

4-1 含金屬觸媒的微胞 TEM 與 EDS 分析結果

在使用toluene + CTABr + MCl_x + NaBH₄此方法配製含觸媒之微胞溶液之前，曾嘗試過toluene + TOPO + M(NO₃)_x + NaOH及toluene + CTABr + MCl_x + NaOH等方法。但這些方法都沒有辦法形成觸媒微胞溶液，推測其主要原因是還原劑的種類及其濃度所導致的結果，因相同濃度下的NaBH₄的還原性比NaOH強，還原反應的速度較快，使快速還原的金屬仍是奈米等級，且在尚未聚集時就被微胞給包覆住，形成懸浮在溶劑中的粒子。

圖 4.1 (a)~(c)分別為含鐵觸媒、鈷觸媒、鎳觸媒的微胞在鍍碳同網上的 TEM 影像及其對應的 EDS 圖譜，其中可以觀察到由第一過程所合成金屬觸媒微胞的大小與形貌以及元素分析(EDS)。

在圖 4.1 顯示微胞排列不規則，但是均勻的分佈在銅網上，而由 TEM 影像中，可量測出粒徑的大小，以 TEM 影像中，鐵為 1.3 ~ 2.8 nm，鈷為 1.4 ~ 2.4 nm，鎳為 1.3 ~ 2.3 nm。

最後在EDS的分析中，也證明了這些奈米粒子分別為鐵、鈷、鎳(圖 4.1(a)、圖 4.1(b)、圖 4.1(c)中的右圖所示)。在圖譜中，可以發現Fe、Co、Ni以外的元素，如C、Cl、Cu、Br等。其中C、Cu來自於鍍碳銅網，而C、Cl、Br則來自前驅物MCl_x及界面活性劑CTABr。

在此節，以toluene + CTABr + MCl_x + NaBH₄得到的微胞溶液之後，利用萃取及再分散，可以成功地得到粒徑很小奈米粒子(~2 nm)。亦在其對應的EDS分析中分別證明其為鐵、鈷、鎳金屬。故可使用於後續的實驗過程。

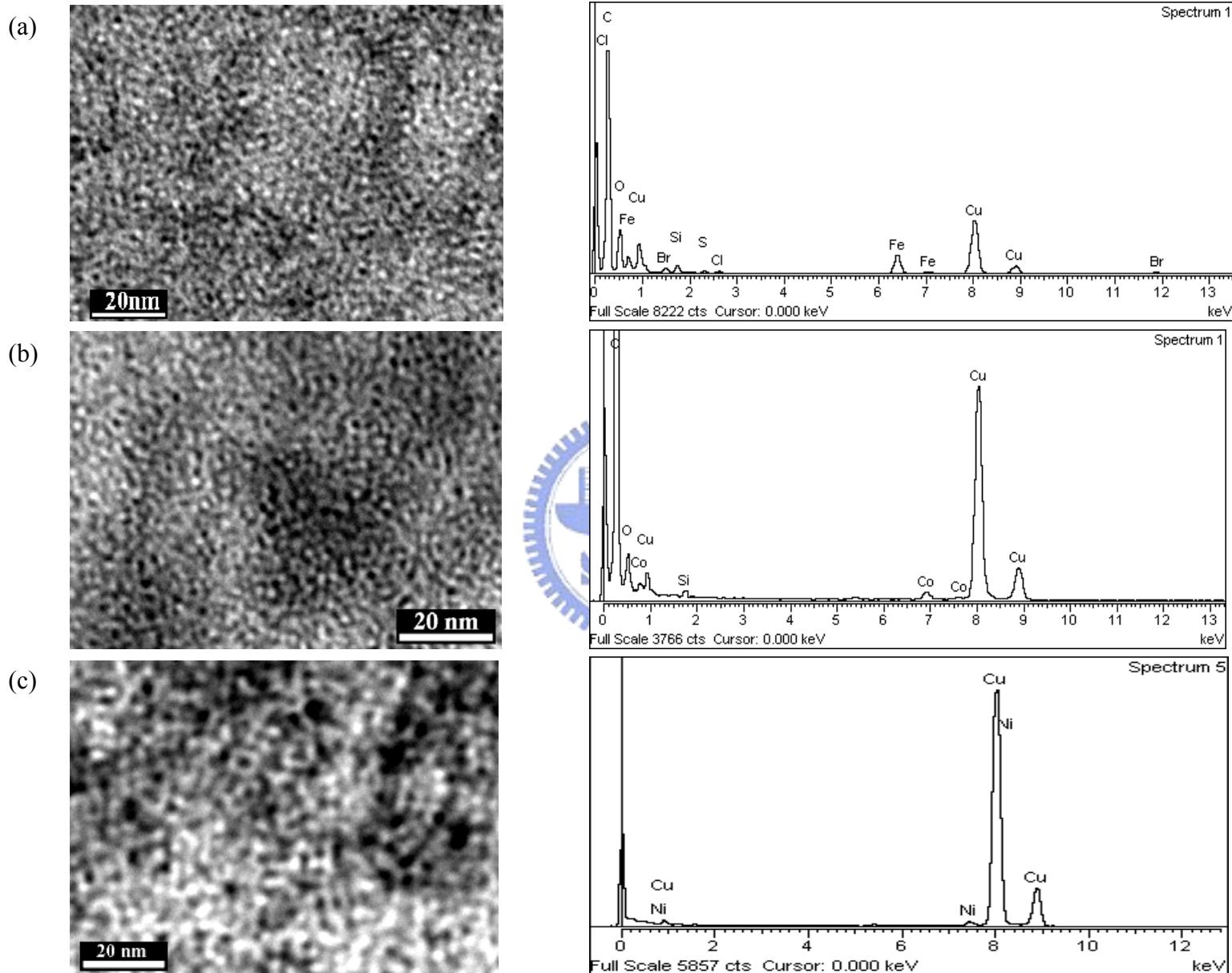


圖 4.1 觸媒奈米粒子的 TEM 影像圖及其 EDS 的元素分析。(a)為鐵觸媒微胞，(b)為鈷觸媒微胞，(c)為鎳觸媒微胞的 TEM 影像及其 EDS 分析。

4-2 不同緩衝層下經氫電漿前處理的觸媒粒子之 SEM 形貌比較

圖 4.2 為不同緩衝層經氫電漿前處理後的SEM影像圖。圖 4.2 (a) 為不加緩衝層的Si基材、圖 4.2 (b)為 SiO_2 緩衝層、圖 4.2 (c)為a:Si緩衝層。從中可以發現，其奈米粒子聚集與分散的情況不同。Si基材的奈米粒子分佈較 SiO_2 緩衝層緊密，即 SiO_2 緩衝層上的奈米粒子較為疏鬆。而a:Si緩衝層經過加熱後，平整的表面會產生隆起的凹凸不平表面，使其奈米粒子大多位於凹陷處。 SiO_2 上的奈米粒子疏鬆，可能的原因是 SiO_2 為親水性材料，使得微胞溶液在塗佈的時候，較難附著於 SiO_2 上，形成較疏鬆的狀態。a:Si緩衝層的原因，目前尚不清楚，以待未來的研究。

原本在圖 4.1 中所觀測到的奈米粒子(nanoparticles)直徑很小，約 1~3 nm，但經氫電漿前處理之後，在 SEM 中觀測到奈米粒子的直徑變成 20 nm 左右了，但仍比以往 PVD 法所製備的觸媒經過氫電漿前處理後得到 30~90 nm 的直徑小很多。奈米粒子變大是因為氫電漿前處理主要是提供熱能及還原性氣氛。而加熱會使奈米粒子產生的聚集，使尺寸變大。利用微胞合作所得到的觸媒粒子直徑小，再後續成長碳奈米管時，應可達到小直徑碳奈米管的目的。

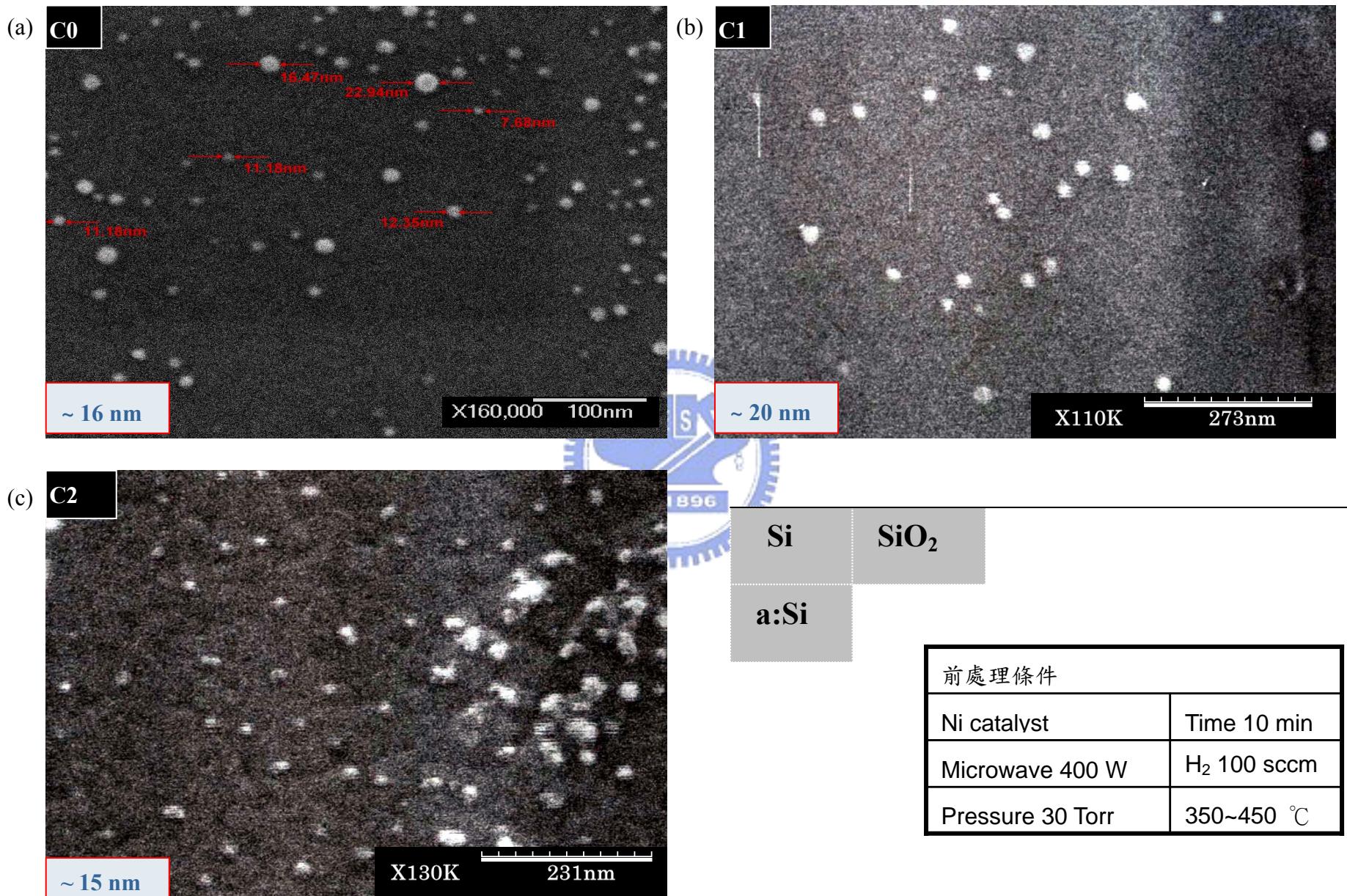


圖 4.2 不同緩衝層經氫電漿處理後的SEM形貌比較。(a)為Si基材及Ni觸媒粒子。(b)為SiO₂緩衝層及Ni觸媒粒子。(c)為a:Si緩衝層及Ni觸媒粒子。

4-3 觸媒種類對碳奈米管成長的影響

圖 4.3 (a)~(c)分別為以鈷、鐵和鎳觸媒輔助成長之碳奈米結構 SEM 影像圖。在相同的成長條件下，以鈷為觸媒的試片 A2(圖 4.3(a))，其碳管成長地很少且很短，而且有 particle-like 的碳奈米結構存在。以鎳為觸媒的試片 C3(圖 4.3 (c))，也只有 particle-like 碳奈米結構存在。但以鐵為觸媒的試片 B2(圖 4.3 (b))中，就有很多且很長的碳管出現，形貌如義大利麵(spaghetti-like)。此現象可利用下表 4.1 說明，鐵(iron)不論是碳奈米管成長的活化能或是碳在鐵中的擴散活化能都是最低的，故表示以鐵觸媒輔助碳奈米管成長時，較鈷或鎳觸媒有效率。

表 4.1 鐵、鈷、鎳的擴散活化能值 [Kuo 2004-8-10]

Catalyst	Act. energy for CNT growth	Act. energy for C diffusion
Nickel	34.7 kcal/mol	33.0 - 34.8 kcal/mol
Iron	16.1 kcal/mol	10.5 - 16.5 kcal/mol
Cobalt	33.0 - 33.3 kcal/mol	34.7 kcal/mol

4-4 緩衝層材質對碳奈米管成長的影響

圖 4.4 及圖 4.5 分別是以鐵(iron)和鎳(nickel)為觸媒在不同緩衝層材質下的奈米結構SEM影像圖。在圖 4.4 中(以鐵為觸媒)，圖 4.4(a)為不加緩衝層之Si基材(試片 B5)，其碳奈米管呈現義大利麵式的形貌，且相當地密集(dense)。圖 4.4(b)為 SiO_2 緩衝層(試片 B6)，其碳管亦呈現義大利麵式的形貌，但較為疏鬆(loose)。圖 4.4(c)為a:Si緩衝層(試片 B7)，發現碳奈米管會呈現部分準直性(partly-aligned)的成長。

在圖 4.5 中(以鎳為觸媒)，圖 4.5(a)為不加緩衝層之Si基材(試片 C6)，其碳管成長得非常扭曲，且有看到particle-like的奈米結構。圖 4.5(b)為 SiO_2 緩衝層(試片 C7)，呈現扭曲的碳管以及大量的particle-like結構。圖 4.5(c)為a:Si緩衝層(試片 C8)，但沒有看到particle-like結構的存在，只有碳奈米管的存在。在圖 4.5 中一樣可

以發覺，以 SiO_2 為緩衝層時，其碳奈米管的密度較低($\sim 3.07 \text{ G tubes/cm}^2$)，不加緩衝層時，碳管密度較高($\sim 4.00 \text{ G tubes/cm}^2$)。其主要的原因，應是在氬電漿前處理時，觸媒在緩衝層上面的密度越低，其碳管生成的密度越低。故不論是鐵或鎳觸媒在 SiO_2 上的密度較低，且碳管密度也較低。

而以鐵(iron)為觸媒時，為何在 a:Si 緩衝層上會成長出垂直生長的碳奈米管。推測可能的原因是 a:Si 為緩衝層時，可能會使碳奈米管成長得更快更順利。而以鎳(nickel)為觸媒時，在 a:Si 上沒有發現 particle-like 結構的存在，其原因也可能是一樣的。但 a:Si 是如何幫助碳管成長，目前尚不知道原因，以待研究。

4-5 製程條件對碳奈米管成長的影響

圖 4.6 及圖 4.7 分別是以鐵(iron)和鈷(cobalt)為觸媒在不同製程壓力下的奈米結構 SEM 影像圖。在圖 4.6 中(以鐵為觸媒，以 a:Si 為緩衝層)，圖 4.6(a)為壓力在 16 Torr 下(試片 B4)，其碳奈米管呈現義大利麵式的形貌。圖 4.6(b)為壓力在 20 Torr 下(試片 B7)，其碳管呈現準直性成長。圖 4.6(c)為壓力在 24 Torr 下(試片 B10)，發現碳奈米管亦呈現準直性的成長。

在圖 4.7 中(以鈷為觸媒，不加緩衝層)，圖 4.7(a)為壓力在 16 Torr 下(試片 A2)，其碳管成長得非常扭曲，且有看到大量的 particle-like 的奈米結構，其碳管生長很不順利。圖 4.7(b)為壓力在 20 Torr 下(試片 A5)，呈現扭曲的碳管以及少量的 particle-like 結構。圖 4.7(c)為壓力在 24 Torr 下(試片 A7)，有大量的碳管出現，且沒有 particle-like 結構的存在。可發現壓力的改變，對鈷觸媒輔助碳奈米管的生成有很大的影響。當壓力由 16 Torr 增至 20 Torr 再增加至 24 Torr 時，其 particle-like 的結構逐漸變少，碳奈米管逐漸變多，故壓力的增加是有利於碳奈米管的生成，其原因可能是壓力變高，即代表同一時間內有較多的氣體分子作用於沉積反應。對於觸媒而言，亦代表有更多的分子可以使用，使碳管得成長更快速。對於圖 4.6 中，鐵觸媒輔助成長的碳管，壓力要在 20 Torr 以上才會形成準直性的成長模式，其原因目前尚不清楚，以待後續的研究。

圖 4.8 (a)及(b)分別是以鈷(cobalt)為觸媒在不同沉積時間下的奈米結構 SEM 影像圖。圖 4.8 (a)為沉積時間 6 分鐘(試片 A2)。圖 4.8 (b)為沉積時間 12 分鐘(試片 A3)，發現沉積時間增長後，可以看到碳管仍有繼續長高，而有許多的 particle-like 結構被一層碳包覆而變大。故時間對碳奈米管成長的影響，其影響原因可能會出現兩種情況，一為尚未毒化的觸媒仍可繼續輔助碳奈米管生長，二為碳將會在已毒化的觸媒上沉積，使觸媒粒子被非晶質碳包覆，使其尺寸更大，才會造成這些結果。

圖 4.8 (a)及(c) 分別是以鈷(cobalt)為觸媒在不同氫氣流量下的奈米結構 SEM 影像圖。圖 4.8 (a)為氫氣流量為 50 sccm(試片 A2)。圖 4.8 (c)為氫氣流量為 75 sccm (試片 A4)，發現氫氣流量增加後，particle-like 的結構消失了，只有碳奈米管的存在，且碳管長度較長。其原因應是氫在反應中扮演著清除觸媒表面之石墨層的角色，而石墨層是阻礙過渡金屬觸媒再吸收與溶解碳原子而失去觸媒作用(稱之為毒化)，氫的存在會使 a:C 變少，讓觸媒可以繼續輔助碳管生長。氫氣還有另一作用，就是促進碳管端石墨層狀結構之形成，這是因為氫可以跟碳原子形成鍵結而延長碳管端在開口狀態。所以氫流量變大，可以使觸媒繼續輔助碳管成長，亦讓碳管成長速度增加使其長度變長。故每顆觸媒粒子皆可順利地輔助碳奈米管的成長，而沒有 particle-like 結構的存在。

在表 4.2 碳管的特性列表中，發現碳管的直徑(diameter)都在 30 nm 以下，因此達到了實驗的目標。而且也能成長出小於 10 nm 直徑的碳管。如圖 4.9 (a)~(c)為鈷(cobalt)觸媒輔助成長出單壁碳奈米管(SWNTs)的 SEM 影像，當鈷為觸媒輔助成長碳奈米管的製程中，常會出現碳奈米管難以成長的現象，但在這難以成長的同時，偶爾可發現有很細的單壁碳奈米管(SWNTs)的存在。而對於單壁碳奈米管出現的原因與機制目前還沒有釐清，尚待研究。而圖 4.9 (d)為鐵(iron)觸媒在 AAO 緩衝層上輔助碳奈米管成長的 SEM 影像圖，可以發現其碳管的直徑約為 5~6 nm(試片 E2)。當利用 AAO 為緩衝層時，其奈米等級的粗糙表面，可使觸媒粒子經氫電漿加熱之後不會

嚴重聚集，因而可以有更小的粒徑，在輔助成長碳奈米管時，可獲得更小管徑的碳奈米管。

表 4.2 碳奈米管成長的特性表

Specimen Designation	SEM Morphology	Diameter (nm)	Length (nm)	Density (G tubes/cm ²)	I _D /I _G ratio	Remark
A2	particle-like + scarce CNTs	22~26	<300	0.49	2.15	Fig 4.3(a), 4.7(a), 4.8(a)
A3	particle-like + scarce CNTs	16~27	<1000	0.36	2.51	Fig 4.8(b)
A4	rare spaghetti-like	9~15	<400	0.88	2.69	Fig 4.8(c)
A5	rare spaghetti-like	~14	<300	1.85	2.09	Fig 4.7(b)
A6	particle-like + scarce CNTs	~18	<300	—	2.23	
A7	dense spaghetti-like	8~9	—	—	1.34	Fig 4.7(c)
A8	partly aligned	5~11	~3000	10.98	1.02	
B2	dense spaghetti-like	19~32	—	—	1.23	Fig 4.3(b)
B3	loose spaghetti-like	13~18	<3000	—	2.11	
B4	dense spaghetti-like	14~19	—	—	2.28	Fig 4.6(a)
B5	dense spaghetti-like	25~33	—	—	1.18	Fig 4.4(a)
B6	loose spaghetti-like	11~14	—	—	2.27	Fig 4.4(b)
B7	partly aligned	8~11	~10000	—	1.54	Fig 4.4(c), 4.6(b)
B8	dense spaghetti-like	20~30	—	—	1.91	
B9	loose spaghetti-like	11~18	—	—	1.55	
B10	partly aligned	11~25	~10000	—	1.63	Fig 4.6(c)
C3	particle-like	10~15	—	—	—	Fig 4.3(c)
C4	particle-like	8~20	—	—	—	
C5	particle-like	12~14	—	—	—	
C6	dense spaghetti-like	11~23	<400	4.00	1.97	Fig 4.5(a)
C7	loose spaghetti-like	20~22	<200	3.07	2.25	Fig 4.5(b)
C8	dense spaghetti-like	14~17	<200	10.04	2.20	Fig 4.5(c)
C9	dense spaghetti-like	7~10	—	—	2.98	
C10	dense spaghetti-like	13~22	<400	6.30	2.08	
C11	dense spaghetti-like	8~13	<1000	—	2.44	
C12	dense spaghetti-like	18~19	<100	12.52	2.14	
C13	dense spaghetti-like	18~20	<400	—	1.86	
D1	particle-like + SWNTs	~1* ¹	<200	—	0.41	Fig 4.9(a)
D2	particle-like + SWNTs	~1.2* ¹	<200	—	0.39	Fig 4.9(b)
D3	particle-like + SWNTs	~1* ¹	<200	—	0.51	Fig 4.9(c)
E1	dense spaghetti-like	14~17	<1000	—	—	
E2	dense spaghetti-like	5~6	<1000	—	—	Fig 4.9(d)
F1	selectived	8~12	<300	—	—	

*¹calculated by Raman RBM theory

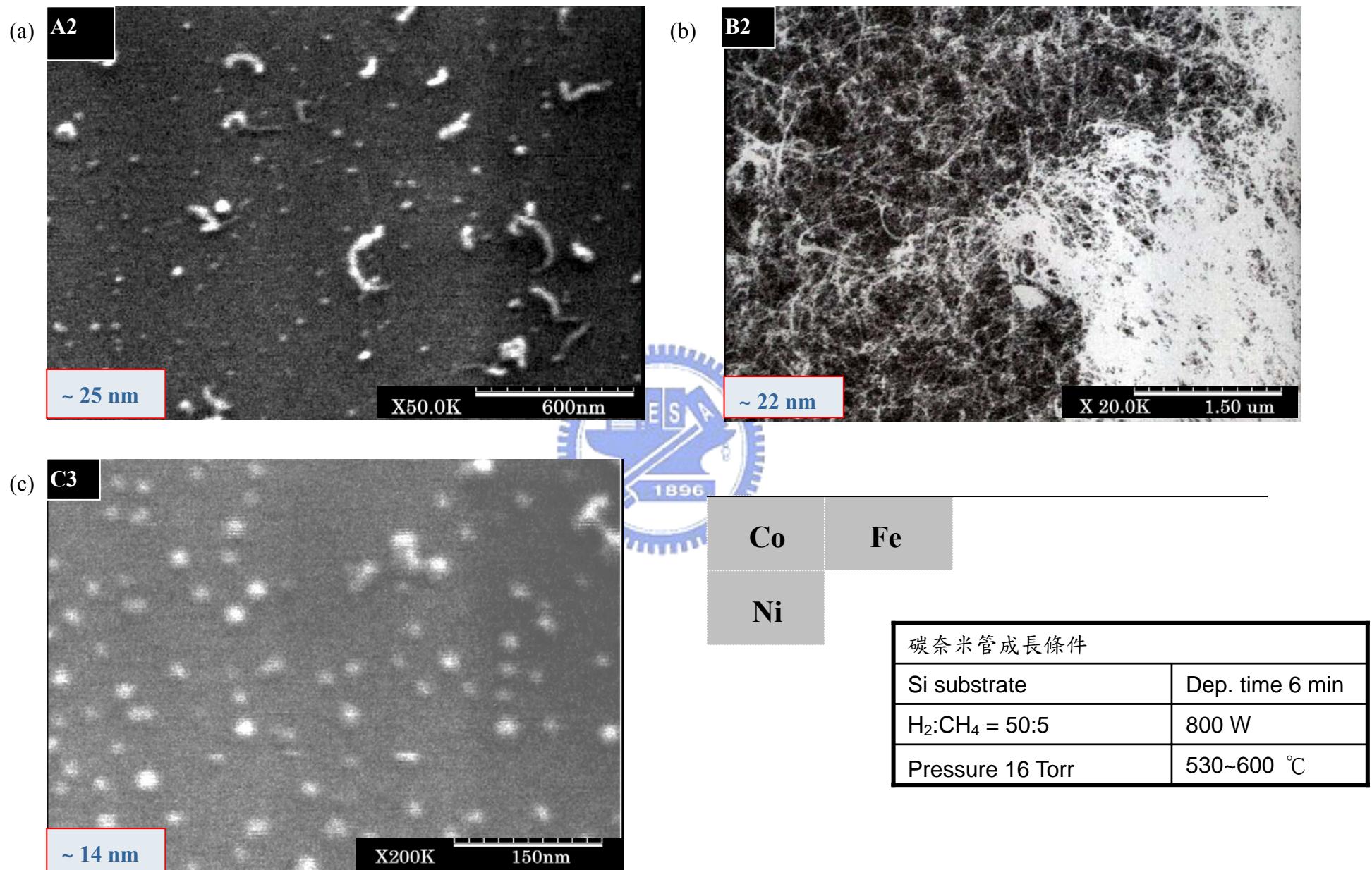


圖 4.3 觸媒對碳奈米管影響的 SEM 形貌比較。(a)為試片 A2，Co 觸媒。(b)為試片 B2，Fe 觸媒。(c)為試片 C3，Ni 觸媒。及 Si 基材輔助成長之碳奈米管。

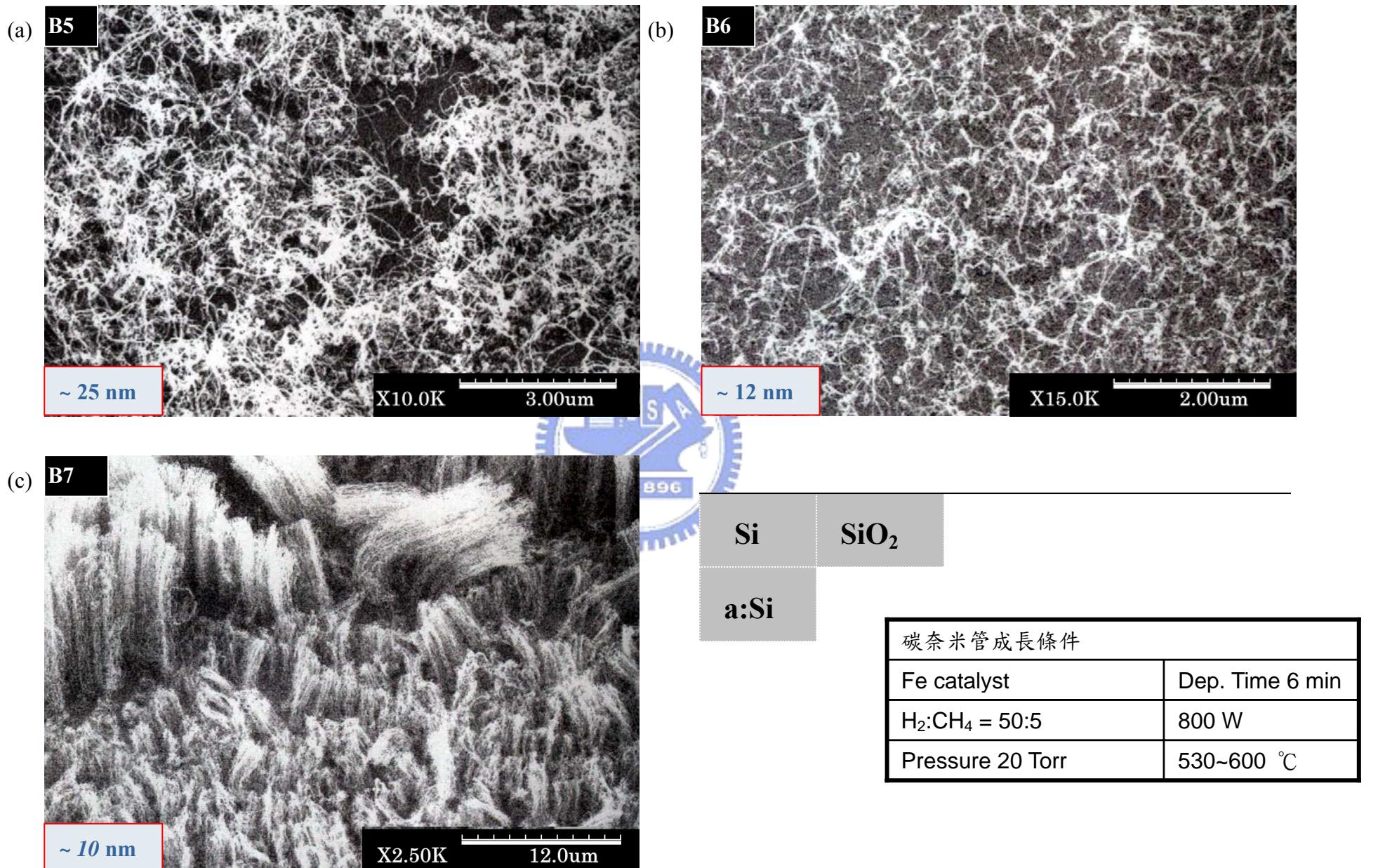


圖 4.4 基材對碳奈米管影響的SEM形貌比較。(a)為試片B5，Si基材。(b)為試片B6， SiO_2 緩衝層。(c)為試片B7，a:Si緩衝層。及Fe觸媒輔助成長之碳奈米管。

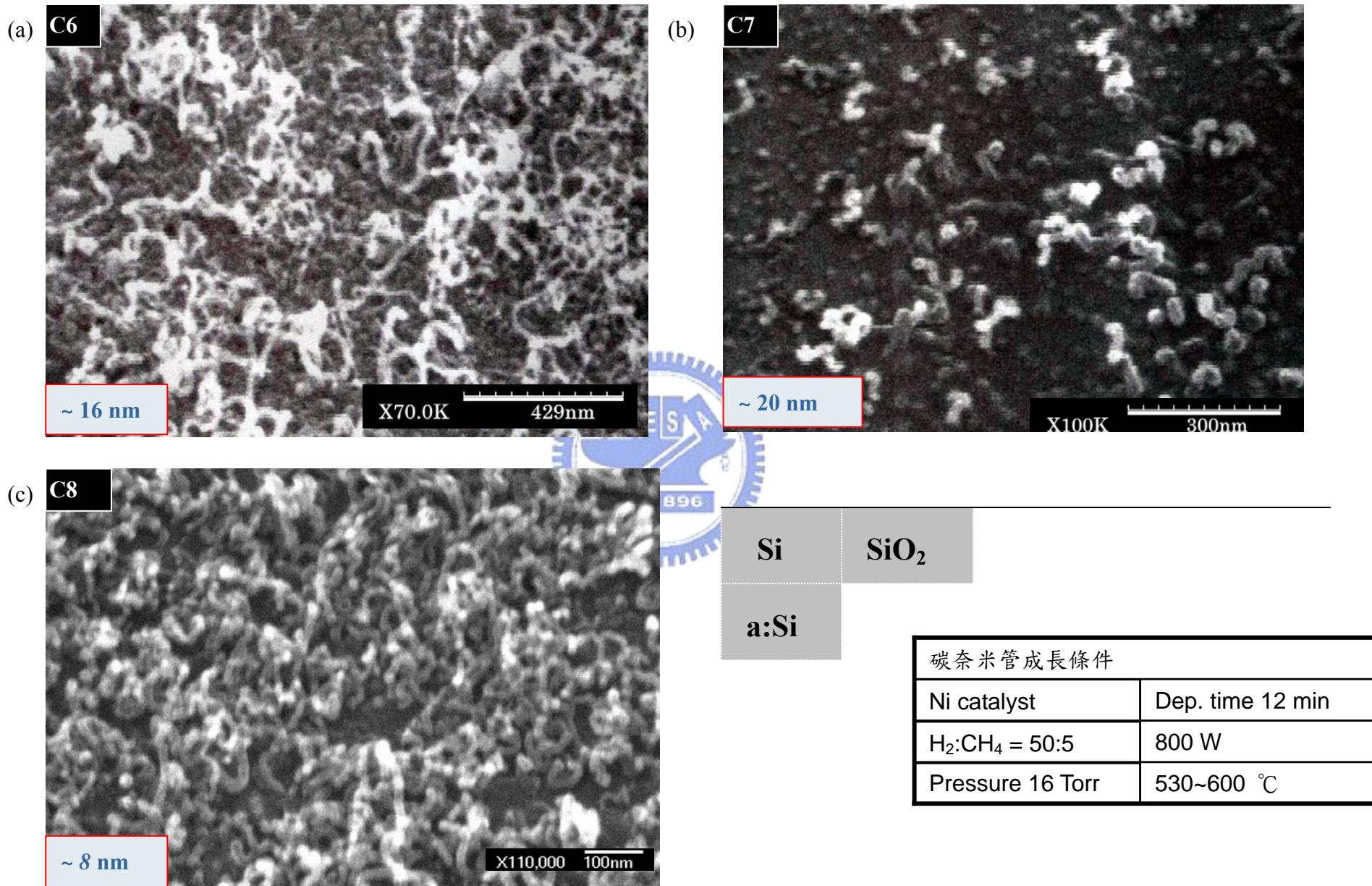


圖 4.5 緩衝層對碳奈米管影響的SEM形貌比較。(a)為試片C6，Si緩衝層。(b)為試片C7， SiO_2 緩衝層。(c)為試片C8，a:Si緩衝層。及Ni觸媒輔助成長之碳奈米管。

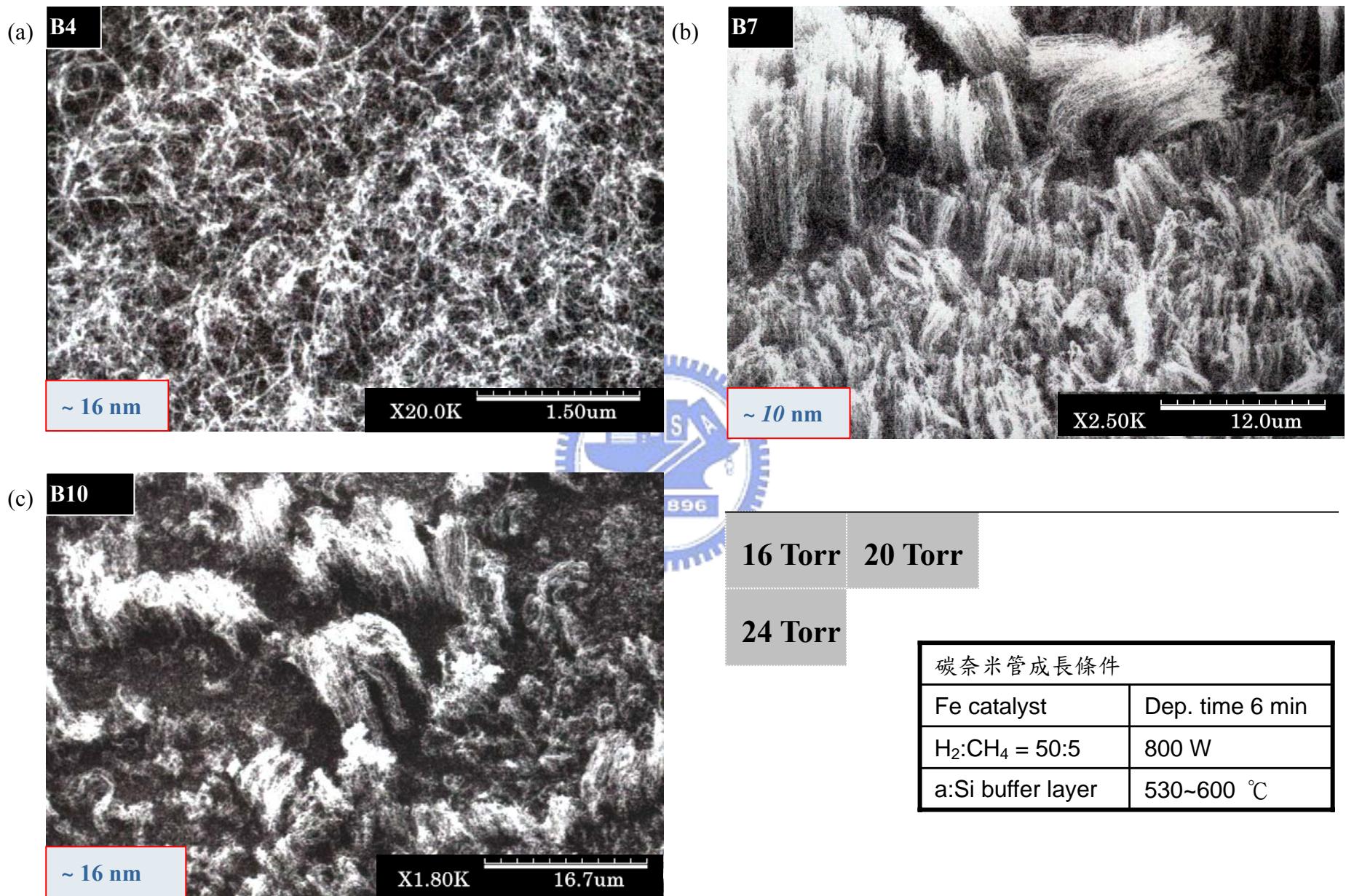


圖 4.6 壓力對碳奈米管影響的 SEM 形貌比較。(a)為試片 B4，壓力 16 Torr。(b)為試片 B7，壓力 20 Torr。(c)為試片 B10，壓力 24 Torr。及 Fe 觸媒輔助成長之碳奈米管。

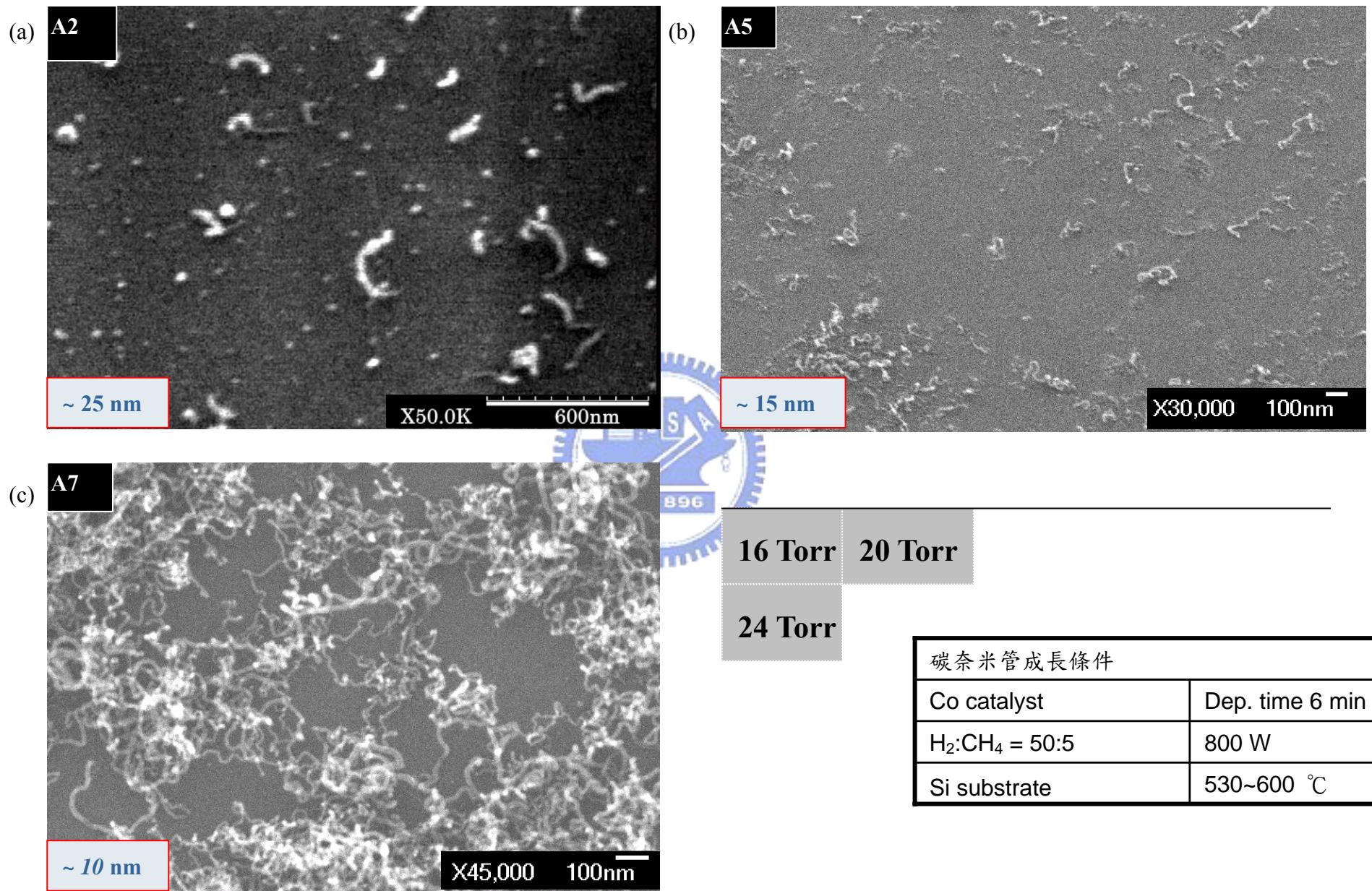


圖 4.7 壓力對碳奈米管影響的 SEM 形貌比較。(a)為試片 A2，壓力 16 Torr。(b)為試片 A5，壓力 20 Torr。(c)為試片 A7，壓力 24 Torr。及 Co 觸媒輔助成長之碳奈米管。

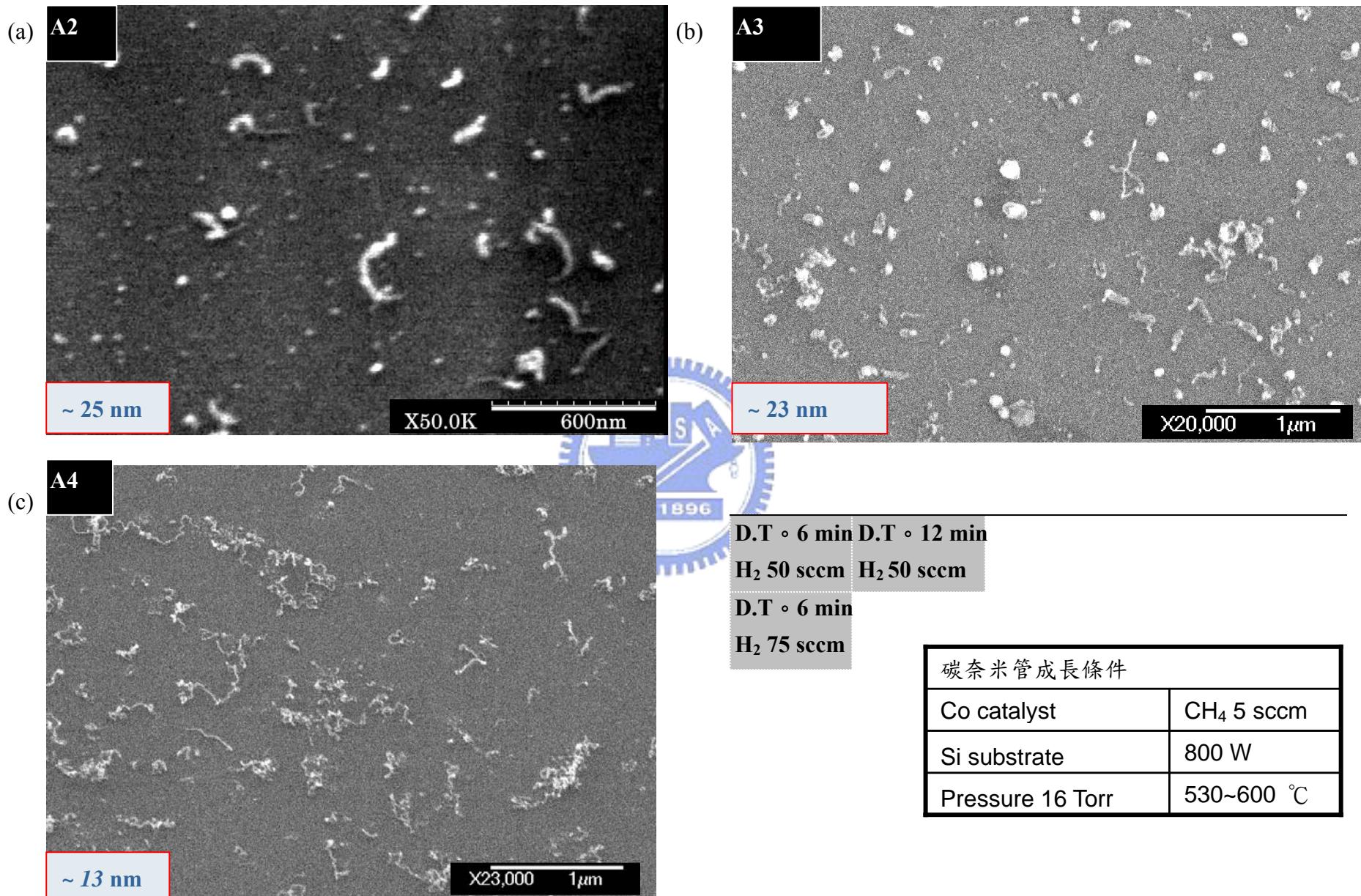


圖 4.8 沉積時間與氫氣對碳奈米管影響的SEM形貌比較。(a)為試片A2，Dep. time 6 min，H₂ 50 sccm。(b)為試片A3，Dep. time 12 min，H₂ 50 sccm。(c)為試片A4，Dep. time 6 min，H₂ 75 sccm。

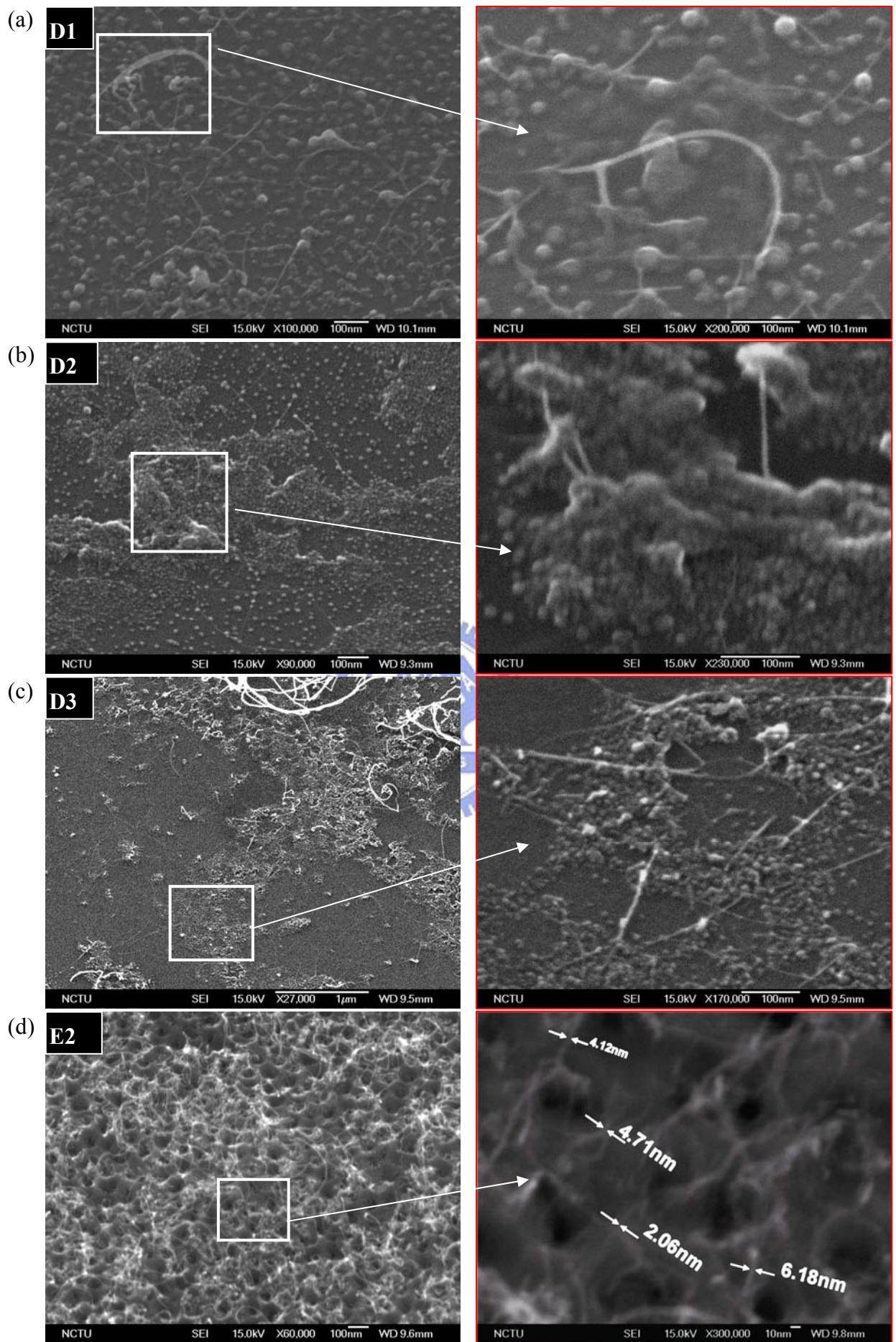


圖 4.9 其他條件之奈米碳管的 SEM 影像圖。(a)為試片 D1，右圖為放大圖。(b)為試片 D2，右圖為放大圖。(c)為試片 D3，右圖為放大圖。(d)為試片 E2，右圖為放大圖。

4-6 碳奈米管的 TEM 分析結果

圖 4.10 為鐵觸媒輔助成長的碳奈米管 TEM 結構圖(試片 B7)，其插圖為局部放大圖。圖 4.11 為鎳觸媒輔助成長的碳奈米管 TEM 結構圖。其中圖 4.11(a)與圖 4.11(b)分別為試片 C13 與試片 C9 的碳奈米管 TEM 結構圖。在各圖中，有標上其內壁以及外壁的直徑，以比照 SEM 分析中碳奈米管的直徑。在 TEM 中觀測的是碳管平面的影像，故在直徑的測量是更為準確的。

如圖 4.10(試片 B7)在 TEM 觀測下，碳管直徑為 11 nm，在碳奈米管特性表(表 4.2)中，碳管直徑為 8~11 nm(此為 SEM 下觀測結果)。故可以證明碳奈米管在 SEM 下所量測的直徑與 TEM 下所量測的直徑差距範為很小，約 2 nm 內。而圖 4.11 中(試片 C8 及 C13)，也是在 2 nm 範圍內。

TEM 可以穿透碳奈米管量測其管壁厚度，再由厚度推算出碳管的石墨層數(一層約 0.34 nm)。在圖 4.10 中，碳管頭部外徑量測計算為 7.67 nm，內徑為 5.56 nm，則其管壁厚度為 1.06 nm，推算約由 3~4 層的石墨層所組成。在圖 4.11 (b)中，碳管的管壁厚度約為 3.3 nm，推算為 9~10 層的石墨層所組成。

本研究以微胞觸媒輔助成長的碳奈米管直徑比以往使用 PVD 滅鍍觸媒輔助成長碳奈米管的直徑小很多，故以微胞合作形成觸媒的方式對於生成小的觸媒以及小直徑的碳管是一種很有效的方法。

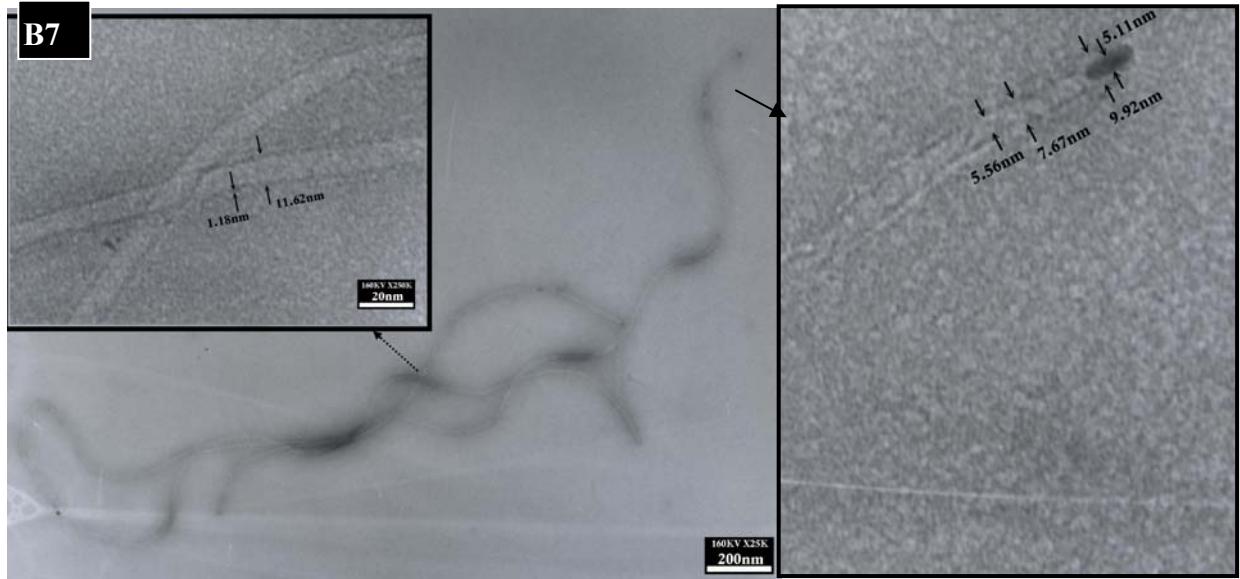


圖 4.10 以鐵為觸媒的碳奈米管 TEM 結構圖。此為試片 B7 的 TEM 結構圖，左插圖為中間部位之放大圖，右插圖為鐵觸媒位於碳奈米管頭部之放大影像。

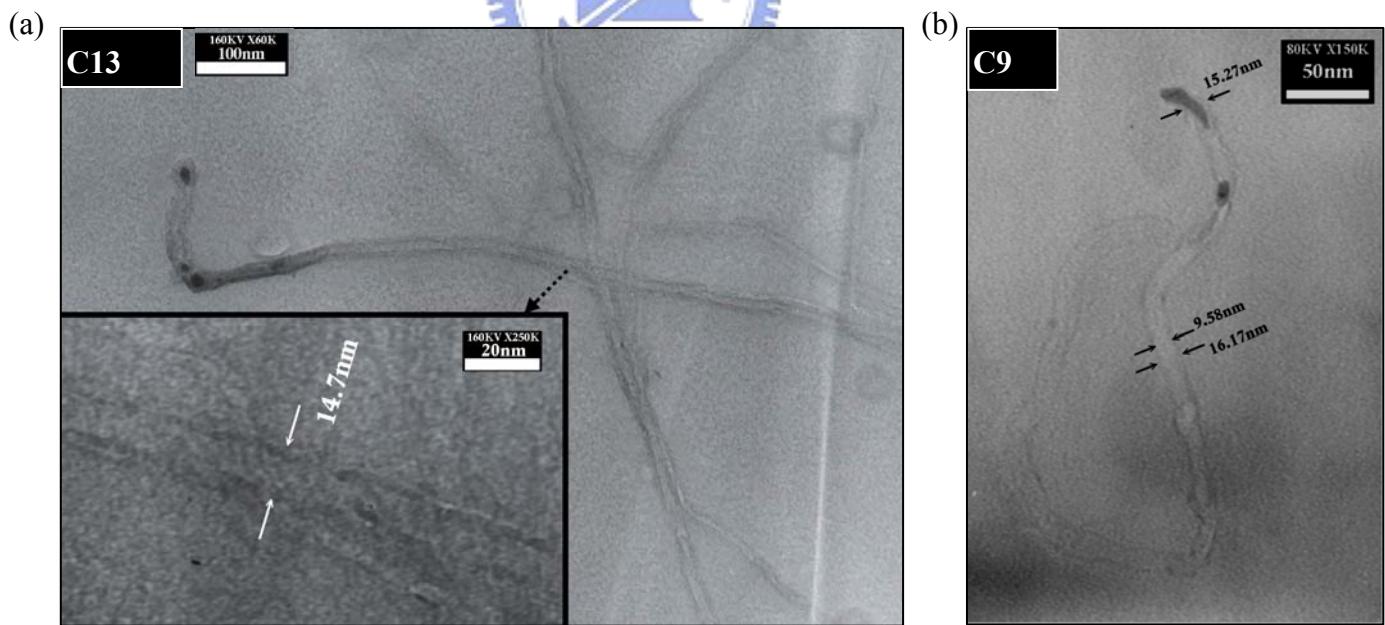


圖 4.11 以鎳為觸媒的碳奈米管 TEM 結構圖。(a)為試片 C13 的 TEM 結構圖，其插圖為局部放大圖。(b)為試片 C9 的 TEM 結構圖。

4-7 碳奈米管的拉曼光譜分析結果

在此節中，將以Raman圖譜中D band與G band的比值為分析的依據，當 I_D/I_G 越小，代表G band越寬越高，即sp²鍵結的貢獻較大，故碳奈米管的石墨化越佳，表示碳奈米管的品質越好。碳奈米管的特性表(表 4.2)中有各試片的 I_D/I_G 數值。

如碳奈米管的特性表(表 4.2)中，試片編號A2(6 min, $I_D/I_G = 2.15$)與A3(12 min, $I_D/I_G = 2.51$)為沉積時間增加對Raman之 I_D/I_G 比的影響，試片編號A2(50 sccm, $I_D/I_G = 2.15$)與A4(75 sccm, $I_D/I_G = 2.69$)為氫氣流量增加對Raman之 I_D/I_G 比的影響。當沉積時間增加(試片A2 與A3)， I_D/I_G 比由 2.15 上升至 2.51，其原因可能是有較多非晶質碳(a:C)的沉積使D band的強度上升，所以在此看不出此 I_D/I_G 比值是否可以代表碳管的品質。但在氫氣流量增加的情況下(試片A2 與A4)， I_D/I_G 比由 2.15 上升至 2.51，但氫氣變多會使非晶質碳(a:C)會變少。但D band卻仍然升高了，所以此 I_D/I_G 比值應來自碳管的貢獻，亦代表了碳管的品質。而氫多的時候，不僅能清除非晶質碳，亦會造成碳管中sp³的鍵結比例上升，使碳奈米管的石墨化程度不佳，使碳奈米管的品質下降。故在氫氣(H₂)與甲烷(CH₄)比例為 50:5 的條件下，碳奈米管若能順利的生長，就可能擁有較佳的品質，即較低的 I_D/I_G 比值。

在表 4.2 中，可發覺不同緩衝層對於拉曼光譜的影響沒有明顯的差別。而在氫氣(H₂)與甲烷(CH₄)比例為 50:5 的條件下，不同觸媒種類與碳奈米管的 I_D/I_G 關係中，如鈷觸媒試片A7、A8，鐵觸媒試片B2、B5、B8 等等，鎳觸媒試片C10~C14，比較可發現鈷(cobalt)觸媒輔助成長的碳奈米管石墨化程度最好，再來是鐵(iron)觸媒系列，最後則是鎳(nickel)觸媒系列。換句話說，以鈷觸媒輔助成長的碳奈米管品質較佳。

單壁碳奈米管通常在拉曼光譜中，會擁有很高的G band強度，很低的D band強度，主要是單壁碳奈米管的石墨化程度通常高於多

壁碳奈米管。在表 4.2 中，可以得知試片 D1、D2、D3 的碳奈米管之 I_D/I_G 比皆小於 0.6，且其擁有拉曼光譜的 RBM (radial breathing mode) 區訊號，此 RBM 區訊號對於碳結構而言是單壁碳奈米管的特徵峰，如圖 4.12 單壁碳奈米管的拉曼圖譜所示。而位於 300 cm^{-1} 左右的波峰為 Si 的特徵峰。

由單壁碳奈米管的拉曼光譜 RBM 理論，可利用其公式推算出單壁碳奈米管(SWNT)的直徑大小。試片 D1 中單壁碳奈米管直徑約為~1 nm；試片 D2 中單壁碳奈米管直徑約為~1.2 nm；試片 D3 中單壁碳奈米管直徑約為~1 nm。亦列如下表 4.3 所示。其拉曼圖譜中波峰(peak)如圖 4.12 所標示。

表 4.3 單壁碳奈米管的 RBM Zone 與直徑

試片編號	波峰(cm^{-1})	計算直徑 d_t	碳管直徑
D1	256.4 cm^{-1}	0.967 nm	~1 nm
D2	213.1 cm^{-1}	1.164 nm	~1.2 nm
D3	254.1 cm^{-1}	0.9767 nm	~1 nm

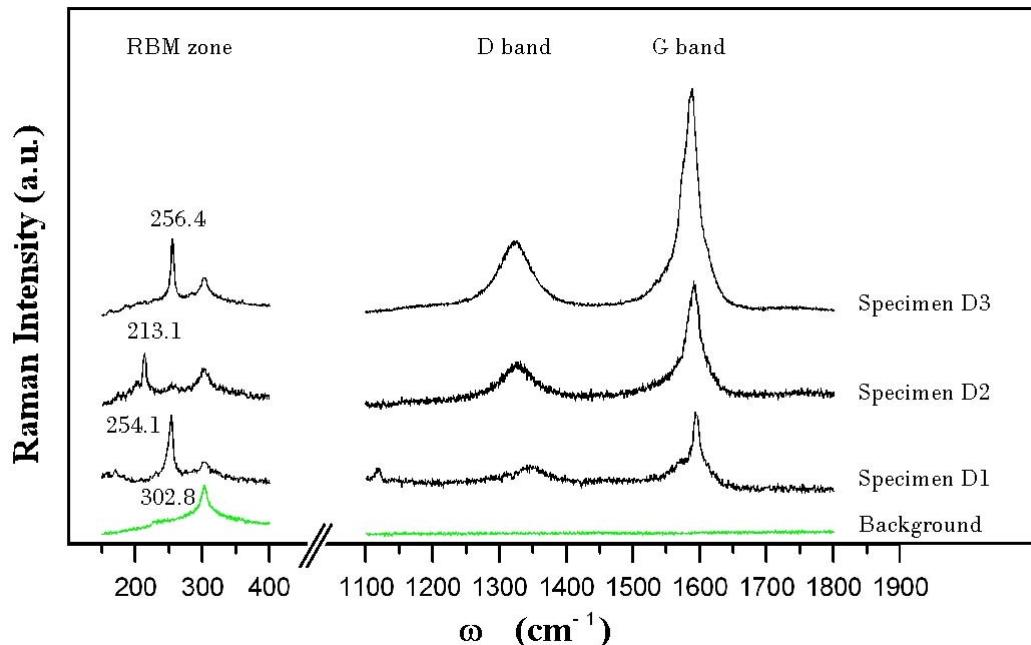


圖 4.12 單壁碳奈米管的拉曼圖譜

4-8 碳奈米管的場效發射性質

圖 4.13 是以鐵(iron)為觸媒輔助成長碳奈米管的場效發射 I-V 曲線圖，圖 4.13(a)為 a:Si 緩衝層，而圖 4.13(b)為不加緩衝層的 Si 基材。其中可發現緩衝層皆為 a:Si 的試片 B4、B7、B10，壓力分別為 16、20、24 Torr，場效發射的起始電壓分別為 3.14、2.41、2.02 V/ μ m。其隨著成長壓力的增加而降低。也就是說壓力越大的條件，其碳奈米管的場效發射效應越好。原因可能是碳管在越大的壓力下有較快速的生長速率，其碳管高度較高，則深寬比(aspect ratio)較好，使場發射的效應變佳。圖 4.13 (b)以 Si 為基材的碳奈米管 I-V 曲線圖，可得知其場效發射的起始電壓較以 a:Si 為緩衝層的試片大。故此節可得到場效發射性質最好的條件，是以鐵為觸媒、a:Si 為緩衝層，壓力在 24 Torr 的條件下所生成的碳奈米管。

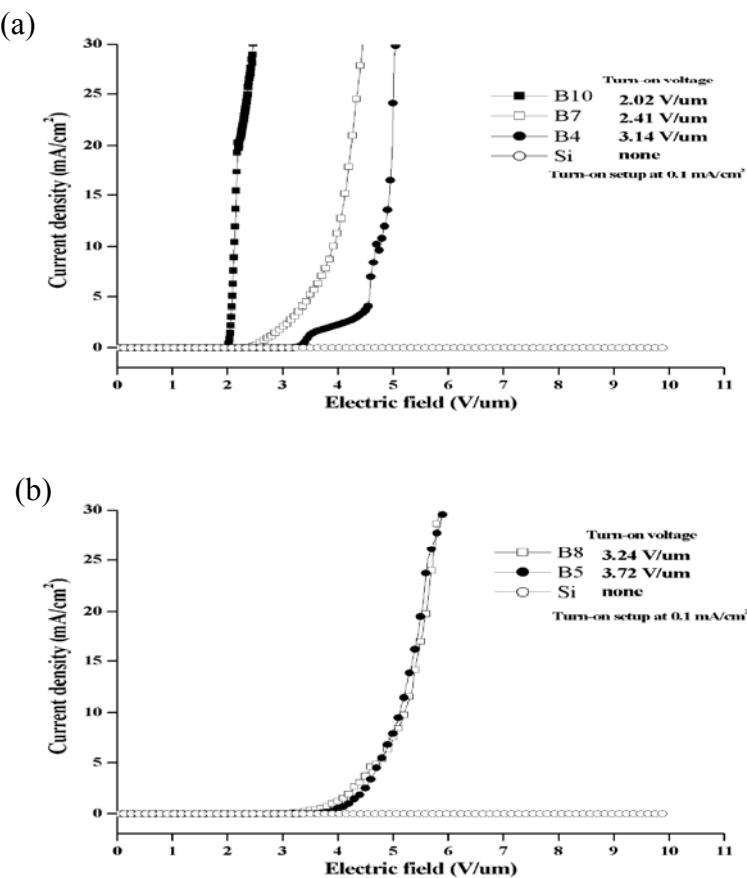


圖 4.13 碳奈米管的 I-V 曲線圖。(a)為試片 B4、B7、B10 的 I-V 曲線圖，(b)為試片 B5、B8 的 I-V 曲線圖。