

使用氨基氣體前處理催化劑金屬及其對熱化學氣相沉積奈米碳管場發射特性之效應 = Catalyst metal pre-treatments using ...

林冠羽、李世鴻

E-mail: 9707393@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究中我們利用熱化學氣相沉積法成長奈米碳管，主要探討催化劑鎳膜金屬通入N₂、NH₃、N₂O等氣體對催化劑鎳膜金屬前處理對奈米碳管成長及場發射特性的影響。研究的過程中，我們利用掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)觀察碳管的表面形態及管壁結構，使用拉曼頻譜(Raman spectroscopy)、能量散佈分析儀(energy dispersive spectrometer, EDS)來分析N₂、NH₃、N₂O對催化劑鎳膜金屬前處理對奈米碳管表面型態與組成成份及結構上的改變，最後探討N₂、NH₃、N₂O前處理對奈米碳管的成長與場發射特性的關係。從研究結果發現，使用N₂O氣體流量200sccm時對催化劑鎳膜金屬處理後，所成長的奈米碳管場發射電流會變大。原因主要是因為N₂O對催化劑鎳膜金屬前處理成長過程中分解出的氮原子和氧原子會與催化劑鎳金屬反應，會抑制非晶質碳的生成並使碳管表面的場發射點的數目增加，造成奈米碳管表面型態上的顯著改變，這型態上的改變對於場發射電流有增強的效果。

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 授權書	iii	中文摘要	iii
.	iv	英文摘要	v
.	vi	誌謝	vii
.	x	目錄	vii
.	x	圖目錄	xv
.	xv	表目錄	xv
第一章簡介	1	1.1.1. 奈米碳管的歷史	1
. 1.1.2. 奈米碳管的特性	4	1.1.2. 奈米碳管的應用	4
. 6.1.4. 研究動機	10	第二章催化劑前處理相關文獻回顧	10
.	11	2.1. 催化劑前處理文獻	13
.	20	2.1.1. 電子場發射理論	20
.	23	2.1.2. 奈米碳管的成長機制	20
.	25	2.1.3. 奈米碳管主要成長機制	23
.	30	2.1.4. 奈米碳管成長模式分類	28
.	37	2.1.5. 實驗流程	36
.	37	2.1.5.1. 蒸鍍	37
.	37	2.1.5.2. 成長奈米碳管	38
.	38	2.1.5.3. 電性量測	38
.	39	2.1.5.4. 實驗儀器	39
.	39	2.1.5.5. 熱蒸鍍系統	39
.	42	2.1.5.6. 熱化學氣相沉積系統	40
.	45	2.1.5.7. 掃描式電子顯微鏡系統	43
.	45	2.1.5.8. 拉曼光譜儀系統	43
.	47	2.1.5.9. 能量散佈分析儀系統	47
.	49	2.1.5.10. 場發射量測裝置系統	47
.	49	第四章實驗結果與討論	49
.	50	4.1. 催化劑通N ₂ 前處理對CNT薄膜的研究與討論	49
.	50	4.1.1. 掃描式電子顯微鏡(SEM)表面型態的分析	49
.	55	4.1.2. 拉曼光譜(RAMAN)結晶特性與結構分析	53
.	55	4.1.3. 能量散佈分析儀(EDS)元素成分的分析	55
.	57	4.1.4. 電子場發射特性分析	57
.	61	4.2. 催化劑通NH ₃ 前處理對CNT薄膜的研究與討論	61
.	62	4.2.1. 掃描式電子顯微鏡(SEM)表面型態的分析	62
.	66	4.2.2. 拉曼光譜(RAMAN)結晶特性與結構分析	66
.	69	4.2.3. 能量散佈分析儀(EDS)元素成分的分析	67
.	74	4.2.4. 電子場發射特性分析	69
.	74	4.3. 催化劑通N ₂ O前處理對CNT薄膜的研究與討論	73
.	77	4.3.1. 掃描式電子顯微鏡(SEM)表面型態的分析	74
.	77	4.3.2. 拉曼光譜(RAMAN)結晶特性與結構分析	77
.	81	4.3.3. 能量散佈分析儀(EDS)元素成分的分析	79
.	81	4.3.4. 電子場發射特性分析	81
.	84	4.4. 催化劑通不同氣體前處理對CNT薄膜的研究與討論	84
.	84	4.4.1. 掃描式電子顯微鏡(SEM)表面型態比較	84
.	87	4.4.2. 拉曼光譜(RAMAN)結晶特性與結構比較	87
.	88	4.4.3. 能量散佈分析儀(EDS)元素成分比較	88
.	89	4.4.4. 電子場發射特性比較	89
.	92	第五章結論	92
.	92	參考文獻	94
.	108	附錄	94
.	108	圖目錄 圖1-1、碳60及衍生產物	108
.	3	圖1-2、Iijima 所拍攝的HRTEM圖	3
.	3	圖1-3、單層奈米碳管 (SWCNT) 示意圖，主要是sp ² 的鍵結	3
.	4	圖1-4、單層奈米碳管的分類：(a)arm-chair (b)zigzag (c)chiral	4
.	5	圖1-5、單層奈米碳管的分類	5

方法	5	圖1-6、奈米碳管的應用：顯微鏡(AFM、STM) 掃描探針	7
的應用：量子線	8	圖1-8、奈米碳管的應用：場效電晶體	8
、奈米碳管的應用：奈米碳管異質界面	9	圖1-10、奈米碳管的應用：奈米級機械元件	9
圖2-1、SEM上視表面型態圖，圖(a)(b)催化劑鎳薄膜厚度30A，圖(c)與(d)為奈米碳管上視圖(成長時間30分鐘，成長溫度550oC)，圖(a)與(c)為經NH3功率30W前處理，圖(b)與(d)為經NH3功率90W前處理	14		
圖2-2、熱化學氣相沉積法前處理及成長奈米碳管流程圖	15	圖2-3、SEM上視圖顯示，圖(a)與(c)為催化劑鈷在H ₂ /Ar氣環境退火，圖(d)與(f)為催化劑鈷在NH ₃ /Ar氣環境退火溫度750oC，時間10分鐘，圖(a)與(d)中鈷膜厚度為4nm，圖(b)與(e)中鈷膜厚度為8nm，圖(c)與(f)中鈷膜厚度為10nm	16
圖2-4、在SiO ₂ /Si基材上無任何催化劑在溫度950oC沉積時間20分鐘，圖(a)在C ₂ H ₂ 與H ₂ 體積比2.4%環境，圖(b)在C ₂ H ₂ 與NH ₃ 體積比16.7%環境	17		
圖2-5、奈米碳管SEM表面型態架構圖，圖(a)(b)(c)使用催化劑金屬Ni厚度20nm，成長溫度800oC，圖(a)未經NH ₃ 前處理，圖(b)經NH ₃ 前處理1分鐘，圖(c)經NH ₃ 前處理60分鐘，圖(d)使用催化劑金屬Ni厚度20nm，成長溫度850oC，未經NH ₃ 前處理，成長時通入C ₂ H ₂ :NH ₃ =30:30sccm，圖(e)(f)使用催化劑金屬Fe厚度50nm，成長溫度900oC，經NH ₃ 前處理1分鐘，奈米碳管合成時間圖(e)20分鐘，圖(f)60分鐘	19	圖3-1、(a)金屬-真空能帶示意圖-未加電場 (b)金屬-真空能帶示意圖-外加高電場	23
圖3-2、奈米碳管成長機制示意圖(C是碳氫化合物氣體分解後的碳源)	24	圖3-3、碳與鎳鍵結能圖(一)	27
圖3-4、碳與鎳鍵結能圖(二)	27	圖3-5、碳與鎳鍵結能圖(三)	27
圖3-6、碳經由催化劑表面擴散示意圖	29	圖3-7、底部成長模式及頂部成長模式示意圖	29
圖3-8、(a)弧光放電方法示意圖(b)弧光放電法設備示意圖[85]在弧光(arc)中藉由碳離子與電子交換的過程來成長奈米碳管	31	圖3-9、(a)雷射剝蝕製程設備圖、(b)雷射剝蝕法儀器示意圖	31
圖3-9、(a)雷射剝蝕製程設備圖、(b)雷射剝蝕法儀器示意圖	31	圖3-10、碳氫化合物氣相熱分解法	33
圖3-11、燈絲熱裂解化學氣相沉積法	35		
圖3-12、利用多孔矽基板以thermal-CVD 成長具方向性的排列奈米碳管	35	圖3-13、電阻式蒸鍍系統	40
圖3-13、電阻式蒸鍍系統	40	圖3-14、高溫氧化爐管(簡圖)	41
圖3-15、掃描式電子顯微鏡	44	圖3-16、顯微拉曼光譜儀(Micro-Raman)	46
圖3-17、場發射量測示意圖	47	圖3-18、場發射量測裝置系統(a)(b)(c)(d)(e)(f)	48
圖4-1、鎳基板的上視影像圖：(a)未經過N ₂ 前處理，(b)經過100sccm的N ₂ 前處理，(c)經過200sccm的N ₂ 前處理，(d)經過300sccm的N ₂ 前處理，(e)經過400sccm的N ₂ 前處理	50	圖4-2、經過不同流量的N ₂ 前處理後所成長的奈米碳管SEM上視圖，圖(a)及圖(b) N ₂ 流量0sccm，圖(c)及圖(d) N ₂ 流量100sccm，圖(e)及圖(f) N ₂ 流量200sccm，圖(g)及圖(h) N ₂ 流量300sccm，圖(i)及圖(j) N ₂ 流量400sccm。圖(a)、(c)、(e)、(g)及(i)放大倍數為30k，圖(b)、(d)、(f)、(h)及(j)放大倍數為100k	52
圖4-3、經過不同流量的N ₂ 前處理後所成長的奈米碳管的拉曼特性關係圖	54	圖4-4、經過不同流量的N ₂ 前處理後所成長的奈米碳管元素分析圖	56
圖4-5、經過不同流量的N ₂ 對催化劑鎳膜前處理後所成長的奈米碳管之電流密度與施加電場之(J-E)曲線圖	57	圖4-6、經過不同流量的N ₂ 對催化劑鎳膜前處理後所成長的奈米碳管之奈米碳管場發射Fowler-Nordheim圖	60
圖4-7、鎳基板的上視影像圖：(a)未經過NH ₃ 前處理，(b)經過100sccm的NH ₃ 前處理，(c)經過200sccm的NH ₃ 前處理，(d)經過300sccm的NH ₃ 前處理，(e)經過400sccm的NH ₃ 前處理	62	圖4-8、經過不同流量的NH ₃ 前處理後所成長的奈米碳管的SEM上視圖，圖(a)及圖(b) NH ₃ 流量0sccm，圖(c)及圖(d) NH ₃ 流量100sccm，圖(e)及圖(f) NH ₃ 流量200sccm，圖(g)及圖(h) NH ₃ 流量300sccm，圖(i)及圖(j) NH ₃ 流量400sccm。圖(a)、(c)、(e)、(g)及(i)放大倍數為30k，圖(b)、(d)、(f)、(h)及(j)放大倍數為100k	65
圖4-9、經過不同流量的NH ₃ 前處理後所成長的奈米碳管拉曼特性關係圖	66	圖4-10、經過不同流量的NH ₃ 前處理後所成長的奈米碳管元素分析圖	69
圖4-11、經過不同流量的NH ₃ 對催化劑鎳膜前處理後所成長的奈米碳管之電流密度與施加電場之(J-E)曲線圖	70	圖4-12、經過不同流量的NH ₃ 對催化劑鎳膜前處理後所成長的奈米碳管之奈米碳管場發射Fowler-Nordheim圖	72
圖4-13、鎳基板的上視影像圖：(a) 未經過N ₂ O前處理，(b) 經過100sccm的N ₂ O前處理，(c) 經過200sccm的N ₂ O前處理，(d) 經過300sccm的N ₂ O前處理，(e) 經過400sccm的N ₂ O前處理	74	圖4-14、經過不同流量N ₂ O前處理後所成長的奈米碳管SEM上視圖，圖(a)及圖(b) N ₂ O流量0sccm，圖(c)及圖(d) N ₂ O流量100sccm，圖(e)及圖(f) N ₂ O流量200sccm，圖(g)及圖(h) N ₂ O流量300sccm，圖(i)及圖(j) N ₂ O流量400sccm。圖(a)、(c)、(e)、(g)及(i)放大倍數為30k，圖(b)、(d)、(f)、(h)及(j)放大倍數為100k	76
圖4-15、經過不同流量的N ₂ O前處理後所成長的奈米碳管拉曼特性關係圖	78	圖4-16、經過不同流量的N ₂ O前處理後所成長的奈米碳管元素分析圖	80
圖4-17、經過不同流量的N ₂ O對催化劑鎳膜前處理後所成長的奈米碳管之電流密度與施加電場之(J-E)曲線圖	83	圖4-18、經過不同流量N ₂ O對催化劑鎳膜前處理後所成長的奈米碳管之奈米碳管場發射Fowler-Nordheim圖	83
圖4-19、催化劑鎳金屬薄膜與奈米碳管的SEM上視圖，圖(a)及圖(b)未處理，圖(c)及圖(d) N ₂ 流量200sccm，圖(e)及圖(f) NH ₃ 流量200sccm，圖(g)及圖(h) N ₂ O流量200sccm	86	圖4-20、鎳膜經過不同氣體前處理後，所成長奈米碳管	

之電流密度比較圖 90 表目錄 表4-1、經過不同流量的N2前處理後所成長的奈米碳管的D帶波峰位置、G 帶波峰位置及ID/IG關係表 53 表4-2、經過不同流量的N2前處理後鍍基板之材料元素百分比 . 55 表4-3、經過不同流量的N2前處理後所成長的奈米碳管之材料元素百分比 56 表4-4、經過不同流量的N2對催化劑鍍膜前處理後所成長的奈米碳管之場發射Fowler-Nordheim圖所計算出的斜率及場發射因子 60 表4-5、經過不同流量的NH3前處理後所成長的奈米碳管的D帶波峰位置、G 帶波峰位置及ID/IG關係表 67 表4-6、經過不同流量的NH3前處理後鍍基板之材料元素百分比 . 68 表4-7、經過不同流量的NH3前處理後所成長的奈米碳管之材料元素百分比 68 表4-8、經過不同流量的NH3對催化劑鍍膜前處理後所成長的奈米碳管之場發射Fowler-Nordheim圖所計算出的斜率及場發射因子 72 表4-9、經過不同流量的N2O前處理後所成長的奈米碳管的D帶波峰位置、G 帶波峰位置及ID/IG關係表 78 表4-10、經過不同流量N2O前處理後鍍基板之材料元素百分比 . 80 表4-11、經過不同流量N2O前處理後所成長的奈米碳管之材料元素百分比 81 表4-12、經過不同流量N2O對催化劑鍍膜前處理後所成長的奈米碳管之場發射Fowler-Nordheim圖所計算出的斜率及場發射因子 82 表4-13、經過不同氣體前處理後所成長的奈米碳管D帶波峰位置、G 帶波峰位置及ID/IG關係表 87 表4-14、經過不同氣體前處理後鍍基板之材料元素百分比 . . . 88 表4-15、經過不同氣體前處理後所成長的奈米碳管之材料元素百分比 89 表4-16、氮、氫、氧原子對前處理後成長奈米碳管的優缺點 . . 91

參考文獻

[1] S. Iijima, Nature 354, pp. 56 (1991).

[2] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tom ler, A. M. Cassell, H. Dai, Science, 283, pp. 512 (1999).

[3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O ' Brian, R. F. Curl and R. E. Smalley, Nature, 318, pp. 162 (1985).

[4] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, Nature, 347, pp. 354 (1990).

[5] A. Maiti, C. J. Brabec, C. Roland, and J. Bernholc, Phys. Rev. B, 52, pp. 14850 (1995).

[6] Y. M. Tsau, Y. C. Chen, H. F. Cheng, and I. N. Lin, " Ferroelectric (Ba,Sr)TiO3, and Pb(Zr,Ti)O3 thin films prepared by pulsed laser deposition ", J. European Ceram. Soc., 21, pp. 1561-1564 (2001).

[7] Y. M. Tsau, H. F. Cheng, and I. N. Lin, " Characteristics of catbon nanotubes synthesized by local-arcing process ", Asia SPM4, Aug. 12-15, Taipei, Taiwan, pp. 1 (Accepted) (2002).

[8] Y. M. Tsau, H. F. Cheng, T. F. Kuo, and I. N. Lin, " Electron field emission properties of carbon nanotubes grown on iron needles ", Diamond, Sep. 8-13, Granada, Spain, pp. 1 (Accepted) (2002).

[9] H. F. Cheng, Y. M. Tsau, and I. N. Lin, " Electron Field Emission Properties of Carbon Nanotubes Grown on Nickel Caps ", 15th IVMC, July 7-11, 2002, Lyon, France., p. 1 (Accepted) (2002).

[10] 曹佑民, 鄭秀鳳, 林諭男, " 不同催化劑及成長時間對成長奈米碳管於鍍金屬基材的影響研究 ", 奈米科技, p. 1 (Submitted) (2002).

[11] H. C. Fang, Y. M. Tsau, H. F. Cheng, and I. N. Lin, " Nanostructure Produced by Plasma CVD with Diamond Powder ", 奈米科技, pp. 2 (Submitted) (2002).

[12] 張正義, 曹佑民, 鄭秀鳳, 林諭男, " Changing graphite into diamond – nanofuzz twins by using method of microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (利用微波電漿輔助化學氣相沉積法使石墨結構變成鑽石 – 奈米絨毛共生體結構) ", 奈米科技, pp. 3 (Submitted) (2002).

[13] 謝揚鵬, 賴再興, 曹佑民, 鄭秀鳳, 林諭男, " 鑽石薄膜高壓放電製程成長奈米碳管研究 ", 奈米科技, pp. 4 (Submitted) (2002).

[14] C. Y. Chang, C. M. Lei, Y. M. Tasu, and H. F. Cheng, " Study on the shift behavior of hysteresis loops for pzt graded ferroelectric thin films ", 物理雙月刊廿四卷一期, p. 179 (2002).

[15] Y. M. Tsau, H. F. Cheng, and I. N. Lin, " In-situ spectroscopic characterization of carbon nanotubes ", 物理雙月刊廿四卷一期, p. 178 (2002).

[16] H. C. Fang, Y. M. Tsau, H. F. Cheng, and I. N. Lin, " Study on the microstructure and electron field emission properties of carbon nanotubes ", 物理雙月刊廿四卷一期, p. 179 (2002).

[17] Y. L. Hsu, Y. M. Tsau, H. F. Cheng, and I. N. Lin, " Study on the structure and electron field emission properties of carbon nanotubes ", 物理雙月刊廿四卷一期, p. 180 (2002).

[18] T. Y. Chang, T. S. Lai, Y. M. Tsau, H. F. Cheng, T. F. Kuo, and I. N. Lin, " Electron field emission properties of carbon nanotubes grown on tungsten-wire ", Tsukuka Symposium of CNT 10, Japan, Oct. 3-5, p. 55 (2001).

[19] 徐毓倫, 曹佑民, 鄭秀鳳, " 奈米碳管之拉曼光譜研究 ", 中國材料科學學會, 12-42, pp. 13-16 (2001).

[20] K. Tohji, T. Goto, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, T. Ohsuna, K. Hiraga, Y. Nishina,

J. Phys. Chem., 101, pp. 1974 (1997).

[21] S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, P. C. Eklund, J. Phys. Chem. B, 101, pp. 8839 (1997).

[22] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, M. M. J. Treacy, Adv. Mater., 10, pp. 1472 (1998).

[23] 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, R. E. Smalley, Appl. Phys. A, 67, pp. 29 (1998).

[24] K. B. Shelmov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., 282, pp. 429 (1998).

[25] A. C. Dillon, T. Gennett, K. M. Jones, J. L. Alleman, P. A. Parilla, M. J. Heben, Adv. Mater., 11, pp. 1354 (1999).

[26] Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, Solid State Commun., 112, pp. 35 (1999).

[27] I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. E. Margrave, R. H. Hauge, J. Phys. Chem. B 105, pp. 1157 (1999).

[28] J. M. Moon, K. H. An, Y. H. Lee, Y. S. Park, D. J. Bae, G. S. Park, J. Phys. Chem. B 105, pp. 5677 (2001).

[29] S. Niyogi, H. Hu, M. A. Hamon, P. Bhowmik, B. Zhao, S. M. Rozenzhak, J. Chen, M. E. Itkis, M. S. Meier, R. C. Haddon, J. Am. Chem. Soc. 123, pp. 733 (2001).

[30] A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, J. P. Chang, G. G. Chen, P. C. Eklund, J. Phys. Chem. B 106, pp. 8671 (2002).

[31] M. T. Mart[?] nez, M. A. Callejas, A. M. Benito, W. K. Maser, M. Cochet, J. M. Andre[?] s, J. Schreiber, O. Chauvet, J. L. G. Fierro, Chem. Commun., pp. 1000 (2002).

[32] S. H. Jo, Y. Tu, Z. P. Huang, D. L. Carnahan, D. Z. Wang, Z. F. Ren, Appl. Phys. Lett. 82, pp. 3520 (2003).

[33] Z. L. Wang, R. P. Gao, W. A. de Heer, P. Poncharal, Appl. Phys. Lett. 80, pp. 856 (2002).

[34] J. M. Bonard, K. A. Dean, B. F. Coll, C. Klinke, Phys. Rev. Lett. 89, pp. 197602 (2002).

[35] H. Dai, A. G. Rinzer, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., 260, pp. 471 (1996).

[36] L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, et al., Appl. Phys. Lett. 79, pp. 1534 (2001).

[37] Z. P. Huang, D. Z. Wang, J. G. Wen, M. Sennett, H. Gibson, Z. F. Ren, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process 74, pp. 387 (2002).

[38] K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, et al., Appl. Phys. Lett. 79, pp. 1534 (2001).

[39] Z. F. Ren, Z. P. Huang, D. Z. Wang, et al., Appl. Phys. Lett. 75, pp. 1086 (1999).

[40] H. Murakami, M. Hirakawa, C. Tananka, H. Yamakawa, Appl. Phys. Lett. 76, pp. 1776 (2000).

[41] Y. Tu, Z. P. Huang, D. Z. Wang, J. G. Wen, Z. F. Ren, Appl. Phys. Lett. 80, pp. 4018 (2002).

[42] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, P. N. Provencio, Science 282, pp. 1105 (1998).

[43] C. J. Lee, J. Park, S. Y. Kang, J. H. Lee, Chem. Phys. Lett. 323, pp. 554.155 (2000).

[44] M. Jung, K. Y. Eun, J.-K. Lee, Y.-J. Baik, K.-R. Lee, J. W. Park, Diam. Rel. Mater. 10, pp. 1235 (2001).

[45] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegel, et al., Science 282, pp. 1105 (1998).

[46] C. J. Lee, D. W. Kim, T. J. Lee, Y. C. Choi, Y. S. Park, Y. H. Lee, et al., Chem. Phys. Lett. 312, pp. 461 (1999).

[47] M. Jung, K. Y. Eun, J. K. Lee, Y. T. Baik, K. R. Lee, J. W. Park, et al., Science 273, pp. 483 (1996).

[48] K. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, D. J. Kim, J. Eur. Ceram. Soc., 21, pp. 2095 (2001).

[49] G. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, K. H. Son, D. J. Kima, J. Appl. Phys., 91, pp. 3847 (2002).

[50] M. Jung, K. Y. Eun, Y. J. Baik, K. R. Lee, J. K. Shin, S. T. Kim, Thin Solid Films, 398 – 399, pp. 150 (2001).

[51] C. J. Lee, D. W. Kim, T. J. Lee, Y. C. Choi, Y. S. Park, Y. H. Lee, et al., Chem. Phys. Lett., 312, pp. 461 (1999).

[52] J. G. H. Choi, T. Y. Lee, S. H. Choi, J.-Hee Han, Ji-Beom Yoo, Chong-Yun Park, T. Jung, Se Gi Yu, Whikun Yi, In-Taek Han, J. M. Kim. " Control of carbon nanotubes density through Ni nanoparticle formation using thermal and NH₃ plasma treatment " , Diamond and Related Materials, 12, pp. 794 – 798 (2003).

[53] Y.-Taek Jang, J.-Ho Ahn, Y.-Hi Lee and B.-Kwon Ju, " Effect of NH₃ and thickness of catalyst on growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition " , Chemical Physics Letters, 372, pp. 745-749 (2003).

[54] M. J. Kwang, Y. E. Young-Joon, B. Kwang-Ryeol Lee, Jin-Koog Shin, Sung-Tae Kim, " Effect of NH₃ environmental gas on the growth of aligned carbon nanotube in catalytically pyrolyzing C₂H₂ " , Thin Solid Film, 398-399, pp. 150-155 (2001).

[55] K. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, D. J. Kim, " Effects of ammonia on the alignment of carbon nanotubes in metal-assisted thermal chemical vapor deposition " , Journal of the European Ceramic Society, 21, pp. 2095 – 2098 (2001).

[56] Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Inagaki, M. Tomita & T. Hayashi, " Growth and structure of graphitic tubules and polyhedral particles in arc-discharge " , Chemical Physics Letters, 204, pp. 277-282 (1993).

[57] H. Dai, A. G. Rinzer, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, " Single-wall nanotubes produced by metal catalyzed disproportionation of carbon monoxide " , Chem. Phys. Lett., Vol. 260, pp. 471-475 (1996).

[58] Y. H. Lee, S. G. Kim & D. Tomaneck, " Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes: an ab initio study " , Phys. Rev. Lett., Vol. 78, pp. 2393-2396 (1997).

[59] M. Endo and H. W. Kroto, " Formation of carbon nanofibers " Journal of Physical Chemistry, 96, pp. 6491-6944 (1992).

[60] R. T. K. Baker & P. S. Harries, " The formation of filamentous carbon: chemistry and physics of carbon " , New York: Marcel Dekker, Vol. 14, pp. 83-165 (1978).

- [61] R. T. K. Baker, M. A. Braker, P. S. Harries, F. S. Feates, & R. J. Waite, "Nucleation and growth of carbon deposits from nickel catalyzed decomposition of acetylene", *Journal of Catalysis*, 26, pp. 51-62 (1972).
- [62] A. Oberlin, M. Ento, T. Koyama, "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition", *Journal of Crystal Growth*, 32, pp. 335-349 (1976).
- [63] T. Baird and J. R. Fryer, "Carbon formation on iron and nickel foils by hydrocarbon pyrolysis reactions at 700 °C", *Carbon*, 12, pp. 591-602 (1974).
- [64] A. Oberlin, M. Ento, & T. Koyama, "High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers.", *Carbon*, 14, pp. 133-157 (1976).
- [65] C. Journet, et al., "Production of carbon nanotubes", *Applied Physics*, 67, pp. 1-9 (1998).
- [66] M. Alan, et al., "Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, 292, pp. 567-574 (1998).
- [67] M. J. Yacaman, M. M. Yoshida, L. Rendon, J. G. Santiesteban, "Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure.", *Appl. Phys. Lett.*, 62, pp. 202-204 (1993).
- [68] R. T. K. Baker & J. J. Chludzinski, "Filamentous carbon growth on nickel-iron surfaces—effect of various oxide additives", *Journal of Catalysis*, 64, pp. 464-478 (1980).
- [69] R. T. K. Baker, P. S. Harries, R. B. Thomas, R. J. Waite, "Formation of filamentous carbon from iron and chromium catalyzed decomposition of acetylene.", *Journal of Catalysis*, 30, pp. 86-95 (1973).
- [70] R. T. K. Baker & R. J. Waite, "Formation of carbonaceous deposit from the platinum-iron catalyzed decomposition", *Journal of Catalysis*, Vol. 37, pp. 101-10. (1975).
- [71] M. Jung, K. Y. Eun, J. K. Lee, Y. J. Baik, K. R. Lee & J. W. Park, "Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition.", *Diamond and Related Materials*, 10, pp. 1235-1240 (2001).
- [72] S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang, & L. Sun, "Self-assembly of shape-controlled nanocrystals and their in-situ thermodynamic properties", *Materials Science and Engineering A*, 286, pp. 11-15 (2000).
- [73] X. H. Chen, S. Q. Feng, Y. Ding, J. C. Peng, Z. Z. Chen, "The formation conditions of carbon nanotubes array based on FeNi alloy island films", *Thin Solid Films*, 339, pp. 6-9 (1999).
- [74] C. J. Lee, J. Park, S. Y. Kang, & 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", *Chemical Physics Letters*, 323, pp. 554-559 (2000).
- [75] M. Terrones, et al., "Preparation of aligned carbon nanotubes catalysed by laser-etched cobalt thin films.", *Chemical Physics Letters*, 285, pp. 299-305 (1998).
- [76] Q. Liang, Q. Li, D. L. Chen, D. R. Zhou, B. L. Zhang, Z. L. Yu, "Carbon nanotube prepared in the atmosphere of partial oxidation of methane", *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 21(4), pp. 623-625 (2000).
- [77] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Siska, & I. Kiricsi, "Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds", *Applied Catalysis A: General*, 199, pp. 245-255 (2000).
- [78] Li, W. Z., Xie, S. S., Qian, L. X., Chang, B. H., Zou, B. S., Zhou, W. Y., Zhao, R. A., & Wang, G., "Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes", *Science*, Vol. 274, pp. 1701-1703 (1996).
- [79] Pan, Z. W., Xie, S. S., Chang, B. H., Sun, L. F., Zhou, W. Y., & Wang, G. Direct, "Growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapor deposition", *Chemical Physics Letters*, Vol. 299, pp. 97-102 (1999).
- [80] Li, A. P., Muller, F., Birner, A., Nielsch, K., & Gosele, U., "Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina", *J. Appl. Phys.*, Vol. 84, pp. 6023-6026 (1998).
- [81] Masuda, H., Yamada, H., Satoh, M., & Asoh, H., "Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 71, pp. 2770-2772 (1997).
- [82] Masuda, H., & Satoh, M., "Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask", *Jpn. J. Appl. Phys.*, part 2, Vol. 35, L. 126-129 (1996).
- [83] Nolan, P. E., Schabel, M. J., & Lynch, D. C., "Hydrogen control of carbon deposit morphology", *Carbon*, Vol. 33, pp. 79-85 (1995).
- [84] Pinheiro, P., Schouler, M. C., Gadelle, P., Mermoux, M., & Dooryhee, E., "Effect of hydrogen on the orientation of carbon layers in deposits from the carbon monoxide disproportionation reaction over Co/Al₂O₃ catalysts", *Carbon*, Vol. 38(10), pp. 1469-1479 (2000).
- [85] A. A. Khassin, T. M. Yurieva, V. I. Zaikovskii & 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", *Reaction Kinetic and Catalysis Letter*, Vol. 64, pp. 63-71 (1998).
- [86] S. H. Tsai, C. W. Chao, C. L. Lee & H. C. Shin, "Bias-enhanced nucleation and growth of the aligned carbon nanotubes with open ends under microwave plasma synthesis", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, pp. 3462-3464 (1999).
- [87] Z. P. Huang, J. W. Xu, Z. F. Ren, J. H. Wang, M. P. Siegal & P. N. Provencio, "Growth of highly-oriented carbon nanotubes by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, pp. 3845-3847 (1998).
- [88] 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 & M. A. Reed, "Growth of a

- single freestanding multiwall carbon nanotube on each nanonickel dot ” , *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, pp. 1086-1088 (1999).
- [89] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell & H. Dai, “ Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties ” , *Science*, Vol. 283, pp. 512-514 (1999).
- [90] Y. K. Kwon, Y. H. Lee, S. G. Kim, P. Jund, D. Tomanek & R. E. Smalley, “ Morphology and stability of growing multiwall carbon nanotubes ” , *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 79, pp. 2065-2068 (1997).
- [91] D. H. Oh & Y. H. Lee, “ Stability and cap formation mechanism of single-walled carbon nanotubes ” , *Phys. Rev. B*, Vol. 58, pp. 7407-7411 (1998).
- [92] D. J. Yang , Q. Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, S. G. Wang, Q. Zhou, Q. Wang, J. Q. Li, “ Effects of oxygen and nitrogen on carbon nanotube growth using a microwave plasma chemical vapor deposition technique ” , *Surface and Coatings Technology* 167, pp. 288 – 291 (2003).
- [93] 莊鎮宇 , “ 奈米碳管在熱裂解化學汽相沉積法中的成長機制 ” , 國立清華大學工程與系統科學博士論文(2005)。
- [94] J. Y. Taek, J. H. Ahn, Y. H. Lee, Byeong-Kwon Ju, *Chemical Physics Letters*, 372, pp. 745 – 749 (2003).
- [95] C. H. Lin, Hui Lin Chang, Chih Ming Hsu, An Ya Lo, Cheng Tzu Kuo, *Diam. Relat. Mater.* 12, pp. 1851 (2003).
- [96] A. Maiti, C. J. Brabec and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* 55, pp. 6097 (1997).
- [97] Y. T. Jang, J. H. Ahn, Y. H. Lee, B. K. Ju, *Chem. Phys. Lett.* 372, pp. 745 (2003).
- [98] Jacoby, S. L. S., Kowalik, J. S., & Pizzo, J. T., “ Iterative methods for nonlinear optimization problems ” , Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, ISBN:0 – 13 – .508199 – X, pp. 79-83 (1972).
- [99] R. H. Fowler & L. W. Nordheim, “ Electron emission in intense electric fields ” *Proceedings of Royal Society of London*, 119, pp. 173-181 (1928).
- [100] M. Katsura, K. Nishimaki, T. Nakagawa, T. A. Yamamoto, M. Hirota and M. Miyake. *J. Nucl. Mater.* 258-263, pp. 839 (1998).
- [101] Y. S. Cho, Y. S. Cho, J. B. Park and D. J. Kim. *J. Euro.* 21, pp. 2095 (2001).
- [102] G. S. Choi, Y. S. Cho, Y. S. Cho, J. B. Park, K. H. Son, and D. J. Kim. *J. Appl. Phys.* 91, pp. 3847 (2002).
- [103] M. Jung, K. Y. Eun, Y. J. Baik, K. R. Lee, J. K. Shin, and S. T. Kim, *Thin Solid Films*, 398-399, pp. 150 (2001).
- [104] M. Jung, K. Y. Eun, J. K. Lee, Y. J. Baik, K. R. Lee, and J. W. Park, *Diam. Relat. Mater.*, 10, pp. 1235 (2001).
- [105] J. H. Han, C. H. Lee, D. Y. Jung, C. W. Yang, J. B. Yoo, C. Y. Park, H. J. Kim, S. G. Yu, G. S. Park, I. T. Han, H. S. Lee, and J. M. Kim. *Thin Solid Films*, 409, pp. 120 (2002).
- [106] S. F. Yin, Q. H. Zhang, B. Q. Xu, W. X. Zhu, C. F. Ng, C. T. Au, *J. Catal.* 224, pp. 384 (2004).
- [107] G. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, K. H. Son, D. J. Kim, *J. Appl. Phys.*, 91, pp. 3847 (2002).
- [108] G. Zhang, et al. *Proc. of the Nati. Acad. of Sci.* 102, pp. 6141 (2005).
- [109] M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki, S. Yoshimura, E. Ota, *Appl. Phys. Lett.*, 67, pp. 2477 (1995).
- [110] L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 76(15), pp. 2071 – 2073 (2000).
- [111] Q. Wen, et al., *Nanotechnology*, 18, pp. 215670 (2007).
- [112] H. Lee, et al. *J. of Allo. and Comp.*, pp. 569-573 (2002).
- [113] J. E. Huheey and R. S. Evans, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, pp. 383 (1970).
- [114] L. Stein, *Haiogen Chemistry*, V. Gutmann, Ed., Academic, New York., 1, pp. 133 (1967.) [115] R. D. Burbank and F. N. Beaney, Jr., *J. Chem. Phys.*, 27, pp. 982 (1957).
- [116] J. H. Holloway, “ Noble-gas chemistry ” , Methuen, London, (1968).