



RRPA90080180 (12.P)

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

机1

鐵基碳毫微米管,碳膜成長的溫度效應

The Effect of Temperature on the Formation of
Iron-Based Carbon Nanotube, Carbon Sheet

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 90-2112-M-032-018-

執行期間：90年08月01日至91年12月31日

計畫主持人：陳惇二（私立淡江大學物理系）

共同主持人：

計畫參與人員：

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：私立淡江大學物理系

中華民國九十二年三月三十一日

鐵基碳毫微米管,碳膜成長的溫度效應

研究工作報告

一、中文摘要：

本報告敘述利用梅氏效應的光譜、電子顯微鏡掃描影像及用粉末 X-ray 光譜做分析以研究在幾個不同的溫度下做成的樣品。我們將塑膠粉 Polyvinyl alcohol(PVA)以酒精混合並溶解 FeO(OH)，待乾後以固態燒結的方式製做樣品。研究鐵基碳毫微米管的形成的溫度及它形成與鐵原子的精細電磁結構之間的關聯性。

關鍵詞：毫微米管、碳、鐵、電、磁、精細結構、光譜

Abstract:

The effect of temperature on growth of iron based carbon nanotube and the relationship between the formation of nanotube and the hyperfine field inside were studied. We studied Mössbauer spectrum 、 powder X-ray diffraction spectrum and SEM pattern of our samples formed by solve Polyvinyl alcohol (PVA) and FeO(OH) in alcohol solution and after dried them ,then annealed in various temperatures.

Keywords: Carbon, nanotube, Iron, hyperfine, Mössbauer, Spectra

二、報告的內容：

1. 前言：

近年來在文獻上對於毫微米管、毫微米技術的研究與應用上的報導很多 [1] [2]，而且正不斷的增加中。對它加以關注的原因是想藉著研究以獲得能夠得到精密控多變的物質及與其生成相關的某些程序、組件等等的可行方法。雖然，在目前有些構想在應用上尚屬於抽象性的[1]，但是已有一些幾乎已是可達成的。若能達成這一企圖，利它將可提供較以前已經獲得的一些研究有更廣更精細的結果。例如碳毫微米管的顯微掃描探測針 SPM 的針尖 (tips of scanning probe microscope) [4][5]，將碳毫微米管置放於 SPM 的針尖處在可

將掃描的能力擴展到近於一埃(angstrom)的精確度。想像中，又若能用毫微米管設計做成電子組件，將可大幅縮小目前正在使用中的電子設備的尺寸 [6]。當在這種毫微米技術能夠被廣泛使用的時候，科技界又將是一次革命性的變更。

在許多已知的研究報導中鐵等這些過度元素常被拿來做為成長各類毫微米管的催化中介物質[7] [13] [14] [15]。而據理論上的報告[8]，提出了單壘壁的碳毫微米管可能依其管壁的螺旋列排方式的不同而有不同的導電性質[9] [10] [11] [12]。也就是說它可以使成為具有金屬的性質或則是使成為具有半導體的性質[16]。

2. 研究目的：

為了探討碳毫微米管可能依其管壁的螺旋列排方式的不同而有不同的導電性質這一個論點，因此，我們先由溫度這一變因開始，藉著觀測鐵基碳毫微米管或碳膜之初長時鐵介面上的電與磁的微結構，以研究鐵基碳毫微米管的形成的溫度及它的形成與鐵原子的精細電磁結構之間的關聯性。希望能知道如何能掌控碳毫微米管成長時螺旋狀結構的因素，以供做為技術上的改進和參考。

3. 研究的方法及進行步驟：

本實驗共分為樣品準備或製作、樣品的鑑定以及磁性量測等步驟：

(1)、樣品的準備、製做與檢驗：

我們參考 Oleg P. Krivoruchko 等人的化學催化劑的方法[13] [14]，在比其他方法(例如：弧光放電法，雷射濺射法)[]有較低的溫度之情況下將鐵離子滲入碳中且使碳長出毫微米管。鐵離子在這裡一方面即可當做催化劑用另一方面亦可做為偵測時的引信用可說是一舉兩得。我們將塑膠粉 Polyvinyl alcohol (PVA)和三價鐵的氫氧化鐵 $\text{FeO}(\text{OH})$ 以重量為 20:1 並加入酒精混合以溶解，待乾後以固態燒結的方式在氮氣流中分別在達到 300°C、400°C、500°C、及 700°C 的溫度燒製做成樣品在加熱期間中，溫度上昇的速率是每分鐘 2°C，且每各個定點的溫度：300°C、400°C、500°C、及 700°C 皆駐留持續時間為 2 小時。

(2)、樣品的鑑定：

樣品的預設成份無法和真實所要求的成份比完全相同。故將製做成的樣品經過 X-ray 繞射的檢驗。其中三樣品的結果顯示在圖 Fig.1 中。並且我們也將樣品經由 SEM (Scanning Electron Microscopy)放大影像後觀察是否有毫微米管形成。其結果各別顯示在 Fig.2 等各圖中。

(3)、磁性量測：

我們用梅思堡攝譜儀攝取樣品的各別光譜。並且依據所獲得的梅氏光譜

與典型的金屬自然鐵的光譜做比較以量測在室溫中的微觀磁結構。它們各別的及群組的可用以比較的光譜圖顯示在 Fig.3 等各圖中。

4. 結果與討論：

首先在 X-ray 的檢驗光譜圖上〔Fig.1〕，我們可比較出在 400°C、500°C 及 700°C 等不同的溫度處理過後鐵在滲入的碳中光譜的差異，鐵是以不相同的結構型態出現。

其次在 SEM 掃描的各個圖〔Fig.2-1 至 Fig.2-2 等〕，經比較我們看到樣品在熱處理過的溫度在 400°C 以下尚無奈米碳管生成的明顯跡象。但是在處理過的溫度為 500°C 時就已可看到碳管的細毛絲出現〔Fig.2-2(a) 及 Fig.2-2(C)〕，直至處理溫度達 700°C 時都可看到這種毛細似的碳管及碳管狀疊堆的碳管束〔Fig.2-3(a)至 Fig.2-3(C)〕。依 Oleg P. Krivoruchko 等人的說法[13] [14] [15]可能我們所做的樣品中含氧化鐵的氫氧化物，在經熱燒結處理後發生了物理上及化學上的變化，有些鐵含的物質可能是熔入或是滲入且在碳管中形成細微的顆粒〔Fig.2-3(C)〕。

至於在梅氏光譜上分析〔Fig.3-1 至 Fig. 3-4〕顯示，在 400°C 以下所製成的樣品，是類同 Fe_3O_4 由兩個六峰的齊曼磁分裂光譜所組成〔參考並比較 Fig.3-1 中的 (i)及 (d)〕。依 Oleg P. Krivoruchko 等人的說法[13] [14]，它即是 Fe_3O_4 。又在 500°C 以下所製成的樣品，仍是類同 Fe_3O_4 由兩個六峰的齊曼磁分裂光譜所組成，但是其兩個六峰的齊曼磁分裂光譜的面積之積分已有增減的變化發生。此時或許毫微米碳管逐漸生成，鐵原子或分子逐漸熔入碳管中，以使鐵的氧化物晶格結構單純化。當樣品是在 700°C 所製成的情況〔參考並比較 Fig.3-1 中的 (g)及 (k)〕，因此時毫微米碳管的生成已達成長的境界，大量的鐵原子或分子逐漸已熔入細微的碳管中，小顆粒的鐵分子或原子行成金屬鐵，因此它們相互間的磁矩交換叫其氧化物弱些，以致它的光譜現類同金屬鐵六峰的齊曼磁分裂的光譜。至於單峰的光譜則經比較後類同於不銹鋼所獲得的光譜，因此我們判斷它是鐵經與碳結合而行成產物。

5. 計劃成果自評：

碳毫微米管的自我組成真是神奇。它的開發在未來世界科技上的貢獻是不可限量的。然而它的細微結構中上隱藏著許多不為人知且迷惑的特性。又毫微米碳管所行成的膜狀物也將是值得研究的材料。

本計劃在執行中，爲了量取毫微米碳管的精細電磁場，現成的實驗樣品獲得不到，著手自製實驗樣品耗費了不少時間。甚至本實驗所必須的射源鈷-57 又得向國外購買，再由於物品受管制延蕩了一段時間。因此在執上，時間非常的緊迫。有許多想進一步探討的有趣性質尚不能全部的去完成，雖不滿意但是終究已有一些結果。

6. 參考文獻:

- [1] "NASA applications of molecular nanotechnology", by Al Globus, David Bailey, Jie Han, Richard Jaffe, Creon Levit, Ralph Merkle, and Deepak Srivastava, The Journal of the British Interplanetary Society, v 51, pp. 145-152, 1998.
- [2] "Nanosystem: molecular Machinery, Manufacturing, and computation", by K. Eric Drexler, John Wiley & Sons, Inc. (1992).
- [3] "Helical microtubes of graphitic carbon," Sumio Iijima, *natur*, 7 November 1991, volume 354, N6348:56-58.
- [4] "Nanotubes as Nanoprobes in Scanning Probe Microscopy," H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Nature* 384, pages 147-151, (1996).
- [5] "The Chemistry of Fullerenes," R. Taylor and D. R. M. Walton, *Nature*, volume 363, N6431, 24 June 1993, pages 685-693.
- [6] "Progress in digital integrated circuits," Gordon Moore, 1975 International Electron Devices Meeting, page 11.
- [7] "Growth of Large-Scale Well-Aligned Carbon Nanotubes by Plasma Enhanced Hot Filament Chemical Vapor Deposition," Zhonging Huang, Jianwei Xu, Zhifeng Ren, Jui H. Wang, (Departments of Physics and Chemistry, and Center for Advanced Photonic and Electronic Materials, State Uni. of new York at Buffalo, Buffalo, NY 142600-3000)
- [8] "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes," M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, pp. 802-814, Academic Press (1995).
- [9] "Physical Review Letters, volume 76, No. 6, 5 Feb. 1996, pp. 971-974.
- [10] "Design and Study of Carbon Nanotube Electronic devices," Jie Han, Al Globus, and Richard Jaffe, The Fifth Foresight Conference on Molecular Nanotechnology, 5-8 November, 1997, Palo, Alto, Ca.
- [11] "Carbon Nanotube Junctions as Building Blocks for Nanoscale Electronic Devices," M. Menon, D. Srivastava and S. Saini, Semiconductor Device Modeling Workshop at NASA Ames Research Center, August (1997).
- [12] "Carbon Nanotube T-junctions: Nanoscale Metal-Semiconductor-Metal Contact Devices," M. Menon and D. Srivastava, submitted to *Phys. Rev. Lett.*, (1997).
- [13] "Study of multiwalled graphite nanotubes and filaments formation from carbonized products of polyvinyl alcohol via catalytic graphitization at 600-800°C in nitrogen atmosphere", Oleg P. Krivoruchko, Nadezhda I. Maksimova, Vladimir I. Zaikovskii, Aleksei N. Salanov, *Carbon* 38 (2000) 1075-1082.

- [14] “Study of thermocatalytic decomposition of polyethylene and polyvinyl alcohol in the presence of an unsteady-state Fe-containing catalyst”, Nadezhda I. Maksimova, Oleg P. Krivoruchko, *Chemical Engineering* 54 (1999) 4351-4357.
- [15] “Catalytic synthesis of carbon nanostructures from polymer precursors”, Nadezhda I. Maksimova, Oleg P. Krivoruchko, Gerhard Mesti, Vladimir I. Zaikovskii, Andrey L. Chuvilin, Aleksey N. Salanov, Elena B. Burgina; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 158 (2000) 301-307.
- [16] “ELECTRONIC PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES: EXPERIMENTAL RESULTS”, J.P.ISSI, L.LANGER, j.HEREMANS, and C.H.OLK; *Carbon*. Vol.33, No. 7.pp. 941-948, 1995.
- [17] “Iron(III) Oxides from Thermal Processes-Synthesis, Structural and magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications”, Radek Zboril, Miroslav Mashlan, Dimitris Petridis; *Chem. Mater*, 2002, 14, 969-982.

7 . 附 圖 :

8 . 附 表 :

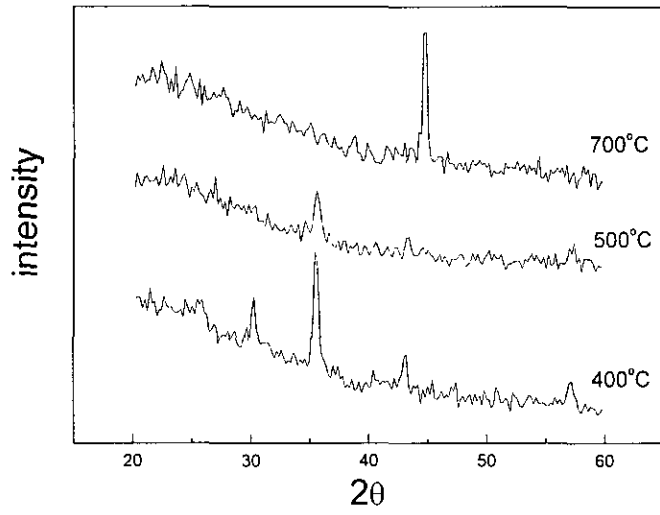
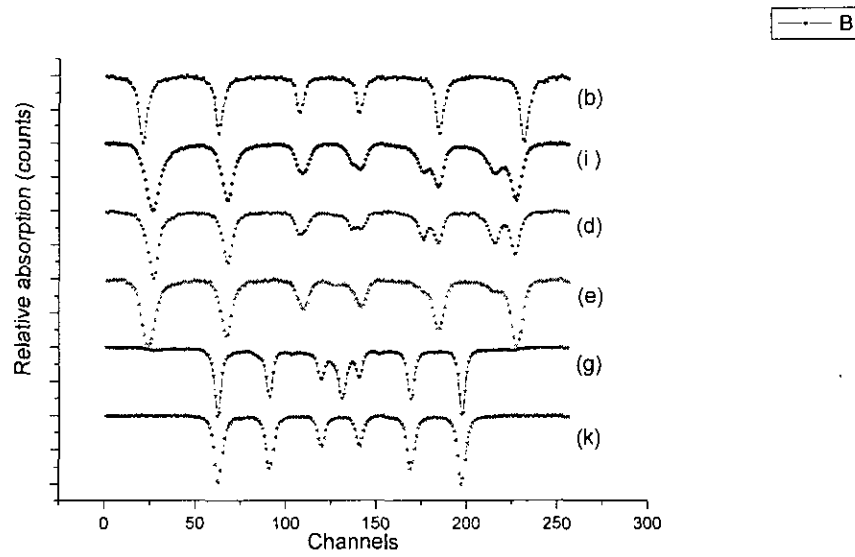


Fig. 1 鐵含碳物質在 400oC、500oC 及 700oC 製成的樣品經 X-ray 照射的光譜。



(b) Fe_2O_3 ; (i) Fe_3O_4 ; (k) Iron; and for samples: (d) 400°C; (e) 500°C; (g) 700°C

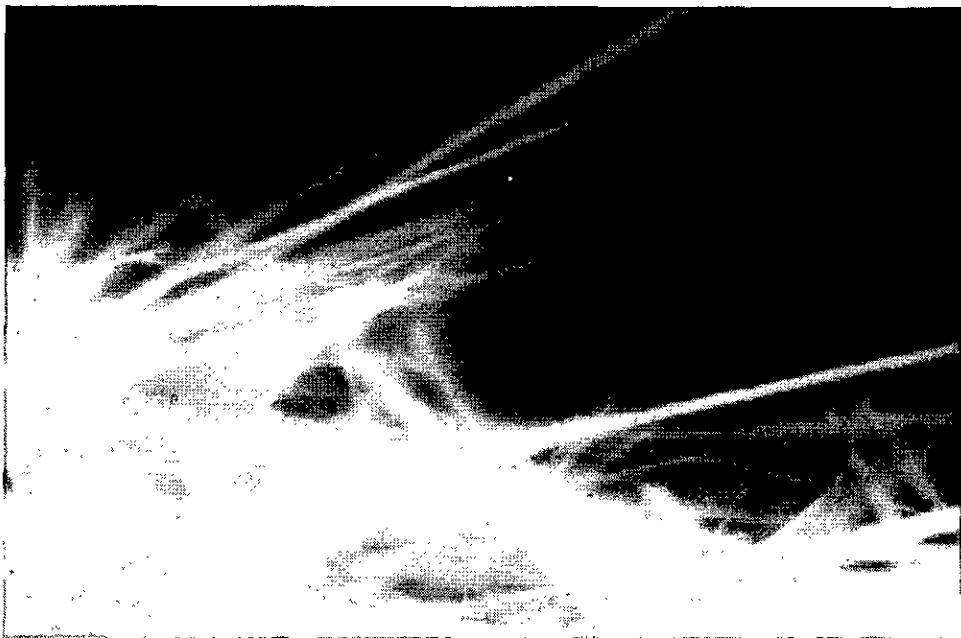
Fig.3-1 鐵含碳物質及碳毫微米管物質它們在各個不同溫度下製做成的樣品的梅氏光譜相互的比較圖。



25kV x 500

50um

Fig.2-1(a) 在500°C所製成的成束狀的碳毫微米管樣品經SEM掃描放大500倍圖.

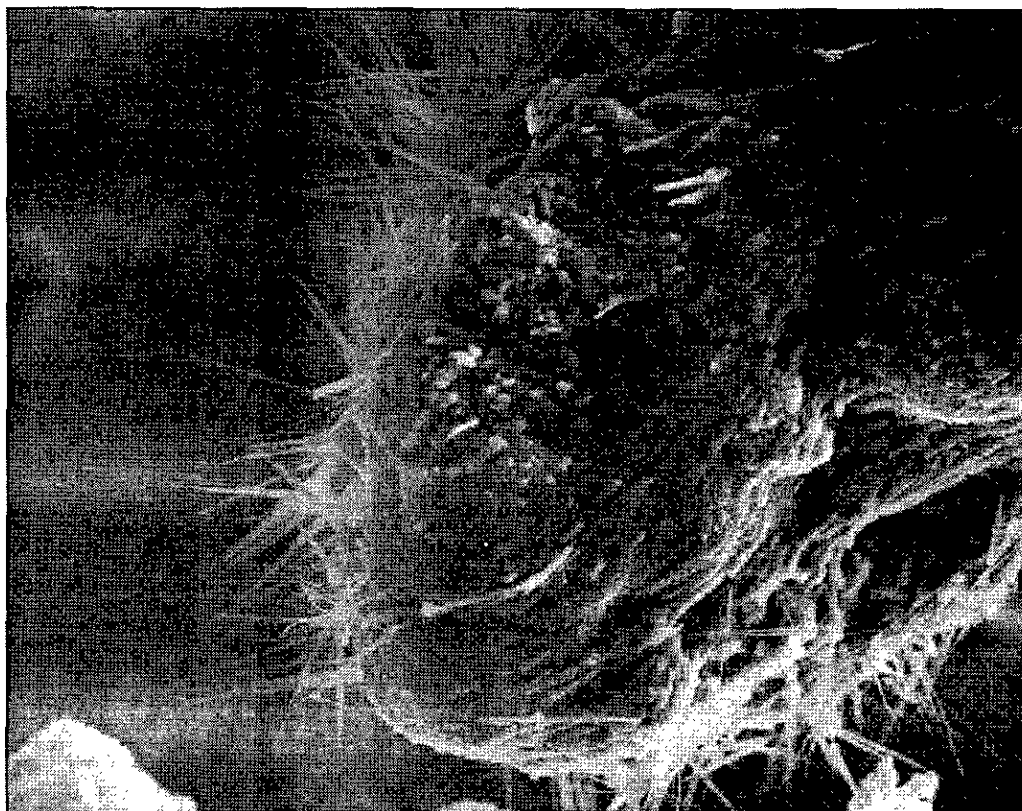


25kV x

10um

Fig.2-1(b) 在 500°C 所製成的成束狀的碳毫微米管樣品經 SEM 掃描放大 1500 倍圖.

Fig.2-2(a)



x750

10um

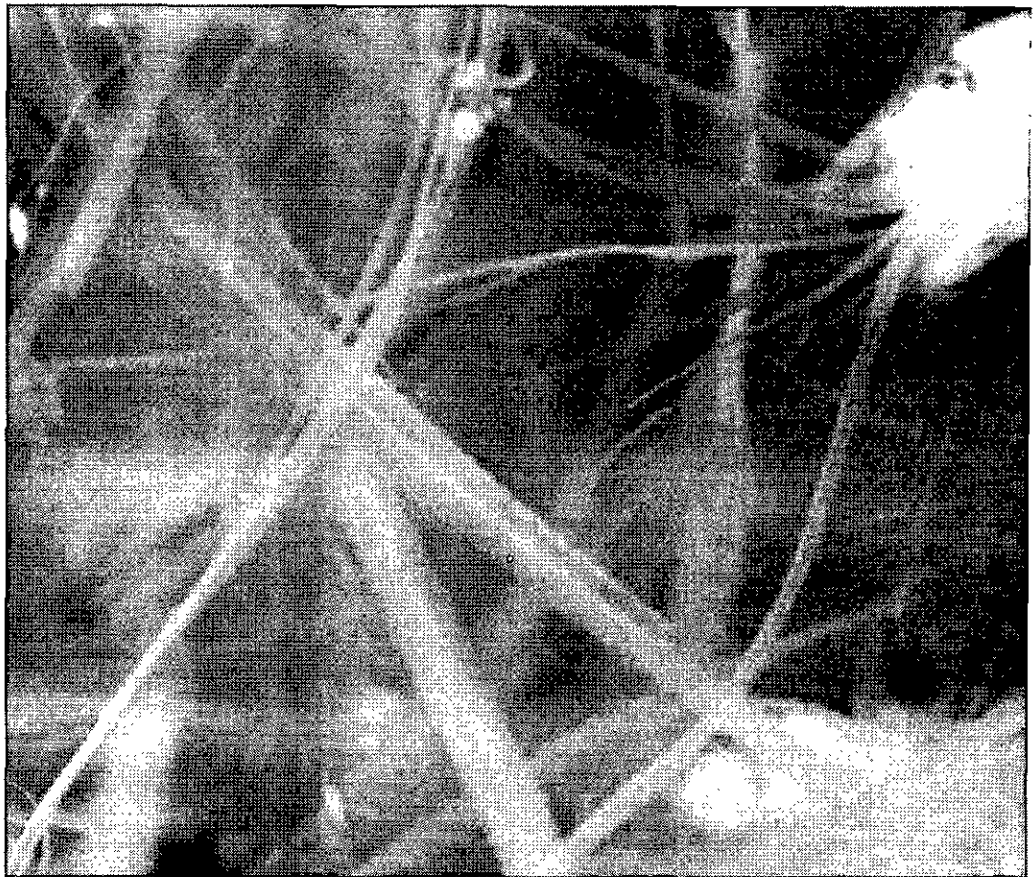
Fig.2-2(b)



x3500

5um

Fig. 2(c)



x10000

1um

Fig. 2 以上各圖 2-2(a); 2-2(b)及 2-2(c)為在 700°C 溫度製成的鐵含碳物質的碳毫微米管樣品的 SEM 圖。其放大倍率分別為：(a)750 倍;(b)3500 倍; 及 (c)10000 倍。

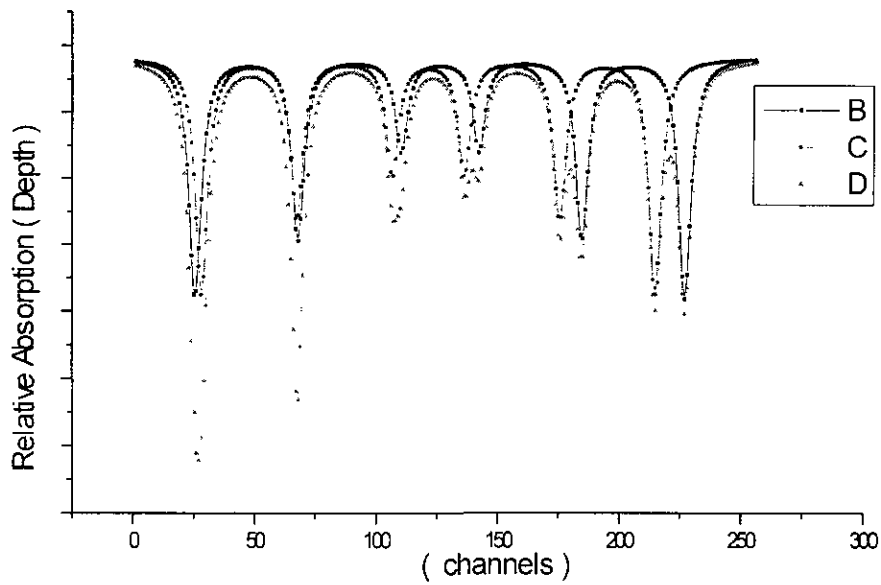


Fig.3-2 經 400°C 燒製而成的鐵含碳化物質再室溫的梅氏光譜(D)它將是由兩個六峰的齊曼分裂(Zemann Split)光譜(B)及(C)所組成.

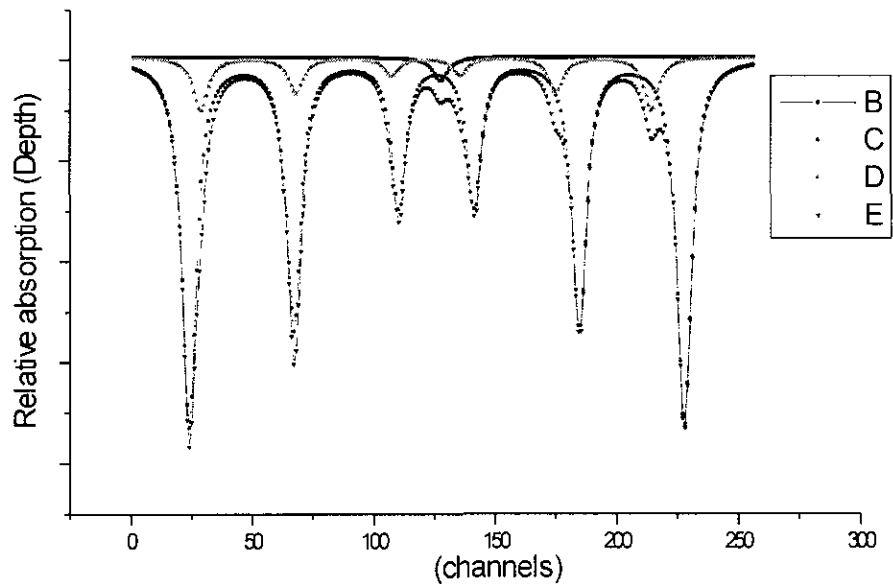


Fig.3-3 經 500°C 燒製而成的鐵含碳化物質在室溫時的梅氏光譜(E)它將是由兩個六峰的齊曼分裂(Zemann Split)光譜(B)和(C)以及一個單吸收峰光譜所組成.

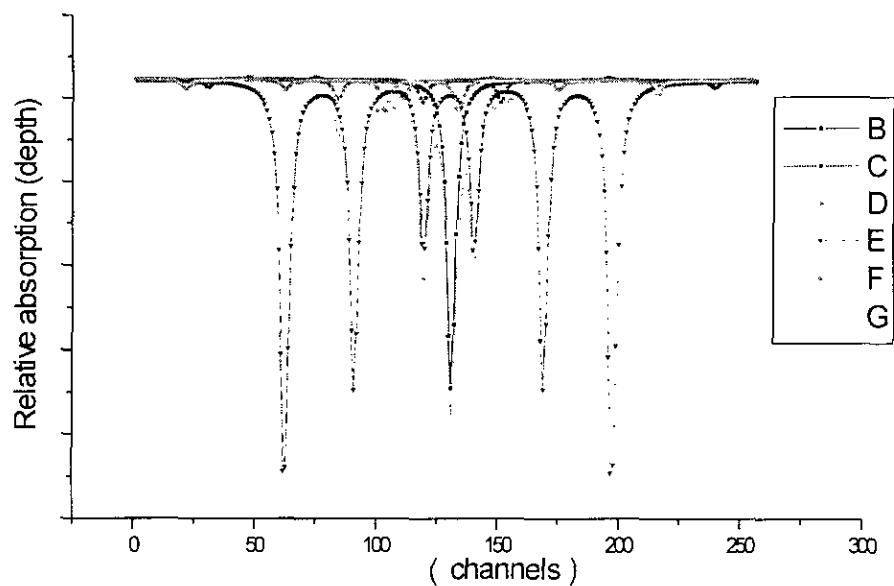


Fig.3-4 經 700°C 燒製而成的鐵含碳化物質在室溫時的梅氏光譜(G)它主要是由一個六峰的齊曼分裂(Zemann Split)光譜和一個單吸收峰光譜(B)所組成,另外尚有微量的其他六峰的齊曼分裂光譜存在.