

# 我撕故我在，單層撕起來

探討單層二硫化鉬的量產與製備

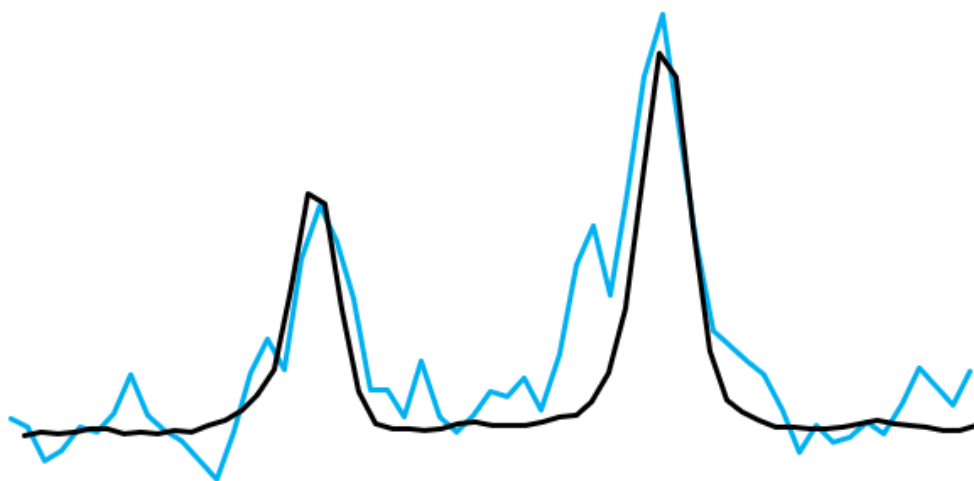
作者：

202 15 陳彥妤

203 7 高千悅

203 25 吳柏均

指導老師 陳家浩 教授



## 壹、摘要

本研究主要探討單層二硫化鉬利用二硫醇與鍍金矽基板由塊材二硫化鉬上分離的實驗流程、實驗方法與各種影響單層二硫化鉬分離的變因。本研究首先探討金與二硫化鉬浸泡二硫醇與否以及二者疊合時浸泡二硫醇與否對樣品生成的影響，再探討兩種以膠帶撕取厚層二硫化鉬的方式對產量的影響，接著縮短樣品製備時間、將實驗效率提升並觀察其差異，而後以各種變因探討將二硫化鉬轉印到對比度較高的鍍二氧化矽矽基板上的最佳方法，最終以兩面金疊合後分離的方式將原先金面上的二硫化鉬層數降低，分離出單層二硫化鉬。

## 貳、研究動機

生活在這個半導體產業興盛的年代，我們對於科技的進步與電子化效率的提升有著極大的興趣，自從石墨烯被製造出來後，二維材料成為了科技產業的新貴，被世界各地許多科學家如火如荼的研究著。單層過渡金屬硫化物為與石墨烯相似的二維材料，其塊材的層與層之間以分子間微弱的凡得瓦力結合，使單層二維材料容易從塊材中分離，發揮其與塊材截然不同的功能，此種二維材料厚度約0.7奈米，有高電子遷移率，屬於直接能隙半導體的一種，表面安定、可調能隙與奈米級厚度使其具有優於矽的種種性質，能被應用在雷射、發光二極體與光電二極體等電子元件上[1]。藉由研究二維材料的製造、量產與純化，我們能夠接軌世界趨勢，並對科學與工業發展有所助益。

## 參、研究方法與過程

### 一、前言：薄層二硫化鉬的製備、轉印與觀測

#### （一）淺談二硫化鉬

塊狀二硫化鉬（Molybdenum(IV) disulfide,  $\text{MoS}_2$ ）是由許多單層網狀二硫化鉬因凡得瓦力作用而堆疊形成的塊狀材料。由塊材分離出的單層二硫化鉬為可調能隙的直接能隙半導體，其1.9eV的能隙、高光子轉換率、高電子移動率與壓電性質，使其容易應用在感測器、傳感器、能量轉換與許多電子元件上[2]。

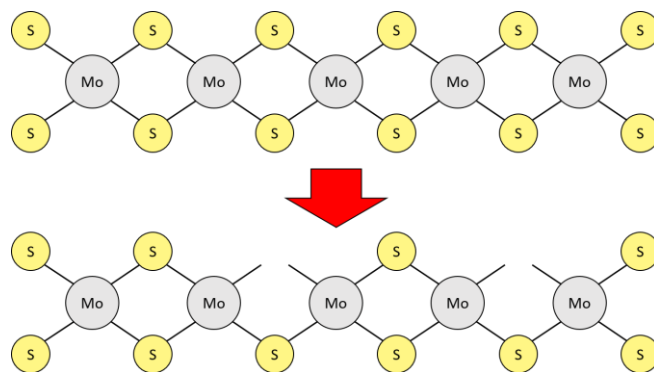
單層二硫化鉬不僅能作為優良半導體，在溫度約為10K時甚至具有超導體的性質[3]，因此，我們嘗試使用不同方式將單層二硫化鉬從塊材

中分離，改善其分離過程，並增加每次分離的產量，使單層二硫化鉬能更有效率的從塊材中分離，供應研究與高科技工業需求。

## (二) 單層二硫化鉬的理想分離方法

由於塊狀二硫化鉬是由數層單層二硫化鉬堆疊而成，層與層之間的作用力為微弱的凡得瓦力，若要將單層從塊材上分離，可使用膠帶直接將數層二硫化鉬從塊材上撕起，但由於撕起的薄層二硫化鉬難以從膠帶上分離，因此必須尋找其他方式分離薄層二硫化鉬。

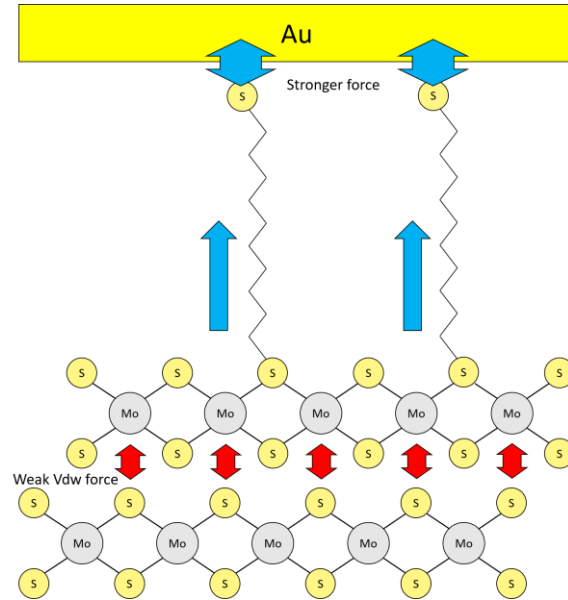
前人研究顯示，當二硫化鉬表面的硫原子有空缺時，其活性較沒有空缺的完美晶格高，而且當其他包含硫的物質填入表面的空缺時，二硫化鉬會與該物質形成強鍵結，其鍵結大於層與層之間的凡得瓦力，因此，可以使用這個性質將薄層二硫化鉬從塊材中分離出來[2]。



圖（一） 二硫化鉬硫原子空缺示意圖

另有研究顯示，金與硫原子的鍵結強度甚強[4]，大於二硫化鉬層與層之間的凡得瓦力，因此本研究使用1,10-癸烷二硫醇

(1,10-decanedithiol)，使其一端連接鍍金的矽基板，另一端填滿二硫化鉬表面的空缺，再將金與塊狀二硫化鉬分離，拉起表面的幾層二硫化鉬，達到分離薄層二硫化鉬的目的。由於二硫醇的長碳鏈容易被打斷，因此能夠藉由打斷長碳鏈將二硫化鉬與金分離，解決了以膠帶分離無法解決的問題，再者，由於金不易與其他物質反應，可減少實驗誤差，並提高分離薄層二硫化鉬的成功率。



圖（二） 使用二硫醇分離薄層二硫化鉬示意圖

### （三）層數、對比度與轉印

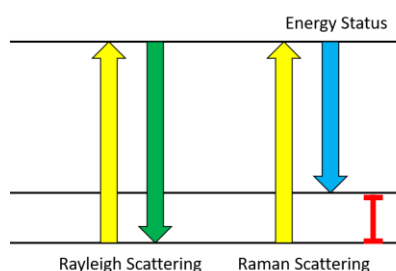
由於薄層二硫化鉬在金面上的對比度不高，無法在顯微鏡下以肉眼看見，樣品製備完成後無法看見成果，僅能透過量測數據得知是否有二硫化鉬存在。研究顯示，薄層二硫化鉬在300nm厚的二氧化矽上具有較高的對比度[5]，因此，若有成功分離薄層二硫化鉬，將其轉印到具有高對比度的鍍300奈米二氧化矽矽基板上可以增加實驗效率，不必在樣品上盲目量測。

### （四）儀器與實驗結果觀測

將薄層二硫化鉬分離後，必須以儀器確認是否有成功轉移到金面上，而因為二硫化鉬為銀色，與矽、雜質或其他金屬相似，無法完全以肉眼判斷金面上的是矽還是二硫化鉬，因此我們使用拉曼光譜儀測量其拉曼光譜。

拉曼光譜為一物質吸收能量釋放光子後回到一個能量不同於基態的狀態所造成的，亦即激發光的頻率與釋放光子的頻率不相同。一般原子吸收光能而激發光子時，吸收的光子頻率與放射出的光子頻率完全相同，稱為瑞利散射（Rayleigh Scattering），而有時散射的光子會與周遭的介質發生能量交換，進而改變其頻率，使射入的光子頻率與散射光子的頻率不相同，此稱為拉曼散射（Raman Scattering），而二者的差距為拉曼位移（Raman Shift）。由拉曼光譜儀測出的拉曼散射光譜能反

映出物質的結構，如同一個物質的「指紋」，普遍使用於二維材料的研究上[6]。

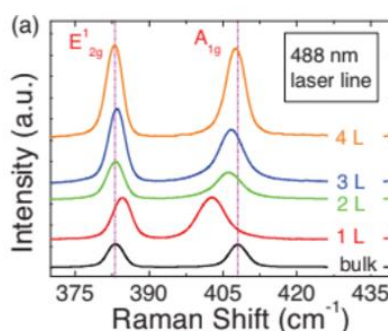


圖（三） 拉曼散射示意圖

拉曼光譜中，由於二硫化鉬結構的特性影響，會測出兩個屬於二硫化鉬的峰值，分別稱為 $E_{2g}^1$ 與 $A_{1g}$ ，（見圖（四）），這兩個峰值所在的橫坐標（拉曼位移）大約在 $400\text{cm}^{-1}$ 左右。研究顯示，不同層數的二硫化鉬譜線位置略有不同（見表（一）），藉由拉曼光譜兩峰值橫坐標的差值，我們能夠得知二硫化鉬的厚度，並分辨是否為單層。[7]

表（一） 厚度與譜線峰值表（資料來源：[7]）

	單層	雙層	三層	四層	多層
$E_{2g}^1$ 譜線位置 ( $\text{cm}^{-1}$ )	384.7	382.5	382.4	382.4	383
$A_{1g}$ 譜線位置 ( $\text{cm}^{-1}$ )	402.7	404.9	405.7	406.7	407.8
差值	18.0	22.4	23.3	24.3	24.8



圖（四） 厚度與譜線峰值示意圖

（圖片來源：[7]）

由拉曼光譜儀確認近似單層的二硫化鉬存在後，可再使用原子力顯微鏡測量其準確厚度，並推得該次實驗所分離出的二硫化鉬層數，以進行數據分析。

雖然拉曼光譜能夠準確判斷金面上的樣品是否為二硫化鉬，但一次僅能測量直徑約 $10\mu\text{m}$ 的一個小點，完整測量邊長為 $5\text{mm}$ 的金幾乎不可能，因此我們需仰賴普通光學顯微鏡來進行簡單的判斷與掃描，當確定金面大部分的銀灰色物質為二硫化鉬時，則可直接使用光學顯微鏡觀測該次實驗的產量，提高實驗效率。

## 二、實驗器材與理想操作流程

### （一）實驗藥品

1. 二硫醇溶液：甲苯、1,10-癸烷二硫醇。
2. 塊狀二硫化鉬。

### （二）實驗設備與器材

1. 基板：矽基板（Si（100））、鍍金矽基板（Ti + Au  $100\mu\text{m}$ ）、鍍 $300\text{nm}$ 二氧化矽矽基板。
2. 容器：樣品瓶（60965D-12）、培養皿、玻片等。
3. 工具： $1000\mu\text{L}$ 滴定管、加熱器、超音波震盪器、鑷子、膠帶（Scotch Magic Tape）等。
4. 儀器：光學顯微鏡、拉曼光譜儀（iHR320，使用 $532\text{nm}$ 雷射光）
5. 程式：LabSpec5、PENTAX Capture。

### （三）樣品製備與觀測流程

#### 1. 分離厚層二硫化鉬

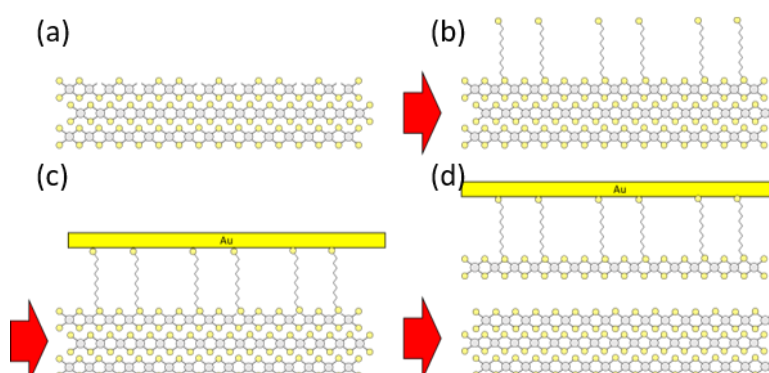
以膠帶邊緣撕起厚層二硫化鉬，並以鑷子夾取二硫化鉬，嘗試使其從膠帶上脫離，撕起之二硫化鉬邊長約為兩至三毫米方可使用。

#### 2. 製造硫原子空缺

以500°C加熱厚層二硫化鉬一小時，使其表面的硫原子產生空缺[2]（見圖五（a））。為防止大氣中雜質在加熱時吸附於二硫化鉬表面、影響實驗結果，或造成二硫化鉬的氧化，本步驟須於純氬氣環境下進行。

### 3. 二硫化鉬與金結合

將厚層二硫化鉬浸泡於以甲苯為溶劑的10mM二硫醇溶液中七日（見圖五（b）），再將金面朝下覆蓋於二硫化鉬之上（見圖五（c）），以磁石攪拌子壓住固定後再浸泡七日取出，並分離金與厚層二硫化鉬（見圖五（d））。



圖（五） 二硫化鉬與金結合示意圖

### 4. 測量結果

使用拉曼光譜儀測量金面上銀色物質，檢測其是否為二硫化鉬，並粗估其厚度，若多數銀色物質為二硫化鉬，則以光學顯微鏡掃描之，觀察其產量。

## （四）實驗結果

經過兩次實驗，我們以二硫醇濃度為變因，分別以10mM、1mM二硫醇進行操作，結果如表（二）所示：

表（二） 實驗流程改良後研究成果表（二硫化鉬浸泡時間：7日；疊合時間：七日）

樣品序號	二硫醇濃度	拉曼量測結果
1	10mM	金面上大量的砂，無測得二硫化鉬
2	10mM	金面上大量的砂，無測得二硫化鉬

3	1mM	金面上大量的矽，無測得二硫化鉬
4	1mM	金面上大量的矽，無測得二硫化鉬

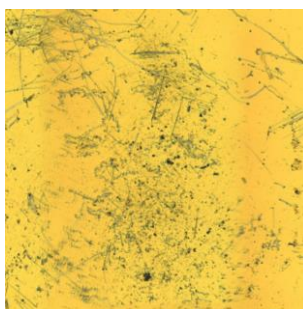
由表（二）可以得知，四個樣品皆無產出，由於操作流程中大量使用鑷子，而鑷子容易使金面下的矽碎裂，落在金面上，因此我們測量到大量的矽，而無任何二硫化鉬，因此，我們認定此實驗流程必須改善，於是我們進行了下文中的四種改良方式，試圖改善這四組實驗的缺失。

### 三、操作流程的改良

#### （一）原方法的弊端

原始實驗操作流程中，因為樣品的製備過程困難度高，使得實驗容易因人為失誤而無法進行。使用鑷子操作實驗時，容易因鑷子夾取樣品的角度、力道不適，造成樣品不慎掉落，導致樣品毀損而無法使用。而由於實驗中部分流程必須於純氫氣的環境下進行，所以樣品皆在手套箱中製備，增加了實驗操作上的困難。因為原始操作流程失誤率高，造成實驗出現樣品製備效率差以及實驗結果不足的狀況，欲透過操作流程的改良增加實驗的可行性。

再者，以原始操作流程進行的實驗，其樣品多呈毀損狀態。將與二硫化鉬結合後的金置於光學顯微鏡下，能見金面佈滿大面積刮痕，不完整的金面導致二硫化鉬較不容易鍵結於其上。推測造成金面毀損的原因為鑷子使用方式的不當。以鑷子夾取樣品時，鑷子頂端大面積接觸金面待測處，多次的夾取使鑷子容易於金面留下大量刮痕（如圖（六）），以致樣品毀損率高。



圖（六） 光學顯微鏡下1號樣品的金面

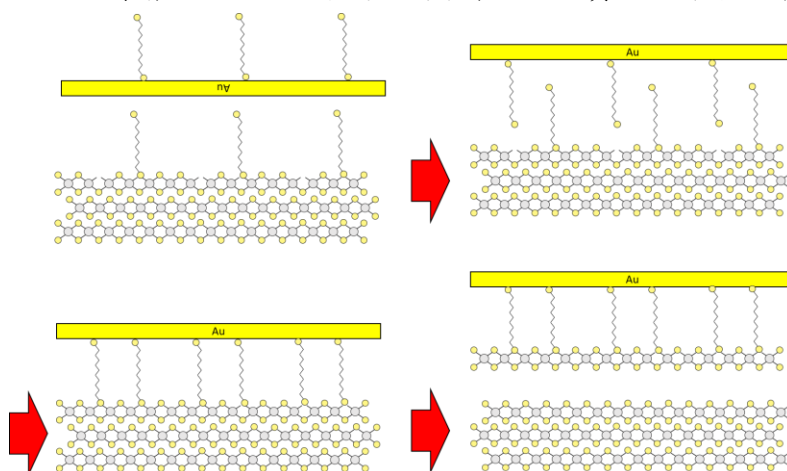
#### （二）增加產量與減少毀損



## 1. 試驗金泡二硫醇的助益

原始實驗流程中，分離二硫化鉬的方法是將已浸泡於二硫醇溶液的二硫化鉬與未浸泡的金面疊合，並透過硫與金的強鍵結，將已鍵結於二硫醇分子上的薄層二硫化鉬從塊材上分離。我們認為在二硫化鉬與金疊合前，若將金亦浸泡於二硫醇，使金面上鍵結二硫醇分子，則在金面與二硫化鉬疊合時可增加二硫醇的鍵結數量，進而提高薄層二硫化鉬與塊材的分離率。

為了探討金是否浸泡二硫醇對於二硫化鉬分離率的影響，分別以金已浸泡二硫醇溶液與金未浸泡二硫醇溶液，作為此實驗的實驗組及對照組。我們在結合金與厚層二硫化鉬前，將金浸泡於與二硫化鉬所浸泡之相同二硫醇溶液中七日，以此作為實驗組之樣品，並觀測此變因下所分離之薄層二硫化鉬的產量，與對照組之實驗結果相比較。



圖（七）金泡二硫醇原理示意圖

## 2. 嘗試省略實驗步驟

為了簡化實驗流程，省去與研究方向無明顯關聯的實驗步驟，以達到提升實驗效率的目的，我們欲探討金與二硫化鉬結合後浸泡二硫醇溶液之必要性。

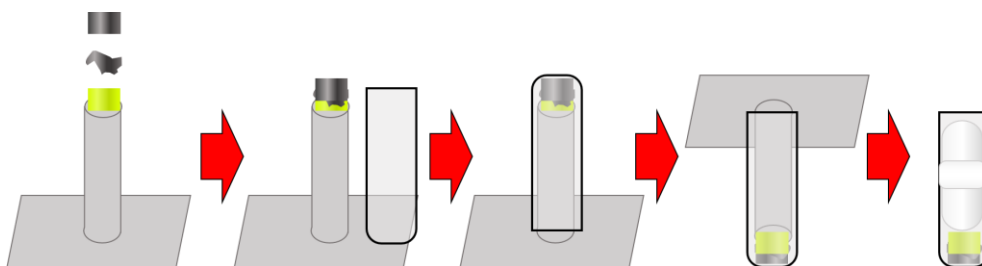
原始實驗流程中，在厚層二硫化鉬已浸泡於二硫醇溶液七日後，須將金面朝下覆蓋於上且以磁石攪拌子固定後，另行浸泡於相同之二硫醇溶液七日。此步驟之目的是希望能使金面與二硫化鉬結合時尚未與二硫醇分子鍵結的二硫化鉬硫原子空缺於此時形成鍵結，以增加金面與二硫化鉬間二硫醇的鍵結數量。然而，若二硫化鉬表面之硫原子空缺於首次浸泡二硫醇溶液時已大量與二硫醇分子

鍵結，則在其與金結合時已無尚未鍵結的硫原子空缺，在此狀況下便失去了再次浸泡二硫醇溶液的必要性。

分別以金與二硫化鉬結合時浸泡與不浸泡二硫醇溶液作為此實驗之對照組與實驗組。對照組之樣品疊合時，將其置於裝有二硫醇溶液之樣品瓶七日。實驗組則是將已浸泡於二硫醇溶液之二硫化鉬置於洗淨玻片上方，再以金面朝下覆蓋於其上，並靜置七日。欲透過觀測兩組樣品七日後薄層二硫化鉬的分離率，探討金與二硫化鉬結合時二硫醇溶液的重要性與成效，驗證其結合時是否可將浸泡二硫醇溶液此實驗步驟省略。

### 3. 引入新工具

將二硫化鉬與金結合、放入裝有二硫醇溶液的樣品瓶此一步驟為原始實驗流程中操作上困難度最高的一個環節。將厚層二硫化鉬置於裝有二硫醇溶液的樣品瓶底部後，需將金以金面朝下覆蓋於二硫化鉬之上。為了保持金面不受污染，鍍金矽基板尚未與二硫化鉬結合時的擺放方式為金面朝上，故為達成此實驗步驟需利用鑷子將金翻面再放入樣品瓶。而在翻轉時金面極為容易掉落，造成金面毀損。以此操作方式將金與二硫化鉬結合的失誤率高，因此我們引入自製工具以省略用鑷子將金翻面的步驟（見圖（八）），減少鑷子造成的失誤，希望能改善操作上的不便。



圖（八） 工具使用流程示意圖

將鋁箔紙捏製成柱面直徑稍小於樣品瓶瓶口直徑之圓柱體，柱高需稍微高過樣品瓶高度，並於底部連接穩固平面，此即為用來將金與二硫化鉬結合並浸泡於樣品瓶中的輔助工具。

### 4. 新工具使用的操作順序

原始操作流程中，先將二硫醇溶液加入樣品瓶後，再放入樣品，最後才放入磁石攪拌子。然而，將金置入裝有二硫醇溶液的樣

品瓶時，常因溶液的擾動使得金於樣品瓶中翻面，呈金面朝上而非以朝下覆蓋樣品瓶底部之二硫化鉬。雖然改良後的實驗是先利用工具將樣品放入後再加入二硫醇溶液，但我們推測加入溶液的過程中金仍有高機率會因為溶液擾動而翻面。為了避免此狀況發生，我們在加入二硫醇溶液於樣品瓶前，先將磁石攪拌子放入，以固定金與二硫化鉬，減少其受溶液干擾的可能性。

#### 5. 增設矽基板

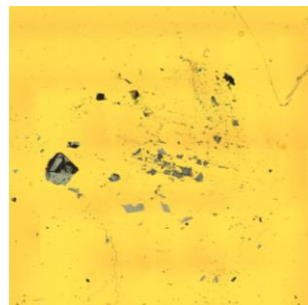
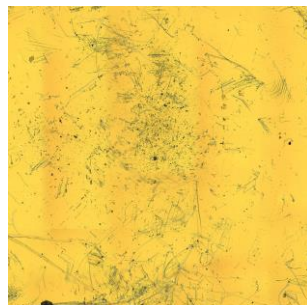
先前實驗中，我們發現在將金與二硫化鉬靜置於樣品瓶中七日後，二硫化鉬易於二硫醇溶液中流動而位移，甚至移出金面的覆蓋範圍內。我們推測出現此狀況之原因為樣品瓶底部並非完全一平面，造成置於樣品瓶底部之二硫化鉬無法完全固定於金面正下方。故在樣品瓶底部增設一矽基板，以降低二硫化鉬於樣品瓶底部發生位移的機率。

#### （三）操作流程改良後實驗步驟

1. 將金以金面朝上放置於工具頂部，再依序將浸泡後的二硫化鉬、洗淨矽基板朝下置於其上。
2. 將樣品瓶瓶口朝下，蓋於工具之上。
3. 當樣品瓶底部已與矽基板完全接觸，將樣品瓶連同工具垂直翻轉180°。
4. 取出工具。
5. 將洗淨磁石攪拌子放入樣品瓶。
6. 於樣品瓶中加入二硫醇溶液。

#### （四）研究結果

新工具的引入省去了原始實驗操作流程中困難度較高的步驟，確實大幅減少了實驗的失誤率，使得可觀測之樣品數增加，金面的毀損與刮痕數量也隨之大幅減少。



圖（九）實驗流程改良前（左）與改良後（右）金面差異圖

省略實驗步驟與否對分離二硫化鉬的分離成效無太大影響，因此可以推論疊合後浸泡二硫醇無其必要性。然而，所有樣品所分離之薄層二硫化鉬產量皆過少，甚至許多樣品上未測得二硫化鉬的存在，無法完整呈現實驗組以及對照組在薄層二硫化鉬分離率的差異，造成實驗數據不足而無法進行完整的實驗結果的討論與分析。實驗產量須達一定多寡，才能進行比較與後續實驗，因此我們將實驗方向轉向探討何種樣品製備方式能使薄層二硫化鉬有較高的分離率。

表（三）實驗流程改良後研究成果表（二硫醇濃度：10mM；二硫化鉬浸泡時間：7日；疊合時間：七日）

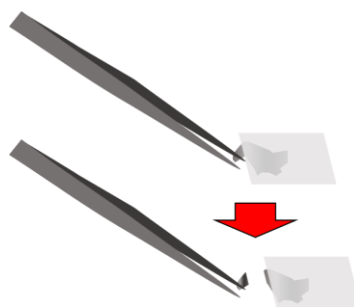
樣品序號	金浸泡時間	疊合後浸泡	拉曼量測結果
5	無	無	無測得二硫化鉬
6	無	無	峰值差為25.0的厚層二硫化鉬少量
7	無	有	無測得二硫化鉬
8	無	有	無測得二硫化鉬
9	7日	無	峰值差為25.6的厚層二硫化鉬一片
10	7日	無	無測得二硫化鉬
11	7日	有	峰值差為25.2的厚二硫化鉬一片
12	7日	有	峰值差約25.0的厚層二硫化鉬少量

#### 四、樣品製備方式的改良

##### （一）原方法的弊端

在先前的實驗中，我們利用膠帶的邊緣協助撕起二硫化鉬（見圖（十）），但由於二硫化鉬易碎裂，加上鑷子頂端呈尖狀，故不易撕起大面積二硫化鉬，以致金面與二硫化鉬在堆疊時接觸面積小，使兩者以二硫醇鍵結之機率下降，且為製備多組實驗樣品，實驗中需重複進行此步驟，既不方便亦耗時。再者，以此方法撕起之二硫化鉬厚度不一，在同一個塊狀二硫化鉬中易有明顯厚薄落差，使二硫化鉬在與矽基板與金堆疊時，易凹凸不平，無法完全貼合金面。由於上述原因，即使改善流程後，仍無法有效增加樣品產量。

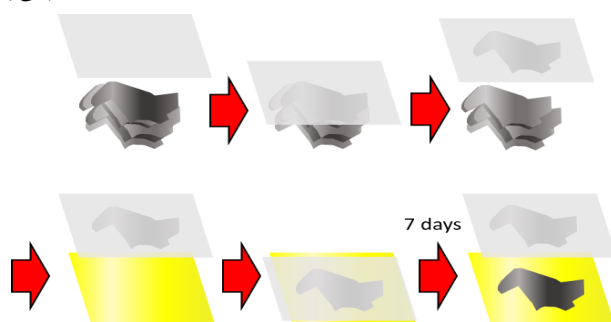
我撕故我在，單層撕起來



圖（十） 鑷子夾取二硫化鉬示意圖

## （二）實驗流程改良方法

為改善先前置備二硫化鉬時的不便與困難，我們決定省去以鑷子撕取二硫化鉬的步驟，而直接以膠帶將二硫化鉬黏貼於其表面，透過不斷黏貼塊狀二硫化鉬再撕起，可自行決定所需二硫化鉬的大小，接著再利用兩膠帶，以兩者相互對撕的方式，可將二硫化鉬分離至更薄，並有效改善厚度不一的情況。由於撕好之二硫化鉬黏貼於不耐熱膠帶上，故無法再進行加熱使二硫化鉬形成空缺，有鑑於先前實驗以金泡二硫醇增加二硫醇鍵結機率，此次實驗選擇僅將二硫醇長於金面上，以作為金面與二硫化鉬疊合時唯一鍵結來源，此外，考量到二硫化鉬撕起後之表面，必定會有缺陷，以提供與金面上之二硫醇鍵結的空缺，故不再另行加熱。再者，由於此一方法操作方便且快速，可有效縮短二硫化鉬與大氣接觸的時間，故不需另外再於手套箱內操作，即可成功使二硫化鉬與二硫醇鍵結。

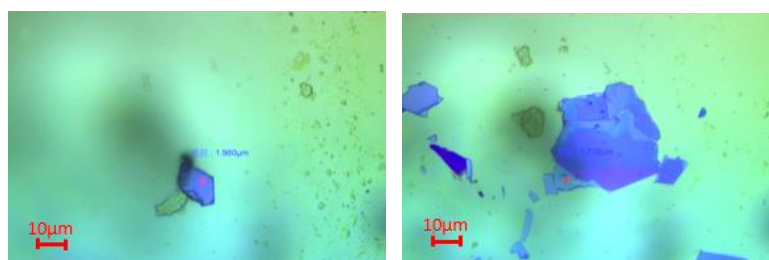


圖（十一） 膠帶黏貼二硫化鉬示意圖

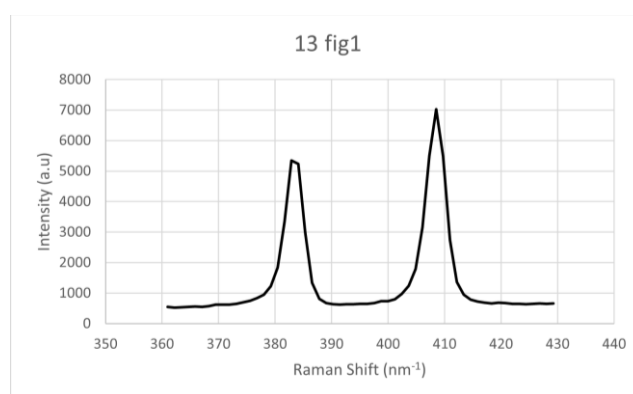
## （三）結果與討論

改良二硫化鉬的製備方式後，可透過光學顯微鏡下發現，雖然表面有些許膠殘留於金面，但並不影響測量與觀測。而我們可看見二硫化鉬之數量明顯增加，相較於先前金面上幾乎無樣品存在，此次實驗樣品各處皆可見大量二硫化鉬散佈於金面，且每塊二硫化鉬的面積亦增加，

始可觀察到不同層數的二硫化鉬，並可透過拉曼發現相較於之前較薄的二硫化鉬，增加生產薄層二硫化鉬的機率。



圖（十二）實驗流程改良前（左）與改良後（右）金面差異圖



圖（十三）樣品13的拉曼觀測結果

表（四）樣品製備方式改良後研究成果表（二硫醇濃度：10mM；金浸泡時間：七日；疊合時間：七日）

樣品序號	拉曼量測結果
13	峰值差為25.0至25.9的厚層二硫化鉬大量，亦有峰值差為24.4的薄層二硫化鉬（見圖（十三））
14	峰值差為25.0至25.9的厚層二硫化鉬大量





## 五、二硫化鉬接觸金的時間對鍵結的影響

經過幾次實驗，我們發現金浸泡溶液一日後便能有足夠的二硫醇附著於其上，二硫化鉬與金疊合一日後亦能夠有足夠的二硫化鉬與金表面的二硫醇結合，這個發現大大縮短了我們的樣品製備時間，從原先十四日才能進行一輪實驗，縮短至兩日，因此，我們的實驗便能因為有更充裕的時間而更加完善，效率有所提升。



為了使實驗效率再提升，我們嘗試將金與二硫化鉬疊合的時間由一日縮短為三小時、兩小時、一小時，甚至半小時，實驗結果如表（五）所示：

表（五） 樣品製備時間縮短後研究成果表（二硫醇濃度：10mM；金浸泡時間：一日）

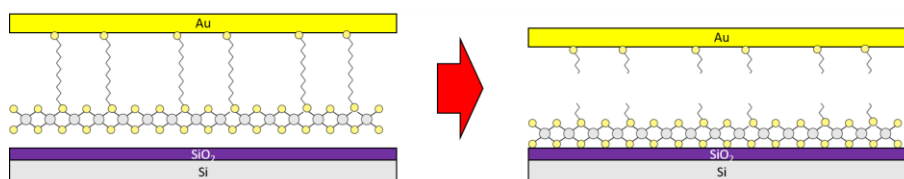
樣品序號	15	16	17	18
疊合時間	0.5小時	1小時	2小時	3小時
光學顯微鏡量測結果				

由表（五）中可看見，金面上的二硫化鉬數量明顯與疊合時間有正相關，且疊合三小時的第18組二硫化鉬數量與疊合一日的樣品不相上下，但疊合半小時的第15組產量也足夠實驗使用，因此之後的實驗若無特別大量二硫化鉬需求，金與二硫化鉬疊合半小時即可取出。

## 六、轉印方式的研究

### （一）轉印原理

於金面形成二硫化鉬後，需在不毀損樣品以及金面的狀態下，將二硫化鉬完整地轉移至鍍上二氧化矽的矽基板。在理想狀態中，為使二硫化鉬與金面間之長碳鏈斷鍵，需先提供破壞鍵結所需的能量，再藉由重力將二硫化鉬脫離金面，並使其落至已事先準備好的鍍氧化層矽基板上，以完成轉印程序。



圖（十四） 轉印原理示意圖

### （二）長碳鏈斷鍵探討

為破壞二硫化鉬與金面間之長碳鏈，實驗中以加熱、紫外光以及超音波震盪等方式提供破壞鍵結所需的能量，在不傷害金面以及其他樣品的前提下，破壞二硫化鉬與金面的鍵結，以避免日後無法觀測金與氧化矽的表面，妨礙實驗結果之測定。以下的斷鍵實驗即為針對各種能量與不同的排列組合探討成效最高之方式。

### （三）二硫化鉬脫離金面探討

由於長碳鏈經吸收能量斷鍵後，二硫化鉬與金面之間仍可能會有些許二硫醇殘留，致使兩者之間仍存在微量的鍵結，使二硫化鉬持續吸附於金面上，此外，由於二硫化鉬與金面和矽基板間皆存在凡得瓦力，若二硫化鉬僅憑藉重力以及與矽基板間的凡得瓦力，將無法抵抗二硫化鉬與金面間的微量鍵結與凡得瓦力，由於上述原因，在以下兩項實驗中，分別利用甲苯溶液蒸發以及振洗等方法，以促使二硫化鉬脫離金面，並順利落至矽基板上。

### （四）溶液蒸發法

#### 1. 原理與目的

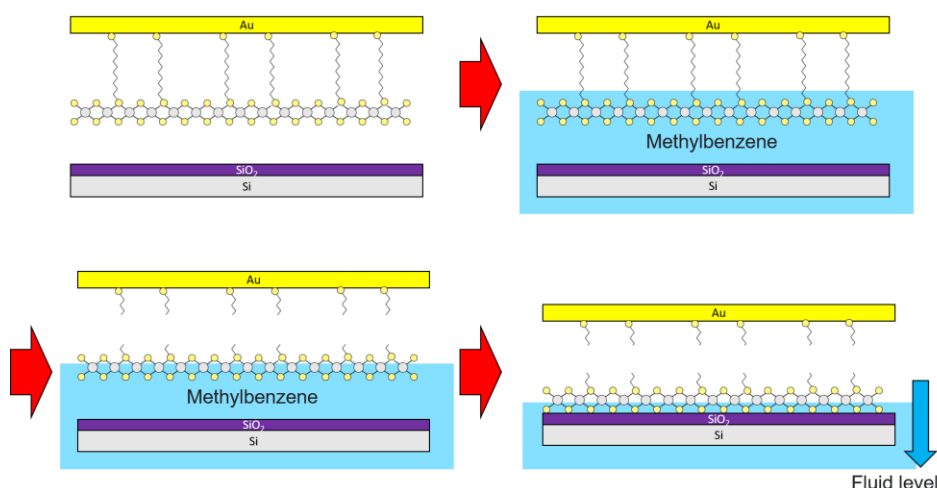
此實驗以加熱作為破壞鍵結之能量來源，為使二硫化鉬在長碳鏈斷鍵後完全與金面分離，於金面與鍍氧化層之矽基板之間以兩塊小尺寸矽基板隔開以製造些許空間，並在空間中注入甲苯，使二硫化鉬不再與金面鍵結，並使二硫化鉬脫離金面、進入甲苯，再透過加熱促使甲苯揮發完全，而二硫化鉬將隨溶液水平面下降逐漸沉至底部，並因而降至鍍氧化層之矽基板。此作法將得以減低二硫化鉬在長碳鏈斷鍵後與金面間之作用力，並增加轉印的可能性。

#### 2. 實驗流程

- (A) 將金加熱至 $500^{\circ}\text{C}$ ，使二硫醇的長碳鏈斷掉。
- (B) 將矽基板與金在樣品瓶中疊合，並以兩塊小矽基板將二者隔開約2毫米。
- (C) 加入甲苯溶液，並加熱至 $110^{\circ}\text{C}$ 使其快速揮發。



我撕故我在，單層撕起來



圖（十五） 溶液蒸發法示意圖

### 3. 結果與討論

由於此實驗在操作流程中有諸多缺失，致使樣品之轉印結果無法判定。其中，將樣品加熱至500℃後，透過肉眼即可發現金面已呈橘紅色，而在顯微鏡下金面則出現許多球狀顆粒，我們推測應是由於溫度過高致使金面始出現熔化現象，使金分子聚攏，以致無法觀測金面之斷鍵情況，故下次實驗應將溫度降低，在不傷害長碳鏈以外之樣品下，提供足以破壞鍵結之能量。

再者，為促進甲苯揮發將加熱溫度設定為甲苯之沸點110℃，造成溶液擾動劇烈，二硫化鉬易在不安定的水流中脫落至樣品瓶中無鍍二氧化矽矽基板的區域，而兩片小型矽基板由於未固定，在鍍二氧化矽矽基板上來回滑動，使二硫化鉬無法停置於矽基板上，散失甚多。此外，由於溶液上方為金面與磁石，故溶液揮發後無法進入大氣，反而凝結於金面，並重回溶液中，故無法將甲苯順利揮發完全。由於上述之原因，無法進行金面與鍍二氧化矽矽基板表面之觀測，故無法判斷轉印之成效。

#### （五）長碳鏈斷鍵實驗

##### 1. 原理與目的

溶液蒸發法實驗中，由於溫度過高、液體擾動、矽基板錯位、蒸發不完全等因素，實驗失誤太多，甚至造成四塊原本產量很大的樣品完全毀損，無法得知長碳鏈是否成功斷鍵，斷鍵後是否能

夠掉落到矽基板上也無從得知，因此，我們設計了另一組實驗來針對以上兩個問題分別進行探討。

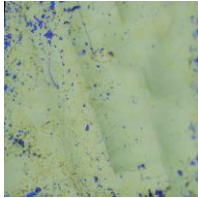
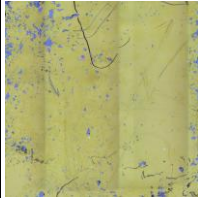
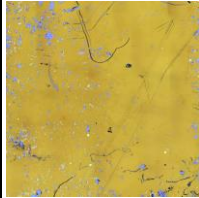
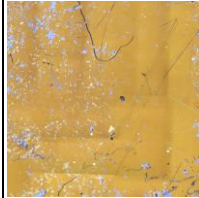
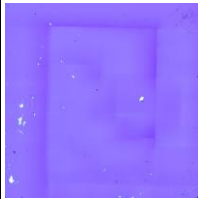
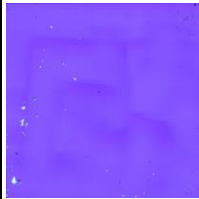
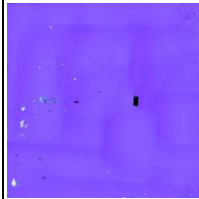
此實驗是為探討不同能量來源對於斷鍵成效之影響，以及斷鍵後使二硫化鉬掉落至矽基板的方法。以加熱、紫外光（ebq100）以及超音波震盪為三種不同來源，並透過相異的排列組合處理各樣品，其中分別以加熱30分鐘、紫外光照射30分鐘及振洗10分鐘為一輪迴，利用光學顯微鏡的拼接功能掃描初始狀態以及每輪迴過後之金面與二氧化矽，並以此探討轉印之成效。透過觀察金面與鍍二氧化矽矽基板表面之二硫化鉬數量多寡，可得知有多少二硫化鉬因長碳鏈斷鍵後脫離金面，以及有多少二硫化鉬脫落至矽基板上、成功轉印，並以此與其他樣品比對，進而得知最佳的轉印方法。

## 2. 結果與討論

### (A) 加熱

此樣品以加熱30分鐘為一輪，並進行觀察。由表（六）可知，僅經加熱之樣品無法有效將二硫化鉬轉印製矽基板上。

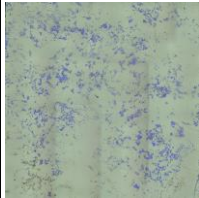
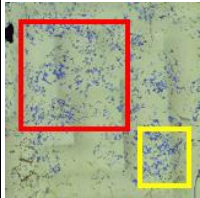
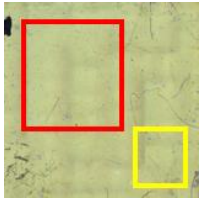

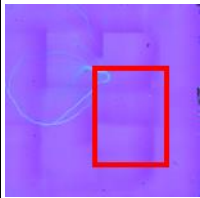
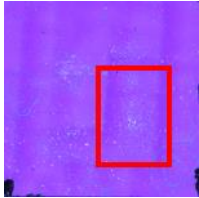
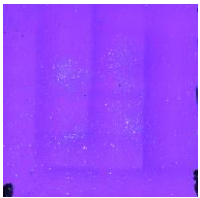
表（六）樣品19加熱法轉印成效表

時間	0分鐘	30分鐘	60分鐘	90分鐘
轉印成效		0至30分鐘無明顯改變	30至60分鐘無明顯改變	60至90分鐘無明顯改變
金面光學顯微鏡影像				
矽基板光學顯微鏡影像				

### (B) 加熱+超音波震盪

此樣品以加熱30分鐘以及震盪10分鐘為一輪，並進行觀察。由表（七）可知，至第二輪時有大量二硫化鉬脫離金面並落至矽基板表面，呈許多細小的白點，顯示轉印的成功。但由於第二輪過後已少有二硫化鉬殘留於金面，故第三輪時即不再有顯著變化。故經此實驗得知樣品經加熱以及震盪共80分鐘後，即可達到轉印之最佳效果。

表（七）樣品20加熱與超音波震盪法轉印成效表

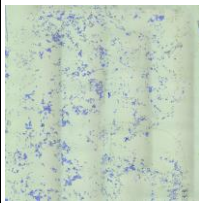
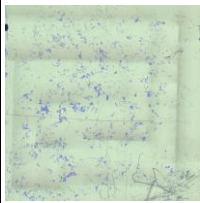
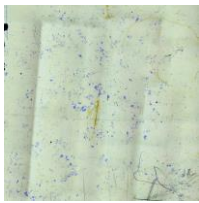
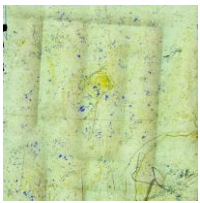
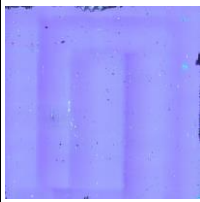
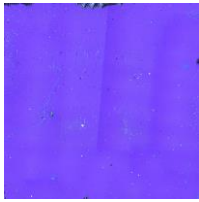
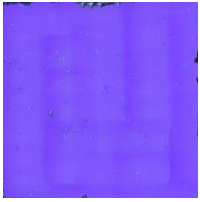
時間	0分鐘	40分鐘	80分鐘	120分鐘
轉印成效		0至40分鐘無明顯改變	金面樣品大量減少、矽基板樣品顯著增加	80至120分鐘無明顯改變
金面光學顯微鏡影像				
矽基板光學顯微鏡影像				

### (C) 超音波震盪

此樣品以震盪10分鐘為一輪，並進行觀察。由表（八）可知，僅經超音波震盪之樣品無法有效將二硫化鉬轉印製矽基板上。

表（八）樣品21超音波震盪法轉印成效表

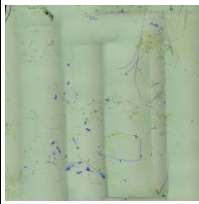
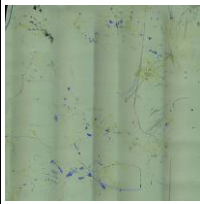
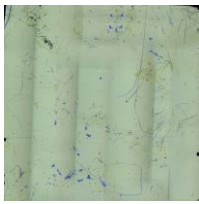
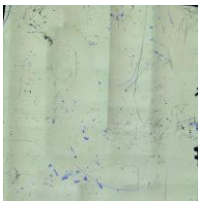
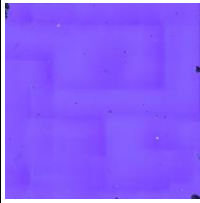
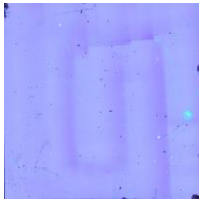
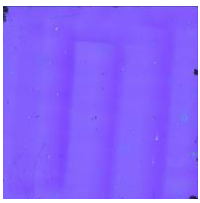
時間	0分鐘	10分鐘	20分鐘	30分鐘
轉印成效		0至10分鐘無明顯改變	10至20分鐘無明顯改變	20至30分鐘無明顯改變

金面 光學 顯微 鏡影 像				
矽基 板光 學顯 微鏡 影像				

(D) 紫外光

此樣品以照射紫外光30分鐘為一輪，並進行觀察。由表(九)可知，僅經紫外光照射之樣品無法有效將二硫化鉬轉印製矽基板上。

表(九) 樣品22紫外光照射法轉印成效表

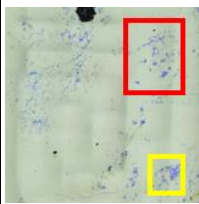
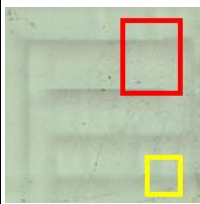


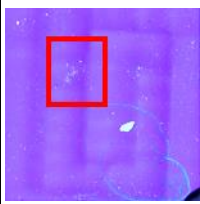
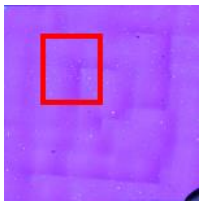
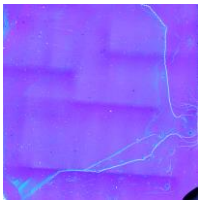
時間	0分鐘	30分鐘	60分鐘	90分鐘
轉印 成效		0至30分鐘無 明顯改變	30至60分鐘無 明顯改變	60至90分鐘無 明顯改變
金面 光學 顯微 鏡影 像				
矽基 板光 學顯 微鏡 影像				

(E) 紫外光+超音波震盪

此樣品以照射紫外光30分鐘以及震盪10分鐘為一輪，並進行觀察。由表(十)可知，經第一輪後，二硫化鉬即大量脫離金面並成功轉印至矽基板上。而後矽基板的樣品開始減少，散離至與

原本相異的位置，推測應是震盪時，使原本未與矽基板鍵結的二硫化鉬易漂散至樣品瓶各處，位移甚多。由此實驗推知，樣品經紫外光以及超音波震盪共40分鐘後，即可達到轉印之最佳效果。

表（十）樣品23紫外光照射法轉印成效表

時間	0分鐘	40分鐘	80分鐘	120分鐘
轉印成效		金面樣品大量減少	矽基板樣品些微減少	80至120分鐘無明顯改變
金面光學顯微鏡影像				
矽基板光學顯微鏡影像				

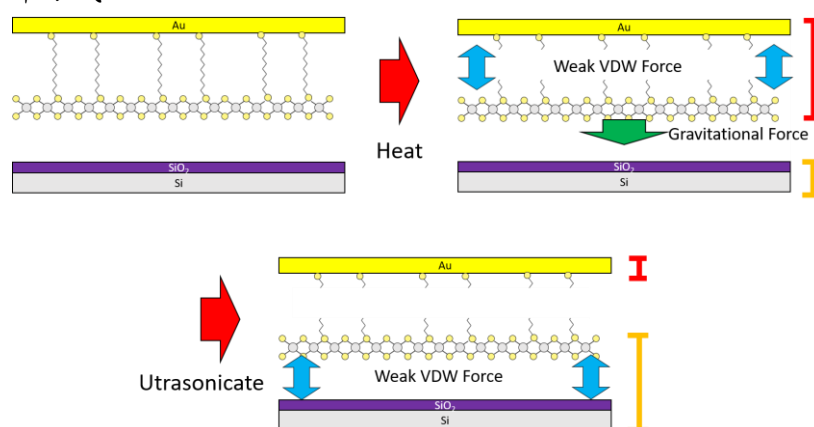
經過上述一系列實驗後，透過比較可得知，加熱與震盪以及紫外光與震盪的轉印成效最佳，皆可完全使二硫化鉬脫離金面，並成功脫落至矽基板上，與其餘三組相距甚大。

其中，透過加熱以及加熱與震盪知比較可發現，雖然僅增加震盪一步，卻使兩者結果截然不同，僅經加熱之樣品幾乎無任何二硫化鉬脫落至矽基板表面，而經加熱與震盪的樣品則為近乎所有二硫化鉬皆成功轉印，此一狀態也同樣發生於紫外光以及紫外光與震盪之實驗中。

由上述可知，超音波震盪為一關鍵因素影響樣品是否能轉印成功，我們推測其應是由於長碳鍵在吸收能量而斷鍵後，二硫化鉬仍因凡得瓦力而吸附於金面，且無法僅靠重力抵抗之，故由超音波震盪提供分子動能，使其劇烈晃動，容易脫離金面，進而轉印至矽基板。不過，樣品若未事先提供高能量以破壞鍵結，二硫化鉬並無法僅透過震盪而抵抗鍵結，故樣品必定需先經加熱或是照射紫外光再進行震盪，才可達到轉印的最佳成效。



為得知最佳轉印方式，故針對加熱與震盪以及紫外光與震盪此兩種方式進行更深入的探討。即使紫外光與震盪所花費時間較加熱與震盪少40分鐘，能提高往後實驗效率，但由於紫外光的器材較不便於準備，且紫外光的高強度，易有潛在的可能性會破壞樣品，再者，樣品在照射紫外光時，為使金面接觸紫外光的面積提高，在照射紫外光時並未使二硫化鉬與矽基板相接，且由於紫外光照射方向為平行水平面，故樣品必須垂直水平面放置於石英管中，直至照射結束才可疊合於矽基板上。因上述兩項原因，易使些許二硫化鉬在照射紫外光時失散，減低轉印的產量。因此，我們最終選擇加熱與震盪80分鐘為往後進行實驗後最佳的轉印方式。



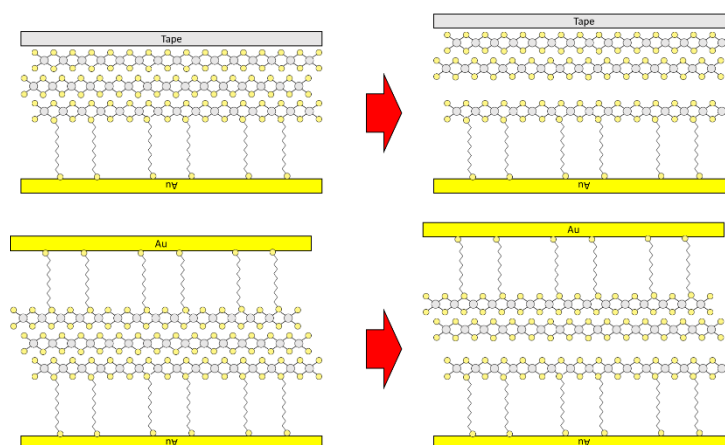
圖（十六） 加熱震盪法示意圖

## 七、薄層材料層數降低的方式探討

### （一）層數降低的可能方法

在先前的實驗中，我們使用新方法使二硫化鉬大量附著於金面上，並使用加熱與震盪的方法將金面上的二硫化鉬轉印至對比度較高的鍍二氧化矽矽基板上，但在進行拉曼光譜的量測時，多測得譜線差值為 $25\text{cm}^{-1}$ 左右的厚層二硫化鉬，鮮少找到薄層，更無單層的二硫化鉬，因此，我們必須找出能夠使厚層二硫化鉬的層數降低的方法。

由於厚層二硫化鉬是由膠帶或金從塊材二硫化鉬上分離出來，我們嘗試藉由膠帶或金再次分離二硫化鉬，並期望在多次分離後使層數降低。



圖（十七） 再次分離二硫化鉬方法示意圖（上圖使用膠帶、下圖使用金）

## （二）結果與討論

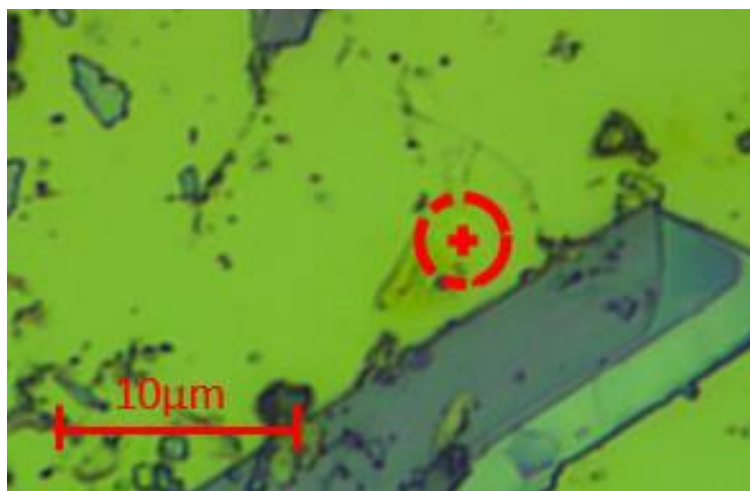
實驗結果顯示，多次使用膠帶將金表面的二硫化鉬撕起效果不佳，金上的二硫化鉬量並未減少，亦無觀測到層數較低的拉曼光譜，依然僅有測量到厚層二硫化鉬存在。不僅如此，我們以100倍物鏡在光學顯微鏡下觀察到金面上殘膠甚多，影響樣品品質，由此可見，以膠帶再度撕起二硫化鉬並不是個好方法。



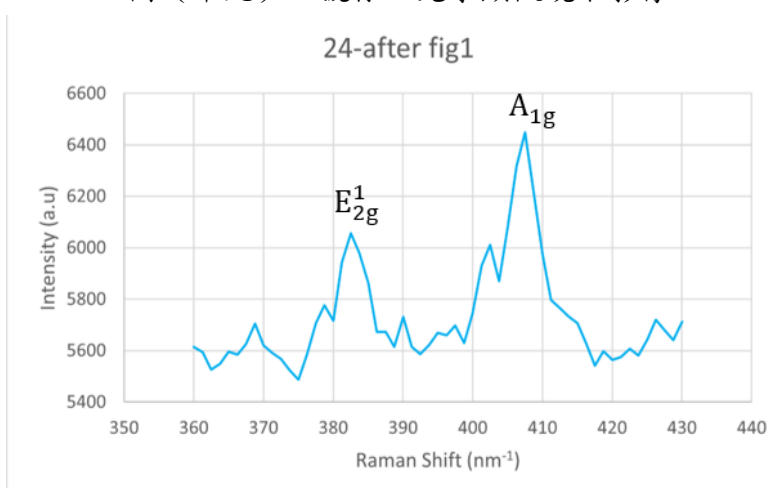
圖（十八） 原始金面（左）與撕40次膠帶後金面（右）

以膠帶再次分離二硫化鉬成效不佳，以另一塊金再次分離二硫化鉬的成果卻恰恰相反。拉曼光譜檢測顯示，此種實驗方法能夠使金面上薄層二硫化鉬的量增加，亦有測量到差值為 $24.3\text{cm}^{-1}$ 的薄層二硫化鉬，與前幾次實驗相較之下進展甚多。

不僅如此，我們在100倍光學顯微鏡下於厚層二硫化鉬周邊看見一片透明的不明物質（圖（十九）中紅色圓圈位置），於是我們對其進行了拉曼光譜的檢測，結果如圖（二十）：

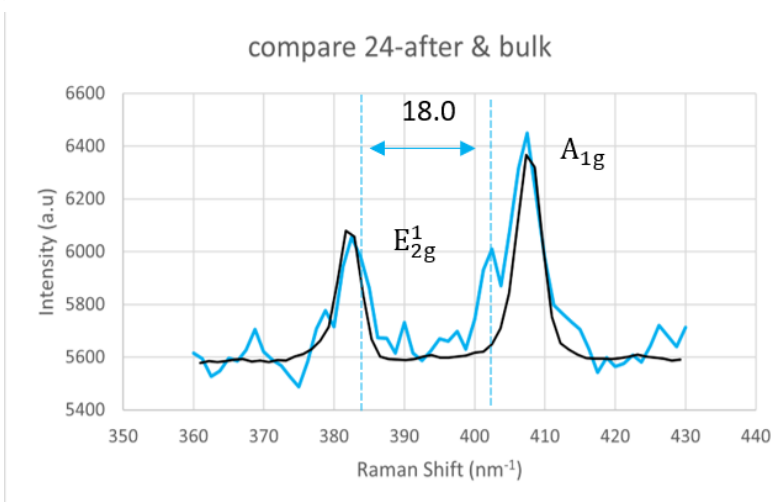


圖（十九）24號樣品光學顯微鏡下影像



圖（二十）24號樣品的拉曼光譜

由圖（二十）所見，由於能量較低，拉曼光譜的曲線不如圖（十三）光滑，且在 $A_{1g}$  峰值處有兩個高峰，與一般的拉曼光譜有差異，於是我們將圖（二十）與之前測得的厚層二硫化鉬比對，得圖（二十一）如下：



圖（二十一）24號樣品與厚層二硫化鉬的拉曼光譜



由圖（二十一）所見，厚層二硫化鉬（黑色曲線）的 $A_{1g}$ 峰值左側， $402.5\text{cm}^{-1}$ 的位置有一個較小的峰值，而 $E_{2g}^1$ 峰值右側 $384.5\text{cm}^{-1}$ 的位置亦有微小的突起，從表（一）的數據可以得知，單層二硫化鉬的兩個峰值分別在 $384.7\text{cm}^{-1}$ 與 $402.7\text{cm}^{-1}$ 的位置，藉此，我們認定圖（十九）中的樣品為單層二硫化鉬。

#### 肆、結論與未來展望

在進行文獻分析、二硫化鉬的性質探討時，我們定出了最初的實驗步驟，卻因為實驗方法不佳、實驗效率不高而無任何產出。後續的實驗中，我們證實了樣品與金疊合時不必再浸泡二硫醇，以及金泡二硫醇的助益，雖然第5至12組樣品產出皆少，但可以發現省去實驗步驟對實驗結果無太大影響，因此疊合後再度浸泡二硫醇的步驟可以合理省去。樣品的製備方式改良過後，我們選擇在膠帶上貼滿二硫化鉬，並直接與浸泡過二硫醇的金結合，此種方式不但大量減少鑷子的使用、減少樣品毀損外，也使二硫化鉬產量大幅提升，除此之外，由於膠帶無法耐高溫與浸泡有機溶液，我們間接證實了加熱到 $500^\circ\text{C}$ 以及二硫化鉬浸泡二硫醇沒有其必要性，最初的實驗方法多此一舉，徒增實驗誤差而已。

後續的實驗中，我們證實了金的浸泡以及二硫化鉬與金的疊合不需要七日的時間，金的浸泡只需要一日即可，而二硫化鉬與金疊合半小時後便有足量產出，三小時後便有疊合一日的效果，這個發現大幅提升了實驗效率，也為接下來更複雜的轉印實驗鋪路。

第13、14組的金面開始產出大量二硫化鉬後，為了看見我們的目標物質「單層二硫化鉬」，於是產生了轉印的需求。在長碳鏈斷鍵實驗中，我們歸納出加熱與照射紫外光皆能提供二硫醇長碳鏈斷鍵所需的能量，而再經過超音波震盪，已從金面分離的二硫化鉬可因此而掉落至鍍二氧化矽矽基板上，此種轉印技術能夠廣泛被應用，使二硫化鉬從金面上掉落至任何基板上，而不僅局限於鍍二氧化矽的矽基板。

最後，我們以一片已浸泡硫醇的金疊合在已長滿二硫化鉬的樣品24號金面上，疊合數日後再將兩片金分離，此種方法使金面上的二硫化鉬層數降低許多，也使我們在第24組樣品上找到我們的目標物質「單層二硫化鉬」。

表（十一）實驗成果表

樣品 序號	二硫化鉬 製備方法	金泡 二硫 醇	疊合後 泡二硫 醇	疊合 時間	綜合測量結果
1	原始方法	無	7日	7日	無測得二硫化鉬，鑷子刮痕甚多
6	原是方法 配合工具	無	無	7日	峰值差為25.0的厚層二硫化鉬少量，鑷子刮痕明顯減少
9	原始方法 配合工具	7日	無	7日	峰值差為25.6的厚層二硫化鉬少量
13	膠帶黏貼 法	7日	無	7日	峰值差為25.0至25.9的厚層二硫化鉬大量，亦有峰值差為24.4的薄層二硫化鉬
15	膠帶黏貼 法	1日	無	0.5 小時	金面上大量厚層二硫化鉬
24'	24號用金 再撕一次	無	無	5日	大量厚層二硫化鉬，峰值差為18.0 的單層二硫化鉬

期許在未來，我們能更進一步將單層二硫化鉬產量提高，使其面積能提升至肉眼可見大小，此外，亦需找尋適當得知樣品是否完整的測試方法，並藉此提升樣品的品質，對於表面硫原子有缺陷者，能以有效方法將其轉為完美晶格，以確保其往後於製程時能順利被採用。為使單層二硫化鉬能運用在相異的目標基板上，轉印技術需更加精良，使樣品能在不破裂的前提下，完整轉印至基板上，而非散狀分離於基板各處。

由於次奈米世代的來臨，眾人皆對二維材料寄予厚望，故我們期望能以更精準、有效率的方式，使單層二硫化鉬能輕易被產出及製造，並被順利採用於各項電子元件中，使科技產業能獲益於我們的研究。

#### 伍、參考資料

1. Sujay B. Desai(2016). Gold-Mediated Exfoliation of Ultralarge Optoelectronically-Perfect Monolayers. *Advanced Materials*(28), 4053-4058

2. Amir Ghiami(2020). Unravelling Work Function Contributions and Their Engineering in 2H-MoS<sub>2</sub> Single Crystal Discovered by Molecular Probe Interaction. *The Journal of Physical Chemistry*(124), 6732-6740
3. John Biscaras(2015). Onset of Two-dimensional Superconductivity in Space Charge Doped Few-layer Molybdenum Disulfide. *Nature Communications*
4. W. P. Fitts and J. M. White(2012). Thermodynamics of Decanethiol Adsorption on Au(111): Extension to 0 °C. *Langmuir*(18), 2096-2102
5. Dattatray J. Late(2012). Rapid Characterization of Ultrathin Layers of Chalcogenides on SiO<sub>2</sub> /Si Substrates. *Advanced Functional Materials*(22), 1894-1905
6. Robin R. Jones(2019). Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers. *Nanoscale Research Letters*(14)
7. Hong Li(2012). From Bulk to Monolayer MoS<sub>2</sub> Evolution of Raman Scattering. *Advanced Functional Materials*(22), 1385-1390