

東海大學物理學系
碩士論文

指導教授：簡世森 副教授

利用同步輻射軟 X 光還原氧化石墨烯

Reduction of graphene oxide by synchrotron radiation soft
X-ray beam

研究生：王 帥

中華民國一〇一年七月二十六日

東海大學物理學系

碩士論文

論文題目

(中文) 利用同步輻射軟 X 光還原氧化石墨烯

(英文) Reduction of graphene oxide by synchrotron
radiation soft X-ray beam

指導教授：簡世森 副教授

研究生：王帥

中華民國一〇一年七月二十六日

誌 謝

短暫的碩士生涯旅途之中，從徬徨無助的大學生，經由兩年的淬煉，褪去了名為無知外皮，得到了專心與堅持的學習態度，在這兩年，簡世森老師不僅授與我無價的知識與學問，更讓我懂得對自己的態度與人生負責，因此我改變了，真的謝謝您了，我所尊敬的簡世森老師。除此之外，在我進行的實驗中，林宗吾老師也給與我許許多多的意見與指導，在我疑惑的時候能夠幫我解惑，讓我完成我的實驗，非常的感謝。

此外實驗室的學長志遠，在我需要幫助，以及尋找方向時，給與我適當的幫助，並協助我成長與學習。還有承恩學長在我撰寫碩士論文時也給與我寶貴的意見。而政德同學，也彼此互相砥礪，另外林宗吾老師實驗室的鋅權同學在實驗進行時，也給我很大的幫助。還有包括華偉、泱泱、明憲、國彰、登正、嘉珊、秉辰、个惟……等，學弟妹們的幫助，我非常的感謝你們，能夠在奈米光電實驗室學習實在是一件非常愉快的事情，總之，非常感謝大家，謝謝。

王 帥

摘要

氧化石墨烯(GO)及其還原態具有可調控之表面化性與電性與光學性質，近期來受到關注。因此學者們致力於氧化石墨烯的還原，其目的為使還原氧化石墨烯與完美石墨烯具有相同特性。在研究中指出氧化石墨烯可以利用閃光燈還原，也可以藉由紫外光與深紫外光還原，因此本研究致力於利用更高能量之光源誘使 GO 還原。

因此利用同步輻射軟 X 光還原氧化石墨烯與 X 射線光電子能譜儀分析其還原時能譜變化，與氧化石墨烯在還原過程中其電子結構的變化，藉此觀察軟 X 光照射誘使 GO 還原之能帶結構連續變化。我們分別使用能量為 580 eV 與 380 eV 之激發光能量，其光子數量的不同造成不同二次電子產生的數量，反映在其樣品電流，因此觀察其還原反應呈現不同速度。能譜圖中顯示，C-O 峰值隨著連續照射軟 X 光的時間呈雙指數衰減，且其衰減的速度與樣品電流有正相關，應為二次電子所造成的還原反應。透過 X 射線光電子能譜與價電帶最大值及表面電位的量測，得知 C-O 鍵的束縛能偏移為化學偏移以及價電帶最大值往低能量偏移與費米能階往價電帶偏移，及 C-C 鍵 core level 向低能量處偏移。

Abstract

Graphene oxide (GO) has attracted lot of interest for low-cost mass producing of graphene by reduction through the chemical or physical methods. Graphene oxide could be tunable surface chemical properties and the electrical and optical properties. Therefore, the researchers focus on the reduction of graphene oxide (RGO), and they try to reduce graphene oxide with the same characteristics of a perfect graphene. In some studies, they use flash light, UV, and EUV to reduce graphene oxide. So, we want to reduce graphene oxide by using shorter wavelength of photo.

Synchrotron radiation soft X-ray was used to reduce graphene oxide and to analysis of the band structure variation from GO to RGO. The energies of excitation photo used to reduce graphene oxide were 580 eV and 380 eV, respectively. During the soft X-ray irradiation, the intensity of C-O peak of graphene oxide was decreased with a function of double exponential. We considered the reaction of reduction was dominated by the secondary electrons. The intensity of C-O peak was decay faster with a large secondary electrons. On the other hand, we measured the surface potential and valence band maximum during the reduction reaction.

Fermi level was much closer to valence band and valence band maximum shift to lower binding energy. According the above result, we produced a energy band diagram variation from GO to RGO during the reduction reaction.

目錄

第一章 緒論.....	1
1.1 簡介.....	1
1.1.1 氧化石墨烯的介紹.....	1
1.1.2 氧化石墨烯的原子結構.....	2
1.1.3 氧化石墨烯與還原氧化石墨烯之比較	4
1.2 文獻回顧.....	6
1.3 研究動機.....	9
第二章 儀器原理與介紹	12
2.1 同步輻射光源及 X-射線光電子能譜儀	12
2.1.1 同步加速器光源.....	12
2.1.2 X-射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy) ..	13
2.2 拉曼光譜術.....	14
2.2.1 拉曼光譜術的原理.....	14
2.3 掃描探針顯微術(SPM).....	17
2.3.1 AFM(Atomic Force Microscopy , AFM)原理	18
2.3.2 EFM(Electrostatic Force Microscope , EFM)原理	19
2.4 熱蒸鍍機(Thermal Evaporation Coater)	21

2.5 電性量測平台(Probe Station).....	21
第三章 樣品的製備與實驗方法	23
3.1 氧化石墨烯與電極的製備	23
3.2 實驗方法.....	29
第四章 實驗結果分析與討論	31
4.1 X 射線電子能譜圖結果與分析.....	31
4.2 拉曼光譜量測.....	35
4.3 I-V 特性曲線	36
4.4 GO 還原狀態與文獻的比較.....	37
4.5 軟 X 光還原 GO 機制討論.....	39
4.6 氧化石墨烯還原過程之能帶結構分析	44
第五章 結論.....	50
參考文獻.....	51

圖目錄

圖 1.1 S-TEM 環型暗場成像圖以及模擬示意圖[2]。.....	3
圖 1.2 左圖為氧化石墨烯原子結構。右圖為還原養化石墨烯 原子結構[3]。.....	4
圖 1.3 (a)為 GO，(b)為 RGO，(c)為 HOPG 之 I-V 特性曲線圖 [4]。.....	4
圖 1.4 GO 還原過程中之對應的吸收光譜[5]。.....	5
圖 1.5 利用閃光還原法還原氧化石墨烯。其中左圖為:N 形的 光罩中圖為:獲得 N 形還原氧化石墨烯，右圖為:經過瞬間 高熱後留下的 N 形蝕刻[1]。.....	7
圖 1.6 (a)為原始 GO，(b)為光還原在氫氣環境中兩小時，(C) 為光還原在氫氣環境下五小時[4]。.....	8
圖 1.7 EUV 還原氧化石墨烯之配置圖[7]。.....	9
圖 1.8 對不同的自組裝分子膜之能譜圖[9]。.....	10
圖 2.1 同步加速器架構圖[10]。.....	12
圖 2.2 雷利散射與拉曼散射能階示意圖。.....	16
圖 2.3 雷利散射與拉曼散射在光譜上的頻率位置圖。.....	16
圖 2.4 AFM 探針結構圖[16]。.....	19
圖 2.5 探針與表面間的電性作用示意圖[16]。.....	20

圖 3.1 步驟 1 之相片。	23
圖 3.2 步驟 2 之相片。	24
圖 3.3 步驟 3 之相片。	24
圖 3.4 步驟 4 之相片。	25
圖 3.5 步驟 5 之相片。	25
圖 3.6 步驟 6 之相片。	26
圖 3.7 步驟 7 之相片。	26
圖 3.8 步驟 8 的相片。	27
圖 3.9 樣品示意圖。	28
圖 3.10 電極製作示意圖。	28
圖 3.11 光學顯微鏡下之樣品圖。	29
圖 3.12 實驗示意圖。	30
圖 4.1 X 射線光電子能譜圖 (表一中參數(A)580 eV、光子數量： 16.4 nA、樣品表面電流：8.42 nA)。	32
圖 4.2 X 射線光電子能譜圖 (表一中參數(B)580 eV、光子數量： 8 nA、樣品表面電流：1.3 nA)。	33
圖 4.3 X 射線光電子能譜圖(表一中參數(C)380 eV、光子數量： 16.7 nA、樣品表面電流：1.5 nA)。	34
圖 4.4 X 射線光電子能譜圖(表一中參數(D)380 eV、光子數量：	

8.5 nA、樣品表面電流：0.95 nA)。	34
圖 4.5 參數 580 eV、光子數量：16.4 nA、樣品表面電流：8.42 nA 之特徵峰含量百分比。	35
圖 4.6 反應前後 GO 之拉曼光譜量測。	36
圖 4.7 I-V 特性曲線圖，分別在軟 X 光照射前與照射後。	37
圖 4.8 上二圖為文獻中[4]其還原前後之 XPS(左)與 I-V 量測(右)下二圖為本實驗中還原前後之 XPS(左)與 I-V 量測(右)。	39
圖 4.9 左圖為各參數的軟 X 光對 C-O 峰衰減的影響。右圖為將各參數的軟 X 光對 C-O 峰衰減的影響(Log Scale)。	40
圖 4.10 利用方程式描繪之結果。	41
圖 4.11 各能量參數之 C-O 峰衰減圖，並對能量與光子數量做歸一及取其對數。	41
圖 4.12 碳之 cross section 圖[19]。	42
圖 4.13 Au cross section 圖[19]。	43
圖 4.14 參數(A)580 eV、光子數量：16.4 nA、樣品表面電流：8.42 nA。各峰值之偏移。	45
圖 4.15 參數(A)580 eV、光子數量：16.4 nA、樣品表面電流：8.42 nA 之 VB_{\max} 量測。	46

圖 4.16 左圖為照射軟 X 光之前的量測。右圖為照設軟 X 光 之後的量測。	48
圖 4.17 還原前後之費米能階示意圖。	48
圖 4.18 能帶結構示意圖。	49

表目錄

表一 軟 X 光光源之參數.....	31
表二 不同參數對應之 decay 時間	42
表三 中為參數(A)580 eV、光子數量：16.4 nA、樣品表面電 流：8.42 之量測下其 C-C 束縛能與價電帶最大值及其差 值	47
表四 中為參數(A)580 eV、光子數量：16.4 nA、樣品表面電 流：8.42 之量測下其 C-O 束縛能與價電帶最大值及其差 值	47

第一章 緒論

1.1 簡介

1.1.1 氧化石墨烯的介紹

人的腳步總是一步一步往前走，科技也伴隨著而來，因為科技總是來自於人性，所以在科技的社會中，為了讓大家生活更便利，更舒適，科學家們總是不斷的在找尋可以被稱之為明日之星的材料，如果現今科技的矽，因為發現了矽，所以半導體科技得以蓬勃發展，但是為了因應多樣以及多功，所以科學家一直在尋找如同紙一般薄薄的一層，也期待它能夠像鋁箔一樣又可以彎曲的半導體材料，這樣子的材料，可以做為太空科技的保護層、或是奈米尺度的化學過濾器、太陽能電池的內部組合層或是連結層、電子或是光電元件、超級電容器...等。而因為奈米碳管的發現，帶來了布基紙 (bucky paper)，它提供了良好的力學性質以及電學性質，使得燃料電池與複合性的材料結合更具有潛力。而我們主要研究與探討的則是氧化石墨烯 (graphene oxide, GO)，這種新興的材料，其堅硬度以及強度優於其他紙張類型的材料，宏觀上來看，它的剛度以及靈活性都是一個相當良好的材料，而它是由一獨特的網狀結構所組成的，因此我們也期待著它能成為下一顆材料界閃耀的新星。

自從石墨烯(graphene)發現以來，由於其特別的材料特性，如高

載子遷移率、熱傳導、高機械強度等，引起研究學者的高度關注，但若要將此種材料推向時寄應用層面，大面積的製作乃必經之路，但過去製作石墨烯的方法即使可以得到品質較好的石墨烯卻無法大面積的製作，亦或是製作時需要極高的成本，於是科學家利用氧化的方式將天然石墨氧化剝離，利於後續改質。利用這種方法，可以規模化量產，且為溶液式製程等優點，令人趨之若鶩。而氧化石墨烯以及其還原態氧化石墨烯，具有可調控之化性、電性、以及光學特性。因此近期已經被運用在生物感測器、超級電容器、能源科技等應用。

就材料特性而言，氧化石墨烯及其還原態呈現兩種不同的面貌，氧化石墨烯呈現絕緣性，而藉由還原方法來移除氧化基團{基面為環氧基 (epoxy, C-O) 與 羥基 (hydroxyl, C-OH)。邊界為羧基 (carboxyl, COOH) 與羰基 (carbonyl, C=O)} 含量的還原氧化石墨烯其電子結構由絕緣性轉變為半導體性[1]。

1.1.2 氧化石墨烯的原子結構

氧化石墨烯顧名思義其為石墨烯的氧化物，由其原子結構觀察可以得知其獨特的網狀結構，在其網狀結構中會有與氧的鍵結形成，而文獻中[2]有利用可以觀測原子結構的掃描試穿隧電子顯微鏡觀察氧化石墨烯如下圖 1.1:

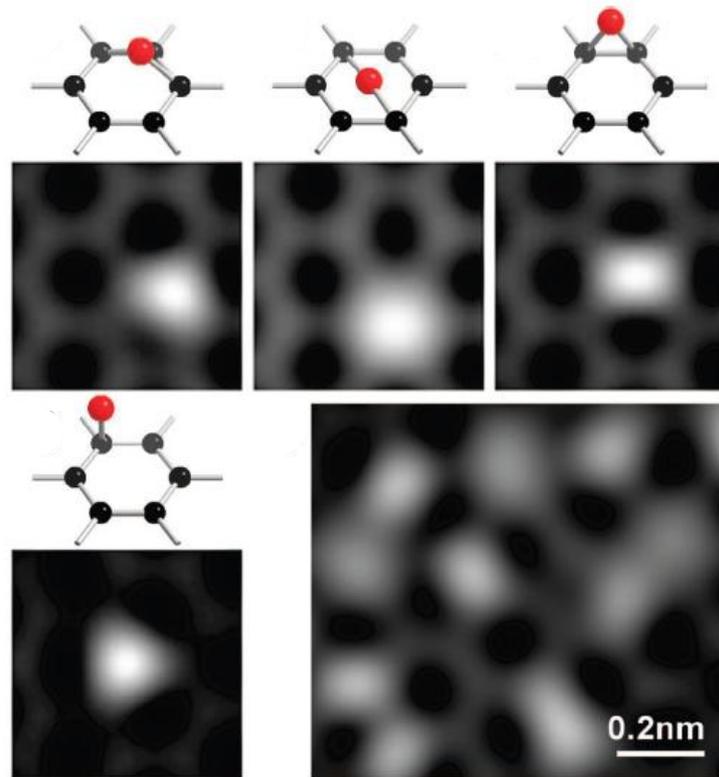


圖1.1 S-TEM環型暗場成像圖以及模擬示意圖[2]。

圖中為利用掃描式穿隧電子顯微鏡的 S-TEM 中的環形暗場成像，這個方法能以原子辨別率成像，還能辨別原子的類型，也因此能夠將氧化石墨烯更精密的剖析。圖中可以清晰的看見氧與網狀石墨的鍵結不是只有單一種的可能，而是有多種可能，藉此讓更了解其電子結構以及光學性質。

還原後的氧化石墨烯其本身導電性的提升，但是利用還原方法得到的還原氧化石墨烯無法呈現一完美石墨烯的之六角網絡結構，於是研究學者致力於還原的方式，希望能發現一還原方法讓還原氧化石墨烯呈現如完美石墨烯之狀態。而目前還原方式大致可分類為4種其分別為光學還原、電性還原、熱還原以及化學還原等。而在本實驗中，

光學的還原是我們所研究的重點，因為其具有便利性。於是希望利用光的方式，還原氧化石墨烯。

1.1.3 氧化石墨烯與還原氧化石墨烯之比較

氧化石墨烯與其還原態學者們關注的焦點大多在其導電性，其還原前後根據差距約為四個數量級，其由於氧化石墨烯中含氧官能基團之移除。如下圖1.2所示：

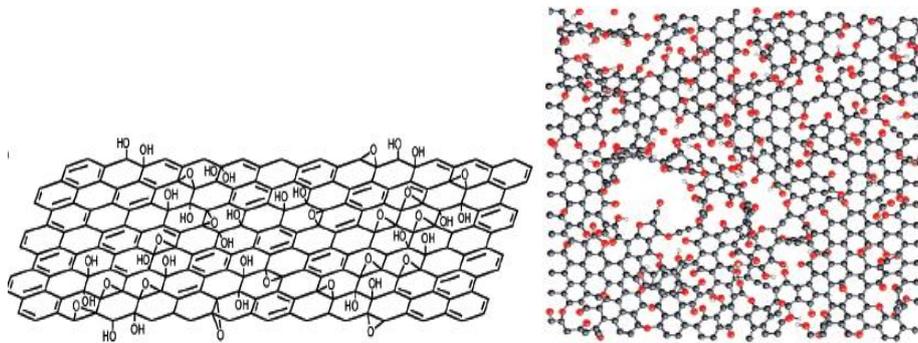


圖1.2 左圖為氧化石墨烯原子結構。右圖為還原養化石墨烯原子結構[3]。

因為如此所以在導電性有明顯之差距，如下圖1.3:

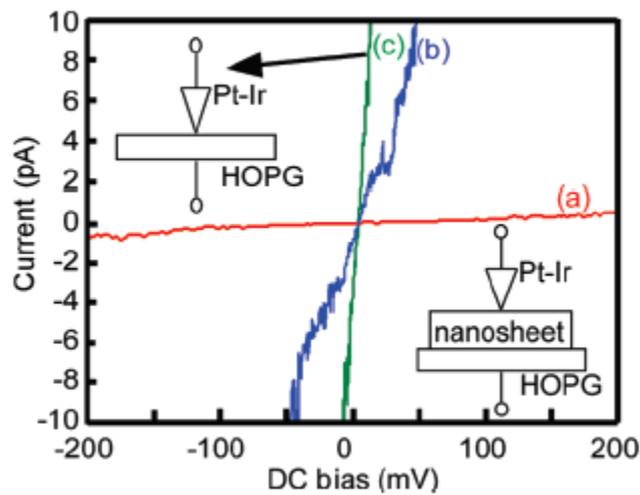


圖1.3 (a)為GO，(b)為RGO，(c)為HOPG之I-V特性曲線圖[4]。

因此從圖1.3可以得知其導電性差異相當的明顯，該團隊是利用銀離子吸附GO之後經由UV照射，使GO還原成RGO，而其還原前後導電性差距約為4個數量級。因此還原GO的研究中導電性為確認是否發生還原反應的重要因素之一，因此在本實驗當中也會有電性量測以便分析。

在光學性質方面，氧化石墨烯於水溶液狀態時呈現淡褐色，而在光學顯微鏡鏡底下則是呈現淡綠色，這是由於GO平鋪於SiO₂上，因折射關係而呈現出的顏色。而利用穿透光譜的量測可以得知氧化石墨烯具有高透光率(約為60%~70%)。在還原的過程之中，GO與RGO對光的吸收程度也會因為還原而造成其對光吸收的差異，如下圖1.4:

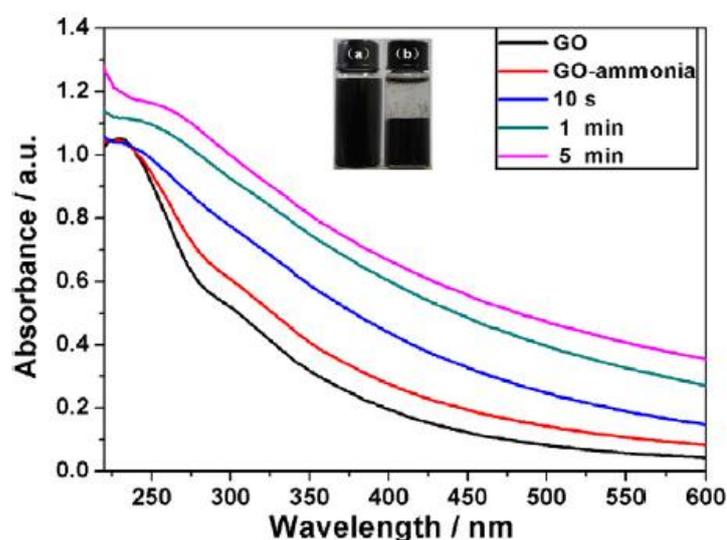


圖1.4 GO還原過程中之對應的吸收光譜[5]。

該團隊利用脈衝雷射使GO發生還原反應[5]，而在還原的過程之中，其吸收光譜隨時間變化，最明顯區域為GO在250 nm波長區域原

本有著明顯的吸收，但是隨著時間增加與反應的進行其250 nm之吸收峰逐漸消失，因此在光學性質中有明顯的分隔，造成吸收峰改變的原因應為能帶結構的改變使得能隙變小，因而發生吸收峰的變化，藉以分辨其還原反應的產生與氧化石墨烯及其還原態之差別。

1.2 文獻回顧

利用不同的物理方式使 GO 發生還原反應，這是研究 GO 的團隊們都在努力的方向，不管是熱學、光學、亦或是電學的方式都有良好的表現。在此我們主要是介紹光學還原的方式，不同波長的光對 GO 有不同的還原機制，如：可見光還原 GO 為光致熱效應、UV 還原 GO 為利用銀離子吸附產生電子電洞對進而有效的打斷官能基團的鍵結、EUV 還原 GO 為利用 EUV 能量與鍵結之能量相仿，因而產生原子能量共振進而有效的打斷鍵結，造成其還原。

可見光還原 GO:

在文獻中[6]提到，他們團隊利用一般隨處可見的照像機，對氧化石墨烯進行曝曬，不可思議的氧化石墨烯竟然因此發生了還原反應，進一步生成所謂的還原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)，下圖即為氧化石墨烯透過閃光燈還原:

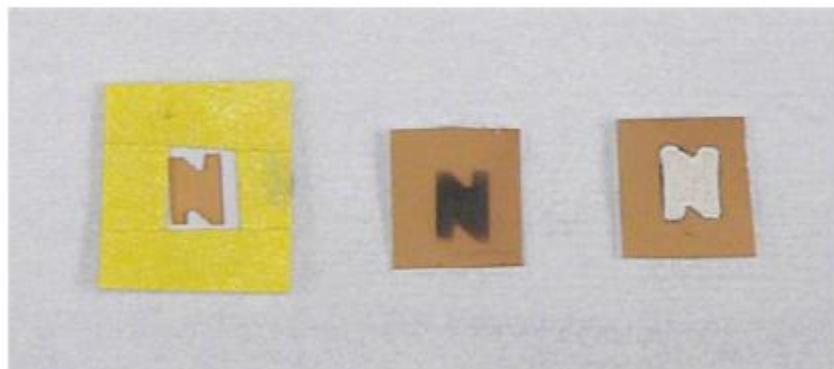


圖1.5 利用閃光還原法還原氧化石墨烯。其中左圖為:N形的光罩
中圖為:獲得N形還原氧化石墨烯，右圖為:經過瞬間高熱後留下的
N形蝕刻[1]。

上圖 1.5 中即為閃光燈照射前，以及利用一個 N 型的光照，之後利用閃光燈曝曬，以及最後形成 N 型的 RGO。在此文獻中也提到，該團隊對閃光燈作能量的量測，最後計算得知只要大於 $630\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的能量，即可使得氧化石墨烯發生還原反應，這點不但顯示出其可因為光熱效應發生變化，更使得可以利用光與熱的效應，因應需求，再再顯示出它豐富的多樣性。

UV 光還原 GO:

在 2010 年 Yasumichi Matsumoto[4]團隊發現，若將 GO 吸附銀離子經過 UV 照射後能夠還原 GO，其主要的機制為有銀離子的附著，在 UV 光照射之後，可以產生電子電洞對，而產生的電子電洞對會移動至 GO 基面的環氧官能基團，能夠打斷 C-O-C 鍵結產生氧氣，進而還原 GO。如下圖 1.6:

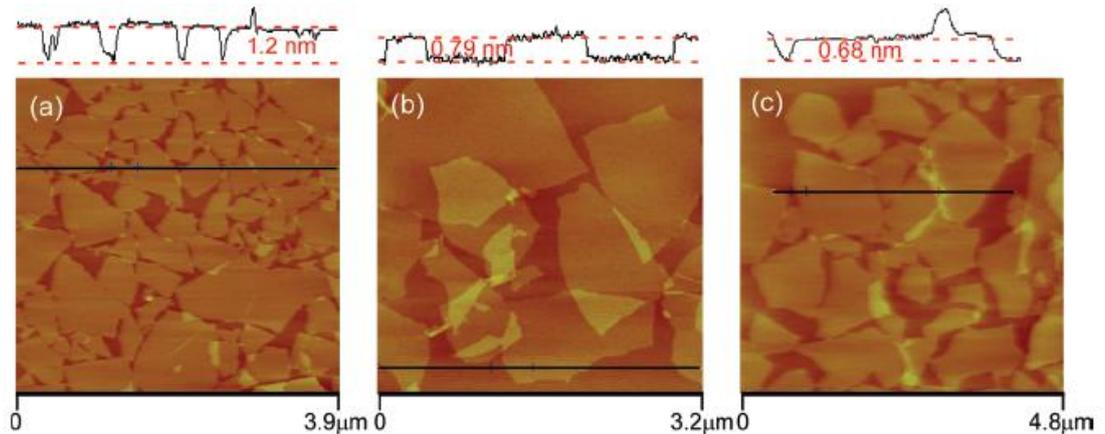


圖1.6 (a)為原始GO，(b)為光還原在氫氣環境中兩小時，(C)為光還原在氫氣環境下五小時[4]。

S. Prezioso [7]在 2012 年發表了一個新的理論，在他的著作裡面提到，它是用深紫外光(Extreme-UV)使得 GO 具有高效率的還原方式，以及選用深紫外光的原因，其因歸咎於主要為兩個機制，第一是因為再利用光還原 GO 的方式裡面，學者們得知只要激發光能量大於 3.2 eV 時，將會使得 GO 的電阻值減少，因此深紫外光也被包含在激發光能量大於 3.2 eV，而另一方面則是如果激發光能量落在 200-300 eV 時，則 GO 中 C-C (sp^2)平面六角網絡的鍵結容易遭受到破壞，因此他們選用深紫外光的理由正是深紫外光被包含在此兩種限制條件之內，所以 S. Prezioso 決定用深紫外光使 GO 還原。

EUV 還原 GO:

而在該團隊還原 GO 的過程中，他們也控制了深紫外光的能量，因而發現在約莫 27 eV 時，其發生還原反應的效率也是最佳的，其文

中提到，因為 27 eV 約為 O 2s 的原子振動能量，因此他們推測，這種反應的方式乃是因為激發光的能量與 O 2s 原子共振，使得光子直接的打斷 GO 中的環氧基與羥基，因而發現一新的且有效率的還原機制。其樣品製作如下圖 1.7。

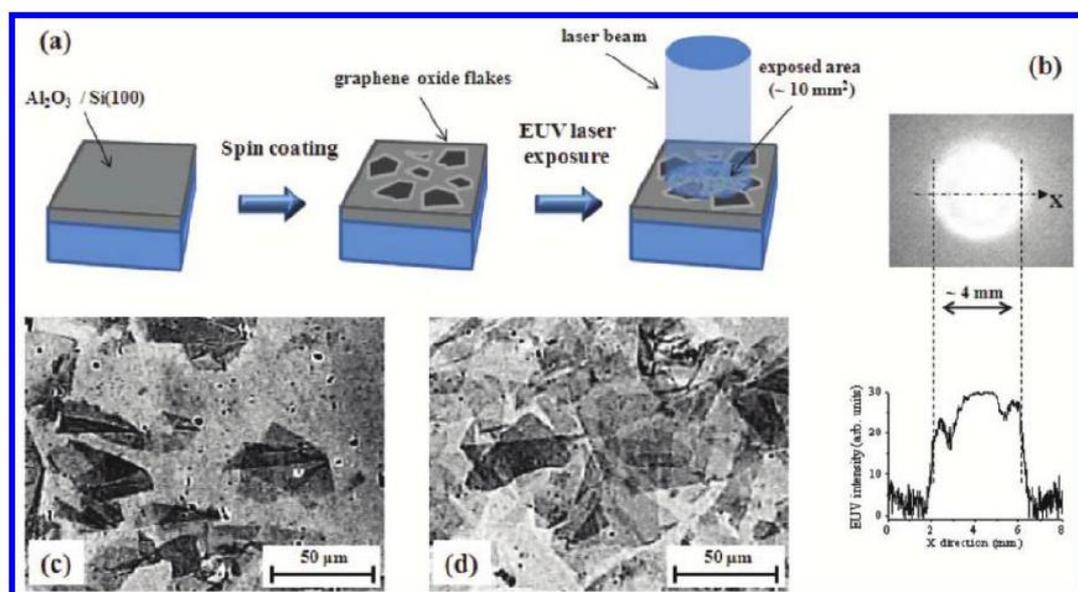


圖1.7 EUV還原氧化石墨烯之配置圖[7]。

他們先製作 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$ 基板，再將 GO 旋轉塗佈於基板之上，之後在暴露於深紫外光中，進而發生還原反應，使得 GO 改變為 RGO，在前半段提到關於 UV、EUV 還原，而且研究學者都指出是以不一樣的機制還原氧化石墨烯，既然 UV 光與 EUV 皆可以造成 GO 的還原，那軟 X 光是否也可以造成其還原呢？

1.3 研究動機

在研究 X 光與材料之間的關係與交互作用，發現到利用 X 光能夠激發出二次電子進而造成對材料的破壞[8]。例如最近的在 2011 年

K. Heister[9]團隊將自組裝分子膜經過 X 光照射之後，發現其 X 光電子能譜圖出現變化。如下圖 1.8:

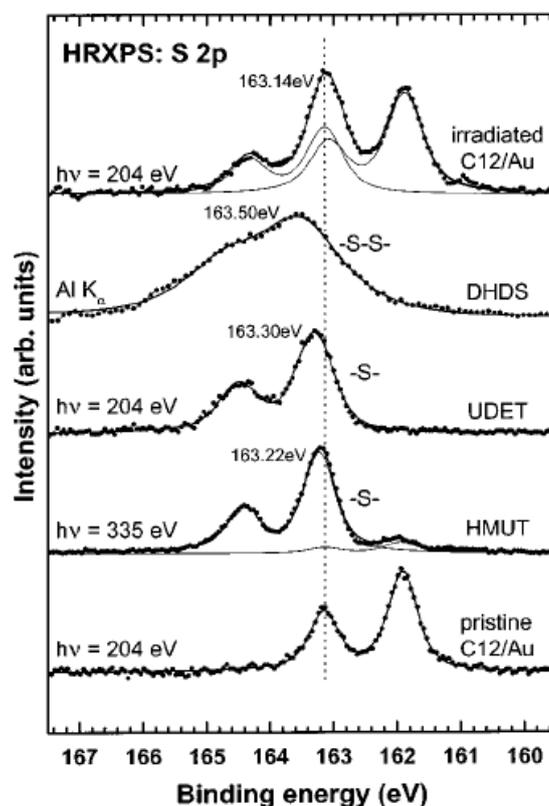


圖1.8 對不同的自組裝分子膜之能譜圖[9]。

藉由觀察硫的能譜，發現其變異，於是他們提出一個結論，在自組裝分子膜經過 X 光照射之後所產生出的二次電子會對材料形成破壞或是鍵結。

GO 從紫外光還原至深紫外光還原方式，其還原機制都不盡相同，而在更高能量的區域，從文獻中得知，其 X 光所激發出的光電子或是二次電子會破壞鍵結的可能性，因此，是否也能夠利用軟 X 光照射置於基板使得二次電子的產生進而還原氧化石墨烯。利用二次電子的方式促使它發生還原，因二次電子的能量約為 50 eV 以下，恰

巧與 O 2s 能量接近，因此或許利用二次電子也能發生如同與 O 2s 約 27 eV 產生原子共振進而打斷其鍵結，使 GO 脫去氧進而發生還原反應。

第二章 儀器原理與介紹

2.1 同步輻射光源及 X-射線光電子能譜儀

2.1.1 同步加速器光源

同步加速器的主要架構如下圖 2.1[10]:

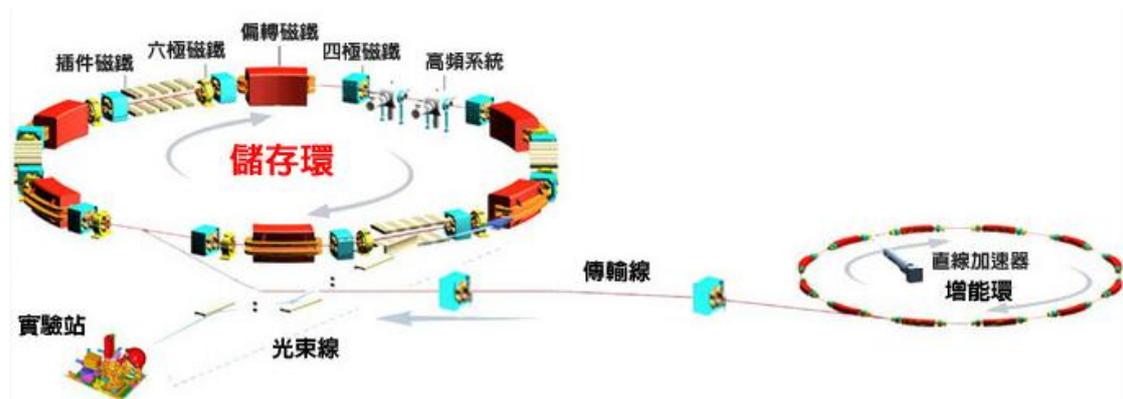


圖2.1 同步加速器架構圖[10]。

同步輻射是帶電粒子的運動速度接近光速在電磁場中偏轉時，沿運動的切線方向發出一種電磁輻射，最先在電子同步加速器上發現，故得此名。且同步加速器光源是電磁波的一份子，為一連續波段的電磁波，涵蓋紅外線、可見光、紫外線及 X 光等，1947 年首次在美國通用電器公司同步加速器上意外地被發現，因此命名為「同步輻射」或「同步加速器光源」。

而其可分為五項主要架構

1. 注射器: 電子束由電子槍所產生加速至能量五千萬電子伏特之後進入增能環繼續加速至能量十五億電子伏特。

- 2.傳輸線:經由注射器加速之電子透過傳輸線進入儲存環。
- 3.儲存環:電子束經過六角形設計的儲存環，環內一系列偏轉磁鐵引導電子束的偏轉以及維持在軌道上，利用每一次的偏轉，可以再偏轉磁鐵方向放出輻射光。
- 4.插件磁鐵:插件磁鐵為一系列極性交錯排列之磁鐵，當電子束通過時會發生多次偏轉。
- 5.光束線:光束線為同步加速光源與實驗站之間的橋樑。

所以同步輻射光源產生主要是由注射器產生之電子經由傳輸線進入儲存環，電子在環中經過偏轉磁鐵或插件磁鐵會產生同步加速器光源，經過光束線到達實驗站，便可使用光源進行實驗。

同步加速器光源的好處有下列幾點:

- 1.強度高
 - 2.波長連續
 - 3.準直性佳
 - 4.光速面積小
 - 5.具有時間的脈波性與偏振性。
- 因為它的亮度比傳統 X 光機高上幾百萬倍，以往需要數月才能完成的實驗，利用同步加速器光源只要幾分鐘即可完成。

2.1.2 X-射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy)

XPS 是一種表面化學的分析技術，利用熟知的光電效應，進一步發展出來的分析儀器，藉由 X-射線，將材料內原子或是分子的內層電子或是價電子激發出來，而這被激發出來的電子稱之為”光電子”，

利用偵測器捕捉光電子的動能，從激發光能量以及光電子的動能進而可以得知此電子的束縛能，因此可以寫出下列式子：

$$E_{\text{binding}} = E_{\text{photon}} - (E_{\text{kinetic}} + \Phi_{\text{work function}})$$

藉此得知電子之束縛能，並且從已知的數據庫中找到相對應的元素，藉此了解材料所具有的元素。而 XPS 又被稱做為 ESCA，也就是化學分析電子能譜(Electron spectroscopy for Chemical Analysis)，因為具有元素分析的便利性以及正確性，所以廣泛的使用在無機化合物、半導體、聚合物、生物科技、化妝品、甚至於骨骼及醫學移植方面，均廣泛的使用。

2.2 拉曼光譜術

近年來，拉曼光譜廣泛被學者使用，用以了解材料的特性，與辨別材料的迅速方法，拉曼光譜的產生主要是因為各種材料都具有其晶格，當雷射光入射之後，雷射光與系統聲子產生交互作用，進而影響其光子的能量增加或是減少，藉此，得知聲子的振動及其模式。所以在研究奈米材料時，拉曼光譜是一個最為迅速而且準確的一個光學測量方式。

2.2.1 拉曼光譜術的原理

就我們所知，光具有穿透的能力，當光穿透介質時除了被介質吸收、反射、透射等，還有一部分被散射，介質中總是會有些不均勻性

的存在，例如：電場、相位、聲速……等，以入射光做為比較，則散射光的傳播方向、強度、頻率、乃至於偏振狀態都有極大的差異性存在，因為散射是與介質中的分子或是原子交互作用而產生的結果，藉著頻率的差異性將散射光分為三大類。

1. 雷利散射(Rayleigh scattering)

雷利散色的散射光與入射光的基本頻率相同，其變化率小於 $3 \times 10^5 \text{ Hz}$ 所以此類的散射光稱之為雷利散射。而其中最為重要的理論即為散射光強度與入射光波長的 4 次方成反比。

$$I(\lambda)\text{scattering} \propto \frac{I(\lambda)_{\text{incident}}}{\lambda^4}$$

2. 拉曼散射(Raman scattering)

拉曼散射的散射光頻率則與入射光頻率有著極大的差別，其頻率變化大於 $3 \times 10^{10} \text{ Hz}$ ，但是相對於雷利散射，自發性的拉曼散射是非常的微弱，所以要分開拉曼散射與雷利散射因此也顯得相當的不容易著手，直到 60 年代，雷射光的發明才使得拉曼散射之研究得以飛躍性的成長。

史托克-拉曼散射 雷利散射 反史托克-拉曼散射

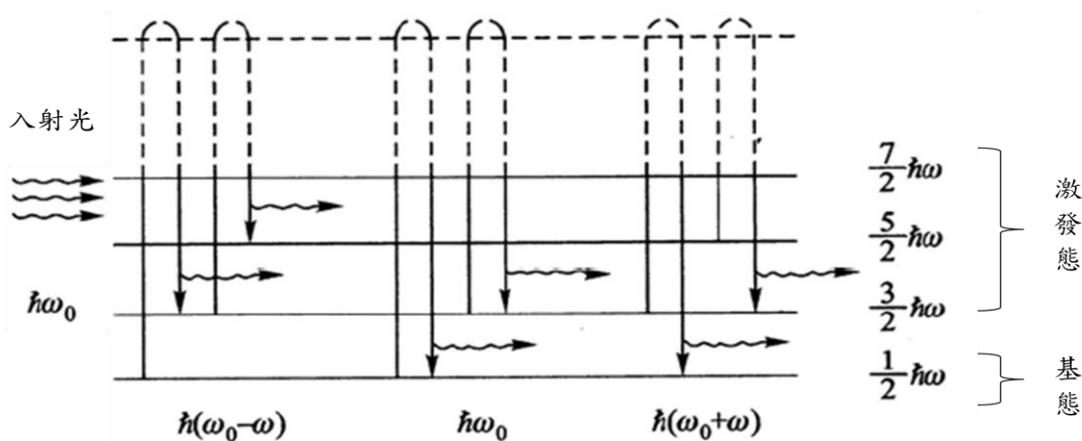


圖2.2 雷利散射與拉曼散射能階示意圖。

拉曼散射是由於物質中的分子振動、轉動、晶格振動……等所造成的，光子和分子間交換了轉動或振動能量，最後散射光能量不會與入射光能量相等，並且因為拉曼散射光為非彈性散射光，又可分為兩種，當散射光能量較低於原本入射光能量稱為史托克譜線(stokes line)，反之，若散色光能量高於入射光能量則稱為反史托克譜線(Anti-stokes line)。而不論散射光能量高於或是低於入射光能量都稱之為拉曼散射。

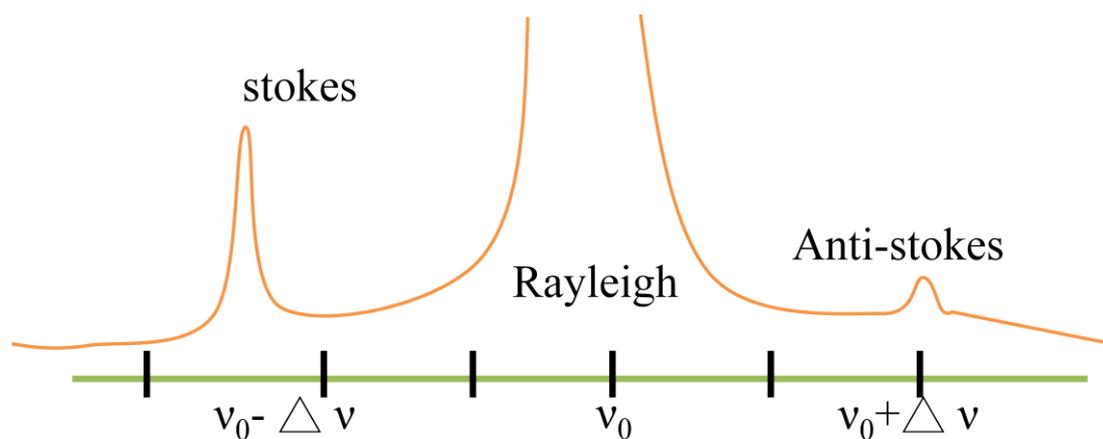


圖2.3 雷利散射與拉曼散射在光譜上的頻率位置圖。

另一方面，在拉曼光譜中通常用波數表示，而散射光與入射光之間的頻率偏移，稱之為拉曼位移(Raman shift)，而為了轉換光譜波長與拉曼光譜的波數位移可用下列方程式表示：

$$\Delta\omega = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right)$$

因此可以從拉曼光譜中其材料特徵峰值得知材料之間鍵結以及原子間的作用力與晶格振動所具有的特性[11-15]。

2.3 掃描探針顯微術(SPM)

由於半導體的製程技術日新月異，元件的大小也越來越精密，所研究的尺度也從微米等級不斷的向下提升，已經縮小至奈米尺度，所以奈米尺度的量測也日趨多樣性，而其中掃描探針顯微術(Scanning Probe Microscopy, SPM)更是豐富，其可量測的物理量更是包羅萬千，並且擁有表面改質的能力，也因此奈米尺度的量測世界中，SPM的發展也是最為迅速以及廣泛。最常見的 SPM 種類主要包含 1.掃描穿隧式顯微術(Scanning Tunneling Microscopy, STM)，2.掃描力顯微術(Scanning Force Microscopy, SFM)。而 STM 是利用導電探針以及樣品間的穿隧電流來偵測表面特姓，其優點是具有極為良好的空間解析度，能夠精密的量測到單一原子及其電子組態，但也因為其優越的能力，所以量測的環境受到相當大的局限，不僅僅需要超高真空的環境，也需要具有良好導電的樣品面，更需要乾淨的樣品，因此在應用

上受到非常嚴苛的條件所拘束。反觀 SFM 是利用探針以及其表面的交互作用力來量測樣品的物理特性，因此樣品的導電與環境的要求顯的不會過於苛刻，也適用於一般大氣底下操作，光環境的需求以及其便利性就優於 STM，因此在發展上就顯得更加蓬勃，而且利用不同的探針便可以探測不同的物理量。例如：磁性、摩擦力、導電率、表面形貌……等。

2.3.1 AFM(Atomic Force Microscopy, AFM)原理

SFM 是掃描力顯微鏡的通稱，其中最早出現的也是最常看見的即為原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)，他是利用探針與樣品表面間的凡得瓦力，利用探針與表面維持一等高，讓探針與表面間距固定，透過掃描時高度的變化利用回饋系統補齊高度差，進而顯示其表面形貌。而 AFM 也可以透過其他外掛式的儀器，可以將磁力顯微鏡、摩擦力顯微鏡、靜電力顯微鏡……等，整合於 AFM 上，因此顯得其多功能性。

而在 AFM 中，探針扮演著舉足輕重的角色，因為 AFM 量測都是透過探針與樣品表面間的交互作用力所得到的，因此探針的特性也幫助進行不同的物理量的量測，其基本量測原理如下圖：

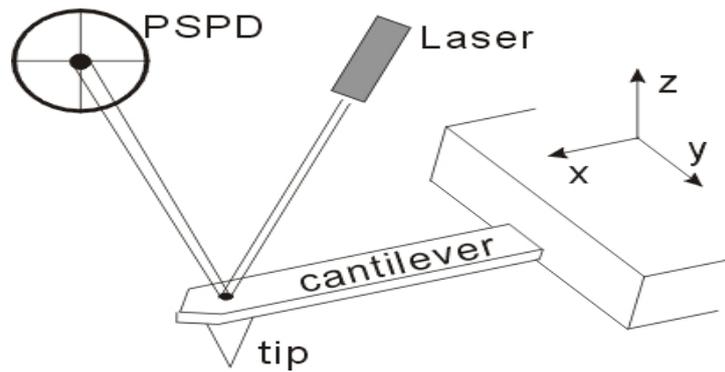


圖2.4 AFM探針結構圖[16]。

一般 AFM 掃描量測時，其原理主要架構由探針、光偵測器、雷射所組成，而又因為交互作用力的關係，主要分為兩種，1.接觸式模式(contact mode)2.非接觸式模式(non-contact mode)

在接觸模式時，探針直接接觸到樣品表面，並且使得懸臂些微彎曲，進而利用 PSPD 測得之後，經過換算，即可得到掃描位置與高度的關係。而在非接觸模式時，是利用震盪器，使得噴真維持一等震盪方式接觸樣品表面，利用懸臂受到吸引力的影響，形成探針的振幅、相位、或是頻率的變化，以便獲得樣品表面的資訊。也因此需要選擇適當的探針懸臂力常數(force constant)與共振頻率(resonance)才能得到良好的空間解析圖。

2.3.2 EFM(Electrostatic Force Microscope, EFM)原理

利用 AFM 系統主架構，可以用外掛儀器進行待測物體的電性量測，藉由探針與樣品電荷間的交互作用力，更加了解待測物的物理電性。

首先假設一導電薄膜，有一被拘束的靜電荷 q_s ，當導電探針靠近此靜電荷 q_s 時，探針與導電基底會個別有一感應電荷 $-q_s^*$ 與 $-q_s^{++}$ 。若施以外加一偏壓 V_b ，探針會因此產生一個電容性的感應電荷 $-CV$ ，因此探針上的總電荷 $q_t = -(q_s^* + CV)$ ，可以將電交互作用力的式子寫成如下：

$$F_E = \frac{\partial C}{\partial z} \frac{V^2}{2} - \frac{q_s q_s^*}{4\pi\epsilon z_1^2} - \frac{q_s CV}{4\pi\epsilon z_2^2} + \frac{q_s^{++} q_s^*}{4\pi\epsilon z_3^2} + \frac{q_s^{++} CV}{4\pi\epsilon z_4^2}$$

q_s 代表著一個被拘束著的電荷，而 $-q_s^*$ 則為探針上的感應電荷， $-q_s^{++}$ 則是導電基底的感應電荷， z 則為樣品到探針間的距離。

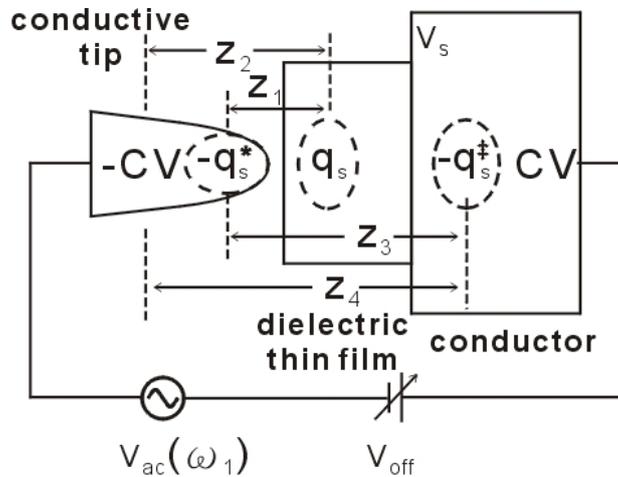


圖2.5 探針與表面間的電性作用示意圖[16]。

而這些式子的組成是由於將樣品與導電探針之間的作用力視為電容力 $F_{cap} = -\nabla(1/2CV^2)$ 與庫倫力 $F_{coul} = qq'/4\pi r^2$ “因此我們才有此數學運算式以及運作方式。

因此從 Tapping Mode 衍生出來的一種量測方式，此種方式主要

為量測樣品上方的電場與梯度變化，一般使用的 EFM 探針都鍍有 Cr/Pt 等金屬做為導電層，於非接觸式與輕敲模式下操作，但在實際操作上，通常以接近自然共振點 W_0 附近的頻率 W^* 做為震盪頻率，在外力作用下，共振頻率將會改變成 ω ，當受到吸引力的作用時，則 ω 會變小，反之，當受到斥力時， ω 將會變大。而其相對的相位 P 點將會因為吸引力作用改變而位移到 P_a 點，因為斥力而移動到 P_r 點，因此可以利用像位變化來判定再探針的作用力是屬於吸引力還是斥力，藉此可以分析樣品表面電荷與電位的分布，再以特定之金屬如 Au 做為一校正，觀察樣品與 Au 之間表面電位差異，藉此了解其功函數之改變，對材料做更深入的了解[16][17]。

2.4 熱蒸鍍機(Thermal Evaporation Coater)

在材料分析的世界裡，常常會需要用到電性的分析，而電性的分析一定需要有電極的製成，而本研究中則是用熱蒸鍍機製成電極，以利完成電性量測。而熱蒸鍍機主要是利用電阻棒，或是鎢舟置於通電流之兩端，電阻棒或是鎢舟也必須不會因鍍膜材料而形成合金，利用高電流與電阻產生的熱，使其溫度高於蒸鍍材料的熔點，進而在基板表面冷卻形成一層薄膜，而可以利用石英震盪片做為膜厚的偵測器。

2.5 電性量測平台(Probe Station)

在奈米材料研究方面，由於研究的材料尺寸越來越細微，從原本

的微米尺寸進階到奈米尺寸，因此在研究奈米材料電性方面多使用曝光顯影的方式製程電極(黃光製程)，但此方法往往有光阻殘留的可能性，因此在文獻上看到利用穿透式電子顯微鏡之銅網(TEM mesh)做為一個光罩的方式，藉此方法就可以完成無光阻之電極製成。也因此因應了新電極製程的方法，因此可以更加輕易的利用 probe station 量測材料本身的電學特性。

第三章 樣品的製備與實驗方法

3.1 氧化石墨烯與電極的製備

在氧化石墨烯的製程，本實驗則是採用改良式的海默法(modified Hummers method)，採用這個方法的原因是因為其可以大量製造，且在改良式的海默法中加入過氧化氫，其目的是為了加速氧化過程中GO如同洋蔥剝離的速度，因為加入了過氧化氫，會在反應過程之中產生氧氣，使得層與層之間會有氧氣產生進而加快脫離凡德瓦力。此為一迅速的方法，缺點則是因為是透過化學製成，所以過程中可能因此而有一些其他元素的混雜，但是其大量製造的優點便利於做各項研究與分析，以下即為氧化石墨烯之製作步驟:

步驟 1: 首先將碎石墨片丟入硫酸(H_2SO_4)中，維持 80 度 C，攪拌約 4 小時。

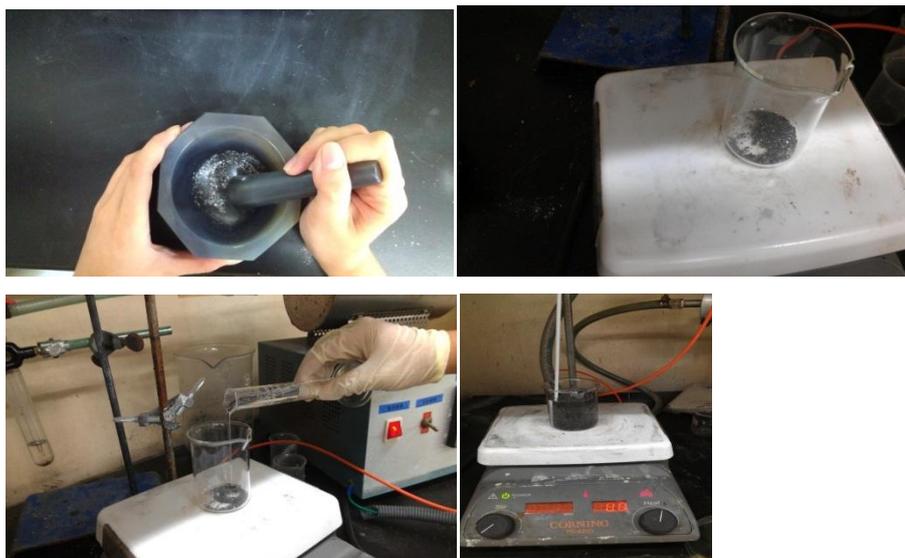


圖3.1 步驟1之相片。

步驟 2:冷卻，以及超音波震盪。



圖3.2 步驟2之相片。

步驟 3:加入 DI 水稀釋，並靜置一晚。

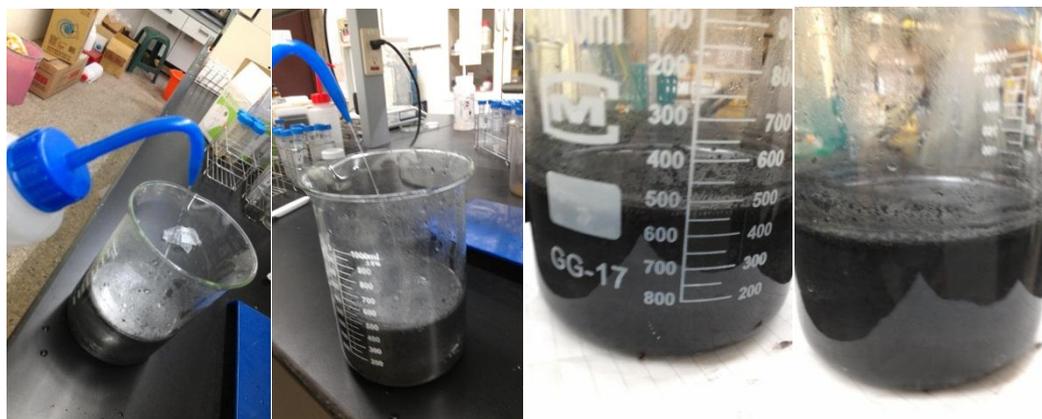


圖3.3 步驟3之相片。

步驟 4: 過濾之後，置入乾燥箱乾燥。

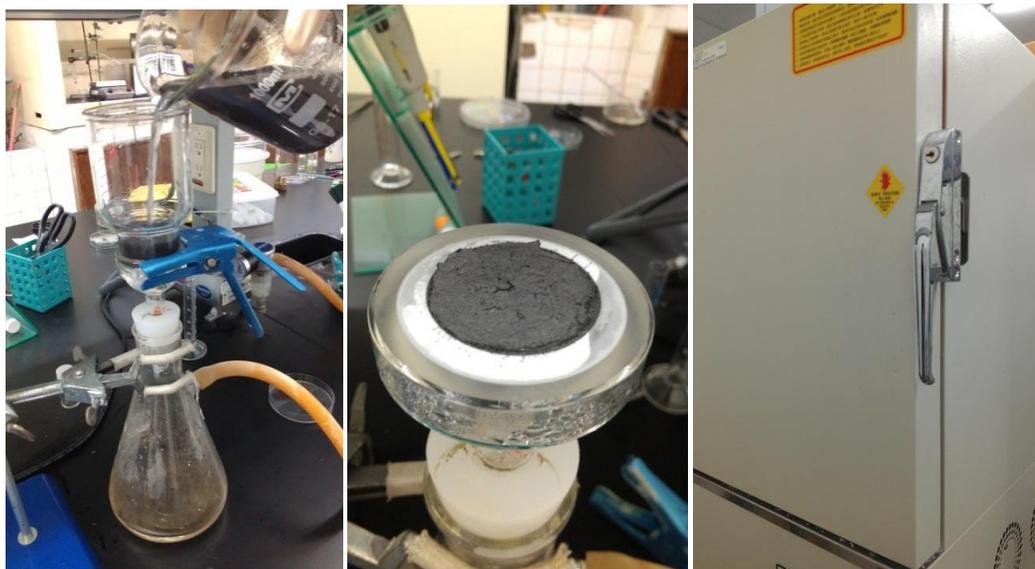


圖3.4 步驟4之相片。

步驟 5: 乾燥後的粉末加入濃硫酸(H_2SO_4)以及高錳酸鉀(KMnO_3), 攪拌約 2 小時。



圖3.5 步驟5之相片。

步驟 6: 先加入微量 DI 水攪拌, 降低發生劇烈反應, 之後在加入大量 DI 水。



圖3.6 步驟6之相片。

步驟 7:加入過氧化氫(H_2O_2)並且靜置一晚。

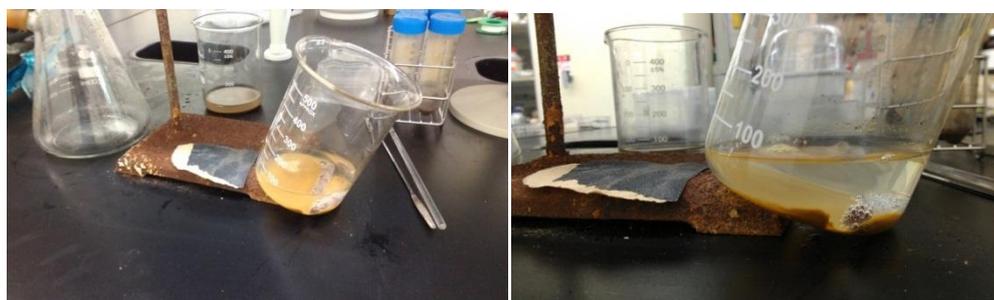
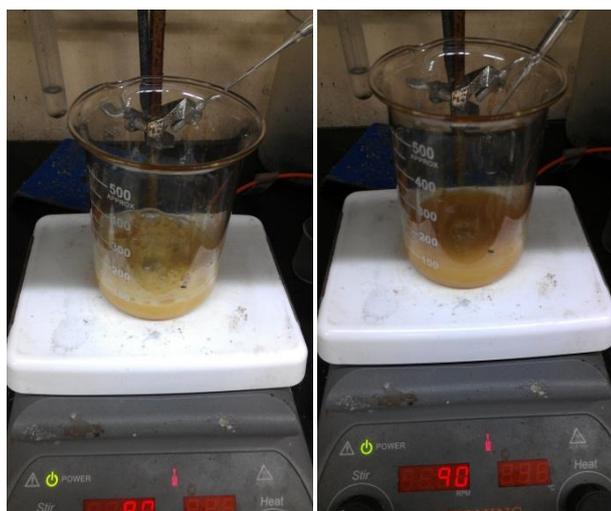


圖3.7 步驟7之相片。

步驟 8: 蒐集上層溶液，之後讓殘留物溶解於稀釋過後的鹽酸，並且離心。



圖3.8 步驟8的相片。

步驟 9: 進行水洗，以及酸洗，重複約兩次，清潔製作完成的氧化石墨。

先前步驟中已經將氧化石墨製備完成，接著著手於電性與光學的量測，因為製備完成的氧化石墨為水溶液狀態，由於其為水溶液狀態所以不利於後續的量測與分析，因此以 SiO_2/Si 做為基板，然後利用 dip 的方式，使得氧化石墨自然的附著於 SiO_2 上，並有著相當程度的均勻性(部分文獻中有學者則是利用 Langmuir-Blodgett film, (LB 膜)的方式，使其附著於基板上)，因此可以將氧化石墨如同一層薄膜般附著於 SiO_2 之基板上。為了便利於電性之量測，因此需要在 $\text{GO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 之樣品上製備電極如下圖 3.9:

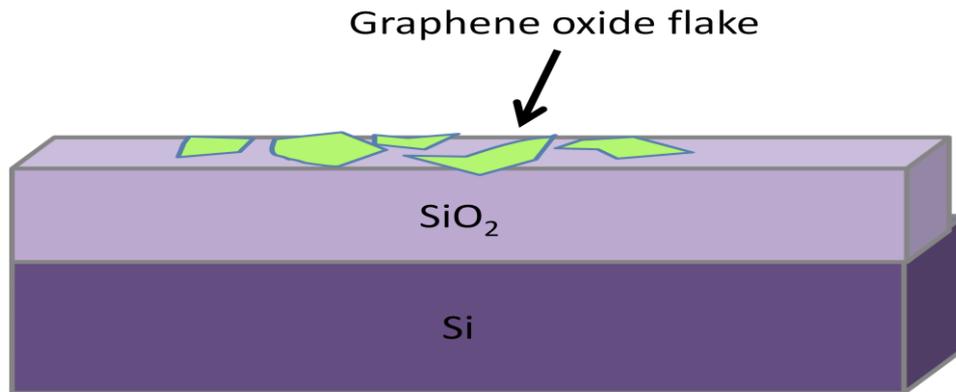


圖3.9 樣品示意圖。

由於 SiO₂ 為一絕緣體，所以需要將電極由上方與氧化石墨烯連結，我們利用 TEM Mesh 做為一光罩，成長電極，使用這個方法有兩個主要優點，一是去除了黃光製程電極時，光阻殘留的問題，另一是迅速、簡單，而其 TEM Mesh 電極製程方法如圖 3.10 步驟。

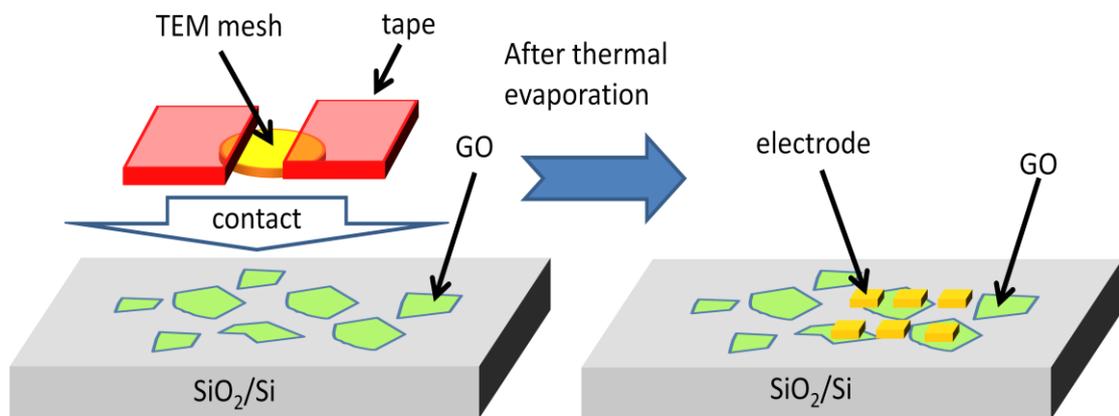


圖3.10 電極製作示意圖。

圖 3.10 中，是利用耐熱膠帶將膠帶以美工刀切割一個比 TEM Mesh 尺寸小之窗口，接著將 TEM Mesh 置於其挖空之窗口，由於 TEM Mesh 需與樣品接觸，因此讓 TEM 之粗糙面黏於膠帶上，接著以拋光面與樣品接觸以及黏貼。之後將完成的樣品置於熱蒸鍍機，以熱蒸鍍

方式製備電極，製備完成的電極是以 70 nm 之 Cr 為底層，30 nm 之 Au 為上層，鍍 Au 之原因為防止下層 Cr 發生氧化反應，也讓其電性量測結果更加優良。樣品製備完成如下圖 3.11:

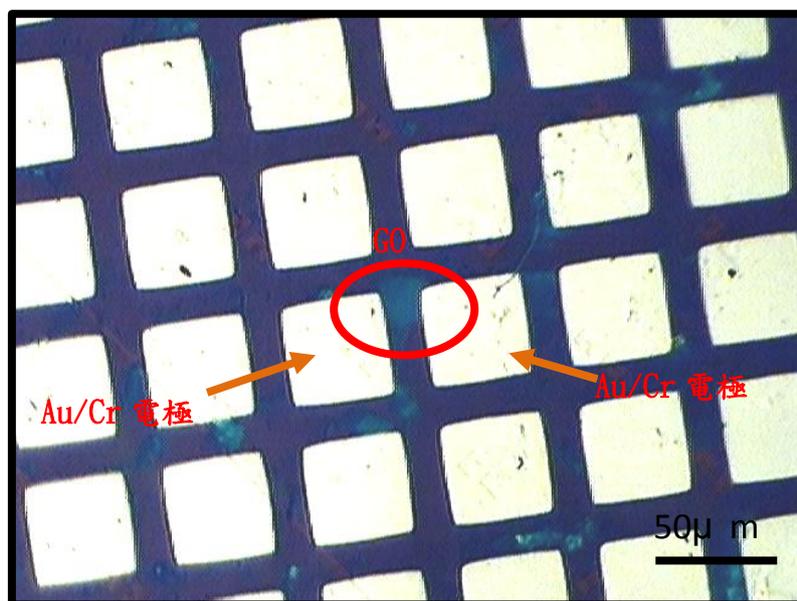


圖3.11 光學顯微鏡下之樣品圖。

另一方面，本實驗也以 ITO/GO 做為基板，製作此樣品的目的是為了在 XPS 量測環境之下，是由於基板具有導電特性，以減少發生累積電荷的可能性。此樣品的不僅僅可以減少在連續照射軟 X 光時，其電荷累積造成異常的狀況發生，更可以在 AFM 的多功能量測之下，測量其導電性、表面電位……等，都需透過基板的導電進行量測，所以本實驗也準備此種類型的樣品以便於 AFM 的各種電性量測。

3.2 實驗方法

希望能以光還原的方式還原氧化石墨烯，而在文獻回顧中利用 X 光照射所產生之二次電子希望可以讓 GO 產生還原反應，因此光源的

重要性也不可忽略，所以同步輻射光源的波長連續性，具有高亮度，並且可調控，為一理想的光源。

實驗的步驟如下：

將製作好的樣品置入於 X 射線光電子能譜之儀器中，連續照射，隨著連續照射時間觀察其 X 射線光電子能譜(取一次 X 光電子能譜的時間約為 60 秒)中的 C-C 鍵與 C-O 鍵消長，以確定其確實發生還原反應。

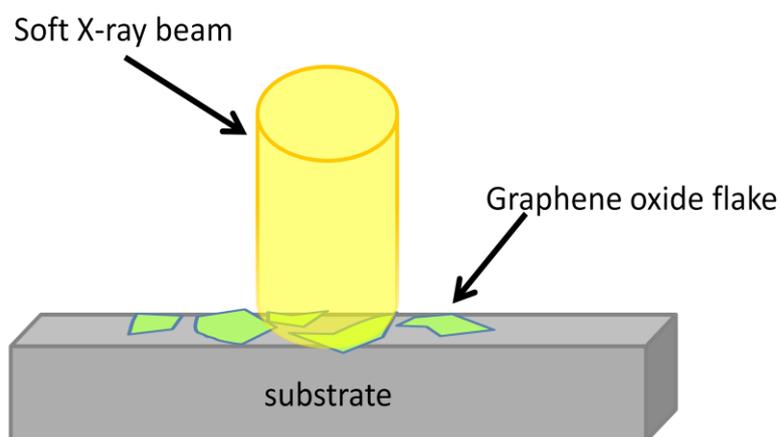


圖3.12 實驗示意圖。

如上圖 3.12，將樣品曝曬於同步輻射光源之中，並且改變不同的能量與光子之流量。

改變能量與光子數量其目的為激發出數量不同的二次電子，希望能藉由不等量的二次電子觀察其還原情形是否不同，藉此驗證其還原機制為軟 X 光激發出二次電子進而打斷鍵結，發生還原反應。

第四章 實驗結果分析與討論

4.1 X 射線電子能譜圖結果與分析

在此所使用的光還原條件，為能量 580 eV 與 380 eV,光子數量 16 nA 與 8 nA 下。如表一。

表一 軟 X 光光源之參數

參數	(A)	(B)	(C)	(D)
光源能量	580 eV	580 eV	380 eV	380 eV
光子數量(F)*	16.4 nA	8 nA	16.7 nA	8.5 nA
樣品電流(SC)**	8.42 nA	1.3 nA	1.5 nA	0.95 nA

(* 其中光子數量為在相同之光源能量時，利用光子入射金靶材時所產生的電流當量測電流為 2 倍時，其光子數量也約為 2 倍。

** 樣品表面電流為光入射至基板時，因光激發出的光電子或是二次電子形成電流，於此時所量測之電流。)

改變其光子數量，以改變二次電子產生之數量，當光子數量為 16.4 nA 時其樣品電流為 8.42 nA，當光子數量為 8 nA 時其樣品電流為 1.3 nA，顯示光子數量激發出不同數量之二次電子。

其隨時間之 X 光射線電子能譜儀的變化分別以下列圖 4.1,至圖 4.4 表示，其對應之樣品電流分別為 8.42 nA、1.3 nA、1.5 nA、0.95 nA，XPS 能譜圖能夠能拆解出 4 個主要的峰值，其分別為 C-C (sp^2)、C-C (defect)、C-O、C=O 等[7]四大主要特徵峰。如下圖 4.1 為參數(A) 580

eV、光子數量：16.4 nA、樣品表面電流：8.42 nA 參數之 X 光射線電

子能譜圖：

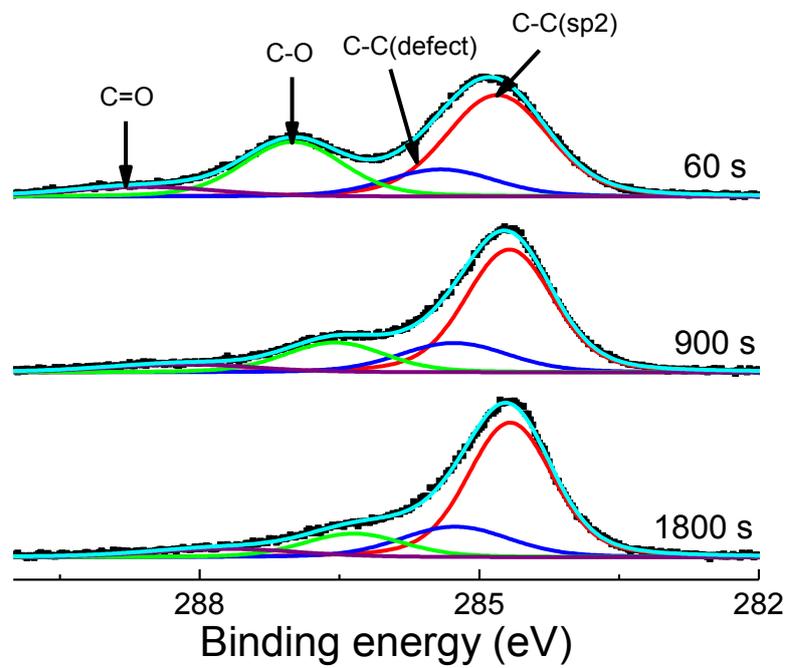


圖4.1 X射線光電子能譜圖 (表一中參數(A)580 eV、光子數量：

16.4 nA、樣品表面電流：8.42 nA)。

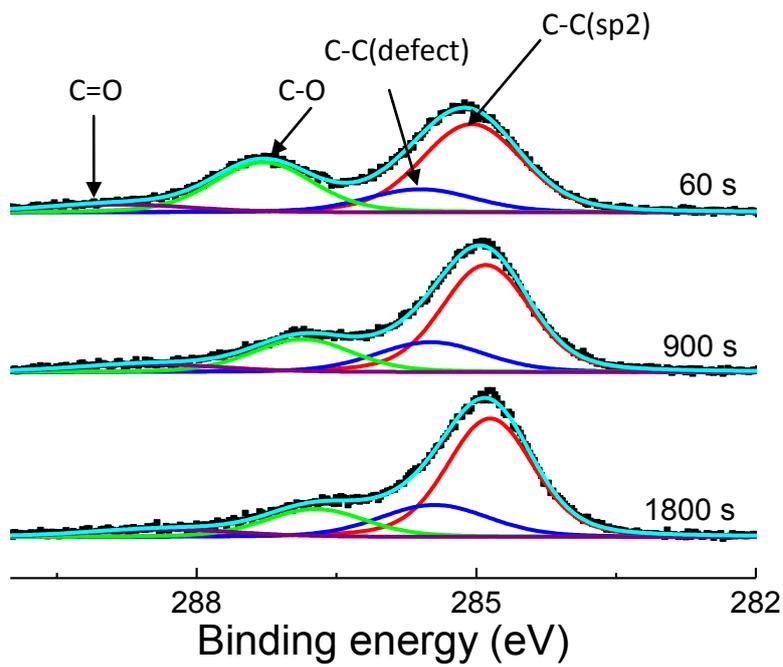


圖4.2 X射線光電子能譜圖 (表一中參數(B)580 eV、光子數量：8 nA、樣品表面電流：1.3 nA)。

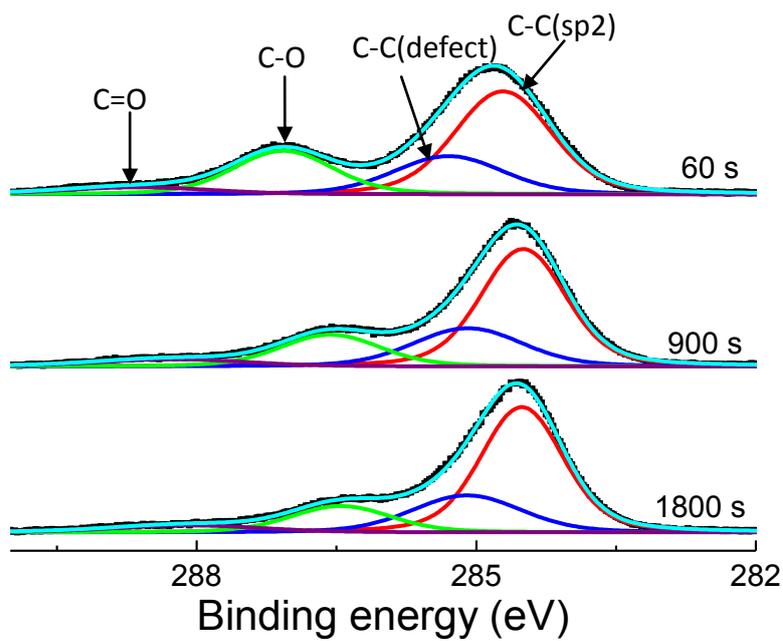


圖4.3 X射線光電子能譜圖(表一中參數(C)380 eV、光子數量：16.7

nA、樣品表面電流：1.5 nA)。

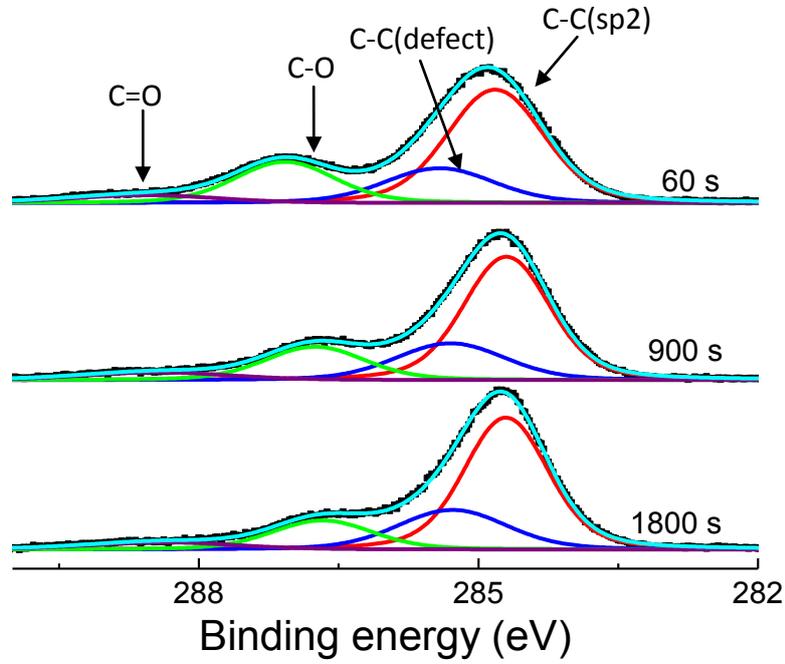


圖4.4 X射線光電子能譜圖(表一中參數(D)380 eV、光子數量：8.5

nA、樣品表面電流：0.95 nA)。

因此觀察其X光射線電子能譜可以觀察出在表一中(A)、(B)、(C)、(D)參數其 C-O 鍵的含量都逐漸的減少，以及 C-C (sp²)鍵結的含量有增加的趨勢存在以及 C-C (defect)些微增加[7]。因此我們藉由改變光能量強度，及光子數量還有樣品電流，希望能改變二次電子產生的數量，觀察在不同的參數條件底下其 C-O 峰值的變化情形。而藉由圖 4.1-4.4 顯示出即使參數不同 C-O 峰值都呈現出衰減的趨勢。我們將 580 eV、光子數量：16.4 nA、樣品表面電流：8.42 之 X 光電子能譜

中所得知關於 C-C (sp²)、C-C (defect)、C-O、C=O 等四大主要特徵峰的含量百分比繪成圖形，如下圖 4.5:

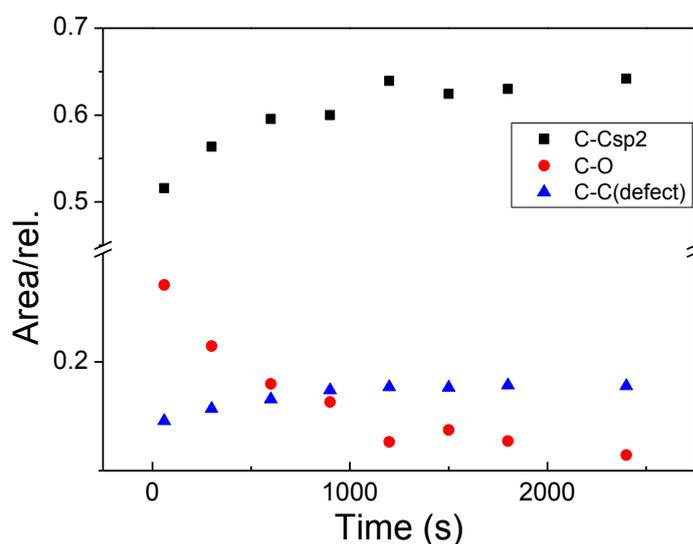


圖4.5 參數580 eV、光子數量：16.4 nA、樣品表面電流：8.42 nA 之特徵峰含量百分比。

上圖中明顯的觀察出 600 秒以前其各峰含量變化較為劇烈，600 秒之後其變化明顯緩和。C-O 峰之減少與 C-C (sp²) 之增加，反應到了 GO 的還原，為了證明 GO 是否有還原，我們進行了拉曼光譜的量測與 I-V 特性曲線之量測。藉以觀察其光學與電性之變化。

4.2 拉曼光譜量測

在 GO 的拉曼光譜量測中，GO 具有兩個主要的特徵峰值，其位於 1330cm⁻¹(D peak)與 1590cm⁻¹(G peak)，而其 D peak 主要是因為缺陷而產生的特徵峰，而研究學者指出，在 GO 還原為 RGO 的過程之中，它的晶域會隨著還原的時間增加然後減少[18]，因此其 D peak 與

G peak 之強度比值(I_D/I_G)也會隨著還原的過程增加而後減少，因此 I_D/I_G 不因為其減少即為還原，也不因為其值增加而確實發生還原情形，但因拉曼光譜的量測能夠有迅速的做是否有反應發生之確認，因此我們在進行反應前後對樣品進行拉曼光譜量測，確認在拉曼光譜的中是否有差異[20][21]。

下圖 4.6 即為我們在進行軟 X 光照射前後的拉曼光譜量測：

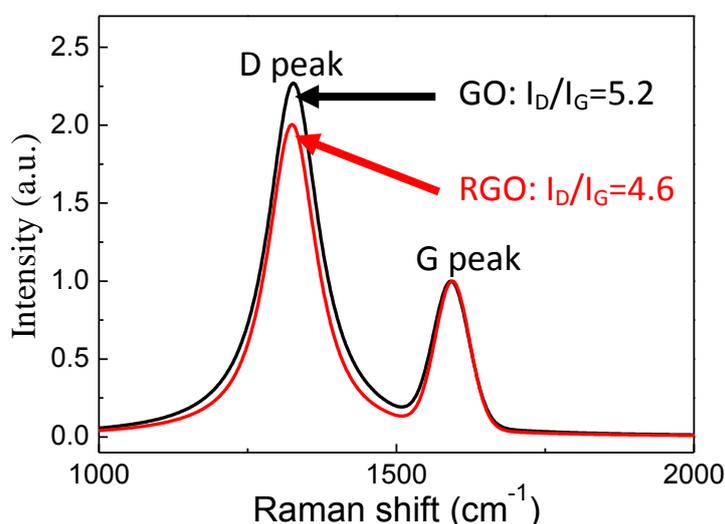


圖4.6 反應前後GO之拉曼光譜量測。

因此我們可以清楚的得知其 D peak 的強度減少，而且其 I_D/I_G 比值變化從 5.2 降至 4.6(約為 12%)，其值降低代表著缺陷的減少[7]。

更加確定 GO 被還原。

4.3 I-V 特性曲線

GO 的還原過程之中由於氧官能基團脫去，使其平面六角網絡更趨完整，因如使得其導電性的提升，因此我們在軟 X 光照射前後進

行 I-V 特性曲線的量測，來確認 GO 是否被還原。

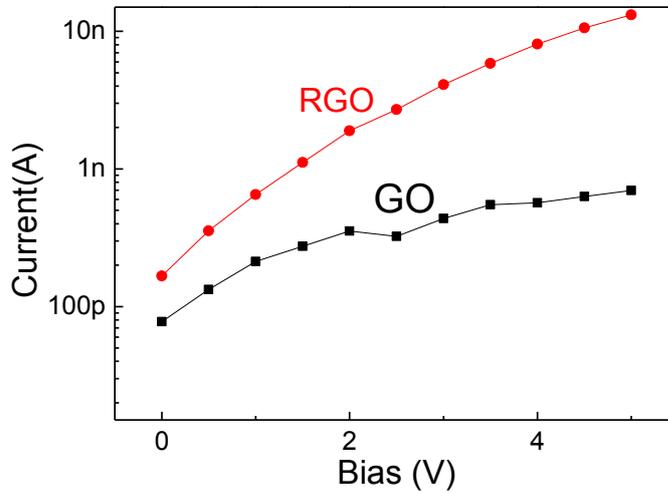


圖4.7 I-V特性曲線圖，分別在軟X光照射前與照射後。

經由 I-V 特性曲線的量測我們可以得知在軟 X 光照射前與後其導電性差距約為 2 個數量級，明顯的得知導電性變為更加的良好。與文獻中還原的趨勢一致[4]。

4.4 GO 還原狀態與文獻的比較

GO 還原之狀態比較，在 S. Prezioso [7]的團隊文獻之中提到，拉曼光譜 I_D/I_G 的比值關係之中，其在深紫外光照射前後的差異也是呈現比值降低的情形，其 D peak 強度也具有減弱的趨勢，顯示出缺陷的減少，與實驗量測結果相同。而在 S. Prezioso[7]所量測的光電子能譜圖中其 C-C(sp²) bonds 區域面積在還原反應之後有 6%的增加，而在 C-O bonds 區域面積在還原反應之後則有 20%的減少，而在本實驗之中在還原反應之後 C-C (sp²)bonds 區域面積增加約莫 24%，而 C-O

bonds 的區域面積減少約為 58%，明顯減少與增加之趨勢與文獻相同。

電性量測方面，在文獻[4] Yasumichi Matsumoto 團隊利用銀離子吸附於 GO 之後，經由 UV 照射還原後的 GO，其導電特性差距約為 5 個數量級，而本實驗量測還原前後其導電性差距約莫 1.5~2 個數量級，造成其落差的原因有可能在於樣品製備的差異，觀察 XPS 可以發現 Yasumichi Matsumoto 團隊之 C-O 峰成分比值與本實驗所使用 GO 之 C-O bond 成分比值，可以觀察出 Yasumichi Matsumoto 團隊使用的 C-O bond 成分比值較高，顯示出較高的氧化程度，而在還原 GO 之後，該團隊與本實驗的 C-O bond 成分比相互比較之後，也可以發現該團隊 C-O bond 成分比含量低於本實驗，因而影響致還原前後之導電性差異性。下圖 4.8 為 Yasumichi Matsumoto 團隊還原 GO 前後之 XPS 能譜圖以及 I-V 量測與本實驗還原 GO 前後之 XPS 能譜圖與 I-V 量測。

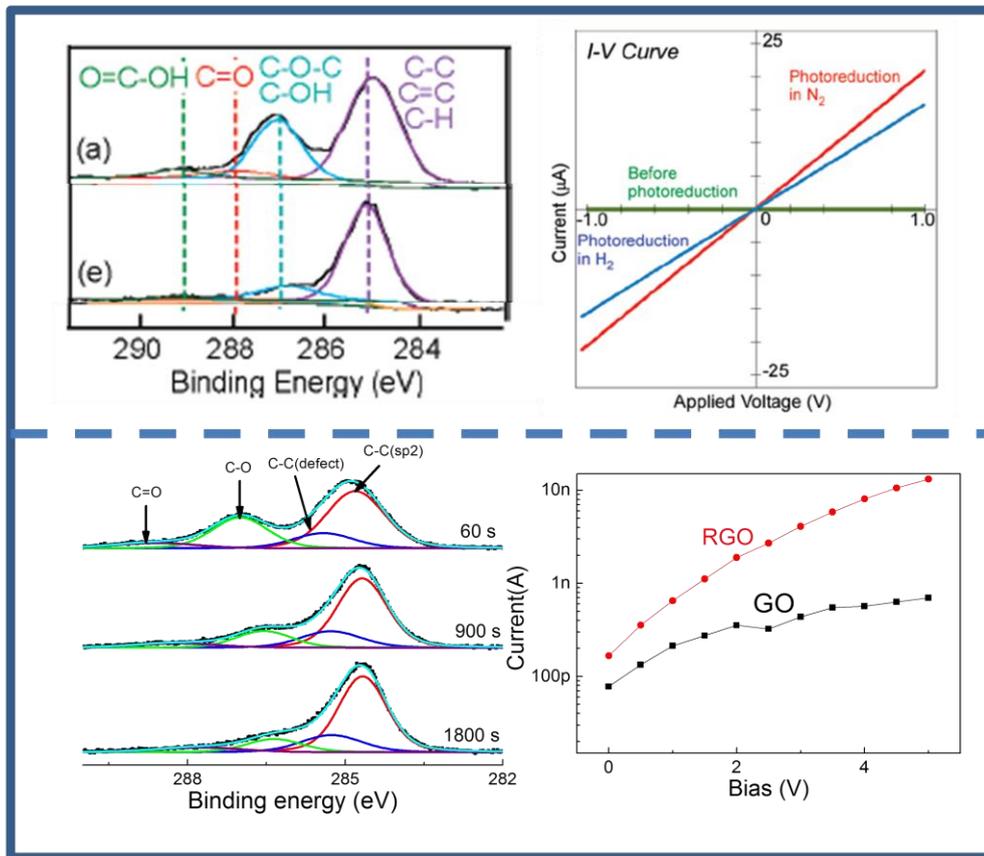


圖4.8 上二圖為文獻中[4]其還原前後之XPS(左)與I-V量測(右)下二圖為本實驗中還原前後之XPS(左)與I-V量測(右)。

4.5 軟 X 光還原 GO 機制討論

XPS 的 C-O peak 的減少拉曼光譜 I_D/I_G 的降低與電性量測導電性的提升都證明 GO 被還原。接下來我們要探討軟 X 光對造成 GO 還原的機制。在參數(A)、(B)、(C)、(D)之軟 X 光照射之下，雖然起始強度不同不易進行比較，但仔細觀察下可以得知 C-O 峰的衰減速度不盡相同。

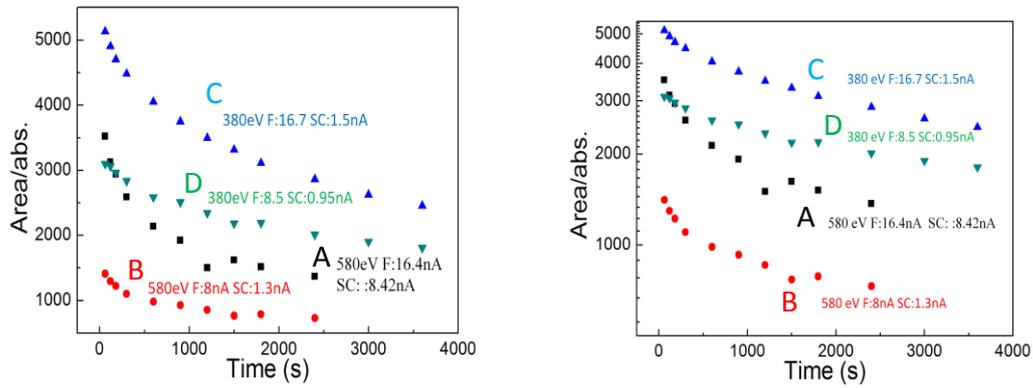


圖4.9 左圖為各參數的軟X光對C-O峰衰減的影響。右圖為將各參數的軟X光對C-O峰衰減的影響(Log Scale)。

由上圖 4.9 中右圖發現有兩種斜率，我們猜測可能有兩種還原速率，另外由於量測第一時間點時，GO 已曝露在軟 X 光之下約莫 60 秒，為了得到原始的 GO 特徵含量，於是我們利用雙指數函數，如下式去適合圖 4.8 中左圖

$$A(t) = A_1 \cdot \exp(-t/t_1) + A_2 \cdot \exp(-t/t_2) + A_0 \quad (1)$$

未經過軟 X 光連續照射之前的 GO 其 C-O 峰值含量進而推得，

如下圖 4.10 。

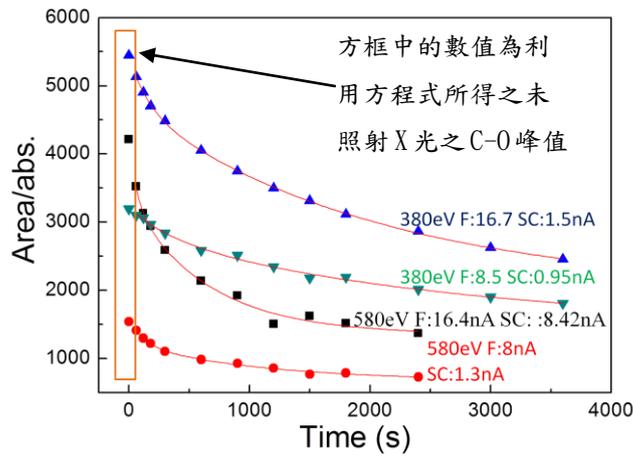


圖4.10 利用方程式描繪之結果。

而後我們將能量與光子數量歸一化處理並對 C-O 峰之成分含量取對數。得到下圖 4.11:

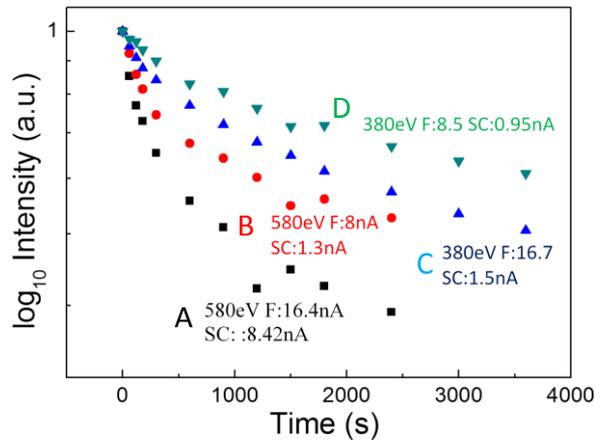


圖4.11 各能量參數之C-O峰衰減圖，並對能量與光子數量做歸一及取其對數。

經由取其歸一化以及取其對數之後，可以明顯看出存在兩個不同的衰減速率。從式子(1)兩個衰減時間常數 t_1 、 t_2 與不同能量參數之對應表格如下。

表二 不同參數對應之 decay 時間

Parameter	t_2	t_1
(A) 580eV F:16.4nA SC:8.42nA	65.84	647.35
(B) 580eV F:8nA SC:1.3nA	118.42	1098.09
(C) 380eV F:16.7 nA SC:1.5nA	164.15	2053.45
(D) 380eV F:8.5nA SC:0.95nA	372.79	2852.74

表格二中得知在相同能量之下，(A)、(C)分別與(B)、(D)相比，當光子數量越大時所引致的樣品電流也越大，所對應的衰減常數 t_1 與 t_2 都相對較小，表示 C-O 峰值極的下降，明顯與樣品電流有關，當樣品電流越大時，其 C-O 峰衰減速度越快。從表二中可明顯發現衰減速度最快為參數(A)樣品，參數(B)、(C)樣品衰減速度接近，參數(D)的樣品，衰減速度最慢。

而是否如同我們預期的是利用軟 X 光所激發出的二次電子造成其還原反應的發生，也做了下列分析：

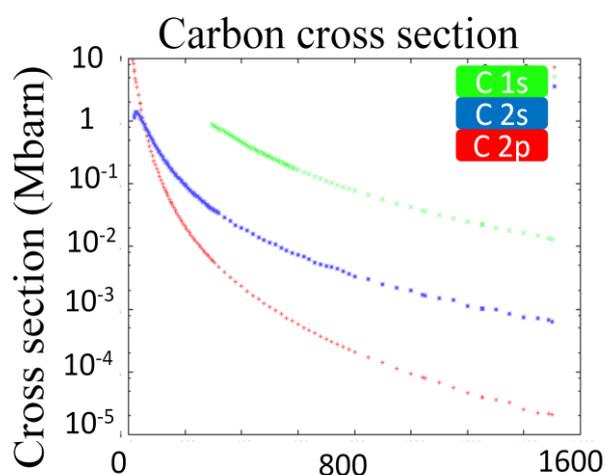


圖4.12 碳之cross section圖[19]。

從圖 4.12 中，我們可以得知不同的能量對於激發 C 1s 與 C 2s 與 C 2p 的光電子機率分布能量 380eV 可能激發出的光電子機率約為 580eV 的 2 倍，因此得知低能量對於碳的影響應該是高於高能量，可是在我們能譜圖中 C-O 峰的衰減變化卻表現出高能量使 C-O 峰衰減的速度較為迅速，很明顯的可以優先排除了軟 X 光對於 GO 造成的直接影響。

光子數量多寡(Flux)是經由軟 X 光照射在 Au 激發出的光電子電流大小來做參考。在相同能量時，所量測之 Au 電流為 1.5 倍時，其光子數量也約為兩倍。而低能量(380 eV)的軟 X 光照射在 Au 可能激發出的光電子流的約為在高能量(580 eV)1.5 倍(圖 4.13)。因此在高能量(580 eV) 想要獲得相同光子數量，其軟 X 光照射在 Au 上激發的光電子電流也需約為低能量(380 eV)之 1.5 倍。

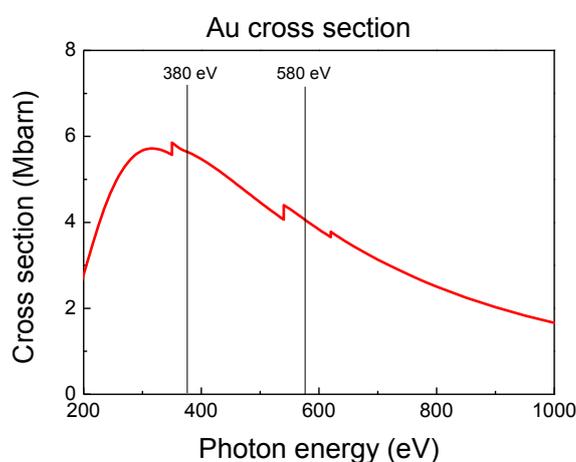


圖4.13 Au cross section圖[19]。

此外從 C-O 峰衰減圖中可以清楚比較出相同能量時，其光子數量越高所造成的樣品電流越高 C-O 峰衰減的速度越快，而在不同能量下 調控光子數量得到相近樣品電流，其衰減的曲線相近。如參數 (A)與(B)相比在相同能量下由於光子數量差約為 2 倍而樣品電流之差距約為 6 倍，其衰減程度則是反應在樣品電流並非為光子數量。參數 (A)與(C)不同能量相較結果，低能量(380 eV)光子數量多於高能量(580 eV)其差距約為 2 倍，而其樣品電流在高能量(580 eV)為低能量(380 eV)6 倍，其 C-O 峰衰減反應在其樣品電流，並非為光子數量，因此排除了軟 X 光直接對 GO 造成還原反應的可能性，認為其為軟 X 光所激發出的二次電子造成其還原反應。

4.6 氧化石墨烯還原過程之能帶結構分析

我們透過三個主要的量測與分析以制定 GO 在還原的過程當中能帶結構的變化。

- 1.X 光射線電子能譜的分析
- 2.價電帶最大值 VB_{\max} 量測
- 3.表面電位的量測

首先在 X 光射線電子能譜中，可描繪出 C-C (sp^2)、C-C (defect)、C-O、C=O 的峰值對應特定的束縛能，如下圖：

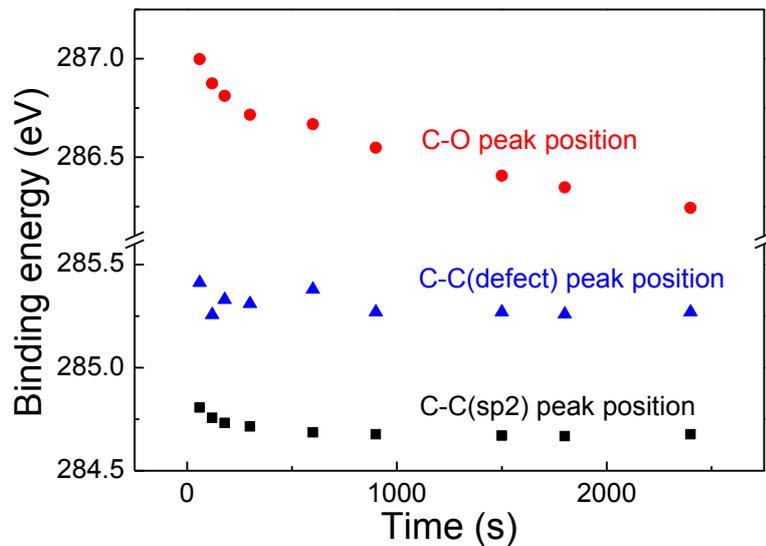


圖4.14 參數(A)580 eV、光子數量：16.4 nA、樣品表面電流：8.42 nA。各峰值之偏移。

圖 4.14 中明顯的觀察出各峰值的偏移，值得注意的是 C-C (sp^2) 與 C-O 兩峰值的的偏移量並不一致。

偏移原因：

1. 費米能階偏移(Fermi level shift)
2. 化學位移(chemical shift)

1.由於量測機台和樣品費米能階利用 Au 校準調整為相同能量，若費米能階發生變化，也會使得觀測到的全能譜偏移。

2.化學位移(chemical shift)，這是由於化合物中的原子參與鍵結時有電荷的轉移，與元素態時的化學鍵結環境有所不同，也影響光電子束縛能的位置，因此為分別其元素態時的能量差，便稱之為化學位

移。

另一方面在 VB_{\max} 也隨著連續照射軟 X 光時對 GO 進行 VB_{\max} 的量測，如下圖：

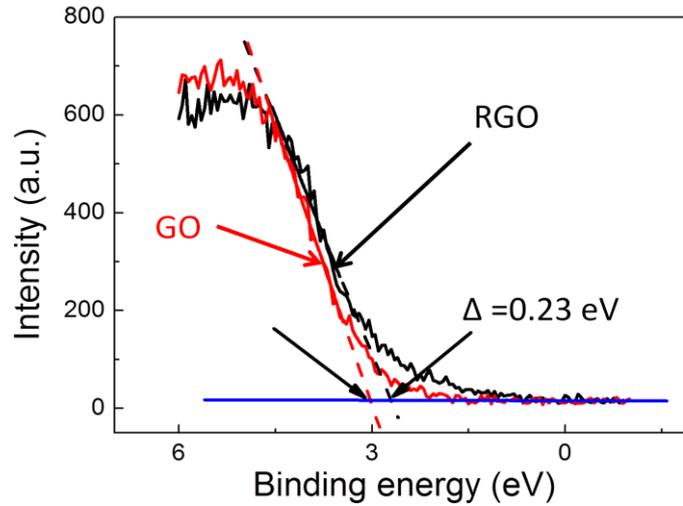


圖4.15 參數(A)580 eV、光子數量：16.4 nA、樣品表面電流：8.42 nA之 VB_{\max} 量測。

因此從參數 580 eV、光子數量：16.4 nA、樣品表面電流：8.42 nA 之參數中的 VB_{\max} 量測中發現 GO 在還原的過程之中其價電帶最大值往低能量處偏移，與許多研究指出，在 GO 石墨稀化的過程會使得能隙變小的情形相同，更加確定了 GO 還原反應的發生。

從 XPS 與 VB_{\max} 中得知的主要資訊有：

1. 即使在相同條件底下，C-C 鍵束縛能之偏移量與 C-O 鍵束縛能偏移不同且 C-O 偏移量較大。主要原因為 C-O 峰值得偏移來自於化學位移。

2.價電帶最大值往低能量偏移。

而另一方面就素材而言，可知其核心層至費米能階的能量差異應為一個常數，從下表三與表四可以確認。

表三 中為參數(A)580 eV、光子數量：16.4 nA、樣品表面電流：8.42

之量測下其 C-C 束縛能與價電帶最大值及其差值

Time (s)	60	120	180	300	600	900	1200	1500	1800	2400
C-C Binding energy (eV)	284.8	284.75	284.73	284.71	284.68	284.67	284.67	284.66	284.66	284.67
VB _{max}	3.02	2.93	2.92	2.85	2.9	2.83	2.86	2.9	2.88	2.79
BE-VB _{max}	281.78	281.82	281.81	281.86	281.78	281.84	281.81	281.76	281.78	281.88

282.81±0.03 (eV)

$$\text{C-C (sp}^2\text{)}_{\text{binding energy}} - \text{VB}_{\text{max}} = \text{constant}$$

表四 中為參數(A)580 eV、光子數量：16.4 nA、樣品表面電流：8.42

之量測下其 C-O 束縛能與價電帶最大值及其差值

Time (s)	60	120	180	300	600	900	1200	1500	1800	2400
C-O Binding energy (eV)	286.99	286.87	286.81	286.71	286.66	286.53	286.64	286.4	286.34	286.24
VB _{max}	3.02	2.93	2.92	2.85	2.9	2.83	2.86	2.9	2.88	2.79
BE-VB _{max}	283.97	283.94	283.89	283.86	283.76	283.7	283.78	283.5	283.46	283.45

藉由實際量測與已知吻合，確認 C-C 核心層至價電帶最大值為定值。C-C 束縛能偏移於 600 秒時呈現穩定，反觀 C-O 束縛能持續偏移，直到 1800 秒時才呈現穩定狀態，顯示出 C-O 峰的偏移為一化學偏移。

而更進一步利用 EFM 量測 GO 的表面電位，觀察其功函數(work

function)之變化趨勢，因功函數定義為費米至真空能階的能量差異，因此可以得知費米能階的偏移方向。表面電位量測如下圖 4.16:

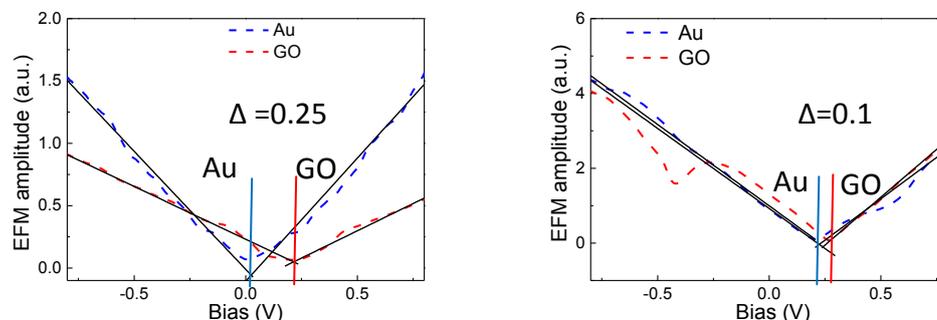


圖4.16 左圖為照射軟X光之前的量測。右圖為照射軟X光之後的量測。

從表面電位的量測利用 Au 做為校正可以得知 GO 之功函數變大，因此我們簡單的描繪下圖 4.17，分析 GO 功函數的變化與偏移。

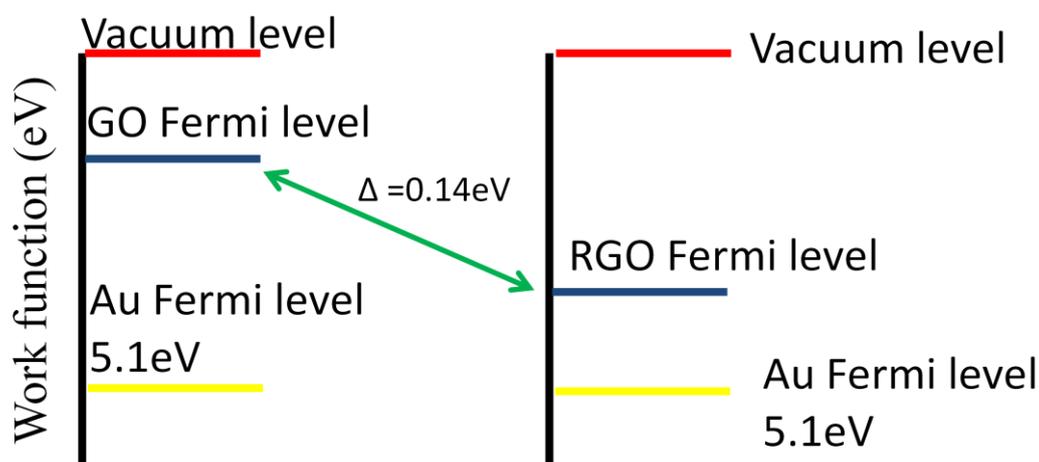


圖4.17 還原前後之費米能階示意圖。

因此在能帶結構分析上，因 GO 還原至 RGO 之後功函數的增加更能說明費米能階往價電帶偏移。

我們將以上 XPS、 VB_{max} 、與表面電位的量測結果的討論分析整

理如下:

1. C-C 核心層至費米能階之能量差為定值。
2. C-O 核心層的偏移為大於 C-C 核心層能量偏移量。
3. 價電帶最大值往低能量偏移。
4. 功函數的增加，顯示費米能階向價電帶向下偏移。

利用上述條件，我們將樣品與機台的 Fermi level 校整後描繪出的能帶結構圖 4.18 如下:

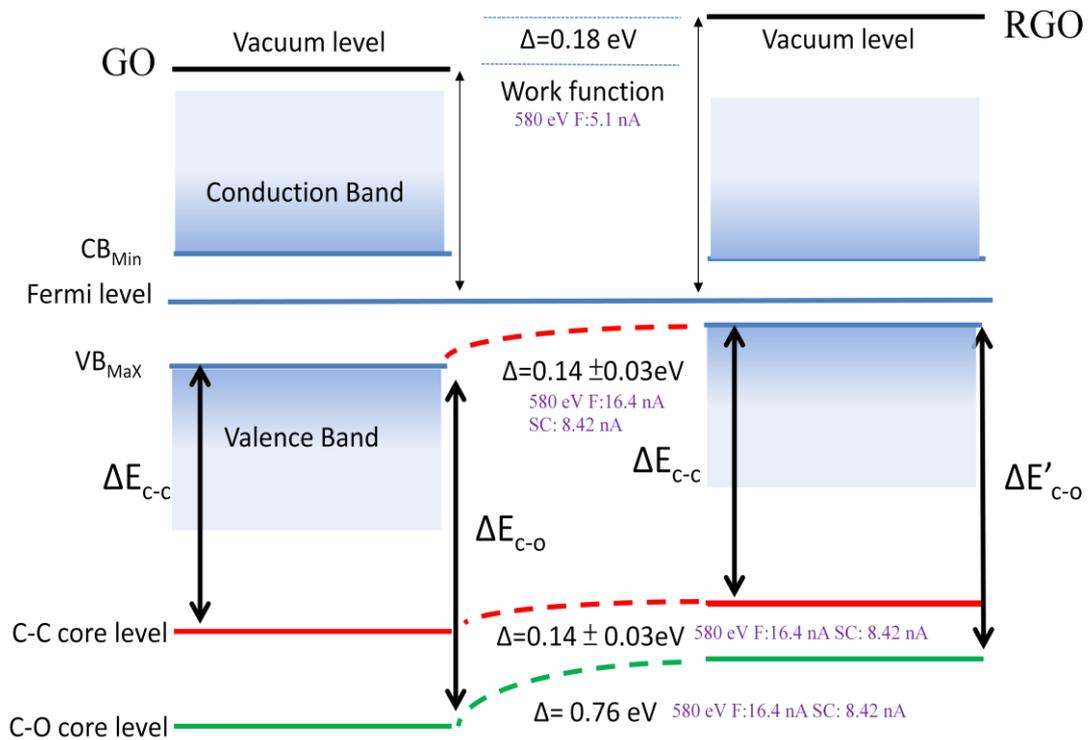


圖4.18 能帶結構示意圖。

在 GO 還原的過程之中，經由 XPS、 VB_{max} 、與表面電位的量測，觀察其束縛能往低能量處與價電大最大值往低能量處以及功函數之增加，得知其還原過程之中能帶結構之變化。

第五章 結論

本實驗主要是利用同步輻射光源所激發出的二次電子還原氧化石墨烯，從拉曼光譜量測與 I-V 特性曲線以及 XPS 能譜圖中可以確定 GO 發生還原。利用不同能量以及不同的光子數量觀察 C-O 峰值的衰減情形，在連續照射軟 X 光時量測其樣品電流，用以確認樣品電流與 C-O 峰值之衰減有關，排除軟 X 光對 GO 直接造成的反應，而是利用二次電子還原氧化石墨烯，且隨著時間 GO 還原的程度有所不同。當連續照射超過 2400 秒時，也達到 GO 還原的極限。

而在 XPS 量測中，發現了 C-O 鍵之束縛能偏移大於 C-C 鍵束縛能偏移，C-O 鍵之束縛能偏移主要為化學位移。EFM 表面電位量測，顯示功函數變大，其代表著費米能階至真空能階的能量差異變大， VB_{max} 確定了價電帶的與 C-C Fermi level 之能階差，從以上我們畫出了還原反應前後能帶結構圖變化。

雖然利用同步輻射光源所激發出的二次電子誘發氧化石墨烯還原在電性量測並不是一個有效的還原方式，但在還原的過程之中，我們得以了解其能帶結構之變化，以利更進一步的研究與發展。

參考文獻

- [1] J. Ito, J. Nakamura, and A. Natori. *J. Appl. Phys.*, 103,113712 (2008)
- [2] K. A. Mkhoyan, A. W. Contryman, J. Silcox, D. A. Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S. Miller, and M. Chhowalla. *Nano Lett.*, Vol. 9, No. 3, (2009)
- [3] 蘇清源 *PHYSICS BIMONTHLY*, 33, 2, (2011)
- [4] Y. Matsumoto, M. Koinuma, S. Y. Kim, Y. Watanabe, T. Taniguchi, K. Hatakeyama, H. Tateishi, and S. Ida. *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 2, 3461-3466, (2010)
- [5] L. Huang, Y. Liu, L. C. Ji, Y. Q. Xie, T. Wang, W. Z. Shi. *CARBON*, 49, 2431-2436, (2011)
- [6] L J. Cote, C. S. Rodolfo, and J. Huang. *J. AM. CHEM. SOC.* 9 VOL. 131, NO. 31, (2009)
- [7] S. Prezioso, F. Perrozzi, M. Donarelli, F. Bisti, S. Santucci, L. Palladino, M. Nardone, E. Treossi, V. Palermo, and L. Ottaviano. *Langmuir*, 28, 5489-5495, (2012)
- [8] P. E. Laibinis, R. L. Graham, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *SCIENCE*, 254, 981-983, (2009)
- [9] K. Heister, M. Zharnikov, and M. Grunze, L. S. O. Johansson, A. Ulman. *Langmuir*, 17, 8-11, (2001)
- [10] 國家同步輻射中心網頁 同步加速器光源簡介
- [11] D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, New York : McGraw-Hill, (1977)
- [12] 程光熙等, 《拉曼布里淵散射——原理及应用》, 科学出版社,

- (2001)
- [13] 朱自莹等, 《拉曼光谱在化学中的应用》, 东北大学出版社, (1998)
- [14] 吴思诚、王祖铨, 《近代物理实验》第三版, 高等教育出版社, (2005)
- [15] 周孝安等, 《近代物理实验教程》, 武汉大学出版社, (1998)
- [16] 曾賢德、果尚志, 奈米電性之掃描探針量測技術; 物理雙月刊 25 卷 5 期 (2003)
- [17] 黃俊榮, 以掃描探針研究微區電荷轉移之行為/東海大學物理學系碩士論文,(2010)
- [18] V. A. Smirnov, A. A. Arbuzov, Yu. M. Shul'ga, S. A. Baskakov, V. M. Martynenko, V. E. Muradyan, and E. I. Kresova, HIGH ENERGY CHEMISTRY. 45, 60-64, (2011)
- [19] <http://ulisse.elettra.trieste.it/services/elements/WebElements.html>
- [20] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. Carbon, 45, 1558-1565, (2007)
- [21] F. Tuinstra, Koenig JL. J Chem Phys, 53, 1126-1130, (1970)