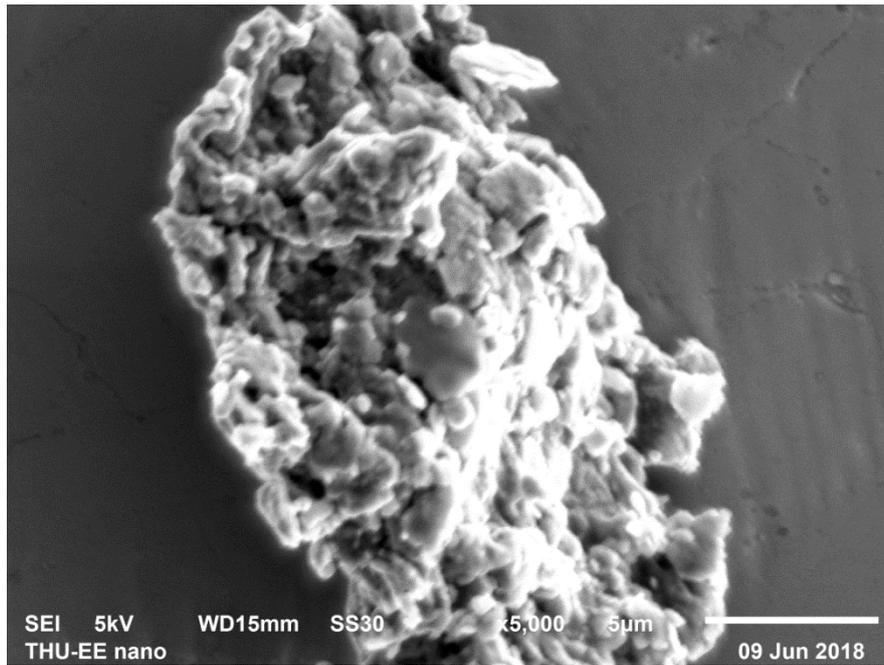


圖 4-69 0.2g 廢機油區域四高倍率下所發現

由圖 4-65 及圖 4-66 的 SEM 分析可以看出在高倍率下有類似石墨烯的片狀結構，懷疑在碳供應過足夠時會使其產生片狀的結構。

4.2.3 距離及油量對大豆油製作類石墨烯之拉曼光譜

分析

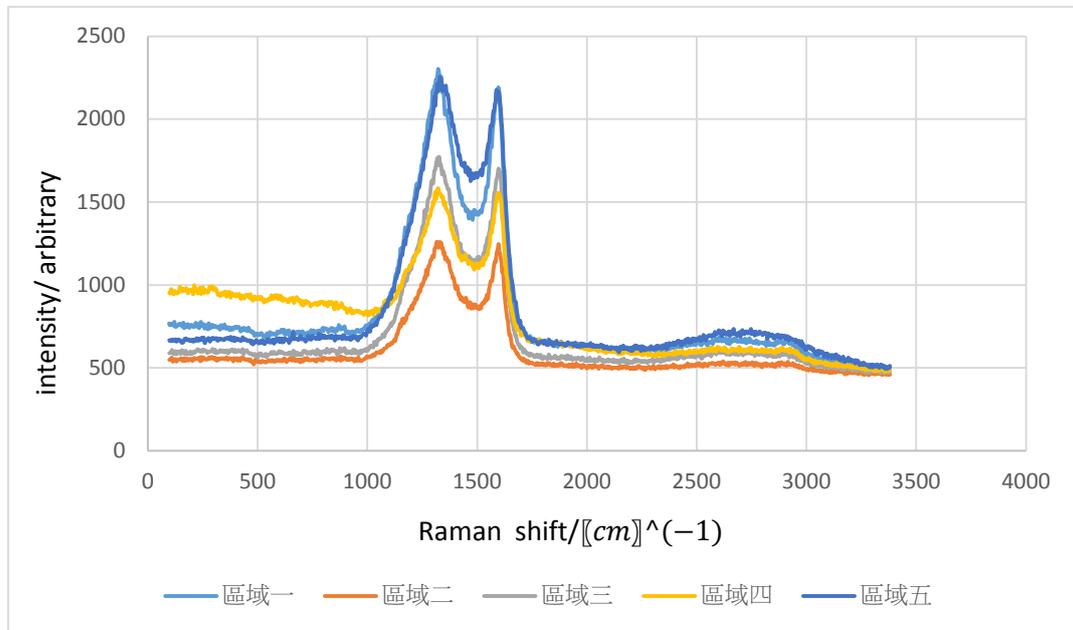


圖 4-70 0.05g 廢機油不同區域之拉曼光譜

在圖 4-67 中，0.05g 廢機油鍍片區域依在電阻率對溫度的變化中有半導體趨勢，而在拉曼光譜中其 G-band 並沒有大於 D-band，推測機油中的添加物在其中所影響。

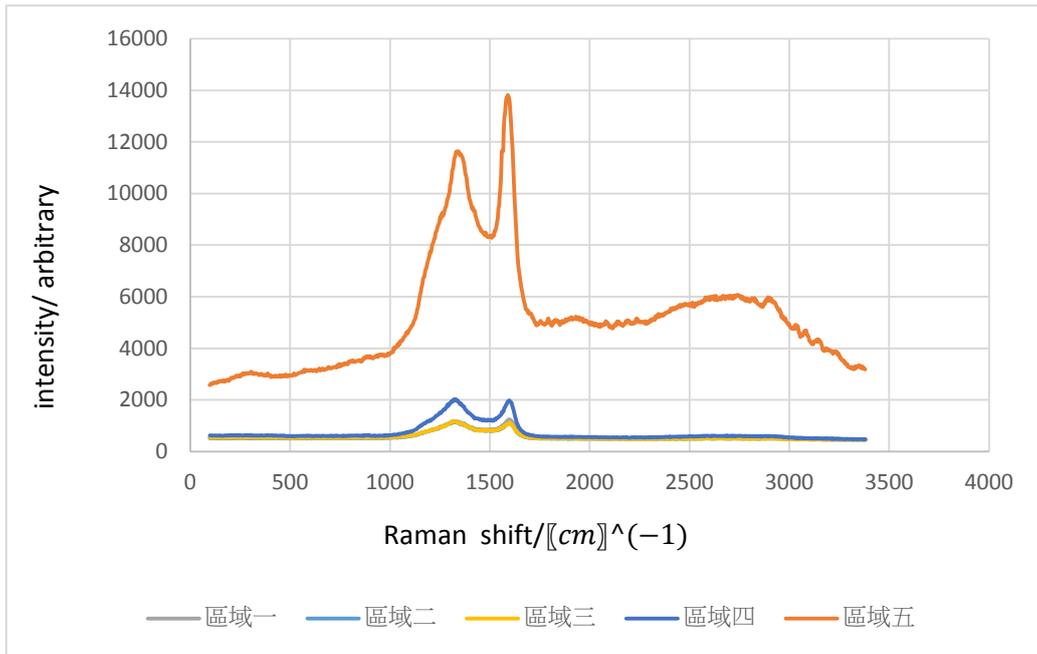


圖 4-71 0.1g 廢機油不同區域之拉曼光譜

在圖 4-68 中，0.1 廢機油鍍片區域五在電阻率對溫度的變化中有半導體趨勢，而在拉曼光譜中其 G-band 大於 G-band，推測 0.1g 廢機油中金屬成分及添加物無法擴散至區域五。

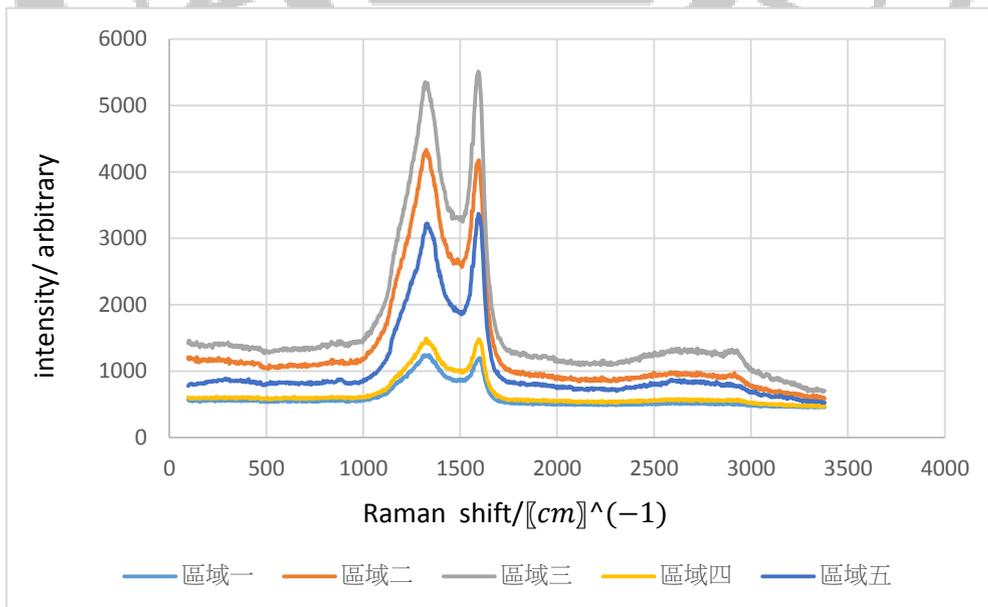


圖 4-72 0.2g 廢機油不同區域之拉曼光譜

在圖 4-69 中，0.2 廢機油鍍片區域二及區域三在電阻率對溫度的

變化中有半導體趨勢，而在拉曼光譜中其 G-band 大於 G-band，推測 0.2g 廢機油在區域二及區域三時適合生長，如圖 4-73 所示。

由圖 4-67 至圖 4-69 中可得知，廢機油之樣品在拉曼光譜量測下均有 D-band、G-band 的反應，而並沒有 2D-band 的反應，且在電阻率對溫度係數的量測中有半導體趨勢的樣品，其 G-band 有高於 D-band 的趨勢。

		區域一	區域二	區域三	區域四	區域五
0.05g	電阻率對溫度變化					
	拉曼光譜					
0.1g	電阻率對溫度變化					
	拉曼光譜					
0.2g	電阻率對溫度變化					
	拉曼光譜					

標示紅色為有明顯石墨烯特性

圖 4-73 廢機油鍍片樣品中個油量各區域特性圖

4.3 油的種類及鎳膜製作類石墨烯

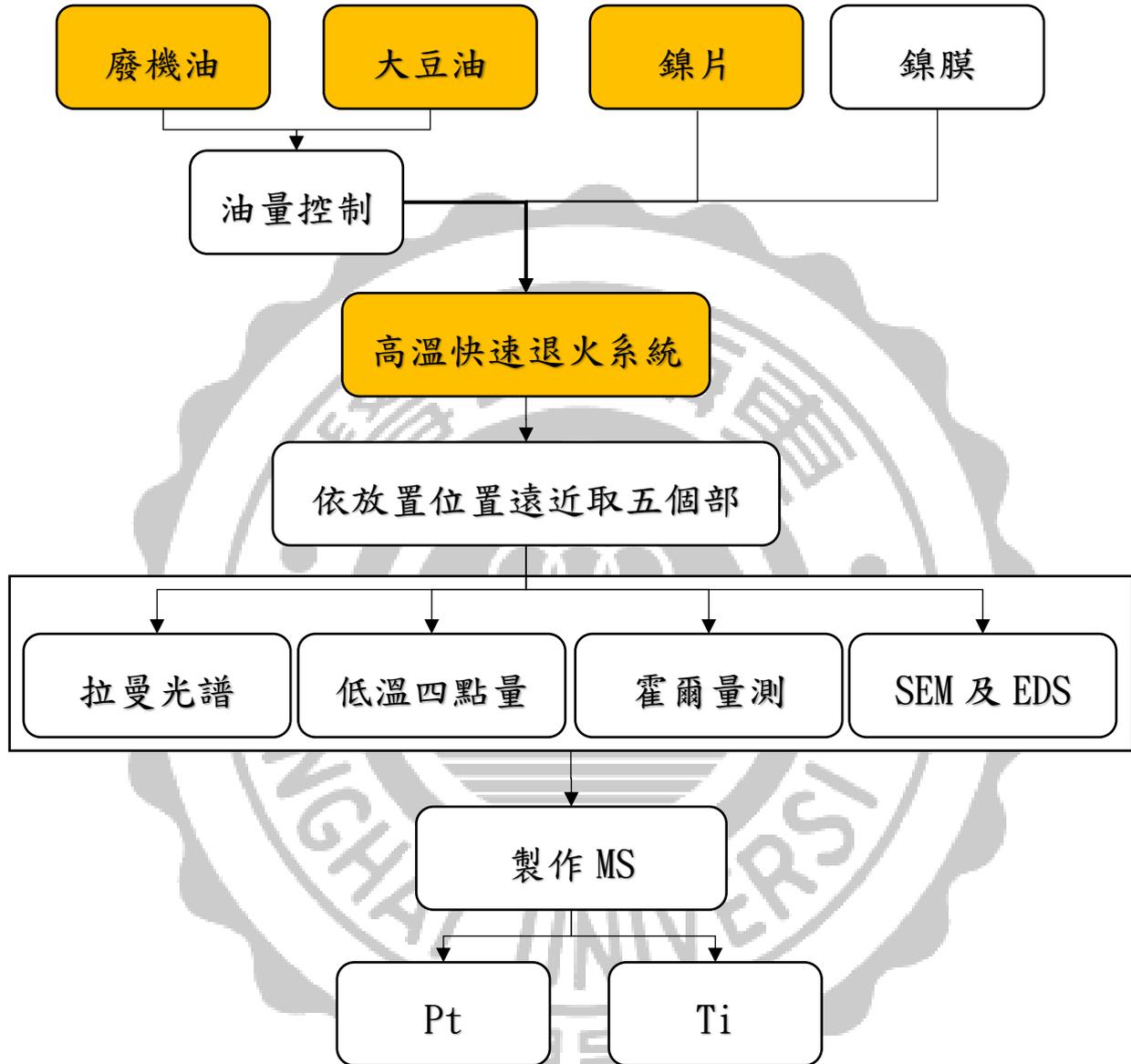


圖 4-74 不同油類及鎳膜製作類石墨烯流程圖

4.3.1 油的種類及油量製作類石墨烯

以大豆油或廢機油作為碳的來源，鎳膜(厚度為 200nm)作為催化劑，在快速退火爐管系統中進行加熱，其中在以大豆油為碳來源的樣品放置於區域一，而廢機油的樣品則放置於區域五，兩者皆用電阻率對溫度係數的變化，四點量測及霍爾量測進行電性分析。

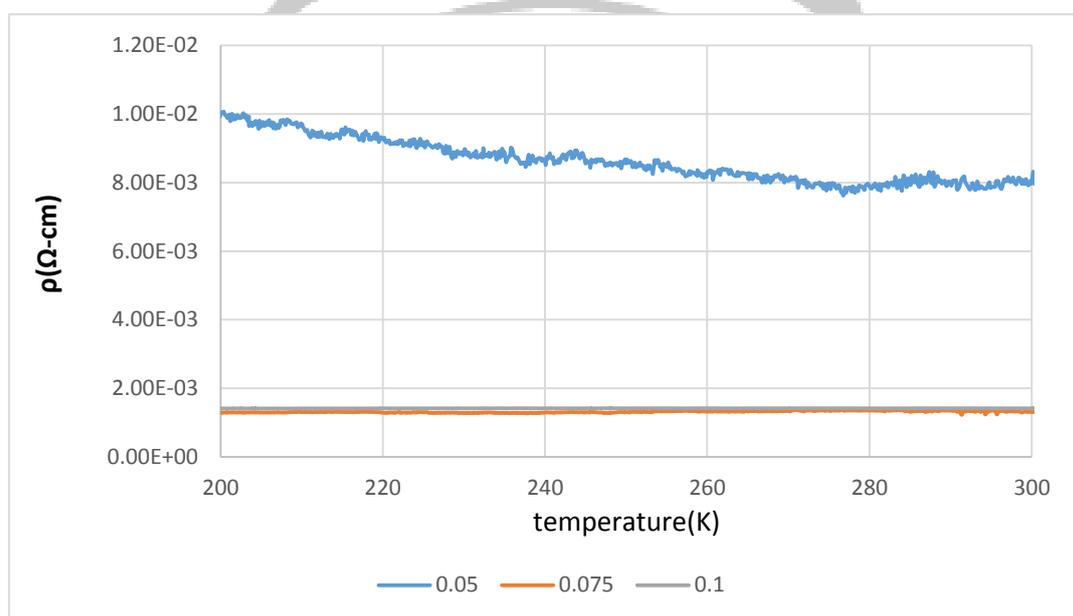


圖 4-75 大豆油鎳膜依不同油量下的電阻率對溫度變化

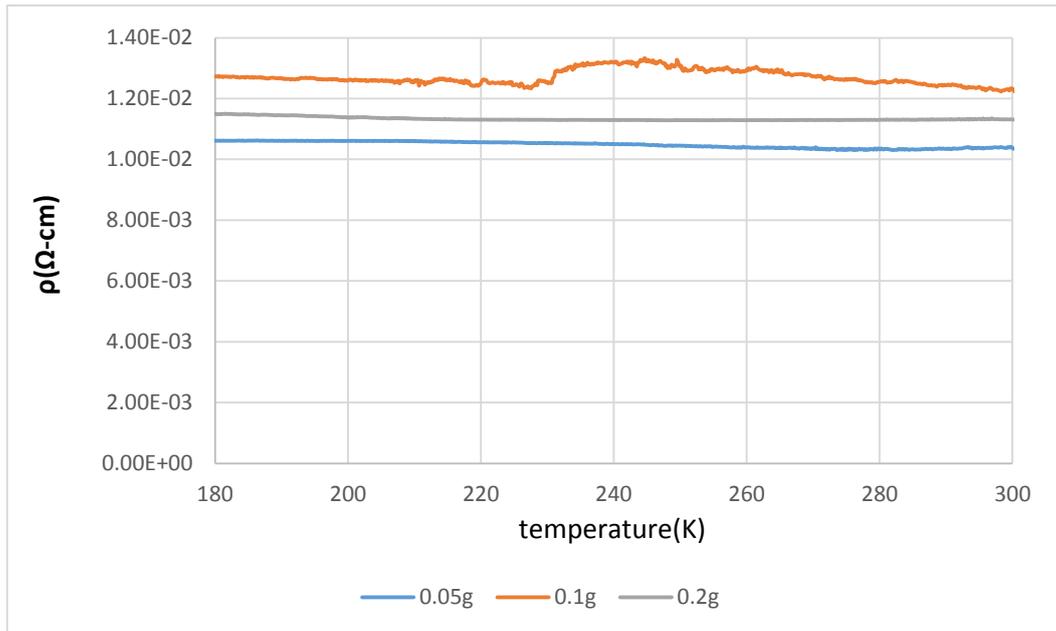


圖 4-76 廢機油鎳膜依不同油量下的電阻率對溫度變化

如圖 4-75 及圖 4-76 在電阻率對溫度變化的比較圖中實驗可知在 0.05g

的油量供給下，樣品均在電阻率對溫度變化的比較圖中有導體趨勢。

而其他油量供給下並無半導體趨勢，推測膜厚會影響類石墨烯的生成，

本文中使用鎳片及鎳膜，兩者中鎳片在不同區域可量測出有半導體趨

勢，而膜後較厚者較易於類石墨烯的生成，推測膜厚度厚的較薄的

好。

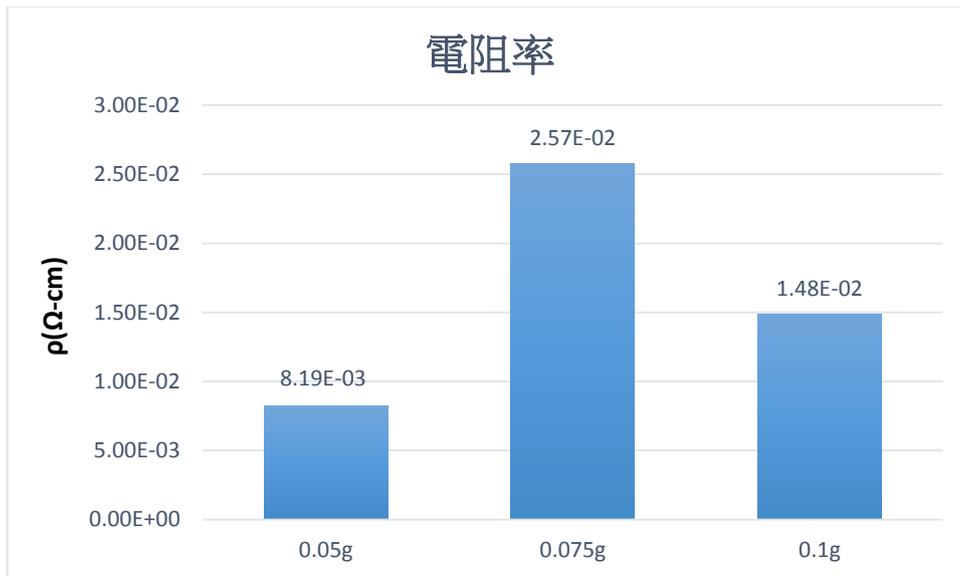


圖 4-77 大豆油鎳膜依不同油量下的電阻率

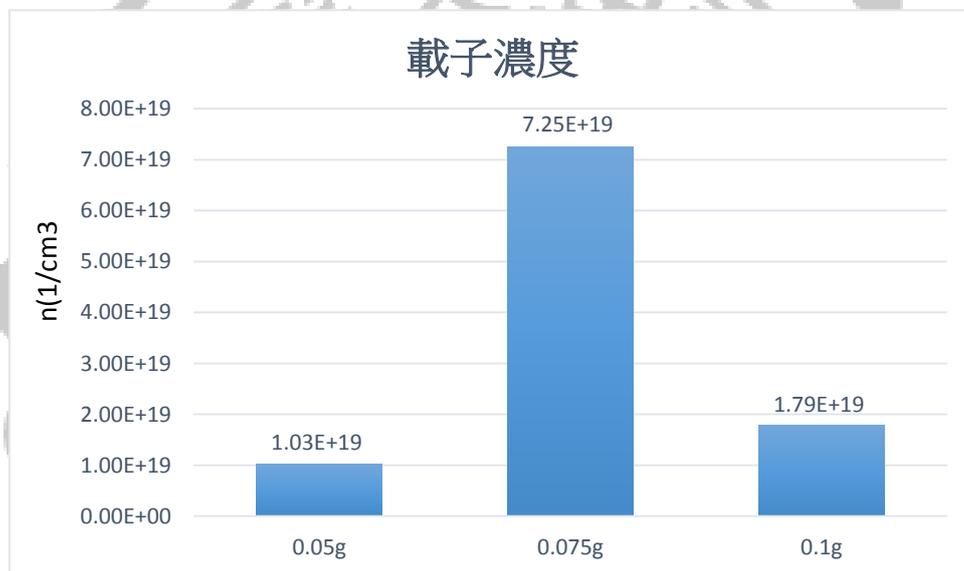


圖 4-78 大豆油鎳膜依不同油量下的載子濃度

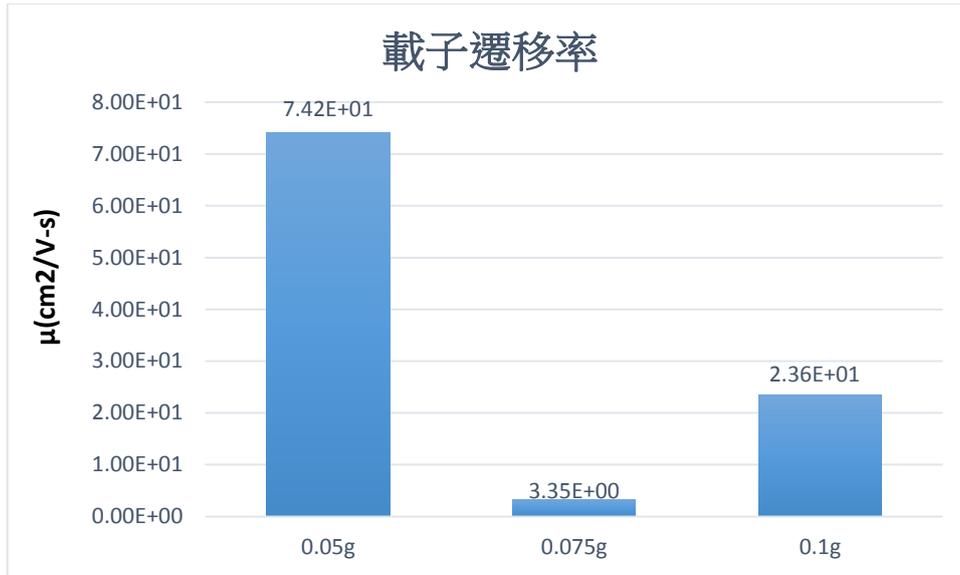


圖 4-79 大豆油鎳膜依不同油量下的載子遷移率

在大豆油鎳膜的樣品中，在 0.05g 時電阻率對溫度的變化中有半導體趨勢，其電阻率為 $81.9E-23\rho$ (如圖 4-77)，而載子濃度為 $1.03E+19n(1/cm^3)$ (如圖 4-78)，其載子遷移率為 $7.42E+1(cm^2/V-s)$ ，如圖 4-79 所示

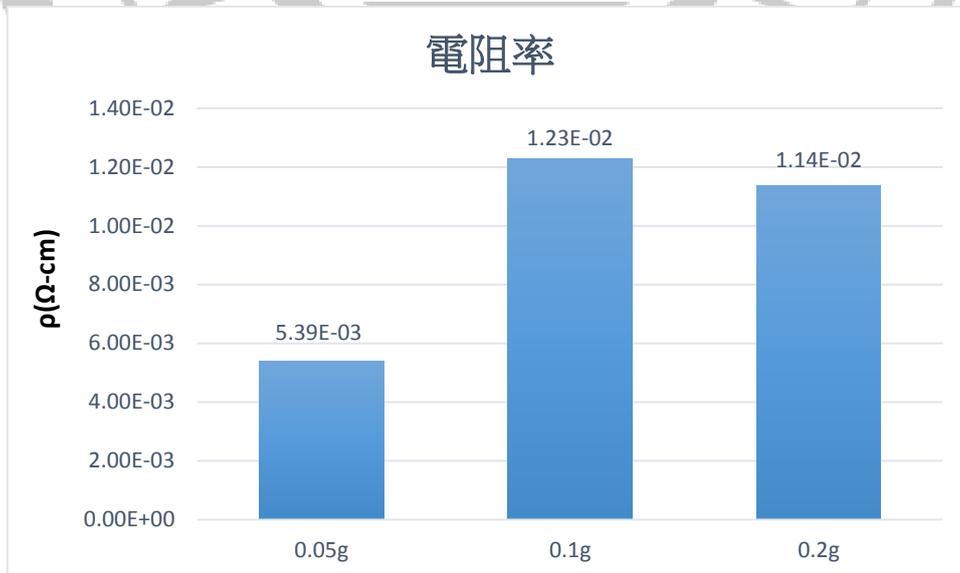


圖 4-80 廢機油鎳膜依不同油量下的電阻率

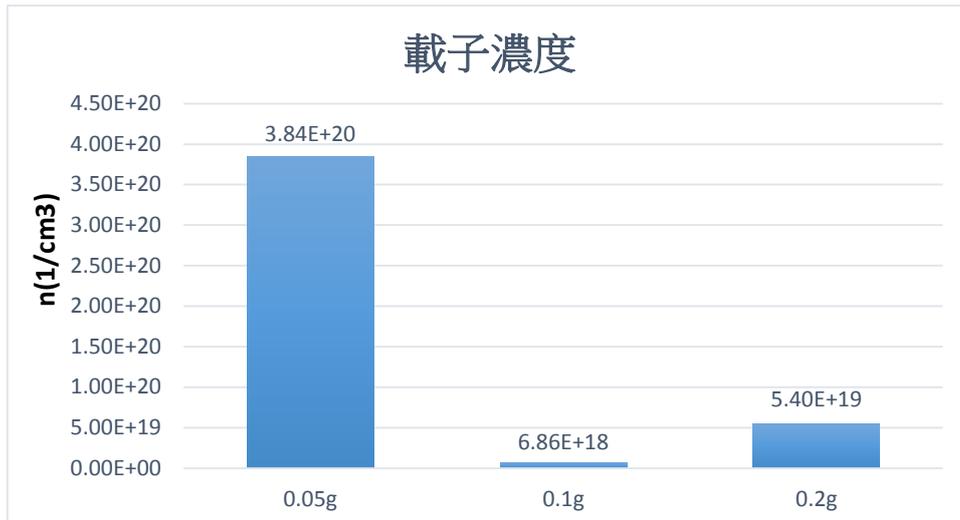


圖 4- 81 廢機油鎳膜依不同油量下的載子濃度

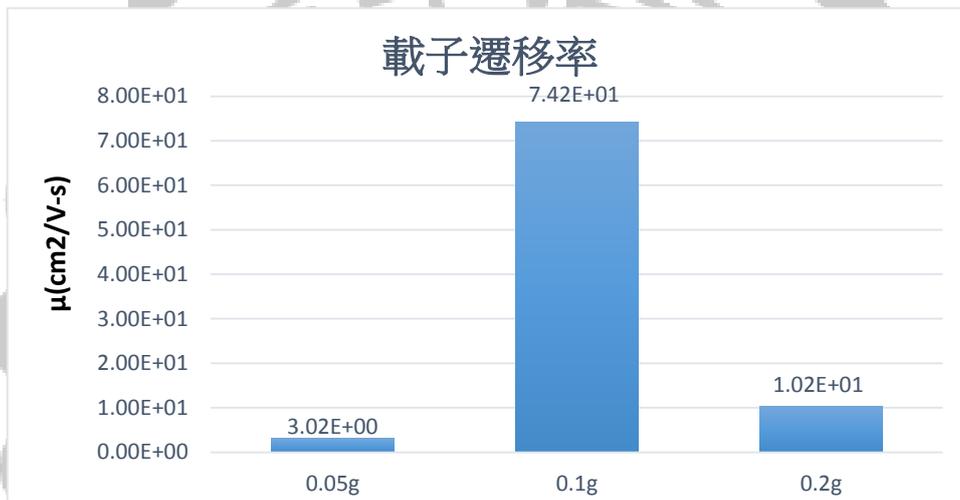


圖 4- 82 大豆油鎳膜依不同油量下的載子遷移率

在廢機油鎳膜的樣品中，在 0.05g 時電阻率對溫度的變化中有半導體趨勢，其電阻率為 $5.39E-3\Omega$ (如圖 4-80)，而載子濃度為 $3.84E+20n(1/cm^3)$ (如圖 4-81)，其載子遷移率為 $3.02E+0(cm^2/V-s)$ ，如圖 4-82 所示

如圖 4-77~圖 4-82 在載子遷移率及電阻率的比較圖中橘色標記為 N-type，藍色標記為 P-type，實驗可知在不同油量的樣品的電阻率大至會在 $10^{-2} \sim 10^{-3}(\Omega-cm)$ 。

4.3.2 油的種類及油量製作類石墨烯之 EDS 及 SEM 分析

以 SEM 觀察大豆油及廢機油在鎳膜製作之類石墨烯，配合 EDS 進行樣品的成分分析。

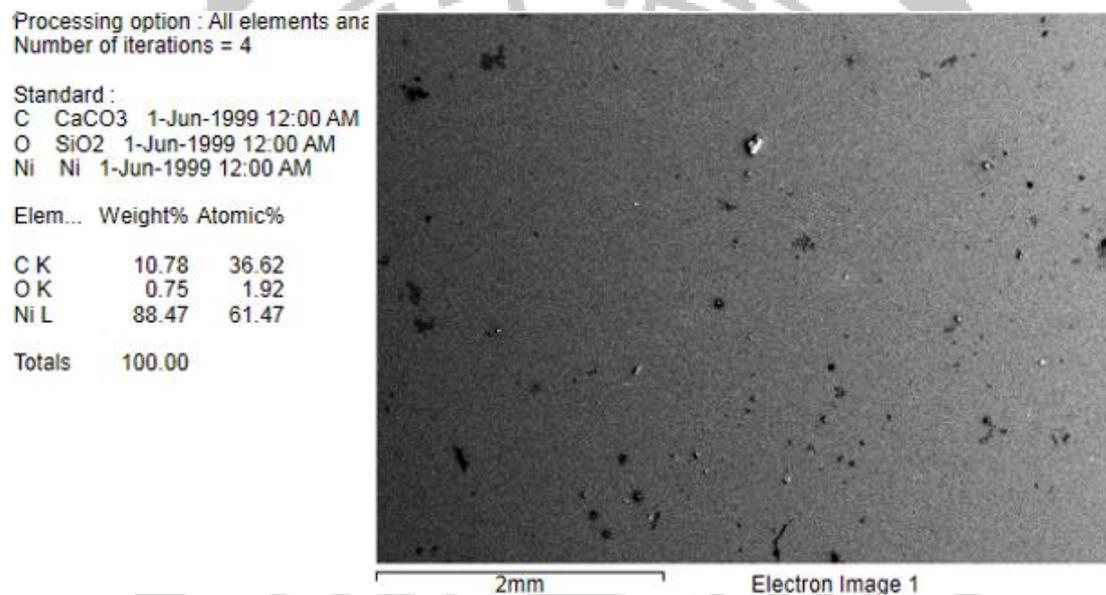


圖 4- 83 0.05g 大豆油鎳膜

Processing option : All elements analyzed
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem...	Weight%	Atomic%
C K	11.64	35.35
O K	2.75	6.27
Si K	7.64	9.92
Ni L	77.98	48.46
Totals	100.00	

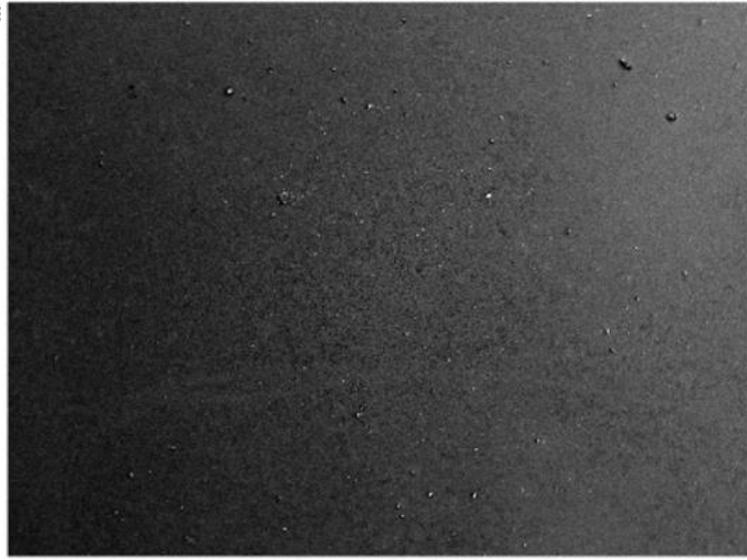


圖 4-84 0.075g 大豆油鎳膜

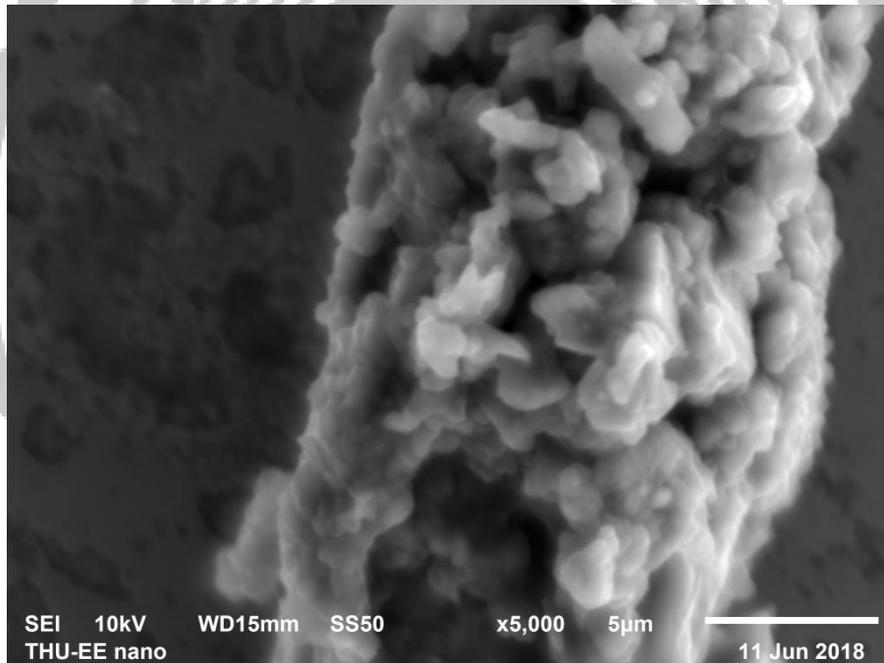


圖 4-85 0.075g 大豆油鎳膜在高倍率下所發現

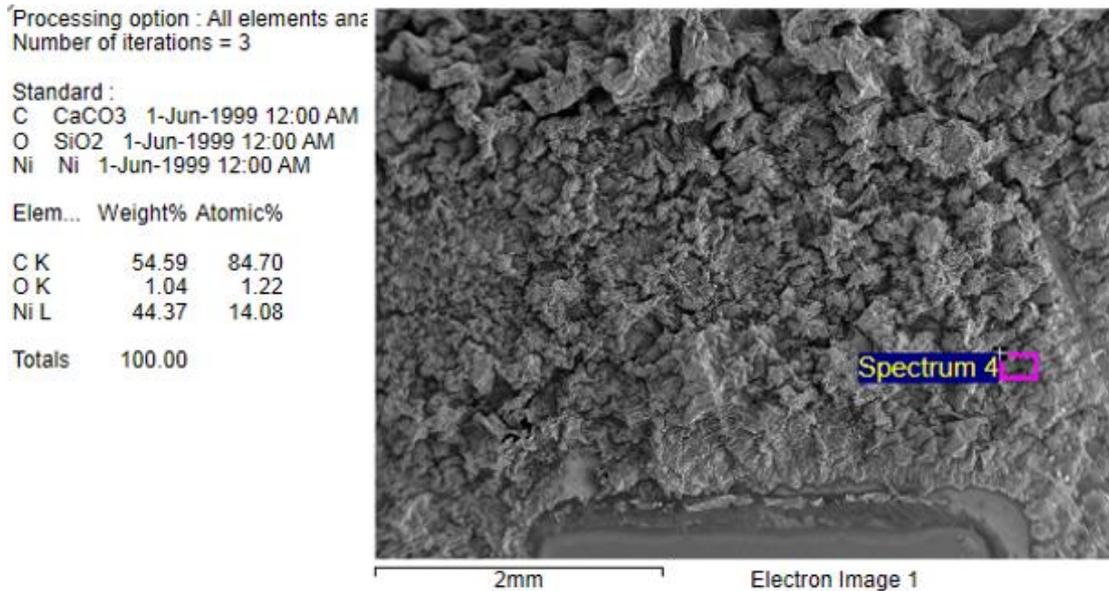


圖 4-86 0.1g 大豆油鎳膜

如圖 4-83~圖 4-86 在 SEM 及 EDS 中發現碳的比例油隨著大豆油油量的增加而變多，在 0.1g 的樣品(圖 4-86)發現其表面有類似碳堆積的產生，故在這個條件下改作 0.075g 的樣品。

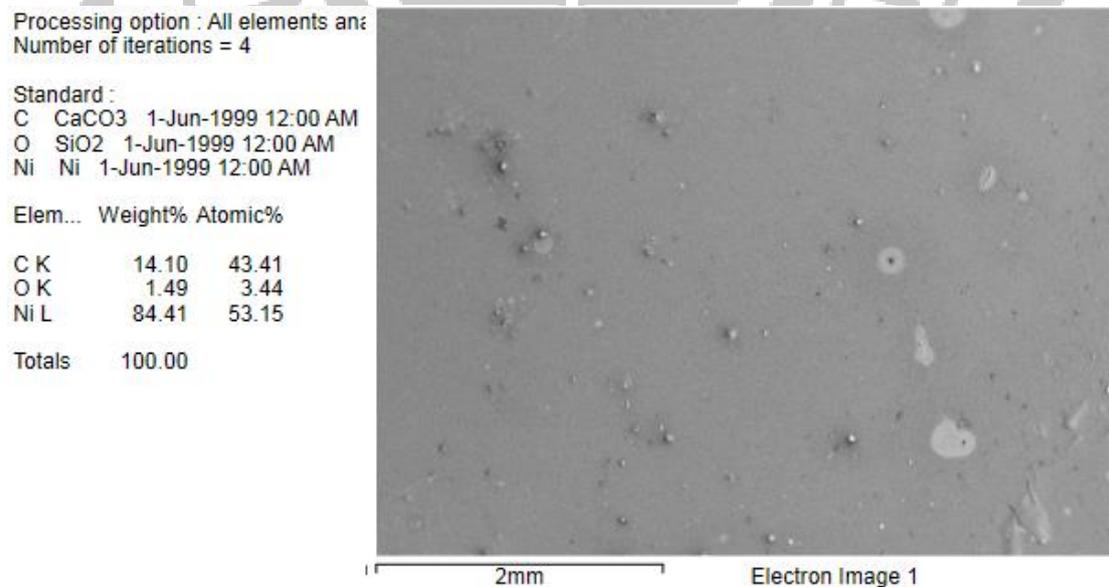


圖 4-87 0.05g 廢機油鎳膜

Processing option : All elements an:
Number of iterations = 4

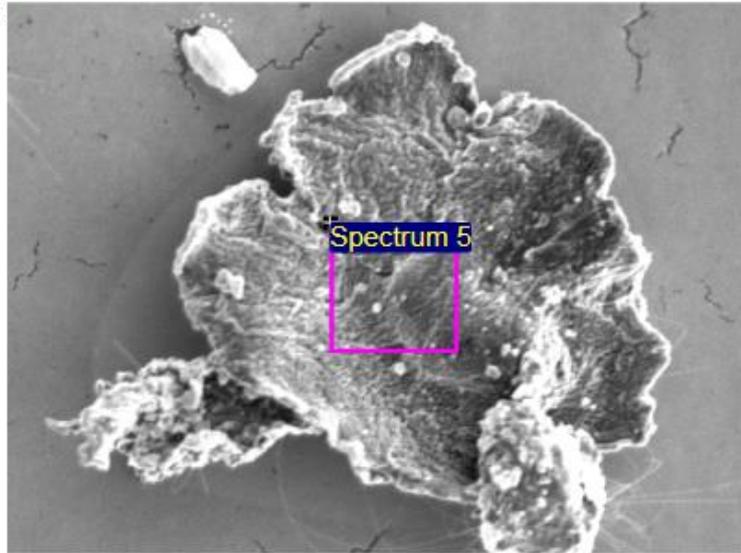
Standard :

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem... Weight% Atomic%

C K	75.72	88.73
O K	7.38	6.49
Na K	0.85	0.52
Mg K	0.34	0.19
Si K	0.58	0.29
S K	0.75	0.33
Ni L	14.37	3.45

Totals 100.00



30µm Electron Image 1

圖 4-88 0.05g 廢機油鎳膜在高倍率下所發現

Processing option : All elements an:
Number of iterations = 4

Standard :

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem... Weight% Atomic%

C K	20.14	54.10
O K	1.37	2.75
Ni L	78.50	43.15

Totals 100.00



2mm Electron Image 1

圖 4-89 0.1g 廢機油鎳膜

Processing option : All elements analyzed
Number of iterations = 5

Standard :

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM
S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Elem... Weight% Atomic%

C K	60.13	82.26
O K	5.78	5.94
Na K	0.32	0.23
Si K	3.96	2.32
P K	1.27	0.67
S K	1.14	0.58
Ca K	2.49	1.02
Ni L	24.90	6.97

Totals 100.00

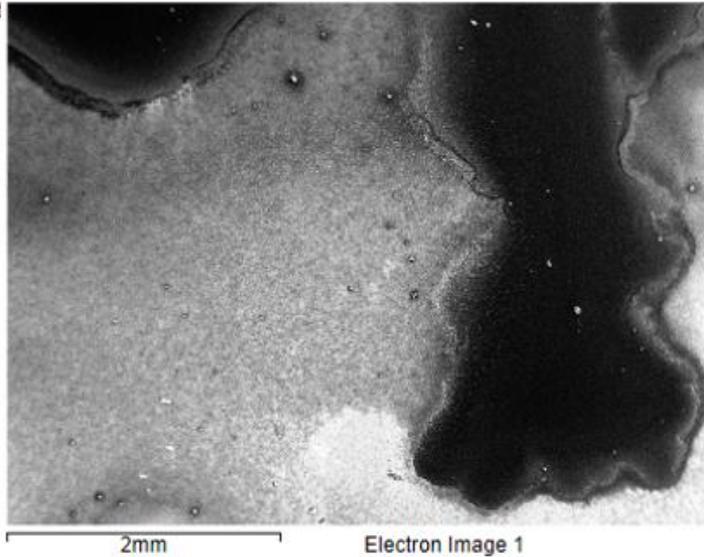


圖 4-90 0.2g 廢機油鎳膜

如圖 4-87~圖 4-90 在 SEM 及 EDS 中發現碳的比例油隨著廢機油油量的增加而變多，在 0.2g 的樣品(圖 4-90)發現其 EDS 下有其他元素的現，推測是機油中的添加元素因油量增多而無法排出所導致，而在 0.05g 樣品(圖 4-88)在高倍率下也有其它元素的殘留，推測是透過自然排氣的關係。

4.3.3 油的種類及油量製作類石墨烯之拉曼光譜分析

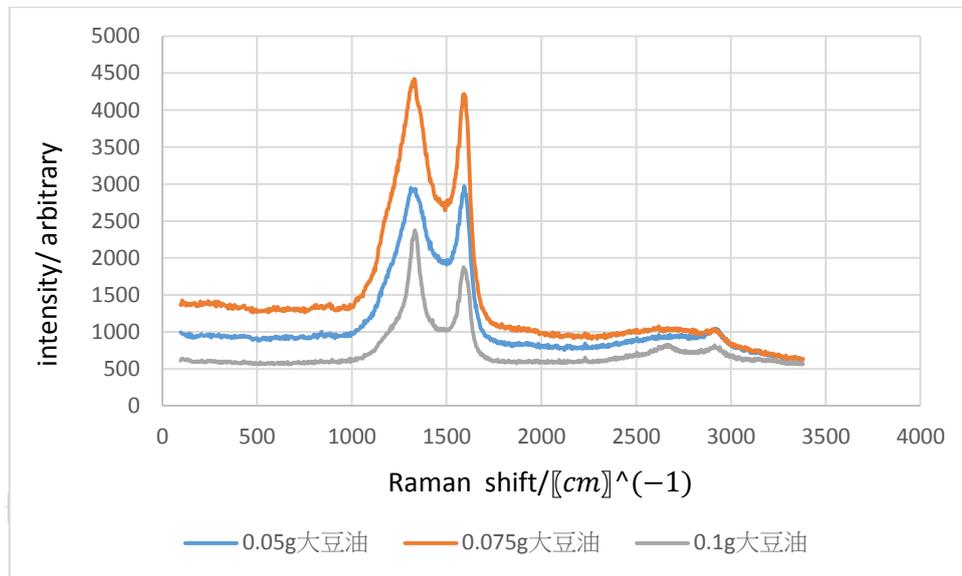


圖 4-91 大豆油鎳膜在不同油量下之拉曼光譜

在大豆油鎳膜條件下製作之樣品，在 0.05g 大豆油樣品在電阻率對溫度的變化中有半導體趨勢，在另外兩種油量並沒有，而在拉曼光譜中有 D-band、G-band 的反應，推測鎳膜在 0.05g 油量的石椅足以生長。

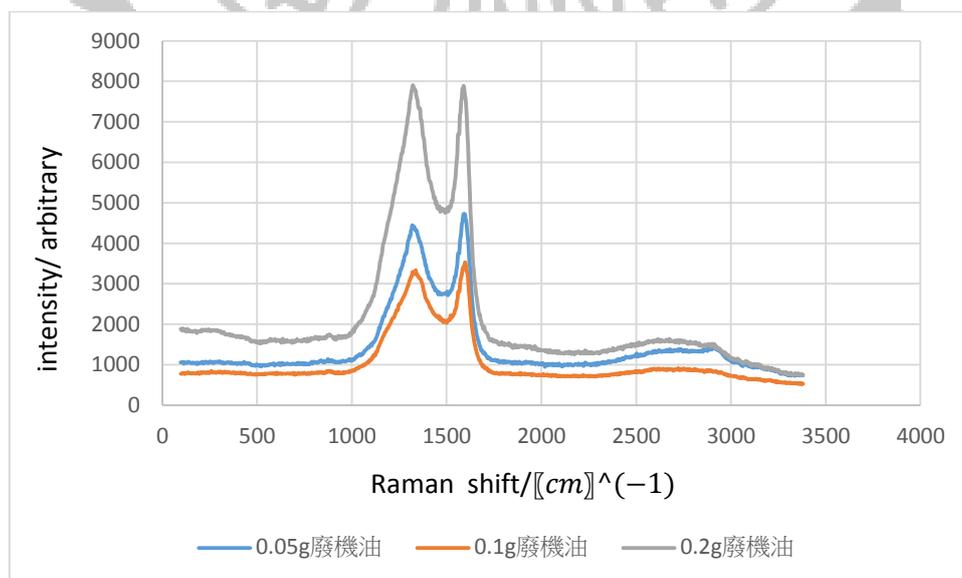


圖 4-92 廢機油鎳膜在不同油量下之拉曼光譜

在廢機油鎳膜條件下製作之樣品，在 0.05g 廢機油樣品在電阻率對溫度的變化中有半導體趨勢，在另外兩種油量並沒有，而在拉曼光譜中有 G-band 大於 D-band 的趨勢，推測鎳膜在 0.05g 油量的石椅足以生長。

由圖 4-91 至圖 4-92 中可得知，兩總油類之樣品在拉曼光譜量測下均有 D-band、G-band 的反應，而有部分樣品有 2D-band 的反應，且在電阻率對溫度係數的量測中有半導體趨勢的樣品，其 G-band 有高於 D-band 的趨勢。

鎳膜		0.05g	0.075g	0.1g
大豆油	電阻率對溫度變化			
	拉曼光譜			
鎳膜		0.05g	0.1g	0.2g
廢機油	電阻率對溫度變化			
	拉曼光譜			

標示紅色為有明顯石墨烯特性

圖 4-93 油的種類及鎳膜樣品中各油量特性

4.4 金屬對類石墨烯製作 MS 二極體

4.4.1 金屬對類石墨烯製作之 MS 二極體 IV 及 CV 量

測

分為在不同油量且量測出具有半導體趨勢之樣品進行濺鍍，濺鍍完成後以圖 4-88 結構進行 IV 及 CV 量測。從文獻中發現石墨烯其功函數

大約為 4.7eV ，且在本實驗製作之樣品透過霍爾量測後，大部分樣品為 P 型半導體。

在半導體-金屬接觸中，P 型半導體與功函數低於期的金屬會產生蕭特機界面(圖 4-89 為蕭特機界面之 I-V 曲線)，反之而會產生歐姆界面(圖 4-89 為歐姆界面之 I-V 曲線)，故本文中選用 Pt 及 Ti 兩種金屬，Pt 其功函數為 $5.12\text{-}5.93\text{ eV}$ ，而 Ti 的部分為 4.33 eV 。

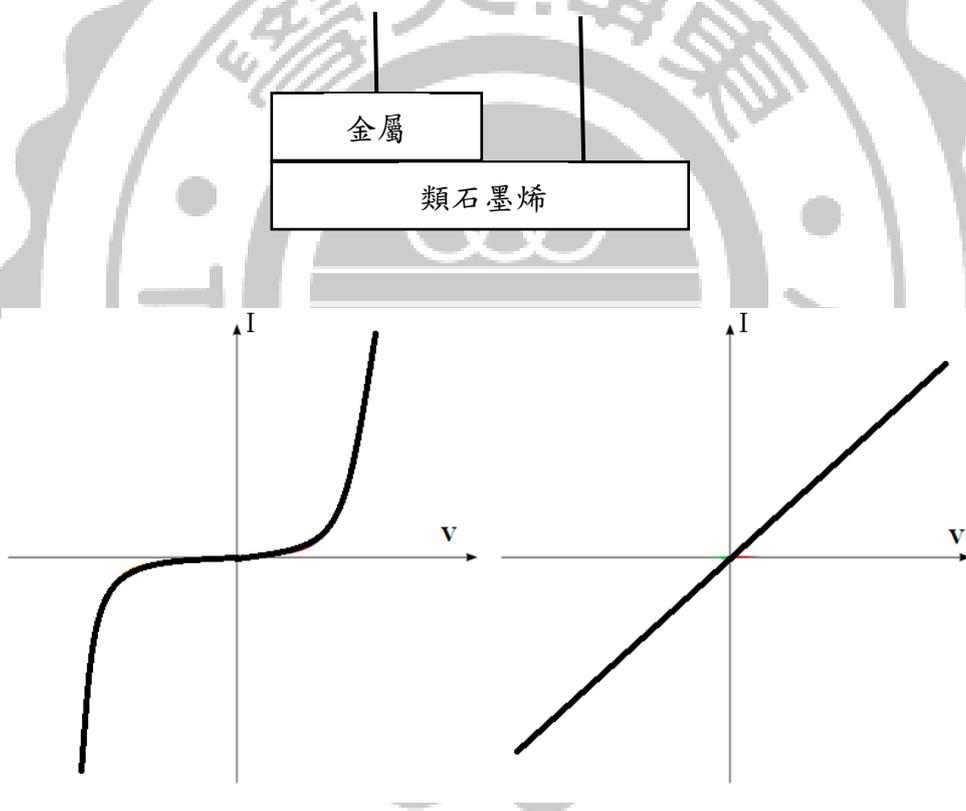


圖 4-95 左為蕭特機界面之 I-V 曲線，右為歐姆界面之 I-V 曲線

圖 4-94 類石墨烯結構圖

4.4.2 濺鍍金屬在大豆油鎳片樣品製作之 MS 二極體

IV 及 CV 量測

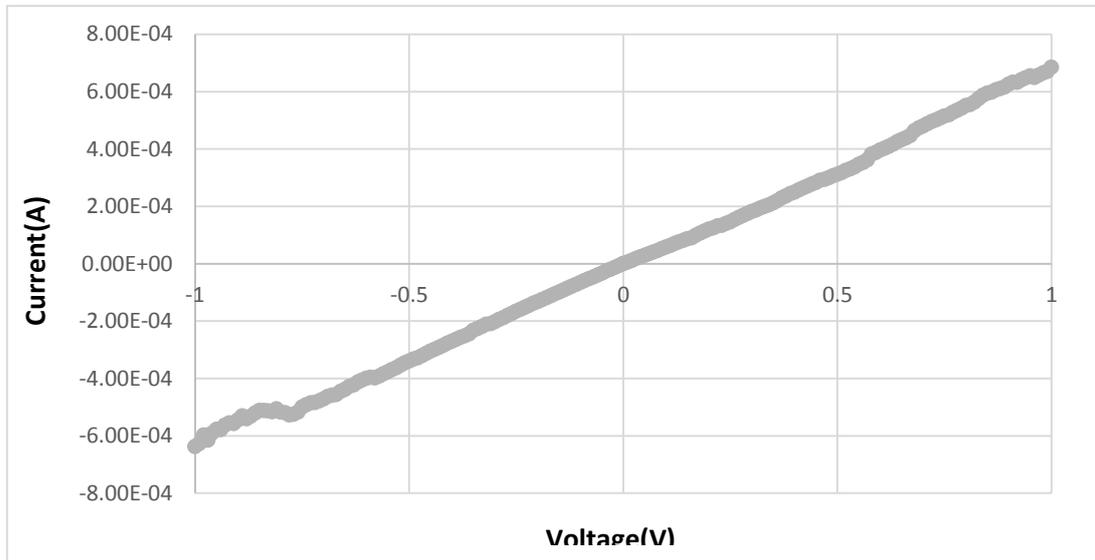


圖 4-96 Pt 對 0.1g 大豆油鎳片樣品之 I-V 圖

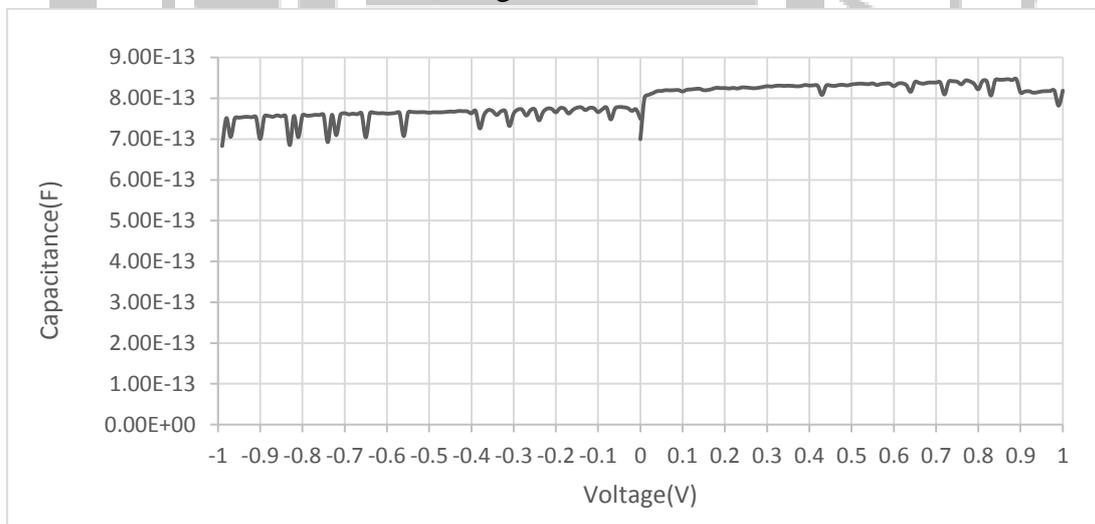


圖 4-97 Pt 對 0.1g 大豆油鎳片樣品之 C-V 圖

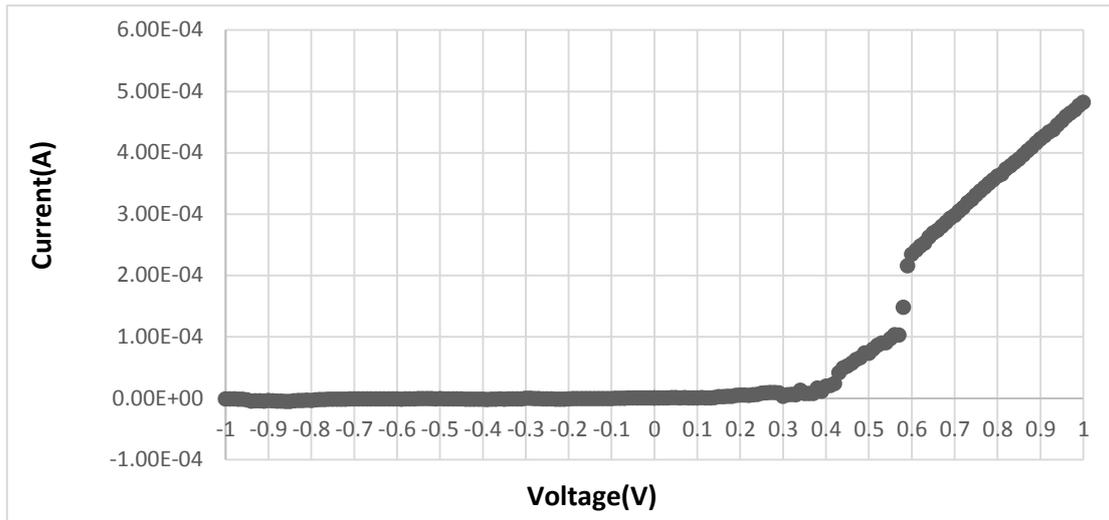


圖 4-98 Ti 對 0.1g 大豆油鏢片樣品之 I-V 圖

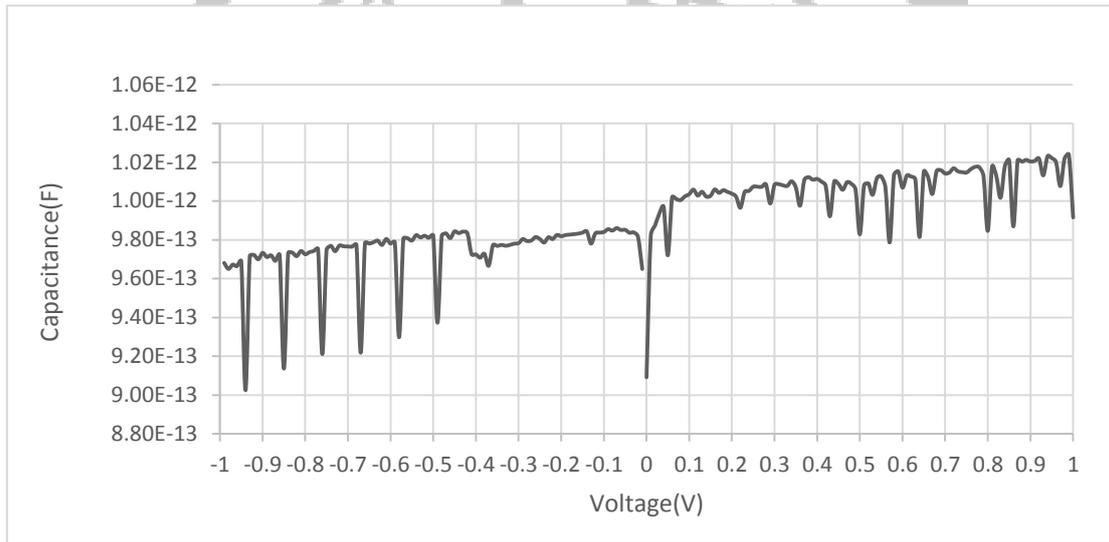


圖 4-99 Ti 對 0.1g 大豆油鏢片樣品之 C-V 圖

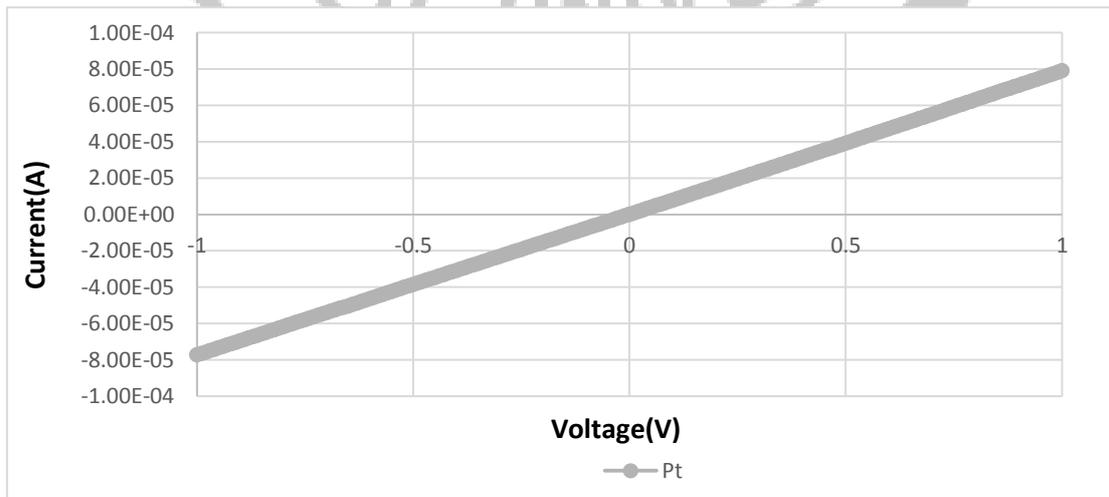


圖 4-100 Pt 對 0.2g 大豆油鏢片樣品之 I-V 圖

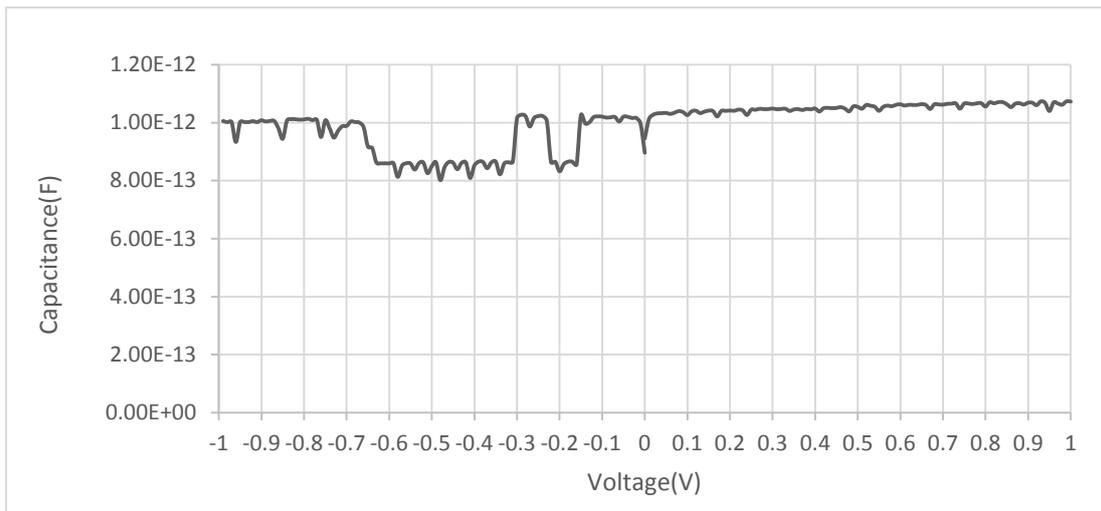


圖 4- 101 Pt 對 0.2g 大豆油鍍片樣品之 C-V 圖

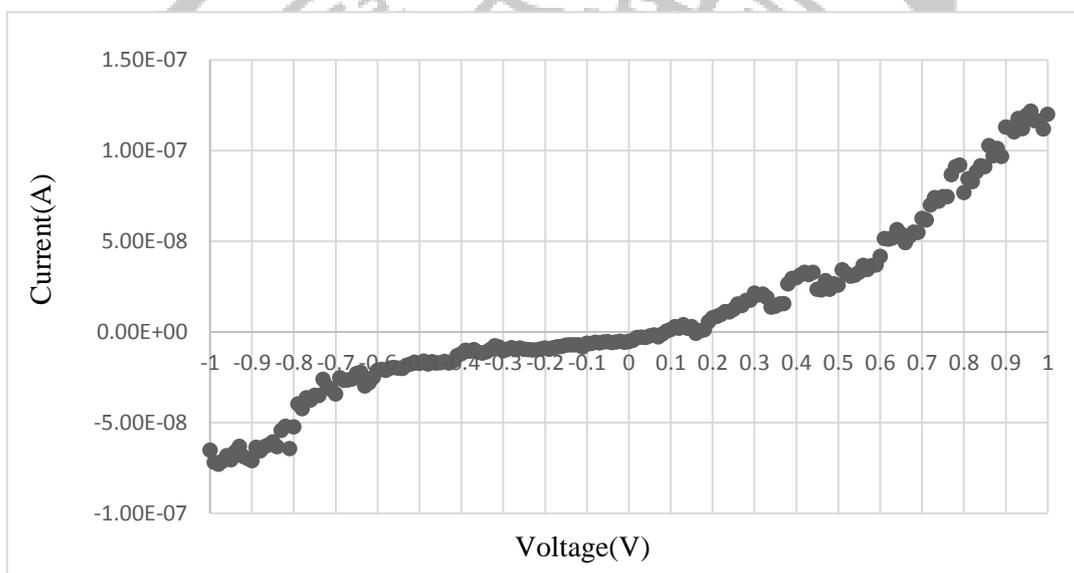


圖 4- 102 Ti 對 0.2g 大豆油鍍片樣品之 I-V 圖

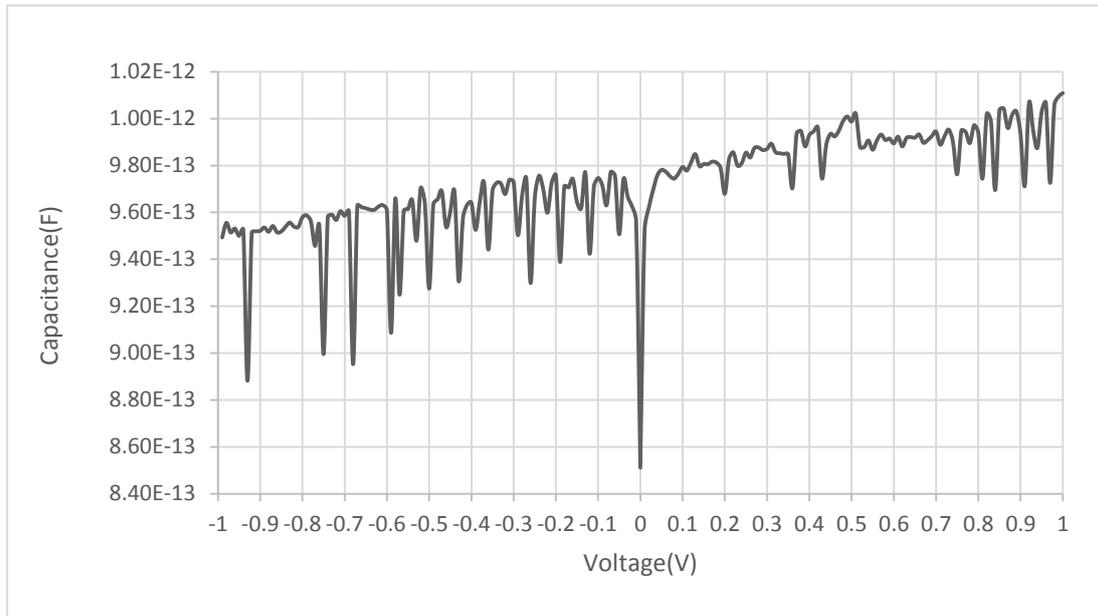


圖 4-103 Ti 對 0.2g 大豆油鍍片樣品之 C-V 圖

在 0.1g 及 0.2g 的大豆油鍍片之樣品上濺鍍 Pt 及 Ti 進行 IV 及 CV 量測，濺鍍 Ti 在 IV 量測的表現上可由圖 4-92 及圖 4-96 中看出，在大豆油濺鍍 Ti 的樣品上施加順向偏壓時，由 0.3V~0.4V 開始呈現順向導通的情況，在施加逆向偏壓時並未發現崩潰的現象，而在圖 4-93 及圖 4-97 可看出濺鍍 Ti 的樣品有 PN 二極體的 MS 特性，而濺鍍 Pt 的樣品則形成歐姆接面，如圖 4-90~4-91 及圖 4-94~圖 4-95 所示。

4.4.3 濺鍍金屬在廢機油鎳片樣品製作之 MS 二極體

IV 及 CV 量測

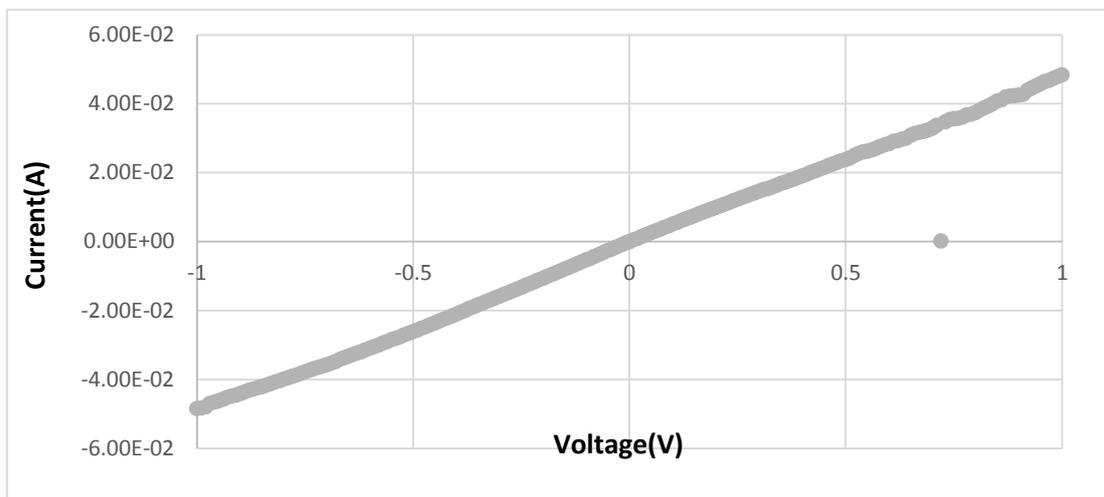


圖 4- 104 Pt 對 0.05g 廢機油鎳片樣品之 I-V 圖

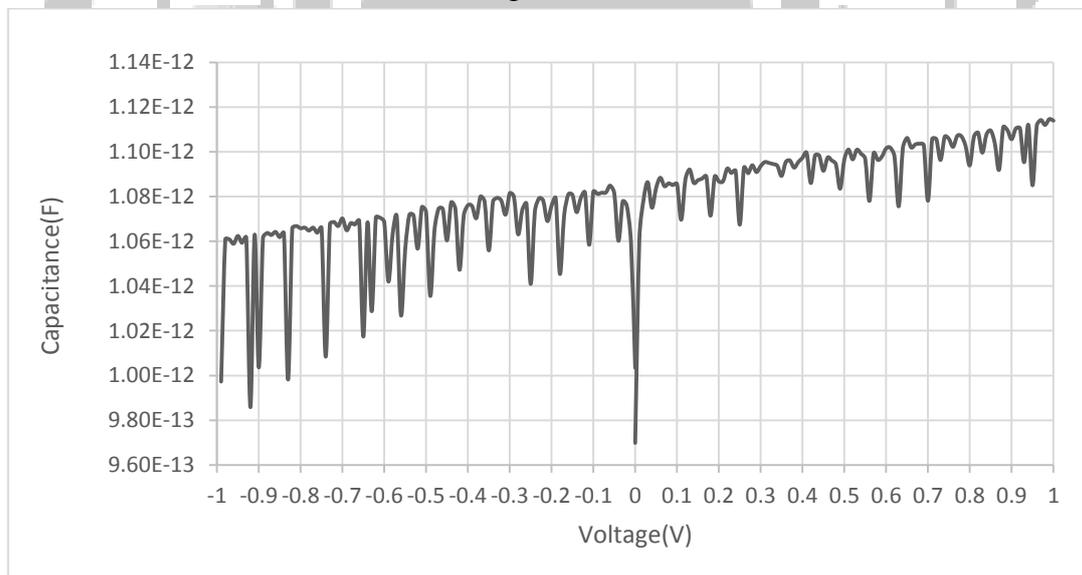


圖 4- 105 Pt 對 0.05g 廢機油鎳片樣品之 C-V 圖

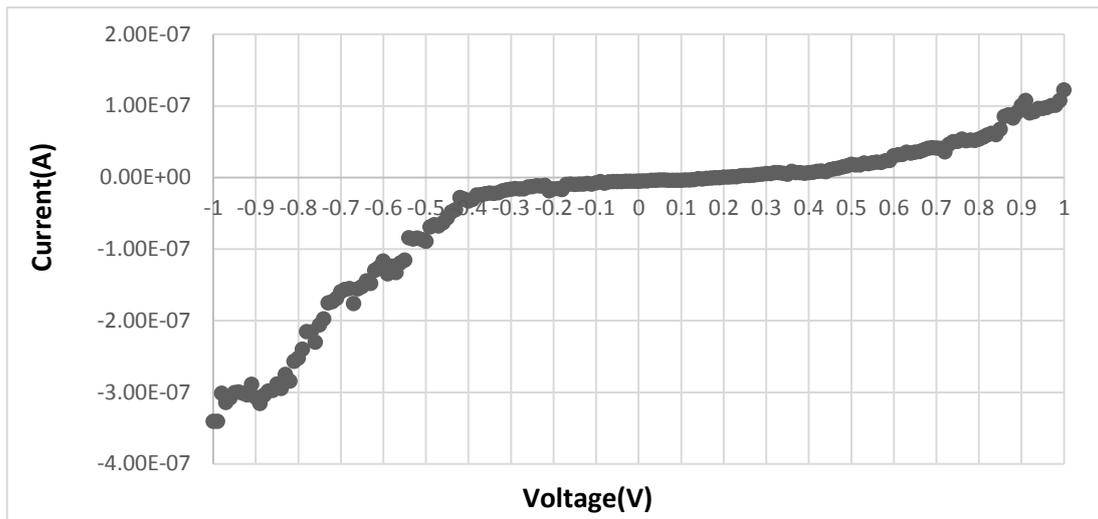


圖 4- 106 Ti 對 0.05g 廢機油鎳片樣品之 I-V 圖

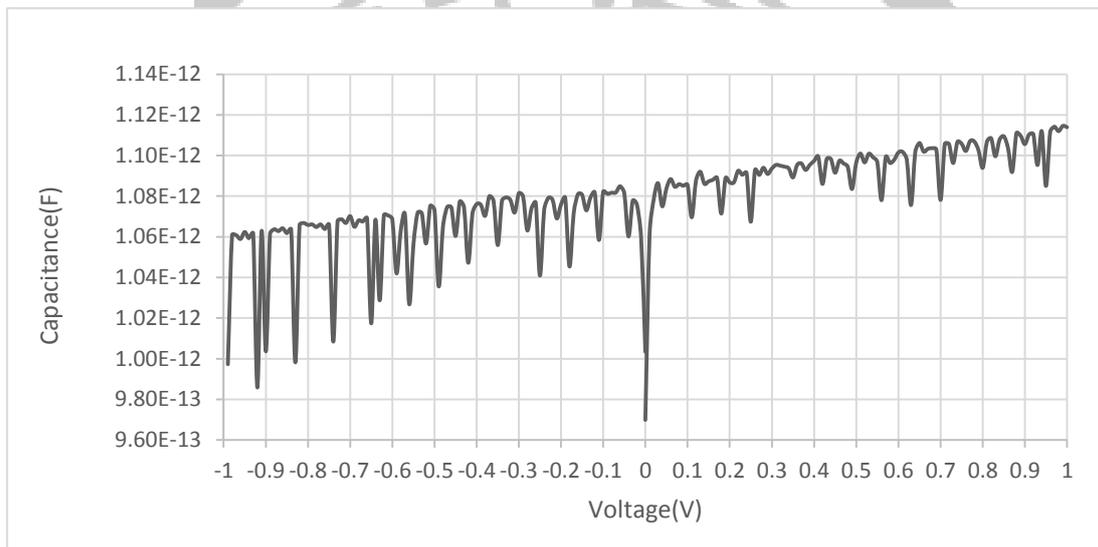


圖 4- 107 Ti 對 0.05g 廢機油鎳片樣品之 C-V 圖

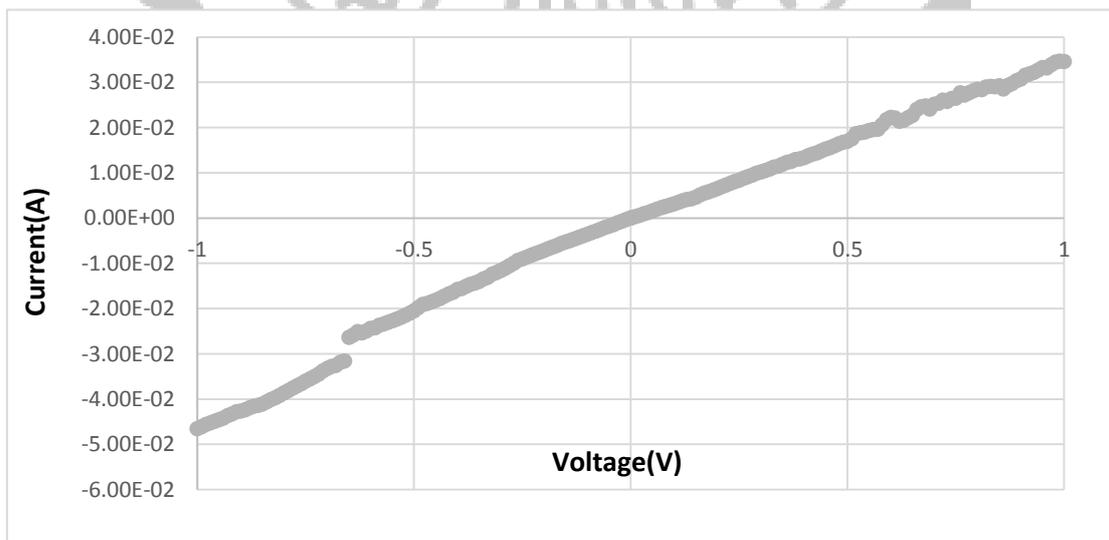


圖 4- 108 Pt 對 0.1g 廢機油鎳片樣品之 I-V 圖

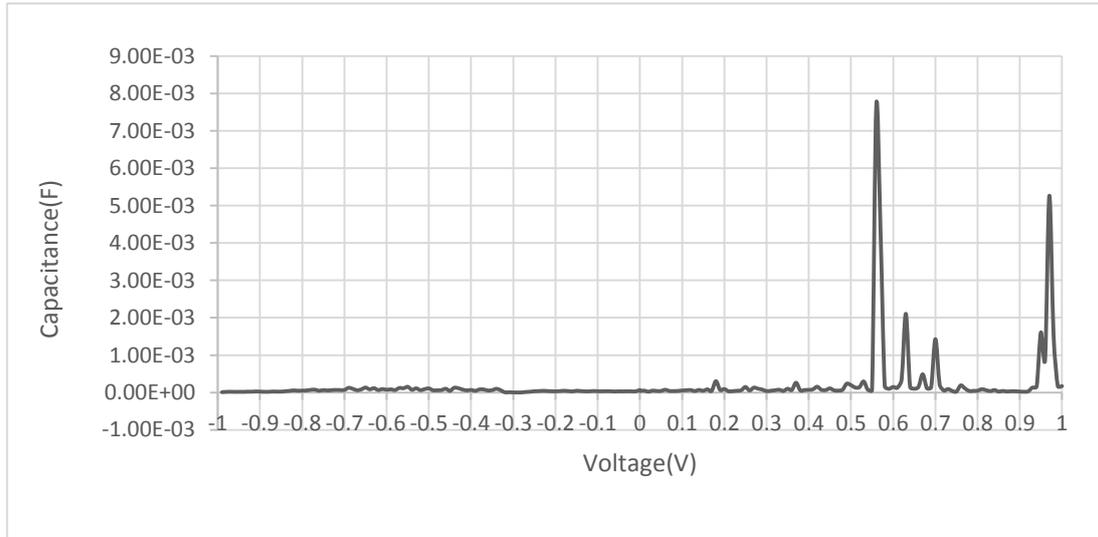


圖 4- 109 Pt 對 0.1g 廢機油鎳片樣品之 C-V 圖

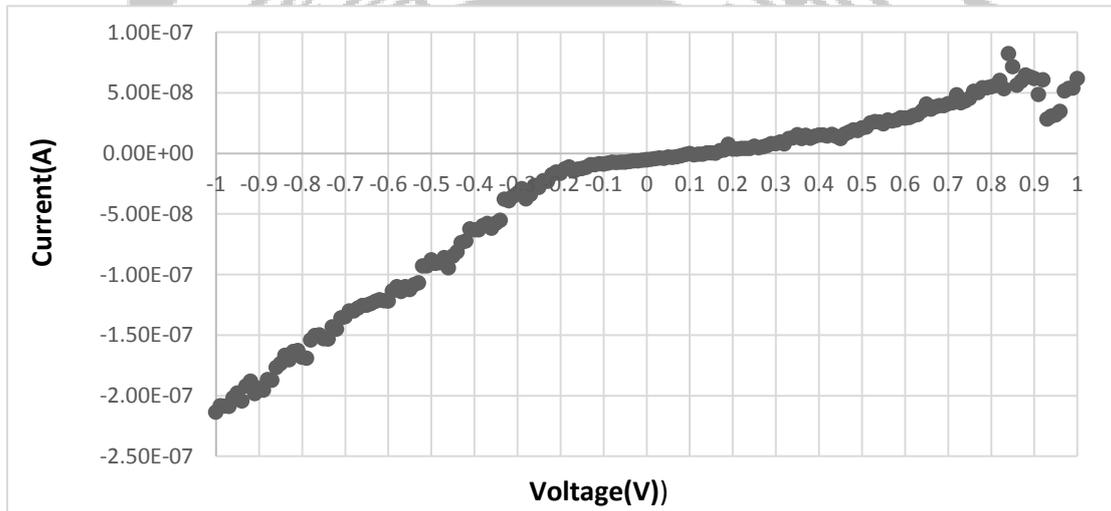


圖 4- 110 Ti 對 0.1g 廢機油鎳片樣品之 I-V 圖

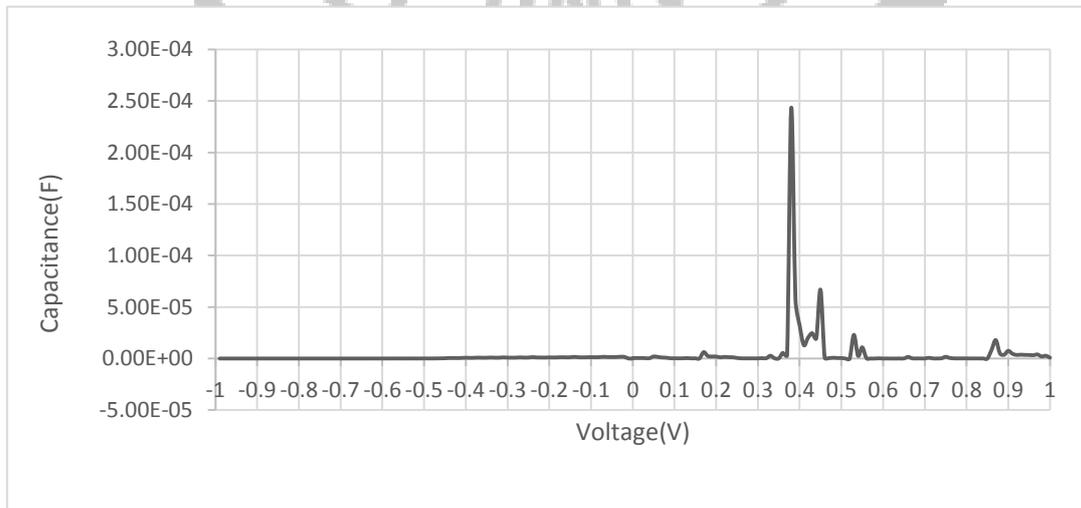


圖 4- 111 Ti 對 0.1g 廢機油鎳片樣品之 C-V 圖

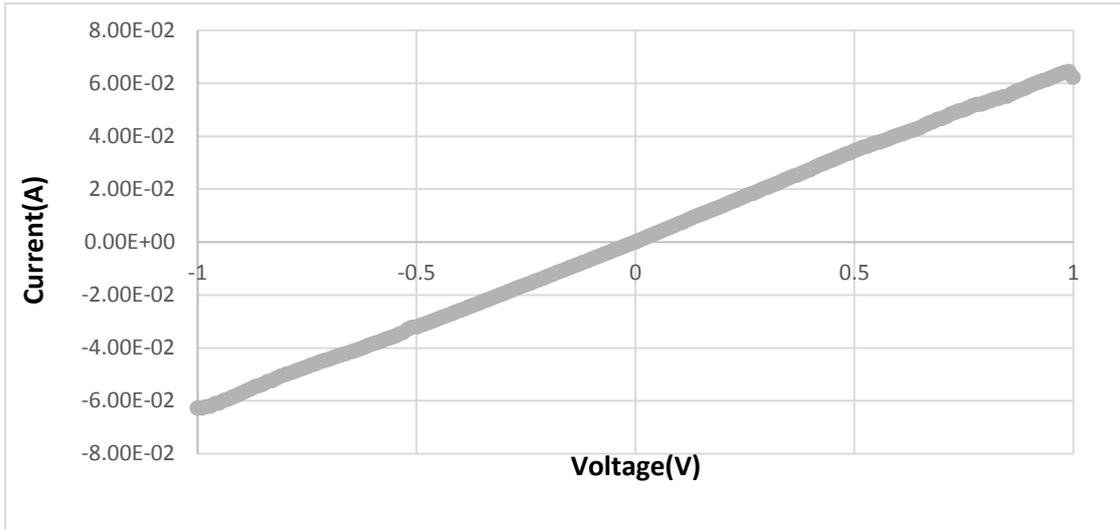


圖 4- 112 Pt 對 0.2g 廢機油鎳片樣品之 I-V 圖

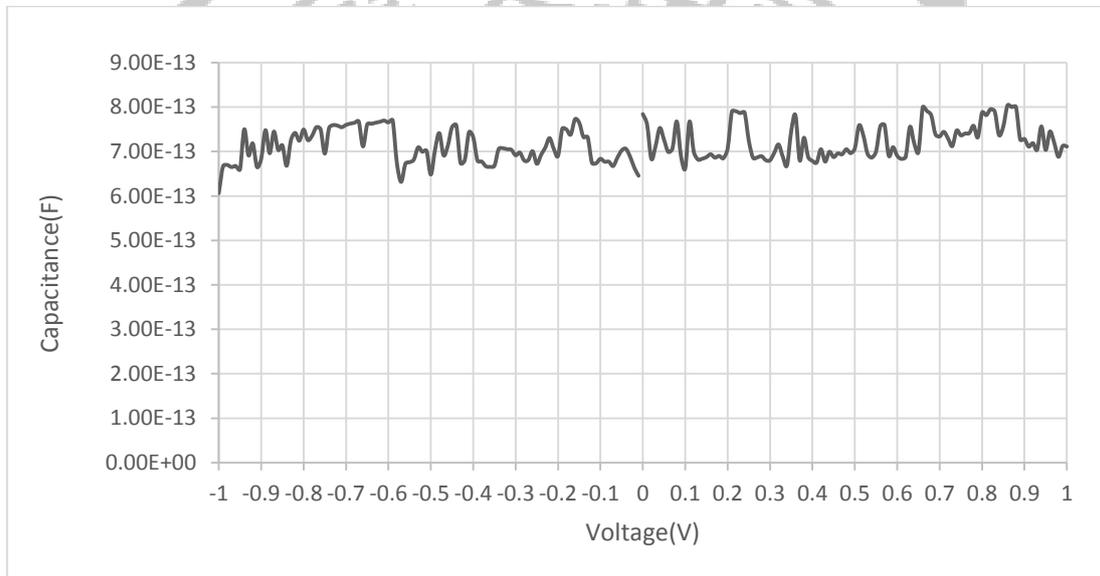


圖 4- 113 Pt 對 0.2g 廢機油鎳片樣品之 C-V 圖

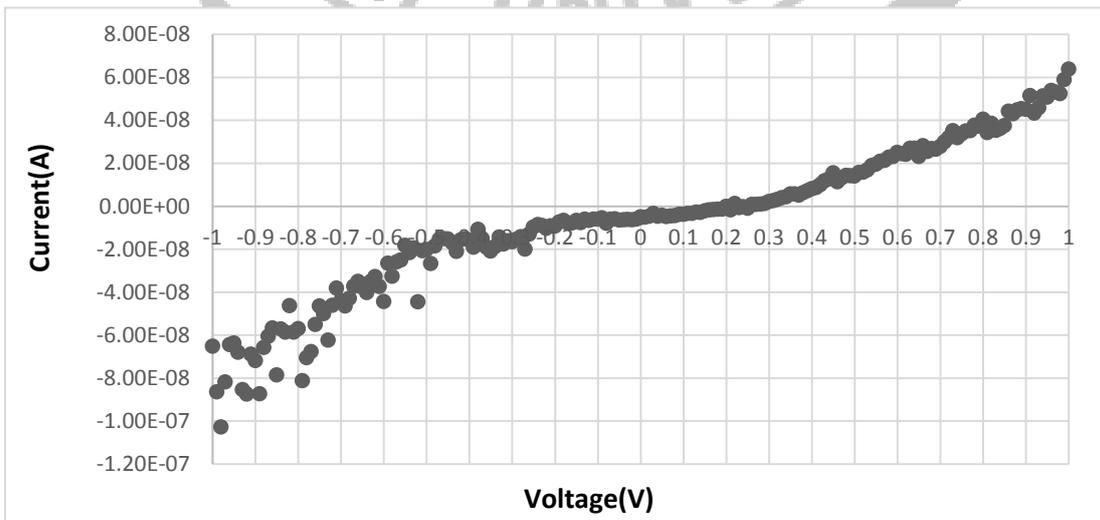


圖 4- 114 Ti 對 0.2g 廢機油鎳片樣品之 I-V 圖

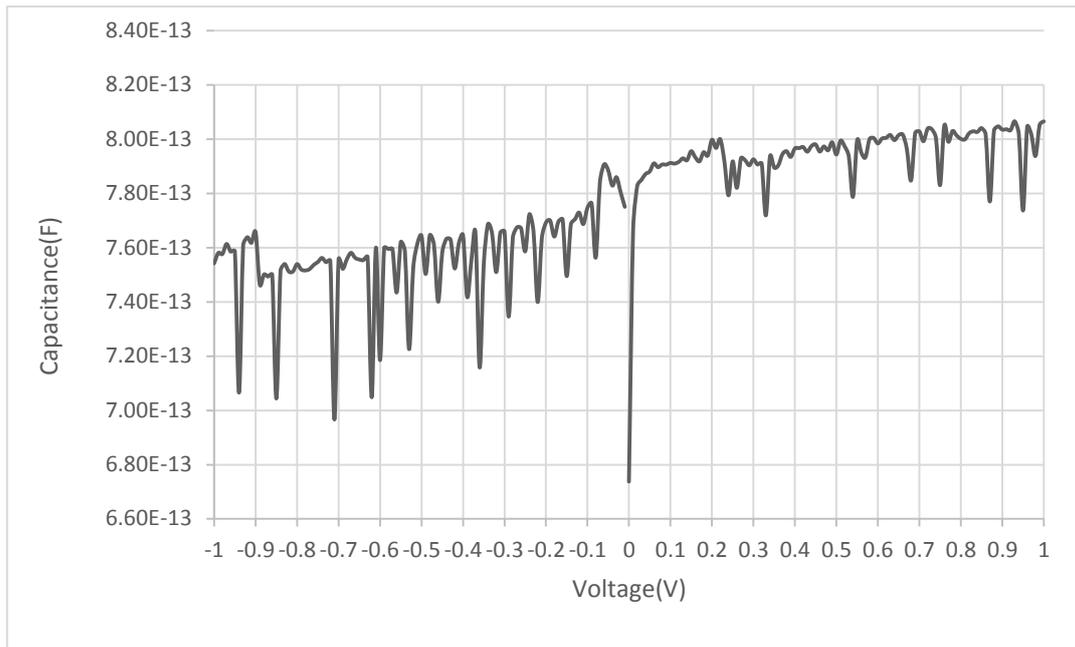


圖 4-115 Ti 對 0.2g 廢機油鎳片樣品之 C-V 圖

在不同油量的廢機油鎳片之樣品上濺鍍 Pt 及 Ti，濺鍍 Ti 在 IV 量測的表現上可由圖 4-106、圖 4-110 及圖 4-114 中看出，施加順向偏壓時，由 0.2V~0.4V 開始呈現順向導通的情況，在施加逆向偏壓時由 0.1V~0.3V 崩潰的現象。而在圖 4-107 及圖 4-1115 可看出濺鍍 Ti 的樣品有 MS 二極體的 CV 特性，而在 0.1g 廢機油的樣品上沒有 MS 二極體的 CV 特性。

與大豆油鎳片製作之樣品比較可以發現，使用廢機油製作之樣品其順向偏壓倒通電壓較鎳片製作低，而在逆向偏壓部分，大豆油有較明顯的趨勢，如下圖 4-116 所示。

鍍片		區域一	區域二	區域三	區域四	區域五	
大豆油	0.05g	電阻率對溫度變化					
		拉曼光譜					
	0.1g	電阻率對溫度變化	$V_{th} = 0.3 \sim 0.4v$ $V_{bd} = \text{無}$				
		拉曼光譜					
	0.2g	電阻率對溫度變化		$V_{th} = 0.2 \sim 0.3v$ $V_{bd} = -0.2 \sim -0.3v$	$V_{th} = 0.3 \sim 0.4v$ $V_{bd} = -0.3 \sim -0.4v$	$V_{th} = 0.1 \sim 0.2v$ $V_{bd} = -0.4 \sim -0.5v$	$V_{th} = 0.1v$ $V_{bd} = \text{無}$
		拉曼光譜					
廢機油	0.05g	電阻率對溫度變化	$V_{th} = 0.3 \sim 0.4v$ $V_{bd} = -0.3 \sim -0.4v$				
		拉曼光譜					
	0.1g	電阻率對溫度變化					$V_{th} = 0.1 \sim 0.2v$ $V_{bd} = -0.2v$
		拉曼光譜					
	0.2g	電阻率對溫度變化			$V_{th} = 0.3 \sim 0.4v$ $V_{bd} = -0.2v$		
		拉曼光譜					

圖 4-116 大豆油及廢機油與鍍片製作之樣品濺鍍 Ti 之 I-V 量測
(量測正負極距離 1.5mm)



4.4.3 濺鍍金屬在大豆油及廢機油鎳膜樣品製作之

MS 二極體 IV 及 CV 量測

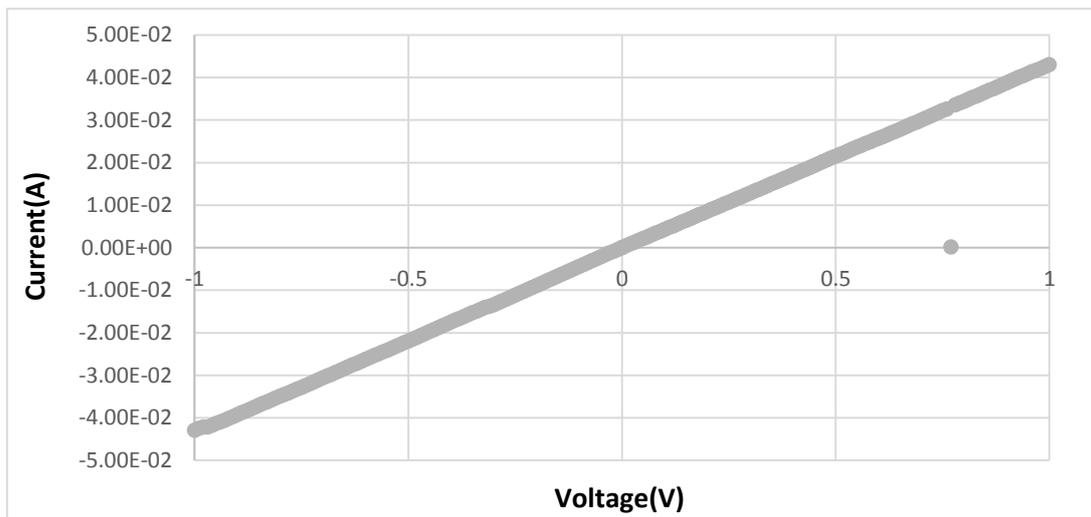


圖 4- 117 Pt 對 0.05g 大豆油鎳膜樣品之 I-V 圖

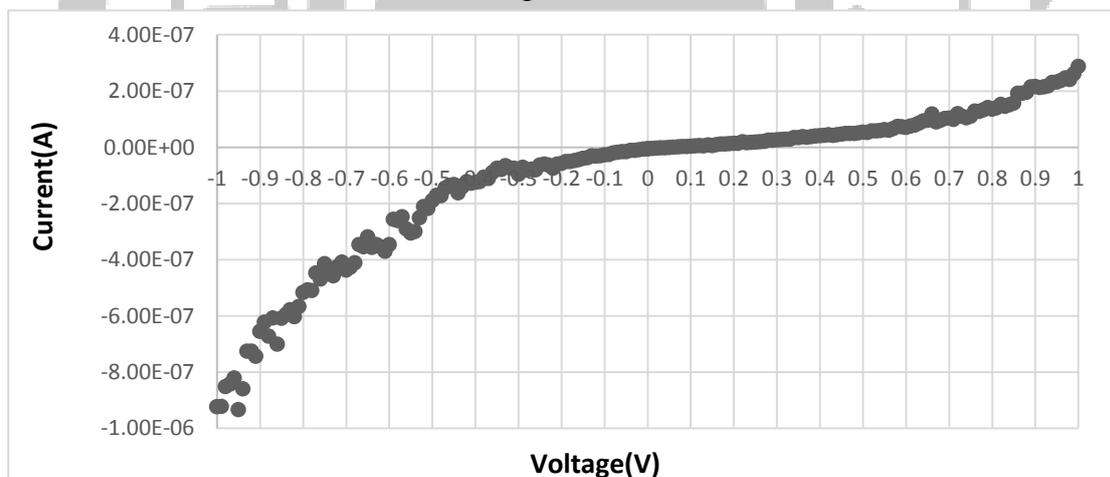


圖 4- 118 Ti 對 0.05g 大豆油鎳膜樣品之 I-V 圖

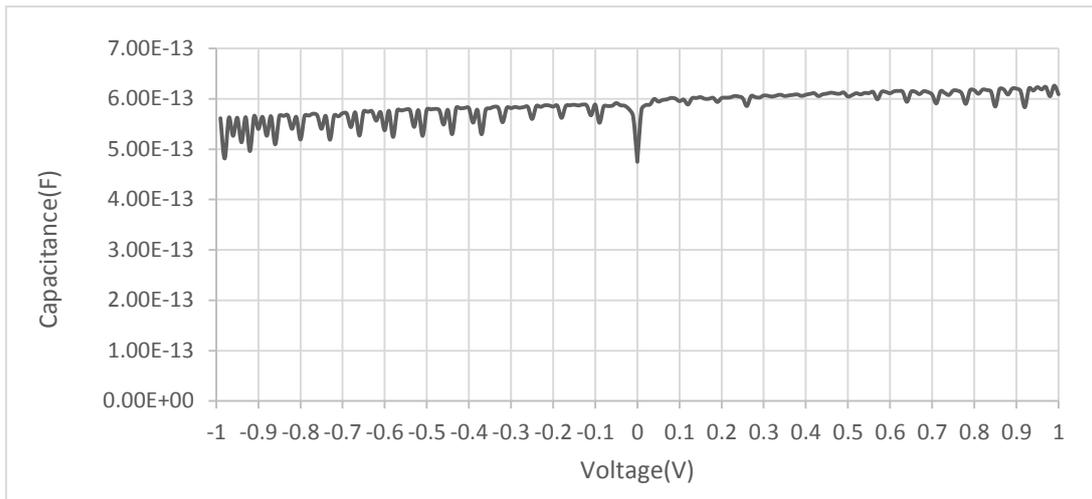


圖 4-119 Ti 對 0.05g 大豆油鎳膜樣品之 C-V 圖

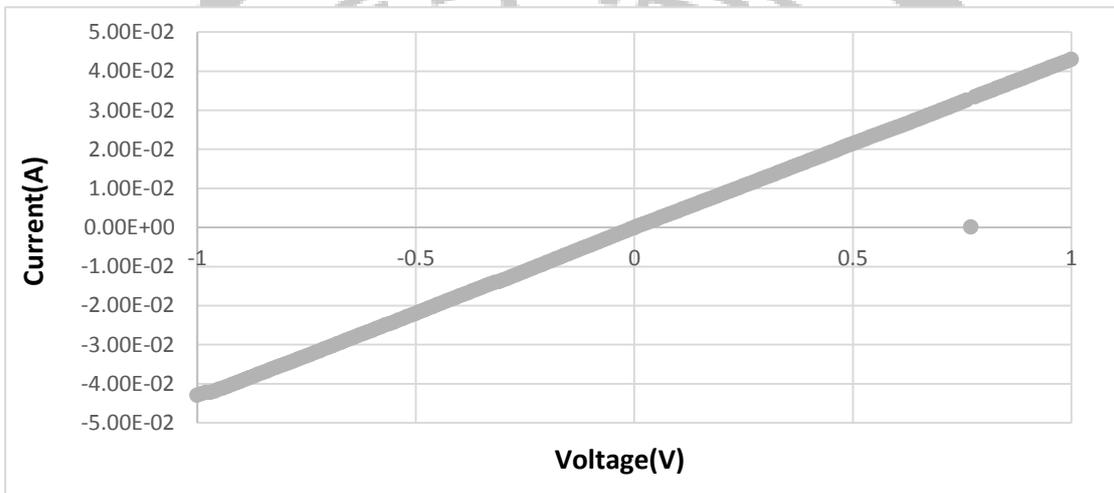


圖 4-120 Pt 對 0.075g 大豆油鎳膜樣品之 I-V 圖

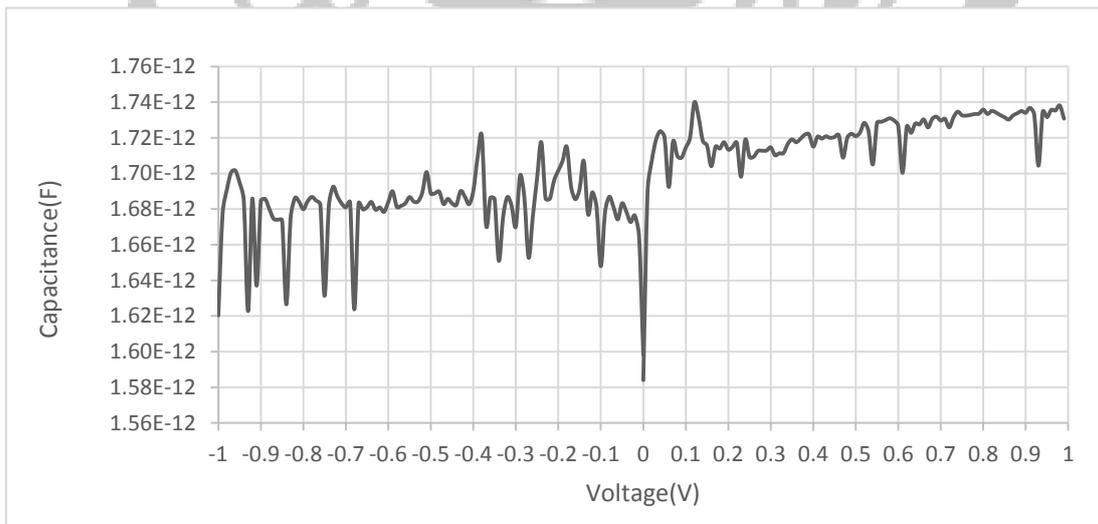


圖 4-121 Pt 對 0.075g 大豆油鎳膜樣品之 C-V 圖

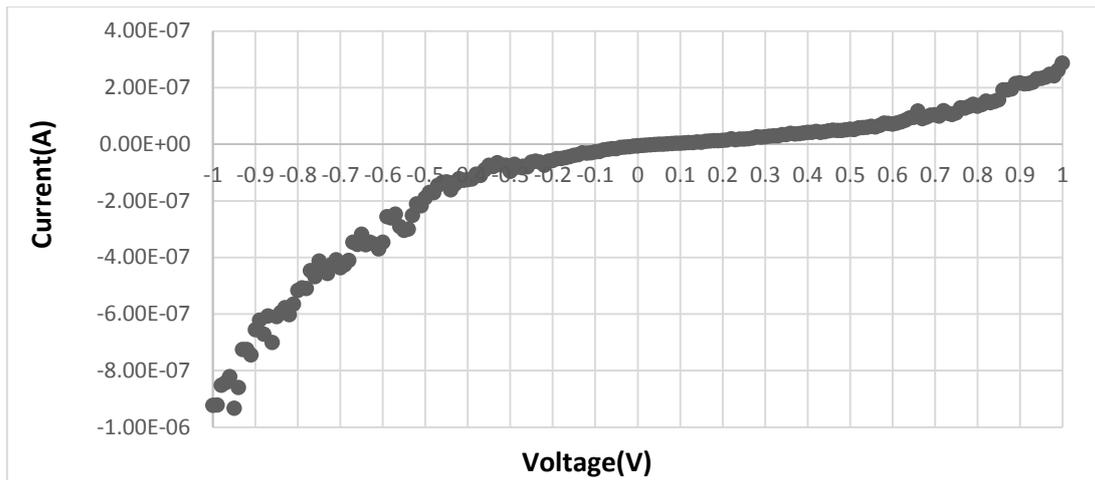


圖 4- 122 Ti 對 0.075g 大豆油鎳膜樣品之 I-V 圖

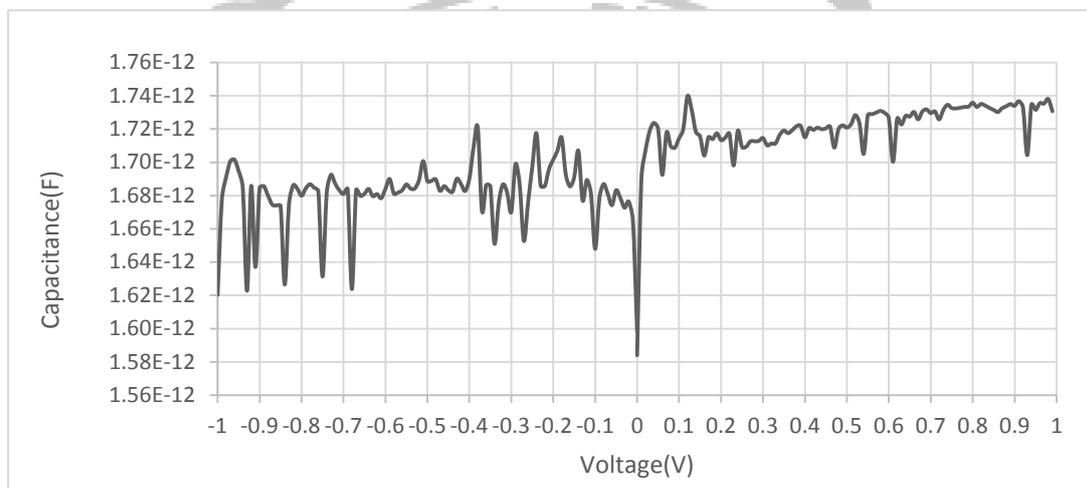


圖 4- 123 Ti 對 0.075g 大豆油鎳膜樣品之 C-V 圖

在不同的大豆油鎳膜之樣品上濺鍍 Pt 及 Ti，濺鍍 Ti 的樣品在 IV 量測的表現上可由圖 4-118 及圖 4-122 中看出，施加順向偏壓時，由 0.2V~0.3V 開始呈現順向導通的情況，在施加逆向偏壓時由 0.1V~0.2V 崩潰的現象。

與大豆油鎳片製作之樣品比較可以發現，使用鎳膜製作之樣品其順向偏壓倒通電壓較鎳片製作低，而在逆向偏壓部分，鎳膜有較明顯的趨勢，如圖 4-124 所示。

鎳膜		0.05g	0.075g	0.1g
大豆油	電阻率對溫度變化	$V_{th} = 0.1v$ $V_{bd} = -0.3 \sim -0.4v$		
	拉曼光譜			

圖 4-124 大豆油與鎳膜製作之樣品濺鍍 Ti 之 C-V 量測
(量測正負極距離 1.5mm)

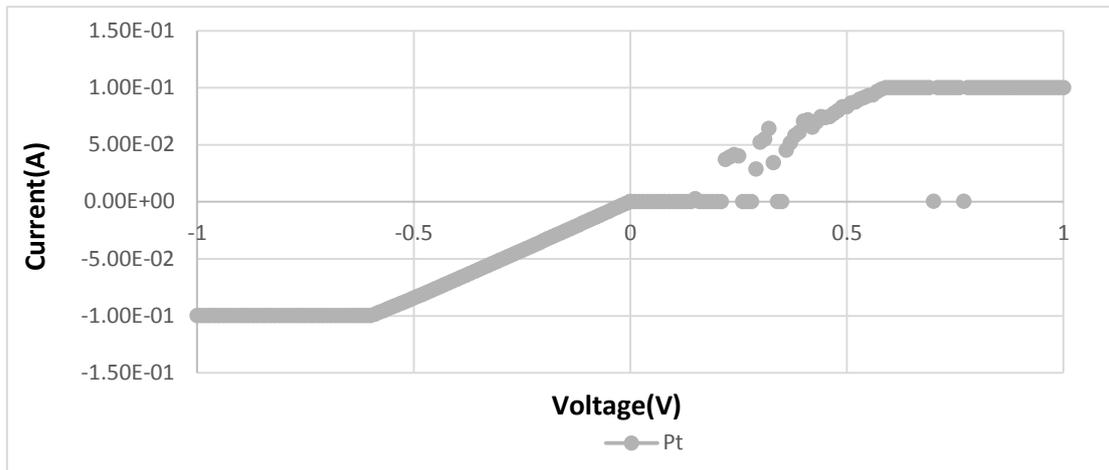


圖 4-125 Pt 對 0.05 廢機油鎳膜樣品之 I-V 圖

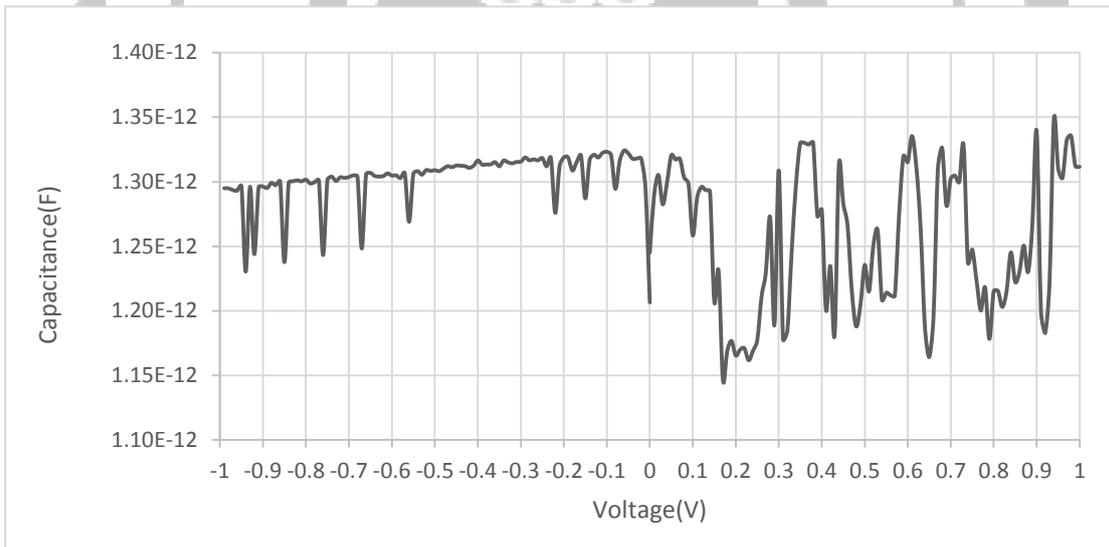


圖 4-126 Pt 對 0.05 廢機油鎳膜樣品之 C-V 圖

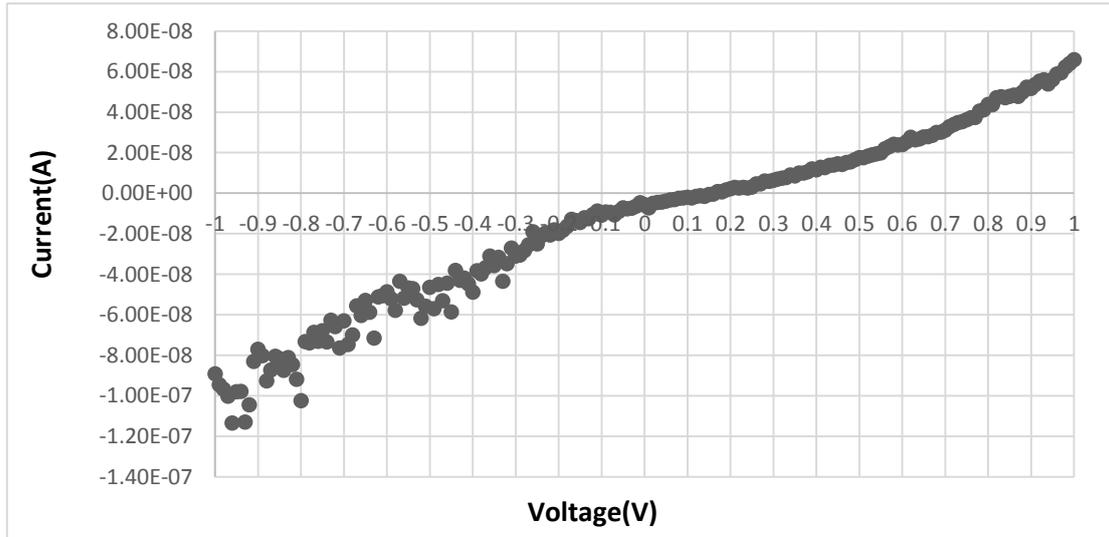


圖 4-127 Ti 對 0.05 廢機油鎳膜樣品之 I-V 圖

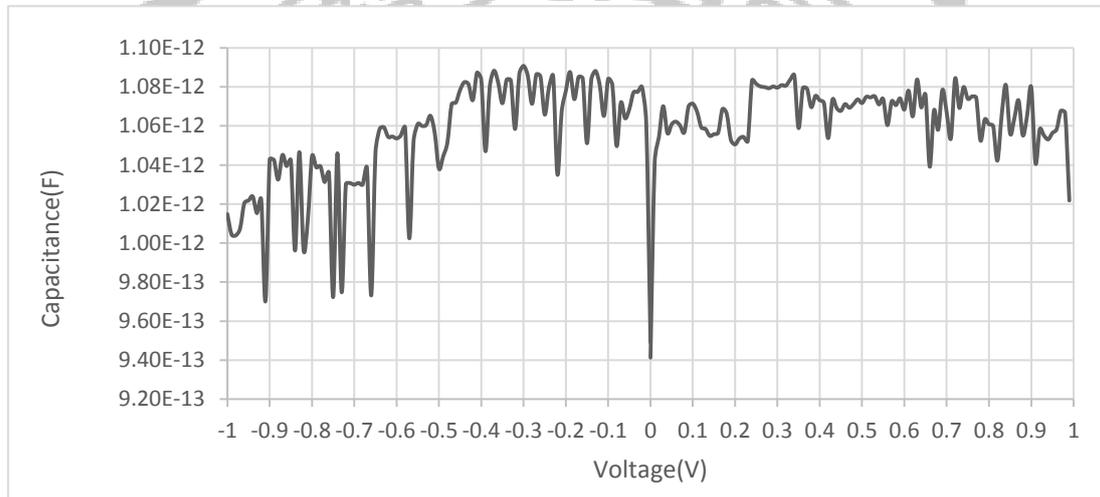


圖 4-128 Ti 對 0.05 廢機油鎳膜樣品之 C-V 圖

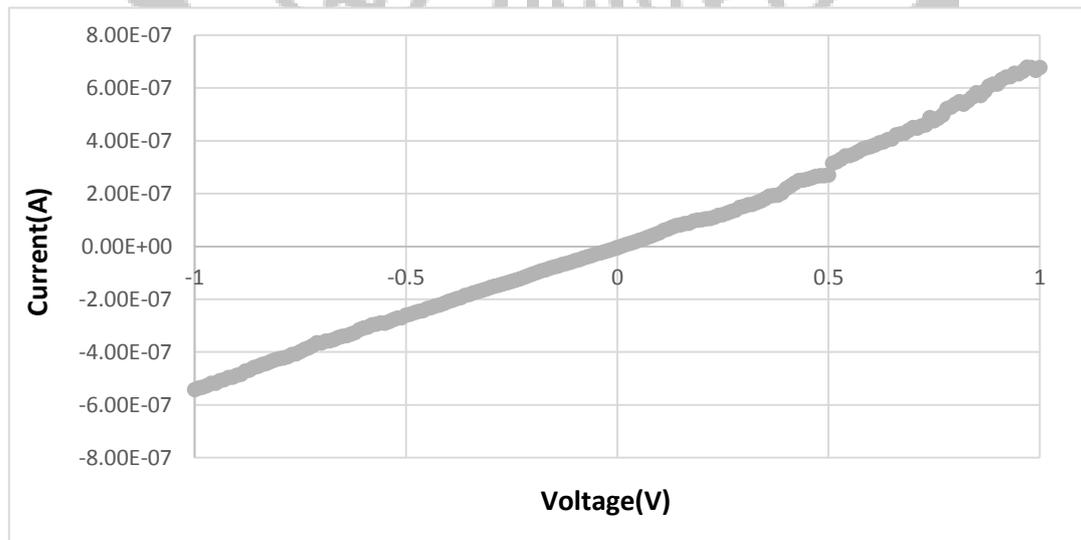


圖 4-129 Pt 對 0.2 廢機油鎳膜樣品之 I-V 圖

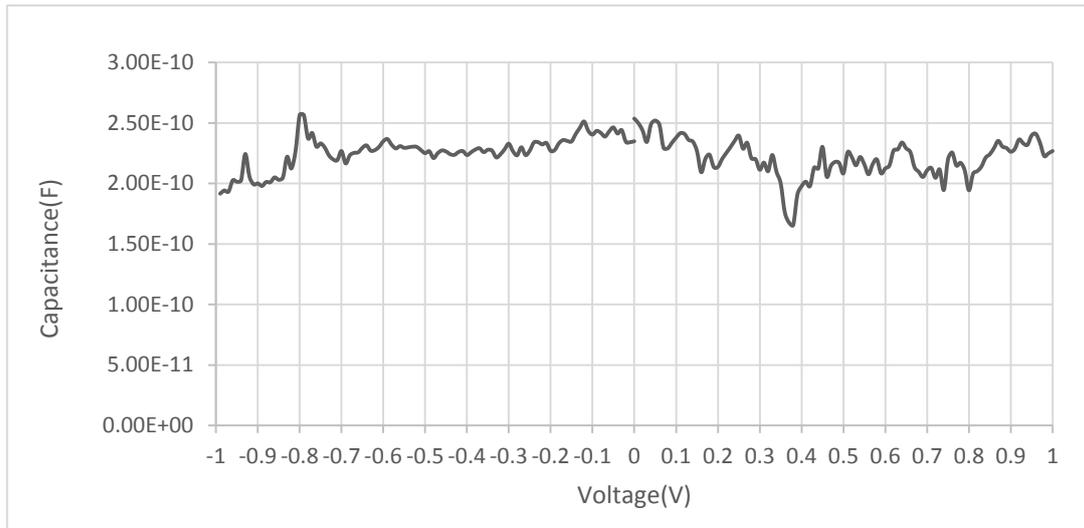


圖 4-130 Pt 對 0.2 廢機油鎳膜樣品之 C-V 圖

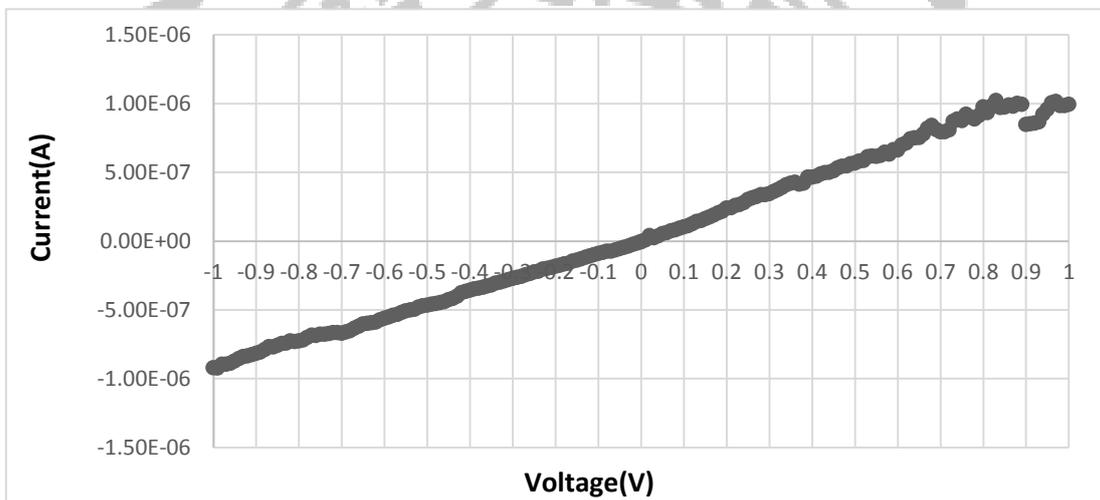


圖 4-131 Ti 對 0.2 廢機油鎳膜樣品之 I-V 圖

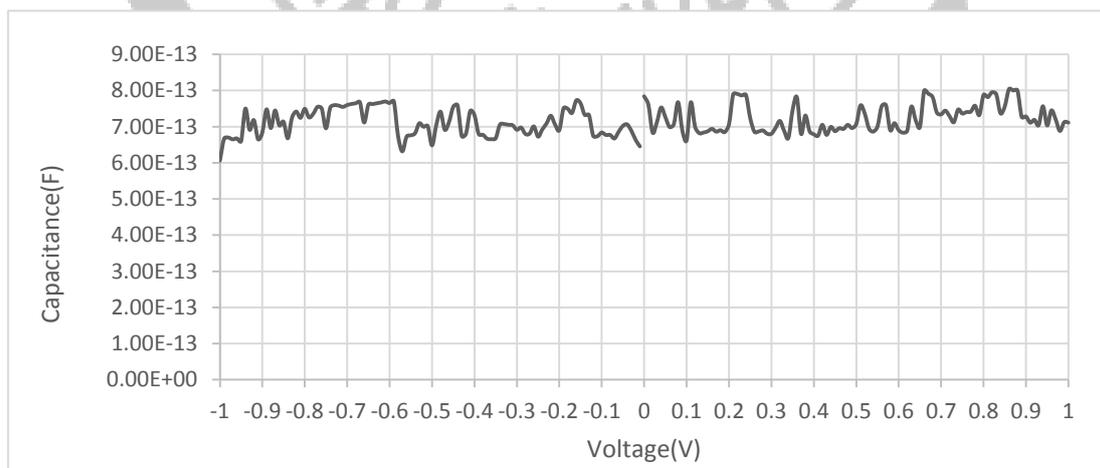


圖 4-132 Ti 對 0.2 廢機油鎳膜樣品之 C-V 圖

在不同的廢機油鎳膜之樣品上濺鍍 Ti，在 IV 量測的表現上可由

圖 4-127 及圖 4-131 中看出，施加順向偏壓時，沒有明顯順向導通的情況，在施加逆向偏壓時也沒有崩潰的現象。

與廢機油鍍片製作之樣品比較可以發現，使用鍍片製作之樣品其順向偏壓倒通電壓及逆向偏壓，有較明顯的趨勢。

鍍膜		0.05g	0.1g	0.2g
廢機油	電阻率對溫度變化	$V_{th} = 0.1v$ $V_{bd} = -0.1v$		$V_{th} = \text{無}$
	拉曼光譜			$V_{bd} = \text{無}$

圖 4-133 廢機油與鍍膜製作之樣品濺鍍 Ti 之 I-V 量測
(量測正負極距離 1.5mm，圖中無代表並沒有明顯的導通及崩潰現象發生)



第五章 結論及未來發展

5.1 結論

經由實驗研究，可以得到以下初步成果：

以快速退火爐管設備，在大氣的環境條件下，透過使用大豆油及廢機油，已可成功地製備出具有半導體特性的碳材物質，且經由拉曼光譜量測得知其具有石墨烯特性之峰值，且G-band有高於D-band的現象，推測實為多層石墨烯，在2D-band並不明顯的原因，推測是剝離時使其破碎而導致。

以快速退火爐管設備成長之類石墨烯，配合濺鍍金屬製成金屬-半導體界面二極體樣品，用橫向結構進行量測，I-V 曲線上於 0.1V 有導通電壓，-0.3V 也有崩潰電壓，C-V 量測中也有蕭特基二極體的特性，而部分樣品推測是利用膠帶剝離石墨烯脫離鎳片時，使其破碎，因而在濺鍍後，並未於 I-V 及 C-V 量測中量到 MS 二極體之特性

5.2 未來發展

以快速退火爐管設備，在大氣的環境條件下，已可成功地製備出具有半導體特性的碳材物質，而在使用濺鍍的方式去製作 MS 二極體，在 I-V 曲線也有表現出二極體特性，但在 C-V 曲線表現上並不明顯。

目前所使用的高溫快速退火系統管徑約為 20mm 左右，並無法生產大面積的樣品，之後可以改用大管徑之實驗管進行研究，且在實驗過程中盡可能將碳的來源進行純化，可能會有較理想的樣品。

目前所使用的剝離方式為撕膠帶法，使其從鎳片及鎳膜上剝離，此方法缺點在於剝離時可能使其破碎，在石墨烯的剝離方法上，也有許多的研究，加以參考研究可以剝離下完整的石墨烯。

參考文獻

- [1] Mikhail I. Katsnelson, "Graphene: carbon in two dimensions", ScienceDirect January–February 2007, Pages 20-27
- [2] P. R. Wallace, 1946 Annual meeting at New York, Phys. Rev. 71,476, 1947.
- [3] Scientific American. April 2008 [2009-05-05].. bits of graphene are undoubtedly present in every pencil mark
- [4] Dong Han Seo et al., Single-step ambient-air synthesis of graphene from renewable precursors as electrochemical genosensor. Nature Communications 8, Article number: 14217 (2017)
doi:10.1038/ncomms14217
- [5] K. S. Novoselov, A.K.G., S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", Science, Vol. 306, pp. 666, 2004.
- [6] Graphene offers up another quantum surprise. NanoTechWeb [Sep 12, 2012]
- [7] <http://www.wikiwand.com/zh-tw/%E6%AD%90%E5%A7%86%E6%8E%A5%E8%A7%B8#/%E7%90%86%E8%AE%BA>
- [8] Rao C. N. R., Sood A. K., Subrahmanyam K. S. and Govindaraj A. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2009, 48: 7752-7777.
- [9] 張俊彥, 施敏, "半導體元件物理與製作技術", 高立, pp.40-44, 1996.
- [10] Dieter K. Schroder, "SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION", Wiley, pp. 1-17, 1998.

[11] J. W. Mayer and S. S. Lau, "ELECTRONIC MATERIALSSCIENCE", Macmillian, pp. 34-35, 1990.

[12] van der Pauw, L.J. "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape". Philips Research Reports 13: 1-9.(1958)

[13] 何元程(2016)。P 型巴克紙改質成 N 型紙之製程方法探討(碩士論文)。取自臺灣博碩士論文系統。(系統編號 105THU00442002)

[14] 鄭慶銘(2017)。以硼和磷摻雜之奈米碳管紙其 PN 二極體之製作及電性量測 (碩士論文)。取自臺灣博碩士論文系統。(系統編號 106THU00442001)

