

化學溶液後處理對熱化學氣相沉積奈米碳管特性之影響

蘇永鎮、李世鴻

E-mail: 387152@mail.dyu.edu.tw

摘要

本實驗使用熱化學氣相沉積(thermal chemical vapor deposition)法於矽基板上成長奈米碳管，催化劑使用鎳金屬，主要的碳原子來源為甲烷，並將氬氣(Ar)當載氣將甲烷(CH₄)通入爐管，再利用觸媒熱將甲烷分解成碳原子並成長出碳管。而後使用硫酸化學溶液對奈米碳管進行化學純化後處理，以研究其對於奈米碳管後處理的表面形貌及場發射特性之影響。而分析經過硫酸化學溶液後處理的奈米碳管特性的儀器分別為電子顯微鏡(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)、能量散佈光譜儀(energy dispersive spectrometer, EDS)、拉曼光譜分析儀(Raman spectroscopy)、兼具電源供應及微電流測量功能的Keithley 237電源量測單元(source measure unit)。從實驗數據可得知，硫酸化學對於奈米碳管有純化的效果，但隨著硫酸化學溶液後處理的濃度及時間增大，經過蝕刻的奈米碳管本身結構會遭受到破壞，且奈米碳管數目會變少。此外，從場發射的結果分析，典型的奈米碳管場發射電流為3.07mA/cm²，而經過0.4M硫酸化學溶液處理20分鐘的奈米碳管的場發射電流可達到9.44mA/cm²。因此，經過硫酸化學溶液處理奈米碳管，場發射特性會有更顯著的增強效果。

關鍵詞：奈米碳管、場發射、熱化學氣相沉積

目錄

封面內頁 簽名頁 中文摘要	iii	英文摘要	iii
.	iv	誌謝	v
.	vi	圖目錄	ix
.	xiii	第一章 序論	1 1.1
奈米碳管的歷史與簡介	1	1.2 奈米碳管的特性	1 1.3
研究動機	2	第二章 文獻回顧	4
2.1 化學溶液純化處理奈米碳管文獻	4	第三章 理論與研究方法	9
.	9	3.1 奈米碳管成長機制	9 3.1.1 奈米碳管的主要成長機制
.	9	3.1.2 催化劑在成長奈米碳管中的重要性	10
3.2 奈米碳管的製備方法	17	3.1.3 奈米碳管成長模式分析	14
3.4 實驗儀器	30	3.3 電子場發射理論	25
3.4.2 熱化學氣相沉積系統	32	3.4 熱蒸鍍系統	30
3.5.1 場發射掃描式電子顯微鏡與能量散佈式光譜儀	34	3.5 量測儀器	34
場發射量測裝置系統	39	3.5.2 拉曼光譜儀系統	37
基板清潔	41	3.5.3 不同濃度化學溶液對奈米碳管 後處理比較	41 3.6.1
鎳的矽基板上成長奈米碳管	42	3.6 實驗方法與步驟	41 3.6.2
.	43	3.6.2 蒸鍍催化劑金屬	41 3.6.3
硫酸化學溶液後處理對奈米碳管的影響	44	3.6.3 在鍍 鎳的矽基板上成長奈米碳管	42 3.6.4
奈米碳管結晶特性與結構	48	3.6.4 奈米碳管使用硫酸化學溶液純化後處理	42 3.6.5
特性分析	53	4 第四章 實驗結果與討論	44 4.1
4.2 改變硫酸化學溶液後處理時間對奈米碳管的影響	58	4.1 不同濃度 硫酸化學溶液後處理對奈米碳管的影響	44 4.1.1
4.2.1 SEM分析奈米碳管表面形貌	58	4.1.1 SEM分析奈米碳管表面形貌	45 4.1.2
4.2.2 拉曼分析奈米碳管結晶特性與結構	61	4.1.2 拉曼分析 奈米碳管結晶特性與結構	48 4.1.3
4.2.3 EDS分析奈米碳管元 素成分	65	4.1.3 EDS分析奈米碳管元素成分	52 4.1.4
4.2.4 電子場發射特性分析	66	4.1.4 電子場發射特 性分析	53 4.2
4.3 不同酸化學溶液對奈米碳管 後處理比較	69	4.2 改變硫酸化學溶液後處理時間對奈米碳管的影響	58 4.2.1
4.3.1 SEM分析奈米碳管表面形貌	69	4.2.1 SEM分析奈米碳 管表面形貌	58 4.2.2
4.3.2 拉曼分析奈米碳管結晶特 性與結構	71	4.2.2 拉曼分析奈米碳管結晶特性與結構	61 4.2.3
4.3.3 電子場發射特性分析	72	4.2.3 EDS分析奈米碳管元 素成分	65 4.2.4
.	74	4.2.4 電子場發射特性分析	66 4.3
參考文獻	76	4.3 不同酸化學溶液對奈米碳管 後處理比較	69 4.3.1
圖目錄 圖2-1 不同濃度硝酸純 化後奈米碳管表面形貌，其中：(a)純化前奈米碳管表面形貌、(b)3M硝酸純化後奈米碳管表面形貌、(c)6M硝酸純化後奈米碳管表面形貌、(d)9M硝酸純化後奈米碳管表面形貌	6	4.3.1 SEM分析奈米碳管表面形貌	69 4.3.2
圖2-2 不同濃度鹽酸純化 後奈米碳管表面形貌，其中：(a)純化前奈米碳管表面形貌、(b)3M鹽酸純化後奈米碳管表面形貌、(c)6M鹽酸純化後奈米碳管表面形貌、(d)9M鹽酸純化後奈米碳管表面形貌	7	4.3.2 拉曼分析奈米碳管結晶特 性與結構	71 4.3.3
圖2-3 不同濃度過氧化氫純 化後奈米碳管表面形貌，其中：(a)純化前奈米碳管表面形貌、(b)3M過氧化氫純化後奈米碳管表面形貌、(c)6M過氧化氫純 化後奈米碳管表面形貌、(d)9M過氧化氫純化後奈米碳管表面形貌	8	4.3.3 電子場發射特性分析	72 第五章
圖3-1 奈米碳管成長機制示意		第五章 結論	76

圖	10	圖3-2 碳與鎳鍵結能圖(一)	13	圖3-3 碳與鎳鍵結能圖(二)	13	圖3-4 碳與鎳鍵結能圖(三)	14	圖3-5 碳經由催化劑內部擴散示意圖	15	圖3-6 碳經由催化劑表面擴散示意圖	16	圖3-7 底部成長模式及頂部成長模式示意圖	16	圖3-8 (a)弧光放電方法示意圖(b)電弧放電法設備示意圖	18	圖3-9 (a)雷射剝蝕製程設備圖(b)雷射剝蝕法儀器示意圖	18	圖3-10 碳氫化合物氣相熱分解法示意圖	21	圖3-11 燈絲熱裂解化學氣相沉積法示意圖	24	圖3-12 利用多孔矽基板以thermal-CVD成長具方向性的排列的奈米碳管	24	圖3-13 金屬-真空能帶示意圖-未加電場	29	圖3-14 金屬-真空能帶示意圖-外加高電場	29	圖3-15 電阻式蒸鍍系統	31	圖3-16 高溫氧化爐管(簡圖)	33	圖3-17 高溫氧化爐管(詳圖)	33	圖3-18 場發射掃描式電子顯微鏡(附EDS)	36	圖3-19 中興大學核心實驗室之三度共焦拉曼顯微鏡	38	圖3-20 電子場發射量測裝置系統	39	圖3-21 電子場發射量測裝置系統真空腔體內部構造	40	圖3-22 電子場發射量測裝置系統Keithley 237	40	圖4-1 不同濃度硫酸後處理奈米碳管以3K倍率的FE-SEM上視圖，其中：(a)未經過硫酸溶液處理、(b)經過0.1M硫酸溶液處理、(c)經過0.4M硫酸溶液處理、(d)經過0.8M硫酸溶液處理、(e)經過1.2M硫酸溶液處理	46	圖4-2 不同濃度硫酸後處理奈米碳管以30K倍率的FE-SEM上視圖，其中：(a)未經過硫酸溶液處理、(b)經過0.1M硫酸溶液處理、(c)經過0.4M硫酸溶液處理、(d)經過0.8M硫酸溶液處理、(e)經過1.2M硫酸溶液處理	47	圖4-3 奈米碳管未經過硫酸化學溶液處理拉曼光譜圖	49	圖4-4 奈米碳管經過0.1M硫酸化學溶液處理拉曼光譜圖	49	圖4-5 奈米碳管經過0.4M硫酸化學溶液處理拉曼光譜圖	50	圖4-6 奈米碳管經過0.8M硫酸化學溶液處理拉曼光譜圖	50	圖4-7 奈米碳管經過1.2M硫酸化學溶液處理拉曼光譜圖	51	圖4-8 奈米碳管經過0M至1.2M硫酸化學溶液處理拉曼光譜圖	51	圖4-9 奈米碳管未經過化學溶液處理及在濃度0.1M至1.2M的硫酸化學溶液處理10分鐘的電流密度與施加電場之(J-E)曲線圖	56	圖4-10 奈米碳管未經過化學溶液處理及在濃度0.1M至1.2M的硫酸化學溶液處理10分鐘外加9V/ μm 的應用電場下場發射電流密度比較圖	56	圖4-11 奈米碳管未經過化學溶液處理及在濃度0.1M至1.2M的硫酸化學溶液處理10分鐘之相對應Fowler-Nordheim圖	57	圖4-12 奈米碳管未經過化學溶液處理及在濃度0.1M至1.2M的硫酸化學溶液處理10分鐘之相對應高電場Fowler-Nordheim圖	57	圖4-13 經過0.4M濃度硫酸後處理奈米碳管以3K倍率的FE-SEM上視圖，其中：(a)未經過硫酸溶液處理、(b)經過10分鐘硫酸溶液處理、(c)經過20分鐘硫酸溶液處理、(d)經過30分鐘硫酸溶液處理、(e)經過40分鐘硫酸溶液處理	59	圖4-14 經過0.4M濃度硫酸後處理奈米碳管以30K倍率的FE-SEM上視圖，其中：(a)未經過硫酸溶液處理、(b)經過10分鐘硫酸溶液處理、(c)經過20分鐘硫酸溶液處理、(d)經過30分鐘硫酸溶液處理、(e)經過40分鐘硫酸溶液處理	60	圖4-15 奈米碳管未經過硫酸化學溶液處理拉曼光譜圖	62	圖4-16 奈米碳管經過0.4M硫酸化學溶液處理10分鐘拉曼光譜圖	62	圖4-17 奈米碳管經過0.4M硫酸化學溶液處理20分鐘拉曼光譜圖	63	圖4-18 奈米碳管經過0.4M硫酸化學溶液處理30分鐘拉曼光譜圖	63	圖4-19 奈米碳管經過0.4M硫酸化學溶液處理40分鐘拉曼光譜圖	64	圖4-20 奈米碳管未經過硫酸化學溶液處理及經過0.4M硫酸化學溶液處理10分鐘至40分鐘之拉曼光譜圖	64	圖4-21 奈米碳管經過濃度0.4M的硫酸化學溶液處理0分鐘至40分鐘的電流密度與施加電場之(J-E)曲線圖	67	圖4-22 奈米碳管經過濃度0.4M的硫酸化學溶液處理0分鐘至40分鐘外加9V/ μm 的應用電場下發射電流密度比較圖	68	圖4-23 奈米碳管未經過硫酸化學溶液及經過0.4M硫酸化學溶液在不同時間下處理相對應的Fowler-Nordheim圖	68	圖4-24 奈米碳管未經過硫酸化學溶液及經過0.4M硫酸化學溶液在不同時間下處理相對應高電場的Fowler-Nordheim圖	69	圖4-25 奈米碳管FE-SEM上視圖，其中：(a)經過0.4M硫酸溶液處理20分鐘、(b)經過0.4M鉻酸溶液處理20分鐘、(c)經過0.8M硝酸溶液處理30分鐘	71	表目錄 表3-1 三種製造方法優缺點的比較	20	表4-1 蝕刻濃度對奈米碳管管徑影響表	45	表4-2 奈米碳管經過硫酸化學溶液處理10分鐘濃度為0.1M至1.2M之D帶的強度(ID)與G帶的強度(IG)之拉曼光譜比值關係表	52	表4-3 未經過化學溶液處理及在經過濃度0.1M至1.2M硫酸化溶液處理10分鐘，奈米碳管中材料元素百分比	53	表4-4 奈米碳管未經過化學溶液處理及在濃度0.1M至1.2M的硫酸化學溶液處理10分鐘的場發射(F-N)圖所計算出的斜率-功函數	55	表4-5 硫酸化學溶液(0.4M)蝕刻時間對奈米碳管管徑影響關係表	58	表4-6 奈米碳管經過0.4M硫酸化學溶液處理10分鐘至40分鐘之D帶的強度(ID)與G帶的強度(IG)之拉曼光譜比值關係表	61	表4-7 奈米碳管經過0.4M硫酸化學溶液處理0分鐘至40分鐘材料元素百分比	65	表4-8 奈米碳管經過0.4M硫酸化學溶液處理0分鐘至40分鐘的場發射(F-N)圖所計算出的斜率-功函數	67	表4-9 不同酸化化學溶液後處理之SEM分析表格	70	表4-10 不同酸化化學溶液後處理之拉曼分析表格	72	表4-11 不同酸化化學溶液後處理之場發射分析表格	73
---	----	-----------------	----	-----------------	----	-----------------	----	--------------------	----	--------------------	----	-----------------------	----	--------------------------------	----	--------------------------------	----	----------------------	----	-----------------------	----	---	----	-----------------------	----	------------------------	----	---------------	----	------------------	----	------------------	----	-------------------------	----	---------------------------	----	-------------------	----	---------------------------	----	-------------------------------	----	---	----	--	----	---------------------------	----	------------------------------	----	------------------------------	----	------------------------------	----	------------------------------	----	---------------------------------	----	---	----	---	----	---	----	--	----	--	----	---	----	----------------------------	----	-----------------------------------	----	-----------------------------------	----	-----------------------------------	----	-----------------------------------	----	---	----	--	----	--	----	--	----	---	----	--	----	-----------------------	----	---------------------	----	---	----	---	----	---	----	-----------------------------------	----	--	----	--	----	--	----	--------------------------	----	--------------------------	----	---------------------------	----

- [1] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354(7) (1991) 56-58.
- [2] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks, Jr., S. Washburn and R. Superfine, Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain, *Nature (London)*, 389(6651) (1997) 582-584.
- [3] G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher and R. Martin, Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production, *Nature (London)*, 393 (1999) 346-347.
- [4] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, New one-dimensional conductors-graphitic microtubules, *Phys. Rev. Lett.*, 68(10) (1992) 1579-1581.
- [5] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert and R. E. Smalley, Self-assembly of tubular fullerenes, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 10694-10697.
- [6] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shirashi and H. W. Kroto, The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs), *J. Phys. Chem. Solids*, 54 (1993) 1841.
- [7] A. Sarkar, H. W. Kroto and M. Endo, Hemi-toroidal networks in pyrolytic carbon nanotubes, *Carbon*, 33 (1995) 51.
- [8] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takehashi, H. W. Kroto and A. Sarkar, Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers, *Carbon*, 33(7) (1995) 873-881.
- [9] W. K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton and P. J. F. Harris, Condensed phase nanotubes, *Nature*, 377 (1995) 687.
- [10] W. K. Hsu, M. Terrones, J. P. Hare, H. Terrones, H. W. Kroto and D. R. M. Walton, Electrolytic formation of carbon nanostructures, *Chem. Phys. Lett.*, 262 (1996) 161-166.
- [11] S. H. Jo, Y. Tu, Z. P. Huang, D. L. Carnahan, D. Z. Wang and Z. F. Ren, Effect of length and spacing of vertically aligned carbon nanotubes on field emission properties, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 3520-3522.
- [12] Z. L. Wang, R. P. Gao, W. A. de Heer and P. Poncharal, In situ imaging of field emission from individual carbon nanotubes and their structural damage, *Appl. Phys. Lett.*, 80(5) (2002) 856.
- [13] J. M. Bonard, K. A. Dean, B. F. Coll and C. Klinke, Field emission of individual carbon nanotubes in the scanning electron microscope, *Phys. Rev. Lett.*, 89 (2002) 197602.
- [14] H. Folwer and L. Nordheim, Electron emission in intense electric fields, *Proc. R. Soc. London, Ser A*, 119 (1928) 683.
- [15] P. G. Collins and A. Zettl, Unique characteristics of cathode carbon-nano tube-matrix field emitters, *Phys. Rev. B*, 55 (1997) 9391.
- [16] S. Han and J. Ihm, First-principles study of field emission of carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, 66 (2002) 241402.
- [17] V. I. Trefilov, D. V. Schur, B. P. Tarasov, Yu. M. Shul'ga, A. V. Chernogorenko, K. Pishuk and S. Yu. Zaginichenko, Fullerenes is a basis of materials for future, *Kiev*, (2001) 148.
- [18] E. G. Rakov, *Uzpekhi Khim.*, 69 (2000) 41.
- [19] M. Terrones, W. K. Hsu, H. W. Kroto and D. R. Walter, Nanotubes: A revolution in materials science and electronics, *Top. Curr. Chem.*, 199 (1999) 189.
- [20] C. Journet and P. Bernier, Production of carbon nanotubes, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 67(1) (1998) 1-9.
- [21] P. M. Ajayan, Nanotubes from carbon, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 1787.
- [22] S. Iijima and T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, 363 (1993) 603.
- [23] K. Tohji, T. Goto, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, T. Ohsuna, K. Hiraga and Y. Nishina, Purification procedure for single-walled nanotubes, *J. Phys. Chem.*, 101(11) (1997) 1974-1978.
- [24] S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley and P. C. Eklund, Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 8839.
- [25] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan and M. M. J. Treacy, Wetting of single shell carbon nanotubes, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 1472.
- [26] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodriguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. E. Smalley, Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization, *Appl. Phys. A*, 67 (1998) 29.
- [27] K. B. Shelmov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman and R. E. Smalley, Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration, *Chem. Phys. Lett.*, 282 (1998) 429-434.
- [28] A. C. Dillon, T. Gennett, K. M. Jones, J. L. Alleman, P. A. Parilla and M. J. Heben, A simple and complete purification of single-walled carbon nanotube materials, *Adv. Mater.*, 11 (1999) 1354.
- [29] Z. J. Shi, Y. F. Lian, F. H. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang and S. Iijima, Purification of single-wall carbon nanotubes, *Solid State Commun.*, 112 (1999) 35.
- [30] I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. E. Margrave and R. H. Hauge, Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes, *J. Phys. Chem.*, B, 105 (2001) 1157.
- [31] J. M. Moon, K. H. An, Y. H. Lee, Y. S. Park, D. J. Bae and G. S. Park, High-yield purification process of single-walled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 5677-5681.
- [32] S. Niyogi, H. Hu, M. A. Hamon, P. Bhowmik, B. Zhao, S. M. Rozenzhak, J. Chen, M. E. Itkis, M. S. Meier and R. C. Haddon, Chromatographic purification of soluble single-walled carbon nanotubes (s-SWNTs), *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 733.

- [33]A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, J. P. Chang, G. G. Chen and P. C. Eklund, Purification of single-walled carbon nanotubes by selective microwave heating of catalyst particles, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 8671.
- [34]M. T. Martínez, M. A. Callejas, A. M. Benito, W. K. Maser, M. Cochet, J. M. Andrés, J. Schreiber, O. Chauvet and J. L. G. Fierro, Microwave single walled carbon nanotubes purification, *Chem. Commun.*, (2002) 1000.
- [35]S. H. Jo, Y. Tu, Z. P. Huang, D. L. Carnahan, D. Z. Wang and Z. F. Ren, Effect of length and spacing of vertically aligned carbon nanotubes on field emission properties, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 3520-3522.
- [36]K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman and R. E. Smalley, Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration, *Chem. Phys. Lett.*, 282 (1998) 429-434.
- [37]Z. J. Shi, Y. F. Lian, F. H. Liao, X. H. Zhou, Z. N. Gu, Y. G. Zhang and S. Iijima, Purification of single-wall carbon nanotubes, *Solid State Commun.*, 112 (1999) 35-37.
- [38]G. S. Duesberg, M. Burghard, J. Muster, J. Philipp and S. Roth, Separation of carbon nanotube by size exclusion chromatography, *Chem. Commun.*, 3 (1998) 435-436.
- [39]周貝倫著, 「純化程序對奈米碳管表面特性影響之研究」, 國立中央大學碩士論文, 2006年。
- [40]Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Inagaki, M. Tomita and T. Hayashi, Growth and structure of graphitic tubules and polyhedral particles in arc-discharge, *Chem. Phys. Lett.*, 204 (1993) 277-282.
- [41]H. Dai, A. G. Rinzer, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, Single-wall nanotubes produced by metal catalyzed disproportionation of carbon monoxide, *Chem. Phys. Lett.*, 260 (1996) 471-475.
- [42]Y. H. Lee, S. G. Kim and D. Tomanek, Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes: an ab initio study, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 2393-2396.
- [43]M. Endo and H. W. Kroto, Formation of carbon nanofibers, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 6491-6944.
- [44]R. T. K. Baker and P. S. Harries, The Formation of Filamentous carbon, in *Chemistry and Physics of Carbon*, ed. by P. L. Walker and P. A. Thrower, Marcel Dekker, New York, Vol. 14 (1978) 83-165.
- [45]R. T. K. Baker, M. A. Braker, P. S. Harries, F. S. Feates and R. J. Waite, Nucleation and growth of carbon deposits from nickel catalyzed decomposition of acetylene, *J. Catal.*, 26 (1972) 51-62.
- [46]A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama, Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, *J. Cryst. Growth*, 32 (1976) 335-349.
- [47]T. Baird and J. R. Fryer, Carbon formation on iron and nickel foils by hydrocarbon pyrolysis reactions at 700 ° C, *Carbon*, 12 (1974) 591-602.
- [48]W. A. DeHeer, A. Chatelain and D. Ugarte, A carbon nanotube field-emission electron source, *Science*, 270 (1995) 1179-1180.
- [49]A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama, High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers, *Carbon*, 14 (1976) 133-157.
- [50]C. Journet and P. Bernier, Production of carbon nanotubes, *Appl. Phys.*, 67 (1998) 1-9.
- [51]J. Kong, A. M. Cassell and H. J. Dai, Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, 292 (1998) 567-574.
- [52]R. T. K. Baker and J. J. Chludzinski, Filamentous carbon growth on nickel – iron surfaces-effect of various oxide additives, *J. Catal.*, 64 (1980) 464-478.
- [53]R. T. K. Baker, P. S. Harries, R. B. Thomas and R. J. Waite, Formation of filamentous carbon from iron and chromium catalyzed decomposition of acetylene, *J. Catal.*, 30 (1973) 86-95.
- [54]R. T. K. Baker and R. J. Waite, Formation of carbonaceous deposit from the platinum-iron catalyzed decomposition, *J. Catal.*, 37 (1975) 101-105.
- [55]M. Jung, K. Y. Eun, J. K. Lee, Y. J. Baik, K. R. Lee and J. W. Park, Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition, *Diam. Relat. Mater.*, 10 (2001) 1235-1240.
- [56]S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang and L. Sun, Self-assembly of shape-controlled nanocrystals and their in-situ thermodynamic properties, *Mater. Sci. Eng.*, 286 (2000) 11-15.
- [57]X. H. Chen, S. Q. Feng, Y. Ding, J. C. Peng and Z. Z. Chen, The formation conditions of carbon nanotubes array based on FeNi alloy island films, *Thin Solid Films*, 339 (1999) 6-9.
- [58]C. J. Lee, J. Park, S. Y. Kang and J. H. Lee, Growth of well-aligned carbon nanotubes on a large area of Co-Ni co-deposited silicon oxide substrate by thermal chemical vapor deposition, *Chem. Phys. Lett.*, 323 (2000) 554-559.
- [59]M. Terrones, N. Grobert, J. P. Zhang, H. Terrones, J. Olivares, W. K. Hsu, J. P. Hare, A. K. Cheetham, H. W. Kroto and D. R. M. Walton, Preparation of aligned carbon nanotubes catalysed by laser-etched cobalt thin films, *Chem. Phys. Lett.*, 285 (1998) 299-305.
- [60]Q. Liang, Q. Li, D. L. Chen, D. R. Zhou, B. L. Zhang and Z. L. Yu, Carbon nanotube prepared in the atmosphere of partial oxidation of methane, *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 21(4) (2000) 623-625.
- [61]K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Siska and I. Kiricsi, Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds, *Appl. Catal. A: Gen.*, 199 (2000) 245-255.
- [62]W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao and G. Wang, Large-scale synthesis of aligned carbon

nanotubes, *Science*, 274 (1996)1701-1703.

[63]Z. W. Pan, S. S. Xie, B. H. Chang, L. F. Sun, W. Y. Zhou and G. Wang, Direct growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapor deposition, *Chem. Phys. Lett.*, 299 (1999) 97-102.

[64]A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gosele, Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 6023-6026.

[65]H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh and H. Asoh, Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina, *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 2770-2772.

[66]H. Masuda and M. Satoh, Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 35 (1996) L126-129.

[67]P. E. Nolan, M. J. Schabel and D. C. Lynch, Hydrogen control of carbon deposit morphology, *Carbon*, 33 (1995) 79-85.

[68]P. Pinheiro, M. C. Schouler, P. Gadelle, M. Mermoux and E. Dooryhee, Effect of hydrogen on the orientation of carbon layers in deposits from the carbon monoxide disproportionation reaction over Co/Al₂O₃ catalysts, *Carbon*, 38(10) (2000) 1469-1479.

[69]A. A. Khassin, T. M. Yurieva, V. I. Zaikovskii and V. N. Parmon, Effect of metallic cobalt particles size on occurrence of CO disproportionation: Role of fluidized metallic cobalt-carbon solution in carbon nanotube formation, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 64 (1998) 63-71.

[70]S. H. Tsai, C. W. Chao, C. L. Lee and H. C. Shin, Bias-enhanced nucleation and growth of the aligned carbon nanotubes with open ends under microwave plasma synthesis, *Appl. Phys. Lett.*, 74 (1999) 3462-3464.

[71]Z. P. Huang, J. W. Xu, Z. F. Ren, J. H. Wang, M. P. Siegal and P. N. Provencio, Growth of highly-oriented carbon nanotubes by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (1998) 3845-3847.

[72]Z. F. Ren, Z. P. Huang, D. Z. Wang, J. G. Wen, J. W. Xu, J. H. Wang, L. E. Calvet, J. Chen, J. F. Klemic and M. A. Reed, Growth of a single freestanding multiwall carbon nanotube on each nanonickel dot, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999) 1086-1088.

[73]S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell and H. Dai, Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties, *Science*, 283 (1999) 512-514.

[74]Y. K. Kwon, Y. H. Lee, S. G. Kim, P. Jund, D. Tomanek and R. E. Smalley, Morphology and stability of growing multiwall carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, 79 (1997) 2065-2068.

[75]D. H. Oh and Y. H. Lee, Stability and cap formation mechanism of single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 7407-7411.

[76]V. L. Kuznetsov, A. N. Usoltseva, A. L. Chuvilin, E. D. Obratsova and J. M. Bonard, Thermodynamic analysis of nucleation of carbon deposits on metal particles and its implications for the growth of carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 235401-1.

[77]S. H. Jo, Y. Tu, Z. P. Huang, D. L. Carnahan, D. Z. Wang and Z. F. Ren, Effect of length and spacing of vertically aligned carbon nanotubes on field emission properties, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 3520-3522.

[78]Z. L. Wang, R. P. Gao, W. A. de Heer and P. Poncharal, In situ imaging of field emission from individual carbon nanotubes and their structural damage, *Appl. Phys. Lett.*, 80(5) (2002) 856-858.

[79]J. M. Bonard, K. A. Dean, B. F. Coll and C. Klinke, Field emission of individual carbon nanotubes in the scanning electron microscope, *Phys. Rev. Lett.*, 89 (2002) 1976021-24.

[80]Juntao Li, Wei Lei, Xiaobing Zhang, Xuedong Zhou, Qilong Wang, Yuning Zhang and Baoping Wang, Field emission characteristic of screen-printed carbon nanotube cathode, *Appl. Surf. Sci.*, 220 (2003) 96 – 104.

[81]S. L. S. Jacoby, J. S. Kowalik and J. T. Pizzo, *Iterative Methods for Nonlinear Optimization Problems*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, (1972) 79-83.

[82]R. H. Fowler and L. W. Nordheim, Electron emission in intense electric fields, *Proc. Royal Soc. London*, 119 (1928) 173-181.

[83]詹博舜, 「鉻酸與硝酸後處理對熱化學氣相沉積奈米碳管薄膜表面型態與場發射特性之影響」。大葉大學電機工程系碩士論文, 2008年。

[84]李世凱, 「使用熱化學氣相沉積在矽奈米絲上合成奈米碳管」。大葉大學電機工程系碩士論文, 2009年。