

# 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
致謝文.....	V
目錄.....	VI
符號說明.....	IX
表目錄.....	XI
圖目錄.....	XII
<b>第一章 前言</b> .....	1
1.1 碳奈米管.....	1
1.2 磁紀錄媒體.....	2
1.3 實驗構想.....	3
<b>第二章 文獻回顧與理論基礎</b> .....	4
2.1 碳奈米結構材料及其性質.....	4
2.1.1 C <sub>60</sub> .....	4
2.1.2 碳奈米管.....	5
2.2 碳奈米管之應用.....	9
2.3 碳奈米管的合成方法.....	13
2.4 充填磁性金屬碳奈米結構之製程及其性質.....	17

2.5	磁紀錄媒體之種類及性質.....	19
2.6	基礎磁學理論.....	20
2.6.1	磁學理論.....	20
2.6.2	奈米尺寸對磁性的影響.....	24
2.6.3	鐵磁性物質的磁性.....	26
2.6.4	磁性退火對磁性的影響.....	28
2.6.5	磁異向性.....	28
2.7	奈米結構及性質分析方法.....	31
<b>第三章 實驗方法</b> .....		37
3.1	實驗流程.....	37
3.2	磁性薄膜觸媒製程說明.....	37
3.3	原料、反應氣體及製程條件.....	39
3.4	ECR-CVD 沉積系統簡介.....	40
3.5	成長碳奈米管之步驟.....	42
3.6	碳奈米結構的分析方法.....	43
<b>第四章 結果與討論</b> .....		48
4.1	氫氣與甲烷流量對碳奈米管成長之影響.....	48
4.2	偏壓大小對碳奈米管成長之影響.....	49
4.3	碳奈米管 HRTEM 與 TEM 影像.....	50

4.4 碳奈米管的選區繞射分析 .....	52
4.5 X-射線結構分析.....	53
4.6 拉曼頻譜比較.....	54
4.7 AFM 與 MFM 影像比較.....	56
4.7.1 碳奈米管在外加磁場下的 AFM-MFM 分析.....	56
4.7.2 碳奈米管在無外加磁場下的 AFM-MFM 分析.....	57
4.8 碳奈米管之磁特性.....	58
4.8.1 SQUID 分析.....	58
4.8.2 磁滯曲線之偏移現象.....	59
4.9 碳奈米管之場發射分析.....	60
<u>第五章 結論</u> .....	63
<u>第六章 未來展望</u> .....	66
<u>參考文獻</u> .....	67
<u>表</u> .....	74
<u>圖</u> .....	80

# 符號說明

a-C	:	非晶質碳 (amorphous carbon)
AFM	:	原子力顯微技術 (atomic force microscopy)
$\alpha$	:	有效發射面積 (effective emission area)
B	:	磁通密度 (magnetic flux density)
$\beta$	:	電場增強因子 (field enhancement factor)
$C_h$	:	旋度向量 chiral vector
CNTs	:	碳奈米管 (carbon nanotubes)
CVD	:	化學氣相沉積法 (chemical vapor deposition)
$D_c$	:	單磁域晶粒尺寸或稱 $D_c$ (single domain size)
d	:	電極到試片的距離
ECR-CVD	:	電子迴旋共振化學氣相沉積法 (electron cyclotron resonance chemical vapor deposition)
EDS	:	能量散佈光譜儀 (energy dispersive spectrometer)
H	:	矯頑磁場 (coercive force)
$H_d$	:	消磁場 (demagnetization field)
HRTEM	:	高解析度穿透式顯微技術 (high resolution transmission electron microscopy)
$q_p$	:	順磁居里溫度
I	:	電流 (current)
$\kappa$	:	單位體積磁化率 (volume susceptibility)
$K_s$	:	磁異向性常數 (anisotropy constant)
$\mu$	:	導磁率 (permeability)

$m$	:	物質之磁矩(moment)
$M$	:	單位體積之磁化量 (magnetization intensity)
MFM	:	磁力顯微技術 (magnetic force microscopy)
MWCNTs	:	多層奈米碳管 (mutli-walled carbon nanotube)
$N_a, N_b, N_c$	:	a,b,c 三軸之消磁係數 (demagnetization factor or coefficient)
$N_d$	:	消磁係數 (demagnetization factor or coefficient)
PECVD	:	電漿輔助化學氣相沉積法 (plasma enhanced chemical vapor deposition)
SEM	:	掃描式電子顯微技術 (scanning electron microscopy)
SQUID	:	超導量子干涉儀 (superconducting quantum interference device magnetometer, 簡稱 SQUID)
SWCNTs	:	單層奈米碳管 (single-walled carbon nanotube)
TEM	:	穿透式電子顯微技術 (transmission electron microscopy)
$T_c$	:	居禮溫度(Curie temperature)
$T_N$	:	Neel 溫度 (Neel temperature)
$\phi$	:	功函數(work function)
$V$	:	電壓(voltage)
$v$	:	體積 (volume)
$\rho$	:	密度 (density)
$\chi$	:	單位重量磁化率 (mass susceptibility)

## 表目錄

<u>表 2-1</u> 以電弧放電法合成的碳包覆奈米磁性粒子之磁性性質 [Sun 00-157]。.....	73
<u>表 2-2</u> 記錄媒體每一記錄單位(bit)之特性尺寸 <sup>[郭 04-P.1-9]</sup> 。.....	73
<u>表 2-3</u> Fe、Co、Ni、Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 及 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 磁域之臨界尺寸 $D_c$ <sup>[Leslie 96-8]</sup> 。.....	74
<u>表 3-1</u> 試片編號及其製程條件。.....	75
<u>表 4-1</u> 不同製程條件所成長碳奈米管之形貌比較表。.....	76
<u>表 4-2</u> 碳奈米管經磁性退火後之特性比較表(試片編號： B2)。.....	77

## 圖目錄

<u>圖 2-1</u>	富勒烯結構示意圖 <a href="http://www.chemistry.wustl">[www.chemistry.wustl]</a> 。	79
<u>圖 2-2</u>	1967 年加拿大蒙特婁世界博覽會上的美國館，建築物高 60 公尺 <a href="http://www.chemistry.wustl">[www.chemistry.wustl]</a> 。	79
<u>圖 2-3</u>	正二十面體與截角正二十面體的外形與數學關係 <a href="http://www.chemistry.wustl">[www.chemistry.wustl]</a> 。	80
<u>圖 2-4</u>	一般碳管可能向量示意圖 <a href="#">[Dresselhaus 96-756]</a> 。	80
<u>圖 2-5</u>	三種碳奈米管的結構 <a href="#">[Dresselhaus 96-756]</a> 。	81
<u>圖 2-6</u>	(a)CNT-FED 結構圖, (b)CNT-FED <a href="#">[Choi 95-3129]</a> 。	81
<u>圖 2-7</u>	碳奈米管合成流程圖 <a href="#">[Li 03-2491]</a> 。	82
<u>圖 2-8</u>	充填液態鎵於碳奈米管中，其溫度與膨脹的關係 <a href="#">[Gao 02-599]</a> 。	82
<u>圖 2-9</u>	單層碳奈米管的導電度在受到微量氧氣的存在而有所改變 <a href="#">[Collins 00-1801]</a> 。	83
<u>圖 2-10</u>	電弧放電法之設備示意圖 <a href="#">[Cui 04-42]</a> 。	83
<u>圖 2-11</u>	熱分解法之設備示意圖 <a href="#">[Cheng 98-3282]</a> 。	84
<u>圖 2-12</u>	雷射汽化法設備結構 <a href="#">[Alex 02-245425]</a> 。	84
<u>圖 2-13</u>	利用半導體微影及蝕刻的製程，定義所需要成長之	

	區域 <sup>[Chang 02-219]</sup> 。.....	85
<u>圖 2-14</u>	AAO 中成長碳奈米管之 TEM 圖 <sup>[Yao 01-11395]</sup> 。.....	85
<u>圖 2-15</u>	碳奈米管在 AAO 中成長機制 <sup>[Yao 01-11395]</sup> 。.....	86
<u>圖 2-16</u>	碳奈米管不同成長時間之磁滯曲線 <sup>[Fujiwara 04-7118]</sup> 。.....	87
<u>圖 2-17</u>	鈦鐵硼合金成長之碳奈米管，其沉積溫度與水平和垂直方向矯頑磁力之關係圖 <sup>[Kuo 03-799]</sup> 。.....	88
<u>圖 2-18</u>	鈦鐵硼合金成長之碳奈米管，水平和垂直方向的磁滯曲線 <sup>[Kuo 03-799]</sup> 。.....	88
<u>圖 2-19</u>	以電弧放電法合成的碳包覆純金屬的奈米粒子之 TEM 影像 <sup>[Sun 00-157]</sup> 。.....	89
<u>圖 2-20</u>	以電弧放電法合成的碳包覆純金屬的奈米粒子之 X 射線繞射圖 <sup>[Sun 00-157]</sup> 。.....	90
<u>圖 2-21</u>	鐵奈米線之 HRTEM <sup>[Grobert 99-3363]</sup> 。.....	91
<u>圖 2-22</u>	鐵奈米線之(a)磁滯曲線，(b)鐵奈米線(a=b<<c)之 H <sub>C</sub> 隨溫度變化圖 <sup>[Grobert 99-3363]</sup> 。.....	91
<u>圖 2-23</u>	垂直記錄媒體與水平記錄媒體(a)原理示意圖，(b)和(c)分別為水平與垂直記錄方式其矯頑磁力(H <sub>C</sub> )，殘磁(M <sub>r</sub> )，與去磁力(H <sub>d</sub> )，交互作用之關係 <sup>[* 02-P.78]</sup> 。.....	92
<u>圖 2-24</u>	位元長度約為 200nm 之水平記錄之 MFM 影像 <sup>[White]</sup>	



	00-1] 。	93
<u>圖 2-25</u>	圖案化記錄媒體結構示意圖 [Chou 96-151] 。	93
<u>圖 2-26</u>	圖案化記錄媒體結構示意實例圖 [Todorovic 99-2516] 。	94
<u>圖 2-27</u>	磁性體分類圖 [Cullity 72-525] 。	95
<u>圖 2-28</u>	細微粒子的磁場：(a)單磁區, (b)由 Bloch 磁壁分隔兩個磁區 [溫 03-P.P.10-13] 。	96
<u>圖 2-29</u>	粒子大小對矯頑磁力的影響 [Leslie 96-1770] 。	96
<u>圖 2-30</u>	原子力顯微鏡基本架構示意圖 [葉 99-P.24] 。	97
<u>圖 2-31</u>	MFM 兩段式掃描示意圖 [邱 97-P.46] 。	97
<u>圖 2-32</u>	MFM 影像判讀示意圖 [邱 97-P.47] 。	98
<u>圖 3-1</u>	實驗流程圖 。	99
<u>圖 3-2</u>	英國 Ion Tech Microvac 450CB 真空濺鍍系統 。	100
<u>圖 3-3</u>	ECR-CVD 系統結構圖 。	101
<u>圖 3-4</u>	Field Emission 量測系統結構圖 。	102
<u>圖 4-1</u>	在 ECR-CVD 系統下，以不同 H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 比例初成長碳奈米管之 SEM 側視圖 (a) 11 : 3, (b) 15 : 3 和 (c) 20 : 3 (試片編號分別為 A1, A2 和 A3) 。	103
<u>圖 4-2</u>	在 ECR-CVD 系統下，以不同 H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 比例初成長碳奈米管之 SEM 側視圖 (a) 11 : 3, (b) 11 : 2 和 (c) 11 : 1 (試	

	片編號分別為 A1, B2 和 B3 )。.....	104
<u>圖 4-3</u>	在 ECR-CVD 系統下，以不同偏壓初成長碳奈米管之 SEM 側視圖(a)-150V, (b)-100V 和(c)-50V (試片編號分別為 C1, C2 和 C3) 。.....	105
<u>圖 4-4</u>	以鐵為觸媒，初成長碳奈米管之晶格影像圖(試片編號 B2) 。.....	106
<u>圖 4-5</u>	以鐵為觸媒，初成長碳奈米管之晶格影像圖(試片編號 B2) 。.....	106
<u>圖 4-6</u>	以鐵為觸媒，初成長碳奈米管之 HRTEM 圖(試片編號 B2) 。.....	107
<u>圖 4-7</u>	初成長之碳管，其管壁干涉條紋影像，圖 4-6 的倍率放大圖(試片編號 B2) 。.....	107
<u>圖 4-8</u>	以鐵為觸媒成長碳奈米結構之 TEM 圖(試片編號 A3)。	108
<u>圖 4-9</u>	碳奈米結構經 TEM 聚電子束後之 TEM 圖(試片編號 A3) 。.....	108
<u>圖 4-10</u>	碳奈米結構經 TEM 聚電子束後的電子繞射圖 (試片編號 A3) 。.....	109
<u>圖 4-11</u>	經 TEM 聚電子束後的碳奈米結構 EDS 分析(試片編號 A3) 。.....	109

<u>圖 4-12</u>	初成長之碳奈米管的選區繞射圖(試片編號 B2) 。...	110
<u>圖 4-13</u>	利用鐵為觸媒成長碳奈米管之 X 射線繞射圖 (a) 初成長之碳奈米管, (b)碳奈米管經磁性退火後 (試片編號 B2) 。 .....	110
<u>圖 4-14</u>	初成長之碳奈米管(○)以及碳奈米管經過磁性退火後之拉曼頻譜比較(△) (試片編號 B2) 。 .....	111
<u>圖 4-15</u>	(a) 初成長之碳奈米管, (b)碳奈米管經磁性退火後之 SEM 側視圖 (試片編號 B2) 。 .....	112
<u>圖 4-16</u>	初成長之碳奈米管在外加磁場下的 AFM 影像 (a)AFM-2D, (b)AFM-3D(試片編號 B2) 。 .....	113
<u>圖 4-17</u>	初成長之碳奈米管在外加磁場下的 AFM-MFM 影像 (a)AFM-2D, (b)MFM-2D(試片編號 B2) 。 .....	114
<u>圖 4-18</u>	初成長之碳奈米管在無外加磁場下的 AFM 影像 (a)AFM-2D, (b)AFM(試片編號 B2) 。 .....	115
<u>圖 4-19</u>	初成長之碳奈米管在無外加磁場下的 AFM-MFM 影像(a)AFM-2D, (b)MFM-2D(試片編號 B2) 。 .....	116
<u>圖 4-20</u>	初成長之碳奈米管在無外加磁場下的 AFM-MFM 影像(a)AFM-3D, (b)MFM-3D(試片編號 B2) 。 .....	117
<u>圖 4-21</u>	固定外加磁場(2000 Oe)下, 量測初成長之碳奈米管的	

	M-T 圖。(試片編號 B2)。	118
<u>圖 4-22</u>	分別在 10K, 300K 和 350K 的溫度下，量測初成長之 碳奈米管的 M-H 圖(試片編號 B2)。	118
<u>圖 4-23</u>	分別在 10K, 300K 和 350K 的溫度下，量測磁性退火 後之碳奈米管的 M-H 圖(試片編號 B2)。	119
<u>圖 4-24</u>	初成長之碳奈米管與磁性退火後的碳奈米管，在不同 量測溫度下其矯頑力的變化(試片編號 B2)。	120
<u>圖 4-25</u>	初成長之碳奈米管與磁性退火後的碳奈米管，在不同 量測溫度下其磁滯曲線的偏移量(試片編號 B2)。	120
<u>圖 4-26</u>	初成長之碳奈米管之電子場發射電性圖(試片編號 B2)。	121
<u>圖 4-27</u>	碳奈米管經過磁性退火後處理的電子場發射電性圖 (試片編號 B2)。	121