

東海大學化學研究所

碩士學位論文

指導教授：林宗吾 (Tsung-Wu Lin) 博士

二維奈米材料硼氮碳、氮化硼、二硫化鉬的合成、  
鑑定與應用

Synthesis, Characterization, and Applications of  
few layered Boron Carbonitride, Boron Nitride,  
and Molybdenum Disulfide Nanosheets

研究生：張鋅權 (Xin-Quan Zhang)

中華民國一〇一年十月

東海大學碩士班研究生  
論文指導教授推薦書

化學系碩士班 張鈺權君所提之論文

二維奈米材料硼氮碳、氮化硼、二硫化鉬的  
合成、鑑定與應用

Synthesis, Characterization, and Applications of  
few layered Boron Carbonitride, Boron Nitride,  
and Molybdenum Disulfide Nanosheets

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 林秉言 (簽章)

101年10月22日

東海大學碩士班研究生  
論文口試委員審定書

化學系 碩士班 張鈺權 君所提之論文

二維奈米材料硼氮碳、氮化硼、二硫化鉬的  
合成、鑑定與應用

Synthesis, Characterization, and Applications of  
few layered Boron Carbonitride, Boron Nitride,  
and Molybdenum Disulfide Nanosheets

論文口試委員會 召集人 賴英樞 (簽章)

委員 蘇清源

林秉吾

中華民國 101 年 10 月 22 日

# 中文摘要

在 2004 年， Prof. Andre Geim 和 Dr. Konstantin Novoselov 等人利用簡單的力學剝離法，獲得單層石墨的結構---亦即所謂的石墨烯，並發現石墨烯具有優異的電子與力學性質，開啟了各種層狀材料結構的特性與應用的探討。本碩士研究內容為二維奈米材料之合成、鑑定與應用，其工作包含摻雜氧化石墨烯來合成硼氮碳奈米薄片、用水熱法剝離氮化硼塊材形成奈米薄片、以及利用化學氣相沉積法合成大面積單層二硫化鉬。

第一章內容主要陳述石墨烯、硼氮碳奈米薄片、氮化硼奈米薄片以及二硫化鉬奈米薄片基本的結構與性質，與目前研究的發展。第二章為本碩士工作的實驗合成方法以及所使用的鑑定儀器。

第三章為硼氮碳奈米薄片合成的結果與討論，藉由硼與氮原子對石墨烯中的碳原子進行部分取代，進而摻雜六方氮化硼於石墨烯中。根據 X 射線光電子能譜(XPS)的資料，BN 摻雜的濃度會隨著反應溫度的增加而升高。除此之外，發現在摻雜氮化硼的實驗中，氣態氨氣的使用有助於降低反應溫度。在不同合成溫度下 BCN 樣品的拉曼光譜顯示 I(D)/I(G) 比值與石墨烯中摻雜 BN 的濃度成正比。除此之外，本工作也使用電子能損譜儀鑑定 BCN 樣品中 BN 區塊的空間分布。最後，不同摻雜濃度 BCN 薄膜的 UV 光譜證實 BN 摻雜打開並調控石墨烯的光學能隙;並且討論硼氮碳奈米薄片場效電晶體的電性表現。

第四章為氮化硼奈米薄片的合成，實驗中成功藉由水熱反應在氮化硼粉末上修飾 OH 官能團，並藉以震盪得氮化硼奈米薄片，由原子力顯微鏡的結果可看出高度與縱向寬度會隨反應溫度時間的增加而降低;XPS 的結果顯示 OH 修飾的濃度，會隨著反應溫度與時間增加而提高，此點並由 UV 光譜儀的結果所驗證，隨著 OH 修飾濃度的增加，樣品在水溶液中具有較佳的分散性。最後再藉由  $\pi$ - $\pi$

交互作用力進行氮化硼奈米薄片對茈四甲酸四甲鹽(PTAS)分子的吸脫附，實驗發現氮化硼奈米薄片上 OH 官能團修飾濃度的上升會阻礙 PTAS 分子的吸附。

第五章則討論二硫化鉬的合成，實驗上藉由化學氣相沉積法直接在 SiO<sub>2</sub>/Si 基板上合成出大面積二硫化鉬奈米薄片。此研究係利用還原氧化石墨烯(rGO)，茈四甲酸四甲鹽(PTAS)和茈四甲酸二酐(PTCDA)等分子做為晶種來協助薄膜之生長且形成的薄膜包含單層、雙層以及其他少層結構。此研究藉由 XPS 確認 MoS<sub>2</sub> 的計量數及價態等化學組態，並討論單層二硫化鉬在拉曼光譜以及光致光光譜的表現。穿透式電子顯微鏡(TEM) 以及選區電子繞射(SAED)的觀察發現單層二硫化鉬具有六重對稱的六方晶系以及良好的結晶性質。電性量測方面，單層二硫化鉬場效電晶體為典型的 N-type 半導體，其開關電流比為 10<sup>4</sup>。

最後，第六章為此碩士工作的結論以及未來工作。

關鍵詞: 石墨烯，氮化硼，二硫化鉬，奈米薄片，取代反應，場效電晶體

# Abstract

It was since 2004 that Prof. Andre Geim and Dr. Konstantin Novoselov used mechanical exfoliation method to gain monolayered graphite ---graphene. They have found it has significant electronic behavior and mechanical strength, and opened a route to study the optical and electric behaviors and application of few layered inorganic materials. This study focus on the synthesis of BCN nanosheets via chemical decoration of graphene oxide, hydrothermal exfoliations of boron nitride with the aid of hydrogen peroxide, and the synthesis of few layered structure of molybdenum disulfide by CVD process.

In Chapter 1, it is about the basic structure, characteristics and recently progress of graphene, boron carbonitride, boron nitride and molybdenum disulfide nanosheets. In Chapter 2, it is about the experimental sections and investigating instrument.

Chapter 3 is about the synthesis of BCN nanosheets, we have successfully doped GO nanosheets with BN via partial substitution of carbon atoms in graphene by boron and nitrogen atoms. Based on the XPS data, the doping concentration of BN increases with the increasing of the reaction temperature. Furthermore, we found that the use of gaseous ammonia allows the doping of graphene allows the doping of graphene with BN to be carried out at the lower temperature. The Raman spectra of the BCN sample synthesized at the various temperatures showed that I(D)/I(G) ratio is proportional to the doping concentration of BN in graphene. Furthermore, the estimate value of graphene nanocrystallite size decreases with the increase in the degree of doping in graphene. Finally, UV spectra of BCN sample with various doping concentration of BN have verified that the band gap of graphene is opened and dependent on atomic composition in nanosheets. For the electrical measurements, we will fabricate the bottom gated field-effect transistors by using the BN-doped graphene. For the studies of BN domain distribution in graphene, we will characterize the BCN samples by using electron energy loss spectroscopy. It is expected that the difference in current between graphene and BN domain can be observed.

Chapter 4 is the synthesis of BN nanosheets, we have successfully decorate BN with OH group via hydrothermal reactions with hydrogen peroxide, and sequentially

exfoliated via sonication to gain BN nanosheets. Based on the AFM data, lateral size and height of BN nanosheets decreases with increasing the reaction temperature. UV spectra of BN nanosheets have verified increased solubility with increased OH group. Finally, we use BN nanosheets to absorb perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid tetrapotassium salt (PTAS) molecule with  $\pi$ - $\pi$  interaction and desorption with KOH. We found that with the increase of OH concentration desorption concentration decreases caused by blocking of OH group.

Chapter 5 is the synthesis of MoS<sub>2</sub> layered structure, large-area MoS<sub>2</sub> films are directly synthesized on SiO<sub>2</sub>/Si substrates with chemical vapor deposition. It is noteworthy that the growth of MoS<sub>2</sub> is not unique to SiO<sub>2</sub> substrates and it is also observed on other insulating substrates such as sapphire. The as-synthesized films are consisted of monolayer, bilayer and other few-layer MoS<sub>2</sub>. Chemical configurations, including stoichiometry and valence states of MoS<sub>2</sub> layers are confirmed with XPS. Raman spectra and PL performance of the monolayer MoS<sub>2</sub> are presented. TEM and SAED demonstrate that the monolayer MoS<sub>2</sub> exhibits six-fold symmetry hexagonal lattice and high crystallinity. The electric measurement for the bottom-gate transistor shows a N-type semiconductor behavior and the on-off current ratio is approximately  $1 \times 10^4$ . The seeding approach can be further used to grow other transition metal dichalcogenides. Finally, Chapter 6 is the conclusion and future work.

Key word : graphene, boron nitride, molybdenum disulfide, nanosheets, substitution reaction, field effect transistor.

# 誌謝

此碩士論文能夠順利完成，首先要感謝我的指導教授，林宗吾老師的指導與教誨，感謝您這兩年來對學生我的照顧，這兩年我也收穫很多。謝謝您有這麼大的耐性，能夠對一個常常消失的學生，賦予這麼多的關愛。也謝謝您對邏輯性不太好的我，給予那麼多的指導。您教我思考要全面，邏輯要清楚，有系統的規劃實驗進度，有條理的闡述實驗內容。您也教我實驗有順利的時候，當然也有不順利的時候，如何靠思考扭轉實驗的進展，以此幫助實驗的進行。實驗需要耐心，關心，專心與放心；化學需要點想像，也需要實作。遇到困難要想方式去克服，遇到不懂的也要想辦法去理解，面對細節，多方思考再進行實驗，面對未知，也要大刀闊斧地進行實驗。這部分學生我真的受益良多。

由於實驗室仍屬草創初期，也謝謝您對於實驗研究設備設置的用心，才讓學生實驗能夠順利進行，謝謝您。

此篇論文能夠順利完成，也要感謝蘇清源老師與李奕賢博士這兩位博士在樣品量測與實驗進展上的指導與協助，謝謝你們對研究的關注與熱情，才能讓實驗內容迅速發表於國際。感謝中研院李連忠老師對於研究設備與器材的幫助，謝謝您對於實驗內容的幫助。也謝謝口試委員賴英煌老師與蘇清源老師與林宗吾老師提供的寶貴意見，能邀請幾位老師擔任口委是我的榮幸。

也謝謝研究生涯中其他實驗室的學長姊，德倫、永柏、老葉，瑞民，小雞腿，家豪等人的幫忙，讓學弟我能夠順利完成碩一的課業。也謝謝研究生涯中的同窗，孟翰、厚亘、校偉、小綠、翰維、子學、喻茹、豪毅、笠歲、王帥，謝謝你們在研究儀器上的教學與幫助。特別謝謝實驗室內的學弟妹，家瑞與佩頤，謝謝你們在實驗生活思考與態度的指引，還有對於實驗室設備操作的幫助，也提供許多看事情的不同角度與視野，學長我受益良多。也謝謝業喬、惠甄、雅筑、凱迪、崇恩、番茄、泓毅、兆軒、冠儀、文凱、秉軒等學弟妹實驗上的幫忙。

最後感謝我媽媽鄭馨甄女士對我的栽培，還有兩位姐姐藝瀚、藝豔的幫忙，有些東西是書上可學到的，但是有些事情卻是書上學不到的，謝謝你們提供我有這樣的機會，可以有不同的視野。

要感謝的人甚多，無法一一列出，但是你們的付出我會記在心裡，謝謝你們。



# 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
誌謝.....	V
目錄.....	VI
圖目錄.....	X
表格目錄.....	XV
第 1 章 簡介.....	1
1-1 半導體工業面臨現況.....	1
1-2 二維奈米材料的起源:石墨烯.....	2
1-2-1 石墨烯.....	2
1-2-2 石墨烯的電子態結構.....	3
1-2-3 石墨烯於電晶體的發展與應用.....	4
1-2-4 製備石墨烯的方式.....	6
1-2-5 石墨烯氧化物之化學結構與特性.....	6
1-2-6 氧化石墨烯的製備與還原方法.....	7
1-2-7 氧化石墨烯還原方式。.....	7
1-2-8 本碩士論文主要探討的主題---石墨烯的延伸物硼碳氮奈米薄片、 以及相關層狀材料如氮化硼與二硫化鉬等層狀材料的應用。.....	8
1-3 硼碳氮奈米薄片( $B_xC_yN_z$ nanosheets).....	8
1-3-1 硼碳氮奈米薄片的理論計算與預測.....	10
1-3-2 硼碳氮奈米材料的合成.....	11
1-3-3 硼碳氮奈米薄片 ( $B_xC_yN_z$ nanosheets) 性質與應用.....	12
1-4 其他類型二維無機奈米材料--氮化硼奈米薄片 (Boron nitride).....	13

1-4-1	氮化硼奈米薄片的合成	13
1-4-2	氮化硼之光學性質---FTIR、Raman 光譜與 UV 光譜	13
1-4-3	氮化硼進行碳摻雜	14
1-5	其他類型二維無機奈米材料---二硫化鉬奈米薄片 (MoS <sub>2</sub> nanosheets)	15
1-5-1	二硫化鉬的結構與電子態結構性質	15
1-5-2	二硫化鉬奈米薄片的合成	17
1-5-3	二硫化鉬的光學性質---拉曼光譜與光致光光譜對層數的相互關係	18
1-5-4	二硫化鉬場效電晶體表現	20
1-5-5	結論	22
1-6	研究目標: 打開 graphene 能隙並開發其他二維奈米材料	23
第 2 章	合成與鑑定方式	25
2-1	硼氮碳奈米薄片的合成	25
2-1-1	氧化石墨烯(Graphene Oxide)的合成	25
2-1-2	硼氮碳奈米薄片合成	25
2-2	氮化硼奈米薄片剝離方式及應用	26
2-2-1	染料分子(PTAS) perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid tetrapotassium salt (PTAS) 的製備	27
2-2-2	修飾染料分子於氮化硼奈米薄片之表面	27
2-3	大面積二硫化鉬奈米薄片的合成	28
2-3-1	二硫化鉬奈米薄片合成	28
2-4	鑑定使用儀器	28
2-4-1	原子力顯微鏡	28
2-4-2	拉曼光譜以及光致光光譜	29
2-4-3	XPS X-ray 光電子能譜	30
2-4-4	穿透式電子顯微鏡	30

2-5 電性元件製作 .....	31
第 3 章 硼氮碳奈米薄片的鑑定.....	32
3-1 性質鑑定 .....	32
3-1-1 GO 奈米薄片以及硼碳氮奈米薄片層數的鑑定。 .....	32
3-1-2 硼氮碳奈米薄片組成鑑定.....	32
3-1-3 硼氮原子於硼氮碳奈米薄片的分布調查.....	37
3-2 光學鑑定 .....	39
3-2-1 硼氮碳奈米薄片之缺陷調查---拉曼光譜.....	39
3-2-2 硼碳氮奈米薄片光學能隙的鑑定.....	40
3-3 硼氮碳奈米薄片之場效電晶體的性能調查 .....	42
3-4 結論 .....	44
第 4 章 Boron nitride 奈米薄片結果與鑑定.....	45
4-1 反應溫度與時間對於六方氮化硼粒徑與寬度的影響。 .....	45
4-2 反應條件對於氮化硼 OH 官能團濃度的影響---XPS 化學組態調查。 ..	46
4-3 氮化硼奈米薄片的應用---染料分子的吸脫附實驗 .....	49
4-4 結論 .....	52
第 5 章 二硫化鉬(MoS <sub>2</sub> )奈米層狀結構的製備與鑑定.....	54
5-1 性質鑑定 .....	54
5-1-1 二硫化鉬表面形貌以及光學影像.....	54
5-1-2 二硫化鉬奈米薄片之組成鑑定.....	56
5-1-3 二硫化鉬奈米薄片之結晶性與缺陷調查.....	57
5-2 二硫化鉬奈米薄片的層數對拉曼光譜與光致光(PL)現象的影響.....	58
5-3 二硫化鉬奈米薄片之電性調查 .....	60
5-4 二硫化鉬奈米薄膜成長機制討論 .....	61
5-5 結論 .....	64

第 6 章 結論與未來工作.....	65
第 7 章 參考文獻.....	67
第 8 章 附錄.....	72
8-1 Converting Graphene Oxide Monolayers into Boron Carbonitride Nanosheets by Substitutional Doping <sup>[21]</sup> .....	72
8-2 Synthesis of Large-Area MoS <sub>2</sub> Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition <sup>[99]</sup> .....	79



# 圖目錄

圖 1-1 石墨結構 .....	2
圖 1-2 光源在各界面穿透與反射所造成的干涉效應。 <sup>[4]</sup> .....	3
圖 1-3 石墨烯的第一布里淵區 .....	4
圖 1-4 (a)石墨烯能帶結構 (b)石墨烯能帶結構 3D 視圖。 .....	4
圖 1-5 (a) 石墨烯電晶體 電導 $\sigma$ 對應閘極偏壓 $V_g$ 關係圖 (b) 電阻率 $\rho$ 對應閘極偏壓 $V_g$ 關係圖 .....	5
圖 1-6 石墨的層狀結構與單位晶胞。 .....	8
圖 1-7 六方氮化硼的層狀結構以及單位晶胞。 .....	9
圖 1-8 (a) 石墨烯的能帶結構 (b)六方氮化硼的能帶結構 .....	9
圖 1-9 (a)-(c) 為簡化過後的 $h-C_n(BN)_n$ 的帶狀模型，其中 $n$ 為帶狀模型中，BN 鏈狀結構的數目。 .....	10
圖 1-10 $h-C_n(BN)_n$ 穩定性與能隙大小 (a)混合能與 $BC_2N$ 的單元數目的相互關係(b)DFT-LDA 理論能隙以及準粒子 GW 能隙值與 $BC_2N$ 間的相互關係。 .....	11
圖 1-11 (a) 黑線為矽基板 FTIR 光譜；紅線為氮化硼以矽基板為載台之 FTIR 光譜 (b) 六方氮化硼之拉曼光譜 .....	13
圖 1-12 於氮化硼奈米管上引入碳原子之 $I_d-V_g$ 曲線 <sup>[60]</sup> 。 .....	14
圖 1-13 (a) 氮化硼奈米薄片導電量測架設方式，使用金與鎢最為電極。(b) 碳原子摻雜前後 EELS 能譜 (c) 不同摻雜時間造成的導電行為變化，時間越長，電流越大。 <sup>[61]</sup> .....	14
圖 1-14 (a) 二硫化鉬單層原子鏈結結構 (b) 二硫化的層距。 .....	15
圖 1-15 二硫化鉬 2H 結構簡化過後的電子態結構 <sup>[62]</sup> 。 .....	16
圖 1-16 二硫化鉬的螢光光譜以及吸收與螢光光譜疊圖 <sup>[62]</sup> 。 .....	16
圖 1-17 A-D 為二硫化鉬一到四層的光學影像；E-H 為二硫化鉬一到四層的原子力顯微影像。 <sup>[67]</sup> .....	18

圖 1-18 二硫化鉬不同層數的拉曼光譜以及隨層數不同波峰頻率以及頻率差異的變化。.....	19
圖 1-19 (a)為單層二硫化鉬常見的光致光光譜，其中位於 627 nm (1.98 eV) 以及 677 nm (1.85 eV) 分別對應 A1 與 B1 直接能隙的電子態轉移 (b) 不同層數二硫化鉬的光致光光譜。 <sup>[64]</sup> .....	20
圖 1-20 圖 a 為一般以底層矽為閘極的場效行為；b 為以高介電材料 HfO <sub>2</sub> 為閘極的場效行為.....	21
圖 1-21(a)光源波長固定且能量大於二硫化鉬能隙的情況下，光電流大小會與光源功率成正比 (b) 不同波長光源所造成的光電流效應 (c) 光源照射造成的電流上升，其中 50 ms 為電流反應時間 (d) 元件對於光源照射的穩定性.....	22
圖 2-1 硼氮碳奈米薄片合成的儀器架設示意圖與反應式。.....	26
圖 2-2 水熱反應裝置.....	27
圖 2-3 PTCDA 鹼催化開環機制 <sup>[60]</sup> .....	27
圖 2-4 實驗儀器架設示意圖.....	28
圖 2-5 直接能隙(GaAs)與間接能隙(Si)的能帶結構示意圖.....	30
圖 3-1 (a)實驗上合成之 氧化石墨烯原子力顯微鏡影像 (b) 摻雜硼氮原子後硼氮奈米薄片的原子力顯微影像。.....	32
圖 3-2 (a) (b) (c) 為 900°C 下製備的 BCN 樣品其硼、氮、碳個原子的 XPS 能譜(a)硼譜(b)氮譜(c)碳譜 (d)為氧化石墨烯的碳譜.....	34
圖 3-3 (a) (b) (c) 為 1000°C 下製備的 BCN 樣品其硼、氮、碳個原子的 XPS 能譜(a)硼譜(b)氮譜(c)碳譜 (d)(e)(f)為 1100°C 之 XPS 能譜.....	35
圖 3-4 GO 奈米薄片在不添加 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的情形下，加熱至 900 °C，並通入氮氣，其 XPS 結果.....	36
圖 3-5 反應溫度為 1500 °C 合成之硼氮碳奈米薄片與其 XPS 結果..	37
圖 3-6 (a) 為反應溫度 900 °C BCN 樣品的電子能損譜能量 (EELS) 元素映射影像。(b) 為 BCN 奈米薄片的 EELS 能譜(取自於圖	

3-6(a)中星星標記 ) .....	38
圖 3-7 (a) 900 °C 合成之 BCN 樣品 HRTEM 影像，黑線區域內為氮化硼區塊 (b) 1000 °C 合成之 BCN 樣品 HRTEM 影像，其中插圖為氮化硼區塊的選區繞射影像.....	38
圖 3-8 BCN 900°C、RGO 900°C 以及 GO 之拉曼光譜 。 .....	39
圖 3-9 (a)GO 奈米薄片的 UV 光譜(黑線)與氮氣還原後的 UV 光譜(紅線) (b)(c)BCN 樣品測得 UV 後已 $\epsilon^{1/2}/\lambda$ 對 $1/\lambda$ 作圖(差圖為 UV 光譜)(b)、(c)依次為 900 °C 與 1000 °C .....	41
圖 3-10 (a)為 900 °C 合成之硼氮碳奈米薄片之電性轉移曲線 (b) 在不同合成條件下載子遷移率的統計數據 An 代表將氧化石墨烯在 H <sub>2</sub> /Ar 氣體下加熱至 900 °C 的還原反應 (c) 在 77k 下硼碳氮奈米薄片其電導率隨著閘極電壓改變的變化。(d) 硼碳氮奈米薄片 (1000 °C) 隨著溫度降低，其電阻的變化，其中橫軸為 ln(R)，縱軸為 T <sup>-1</sup> (溫度範圍從 77 至 300 k) .....	43
圖 3-11 不同條件的 硼碳氮樣品其與溫度相關的電性量測；其中紅色的擬合曲線根據 $R(T) \propto \exp(E_g/k_B T)$ 其中 $E_g$ 為能隙大小， $k_B$ 為波茲曼常數，由此方式求得的能隙值列於圖上.....	44
圖 4-1 (a)、(b)、(c) 依序為 150-1hr、250-1hr、250-3hr 典型的原子力顯微鏡影像.....	45
圖 4-2 (a) (b) (c) 分別為 150-1hr、250-1hr、250-3hr 的高度統計結果；(d) (e) (f) 分別為 150-1hr、250-1hr、250-3hr 縱向寬度的統計結果 .....	46
圖 4-3 氮化硼分子與雙氧水反應示意圖 .....	46
圖 4-4 (a)(b)(c)(d) 依序為 150-1hr、250-1hr、250-3hr、250-21hr 震盪過後水溶液影像。 .....	47
圖 4-5 (a)-(e)與(f)-(j)依序為 未反應 BN(BN-sigma)、150-1hr、250-1hr、250-3hr、250-21hr 之硼譜與氮譜。 .....	48
圖 4-6 (a)Ninhydrin 胺基檢驗反應式。(b) 氮化硼樣品加入 Ninhydrin 加熱後之顏色反應。 .....	48

圖 4-7	150-1hr、250-1hr、250-3hr、250-21hr 之 UV 吸收光譜圖。	49
圖 4-8	(a) 氮化硼奈米薄片吸附 PTAS 的結果:PTAS 分子波長紅位移； (b) PTAS 分子吸附至氮化硼薄片其螢光消光現象。	50
圖 4-9	(a) PTAS 分子不同濃度(1mM~0.0001mM)之 UV 光譜圖 (b) PTAS 濃度檢量曲線	51
圖 4-10	(a) 氮化硼分子吸附 PTAS 後呈現粉紅狀。(b)氮化硼奈米薄片 加鹼後，PTAS 分子脫附現象。	52
圖 4-11	相同鹼液條件下，不同反應條件脫附 PTAS 濃度。	52
圖 5-1	基板進行 rGO 處理後，成長二硫化鉬的光學顯微影像。插圖 為放大過後的二硫化鉬薄片(b)(c)(d) MoS <sub>2</sub> 晶種之光學顯微影像。	54
圖 5-2	不同厚度二硫化鉬的原子力顯微影像以及對應橫截面圖 (a) 單 層 (b) 雙層 (c) 三層二硫化鉬薄片	55
圖 5-3	以(a)PTAS 或者(b) PTCDA 對基板進行前處理所成長之二硫化 鉬光學顯微影像。	55
圖 5-4	二硫化鉬薄片的 XPS 能譜，其中 (a) Mo 的 3d 波峰，其中位 於 229.3 以及 232.5 eV 分別由 Mo3d <sub>5/2</sub> 與 Mo3d <sub>3/2</sub> 所造成；(b) S 的 2p 波峰，其中束縛能位於 162.2 以及 163.3 eV 的波峰可指派 為 S2p <sub>3/2</sub> 以及 S2p <sub>1/2</sub> 。	56
圖 5-5	(a)單層二硫化鉬的 TEM 影像 (b)圖(a)中白色虛線區域的高解析 TEM 影像，其中插圖為選區繞射影像(c)如插圖 AFM 影像所示， 其為二硫化鉬晶粒邊界的 TEM 影像 (d) 二硫化鉬的 TEM- X 光能 散佈能譜，其中插圖為二硫化鉬薄片的計量比。(e) 單層二硫化鉬 的垂直面 X 光繞射圖譜	57
圖 5-6	(a)、(b)分別為二硫化鉬(一至三層) 拉曼光譜與 PL 光譜。拉曼與 PL 光譜實驗皆在激發波長為 473nm 的共軛聚焦光譜儀上進行。(c) 拉曼波峰強度區域分布(從 360cm <sup>-1</sup> 至 420cm <sup>-1</sup> ) (d) 光致光光譜波 峰強度區域分布(從 650nm 至 700nm ) (e) 對應映射影像的光學顯 微影像，其中有不同厚度的二硫化鉬層狀結構 (1L,2L,3L)	59



圖 5-7 合成於 650 °C.單層二硫化鉬的電性轉移曲線，插圖為場效電晶體 OM 影像.....60

圖 5-8 基板以不同方式前處理進行成長二硫化鉬樣品的原子力顯微影像與光學影像 (a) 基板經氧化石墨烯溶液處理 (b) 基板經聯胺溶液處理 (c) 基板不進行前處理。藉由原子力顯微影像可知在這些基板上只會形成二硫化鉬奈米粒子。.....61

圖 5-9 進行二硫化鉬成長前，rGO 碎片形貌、大小與分佈情況之原子力顯微影像.....62



# 表格目錄

表格 1-1 石墨烯相關合成與能隙調控方式與其他二維材料的導電性質 .....	23
表格 3-1 900 與 1000、1100 °C 硼/碳、氮/碳面積比值。.....	35
表格 4-1 各種反應條件 B-O 鍵結與 N-H 鍵結增加比例.....	49
表格 4-2 PTAS 官能化後 BN 加鹼液後脫附量.....	52
表格 5-1 基板前處理方式與二硫化鉬成長形貌.....	63



## 第1章 簡介

### 1-1 半導體工業面臨現況

在半導體工業中，電子電路迴圈中主要的電晶體有兩種，1947 年，貝爾實驗室的 J. Bardeen、H. W. Brattain 和 W. Shockley 等人製造的雙載子接面電晶體 (Bipolar junction transistor, BJT) 以及貝爾實驗室的 Kahng 和 Atalla 於 1960 年代發明的金氧半場效電晶體 (Metal oxide semiconductor field effect transistor, MOSFET)，此兩種電晶體皆是利用外加電場改變半導體表面電性造成電流開關以及電流放大的功用。

其中 MOSFET 的三個端點，分別是閘極 (gate)、源極 (source) 和汲極 (drain)。源極與汲極之間為 P 型或 N 型半導體通道，閘極與通道之間由一層氧化絕緣層相隔，透過氧化層在通道建立電場，藉由改變閘極的電場控制電流通過大小，進而控制汲極與源極之間的電流。

這些電晶體皆使用矽作為半導體基材，從材料科學的觀點來看，矽是今日最為廣泛了解的半導體材料，從純度與機械強度看來皆是最完美的，但是，矽晶圓現存的科技並不足以應付未來的電子工業。根據 1965 年摩爾定律預測，每 18-24 個月，積體電路上可容納的電晶體數目會增加一倍，也代表元件尺寸會越來越小，而，性能表現也將提升一倍。如欲遵從摩爾定律之預測，元件尺寸將縮小至奈米尺度，矽材料本身會面臨到不可避免的本質限制，因此，尋求其他新穎、具有潛力的新式材料便是目前半導體工業的主要課題。

本篇碩士論文主要探討新穎二維奈米材料的合成、鑑定與應用，二維奈米材料的研究，始於石墨烯 (graphene) 的發現，故以下介紹從石墨烯性質探討，衍伸至可調控能隙的硼氮碳奈米薄片，能隙為 5.8eV 的氮化硼奈米薄片，以及本身為半導性質的二硫化鉬奈米薄片。

## 1-2 二維奈米材料的起源:石墨烯

### 1-2-1 石墨烯

石墨為碳的同素異構物之一種，單層石墨其組成是以  $sp^2$  碳原子互相鍵結，碳原子與碳原子之以  $sp^2$  混成模式互相鍵結，沿著二維無限延伸，形成蜂窩式六角網狀結構，而層與層之間再藉由凡德瓦力以 ABAB 的方式堆疊，形成三維的石墨塊材。石墨它本身為導體，這項材料在日常中主要用於鉛筆的製造以及研磨潤滑功能。

從結構的觀點，石墨是從一片一片的碳層所組合而成如圖 1-1，是否有機會得到一個原子厚度的石墨片呢？在理論探討方面，根據熱力學原理，大部分的物理學家都認為單純的二維結構僅能存在於絕對零度，因為熱源會使原子振動，經由振動改變原子間距，增加斷鍵機率並形成額外鍵結，從而破壞二維結構。因此凝態物理學家認為一個原子厚度的石墨薄片是理想中的完美結構，現實的實驗手段根本無法達成。

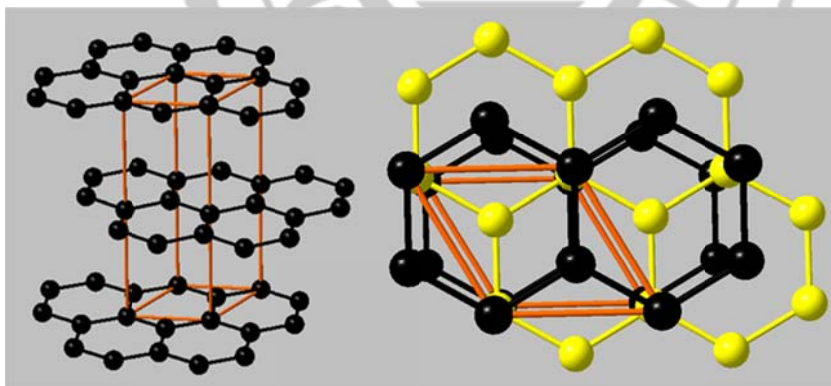


圖 1-1 石墨結構

但是這樣的思考侷限在 2004 年終於被打破<sup>[1]</sup>，英國曼徹斯特大學 Prof. Andre Geim 和 Konstantin Novoselov，此二人利用簡單的實驗手法，成功得到原子級厚度的石墨烯，英文名為 Graphene，來自於 graphite (石墨) 與 ene (烯類結尾)。他們將石墨塊材置於膠帶上，將膠帶摺疊黏住石墨兩側，撕開膠帶，石墨

塊材也因此一分而二。重複此一過程，石墨塊材會越來越薄，最後即可得單一原子厚度的石墨薄片，此種方式通稱為機械剝離法(mechanical exfoliation)。

隨後將石墨烯轉移至具有氧化矽層的矽基板上，利用光學顯微鏡觀察。在石墨烯表面反射的光束與穿透石墨烯在矽表面反射的光束會形成干涉現象如圖 1-2，再挑選適當厚度的氧化矽層，就可將影像對比最佳化，並由此粗略判斷石墨烯的層數。<sup>[2]</sup>目前，許多少層的無機材料也可由此方式對層數進行初略估計。<sup>[3-4]</sup>

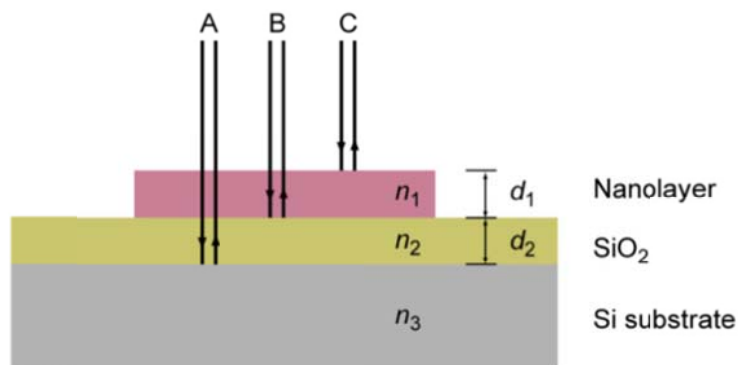


圖 1-2 光源在各界面穿透與反射所造成的干涉效應。<sup>[4]</sup>

### 1-2-2 石墨烯的電子態結構

在討論石墨烯電子態結構時，會藉由倒置晶格產生的第一布里淵區(first Brillouin zone)描述晶體的能帶結構<sup>[5]</sup>，由此來描述能帶結構的週期性。對於單一層數六方晶格而言，其第一布里淵區如圖1-3所示，其中的高對稱點 $\Gamma$  位於第一布里淵區之中心位置；邊界之中點表示為M；角落位置為K。

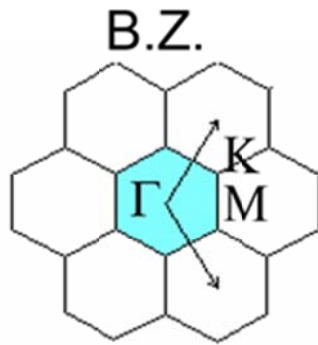


圖 1-3 石墨烯的第一布里淵區

再藉由緊束法近似模型(tight-binding approximation) 計算<sup>[5]</sup>，其結果如圖1-4在能量為零之費米面上方為  $\pi^*$  能帶 ( 傳導帶,conduction band)，而在費米面下方則為  $\pi$  能帶 ( 共價帶, valence band)，發現導帶與價帶會交會於第一布里淵區的K點，在立體空間中波函數的分布如圖1-4，導帶與價帶會交會於布里淵區的六個K點位置，由此可知石墨烯為一特殊之零能隙半導體材料。電子在這些點的運動，可用狄拉克方程式來描述，因此 K 點又稱為狄拉克點(Dirac point)。理論算出在K point 附近的載子以光速的 300 分之一傳輸<sup>[6]</sup>，所以會達到極高的載子遷移率。

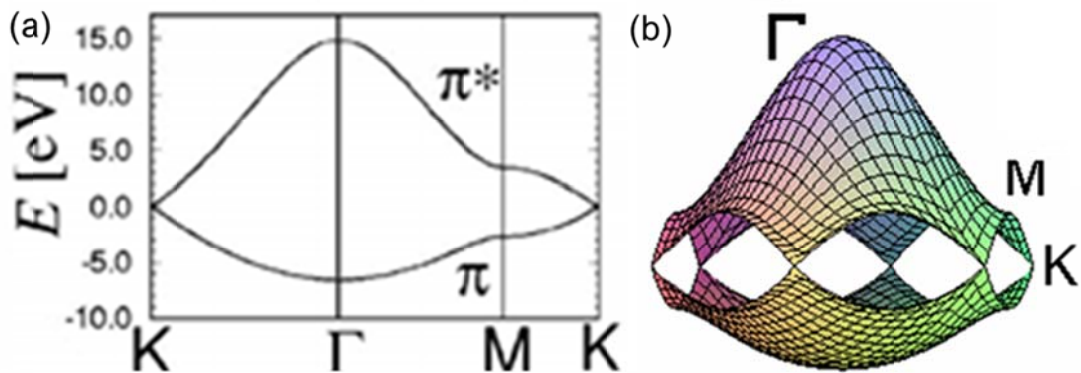


圖 1-4 (a)石墨烯能帶結構 (b)石墨烯能帶結構 3D 視圖。

### 1-2-3 石墨烯於電晶體的發展與應用

如圖1-5 為電導率對應閘極偏壓  $V_g$  的關係圖， $V_g = 0$  代表費米面跨越價帶

與導帶之狄拉克點，此時載子數量接近零，閘極施加正電壓時，將注入電子使費米面上升，以電子為載子之 N 型通道；當施加負電壓時，注入電洞使費米面下降，為電洞為載子之 P 型通道。

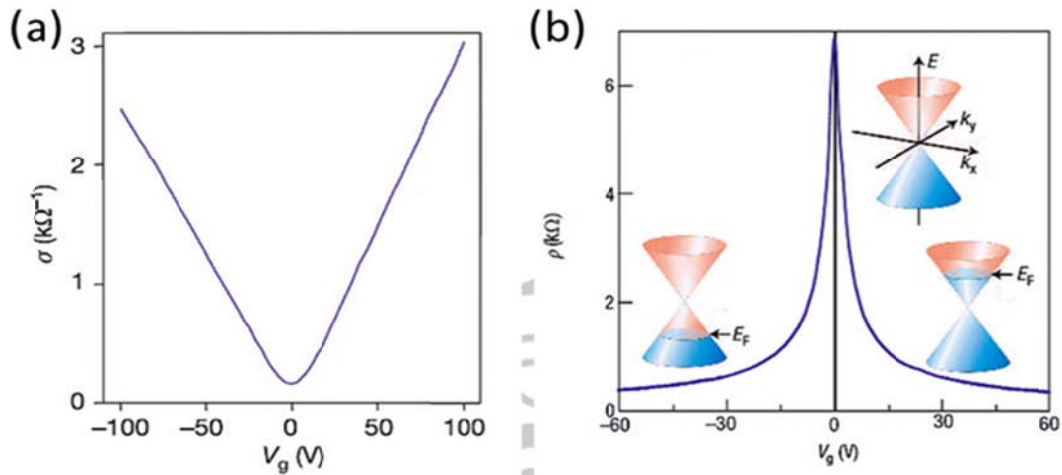


圖 1-5 (a) 石墨烯電晶體 電導  $\sigma$  對應閘極偏壓  $V_g$  關係圖 (b) 電阻率  $\rho$  對應閘極偏壓  $V_g$  關係圖

雖然石墨烯具有優異的載子遷移能力，但是其能隙為零，做為邏輯元件進行應用時，無法藉由閘極電壓控制關閉電流，開關電流比很差，無法應用於邏輯電路，因此在石墨烯的眾多研究議題中，打開其能隙是重要目標之一。在此篇碩士論文中會討論藉由摻雜原子改變石墨烯的能隙結構。

當石墨烯做成場效電晶體，其電性表現如圖 1-5(a)，由此圖可看出石墨烯場效電晶體呈現雙載子傳輸效應，施加正電壓時以電子作為載子，施加負電壓時則以電洞作為載子。雖然載子遷移率很高，但是作為邏輯電路元件則會面臨到無法關閉電流的缺點，開關電流比在  $10^2$  以下 [7]。

為了打開石墨烯的能隙，改變石墨烯的場效性質，許多人對此領域做了相當多的研究，像是石墨烯奈米帶(graphene nanoribbons)的合成與理論計算<sup>[8-10]</sup>，雙層石墨烯上下閘極施加偏壓打開能隙<sup>[11]</sup>，石墨烯與六方氮化硼堆疊系統<sup>[12-14]</sup>，藉

由分子吸附改變石墨烯傳導行為<sup>[7, 15-17]</sup>，N型摻雜石墨烯<sup>[18-19]</sup>，以及硼碳氮奈米薄片<sup>[20-21]</sup>等。

#### 1-2-4 製備石墨烯的方式

製造石墨烯的已知技術包含機械剝離法 (mechanical exfoliation)<sup>[1]</sup>、磊晶成長法 (Epitaxial growth)<sup>[22]</sup>、化學氣相沈積法 (chemical vapor deposition, CVD)<sup>[23-24]</sup> 及化學剝離法 (chemical exfoliation) 等，化學剝離法則可略分為：(1) 由超音波震盪以剝離或離子插層石墨塊，或(2) 氧化石墨塊來剝離出石墨烯氧化物 (Graphene oxide ; GO)。此兩者有別於其他合成方法，具有規模化量產、溶液式製程 (solution processed fabrication) 且容易進行後續的化學改質 (chemical functionalization) 等優勢。本研究中，主要使用氧化石墨烯，以下討論將著墨於石墨烯氧化物之結構與特性。

#### 1-2-5 石墨烯氧化物之化學結構與特性

石墨烯氧化物 (Graphene oxide ; GO) 基本上形貌仍維持石墨烯的六角晶格結構，然而石墨烯的邊界以及基面處，存在大量的含氧官能團。目前藉由許多分析方法<sup>[24]</sup>，顯示環氧基 (epoxy, C-O-C) 和羥基 (hydroxyl, C-OH) 會形成於基面上，而羧基 (carboxyl, COOH)，羰基 (carbonyl, C=O) 等則分布於邊界處。由於氧化官能基的鍵結，石墨烯氧化物的厚度約~1 nm。略高於石墨烯 (厚度約 0.6~0.7 nm)

還原後的石墨烯氧化物 (reduced graphene oxide ; rGO) 呈現出許多的缺陷結構以及殘餘的氧化基，為了回復石墨烯的晶格結構，文獻上提出了許多還原方式。過去常用的還原方法大致為(1)聯胺蒸氣還原 (hydrazine vapor)<sup>[25]</sup>，及(2) 高溫還原法 (thermal annealing)<sup>[26]</sup>。可以部份移去氧化石墨的含氧官能團。

與石墨烯相比，氧化石墨烯的電性特質與石墨烯完全迥異。氧化石墨烯為絕



緣性，藉由還原降低氧化官能團含量，可將電性特質由絕緣性轉變為能隙為3.39 eV 的半導體性，並進一步轉變成導電性。

### 1-2-6 氧化石墨烯的製備與還原方法

早在約 150 年前，Brodie 即用硝酸和氯化鉀來獲得氧化石墨(graphite oxide)<sup>[27]</sup>。隨後，Hummers等人利用硝酸鈉，過錳酸鉀和濃硫酸的混合液，發現可以更有效率地得到氧化石墨<sup>[28]</sup>。Xu 等人進一步改良Hummers 的方法而大量的剝離出單原子層的氧化石墨烯<sup>[29]</sup>。

石墨烯氧化物的合成流程如，先將石墨塊材氧化 (1)，對氧化石墨的基面修飾許多含氧官能基團，再將氧化石墨溶於水中震盪(2)，在水溶液中，藉由氧化基團的親水作用使石墨烯克服層與層之間的凡德瓦爾力而剝離。裸露出的石墨平面同樣也具親水性，因此藉由持續震盪，可將氧化石墨塊材如剝洋蔥式的方式層層剝離，得到石墨烯氧化物。再加入聯胺與氨水還原石墨烯氧化物(3)。

實驗室中氧化石墨烯的合成方式主要參考Su et al.的合成方式<sup>[30]</sup>，先藉由硫酸對石墨塊材輔以超音波震盪的方式進行酸化，輔助後續強氧化劑添加剝離的過程。其最大尺寸的石墨烯薄片可達 ~3mm，為目前文獻上最大的尺寸。

### 1-2-7 氧化石墨烯還原方式。

雖然目前的發展已經可以大量製備石墨烯氧化物，然而對於特定的應用領域 (如電子元件)，仍舊需要高導電性的材料特質。因此，如何把石墨烯氧化物有效的還原為近乎完美石墨烯晶格結構，仍是一個研究上的瓶頸。

氧化石墨烯的還原方式主要包含(1) 聯胺還原法<sup>[25]</sup>，及(2) 高溫還原法(thermal annealing)<sup>[26]</sup>。其中，聯胺還原法可以有效率的移除基面上的氧化基團 (如：環氧基和羥基)，但無法移除鍵結於石墨烯邊界的羧基和羰基，因此還原後的石墨烯氧化物(reduced graphene oxide ; rGO)，其導電性仍舊不高。而高溫還原法，可有效還原成較佳的石墨化程度(graphitization)，但需要近千度的條件才

有較好的還原程度。

1-2-8 本碩士論文主要探討的主題---石墨烯的延伸物硼碳氮奈米薄片、以及相關層狀材料如氮化硼與二硫化鉬等層狀材料的應用。

在硼碳氮奈米薄片的應用中，主要使用氧化石墨烯作為起始物，進行硼氮原子摻雜，升溫過程中，去除含氧官能團，引入硼氮原子，以此方式合成硼碳氮 BCN 奈米薄片；而氮化硼奈米薄片，則是取氮化硼塊材與雙氧水進行水熱反應進行剝離。最後是二硫化鉬層狀結構的合成，利用 rGO 做為晶種，直接在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上以  $\text{MoO}_3$  與 S 的蒸氣合成二硫化鉬層狀結構。

### 1-3 硼碳氮奈米薄片( $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ nanosheets)

石墨與六方氮化硼之間的結構具有相似性以及類似的原子半徑，故硼氮碳奈米薄片可藉由摻雜硼與氮原子來取代石墨烯中的碳原子來達成。

在石墨中，碳原子之間以  $\text{sp}^2$  的混成模式互相鍵結，沿二維無限延伸形成六角網狀結構，碳原子與原子之間的距離為  $1.421\text{\AA}$ 。層與層之間以 ABAB 的堆疊模式，一半的原子會互相重疊，另一半的原子則錯位進入另一層的六角中心之間，其中單位晶胞的 a 軸長為  $0.246\text{ nm}$ ，c 軸長為  $0.674\text{ nm}$ 。如圖 1-6。

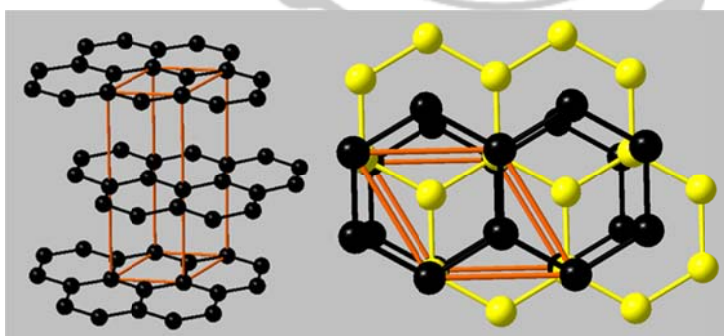


圖 1-6 石墨的層狀結構與單位晶胞。

六方氮化硼(h-BN)與石墨相比，具有相同的電子數 (C(IVA); h-BN(III A+V A))，並且有類似的晶體結構。氮原子與硼原子交互鍵結，沿二維無限延伸，形成六角網狀結構，其中硼與氮原子之間的距離為  $0.145\text{ nm}$  略長於石墨中的碳碳鍵

結(0.142 nm)。層與層之間也以ABAB的方式堆疊，其單位晶胞的a軸長為為0.250 nm，c軸長為0.666 nm。如圖1-7。

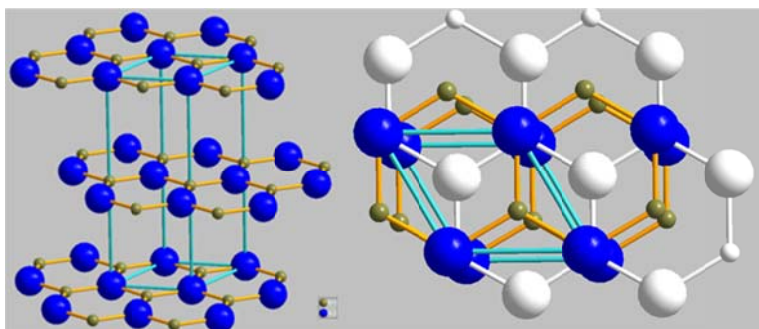


圖 1-7 六方氮化硼的層狀結構以及單位晶胞。

但是相對於石墨而言，因為氮與硼原子之間電負度的差異，造成氮化硼具有部分的離子性，具有很好的熱穩定性，其導電性也與石墨相異，石墨為半金屬的導體，然而六方氮化硼能隙為5.8eV的絕緣體，其中圖1-8(a)為LDA理論計算過後石墨烯的能帶結構，其中 $\pi$ 與 $\pi^*$ 交會於布里淵空間的K點，為半金屬能隙結構；圖1-8(b)為理論計算過後的六方氮化硼的能隙結構，在K點六方氮化硼為能隙5.8eV的絕緣體。

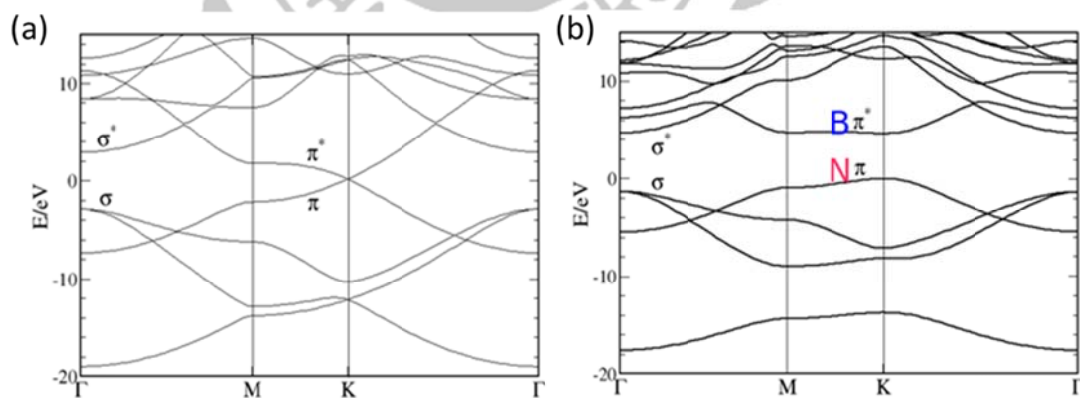


圖 1-8 (a) 石墨烯的能帶結構 (b) 六方氮化硼的能帶結構

石墨烯與單層六方氮化硼這些二維平面奈米材料吸引許多科學家的注意，因為在可在其中研究許多基礎物理現象並可做為下一代電子元件的基礎應用。所以 $B_xC_yN_z$ 奈米薄片的發展可視為性質介於石墨烯與氮化硼之間的新穎材料。

$B_xC_yN_z$  奈米薄片的能隙結構可藉由實驗調控從絕緣體，半導體與導體這三者之間做轉變。其能隙的調控性對於電子元件的應用特別具發展性。

所以此篇工作的重點在於，藉由氮化硼的絕緣性質，將之引入石墨烯結構中，藉此改變石墨烯的能帶結構，打開能隙，使 BCN 奈米薄片應用於電子元件中會有較大的開關電流比，並有潛力應用於邏輯控制元件。

石墨與氮化硼的混成，在文獻上已有許多理論計算，迄今，實驗上，實際合成硼氮碳奈米薄片仍具許多空間，以下為硼碳氮( $B_xC_yN_z$ )奈米薄片的理論計算與預測。

### 1-3-1 硼碳氮奈米薄片的理論計算與預測

碳原子鍵結與氮化硼鍵結這兩種鍵結的混成可產生特性介於石墨與六方氮化硼的新穎 硼碳氮奈米材料  $B_xC_yN_z$ 。最早合成出的硼碳氮奈米材料為  $BC_2N$  化合物<sup>[31]</sup>。

對於層狀六方  $BC_2N$  系統結構的討論最早是由理論計算推演出在八個原子的六方晶胞內硼與氮原子的原子數等同於碳原子數<sup>[31]</sup>。如圖 1-9，此種情形會造成硼氮鍵結與碳碳鍵結形成鍊狀結構交互穿插<sup>[31]</sup>。

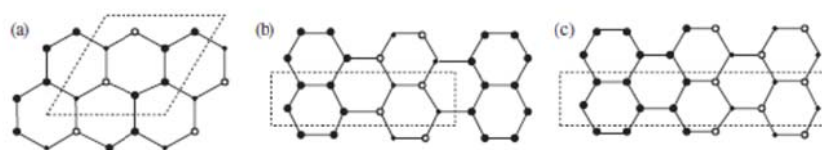


圖 1-9 (a)-(c) 為簡化過後的  $h-C_n(BN)_n$  的帶狀模型，其中  $n$  為帶狀模型中，BN 鏈狀結構的數目。

從化學鍵結強弱的觀點來看，圖 1-9 中 碳碳鍵結與硼氮鍵結數目越多越好。隨後對  $BC_2N$  的理論計算也證實碳碳鍵結或者硼氮鍵結數目對於結構的穩定具有決定性的影響。

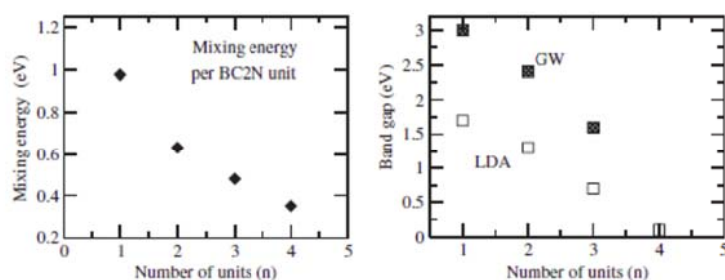


圖 1-10  $h\text{-C}_n(\text{BN})_n$  穩定性與能隙大小 (a)混合能與  $\text{BC}_2\text{N}$  的單元數目的相互關係 (b)DFT-LDA 理論能隙以及準粒子 GW 能隙值與  $\text{BC}_2\text{N}$  間的相互關係。

此結果導致  $\text{BC}_2\text{N}$  化合物<sup>[31]</sup> 碳碳鍵結與硼氮鍵結的分離。由 ab-initio 的方法計算出增加碳碳鍵結或者硼氮鍵結的帶寬如圖 1-15(b)(c)有助於穩定硼氮碳奈米結構的系統<sup>[32-33]</sup>。除此之外， $\text{BC}_2\text{N}$  的電子態結構與碳碳或硼氮鍵結的帶狀寬度有關。如圖 1-10  $\text{BC}_2\text{N}$  化合物的能隙大小隨著碳碳帶狀寬度增加而降低能隙，可看出  $\text{BC}_2\text{N}$  原子組態會影響能隙大小<sup>[31-33]</sup>。

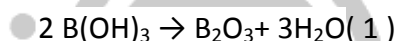
但是對於  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$  奈米薄片的組成，並不是只有討論  $\text{BC}_2\text{N}$  的計量數<sup>[34]</sup>。Mazzoni 等人利用 ab initio 計算方式計算包含  $\text{BCN}_2$ ,  $\text{B}_2\text{CN}$ ,  $\text{BC}_2\text{N}$  及  $\text{B}_3\text{C}_2\text{N}_3$  單元的各種  $h\text{-B}_x\text{C}_y\text{N}_z$  奈米薄片原子結構，並發現  $\text{B}_3\text{C}_2\text{N}_3$  的結構非常穩定，意指實驗上可以發現許多不同的計量數。理論計算也發現  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$  的電子態結構介於石墨烯與單層氮化硼奈米薄片之間，除此之外  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$  的能隙大小可由化合物中的原子組態來調控。

### 1-3-2 硼碳氮奈米材料的合成

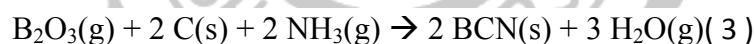
許多研究都致力於製備  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$  化合物，其中  $\text{BC}_x\text{N}$ ,  $x = 0.9, 2, 2.5, 3, 4, 7$  等化合物在文獻上皆有報導<sup>[25, 35-39]</sup>。合成  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$  薄層結構，包括化學氣相沉積法<sup>[40-48]</sup>、磁控濺鍍法<sup>[48]</sup>、離子束助鍍法<sup>[49]</sup>、脈衝雷射濺射<sup>[50]</sup>等方式。對於硼氮碳奈米薄片的化學氣相沉積法，液態的前驅物比氣態前驅物 (如  $\text{B}_2\text{H}_6$  及  $\text{BCl}_3$ ) 毒性較低，且容易處理；但是液態前驅物的缺點是難以控制沉積薄膜組成。



除了  $B_xC_yN_z$  薄膜之外，也使用其他方式如電弧放電、熱解方式、取代反應等方式合成出  $B_xC_yN_z$  化合物的其他奈米結構，如奈米管、奈米纖維等。雖然有很多文獻都在研究  $B_xC_yN_z$  奈米管與奈米纖維，但是目前只有兩篇工作與硼碳氮奈米薄片相關。最近，Ci 等人利用熱催化 CVD 合成法合出由兩層或三層所組成的  $B_xC_yN_z$  奈米薄片<sup>[20]</sup>。在合成  $B_xC_yN_z$  奈米薄片的過程中，使用適於成長石墨烯<sup>[23]</sup>與六方氮化硼的銅箔<sup>[51]</sup>為載體，以甲烷與硼烷氨 ( $NH_3BH_3$ )為前驅物進行合成。藉由改變壓力、溫度、氣體濃度等實驗參數，可調控  $B_xC_yN_z$  奈米薄片的含碳組成，範圍從 10% 至 100%。值得注意的是，此合成法會形成亂數分布的氮化硼與含碳區塊(domain)。相反的 Raidongia<sup>[52]</sup>等人混合活化木炭、硼酸、尿素作為前驅物，合成出勻相的硼氮碳奈米薄片  $BC_{1.2}N$ 。這些前驅物以式(1)與式(2)反應式形成反應物。



隨後再加熱至 900 °C 以式(3) 形成  $BC_{1.2}N$  奈米薄片。



### 1-3-3 硼碳氮奈米薄片 ( $B_xC_yN_z$ nanosheets) 性質與應用

提到硼碳氮奈米薄片的基本特性，Ci 等人對此材料做了最早的鑑定<sup>[20]</sup>。由硼碳氮奈米薄片的電性量測可看出其導電度會隨著含碳濃度增加而增加，意指此奈米薄片的電性行為可從絕緣體調整成高度導電性。除此之外，硼碳氮奈米薄片的阻值會隨著量測溫度的降低而明顯的增加，呈現典型的半導體電性行為。值得注意的是 硼碳氮奈米薄片的場效轉移曲線特性為雙載子電性傳輸行為，類似石墨烯的電性傳輸行為。而其電子與電洞的遷移率在 5 至 20  $cm^2V^{-1}s^{-1}$  之間。

另外由 Raidongia 等人對  $BC_{1.2}N$  奈米薄片的研究<sup>[52]</sup>，發現其表面積為 2911  $m^2g^{-1}$ ，為硼碳氮奈米材料組成中已知的最大值。因為表面積很大，此材料

可有效的吸附二氧化碳(100 wt%, at 195 K)與及氫氣(2.6 wt%, at 77 K)。除此之外,此材料與活性碳材相比,因為其結構上具有氮化硼的成分,更能夠抵擋氧化,熱穩定性更好。考慮其可調控的半導體特性與及化學穩定性,  $B_xC_yN_z$  奈米材料對於 奈米光電, 光學元件, 催化, 潤滑等方面皆有應用潛力。

#### 1-4 其他類型二維無機奈米材料--氮化硼奈米薄片 (Boron nitride)

##### 1-4-1 氮化硼奈米薄片的合成

相對於石墨的剝離, 產生出單層至少層的石墨烯, 實驗上也利用類似的方式得出不同層數的六方氮化硼, 並藉此研究其光學性質與導電行為等物理現象。文獻中, 產生氮化硼奈米薄片有數種方式, 包括微機械力剝離法<sup>[53]</sup>、極性溶劑震盪<sup>[54-55]</sup>、化學氣相沉積法<sup>[56-57]</sup>、化學合成法<sup>[58]</sup>、官能基震盪剝離法<sup>[59]</sup>, 在本碩士工作中, 主要以氮化硼塊材與雙氧水進行水熱反應<sup>[54]</sup>, 在藉以震盪剝離。

##### 1-4-2 氮化硼之光學性質---FTIR、Raman 光譜與 UV 光譜

對於氮化硼的光學性質, 許多文獻皆有提及。其中 Shi, Yumeng<sup>[57]</sup> 等人有對氮化硼進行詳細的量測。圖1-11(a) 為氮化硼的 FTIR 光譜,  $1369.5\text{ cm}^{-1}$  為六方氮化硼 $E_{1u}$  平面間震動模式所造成;  $822.8\text{ cm}^{-1}$  為 $A_{2u}$  垂直平面震動所造成。圖1-11(b) 為六方氮化硼的 Raman 光譜, 位於 $1367.8\text{ cm}^{-1}$  的波峰是由六方氮化硼的  $E_{2g}$  震動模式所造成。

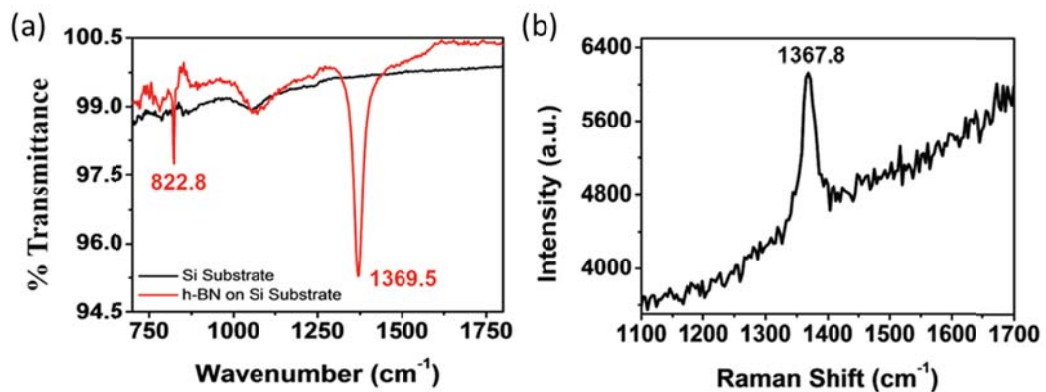


圖 1-11 (a) 黑線為矽基板 FTIR 光譜; 紅線為氮化硼以矽基板為載台之 FTIR 光譜 (b) 六方氮化

### 1-4-3 氮化硼進行碳摻雜

因為氮化硼為能隙值為 5.8 eV 的絕緣體，其導電特性的應用相對受限。相對於在石墨烯區塊上摻雜硼氮原子，在氮化硼奈米結構上摻雜碳原子改變電性特質於文獻上也有其相對應的研究。<sup>[60-61]</sup> Wang 等人先利用 PTAS 分子吸附於氮化硼奈米管上，再藉由緩慢加熱，可將碳原子引入氮化硼奈米管中，其導電行為呈現 P type 傳輸行為。如圖 1-12。

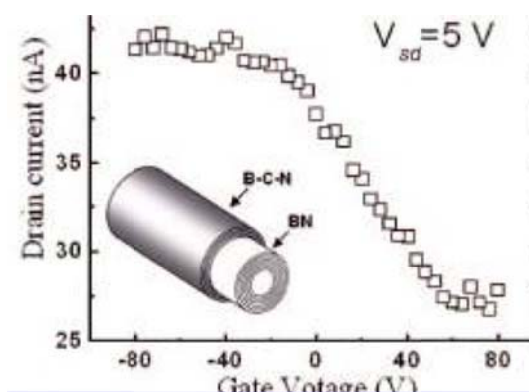


圖 1-12 於氮化硼奈米管上引入碳原子之 Id-Vg 曲線<sup>[60]</sup>。

另外一方面 Wei, Wang<sup>[61]</sup> 等人在 TEM 容槽內以 paraffin wax ( $C_nH_{2n+2}$  with  $19 < n < 36$ ) 作為碳源，利用高能電子束撞擊金屬靶材產生的二次電子撞擊氮化硼奈米結構以及碳源，以此方式於氮化硼上摻雜碳原子，及證據由電性量測以及 EELS 能譜儀鑑定，如圖 1-13。

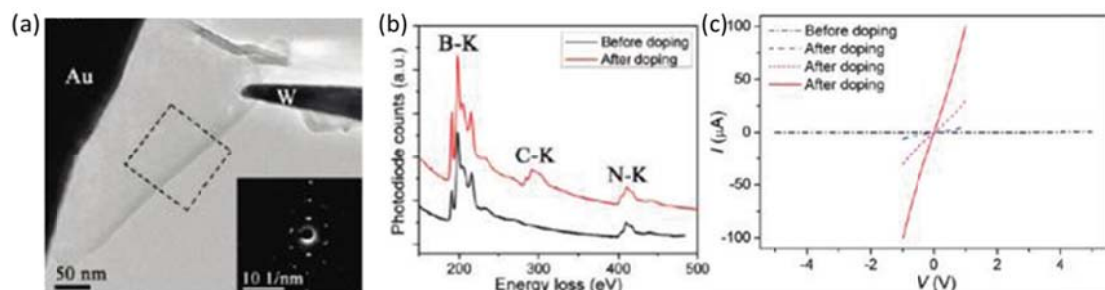


圖 1-13 (a) 氮化硼奈米薄片導電量測架設方式，使用金與鎢最為電極。(b) 碳原子摻雜前後 EELS



能譜 (c) 不同摻雜時間造成的導電行為變化，時間越長，電流越大。<sup>[61]</sup>

## 1-5 其他類型二維無機奈米材料---二硫化鉬奈米薄片 (MoS<sub>2</sub> nanosheets)

相對於石墨烯這類的層狀材料，另外一種過渡性金屬硫化物 TMD 的層狀材料近年來也發現具有許多優異的光電催化性質，但是在合成方面卻缺少直接在矽基板上成長少層大面積二硫化鉬的研究。以下分類介紹二硫化鉬的性質與最近的進展。

### 1-5-1 二硫化鉬的結構與電子態結構性質

二硫化鉬在空間上有數種組態，分別為 2H、3R、與 1T 的結構，1T-MoS<sub>2</sub> 為八面體的配位環境。

而 2H-MoS<sub>2</sub> 的結構，如圖 1-14(a)所示，鉬原子以三角菱柱狀的配位方式和六個硫原子鍵結。而每個硫原子以三角錐的配位方式和三個鉬原子鍵結，再沿著二維無限延伸，層與層之間再藉由凡德瓦力鍵結，形成層狀化合物。層與層之間以 ABAB 的方式堆疊。層距為 0.67nm。

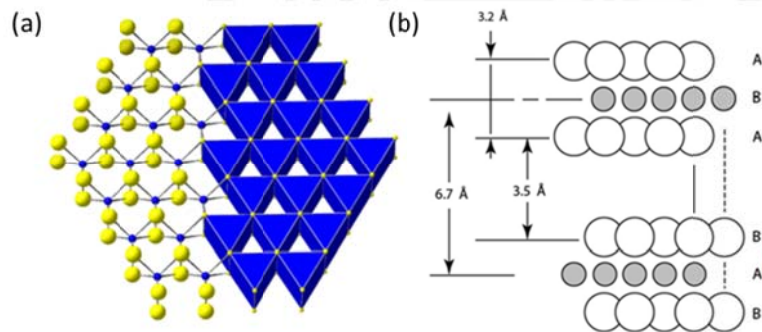


圖 1-14 (a) 二硫化鉬單層原子鍵結結構 (b) 二硫化的層距。

最後就是 3R-MoS<sub>2</sub>，在空間中同樣以三角菱柱狀的配位模式鍵結，再沿二維無限延伸，層與層之間再以 ABCABC 的方式藉由凡德瓦爾力結合在一起。

至於 2H-MoS<sub>2</sub> 的電子態結構，二硫化鉬本身為半導體，但是能隙的大小與行為會隨著層數而改變<sup>[62]</sup>，如圖 1-15，

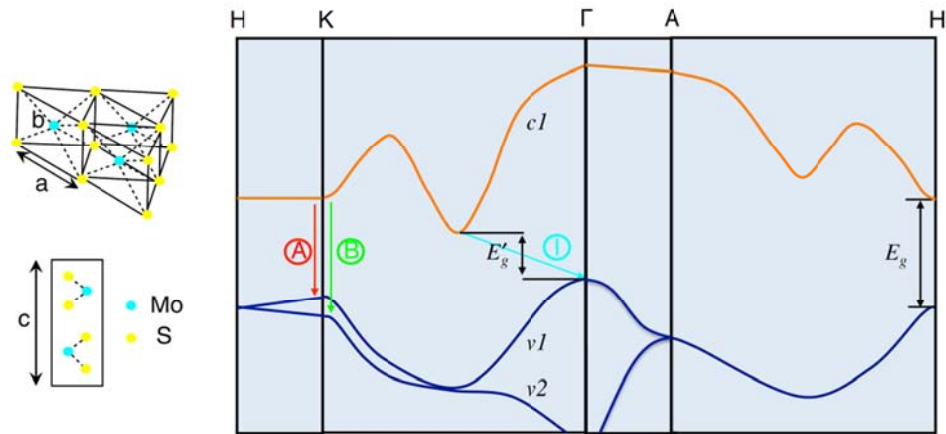


圖 1-15 二硫化鉬 2H 結構簡化過後的電子態結構<sup>[62]</sup>。

此為簡化過後的  $\text{MoS}_2$  電子態結構，其中  $c1$  為最低能量的導帶曲線， $v1$  與  $v2$  最高能量的分裂價帶。 $A$  與  $B$  為直接能隙轉移，能量分別為  $1.90 \text{ eV}$  以及  $1.75 \text{ eV}$ ， $I$  為間接能隙轉移能量為  $1.29 \text{ eV}$ ， $E_g'$  為塊材的間接能隙； $E_g$  為單層  $\text{MoS}_2$  的直接能隙。文中提及隨著層數的下降， $\text{MoS}_2$  的能隙會從塊材的間接能隙  $E_g'$  轉變成單層的直接能隙  $E_g$ 。

此篇文獻中藉由實驗反射式 UV 光譜以及光致光光譜波峰位置的重疊證實，隨著層數下降，能隙型態的轉變，使二硫化鉬轉變成具發光能力的半導體材料，如圖 1-16。

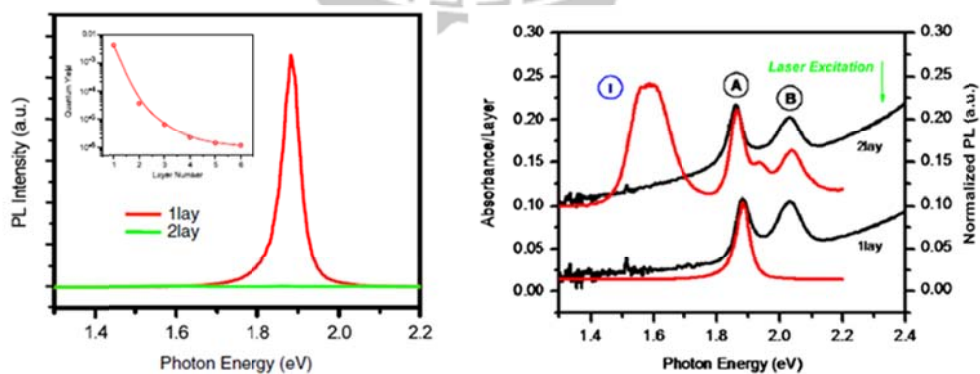
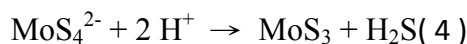


圖 1-16 二硫化鉬的螢光光譜以及吸收與螢光光譜疊圖<sup>[62]</sup>。

所以，由其晶格結構以及電子態結構可知，可藉由厚度量測或光致光光譜的鑑定，來獲得二硫化鉬層數的資訊。

## 1-5-2 二硫化鉬奈米薄片的合成

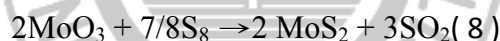
文獻上提及鉬的硫化物具有幾種不同的計量數<sup>[63]</sup>，含硫量多的有  $\text{MoS}_3$ 、 $\text{MoS}_4$  等組態，這些組態都不具有完整的結晶相。其中  $\text{MoS}_3$  可以藉由酸水解  $\text{MoS}_4^{2-}$  或者  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  緩慢分解而得之。反應式如式(4)、(5)。



當升溫至 673 K 時， $\text{MoS}_3$  會進一步分解成  $\text{MoS}_2$ ，此種合成方式可視為前驅物裂解法



另外一種合成二硫化鉬塊材的方式是直接利用氧化鉬  $\text{MoO}_3$  進行硫化，利用  $\text{H}_2\text{S}$  與 S 等具有還原能力，並可進行硫化的前驅物，加熱至高溫進行二硫化鉬的合成，其反應式如下。



但是對於製備薄層二硫化鉬，目前是使用微機械力的膠帶剝離法<sup>[62, 64-67]</sup>，插層輔助剝離法<sup>[68]</sup>、溶劑剝離法、物理氣相沉積<sup>[69]</sup>、水熱合成法，這些方式製備的二硫化鉬其縱向寬度尺寸很小，只有數個微米的大小。

如圖 1-17<sup>[67]</sup>，為膠帶剝離法獲得之二硫化鉬奈米薄片，A-D 依次為一層至四層之二硫化鉬奈米薄片光學顯微影像，氧化矽層的厚度為 300 nm，由此可看出，膠帶剝離法剝離出的奈米薄片面積並不大。而 E-F 依序為一層至四層二硫化鉬奈米薄片原子力顯微影像，其厚度依序為 0.8 、 1.5 、 2.1 、 2.9 nm。

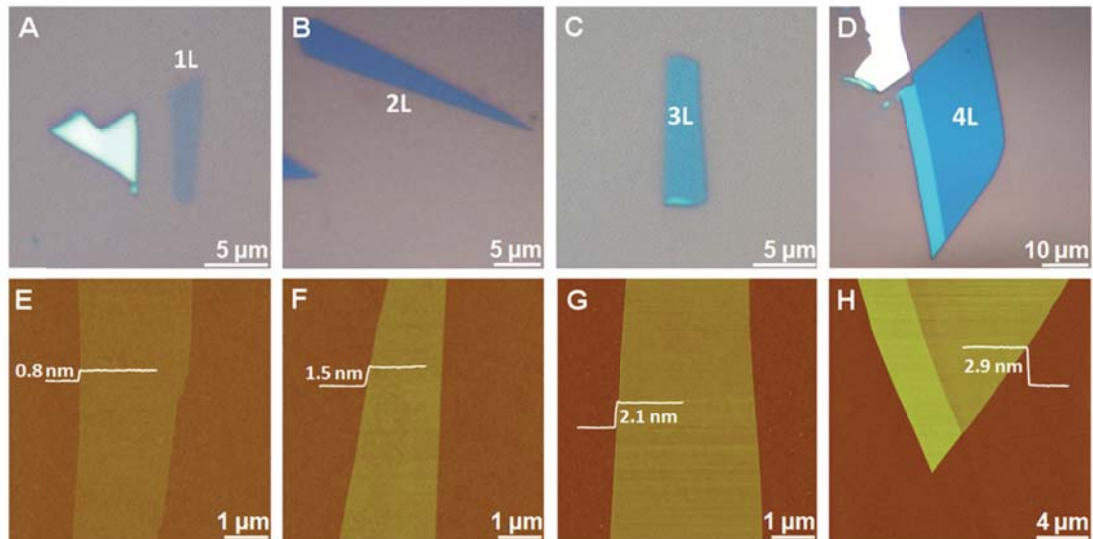


圖 1-17 A-D 為二硫化鉬一到四層的光學影像；E-H 為二硫化鉬一到四層的原子力顯微影像。

[67]

另外一種產生二硫化鉬奈米薄片的方式是使用鋰離子進行插層當鋰離子進入二硫化鉬夾層之間，利用水解反應產生氣體，進行二硫化鉬的化學性剝離。但是其層狀結構會由原先的 2H 的組成，改變成 1T 的八面體型態，嚴重破壞光電性質。

目前研究中，合成大面積二硫化鉬仍是一大挑戰。現今合成大面積石墨烯，與其他類石墨烯衍生物如氮化硼及 BCN 奈米薄片常使用化學氣相沉積法 (CVD) 來進行大面積樣品的製作。但是若以 CVD 合成法硫化  $\text{MoO}_3$  合成  $\text{MoS}_2$ ，文獻上目前只可合成出二硫化鉬奈米粒子或者是奈米棒等奈米結構，無法得到大面積二硫化鉬。在此碩士工作中，使用  $\text{MoO}_3$  與硫粉做為前驅物，成功的在矽基板上以 CVD 合成法合成出大面積二硫化鉬奈米薄片。

### 1-5-3 二硫化鉬的光學性質---拉曼光譜與光致光光譜對層數的相互關係

對於層數對拉曼光譜的影響，在文獻上最早是由 Changgu Lee 等人進行層數對拉曼光譜的影響<sup>[70]</sup>，主要討論  $E_{2g}$  與  $A_{1g}$  這兩個拉曼波峰的振動。如圖 1-18。

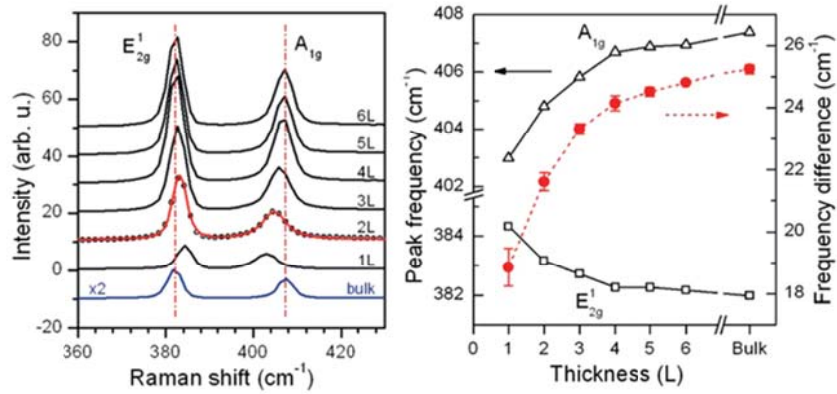


圖 1-18 二硫化鉬不同層數的拉曼光譜以及隨層數不同波峰頻率以及頻率差異的變化。

在文獻中提及，隨著層數下降， $E_{2g}$  會造成藍位移； $A_{1g}$  會有紅位移的傾向。其中， $A_{1g}$  紅位移是由於層數下降，層與層之間的凡德爾瓦作用力下降，降低作用在原子上的有效力常數所造成；而  $E_{2g}$  的藍位移，則是由於堆疊造成結構改變，由遠程的庫倫作用力所造成。其中圖 1-18 為  $\text{MoS}_2$  一到六層與及塊材的拉曼波峰，隨著層數下降，波峰頻率的差異會下降至  $18 \text{ cm}^{-1}$ ，由此來鑑別二硫化鉬的層數。

在另外一篇文獻中也對不同層數的二硫化鉬進行拉曼的鑑定，並以不同波長的拉曼光源對  $\text{MoS}_2$  進行鑑定<sup>[66]</sup>， $E_{2g}$  與  $A_{1g}$  波峰位置會固定的隨層數改變而改變，然而波峰寬度與及強度卻會隨著光源的選擇而改變。因此，使用  $E_{2g}$  與  $A_{1g}$  振動模式的波峰位置鑑別層數具有相當高的準確性。 $E_{2g}$ - $A_{1g}$  波峰差值一至四層與塊材依序為  $18.1$ 、 $22.2$ 、 $23.3$ 、 $24.5$ 、 $25 \text{ cm}^{-1}$ 。

在討論二硫化鉬的光學性質時，除了層數會對拉曼光譜造成不同的改變之外，由於二硫化鉬能帶結構會隨著層數不同而由間接能隙 ( $\sim 1.29 \text{ eV}$ ) 轉變為直接能隙 ( $\sim 1.8 \text{ eV}$ )，光致光光譜的改變同樣也值得探討。如圖 1-19(a)。

至於  $\text{MoS}_2$  的光致光光譜，在文獻上也是經常研究的對象，如圖 1-19(b)。



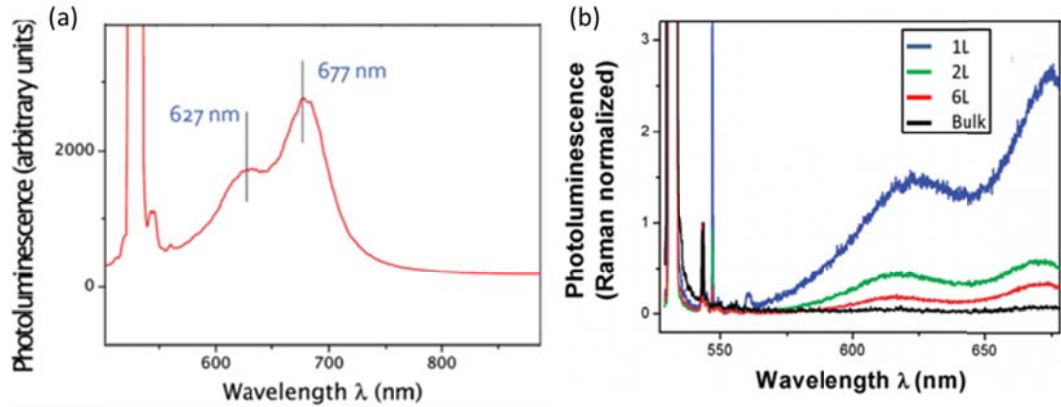


圖 1-19 (a)為單層二硫化鉬常見的光致光光譜，其中位於 627 nm (1.98 eV) 以及 677 nm (1.85 eV) 分別對應 A1 與 B1 直接能隙的電子態轉移 (b) 不同層數二硫化鉬的光致光光譜。<sup>[64]</sup>

圖1-19(a) 為單層二硫化鉬常見的光致光光譜，其中位於 627 nm (1.98 eV) 以及 677 nm (1.85 eV) 分別對應 A1 與 B1 直接能隙的電子態轉移，主要由價帶的自轉軌域耦合分裂所造成。圖1-19(b) 為 MoS<sub>2</sub> 一層、兩層、六層與及塊材的光致光光譜，並以 MoS<sub>2</sub> 的波峰強度進行歸一化，可看出隨著層數的下降，放光的量子效率有明顯的提升，由 MoS<sub>2</sub> 特殊的電子態結構其緩慢的電子遲滯效應所造成。單層與多層 MoS<sub>2</sub> 的光致光光譜的差異符合理論計算上的預測。

在文獻上也有人利用光致光光譜的表現，證明結構的轉變<sup>[71]</sup>在鋰離子對 MoS<sub>2</sub> 進行插層產生奈米薄片的過程中會伴隨著結構的改變，從 2H-MoS<sub>2</sub> 轉變成1T-MoS<sub>2</sub>，由原本的半導體轉變成金屬性，不具光致光效應。文中提及藉由緩慢的加熱，可回復其半導體特性，其結果由 PL 光譜證實。相同層數的 MoS<sub>2</sub> 隨著加熱溫度的提高，光致光的發光效率越好。

#### 1-5-4 二硫化鉬場效電晶體表現

相對於改變石墨烯能隙結構的研究，另一方面尋找具有能隙的層狀半導體材料也有許多人進行相關的研究。在此主題中，二硫化鉬的場效電晶體吸引許多學者的研究<sup>[62, 65, 72-76]</sup>

二硫化鉬本身為 N-type 半導體，其典型的  $I_{ds}-V_g$  曲線如圖 1-20a<sup>[62]</sup>。

Hai Li<sup>[67]</sup> 等人對不同層數的二硫化鉬進行電子遷移率的計算發現，隨著層數的增加，電子遷移率也會增加。(1L: 0.03; 2L: 0.07; 3L: 0.17; 4L: 0.22  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) 此元件使用底部矽為下閘極的場效電晶體，預期會在  $\text{SiO}_2$  表面會有雜質產生散射，降低遷移率。

其中最重要的文獻為 B. Radisavljevic 等人發表在 Nature nanotechnology 上的應用，文中提及在二硫化鉬上以原子層沉積鍍上一層 30nm  $\text{HfO}_2$ ，以此作為頂端閘極，利用高介電常數材料  $\text{HfO}_2$  為上閘極，降低庫倫散射<sup>[65]</sup>，將開關電流比值提升至  $10^8$ ，如圖 1-20 電子遷移率從 0.2  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  提升至 217  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ，只需微小的電場改變就可有很高的電流表現，並且改善載子的傳輸效率，有利於應用端方面的設計。

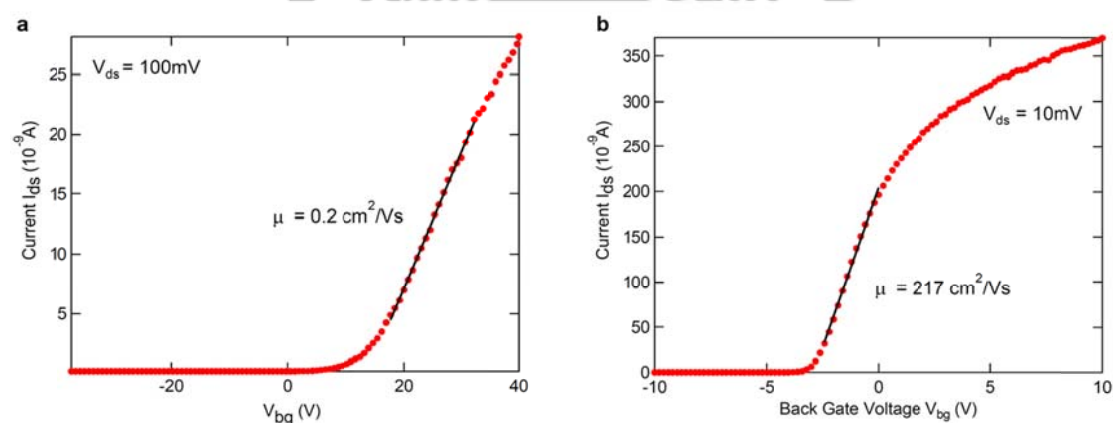


圖 1-20 圖 a 為一般以底層矽為閘極的場效行為；b 為以高介電材料  $\text{HfO}_2$  為閘極的場效行為

對於二硫化鉬光電晶體的應用，光源部分光子的能量必須大於材料的能隙，意指大於二硫化鉬的能隙 1.83 eV 如圖 1-21，所以波長的選擇必須短於 676 nm；然而選擇較短波長的光源雖然會增加光電子的轉移機率，但是在固定功率下的光粒子數量卻會下降，造成波長越短，光電流增加的比例越緩慢。當光源波長固定的情況下，光電流大小會與光源功率成正比，如圖 1-21，此文獻中也對元件的穩定性進行進一步的量測，發現光反應時間只需 50 ms，且對於光源的照射具有相當的穩定性，讓二硫化鉬在光電感測部分具有相當的應用性。

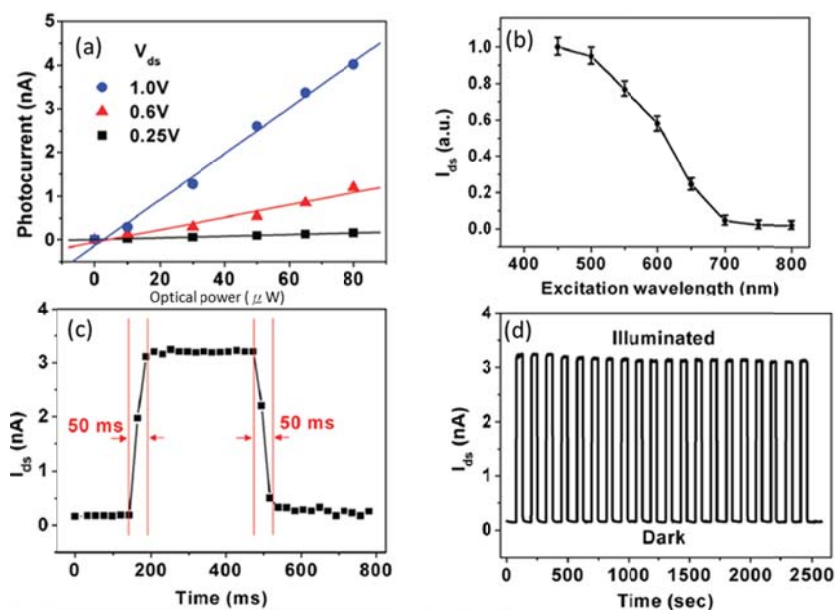


圖 1-21(a)光源波長固定且能量大於二硫化鉬能隙的情況下，光電流大小會與光源功率成正比 (b) 不同波長光源所造成的光電流效應 (c) 光源照射造成的電流上升，其中 50 ms 為電流反應時間 (d) 元件對於光源照射的穩定性

### 1-5-5 結論

對於硼氮碳奈米薄片，主要是利用氧化石墨烯為載體，利用  $B_2O_3$  以及  $NH_3$  氣體進行取代以及還原，藉此合成出不同能隙的硼氮碳奈米薄片。雖然文獻上也有許多合成 BCN 奈米薄片的方法，但此篇工作也提供了合成硼氮碳奈米薄片的另外一途徑。

對於六方氮化硼，則是藉由水熱反應以雙氧水修飾氮化硼分子，加以震盪，藉此剝離六方氮化硼，獲得六方氮化硼奈米薄片，並進行吸脫附等應用。

對於二硫化鉬奈米材料，主要是利用晶種的概念，以還原-氧化石墨烯以及 PTAS 等分子為晶種，藉此合成出大面積二硫化鉬。二硫化鉬本身為半導體，也具有優異的光電性質，然而文獻上還未發表過直接的非晶面矽基板上以 CVD 方式成長大面積二硫化鉬的方式，此篇工作也提供了合成大面積二硫化鉬的一種方式。



## 1-6 研究目標：打開 graphene 能隙並開發其他二維奈米材料

此碩士工作分為三個部分，Part 1:利用摻雜硼氮原子於石墨烯晶格內調控石墨烯能隙，其研究動機主要在於利用氧化石墨烯為載台，直接在矽基板上進行硼與氮原子對碳原子的取代，以化學取代的方式合成硼氮碳奈米薄片。Part 2 :利用化學氣相沉積法合成大面積二硫化鉬奈米薄片，因為在文獻上獲得單層二硫化鉬目前局限於面積小的機械剝離法，會限制需要大面積樣品的其他應用，為此目的，進行大面積二硫化鉬合成的製程開發。Part 3 :利用水熱剝離法合成氮化硼奈米薄片，降低氮化硼晶體粒徑大小，由雙氧水增進含氧官能團濃度，並將所得的奈米薄片，藉以小分子 PTAS 進行吸脫附實驗。

為了瞭解目前各式層狀材料做成電晶體後的表現，並與此論文中三種材料進行比較，在表格 1-1 內羅列了改變石墨烯能隙的方式與電晶體效能數據，以及其他相關二維材料的場校特性。

表格 1-1 石墨烯相關合成與能隙調控方式與其他二維材料的導電性質

各種材料與製程方式	文獻報導數據	參考文獻
Exfoliated graphene	$\mu = 15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ; $E_g = 0 \text{ eV}$	[1]
CVD -graphene	$\mu = 4050 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	[23]
CVD N doping graphene	$\mu = 300\text{-}1200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ for the pristine graphene $\mu = 200\text{-}450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ for the N-doped graphene( $\text{NH}_3$ )	[77]
Graphene nanoribbon	$\mu = 100\text{-}200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ; on/off $> 10^5$ ; $E_g = 0.3\text{-}0.4\text{eV}$	[10]
Electrical induced gap opening of bilayer graphene	$\mu = 1,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ; $E_g = 250 \text{ meV}$	[11]
Molecular doping induced gap opening of Bilayer Graphene	Pristine ; $\mu = 4128 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ; On/off = 10.8 After triazine decoration ; $\mu = 3109 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ; on/off = 55 ; $E_g = 111 \text{ meV}$ (Bilayer)	[7]
BCN nanosheets	$\mu = 5\text{-}20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ; on/off = 1.5 ; $E_g = 18.19 \text{ meV}$	[20]
Graphene oxide	$\mu_H = 4.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	[30]
Reduced GO	$\mu_H = 2\text{-}200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ; $\mu_E = 0.5\text{-}30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	[78]
SWNTs	$\mu = 150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ; on/off = 100	[79]
Hexagonal boron nitride	$E_g = 5.9 \text{ eV}$	[57]

MoS <sub>2</sub> monolayer	$\mu = 0.03; 0.07; 0.17; 0.22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ for 1 to 4 Layers on/off = $10^3$ for 2~4 Layers ; on/off = $10^2$ for 1 Layer Direct $E_g = 1.83 \text{ eV}$ (677nm) for monolayer ; Indirect $E_g = 1.29 \text{ eV}$	[62, 67]
WS <sub>2</sub> monolayer	on/off = $10^5$ ; direct $E_g = 1.9 \text{ eV}$ (650nm)	[80]
WSe <sub>2</sub> monolayer	$\mu_E = 250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> top gate) ; on/off = $10^6$ ; $E_g = 1.59 \text{ eV}$ (777nm)	[81]



## 第2章 合成與鑑定方式

### 2-1 硼氮碳奈米薄片的合成

#### 2-1-1 氧化石墨烯(Graphene Oxide)的合成

本工作使用修正過的海默法製備大面積單層氧化石墨烯奈米薄片<sup>[30]</sup>，將 2 g 天然石墨與 12 ml 硫酸混合持溫 80°C，進行 4.5 小時初步氧化，冷卻後震盪 4 至 6 小時。以 500ml 去離子水稀釋後過濾並烘乾。將氧化後的石墨置於 120 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 當中，加入 15 g KMnO<sub>4</sub> 攪拌 2 小時。再緩慢加入 250 ml 去離子水，攪拌 2 小時，此步驟會產生高熱。隨後再加入 700 ml 的去離子水，並加入 30% 雙氧水 20ml，靜置隔夜後，收集上層液過濾並以 H<sub>2</sub>O:HCl 1:10 的溶液清洗移去多餘的金屬離子，再前去離子水清洗移去多餘的酸，再將 GO 固體分散於水中，得 GO 溶液。最後將 SiO<sub>2</sub> 300nm/Si 基板浸入 GO 溶液中，層附單層 GO 奈米薄片。

隨後在 GO 溶液中加入聯胺溶液(98%)(1 μl N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> for 3 mg of GO)加熱至 90 °C 持溫 1 小時進行還原<sup>[82]</sup>。

#### 2-1-2 硼氮碳奈米薄片合成

將 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末置入陶瓷小舟中，將已層附GO的矽基板架於瓷小舟上，並且面向 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末。將樣品置入高溫爐內，通入氮氣，並以每分鐘升溫 15 °C，升溫至目標溫度(900、1000、1100 °C)。如圖 2-1。

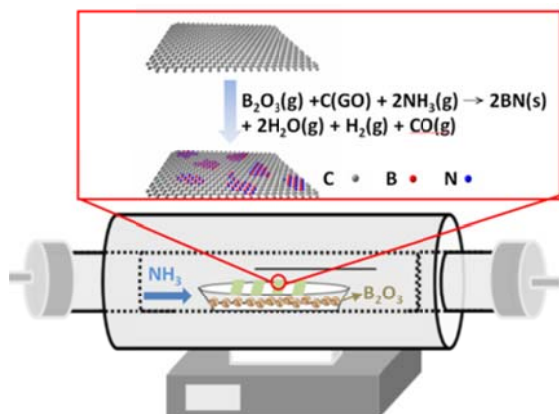


圖 2-1 硼氮碳奈米薄片合成的儀器架設示意圖與反應式。

當升溫至目標溫度，導入氮氣( 30 s.c.c.m (standard-state cubic centimeter per minute；每分鐘幾毫升) )30 分鐘進行摻雜實驗。反應完成後，通入氮氣，自然冷卻至室溫。為了量測 GO 奈米薄片以及硼氮碳奈米薄片的光學能隙，此工作選擇透明石英板作為載體。首先將石英板以食人魚酸性溶液清洗去除雜質，在使用液滴塗佈的方式，在石英板上層附GO，再進行摻雜實驗。

## 2-2 氮化硼奈米薄片剝離方式及應用

取 50mg 氮化硼分子加入 40ml 雙氧水，置於高溫高壓水熱釜內如圖 2-2，加熱至 150°C、250°C，持溫反應。實驗條件分別為 150°C 持溫一小時 250°C 持溫一小時、三小時、二十一小時，代號分別為 150-1hr、250-1hr、250-3hr、250-21hr 反應完後，取出反應物，震盪 30 分鐘，離心 1000rpm 三十分後，於上層液之氮化硼奈米薄片進行原子力顯微鏡分析；再將上層液進行 UV 光譜分析。在實驗中也與未反應氮化硼分子進行比較，代號為 sigma-BN。



圖 2-2 水熱反應裝置

### 2-2-1 染料分子(PTAS) perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid tetrapotassium salt (PTAS) 的製備

取市售PTCDA(perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride) 茈四甲酸二酐 0.5g 分散於 100ml 的乙醇，再加入 3%wt KOH 進行鹼催化開環，加熱至80°C 迴流 12小時，冷卻至室溫後，加入乙醇，析出固體，過濾後，將固體溶入去離子水，並經過濾移除未反應的PTCDA固體，將濾液倒入大量乙醇中，得產物黃色固體PTAS。再將固體溶於水中，配置溶液。

其反應機構如圖 2-3。

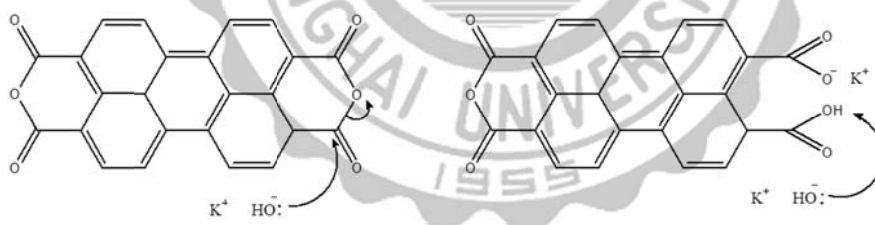


圖 2-3 PTCDA 鹼催化開環機制<sup>[60]</sup>

### 2-2-2 修飾染料分子於氮化硼奈米薄片之表面

將氮化硼奈米薄片與 1 mM PTAS 溶液混合後，氮化硼奈米薄片會吸附 PTAS分子，再以離心方式清洗固體，加入 40% KOH 進行 PTAS 分子脫附，測量脫附溶液之UV吸收，藉此推估吸附分子之數量。

## 2-3 大面積二硫化鉬奈米薄片的合成

### 2-3-1 二硫化鉬奈米薄片合成

在合成二硫化鉬奈米薄片之前，會先在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上滴上 rGO-聯胺溶液、PTAS(50 uM)或者是 PTCDA(26mg in 5mL DI water)，加熱至  $90^\circ\text{C}$  烤乾，進行基板前處理。將三氧化鉬粉末  $\text{MoO}_3$  (99%, Aldrich)與硫粉 S powder (99.5, Alfa)分別置入兩個氧化鋁瓷小舟內，將處理過後的基板置於三氧化鉬的氧化鋁瓷小舟上，面朝向粉末，在常壓下，通入 1 sccm 的氮氣，每分鐘升溫  $15^\circ\text{C}$ ，至  $650^\circ\text{C}$  持溫 15 分鐘即得大面積的二硫化鉬奈米薄片。圖 2-3 為實驗儀器架設示意圖。

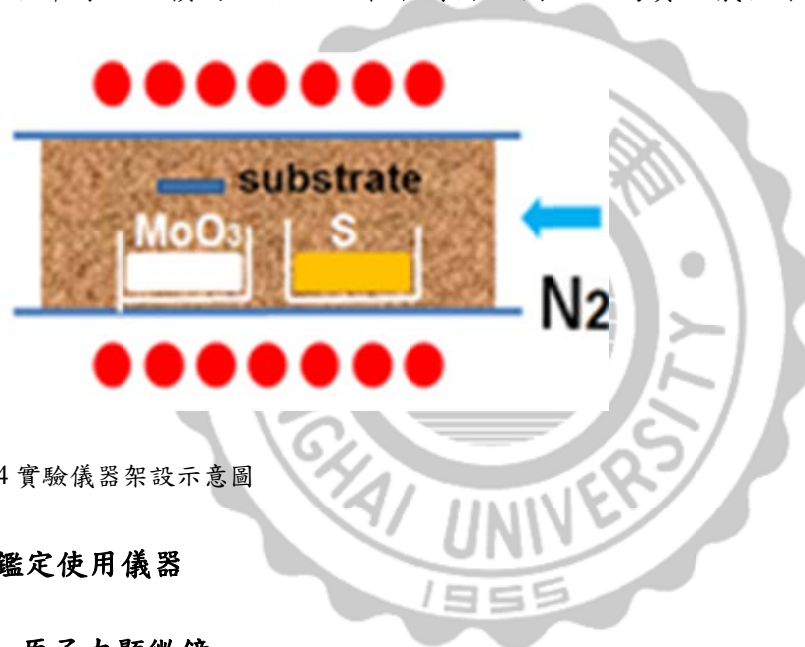


圖 2-4 實驗儀器架設示意圖

## 2-4 鑑定使用儀器

### 2-4-1 原子力顯微鏡

主要由 Nanosurf easy scan microscope 以及 Veeco Icon AFM 進行原子力顯微鏡進行樣品形貌的量測。

AFM的關鍵組成部分是一個頭上帶有一個用來掃描樣品表面的尖細探針的微觀懸臂。這種懸臂大小在數十至數百微米，通常由矽或者氮化矽構成，其上載有探針，探針之尖端的曲率半徑則在奈米量級。當探針被放置到樣品表面附近的地方時，懸臂上的探針頭會因為受到樣品表面的力而遵從虎克定律彎曲偏移。在不同的情況下，這種被AFM測量到的力可能是機械接觸力、靜電力、磁力等等。

通常，偏移會由射在微懸臂上的雷射束反射至光敏二極體陣列而測量到，較薄之懸臂表面常鍍上反光材質（如鋁）以增強其反射。其掃描方式分接觸式、非接觸式以及輕敲式三種，實驗中為防止刮傷樣品，使用輕敲模式調查樣品表面的形貌

#### 2-4-2 拉曼光譜以及光致光光譜

使用共焦拉曼顯微鏡光譜儀 (NT-MDT) 進行拉曼光譜以及光致光光譜的量測，雷射波長使用 533 nm 以及 473 nm 的光源，並在量測前先以  $\text{Si } 520\text{cm}^{-1}$  進行校正。

拉曼光譜學是用來研究晶格及分子的振動模式、旋轉模式和在一系統裡的其他低頻模式的一種分光技術。拉曼散射為一非彈性散射，通常用來做激發的雷射光範圍為可見光、近紅外光或者在近紫外光範圍附近。雷射光與系統聲子做交互作用，導致最後光子能量增加或減少，而由這些能量的變化可得知聲子模式。

光致光現象只要來自於間接能隙與直接能隙的差異。半導體材料的導帶底部和價電帶頂端在能量-動量座標上可能會處在不同的動量值(k)，稱做間接能隙 (in-direct bandgap material)，例如矽 (silicon) 或是鍺 (germanium)。如果某種材料的導帶底部和價帶頂端有相同的 k 值，直接能隙材料 (direct bandgap material)，最常見的例子是砷化鎵 (GaAs)。電子在直接能隙材料的價帶與導帶的躍遷不涉及晶格動量的改變，因此具有極高的發光的效率，如圖 2-5 分別為直接能隙(GaAs)與間接能隙(Si)的能帶結構示意圖。<sup>[83]</sup>

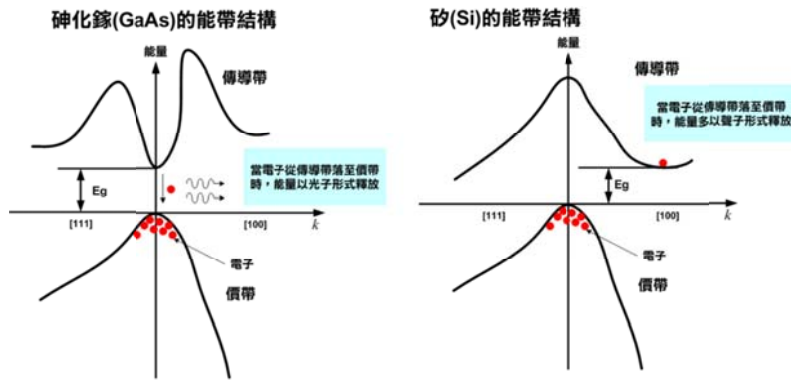


圖 2-5 直接能隙(GaAs)與間接能隙(Si)的能帶結構示意圖

### 2-4-3 XPS X-ray 光電子能譜

在實驗上使用 X 光電子能譜儀鑑定化學組態(Phi V5000)，使用 Al K $\alpha$  作為 X-ray 的來源，並使用 C 1s 波峰進行能量校正消除分析過程中電荷累積問題。

XPS 的原理是用 X 射線去輻射樣品，使原子或分子的內層電子或價電子受激發射出來。被光子激發出來的電子稱為光電子。可以測量光電子的能量，以光電子的動能/束縛能 binding energy, ( $E_b = h\nu$  光能量 -  $E_k$  動能 -  $w$  功函數) 為橫坐標，相對強度為縱坐標可做出光電子能譜圖。從而獲得試樣有關信息。實驗上利用 XPS 能譜辨別樣品的分子組態以及化學價數。

### 2-4-4 穿透式電子顯微鏡

使用場發式電子顯微鏡 JEOL JEL-2100F，加速電壓為 200 kV，點對點的解析度為 0.19 nm，並裝有 X 光能譜散佈分析儀 EDS 用於擷取樣品的微結構以及化學組態等資訊。使用具孔洞碳膜的銅網刮下合成好的二硫化鉬進行 TEM 樣品的製備。因為二硫化鉬與基板 SiO<sub>2</sub> 間只有凡德瓦力存在，二硫化鉬可輕易的轉移到銅網上。

穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy，縮寫TEM)，是把經加速和聚集的電子束投射到非常薄的樣品上，電子與樣品中的原子碰撞而改變方向，從而產生立體角散射。散射角的大小與樣品的密度、厚度相關，因此可以形成明



暗不同的影像，影像將在放大、聚焦後在成像器件上顯示出來。實驗上利用TEM觀察樣品的表面形貌以及組成分布。另外，在TEM儀器內部分會加裝電子能量損失譜儀<sup>[84]</sup>，利用非彈性散射電子所減損的特定能量以分析材料內組成元素與鍵結訊息，一般能量損失譜分為如下三個部份。

1. 零損失峰(Zero-Loss Peak) 零損失峰，由完全未與樣品作用的直射電子，以及雖有碰撞但卻未損失能量的彈性碰撞電子所組成，用於校正及樣品厚度計算
2. 電漿損失峰(Plasmon Loss Peak)，入射電子與樣品作用的價電子或導電電子作用而引起能帶中電子的集體運動，損失之能量大約是 10~50eV 之間。電漿損失峰一般可作為樣品厚度的計算
3. 核損失峰(Core Loss Peak)，入射電子可以擊掉內層電子而損失特徵的游離能，一般都是 50eV 以上，可依圖譜得到定性定量分析。可藉由游離能大小與特徵邊緣(characteristic edges)判斷元素的化學組成。平面解析度可達到 1 nm。<sup>[85]</sup> 此碩士工作主要使用核損失峰進行樣品元素空間分布的鑑定。

## 2-5 電性元件製作

對於已形成在矽基板上的 BCN 奈米薄片，或大面積二硫化鉬，使用 200 mesh 的銅網作為遮蓋，以此定義出電極區域後，蒸鍍上金屬電極(Au/Cr = 50 nm/3 nm thick)。汲極與源極間的通道的長度為 20  $\mu\text{m}$ 。使用吉時利半導體分析儀 4200-SCS，搭配三極式探針座，常溫常壓量測 BCN 奈米薄片以及大面積二硫化鉬的電性行為。並於一低溫恆溫器內進行 BCN 薄膜導電行為與溫度的相對關係。並於  $10^{-6}$  Torr 的真空櫃內以四點探針以及 Lakeshore resistance bridge 電阻量測儀測量阻值。

### 第3章 硼氮碳奈米薄片的鑑定

#### 3-1性質鑑定

##### 3-1-1 GO 奈米薄片以及硼氮碳奈米薄片層數的鑑定。

圖3-1(a)為 GO 在矽基板上的 AFM 影像，插圖為 GO 奈米薄片的常見厚度為 1 奈米，由文獻可知其為單層的 GO 奈米薄片<sup>[25]</sup>。除此之外，GO 奈米薄片的縱向寬度範圍在 1 至 40  $\mu\text{m}$ 。這些 GO 奈米薄片是作為硼氮原子取代碳原子的模板。硼氮原子摻雜反應完成後會於基板上沉積  $\text{B}_2\text{O}_3$  固體，藉由熱水溶解 $\text{B}_2\text{O}_3$ 後，BCN奈米薄片的AFM影像如圖3-1(b)為進行硼氮原子摻雜過後 BCN 奈米薄片的AFM影像。

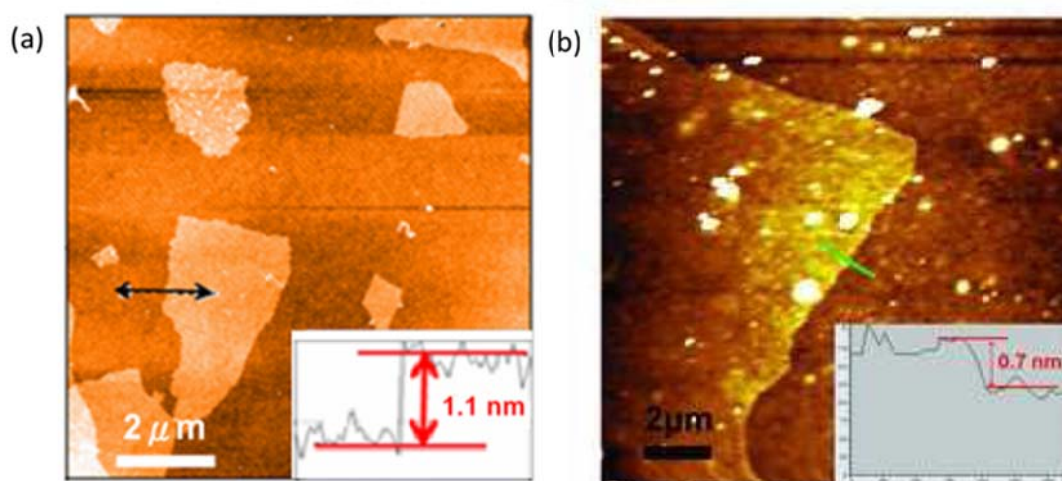


圖 3-1 (a)實驗上合成之 氧化石墨烯原子力顯微鏡影像 (b) 摻雜硼氮原子後硼氮碳奈米薄片的原子力顯微影像。

##### 3-1-2 硼氮碳奈米薄片組成鑑定

圖3-2為 900 $^{\circ}\text{C}$  下製備的 BCN 樣品其硼、氮、碳個原子的 X射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy XPS)。

如圖3-2(a)硼原子的 1s 波峰由 190.8 與 190.0 eV 這兩個波峰擬合(fitting)而成，其中位於 190.8 eV 的主要波峰位置接近於化學氣相沉積法所合成的氮化

硼奈米薄片的硼譜波峰位置  $190.75 \text{ eV}$ <sup>15</sup>。除此之外，在  $190.0 \text{ eV}$  具有較低束縛能的波峰為硼與碳鍵結 (B-C) 所造成。因為碳原子與氮原子相比，有較低的電負度。此結果非常符合文獻中 BCN 奈米管其 XPS 的研究<sup>[86]</sup>。

而圖3-2(b)中，氮原子的  $1s$  波峰可被擬合為  $397.9$  與  $398.8 \text{ eV}$  這兩個波峰。其中  $397.9 \text{ eV}$  對應為硼原子鍵結的氮原子環境，而  $398.8 \text{ eV}$  對應與碳原子鍵結的氮原子環境。<sup>[86]</sup> 根據硼與氮原子的  $1s$  圖譜的主要波峰，可推測硼與氮原子的組態主要由硼氮鍵結所造成，在薄膜中有 h-BN 區域的存在。

圖3-2(c)，碳原子的  $1s$  圖譜位在  $284.3 \text{ eV}$ ，呈現一寬闊波峰。碳原子的  $1s$  圖譜可反摺積為  $283.9$ ， $284.6$ ， $285.9$  與  $286.3 \text{ eV}$  等四個波峰。位於  $284.6 \text{ eV}$  的主要波峰位置與石墨烯的波峰相近，為  $sp^2$  的碳原子的組成，因為在樣品中具有石墨烯區域的存在。位於較高束縛能的肩峰 ( $285.9 \text{ eV}$ ) 是由於 C-N 鍵結所造成；而位於較低束縛能的另一肩峰 ( $284.6 \text{ eV}$ ) 是由於 C-B 鍵結所產生<sup>[86]</sup>。位於最高束縛能的波峰 ( $286.3 \text{ eV}$ ) 則是源於 GO 奈米薄片中，C-O 鍵結的貢獻<sup>[82]</sup>。

若與 GO 奈米薄片碳原子  $1s$  能譜相比較，如圖3-2(d)，BCN 奈米薄片中 C-O 鍵結的強度遠遠小於 GO 奈米薄片，可知 GO 奈米薄片在進行硼、氮原子摻雜之後，會移除大部分的含氧官能團。綜合以上 XPS 能譜的結果可知此反應成功地在 GO 奈米薄片上摻雜硼、氮原子，並且移除 GO 奈米薄片上，不需要的含氧官能團。

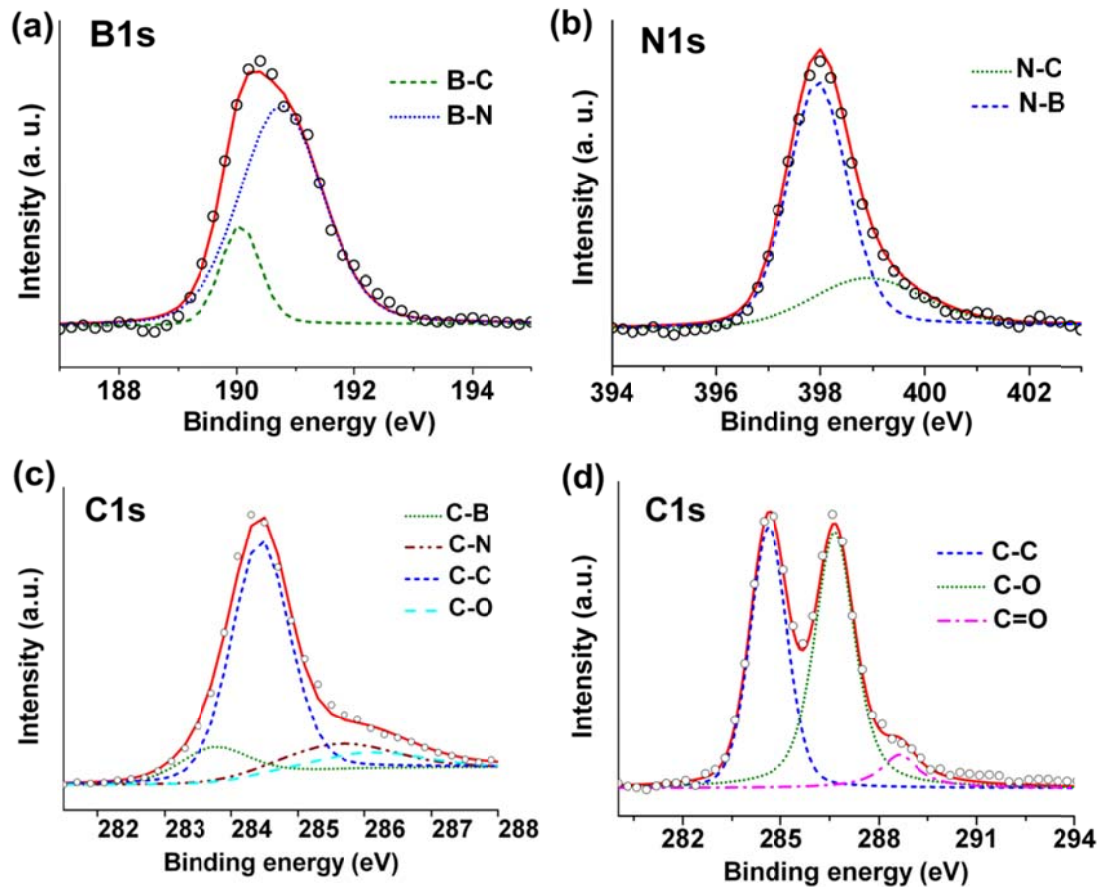


圖 3-2 (a) (b) (c) 為 900°C 下製備的 BCN 樣品其硼、氮、碳個原子的 XPS 能譜(a)硼譜(b)氮譜 (c)碳譜 (d)為氧化石墨烯的碳譜

除此之外，為了看出溫度效應，將反應溫度從 900 °C 提升至 1000 與 1100 °C，粗略地以積分面積比比較各個原子的相對含量，其結果如圖 3-3。其中 B/C 比值以 B1s 與 C1s 進行計算，從 0.6 提升至 1.2；同時，計算 N1s 與 C1s 波峰面積比值，N/C 比值從 0.5 提升至 1.1。由 B/C 與 N/C 比值的增加，可推測反應溫度的增加，會導致 BCN 奈米薄片硼、氮原子含量的增加。

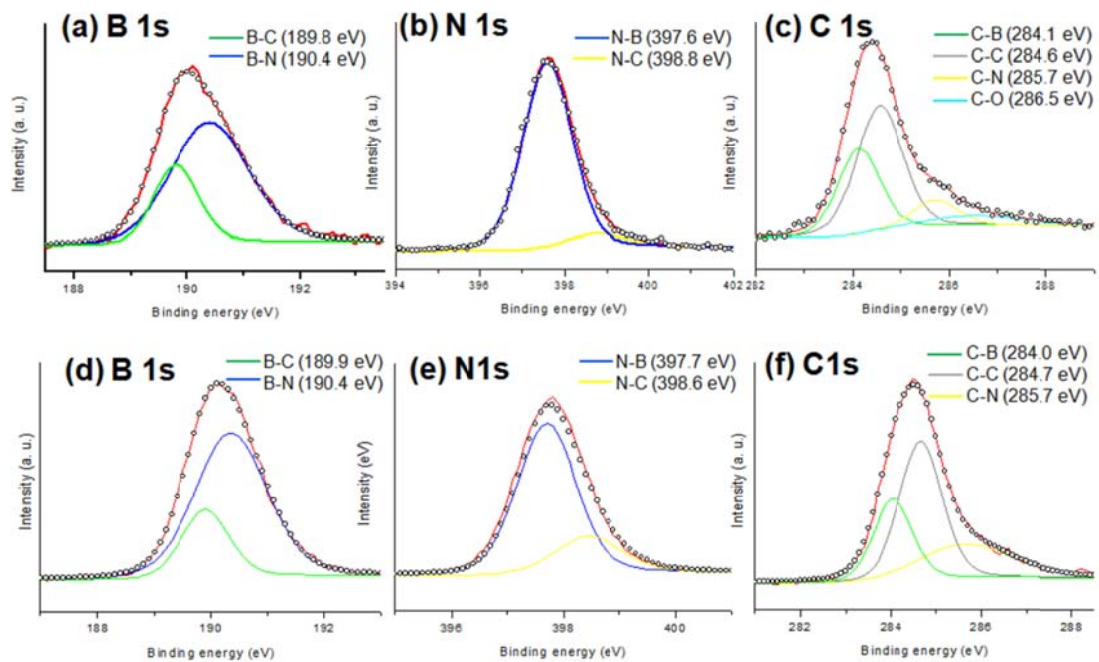


圖 3-3 (a) (b) (c) 為 1000°C 下製備的 BCN 樣品其硼、氮、碳個原子的 XPS 能譜(a)硼譜(b)氮譜(c)碳譜 (d)(e)(f)為 1100°C 之 XPS 能譜

表格 3-1 900 與 1000、1100 °C 硼/碳、氮/碳面積比值。

Synthesis temperature [°C]	Atomic ratio B:C:N
900	0.6:1.0:0.5
1000	1.2:1.0:1.1
1100	1.2:1.0:1.3

為了進一步確認  $B_2O_3$  的角色，GO 奈米薄片在不添加  $B_2O_3$  的情形下，加熱至 900 °C，並通入氮氣。其 XPS 的結果如 圖3-4，僅可偵測到氮與碳元素的訊號。樣品中缺少硼原子的訊號可看出對於合成 BCN 奈米薄片， $B_2O_3$  的使用是必須的。

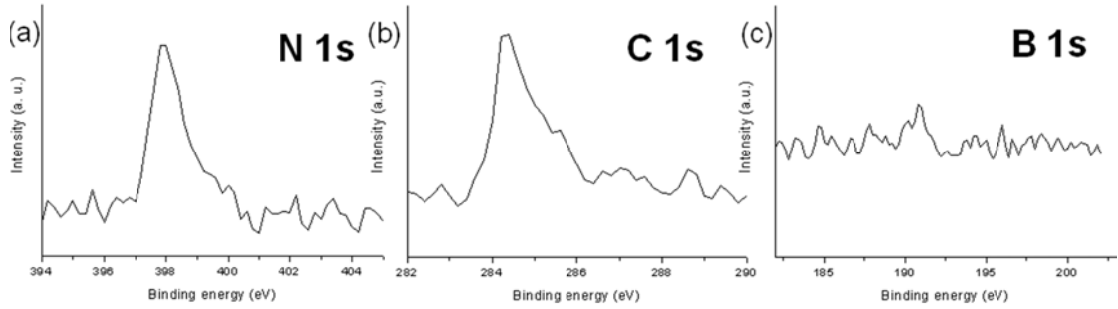
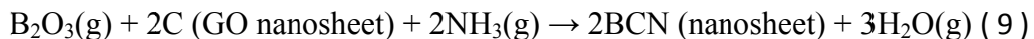


圖 3-4 GO 奈米薄片在不添加  $B_2O_3$  的情形下，加熱至  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ，並通入氮氣，其 XPS 結果

根據先前文獻對於石墨烯摻雜氮原子的 XPS 研究，在圖 3-4(a) 中位於  $398.0\text{ eV}$  的  $N1s$  波峰可視為吡啶環上的氮原子。另外，值得注意的是 GO 奈米薄片單純在氮氣下加熱有明顯的還原效應。如圖 3-4(b) 在氮氣下加熱的 GO 樣品其  $C1s$  圖譜在較高束縛能端（從  $286.0$  至  $288.0\text{ eV}$ ）的訊號和 GO 奈米薄片相比訊號（如圖 3-2(d)）較少，意指在氮氣下加熱可移除含氧官能團以及  $sp^3$  的碳原子。除此之外，位於  $284.3\text{ eV}$  的  $C1s$  的  $sp^2$  波峰，峰形並非具有固定寬度的單一對稱波峰，變成向較高束縛能拓寬的非對稱性波峰。此結果可視為在奈米薄片產生 C-N 鍵結的結構。根據文獻報導，GO 在氮氣下加熱會同時導致氮原子的摻雜以及 GO 樣品的還原，此結果和文獻報導相當符合。<sup>[87]</sup>

於本實驗中氮氣的使用有助於降低成功摻雜 BN 原子的所需溫度。若使用氮氣進行摻雜實驗，成功摻雜 BN 原子的最低需要溫度為  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ，其 XPS 的結果如圖 3-5 所示；相反的，如果在反應系統中引入氮氣，則可降低摻雜成功的有效溫度至  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 。在氮氣的環境下，BCN 奈米薄片的形成可由式(9)表示；





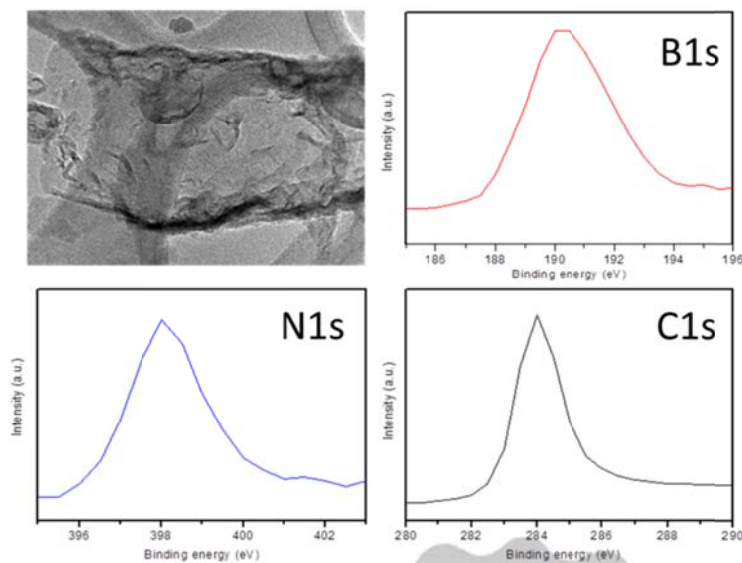


圖 3-5 反應溫度為 1500 °C 合成之硼碳氮奈米薄片與其 XPS 結果

### 3-1-3 硼氮原子於硼氮碳奈米薄片的分布調查

圖 3-6 為反應溫度 900 °C BCN 樣品的電子能量損失光譜(EELS)，其顯示個元素於樣品中的分布情況。此 EELS 結果可佐證硼氮原子確實有摻雜進入 BCN 奈米薄片。在奈米薄片中，硼與氮原子可在同一區域偵測到訊號，但是同一區域的碳原子訊號相對較少。在考慮 XPS 的結果之後，結論是在此石墨烯奈米薄片中，硼與氮原子形成六方氮化硼區塊並亂數分布其中。圖 3-6 b 為 BCN 奈米薄片的 EELS 能譜(取自於圖 3-6 a 中星星標記)。位於 188、284、398 eV 分別為硼、碳、氮各個原子的 K 殼層能量損失。由硼、氮、碳各原子  $\pi^*$  與  $\sigma^*$  反鍵結軌域呈現尖銳的波峰，可看出在 BCN 奈米薄片之中，硼、氮、碳各原子皆為  $sp^2$  混成。

除此之外，實驗上再以高解析穿透式顯微鏡 (HRTEM) 調查氮化硼區塊的大小。圖 3-7(a) (b) 分別為 900 與 1000 °C 合成之硼碳氮奈米薄片 HRTEM 影像，900°C 之 BCN 樣品其氮化硼區塊的縱向寬度範圍從 4 至 10 奈米長，而 1000 °C 之 BCN 樣品最大區塊寬度可達 30 奈米。

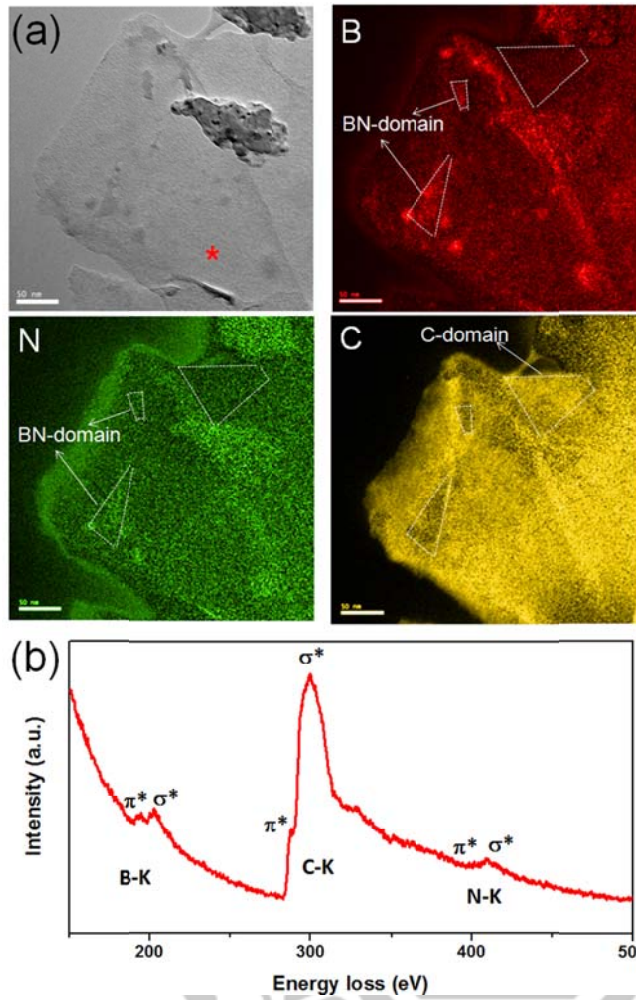


圖 3-6(a) 為反應溫度 900 °C BCN 樣品的電子能損譜能量 (EELS) 元素映射影像。(b) 為 BCN 奈米薄片的 EELS 能譜(取自於圖 3-6(a)中星星標記)

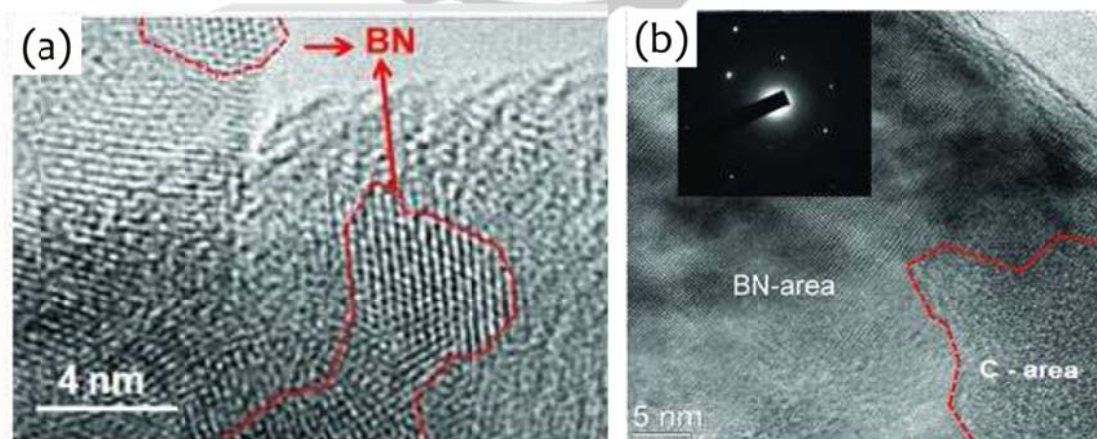


圖 3-7(a) 900 °C 合成之 BCN 樣品 HRTEM 影像，黑線區域內為氮化硼區塊 (b) 1000 °C 合成之 BCN 樣品 HRTEM 影像，其中插圖為氮化硼區塊的選區繞射影像



## 3-2 光學鑑定

### 3-2-1 硼氮碳奈米薄片之缺陷調查---拉曼光譜

實驗上使用拉曼光譜對硼氮碳奈米薄片進行缺陷調查，並使用 GO、900 °C 還原之RGO以及 900 °C 合成之硼氮碳奈米薄片之拉曼光譜進行比較如 圖3-8。

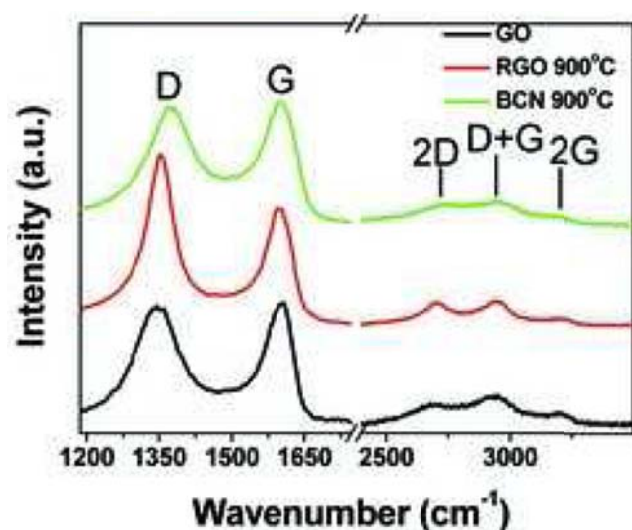


圖 3-8 BCN 900°C、RGO 900°C 以及 GO 之拉曼光譜。

位於 1368 以及 1589  $\text{cm}^{-1}$  的波峰分別對應到石墨物種常用來討論的D、G band，其中 G band 是由  $\text{sp}^2$  碳原子在平面間進行伸張所造成；而 D band 則與晶格間的形變有關<sup>[88]</sup>。除此之外，位於 2950  $\text{cm}^{-1}$  與 3200  $\text{cm}^{-1}$  的波峰分別由 D+G與 2G 的振動模式所造成。D+G 由石墨烯亂序晶格排列造成，而 2G 由 G band 的泛音所形成。但對於鑑定石墨烯的品質時，則使用2D波峰進行鑑別。

BCN 樣品與 rGO 樣品相比，具有較低的 2D/G 比值，較寬的2D 波峰，可知 BCN 樣品具有較高的亂序排列<sup>[89]</sup>。再藉由 BCN 與 RGO 樣品 2D 波峰位置的偏移（RGO 2714  $\text{cm}^{-1}$  to BCN 2724  $\text{cm}^{-1}$ ）推知由 石墨烯中的氮化硼區塊導致區塊邊界以及亂度的增加。

### 3-2-2 硼碳氮奈米薄片光學能隙的鑑定

先前的理論計算認為  $B_xC_yN_z$  奈米薄片的電子態結構介於石墨烯與單層六方氮化硼之間。除此之外  $B_xC_yN_z$  化合物的能隙可藉由改變原子組態與組成來調整。在此論文研究中，使用 UV 吸收光譜儀調查 BCN 樣品的光學能隙，並以 Tauc's formulation<sup>[32, 90]</sup> 計算出光學能隙。

圖3-9(a) 實線為 GO 的UV光譜，位於 243 nm 的波峰由  $\pi$  電子雲所造成<sup>[89]</sup>，虛線為GO 900 °C 氮氣還原的UV光譜，其波峰位置位移至 272 nm，由於回復石墨烯共軛系統所造成<sup>[91]</sup>。此結果應證 XPS 光譜上的還原效應。文獻上以聯胺與氨水對 GO 進行水熱還原反應的UV吸收光譜也具有相同的結果<sup>[92]</sup>。

文獻中以 CVD 合成法制備的 BN 奈米薄片只在 200 nm 附近有吸收，其光學能隙約為 5.56 至 5.92 eV<sup>[56-57]</sup>。相反的氧化石墨烯或者氮摻雜石墨烯位於 241 nm 以及 270 nm 呈現為一廣闊吸收帶。相對於以上樣品，BCN奈米薄片由兩個吸收波峰所組成，如圖3-9(b)(c) 之插圖，再藉由以  $\varepsilon^{1/2}/\lambda$  對  $1/\lambda$  作圖，求出 BCN 樣品在不同合成溫度下的光學能隙。

值得注意的是，此兩種 BCN 樣品皆會有兩個線性區，意指 BCN 樣品會有兩種吸收的區域。就是說在此奈米薄片中，石墨烯與氮化硼的區塊是共存的。線性區與 x 軸的交點為光學能隙的波長，可藉由此計算光學能隙。在 900 °C 下製備的 BCN 樣品第一吸收線性區可對應至 5.85 eV 的光學能隙，主要由薄膜中的氮化硼區塊造成。當增加石墨烯中氮化硼的摻雜濃度（於 1000 °C 下製備的 BCN 樣品。）其值降低至 4.92 eV，可能是碳原子摻雜效應所造成<sup>[20]</sup>。

另一方面，900 與 1000 °C 製備的 BCN 樣品其第二吸收峰分別對應至 1.24 eV 與 1.36 eV 的光學能隙。由此實驗可看出，於 BCN樣品中提高氮化硼的摻雜濃度能夠有效地增加石墨烯的能隙，此與文獻中CVD方法製備的BCN奈米薄片結果一致。

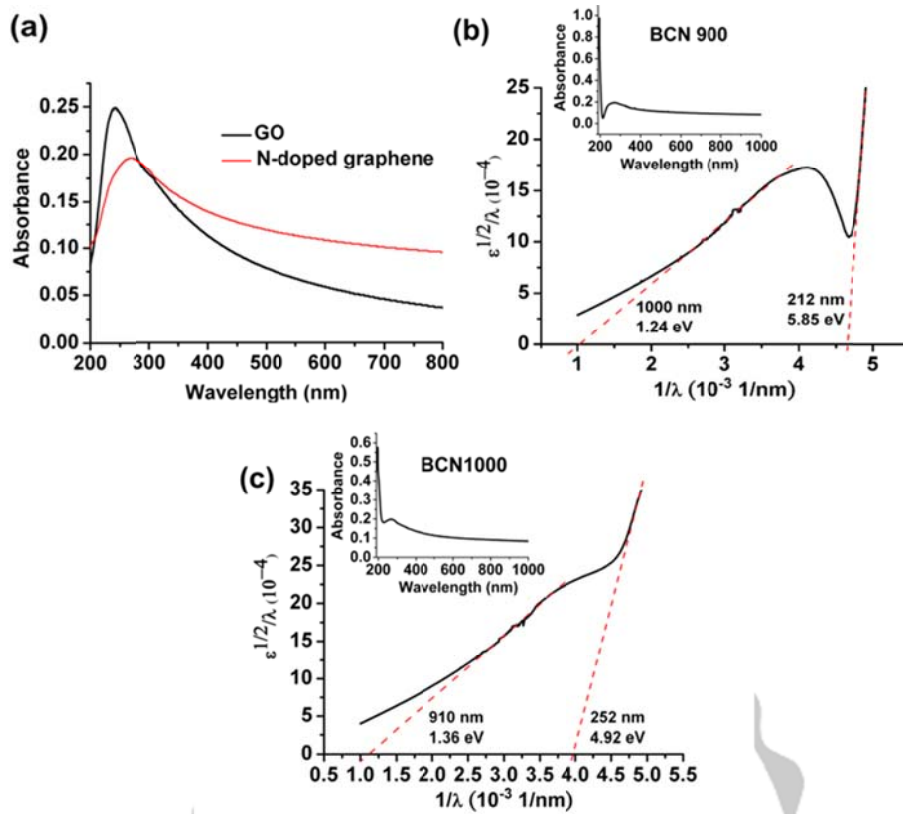


圖 3-9 (a)GO 奈米薄片的UV 光譜(黑線)與氮氣還原後的UV光譜(紅線) (b)(c)BCN 樣品測得UV 後已  $\epsilon^{1/2}/\lambda$  對  $1/\lambda$  作圖(差圖為UV光譜)(b)、(c)依次為 900 °C 與 1000 °C

### 3-3 硼氮碳奈米薄片之場效電晶體的性能調查

為了瞭解硼氮碳奈米薄片的電子特性，將 BCN 樣品做成場效電晶體，對附著在 SiO<sub>2</sub>/Si 基板上的 BCN 樣品蒸鍍上 Au 電極，進行以底部矽層為閘極的場效電晶體量測。圖 3-10 (a) 為 900 °C 下 BCN 樣品的轉移曲線 (汲極電流 v.s. 閘極電壓)。此 BCN 樣品具有雙載子電性傳輸行為，此點與 CVD 合成法的 BCN 奈米薄片類似。此元件的場效電洞遷移率約為 1.07 cm<sup>2</sup>/Vs。遷移率的計算方式：

$$\mu = (L/WC_{ox}V_d)(\Delta I_d/\Delta V_g),$$

其中  $\Delta I_d/\Delta V_g$  為轉移曲線的斜率，L 與 W 分別為通道的長度與寬度，C<sub>ox</sub> 為閘極電容。

圖 3-10 (b) 為不同條件下 BCN 樣品的遷移率資料。與還原石墨烯奈米薄片相比，其統計結果可明顯的看出引入氮、硼原子或者摻雜 BN 區塊會降低遷移率，此點可由氮原子雜質或者是氮化硼與石墨烯邊界所造成的電子散射來解釋。

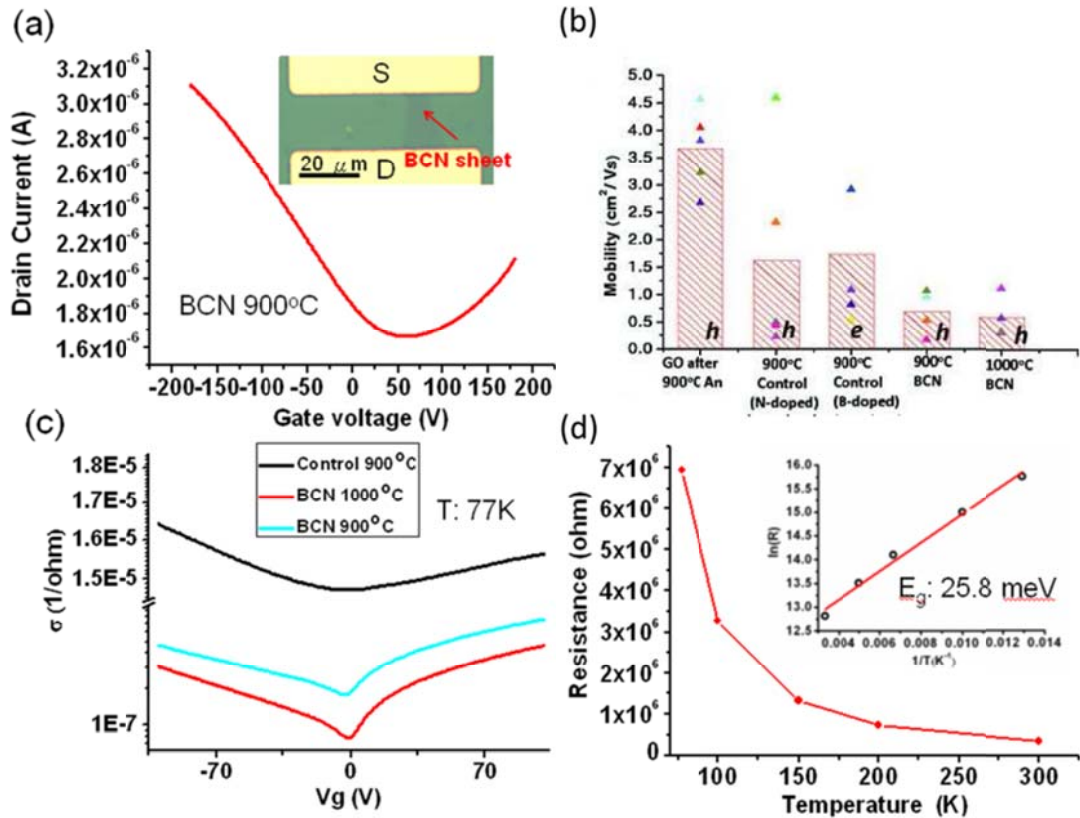


圖 3-10 (a)為900 °C 合成之硼氮碳奈米薄片之電性轉移曲線 (b) 在不同合成條件下載子遷移率的統計數據 An 代表將氧化石墨烯在 H<sub>2</sub>/ Ar 氣體下加熱至 900 °C 的還原反應 (c) 在77k 下硼氮碳奈米薄片其電導率隨著閘極電壓改變的變化。(d) 硼氮碳奈米薄片(1000 °C)隨著溫度降低，其電阻的變化，其中橫軸為  $\ln(R)$ ，縱軸為  $T^{-1}$ (溫度範圍從 77 至 300 k)。

圖 3-10 (c)為真空低溫下( 77k ) 摻雜氮原子石墨烯以及 BCN 元件的轉移曲線， BCN 元件的開關電流比 ( on-off ratio ) 為 5.8，高於摻雜氮原子石墨烯 (1.1)。除此之外，圖 3-10 (d) 為 BCN 樣品與溫度相關的電性傳輸量測。從 300 k 降溫至 77 k 其阻值提升了 18 倍，指出製備的BCN 樣品具有典型的半導體行為。

再藉由  $R(T) \propto \exp(E_g/k_B T)$  此一關係式，其中  $E_g$  為能隙，  $k_B$  為波茲曼常數，以  $\ln(R)$  對  $1/T$  作圖，其斜率為  $E_g/k_B$ ，求出能隙值約為 25.8 meV，圖3-11 中有更多 BCN 元件量測的結果，此 BCN 元件的測量能隙與文獻上藉由 CVD

合成的BCN 薄膜 (18 meV)相當接近<sup>[20]</sup>。此結果證明摻雜反應確實可以打開並調整石墨烯的能隙大小，此點對於石墨烯的光電應用非常重要。

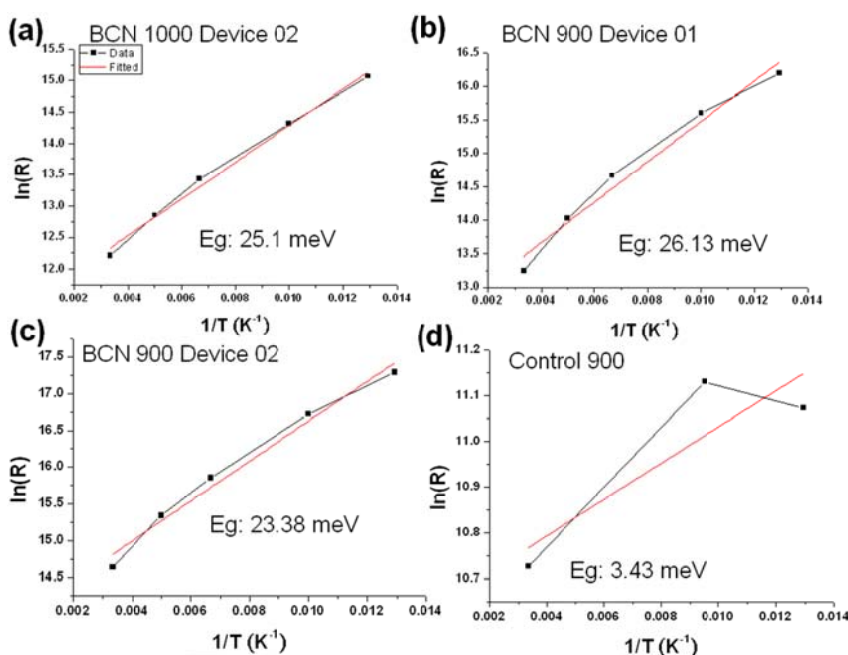


圖 3-11 不同條件的 硼碳氮樣品其與溫度相關的電性量測；其中紅色的擬合曲線根據  $R(T) \propto \exp(E_g/k_B T)$  其中  $E_g$  為能隙大小， $k_B$  為 波茲曼常數，由此方式求得的能隙值列於圖上

### 3-4 結論

此實驗成功的在 GO 奈米薄片中，藉由硼與氮原子對石墨烯中的碳原子進行部分取代，摻雜 BN。根據 XPS 的資料，BN 摻雜的濃度會隨著反應溫度的增加而升高。除此之外，發現在摻雜碳化硼的實驗中，氣態氨氣的使用有助於降低反應溫度。與 GO 以及 RGO 相比，BCN 樣品的拉曼光譜顯示由於BN 區塊的引入導致亂度的增加。並由不同摻雜濃度 BCN 薄膜的 UV 光譜證實 BN 摻雜石墨烯的光學能隙與 BN 摻雜濃度有關，最後再藉由電性調查發現硼、氮原子或者 BN 區塊的摻雜造成載子遷移率的下降，並計算出 BCN 樣品的電性能隙  $\approx 25.8$  meV。此合成方式與文獻相比，可直接在矽基板上成長BCN 奈米薄片，並且可直接藉由 GO 粉末進行 BCN 奈米薄片的大量合成。



## 第4章 Boron nitride 奈米薄片結果與鑑定

### 4-1 反應溫度與時間對於六方氮化硼粒徑與寬度的影響。

利用原子力顯微鏡對於所合成之六方氮化硼的粒徑與高度進行鑑定。如圖 4-1(a)、(b)、(c) 依序為 150°C 持溫1小時、250°C 持溫1小時、250°C 持溫3小時 典型的原子力顯微鏡影像。為了瞭解溫度與反應時間對氮化硼高度以及寬度的影響，實驗上以原子力顯微鏡進行高度與寬度的統計，其統計結果如 圖4-2，150°C-1hr 的平均高度與寬度分別為 3.7 nm ( 11 layers)、156.9 nm、250°C-1hr 的平均高度與寬度為 3.1 nm ( 9 layers)、124.8 nm，250°C-3hr 平均高度與寬度分別為 2.1 nm ( 6 layers )、95.0nm，可看出隨著溫度及時間的增加，奈米薄片的高度及寬度有下降趨勢。證實六方氮化硼粉末藉由雙氧水進行水熱反應具有降低層數，造成剝離的效果。

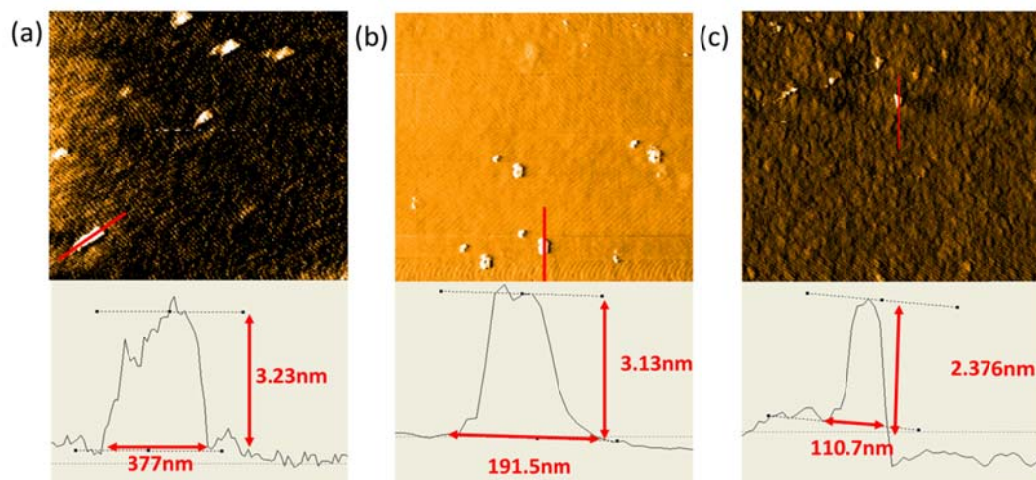


圖 4-1 (a)、(b)、(c) 依序為 150-1hr、250-1hr、250-3hr 典型的原子力顯微鏡影像

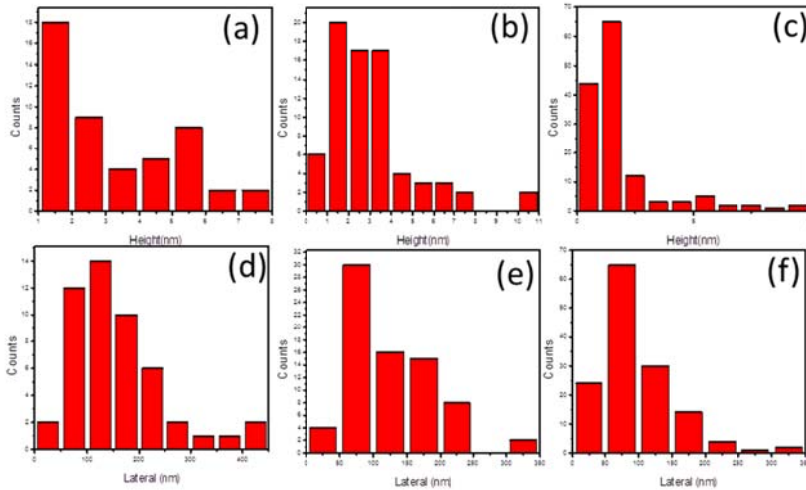


圖 4-2 (a) (b) (c) 分別為 150-1hr、250-1hr、250-3hr 的高度統計結果；(d) (e) (f) 分別為 150-1hr、250-1hr、250-3hr 縱向寬度的統計結果

#### 4-2 反應條件對於氮化硼 OH 官能團濃度的影響---XPS 化學組態調查。

在反應的過程中，預期雙氧水會在六方氮化硼上修飾上 OH 官能基<sup>[54]</sup>，藉由震盪後，應可形成分散性良好之奈米薄片水溶液，其可能的反應機制如圖 4-3。

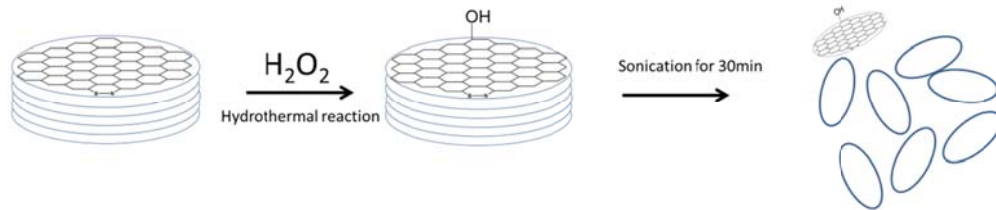


圖 4-3 氮化硼分子與雙氧水反應示意圖

圖 4-4 依序為 150-1hr、250-1hr、250-3hr、250-21hr 震盪離心後之上清液，並各取 40ml 蒸乾溶液，每毫升各分散 0.01、0.03、0.04、0.05 毫克。很明顯地，溶液中分散的 BN 濃度隨反應時間拉長或溫度提高而增加，其現象很可能歸因於 BN 薄片上之 OH 官能團增加所導致。



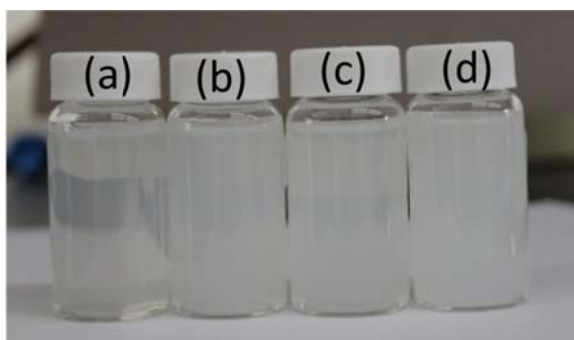


圖 4-4 (a)(b)(c)(d) 依序為 150-1hr、250-1hr、250-3hr、250-21hr 震盪過後水溶液影像。

為了驗證 OH 官能團於 BN 奈米薄片上的修飾濃度增加而促進其溶液分散性的假設，我們對樣品進行 X-ray 光電子能譜的鑑定。如圖 4-5，(a)-(e)與(f)-(j)依序為 未反應 BN、150-1hr、250-1hr、250-3hr、250-21hr 之硼譜與氮譜。硼原子的 1s 波峰由 190.3 與 191.1 eV 這兩個波峰擬合(fitting)而成，其中位於 190.3 eV 的波峰位置相近於文獻中的 B-N 鍵結組態<sup>[54]</sup>，而位於 191.1 eV 的側峰預期由 B-O 鍵結所造成。而氮原子的 1s 波峰由 397.9 eV 與 399.4 eV 擬合而成，位於 397.9 eV 波峰位置相近於文獻中的 N-B 鍵結，而位於 399.4 eV 的側峰由 N-H 鍵結所造成。為了確定樣品中是否有 N-H 鍵的生成，實驗上加入 Ninhydrin 進行簡單的實驗鑑定，反應式如圖 4-6 (a)，若樣品中存在一級胺基，將產生藍紫色的顏色變化。其結果如圖 4-6 (b)，當氮化硼樣品加入 Ninhydrin 並加熱，樣品呈紫色反應，證實反應過程中將產生裸露的一級胺基 B-N-H，此結果與 XPS 能譜擬合的結果相一致。

若比較 B-O/B-N 波峰面積比，發現未反應 BN(BN-sigma)、150-1hr、250-1hr、250-3hr、250-21hr 此四種樣品面積比例依次為 0.0355、0.0541、0.0607、0.0624、0.1024。此結果建議隨著反應時間以及溫度的增加，B-O 鍵結的濃度也呈上升的趨勢。表 4-1 整理各種反應條件 B-O 鍵結與 N-H 鍵結增加比例

隨後利用 UV 光譜儀進行濃度增加的驗證，結果如圖 4-7。其中 204 nm 為六方氮化硼最高的吸收波峰。並利用此波長的吸收值初步進行分散性的驗證，150-1hr、250-1hr、250-3hr、250-21hr 各個反應條件的吸收值依序為 0.425、0.851、

1.379、1.947(a.u.)，若根據 Beer's law，吸收度正比於濃度，則發現隨著濃度與時間的增加，溶液分散性值有明顯的上升，

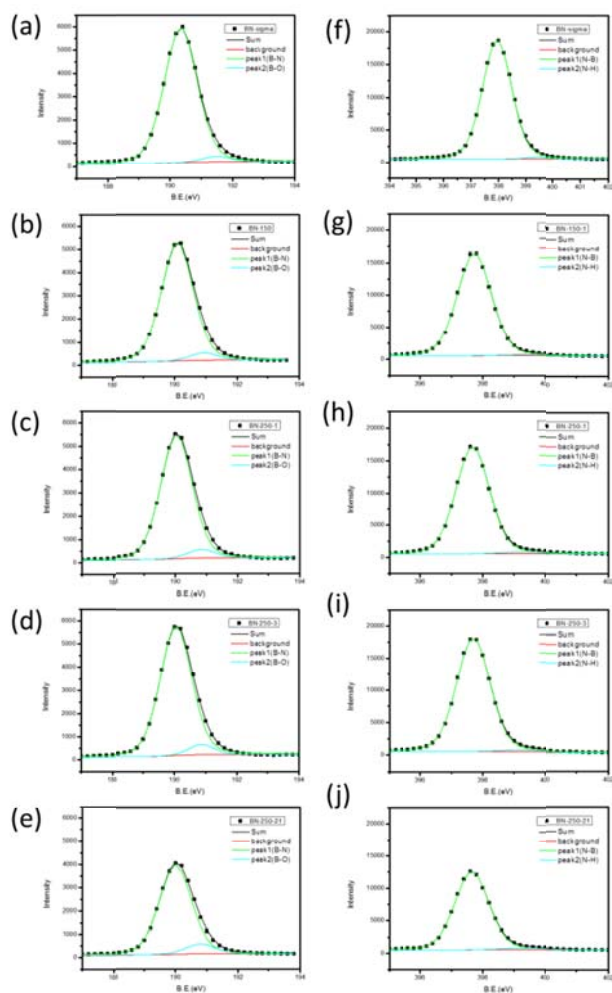


圖 4-5 (a)-(e)與(f)-(j)依序為 未反應 BN(BN-sigma)、150-1hr、250-1hr、250-3hr、250-21hr 之硼譜與氮譜。

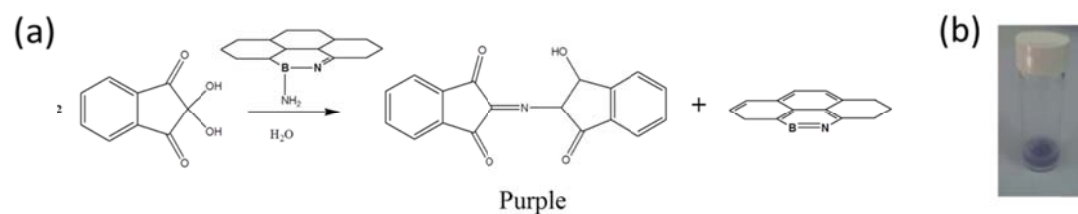


圖 4-6 (a)Ninhydrin 胺基檢驗反應式。(b) 氮化硼樣品加入 Ninhydrin 加熱後之顏色反應。

表格 4-1 各種反應條件 B-O 鍵結與 N-H 鍵結增加比例

Boron	波峰差距	(B-O)/(B-N)	Nitrogen	波峰差距	(N-H)/(N-B)
a-sigmabn	0.81	0.0355	a-sigmabn	1.48	0.0119
b-150-1	0.84	0.0541	b-150-1	1.66	0.0117
c-250-1	0.8	0.0607	c-250-1	1.56	0.0181
d-250-3	0.81	0.0624	d-250-3	1.49	0.0175
f-250-21	0.8	0.1024	f-250-21	1.66	0.0270

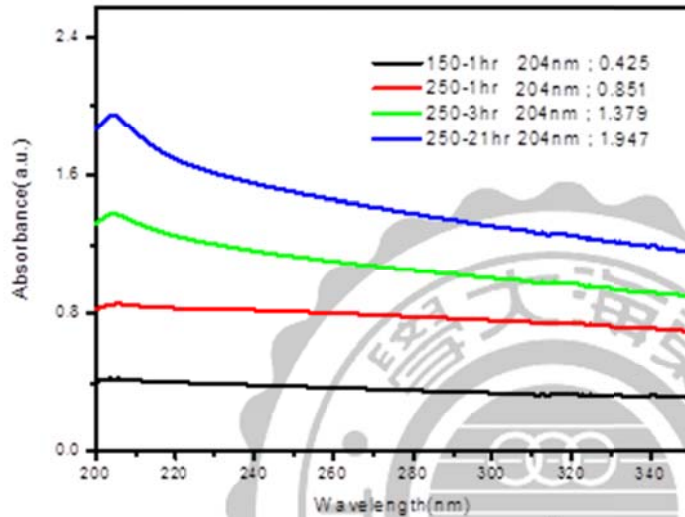


圖 4-7 150-1hr、250-1hr、250-3hr、250-21hr 之 UV 吸收光譜圖。

所以藉由 UV 光譜儀的量測，XPS 對化學鍵結的鑑定，可知反應溫度與反應時間確實會影響 BN 薄片上 OH 官能團的修飾濃度，並改善氮化硼薄片的分散性。

#### 4-3 氮化硼奈米薄片的應用---染料分子的吸脫附實驗

根據先前文獻報導，氮化硼奈米管表面能藉由  $\pi$ - $\pi$  交互作用力對染料分子 PTAS(perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid tetrapotassium salt) 進行吸附。於此，我們利用氮化硼奈米薄片對 PTAS 進行吸附實驗並藉由 UV 光譜儀以及螢光光譜儀證實氮化硼奈米薄片對 PTAS 的吸附作用。

如圖 4-8(a)所示，PTAS 分子於 437 nm 與 466 nm 處呈現兩吸收波峰。當 BN 奈米薄片吸附 PTAS，因為 BN 與 PTAS 分子之間強烈的  $\pi$ - $\pi$  交互作用力，

造成發色團分子吸收的紅位移，如圖 4-8(a)，其波峰位移至 508nm 以及 554nm。文獻上以理論計算進行波峰位移的佐證，此為 BN 薄片與 PTAS 分子間電子轉移造成的波長位移<sup>[88]</sup>。實驗上也觀察到螢光光譜的改變，PTAS 分子接受 365nm 的 Xe 燈源進行照射時，PTAS 分子位於 514nm 具有一放射波峰，如圖 4-8(b)。但 PTAS 分子枝稼至 BN 奈米薄片的表面時，將使此螢光放射消失，意指當照射光時，PTAS 分子應當放出的光子，由於 PTAS 與 BN 之間的電荷轉移，造成螢光現象的消失。

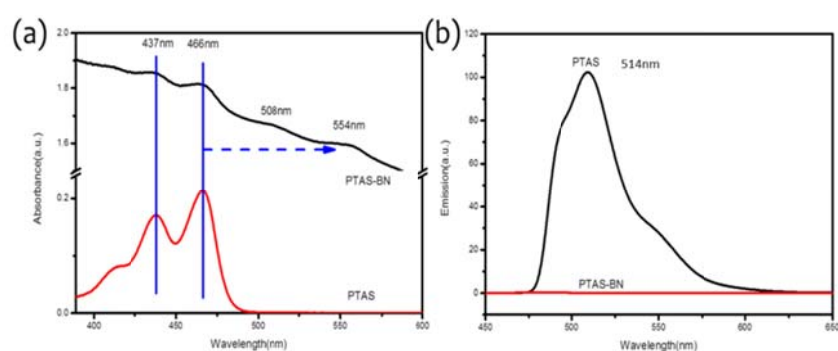


圖 4-8 (a) 氮化硼奈米薄片吸附 PTAS 的結果：PTAS 分子波長紅位移；(b) PTAS 分子吸附至氮化硼薄片其螢光消光現象。

接著調查硼氮奈米薄片對 PTAS 分子的吸附能力，實驗上欲了解不同粒徑大小之 BN 薄片對 PTAS 分子吸附量之影響。為此目的，實驗上先做出 PTAS 分子不同濃度的檢量曲線。圖 4-9(a) 為 PTAS 分子不同濃度的 UV 光譜疊圖；圖 4-9 (b) 為線性檢量曲線，由 466nm 的波峰為檢量波峰，其線性範圍從 0.001 mM 至 0.05 mM， $R^2$  為 0.9909。

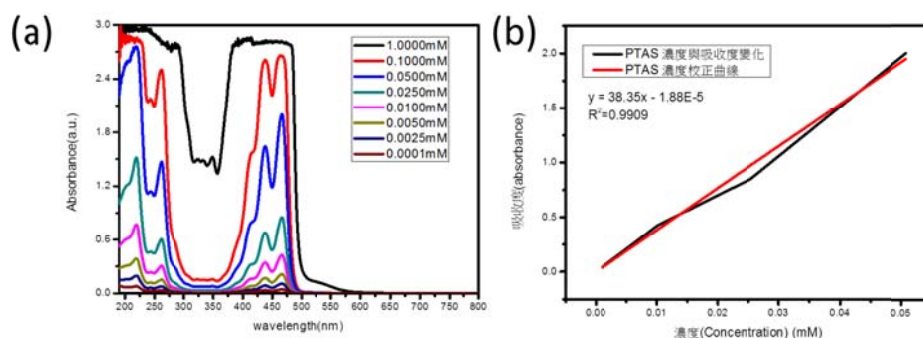


圖 4-9 (a) PTAS 分子不同濃度(1mM~0.0001mM)之 UV 光譜圖 (b) PTAS 濃度檢量曲線

之後，將不同反應條件的樣品，浸入相同濃度(0.02mM)的 PTAS 分子。再對濾液進行吸收光譜測量，但發現溶液中 PTAS 分子濃度遠遠大於氮化硼分子吸附 PTAS 的量，故難以鑑定吸附數目。但實驗上發現，硼氮奈米薄片吸附 PTAS 之後，若加入鹼液，會產生 PTAS 分子的脫附現象。如圖 4-10，原先白色的硼氮奈米薄片吸附 PTAS 分子過後會從白色轉呈現為粉紅色粉末，一旦加鹼脫去 PTAS 後又轉變為原來的白色粉末。因此，實驗上藉由加入固定的鹼液量(30% wt KOH 6 ml)，由 UV 光譜測量吸收度，換算脫附 PTAS 分子濃度，以決定不同氮化硼樣品對 PTAS 的吸附量，其 UV 光譜結果如圖 4-11。

如表 4-3 所示，分別取未反應氮化硼(sigma-BN)、250-1hr、250-3hr、250-21hr，30mg、10mg、12.9mg、14.1 mg，進行脫附反應，其 UV 吸收度分別為 1.479、0.288、0.145、0.06，換算成濃度之後，再乘上使用的溶液量，可求得脫附莫耳數；再除以氮化硼使用的克數，由此換算出脫附率。其脫附率依次為  $4.5 \times 10^{-3}$ 、 $2.6 \times 10^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{-3}$ 、 $3.9 \times 10^{-4}$  (g-PTAS/g-BN)，推測是由於水熱反應對氮化硼表面進行改質，修飾較多的含氧官能團，阻止 PTAS 分子接近氮化硼薄片表面，進而降低 PTAS 分子的吸附量。



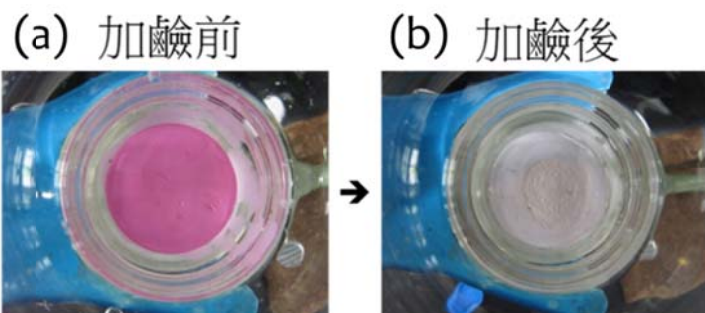


圖 4-10 (a) 氮化硼分子吸附 PTAS 後呈現粉紅狀。(b)氮化硼奈米薄片加鹼後，PTAS 分子脫附現象。

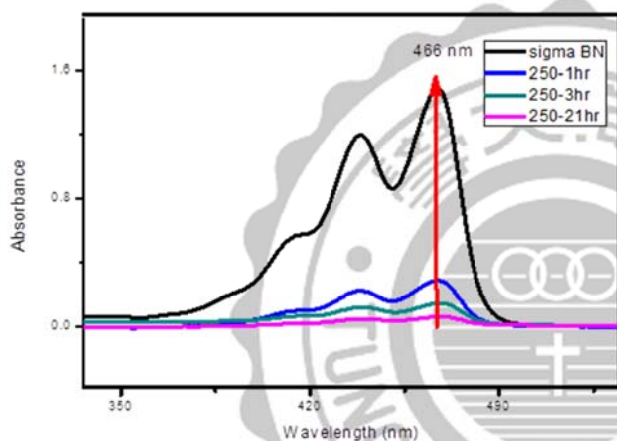


圖 4-11 相同鹼液條件下，不同反應條件脫附 PTAS 濃度。

表格 4-2 PTAS 官能化後 BN 加鹼液後脫附量

	BN使用克數(mg)	Abs. at 466 nm	脫附溶液體積(L)	脫附mmol數	脫附量(mg)	脫附率(g-PTAS/g-BN)
未反應BN	30.0	1.479	0.006	2.3E-04	1.3E-01	4.5E-01
250-1hr	10.0	0.288	0.006	4.5E-05	2.6E-02	2.6E-01
250-3hr	12.9	0.145	0.006	2.3E-05	1.3E-02	1.0E-01
250-21hr	14.1	0.060	0.006	9.4E-06	5.4E-03	3.9E-02

#### 4-4 結論

在此實驗中，成功藉由水熱反應在氮化硼上修飾 OH 官能團，並藉以震盪得氮化硼奈米薄片，由原子力顯微鏡的結果可看出，高度與縱向寬度會隨反應溫

度時間的增加而降低；由 XPS 結果顯示，較高的反應時間與溫度會修飾較多的 OH 官能團並增加 BN 薄片於溶液中的分散性。最後再藉由  $\pi$ - $\pi$  交互作用力進行 PTAS 分子的吸脫附，發現氮化硼修飾的 OH 官能基濃度的提高時會阻礙 PTAS 分子的吸附，進而降低 PTAS 分子脫附含量。





## 第5章 二硫化鉬(MoS<sub>2</sub>)奈米層狀結構的製備與鑑定

### 5-1 性質鑑定

#### 5-1-1 二硫化鉬表面形貌以及光學影像

圖 5-1(a) 是二硫化鉬薄膜以 rGO 為晶種在 SiO<sub>2</sub>/Si 基板上成長的光學影像。在插圖所標示為星型的二硫化鉬奈米薄片，位於中心有一白色小點，此點可能為成長層狀二硫化鉬的晶種，更多影像可參考圖 5-1(b)(c)(d)。這些星狀的二硫化鉬可向外擴張聚集形成連續的二硫化鉬薄膜，其縱向寬度可達 2 mm，如圖 5-1(a) 中的上層區域。

圖 5-2(a) 為二硫化鉬薄片的原子力顯微鏡影像，其表面形貌平滑，證實二硫化鉬層狀結構的形成。5-2(a) 為此二硫化鉬薄片的截面高度，其值約為 0.72 nm，此值與文獻報導中，沉積在 SiO<sub>2</sub>/Si 矽基板上的單層二硫化鉬高度相近，證實此研究方法可合成出單層的二硫化鉬層狀結構。除了單層外，樣品中亦可發現兩層與三層的二硫化鉬，如圖 5-2(b)(c) 依序為兩層與三層 MoS<sub>2</sub> 的原子力顯微鏡影像以及橫截面高度圖。

圖 5-3 是以 PTAS 以及 PTCDA 溶液處理基板成長層狀二硫化鉬的光學影像。類似於 rGO 的作用，PTAS 或者是 PTCDA 分子作為成長層狀二硫化鉬的晶種。實驗上是以 rGO 成長的二硫化鉬薄片在層數上較為均勻，因此其後的探討都聚焦在以 rGO 成長的二硫化鉬奈米薄片。

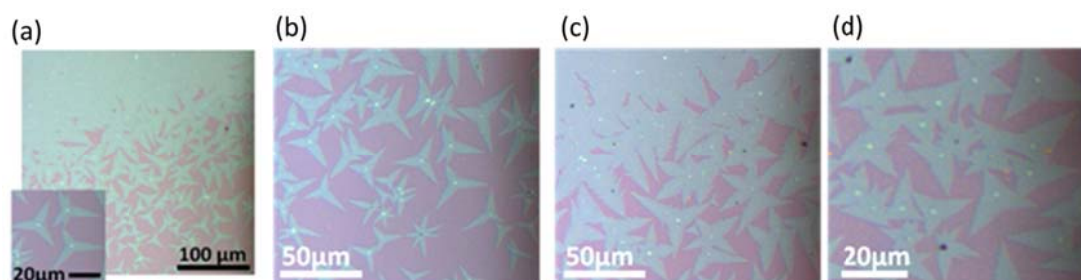


圖 5-1 基板進行 rGO 處理後，成長二硫化鉬的光學顯微影像。插圖為放大過後的二硫化鉬薄

片(b)(c)(d) MoS<sub>2</sub> 晶種之光學顯微影像。

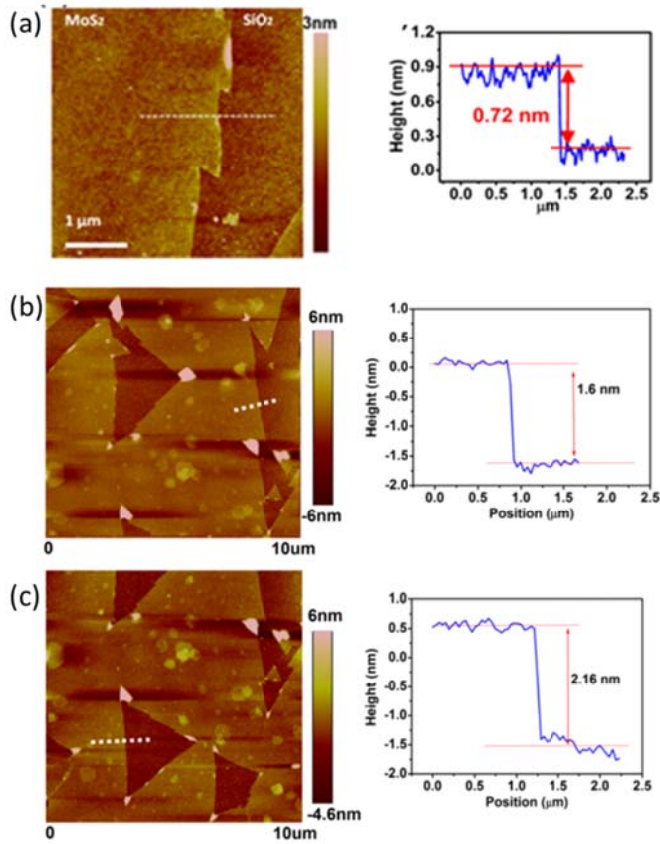


圖 5-2 不同厚度二硫化鉬的原子力顯微影像以及對應橫截面圖 (a) 單層 (b) 雙層 (c) 三層二硫化鉬薄片

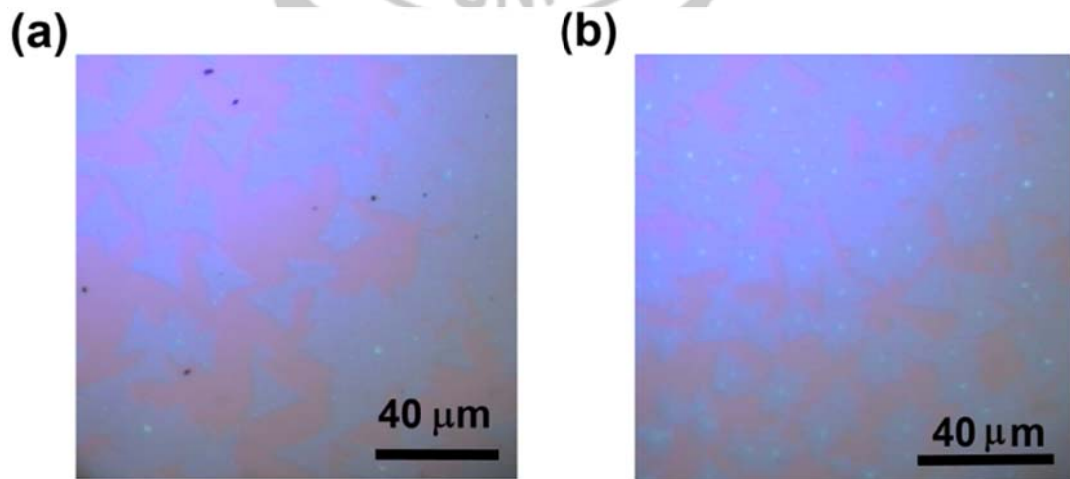


圖 5-3 以(a)PTAS 或者(b)PTCDA 對基板進行前處理所成長之二硫化鉬光學顯微影像。

### 5-1-2 二硫化鉬奈米薄片之組成鑑定

圖 5-4 為二硫化鉬單層樣品的 X 光電子能譜 (XPS), 用以確認合成二硫化鉬的化學鍵結組態。所有束縛能的位置皆相近於文獻報導中二硫化鉬晶體的波峰數值<sup>[93-94]</sup>。其中硫與鉬的的計量比約為 2.08。

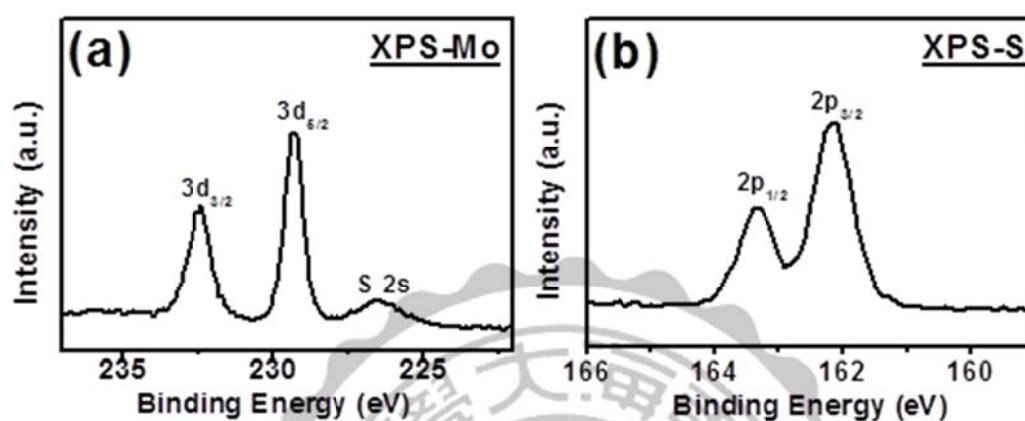


圖 5-4 二硫化鉬薄片的 XPS 能譜，其中 (a) Mo 的 3d 波峰，其中位於 229.3 以及 232.5 eV 分別由 Mo3d<sub>5/2</sub> 與 Mo3d<sub>3/2</sub> 所造成；(b) S 的 2p 波峰，其中束縛能位於 162.2 以及 163.3 eV 的波峰可指派為 S2p<sub>3/2</sub> 以及 S2p<sub>1/2</sub>。

### 5-1-3 二硫化鉬奈米薄片之結晶性與缺陷調查

圖 5-5 為單層二硫化鉬的穿透式電子顯微鏡 (TEM) 影像。圖 5-5b 為高解析 TEM 影像以及以  $[001]$  為區軸所對應的選區繞射 (SAED) 影像。可看出其為六方晶系結構其  $[100]$  與  $[110]$  平面的晶格間距分別為 0.27 與 0.16 nm。根據選區繞射影可推測層狀二硫化鉬的結晶區域縱向寬度應至少 160 nm [實驗的遮蔽孔徑約為 160 nm] 圖 5-5 (c) 為二硫化鉬晶粒邊界的 TEM 影像，其插圖為 AFM 掃描到的晶粒邊界影像其可看出兩個二硫化鉬區塊的連結。圖 5-5 (d) 為 X 光能散佈能譜，其中插圖為二硫化鉬薄片的計量比，其中 Mo 的原子百分比為 32.7%；S 的原子百分比為 67.2%，且硫與鉬原子之比值為 2.05，符合  $\text{MoS}_2$  的計量比，與 XPS 的結果一致。另外再藉由垂直面 X 光繞射圖譜鑑定樣品的結晶性質如圖 5-5(e) 位於  $32.4^\circ$  以及  $58^\circ$  的繞射波峰分別由 (100) 與 (110) 的結晶面所造成，顯示整個樣品的結晶性質良好

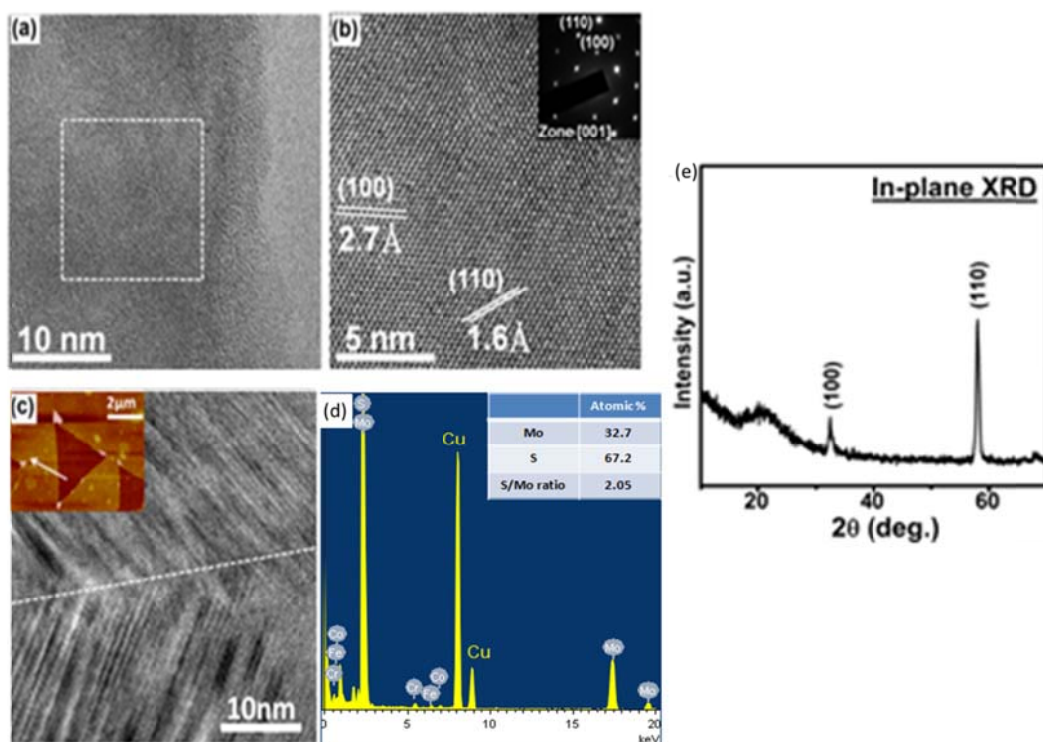


圖 5-5 (a)單層二硫化鉬的 TEM 影像 (b)圖(a)中白色虛線區域的高解析 TEM 影像，其中插圖為選區繞射影像(c)如插圖 AFM 影像所示，其為二硫化鉬晶粒邊界的 TEM 影像 (d) 二硫化鉬的

TEM- X 光能散佈能譜，其中插圖為二硫化鉬薄片的計量比。(e) 單層二硫化鉬的垂直面 X 光繞射圖譜

## 5-2 二硫化鉬奈米薄片的層數對拉曼光譜與光致光(PL)現象的影響

為了探討二硫化鉬層數對於拉曼光譜以及 PL 光譜的影響，實驗上必須鑑別出單層、雙層以及三層的二硫化鉬奈米薄片的區域。如圖 5-6(a)，單層二硫化鉬在拉曼光譜中具有位於  $385.8$  與  $403.8\text{ cm}^{-1}$  的兩特徵波峰，其半高寬值分別為  $6.6\text{ cm}^{-1}$  與  $3.5\text{ cm}^{-1}$ ，分別對應二硫化鉬的  $E_{2g}$  與  $A_{1g}$  震動模式。 $A_{1g}$  與  $E_{2g}$  波峰頻率的差異 (D) 可用於鑑定二硫化鉬的層數。圖 5-6(a) 中，D 值為  $18\text{ cm}^{-1}$  可視為單層二硫化鉬存在的證據<sup>[64, 67]</sup>。由圖 5-6(a) 插圖可看出 D 值會隨二硫化鉬的層數增加而增加，此結果符合膠帶剝離法製備的二硫化鉬<sup>[95]</sup>。

圖 5-6(b) 為二硫化鉬的 PL 光譜，可在  $627$  及  $677\text{ nm}$  處看出兩大放射波峰。這些放光波峰為二硫化鉬的直接能隙電子態轉移 B1 與 A1。由於層數變化造成拉曼訊號的改變與 PL 訊號相比，差異很小，所以用二硫化鉬的拉曼波峰進行規一化，進行發光效率的比較，發現強度會隨著層數增加而降低。文獻上提及當二硫化鉬從塊材變成單層結構時，其光學能隙會從間接能隙轉變為直接能隙，由此可知光致光光譜結果符合文獻報導<sup>[62]</sup>。

隨後再以二硫化鉬拉曼光譜( $360 \sim 420\text{ cm}^{-1}$ )以及光致光光譜( $650 \sim 700\text{ nm}$ )作為信號範圍，針對大面積樣品進行波峰強度之調查，如圖 5-6(c)(d)(e) 拉曼光譜調查發現較低強度區域對應至單層的二硫化鉬；PL 光譜調查發現較大強度區域對應至單層的二硫化鉬，此結果與光學影像的厚度分布相互呼應。



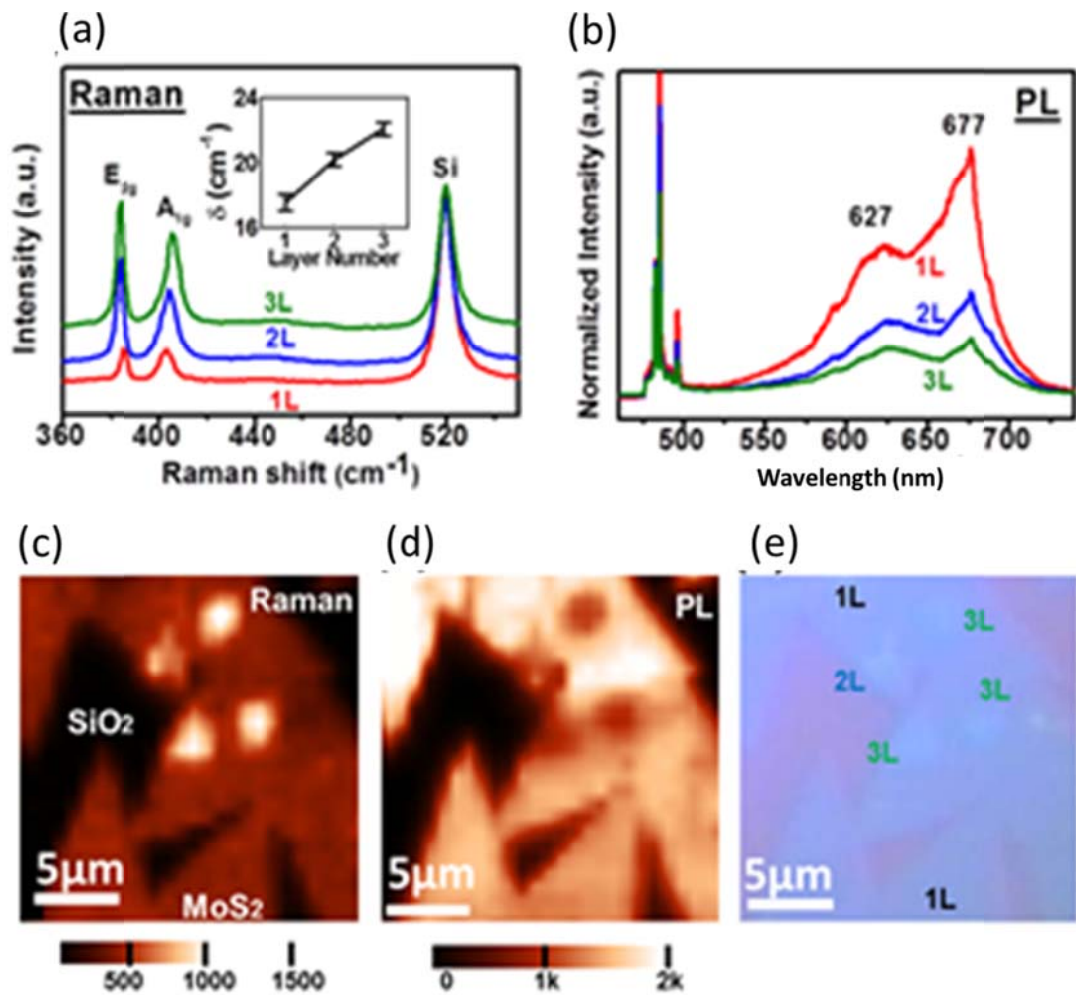


圖 5-6 (a)、(b)分別為二硫化鉬(一至三層) 拉曼光譜與 PL 光譜。拉曼與 PL 光譜實驗皆在激發波長為 473nm 的共軛聚焦光譜儀上進行。(c) 拉曼波峰強度區域分布(從  $360\text{cm}^{-1}$  至  $420\text{cm}^{-1}$ ) (d) 光致光光譜波峰強度區域分布(從 650nm 至 700nm ) (e) 對應映射影像的光學顯微影像，其中有不同厚度的二硫化鉬層狀結構 (1L,2L,3L)

### 5-3 二硫化鉬奈米薄片之電性調查

為了瞭解此二硫化鉬奈米薄片的電性表現，此研究使用銅網遮蓋法定義電極區域蒸鍍金屬，製作出以底層矽為閘極的場效電晶體。圖 5-7 為單層二硫化鉬元件的轉移曲線 (汲極電流  $I_d$  對閘極電壓  $V_g$  作圖)，插圖為此元件的 OM 影像。其開關電流比約為  $10^4$ 。其場效電子遷移 由公式  $\mu = (L/WC_{ox}V_d)(\Delta I_d/\Delta V_g)$  計算。

此元件的電子遷移率在常壓下約為  $0.02 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ，其值相近於之前的文獻報導<sup>[65, 67, 96-97]</sup>。此外元件為 N-type 的電性傳輸行為，以電子作為電流的傳遞媒介，閘極施加正電壓時，吸引樣品本身電子載子，形成通路，增加電流。此結果也與其它文獻相近<sup>[65, 75]</sup>。雖然此元件開關電流比很高，但是載子遷移率與傳統使用膠帶剝離法得到的單層二硫化鉬相比，仍有改善空間。推估是由於結構缺陷如圖 5-5 (c) 的晶粒邊界限制了載子的傳輸能力。

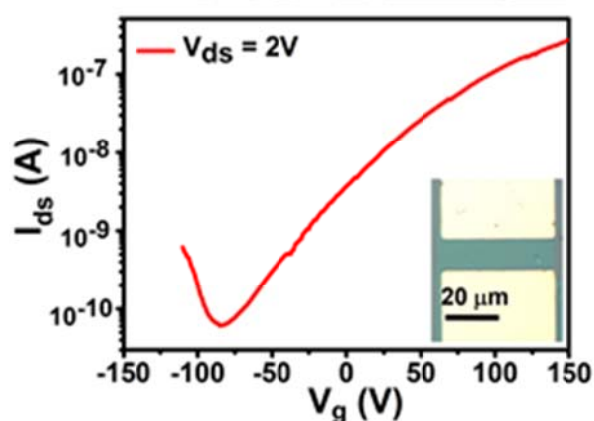


圖 5-7 合成於  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ .單層二硫化鉬的電性轉移曲線，插圖為場效電晶體 OM 影像



#### 5-4 二硫化鉬奈米薄膜成長機制討論

如圖 5-1，二硫化鉬主要是以中心晶種成長出星形層狀結構，由此推測成核為合成的關鍵步驟。在合成之前在於基板滴上 rGO 溶液會在基板表面上引入些許的 rGO 微小碎片，由此來幫助層狀結構的成長。由圖 5-8 與表格 3-4 可看出二硫化鉬表面形貌會因基板處理受到影響。當不使用 rGO 溶液時，在基板表面只可得到二硫化鉬粒子。在基板處理上，也做了其他物種如 氧化石墨烯 GO、聯胺、與 KCl 溶液等控制實驗，如圖 5-8 所示在基板上只觀察到二硫化鉬粒子的存在。

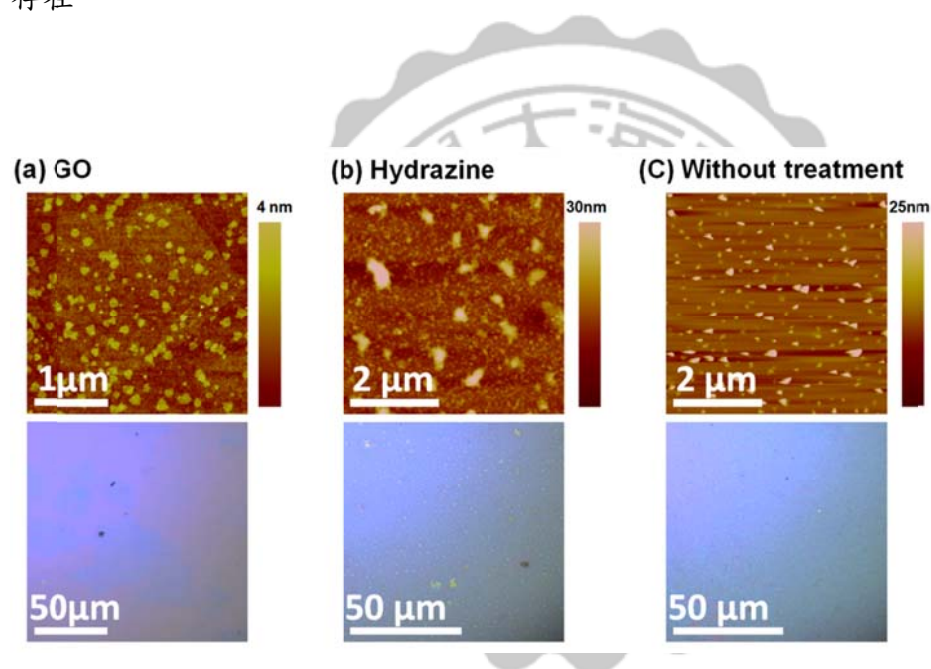


圖 5-8 基板以不同方式前處理進行成長二硫化鉬樣品的原子力顯微影像與光學影像 (a) 基板經氧化石墨烯溶液處理 (b) 基板經聯胺溶液處理 (c) 基板不進行前處理。藉由原子力顯微影像可知在這些基板上只會形成二硫化鉬奈米粒子。

氧化石墨烯與其他類似石墨烯的分子如 rGO、PTAS、與 PTCDA 相比，其本身帶有許多亂數分布的缺陷以及懸宕鍵(dangling bond)，此點可能為無法啟動層狀結構成長的原因之一。雖然 GO 在成長 MoS<sub>2</sub> 的溫度下 (650 °C)，可能會被還原成 rGO<sup>[98]</sup>，但是 MoS<sub>2</sub> 的成長行為也受到許多其他因素如 MoO<sub>3</sub> 與 S 之間的反應、MoO<sub>3-x</sub> 蒸氣對 GO 的貼附、MoO<sub>3-x</sub> 與 MoS<sub>2</sub> 之間的轉換、或者是在晶板上形成二硫化鉬晶種的形貌等因素所影響。這些反應皆有可能在升溫的過程中進行。本實驗結果只能看出 rGO 的前處理有助於二硫化鉬晶種的產生並促進層狀結構的生成。但是晶種的形貌與晶種結構等因素，目前還在調查中。

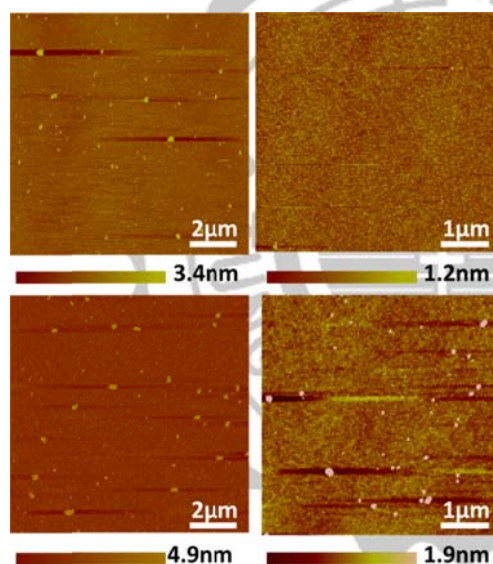


圖 5-9 進行二硫化鉬成長前，rGO 碎片形貌、大小與分佈情況之原子力顯微影像

表格 5-1 基板前處理方式與二硫化鉬成長形貌

Treatment	After growth
No treatment	MoS <sub>2</sub> Nanoparticles
Hydrazine	MoS <sub>2</sub> Nanoparticles
Graphene oxide (GO)	MoS <sub>2</sub> Nanoparticles
<b>Reduced graphene oxides (rGO)</b>	<b>Large-area layered MoS<sub>2</sub></b>
KCl	MoS <sub>2</sub> Nanoparticles
<b>perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid tetrapotassium salt (PTAS)</b>	<b>Large area layered MoS<sub>2</sub></b>
<b>perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA)</b>	<b>Large area layered MoS<sub>2</sub></b>

同時實驗上也觀察到  $WS_2$ ， $WSe_2$ ，此兩種典型的過渡性金屬硫化物，對於經過類石墨烯分子處理的基板，也具有類似的層狀結構成長行為。此結果預期對於其他過渡性金屬硫化物而言，基板的前處理有助於層狀結構的形成。

## 5-5 結論

此研究成功的利用化學氣相沉積法直接在  $SiO_2/Si$  基板上合成出大面積二硫化鉬奈米薄片。其形成的薄膜由單層、雙層以及其他少層結構所組成。此研究藉由 XPS 確認  $MoS_2$  的計量數及價態等化學組態，並量測二硫化鉬層數在拉曼光譜以及 PL 光譜的變化。TEM 以及 SAED 的觀察發現單層二硫化鉬具有六重對稱的六方晶系以及良好的結晶性質。以二硫化鉬為通道的場效電晶體，其為典型的 N-type 半導體，其開關電流比約為  $10^4$ 。且此實驗晶種協助方式可用於其他過渡性金屬硫屬化物的層狀結構成長。



## 第6章 結論與未來工作

本碩士工作成功的合成出硼碳氮奈米薄片、氮化硼奈米薄片、以及二硫化鉬奈米薄片，並對其相關性質與可能應用進行相關的討論與驗證。

於第三章，藉由取代的方式，在石墨烯的缺陷上進行硼氮原子的取代來合成硼碳氮奈米薄片，由 XPS 能譜觀察到隨溫度提高，參雜濃度與鍵結含量的提升，並藉由 HRTEM EELS 觀察到 BN domain，尺寸隨溫度提高而提高，並發現隨著參雜濃度提高，增加 BCN 樣品之光學能隙，最後再由降溫電阻變化，求出能隙  $E_g = 25.8 \text{ meV}$ ，證實打開能隙，說明此取代方式確實可在石墨烯區塊內摻雜 BN 區塊。

於第四章，藉由水熱法修飾 OH 官能團於氮化硼粉末，加以震盪則產生氮化硼奈米薄片，可成功製造出平均高度  $2.05 \text{ nm}$  寬度  $95 \text{ nm}$  的氮化硼奈米薄片，發現反應溫度時間增加提高 OH 官能基濃度，並且提高溶液中的分散性，於小分子 PTAS 吸脫附實驗中，發現吸附過程中有  $\pi$  電子轉移的現象產生，由吸脫附實驗結果推測雖然反應溫度時間增加會提升氮化硼上 OH 官能基濃度，卻阻擋 PTAS 分子的吸附。

最後第五章，以 CVD 方式直接在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上合成大面積單層  $\text{MoS}_2$  奈米薄片，並討論其場效電晶體的電性表現。我們發現樣品中的二硫化鉬主要由一至三層所組成，此方式成長的二硫化鉬結晶性質良好主要缺陷來自於 Grain Boundary，並由場效行為發現此電晶體為 N 型表現，載子遷移率為  $0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，開關電流比為  $10^4$

在硼碳氮奈米薄片部分，未來可藉由調整改變 BCN 奈米薄片能隙，並可藉由 GO 粉末大量合成 BCN 奈米薄片；在氮化硼奈米薄片部分，未來可將分散性良好的氮化硼奈米薄片混雜於聚合物中來加強聚合物複合材的力學性質。於

MoS<sub>2</sub> 奈米薄片部分，我們可將 MoS<sub>2</sub> 奈米薄片場效電晶體應用在生物感測之應用，利用其電訊號之變化來偵測外來生物分子。亦或可藉由二硫化鉬表面的改質如修飾上 CdS 量子點或染料分子來討論其場效電晶體元件對光刺激的反應。並可使用二硫化鉬的成長模式，成長其它過渡性金屬硫屬化物的層狀結構。



## 第7章 参考文献

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666-669.
- [2] P. Blake, E. W. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim, *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 063124-063123.
- [3] A. Castellanos-Gomez, N. Agrait, G. Rubio-Bollinger, *Applied Physics Letters* **2010**, *96*, 213116-213113.
- [4] M. M. Benameur, B. Radisavljevic, J. S. Héron, S. Sahoo, H. Berger, A. Kis, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 125706.
- [5] P. R. Wallace, *Physical Review* **1947**, *71*, 622-634.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **2005**, *438*, 197-200.
- [7] W. Zhang, C.-T. Lin, K.-K. Liu, T. Tite, C.-Y. Su, C.-H. Chang, Y.-H. Lee, C.-W. Chu, K.-H. Wei, J.-L. Kuo, L.-J. Li, *ACS Nano* **2011**, *5*, 7517-7524.
- [8] V. Barone, O. Hod, G. E. Scuseria, *Nano Letters* **2006**, *6*, 2748-2754.
- [9] L. Brey, H. A. Fertig, *Physical Review B* **2006**, *73*, 235411.
- [10] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, *319*, 1229-1232.
- [11] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, F. Wang, *Nature* **2009**, *459*, 820-823.
- [12] J. Sławińska, I. Zasada, Z. Klusek, *Physical Review B* **2010**, *81*, 155433.
- [13] C. R. Dean, A. F. Young, Mericl, LeeC, WangL, SorgenfreiS, WatanabeK, TaniguchiT, KimP, K. L. Shepard, HoneJ, *Nat Nano* **2010**, *5*, 722-726.
- [14] W. Gannett, W. Regan, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. F. Crommie, A. Zettl, *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, 242105.
- [15] X. Tian, J. Xu, X. Wang, *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 11377-11381.
- [16] B. N. Szafranek, D. Schall, M. Otto, D. Neumaier, H. Kurz, *Nano Letters* **2011**, *11*, 2640-2643.
- [17] X. Wang, J.-B. Xu, W. Xie, J. Du, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 7596-7602.
- [18] X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo, H. Dai, *Science* **2009**, *324*, 768-771.
- [19] B. Guo, Q. Liu, E. Chen, H. Zhu, L. Fang, J. R. Gong, *Nano Letters* **2010**, *10*, 4975-4980.
- [20] L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z. F. Wang, K. Storr,



- L. Balicas, F. Liu, P. M. Ajayan, *Nat Mater* **2010**, *9*, 430-435.
- [21] T.-W. Lin, C.-Y. Su, X.-Q. Zhang, W. Zhang, Y.-H. Lee, C.-W. Chu, H.-Y. Lin, M.-T. Chang, F.-R. Chen, L.-J. Li, *Small* **2012**, *8*, 1384-1391.
- [22] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *Science* **2006**, *312*, 1191-1196.
- [23] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2009**, *324*, 1312-1314.
- [24] C. Hontoria-Lucas, A. J. López-Peinado, J. d. D. López-González, M. L. Rojas-Cervantes, R. M. Martín-Aranda, *Carbon* **1995**, *33*, 1585-1592.
- [25] G. Eda, M. Chhowalla, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 2392-2415.
- [26] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature* **2006**, *442*, 282-286.
- [27] B. C. Brodie, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1859**, *149*, 249-259.
- [28] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 1339-1339.
- [29] Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, G. Shi, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5856-5857.
- [30] C.-Y. Su, Y. Xu, W. Zhang, J. Zhao, X. Tang, C.-H. Tsai, L.-J. Li, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 5674-5680.
- [31] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, M. L. Cohen, *Physical Review B* **1989**, *39*, 1760-1765.
- [32] X. Blase, J. C. Charlier, A. De Vita, R. Car, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **1999**, *68*, 293-300.
- [33] X. Blase, *Computational Materials Science* **2000**, *17*, 107-114.
- [34] M. S. C. Mazzoni, R. W. Nunes, S. Azevedo, H. Chacham, *Physical Review B* **2006**, *73*, 073108.
- [35] R. B. Kaner, J. Kouvetakis, C. E. Warble, M. L. Sattler, N. Bartlett, *Materials Research Bulletin* **1987**, *22*, 399-404.
- [36] J. Kouvetakis, T. Sasaki, C. Shen, R. Hagiwara, M. Lerner, K. M. Krishnan, N. Bartlett, *Synthetic Metals* **1989**, *34*, 1-7.
- [37] T. Sasaki, M. Akaishi, S. Yamaoka, Y. Fujiki, T. Oikawa, *Chemistry of Materials* **1993**, *5*, 695-699.
- [38] L. Maya, *Journal of the American Ceramic Society* **1988**, *71*, 1104-1107.
- [39] M. Kawaguchi, T. Kawashima, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, 1133-1134.

- [40] D. Hegemann, R. Riedel, C. Oehr, *Thin Solid Films* **1999**, *339*, 154-159.
- [41] C. Popov, K. Saito, B. Ivanov, Y. Koga, S. Fujiwara, V. Shanov, *Thin Solid Films* **1998**, *312*, 99-105.
- [42] D. Kurapov, D. Neuschütz, R. Cremer, T. Pedersen, M. Wuttig, D. Dietrich, G. Marx, J. M. Schneider, *Vacuum* **2002**, *68*, 335-339.
- [43] E. H. A. Dekempeneer, J. Meneve, S. Kuypers, J. Smeets, *Thin Solid Films* **1996**, *281-282*, 331-333.
- [44] M. C. Polo, E. Martínez, J. Esteve, J. L. Andújar, *Diamond and Related Materials* **1998**, *7*, 376-379.
- [45] J. Loeffler, I. Konyashin, J. Bill, H. Uhlig, F. Aldinger, *Diamond and Related Materials* **1997**, *6*, 608-611.
- [46] M. Mieno, T. Satoh, *Journal of Materials Science* **2001**, *36*, 3925-3931.
- [47] T. Thamm, K. U. Körner, W. Bohne, E. Strub, J. Röhrich, S. Stöckel, G. Marx, *Applied Surface Science* **2005**, *252*, 223-226.
- [48] V. Linss, I. Hermann, N. Schwarzer, U. Kreissig, F. Richter, *Surface and Coatings Technology* **2003**, *163-164*, 220-226.
- [49] R. Gago, I. Jiménez, Garci, amp, x, I. a, J. M. Albella, *Vacuum* **2002**, *64*, 199-204.
- [50] A. Perrone, A. P. Caricato, A. Luches, M. Dinescu, C. Ghica, V. Sandu, A. Andrei, *Applied Surface Science* **1998**, *133*, 239-242.
- [51] A. B. Preobrajenski, A. S. Vinogradov, N. Mårtensson, *Surface Science* **2005**, *582*, 21-30.
- [52] K. Raidongia, A. Nag, K. P. S. S. Hembram, U. V. Waghmare, R. Datta, C. N. R. Rao, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 149-157.
- [53] D. Pacile, J. C. Meyer, C. O. Girit, A. Zettl, *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 133107-133103.
- [54] C. Y. Zhi, Y. Bando, T. Terao, C. C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg, *Chemistry – An Asian Journal* **2009**, *4*, 1536-1540.
- [55] W.-Q. Han, L. Wu, Y. Zhu, K. Watanabe, T. Taniguchi, *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 223103-223103.
- [56] L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson, P. M. Ajayan, *Nano Letters* **2010**, *10*, 3209-3215.
- [57] Y. Shi, C. Hamsen, X. Jia, K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, A. L. Hsu, K. Zhang, H. Li, Z.-Y. Juang, M. S. Dresselhaus, L.-J. Li, J. Kong, *Nano Letters* **2010**, *10*, 4134-4139.
- [58] A. Nag, K. Raidongia, K. P. S. S. Hembram, R. Datta, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1539-1544.

- [59] Y. Lin, T. V. Williams, J. W. Connell, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2009**, *1*, 277-283.
- [60] W. Wang, Y. Bando, C. Zhi, W. Fu, E. Wang, D. Golberg, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 8144-8145.
- [61] X. Wei, M.-S. Wang, Y. Bando, D. Golberg, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2916-2922.
- [62] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Physical Review Letters* **2010**, *105*, 136805.
- [63] P. Afanasiev, *Comptes Rendus Chimie* **2008**, *11*, 159-182.
- [64] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang, *Nano Letters* **2010**, *10*, 1271-1275.
- [65] RadisavljevicB, RadenovicA, BrivioJ, GiacomettiV, KisA, *Nat Nano* **2011**, *6*, 147-150.
- [66] H. Li, Q. Zhang, C. C. R. Yap, B. K. Tay, T. H. T. Edwin, A. Olivier, D. Baillargeat, *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 1385-1390.
- [67] K.-K. Liu, W. Zhang, Y.-H. Lee, Y.-C. Lin, M.-T. Chang, C.-Y. Su, C.-S. Chang, H. Li, Y. Shi, H. Zhang, C.-S. Lai, L.-J. Li, *Nano Letters* **2012**, *12*, 1538-1544.
- [68] G. Du, Z. Guo, S. Wang, R. Zeng, Z. Chen, H. Liu, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 1106-1108.
- [69] X. L. Li, Y. D. Li, *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9*, 2726-2731.
- [70] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, S. Ryu, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2695-2700.
- [71] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla, *Nano Letters* **2011**, *11*, 5111-5116.
- [72] S. Ghatak, A. N. Pal, A. Ghosh, *ACS Nano* **2011**, *5*, 7707-7712.
- [73] Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen, H. Zhang, *ACS Nano* **2011**, *6*, 74-80.
- [74] D. J. Late, B. Liu, R. H. S. S. Matte, V. P. Dravid, C. N. R. Rao, *ACS Nano* **2012**.
- [75] Y. Yoon, K. Ganapathi, S. Salahuddin, *Nano Letters* **2011**, *11*, 3768-3773.
- [76] H. S. Lee, S.-W. Min, Y.-G. Chang, M. K. Park, T. Nam, H. Kim, J. H. Kim, S. Ryu, S. Im, *Nano Letters* **2012**.
- [77] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, *Nano Letters* **2009**, *9*, 1752-1758.
- [78] C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, *Nano Letters* **2007**, *7*, 3499-3503.
- [79] E. S. Snow, P. M. Campbell, M. G. Ancona, J. P. Novak, *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 033105-033103.
- [80] W. S. Hwang, M. Remskar, R. Yan, V. Protasenko, K. Tahy, S. D. Chae, P. Zhao, A.

- Konar, H. Xing, A. Seabaugh, D. Jena, *Applied Physics Letters* **2012**, *101*, 013107-013104.
- [81] H. Fang, S. Chuang, T. C. Chang, K. Takei, T. Takahashi, A. Javey, *Nano Letters* **2012**, *12*, 3788-3792.
- [82] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2007**, *45*, 1558-1565.
- [83] 洪連輝 · 劉立基 · 魏榮君, 高立出版社 **2011**.
- [84] 林智仁, 羅聖全, *工業材料雜誌* **2003**, *201*, 90-98.
- [85] 許瓊姿, 蔡增光, 潘扶民, *毫微米通訊* **2002**, *9*, 22-31.
- [86] S. Y. Kim, J. Park, H. C. Choi, J. P. Ahn, J. Q. Hou, H. S. Kang, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 1705-1716.
- [87] X. Li, H. Wang, J. T. Robinson, H. Sanchez, G. Diankov, H. Dai, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15939-15944.
- [88] G. Gou, B. Pan, L. Shi, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1313-1320.
- [89] B. Krauss, T. Lohmann, D. H. Chae, M. Haluska, K. von Klitzing, J. H. Smet, *Physical Review B* **2009**, *79*, 165428.
- [90] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *physica status solidi (b)* **1966**, *15*, 627-637.
- [91] D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, *Nat Nano* **2008**, *3*, 101-105.
- [92] D. Long, W. Li, L. Ling, J. Miyawaki, I. Mochida, S.-H. Yoon, *Langmuir* **2010**, *26*, 16096-16102.
- [93] C. Altavilla, M. Sarno, P. Ciambelli, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 3879-3885.
- [94] K. C. Wong, X. Lu, J. Cotter, D. T. Eadie, P. C. Wong, K. A. R. Mitchell, *Wear* **2008**, *264*, 526-534.
- [95] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, S. Ryu, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2695.
- [96] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, *102*, 10451-10453.
- [97] A. Ayari, E. Cobas, O. Ogundadegbe, M. S. Fuhrer, *Journal of Applied Physics* **2007**, *101*, 014507-014505.
- [98] L. Ji, M. Rao, H. Zheng, L. Zhang, Y. Li, W. Duan, J. Guo, E. J. Cairns, Y. Zhang, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18522-18525.
- [99] Y.-H. Lee, X.-Q. Zhang, W. Zhang, M.-T. Chang, C.-T. Lin, K.-D. Chang, Y.-C. Yu, J. T.-W. Wang, C.-S. Chang, L.-J. Li, T.-W. Lin, *Advanced Materials* **2012**, *24*, 2320-2325.

## 8-1 Converting Graphene Oxide Monolayers into Boron Carbonitride Nanosheets by Substitutional Doping<sup>[21]</sup>

sml201101927.sgm    Generated by PXE using XMLPublishSM    February 8, 2012    12:28    APT: WF    JID: SMALL

sml201101927(201101927)

Author Proof    small<sup>NANO MICRO</sup>

Graphene Doping

### Converting Graphene Oxide Monolayers into Boron Carbonitride Nanosheets by Substitutional Doping

Tsung-Wu Lin,\* Ching-Yuan Su, **Xin-Quan Zhang**, Wenjing Zhang, Yi-Hsien Lee, Chih-Wei Chu, Hsin-Yu Lin, Mu-Tung Chang, Fu-Rong Chen, and Lain-Jong Li\*

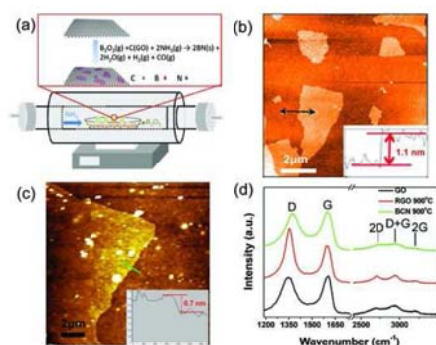
**ABSTRACT:** To realize graphene-based electronics, bandgap opening of graphene has become one of the most important issues that urgently need to be addressed. Recent theoretical and experimental studies show that intentional doping of graphene with boron and nitrogen atoms is a promising route to open the bandgap, and the doped graphene might exhibit properties complementary to those of graphene and hexagonal boron nitride (*h*-BN), largely extending the applications of these materials in the areas of electronics and optics. This work demonstrates the conversion of graphene oxide nanosheets into boron carbonitride (BCN) nanosheets by reacting them with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ammonia at 900 to 1100 °C, by which the boron and nitrogen atoms are incorporated into the graphene lattice in randomly distributed BN nanodomains. The content of BN in BN-doped graphene nanosheets can be tuned by changing the reaction temperature, which in turn affects the optical bandgap of these nanosheets. Electrical measurements show that the BN-doped graphene nanosheet exhibits an ambipolar semiconductor behavior and the electrical bandgap is estimated to be ≈25.8 meV. This study provides a novel and simple route to synthesize BN-doped graphene nanosheets that may be useful for various optoelectronic applications.

#### 1. Introduction

Since the discovery of atomically thin graphene in 2004,<sup>[1]</sup> it has received great attention due to its good chemical stability, excellent mechanical properties, and extremely high electron mobility at room temperature.<sup>[2]</sup> Thus, it has been considered as one of the most promising candidates for future nanoelectronic applications. However, graphene-based transistors show a very poor on/off current ratio because it is intrinsically a zero-bandgap material.<sup>[2,3]</sup> Furthermore, pristine graphene usually behaves like a p-type semiconductor once it is absorbed with ambient oxygen/water.<sup>[1,4,5]</sup> To realize graphene-based logic circuits and photonic devices, researchers have been trying to find ways to open the bandgap of graphene, for example by producing graphene nanostructures including graphene nanoribbon,<sup>[6]</sup> graphene quantum dots,<sup>[7]</sup> and graphene nanomesh.<sup>[8]</sup> Several groups have reported methods to open the bandgap of graphene by using suitable underlying substrates,<sup>[9]</sup> electrical gating,<sup>[10]</sup> hydrogenation,<sup>[11]</sup> or putting molecules on graphene.<sup>[12–18]</sup> Alternatively, theoretical and experimental studies have suggested that substitutional doping can modulate the band structure of graphene, resulting in a metal-to-semiconductor transition in graphene.<sup>[19–23]</sup> When doping atoms replace the carbon in the graphene lattice to form covalent bonds with neighboring carbon atoms, the lattice structure of graphene is changed, thus leading to modification of the graphene electronic structure and opening the bandgap.<sup>[19,20]</sup> In addition, doped graphene has

Dr. T.-W. Lin, X.-Q. Zhang, Department of Chemistry, Tunghai University, 181 Sec. 3, Taichung Port Rd., Taichung City 40704, Taiwan; E-mail: twlin@thu.edu.tw  
Dr. C.-Y. Su, Dr. W. Zhang, Dr. Y.-H. Lee, Dr. C.-W. Chu, Dr. L.-J. Li, Research Center for Applied Sciences, Academia Sinica, 128 Sec. 2, Academia Rd., Nankang, Taipei 11529, Taiwan; E-mail: lanceli@gate.sinica.edu.tw  
H.-Y. Lin, F.-R. Chen, Department of Engineering and System Science, National Tsing Hua University, 101 Sec. 2, Kuang Fu Road, Hsinchu 300, Taiwan  
M.-T. Chang, Institute of Physics, Academia Sinica, 128 Sec. 2, Academia Rd., Nankang, Taipei 11529, Taiwan  
[\*] These authors contributed equally to this work.  
10.1002/sml.201101927

small 2011, XX, 1–7    © 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim    www.small-journal.com    1



**Figure 1.** a) Schematic illustration of the reaction setup. b) Typical atomic force microscopy (AFM) image of GO nanosheets on SiO<sub>2</sub>/Si substrate, the height difference between the two black arrow heads is 1.1 nm as shown in the inset. c) Typical AFM image of the BCN nanosheets. The height difference between a BCN nanosheet and the substrate (indicated by a green line) is 0.7 nm as shown in the inset. d) Raman spectra of BCN nanosheet prepared at 900 °C, RGO subjected to H<sub>2</sub> annealing at 900 °C, and GO nanosheet.

Q2

widespread potential applications, such as superconductivity and ferromagnetism,<sup>[24,25]</sup> depending on the doping elements and their bonding states. Recently, Ci et al.<sup>[26]</sup> have used the chemical vapor deposition (CVD) method to synthesize two-dimensional boron carbonitride (BCN) nanosheets consisting of randomly distributed boron nitride (BN) and graphene nanodomains, which provides a novel route to engineer the bandgap of graphene.

Herein, we demonstrate that the commonly and widely used graphene oxide (GO) can be used as a starting material for growing BN domains.<sup>[27-29]</sup> The BCN nanosheets can be synthesized via the partial substitution of carbon atoms of GO nanosheets with boron and nitrogen atoms, where B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder and NH<sub>3</sub> gas are used as the B and N sources, respectively. It is noteworthy that the reaction occurs at a temperature as low as 900 °C. Furthermore, efforts have been made to correlate the microstructures (BN content and domain size) of BCN nanosheets to their properties, including sheet resistance, transconductance, carrier mobility, optical absorption, and electrical bandgap energy.

## 2. Results and Discussion

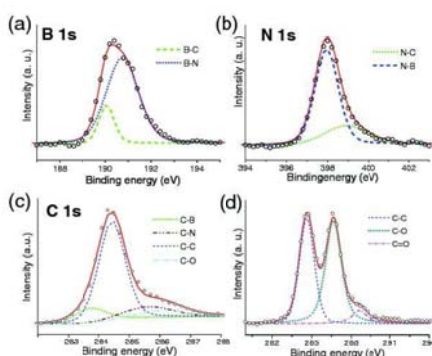
Figure 1 schematically illustrates the experimental apparatus used for the synthesis of BN-doped graphene. Large and single-layer GO nanosheets are prepared by a modified Hummers' method as reported elsewhere.<sup>[30,31]</sup> The B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is placed in a ceramic boat and the substrate drop-cast with GO nanosheets

is mounted face down on top of the boat. Ammonia gas is introduced to the reaction chamber at 900 or 1100 °C, and the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vapor diffuses to the surface of the GO nanosheets, thereby allowing the incorporation of B and N atoms into GO nanosheets as illustrated in the inset of Figure 1a. According to previous studies of the substitutional reaction in multi-walled carbon nanotubes, the vapor of the MoO<sub>3</sub> additive arising at high temperature helps to break the carbon layer, and the BN formation starts from open edges of the broken areas made by oxidation reactions.<sup>[32,33]</sup> As a result, the use of MoO<sub>3</sub> additive significantly promotes the substitutional reaction. Inspired by the aforementioned works, it is thought that GO possessing a high defect density should be more reactive in the substitutional reaction than graphene and/or reduced GO (RGO).

It is noteworthy that the lowest temperature for the successful incorporation of BN into GO is 1500 °C if N<sub>2</sub> is used to replace the NH<sub>3</sub> in the doping experiment (Figure S1, Supporting Information). However, the use of gaseous ammonia enables the substitution at a much lower temperature (900 °C). A previous study of the synthesis of BCN nanotubes via substitution reaction also shows that the reaction temperature can be lowered by using ammonia to replace nitrogen gas.<sup>[34]</sup> The relatively low reaction temperature is advantageous because a variety of substrates, such as quartz and SiO<sub>2</sub>/Si, can then be used to host GO nanosheets for substitutional reaction. Therefore, the electrical and optical properties of GO on the substrate after doping can be directly measured without the need for transferring the as-grown BCN nanosheets to fresh quartz or SiO<sub>2</sub>.

Figure 1b shows a typical AFM topography image of the as-prepared GO nanosheets drop-cast on a SiO<sub>2</sub>/Si substrate, where the thickness of the GO nanosheets is approximately 1 nm, which indicates that the GO sheets are monolayered.<sup>[31]</sup> Furthermore, the lateral size of the GO nanosheets ranges from 1 to 40 μm. These GO nanosheets serve as the graphene matrix, in which the substitution of carbon atoms by boron and nitrogen atoms takes place. Figure 1c displays a typical AFM image for the BCN nanosheets derived from the B and N replacement reaction on GO nanosheets. Note that a thin layer of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is also deposited on the SiO<sub>2</sub> substrate but the unwanted B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer can be subsequently removed by warm deionized (DI) water. After the substitution reaction the GO nanosheets still maintain their lateral shape and the thickness is approximately 0.7 nm (inset in Figure 1c). Figure 1d displays the typical Raman spectra of the starting GO, the GO after 900 °C annealing in H<sub>2</sub> (RGO), and the as-prepared BCN nanosheets (obtained at 900 °C). The peaks at around 1368 and 1598 cm<sup>-1</sup> correspond to the D and G bands, respectively. The G band is attributed to in-plane bond stretching of pairs of sp<sup>2</sup> C atoms and the D mode is associated with defects or lattice distortion.<sup>[35]</sup> The peaks at around 2950 and 3200 cm<sup>-1</sup> are assigned to the D+G and 2G vibrations, respectively. The D+G band is attributed to the graphene lattice disorders while 2G is the overtone of the G band. The 2D band is typically used to indicate the quality of graphene films. The BCN nanosheet exhibits lower 2D/G intensity and broader 2D band than those of the RGO, which suggests that more dis-





**Figure 2.** a–c) XPS spectra of BCN sample prepared at 900 °C. The curves (open circles) are deconvoluted (colored curves) by Gaussian fitting (red curves), thereby indicating possible bonding structures. d) C 1s spectrum of GO nanosheets.

orders are present in the BCN nanosheets.<sup>136]</sup> Meanwhile, the upshifted 2D peak energy ( $2724\text{ cm}^{-1}$ ) in BCN nanosheets compared to the  $2714\text{ cm}^{-1}$  of RGO is possibly due to the fact that the presence of the BN domain in graphene leads to an increase of disorders and domain boundaries.<sup>137]</sup> The Raman features observed for GO nanosheets after BN incorporation suggest that the BCN nanosheets are more disordered than RGO.

**Figure 2** a–c shows the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results for elemental B, N, and C, measured from the BCN sample synthesized at 900 °C. The B 1s signal can be deconvoluted into two peaks at 190.8 and 190.0 eV. The main peak at 190.8 eV in Figure 2a is very close to the reported value for B 1s (190.75 eV) in BN nanosheets synthesized by the CVD method.<sup>138–139]</sup> Furthermore, the peak at a relatively lower binding energy (190.0 eV) can be assigned to the B atom with the B–C bonding structure due to the fact that the C atoms have lower electronegativity than the N atoms. This value is in good agreement with the reported value for BCN nanotubes.<sup>139]</sup> Figure 2b shows that the N 1s peak can also be deconvoluted into two bands at 397.9 and 398.8 eV. The former corresponds to the nitrogen bonded to boron and the latter is the nitrogen bonded to carbon.<sup>139]</sup> According to the intensity and energy of the major peak in the B 1s and N 1s spectra, the main configuration for B and N atoms is the B–N bond, which strongly implies that hexagonal boron nitride (*h*-BN) domains exist in our synthesized BCN film. Figure 2c displays the C 1s spectrum of the BN-doped nanosheets with a feature of a broad band centered at 284.3 eV. The C 1s band can be deconvoluted into four peaks centered at 283.9, 284.6, 285.9, and 286.3 eV. The main peak located at 284.6 eV is close to the value observed in graphene, which can be reasoned by the presence of graphene domains. The small shoulder peak at the higher binding en-

ergy (285.9 eV) can be attributed to a C–N bonding structure, whereas the peak at lower binding energy (283.9 eV) is caused by the presence of C–B bonds.<sup>139]</sup> The peak at 286.3 eV is assigned as the C–O bonding structure originally present in the GO nanosheets.<sup>140]</sup> Compared with the C 1s spectrum of pristine GO nanosheets (before B and N incorporation; Figure 2d), the intensity of C–O bonding in the BCN nanosheets is much smaller than that in GO, which suggests the removal of the majority of oxygen functionalities from the pristine GO after the B and N incorporation reaction. In summary, the XPS results prove the success of incorporating B and N atoms and the removal of unwanted oxygen-containing groups in the carbon lattice of GO.

In addition, the atomic ratios for B, C, and N in the BCN nanosheets synthesized at the various temperatures are listed in **Table 1**. The relative increase in both B and N ratios suggests that the content of B and N atoms in BCN nanosheets increases with the reaction temperature (Figure S2, Supporting Information). To further confirm the role of  $\text{B}_2\text{O}_3$ , GO nanosheets were annealed at 900 °C in a flow of gaseous  $\text{NH}_3$  without the addition of  $\text{B}_2\text{O}_3$  powder. The XPS results in Figure S3 (Supporting Information) demonstrate that only N and C elements can be detected. The absence of elemental B in the sample suggests that the use of  $\text{B}_2\text{O}_3$  in the reaction is essential to the formation of BCN nanosheets. According to previous XPS studies of N-doped graphene, the observed N 1s peak centered at 398.0 eV (Figure S3a) can be assigned to pyridinic N.<sup>141]</sup> Note that annealing in pure  $\text{NH}_3$  results in an obvious reduction effect on GO nanosheets. As shown in Figure S3b, GO samples annealed in  $\text{NH}_3$  showed relatively unpronounced C 1s signals at the higher binding energy end (from 286.0 to 288.0 eV) compared with the as-prepared GO nanosheets (Figure 2d), thus indicating that thermal annealing in  $\text{NH}_3$  removed oxygen-containing functionalities and  $\text{sp}^3$  carbon.<sup>141]</sup> Furthermore, the C 1s peak of  $\text{sp}^2$  carbon at 284.3 eV becomes asymmetric and broadened toward the high binding energy side rather than a single symmetry peak with a constant width. This result suggests that a C–N bonding structure is formed in nanosheets. The data presented here are consistent with the previous study which shows that thermal annealing of GO in an  $\text{NH}_3$  atmosphere leads to simultaneous nitrogen incorporation and reduction in GO.<sup>141]</sup>

**Figure 3** a illustrates the electron energy loss spectroscopy (EELS) elemental maps acquired from the BCN nanosheets prepared at 900 °C. The EELS results corroborated that B and N atoms are indeed incorporated into the BCN nanosheets. Also, the lateral distributions for B, N, and C atoms in the nanosheet as shown in Figure 3a suggest that B and N atoms are detected in the same regions with relatively fewer C atoms. By taking the XPS results into consideration, we conclude that the B and N atoms form *h*-BN domains which are randomly distributed in the graphene nanosheets. Figure 3b depicts the EELS spectrum of BCN nanosheet (the measured point is marked with a star in Figure 3a), where the distinct K-edges of boron, carbon, and nitrogen are observed at 188, 284, and 398 eV, respectively. The sharp peaks of  $\pi^*$  and  $\sigma^*$  antibonding orbitals on the K-edge of B, C, and N revealed the hybridized



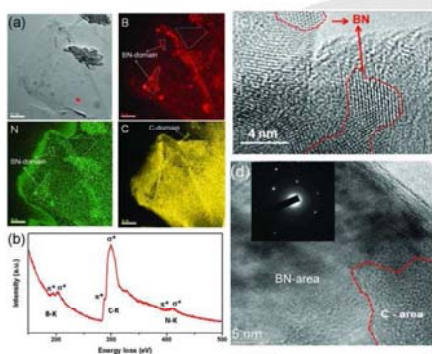
Full Papers

Author Proof

T. Lin et al.

**Table 1.** Atomic ratios for B, C, and N of the BCN nanosheets synthesized at various temperatures. These ratios were estimated by XPS peak areas. Corrected relative sensitivity factors of B, C, and N used for the calculation of atomic ratios are 3.059, 5.668, and 9.122, respectively.

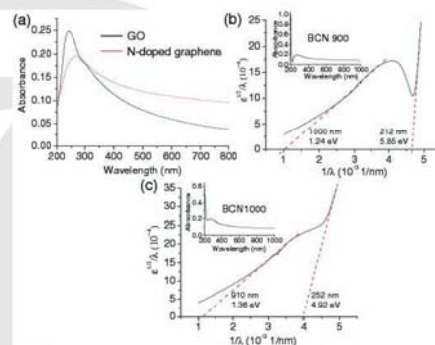
Synthesis temperature [°C]	Atomic ratio B:C:N
900	0.6:1.0:0.5
1000	1.2:1.0:1.1
1100	1.2:1.0:1.3



**Figure 3.** a) EELS elemental maps acquired from the BCN nanosheets prepared at 900 °C. Top left: bright-field image; top right: boron mapping; bottom left: nitrogen mapping; bottom right: carbon mapping. b) EELS spectrum recorded from a single BCN nanosheet (the measured point was taken from the red star marked in (a), top left). It shows the three distinct K-edges of the boron, carbon, and nitrogen at 188, 284, and 398 eV, respectively. c) HRTEM image of the BCN sheet prepared at 900 °C; the enclosed regime shows the BN lattice domain. d) HRTEM image of the BCN sheet prepared at 1000 °C; the inset shows the selected-area electron diffraction pattern of the BN lattice domain.

sp<sup>2</sup>-bonded B, C, and N atoms in the BCN nanosheet.<sup>[26]</sup> Moreover, the BN domain size is estimated based on extensive high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) studies. Figure 3c and d show the typical HRTEM images of BCN samples prepared at 900 and 1000 °C, respectively. In the case of BCN sample prepared at 900 °C, the BN domain size ranges from 4 to 10 nm (in lateral size), while for BCN sample synthesized at 1000 °C, the largest BN domain can be up to ≈30 nm (Figure 3d).

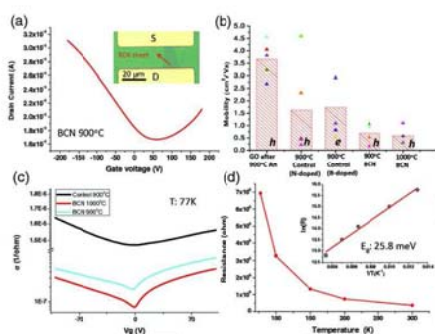
Previous theoretical calculations suggest that the electronic properties of BCN nanosheets are in between those of graphene and the monolayer BN nanosheet.<sup>[42]</sup> Furthermore, the bandgaps of BCN compounds can be tuned by varying the atomic configuration and their composition. In this study, the optical bandgap of the BN-incorporated graphene



**Figure 4.** a) UV/Vis absorption spectra of GO nanosheet before (black curve) and after (red curve) reduction by NH<sub>3</sub> gas at 900 °C. b,c) Plot of ε<sup>1/2</sup>/λ versus 1/λ (derived from the absorption spectra in the insets) for the BCN samples prepared at b) 900 and c) 1000 °C, respectively.

Q3

film was investigated by UV/Vis absorption spectroscopy. As shown in Figure 4a, the absorption spectrum of pristine GO shows a broad peak at 242 nm originating from the π-plasmon of carbon.<sup>[43]</sup> After GO is annealed at 900 °C in the NH<sub>3</sub> atmosphere, the absorption peak at 242 nm red-shifts to 272 nm, thus indicating that the electronic conjugation within the graphene nanosheets is revived.<sup>[44]</sup> This reduction effect is consistent with XPS data for a control experiment (Figure S3, Supporting Information). Furthermore, the absorption spectrum of GO annealed in gaseous NH<sub>3</sub> is similar to that of nitrogen-doped graphene nanosheets prepared via a hydrothermal reduction of colloidal GO dispersions in the presence of hydrazine and ammonia.<sup>[45]</sup> It is noted that BN nanosheets synthesized by the CVD method have been reported to exhibit one sharp absorption edge near 200 nm and their optical bandgap ranges from 5.56 to 5.92 eV.<sup>[38,46]</sup> By contrast, GO or N-doped graphene show a broad absorption band at around 241 and 270 nm, respectively (Figure 4a). Distinct to BN, GO, or N-doped graphene, two absorption edges are observed in the absorption spectra of our BCN thin films, as shown in the insets of Figure 4b and c, which suggest that BN and graphene domains coexist in the BCN nanosheets. According to Tauc's



**Figure 5.** a) Typical transfer curve for a single-layered BCN film synthesized at 900 °C. b) Statistical mobility data (h: hole and e: electron) for devices made from control samples and monolayered BCN nanosheets. GO after 900 °C Ar; the reduction of GO subjected to 900 °C annealing in H<sub>2</sub>/Ar atmosphere; 900 °C control (N-doped); GO annealed in NH<sub>3</sub>; 900 °C control (B-doped); GO annealed with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Ar. c) Electrical conductivity ( $\sigma$ ) of BCN nanosheets as a function of gate voltage at 77 K. d) Resistance versus temperature curve of a typical BCN nanosheet (1000 °C), with  $\ln(R)$  as a function of  $T^{-1}$  (temperature range from 77 to 300 K).

formulation,<sup>[42,47]</sup> the optical bandgaps of BCN thin films can be derived from the plot of  $e^{1/2}/\lambda$  versus  $1/\lambda$ , where the intersection point with the x-axis is the wavelength used to calculate the optical bandgap. For the BCN nanosheets prepared at 900 °C, the first absorption edge corresponds to an optical bandgap of 5.85 eV, which results from the BN domains in the nanosheets. With increasing content of BN upon changing the reaction temperature to 1000 °C, this value is lowered to 4.92 eV (Figure 4c), which could be due to the doping effect of C atoms,<sup>[26]</sup> meaning that the increase in reaction temperature may result in higher carbon contents mixing into the BN domains. On the other hand, the second absorption edge, which corresponds to an optical bandgap of graphene domains, is 1.24 and 1.36 eV for the samples prepared at 900 and 1000 °C, respectively. The increase in optical bandgap of graphene with BN content is in good agreement with the previous theoretical prediction.<sup>[42]</sup>

In addition, bottom-gate-operated transistors are fabricated by evaporating Au electrodes directly on top of the BCN nanosheets, which were previously deposited on SiO<sub>2</sub>/Si substrates. Figure 5a demonstrates the typical transfer curve (drain current  $I_d$  versus gate voltage  $V_g$ ) for the device prepared from a single-layer BCN nanosheet at 900 °C (see Figure S4 in the Supporting Information for  $I_d$ - $V_g$  data). The BCN devices show an ambipolar behavior, which is in agreement with those produced by CVD-synthesized nanosheets. The field-effect hole mobility of such a device is  $\approx 1.07 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (extracted from the transfer curves using the equation  $\mu = (L/WC_{ox}V_d)(\Delta I_d/\Delta V_g)$ ,

where  $L$  and  $W$  are the channel length and width, and  $C_{ox}$  is the gate capacitance). Figure 5b compiles the mobility data for devices made from monolayered BCN nanosheets prepared under various conditions. Compared to the reduced graphene nanosheet, the statistical results clearly demonstrate that the mobility decreases with the introduction of nitrogen doping, boron doping (Figure S5, Supporting Information), or BN domains, which can be attributed to electron scattering at nitrogen impurities or the boundaries between *h*-BN and graphene domains, respectively. Figure 5c shows the typical transfer curve of the graphene annealed in NH<sub>3</sub> (N-doped graphene) and BCN devices. The transfer characteristics clearly reveal that the on/off ratio in BCN devices ( $\approx 5.8$ ) is higher than in N-doped graphene devices ( $\approx 1.1$ ). Furthermore, Figure 5d shows the temperature-dependent electrical transport measurements on our BCN samples. The resistance is significantly increased by about 18-fold upon cooling from 300 to 77 K, thus indicating the as-prepared BCN film has the characteristics of semiconductors. The bandgap is calculated to be  $\approx 25.8 \text{ meV}$  based on the linear fit from the  $\ln(R)$  versus  $1/T$  curve, as shown in the inset of Figure 5d, described by the equation  $R(T) \propto \exp(E_g/k_B T)$ , where  $E_g$  is the bandgap and  $k_B$  is Boltzmann's constant. The measured bandgap on the BCN device (see Figure S6 in the Supporting Information for results from more devices) is close to that ( $\approx 18 \text{ meV}$ ) of reported BCN film synthesized by the CVD method.<sup>[26]</sup>

It is known that the CVD process requires graphene growth on metal surfaces followed by transfer procedures, which normally incur high production costs (consumption of metal substrates and transfer-related materials) and possible contamination from the transfer processes. Compared with the CVD approach reported by Ci et al.,<sup>[26]</sup> our method based on the substitutional reaction is easier and scalable since the BCN nanosheets can be directly synthesized on the SiO<sub>2</sub>/Si substrates, which is particularly practical for device fabrication. It is noteworthy that our approach can be extended to synthesize large quantities of BCN powders when GO powders are used as the starting materials. The obtained BCN powders can be further dispersed in solvents, beneficial for solution-processing fabrication in versatile applications.

### 3. Conclusion

We have successfully incorporated boron and nitrogen atoms into GO nanosheets to form BCN nanosheets by reacting them with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ammonia at 900 to 1100 °C, by which the B and N atoms were incorporated into the graphene lattice in randomly distributed BN nanodomains. The content of BN increases with increasing reaction temperature. UV/Vis spectra of the BCN samples show that the optical bandgap of graphene is dependent on BN content in the nanosheets. The electrical measurements show that the mobility decreases with the introduction of nitrogen doping or BN domains. The electrical bandgap of the as-prepared BCN film is calculated to be  $\approx 25.8 \text{ meV}$ . The synthetic method of synthesizing nanosheets proposed in this study may be feasible for future large-scale

production of BCN materials. The aforementioned results verify that the BN incorporation process allows us to open and modulate the bandgap of graphene, which is important to the optoelectronic and electronic applications of graphene.

#### 4. Experimental Section

**Synthesis of BCN Nanosheets:** Ultralarge and single-layer GO nanosheets were prepared by a modified Hummers' method as reported previously.<sup>[30]</sup> The deposition of monolayer GO nanosheets on SiO<sub>2</sub>(300 nm)/Si substrate was performed by immersing the substrate in an aqueous dispersion of GO nanosheets. After powdered B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was placed in an alumina boat, the substrate with GO nanosheets was placed face down and mounted on top of the boat. The boat was then heated to the given temperature (900, 1000, or 1100 °C) in a flowing nitrogen atmosphere. Once the reaction temperature was reached, the doping experiment was carried out for 30 min in a gaseous ammonia flow (30 sccm). After the reaction, the sample was cooled to room temperature under N<sub>2</sub> flow. For the preparation of B-doped and N-doped graphene sheets, GO nanosheets were annealed at 900 °C for 30 min either with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder in Ar or simply under NH<sub>3</sub> atmosphere, respectively. For the measurement of optical bandgaps of BCN nanosheets, a quartz substrate was first cleaned with a standard piranha solution to remove undesired impurities and then coated with a thin film of GO nanosheets using the dip-coating method. The doping experiment of GO nanosheets on the quartz substrate was then carried out as described above.

**Fabrication of BCN Nanosheet-Based Field-Effect Transistors:** Field-effect transistors (FETs) were fabricated by evaporating electrodes (Au/Cr= 50 nm/3 nm thick) directly on top of the selected, regularly shaped BCN nanosheets deposited onto SiO<sub>2</sub> (300 nm)/Si substrate using a copper grid (200 mesh, 20 μm spacing) as a hard mask. The typically obtained channel length between source and drain electrodes was around 20 μm. A probe station was used to measure the electrical properties of BCN films at room temperature under ambient conditions using a Keithley semiconductor parameter analyzer, model 4200-SCS. We further characterized the electrical properties of BCN films by investigating the temperature dependence of the conductivity in a cryostat. The data were recorded by using a Lakeshore resistance bridge in a four-terminal configuration in a 10<sup>-6</sup> Torr vacuum chamber.

**Characterization and Electrical Measurements:** AFM experiments were performed using a Nanosurf Easyscan microscope. Raman spectra were collected in an NT-MDT confocal Raman microscope system (laser wavelength 514 nm and laser spot size ca. 0.5 μm). The Si peak at 520 cm<sup>-1</sup> was used as reference for wavenumber calibration. The UV/Vis-near-infrared (NIR) absorption spectra were obtained using a UV-1800 Shimadzu spectrophotometer. XPS measurements were carried out with a PHI VersaProbe XPS Microprobe with monochromatic Al<sub>Kα</sub> X-ray radiation. Before conducting XPS experiments, the BCN samples were carefully washed with DI water at 70 °C for 2 h to remove the deposit of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the substrate. The nanos-

tructure of BCN nanosheets was characterized by TEM (JEOL JSM-2010F, accelerating voltage 200 kV). Furthermore, the local composition and spatial elemental distribution of BCN nanosheets were identified by EELS.

#### Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

#### Acknowledgements

This research was supported by the National Science Council Taiwan (NSC 100-2113-M-029-001-MY2 and NSC-99-2112-M-001-021-MY3) and the Research Center for Applied Sciences, Academia Sinica. We also acknowledge the support from the National Nano Projects (NSC) and National Chiao Tung University. We thank Dr. Shih-Sen Chien for his assistance with the AFM measurements.

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666.
- [2] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, *319*, 1229.
- [3] X. Liang, Z. Fu, S. Y. Chou, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3840.
- [4] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 652.
- [5] Y. Shi, W. Fang, K. Zhang, W. Zhang, L. J. Li, *Small* **2009**, *5*, 2005.
- [6] L. Brey, H. A. Fertig, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 235411.
- [7] B. Trauzettel, D. V. Bulaev, D. Loss, G. Burkard, *Nat. Phys.* **2007**, *3*, 192.
- [8] J. Bai, X. Zhong, S. Jiang, Y. Huang, X. Duan, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 190.
- [9] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, P. J. Kelly, J. van den Brink, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 073103.
- [10] F. Wang, Y. Zhang, C. Tian, C. Girit, A. Zettl, *Science* **2009**, *320*, 206.
- [11] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Science* **2009**, *323*, 610.
- [12] J. Berashevich, T. Chakraborty, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 033404.
- [13] X. Tian, J. Xu, X. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 11377.
- [14] X. Dong, Y. Shi, Y. Zhao, D. Chen, J. Ye, Y. Yao, F. Gao, Z. Ni, T. Yu, Z. Shen, Y. Huang, P. Chen, L. J. Li, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 135501.
- [15] S. Y. Zhou, D. A. Siegel, A. V. Fedorov, A. Lanzara, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 086402.
- [16] H. Huang, S. Chen, X. Gao, W. Chen, A. T. S. Wee, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3431.
- [17] X. Wang, J. B. Xu, W. Xie, J. Du, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7596.



Author Proof

NANO MICRO  
small

Converting Graphene Oxide Monolayers into Boron Carbonitride Nanosheets

- [18] W. Zhang, C. T. Lin, K. K. Liu, T. Tite, C. Y. Su, C. H. Chang, Y. H. Lee, C. W. Chu, K. H. Wei, J. L. Kuo, L. J. Li, *ACS Nano* **2011**, *5*, 7517.
- [19] M. Deifallah, P. F. McMillan, F. Cora, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5447.
- [20] T. B. Martins, R. H. Miwa, A. da Silva, J. R. Ocirnio, A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 196803.
- [21] F. Cervantes-Sodi, G. Nyi, S. Piscanec, A. C. Ferrari, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 165427.
- [22] R. Roldán, M. P. López-Sancho, F. Guinea, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 115410.
- [23] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1752.
- [24] B. Uchoa, A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 146801.
- [25] N. Peres, M. R. F. Guinea, A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 174406.
- [26] L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z. F. Wang, K. Storr, L. Balicas, F. Liu, P. M. Ajayan, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 430.
- [27] F. Kim, L. J. Cote, J. Huang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1954.
- [28] Q. He, S. Wu, S. Gao, X. Cao, Z. Yin, H. Li, P. Chen, H. Zhang, *ACS Nano* **2011**, *5*, 5038.
- [29] J. E. Kim, T. H. Han, S. H. Lee, J. Y. Kim, C. W. Ahn, J. M. Yun, S. O. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3043.
- [30] C.-Y. Su, Y. Xu, W. Zhang, J. Zhao, X. Tang, C.-H. Tsai, L.-J. Li, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5674.
- [31] C. Y. Su, Y. Xu, W. Zhang, J. Zhao, A. Liu, X. Tang, C.-H. Tsai, Y. Huang, L. J. Li, *ACS Nano* **2010**, *4*, 5282.
- [32] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *323*, 185.
- [33] W. Q. Han, P. J. Todd, M. Strongin, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 173103.
- [34] W. Q. Han, J. Cumings, X. Huang, K. Bradley, A. Zettl, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *346*, 368.
- [35] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1276.
- [36] B. Krauss, T. Lohmann, D.-H. Chae, M. Haluska, K. von Klitzing, J. H. Smet, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 165428.
- [37] Z. H. Sheng, L. Shao, J. J. Chen, W. J. Bao, F. B. Wang, X. H. Xia, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4350.
- [38] Y. Shi, C. Hamsen, X. Jia, K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, A. L. Hsu, K. Zhang, H. Li, Z. Y. Juang, M. S. Dresselhaus, L. J. Li, J. Kong, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4134.
- [39] S. Y. Kim, J. Park, H. C. Choi, J. P. Ahn, J. Q. Hou, H. S. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1705.
- [40] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2007**, *45*, 1558.
- [41] X. Li, H. Wang, J. T. Robinson, H. Sanchez, G. Diankov, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15939.
- [42] X. Blasé, J. C. Charlier, A. De Vita, R. Car, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **1999**, *68*, 293.
- [43] X. Sun, Z. Liu, K. Welscher, J. Robinson, A. Goodwin, S. Zarić, H. Dai, *Nano Res.* **2008**, *1*, 203.
- [44] D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 101.
- [45] D. Long, W. Li, L. Ling, J. Miyawaki, I. Mochida, S. H. Yoon, *Langmuir* **2010**, *26*, 16096.
- [46] L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3209.
- [47] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi B* **1966**, *15*, 627.

Received: September 15, 2011  
Revised: November 16, 2011  
Published online: MM DD, YYYY

## 8-2 Synthesis of Large-Area MoS<sub>2</sub> Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition<sup>[99]</sup>

### Synthesis of Large-Area MoS<sub>2</sub> Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition

Yi-Hsien Lee<sup>#</sup>, Xin-Quan Zhang<sup>#</sup>, Wenjing Zhang, Mu-Tung Chang, Cheng-Te Lin, Kai-Di Chang, Ya-Chu Yu, Jacob Tse-Wei Wang, Chia-Seng Chang, Lain-Jong Li\* and Tsung-Wu Lin\*

Transition metal dichalcogenides (TMD), MX<sub>2</sub> (M=Mo, W; X=S, Se, Te), have attracted considerable attention for their great potential in the fields of catalysis, nanotribology, microelectronics, lithium batteries, hydrogen storage, medical and optoelectronics.<sup>[11-12]</sup> MoS<sub>2</sub> nano-materials have been known in the form of nested fullerene-like nanodots and one-dimensional nanotubes.<sup>[14-13,17]</sup> Stimulated by the discovery of two-dimensional graphene monolayer and its rich physical phenomenon, inorganic graphene analogues such as layered MoS<sub>2</sub>, where the Mo layer is sandwiched between two sulfur layers by covalent forces, have created great interest in the past few years. Recently, Radisavljevic *et al.* have demonstrated that the transistors fabricated with the exfoliated MoS<sub>2</sub> monolayer<sup>[18-19]</sup> exhibit high on-off current ratio and good electrical performance, which may be used in future electronic circuits requiring low stand-by power. The strong emission inherited from the direct gap structure of monolayer MoS<sub>2</sub> also promises the applications in optoelectronics.<sup>[20-22]</sup>

Substantial efforts have been devoted to prepare thin-layer MoS<sub>2</sub>, including scotch tape based micromechanical exfoliation,<sup>[18-24]</sup> intercalation assisted exfoliation,<sup>[25-27]</sup> liquid exfoliation,<sup>[28]</sup> physical vapor deposition,<sup>[29-230]</sup> hydrothermal synthesis,<sup>[31]</sup> thermolysis of single precursor containing Mo and S.<sup>[32-33]</sup> The lateral size of the MoS<sub>2</sub> films synthesized by the aforementioned methods is often in the order of several micrometer; however, the synthesis of large-size

MoS<sub>2</sub> thin layers is still a challenge. Chemical vapor deposition (CVD) has been one of the most practical methods for synthesizing large-area graphene<sup>[34-36]</sup> and graphene analogues such as boron nitride and BCN nanosheets.<sup>[37-38]</sup> The sulfurization of MoO<sub>3</sub> using the CVD method has been adopted to synthesize MoS<sub>2</sub> materials; however, the reaction normally leads to MoS<sub>2</sub> nanoparticles or nanorod structures during the synthesis.<sup>[39-40]</sup> To our best knowledge, synthesis of large-area, monolayer MoS<sub>2</sub> films on amorphous SiO<sub>2</sub> substrates using a CVD method has not yet been reported. In this contribution, CVD is adopted to synthesize MoS<sub>2</sub> layer directly on SiO<sub>2</sub>/Si substrates using MoO<sub>3</sub> and S powders as the reactants. The growth of MoS<sub>2</sub> is very sensitive to the substrate treatment prior to the growth. The use of graphene-like molecules for the substrate treatment, such as reduced graphene oxide (rGO), perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid tetrapotassium salt (PTAS) and perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA), promotes the layer growth of MoS<sub>2</sub>. Large-area MoS<sub>2</sub> layers can be directly obtained on amorphous SiO<sub>2</sub> surfaces without the need to use highly crystalline metal substrates or an ultrahigh vacuum environment, which is in clear contrast to the reported epitaxial growth of MoS<sub>2</sub> nano-islands on crystalline Au(111) surfaces in ultrahigh vacuum.<sup>[29]</sup> Spectroscopic, microscopic and electrical measurements suggest that the synthetic process leads to the growth of monolayer, bilayer and few-layer MoS<sub>2</sub> sheets. These MoS<sub>2</sub> films are highly crystalline and their size is up to several millimeters.

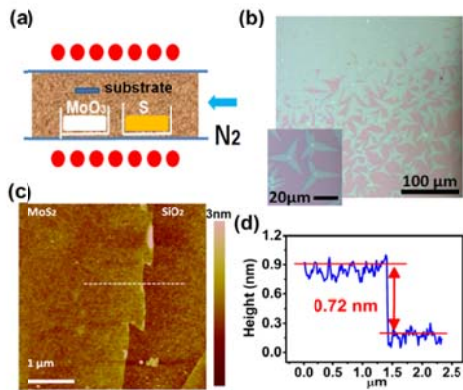
[\*] Dr. Y.-H. Lee, Dr. W. Zhang, Dr. C.-T. Lin, Mr. J. T.-W. Wang, Dr. L.-J. Li\*  
Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica,  
128 Sec. 2, Academia Rd., Nankang, Taipei 11529, Taiwan  
Fax: (+886) 35734217  
E-mail: lanceli@gate.sinica.edu.tw

Dr. M.-T. Chang, Dr. C. S. Chang  
Institute of Physics, Academia Sinica,  
128 Sec. 2, Academia Rd., Nankang, Taipei 11529, Taiwan  
Mr. X.-Q. Zhang, Mr. K.-D. Chang, Ms. Y.-C. Yu, Dr. T.-W. Lin\*  
Department of Chemistry, Tunghai University,  
No. 181, Sec. 3, Taichung Port Rd., Taichung City 40704,  
Taiwan  
Fax: (+886) 423596233  
E-mail: twlin@thu.edu.tw

[\*\*] # These authors contributed equally. This research was supported by National Science Council Taiwan (NSC 100-2113-M-029-001-MY2, NSC-99-2112-M-001-021-MY3 and NSC 100-2113-M-029-001-MY2), RCAS and Academia Sinica. We also acknowledge the support from National Nano Projects (NSC), NCTU and NTHU in Taiwan.

Figure 1a schematically illustrates our experimental set-up. The MoO<sub>3</sub> powder (0.4 g) was placed in a ceramic boat and the SiO<sub>2</sub>/Si substrate was faced down and mounted on the top of boat. A separate ceramic boat with sulfur powder (0.8 g) was placed next to the MoO<sub>3</sub> powder. Prior to the growth, a droplet of aqueous reduced graphene oxide (rGO), PTAS or PTCDA solution, was spun on the substrate surface followed by drying at 50 °C. During the synthesis of MoS<sub>2</sub> sheets, the reaction chamber was heated to 650 °C in a nitrogen environment. At such a high temperature, MoO<sub>3</sub> powder was reduced by the sulfur vapor to form volatile suboxide MoO<sub>1.5x</sub>.<sup>[39]</sup> These suboxide compounds diffused to the substrate and further reacted with sulfur vapor to grow MoS<sub>2</sub> films. Figure 1b displays the OM of the MoS<sub>2</sub> sheets obtained on the SiO<sub>2</sub>/Si substrate pretreated with an rGO solution and inset shows that a white dot is present at the center of a star-shaped MoS<sub>2</sub> sheet, where these dots seem to act as the seeds for growing MoS<sub>2</sub> layers. More images are shown in supporting figure S1 to evidence the observation. The star-shaped MoS<sub>2</sub> can be merged to form a continuous MoS<sub>2</sub> film (with a lateral size up to 2 mm) as shown in the upper area of figure 1b, where the seed density is higher. In figure 1c, smooth surface morphology of MoS<sub>2</sub> sheets is observed with atomic force microscope (AFM), suggesting that a layer structure of MoS<sub>2</sub> is formed. The cross-sectional height in figure 1d

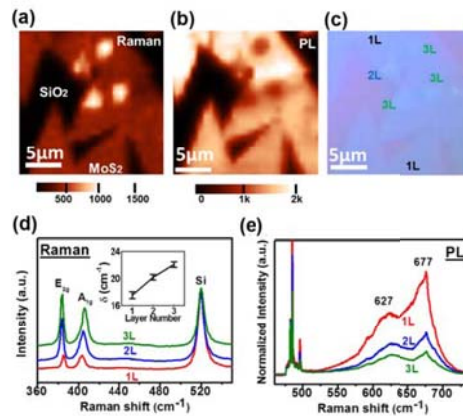
reveals that the thickness of the MoS<sub>2</sub> film is ~0.72 nm, which corresponds to a monolayer MoS<sub>2</sub> sheet based on previous reports for a monolayer MoS<sub>2</sub> on a Si/SiO<sub>2</sub> substrate.<sup>[26]</sup> In addition to monolayer MoS<sub>2</sub>, we also occasionally find bilayer, trilayer and other thicker layers. Supporting figure S2 provides AFM images and cross-sectional profiles of the thicker MoS<sub>2</sub> films. Supporting figure S3 shows the optical micrographs (OM) of the layered MoS<sub>2</sub> grown respectively with the PTAS and PTCDA pre-treatments, where the MoS<sub>2</sub> layer growth is initiated from the PTAS or PTCDA molecular aggregates. Similar to the role of rGO, the PTAS or PTCDA molecular aggregates act as the seeds for growing MoS<sub>2</sub> thin layers. Experimentally, the MoS<sub>2</sub> layer growth initiated by rGO is more homogenous in layer thickness. Hence, the subsequent discussions are mainly based on rGO initiated MoS<sub>2</sub> thin layers.



**Figure 1.** (a) Schematic illustration for the experimental set-up. (b) The optical micrographs of the MoS<sub>2</sub> layers grown on the substrate respectively treated with rGO solution. The inset shows the magnified OM of the MoS<sub>2</sub> films, where the seed is observed at the center of each star-shaped sheet. (c) AFM image of a monolayer MoS<sub>2</sub> film on a SiO<sub>2</sub>/Si substrate (pre-treated with rGO). (d) The thickness of the MoS<sub>2</sub> layer is 0.72 nm from the AFM cross-sectional profile along the line indicated in (c).

To explore the Raman and PL dependency on MoS<sub>2</sub> layer thickness, we identify an area with MoS<sub>2</sub> monolayer, bilayer and trilayer films. Figure 2a and 2b respectively shows the mapping constructed by plotting the integrated MoS<sub>2</sub> Raman peak intensity (360 ~ 420 cm<sup>-1</sup>) and the PL peak intensity (650 ~ 700 nm) in confocal measurements. The thickness distribution seems to correlate well to the contrast in OM image (figure 2c). The MoS<sub>2</sub> monolayer sheet exhibits two Raman characteristic bands at 403.8 and 385.8 cm<sup>-1</sup> with the full-width-half-maximum (FWHM) values of 6.6 and 3.5 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the A<sub>1g</sub> and E<sub>2g</sub> modes respectively. Note that the peak frequency difference between A<sub>1g</sub> and E<sub>2g</sub> modes ( $\Delta$ ) can be used to identify the layer number of MoS<sub>2</sub>. The value of  $\Delta$  (18 cm<sup>-1</sup>) in figure 2d evidences the existence of monolayer MoS<sub>2</sub>.<sup>[24,41]</sup> The inset in Figure 2d shows that the  $\Delta$  value increases with the layer number of MoS<sub>2</sub> where the layer number is confirmed by AFM thickness (Supporting figure S2). These results agree well with the observation for exfoliated MoS<sub>2</sub> layer.<sup>[23]</sup> In figure 2e, the PL spectrum shows two pronounced emission peaks at 627 and 677 nm<sup>[24]</sup> and these emissions are known as the A1 and B1 direct excitonic transitions.<sup>[44]</sup> The emission intensity (normalized

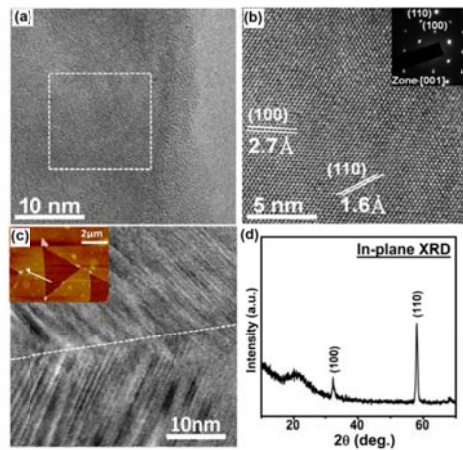
by the Raman scattering at ~482 nm) obviously decreases with the layer number. This can be reasoned by the fact that the optical bandgap transforms from indirect to direct one when the dimension of MoS<sub>2</sub> is reduced from a bulk form to a monolayer sheet.<sup>[19]</sup> The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) scans for the monolayer MoS<sub>2</sub> sample confirm the chemical bonding states of the MoS<sub>2</sub> layers (Supporting figure S4). These binding energies are all consistent with the reported values for MoS<sub>2</sub> crystal.<sup>[32,45]</sup>



**Figure 2** (a) mapping of Raman peak intensity (integral from 360 to 420 cm<sup>-1</sup>), (b) mapping of PL peak intensity (integral from 650 to 700 nm) and (c) OM image of the selected area with various MoS<sub>2</sub> layer thickness (1L, 2L and 3L). (d) Raman spectra and (e) photoluminescence of the monolayer, bilayer and trilayer MoS<sub>2</sub> sheets. Both Raman and PL experiments were performed in a confocal spectrometer using a 473 nm excitation laser.

Figure 3a shows the transmission electron microscopy (TEM) image for the monolayer MoS<sub>2</sub>. The high resolution TEM image (figure 3b) and the corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern with [001] zone axis (inset of figure 3b) reveal the hexagonal lattice structure with the lattice spacing of 0.27 and 0.16 nm assigned to the (100) and (110) planes. The distinct SAED pattern suggests that the crystalline domain of the MoS<sub>2</sub> layer is at least 160 nm in lateral size (SAED aperture size ~160 nm in our measurement). Figure 3c displays the TEM image for the selected grain boundary area as indicated by the inset AFM, where the junction between two MoS<sub>2</sub> domains is clearly seen. The in-plane X-ray diffraction (XRD) profile for the MoS<sub>2</sub> monolayer synthesized by the CVD method is shown in Figure 3d and the diffraction peaks at 32.4 and 58 degree are attributed to the (100) and (110) crystal planes respectively. Meanwhile, the stoichiometry of the MoS<sub>2</sub> film has been separately confirmed with XPS (S/Mo ratio ~ 2.08), and transmission electron microscopy energy dispersive X-ray spectroscopy (TEM-EDX) as shown in supporting figure S5.



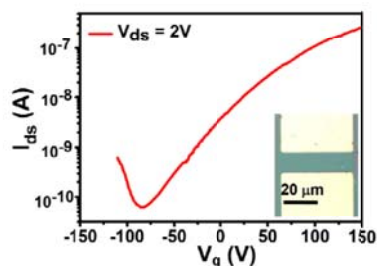


**Figure 3.** (a) High resolution TEM image of MoS<sub>2</sub> monolayer. (b) Enlarged HR-TEM image of the marked area in figure (a) with an inset showing the SAED pattern. (c) TEM image for the MoS<sub>2</sub> domain boundary at the location as indicated by the inset AFM image. (d) In-plane XRD result for the MoS<sub>2</sub> monolayer.

To evaluate the electrical performance of the MoS<sub>2</sub> sheets, we fabricate bottom-gated transistors on SiO<sub>2</sub>/Si using conventional photolithography. The bottom-gate transistors were fabricated by evaporating Au electrodes directly on top of the MoS<sub>2</sub> layer. Figure 4 demonstrates the transfer curve (drain current  $I_{ds}$  vs. gate voltage  $V_g$ ) for the device prepared from a MoS<sub>2</sub> monolayer. Inset shows the top view OM of the device. The on-off current ratio is approximately  $1 \times 10^4$ . The field-effect mobility of holes was extracted based on the slope  $\Delta I_d / \Delta V_g$  fitted to the linear regime of the transfer curves using the equation  $\mu = (L/W C_{ox} V_d) (\Delta I_d / \Delta V_g)$ , where  $L$ ,  $W$  and  $C_{ox}$  are the channel length, width and the gate capacitance.<sup>[44]</sup> The effective field effect mobility for the MoS<sub>2</sub> device can be up to  $0.02 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  in ambient, in agreement with previous reports.<sup>[18,41,45-46]</sup> We note that the valley point of the transfer curve is at  $-84 \text{ V}$  and the FET shows the typical n-type behavior, which is consistent with other reports.<sup>[18,47]</sup> Although the device exhibits a reasonably high on/off current ratio, there is still room to improve the carrier mobility. The relatively lower carrier mobility than the mechanically exfoliated MoS<sub>2</sub> is likely limited by the structural defects, such as the grain boundary observed by TEM (Figure 3c).

As revealed in figure 2b, the star-shaped MoS<sub>2</sub> layers were grown from center seeds, which suggest that the nucleation was a crucial step. The spin-casting of rGO solution before CVD growth introduced some tiny rGO flakes on the substrate surfaces, which experimentally enhanced the growth of MoS<sub>2</sub> layers. Supporting figure S6 and Table S1 shows that the morphology of the synthesized MoS<sub>2</sub> film is significantly affected by surface treatments. Without treating the substrate surface with rGO solution, only MoS<sub>2</sub> particles were found on the substrate. Other control experiments where the substrates separately cast with a graphene oxide (GO), hydrazine or KCl solution show that no MoS<sub>2</sub> layers but only sparsely distributed MoS<sub>2</sub> nano-particles are observed on substrates. Compared with more ordered aromatic structures of the

graphene-like molecules including rGO, PTAS, and PTCDA, the GO is with randomly distributed defects and dangling bonds, which might be one of the reasons not being able to initiate layer growth. Although the GO may be thermally reduced to rGO<sup>[48]</sup> at the MoS<sub>2</sub> growth temperature ( $650^\circ\text{C}$ ), the formation of MoS<sub>2</sub> seeds should involve many other factors such as the reaction between MoO<sub>3</sub> and S, the attachment of MoO<sub>3-x</sub> vapors onto GO, the conversion of MoO<sub>3-x</sub> to MoS<sub>2</sub>, and the morphology of the MoS<sub>2</sub> seeds formed on substrates. These reactions may occur during the temperature ramping period. It is likely that the MoS<sub>2</sub> seed morphology formed on GO prefers particle growth rather than layer growth. It is noted that our experimental results only allow us to conclude that the rGO treatment helps to form the MoS<sub>2</sub> seeds which prefers and promotes the layer growth of MoS<sub>2</sub>. The morphology and structure of the seeds, requiring intense research efforts, are currently under investigation in our group. Meanwhile, we observe that both MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>, two typical transition metal dichalcogenides (TMD), exhibits similar layer growth behavior on the substrates pre-treated with graphene-like molecules (Supporting figure S7). The growth of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> layers is highly reproducible with our experimental conditions. A similar enhancement is expected to be observed in other transition-metal-disulfide TMD family materials.



**Figure 4.** The typical transfer  $I_d$ - $V_g$  curve for a monolayer MoS<sub>2</sub> synthesized at  $650^\circ\text{C}$ . The inset shows the OM image of a FET device.

In conclusion, large-area MoS<sub>2</sub> films are directly synthesized on SiO<sub>2</sub>/Si substrates with chemical vapor deposition. It is noteworthy that the growth of MoS<sub>2</sub> is not unique to SiO<sub>2</sub> substrates and it is also observed on other insulating substrates such as sapphire. The as-synthesized films are consisted of monolayer, bilayer and other few-layer MoS<sub>2</sub>. Chemical configurations, including stoichiometry and valence states of MoS<sub>2</sub> layers are confirmed with XPS. Raman spectra and PL performance of the monolayer MoS<sub>2</sub> are presented. TEM and SAED demonstrate that the monolayer MoS<sub>2</sub> exhibits six-fold symmetry hexagonal lattice and high crystallinity. The electric measurement for the bottom-gate transistor shows a N-type semiconductor behaviour and the on-off current ratio is approximately  $1 \times 10^4$ . The seeding approach can be further used to grow other transition metal dichalcogenides.

### Experimental Section

**Synthesis:** The MoS<sub>2</sub> films were synthesized on SiO<sub>2</sub>/Si substrates in a hot-wall furnace. The ultra large and single-layer GO nanosheets are prepared by a modified Hummers' method as reported.<sup>[49]</sup> For the reduction of GO, GO solution was mixed with hydrazine solution and mixed solution was then heated to  $90^\circ\text{C}$  for 1 hr.<sup>[50]</sup> Prior to the growth, a drop of rGO-hydrazine solution was spun on the substrate. PTAS (50  $\mu\text{M}$ ) or PTCDA (26mg in 5mL DI water)



solution can also be used to treat the substrate. The morphology, size and distribution of the rGO flakes prior to the MoS<sub>2</sub> growth are shown in Supporting figure S8 High purity MoO<sub>3</sub> (99%, Aldrich) and S powder (99.5, Alfa) were placed in two separate Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crucibles and the substrates were faced down and placed on the upper side of MoO<sub>3</sub> powder. The MoS<sub>2</sub> samples were fabricated by annealing at 650 °C for 15 minutes with a heating rate of 15 °C /min and N<sub>2</sub> flow (1 sccm) at ambient.

**Characterizations:** Surface morphology of the samples was examined with commercial atomic force microscope (AFM, Veeco Icon) and scanning electron microscope (SEM, FEI VS600). Raman spectra and photoluminescence (PL) were obtained by confocal Raman microscopic systems (NT-MDT). Wavelength and spot size of the laser are 473 nm and 0.4 μm, respectively. The Si peak at 520 cm<sup>-1</sup> was used for calibration in the experiments. Field-emission transmission electron microscope (JEOL JEM-2100F, operated at 200 kV with a point-to-point resolution of 0.19 nm) equipped with an energy dispersive spectrometer (EDS) was used to obtain the information of the microstructures and the chemical compositions. The TEM samples were prepared using lacy-carbon Cu grid to scratch the surface of MoS<sub>2</sub> sample. Due to that only van der Waals force exists between MoS<sub>2</sub> and underlying SiO<sub>2</sub> substrate, a few MoS<sub>2</sub> flakes may easily attach to the lacy-carbon TEM grid. Chemical configurations were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Phi V5000). XPS measurements were performed with an Al Kα X-ray source on the samples. The energy calibrations were made against the C 1s peak to eliminate the charging of the sample during analysis.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online on ((will be filled in by the editorial staff))

**Keywords:** Molybdenum disulfide · Layered materials · Field-effect transistor · Chemical vapor deposition

- [1] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature* **1992**, 360, 444 – 446.
- [2] L. Margulis, G. Salitra, M. Talianker, R. Tenne, *Nature* **1993**, 365, 113 – 114
- [3] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, R. Tenne, *Science* **1995**, 267, 222– 225.
- [4] R. Tenne, *Adv. Mater.* **1995** 7, 965-995.
- [5] Y. Golan et al., *Adv. Mater.* **1999**, 11, 934-937
- [6] Chhowalla, M.; Amaratinga, G. A. *Nature* **2000**, 407, 164-167
- [7] J. Xiao, D. Choi, L. Cosimbescu, P. Koeh, J. Liu, and J. P. Lemmon, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4522-4524
- [8] Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 7296-7299.
- [9] I. Chang, W. Chen, *ACS Nano* **2011**, 5, 4720-4728
- [10] J. Chen, N. Kuriyama, H. Yuan, H. T. Takeshita, T. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11813-11814.
- [11] F. Cheng, J. Chen, *J. Mater. Res* **2006**, 21, 2744-2757
- [12] M. Sun, J. Adjaye, A. E. Nelson, *Appl. Catal. A* **2004**, 263, 131–143
- [13] M. Remskar, A. Mrzel, Z. Skraba, A. Jesih, M. Ceh, J. Demsar, P. Stacelmann, F. Levy, D. Mihailovic, *Science* **2001**, 292, 479 – 481.
- [14] M. Remskar, *Adv. Mater.* **2004** 16, 1497-1504
- [15] M. Nath, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Adv. Mater.* **2001** 13, 283-286.
- [16] C. N. R. Rao, M. Nath, *Dalton Trans.* **2003**, 1-24.
- [17] A. N. Enyashin, S. Gemming, M. Bar-Sadan, R. Popovitz-Biro, S. Y. Hong, Y. Prior, R. Tenne, G. Seifert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 623 –627.
- [18] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, *Nature Nanotech* **2011**, 6, 147-150.
- [19] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett* **2010**, 105, 136305.
- [20] W. M. R. Divigalpitiya, R. F. Frindt, S. R. Morrison, *Science* **1989**, 246, 369-371.
- [21] B. K. Miremedi, S. R. Morrison, *J. Catalysis* **1987**, 103, 334-345.
- [22] R. F. Frindt, A. S. Arrott, A. E. Curzon, B. Heinrich, S. R. Morrison, *J. Appl. Phys.* **1991**, 70, 6224. doi: 10.1063/1.350002
- [23] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone and S. Ryu, *ACS Nano* **2010**, 4, 2695–2700
- [24] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli, F. Wang, *Nano Lett.* **2010**, 10, 1271–1275.
- [25] H. S. S. Ramakrishna Matte, A. Gomathi, A. K. Manna, D. J. Late, R. Datta, S. K. Pati, C. N. R. Rao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4059 – 4062.
- [26] Z. Zeng, Z. Yin, X. Huang, H. Li, Q. He, G. Lu, F. Boey, H. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, DOI: 10.1002/anie.201106004.
- [27] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla, *Nano Letter* **2011**, DOI: 10.1021/nl201874w.
- [28] K. G. Zhou, N. N. Mao, H. X. Wang, Y. Peng, H. L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, DOI: 10.1002/anie.201105364.
- [29] S. Helveg, J.V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 951-954;
- [30] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, S. Helveg, H. Topsøe, B. S. Clausen, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *Nature Nanotech.* **2007**, 2, 53–58.
- [31] Y. Peng, Z. Meng, C. Zhong, J. Lu, W. Yu, Y. Jia, Y. Qian, *Chem Lett.* **2001**, 8, 772-773.
- [32] C. Altavilla, M. Sarno, P. Ciambelli, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 3879-3885
- [33] J. Pütz, M.A. Aegerter, *J. of Sol-Gel Sci. & Tech.* **2000**, 19, 821–824,
- [34] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2009**, 324, 1312-1314
- [35] C.-Y. Su, A.-Y. Lu, C.-Y. Wu, Y.-T. Li, K.-K. Liu, W. Zhang, S.-Y. Lin, Z.-Y. Juang, Y.-L. Zhong, F.-R. Chen, L.-J. Li, *Nano Lett.* **2011**, 11, 3612-3616.
- [36] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J. M. Tour, *Nature*, **2010**, 468, 549-552.
- [37] Y. Shi, C. Hamsen, X. Jia, K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, A. L. Hsu, K. Zhang, H. Li, Z. Y. Juang, M. S. Dresselhaus, L.-J. Li, J. Kong, *Nano Lett.* **2010**, 10, 4134-4139.
- [38] L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z. F. Wang, K. Storr, L. Balicas, F. Liu, P. M. Ajayan, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 430-435.
- [39] X. L. Li, Y. D. Li, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2726 – 2731.
- [40] S. Balendhran, J. Z. Ou, M. Bhaskaran, S. Sriram, S. Ippolito, Z. Vasic, E. Kats, S. Bhargava, S. Zhuikovod and K. Kalantar-zadeh, *Nanoscle*, **2012**, DOI: 10.1039/C1NR10803D
- [41] H. Li, Z. Y. Yin, Q. Y. He, H. Li, X. Huang, G. Lu, D. W. H. Fam, A. I. Y. Tok, Q. Zhang, H. Zhang, *Small*, DOI: 10.1002/smll.201101016
- [42] R. Coehoorn, C. Haas, J. Dijkstra, C.J.E. Flipse, R. A. deGroot, A. Wold, *Phys. Rev. B*, **1987**, 35, 6195-6202.
- [43] K. C. Wong, X. Lu, J. Cotter, D. T. Eadie, P. C. Wong, K. A. R. Mitchell, *Wear* **2008**, 264, 526- 534.
- [44] C. W. Lee, C.-H. Weng, L. Wei, Y. Chen, M. B. Chan-Park, C.-H. Tsai, K.-C. Leou, C. H. P. Poa, J. Wang, L.-J. Li, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 12089-12091.
- [45] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, 102, 10451-10453.
- [46] A. Ayari, E. Cobas, O. Ogundadegbe, M. S. Fuhrer, *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 014507.
- [47] Y. Yoon, K. Ganapathi, S. Salahuddin, *Nano Lett.* **2011**, 11, 3768–3773.
- [48] L. Ji, M. Rao, H. Zheng, L. Zhang, Y. Li, W. Duan, J. Guo, E. J. Cairns and Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18522-18525.
- [49] C.-Y. Su, Y. Xu, W. Zhang, J. Zhao, X. Tang, C.-H. Tsai, L.-J. Li, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 5674-5680.
- [50] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2007**, 45, 1558-1565.