

本實驗成功地利用微胞製程以製備分佈均勻的小顆粒觸媒。使得藉以成長的碳奈米管直徑比傳統用 PVD 法製備的觸媒所輔助成長的直徑小很多。由實驗結果可得以下的結論。

1. 本製程主要包括三項製程：微胞合成。氫電漿前處理。碳奈米管合成。^(a)在製備含觸媒之微胞溶液時。還原劑之種類與濃度是很重要的參數。使用的還原劑包括各種濃度的 NaBH_4 和 NaOH 。其中以下列組成之溶液較易合成含約 2 nm 金屬粒子之微胞：toluene (溶劑) + 10 wt% CTABr (界面活性劑) + 0.005M MCl_x (金屬氯化物) + 5M NaBH_4 (還原劑。添加的濃度 $[\text{BH}_4^-]/[\text{M}^{x+}] = 3:1$)。^(b)包覆金屬的微胞經過氫電漿處理後可以得到觸媒尺寸如下：~19 nm(鈷觸媒)、~23 nm(鐵觸媒)、~16 nm(鎳觸媒)。相較傳統PVD法所得到的 30~90 nm 的觸媒。相對小很多。但比起微胞中的金屬粒子大很多。顯示尚有進一步改善的空間。例如降低前處理溫度。^(c)成長碳奈米管的主要製程參數包括：觸媒種類(鐵、鈷、鎳觸媒)、緩衝層材質(SiO_2 、a:Si、AAO和a:Si/ Si_3N_4)、成長壓力(16、20、24 Torr)、沉積時間(6、12 分鐘)、 H_2/CH_4 比例(50/5、75/5 sccm/sccm)。目前本法所製備的碳奈米管直徑為5~20 nm(鐵觸媒)、5~15 nm(鈷觸媒)、10~20 nm(鎳觸媒)。在碳奈米管的直徑與氫電漿前處理後的觸媒大小的關係中。碳奈米管的管徑與前處理後的觸媒大小沒有明顯的關聯性。
2. 以成長小直徑碳奈米管的角度而言。就目前實驗的條件。除了緩衝層的材質以外。其他製程參數並無明顯影響。發現以 AAO 為緩衝層時。可以得到較小直徑的碳奈米管(~5 nm 左右)。原因是因為 AAO 本身擁有奈米級的粗糙度。故對於觸媒的分散上。有顯著的幫助。以達到小尺寸的觸媒。而成長出小直徑的碳奈米管。另外若降低沉積溫度。或許有可能也可以成長小直徑的碳奈米管。因為沉積溫度降低。奈米粒子比較不會產生聚集而形成較小的尺寸。使碳奈米管有較小的直徑。對於成長小直徑

碳奈米管的最佳條件。是以鐵為觸媒、AAO 為緩衝層在 20 Torr 的壓力、50:5 的氫氣與甲烷比例、6 分鐘的沉積時間下。成長出的碳奈米管直徑最小(~5 nm)。以上是對於多壁碳奈米管而言。若對於單壁碳奈米管的成長條件。目前是以鈷為觸媒時。在觸媒粒子特別多特別小的情況。可以成長出單壁碳奈米管。原因可能是粒子多且小的情況下。產生單壁的碳奈米管機率就提高了。

3. 以碳奈米管成長速度的角度而言。有三個主要影響的參數。第一個參數是觸媒的種類。以鐵為觸媒時。碳奈米管的成長速度較快(在壓力 16 Torr。沉積時間 6 分鐘。鈷約 50 nm/min、鐵約 500 nm/min、鎳無碳奈米管生成)。生成量也較多(鈷約 0.49 G tubes/cm²、鐵生成的碳奈米管多到無法計算、鎳約 4 G tubes/cm²)。原因是鐵觸媒輔助碳奈米管成長的活化能較鈷及鎳觸媒低。使鐵觸媒輔助成長碳奈米管的成長速度及生成量較快較多。第二個參數是成長的壓力。當成長壓力越大。碳奈米管的成長速度及生成量越快越多。原因是壓力變高。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。生成量更多(以鈷為觸媒。沉積時間 6 分鐘。壓力 16 Torr時。約 50 nm/min。0.49 G tubes/cm²。20 Torr時。約 50 nm/min。1.85 G tubes/cm²。24 Torr時。約 500 nm/min。10.98 G tubes/cm²)。第三個參數是氫氣與甲烷的比例。當氫氣流量變多。碳奈米管生成的量較多(H₂:CH₄=50:5 時。約 50 nm/min。0.49 G tubes/cm²。H₂:CH₄=75:5 時。約 67 nm/min。0.88 G tubes/cm²)。原因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。目前成長速度最快的條件是以鐵為觸媒、a:Si為緩衝層。在 24 Torr的壓力、50:5 的氫氣與甲烷比例、6 分鐘的沉積時間下。所成長的碳奈米管。
4. 以碳奈米管的場發射性質的角度而言。就目前最佳的實驗條件是以鐵為觸媒。以a:Si為緩衝層。在成長壓力 24 Torr、沉積時間 6 分鐘、氫氣甲烷比例 50:5 之下。所成長出的碳奈米管表現最

好(turn-on field strength of $0.1 \text{ mA/cm}^2 = 2.02 \text{ V/}\mu\text{m}$)。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。

5. 以碳奈米管的Raman I_D/I_G 比值的角度而言。氫氣與甲烷的比例是目前影響最大的實驗參數。氫氣流量增加會使碳奈米管的 I_D/I_G 比值上升($\text{H}_2:\text{CH}_4=50:5$ 時。 $I_D/I_G=2.15$ 。 $\text{H}_2:\text{CH}_4=75:5$ 時。 $I_D/I_G=2.69$)。原因是氫多的時候。不僅會清除非晶質碳。亦會造成碳以 sp^3 鍵結的比例上升。使碳奈米管的石墨化程度不佳。造成 I_D/I_G 比值上升。故要得到較低的 I_D/I_G 比值。就必須要控制氫氣與甲烷的比例在 50:5。目前最佳 I_D/I_G 比值的條件是以鈷為觸媒、不加緩衝層的Si為基材。在 20 Torr的壓力下、50:5 的氫氣與甲烷比例、6 分鐘的沉積時間下。所成長的單壁碳奈米管($I_D/I_G = 0.39$)。
6. 對於碳奈米管結構與性質之間的關係。以擁有準直性結構。且成束的碳奈米管。其場發射起始電壓。在長度越長時。起始電壓就會越低。原因可能是其深寬比大。使起始電壓越低。



在結束實驗之後。雖然沒有能夠大量地成長出準直性生長的碳奈米管。但若能夠將散佈的技術做得更佳完好。就有可能達到大面積且均勻的製程應用。且實驗中已成功地利用微胞的特性來達到小直徑碳管的目的。但微胞還有很多的特性。如不同基材的選擇性吸附。以及微胞本身有自我組裝的特性等等。可以整合在未來的製程之中。使一些理想性的目標可以實現。

以下就列出一些尚不及研究的問題。

1. 如何在分散奈米觸媒粒子時。可以達到更好的均勻性?
2. 如何在加熱的過程中。防止奈米粒子的聚集結合現象?
3. 如何能夠更佳地控制碳奈米管生長的方向?
4. 為何以 a:Si 為基材時。可以讓碳奈米管成長的速度變快?
5. 為何以鈷(cobalt)為觸媒粒子的時候。有時會伴隨著單壁碳奈米管(SWNTs)的出現。
6. 如何可以大量地生成單壁碳奈米管(SWNT)?
7. 如何在更低溫的製程中。成長出直徑小的碳奈米管?
8. 在應用方面。由於觸媒為鐵、鈷、鎳等磁性材料。在磁性質方面是否也能有優異的特性? 以及到場發射效應的應用等等...

A

Anazawa K.; K. Shimotani; C. Manabe; H. Watanabe; M. Shimizu, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 739-741, "High-purity carbon nanotubes synthesis method by an arc discharging in magnetic field".

B

Baker R.T.K., Carbon 27 (1989) 315, "Catalytic growth of carbon filaments".

Baughman Ray H.; Anvar A. Zakhidov; Walt A. de Heer, Sciences 297 (2002) 787, "Carbon nanotubes – the route toward applications"

Berber Savas; Young-Kyun Kwon; David Tománek, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 4613, "Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes"

C

Chang H.L.; C.H. Lin; C.T. Kuo, Thin Solid Films 420-421 (2002) 219-224, "Iron and cobalt silicide catalysts-assisted carbon nanostructures on the patterned Si substrates".

Chen P.L.; C.T. Kuo, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 2796, "Self-organized titanium oxide nanodot arrays by electrochemical anodization".

Chen C.F.; C.L. Lin; C.M. Wang, Thin Solid Films 444 (2003) 64-69, "Field emission properties of vertically aligned carbon nanotubes grown on bias-enhanced hydrogen plasma-pretreated Cr film".

Chen P.; X. Wu; J. Lin; K. Tan, Science 285 (1999) 91, "High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures".

Chhowalla M.; K.B.K. Teo; C. Ducati; N.L. Rupasinghe; G.A.J. Amaratunga; A.C. Ferrari; D. Roy; J. Robertson; W.I. Milne, Appl. Phys. 90 (2001) 5308, "Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition"

D

Dai Hongjie; J.H. Hafner; A.G. Rinzler; D.T. Colbert; R.E. Smalley, Nature 384 (1996) 147, "Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy".

Dijon J., Leti 2003 review, "Field emission display with carbon nanotubes".

Dresselhaus M.S.; G. Dresselhaus; A. Jorio; A.G. Souza Filho; M.A. Pimenta; R. Saito, Acc. Chem. Res. 35 (2002) 1070-1078, "Single nanotube raman spectroscopy"

Dresselhaus M.S.; G. Dresselhaus; P. C. Eklund, "Science of fullerenes and carbon nanotubes", Academic Press, New York, (1996) pp.756.

Dresselhaus M.S.; G. Dresselhaus; A. Jorio; A.G. Souza Filho; R. Saito, Carbon 40 (2002) 2061, "Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes"

E

Ebbesen T.W., "Carbon nanotubes preparation and properties", CRC Press, ed. by M. Endo, (1997), pp.56.

Ebbesen T.W.; P.M. Ajayan, Nature 358 (1992) 220-222, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes".

Endo M.K.; Takeuchi K. Kobori; K. Takahashi; H.W. Kroto; A. Sarkar, Carbon 33 (1995) 873-881, "Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers".

Eriksson Sara; Ulf Nylén; Sergio Rojas1; Magali Boutonnet, Appl. Cata. 265 (2004) 207-219, "Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis".

G

Goyal P.S.; V.K. Aswal, Curr. sciences 80 (2001) 972, "Micellar structure and inter-micelle interactions in micellar solutions: Results of small angle neutron scattering studies"

Guo T.; P. Nikolaev; A. Thess; D.T. Colbert; R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 243 (1995) 49-54, "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization".

H

Hamada N.; S. Sawada; A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1579, "New one-dimensional conductors - graphitic microtubules"

Han Sangjin; Taekyung Yu; Jongnam Park; Bonil Koo; Jin Joo; Taeghwan Hyeon, Phy. Chem. B 108 (2004) 8091, "Diameter-controlled synthesis of discrete and uniform-sized single-walled carbon nanotubes using monodisperse iron oxide nanoparticles embedded in zirconia nanoparticle arrays as catalysts"

Harrella J.W.; S. Wang, Appl. Phy. Lett. 79 (2002) 4393, "Thermal effects in self-assembled FePt nanoparticles with partial chemical ordering"

Holmberg krister, "Surfactants and Polymers in aqueous solution", John Wiley & Sons, LTD., (2003), pp.3, pp.40, pp.43.

Hyeon Taeghwan; Su Seong Lee; Jongnam Park; Yunhee Chung; Hyon Bin Na, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 12798-12801, "Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process."

I

Iijima. S, Nature 354 (1991) 56-58, "Helical microtubules of graphitic carbon".

J

Jorio A.; R. Saito; J.H. Hafner; C.M. Lieber; M. Hunter; T. McClure; G. Dresselhaus; M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 1118 "Structural (n,m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering"

Jorio A.; M.A. Pimenta; A.G. Souza Filho; R. Saito; G. Dresselhaus; M.S. Dresselhaus, New J. Phys. 5 (2003) 139.1-139.17, "Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering"

K

Kociak M.; A. Yu. Kasumov; S. Guéron; B. Reulet; I.I. Khodos; Yu.B. Gorbatov; V.T. Volkov; L. Vaccarini; H. Bouchiat, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 2416.

Kong Jing; Nathan R. Franklin; Chongwu Zhou; Michael G. Chapline; Shu Peng; Kyenogjae Cho; Hongjie Dai, Science 287 (2000) 622, "Nanotube molecular wires as chemical sensors".

Kumbhar Amar; Leonard Spinu; Fabrice Agnoli; K.Y. Wang; Weilie Zhou; Charles J. O'Connor, Trans. Magnetics 37 (2001) 2216, "Magnetic properties of cobalt and cobalt-platinum alloy nanoparticles synthesized via microemulsion technique"

Kuo C.T.; 朝春光, "奈米結構材料科學", 全華科技圖書股份有限公司, (2004), pp.8-10, pp.9-1, pp.9-16, pp.9-19, pp.9-20.

L

Langmuir-Blodgett 有機分子薄膜之製備與鑑定

Lee C.J.; S.C. Lyu; Y.R. Cho; J.H. Lee; K.I. Cho, Chem. Phys. Lett. 341 (2001) 245-249, "Diameter-controlled growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition".

Liu C.; Y.Y. Fan; M. Liu; H.T. Cong; H.M. Cheng; M.S. Dresselhaus, Science 286 (1999) 1127, "Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature".

M

Matjetich S.A.; Jin Y., Science 284 (1999) 470.

Mintmire J.W., Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 631, "Are fullerene tubules metallic?"

N

Nagayama Hironori; Masashi Hojo, Ana. Sciences 17 (2001) 1413, "effects of electrolytes on the configuration change of Cobalt-Halide complexes in Chloroform/Water reverse micelle systems."

O

Oberlin A.; Endo M.; Koyama T., J. Cry. Growth 32 (1976) 335-349, "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition".

Overney G.; W. Zhong; D. Tománek, Z. Phys. D 27 (1993) 93, "Structural Rigidity and Low Frequency Vibrational Modes of Long Carbon Tubules".

P

Pathak S.; Greci M.T.; Kwong R.C.; Mercado K.; Prakash G.K.S.; Olah G.A.; Thompson M.E., Chem. Mater., 12 (2000) 1985.

Q

Qin L.C.; D. Zhou; A.R. Krauss; D.M. Gruen, App. Phys. Lett. 72 (1998) 3437-3439, "Growing carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition".

R

Rinzler A.G.; J.H. Hafner; P. Nikolaev; L. Lou; S.G. Kim; D. Tománek; P. Nordlander; D.T. Colbert; R.E. Smalley, Science 269 (1995) 1550, "Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire"

S

Saito R.; M. Fujita; G. Dresselhaus; M.S. Dresselhaus, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2204, "Electronic structure of chiral graphene tubules".

T

Tans S.J.; M.H. Devoret; H. Dai; A. Thess; R.E. Smalley; L.J. Geerligs; C. Dekker, Nature 386 (1997) 474, "Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires"

Z

Zhao M.; Crooks R.M., Adv. Mater. 11 (1999), 217.