



第四章 結果與討論

● 4.1 氫氣與甲烷流量對碳奈米管成長之影響

實驗的目的是希望包覆磁性材料之碳奈米管能夠準直性排列，並期望能縮短長度，以利訊號之讀取並可使碳奈米管在垂直方向上具有較佳的剛性。

為了得到長度較短的碳奈米管，以利於將來作為磁性記錄媒體的應用，因此試著改變氫氣的流量。因為氫氣在碳奈米管的成長過程中是扮演著將觸媒蝕刻並還原成奈米磁性顆粒和蝕刻非晶質碳層及碳奈米管。所以本論文在實驗中假設若在成長碳奈米管時，增加氫氣的含量，可以增加蝕刻碳奈米管的速率、減低碳濃度，而有助於得到長度較短的碳奈米管。圖 4-1 是以鐵為觸媒輔助成長碳奈米管之 SEM 照片，前處理的氫電漿流量固定在 11 sccm，圖 4-1(a) 為碳管成長時氣體流量 $H_2 : CH_4 = 11:3$ sccm，其碳奈米管的長度約為 855 nm；圖 4-1(b) $H_2 : CH_4 = 15:3$ sccm，其碳奈米管的長度約為 447 nm；圖 4-1(c) $H_2 : CH_4 = 20:3$ sccm 所得長度更短甚至無法看出管狀，因而稱為顆粒狀碳奈米結構，其高度約為 178



nm。結果顯示氫氣之添加可能會有效的蝕刻碳奈米管，使碳奈米管的高度降低。

碳奈米管的成長反應動能包括碳氫的分解以及碳在觸媒中的擴散，其中氫與碳氫在反應氣體的比例為重要之製程參數^[Jung 01-1235]。因此本實驗亦固定前處理與成長碳管時的氫氣流量為 11 sccm，改變成長碳奈米管時甲烷的流量，並探討 SEM 形貌之不同。圖 4-2(a)為碳管成長時氣體流量為 $H_2 : CH_4 = 11:3$ sccm，碳奈米管的高度約為 855 nm；圖 4-2(b) 為碳管成長時氣體流量為 $H_2 : CH_4 = 11:2$ sccm，碳奈米管的高度約為 550 nm；圖 4-2(c) 為碳管成長時氣體流量為 $H_2 : CH_4 = 11:1$ sccm，碳奈米管的高度約為 289 nm。因而推論甲烷含量越多能增加成長 CNTs 的碳源，所以 CNTs 長度會越長。

因此實驗結果顯示增加氫氣流量與減少甲烷流量皆可有助於生長長度較短、直徑較小的 CNTs。

● 4.2 基材偏壓對碳奈米管成長之影響

偏壓的作用是在於加速正電離子，使氫電漿去轟擊基板並會使碳離子具有垂直規則的排列。而為了了解在製程中於基材施加一負偏壓對碳奈米管長度之影響，本實驗比較偏壓



分別在 -50 V、-100 V、-150 V 時所成長之碳奈米管，實驗參數為：前處理的氫電漿流量固定在 11 sccm，碳管成長時氣體流量固定為 $H_2 : CH_4 = 15:1$ sccm。結果顯示偏壓在 -150 V 時，碳奈米結構的高度可從圖 4-3(a) 計算出約為 178 nm，直徑約為 52.7 nm；當偏壓降為 -100 V 時，其碳的正離子以較無序的方向沉積而且其蝕刻能力亦降低，所以從圖 4-3(b) 看出其形成大小不一顆粒狀的碳奈米結構；當偏壓降為 -50 V 時，碳膜會快速的增長，因此時碳膜之成長速率大於碳奈米管之成長速率。其碳膜成長的原因為負偏壓降低時，氫離子之蝕刻能力降低，因而氫電漿無法發揮對非晶質碳的選擇性蝕刻作用，而造成碳膜之形成，如圖 4-3(c) 所示。因此偏壓是形成碳奈米管之重要參數，而在負偏壓 150V 時可得較短之碳奈米結構。

不同製程條件成長之碳奈米管形貌、管長、管徑及管束密度如表 4-1 及其對應的 SEM 形貌圖如圖 4-1 ~ 4-3 所示。

● 4.3 碳奈米管 HRTEM 與 TEM 影像

為了要了解初成長碳奈米管之成長機制為何，本實驗利用 TEM 及 HRTEM 觀察初成長碳奈米管之形貌以及其管壁微結構和觸媒的形狀。圖 4-4、4-5 是以 Fe 當觸媒輔助成長碳奈米管的 HRTEM 晶格



影像，經由計算晶格影像，得知初成長的多層碳奈米管，約有 36 層石墨層、管壁厚度約為 12.2 nm。而本論文的初成長碳奈米管分布範圍約在 36 層-101 層的石墨層、管壁的厚度約為 12.2 nm-34 nm。

從圖 4-6 可明顯看到觸媒的形狀，為倒梨狀。而圖 4-7 為圖 4-6 的碳管的放大倍率圖。由圖 4-6 中可發現在管壁上有暗紋出現，這種暗紋從何而來呢？圖 4-7 解答了這個問題，透過圖 4-7 A 的位置，可以清楚看出當兩組石墨層的方向不平行時，即會因為石墨層錯位 (mismatch)，產生干涉條紋 (moiré fringes pattern) 之影像^[參 02-45]，而在一般倍率下則顯示如圖 4-6 所指的暗紋 A。至於形成石墨錯位有可能是碳管成長時之高度應力所造成。

相較於碳奈米管，包覆鐵碳奈米顆粒在 TEM 下發現一個有趣的現象，包覆鐵碳奈米顆粒，因為彼此具有磁性而傾向聚集在一起，如圖 4-8 所示，在 TEM 聚電子束時意外發現，這些包覆鐵碳奈米顆粒有熔融的現象，形成一個大顆粒，如圖 4-9。並進而作 SAED、EDS 的分析。圖 4-10 為擇區繞射圖，此研究之實驗條件 L (攝影機長度)=80 cm， λ (電子束波長)為 0.00251 nm。由圖 4-10 量測到這四個繞射環並經由 JCPD card 比對，可以被明顯定義為 Fe_3C 的(002)(120)(212)(303)四個繞射面。但在圖 4-11 EDS 分析中只發現 Fe 的訊號，而沒有 C 的訊號，猜測是 EDS 對輕元素(如碳)



的偵測能力較差所導致偵測不到。另外在 EDS 的分析中並沒有發現氧訊號，因此表示即使有氧存在，含量亦是很少，此代表碳管的石墨層可以保護磁性金屬避免被氧化。

而為何包覆鐵碳奈米顆粒會有熔融的現象？因為奈米顆粒的熔點迅速降低。且當材料奈米化時，表面原子數、比表面積增加，所以表面能亦增加而活性提高。因此奈米顆粒通常會與其他奈米顆粒連結以降低表面能而成長為大顆粒。由上述得知包覆鐵碳奈米顆粒因磁性而聚集在一起，再加上奈米效應熔點降低、活性提高，所以在聚電子束時，讓包覆鐵碳奈米顆粒得到一足夠的能量，使彼此熔融在一起，形成一個大顆粒。

所以比較包覆鐵碳奈米管與包覆鐵碳奈米結構，包覆鐵碳奈米管具有較佳的穩定度，因此以下的分析都以包覆鐵碳奈米管(圖 4-2(a))為主。

● 4.4 碳奈米管的選區繞射分析

圖 4-12 所示為圖 4-2(b)初成長之碳奈米管的擇區繞射圖，實驗條件 L (攝影機長度)= 100 cm， λ (電子束波長)為 0.00251 nm。由圖 4-12 量測到的 r 值為 0.745 cm，可以求得 d 值為 0.336 nm，故碳管中的石墨層與石墨層的間距為 0.336nm，經由 JCPD card 比對可以



求得繞射面，此繞射面應為(002)面，此值雖然大於石墨 d_{002} 的 0.335 nm，但知道為彎曲的石墨壁所造成的。同理得知，接近穿透電子束附近第二個繞射環，呈一圓形是由(100)面所產生，其 d-spacing 經計算得知為 0.2136nm。離穿透電子束最外層的圓形繞射環是由(110)面所產生，其 d-spacing 經計算得知為 0.123nm，因此這三個繞射環可以被明顯定義為(002)(100)(110)的石墨。

● 4.5 X-射線結構分析

在此利用 XRD 來了解碳奈米管的特性，並期望能直接得到有關觸媒性質的相關資訊，其碳奈米管的形成主要是以甲烷氣體為其碳源，15nm 的鐵薄膜為其成長碳奈米管的觸媒。分析過程以 X 光低角度繞射，條件為 X 光與薄膜的角度為 4 度，偵測器 2θ 於 $30^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 間以每分鐘 0.6 度進行掃描。

圖4-13(a)是以JCPD card去分析初成長之碳奈米管的結晶結構，從XRD圖譜比對出初成長之CNTs具有簡單斜方- Fe_3C 、bcc-Fe及fcc-Diamond的繞射訊號，而簡單斜方- Fe_3C 的訊號強度大於bcc-Fe和fcc-Diamond結構的訊號強度。根據Baker穿晶及表面擴散成長機制，鐵觸媒經氫電漿處理成鐵奈米顆粒，之後通入甲烷，碳原子會溶於鐵奈米觸媒中並在觸媒裡面擴散，並在相對於分解面的另一邊析出，形



成碳奈米管^[郭 04-9-16]。由此生長機制，得知初成長之碳管包含此三個結晶相。Sun 在2000年時以XRD分析電弧放電法所形成石墨包覆鐵、鈷、鎳的碳奈米顆粒時，亦是同時存在金屬及金屬碳化物的相^[Sun 00-157]，因此這和過去研究結果是相符合。

而圖 4-13(b)是碳奈米管經過 640°C、四小時的真空磁性退火後處理的 X-ray 繞射圖。使用 X 光低角繞射，其 X 光與薄膜的角度為 4 度，偵測器 2θ 於 30°~80° 間，以每分鐘 0.6 度進行掃描。

以 JCPD card 去分析經磁性退火後的碳奈米管結構，只有比對出簡單斜方-Fe₃C 和 fcc-Diamond 結構訊號兩種成分的存在，而為何在碳奈米管經磁性退火後沒有 bcc-Fe 的訊號？是因為奈米尺寸表面積高，所以原子擴散所受的拘束較小，擴散較容易，因此當初成長之碳奈米管經過 640°C 四小時的磁性退火後，bcc-Fe 可能會被非晶質碳化變成簡單斜方-Fe₃C。

表 4-2 是分析初成長之碳奈米管及經過真空磁性退火的碳奈米管之 X-ray 結果整理表。

● 4.6 拉曼頻譜比較

拉曼光譜是一個簡單有力的技術去證明和研究碳奈米管，其拉曼圖譜表現出的位置和相對強度可以提供很多結晶性質及原子間鍵結



的資訊，是一樣很好的定性分析工具。在多層的碳奈米管(MWNTs)拉曼圖譜，波長在接近高頻 1580 cm^{-1} 的位置為 C=C 鍵振動的拉曼光譜 G band- sp^2 鍵結，此為晶形石墨；而 1334 cm^{-1} 的位置附近為 C-C 鍵振動的拉曼光譜 D band- sp^3 鍵結。對於碳奈米管而言，G-band 的強度越高，所得的碳奈米管結構就具有較高純度，相對的 D-band 的強度越高，所得的奈米碳管結構就具有較多的缺陷。拉曼頻譜上，譜線變寬、變弱，表示鑽石(sp^3)或石墨成分變少及組成不佳。本實驗所用的拉曼光譜儀是使用氬氬雷射，波長在 632.8 nm 。

圖 4-14 分別代表初成長之碳奈米管及經過 640°C 磁性退火後處理的碳奈米管拉曼比較圖，在此分別以高度和面積來計算 I_G/I_D 的比值：以高度來計算 I_G/I_D 的比值，初成長之碳奈米管可見在 1337 cm^{-1} 的 sp^3 強度為 2716 (a.u.) ， 1595 cm^{-1} 的 sp^2 強度為 2546 (a.u.) ， I_G/I_D 比值為 0.93 ；若以面積來計算 I_G/I_D 比值為 0.78 。 sp^3 的訊號於此為缺陷或是非晶質碳，而此實驗中缺陷比較高，這是離子轟擊效應所造成的(ion bombardment effect)，因為 ECR-CVD 具有低的工作壓力，所以 CH_4 解離的離子會有較長的平均自由路徑(mean free path)，因此具有高的動能，其高速的陽離子再經由 -150V 的偏壓加速去撞擊成長的碳奈米管，導致晶格扭曲，使 C 軸石墨堆疊成無序的排列；碳奈米管經過 640°C 真空磁性退火的拉曼頻譜圖，以高度來計算 I_G/I_D 的比值，



在 1341 cm^{-1} 的 sp^3 強度為 2540 (a.u.)， 1595 cm^{-1} 的 sp^2 強度為 2504 (a.u.)，其 I_G/I_D 比值為 0.96；若以面積來計算 I_G/I_D 比值為 0.89。從 I_G/I_D 比值增加得知，碳奈米管經過 640°C 真空磁性退火，會使非晶質碳或缺陷會減少。

可從圖 4-15(a)與 4-15(b)的 SEM 圖中觀察到，經過磁性熱退火後其基材上可能為非晶質碳的物質(4-15(a)圈起的地方)有減少的現象，其與拉曼的 I_G/I_D 比值減小相輔合。

表 4-2 是分析初成長之碳奈米管及經過真空磁性退火的碳奈米管之 Raman 結果整理表。



● 4.7 AFM 與 MFM 影像比較

4.7.1 碳奈米管在外加磁場下的 AFM-MFM 分析

在量測試片前於試片加 1000 Oe 的磁場，其目的是希望能使磁矩朝同一個方向排列，而 AFM 與 MFM 因分別受限於碳奈米管高的長寬比與探針的解析度所以無法量測單一根的碳奈米管。如圖 4-16 是對初成長之碳奈米管做掃描的 AFM 圖，雖無法量測單一根碳管，但在圖 4-17 中可以明顯見到磁力訊號之分佈與初成長碳奈米管之分佈互相吻合。這是因為包覆鐵碳奈米管中的奈米觸媒顆粒，本身自成單一磁區(single domain)，即一根磁性碳奈米管為一個磁區。且成長時



施加一磁場而產生誘發異向性、碳奈米管高長寬比具有的形狀異向性，以及量測前所施加的外加磁場影響，因此可以看到觸媒全都具有垂直的磁化方向，即磁矩均朝同一方向排列，使得鐵磁性奈米觸媒和 MFM 碳針相吸而呈現亮階。因此結論是得到磁力訊號之分佈與初成長之奈米碳管之分佈相吻合的結果。

4.7.2 碳奈米管在無外加磁場下的 AFM-MFM 分析

此實驗的目的是想了解，在量測 AFM-MFM 無施加一個外加磁場於試片，試片只於 875 高斯下成長，其初成長之碳奈米管磁矩的排列狀況。圖 4-18 為初成長之碳奈米管在無外加磁場下的 AFM 影像；圖 4-19 為 AFM-MFM 的 2D 影像。從圖中可以明顯看到磁力訊號之分佈與初成長碳奈米管之觸媒分佈互相吻合，這是因為奈米尺寸而呈現單一磁區，其顯示結果與外加磁場的 AFM-MFM 是相同的，並發現試片在 ECR-CVD 成長時施加一磁場，再加上初成長之碳奈米管本身具有的形狀異向性，就能使磁矩都朝同一個方向排列，亦表示並不需要於量測時外加一磁場就能使磁矩皆朝同一方向排列了。圖 4-20 為初成長之碳奈米管在無外加磁場下的 AFM-MFM 3D 影像，更可以確認 MFM 的訊號並不受 AFM 訊號之影響。

從 AFM/MFM 圖中，顯示包覆鐵的鐵的碳奈米結構可由 MFM 顯像，此表示著在奈米解析度下具有高可能性應用在磁記錄媒體。



● 4.8 碳奈米管之磁特性

4.8.1 SQUID 分析

在磁性方面量測初成長之碳奈米管與經過磁性熱退火之碳奈米管，使用的量測系統是用超導量子干涉儀，量測方法分成兩種來討論：

- (1) 固定外加磁場(H)下量測磁化強度(magnetization)隨溫度(10K~350K)變化的 M-T 圖。
- (2) 固定溫度量測磁化強度(magnetization)隨外加磁場(2000 Oe~-2000 Oe)變化的 M-H 圖。

使用 SQUID 量測碳奈米管，其試片準備是將大量的碳奈米管黏在可耐高溫和低溫的膠帶上去做量測，所以必須顧慮到碳奈米管和膠帶產生的訊號會疊加在一起，加上無法判斷訊號是來自碳奈米管或是膠帶的貢獻，因此必須將原始數據做膠帶訊號的扣除手續。

圖 4-21 是利用 SQUID 量測在固定 2000 Oe 時，初成長之碳奈米管磁化強度隨溫度變化的情形，由圖中可以看到磁化強度與量測溫度呈非線性反比；圖 4-22 是分別在 350 K、300 K、10 K 下量測碳奈米管其磁化強度(intensity of magnetization)隨外加磁場(2000 Oe ~ -2000 Oe)變化的 M-H 圖。由圖 4-22 所測得之磁性比較，其矯頑磁力分別為 356 Oe、360 Oe、372 Oe，可得知碳奈米管在室溫時便具有磁滯現象，且其矯頑力與量測溫度呈線性反比，如圖 4-24 所示。圖 4-23 是



量測分別在 350K、300 K、10K 下，碳奈米管經過 4 小時 640⁰C 的真空磁性退火後處理，其磁化強度隨外加磁場(2000 Oe~-2000 Oe)變化的 M-H 圖。所測得之磁性比較，其矯頑磁力分別為 305 Oe、310 Oe、340 Oe，亦可看出碳奈米管在室溫時便具有磁滯現象，且其矯頑力與量測溫度亦呈線性反比，如圖 4-24 所示。

進一步探討初成長之碳奈米管以及經過磁性退火的碳奈米管磁性量測結果。發現其矯頑力與量測溫度皆呈線性反比，這是因為在室溫時分子或原子間會有熱擾動的現象，使得磁矩指向是非常的亂，所以導致矯頑力變小，而低溫時矯頑力便能清楚的呈現出來。另外，初成長之碳奈米管其矯頑力較經過磁性退火後的碳奈米管矯頑力來的大，可能是因為經磁性退火後碳奈米管中的鐵被碳化，所以矯頑力下降。但在此並不能比較兩者的磁化強度，因為在量測 SQUID 時，並無法控制碳奈米管所包覆磁性金屬的總重量。

4.8.2 磁滯曲線之偏移現象

本實驗在量測初成長之碳奈米管與經磁性退火後的碳奈米管時，皆發現磁滯曲線偏移量(shifted hysteresis loop)與量測溫度呈線性反比，如圖 4-25 所示。

造成磁滯曲線之偏移的原因有兩種：1956 年 Meiklejohn 和 Bean 讓成長良好的單晶鈷顆粒氧化，使單晶鈷(鐵磁性)外覆蓋一層薄薄的



氧化鈷(反鐵磁性)，在強磁性下以低溫冷卻(~77K)後測量其磁滯曲線發現磁滯迴路不以磁場零點對稱，呈現單方向偏移的現象。若是未經過冷卻的程序，則磁滯迴路就不會有偏移的現象，此種單方向(unidirectional)的偏移效果，肇因於鐵磁層和反鐵磁層之間的交換耦合作用(exchange coupling)，是故稱之為交換磁異向性(exchange anisotropy)。但溫度亦會影響反鐵磁材料的反鐵磁性強弱，進而影響交換耦合效應的大小。這是因為溫度的上升使原子熱擾動增加而使鐵磁層/反鐵磁層間的交換耦合效應將會消失($H_{ex}=0$)，也就是磁滯曲線不再偏移^[Cullity 72-522]；另一種造成磁滯曲線偏移的原因為外加磁場不夠大，未達到飽和。由上可推測本實驗磁滯曲線偏移的原因為觸媒表面可能有微量氧化，所以有交換異向性；而且在量測 SQUID 時，外加磁場只有到 2000 Oe，所以也有可能造成磁滯曲線偏移。

表 4-3 是分析初成長之碳奈米管及經過真空磁性退火的碳奈米管之 SQUID 結果整理表。

● 4.9 碳奈米管之場發射分析

通常在碳奈米管的場發射量測中，定義場發射電流密度(current density)達 10 mA/cm^2 時所需的電場為臨限電場(threshold voltage)，當場發射電流密度達 0.01 mA/cm^2 時，所需的電場為啟始電場(turn on



voltage)。

圖 4-26 是以鐵為觸媒初成長碳奈米管(如圖 4-2(a))之場發射電性圖，啟始電場為 $10.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，但由於儀器的量測極限，故無法得知臨限電場，因為利用電子迴旋共振化學氣相沉積法成長碳奈米管雖具有低成長溫度及純度較高等優點，但其缺陷過多會造成場發射的起始電壓過高以及較低的電流密度。因此本論文在這裡對初成長之碳奈米管進行物理性熱處理，期望能改變初成長之碳奈米管的場發射性質。

圖 4-27 是碳奈米管經過真空度為 10^{-4} torr、 640°C 、875 高斯的磁場下，磁性熱退火 4 小時後的碳奈米管之電子場發射電性圖。啟始電場為 $5.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，臨限電場為 $9.18 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。

從圖 4-26、4-27 比較，可看出初成長之碳奈米管在經過磁性熱處理後，場發射效應明顯的變好。起始電場從 $10.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 降到 $5.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，而在電場為 $10.38 \text{ V}/\mu\text{m}$ 時的電流密度由 $0.011 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 提升到 $33.055 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ，其場發射電流密度足足大了三個等級。這是因為在初成長碳奈米管時，非晶質碳會同時沉積在基材的表面和碳奈米管的表面，所以在初成長之碳奈米管的表面會產生一位勢障，減少發射電流。而在真空下對初成長碳奈米管進行磁性熱退火，場發射會明顯變好，是因為非晶質碳或缺陷變少，結構純化，使得場發射效應變好。

表 4-3 是分析初成長之碳奈米管及經過真空磁性退火的碳奈米管



之場發射結果整理表。

