

國立臺灣大學理學院物理學研究所

博士論文

Graduate Institute of Physics


College of Science

National Taiwan University

Doctoral Thesis

銀奈米液滴在奈米碳管上的毛細現象

Capillary Phenomenon of Silver Nanodroplets  
on Carbon Nanotubes



陳延松

Yen-Song Chen

指導教授：張嘉升 博士

Advisor : Chia-Seng Chang, Ph.D.

中華民國 101 年 7 月

July 2012

## 中文摘要

液體因毛細作用被毛細管所吸收的現象很普遍地發生在巨觀的世界中，這個現象很簡單地透過在管中的液面為凹面或凸面情況以及接觸角的值來描述。在這篇研究中，我們想要測試毛細作用的巨觀理論是否也能被應用到奈米尺度中，我們研究和觀察融化的銀奈米液滴被吸入多層奈米碳管中空腔體中的動態行為，毛細作用會發生在融化銀液滴平均直徑與碳管內直徑的比值在一個臨界值之下，透過有系統地對各種大小銀奈米液滴和不同碳管尺寸的搭配，我們觀察到隨著碳管內直徑從 8 nm 減小到 2.5 nm 時，發生毛細吸收的臨界值會從 1.7 變小至 1.2，這結果暗示著奈米尺度下表現出來的尺寸相關的特性。這個發現對於了解奈米級毛細作用現象以及奈米碳管複合物的製作是非常重要的。在文中還記錄著透過連續毛細吸收融化的金屬銀奈米液滴的方法，可以製作填充在奈米碳管內具有特定長度的一維銀奈米線。



關鍵字：毛細作用、奈米碳管、銀、奈米粒子、奈米液滴、奈米線

## 英文摘要

Capillarity, involving the absorption of a liquid by a tube, is a commonplace phenomenon in the macroscopic world. The phenomenon can be characterized by the contact angle formed between the meniscus and the tube. In this study, we would like to test if this macroscopic theory of capillarity could also be applied to the nanometer scale. We studied the dynamical behaviors of molten silver (Ag) nanodroplets drawn into the hollow cores of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs). The capillary action occurs when the ratio of the average diameter of a molten Ag droplet to that of a MWCNT's inner core is below a critical value. With the systematic experiments on various size combinations of the Ag droplets and CNTs, we discover that the critical ratio value for absorption declines from 1.7 to 1.2 as the CNT's inner diameter decreases from 8 nm to 2.5 nm, implying that capillarity at the nanometer scale exhibits a size-dependent nature. This finding is important for understanding the capillarity at the nanoscale and for applying it to the fabrication of CNT composites. By continuous capillary absorption of molten Ag nanodroplets, a one-dimensional Ag nanowire with specific length can be made in the CNT and shown in this article.

Key word: capillary, carbon nanotube, silver, nanoparticle, nanodroplet, nanowire

# 目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
目錄.....	iii
圖目錄.....	v
表目錄.....	viii
第一章 簡介.....	1
1.1 毛細現象.....	1
1.1.1 吸收對象差異性.....	1
1.1.2 液滴的拉普拉斯力.....	4
1.2 奈米碳管.....	8
1.2.1 結構與性質.....	8
1.2.2 奈米碳管複合物及其應用.....	10
1.3 奈米碳管毛細管.....	15
1.3.1 碳管開口端製作方法.....	15
1.3.2 毛細吸收非濕潤液態金屬之理論計算與模擬.....	17
1.3.3 毛細作用釋出填充物之現象與條件.....	20
第二章 實驗方法與步驟.....	22
2.1 實驗流程.....	22
2.2 實驗儀器介紹.....	23
2.2.1 超高真空穿透式電子顯微鏡.....	23
2.2.2 超高真空電子束蒸發器.....	25
2.3 排列式奈米碳管試片準備與金探針製作.....	26
2.3.1 刀片狀電極製備.....	26

2.3.2 電泳法與奈米碳管之排列.....	27
2.3.3 金探針製備.....	28
2.4 奈米碳管毛細管與銀金屬粒子樣品之準備.....	29
2.4.1 多層奈米碳管不同內徑開口結構製作.....	29
2.4.2 奈米碳管上蒸鍍不同大小銀粒子.....	32
第三章 實驗結果與討論.....	35
3.1 毛細吸收現象與探討.....	35
3.2 實驗系統中其他相關效應排除.....	37
3.2.1 電致效應 (電致遷移、電致濕潤).....	38
3.2.2 熱效應 (熱梯度力、熱蒸發).....	41
3.2.3 擠壓效應.....	41
3.3 奈米碳管之毛細吸收尺寸效應.....	42
3.4 奈米碳管毛細吸收臨界條件.....	43
3.5 毛細吸收製作一維銀奈米線.....	47
3.6 反向毛細現象與探討.....	49
第四章 結論.....	51
參考文獻.....	52
研究著作.....	56

## 圖 目 錄

圖 1.1 (a)液體內液體分子受力的示意圖；(b)外力加壓於一張力表面時平衡狀態示意圖。.....	2
圖 1.2 (a-b)毛細管與管內液面濕潤與非濕潤狀態示意圖；(c)毛細管連接一有限體積液滴的示意圖；(d-e)毛細管中界面處濕潤與非濕潤狀態時靜力平衡示意圖。.....	3
圖 1.3 鐵氟龍與矽硼酸鹽玻璃毛細管對超疏水性基板上水液滴的吸收過程。.....	6
圖 1.4 鐵氟龍毛細管吸收不同大小水液滴結果分布圖。.....	7
圖 1.5 毛細力驅動金鍍合金在碳膜包圍的系統中移動之即時過程影像圖。.....	7
圖 1.6 (a)石墨稀平面不同取向；(b)三種單層奈米碳管結構。.....	10
圖 1.7 化學氣相沉積法製作的奈米碳管複合物。.....	11
圖 1.8 以化學方式填充氧化鎳及氧化鈷的奈米碳管複合物。.....	13
圖 1.9 奈米碳管複合物的相關應用。(a)液態鎳奈米溫度計；(b)碳管中鎳的高度對溫度的線性關係；(c)可調頻式奈米共振器；(d)記憶體或暫存器。.....	14
圖 1.10 五種製作奈米碳管開口結構的方法。.....	16
圖 1.11 (a)不吸收、半吸收與完全吸收三種幾何圖形示意圖；(b)發生完全毛細吸收的理論計算結果。.....	18
圖 1.12 透過理論計算不吸收、半吸收與全吸收這三種結果的條件分布圖。.....	19
圖 1.13 分子動力學模擬碳管毛細吸收融化鈮奈米粒子過程。.....	21
圖 1.14 銀奈米粒子從奈米碳管中排出的實驗與分子動力學模擬的過	

程。	21
圖 2.1 超高真空穿透式電子顯微鏡及電磁透鏡成像示意圖。	24
圖 2.2 奈米定位系統(金探針、壓電管與步進器)。	24
圖 2.3 超高真空電子束蒸發器。	25
圖 2.4 刀片狀電極製作。	26
圖 2.5 光學顯微鏡與電泳架構。	27
圖 2.6 電泳原理示意圖。	28
圖 2.7 金探針的穿透式電子顯微鏡照片。	29
圖 2.8 製作開口奈米碳管的過程。	31
圖 2.9 適用於實驗的開口奈米碳管結構選擇。	31
圖 2.10 利用有限元素法分析單壁、雙壁與三壁奈米碳管尺寸相關的 穩定結構。	32
圖 2.11 穿透式電子顯微鏡中即時觀察蒸鍍銀粒子的過程。	33
圖 2.12 奈米碳管上所分布不同尺寸的銀粒子。	33
圖 2.13 整個實驗系統架構的示意圖。	34
圖 3.1 毛細吸收發生過程與對應施加電流的記錄圖。	36
圖 3.2 以電視方式錄影毛細吸收過程。	37
圖 3.3 反向電流驅動毛細作用、連續毛細吸收銀液滴與發生吸收前後 的銀/碳界面觀察。	39
圖 3.4 銀奈米液滴受碳管開口端擠壓而形變。	42
圖 3.5 兩根不同尺寸開口碳管對同顆銀液滴吸收的過程。	43
圖 3.6 實驗所得發生毛細吸收的臨界尺寸條件分布圖。	46
圖 3.7 銀液滴所受淨壓力差對碳管內直徑所做的分布圖。	47
圖 3.8 長度 27.2 nm 的一維銀奈米線製作。	48

圖 3.9 長度 40 nm 的一維銀奈米線製作。..... 48

圖 3.10 (a)奈米碳管中融化的銀奈米線排出的過程；(b)已填充過的碳管開口處去接觸大小不同的銀奈米液滴可能呈現兩種結果的示意圖。..... 50

圖 3.11 因毛細作用而吸收或排出兩種結果的分布圖。..... 50





## 表 目 錄

表 3.1 毛細吸收發生時所通入的正反向電流及電流密度。.....	40
-----------------------------------	----



# 第一章 簡介

## 1.1 毛細現象

在探討毛細現象時，所考量最基本概念就是表面張力(surface tension)，液體透過表面張力作用進入毛細管這現象在上一個世紀，一直是一個很活躍的研究主題，而且這毛細現象在大自然界裡其實也是非常普遍且重要的，例如液體在植物導管中的傳輸、流體被多孔材料如粉末、土壤等等的吸收。以上這些種種情況來自於一個最基本的架構，就是非常細小的毛細管插入液體水槽的情況，其吸收的動態過程已經被深入研究且被完整了解。不過，當毛細管靠近去接觸液態物質時，若將原本的液體水槽用與毛細管徑大小相近的液體水滴來取代時，相對小作功的毛細現象物理行為讓人覺得相當地驚人。在一些研究結果中發現，除了知道所使用毛細管的直徑是會造成不同物質被毛細作用吸收的結果外，還發現了吸收物也就是液滴的尺寸也可以影響毛細吸收結果，還能控制事先填充入毛細管內液體的凹凸面(meniscus)移動的方向，和影響毛細作用吸入的速度<sup>[1]</sup>。這些工作在幾百微米尺度下使用管道和液滴來完成，同時也反映出在微流體領域的興趣與可能的應用。觀察到的這些現象能夠被解釋為液滴的拉普拉斯力(Laplace pressure)的貢獻，同樣的現象也在奈米尺度下被觀察到，像是吸收物為非濕潤金屬液滴與身為最小毛細管之一的奈米碳管，兩者的搭配也已經有理論計算與分子動力學模擬的結果出現<sup>[2]</sup>。

### 1.1.1 吸收對象差異性

在一般情況下，考慮一個無限大的氣體與液體的界面如圖 1.1(a)所示，液體內部分子間作用力會互相抵消，而在靠近液面處液體分子會剩餘一朝向液體內方向的張力，會使得此界面呈現平坦狀。當這個具有張力的表面受到一外力時，液面會彎曲而產生一個相反於外力方向的正向力來抵抗，最後會達成如圖 1.1(b)的平衡狀態。根據楊-拉普拉斯方程式(Young-Laplace equation)：

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right) \quad (1)$$

式中的  $R_x$  與  $R_y$  為彎曲面的曲率半徑， $\gamma$  為表面張力(surface tension)。可以從液面彎曲的程度來得知所受的壓力，故可知道  $\Delta P$  此值為彎曲液面兩側的壓力差大小。若液體為一球形狀，則  $R_x = R_y = R_d$ ，故可得知液滴內外壓力差  $\Delta P$  大小為  $2\gamma/R_d$ 。

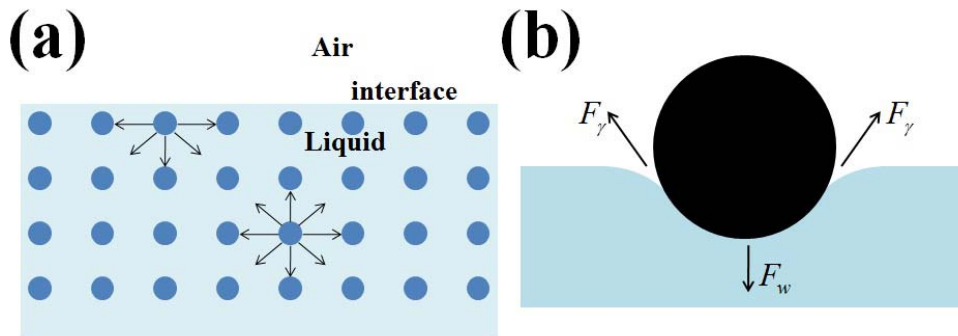


圖 1.1 (a)在液體內液體分子受力的示意圖；(b)外力施加於一個張力的表面時，表面張力與重力平衡時示意圖。

在一個有曲率的液體界面，表面張力造成一個拉普拉斯力<sup>[3]</sup>跨越此界面，這個已經被完整了解的現象證實為一般常見的毛細作用吸收的原因，當圓柱型毛細管的前端靠近液體水槽上液態與空氣界面處時，一個液體界面情況在毛細管中形成了。假如流體對毛細管呈現濕潤(wetting)狀態，流體與管子內層的接觸角就會小於九十度，管內液體凹形的液面就會發生，如圖 1.2(a)中所示，在凹面的液體面那端的壓力是小於大氣壓力，橫跨彎曲界面的壓力差透過楊-拉普拉斯方程式可得到

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta_c}{R_t} \quad (2)$$

式中  $\gamma$  為表面張力， $\theta_c$  為管中液面與管壁的液固接觸角， $R_t$  為毛細管的半徑。此壓力差驅使液體進入毛細管中，凹面的移動在當一個相同大小且方向相反的力施壓上去時會停止，此相反力譬如說是重力。當液體的接觸角大於九十度時，會形成如圖 1.2(b)中的凸面曲率的液面，壓力差的方向相反了就會幫助流體從毛細管中排出。圖 1.2(d)和(e)為管內液面與管壁相交處的固液氣三相界面放大圖，在三相

相交處平衡則合力為零，且作用力正比於表面張力，故可得到楊氏方程式(Young's equation)如下所示：

$$\gamma_{gl} \cos \theta_c = \gamma_{gs} - \gamma_{sl} \quad (3)$$

式中  $\gamma_{gl}$  為氣液界面的表面張力， $\gamma_{gs}$  為氣固界面的表面張力， $\gamma_{sl}$  為固液界面的表面張力以及  $\theta_c$  為管中液面與管壁的液固接觸角。此式可以用來描述界面的情況。

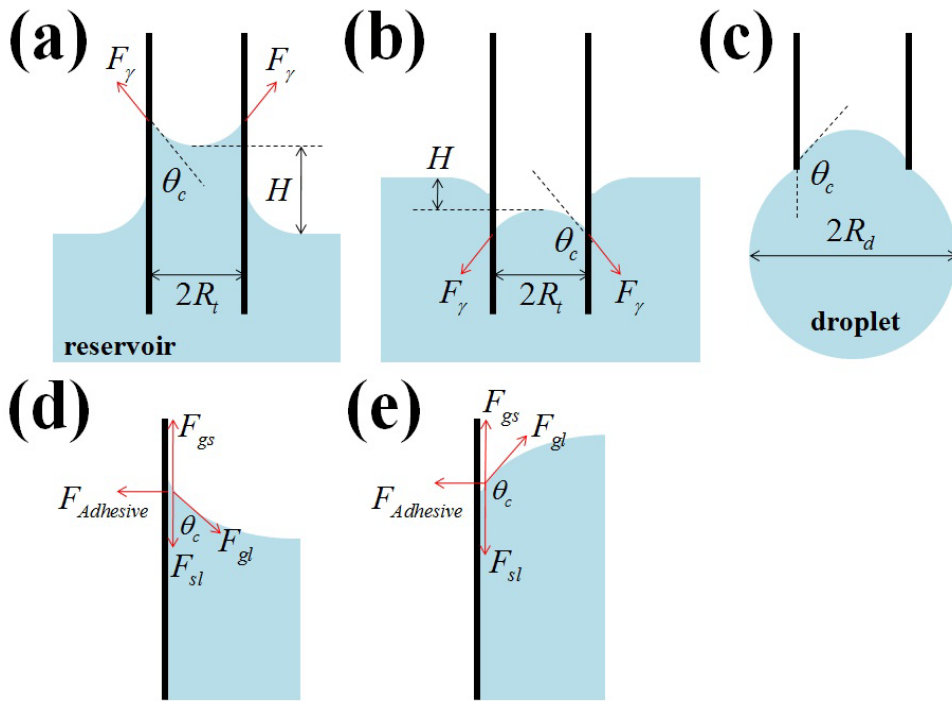


圖 1.2 (a-b)毛細管接觸液體水槽時，毛細管與管內液面的界面濕潤與非濕潤示意圖；(c)毛細管接觸有限體積液滴的示意圖；(d-e)在毛細管中界面濕潤狀態與非濕潤情況時靜力平衡示意圖。

以上所考慮的是一般巨觀情形，毛細管所接觸的是一巨大液體水槽，而當毛細管所接觸的是一個與毛細管管徑大小相近的液態水滴時，如圖 1.2(c)所示，圖中的液滴具有有限的體積，而不是相對毛細管為無限大的水槽時，就需要另外考慮到球型液滴半徑為  $R_d$  的的拉普拉斯力，透過楊-拉普拉斯方程式可知其大小為  $2\gamma/R_d$ ，此力的考量是由於吸收對象大小的不同所造成的。考慮這個因子進去，毛細吸收的動力學可以用下面的方程式來完整描述：

$$\rho \frac{d}{dt} \left( h \frac{dh}{dt} \right) + \frac{8\eta}{R_t^2} h \frac{dh}{dt} = \frac{2\gamma \cos \theta_c}{R_t} - \rho gh + \frac{2\gamma}{R_d} \quad (4)$$

此處， $h$  為管中流體的高度， $\rho$  是流體的密度(density)， $\eta$  是流體的絕對黏性(absolute viscosity)， $t$  是時間，以及  $g$  是重力加速度。方程式(4)中所包含的項，由左至右分為別流體慣性(fluid inertia)、黏性阻力(viscous drag)、毛細作用力(capillary force)、重力(gravity)以及液滴內的拉普拉斯力(Laplace pressure)。其中拉普拉斯力這項效應是最先被Marmur<sup>[4]</sup>然後是Schebarchov和Hendy<sup>[2]</sup>所辨識出來。當 $r$ 趨近於無限大且黏性項支配時，就是有名的Lucas-Washburn定律。當慣性項為支配項的時候，就是Bosanquet結果。

考慮方程式(4)的 $R_d$ 為有限值的話，一旦方程式右邊的項總合為正，則 $dh/dt$ 將是正值，會導致液面的界面往管中移動，重力的效應會稍微影響到接觸時管外液滴的形狀與動力學過程，但不是很重要的造成吸收的因素。

### 1.1.2 液滴的拉普拉斯力

液滴所存在的拉普拉斯力效應是最先被Marmur<sup>[4]</sup>所提出來，說明了即使是接觸角大於 $90^\circ$ 的情況下仍會發生毛細吸收的情況，最主要的原因是和液滴大小有關，只需要液滴半徑小於一個特定值 $R_c$ 就能發生吸收；而且隨著接觸角越大，毛細管所接觸是小液滴或是無限大水槽，兩者造成結果差別就會更大；在文獻中另有提到，在忽略重力影響的考量下，最大可發生毛細吸收的液滴半徑可推導得出如下式：

$$R_{\max} = R_c = \frac{-r}{\cos \theta_c} \quad (5)$$

式中 $R_c$ 為平衡時(管外液滴拉普拉斯力與管內液面造成的壓力差相等時)的毛細管外的液滴半徑， $r$ 為毛細管半徑， $\theta_c$ 為管內液面與管壁的液固接觸角。此式更明確的說明了接觸角與液滴及毛細管管徑間的相互關係。欲考慮系統中重力與表面張力何者為主要支配力，可以參考一個邦德數(Bond number, 符號為 $B_o$ )數值，定義如下：

$$B_o \equiv \frac{\rho g L^2}{\gamma} \quad (6)$$

式中 $\rho$ 是流體的密度， $g$ 是重力加速度， $L$ 為特徵長度，以及 $\gamma$ 為表面張力。當此

$B_o \leq 10^{-3}$  時，則重力的效應可以忽略不考慮。

在實驗系統中，架構必須先透過設計來忽略掉液滴與支撐基板間的交互作用，再來探討毛細管與液滴間的毛細作用結果。圖 1.3 中實驗的設計是利用垂直的鐵氟龍(polytetrafluoroethane, PTFE)毛細管<sup>[1]</sup>和硼矽酸鹽(borosilicate)玻璃毛細管<sup>[5]</sup>的開口端來與水滴做接觸，液滴本身是放置在超疏水性的基板上，透過此架構來模擬出非濕潤的液滴而使液滴呈現出近似球狀。以鐵氟龍毛細管來說，透過水滴對鐵氟龍毛細管的界面也是非濕潤的特性，來證實足夠小的液滴能夠自發性因液滴的拉普拉斯力驅動幫助下進入毛細管內部，如圖 1.3(a)所示的動態過程。在文獻中有定義一個臨界液滴半徑  $R_{max}$  與式(5)意義相同，同樣說明了低於此值則會導致吸收發生，而高於此臨界值則流體會排出至毛細管外，在實驗中所用管的內半徑為 0.15 mm，而水滴的半徑範圍是從 0.06 ~ 1.97 mm，透過不同的毛細管與水滴大小的搭配，可得到圖 1.4 的結果分布圖。圖 1.4(a)的縱座標  $\Delta h'$  為實驗前與後毛細管內水位移動後的高度差，橫坐標為近似球型水滴的平均半徑  $r_{aveg}$ ， $h_o'$  為實驗前毛細管內存在的水的起始高度。可以看到框框的左邊的點的大部分  $\Delta h'$  都為正值(毛細吸收造成液面高度變高)，而右邊的點大部分都為負值(排出造成液面降低)，另外還可以得知是否會發生毛細吸收與  $h_o'$  起始高度並沒有多大的關係。在圖 1.4(a)中個框框處裡存在一個邊界，將框框放大可以得到圖 1.4(b)，可以觀察到  $R_{max}$  此臨界值確實存在，範圍在 0.43~0.5 之間。利用定義的式(5)，可以得到實驗中對應的水與鐵氟龍毛細管的液固界面接觸角為  $107.8^\circ \sim 110.6^\circ$ ，與其他文獻中此兩物質界面的接觸角的值相近，此結果確實顯示了即使在非濕潤的情況下，只有當液滴尺寸小於某臨界值時，液滴的拉普拉斯力足夠大到能讓毛細作用吸收的結果發生。圖 1.3(b)為內徑 0.10 mm 的硼矽酸鹽玻璃毛細管接觸一大水滴，並沒有任何流體被吸入的情況發生；反之，當毛細管接觸一小水滴時，液滴瞬間吸入至毛細管內部，也反映出液滴尺寸造成的明顯差別。

在更小尺度的奈米系統中也有看到類似的結果，圖 1.5 為金奈米粒子(Au nanoparticle)連接著鍺奈米線(Ge nanowire)的穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)影像<sup>[6]</sup>，在有碳源存在的環境裡透過電子束照射及溫度條件控制下，可製作金鍺物質外層有碳層包覆住的結構，來形成一個封閉的系統，

隨著溫度提高至  $346^\circ$ ，金和鍺開始共融形成金/鍺合金而使體積膨脹 45%，此結構類似毛細管連接一液滴，金/鍺合金開始因毛細作用擴散至原本為鍺奈米線的區域，而在原來球型的金奈米粒子區域開始再結晶出鍺來，從液態金鍺合金  $\text{AuGe}_{(l)}$  表面張力為  $0.82 \text{ J/m}^2$ ，可以計算出在此系統中毛細作用造成的淨力約為 11MPa。

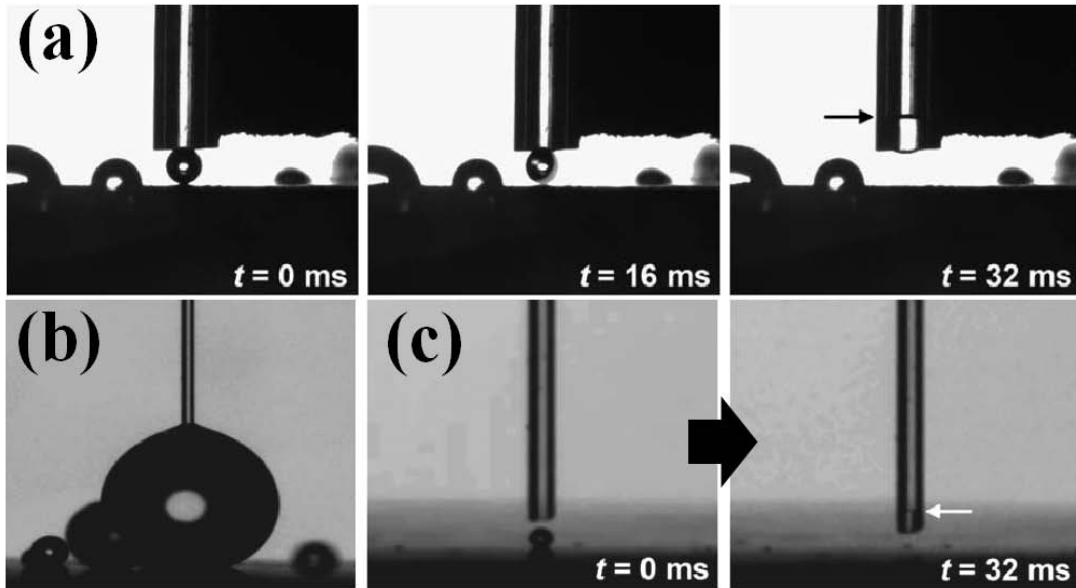


圖 1.3 (a)一根非濕潤PTFE毛細管(內外直徑分別為 0.31 mm及 0.76 mm)與一顆在超疏水性表面上的去離子液滴水接觸後，透過光學攝錄機即時觀察到吸收的動態過程<sup>[1,5]</sup>；使用更細小的毛細管(內外徑分別為 0.10 mm及 0.11 mm)去接觸(b)大水滴而沒有任何流體吸收的情況發生；(c)小水滴則會瞬間吸入毛細管中。

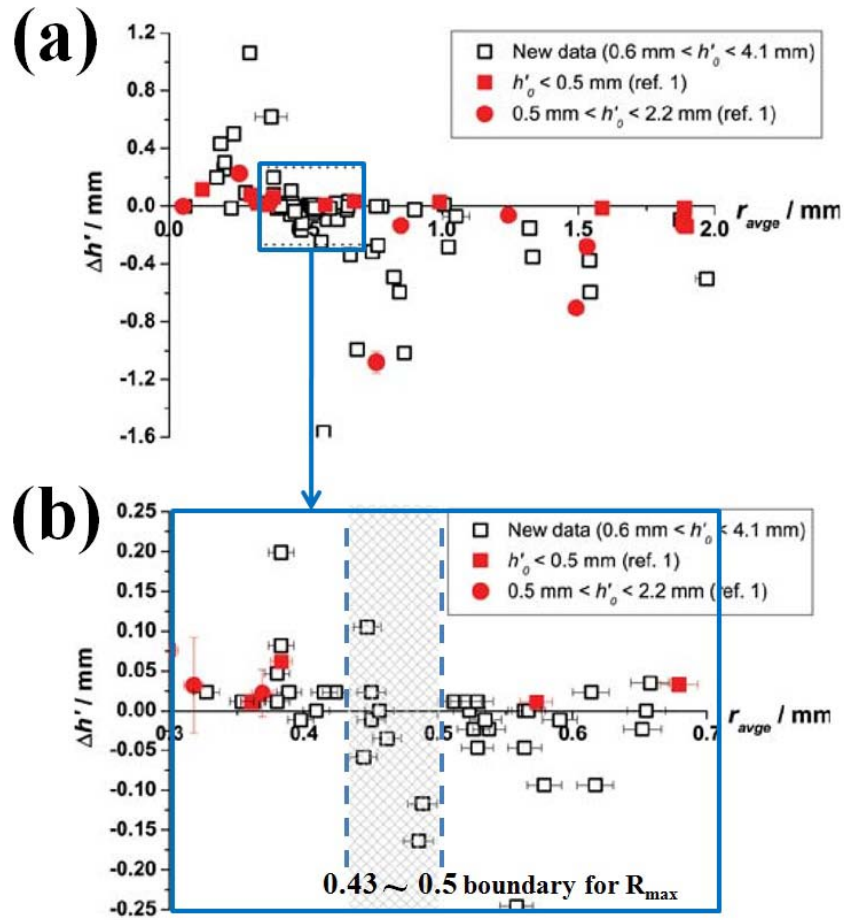


圖 1.4 半徑 0.15 mm 的鐵氟龍毛細管吸收半徑 0.06 ~ 1.97 mm 的水液滴所得的管內液面高度變化量分布圖<sup>[1]</sup>。

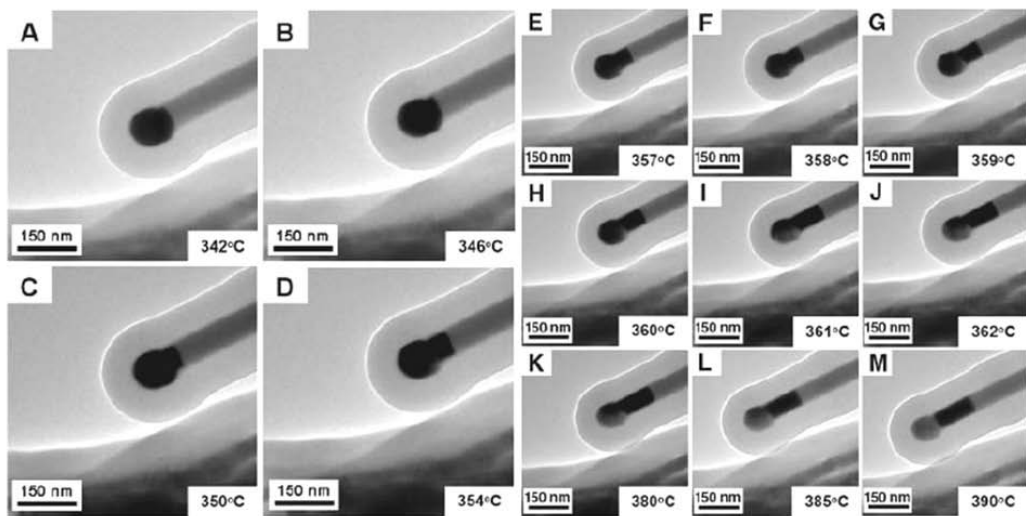


圖 1.5 金奈米粒子連結鍺線並且被碳層包覆著，隨著溫度的增加金/鍺合金往鍺奈米線部分移動，而鍺重新在結晶於金奈米粒子的原位置<sup>[6]</sup>。



## 1.2 奈米碳管

奈米碳管(carbon nanotube, CNT)在 1991 年被正式發現<sup>[7]</sup>之前，就已經被一些研究人員看到甚至可能被製造出來了，但由於當時人類科學知識的限制，特別是對奈米科技和富勒稀還不是很了解，因此並不知道奈米碳管是碳的一種新的重要型態。奈米碳管的正式發現是屬於日本電器公司(NEC, Nippon Electric Company)的飯島(S. Iijima)博士，由於他的發現才真正引發了奈米碳管的研究熱潮，引領這十幾年來奈米碳管科學與技術的飛速發展。

### 1.2.1 結構與性質

奈米碳管中每個碳原子和相鄰的三個碳原子相連，形成六角型網格結構，因此奈米碳管中的碳原子以 $sp^2$ 混成為主，但因為奈米碳管中六角型網格結構會產生一定程度的彎曲，形成空間拓撲結構，其中可形成一定比例的 $sp^3$ 混成鍵<sup>[8]</sup>。直徑較小的單壁奈米碳管，曲率(curvature)較大，因此 $sp^3$ 混成的比例也大。奈米碳管發生形變時，同樣會造成 $sp^2$ 和 $sp^3$ 混成的比例改變。單壁奈米碳管(single-wall carbon nanotube, SWCNT)可以看成是石墨烯平面映射到圓柱體上，映射過程中保持石墨烯片層中每個六邊形皆完整不變，如圖 1.6(a)中依照選取的不同取向(orientation)可將組合後的奈米碳管結構分成扶手椅型(armchair)、鋸齒型(zigzag)和螺旋(helix)型三種，各為圖 1.6(b)中的A、B和C的結構示意圖。鋸齒型和扶手椅型單壁奈米碳管其六邊形網格和碳管軸向的夾角分別為  $0^\circ$  或者  $30^\circ$ ，不產生螺旋，所以沒有手性(chiral)，在  $0^\circ$  與  $30^\circ$  之間其他角度的單壁奈米碳管，其網格有螺旋性，可根據手性把它們分為左螺旋或右螺旋兩種。至於多壁奈米碳管(multi-wall carbon nanotube, MWCNT)為包含兩層以上石墨烯片層的同心圓柱結構，片層間距離為 0.34~0.40nm。

奈米碳管因為可以看成是石墨烯(graphene)捲成的圓筒，因此它也同樣有石墨本身優良的本徵特性(intrinsic characteristics)，像是耐熱、耐腐蝕、耐熱衝擊、熱和電的良導體、高溫強度高及生物相容性(bio-compatible)等等一系列綜合性能。像是其導熱係數(thermal conductivity)根據估算，長度大於 10 nm 奈米碳管的導熱係數約

大於  $2800\text{W/m}\cdot\text{K}^{[9]}$ ，幾乎與鑽石(diamond)或藍寶石(sapphire)有相同的導熱能力。理論預測顯示室溫下甚至可到達  $6000\text{W/m}\cdot\text{K}$ 。石墨(graphite)單晶本身具有高度各向異性(anisotropy)，c軸方向(層間)熱膨脹係數(thermal expansion coefficient)較大，而a軸方向很小甚至在常溫為負值<sup>[10]</sup>，所以奈米碳管因其幾何形狀的限制，垂直於管軸的膨脹也幾乎為零。另外，奈米碳管也和石墨基面類有類似的化學惰性，像是微電子元件中的金屬線在大約六百到一千度左右就會融化，但是碳管在真空中時低於兩千八百度以及大氣中小於七百五十度都可以穩定存在。還有除了奈米碳管本身表面存在的大量拓樸學缺陷(topological defect)之外，碳管的端部也因有五邊形缺陷引起的維度彎曲，讓反應活性增加，利用此特性可以經由適當的氧化反應讓奈米碳管開口。奈米碳管由於管壁的彎曲，讓電荷在碳管中的傳輸比石墨還快。拿奈米碳管來當作化學反應中作為電極時，就會出現更大的電荷傳遞速率<sup>[11]</sup>。總之，奈米碳管的尺度、結構和拓樸學等因素和本身碳原子組成相的結合賦予了非常獨特且有廣闊應用的性能，最為突出的特性可歸納為以下三點：

- (1) 奈米尺度形成的細微結構：因為奈米碳管的直徑必在奈米級(單壁奈米碳管直徑在  $0.4\sim 2\text{nm}$ ，而多壁奈米碳管最大不超過  $50\text{nm}$ )，但長度可達數微米至數毫米，具有非常大的長度直徑比，是準一維的量子線。另外，奈米碳管因為具有中空管的結構，在這結構中有很強的毛細管力(capillary)，能夠用來吸附其他原子或分子。
- (2) 奈米結構造成的特殊電學性質：最特別的是管的能隙(bandgap)隨螺旋結構或直徑變化；電子在管中形成的無散射彈道(ballistic)來傳輸<sup>[12]</sup>；電阻振幅隨磁場變化的阿哈洛夫-伯姆效應(Aharonov-Bohm effect, AB effect)<sup>[13]</sup>以及吸附氣體對能帶結構的影響<sup>[14]</sup>。
- (3) 碳鍵構築的超強力學性能：奈米碳管的網格與石墨烯一樣，由最強鍵結之一的C=C共價鍵(covalent bond)所組成，因此奈米碳管已經是已知最結實且剛度最高的材料之一，能承受大於40%的張力應變(tensile strain)而不會有脆性、塑性變形或鍵斷裂行為出現。

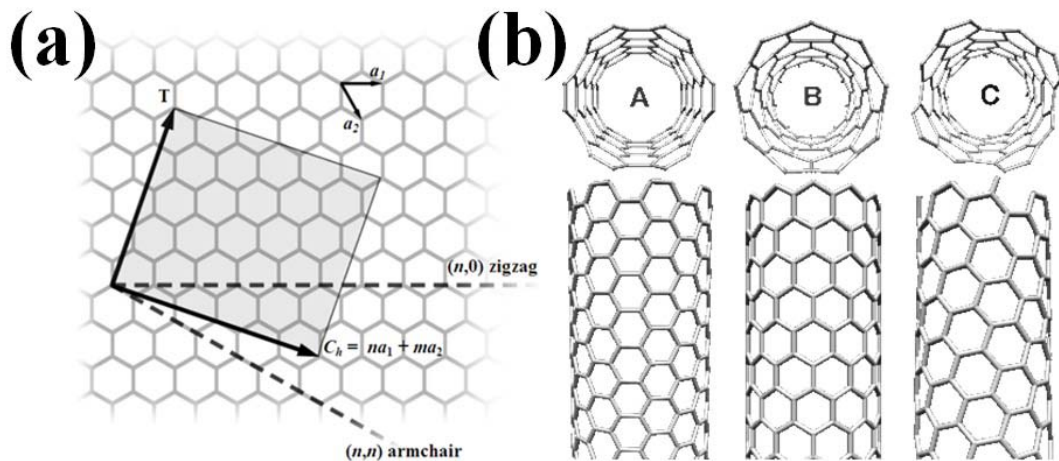


圖 1.6 (a)單層石墨稀不同取向；(b)三種(A：扶手椅型；B：鋸齒型；C：螺旋型) 奈米碳管結構示意圖。

### 1.2.2 奈米碳管複合物及其應用

奈米碳管最為重要的結構特點，就是具有奈米尺度的一維中空管，奈米碳管中空管的填充就是利用奈米空間進行奈米尺度下的反應，是用來形成各種奈米級複合物、構築奈米元件和製造一維奈米導線的有效手段。奈米級複合物的生成可以透過以下幾種方法來實現：

- (1) 在一定的條件下，某些金屬化合物在奈米碳管的製造過程中自發地充填進入奈米碳管中空腔體內<sup>[15-19]</sup>；
- (2) 物理填充即是先對奈米碳管進行開口動作之後，再接著透過毛細作用來填充需要的物質<sup>[20-21]</sup>；
- (3) 化學填充則是採用碳管開口與填充兩步驟同步進行的方式<sup>[20,22]</sup>。

目前製作多壁奈米碳管較成熟的方法主要有電弧法(arc method)和催化化學氣相沉積法 (catalytic chemical vapor deposition) 或稱催化熱解法(catalytic pyrolysis)。電弧法是在 3000 °C ~ 4000 °C 的高溫下，使固體碳源蒸發並重新進行結構排列，來生產出多壁奈米碳管。催化化學氣相沉積法則是用容易分解的有機物當作碳源，在 500 °C ~ 1200 °C 溫度範圍內在過渡金屬(transition metal)元素當催化劑的作用下，使碳源分解產生碳原子，催化劑一般使用過渡金屬鐵、鈷、鎳或其組合，有時也會用稀土(rare earth)族金屬元素或化合物，而此化學氣相沉積法則是被認為最有可能實現大量製造多壁奈米碳管的方法。不過，因為催化化學氣相沉積法需要

有催化劑(或稱觸媒)，所以常常在成長碳管的過程中，同時有機會成長出被奈米碳管包覆住催化劑的結構出來，形成奈米碳管複合物。下圖 1.7(a)與(b)分別為透過化學氣相沉積法製作的填充鐵及鎳的奈米碳管的高解析TEM影像圖<sup>[16]</sup>；而圖 1.7(c)與(d)也是同樣利用化學氣相沉積法來製作多壁奈米碳管，因成長機制不同而造成的結構有兩種：(1)管中完全填充銅物質或全中空以及(2)全中空但是碳管某一端有連結大的金屬銅奈米粒子<sup>[17]</sup>，成長的機制分別為根部成長(the root growth)及頂端成長(the tip growth)。在很多經由化學氣相沉積法成長碳管的文獻中，常常觀察到很多金屬觸媒被自發性包覆在碳管內部，特別之處在於觸媒與碳管的界面大都為非濕潤情況，在文獻中也把這些發生填充的原因都歸因於毛細作用力上<sup>[23-26]</sup>。

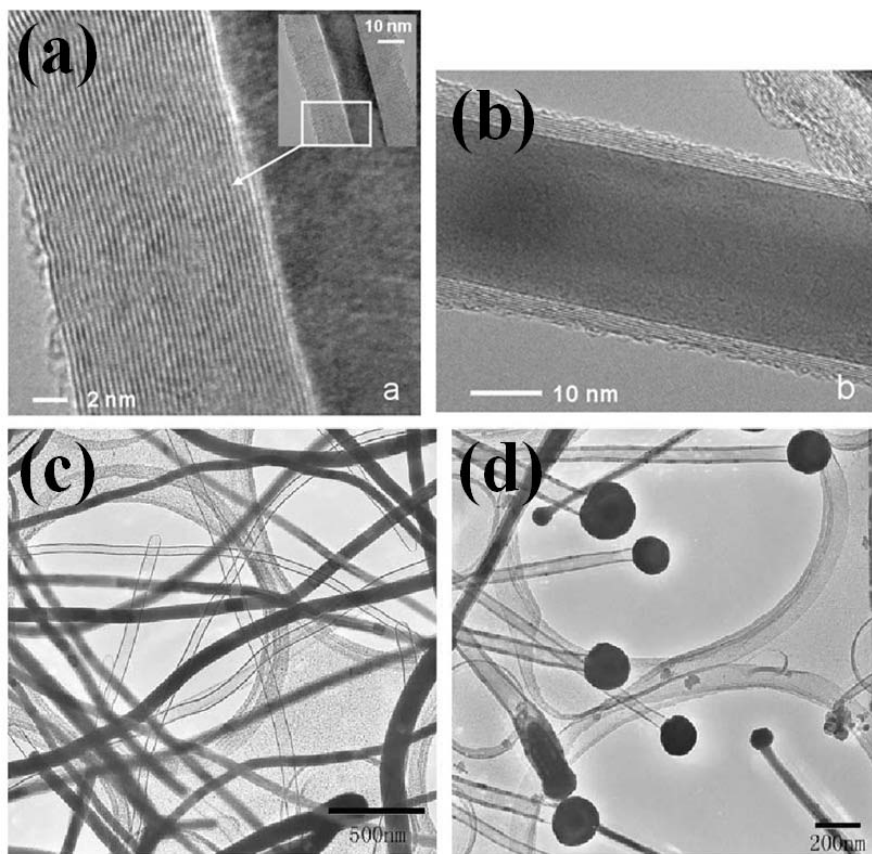


圖 1.7 (a)填充鐵的奈米碳管的高解析穿透式電子顯微鏡的影像圖<sup>[16]</sup>；(b)填充鎳的奈米碳管的影像圖<sup>[16]</sup>；(c)化學氣相沉積法下因為根部成長機制成長的銅填充奈米碳管結構<sup>[17]</sup>；(d)頂端成長機制成長的結構影像圖<sup>[17]</sup>。

對於物理填充來說，碳表面先被濕潤和發生毛細作用這兩者是液體填充進入奈米碳管中空管的基礎條件。而發生毛細作用的前提是液體包括熔融金屬化合物，以及奈米碳管的內表面張力要足夠大到使得濕潤作用發生，液固接觸角與表面張力之間的關係是如下式(7)所示，而液氣界面上的壓力差如式(2)的關係，濕潤現象發生即液固接觸角應該小於九十度。

$$\cos \theta_c = \frac{\gamma_{gs} - \gamma_{sl}}{\gamma} \quad (7)$$

式中， $\theta_c$  為固液接觸角， $\gamma_{gs}$  為固體的表面張力， $\gamma_{sl}$  為固液表面的表面張力， $\gamma$  為液體的表面張力。根據式(2)和(7)，填充物質的固液表面張力越小，越容易因為毛細作用而被填充進奈米碳管中空腔內。基於此理由，所以早期認為可以填充進入奈米碳管中空管物質的表面張力只要求低於  $100\sim 200 \text{ mN m}^{-1}$ <sup>[27]</sup>。所以對於一般的奈米碳管來說，可填充物質主要有：水、乙醇、酸、低表面張力氧化物(氧化鉛、五氧化二釩等等)和一些低熔點物質(硫S、銻Cs、銣Rb、硒Se等等)；而且填充物表面張力越小越容易填充，譬如硒比銻更容易進入碳管內部；另外，毛細作用與碳管內管徑也有關係，譬如表面張力小的釩鹽、鈷鹽和鉛鹽甚至可以毛細吸收進入  $1\sim 2 \text{ nm}$  的中空管內，但毛細作用只能讓表面張力稍大的硝酸銀只能進入內徑大於  $4 \text{ nm}$  的管中<sup>[27]</sup>。

對於不能用毛細作用填充的高表面張力物質，化學填充的方式較為適合，化學填充法有分為濕法填充法<sup>[22]</sup>和乾法熔融填充法<sup>[27]</sup>。濕式填充是將奈米碳管與溶解有硝酸鹽的硝酸溶液反應，在開口的同時硝酸鹽會進入到奈米碳管中空管中；而乾式熔融填充法則是將金屬化合物與碳米碳管在氧氣環境或空氣中共熱來形成填充複合物。譬如將懸浮的  $0.4 \text{ g}$  的封閉結構的奈米碳管放置在包含  $1 \text{ g}$  硝酸鎳的  $20 \text{ g}$  硝酸溶液中，經過油泡、曬乾、退火等等處理後，在高解析度電子顯微鏡底下可以看到將近  $80\%$  為開口碳管，而有  $60\sim 70\%$  的碳管內部已填充了氧化鎳，如圖 1.8(a)與(b)所見，箭頭為硝酸腐蝕碳管的位置，透過此開口將鎳的物質填充進去<sup>[22]</sup>。同樣的方法也可以來製作包含氧化鈾填充物的奈米碳管複合物，如圖 1.8(c)所示<sup>[22]</sup>。

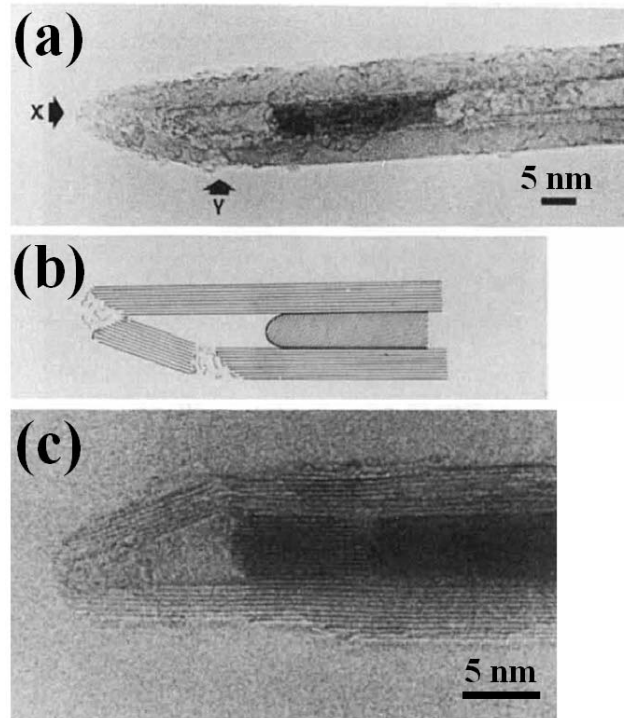


圖 1.8 (a)化學填充方式同時將奈米碳管開口(箭頭指示處)且同時造成氧化鎳填充物在奈米碳管內;(b)為圖(a)結構示意圖;(c)化學填充法製作的氧化鈰填充碳管複合物<sup>[22]</sup>。

奈米碳管其本身就有很好的力學、電學、熱學等等良好特性，若是透過填充各種不同材料來結合形成複合物的話，便可以製作出更多功能性的元件，像是導電的奈米電纜線(填充銅或銀<sup>[17]</sup>)、奈米磁鐵(填充鐵、鈷或鎳<sup>[16,28]</sup>)、融化物或分子的奈米管道、奈米轉換器<sup>[29]</sup>或是奈米溫度計<sup>[30]</sup>等等。此外，用來包覆材料的奈米碳管同時也提供了外圍保護的功能。圖 1.9(a)為液態鎔(Ga)存在奈米碳管內結構的溫度計，因為鎔本身為液態的範圍在  $29.78^{\circ}\text{C} \sim 2403^{\circ}\text{C}$ ，且具有在高溫下有蒸氣壓小的特性，所以非常適合來當作奈米溫度計，從圖 1.9(b)可以看出隨溫度變化在範圍  $50^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$  之間，鎔在碳管中液面的位置與溫度是呈現線性的關係<sup>[30]</sup>。圖 1.9(c)則是可調頻式奈米共振器，碳管內的銦(In)奈米粒子的移動透過電致遷移效應來達成，利用銦奈米粒子在碳管內不同位置而造成共振頻率的改變<sup>[31]</sup>。圖 1.9(d)則是透過鐵(Fe)奈米粒子在碳管內不同位置的移動對應了電阻的變化，電阻的高低對應著邏輯元件的 1 與 0，因此可以當記憶體或暫存器功能使用<sup>[32]</sup>。奈米碳管填充不同材料製成的功能性複合物已經有相當數量的研究成果發表出來了，如果能對填充碳管的各種方法更了解其細節，必能對奈米碳管複合物的發展有更大的益處。

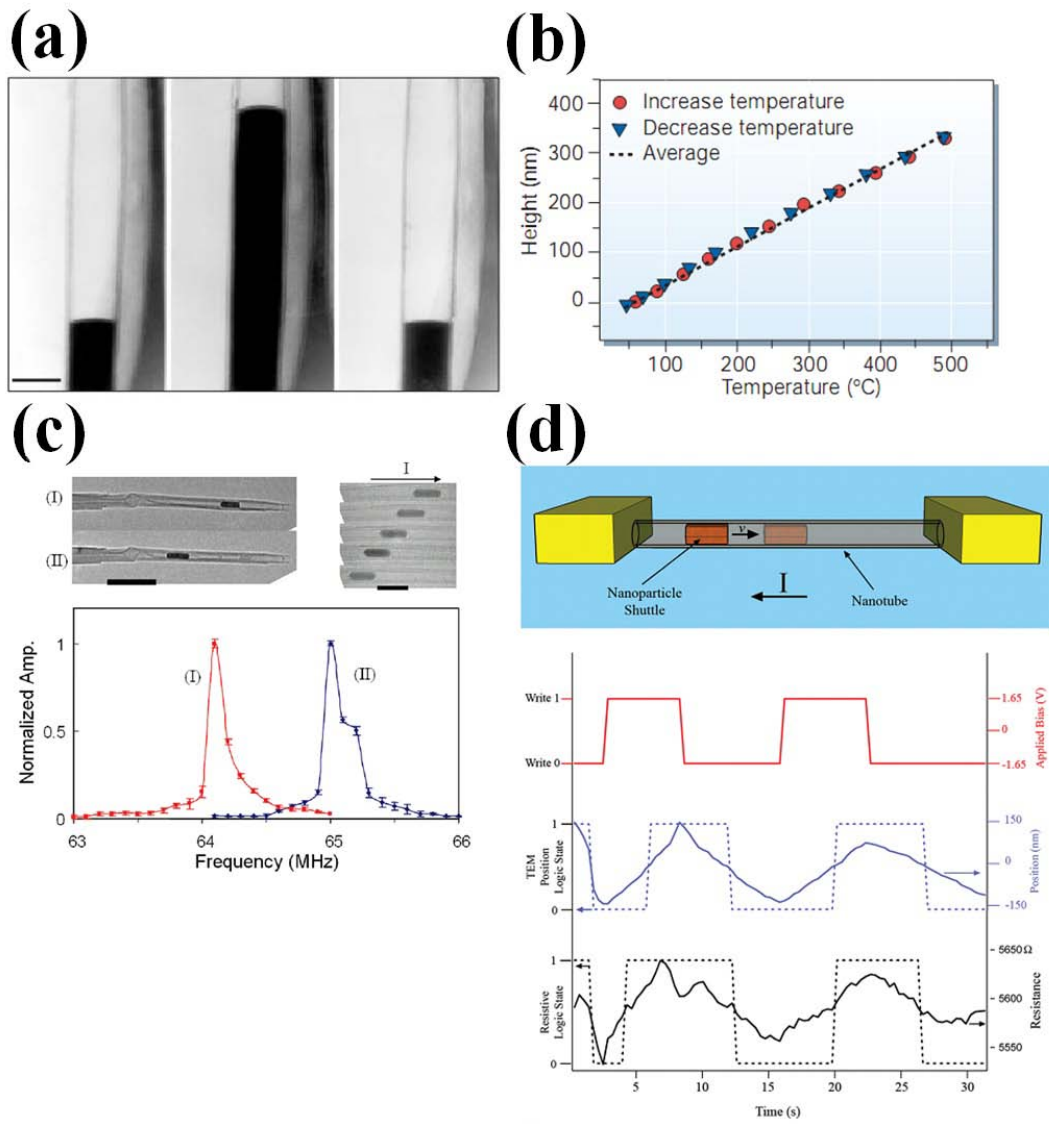


圖 1.9 (a)液態鎔在奈米碳管內的溫度計結構<sup>[30]</sup>；(b)管中液態鎔位置與溫度的線性關係圖<sup>[30]</sup>；(c)透過電致遷移效應移動碳管內的金屬銅粒子，改變銅粒子位置後能使共振頻率改變的可調頻式共振器<sup>[31]</sup>；(d)利用碳管內鐵奈米粒子不同位置對應的高低電阻變化，具有記憶體或暫存器功能的奈米碳管複合物<sup>[32]</sup>。

## 1.3 奈米碳管毛細管

在奈米的維度中，因為奈米碳管本身具有很大的長度與直徑比以及其特殊的中空管結構，這特點是使它適合來擔當奈米級毛細管的不二人選之一。

### 1.3.1 碳管開口端製作方法

一般來說，大部分製作出來的單層或多層奈米碳管的兩端結構皆為封閉結構，欲讓奈米碳管當成毛細管之前，首要的工作必須是將奈米碳管的其中一端打開，目前為止，從文獻中歸納出來讓奈米碳管開口的方法有五種：

(1) 化學方法(Chemical method)<sup>[20,22]</sup>，此法主要是利用化學溶液來選擇性腐蝕碳管具有高曲率(有較高活性)的部位，譬如尖端如圖 1.10(a)中的箭頭所示，此法因能夠針對碳管的特定部分來破壞結構，故為一種較能夠控制的方法。

(2) 通氧氣來開口碳管(Opening CNTs with oxygen)<sup>[20,33,34]</sup>，在通氧或是在空氣環境下，透過加熱至大約 700 °C 來無選擇性破壞奈米碳管各處，因此在過程後常會看到破損的碳管如圖 1.10(b)，亦常常有破殘餘在碳管尖端。為了清理這些破殘餘物，將之再放置於真空中加熱至 2000 °C ~ 2100 °C 範圍內，如此可讓殘餘碳膜被石墨化或是懸空的鍵結可被移除掉。但是因為氧氣的無選擇性破壞並非只會打開碳管尖端處部分的結構，因此不容易用此法製作想要的結構。

(3) 電流驅使蒸發(Electrically driven vaporization)<sup>[35]</sup>，如圖 1.10(c)中上兩張圖所示，具有竹子(bamboo)結構的碳管事先被抽出並固定在下方鎢探針上，再將鎢探針上的奈米碳管閉口端慢慢靠近另一端電極，如 1.10(c)中下兩張圖所示，施以高壓約 4 V 去輕輕接觸上方電極而形成一個電流迴路時，約產生 50 uA 大小的電流會流通過接觸點而造成高溫使碳管蒸發，故可以製作碳管的開口結構。

(4) 場發射碳管(Field emitting CNTs)<sup>[36,37]</sup>，透過在碳管與遠處另一端電極間施加一高壓，會從碳管結構上原有缺陷處開始場發射，同時在高壓的幫助下將碳管破層扯出來造成開口結構，重複這些步驟可以慢慢修整開口端形狀，如圖 1.10(d)中所示。若原先碳管上的結構完好無缺陷的話，則會在場發射時從碳管上溫度最高的地方開始破壞碳管，慢慢將碳管從此處斷開也會得到開口結構的奈米碳管。



(5) TEM下即時操控來修整碳管 (In situ tailoring of CNTs in TEM)<sup>[38]</sup>，圖 1.10(e)中左邊第一二張為奈米碳管跨接兩電極後，通以大電壓電流來燒斷碳管；而圖 1.10(e)最右邊張則為放大後所觀察到望遠鏡(telescope)結構。透過加裝在TEM內的可移動式金探針精準地接觸碳管望遠鏡結構中的內碳管，施以不破壞碳管結構的電壓大小，只要金探針與內碳管的靜電力大於內外碳管間的凡德瓦耳力(van der Waals force)時，就能夠將碳管的內管拉出，此時剩餘的碳管就是我們所需要的開口碳管了，如圖 1.10(f)所看到的過程。此方法只要能精準操控金探針與想要抽出的碳管內碳管來接觸，還可以精準地製作特定直徑開口的奈米碳管毛細管。

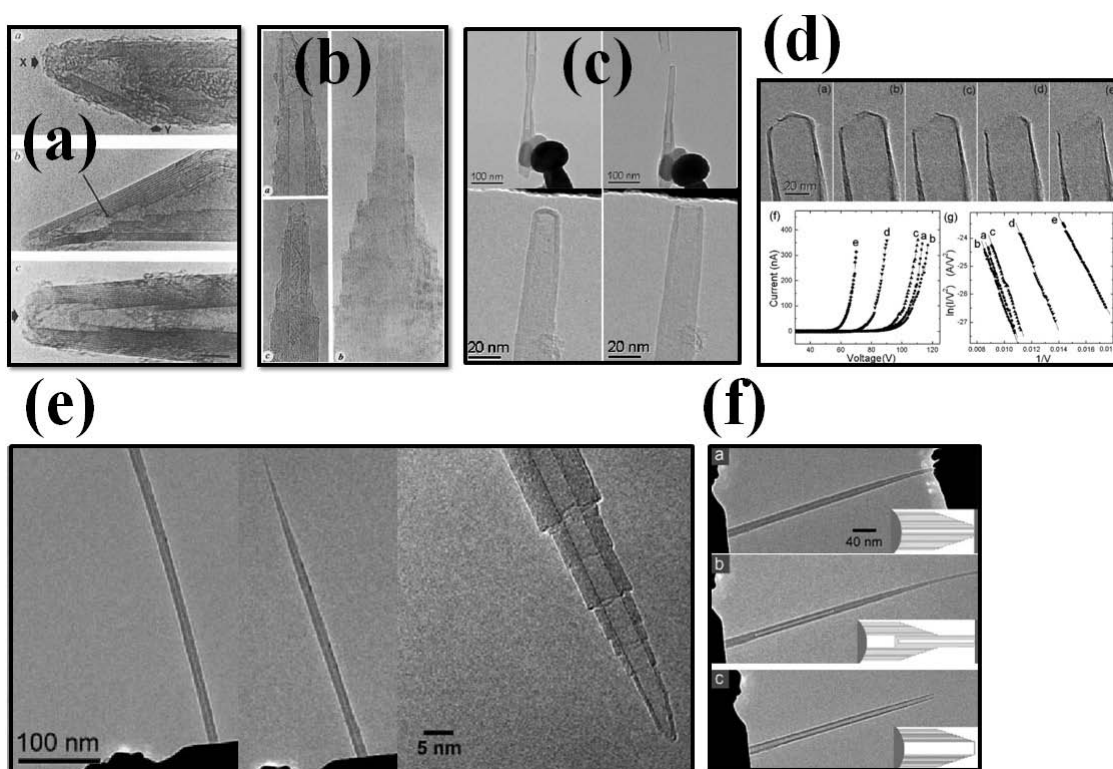


圖 1.10 五種製作開口奈米碳管的方法，所有的圖皆為TEM影像圖。(a)透過化學方法來將奈米碳管高曲率處開口<sup>[22]</sup>；(b)在通氧環境或是空氣中加熱至 700°高溫，來將碳管破壞掉而形成開口碳管<sup>[33]</sup>；(c)透過將碳管前端封閉處與電極接觸，通以高壓大電流來將封閉處碳層蒸發掉<sup>[35]</sup>；(d)利用碳管前端場發射造成局部加熱來破壞碳管前端結構，重複操作可修整開口端結構<sup>[36]</sup>；(e)將奈米碳管跨接兩電極後通以電流將之燒斷，可以形成望遠鏡結構<sup>[38]</sup>；(f)在穿透式電子顯微鏡的即時觀察下，用加裝在顯微鏡內的可移動式金探針接觸圖(e)中的望遠鏡結構前端的碳管內管，略施加小電壓來產生靜電力便可將內層碳管抽出而留下剩下的開口結構奈米碳管<sup>[38]</sup>。

### 1.3.2 毛細吸收非濕潤液態金屬之理論計算與模擬

在D. Schebarchov和S. C. Hendy的研究<sup>[2]</sup>中，針對於奈米碳管對不同尺寸非濕潤液態金屬液滴的毛細作用發生的條件做了相當仔細的理論計算與模擬的討論，在文獻中，主要分析圖 1.11(a)中的三種幾何圖形：(i)初始狀態或是不吸收結果、(ii)過程中狀態或稱半吸收結果以及(iii)完全吸收的結果，透過平衡非濕潤液滴所受到的拉普拉斯力( $2\gamma/r_d$ )和碳管中液態金屬液面的壓力差 ( $2\gamma \cos \theta_c/r_i$ )，可以得到下式只有足夠小的非濕潤液滴能被毛細管吸收的條件：

$$\eta \left( \equiv \frac{r_d}{r_i} \right) < \frac{-1}{\cos \theta_c} \quad (8)$$

式中 $\eta$ 定義為管外連接液滴的半徑 $r_d$ 與碳管內半徑 $r_i$ 的比值，此式與式(5)相同。除此之外，還利用計算三種結果的總表面能差來探討各自發生的條件，先算出圖 1.11(a)中各自的總表面能，分別為 $\Gamma_1$ 、 $\Gamma_2$ 和 $\Gamma_3$ 。在假設表面能沒有因為碳管的曲率或是碳管的手性改變情況下，定義狀態(ii)與狀態(i)的能量差為 $\Delta\Gamma_{21}$ 以及狀態(iii)與狀態(i)的能量差為 $\Delta\Gamma_{31}$ ，再使用楊氏方程式替換後再除以 $\Gamma_1$ 來作歸一化，來得到兩個無維度的函數，即 $\delta_{21}$ 和 $\delta_{31}$ 。這些函數的物理意義是很直接明瞭：當 $\delta_{31} < 0$ 時，系統喜歡朝能量低的狀態發展，奈米液滴傾向於完整地包裹住(如圖 1.11(a)中第三種情況)，而不喜歡在外面，反之則會維持狀態(i)的情形；當 $\delta_{21} < 0$ 時，奈米液滴會從初始狀態變成半吸收情形。從圖 1.11(b)中可以看出，當管內壁與液滴的界面接觸角小於九十度時， $\delta_{31}$ 總是為負值，也就是說不管管子與液滴的尺寸為多少，液滴接觸毛細管總是喜歡被吸收且全部被管子包裹住。但是當接觸角大於九十度時，可以看到只有在小於某個 $\eta$ 值(即需要足夠小的液滴)的時候， $\delta_{31}$ 才會為負值而會有吸收發生的結果。對於 $\theta_c < 90^\circ$ ， $\delta_{31} = 0$ 沒有物理解；而當 $\theta_c > 90^\circ$ 時，讓 $\delta_{31} = 0$ 就會得到一個接觸角 $\theta_c$ 對應著一個會發生全吸收的最大臨界值 $\eta^*(\theta_c)$ ，此臨界邊界描繪在圖 1.12 中，此條邊界以左皆為發生全吸收的條件，邊界右邊則不會發生毛細吸收。對 $\delta_{21}$ 的多項式求極大值可得到： $\eta^\dagger = -1/\cos \theta_c$ ，這個極值在物理上代表有一個能障(energy barrier)，只有當 $\theta_c > 90^\circ$ (非濕潤的情況)時才變得有物理意義。從能量上得知，從初始狀態到全吸收的過程中需要克服一個存在於半

吸收狀態的能障，一旦液滴克服能障而進入碳管內部呈現半吸收狀態，此時液滴的拉普拉斯力變大最後也會造成完全吸收的結果。此方程式與直接平衡液滴所得到的式(8)不謀而合，同樣說明了當毛細管尺寸固定的條件下，在特定臨界半徑以下的球形液滴皆能進入中空管內。所以從圖 1.12 中可以區分為三種結果，第一種是當  $\eta < \eta^\dagger$  時，非濕潤的液滴會自發性的全吸收進入管中；第二種是發生在  $\eta^\dagger < \eta < \eta^*$  範圍內，雖然發生吸收的過程中有一個能障阻擋它進入中空管內，只要克服能障則液滴會再次被吸入毛細管中；第三種就是  $\eta > \eta^*$  時，就能量來看非濕潤液滴會依然保持在毛細管外面。在一篇關於奈米碳管內有銅(Cu)物質填充進入的文獻中，觀察到的金屬銅與碳管管壁接觸角估計在  $120^\circ$  到  $135^\circ$  之間，那麼對於內半徑 20 nm 的碳管毛細管來說，從此篇理論計算得出發生吸收的條件可知，能被吸收的銅液滴臨界半徑就在 30 到 40 nm 左右。

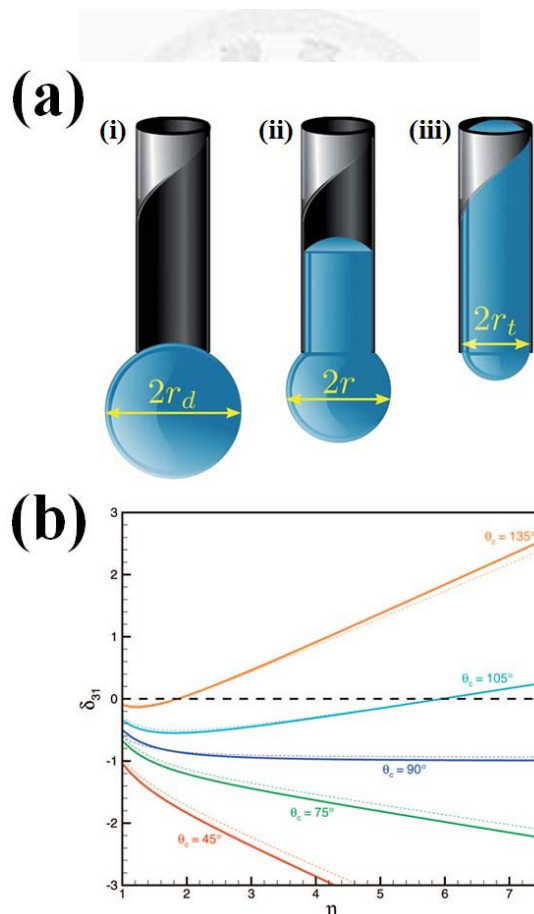


圖 1.11 (a)不吸收、半吸收以及全吸收三種幾何圖形示意圖；(b)計算出的全吸收與不吸收的歸一化總表面能差  $\Delta\delta_{31}$  與液滴與碳管大小比值  $\eta$  的關係圖<sup>[2]</sup>。

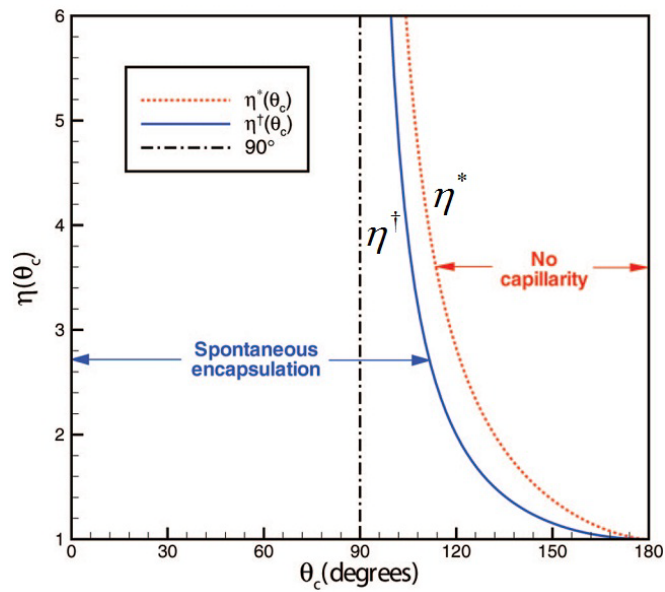


圖 1.12 理論計算液滴沒有基板支撐時，不發生毛細吸收( $\eta > \eta^*$ )、半吸收( $\eta^\dagger < \eta < \eta^*$ )與全吸收( $\eta < \eta^\dagger$ )三種結果的條件範圍圖<sup>[2]</sup>。

非濕潤液滴會因毛細作用而自發性的吸入毛細管內的這個現象說明，主要也是因為來自毛細管連接液滴的另外一端球形面的拉普拉斯力作用所造成的，這個額外的力方向是朝向管內而驅動液滴進入管中。在圖 1.12 的結果是針對液滴除了被毛細管所連接外並無基板支撐住(unsupported，即  $\phi_c = 180^\circ$ )，但是如果當液滴有被基板支撐住時，儘管液滴與基板間的交互作用力非常弱，拉普拉斯力仍會降低。因此對於一個給定的  $\theta_c$ ，若增加液滴與基板的接觸角  $\phi_c$  將會降低會發生毛細吸收的最大液滴條件。

圖 1.13 是利用分子動力學(molecular dynamics, MD)模擬的方法，來模擬高溫下所融化的鈹(Pd)粒子 (半徑  $23 \pm 1 \text{ \AA}$ ) 被單層奈米碳管 (長度 22 nm、半徑 1.5 nm) 吸收的動態過程。在圖 1.13(a)中可以看到融化的金屬粒子形狀接近於球形， $\eta \approx 1.5$  可從圖 1.12 知道，當接觸角  $\theta_c$  大約小於一百三十度時會自發性的毛細吸收；而  $130^\circ < \theta_c < 145^\circ$  時，毛細吸收發生的過程中有能障阻擋。圖 1.13(a)左邊為成功吸收的過程，而右邊為模擬鈹液滴與單層石墨層間的接觸角可看出非常接近  $130^\circ$ 。透過調整接觸角參數可以從圖 1.13(b)中觀察到，當液滴尺寸與碳管內直徑的比值固定時，接觸角不同明顯地影響到結果。此文獻中，雖然非常有系統地用理論計算

及模擬的方式了解了毛細吸收非濕潤金屬液滴的條件，但實際發生在奈米尺度下，諸多因素如尺寸效應等等更需要被好好考慮，是否古典理論仍可適用在此維度，成為了我這本論文欲探討和與古典情況比較的目的。

### 1.3.3 毛細作用釋出填充物之現象與條件

對於非濕潤的金屬液滴，考慮碳管與液滴接觸時在管內液面界面的壓力與管外液滴本身拉普拉斯力的平衡，只要此平衡淨力傾向於往毛細管內，液滴被奈米碳管毛細吸收的結果發生，通常都是發生在液滴尺寸夠小的條件下；反之，只要平衡淨力是從管內向外的方向，就會趨向排出的結果發生。圖 1.14(a)是實驗上觀察到反向毛細作用從奈米碳管排出銀奈米粒子的TEM影像過程<sup>[39]</sup>。圖中一開始時奈米碳管中有部分銀物質在其中，外面連接著一顆大顆的銀奈米粒子，隨著時間可以看到碳管內部的銀物質慢慢地與大顆銀奈米粒子結合，箭頭指示開口碳管的結構稍微有點崩壞而內徑縮小，銀奈米粒子最後變成球型。圖 1.14(b)是利用分子動力學模擬的方法模擬 $\eta_1=1.5(r_i=1\text{ nm}, r_{d1}=1.5\text{ nm})$ 的情況，來先架構出銀奈米粒子被碳管包覆住的結構；接著再透過連接另一大顆銀奈米粒子( $r_{d2}=2.5\text{ nm}, \eta_2=2.5$ )於碳管開口端時，全部的銀將從管中排出。模擬中所用的銀與碳層接觸角為 $120^\circ$ ，與實驗測量的 $124^\circ$ 相近。實驗與模擬所得到的發生排出時的 $\eta$ 值接近，也再一次說明了毛細作用用來排出吸收物所考量的因素與用來吸收時相同，更特別的一點是能同時發生這兩種結果的先決條件，就是系統必須是在 $\theta_c > 90^\circ$ 的非濕潤條件下才會出現，在濕潤的情形下只有吸入的結果。透過毛細作用的控制來用毛細管可以來對欲吸收物質的吸收(absorb)與排出(extract)做控制，這主題到現在一直都是令人非常感興趣的，不管是生物上分子儲存在碳管內或是標記、以及醫學上藥物透過奈米碳管的包覆及傳遞與釋出，甚至是廣泛到在工業上的應用，像是奈米噴灑器或是設計奈米點焊機<sup>[40]</sup>等等功能，都可以看到毛細作用這普遍現象的重要性。

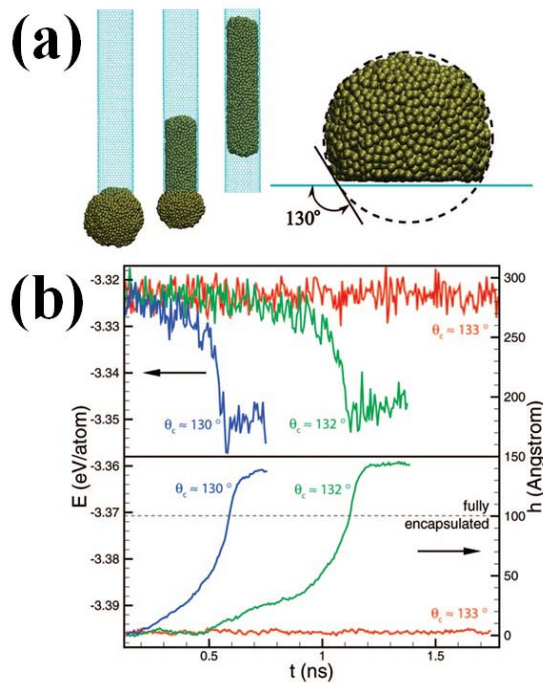


圖 1.13 (a)利用分子動力學模擬融化鈣粒子被單層奈米碳管吸收的過程，此尺寸條件為 $\eta=1.5$ ；(b)三種不同接觸角參數的毛細吸收動態結果。上方為位能 $E$ 隨時間的變化圖。下方可以看到接觸角為 $130^\circ$ 及 $132^\circ$ 的液面高度隨時間超線性升起，吸收情況與上方的位能圖同步變化<sup>[2]</sup>。

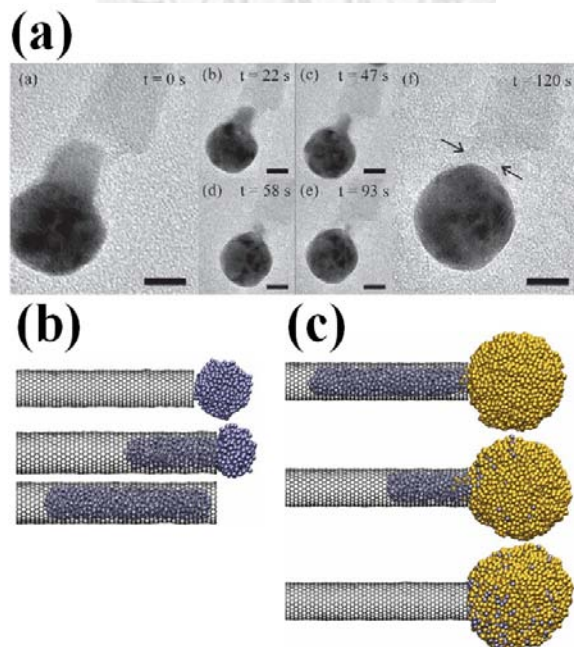


圖 1.14 (a)碳管內銀物質被外接的銀奈米粒子拉出的TEM影像過程；(b)利用分子動力學模擬條件 $\eta_1=1.5$ 的奈米碳管吸收銀奈米粒子的過程；(c)將圖(b)的結果外接一更大銀奈米粒子(條件為 $\eta_2=2.5$ )，將會連同先吸收的銀粒子一起排出的模擬過程<sup>[39]</sup>。

## 第二章 實驗方法與步驟

### 2.1 實驗流程

(1) 利用電泳法排列多層奈米碳管(multiwall carbon nanotubes, MWCNTs)在金(Au)薄片研磨過的刀片前端，將刀片放置在自製樣品座(holder)後傳送進入超高真空電子顯微鏡(ultrahigh vacuum transmission electron microscope, UHV-TEM)內的鏡臺(stage)，此鏡臺具有三軸 XYZ 長距離及奈米範圍精密的移動外，並有電路可連結至外部的電流電壓計，故可當成一電極端。

(2) UHV-TEM上有加裝一組由Attocube步進器及壓電管組合的自製奈米定位系統，Attocube步進器與壓電管分別具有三維XYZ軸上微米及奈米級移動範圍，在壓電管的前端有黏一根掃描式穿隧顯微術(scanning tunneling microscope, STM)用的金(Au)探針，金探針也有線路可連結外部機器來施加偏壓或是通入電流。此外，金探針最前端尖部可以透過奈米定位系統而移動至刀片端上，對奈米碳管進行撥弄操控或通電流修整碳管結構<sup>[38]</sup>。透過如此精準的操控術，可以來精確地製作各種不同內徑的開口MWCNTs。

(3) 利用超高真空電子束蒸發器(ultrahigh vacuum electron beam evaporator)蒸鍍銀原子在MWCNTs上來聚集成為銀奈米粒子，粒子的尺寸大小可以透過蒸發器所顯示的蒸鍍通量及經過的時間來控制<sup>[41]</sup>。

(4) 利用鏡臺與奈米定位系統間可相互作用精準的移動，將奈米碳管開口端移動去與銀奈米粒子接觸，透過通入電流來加熱融化銀奈米粒子(nanoparticle)，欲觀察銀奈米液滴(nanodroplet)是否會被開口奈米碳管毛細吸收。

(5) 由於本實驗室可以提供不同內徑開口奈米碳管及各種尺寸的銀奈米粒子，故可完整詳盡地研究有關尺寸效應對毛細吸收條件影響的實驗。

補充說明：以上所有操作過程皆可透過 UHV-TEM 下高感度電荷耦合元件(charge-coupled device, CCD)影像感測器以及電視(TV)來進行即時觀察與錄影。

CCD 記錄：每秒 2~3 frames。

TV 記錄：每秒 30 frames。

## 2.2 實驗儀器介紹

### 2.2.1 超高真空穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, 簡稱 TEM) 是由 M. Knoll 和 E. Ruska 於 1932 年發明，是把經過加速和聚集的電子投射到非常薄的樣品上，根據電子與物質作用產生的訊號成像。發展至 1940 年代，解析度即已經達到奈米尺度。成像原理可分為三種狀況：

- (1) 吸收像：當電子射在質量或密度大的物體時，主要的成像是散射作用。厚度大的地方散射大，通過物體的電子少則亮度較暗；反之，厚度小的地方則較明亮。
- (2) 繞射像：電子束被樣品繞射後，樣品不同位置的繞射波振幅分佈對應於樣品中晶體各部份不同的繞射能力。
- (3) 相位像：當樣品薄至  $100 \text{ \AA}$  以下時，電子可以傳過樣品，波的振幅變化可以忽略，成像來自於相位的變化。

由於 TEM 具備超高解析能力，在一般的影像觀察上比其他顯微術優越許多。而本實驗上所使用的是超高真空穿透式電子顯微鏡 (ultrahigh vacuum transmission electron microscope, 簡稱 UHV-TEM)，型號為 JOEL JEM-2000V (如圖 2.1(a))，放樣品座的鏡臺 (位置標示在圖 2.1(a) 中的 A 處) 的真空度約為  $5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ ，加速電壓為 200KV，解析度可達約  $1.5 \text{ \AA}$ 。圖 2.1(b) 則是 TEM 內電子束經由電磁透鏡組放大後成像的示意圖。圖 2.2(a) 是自製的奈米定位系統，此系統加裝在圖 2.1(a) 中的 B 處，整個系統的前端是一根掃描式穿隧式顯微術 (scanning tunneling microscope, STM) 用的金探針 (圖 2.2(b))，而金探針下方是奈米定位系統中用來進行奈米尺度移動的壓電管，再更下方是可進行微米尺度下移動的 Attocube 步進器，圖 2.2(c) 與 (d) 分別為壓電管和步進器所搭配的控制器，如此一來金探針就有如一個奈米手指可以來進行奈米等級的操控，我們稱這樣的系統為 STM@TEM 系統。



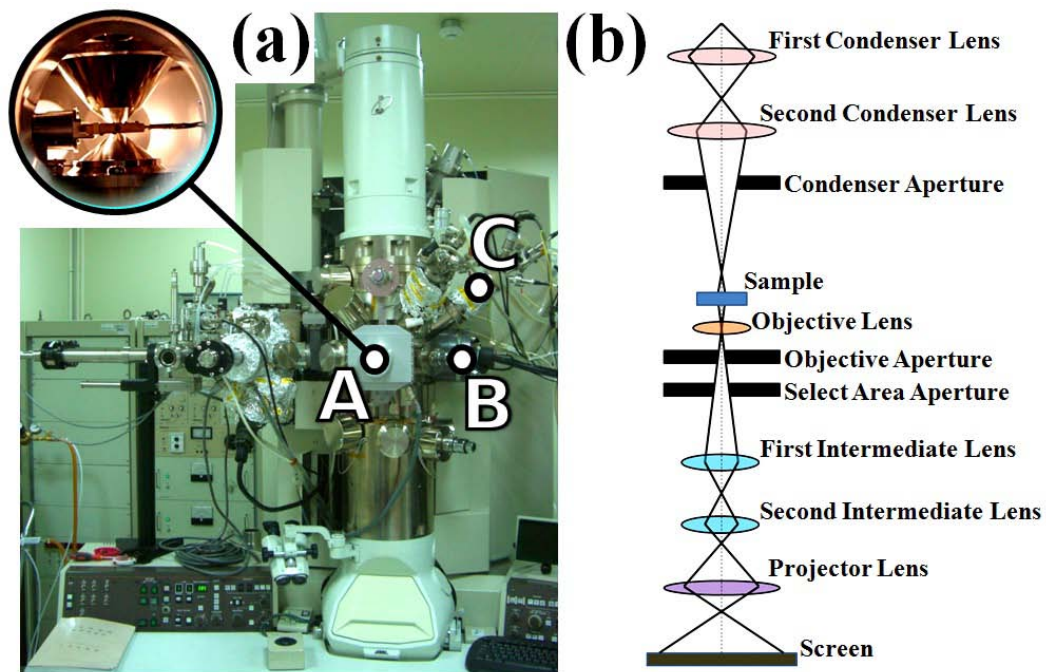


圖 2.1 (a) 超高真空穿透式電子顯微鏡：A 部分為鏡臺；B 為加裝的奈米定位系統；C 為超高真空電子束蒸發器。(b) 電子顯微鏡內電子束經過電磁透鏡成像的示意圖。

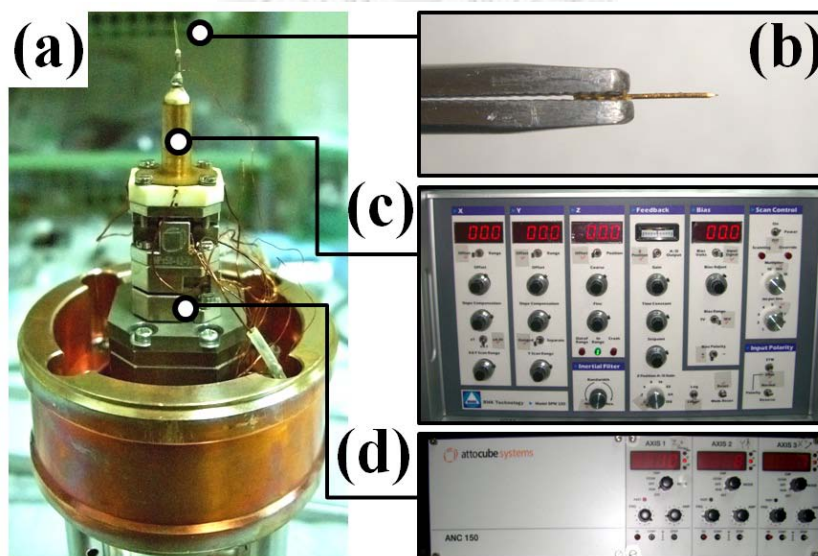


圖 2.2 (a) 奈米定位系統，包含 (b) 掃描式穿隧顯微術用的金探針、(c) 具有奈米尺度變化量的壓電管與其控制器以及 (d) 具有微米尺度移動的 Attocube 步進器和其控制器。

## 2.2.2 超高真空電子束蒸發器

電子束蒸發器利用加熱鎢絲使外層電子獲得大於束縛能的動能而逸出，利用高電位加速電子使其轟擊到蒸鍍源產生高熱，讓局部受到加熱的蒸鍍源蒸發成為氣體，在高真空的環境下附著到被蒸鍍物上面。本實驗所使用的是 OMICRON UHV e-beam evaporator，型號為 EFM (Evaporator with integral Flux Monitor) 3，此儀器還未安裝至 UHV-TEM 時的照片如圖 2.3(a)所示。圖 2.3(b)為蒸發器結構剖面圖。操作方式如下，先調電壓至定值之後，再以非常緩慢的速度來調整電流值，由於蒸發器特別之處是整合過的蒸鍍流量顯示器，可透過即時的顯示將蒸鍍時的通量 (flux) 控制在 10 nA 左右。蒸鍍時之電壓及電流會因蒸鍍不同材料而不同，也會隨著鍍源的消耗而改變，所以每次實驗皆須調整。蒸鍍通量大小和鍍時間會影響鍍出來的材料顆粒大小。

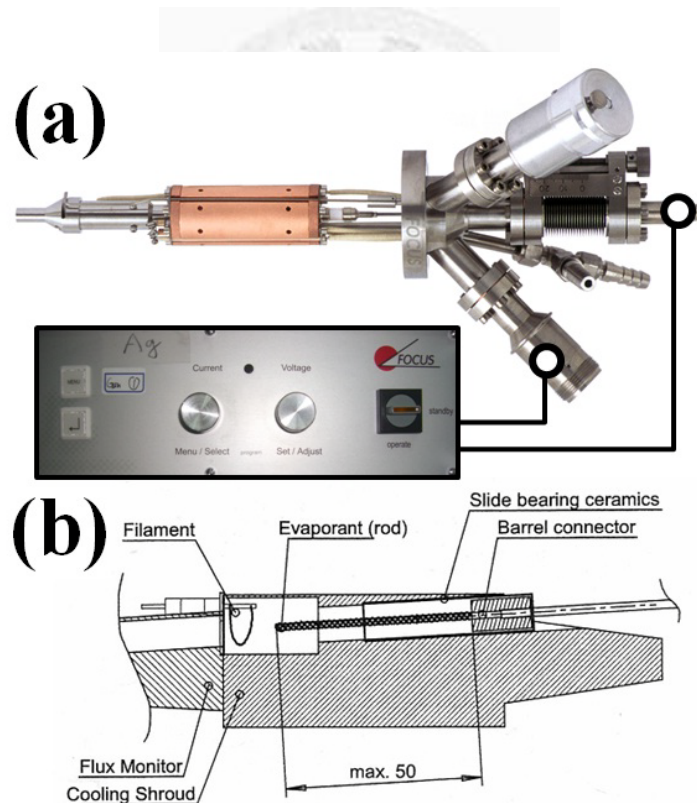


圖 2.3 (a)超高真空電子束蒸發器及其連接的電壓電流控制器照片；(b)蒸發器內部結構示意圖。

## 2.3 排列式奈米碳管試片準備與金探針製作

### 2.3.1 刀片狀電極製備

在製作能排列奈米碳管的試片之前，先要完成金或銅刀片的試片，步驟如下：首先，將金或銅(純度 99.95 %、厚度 0.2 mm)的薄片切成寬度 1.6 mm 的長條，如圖 2.4(a)所示；任選長條一端切在距離底端約 1 mm 處切開至長條寬度一半距離處，如圖 2.4(b)將其往內或往外折；最後，至拋光機處將折出部位研磨成刀片狀(圖 2.4(c))。然後將金或銅的長條沿著圖 2.4(c)的虛線方向剪斷，得到圖 2.4(d)的形狀適合放置在自製的樣品座(holder)上。再利用拋光機將另一片金片或銅片的一邊也研磨成刀片狀，並利用圖 2.5(a)中的光學顯微鏡改裝的三軸移動座，將兩片刀片的最前端調整為平行且等高，圖 2.5(a)中的紅色框框處放大為圖 2.5(b)中在光學顯微鏡內看到的影像。

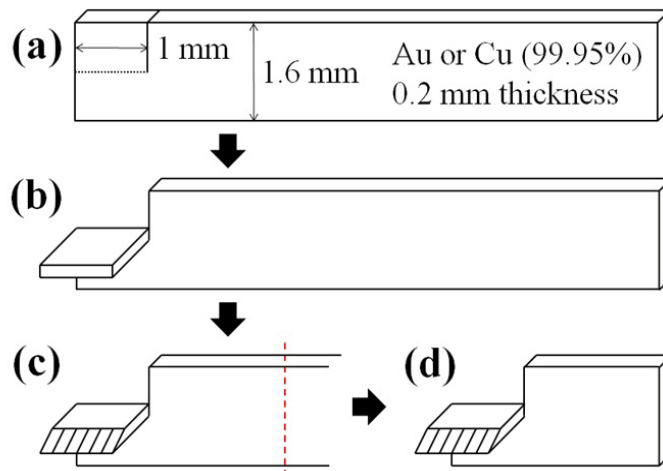


圖 2.4 刀片狀電極的製作流程圖。

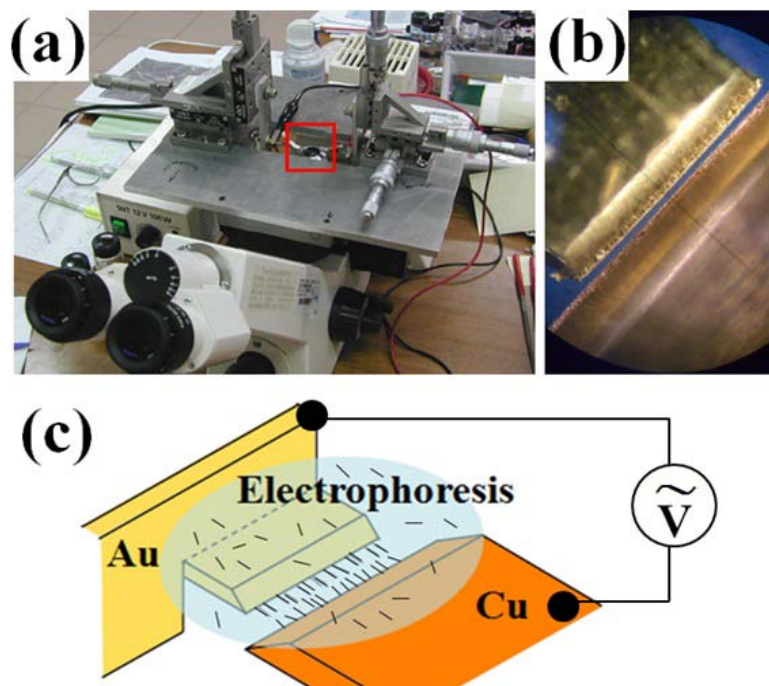


圖 2.5 (a)具有兩具三軸可移動平台的光學顯微鏡，紅色框框內為(b)光學顯微鏡下看到的兩片刀片，可調整到兩刀片前端等高且平行；(c)在兩刀片電極間施加交流電壓，利用電泳法來排列奈米碳管在刀片前端。

### 2.3.2 電泳法與奈米碳管之排列

電泳法(electrophoresis)是帶電荷的粒子在空間施加均勻強電場下，相對於穩定流體而作感應的移動過程，如圖 2.6(a)所示。帶電荷的粒子或分子移往陽極或陰極的速度稱為電泳遷移速度(electrophoretic migration velocity)，此速度是跟電場強度與粒子淨電荷成正比，而與流體的黏性成反比，如圖 2.6(b)所示。

先將多層奈米碳管 (Alfa, 3-24 nm in diameter, stock#43197) 粉末泡製在異丙醇 (Isopropanol, IPA) 溶液中，施加一交流電壓 ( 頻率 5~7 MHz、振幅 8V ) 在圖 2.5(b)中的兩刀片電極上，在利用滴管將奈米碳管溶液吸取前，先放置到超音波震洗器將溶液內的碳管分散，然後再用滴管將含碳管的 IPA 溶液一滴一滴慢慢滴在兩電極之間，奈米碳管會慢慢的往兩極刀片尖端排列，如圖 2.5(c)示意圖所示。

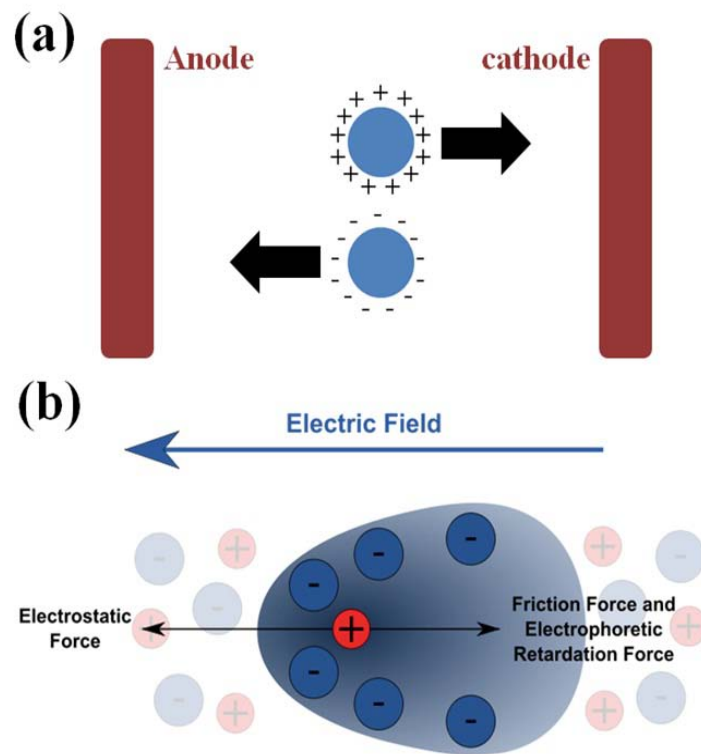


圖 2.6 (a)在電場驅動下，帶正負電荷膠體粒子往陰陽兩極移動；(b)電泳遷移速度與施加電場、粒子淨電荷和液體黏性有關。

### 2.3.3 金探針製備

將剪好的金線(直徑 0.3 mm、長度約 1.2~1.5 cm)用鑷子夾住固定後，筆直插入濃鹽酸 HCl 電解液中以 1.5V 的直流電進行電解，約等兩分鐘至金線附近電解液無氣泡產生。將做好的金針取出後，順著金線的方向立即先用清水沖洗，之後再用甲醇(methanol)溶液沖洗，即可得到圖 2.2(b)中剛沖洗過後的金探針。再來用光學顯微鏡檢查是否夠尖，判斷的方式是在 100 倍光學顯微鏡倍率下要尖細如一個點。若是不夠尖則需要重新電解。確定金針夠尖後將金線剪短至 0.9~1 cm，在金線上金針的另一端以銀膠固定在奈米定位系統中步進器前端，等待銀膠乾了以後再將奈米定位系統裝進 TEM 內。圖 2.7 為 UHV-TEM 下所觀察到放大倍率為 150 倍的金探針影像圖，插入圖為 30k 倍率的 TEM 影像圖。

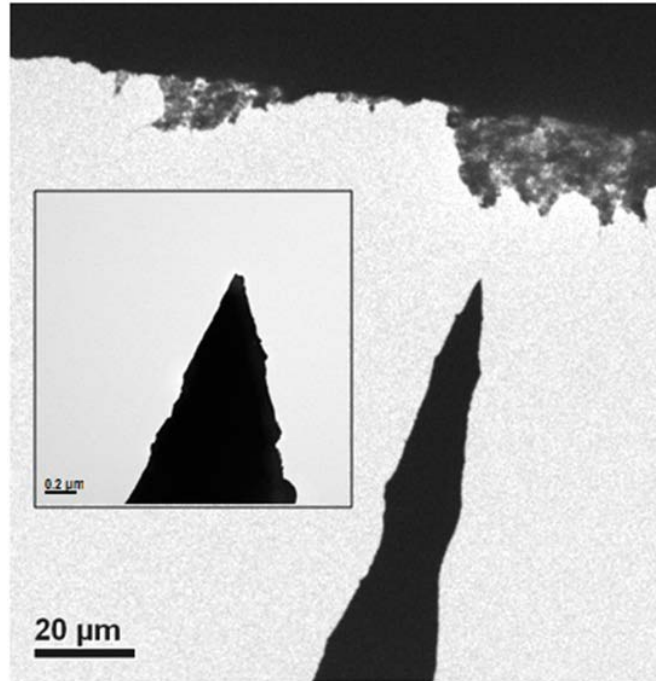


圖 2.7 放大倍率為 150 倍超高真空電子顯微鏡內金探針影像，上方為金刀片端，刀片最前端突出物為電泳奈米碳管的沉積物，下方為金探針。插入圖為 30k 倍率下的影像圖。

## 2.4 奈米碳管毛細管與銀金屬粒子樣品之準備

### 2.4.1 多層奈米碳管不同內徑開口結構製作

透過STM@TEM系統，將金探針慢慢移動至與鏡臺刀片上所選擇的多層奈米碳管接觸，透過電流電壓計通入電流，當電流超過奈米碳管可以承受的值時，多層奈米碳管會從外面開始破壞，由外往內慢慢剝離，會呈現如圖 1.9(e)中的望遠鏡結構(telescope)<sup>[38]</sup>，直到奈米碳管燒斷，第二次再透過精準剛剛燒斷的多層奈米前端前端屬於內碳管的部分，這次在不破壞奈米碳管的前提下，透過再次的施加電流電壓產生靜電力，當金探針與內碳管的靜電力大於內碳管與外碳管的凡得瓦耳力(van der Waals force)時，內層的奈米碳管從多層奈米碳管理面被抽出來，如此可得具有開口結構的奈米碳管。在實驗中，為了更有效率的得到各種內直徑的奈米碳管開口結構，對原來的操作模式稍做更改，如圖 2.8(a)中所示，碳管如之前所敘述般被金探針所接觸著，透過緩慢控制增加電流的量來準確地破壞多層

碳管結構但沒有燒斷碳管<sup>[42]</sup>，如圖 2.8(b)所看到的，當慢慢萎縮變細的碳管的外直徑與想製作的碳管開口端內直徑大小很接近的時候，停止增加電流並稍做降低，利用仍維持的靜電力將變細的奈米碳管如圖 2.8(c-d)所顯示的慢慢抽出，便可得欲製作的奈米碳管開口處特定內直徑的結構，如圖 2.8(e)所示。在我的實驗準備中，所有特定尺寸開口碳管結構皆是透過此方法來一系列製作。

在實驗中，並非所有具有開口的奈米碳管均適合用來接觸銀奈米粒子，如果開口端內徑較大，且同時碳管層數不夠而太薄的話，從碳管開口由外向內的方向看進去，碳管的圓形結構會因被金探針接觸變扁而黏在一起，甚至是嚴重的扭曲變形，如圖 2.9(a)與(b)所示。圖 2.9(a-c)都是一些不適合用來接觸銀奈米粒子的碳管開口端TEM照片。相反地，在圖 2.9(d-f)中是具有較好結構的開口端TEM照片，適合在實驗中使用，夠強韌的開口碳管甚至可以重複使用。圖 2.9(g)可以看到抽取內碳管後剩餘的奈米碳管層數為四層，可以看到其強韌的結構在接觸銀奈米粒子之後仍然保持很好的形狀。圖 2.10(a)為文獻中實驗觀察到碳管碳層塌陷的TEM影像圖，而圖 2.10(b)是利用原子尺度有限元素法(Atomic-scale finite-element method)分析單層、雙層及三層扶手型奈米碳管的結果<sup>[43]</sup>，得到會發生完全塌陷的碳管直徑分別為 4.12 nm、4.96 nm及 5.76 nm，此條件可用來挑選奈米碳管來作為毛細管使用。

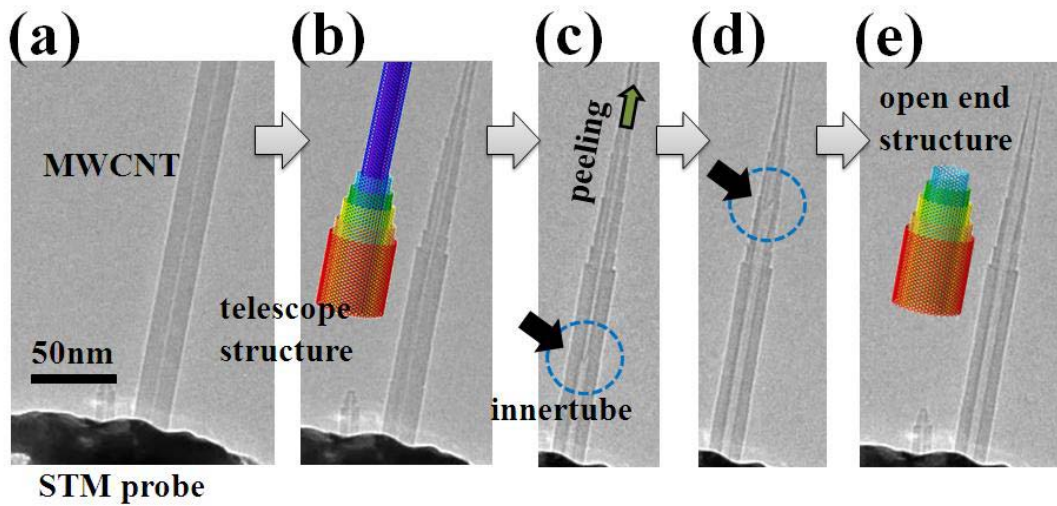


圖 2.8 具有開口結構的多層奈米碳管製作過程。先透過金探針連接刀片上所選擇的碳管，通電流電壓將碳管外層破壞後再將仍未燒斷的內管抽出，可得開口碳管。透過通電流電壓破壞碳管外層的精準控制，可以決定製作完成後的碳管開口端大小。

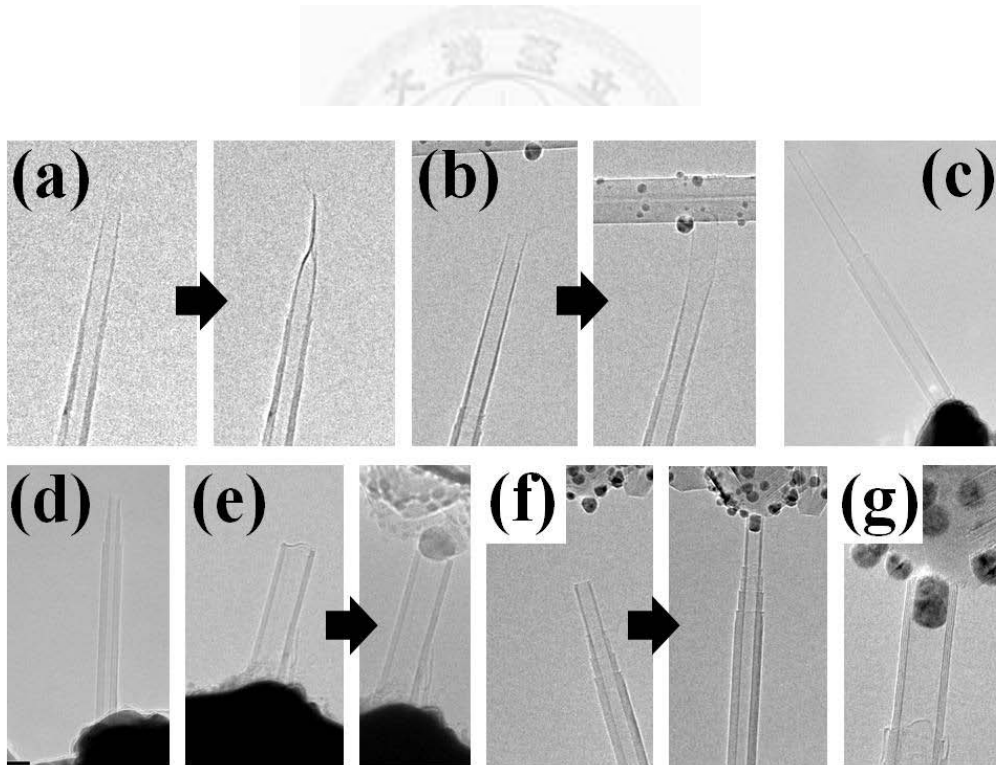


圖 2.9 適合當毛細管的開口碳管結構選擇。(a-c)開口碳管前端層數不夠容易因接觸銀奈米粒子後而造成變形；(d-f)開口端的層數足夠適合做毛細吸收實驗；(g)結構好的碳管開口並不會因為接觸銀粒子後而變形。



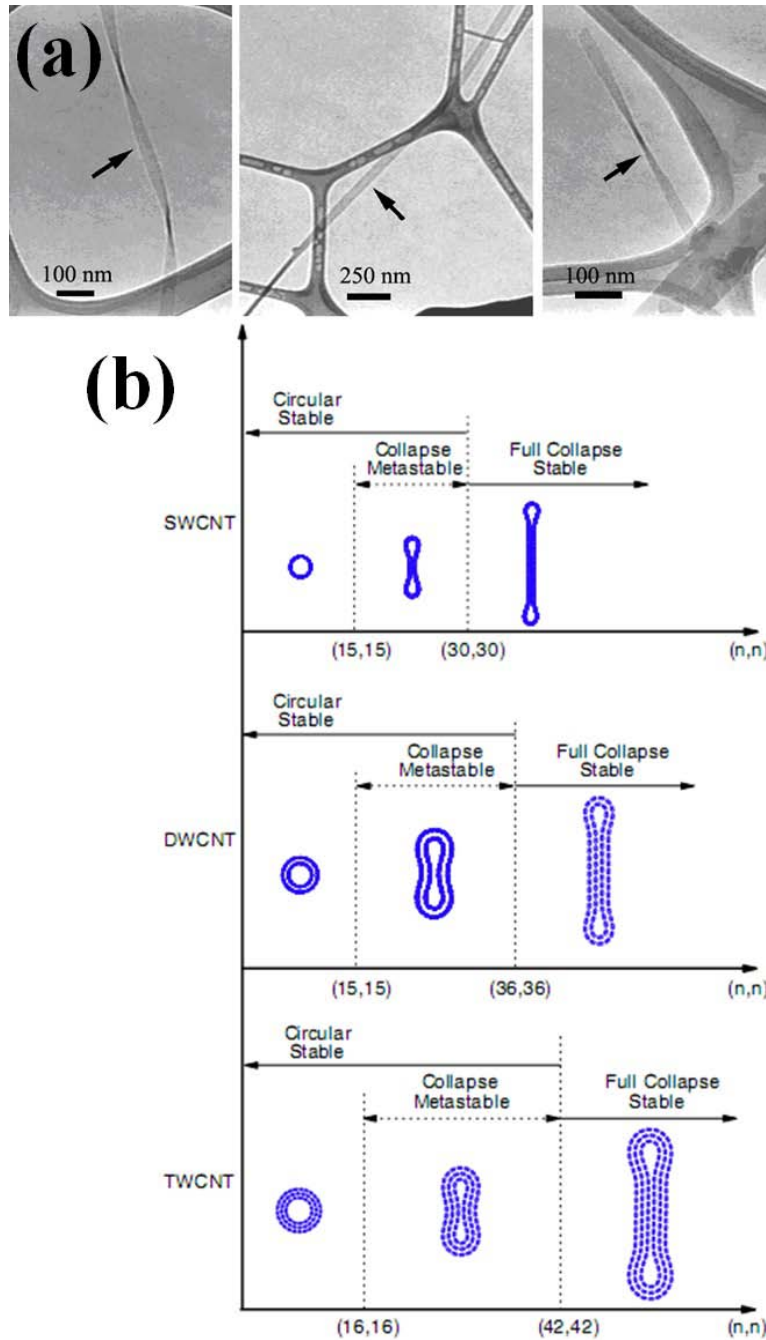


圖 2.10 (a) 塌陷的多層奈米碳管的TEM影像；(b) 利用原子尺度有限元素法分析單層、雙層及三層扶手椅型奈米碳管的穩定結構，(n, n) 代表最內層管的手性<sup>[43]</sup>。

## 2.4.2 奈米碳管上蒸鍍不同大小銀粒子

本實驗用之蒸發器的電壓約 800 V 及電流約 1.86 A，蒸鍍 1.5 小時之後。碳管上就有無以計數顆的銀奈米顆粒。圖 2.11 為 UHV-TEM 中即時觀察且錄影連續蒸

鍍銀粒子過程中的某些階段的截圖<sup>[41]</sup>。而圖 2.12(a)到(f)為不同倍率下所得到的TEM影像圖，可以看到奈米碳管上成長出大小不同的銀粒子，此提供了毛細吸收對象的選擇。

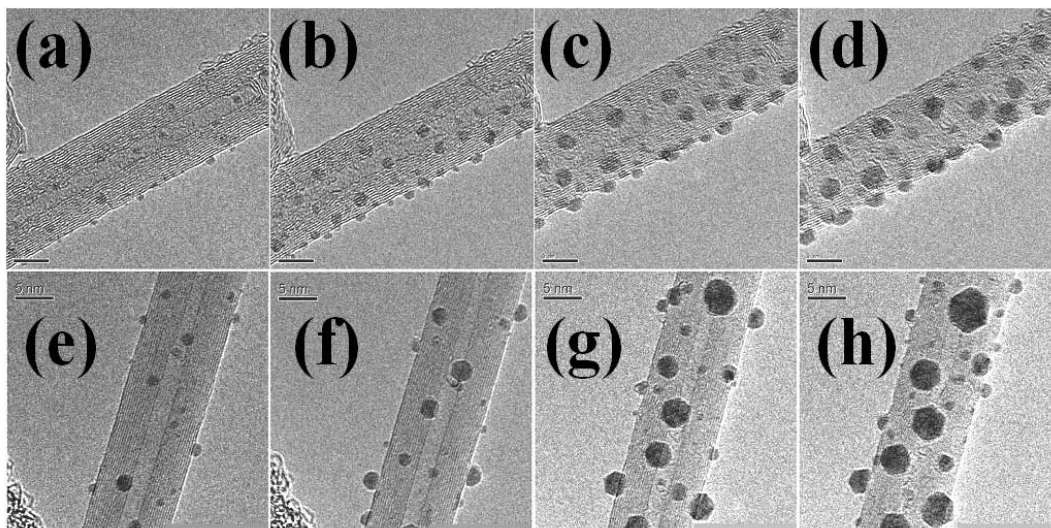


圖 2.11 蒸鍍銀原子上奈米碳管的過程。(a-d)在室溫下蒸鍍的情況；(e)溫度約 500K時的銀奈米粒子成長過程<sup>[41]</sup>。

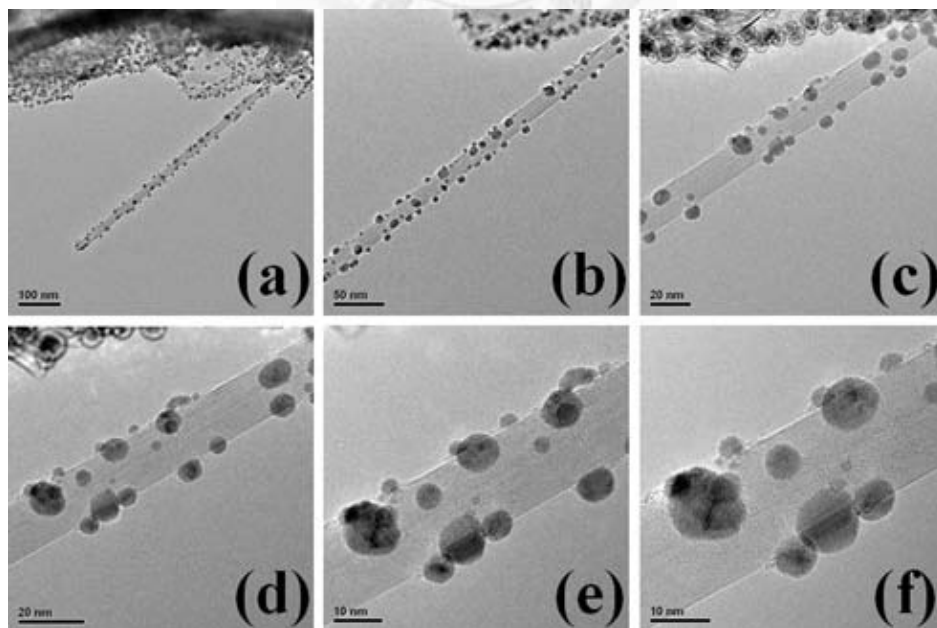


圖 2.12 不同倍率下所觀察奈米碳管上分布各種大小的銀奈米顆粒。

下圖 2.13 為整個實驗系統架構的示意圖，整個架構在超高真空( $5 \times 10^{-8}$  Pa)環境中。在UHV-TEM內，實驗上觀察與錄影的倍率約為 80k ~ 120k，對應的電流密度約為  $100 \text{ pA/cm}^2$ ，若倍率太低無法確認奈米碳管開口端和銀奈米粒子是否準確對準，若倍率太高則加速電壓 200kV的高能電子束會聚焦過於集中，會導致碳管結構的破壞或有可能造成銀奈米粒子上累積碳膜的情況發生。

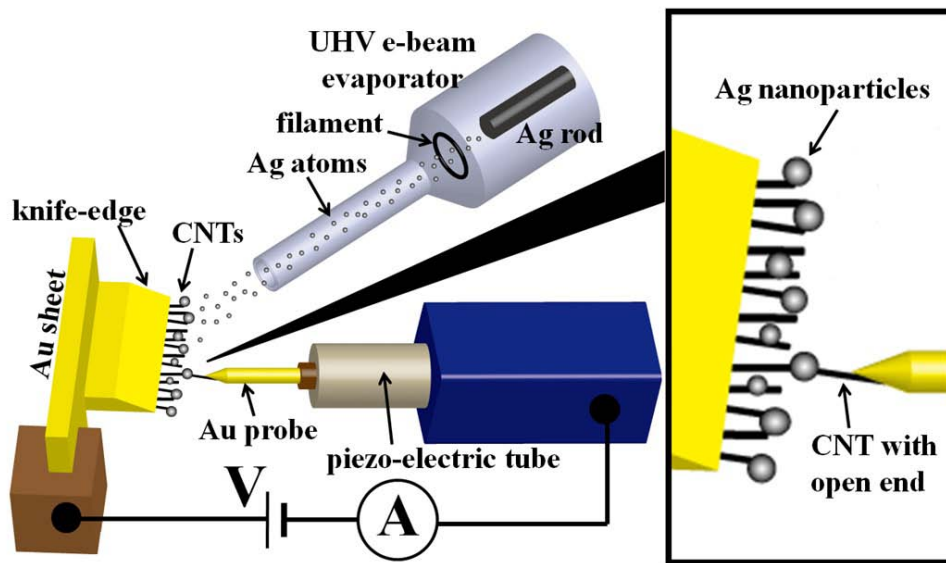


圖 2.13 整個實驗系統架構的示意圖。

## 第三章 實驗結果與討論

### 3.1 毛細吸收現象與探討

本實驗成功的利用電流加熱方式將銀奈米粒子(nanoparticle)融化成銀奈米液滴(nanodroplet)，並成功藉由毛細作用方式從多層奈米碳管(multiwall carbon nanotubes, MWCNTs)開口端吸入碳管中空腔內。整個過程可以透過高感度電荷耦合元件(charge-coupled device, CCD)及電視(TV)錄影記錄下來。圖 3.1(a)是一顆銀奈米粒子被一根製作好的多層奈米碳管開口端所抓住的CCD影像，在此，先定義 $\eta$ 值為銀奈米粒子平均直徑 $D_{d,avg}$ 對MWCNT內直徑 $D_i$ 的比值。圖 3.1(a-f)中是發生在 $\eta = 1.62$ 條件下即時觀察毛細吸收行為的結果。圖 3.1(g)是圖(a-f)每個階段時電流對時間的關係作圖。在一開始如圖 3.1(a)中，被選擇特定大小的銀奈米粒子在被MWCNT開口端所接觸著，當施加的電壓達到 0.03 V、電流 1.54 uA時，銀奈米液滴發生形變，然後部分進入到MWCNT內(圖 3.1(b))；為了去確認銀奈米液滴的進入不是因為擠壓所造成的，如圖 3.1(c)的箭頭所示，將MWCNT連同銀奈米液滴稍微拉遠離液滴上方所處的碳洋蔥(carbon onion)結構，此時可以觀察到圖 3.1(g)中的階段(c)顯示電流有降低；當注入的電流持續增加到 10.37 uA(此時電流密度為 $5.87 \times 10^6 \text{ A cm}^{-2}$ )時，則銀奈米液滴迅速地被吸入MWCNT內腔體中，過程顯示在圖 3.1(e-f)。當毛細吸收發生後，銀奈米液滴被包圍在MWCNT中，雖然形狀改變了，但是它的質量仍然保持完整無缺。此外，在吸收發生之後，從圖 3.1(f)中可以觀察到間隙出現在奈米洋蔥跟MWCNT之間，這暗示了擠壓在過程中不是導致主要吸收的原因。一般巨觀的毛細現象，吸收只發生在毛細管針對較濕潤的液體，較濕潤(wetting)的意思是指液體與毛細管接觸界面的接觸角(contact angle, 符號 $\theta_c$ )小於 $90^\circ$ 的情形。在奈米尺度下，作用在被吸收銀奈米液滴上的毛細作用主要跟兩個壓力差(pressure difference)有關，一是銀奈米液滴在多層奈米碳管內的液滴的凹凸面(meniscus)產生的壓力 $\Delta P_i$ ，壓力作用方向是從奈米碳管內朝外，第二個是發生在碳管外的液滴表面的拉普拉斯力(Laplace pressure) $\Delta P_d$ ，作用力的方向與第一個壓力相反，力的大小與液滴直徑互成反比關係。在碳管外液滴的直徑越大，

則  $\Delta P_d$  越小越不容易讓吸收發生；反之液滴直徑越小則會幫助毛細吸收發生。所以對於足夠小的非濕潤金屬液滴，可以觀察到毛細吸收的現象。圖 3.1 的過程是透過 CCD 來紀錄毛細吸收過程，CCD 擷取時間是每秒兩至三張影像。若是利用每秒三十張的 TV 來錄製動態過程，如圖 3.2 中可以更詳細地觀察到銀奈米液滴被吸收時形狀的改變過程。

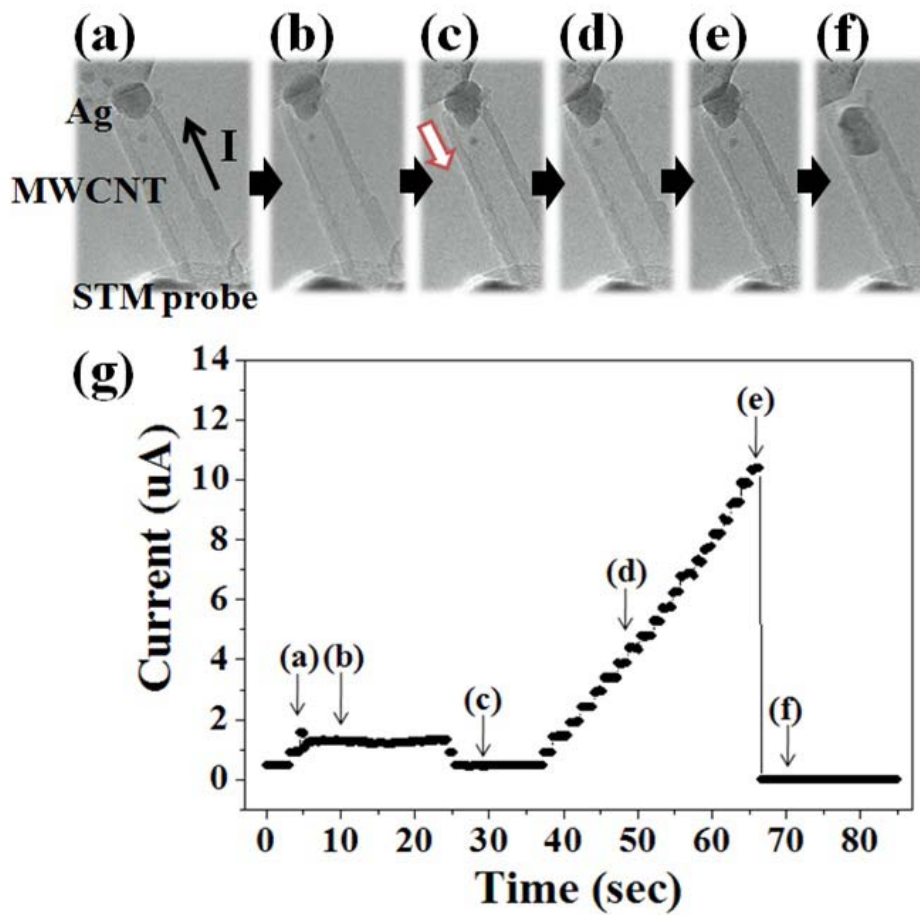


圖 3.1 (a-d)一顆銀奈米液滴被開口奈米碳管毛細吸收的動態過程，電流流過的方向是從 STM 金探針往上方的碳洋蔥結構；(e)對應著圖 3.1(a-f)的通入電流與經過時間的關係圖。

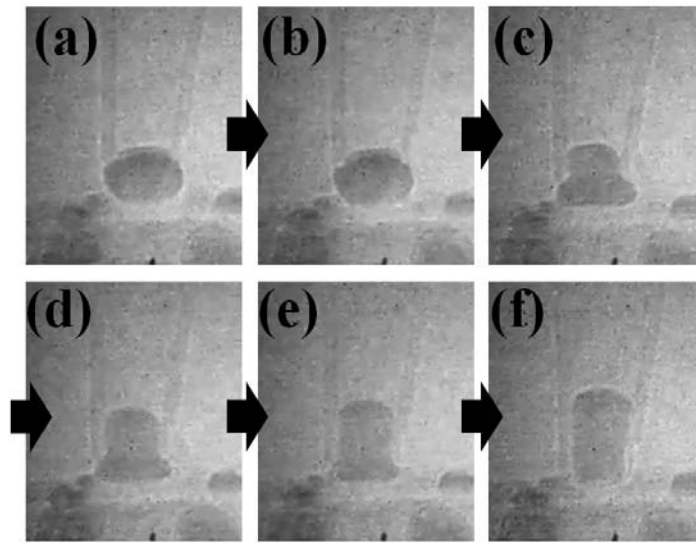


圖 3.2 用 TV 錄製的多層奈米碳管開口端毛細吸收銀奈米液滴的動態過程。

### 3.2 實驗系統中其他相關效應排除

在我們的實驗系統中，銀奈米液滴的吸收除了毛細吸收外，可能還存在其他效應來導致成功吸收的結果，效應如下：

- (1) 電致遷移效應(electromigration effect)<sup>[31,32,44-47]</sup>：電子流可能會促成銀奈米液滴沿電子流方向的移動。
- (2) 電致濕潤效應(electrowetting effect)<sup>[48]</sup>：施加的電壓造成銀奈米液滴與MWCNT外層碳層之間界面狀態從非濕潤到濕潤的改變，進而觸發毛細吸收。
- (3) 熱梯度力(thermal gradient force)<sup>[40,47,49]</sup>：此效應會使銀奈米液滴往較低溫的環境移動。
- (4) 熱蒸發(thermal evaporation)<sup>[47]</sup>：蒸發銀奈米液滴變成原子狀態，然後凝聚在另一個地方。
- (5) 擠壓(compression)：將奈米碳管開口端透過直接擠壓銀奈米液滴，亦有機會將液滴塞入碳管內部。

在此文中接下來的部分，我們將一一檢測這些所有可能發生吸收的因素。

### 3.2.1 電致效應 (電致遷移、電致濕潤)

在圖 3.1 實驗過程中，電子流(electronic flow)的方向與銀奈米液滴進入MWCNT內的方向相同，故有可能有電致遷移的效應產生。為了檢測是否電致遷移為造成碳管吸收銀奈米液滴，最直接的方法就是施以一反向電流，即設計實驗中電子流方向與銀奈米液滴被吸收的方向相反。如圖 3.3(a-b)所示，這是一組通以反向電流  $-12.06 \mu\text{A}$ (電流密度為  $3.01 \times 10^7 \text{ A cm}^{-2}$ ) 時發生吸收的過程。在圖 3.3(b)中，銀奈米液滴填充進奈米碳管內部後的結構，在此簡稱為Ag@CNT，此結構隨後被移動去接觸另一根奈米碳管上的兩顆銀奈米粒子(圖 3.3(d))，在吸收第二顆銀奈米液滴時，在正向電流  $11.68 \mu\text{A}$ (電流密度  $2.92 \times 10^7 \text{ A cm}^{-2}$ )注入下可以得到圖 3.3(e)的Ag@CNT結構。雖然有一些差異暗示出電致遷移效應在整個過程中可能有些影響，不過此影響不足以支配吸收的結果。

關於實驗中發生毛細吸收時的正反向注入電流及電流密度的值被記錄在表 3.1 中，不論通入正向或反向電流，銀奈米液滴被吸收時的電流密度大都在  $10^7 \text{ A cm}^{-2}$ 的級數，這關係到加熱銀奈米粒子變成銀奈米液滴有關，在此同時也可以透過UHV-TEM觀察到銀奈米粒子型態的變化。在其他做有關銀材料的電致遷移文獻中亦有提到，對於銀奈米束(nanobeam)<sup>[50]</sup>而言，造成電致遷移所需要的電流密度為  $2.6 \times 10^8 \text{ A cm}^{-2}$ ，此值大於我們實驗中所得電流密度值約十倍左右。除此之外，實驗中還透過發生毛細吸收後不降低通過電流反而增加其大小的方法，如圖 3.3(b)到(c)以及(e)到(f)所示，不管是正向反向電流，都無法進一步造成已吸收的銀奈米液滴移動。以上推斷都在在說明了電致遷移效應不是主要造成吸收的原因，可以忽略不考慮。

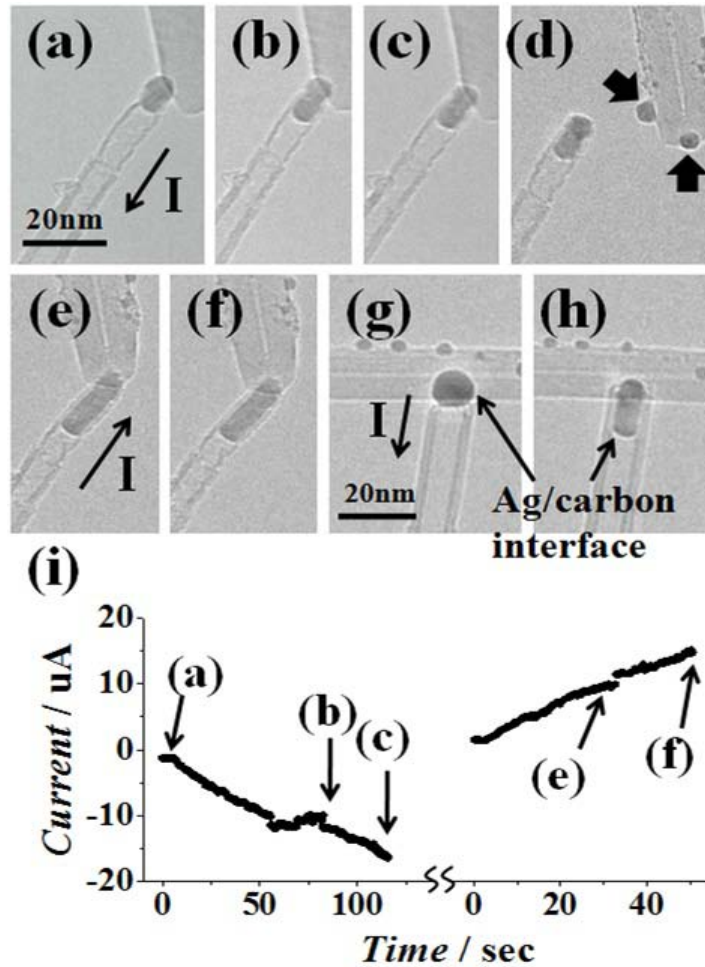


圖 3.3 (a-b)通入反向電流情形下，銀奈米液滴仍被奈米碳管所吸收；(c)延續圖 3.2(b)的情況，繼續增高電流時，被吸收的銀奈米液滴仍然固定在原位不動，外形沒有改變；(d)吸收過一顆銀奈米液滴的碳管被移動到去繼續吸收另一根碳管上的兩顆銀奈米粒子；(e)為連續吸收兩顆銀奈米粒子後的結構；(f)持續增加正向電流來加熱情形下，在奈米碳管內腔體的銀液滴的外形沒有變化，位置也沒有改變；(g,h)通入反向電流情形下，觀察吸收前後的銀奈米液滴與碳層界面皆為非濕潤的狀態；(i)對應著圖 3.2(a,b,c,e,f)的通過電流與經過時間的關係圖。



表 3.1 實驗中發生毛細吸收時所通入的正反向電流及電流密度。

編號	正向 / 反向	電流 (uA)	電流密度 (A cm <sup>-2</sup> )
1	正	10.37	$2.587 \times 10^7$
2	正	11.89	$1.732 \times 10^7$
3	反	-12.06	$-7.793 \times 10^7$
4	正	9.36	$6.049 \times 10^7$
5	正	11.68	$7.547 \times 10^7$
6	反	-10.35	$-8.909 \times 10^7$
7	反	-59.09	$-1.67 \times 10^8$
8	反	-21.06	$-5.491 \times 10^7$
9	反	-5.65	$-1.489 \times 10^7$
10	反	-14.73	$-3.881 \times 10^7$

至於電致濕潤的現象，可以透過楊-李普曼方程式來描述，式子如下：

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \frac{cV^2}{2\gamma_{gl}} \quad (9)$$

式中  $\theta$  為界面接觸角， $\theta_0$  為無偏壓時的界面接觸角， $c$  為單位面積電容， $V$  為施加的偏壓大小， $\gamma_{gl}$  為氣液界面的表面張力。從式子可知電壓會對接觸角造成很大的影響，若效應存在且非常明顯，將會導致界面狀態從非濕潤的疏水性(hydrophobic)轉變為濕潤的親水性(hydrophilic)。至於想要在我們實驗結果中忽略掉電致濕潤效應，我們可以觀察圖 3.3(g-h)，隨著施加的電壓慢慢增加，發生吸收前被加熱的銀奈米液滴皆呈現球形，顯示界面為非濕潤的狀態，在發生吸收後可以看到被填充的銀液滴與 MWCNT 內碳層的界面仍然保持非濕潤的狀態，並無明顯的電致濕潤效應發生，說明了電致濕潤效應可以忽略掉。換另一種方式解釋，假如電致濕潤效應真的發生在銀奈米液滴和碳層的界面處，那麼兩個銀/碳的界面(一個是銀奈米液滴與其附著的碳管外層、另一個銀奈米液滴與接觸的開口碳管內層)應該會有一樣的作用產生，所以銀奈米液滴應該會因兩側的作用力相互抵消而不動，而非往一方向移動進入奈米碳管內層裡面。因此，電致濕潤效應引起吸收的可能性可以被排除掉。

### 3.2.2 熱效應 (熱梯度力、熱蒸發)

若是考慮到熱梯度力，銀奈米液滴傾向於遠離奈米碳管上溫度最高的地方，一般而言，當奈米碳管跨接在兩電極之間，溫度最高處常會發生在兩個地方：(1)接觸不好的碳管與電極接觸點處；(2)因為碳管與兩邊電極接觸的溫度高斯分布重疊，導致最高溫在碳管最中間。第一種可能原因會因接觸點處溫度熱梯度而使銀奈米液滴往較冷處(刀片電極端或是碳管中間)移動，而導致吸收情況發生，但是若真的是熱梯度力造成的結果，此效應會使銀奈米液滴除了進入碳管內腔後，還會持續地更深入碳管內部，而不會僅僅只停留在開口端附近而已。在圖 3.3(i)電流對時間座圖中標示的(b)到(c)以及(e)到(f)，我們可以觀察到在碳管吸收銀奈米液滴後，持續增加注入電流時，待在碳管開口端附近的銀奈米液滴仍然維持不動的狀態，液滴不動的情況顯示在圖 3.3(c)和(f)中。關於熱蒸發效應產生時會逐漸蒸發原子，銀的奈米液滴將逐漸消散而無法維持原來的質量大小。所以關於熱效應的影響，皆不是驅動銀奈米液滴被開口奈米碳管吸收的原因。

### 3.2.3 擠壓效果

在之前所描述的圖 3.1(c)中，透過實驗操作過程中將擠壓的力量降低，銀奈米液滴吸收的結果仍然出現。如果強制用開口的奈米碳管擠壓銀奈米液滴，可以觀察是否擠壓有機會將液滴從碳管開口處塞入。如圖 3.4(a-b)所示，加熱融化的銀奈米液滴被奈米碳管開口端擠壓至部分液滴已經進入奈米碳管內壁之中，仍然沒有發生吸收的現象。再進一步擠壓的結果，銀奈米液滴已經嚴重形變，再一次說明擠壓的效果對吸收沒有決定性的影響。在圖 3.4(a)與(c)可透過銀液滴表面積的改變與文獻得知的銀表面張力值 (在熔點時： $966 \text{ mN m}^{-1}$ <sup>[51]</sup>) 來估計應力的大小，沿著擠壓力的方向所導致液滴的變形量約 3.6 nm，計算出來的力大約為 9.1 nN。

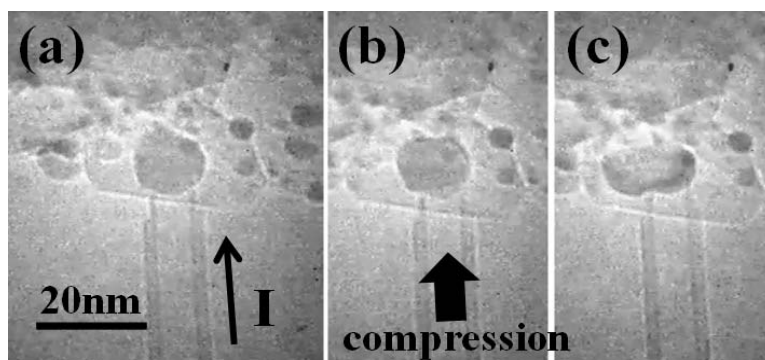


圖 3.4 透過奈米碳管開口端逐步用力擠壓銀奈米液滴的動態過程。

### 3.3 奈米碳管之毛細吸收尺寸效應

前面的章節裡已得知毛細作用為主要造成吸收的原因之後，透過一組實驗設計：一顆銀奈米液滴同時被兩根不同內直徑的奈米碳管開口所接觸，來探討是否銀奈米液滴會傾向從某一端奈米碳管開口進入碳管內部。

圖 3.5(a)為一顆銀奈米液滴(直徑 12.17 nm)同時被兩根不同內直徑(窄內徑 4.65 nm和寬內徑 10.14 nm)的奈米碳管開口所接觸，對應的 $\eta_1$ 與 $\eta_2$ 分別為 2.62 和 1.20。當通過的電流達到 11.89 $\mu$ A時，銀奈米液滴開始進入較寬內徑的MWCNT內，如圖 3.5(b)所示，因為接觸狀況變差而電流稍微降低的結果導致照片中所看到不完整吸收的情況。透過改善接觸後將電流重新增加至 11.79 $\mu$ A(電流密度 6.08  $\times 10^6$  A  $\text{cm}^{-2}$ )，銀奈米液滴再次吸進入較寬內徑的MWCNT內，如圖 3.5(c)顯示吸收後只停留在奈米碳管開口端附近。從這組實驗可以觀察到，對於奈米碳管開口端不同內徑對同一個尺寸的銀奈米液滴會呈現不同的結果：吸收與不吸收， $\eta$ 是決定毛細吸收成功與否的條件之一，也說明了奈米尺度下所考量毛細吸收的條件與巨觀是明顯有所不同。

從圖 3.5(d)到(e)是我們重新連接較窄碳管與較寬碳管，並增加電流至 10  $\mu$ A以上的過程，在圖 3.5(e)可以很明顯地觀察到融化的銀粒子和碳管內層界面的接觸角 $\theta_c$ 大約為 120 $^\circ$ 左右，與文獻中所得理論值和實驗值相近。進一步將電流加大至實驗中發生吸收時電流值的兩倍大，從圖 3.5(e)到(f)可觀察到銀奈米液滴沒有進一步順著電子流的方向往碳管更內層移動，可以在此再一次確認電致遷移效應

與熱梯度力對觸發吸收的貢獻很小。最後，當電流達到 27  $\mu\text{A}$ 時，銀奈米液滴會因為熱蒸發發生而慢慢消散後消失不見。在我們實驗系統中，透過電阻式加熱銀奈米粒子融化的溫度沒辦法得到，不過，我們透過UHV-TEM即時觀察銀奈米粒子的結構在加熱過程中的變化，來當成變化成融化形態的參考。當銀奈米粒子融化時，通常吸收會立即地發生。

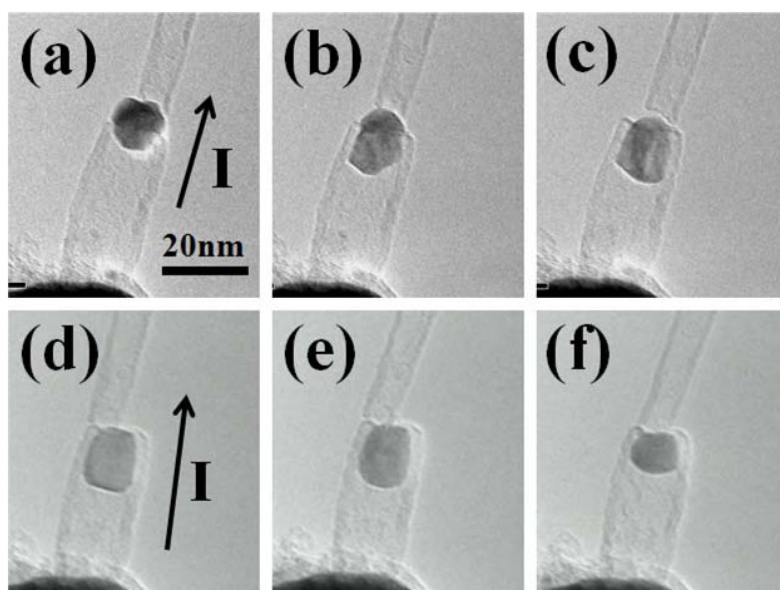


圖 3.5 (a-c)一顆銀奈米液滴同時被兩跟不同內徑奈米碳管開口端接觸時的吸收過程；(d-f)被吸收在奈米碳管內的銀奈米液滴形狀隨電流增大而變化的過程；(e)在通入電流 10 $\mu\text{A}$ 以上時，融化銀奈米粒子與碳管內層界面的接觸角約為  $120^\circ$ ；(f)當電流大約 27 $\mu\text{A}$ 時，在碳管內的銀奈米液滴開始逐漸因消散而縮小。

### 3.4 奈米碳管毛細吸收臨界條件

在此章節中，進一步來探討在奈米的尺度下，毛細吸收的條件是否有其他因素影響或需要修正處，因此我們利用奈米操控的技術準備了不同內徑的奈米碳管開口端，內徑分布在 3~8 nm 之間，還透過超高真空電子束蒸鍍器準備了大大小小的銀奈米粒子，仔細地對尺寸影響來做完整的研究。在圖 3.6 中， $\eta$  的定義是銀奈米顆粒平均直徑  $D_{d,avg}$  對多層奈米碳管內直徑  $D_t$  的比值。把將近六十組左右的實

驗結果所得到的  $\eta$  值對奈米碳管內直徑  $D_i$  來作圖，如圖 3.6(a)所示，可以觀察到對於某一固定內徑的奈米碳管開口端去吸收由小到大的奈米銀液滴時，會有一臨界值  $\eta_c$  位於毛細吸收發生與不發生兩種結果之間，將所有  $D_i$  對應的  $\eta_c$  連接起來可以得到圖中的虛線，此邊界是奈米尺度下會發生毛細吸收情況的上限條件，碳管開口端內直徑  $D_i$  從 2.5 nm 到 8 nm 對應  $\eta_c$  從 1.2 到 1.7，趨勢是隨著用來吸收的奈米碳管開口端內徑變小，發生吸收的臨界值  $\eta_c$  也會跟著變小。

在文獻報導中<sup>[1,2,4]</sup>，臨界值  $\eta_c$  被理論計算結果所得到的公式  $\eta_c = -1/\cos\theta_c$  所決定，當被吸收的銀奈米液滴在未支撐(unsupported)的情況下，代入觀察銀奈米液滴與碳層的接觸角  $\theta_c$  為  $120^\circ$ ，可得  $\eta_c$  為 2。對於同一種材料，因為在同一基板上時的界面接觸角不變而造成臨界吸收的條件也應該為定值。此結果與我們實驗所得到的趨勢不同。以能量方面來看，接觸角反映的是單位面積上的附著力，可能會隨著碳管內直徑的曲率而改變。因此我們需要來討論接觸角發生的變化，假定在某一特定內直徑(或是曲率)的奈米碳管內，裡頭的銀奈米液滴與內碳層的接觸角為一特定值時，同時也對應著一個發生毛細吸收的臨界值。不同的奈米碳管內直徑( $D_{i1}, D_{i2}, D_{i3}, D_{i4}, \dots$ )皆對應著各自的臨界吸收條件值( $\eta_{c1}, \eta_{c2}, \eta_{c3}, \eta_{c4}, \dots$ )，再利用  $\eta_c = -1/\cos\theta_c$  公式，將圖 3.6(a)上靠近  $\eta_c$  邊界附近的所有實驗點皆轉換成接觸角，可以得到接觸角  $\theta_c$  隨著碳管內直徑  $D_i$  縮小而變大，暗示著單位面積的附著力變小。將這些接觸角轉換值與碳管內直徑的倒數來作圖，可以得到圖 3.6(b)裡上三角符號的點，實線為這些轉換點所計算出來的趨勢線(fitting line)，可以明顯看到為一特定斜率的直線。這個趨勢與 A. Kutana 和 K. P. Giapis 透過分子動力學模擬(Molecular dynamics simulation)的結果<sup>[52]</sup>一致，文獻中所探討的是金屬汞液滴在不同直徑的單層奈米碳管內接觸角的變化情況，所得到結果也是接觸角與碳管半徑倒數呈現線性關係。在毛細吸收發生後，將量測觀察到碳管內碳層與銀奈米液滴接觸角的值，將他們標記成圖 3.6(b)中下三角符號的點，與趨勢線相比較可知仍有與內直徑的倒數成正比的關係，觀察到的接觸角分布分散可能是在電流加熱銀奈米液滴時所處的融化態不穩定所造成的，較不容易穩定且清楚地觀察到。從圖 3.6(a)所轉換的接觸角分布有較小的分散情況，可以看出碳管內直徑尺寸對臨界毛細作用條件的影響很明顯。

從圖 3.6(b)中，可知碳管內直徑  $D_i$  與管中界面接觸角  $\theta_c$  兩者關係如下：

$$\theta_c = 74.09 \left( \frac{1}{D_i} \right) + 115.83 \quad (10)$$

因為每一個奈米碳管內直徑對應著銀液滴填充在奈米碳管時的接觸角值，計算圖 3.6(a)中的每一個組數據點的  $\theta_c$ ，透過平衡每一組數據點的銀液滴拉普拉斯力  $\Delta P_{sphere}$  和碳管中銀液滴液面的壓力差  $\Delta P_{cylinder}$  來求得一淨壓力差  $P_c$ ，並將所有數據點的  $P_c$  和其對應的  $D_i$  作圖可得圖 3.7。從圖 3.7 中可以看到當  $P_c$  大於零時毛細吸收發生(方形符號)，小於零則是不會發生吸收的結果(圓形符號)，明顯地被  $P_c = 0$  這條界線將結果分隔開。將圖中方框框部分放大來看，在固定碳管內直徑時，可以看到  $\eta$  變化從 1.558 到 1.299 約莫代表銀液滴縮小約 1nm 左右，造成  $P_c$  的變化有接近 100 MPa 的增加，這說明了在奈米尺度下，因尺寸效應關係而讓表面張力造成的影響更為顯著。



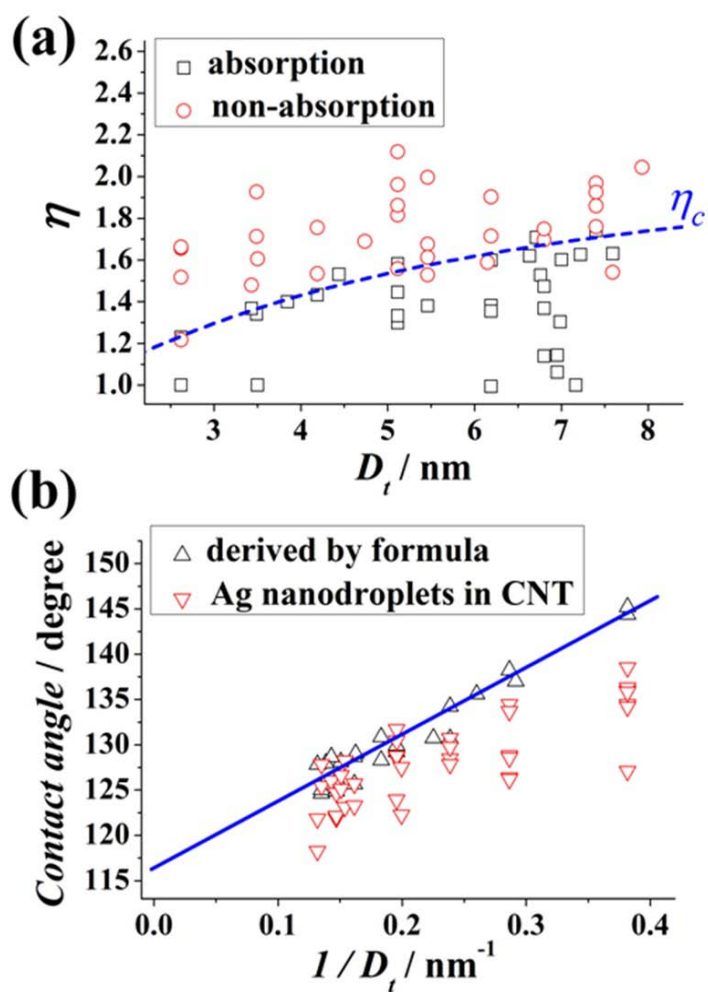


圖 3.6 (a) 實驗所得各組的  $\eta$  值對碳管開口端內直徑  $D_t$  的關係分布圖。吸收(框框符號)到無吸收(圈圈符號)之間，可觀察到在每一個特定內直徑  $D_t$  時，會有一特定的  $\eta_c$ 。此臨界值會隨碳管開口端內直徑縮小而下降；(b) 下三角符號的點表示的是實驗中當下即時觀察到的接觸角的值；上三角符號是利用公式  $\eta_c = -1/\cos\theta_c$  將圖 3.5(a) 中所有靠近  $\eta_c$  附近所選取的點經過轉換後得到的點，直線為這些轉換點的趨勢線。

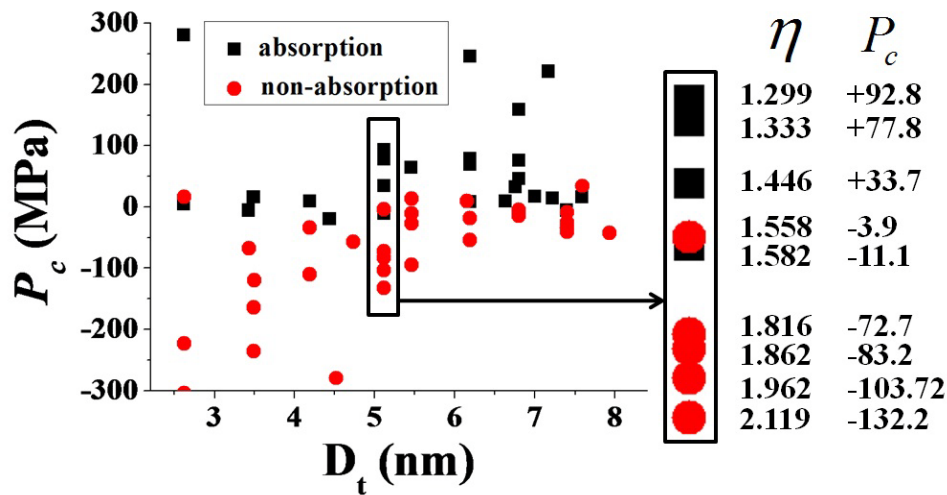


圖 3.7 將圖 3.6(a)中所有數據點的銀液滴拉普拉斯力與碳管中銀液滴液面的壓力差兩者相減所得的淨壓力差對奈米碳管內直徑所做的分布圖。

### 3.5 毛細吸收製作一維銀奈米線

在此實驗中，已詳盡地研究並得知要發生毛細吸收情況的條件之後，就可以有效地利用此結果來製作被奈米碳管包覆的一維銀奈米線(nanowire)，除了銀本身是很好的電與熱的良導體材料外，被奈米碳管包覆的奈米線更有防氧化的好處，有助於未來電子電路元件內連接導線壽命的延長。

在圖 3.3 中已經看到，不管是施加正或反向電流後，三次的毛細吸收發生完成了長度約 16.5 nm 的銀奈米線，如圖 3.3(f)所示。圖 3.8 和圖 3.9 為連續毛細吸收多顆銀奈米液滴後所得到的長度為 27.2 nm 和 40 nm 的銀奈米線。由這些結果可以瞭解，透過毛細吸收條件的控制，以及實驗上精細的操作，特定長度的一維銀奈米線是能被客製化製造出來。



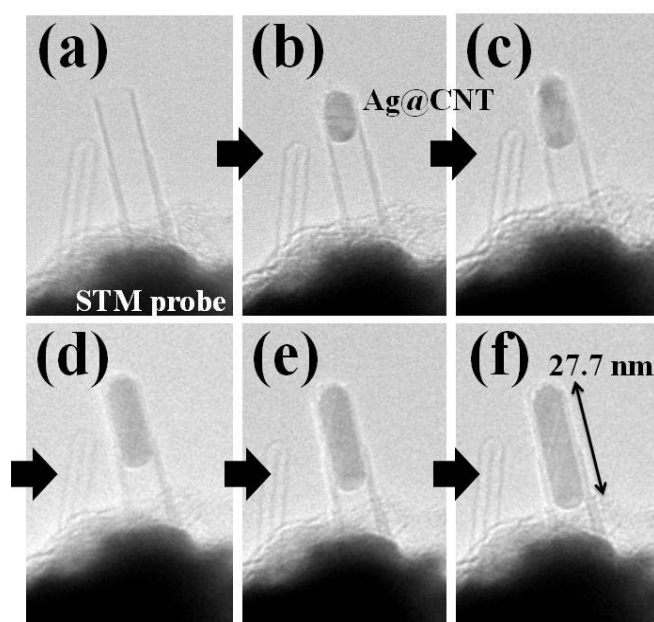


圖 3.8 長度為 27.2 nm 的一維銀奈米線結構的填充過程。

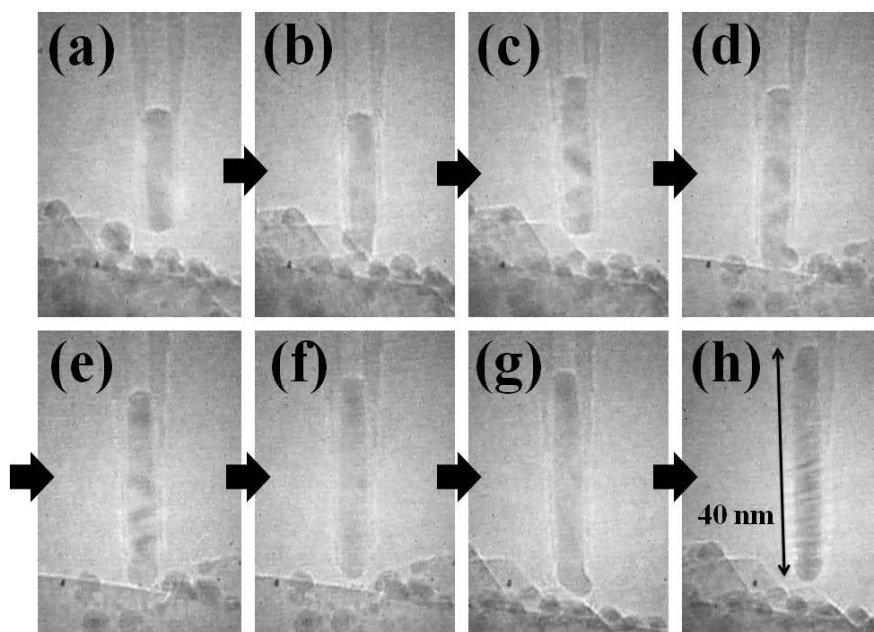


圖 3.9 透過多次毛細吸收來製作長達 40 nm 的一維銀奈米線被奈米碳管所包覆住的結構。

### 3.6 反向毛細現象與探討

在製作一維銀奈米線的過程中，用奈米碳管開口端接觸欲吸收的銀奈米粒子時，除了結果是發生毛細吸收之外，也有另一種可能的情況出現：在碳管內的銀奈米液滴全部撤出(withdrawal)，如圖 3.10(a)所觀察到的過程。為了探討發生這兩種結果可能的原因，利用下面的方式來討論：在圖 3.10(b)左圖中可以看到，當毛細吸收發生的時候，除了原本碳管內的銀奈米液滴之外，新吸收的液滴會造成原本 Ag@CNT 結構內銀奈米線長度的變化，如果新加入的液滴型狀就很接近球形，可以直接得到液滴平均直徑  $D_d^+$ 。如果新加入的液滴的形狀並不是很好判斷平均直徑，可以透過 Ag@CNT 結構的長度變化量( $L_{after}$  與  $L_{before}$  的差)來反推想得知的  $D_d^+$  值。在圖 3.10(b)右圖中，新加入的液滴反而導致碳管內部的銀奈米液滴一起撤出，如果新加入的液滴形狀也不能直接判斷出平均直徑  $D_d^+$  的話，可透過撤出來的總液滴的體積(直徑為  $D$ )與原來碳管內一維奈米線(長度為  $L$ )兩者的體積差，可回推新加入液滴的平均直徑  $D_d^+$ 。在此，我們定義  $\xi$  為新加入銀奈米液滴平均直徑  $D_d^+$  與奈米碳管內直徑  $D_i$  的比。探討在何種條件下，反向毛細作用力將會傾向於將碳管內部的銀奈米液滴一次傾巢而出。我們將實驗過程中所得的幾組連續吸收與發生反向釋出液滴的結果描繪在  $\eta$  對  $D_i$  作圖的圖 3.11。圖中的  $\eta_c$  邊界是用一根無填充過的奈米碳管開口去吸收一顆銀奈米液滴的毛細吸收臨界範圍條件，也就是圖 3.6(a)中的那條邊界；而圖中所描繪上去的點則是代表用已經填充過的奈米碳管來做第二次或更多次時的結果，沒有吸收反而撤出的結果點皆分布在  $\eta_c$  邊界之上，會造成進一步往碳管內部吸收的結果點分布在  $\eta_c$  邊界之下，這結果顯示了並非一旦有銀奈米液滴已經進入碳管內後，後續的無限制尺寸銀奈米液滴接上碳管開口端都可以很確定的會被吸收。這  $\eta_c$  邊界條件也決定了銀奈米液滴是否能透過毛細作用製作成更長的一維銀奈米線，其實可以知道最主要原因還是來自於碳管中銀液滴液面的壓力差  $\Delta P_{cylinder}$  與銀液滴拉普拉斯力  $\Delta P_{sphere}$  的平衡，當  $\Delta P_{sphere}$  大於  $\Delta P_{cylinder}$  時，毛細淨作用力往碳管內；反之，若  $\Delta P_{cylinder}$  大於  $\Delta P_{sphere}$  時，則會發生液滴吐出的現象，會不利於一維奈米銀線的製作。

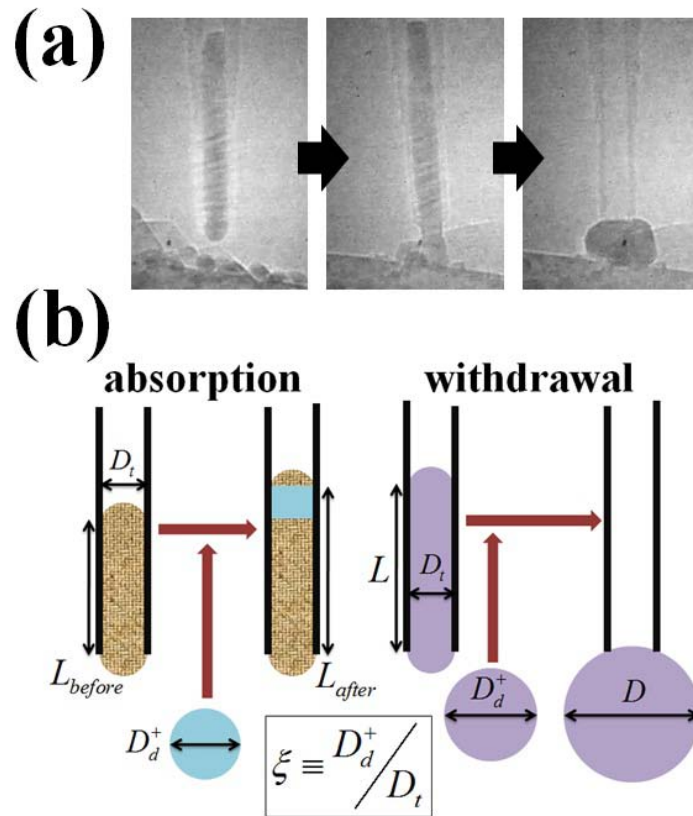


圖 3.10 (a)奈米碳管中的銀奈米液滴因連接管外較大顆銀液滴而被排出的情況；(b)因所接觸不同銀奈米液滴尺寸而導致吸收與排出兩種結果，透過此示意圖來回推額外連接得管外液滴平均直徑。

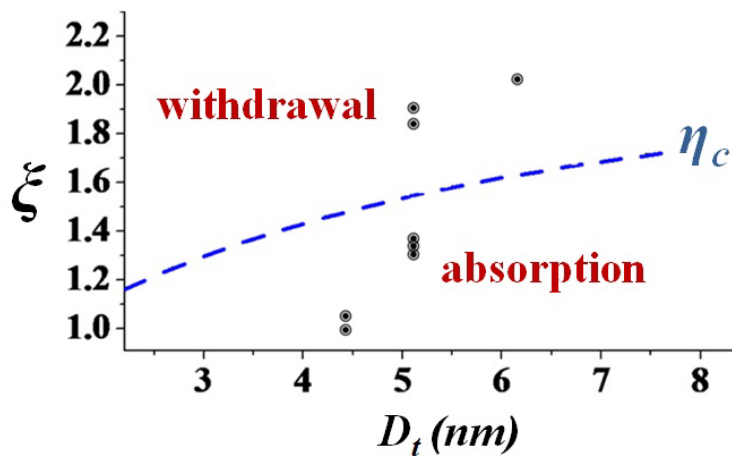


圖 3.11 將外接的銀奈米液滴對已填充過的碳管內直徑的比來對管徑作圖，並與圖 3.6(a)中所得知的臨界邊界  $\eta_c$  做比較。

## 第四章 結論

透過超高真空穿透式電子顯微鏡的高解析能力，還有加裝的超高真空電子束蒸發器蒸鍍不同尺寸的銀奈米粒子，再利用所加裝的自製奈米定位系統上的金探針來製作不同內直徑的開口奈米碳管，才可以精準地且有系統地在奈米尺度下即時觀察與研究奈米碳管對非濕潤的銀奈米液滴的毛細作用過程和決定吸收的條件。本文結論如下：

- (1) 在奈米尺度微觀下與一般巨觀情形下不同之處，即非濕潤的銀奈米液滴能透過毛細作用力被多層奈米碳管所吸收，主要原因是除了銀奈米液滴在多層奈米碳管內的液滴液面產生的壓力外，還有發生在碳管外的液滴表面的拉普拉斯力。當被吸收的銀奈米液滴尺寸越小，方向為碳管外朝內的拉普拉斯力因而越大，越容易讓非濕潤的銀奈米液滴進入奈米碳管內部。
- (2) 對於同一根的奈米碳管的開口端，欲被吸收的銀奈米液滴尺寸從大到小，結果會從不會發生吸收到發生毛細吸收現象，在此界線上液滴直徑與碳管開口端內直徑的比值為發生毛細吸收的臨界條件比值。
- (3) 發生毛細吸收的臨界比值會隨著碳管開口端內直徑縮小而變小，當碳管內直徑變化從 8 奈米到 2.5 奈米，此臨界比值會從 1.7 降至 1.2，此變化對應到銀奈米液滴與碳管內層碳層的接觸角變化，是因為碳管曲率變大而使單位面積附著力降低有關。
- (4) 在奈米尺度下，液滴幾奈米大小的變化造成的拉普拉斯力約近百 MPa 的程度，說明了表面張力在奈米尺度下的尺寸效應相較於其他效應影響更為強大。
- (5) 透過一次一次毛細作用吸收銀奈米液滴，液滴與碳管內直徑的比值需要在能發生毛細吸收的臨界比值以下，可以精準地製作被碳管包覆住且具有特定長度的一維銀奈米線。

## 參考文獻

- [1] G. R. Willmott, C. Neto, S. C. Hendy, *Faraday Discuss.* **2010**, 146, 233.
- [2] D. Schebarchov, S. C. Hendy, *Nano Lett.* **2008**, 8, 2253.
- [3] P. G. Gennes *et al*, *Capillarity and Wetting Phenomena. Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Springer, New York, **2004**.
- [4] A. Marmur, *J. Colloid Interface Sci.*, **1988**, 122, 209.
- [5] Geoff R. Willmott, Chiara Neto, Shaun C. Hendy, *Soft Matter* **2011**, 7, 2357.
- [6] Vincent C. Holmberg, Matthew G. Panthani, Brian A. Korgel, *Science* **2009**, 326, 405.
- [7] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.
- [8] Th. Henning, F. Salama, *Science* **1998**, 282, 2202.
- [9] Che JW, Cagin T, Goddard III WA, *Nanotechnology* **2000**, 11, 65.
- [10] 王茂章，荷福。碳纖維的製造、性質及其應用。北京：科學出版社，**1984**。
- [11] P. J. Britto, K. S. V. Santhanam, A. Rubio, J. A. Alonso, P. M. Ajayan, *Adv. Mater.* **1998**, 11, 154.
- [12] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. de Heer, *Science* **1998**, 280, 1744.
- [13] A. Bachtold, C. Strunk, J. P. Salvetat, J. M. Bonard, L. Forró, T. Nussbaumer, C. Schönenberger, *Nature* **1999**, 397, 673.
- [14] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* **2000**, 287, 622.
- [15] C. Guerret-Plecourt, Y. Le Bouar, A. Lölseu, H. Pascard, *Nature* **1994**, 372, 761.

- [16] A. Leonhardt, M. Ritschel, R. Kozhuharova, A. Graff, T. Mühl, R. Huhle, I. Mönch, D. Elefant, C.M. Schneider, *Diamond Relat. Mater.* **2003**, *12*, 790.
- [17] Q. Zhang, W.Z. Qian, H. Yu, F. Wei, Q. Wen, *Appl. Phys. A* **2007**, *86*, 265.
- [18] G. Y. Zhang, E. G. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1926.
- [19] Gaohui Du, Wenzhi Li, Yanqing Liu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1890.
- [20] D. Ugarte, T. Stöckli, J.M. Bonard, A. Châtelain, W.A. de Heer, *Appl. Phys. A* **1998**, *67*, 101.
- [21] P. M. Ajayan, Sumio Iijima, *Nature* **1993**, *361*, 333.
- [22] S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, M. L. H. Green, *Nature* **1994**, *372*, 159.
- [23] Stig Helveg, Carlos López-Cartes, Jens Sehested, Poul L. Hansen, Bjerne S. Clausen, Jens R. Rostrup-Nielsen, Frank Abild-Pedersen, Jens K. Nørskov, *Nature* **2004**, *427*, 426.
- [24] Ming Lin, Joyce Pei Ying Tan, Chris Boothroyd, Kian Ping Loh, Eng Soon Tok, Yong-Lim Foo, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2234.
- [25] Michael Moseler, Felipe Cervantes-Sodi, Stephan Hofmann, Gábor Csányi, Andrea C. Ferrari, *ACS nano* **2010**, *4*, 7587.
- [26] Hideto Yoshida, Seiji Takeda, Tetsuya Uchiyama, Hideo Kohno, Yoshikazu Homma, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2082.
- [27] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki, *Science* **1994**, *265*, 1850.

- [28] Takeshi Fujita, Yasuhiko Hayashi, Tomoharu Tokunaga, T. Butler, N. L. Rupesinghe, K. B. K. Teo, G. A. J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 133116.
- [29] Pavel S. Dorozhkin, Sergey V. Tovstonog, Dmitri Golberg, Jinhua Zhan, Yiji Ishikawa, Masahiro Shiozawa, Haruyuki Nakanishi, Keiichi Nakata, Yoshio Bando, *Small* **2005**, *1*, 1088.
- [30] Yihua Gao, Yoshio Bando, *Nature* **2002**, *415*, 599.
- [31] Kwanpyo Kim, K. Jensen, A. Zettl, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3209.
- [32] G. E. Begtrup, W. Gannett, T. D. Yuzvinsky, V. H. Crespi, A. Zettl, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1835.
- [33] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature* **1993**, *362*, 522.
- [34] Pou Liu, Fumihito Arai, Toshio Fukuda, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 113104.
- [35] M. S. Wang, L.-M. Peng, J. Y. Wang, C. H. Jin, Q. Chen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9397.
- [36] M. S. Wang, J. Y. Wang, and L.-M. Peng, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 243108.
- [37] Wei Wei, Yang Liu, Yang Wei, Kaili Jiang, Lian-Mao Peng, Shoushan Fan, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 64.
- [38] Y. C. Chang, Y. H. Liaw, Y. S. Huang, T. Hsu, C. S. Chang, T. T. Tsong, *Small* **2008**, *4*, 2195.
- [39] Kirsten Edgar, Shaun C. Hendy, Dmitri Schebarchov, Richard D. Tilley, *Small* **2011**, *7*, 737.

- [40] Lixin Dong, Xinyong Tao, Li Zhang, Xiaobin Zhang, Bradley J. Nelson, *Nano Lett.* **2007**, 7, 58.
- [41] M. C. Wu, C. L. Li, C. K. Hu, Y. C. Chang, Y. H. Liaw, L. W. Huang, C. S. Chang, T. T. Tsong, T. Hsu, *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 125424.
- [42] J. Y. Huang, S. Chen, S. H. Jo, Z. Wang, D.X. Han, G. Chen, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 236802.
- [43] J Xiao, B Liu, Y Huang, J Zuo, K-C Hwang, M-F Yu, *Nanotechnology* **2007**, 18, 395703.
- [44] B. C. Regan, S. Aloni, R. O. Ritchie, U. Dahmen, A. Zettl, *Nature* **2004**, 428, 924.
- [45] K. Svensson, H. Olin, E. Olsson, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 145901.
- [46] D. Golberg, P. M. F. J. Costa, M. Mitome, S. Hampel, D. Haase, C. Mueller, A. Leonhardt, Y. Bando, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1937.
- [47] J. Zhao, J. Q. Huang, F. Wei, J. Zhu, *Nano Lett.* **2010**, 10, 4309.
- [48] J. Y. Chen, A. Kutana, C. P. Collier, K. P. Giapis, *Science* **2005**, 310, 1480.
- [49] H. A. Zambrano, J. H. Walther, P. Koumoutsakos, I. F. Sbalzarin, *Nano Lett.* **2009**, 9, 66.
- [50] B. J. Wiley, Z. Wang, J. Wei, Y. Yin, D. H. Cobden, Y. Xia, *Nano Lett.* **2006**, 6, 2273.
- [51] S. Ozawa, K. Morohoshi, T. Hibiya, H. Fukuyama, *J. Appl. Phys.* **2010**, 107, 014910.
- [52] A. Kutana, K. P. Giapis, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 195444.



## 研究著作

- [1] **Y. S. Chen**, K. W. Cheng, C. Yu, S. F. Lee, Y. Liou, J. H. Hsu, Y. D. Yao, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, 310, 2606.
- [2] C. Yu, T. W. Chiang, **Y. S. Chen**, K. W. Cheng, D. C. Chen, S. F. Lee, Y. Liou, J. H. Hsu, Y. D. Yao, *Appl. Phy. Lett.*, **2009**, 94, 233103.
- [3] **Yen-Song Chen**, Yuan-Chih Chang, Shau-Chieh Wang, Li-Ying Chen, Der-Hsien Lien, Lih-Juann Chen, Chia-Seng Chang, *Small*, **2012**, 8, 2158.

