

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
致謝.....	V
目錄.....	VI
符號說明.....	VIII
表目錄.....	IX
圖目錄.....	X
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 碳管的結構及其性質.....	4
2.2 單壁碳奈米管之合方法.....	8
2.3 單壁碳奈米管之成長機制.....	11
2.4 各種緩衝層材料上成長之碳結構.....	13
2.5 單壁碳管之鑑定.....	13
表與圖.....	16
第三章 實驗方法.....	29
3.1 實驗流程.....	29
3.2 觸媒與緩衝層的沉積方法.....	29
3.3 微波電漿化學氣相沉積設備系統(MPCVD).....	30
3.4 前處理及碳奈米結構沉積步驟.....	31
3.5 分析方法.....	33
表與圖.....	36

第四章 結果與討論	42
4.1 緩衝層材料初鍍膜之 AFM 及 XRD 分析結果.....	42
4.2 觸媒於緩衝層材料上經氫電漿前處理後之形貌.....	43
4.2.1 Co 觸媒前處理後之形貌.....	43
4.2.2 Fe 觸媒前處理後之形貌.....	44
4.2.3 比較 Co 與 Fe 觸媒前處理後形貌之差異.....	45
4.3 Co 觸媒於緩衝層材料上成長碳奈米結構之形貌.....	45
4.3.1 緩衝層材料種類與成長壓力對形貌之影響.....	45
4.3.2 觸媒與 AION 緩衝層的厚度以及不同成長條件對網狀碳管形成 之影響.....	47
4.4 Fe 觸媒於緩衝層材料上成長碳奈米結構之形貌.....	50
4.4.1 緩衝層材料種類對形貌之影響.....	50
4.4.2 CH ₄ /H ₂ 流量比對碳管成長速率以及碳管管徑之影響.....	51
4.5 觸媒於緩衝層材料上成長碳奈米結構之 Raman 及 HRTEM 分析結 果.....	53
4.5.1 以 Co 為觸媒之 Raman 和 HRTEM 分析結果.....	53
4.5.2 以 Fe 為觸媒之 Raman 和 HRTEM 分析結果.....	56
4.6 觸媒於鋁基緩衝材料上成長單壁碳管之機制解析.....	59
4.6.1 以 Co 為觸媒之機制解析.....	59
4.6.2 以 Fe 為觸媒之機制解析.....	61
4.7 以 Fe 為觸媒之碳管場發射性質.....	61
表與圖.....	63
第五章 總結	103
第六章 未來展望	105
參考文獻	106

符號表

AFM	原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope)
HRTEM	高解析穿透式電子顯微鏡
I	電流
J	場發電流密度(Current density)
G-band	拉伸振動模(tangential stretching mode)
MPCVD	微波電漿化學氣相沉積系統 Microwave Plasma CVD
MWNTs	多壁碳奈米管(Multi-Walled Carbon Nanotubes)
PVD	物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition)
RBM	徑向呼吸模(radial breath mode , A_{1g})
Raman	拉曼光譜
SEM	掃描式電子顯微鏡
SWNTs	單壁碳奈米管
XPS	X 光光電子能譜術(X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	X-ray 繞射

表目錄

表 3-1	觸媒與緩衝層的沉積條件.....	39
表 3-2	碳奈米結構試片編號及其製程條件(以 Co 為觸媒).....	40
表 3-3	碳奈米結構試片編號及其製程條件(以 Fe 為觸媒).....	41
表 4-1	鋁基緩衝層材料沉積後之表面粗糙度(AFM 量測).....	42
表 4-2	碳奈米結構試片之形貌與特性表 (以 Co 為觸媒).....	63
表 4-3	碳奈米結構試片之形貌與特性表 (以 Co 為觸媒)(續).....	64
表 4-4	碳奈米結構試片之形貌與特性表 (以 Fe 為觸媒).....	65
表 4-5	碳奈米結構試片之形貌與特性表 (以 Fe 為觸媒)(續).....	66

圖目錄

圖 1-1	碳之異構物.....	3
圖 2-1	由上而下分別為(a) armchair(b) zigzag 及(c) chiral 三種單壁碳管的構型.....	16
圖 2-2	碳管旋度向量表示法.....	17
圖 2-3	碳管 Chiral 指數與碳管的種類之關係.....	17
圖 2-4	碳奈米管施加電場後 Vacuum level 的變化圖.....	18
圖 2-5	電弧放電法之系統示意圖.....	18
圖 2-6	雷射蒸發法設備示意圖.....	19
圖 2-7	火焰法裝置示意圖.....	19
圖 2-8	太陽能法裝置示意圖.....	20
圖 2-9	RFM-PECVD 設備示意圖.....	20
圖 2-10	HFCVD 設備示意圖.....	21
圖 2-11	Thermal CVD system 示意圖.....	21
圖 2-12	球棒觸媒急走成長機制示意圖.....	22
圖 2-13	輻射狀類海膽之單壁碳管結構.....	22
圖 2-14	根莖成長機制-1.....	23

圖 2-15	單壁碳管與觸媒被石墨層分開之 TEM 圖	23
圖 2-16	根莖成長機制-2.....	24
圖 2-17	圓頂小帽機制示意圖.....	24
圖 2-18	固-液-固成長機制.....	25
圖 2-19	雷利散射與拉曼散射能階圖	25
圖 2-20	為理論計算之拉曼模式的對稱性與頻率.....	26
圖 2-21	單壁碳管拉曼位移.....	26
圖 2-22	碳管之拉曼振動模式示意圖(a) G-band mode(b)D-band mode (c)Radial breath ode	27
圖 2-23	(a) SWNTs (b) SWNT bundles (c) DWNT (d) MWNT.....	27
圖 2-24	不同螺旋角的單壁碳管之 STM 圖	28
圖 3-1	實驗流程圖.....	36
圖 3-2	MPCVD 系統設備示意圖, (a) MPCVD 系統設備簡圖, (b)MPCVD 系統之試片載台示意圖.....	37
圖 3-3	試片放置於載台之示意圖,(a)試片結構圖(b)三明治試片堆疊圖(c) 三明治試片放置於載台之相對位置圖圖 4-1 Co(5nm)在不同緩衝 層材料上經氫電漿前處理後之形貌.....	38
圖 3-4	I-V 量測系統結構圖.....	39
圖 4-1	Al ₂ O ₃ 初鍍膜(10 nm)之XRD分析圖.....	67

- 圖 4-2 Co(5 nm)於不同緩衝層材料上經氫電漿前處理後之形貌 :
(a)No buffer layer; (b) ZnS-SiO₂; (c) Al₂O₃; (d) AlN; (e) AlON....68
- 圖 4-3 Co(10 nm)於不同緩衝層材料上經氫電漿前處理後之形貌 :
(a)No buffer layer; (b) ZnS-SiO₂; (c) Al₂O₃; (d) AlN; (e) AlON....69
- 圖 4-4 Fe(5 nm) 於不同緩衝層材料上經氫電漿前處理後之形貌 :
(a)No buffer layer; (b) Si₃N₄; (c)TiN; (d) Al₂O₃; (e) AlN.....70
- 圖 4-5 Fe(10nm) 於不同緩衝層材料上經氫電漿前處理後之形貌 :(a)No
buffer layer; (b) Al₂O₃; (c) AlN.....71
- 圖 4-6 不同緩衝層材料對碳奈米結構形貌之影響於 8 Torr成長壓力(以 5
nm厚的Co為觸媒), (a)No buffer layer; (b) ZnS-SiO₂; (c) Al₂O₃; (d)
AlN; (e) AlON(試片編號分別為A1, B1, C1, D1 和E1).....72
- 圖 4-7 不同緩衝層材料對碳奈米結構形貌之影響於 8 Torr成長壓力(以
10 nm厚的Co為觸媒), (a)No buffer layer; (b) ZnS-SiO₂; (c) Al₂O₃;
(d) AlN; (e) AlON(試片編號分別為A2, B2, C2, D2 和E2).....73
- 圖 4-8 不同緩衝層材料對碳奈米結構形貌之影響於 32 Torr成長壓力(以
5 nm厚的Co為觸媒), (a)No buffer layer; (b) ZnS-SiO₂; (c) Al₂O₃;
(d) AlN; (e) AlON(試片編號分別為 A3, B3, C3, D3 和 E3)74
- 圖 4-9 不同緩衝層材料對碳奈米結構形貌之影響於 8 Torr成長壓力(以
10 nm厚的Co為觸媒), (a)No buffer layer; (b) ZnS-SiO₂; (c) Al₂O₃;
(d) AlN; (e) AlON(試片編號分別為A4, B4, C4, D4 和E4).....75
- 圖 4-10 不同 AlON 緩衝層厚度對碳奈米結構形貌之影響(以 5 nm 厚的
Co 為觸媒), (a) 5 nm; (b) 10 nm; (c) 20 nm(試片編號分別為 E5,E3

	和 E7).....	76
圖 4-11	不同 AlON 緩衝層厚度對碳奈米結構形貌之影響(以 10nm 厚的 Co 為觸媒),(a) 5 nm; (b) 20 nm (試片編號為 E6 和 E8).....	77
圖 4-12	不同成長壓力對碳奈米結構形貌之影響(以 5 nm 厚的 Co 為觸媒於 AlON 緩衝層上),(a) 16 Torr; (b) 23 Torr (試片編號為 E10 和 E9).....	78
圖 4-13	為試片編號 E9,在試片傾斜 30 度及觀測倍率為 150k 所得之 SEM 圖.....	79
圖 4-14	為 AlN(15 nm)/Co(10 nm)在 32 Torr 成長壓力之碳結構形貌,試片編號為 D5.....	79
圖 4-15	Fe(5nm)分別在 Si_3N_4 和 TiN 緩衝層上所成長之碳奈米結構,試片編號分別為 FB1 和 FC1.....	80
圖 4-16	Fe 觸媒厚度與 CH_4/H_2 流量比對碳管成長速率之影響(no buffer layer),左半圖(a,c,e)與右半圖(b,d,f)分別為觸媒厚度 5 及 10nm,隨不同 CH_4/H_2 流量比所成長之碳管形貌俯視圖.....	81
圖 4-17	Fe 觸媒厚度與 CH_4/H_2 流量比對碳管成長速率之影響(Al_2O_3 buffer layer),左半圖(a,c,e)與右半圖(b,d,f)分別為觸媒厚度 5 及 10nm,隨不同 CH_4/H_2 流量比所成長之碳管形貌側視圖.....	82
圖 4-18	Fe 觸媒厚度與 CH_4/H_2 流量比對碳管成長速率之影響(AlN buffer layer),左半圖(a,c,e)與右半圖(b,d,f)分別為觸媒厚度 5 及 10 nm,隨不同 CH_4/H_2 流量比所成長之碳管形貌側視圖.....	83

圖 4-19	AlN(10nm)/Fe(5nm)所成長之碳管形貌(試片編號 FE1),(a)為試片傾斜 30 度所觀測的，(b)為(a)圖中碳管頂部之放大圖.....	84
圖 4-20	Al ₂ O ₃ (10nm)/Fe(5nm)於CH ₄ /H ₂ 為 1.5/100(sccm /sccm)所成長之碳管俯視圖(試片編號FD3).....	85
圖 4-21	不同緩衝層材質與厚度對碳管形貌之影響(以 5 nm厚的Fe為觸媒)，左半圖(a,c,e)與右半圖(b,d,f)分別為AlN及Al ₂ O ₃ 緩衝層於不同厚度之碳管形貌俯視圖.....	86
圖 4-22	Co 觸媒於不同緩衝層材料上,在 8 Torr 成長壓力所成長的碳結構之拉曼光譜圖.....	87
圖 4-23	Co觸媒於AlON及Al ₂ O ₃ 上,在 32 Torr成長壓力所成長的碳結構之拉曼光譜圖.....	87
圖 4-24	Co(5nm)在不同 AlON 厚度及壓力所成長的碳結構之拉曼光譜圖.....	88
圖 4-25	在 32 Torr 成長壓力，變化 AlN 與 Co 觸媒的厚度所成長的碳結構之拉曼光譜圖.....	88
圖 4-26	由大觸媒裂解成小觸媒所生成的碳管之 TEM 圖(試片編號 E3)	89
圖 4-27	由直徑約 1nm 的單壁碳管所構成之單壁碳管管束之 HRTEM 圖(試片編號 E3).....	90
圖 4-28	二根直徑約 1.1nm 的單壁碳管連接於三個觸媒之間的 HRTEM 圖(試片編號 E3).....	91

圖 4-29	Si/Fe(5nm)在不同CH ₄ / H ₂ 流量比所成長的碳結構之拉曼光譜圖 (試片編號由上而下為FA3,FA2,FA1).....	92
圖 4-30	AlN(10nm)/Fe(5nm)在CH ₄ / H ₂ 流量比成長之碳管拉曼光譜圖及 I _G /I _D 比與成長速率之關係圖.....	93
圖 4-31	AlN(10nm)/Fe(10nm) 在不同CH ₄ / H ₂ 流量比成長之碳管拉曼光 譜圖及I _G /I _D 比與成長速率之關係圖.....	94
圖 4-32	Al ₂ O ₃ (10nm)/Fe(5nm) 在不同CH ₄ / H ₂ 流量比成長之碳管拉曼光 譜圖及I _G /I _D 比與成長速率之關係圖.....	95
圖 4-33	Al ₂ O ₃ (10nm)/Fe(10 nm)在不同CH ₄ / H ₂ 流量比成長之碳管拉曼光 譜圖及I _G /I _D 比與成長速率之關係圖.....	96
圖 4-34	Fe(5nm)在不同AlN 厚度上於CH ₄ /H ₂ 為 1.5/200 (sccm / sccm)成 長之碳管拉曼光譜圖(試片編號由上而下試片為FE9、FE8、FE7)	97
圖 4-35	Fe(5nm)在不同Al ₂ O ₃ 厚度上於CH ₄ /H ₂ 為 1.5/200 (sccm / sccm)成 長之碳管拉曼光譜圖(試片編號由上而下試片為FD7、FD8、 FD9).....	97
圖 4-36	試片編號 FE9 之 HRTEM 圖.....	98
圖 4-37	鋁基緩衝層搭配 Co、Fe 觸媒經氫電漿前處理後之 XPS 圖(Al 元 素).....	99
圖 3-38	Co 觸媒在鋁基緩衝層成長單壁碳管機制之示意圖.....	99
圖 4-39 (a)	E3 試片單壁碳管管束與觸媒表面連結的低倍率形貌圖.....	100

圖 4-39 (b) 為(a)圖中位置 1 的放大圖,顯示由直徑約 2.6nm 的單壁碳管構成之單壁碳管管束.....100

圖 4-39(c) 為(a)圖中位置 2 的放大圖.....101

圖 4-40 Fe 觸媒在鋁基緩衝層成長單壁碳管機制之示意圖.....102

圖 4-41 碳管之 J-E 圖(以 Fe 為觸媒).....102

