

第二章 文獻回顧

2.1 奈米碳管的結構與特性

1991 年Iijima用高解析電子顯微鏡觀察經電弧放電後石墨陰極上的沉積物，發現有一些金狀物其直徑 4~30nm、長度約 1 μ m、由 2 到 50 個同心管所構成的結構，自Nature期刊發表後，展開了碳奈米管的研究熱潮。1993 年NEC的Iijima與IBM 的D.Bethune各自分別使用Fe與Co混入石墨電極中，以電弧放電法成功合成出單壁碳奈米管(直徑 0.7~1.6nm)。目前最小管徑且能穩定存在碳管是 2000 年由王寧及秦祿昌^[Wang-2000-408]利用多孔性沸石磷酸鋁AlPO₄-5(直徑約 0.73nm)，使用三聚丙胺作為碳源，經熱處理後所得到直徑約 0.4nm的單壁碳管。



碳奈米管的結構可視為由片狀石墨烯捲成的一維中空管狀結構，兩端再加上半個富勒烯圓球所組成，碳管中碳原子主要以SP²混成軌域鍵結並含有一些SP³混成軌域，如圖 2-1 所示^[Dresselhaus-1996-p756]。

可用石墨烯平面的向量來定義碳管的構形^[Saito-1992-2204]：

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n,m) \quad (2-1)$$

其中C_h為旋度向量(chiral vector)，a₁ 和a₂ 為石墨烯的單位向量(unit vector)，n、m為整數。C_h與a₁ 的夾角 θ 稱為旋度角(chiral angle)，如圖 2-2 所示。

依此旋度向量所捲成的碳管可區分成三類如圖 2-3 所示：

- (1) 椅臂型碳奈米管 (armchair CNTs) : $n=m$, 其 chiral 角 $\theta = 30^0$ 。
- (2) 鋸齒型奈米管 (zigzag CNTs) : $n=0$ 或 $m=0$, 其 $\theta = 0^0$ 。
- (3) 旋形奈米管 (chiral CNTs) : 其 θ 角介於 0^0 至 30^0 之間。

Hamada和Saito等人以理論算出碳奈米管可為導體或半導體性質，定義如下^[Hamada -92-1579; Satio -92-2204]。

- (1) 導體性質：

$$n - m = 0, \text{ 為 metal}$$

- (2) 半導體性質：

$$n - m = 3q, q \neq 0, \text{ 為 small bandgap semiconductor}$$

$$n - m \neq 3q, \text{ 為 semiconductor。}$$

Wildoer^[Wildoer-1998-59] 和 Odom^[Odom-1998-62] 利用穿隧式電子顯微鏡量測

單壁碳管的I-V曲線，得到單壁碳管的電性與碳管直徑及螺旋度有關，例如 armchair CNTs ($n=m$)的導電性質如金屬，Chiral及Zigzag CNTs的電性則分兩類，(1)當 $n - m = 3q, q \neq 0$ ，則為金屬性且能隙為 1.7-2.0 eV，(2) $n - m \neq 3q$ 為半導體性且能隙為 0.5-0.6 eV。

由於碳管可看成是石墨烯捲成的圓筒所以具備石墨的本徵特性例如耐熱、耐腐蝕、熱傳和導電性佳、有潤滑性和生物相容性等性能。以下針對碳管的特殊性質作介紹：

- (1) 傳熱性及機械強度

Che et al.^[Che-00-65] 估算長度大於10nm的碳管導熱係數大於2800W/m.K，幾乎和鑽石有同樣的導熱能力。Treacy等人^[Treacy.-96] 利用TEM觀察單根多壁碳管在不同溫度受熱下，由碳管頂端的振動情形來計算楊氏係數，平均為1.8TPa。Krishnan^[Krishnan.-98] 等人利用相同方法量測單根單壁碳管,所得到的楊氏係數為0.9~1.7 TPa。所以可以利用碳管的極佳機械強度及熱傳性運用在複合材料上。

(2)特殊電學性質

由於碳管不易參有雜質且為一維奈米結構因此電子在金屬性碳管中以彈道方式傳遞電子，由此特性可應用在製作運算快速體積更小的場效電晶體。當一個極薄的金屬圓管之軸向與外加磁場方向平行，沿著軸向通過電流，圓筒的電阻將會改變，而變化後的電阻與無磁場下的電阻之差稱為磁阻，碳管的電阻也會因為外加磁場而改變電阻值，因此可以藉由磁場方向及大小可以控制碳管的電性^[Bachtold-99-397]。

對一個導電固體材料在真空下施以電場，自由電子將克服能障從表面逸出至真空中，此稱為電子的場效發射。電子所要克服的能障稱為功函數(Fermi level與Vacuum level之差)，和材料的表面特性與內部結構有關。由於施加電場將使能障的厚度變薄，使得Vacuum level降低，如圖2.4所示，因此電子容易克服能障從表面逸出。電場與場發電流的關係可以由Fowler-Nordheim 方程式表示^[Spindt-76-5248]：

$$I = aV^2 \exp(-b/V) \quad (2-2)$$

$$a = (1.4 \times 10^{-6} \alpha \beta^2 / \Phi) \exp(9.89 / \Phi^{1/2})$$

$$b = 6.52 \times 10^7 \Phi^{3/2} / \beta$$

其中 I 是電流， V 是電壓， Φ 是功函數， α 是有效發射面積，而 β 是場效增強因子。由方程式可以看出，場效發射之電流，與外加電壓大小、有效場發射面積及材料功函數有關。分析公式(2-2)，可得

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln a - b\left(\frac{1}{V}\right) \quad (2-3)$$

因此，若是有場發射電流訊號，則取 $\ln(I/V^2)$ 對 $1/V$ 作圖可得一負斜率的直線，稱為F-N關係圖。可以做為判斷有無電子場發射特性之依據。就 α 有效發射面積而言，當有效發射面積越高時，式(2-3)中的 I 值就會越高。就 β 電場增強因子而言，即要考慮到材料本身的長寬比(aspect ratio)之比值或幾何因素(geometric factor)。

碳奈米管具有下列的特性使得它具有極佳的電子場效發射^[Saito, 1999]：

- (1) 針狀的幾何形狀與高曲率半徑的尖端
- (2) 高化學穩定性
- (3) 高機械強度
- (4) 高熱穩定性。Wang^[Wang-00-1025]等人利用in-situ TEM, 量測單根碳奈米管在外加電場 60V 時，得到的場發射電流是 20 μ A。

2.2 單壁碳管的合成方法

(1) 觸媒式電弧放電法 (Catalytic Arc-Discharge Method)

是最早合成單壁碳奈米管的方法，Bethune^[Bethune-93-605]使用含有少量鈷觸媒的石墨作為陽極材料以及純石墨棒作為陰極，壓力維持約 500 torr，電壓 20-25 V，電流為 50-120 A 條件下，當兩石墨電極非常靠近，電弧電漿便產生而使得陽極石墨棒被解離蒸發，所得之碳質產物會沉積在陰極上，這些碳質產物成份含有大量非晶質碳、碳粒、fullerenes 及碳奈米管，經過純化後可得到單壁碳奈米管。電弧法系統之架構圖如圖 2-5 所示

(2) 雷射蒸發法 (Laser Ablation Method)

先將含有鈷、鎳觸媒的石墨靶材放入 1200°C 的石英管中，使用高能量雷射以均勻掃描方式打入石墨靶材表面後，所得之碳質產物利用 Ar 氣體帶出高溫區，最後沉積在冷卻的銅板上，碳質產物經過純化後約可得到 1-10 克的單壁碳奈米管，產率可高達 70-90%^[Thess-96]。裝置構造，如圖 2-6 所示。

(3) 火焰法 (Flame Method)^[Randall-00-7209]

此法顧名思義就是利用火焰來製造，較為常用的是利用鈍氣氣體將已經氣化之苯類氣體輸送至噴嘴與金屬觸媒混合後，射入含氧氣之不銹鋼槽內，並開始燃燒，而形成單管壁碳奈米管。它主要的優點為能夠大量製造單管壁碳奈米管或碳 60，其構造裝置如圖 2-7 所示。

(4) 太陽能法 (Solar Energy Method)^[Tony-02-22]

此法的熱源為太陽光，使其經過許多透鏡後，而聚於含有金屬觸媒之石墨靶材上，而將其蒸發形成碳質產物，其大部份為單管壁碳奈米管，此法之優點為熱損失小，所需成本小並可大量製造。裝置如圖 2-8 所示。

(5) 射頻磁控電漿輔助化學汽相沉積法 (RFM-PECVD)^[Kato-03-423]

Kato 使用射頻磁控讓氣體解離形成電漿，並利用有孔洞結構的沸石作為 Fe/Co 觸媒的載體，以氫氣、甲烷作為成長氣氛，壓力控制在 0.5Torr，其他實驗參數分別為 RF power 900W，磁場為 340G，載台溫度控制在 550-850°C，偏壓-30V 等。其結果為成長出直徑與沸石孔徑相近的單根單壁碳管(0.75nm)及單壁碳管管束(0.75-0.94nm)。其儀器結構如圖 2-9 所示。

(6) 熱燈絲輔助化學汽相沉積法 (Hot-filament assisted Chemical Vapor Deposition)^[Okazaki-03-606]

觸媒材料的製備為：以沸石粉體與包含醋酸鐵與醋酸鈷的水溶液混和均勻後，經乾燥後所得到之粉末作為觸媒材料。以加熱 W 絲(大約 1800-2000°C)來分解汽相酒精，鎢絲與載台距離為 3mm，反應時間為 3sec。圖 2-10 為其設備示意圖。

(7) 觸媒式化學氣相沉積法 (Catalytic Chemical Vapor Deposition Method)

這是最普遍使用成長碳管的方法之一，圖 2-11 為其典型設備示意圖。依照不同觸媒製備的方式來說明單壁碳管的製備：

二元金屬濺鍍法^[Young-02-318]

Co 及 Mo 作為靶材，以共濺鍍方式製備約 1-2nm 的金屬薄膜放入沉積系統，在適當的氬氣及氫氣加熱至 900°C 後再通入甲烷成長碳管，利用 MO 的存在使 Co 能有小團簇的生成進而得到單壁碳管。

粉末法^{[Cassell-99-6484][Tang-01-19]}

以氧化鋁作為載體與含過渡金屬的鹽類溶液混和乾燥後，再以約 500°C 的溫度作燒結，也就是將觸媒依附氧化鋁粉末上。或者將 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 及 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 等金屬鹽類粉末混和，加入水及檸檬酸使其溶解後再燒結成粉末。粉末法之目的是為了得到小觸媒顆粒以利單壁碳管的成長，其成長溫度為 1000°C 左右。

多層金屬法^{[Zhang-03-731][Lacerda-04-269]}

在矽基材上依序濺鍍多層金屬，常見多層金屬組成為 Al(10nm)/Ni(5nm) 或 Al/Fe/Mo(10nm/1nm/0.2nm)，在適當的加熱溫度下(900-1000°C)，在加熱過程中 Al 會形成氧化鋁的聚集使得觸媒在其表面不易聚集成較大粒子進而增進單壁碳管的生成。

中間層(或緩衝層)法^[T. de los Arcos-03-419]

先在矽基材上濺鍍約 20nm 厚的氧化鋁，接著再濺鍍鐵材作為觸媒，在 840 °C 成長碳管，可得到微量的單壁碳管與大部分的多壁碳管。

2.3 觸媒成長單壁碳管的機制

(1) 球棒觸媒急走成長機制^[郭-04-p.9-10]

這個機制主要說明在單壁碳管的頂端找不到觸媒，這是由Birkett^[Birkett 97-111]等人所提出的”ball-and-stick catalyst scooting model”。認為觸媒在富勒烯四周與外層管壁形成原子橋，使管的頂端保持開口而利於成長，而且根據C₆₀直徑(0.7nm)以及石墨間距(0.34nm)所換算其管徑為 1.4nm，吻合一般常見的管徑大小。另一個可能性為觸媒之原子團藉著吸附與急走(scotting)於成長管口端，使得管口不易閉合而繼續進行管子的成長，當觸媒原子團相互聚集變大後將失去吸附與急走的動力使得成長中止。機制的示意圖 2-12 如所示。



(2) 根莖成長機制

當許多單壁碳管自一顆觸媒粒子生成，而且觸媒比碳管管徑大許多時稱為根莖成長機制(Root-growth mechanism)。最早由Saito^[saito-94-L526]所提出，解釋輻射狀類海膽的結構[圖 2-13]，在arc discharge的製程中形成金屬碳化物，在冷卻過程中若觸媒溶碳量沒有很高而且在適度的降溫速率，則碳會由觸媒表面析出一層一層的石墨層，或者是當溫度急速下降及溶碳量夠高，根據成核理論，因為過飽和狀態會使觸媒表面生成很多石墨成核點，所以突然會生成很多片狀石墨，為了穩定片狀石墨的懸鍵，因此將會捲曲形成碳管。其示意圖如[圖 2-14]所示。以此機制生成的形貌不單只有單壁碳

管從觸媒表面成核點析出或都只有多層石墨層包覆觸媒的結構，有時會是兩者的綜合體也就是有觸媒被多層石墨包覆而單壁碳管在石墨層表面[圖 2-15]，這樣的結構Zhou^[zhou-94-1593]則提出一說法，單壁碳管先由觸媒表面成核點析出且碳源是由氣體供應，觸媒表面此時並有過飽和的碳析出，當溫度下降後過飽和的碳開始由觸媒表面析出進而將單壁碳管與觸媒粒子分開。更進一步Gavillet^[Gavillet-01-275504]等人結合上述的結果推論一機制:先形成液態過飽和金屬顆粒[圖 2-16 (a)]，冷卻的過程中碳因為溶解度下降自觸媒表面析出，可能形成石墨層或者是單壁碳管的成核點[圖 2-16 (b)、(c)]，若是單壁碳管的成核點則碳管將持續成長直到觸媒固化[圖 2-16 (d)] 或者單壁碳管孕核中止後在觸媒表面形成非晶質碳或石墨層[圖 2-16 (e) 、(f)]。

(3) 圓頂小帽機制

這是由Dai^[Dai-96-471]等人所提出的”yarmulke model”，在使用CO氣體及Mo觸媒的條件下，以熱分解法成長的單壁碳管。在管子的頂端可以見到觸媒生成管徑約 1-5nm，觸媒粒子是決定管徑的大小。這個機制的特點在於碳管一端與觸媒表面相接另一端並沒有呈現開口狀，管子與觸媒的界面是化學吸附的，當碳源自觸媒表面分解後藉由表面的碳原加入而使碳管變長。

圖 2-17 為其機制示意圖。

(4) 固-液-固 成長機制

這是由Gorbunov^[Gorbunov-02-113]等人所提出的一熔融態的觸媒粒子在一

個無定形碳的環境中，碳原子將會溶入觸媒內並由觸媒表面析出[圖 2-18 (a)]，這些析出的碳原子以石墨片層方式平行於觸媒表面排列[圖 2-18 (b)]，當這些石墨片層有缺陷時導致成核[圖 2-18 (c)]，為形成單壁碳管的成核點，接著後面析出的碳原子將供應其碳管的生長。

2.4 各種緩衝材料上成長之碳結構

一般使用緩衝層之目的為阻隔作用，防止材料之間的反應與擴散，在張惠林的博士論文中提及，以SiO₂來避免Co與Si的反應進而達到碳管以頂部成長模式生長(tip growth)，其所得到的碳管為多壁碳管。SiO₂除了讓Co以tip growth成長碳管外還可以tip-root growth^[Hsu-05-141]成長多壁碳管，若以Ti取代SiO₂則Co以base-root growth成長多壁碳管。目前文獻所提到在Si與觸媒間沉積金屬材成長碳結構的方式，其絕大部分的產物為多壁碳管，例如Au / Ni^[Sun-04-1187]、Ti/Fe^[Zhu-02-584,Chen-03-1829]、W /Ni^[Kaatz-03-141]等。除了當金屬層為Al材時，可以得到單壁碳管^{[Zhang-03-731][Lacerda-04-269]}，另外其金屬氧化物(Al₂O₃)^[T. de los Arcos-03-419]也有增進單壁碳管生成的效用，只是產率不高。

2.5 單壁碳管的鑑定

2.5.1 拉曼光譜分析

(1)原理的簡介

當光照射在物體時與物質分子產生彈性與非彈性碰撞，當發生彈性碰撞時，能量沒有交換只是改變光子的運動方向稱為雷利散射，若為非彈性

碰撞，使得過程中發生能量交換，造成散射光子的頻率或波長改變稱為拉曼散射，其中散射光頻率比入射光頻率低的散射分量稱為史托克線(stokes line)，散射光頻率比入射光頻率高的散射分量稱為反史托克線(anti-stokes line)，簡單示意如圖 2-19 所示。拉曼散射效應是影響分子中化學鍵的電子分佈以造成分子暫時的極化，分子是否易於極化則視化學鍵的電子由正常位置發生扭曲的難易來決定，所以一分子可改變其極化性則是具有拉曼活性。散射光頻率與入射光頻率的頻率差稱為拉曼位移(Raman shift)，對於同一物質若用不同頻率的入射光所產生的拉曼光譜線是不同的，但是拉曼位移是一定值，因為拉曼位移是表示物質分子振動及轉動能階特性的一個物理量。



(2) 碳管之拉曼位移光譜

單壁碳管有 15 或 16 個拉曼活性，由於某些拉曼模式之拉曼散射截面積小，所以在實驗中只能觀察到 6~7 個拉曼振動模式，如圖 2-20 所示。一般單壁碳管之拉曼光譜有三個拉曼特徵如圖 2-21 所示，其一為拉伸振動模式(tangential stretching mode, E_{2g})即所謂G-band mode，其拉曼位移出現在 $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ ，其二為D band mode($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, A_{1g})，來自於排列無序的碳或者是多晶石墨，第三個為徑向呼吸模(radial breath mode, A_{1g})又稱RBM，出現在低頻區 ($100\text{-}300\text{cm}^{-1}$)與單壁管徑有關，圖 2-22(a)、(b)、(c)分別為其振動模式的示意圖。對於多壁碳管之拉曼光譜特徵，因為層與層之間無法

形成同調的徑向呼吸振動模，所以一般是無RBM區的訊號。Tuinstra

[Tuinstra-70-1126]在量測單晶石墨時發現完美的單晶石墨是無D-band訊號，當單晶石墨出現缺陷時，D-band區開始出現訊號峰，因此可利用 I_G/I_D 的比值來判斷石墨化品質，例如 I_G/I_D 的比值愈大，表示石墨化程度愈好即單晶石墨尺寸愈大，由此結果可以將 I_G/I_D 的比值更進一步應用在碳管品質的判斷上。另外經由實驗以及理論研究得知徑向呼吸模的頻率對於單壁奈米碳管的直徑相當敏感而且與單壁碳管的螺旋度無關，頻率與單壁碳管直徑的倒數是成正比之關係，由實驗所得之關係式如下所示^{Dresselhaus-02-1070}：

$$\omega = 248(\text{cm}^{-1} \text{ nm})/d(\text{nm})$$

因此只要透過簡單的拉曼位移量測，即可得知(1)是否有單壁碳管，(2)預估單壁碳管的管徑，(3)碳管的石墨化品質。

2.5.2 高解析穿透電子顯微鏡(HRTEM)

利用HRTEM是最直接鑑定碳管的結構的方法，但要得到單一根單壁碳管清楚的電子影像並不容易，主要原因為在電子束的照射下碳管容易因遭受電子的轟擊而造成結構的破壞，而且單壁碳管是由少數碳原子組成，對於電子散射不明顯，為了避免背景的干擾，碳管必須裸空架在支撐點的兩端，才得以觀測到清楚的影像。在製作HRTEM的試片上，碳管的分散也是一個問題，Lacerda^[Lacerda-04-269]直接將SWNTs長在TEM試片用的氮化矽材之網格上，來避免分散問題而觀察到單根及管束狀的單壁碳管。圖 2-23 為碳

管的HRTEM圖片，其中包含單壁碳管(SWNT)、單壁碳管束(SWNT bundles)、雙壁碳管(DWNT)及多壁碳管(MWNT)。

2.5.3 掃描穿隧電子顯微鏡(STM)

此量測儀器可以直接觀察到碳管表面的碳原子，提供碳原子的位置與原子排列方式的資訊，因此可以量測碳管的直徑與螺旋角度，圖 2-24 為各種不同螺旋角的單壁碳管之 STM 圖片。

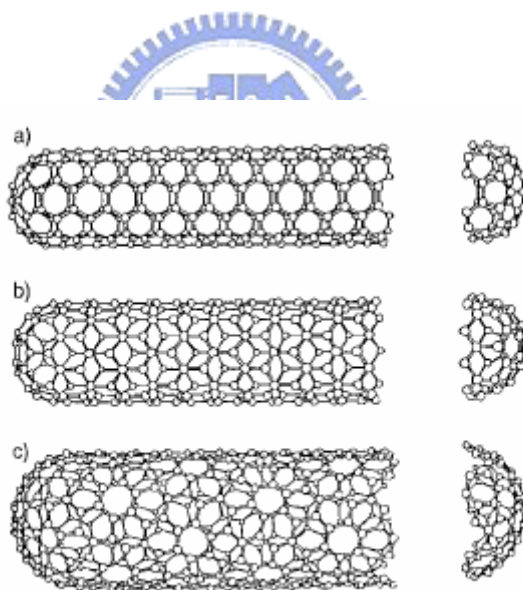


圖 2-1 由上而下分別為(a) armchair(b) zigzag (c) chiral 三種單壁碳管的構形

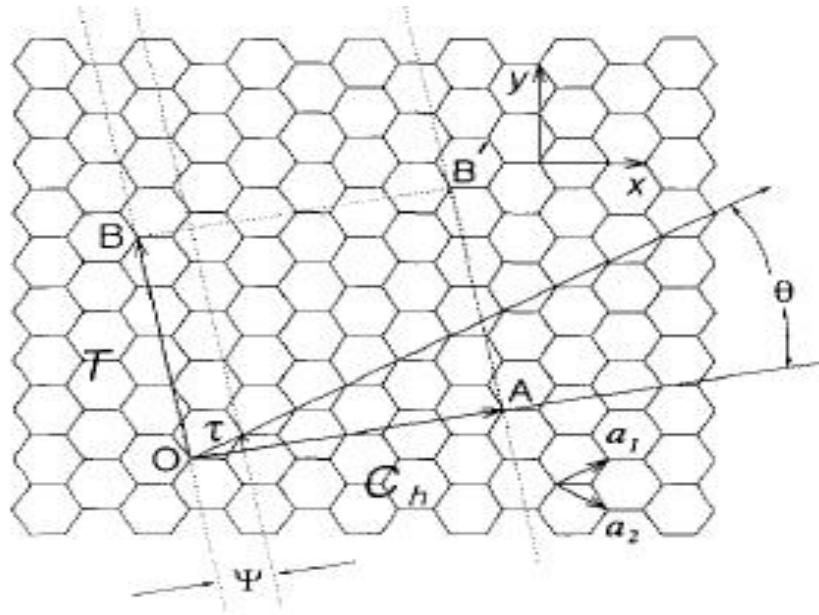


圖 2-2 碳管旋度向量表示法 [Dresselhaus -96-756]

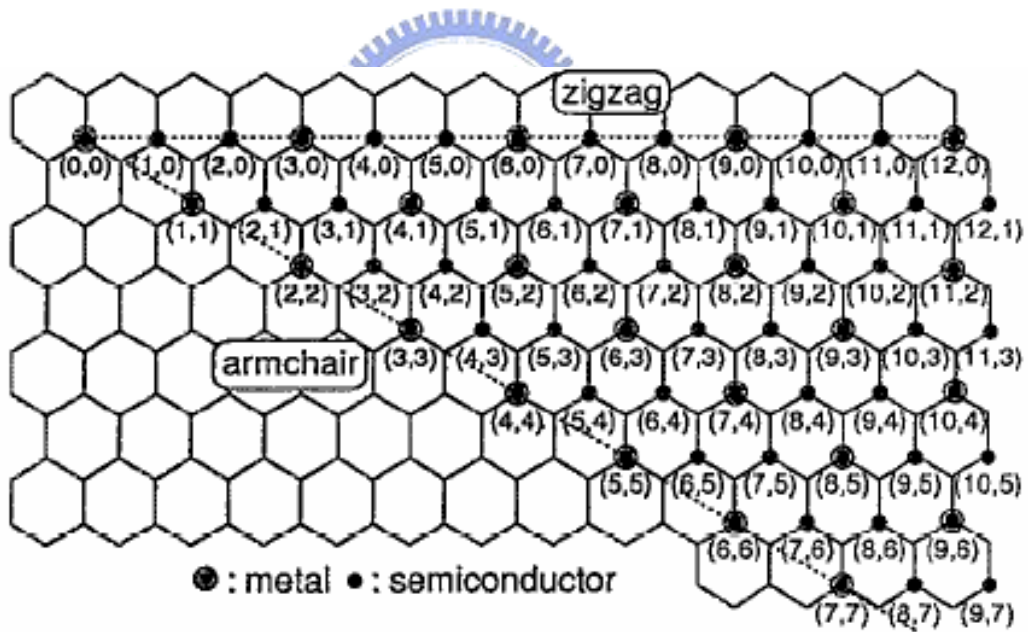


圖 2-3 碳管Chiral指數與碳管的種類之關係 [Saito-1992-2204]

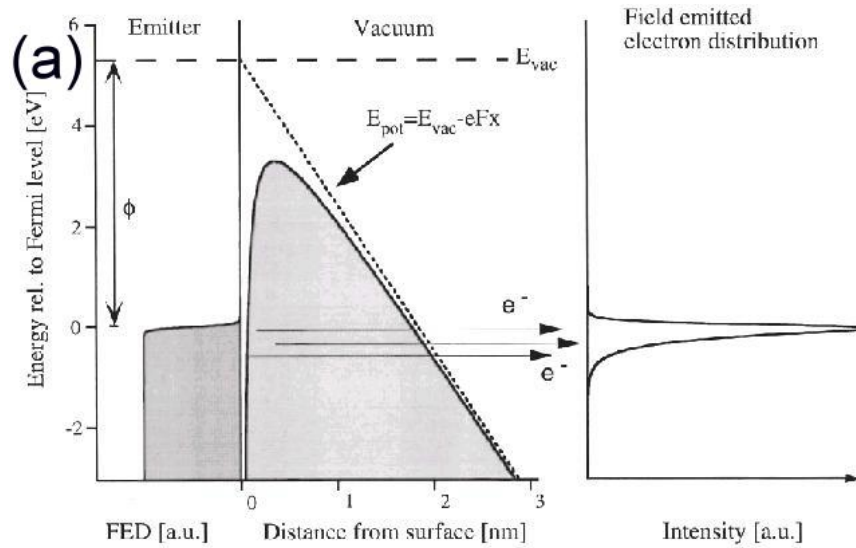


圖 2-4 碳奈米管施加電場後 Vacuum level 的變化圖 [Gröning-00]

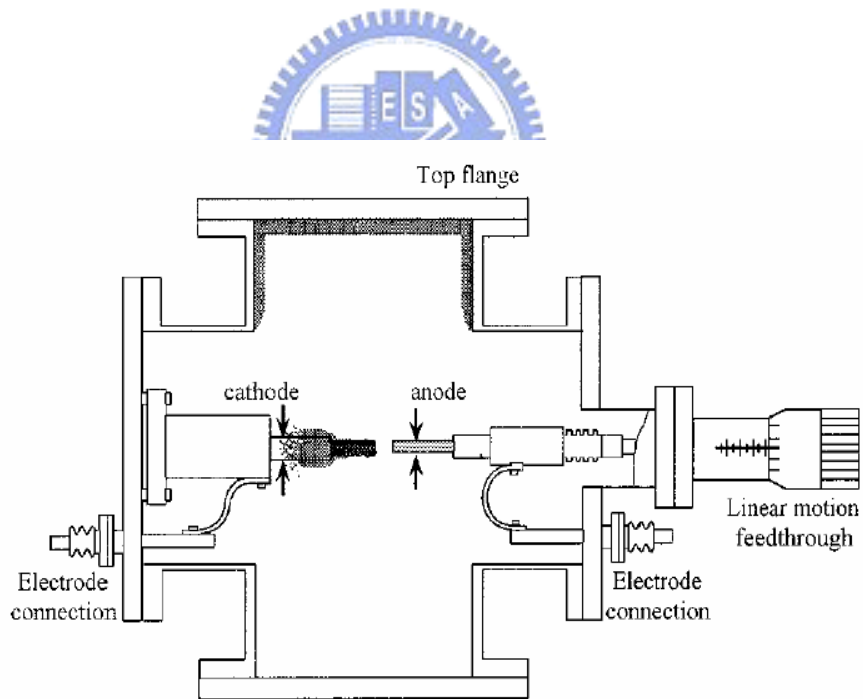


圖 2-5 電弧放電法之系統示意圖 [Ebbesen-92-220]

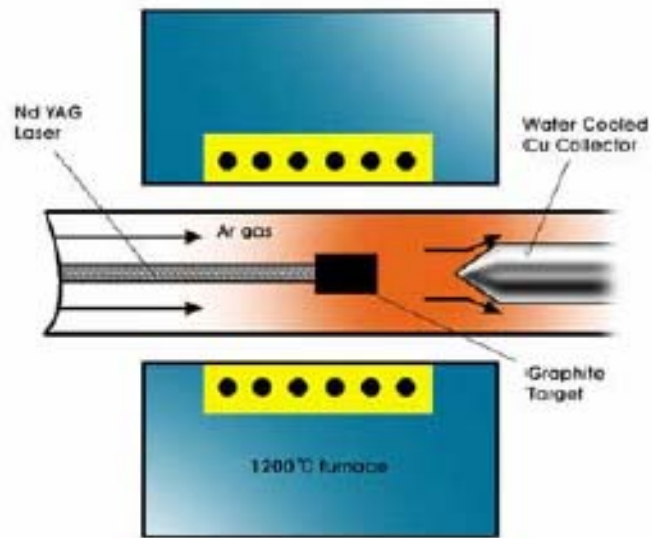


圖 2-6 雷射蒸發法設備示意圖 [Guo-95-49]

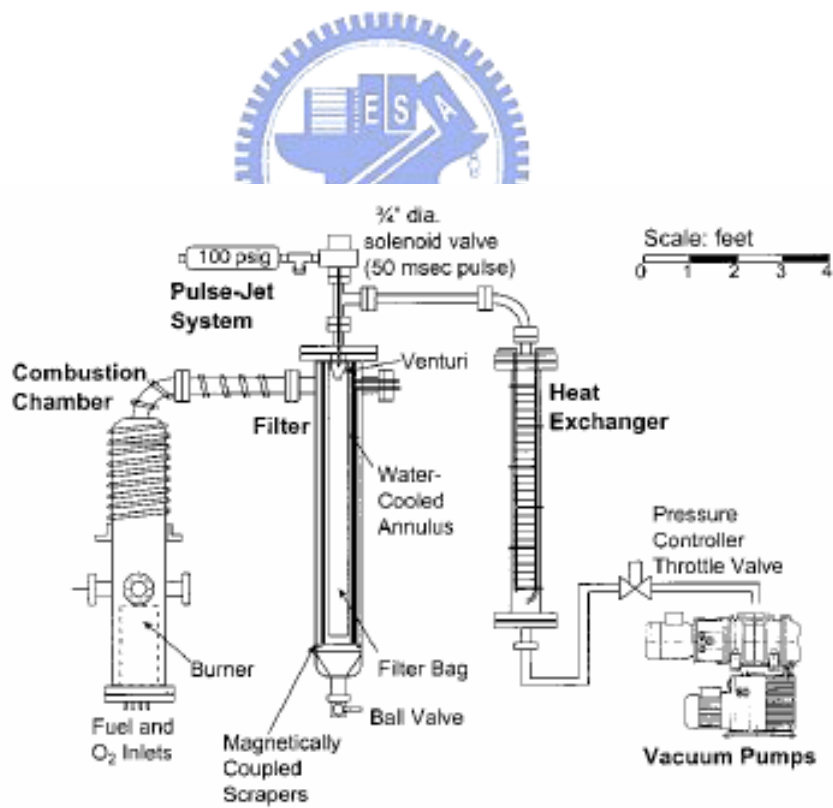


圖2-7 火焰法裝置示意圖 [Dinner, et al.,2000]

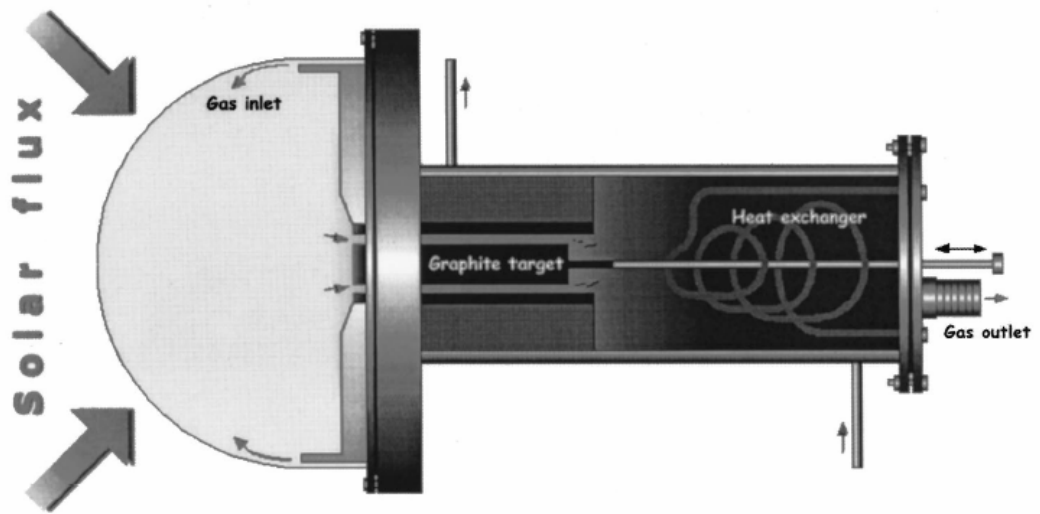


圖 2-8 太陽能法裝置示意圖 [Tony, et al.,2002]

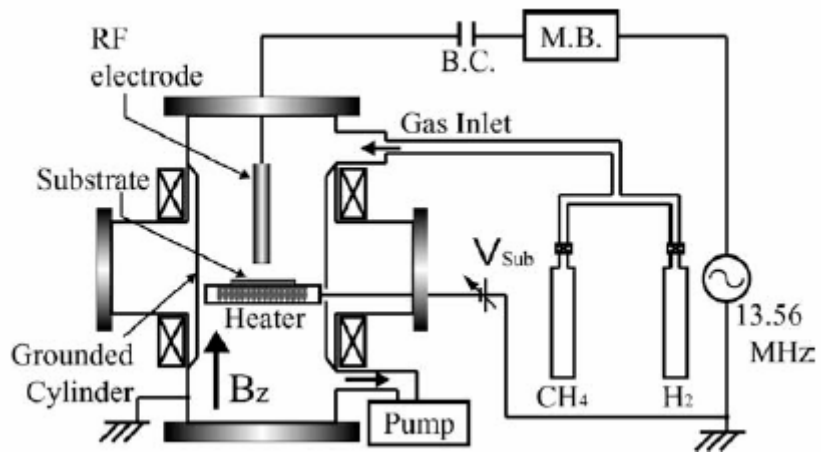


圖 2-9 RFM-PECVD 設備示意圖

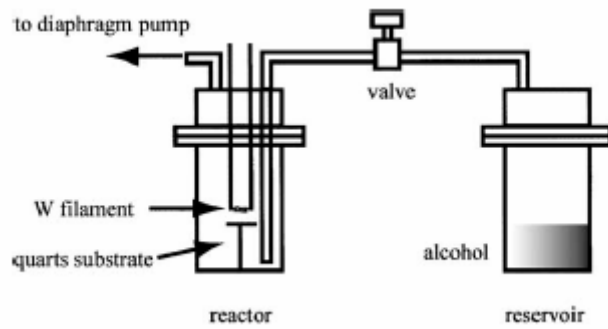


圖 2-10 HFCVD設備示意圖 [Okazaki-03-606]

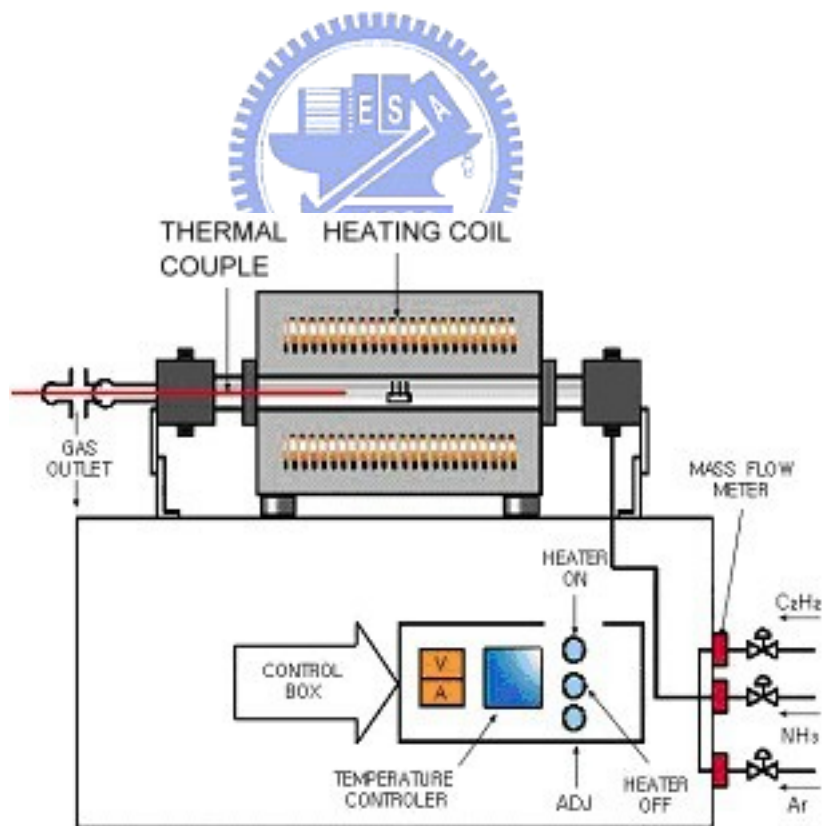


圖 2-11 Thermal CVD system示意圖 [Lee-01-245]

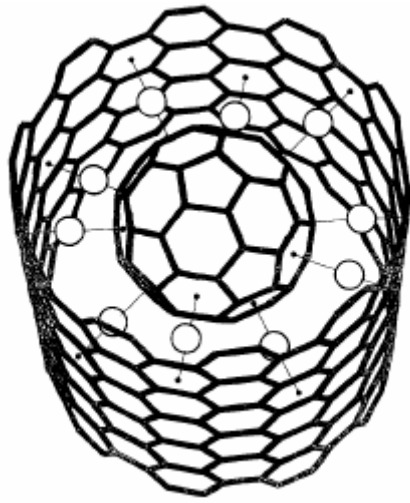


圖 2-12 球棒觸媒急走成長機制示意圖 [Birkett 97-111]

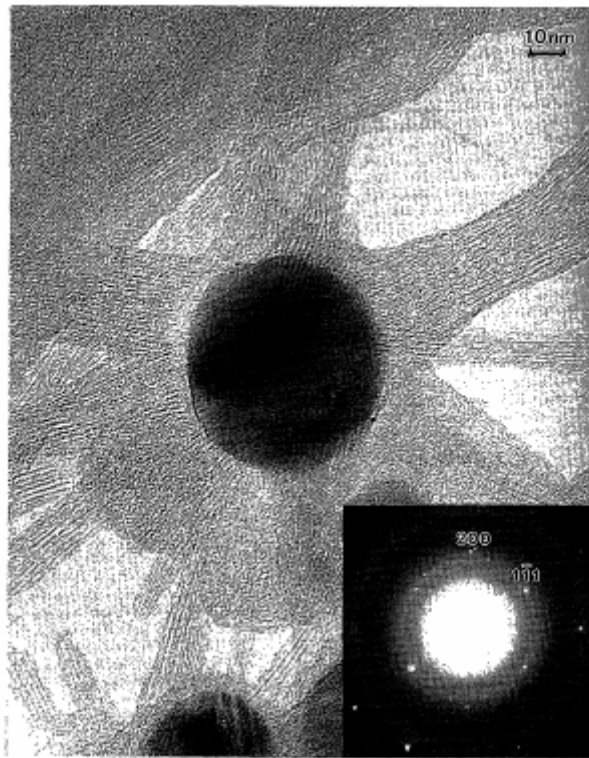


圖 2-13 輻射狀類海膽之單壁碳管結構 [Saito et al.]

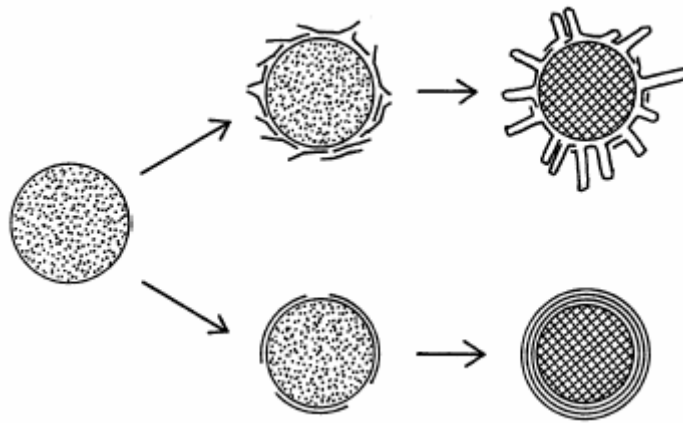


圖 2-14 根莖成長機制-1 [Saito et al.]



圖 2-15 單壁碳管與觸媒被石墨層分開之TEM圖 [zhou-94-1593]

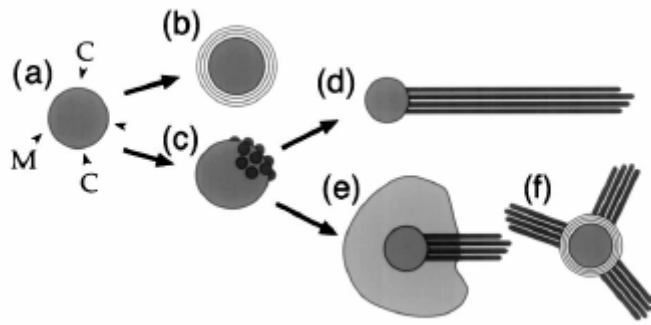


圖 2-16 根莖成長機制-2^[Gavillet-01-275504]

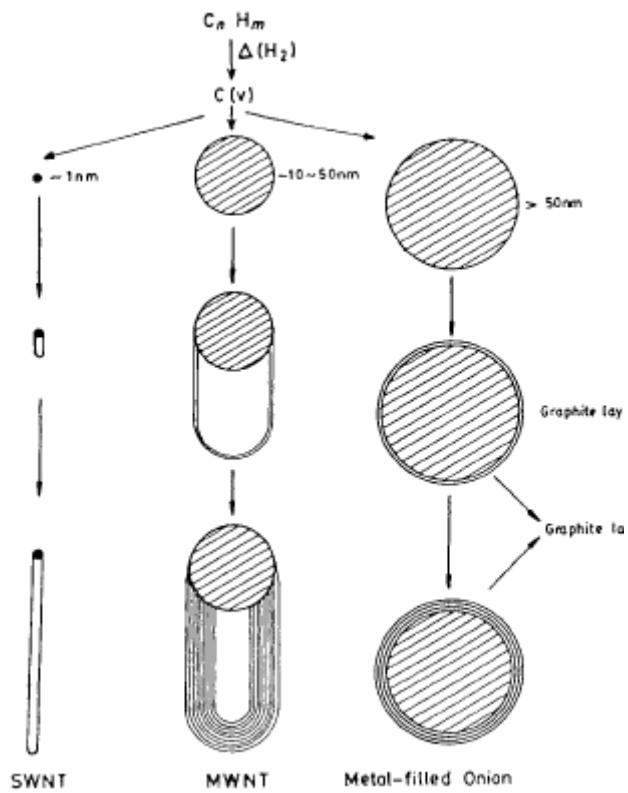


圖 2-17 圓頂小帽機制示意圖^[Dai-96-471]

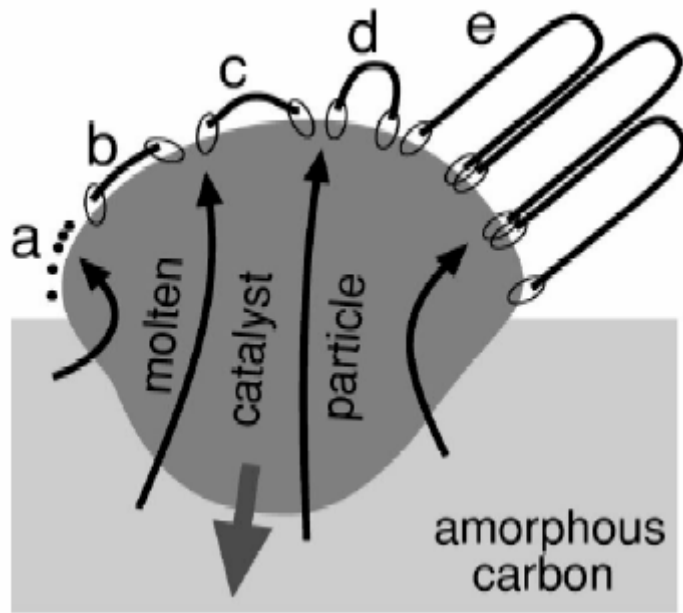


圖 2-18 固-液-固成長機制^[Gorbunov-02-113]

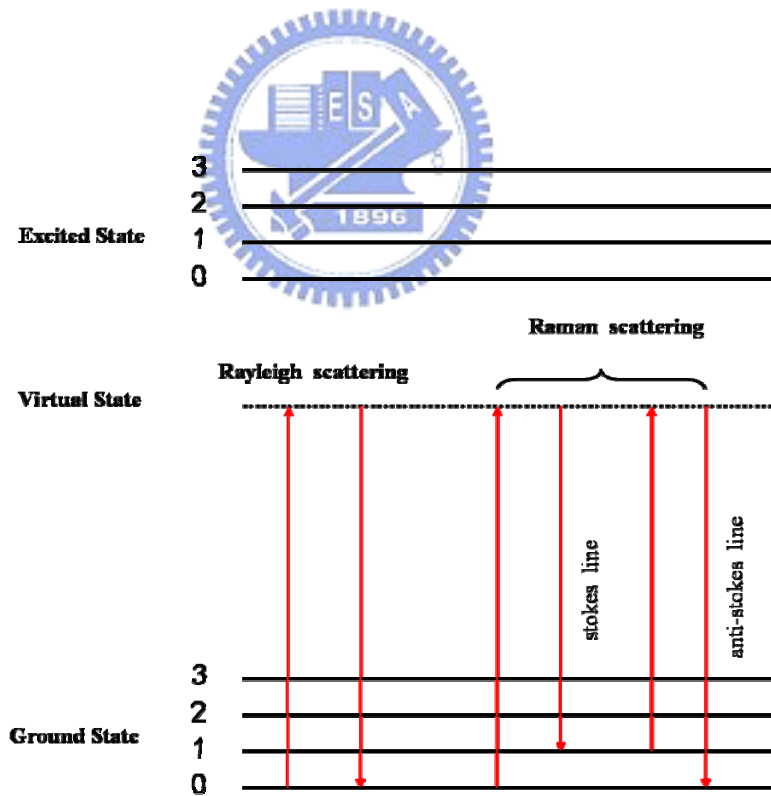


圖 2-19 雷利散射與拉曼散射能階圖

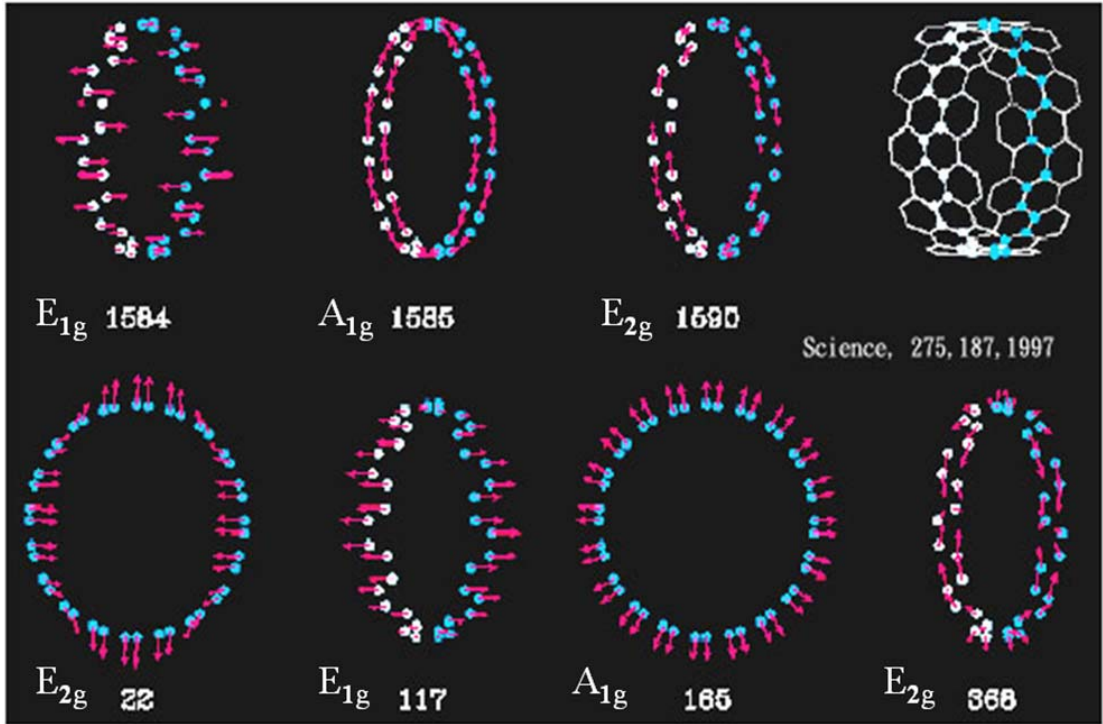


圖2-20 為理論計算之拉曼模式的對稱性與頻率 [Rao-97-187]

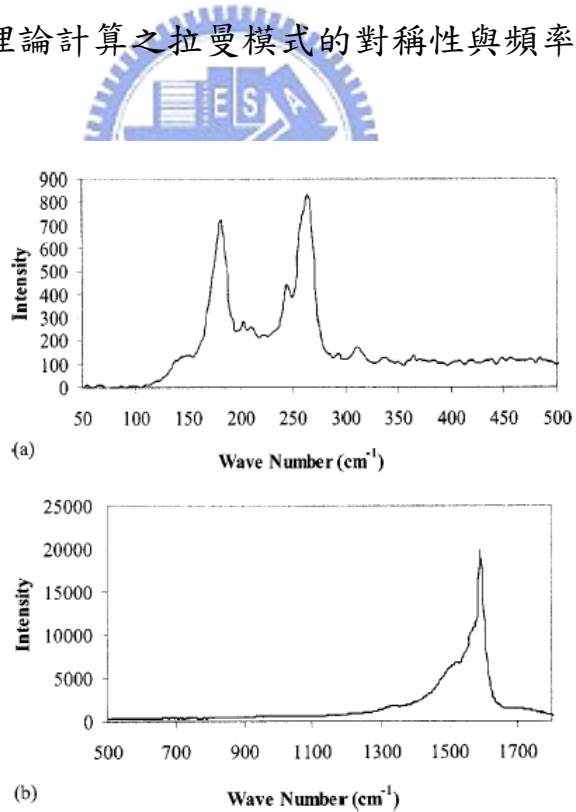


FIG. 2. Standard room-temperature Raman spectrum of as-received HiPco SWCNTs taken at $E_{\text{laser}}=2.41$ eV. (a) Raman spectrum showing RBM peaks. (b) Raman spectrum showing G-band and D-band peaks.

圖 2-21 單壁碳管拉曼位移圖 (Raravikar-02-235424)

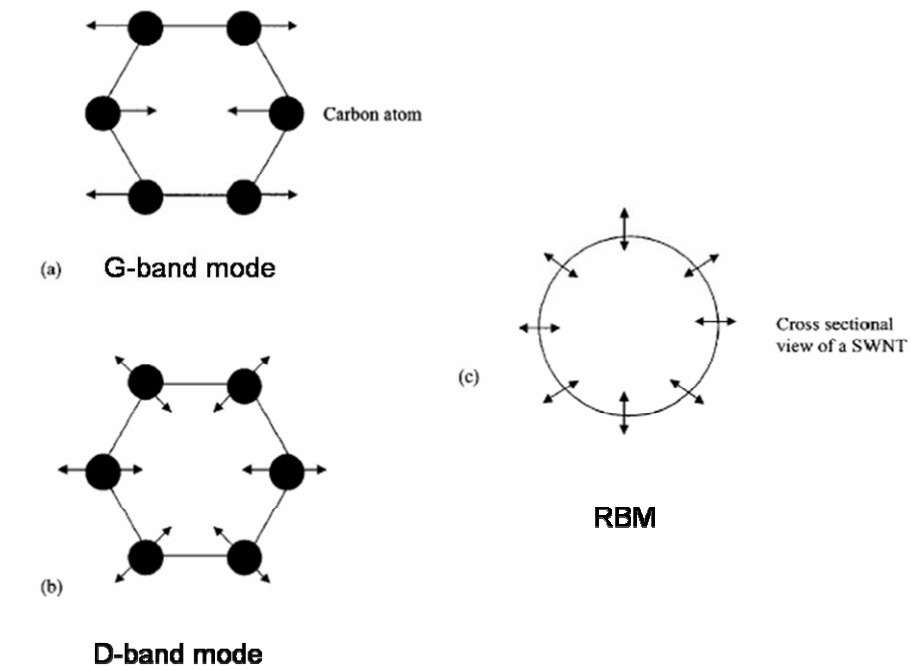


圖 2-22 碳管之拉曼振動模式示意圖 (a) G-band mode (b) D-band mode (c) Radial breath mode (Raravikar-02-235424)

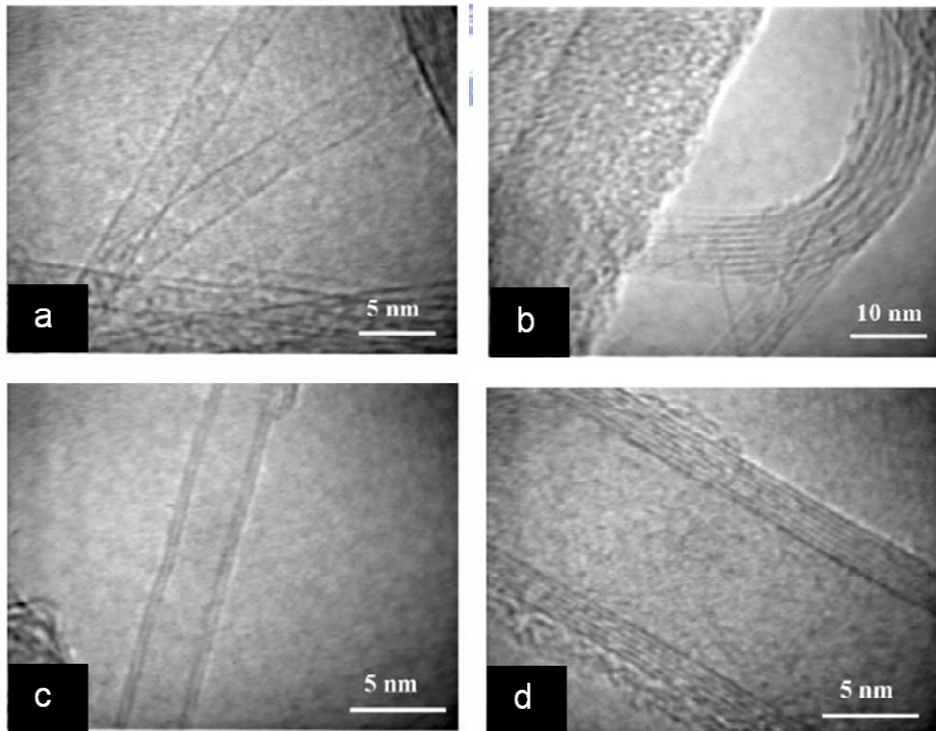


圖 2-23 (a) SWNTs (b) SWNT bundles (c) DWNT (d) MWNT [Flahaut-00-249]

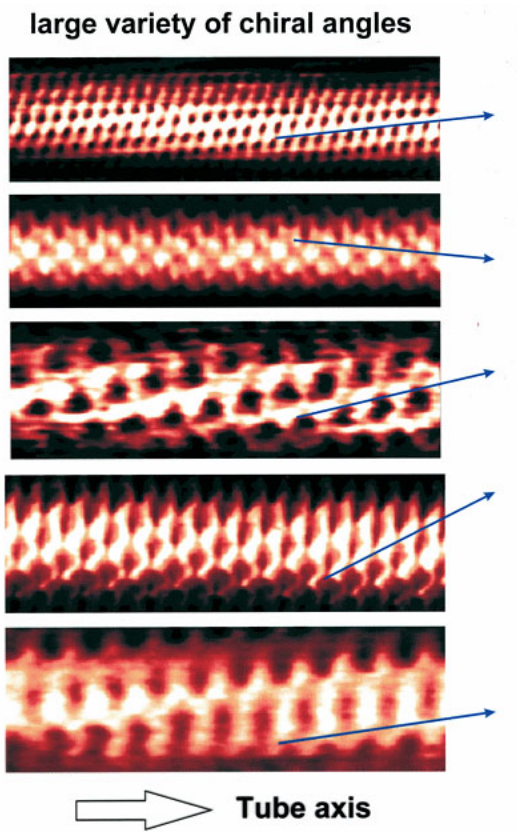


圖 2-24 不同螺旋角的單壁碳管之STM圖 [Cees Dekker]