國 立 中 正 大 學
物 理 研 究 所

碩 士 論 文

應用在生醫上含鐵磁性奈米粒之研製

研 究 生：王 序 揚
指導教授：許 佳 振 教授
戴 明 鳳 教授

中 華 民 國 九 十 四 年 六 月

誌　謝

研究所的兩年，在此將做一個結束了，謝謝指導教授戴明鳳老師與許佳振老師讓我有這個機會能讓你們指導，讓我在研究所的生活學會如何分析事情與有條理的規劃時間，更謝謝實驗室的路易士學長、志鴻學長、以及同干共苦的永強夥伴，沒有你們的幫忙，我的論文不可能那麼順利的完成的。

在這兩年內，除了實驗室夥伴們的相助外，其他實驗室的學長同學學弟妹們的幫助更是讓我受益良多，尤其磁性材料實驗室的各位同仁，晃暐學長、軍浩學長、震武學長對我實驗的大力幫忙，以及不厭其煩的指導，讓我的實驗才能有所突破，佳芳、建樺、昱維、世騰常花費時間的幫我量測數據，更是感激不盡阿!

當然還有要感謝吉老師實驗室的姵伃學姊、月吟跟憲忠同學，讓我增添了更多化學的知識，尤其是月吟，常和我在 msn 上討論實驗討論到三更半夜。也感謝陳建忠教授提供儀器上的幫忙，以及聰彥學長的量測及教導，當然還有其他實驗室的成員也給了我很大的幫助，如阿達、宗燁還有已經去成大唸博班的盛偉。

虎尾的方昭訓老師，謝謝你在 TEM 上給學生的幫助，你是一個很照顧學生，很有親和力的老師，感謝上天讓學生在求學階段遇到一個這麼好的老師；雲科大的陳文章老師，雖然二下才跟老師比較有接觸，但陳老師提供的建議卻是讓我實驗能在最後階段有所突破的關鍵，好在有老師的出現，讓我能夠順利的完成此論文。

另外也感謝中正校棒跟中正物理系壘，棒球是我最愛的運動，也感謝你們提供這環境讓我在這還能從事我喜歡的娛樂，很抱歉常常因為太多事而缺席，但我的心與你們同在。

當然最後的篇幅留給讓我有家的感覺的 113 實驗室，不管我是”半個”還是”兩個”實驗室的成員，我都是你們的一份子。魏老師記得每個人的生日，讓我不佩服你對學生的用心，陳董的博學多聞讓學弟我開了開眼界，當然還有馬幾政嘉夫婦、信男、洪董、小胖、張小偉，沒大沒小的介文、會雙殺蚊子、A 中、長錡以及新加入的曾申學弟，你們讓我的研究所生活添了更多色彩，雖然連續幾夜的籃球夜晚讓我的膝蓋負荷不了，但還是不願缺席你們的聚會，你們讓吉普賽揚有了家的感覺，謝啦!夥伴們。

總目錄

總目錄……I
圖目錄……III
表目錄……V
中文摘要……VII
英文摘要……VIII

第一章 緒論

1.1 前言……1
1.2 文獻回顧……3
1.2.1 奈米氧化鐵……3
1.2.2 含鐵奈米合金……8
1.3 研究動機與目的……9

第二章 理論基礎

2.1 奈米微粒基本理論 ……11
2.1.1 久保理論(Kubo Theory)……11
2.1.2 量子尺寸效應 ……13
2.1.3 小尺寸效應 ……13
2.1.4 表面效應 ……14
2.1.5 巨觀量子穿隧效應 ……15
2.2 奈米微粒的物理特性 ……16
2.2.1 磁學性能 ……16
2.2.2 光學性能 ……25
2.2.3 奈米懸浮液的動力學性質 ……27
2.3 奈米微粒的化學特性 ……29
2.3.1 分散特性 ……29
2.3.2 聚集特性 ……29
2.3.3 自身組織化(Self assembly)……30

第三章 實驗儀器與製程

3.1 實驗製程 ……31
3.1.1 雙層高真空系統簡介 ……31
3.2 應用於生醫之奈米氧化鐵製程 ……33
3.2.1 油溶性氧化鐵製程 …… 33

3.2.2 水溶性奈米氧化鐵製程 ……35
3.2.5 包覆 PEI 之奈米氧化鐵製程 ……35
3.3 應用於生醫之鐵鎳合金製程 ……38
3.3.1 鐵鎳合金之製程 ……38
3.3.2 鐵鎳奈米粒子表面之修飾 ……41
3.4 材料結構檢測與分析 ……45
3.4.1 X-Ray 原理與試片製作 ……45
3.4.2 振動樣品測磁儀 ……49
3.4.3 穿透式電子顯微鏡 ……53
3.4.4 成份分析(EDS) ……59
3.4.5 熱重分析儀(TGA) ……60
3.4.6 磁性相分析儀(TMA) ……61

第 四 章 氧化鐵奈米粒之結果與分析

4.1 表面分析(TGA,FT-IR) ……62
4.1.1 熱重分析(TGA) ……62
4.1.2 紅外線傅立葉穿透測量分析 ……64
4.2 結構及磁性分析(VSM,XRD,TMA) ……68
4.2.1 磁滯曲線分析(VSM) ……68
4.2.2 磁重分析(TMA) ……70
4.2.3 晶格結構分析(XRD) ……71
4.3 形狀粒徑分析(TEM,DLS) ……73
4.4 生物應用 ……76

第 五 章 鐵鎳奈米粒之結果與分析

5.1 鐵鎳磁性奈米粒的鑑定與特性研究 ……77
5.1.1 結構成份分析(XRD,EDS) ……77
5.1.2 磁性與粒徑分析(VSM,TMA,TEM) ……83
5.2 鐵鎳奈米粒表面修飾之鑑定 ……88
5.2.1 實驗(A)之結果與分析 ……88
5.2.2 實驗(B)之結果與分析 ……92
5.2.3 實驗(C)之結果與分析 ……93

第 六 章 結 論 ……96

參考文獻 ……98

圖目錄

圖 2-1 表面原子數佔全部原子數的比例與粒徑的關係圖----------14

圖 2-2 磁交互作用力強弱關係圖----------17

圖 2-3 磁性體分類圖----------19

圖 2-4 溫度對鐵磁性和反鐵磁性物質之性質轉換圖----------21

圖 2-5 細微粒子的磁場:(a)單磁區(b)由 Bloch 磁壁分隔兩個磁區----------22

圖 2-6 粒子大小對矯頑磁力的影響----------23

圖 2-7 鐵奈米微粒矯頑磁力與顆粒粒徑和溫度的關係圖----------24

圖 2-8 室溫下,比飽和磁化強度 σ_s 與平均粒徑 d 的關係曲線圖----------25

圖 2-9 廷得耳效應示意圖----------26

圖 3-1 實驗儀器裝置圖----------32

圖 3-2 油溶性氧化鐵製程流程圖----------34

圖 3-3 水溶性氧化鐵及包覆 PEI 製程流程----------36

圖 3-4 鐵鎳合金之製程----------39

圖 3-5 Dextran 包覆實驗(A)之製程----------41

圖 3-6 Dextran 包覆實驗(B)之製程----------42

圖 3-7 Dextran 包覆實驗(C)之製程----------43

圖 3-8 X-ray 儀器示意圖----------47

圖 3-9 XRD 試片製作流程圖----------49

圖 3-10 VSM 原理示意圖----------50

圖 3-11 磁性量測樣品製作流程圖----------52

圖 3-12 TEM 原理示意圖----------57

圖 3-13 Copper-grid 技術流程圖----------58

圖 3-14 X-ray能譜散佈光譜儀之基本構造圖----------59

圖 3-15熱重分析計(TGA)之基本構造圖----------60

圖 3-16 磁性熱重分析計(TMA)之基本構造圖----------61

圖4-1 OS-Fe_2O_3、WS- Fe_2O_3和CP- Fe_2O_3之TGA比較圖----------63
圖4-2 WS- Fe_2O_3與CP- Fe_2O_3的重損之一階微分對溫度圖----------63
圖 4-3 OS-Fe_2O_3、WS- Fe_2O_3 和 CP- Fe_2O_3 之 FT-IR 比較----------64
圖 4-4 OS-Fe_2O_3、WS- Fe_2O_3 和 CP- Fe_2O_3 之磁滯曲線----------69
圖 4-5 CP-Fe_2O_3 之磁重隨溫度變化----------70
圖 4-6 OS-Fe_2O_3 之 XRD 值與理論值之比較----------72
圖 4-7 OS-Fe_2O_3 與 WS-Fe_2O_3XRD 之比較----------72
圖 4-8 OS-Fe_2O_3(a)TEM 圖(b)粒徑分佈----------74
圖 4-9 WS-Fe_2O_3(a)TEM 圖(b)粒徑分佈----------74
圖 4-10 CP-Fe_2O_3(a)TEM 圖(b)粒徑分佈----------75
圖 4-11 OS-Fe_2O_3、WS- Fe_2O_3 和 CP- Fe_2O_3 之粒徑分析(DLS)----------75
圖 4-12 細胞吞噬 CP-Fe_2O_3 圖----------76
圖 5-1 鐵鎳合金相圖----------78
圖 5-2 各比例之鐵鎳合金之 XRD----------80
圖 5-3 (a)$Fe_{25}Ni_{75}$ 理論值與實際值之比較(b)Pure Ni 理論值與實際值之比較----------80
圖 5-4 Fe_1Ni_3 之 VSM----------84
圖 5-5 (a)Fe_1Ni_3 之磁性 TGA(亦稱 TMA)(b)無外加磁場之 TGA----------84
圖 5-6 TOPO 用量為 1.5mmole 之 Fe_1Ni_3 之 TEM 圖形----------86
圖 5-7 TOPO 用量為 1 mmole 之 Fe_1Ni_3 之 TEM 圖形----------87
圖 5-8 CD-A 之 TGA 曲線----------89
圖 5-9 (a)Dextran 之 TGA 曲線(b)Fe_1Ni_3 包覆 TOPO 之 TGA 曲線----------89
圖 5-10 包覆 Dextran 之 Fe_1Ni_3(CD-A)之 TEM----------90
圖 5-11 包覆 Dextran 之 Fe_1Ni_3(CD-A)與未包 Dextran(no-D)之磁滯曲線----------91
圖 5-12 CD-B 之固體 FT-IR 圖形----------92
圖 5-13 實線部份 CD-C 之 TGA 曲線----------94
圖 5-14 (a)CD-C 之固體 FT-IR 圖形(b)Dextran 之固體 FT-IR 圖形----------94

圖 5-15 包覆 Dextran 之 Fe_1Ni_3(CD-C)與未包 Dextran(no-D)之磁滯曲線----------95

表目錄

表 1-1 磁學理論與實際應用的近代發展概況----------03

表 1-2 各種鐵氧化物之結構簡----------05

表 2-1 奈米粒子表面能量----------14

表 3-1 製備氧化鐵之藥品 ----------37

表 3-2 利用不同比例的 $Ni(acac)_2$ 與 $Fe(acac)_3$ 製備鐵鎳合金----------40

表 3-3 製備鐵鎳合金奈米粒之藥品----------44

表 3-4 X-Ray 掃瞄參數表----------46

表 3-5 成像條件與適用狀況表----------57

表 4-1 OS-Fe_2O_3、WS- Fe_2O_3 和 CP- Fe_2O_3 磁性特性比較----------69

表 5-1 Ni 與 Fe_1Ni_3 XRD 值之比較----------81

表 5-2 Fe_xNi_{1-x} 之 EDS、XRD 比較----------81

摘　　要

本篇論文主要利用高溫熱解有機金屬前趨物的方法，製備磁性氧化物與合金奈米粒子，並經由表面改質與修飾的方式達到應用生醫上的需求。

以氧化鐵當作磁性主體的部分，選用有機金屬 $Fe(CO)_5$ 當作前趨物，並利用油酸當作介面活性劑，溶解於有機溶劑 Octyl ether 中進行加熱迴流實驗，成功的製備出具有磁性的 γ-Fe_2O_3 ；再利用 ligand exchange 的方法將 Acetic acid 取代 Oleic acid 當作奈米粒的保護劑，並利用保護劑表面的負電荷與帶有正電荷聚乙烯亞胺 (polyethyleneimine, PEI) 達到表面修飾的作用。

第二部分選用鐵鎳合金當作磁性複合體的核心，選用 $Fe(acac)_3$ 與 $Ni(acac)_2$ 當作前趨物，選用 1,2-hexadecanediol 作還原劑， TOPO 為介面活性劑，溶解在 Octyl ether 進行加熱迴流實驗，因為溶劑限制，迴流溫度為 $290^{O}C$，主要形成穩定的 Fe_1Ni_3 合金相，粒徑約為 14~20 nm。接下來再將生物相容性高的葡聚物 (Dextran) 修飾在奈米粒的表面，達到生醫上的應用。

檢測方面，首先利用 X 光粉末繞射儀 (XRD) 檢定合成之奈米粒的結構是否正確，能量分散光譜儀 (EDS) 量測元素比例，樣品震動測試儀 (VSM) 與磁重分析儀 (TMA) 的量測探討磁性特質，再利用穿透式電子顯微鏡 (TEM) 與 dynamic light scattering (DLS) 來觀察粒徑分佈與大小。表面修飾的方面，利用熱重分析儀 (TGA) 與傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FT-IR) 觀察表面物質的變化情況來斷定改質的成功，以及利用 VSM 觀察改質包覆前後磁性特性的變化，TEM 觀測實際微觀的現象。

Abstract

In our research, magnetic metal oxide and alloy nanoparticles were prepared by thermal decomposition of organometallic compounds, and then modified the surface of the nanoparticles for medicine application.

In the first section, iron oxide were prepared by thermal decomposition of iron pentacarbonyl, using oleic acid as surfactant and octyl ether as solvent. Replacing the protective agent of oleic acid with acetic acid. That would make the magnetic nanoparticles with charge.

In the second section, we prepared magnetic FeNi alloy nanoparticles by reduction of $Fe(acac)_3$ and $Ni(acac)_2$, using 1,2-hexadecanediol as reductant, TOPO as surfactant, and octyl ether as solvent. While the reaction temperature was 290 ℃, we can synthesis the stable Fe_1Ni_3 alloy nanoparticles which size were about 14~20 nm. Modifing the the particles with dextran which was compatible with creature.

We examined the morphologies of nanoparticles by transmission electron microscopy (TEM), and used energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray powder diffraction (XRD) to identify the composition of nanoparticles. In addition, we also used TGA and FT-IR to observe the change of the surface of the modifying nanoparticles. Using VSM to observe the magnetic properties.

第 一 章 緒論

1.1 前言

美國物理學家諾貝爾獎得主，加州理工學院教授理查-費曼(Richard Phillips Feynman)在 1959 年的美國物理學會年會以『There's Plenty of Room at the Bottom』[i]為題演講，即提出一個劃時代的概念-「如果有朝一日，人類若能把百科全書全部儲存在一根針大小的空間內，並且能夠按人類自己的意志自由地移動一個個原子與分子，如此的科技將會給科學帶來什麼呢？」[ii]。

1962 年，日本物理學家久保良武(Kubo)發現超微細的金屬粒子，即使在巨觀的觀測下就能夠明顯地呈現微觀的量子特性及異於常態的性質，此重大的發現引發了學術界在之後的十多年間，許多科學家對超微細粒子的結構與各種性質進行了極為廣泛且有系統的研究。

1986 年 Eric Drexler 在其新著作「Engines of Creation」[iii]首度提及「Nanotechnology」這個名詞，頓時奈米技術成為最尖端、先進科技發展的時髦詞彙。各界對於這個熱門研究主題所投入的大量心力和經費更是與日遽增。

1989 年伊格(D. Eigler)在美國 IBM 公司利用掃描穿隧式顯微鏡探針，將 35 個氙原子(Xenon，化學符號為 Xe)排列成 IBM 三個英文字母[iv]。此結果首次驗證了理查-費曼的概念不再只是理論學家的空談，而是人類能夠移動個別原子、分子最實際的成果表現。

時至今日，面臨輕薄短小之高科技發展的不斷需求以及高度競爭壓力的衝擊下，對於材料微小化的需求已由微米尺度(micro-scale)邁入奈米尺度(nano-scale)。奈米結構材料泛指物質組成的粒徑大小介於 1 至 100 奈米之間的超微小粒子，這些微粒大約由數個到數十萬的原子所組成，其粒子尺寸與分子大小相近，涵蓋的範圍包括金屬、非金屬、半導體、陶瓷材料、高分子材料、磁性材料…等。奈米級的材料具有許多行為特別的性質如下[v]：

1. 具有與一般固體相或非晶質結構不同之原子結構

2. 具有與傳統塊材晶粒或非晶質材料不同之特殊的光學、電學、磁學、熱傳、擴散及機械等性質

3. 原本無法混合的金屬或聚合物，當顆粒小到奈米尺寸時，則可形成新的複合聚合物。由於奈米結構材料的電子能階因材料尺寸縮減，使之從連續的能帶結構變成分離的量子能階，且能階變化隨著粒徑大小不同而改變，使得奈米材料的各種性質也隨著改變，諸如材料強度、延展性、磨耗性質、磁特性、光電特性、表面催化等性質不再和傳統塊狀性質相同，這些變化已成為研究的重要課題。

特別是在物理及化學為研究基礎的奈米材料，研究方向除奈米級樣本的研製外，亦著重於化學、磁學、光學與電學等基本特性，影響所及無遠弗屆，舉凡[vi]

(1) **材料領域**：奈米碳管、光子(Photonics)材料、奈米線、奈米團簇(Cluster)、質子(Proton)材料、Nano Sphere、極微磁性。

(2) **基礎技術**：自我組織化、分子原子操作、掃描型探針顯微鏡。

(3) **電子領域**：量子點、量子線、量子元件、量子電腦、超微細加工技術、分子元件、生物電腦、光元件、奈米磁性材料、單電子電晶體、DNA 分子元件、太陽電池、電波吸收。

(4) **機械、汽車領域**：微加工、MEMS、分子齒輪、儲氫系統。

(5) **化學、醫療領域**：光觸媒、特製(Tailor made)化學、環境觸媒、有害化學物質除去膜、蛋白質工學、藥物輸送系統(DDS)、藥物設計。

美國政府 2003 年度投入奈米技術的預算，總額即達到 7 億 1 仟萬美元，較 2002 年度成長 17%；韓國科技部所公布的「2002 年度奈米技術發展計畫」中指出，韓國政府亦投入 2,031 億韓元的政府預算發展奈米技術；中國大陸政府 1999~2001 年共投入三億人民幣資助 530 個奈米技術相關研究計畫；我國政府亦於 2003 年開始正式推動「奈米國家型科技計畫」，在後續六年內投入新台幣 231 億元的經費，希望在 2010 年達 到 1 兆元的產值。各國政府鉅額預算的投入，無不看好奈米科技的前景與未來，然而身為基礎科學的研究者，更應積極為這個領域，貢獻一己之力。

1.2 文獻回顧

1.2.1 奈米氧化鐵

在自然界中，3d 過渡金屬族元素鐵為分佈廣泛的且蘊藏是豐富的元素之一，且以多種不同的結構和型態存在，在磁學原理尚未建構以前，即已應用了長達 5000 年的歷史。含鐵組成的化合物相當多，通常以 Fe^{2+}或 Fe^{3+}離子和其他元素形成無機或有機化合物，表 1-1 列出磁學理論應用的近代發展概況。以氧化鐵而言，早在 1953 年 Camras 即發表 γ- Fe_2O_3 磁粉專利。常見的有 FeO、α-Fe_2O_3、γ-Fe_2O_3 及 Fe_3O_4 等多種氧化物呈現不同顏色，故常作為染色劑之用。此外，因針狀的 γ- Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 分別具有強的鐵磁性及亞鐵磁性，所以成為第一代的磁性記錄和磁鐵材料。α- Fe_2O_3 是氧化鐵的最終穩定相，雖因晶格的高度對稱性；使得磁性鐵離子的磁矩作用相互抵消，以致巨觀而言沒有淨磁性質，但其雖不具有強的磁性性質，但具有半導體性質(Band gap = 2.2eV)，所以運用也極為廣泛。另外，α- Fe_2O_3 也常被用來做為觸媒或製作觸媒的前趨物，甚至做為光觸媒(Photocatlysis)，藉著光催化作用可以引發降解反應(Photocatalytic degradation reaction)，利用此反應可將高分子有機廢棄物先進行分解後再排出；也可以做為氣體偵測器(Gas sensor)[vii]。

表 1-1　磁學理論與實際應用的近代發展概況[viii]

年　代	實 驗 與 理 論 進 展
1895 年	居禮定律(Curie's Law)
1905 年	反、順磁性的 Langevin 理論
1907 年	鐵磁性 Weiss 分子場理論(Curie-Wess' Law)
1915 年	A. Einstenin 和 W. J. De Hass 提出回轉磁效應
1919 年	Barkhausen 效應
1920 年	Elmen 發明坡明伐合金(Permalloy)
1925 年	Uhlenbeck and Goudsmit 電子自旋磁矩實驗
1927 年	Brillouin 函數

1928 年	Heisenberg 磁性交換作用(exchange interaction)
1930 年	Frenkel and Dorfman 提出單磁區粒子理論。 Bloch 建立低溫自旋理論
1931 年	Bitter 粉紋磁區實驗。Mishima 發明鋁-鎳-鈷硬磁
1932 年	Van Vleck 提出原子磁矩性質。 Nell、Landau 提出反鐵磁理論
1935 年	Landau and Lifshitz 建立磁區結構理論
1936 年	Slater 的鐵磁性能帶理論
1938 年	磁鉛石型鐵氧體合成
1945 年	Snoek 等人發展鐵氧體(從 1935 年開始)
1946 年	Griffiths 金屬的鐵磁共振實驗
1948 年	奈耳建立陶鐵磁性理論
1949 年	Polder 建立旋磁性和張量磁導率理論
1951 年	Hrring、Kittel 提出游離電子鐵磁性理論
1952 年	鋇鐵氧體合成
1953 年	Van Vleck 提出區域磁矩模型
1954 年	**Camras 發表 γ-Fe_2O_3 磁粉專利**
1955 年	奈耳磁區壁。石榴石型鐵氧體合成
1957 年	Walker 靜磁模型理論，RKKY 作用理論形成。Williams 研究 MnBi 合金膜提出磁光記錄原理
1958 年	Mossbauer 效應。提出超導性鐵磁合金
1959 年	Anderson 建立絕緣化合物鐵磁性理論
1960 年	日本科學家金夫秀子發明鐵-鉻－鈷硬磁
1964 年	近藤效應(Kondo effect)
1967 年	Bobeck 發明磁泡。第一代稀土鈷硬磁產生
1973 年	第二代稀土鈷硬磁產生。Chaudhari 用濺鍍法製得鍺鈷(GdCo)非晶垂直磁化膜，開發出第一代磁光記錄介質，及稀土過渡金屬合金非晶垂直

	磁化膜。非晶態磁性材料發展
1974 年	日本 TDK 公司制成 AVILYN 包鈷 γ-Fe_2O_3 磁粉
1978 年	出現金屬薄膜磁帶，Moriya 提出自旋漲落理論
1980 年	日本 KDD 公司製成磁光盤(1998 年上市)
1983 年	第三代稀土硬磁(釹鐵硼)產生
1987 年	有機鐵磁體發現
1992 年	稀土-鐵-氮化物硬磁嶄露頭角
1999 年	以基盤技術製得釹鐵硼磁石，磁能積高達 55.8MGOe

根據文獻記載 (Ayyub et al, 1988)，固態氧化鐵粉末會隨著粉末粒徑大小不同，而以不同的穩定相存在。以 Fe_2O_3 為例，粒徑在 5 nm 以下之粉末，以非晶態結構的 Fe_2O_3 較為穩定，當粉末粒徑大到 30 nm 左右，則以 γ- Fe_2O_3 較為穩定；當粉末超過 30 nm，最穩定相則為 α- Fe_2O_3。常見之各種鐵氧化物的晶格結構參數列於表 1-2 中：

表 1-2 各種鐵氧化物之結構簡表 [7]

礦物名稱	**Hematite 赤鐵礦**	**Maghematite 磁赤鐵礦**	**Magnetite 磁鐵礦**	**Geothite 針鐵礦**	**Lepidocrocite 纖鐵礦**
化學式	α- Fe_2O_3	γ- Fe_2O_3	Fe_3O_4	α-FeOOH	γ-FeOOH
晶格結構	Trigonal	Cubic	Cubic	Orthorhombic	Orthorhombic
空間群	$R\bar{3}c$	*Fd3m*	*Fd3m*	*Pbnm*	*Cmcm*
晶格常數 (nm)	a = 0.5034 b =1.3752	a = 0.834	a = 0.839	a = 0.4608 b = 0.9956 c = 0.30215	a = 0.388 b = 1.254 c = 0.307

氧化鐵的磁性主要來自具有效淨離子磁矩之鐵離子的貢獻，但不同的晶格結構和結構對稱性會進一步影響鐵離子至整個化合物中的淨磁性行為，以下即先針對具有較強磁

化強度的磁鐵礦(Magnetite, Fe_3O_4，*Fd3m*，Inversed spinel structure，f.c.p. type)與磁赤鐵礦(Maghematite, γ- Fe_2O_3，*Fd3m*，Inversed spinel structure，f.c.p. type)的晶格結構加以說明其磁性性質的產生原因和貢獻。

磁鐵礦 Fe_3O_4 的化學式亦可表為$(Fe^{2+}O)(Fe^{3+}{}_2O_3)$，與 γ- Fe_2O_3 同屬尖晶石結構，在晶格結構內同時具有八面體和四面體的晶格，其中 Fe^{3+}離子同時可佔據八面體及四面體的中心位置，Fe^{2+}則僅佔據八面體的中心位置。Fe_3O_4 的主要晶形則有八面體、菱形、立方、球狀等，具有磁性，為早期製作磁鐵塊、和磁針指南針的原料。

γ- Fe_2O_3，一般認為是由 Fe_3O_4 相轉變為 α- Fe_2O_3 時的中間產物相，此含有過量氧的氧化鐵，主要有立方狀、紡錘狀等形貌。在 γ- Fe_2O_3 的晶格結構中 Fe^{3+}佔據八面體和四面體的中心位置，但未能填滿八面體的位置，因此八面體中常呈現空缺位置，所以化學式亦可寫為 $Fe_8(Fe_{40/3}\triangle_{8/3})O_{32}$，以△表示八面體中陽離子位置形成空缺之情形。此空缺位置可經由摻雜其他金屬的陽離子所佔據，以作為生產鐵氧磁體的原料之一。在早期的磁性記錄工業上，針狀 γ- Fe_2O_3 亦廣泛應用於磁性記錄材料。

2001 年漢城大學 Taeghwan Hyeon 等人，利用化學熱解[ix,x]成功地合成具有高度晶化且粒徑大小分佈均勻的奈米級 γ- Fe_2O_3 晶粒。實驗結果證實，透過改變前趨物與反應物的比例，可以有效地控制微粒的粒徑均勻且單一地分佈在 4 nm 至 13 nm 之間。本研究論文的研究目標是以此高溫熱解合成的方法作為奈米粉體製造的基石，進而添加一些界面活性劑以改變製程條件，探討其對微粒形成的影響，以期達到工業應用及生物應用上所需求的微粒特性。

2004 年，成功大學葉晨聖教授等人[11,12]，利用短碳鏈的保護劑取代 Taeghwan Hyeon 等人用化學熱解法製備出以油酸當保護劑的奈米級 γ- Fe_2O_3 晶粒，成功達到均勻分散於水溶液的效果，再將其表面修飾上銨鹽，利用一個雙官能基的交連結試劑一端與銨鹽結合，另一端與硫醇基形成-C-S-鍵，便可將磁性的氧化鐵粒子與硫醇化的寡聚核苷酸產生連結，達到生化上的應用。

2003 年本實驗室[13]也成功的合成出粒徑均勻的 γ- Fe_2O_3 晶粒，並且利用一次包覆的技術在反應中添加生物體相容性高的 Polyethyleneimine(PEI)，藉以提高奈米粒的功能

性，並與美國 Lomalinda university 陳新泰教授合作，從事藥物傳輸與基因轉殖，以及未來在 MRI 的應用。

1.2.2 含鐵奈米合金

近年來，含鐵合金的奈米粒子的發展與應用也相當被看好，我們期望它能取代現今用來做為磁記憶體儲存元件的四合材料CoCrPtB[14]。在2000年Sun等人[15]首先成功合成FePt合金奈米粒子，它是將有機金屬前驅物置於dioctylether中加入oleic acid及oleylamine作為界面活性劑，並在263°C下反應，利用高溫分解$Fe(CO)_5$並靠1,2-hexadecanediol還原$Pt(acac)_2$，製備出粒徑大小約為6 nm的FePt球型奈米粒子。接著，2003年Sun等人[16]以相同的方式，將有機金屬前驅物$Fe(CO)_5$換成$FeCl_2$，在相同反應條件下並添加LiBEt3H作為$FeCl_2$的還原劑，製備出粒徑大小約為4 nm的FePt球型奈米粒子。同時**Liu**等人[17]，也發表了相似文獻，他將鐵的前驅物換成$Fe(acac)_3$在以1,2-hexadecanediol作為還原劑的環境下反應生成粒徑大小約為2 nm的FePt球型奈米粒子。這些製備出的奈米粒子皆為面心立方(fcc)結構，在室溫下是呈超順磁的態。經由高溫處理鍛燒序化後，結構將由fcc(face-centered cubic)結構轉成fct(face-centered tetragonal)結構，fct的結構具有高的矯頑力(約1.2 T ~ 1.8 T)，可作為高密度磁記憶媒體的開發。在2004年Belcher等人，利用生物病毒模板的方式選用對金屬或FePt材料具有專一性的縮胺酸以生物反應控制奈米粒子的核化。利用phage display technology去識別對FePt奈米粒子有選擇性的縮胺酸序列(peptides sequences)，接著利用選出的序列核化FePt奈米粒子形成長鏈狀分子。這些磁性奈米粒子的前景相當被看好，可應用在磁性流體、藥物傳輸、醫學治療、磁記憶媒體等領域上。

1.3 研究動機與目的

氧化鐵磁性奈米顆粒已普遍應用於現在的磁性流體、藥物傳輸、醫學治療、磁記憶媒體等領域上，就如在核磁共振顯影儀(MRI)上所使用的對比劑 Resovist 及 Feridex，主要便是利用能提供磁性的氧化鐵當作核心，在核心外包覆上一層生物體能接受的葡聚物(dextran)，癌細胞因無法像正常細胞吞噬磁性奈米粒子，而達到癌細胞與正常細胞的差異，在 MRI 的檢測下，因正常細胞之氫原子受到磁性物質交互作用的干擾下，造成 MRI 主要鬆弛時間 T_1、T_2 值的改變，沒有磁性顆粒癌細胞的 T_1、T_2 值便會與有磁性顆粒的正常細胞產生大反差，便能達到顯像的功效。

本實驗室之前的學長已經能夠成功的研製出分散性良好的油溶性三氧化二鐵奈米粒 [9,10,18]，但為了達到生醫上的應用，除了磁特性外還需兼具水溶性、穩定性以及生物相容性等條件，故就必須將表面改質及包覆的觀念帶入奈米粒，藉由 ligand exchange 的方法，將長碳鏈的保護劑置換成短碳鏈水溶性的保護劑，最終再將生物相容性高的 PEI 包覆在磁性顆粒 [11,12,19] 上，這樣便可以達到生醫上的應用。但無論氧化鐵是否具有毒性，過量對人體都是有害的，因此變想到嘗試開發一個優於氧化鐵的磁性物質便能降低藥劑的使用量，這便是本研究最主要的目的。

一般常見的磁性物質包含鐵磁性物質(Fe、Co、Ni)與稀土元素的 Gd，就飽和磁化量與居禮溫度而言，室溫之下 3d 族之鐵磁性物質優於稀土元素，但是奈米級鐵磁性物質又因表面活性極大，容易氧化而讓飽和磁化量迅速降低，故選擇鐵基合金奈米粒當作磁性奈米粒的核心，因合金表面不像鐵磁材料易氧化，且若選擇構成合金之物質皆具有磁性，產物之飽和磁化量不會因其中一物質無磁性大幅下降。

磁性合金材料以 FeCo、FeNi、CoNi 是主要研究方向，但含 Co 之物質因矯頑磁力會大幅提升，常會導致奈米粒團聚，較不適合應用於生醫上，故選擇 FeNi 磁性奈米顆粒當作研究的主軸。所以在本論文的研究目的，分述如下:

1. 油溶性奈米氧化鐵改質成水溶性奈米氧化鐵。
2. 將高分子聚合物聚乙烯亞胺(PEI)包覆在奈米氧化鐵上。

3. 利用熱迴流法製備出 Fe-Ni 合金並探討其特性。

4. 將葡聚物(Dextran)修飾在奈米 Fe-Ni 磁性奈米粒上。

第 二 章　理論基礎

2.1 奈米微粒基本理論

2.1.1 久保理論(Kubo Theory)

1962 年日本理論物理大師 R. Kubo 及其合作伙伴提出關於金屬粒子電子性質的理論，此理論稱為久保理論(Kubo Theory)。1986 年經由 Halperin 對久保理論進行較全面性的歸納並對金屬超微粒子的量子尺寸效應作更深入的分析[20]。

由於金屬超微顆粒在費米面(Fermi Surface)附近之電子能階狀態分佈與塊材截然不同。當顆粒尺寸達到奈米級時，量子效應導致原本塊體金屬的准連續能階產生離散現象。因此，將低溫下單個小微粒的費米面附近之電子能階視為等間隔的能階。依此模型計算出單個超微粒的比熱可表示成

$$C(T) = k_B exp(-\delta/k_B T) \qquad (2.1)$$

其中，δ 為能階間隔；k_B 為波茲曼常數；T 為絕對溫度。

在高溫下，$k_B T >> \delta$，$C \propto T$，此時超微顆粒的溫度與比熱呈線性關係與塊體金屬比熱關係一致。然而，在低溫下($T \rightarrow 0$)，$k_B T << \delta$，C（T）呈指數關係。

事實上，因為無法對於單個超微粒進行實驗，所以（2.1）式並不能經由實驗得證。為此 Kubo 對小微粒大集合的電子能態做了兩點假設：

I. 簡併費米液體假設

超微粒子靠近費米面附近的電子狀態是受尺寸限制的簡併電子氣(degenerated election gas)，其能階為準粒子態的不連續能階，准離子之間的交互作用忽略不計。當相鄰二能階間平均能階間隔 $k_B T << \delta$ 時，這種體系費米面附近的電子能階分佈遵守 Posisson 分佈

$$P_n(\Delta) = \frac{1}{n!\delta}\left(\frac{\Delta}{\delta}\right)^n exp\left(-\frac{\Delta}{\delta}\right) \qquad (2.2)$$

式中Δ為二能階態之間隔，P_n（Δ）為相對應Δ的機率密度，n 為這二能階態間的能階數。若Δ為相鄰能階間隔，則 n＝0。間隔為Δ的二能態機率 P_n（Δ）與哈密頓量(Hamilton)的變換性質有關。在自旋與軌道交互作用較弱和外加磁場小的情況下，電子哈密頓量具有時空轉換不變性，並且在Δ比較小的情況下，P_n（Δ）隨Δ減少。基於上述模型假設，可以較好得解釋低溫下超微粒的物理性能。

II. 超微顆粒電中性假設

對於一個超微粒子，從中取出或移入一個電子均十分困難，Kubo 為此提出一個公式

$$k_BT << W \approx e^2/d \qquad (2.3)$$

式中 w 為從一個超微顆粒取出或移入一個電子克服庫侖力所做的功，d 為超微顆粒的直徑，e 為電子電荷。隨著 d 值下降，w 增加。所以低溫下熱漲難以改變超微顆粒的電中性。據估計，在足夠低的溫度下，顆粒尺寸為 1 nm 時，w 比 δ 小兩個數量級，由（2.3）式得知 k_BT 遠小於 W，可見 1 nm 的顆粒在低溫下量子尺寸效應很明顯。

而低溫下電子能階是離散的且這種離散對材料的熱力學性質有很大影響，諸如超微粒比熱、磁化率明顯區別於塊體材料。Kubo 提出著名的公式

$$\delta = \frac{4}{3}\frac{E_f}{N} \propto V^{-1} \qquad (2.4)$$

式中 N 為一個超微粒的總導電電子數，V 為超微粒體積，E_f 為費米能階，它可以表示成

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m}\ (3\pi^2 n_1)^{2/3} \qquad (2.5)$$

式中 n_1 為電子密度，m 為電子質量。由（2.4）式看出，當微粒為球形時，$\delta \propto 1/d^3$，即微粒隨著粒徑的減小，能階間隔增大。

2.1.2 量子尺寸效應

當粒子尺寸下降到某一值時，金屬費米能階附近的電子能階有由準連續能階變為離散能階的現象，以及奈米半導體微粒存在不連續的最高被佔據分子軌道和最低未被佔據的分子軌道能階，這類能隙便寬的現象稱為量子尺寸效應。能帶理論闡明，金屬費米能階附近電子能階一般是連續的，這一點只有在高溫或巨觀尺度情況下才成立。對於僅含有限個導電電子的超微粒子而言，低溫下能階是離散的，對於巨觀物體包含無限個原子(導電電子數 N→∞)，由（2.4）式可得能階間距 $\delta \to 0$，即對大粒子或巨觀物體能階間距幾乎為零；對奈米微粒而言，包含原子數有限，當 N 值很小，導致 δ 有一定的值，即能階間距發生分裂，此時當能階間距大於熱能、磁能、靜磁能、靜電能、光子能量或超導態的凝聚能時，這時必須要考慮量子尺寸效應，這會導致奈米微粒磁、光、熱、電以及超導電性與巨觀特性有著顯著不同[21]。

2.1.3 小尺寸效應

當超微顆粒的尺寸與光波波長、德布羅意波長(de Broglie wavelength)以及超導態的同調長度(Coherent length)或透射深度等物理特徵尺寸相近時，晶體週期性的邊界條件將被破壞；而非晶態奈米微粒的顆粒表層附近原子密度減少，導致聲、光、電、磁、熱、力學等特性呈現新的小尺寸效應。例如，光吸收顯著增加並產生吸收峰的電漿共振頻移；磁有序態向磁無序態轉變；超導相向正常相的轉變[22]；顆粒結構型態在單晶與多晶、孿晶(twin crystal)之間進行連續轉換。由於小尺寸效應導致奈米尺度的強磁性顆粒(氧化鐵、鐵鈷合金等)當顆粒尺寸為單磁區的臨界尺寸時，具有很高的矯頑磁力(Coercive force)。

2.1.4 表面效應

奈米微粒尺寸小，表面能量高，其表面原子所占全體原子的比例將快速增加，而表面能量占全體總能量的比例也快速增加，如表 2-1 所示，由於粒徑小，表面積急劇增大，使處於表面的原子數越來越多，表面能亦迅速增加。表面原子數增多、原子配位不足及高的表面能，使得這些表面原子具有很高的活性[24]，極不穩定，很容易與其他原子結合[2]。

圖 2-1 表面原子數佔全部原子數的比例與粒徑的關係圖

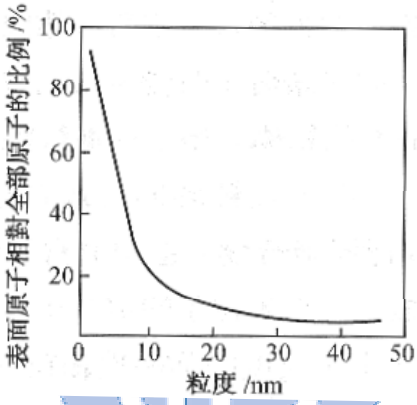


表 2-1 奈米粒子表面能量

微粒粒徑	包含總原子數	表面原子所佔比例	表面能量（erg/mol）	表面能量/總能量
10 nm	30000	20%	4.08×10^{11}	7.6
5 nm	4000	40%	8.16×10^{11}	14.3
2 nm	250	80%	2.04×10^{12}	35.3
1 nm	30	99%	9.23×10^{12}	82.2

2.1.5 巨觀量子穿隧效應

微觀粒子具有貫穿勢障(potential barrier)的能力稱為穿隧效應。微粒的磁化強度、量子相干元件中的磁通量等，也具有穿隧效應[25]，稱為巨觀的量子穿隧效應。量子隧穿效應限定了磁帶、磁盤進行資訊儲存的時間極限[26]，當微電子元件微型化時須考慮量子效應，由於量子效應進一步微型化有一定的極限[20]。

2.2 奈米微粒的物理特性

2.2.1 磁學性能

磁性起源於磁矩(Magnetic moment)，而物質的磁性，是物質原子磁矩間之排列或磁矩之交互作用力所形成，原子磁矩主要有三個來源：

(1) 電子軌道(Orbital)磁矩：電子繞原子核公轉所產生的磁矩為

$$\mu_{orbit}=ehn/4\pi mc \tag{2.6}$$

(2) 電子自旋(Spin)磁矩：電子自轉運動所產生的磁矩為

$$\mu_{spin}=eh/4\pi mc \tag{2.7}$$

(3) 原子核磁矩：原子核自轉或公轉運動所產生之磁矩，但原子核磁矩之值很小，一般可以忽略(與電子磁矩比較)其中

e：電子電荷

h：布郎克常數(Plank's Constant)

n：軌道數

m：電子質量

c：光速

故原子總磁矩的大小是 $\mu_{total}=\mu_{orbit}+\mu_{spin}$ (2.8)

為軌道磁矩與自旋磁矩兩者的向量和，故磁矩的來源主要來自於電子自旋運動與電子軌道運動所帶來的磁矩。

磁矩之交互作用力主要來自三個方面，電子軌道(Orbital)磁矩、電子自旋(Spin)磁矩與晶格場所組成，所以有磁陀-晶格耦合(Spin-Lattice coupling)、晶格-軌道耦合(Lattice-Orbit coupling)、磁陀-軌道耦合(Spin-Orbit coupling)、磁陀-磁陀耦合(Spin-Spin coupling)等耦合現象，這些交互作用也是磁性之來源。

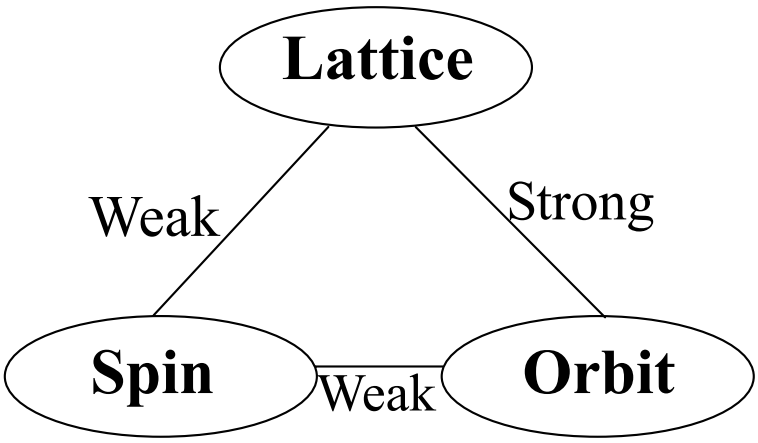


圖 2-2 磁交互作用力強弱關係圖

磁性質分類

由電磁學中得知

$$B = H + 4\pi M \tag{2.9}$$

其中 B 為磁束密度

H 為外加磁場

M 為物質受外加磁場下所感應的磁化量

分別定義了磁化率(susceptibility)、導磁率(permeability)等磁參數，如下所示：

體磁化率 $\kappa = M/H$ (emu/cm^{3}Oe) (2.10)

質量磁化率 $\chi = \kappa/\rho$ (emu/gOe) (2.11)

導磁率 $\mu = B/H$ (2.12)

將上式的磁參數代入 $B = H + 4\pi M$ 中，係可得關係式

$$\mu = 1 + 4\pi\kappa \tag{2.13}$$

如圖 2-3 所示。在進一步就 σ_s 及 $\frac{1}{\chi}$ 針對溫度加以改變，所造成的不同變化，加以分類區別，而將磁性體主要分類為：

(1)反磁性(Diamagnetism)

(2)順磁性(Paramagnetism)

(3)鐵磁性(Ferromagnetism)

(4)反鐵磁性(Antiferromagnetism)

(5)陶鐵磁性(Ferrimagnetism)

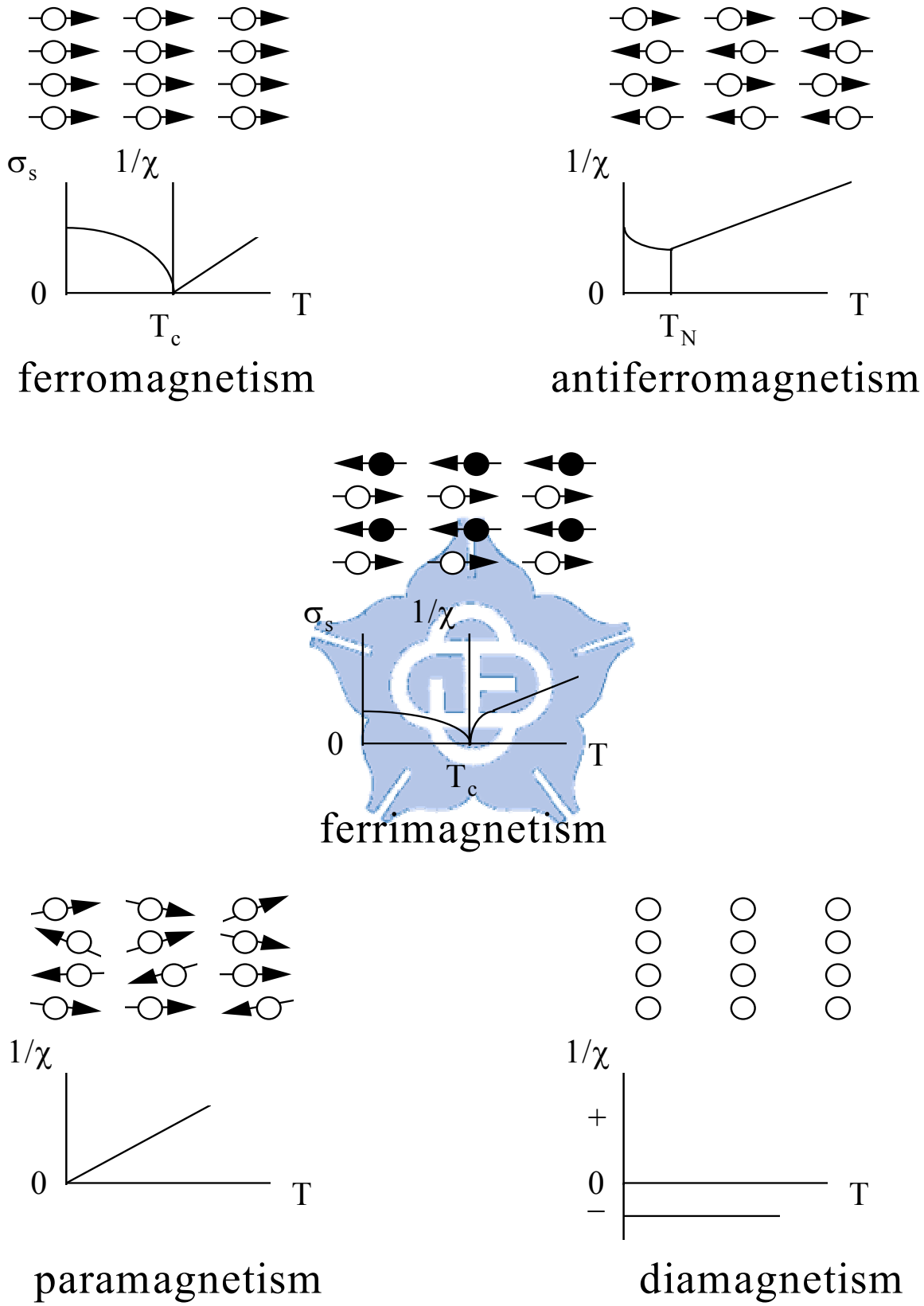


圖 2-3 磁性體分類圖

(1)反磁性(Diamagnetism)：

在外加磁場作用下，獲得與外加磁場方向反向的微弱磁矩，即 χ 為負號。其來源是該物質內原子間的磁矩互相抵消，對外為磁矩為零，故在外加磁場下，原子內部沿著軌道運動的電子受到輕微的影響，因而在原子內部產生感應電流，依冷次定律，感應磁矩方向與外加磁場方向相反。這種效應稱為反磁性(Diamagnetism)，其磁性甚弱，磁化率約為-10^{-6}。而磁化率的性質和磁場，溫度無關。如有機化合物、惰性氣體、Ag、Mg 等。

(2)順磁性(Paramagnetism)：

在外加磁場作用下，獲得與外加磁場方向同向的微弱磁矩，其來源是電子自轉與繞核運轉之淨磁矩不為零，故有淨磁矩，在外加磁場下，原子之磁偶極矩沿磁力線有秩序的排列，而表現出微弱的正磁化率，其大小約為 10^{-4}～10^{-6} emu/cm^{3}Oe 之間。這種效應稱為順磁性(Paramagnetism)。由於磁偶極矩的方向一致性極易受熱擾動影響，故溫度上昇，順磁性則減弱。適用與居里-外斯定律(Curie-Weiss Law)

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_P} \tag{2.14}$$

其中 θ_P 稱為順磁居里溫度

(3)鐵磁性(Ferromagnetism)：

有高的磁化量，且其磁化率大於 10^1～10^6 emu/cm^{3}Oe，且磁化強度與磁場強度則呈現非線性關係，退磁曲線則會有磁滯的現象。而鐵磁性的產生是因為內層為成對電子的自旋，因量子效應按區域自發平行取向，就一般而言，個別原子之內層軌域的電子對之自旋方向是相反的。但在 Fe、Co、Ni 鐵磁性物質中，內層有未成對的 3d 電子，磁矩則按區域自發取向，此正是鐵磁性的來源，而當鐵磁性物質所受溫度大於居里溫度（Curie-Temp.）時，如圖 2-3 所示，則磁性將轉變為順磁性。

(4)反鐵磁性(Antiferromagnetism)：

受一外加磁場時，當溫度在某一奈耳溫度上(Neel-Temp.)上，成順磁性現象，如圖 2-3 所示。在奈耳溫度下，磁化率則是降低，逐漸成一定值。而其來源是因在奈耳溫度下，其內部磁結構之自旋相互成反平行排列，大小相等，故合成之磁矩為零，故在很強的外加磁場下才有微弱的磁性，這種性質稱為反鐵磁性。如 MnO、CrO、CoO 等。

(5)陶鐵磁性(Ferrimagnetism)：

此物質在宏觀上，與鐵磁性相同，只是在磁化率的數量級上略低一些，約 10^0～10^3 emu/cm^{3}Oe，其來源就內部結構而言，與反鐵磁性相同，相異處是相反排列之磁矩不等量，產生淨磁矩，故有似鐵磁性之性質。這樣的性質稱為陶鐵磁性。最具代表性的材料為鐵氧磁石。

上述的眾多材料中，擁有真正的強磁性及磁滯現象僅有鐵磁性和陶鐵磁性的材料，故這二種磁性材料常具有高度的實用價值的。

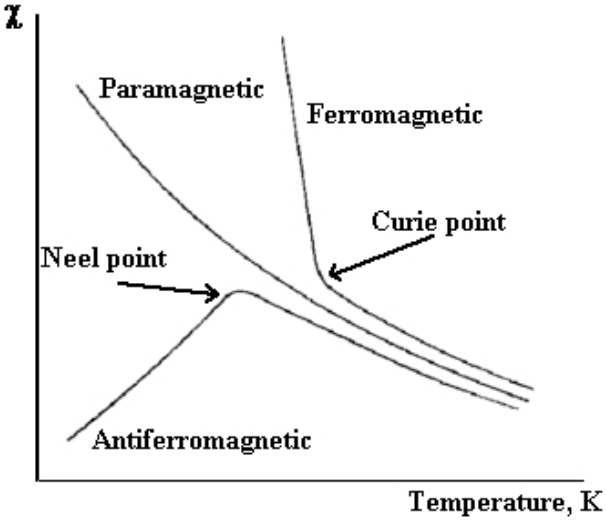


圖 2-4 溫度對鐵磁性和反鐵磁性物質之性質轉換圖

磁性奈米微粒大小對磁性質的影響

當一布洛希磁壁(Bloch wall)置入一顆粒時，其外部磁場將濃縮在顆粒的兩端，而使靜磁能減少[30]。如圖 2-5，故可知靜磁能的降低為布洛希磁壁(Bloch wall)形成的驅動力。又得知靜磁能的減少量與顆粒的體積成正比，因此磁區壁形成的驅動力將隨顆粒的減少而減弱(驅動力$\propto r^3$)。

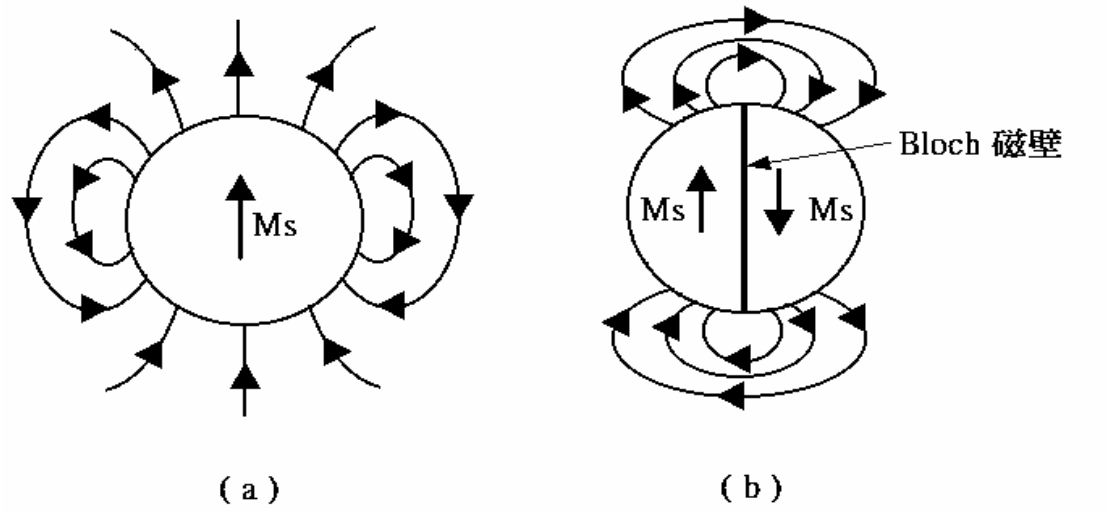


圖 2-5 細微粒子的磁場：(a)單磁區(b)由 Bloch 磁壁分隔兩個磁區

若布洛希磁壁(Bloch wall)能安定的存在，則勃洛希磁壁的能量將必須小於靜磁能的降低量。因磁壁的表面積等於 πr^2，故其能量與顆粒的平方成正比。磁區壁形成的驅動力隨 r^3 而變, 磁壁能則隨 r^2 而變，亦即，當粒子的半徑小到某一臨界顆粒尺寸時，將無法支持一個布洛希磁壁的存在， 此顆粒將維持單一磁區。而布洛希磁壁(Bloch wall)的典型厚度為 1000 Å，所以顆粒小於布洛希磁壁厚度時，才能形成單磁區顆粒，其直徑大約 10 nm~100 nm。

考慮尺寸太小而無法容納布洛希磁壁(Bloch wall)的磁粒子的磁性質，故去磁作用無法經由磁區壁移動來發生，而需施加相當大的外磁場，使固執的磁雙極旋轉[31]。因此，微細粒子的矯頑磁力 ${}_iH_c$ 往往相當大。若顆粒直徑太小，則其磁性質將被破壞，既是超順磁效應。如此欲獲得好的磁性質時。最好是剛好大於超順磁直徑的大小，使其有單磁區的效果。粒子的成長亦可藉由熱擴散，使原子跨過晶界擴散而成長，獲得適當的晶粒尺寸[32]。

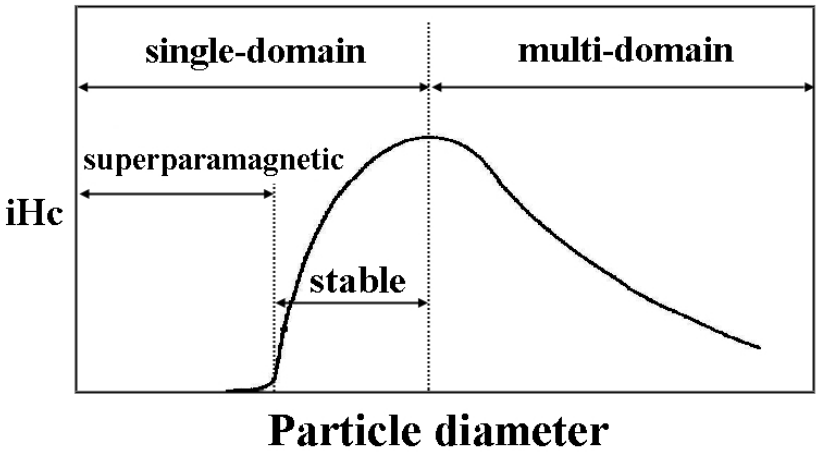


圖 2-6 粒子大小對矯頑磁力的影響

超順磁性

微粒小到一定臨界值時進入超順磁(Super paramagnetic state)狀態，例如 α-Fe、Fe_3O_4、γ-Fe_2O_3 粒徑分別為 5 nm、16 nm 和 20 nm 時變成順磁態。這時磁化率(magnetic susceptibility)χ 不再遵守居禮-外斯定律(Curie-Weiss Law)[33]

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \qquad (2.15)$$

（2.15）式中，C 為常數；T_c 為居禮溫度。

超順磁狀態的原因是微粒在小尺寸下，當各異向性能減少到與熱運動能可相比擬時，磁化方向就不再固定在一個易磁化方向，易磁化方向做無規律變化，結果導致超順磁的出現。不同種類的奈米磁性微粒顯現超順磁的臨界尺寸不盡相同。

矯頑磁力

奈米微粒尺寸高於超順磁臨界尺寸時通常呈現高的矯頑磁力(Coercive force)H_c。例如，用惰性氣體蒸發冷凝的方法製備的奈米鐵微粒，隨著顆粒變小，飽和磁化強度 M_s 有所下降，但矯頑磁力卻顯著增加。對於奈米微粒高矯頑磁力的起源兩種解釋：

1. 轉動磁化模式

當粒子尺寸小到某一尺寸時，每個粒子就是一個單磁區，例如，Fe 和 Fe_3O_4 單磁區的臨界尺寸分別為 12 nm 和 40 nm。每個單磁區奈米微粒實際上成為一個永久磁鐵，要使這個磁鐵去除磁性，必須使每個粒子整體的磁矩反轉，這需要很大的反向磁場，即超順磁狀態的奈米微粒具有較高的矯頑力。

2. 球鏈反轉磁化模式

以 Ni 奈米微粒而言，由於靜磁作用，球形奈米 Ni 微粒形成鏈狀，對於由 n 個球形粒子構成的鏈的情況，矯頑磁力

$$H_c n = \mu\ (6K_n - 4L_n)\ /d^3 \qquad (2.16)$$

其中

$$K_n = \sum_{j}^{n} \frac{(n-j)}{nj^3} \qquad (2.17)$$

$$L_n = \sum_{j=1}^{\frac{1}{2}(n-1) < j \le \frac{1}{2}(n+1)} \frac{[n-(2j-1)]}{[n(2j-1)^3]} \qquad (2.18)$$

式中，n 為球鏈中的顆粒數；μ 為顆粒磁矩；d 為顆粒間距。

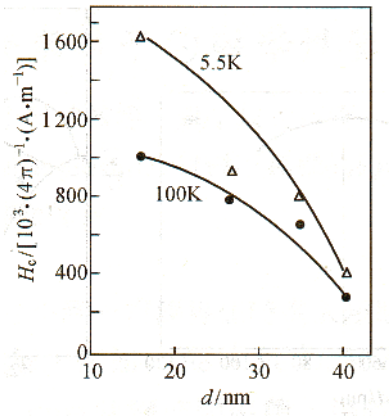


圖 2-7 鐵奈米微粒矯頑磁力與顆粒粒徑和溫度的關係圖

居禮溫度

居禮溫度(Curie temperature)T_c為磁性物質的重要的參數，通常與交換積分 J_s 成正比，並與原子構造和間距有關。對於奈米微粒，由於小尺寸效應和表面效應而導致奈米粒子固有的磁性變化，因此具有較低的居禮溫度[34]。

磁化率

奈米微粒的磁性與它所含的總電子數的奇偶性密切相關。每個微粒的電子可以看成一個體系，電子數的宇稱(parity)可為奇或偶。一價金屬的微粉，一半粒子的宇稱為奇，另一半為偶；兩價金屬粒子的宇稱為偶。電子數為奇或偶數的粒子磁性有不同的溫度特點。電子數為奇數的粒子集合體的磁化率遵守居禮-外斯定律，量子尺寸效應使磁化率遵從 d^3 規律。電子數為偶數的系統，$\chi \propto k_B T$，並遵從 d^2 規律，它們在高磁場下為庖立順磁性。此外，奈米磁性微粒還具備許多其他的磁特性。奈米金屬 Fe(8 nm)飽和磁化強度比常規 α-Fe 低 40%，奈米 Fe 的比飽和磁化強度隨粒徑的減小而下降。

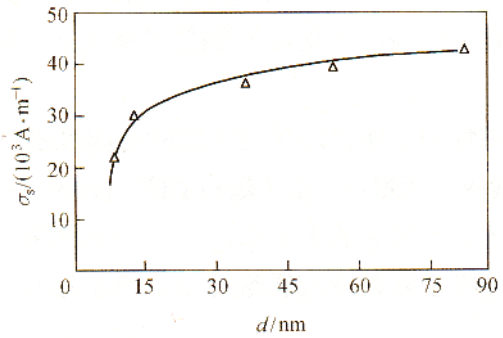


圖 2-8 室溫下，比飽和磁化強度 σ_s 與平均粒徑 d 的關係曲線圖

2.2.2 光學性能

奈米微粒的一個最重要的標誌是尺寸與物理的特徵量相差不多[35,36]。當奈米微粒的粒徑與超導同調波長、波爾半徑(Bohr radius)以及電子的德布羅意波長相近時，小顆粒的量子尺寸十分顯著，同時，大的比表面使處於表面態的原子、電子與處於小顆粒內部的原子、電子的行為有很大差別，這種表面效應和量子尺寸效應對奈米微粒的光學特性有很大的影響。光學性質主要表現為以下幾方面：

1. 寬頻帶吸收強

塊體金屬具有不同顏色的光澤，表示它們對可見光範圍各種波長的反射和吸收能力不同。當尺寸減小到奈米級時氧化鐵奈米微粒呈現黑色，它們對可見光的反射率極低、吸收率強導致粒子變黑。

2. 藍移現象

與塊體材料相比，奈米微粒的吸收帶普遍存在藍移現象(blue shift)，及吸收帶移向短波長方向。對奈米微粒吸收帶藍移的解釋如下

- 量子尺寸效應：由於微粒尺寸下降能隙變寬，導致光吸收帶移向短波方向，這是由於已被電子電子佔據分子軌道能階與未被電子佔據分子軌道能階之間的能隙寬度隨微粒粒徑減小而增大，這是產生藍移的根本原因，適用於解釋半導體和絕緣體。
- 表面效應：由於奈米微粒顆粒小，大的表面張力使晶格變形，晶格常數變小，對奈米氧化物和氮化物微粒研究發現第一近鄰和第二近鄰的距離變短，鍵長的縮短導致奈米微粒的鍵原來的振動頻率增大，結果使光吸收帶移向了高波數。

奈米微粒分散物的光學性質

奈米微粒分散於分散介質中形成溶膠，在溶膠中膠體的高分散性和不均勻性使得溶膠具有特殊的光學特徵[37,38]。

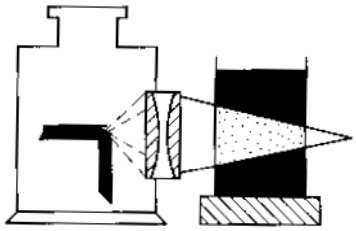


圖 2-9 廷得耳效應示意圖

廷得耳效應：

1869 年英國物理學家廷得耳(Tyndal)發現，一束聚集的光線通過這種溶膠時，在入射的垂直方向可看到一個飛光的圓錐體，稱之為廷得耳圓錐。廷得耳效應與分散粒子的大小及投射光線波長有關，當分散粒子的直徑大於投射光波波長時，光投射到粒子上就

被反射。如果粒子直徑小於入射光波長，光波可以繞過粒子而向各方向傳播發生散射，散射出來的光稱為乳光。由於奈米微粒直徑比可見光的波長要小的多，所以奈米微粒分散系應以散射作用為主。根據雷例公式，散射強度為

$$I = \frac{24\pi^3 NV^2}{\lambda^4}\left(\frac{n_1^{\ 2} - n_2^{\ 2}}{n_1^{\ 2} + n_2^{\ 2}}\right)I_0 \qquad (2.19)$$

式中 λ 為波長；N 為單位體積中的粒子數；V 為單個粒子的體積；n_1 和 n_2 分別為分散粒子和分散介質的折射率；I_0 為入射光的強度。根據（2.19）式，做以下結論

1. 散射光強度與粒子的體積平方成正比

   對低分子真溶液分子體積很小，雖有散射光但很微弱；懸浮體的粒子大於可見光波長，所以沒有散射光只有反射光，只有奈米膠體粒子形成的溶膠才能產生廷得耳效應。

2. 散射光強度與入射光波長的四次方成反比，所以入射光的波長越短，散射越強。

3. 分散相與分散介質的折射率相差越大，粒子的散射光越強，所以對分散相和介質間沒有親和力或僅很弱親和力的溶膠，由於分散相與分散介質有明顯界線，兩者折射率相差越多，散射光越強，廷得耳效應越明顯。

4. 散射強度與單位體積內的粒子數 N 成正比。

2.2.3 奈米懸浮液的動力學性質

1. 布朗運動

1882 年，布朗(Broown)在顯微鏡下觀察到懸浮在水中的花粉顆粒不間斷的無規則運動，這種現象叫做布朗運動[39,40]。

布朗運動是由於介質分子熱運動所造成的。奈米粒子形成溶膠時會產生無規則運動，不會穩定地停留在某一固定位置上，這樣微粒不會因重力而發生沈積，

但另一方面，卻可能使微粒因為互相碰撞而聚集，顆粒由小變大而沈澱。

布朗運動主要特性：

- 粒子的運動由平移及轉移所構成，非常沒有規則而且其軌跡幾乎沒有切線。
- 粒子的移動顯然互不相關，甚至於當粒子互相接近至比其直徑小的距離時亦如此。
- 粒子越小或液體粘性越低或溫度越高時，粒子的運動越活潑。
- 粒子的成分及密度對其運動沒有影響。
- 粒子的運動永不停止。

2. 擴散

擴散現象是在有濃度差時，由於微粒熱運動(布朗運動)而引起的物質遷移現象。微粒越大，熱運動速度越慢。

3. 沈降平衡

對於質量較大的微粒來說，不可以忽視重力作用。如果微粒相對密度大於液體，因重力作用懸浮在流體中的微粒下降，但對於分散度高的溶液，因為布朗運動引起擴散作用與沈降方向相反，所以擴散成為阻礙沈降的因素。當微粒越小，這種作用越明顯，而沈降速度與擴散速度相等，即可達到沈降平衡。一般而言，溶膠中含有各種大小不同的粒子時，當達到沈降平衡時，溶膠上部的平均粒子大小要比底部所有的小。

2.3 奈米微粒的化學特性

2.3.1 分散特性

無論是用物理方法還是化學方法製備奈米微粒[42,43]，經常採用分散在溶液中進行收集，尺寸較大的微粒溶液沈澱下來，當粒徑達到奈米級(1~100 nm)，由於布朗運動等因素阻止微粒沈澱而形成一種懸浮液。微粒之間的庫侖力或凡得瓦爾力聚集現象仍會發生[44,45,46]。聚集一旦發生，常用超音波震盪破壞聚集微粒間的作用力，進而使微粒分散於溶液中。為防止微粒聚集可採下列方式：

1. 加入抒解劑形成雙電層[47,48]

   依微粒的性質、帶電類型選擇適當的抒解劑，意即選擇適當的電解質做分散劑，使奈米微粒表面吸引異性電離子形成雙電層，通過雙電層之間庫侖排斥作用使粒子之間發生聚集的引力降低，實現奈米微粒分散的目的。

2. 加入界面活性劑包覆微粒[49,50]

   一般界面活性劑所具備的化學構造具有以下兩種特性：(1)界面活性劑因為必須是水溶性或油溶性，所以其分子不能像高分子化合物那樣巨大。(2)溶於水中、油的表面或兩相的界面吸附後，顯示其表面或界面活性化。為防止分散的奈米微粒聚集，加入界面活性劑，使其吸附在微粒表面，形成微胞狀態，由於界面活性劑的存在而產生粒子間的排斥力，使得粒子間不能接觸，進而防止聚集發生。

2.3.2 聚集特性

懸浮在溶液中的微粒普遍受到凡得瓦爾力作用而很容易發生聚集，由於吸附在微粒表面形成具有一定電位梯度的雙電層[51,52,53]，又有克服凡得瓦爾力阻止微粒聚集的作用，因此，懸浮液中微粒是否聚集主要由以上兩個因素決定。當凡得瓦爾力的吸引作用大於雙電層之間的排斥作用時，微粒就會發生聚集[54,55,56]。

2.3.3 自身組織化(Self assembly)

界面活性劑在非常低的濃度下，具有在二物質分界面或表面吸附的特性。界面活性劑

吸附的原動力，來自於系統中二物質分界面之最低自由能；依其特性可分成二部分，分別稱為疏水性和親水性作用。除了表面或界面之吸附現象之外，界面活性劑尚具有傾向於自身聚集之現象[57,58,59,60]，此乃因為疏水基不與水產生碰觸，因而減少系統中的自由能。自身組織化的方式是以熱力學最安定的狀態組合，利用界面活性劑、分子導線和量子點可以連接出週期性的超晶格結構[61,62]。

第 三 章 實驗儀器與製程

3.1 實驗製程

3.1.1 雙層高真空系統簡介

為使奈米粒子能夠在良好的環境下合成，本實驗使用 PYREX 高壓玻璃管製作的合成系統，真空度達到 5×10^{-3} torr，整個系統包含：

氫氣純化裝置：在系統首次啟動時，通入氮、氫(96%：4%)混合氣，並加熱纏繞於玻璃管內高溫加熱帶，目的為使混合氣內的氫氣與玻璃管內的氧化銅顆粒反應產生水滴，從玻璃管底部流出，進而使剛架設好的氧化銅顆粒更乾燥，因實驗需要通入惰性氣體，此時氧化銅會吸收惰性氣體裡的氧，使實驗能獲得高純度的惰性氣體。分子篩管的裝置更進一步吸附殘餘水氣，使整個系統能在無氧狀態下進行。

水銀汞柱：系統首次啟動的抽氣時，可經由水銀汞柱攀升到的最高點來標定此點為本系統的最高真空度位置，往後系統真空度是否下降，可經由標定點來判斷。

無氧真空抽氣裝置：採用單管冷凝抽氣，含有 4 條 TYGON，至多可同時進行四組反應，礙於反應品質會受影響，單一種類反應，使用固定 TYGON 以避免污染；高壓氮氣球，目的使瞬間增大的氣流量得以緩衝，以防危險；矽油管，主要觀測在反應進行時，氣體的流量監控，選取濃稠度高的矽油多少也能阻擋氣體外洩。

循環冷卻裝置：由於反應在高溫下進行，蒸發氣體的經由蛇形冷凝管通入循環水，將其冷凝回到反應瓶中，使藥劑能完全反應；另一方面，為防止反應的突沸，冷卻循環裝置亦具保護作用。

無氧真空攪拌系統：一般化學反應常在反應瓶中加一磁石，利用外加磁場來達到均勻攪拌的效果，但因本研究所製備之產物均為磁性物質，擔心產物會有團聚的因素，故利用真空攪拌系統替代磁石。

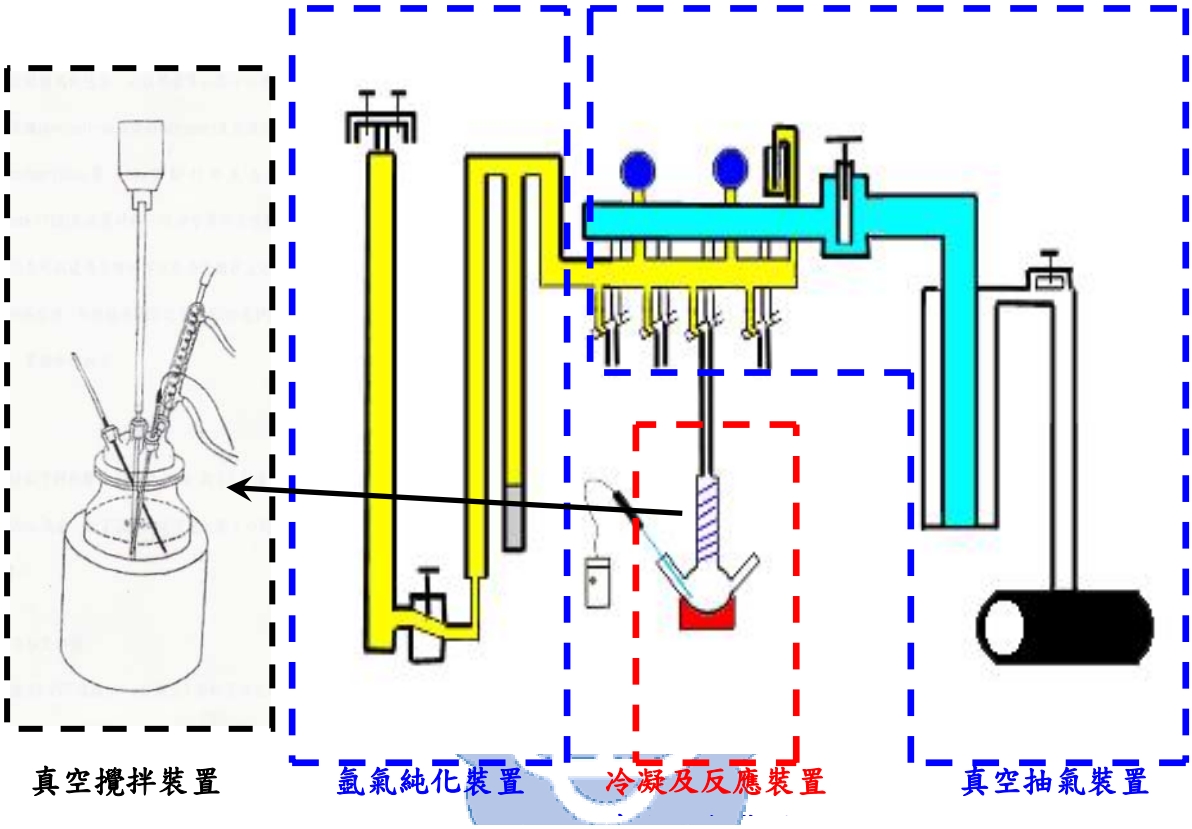


圖 3-1 實驗儀器裝置圖

3.2 應用於生醫之奈米氧化鐵製程

3.2.1 油溶性氧化鐵製程 [63,64](Oil-Soluble-γ-Fe_2O_3)

應用在生醫上含鐵磁性奈米粒之研製

首先將三頸瓶銜接蛇形回流管，並於瓶底放置 GLAS-COL 加熱包，在三頸瓶一側插入熱偶溫度計，隨即使用杜耳瓶盛液氮冷卻抽氣約 30 分鐘後，關閉真空層與冷凝管間的閥門，準備注入反應藥劑。製程步驟主要分為兩部分：

鐵微粒生成階段：

準備玻璃注射筒，分別取 octyl ether(10 ml)、oleic acid(0.96 ml)注入三頸瓶中，啟動加熱包、冷循環水並通入氬氣，三頸瓶中呈無色透明，待反應溫度達 100℃時，注入 $FeCO_5$ (0.2 ml)，此時三頸瓶內呈暗黃色，隨著加熱溫度的升高，會有黃色濃霧狀的產生，溫度達 160℃時，三頸瓶內溶液慢慢由深褐色轉趨為黑色；溫度達 260℃時，三頸瓶內開始有黑棕色霧狀；溫度達 300℃時，為溶液的共沸點在這個溫度下，持溫一個小時。

緩和氧化階段：

一個小時後移除加熱包，使用水浴冷卻法直接將三頸瓶冷卻至室溫，隨即加熱包裝上並將通入的氬氣量增大，以確保三頸瓶塞開啟時為氬氣衝出，並於此刻加入$(CH_3)_3NO$ (0.34g)，調回原本的氬氣流量，緩慢加熱至 130℃，於該溫度持溫 2 個小時，之後緩慢升溫至沸騰(大約 300℃)，並且再持溫 1 個小時，隨即再以水浴冷卻法冷卻至室溫。

取下三頸瓶，加入 ethanol(20 ml)改變溶液的極性，可以明顯看到黑色沈澱物的產生，此沈澱物即為氧化鐵奈米微粒，經由 NbFeB 強力磁鐵離心，可以把更多的氧化鐵微粒離下來，為了要做進一步的檢測，可加入甲苯再度分散氧化鐵奈米微粒。

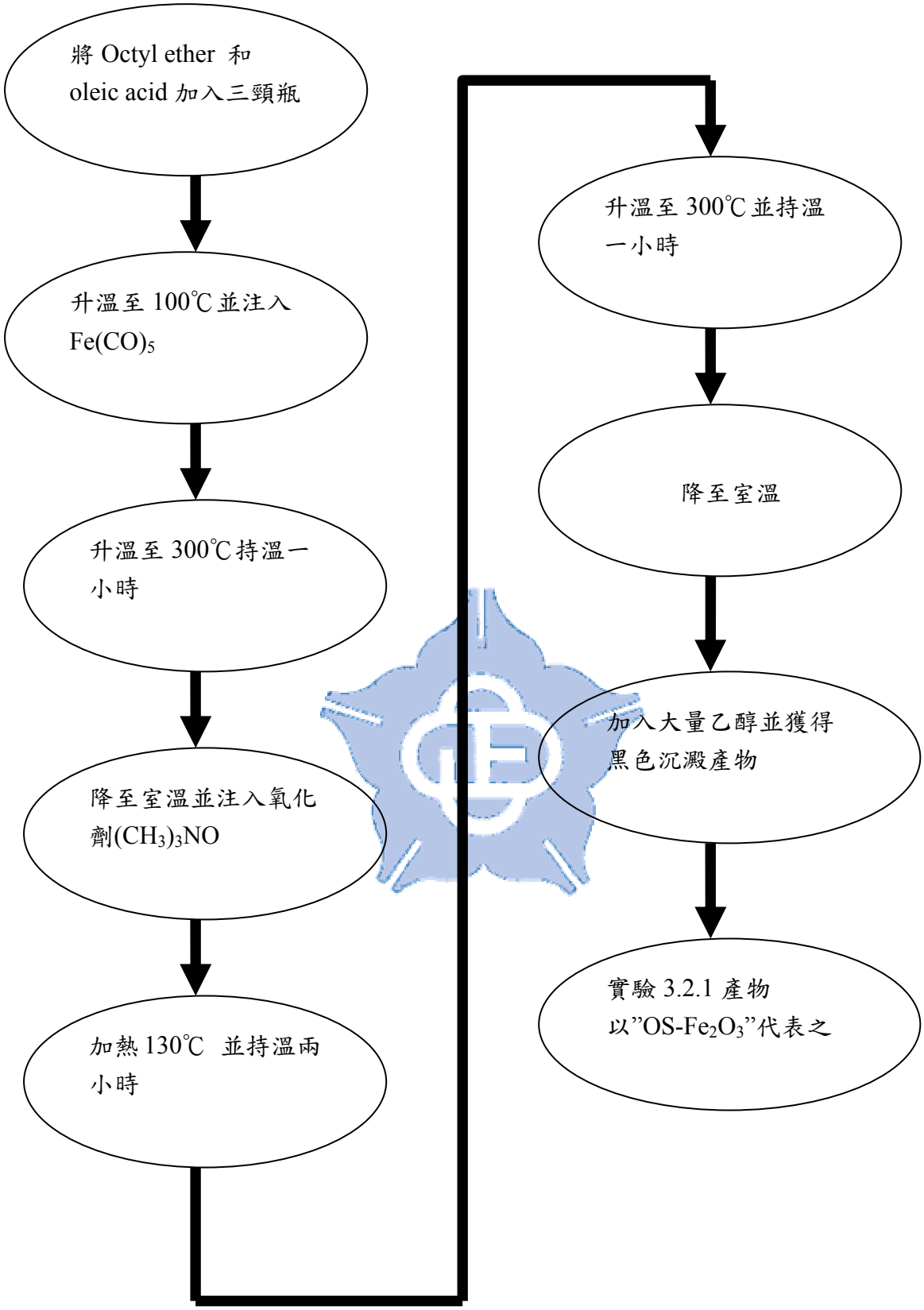


圖 3-2 油溶性氧化鐵製程流程圖

3.2.2 水溶性奈米氧化鐵製程(Water-Soluble-γ-Fe_2O_3)

上實驗所製備的奈米顆粒擁有均一的粒徑，但只能分散於非極性溶劑中，非極性有機溶劑對人體有害，應用在生醫上仍有問題待解決。所以我們藉由 ligand exchange 的方法，將上述方法所製備的磁性奈米顆粒進行表面改質工作，將長碳鏈的保護劑置換成短碳鏈水溶性的保護劑。

本實驗中選用短碳鏈的乙酸(acetic acid)作為改質用的保護劑，先將實驗 3.2.1 之產物經過多次乙醇、甲苯清洗過後，利用強力磁鐵收集所要的奈米粒，加入約 3ml 的乙酸，放入超音波震盪器中震盪 30 分鐘，再利用磁鐵離心去除多餘的乙酸，便可得到溶於水的氧化鐵奈米粒。

3.2.3 包覆 PEI 之奈米氧化鐵製程(Coating-PEI-γ-Fe_2O_3)

實驗3.2.2製備出水溶性的磁性奈米粒，表面所帶官能基為羧基，與生物體相容性沒有胺基來的高，為了生醫上更有效的應用，於是嘗試著將 Polyethylenimine(PEI)修飾在水溶性奈米顆粒表層，因為帶有羧基的氧化鐵表層帶有負電性，利用PEI帶有正電性的特性直接作正負電性相吸包覆，便是這實驗的想法。

先配置配置 1%的 PEI 水溶液，將配置好的 1% PEI 水溶液丟入實驗 3.2.2 之水溶性三氧化二鐵，放入超音波震盪器震盪 30 分鐘，磁鐵離心取出多餘的 PEI 水溶液，並存放在 D.I.WATER 中。

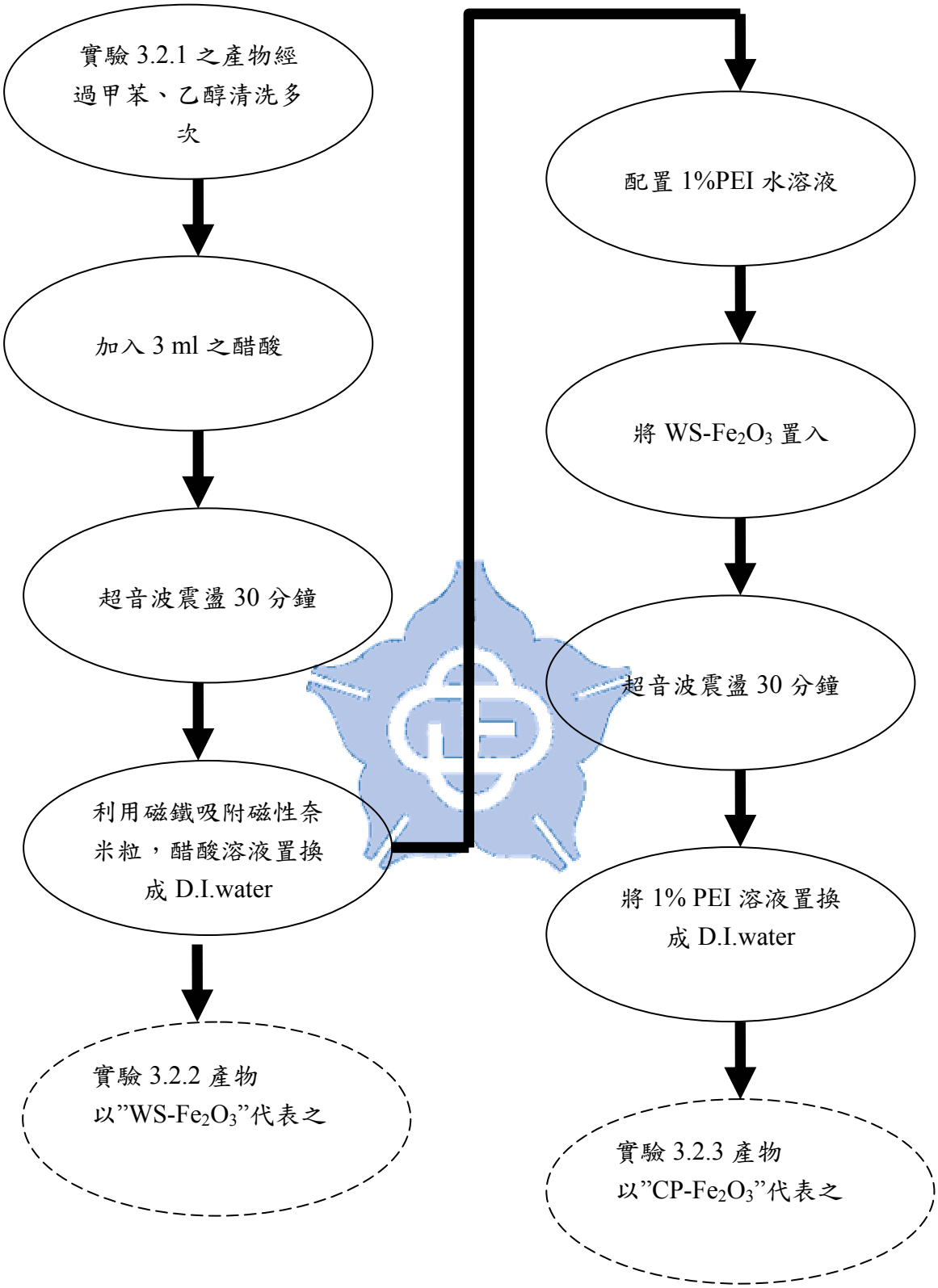


圖 3-3 水溶性氧化鐵及包覆 PEI 製程流程

表 3-1 製備氧化鐵之藥品

藥品名稱	化學式	純度	廠商
五羰化鐵(ironpentacarbonyl)	$Fe(CO)_5$	≧97%	Fluka
辛醚(octyl ether)	$C_{16}H_{34}O$	99%	Aldrich
油酸(oleic acid)	$C_{18}H_{34}O_2$	99%	SHOWA
氧化三甲(trimethylamine,N-oxide)	$(CH_3)_3NO$	98%	Aldrich
乙醇(ethanol)	C_2H_5OH	95%	島久藥品株式會社
醋酸(acetic acid)	CH_3COOH	99%	林 純藥工業株式會社
聚乙烯亞胺(Polyethylenimine,PEI) 分子量 2000	$(CH_2CH_2NH)_n$	50% in water	Aldrich

3.3 應用於生醫之鐵鎳合金製程

3.3.1 鐵鎳合金之製程 [65]

由圖 5-1 的鐵鎳相圖可觀察到，在使用 octyl ether 為溶劑的環境中，反應溫度約只能達到 298°C，觀察相圖的合金相，只有在鐵鎳原子比 1:3 的環境下易形成穩定態的合金。

將先驅物 $Fe(acac)_3$ 與 $Ni(acac)_2$ 依莫耳數比 1:3 置入三頸瓶中，加入介面活性劑 TOPO 與還原劑 1,2-Hexadecandiol，注入 10ml 的 octyl ether 當作溶劑，將三頸瓶安置在真空攪拌系統中以 500 rpm 的攪拌速度均勻攪拌約五分鐘，關閉攪拌器，degas 系統三次之後，打開攪拌器攪拌速度約在 500 rpm，打開冷水循環系統，升溫至沸騰溫度約 300 ^{o}C，持溫一小時，關掉加熱器緩慢冷卻至室溫。

取下三頸瓶，加入 ethanol (20 ml)改變溶液的極性，可以明顯看到黑色沈澱物的產生，此沈澱物即為鐵鎳奈米微粒，經由 NbFeB 強力磁鐵離心，可以把更多的鐵鎳微粒離下來，為了要做進一步的檢測，可加入甲苯再度分散氧化鐵奈米微粒。

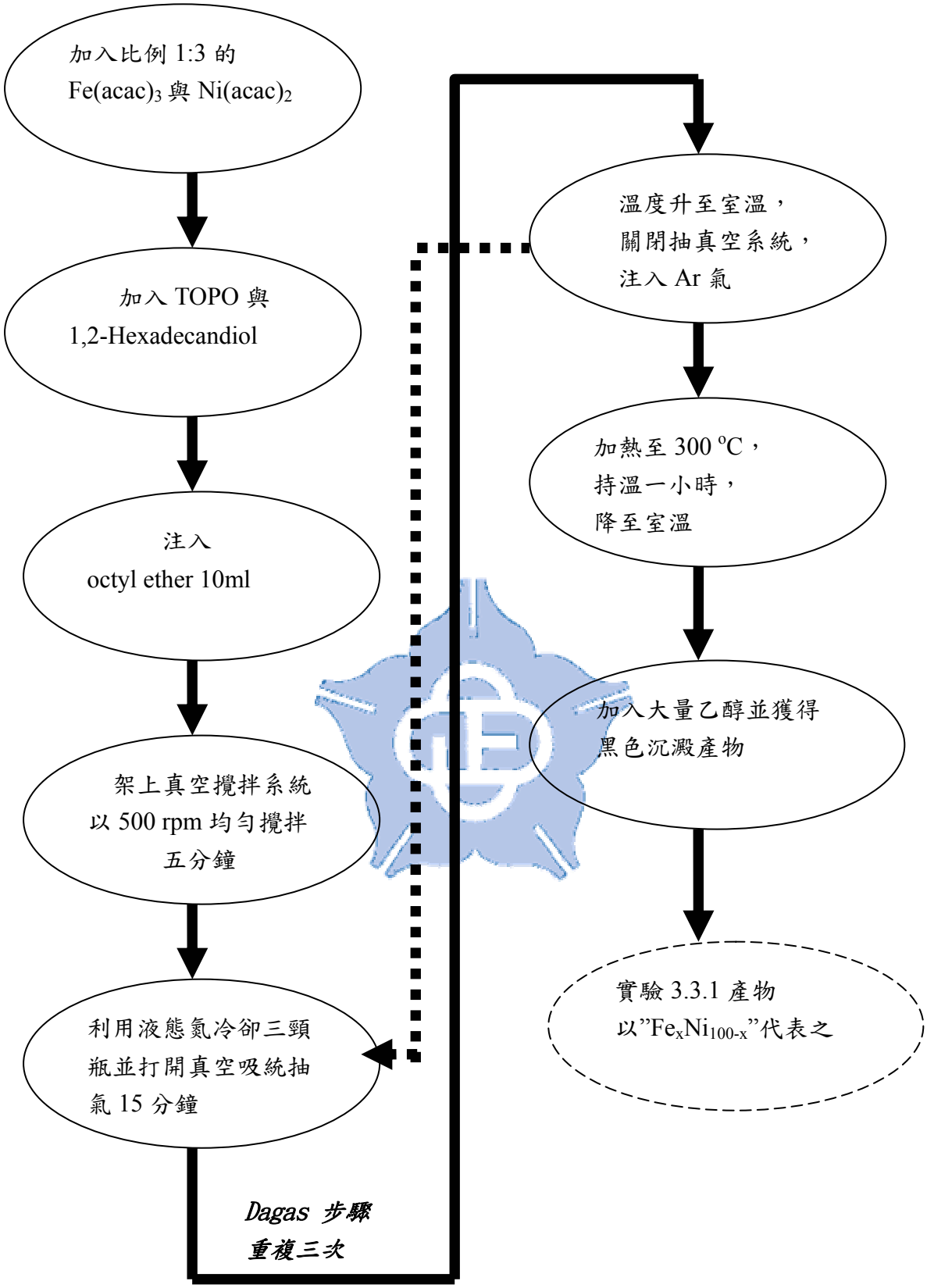

加入比例 1:3 的
Fe(acac)3 與 Ni(acac)2
加入 TOPO 與
1,2-Hexadecandiol
注入
octyl ether 10ml
架上真空攪拌系統
以 500 rpm 均勻攪拌
五分鐘
利用液態氮冷卻三頸
瓶並打開真空吸統抽
氣 15 分鐘
Dagas 步驟
重複三次
溫度升至室溫，
關閉抽真空系統，
注入 Ar 氣
加熱至 300 °C，
持溫一小時，
降至室溫
加入大量乙醇並獲得
黑色沉澱產物
實驗 3.3.1 產物
以"FexNi100-x"代表之

圖 3-4 鐵鎳合金之製程

我們利用此製程方法，控制 $Ni(acac)_2$ 與 $Fe(acac)_3$ 的莫耳比，如表 3-2，找出最合適的合金比例：

表 3-2 利用不同比例的 $Ni(acac)_2$ 與 $Fe(acac)_3$ 製備鐵鎳合金

	$Fe(acac)_3$ (10^{-3}mole)	$Ni(acac)_2$ (10^{-3}mole)	TOPO (10^{-3}mole)	氧化劑 (10^{-3}mole)	反應時間 (hr)
Pure Ni	0	1	1.5	1.5	1
$Fe_{10}Ni_{90}$	0.1	0.9			
$Fe_{20}Ni_{80}$	0.2	0.8			
$Fe_{25}Ni_{75}$	0.25	0.75			
$Fe_{30}Ni_{70}$	0.3	0.70			
$Fe_{35}Ni_{65}$	0.35	0.65			
$Fe_{40}Ni_{60}$	0.4	0.6			
$Fe_{50}Ni_{50}$	0.5	0.5			
Pure Fe	1	0			

3.3.2 鐵鎳奈米粒子表面之修飾

為了達到生醫上應用，通常會在表面修飾上生物體能接受的物體，如 3.2 小節，在氧化鐵上修飾 PEI，此處所選的材料為 Dextran(葡聚物)，分子量約為 10000，我們分別利用三種不同的方式希望達成 Dextran 的包覆。

實驗(A)所製備出來的產物之後用 CD-A 代表，實驗(B)的產物用 CD-B 簡之，實驗(C)的產物用 CD-C 簡稱，關於實驗(A)(B)的製程方式如下:

實驗(A)

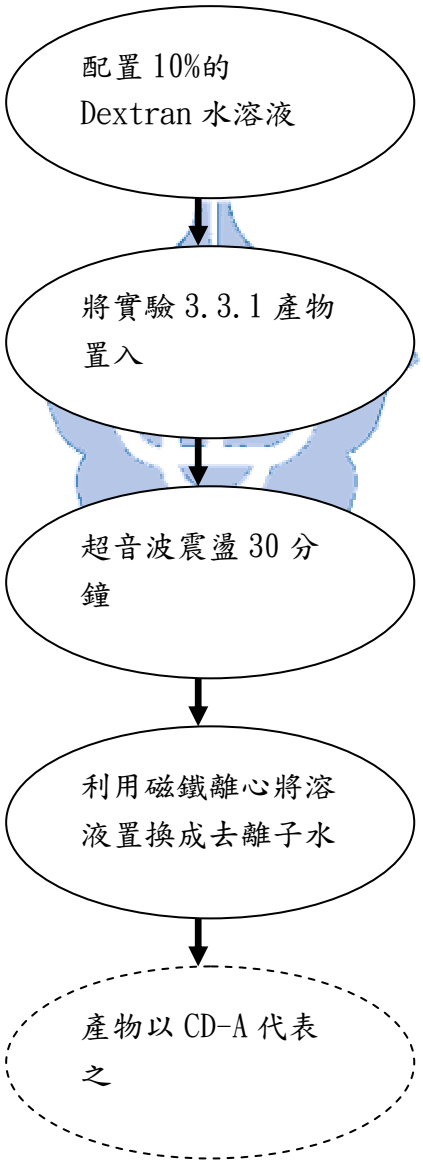


圖 3-5 Dextran 包覆實驗(A)之製程

實驗(B)

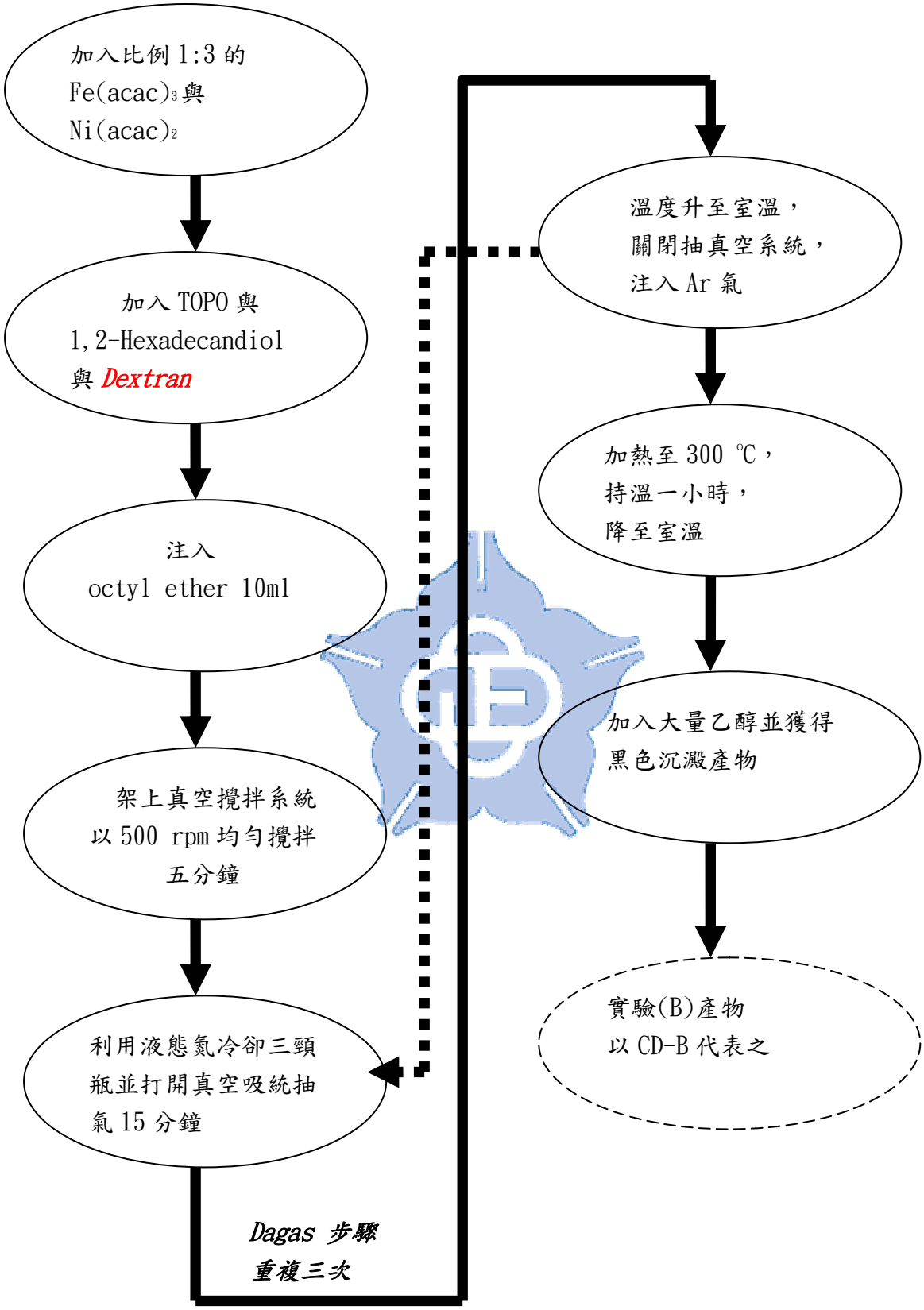


圖 3-6 Dextran 包覆實驗(B)之製程

實驗(C)

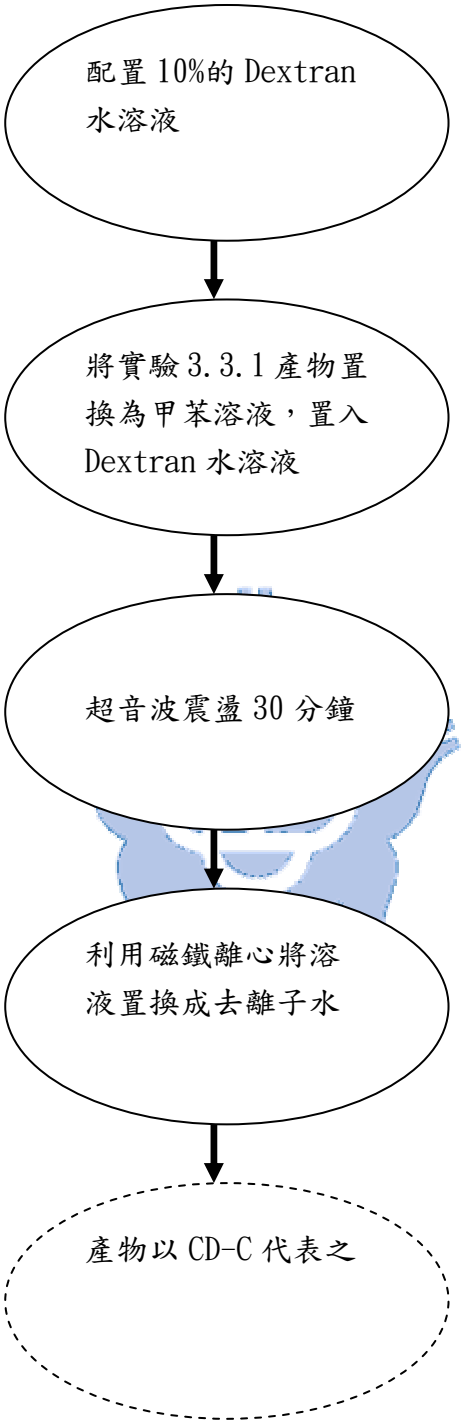


圖 3-7 Dextran 包覆實驗(C)之製程

表 3-3 製備鐵鎳合金奈米粒之藥品

藥品名稱	化學式	純度	廠商
$Ni(acac)_2$ (Nickel acetylacetonate)	$[CH_3COCH=C(O-)CH_3]_2Ni$	97%	Aldrich
$Fe(acac)_3$ (Ferric acetylacetonate)	$[CH_3COCH=C(O-)CH_3]_3Fe$	97%	Aldrich
1,2-Hexadecandiol	$CH_3(CH_2)_{13}CH(OH)CH_2OH$	99%	Aldrich
Tri-n-octylphosphine oxide(TOPO)	$C_{24}H_{51}OP$	99%	ACROS
辛醚 (octyl ether)	$C_{16}H_{34}O$	99%	Aldrich
Dextran(分子量 10000)	$[C_6H_{12}O_5]n$	99%	Fluka

3.4 材料結構檢測與分析

3.4.1 X-Ray 原理與試片製作

製備出的奈米微粒必須經由 X 光粉末繞射儀進行結構鑑定，由於微粒太小可能造成非晶態結構以及無法將樣品乾燥如粉末般的等困難，但由非晶相的微粒無從做 X-Ray 分析外，具有晶向的微粒可以經 XRD 專用試片下放置 NdFeB 磁鐵，利用滴管將微粒溶液滴在試片上反覆數次利用磁性吸附使微粒大量聚集於試片中央，當微粒的量足以使試片不透光後，待其乾燥後便可利於 X-Ray 的結構鑑定。

本實驗所使用的 X 光粉末繞射儀(X-Ray Powder Diffractometer，Shimadzu XRD-6000)，X 光繞射是由於入射光被晶面反射。這種反射如同鏡面反射，入射角等於反射角。在某些散射角下，從相鄰晶面散射之波彼此相位相同，光程差為波長的整數倍，因而產生建設性干涉。滿足此條件便可產生繞射，稱為布拉格定律(Bragg's law)：

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

不同的晶體結構晶面間距(d)會有所差異，其中 $h\,k\,l$ 是各晶面之指標，因此會有不同組合之繞射角($2\theta_{hkl}$)。繞射的發生除了必須滿足布拉格條件外，也會受晶體對稱性所影響，當晶胞內所含原子數目不只一個時，由於這些原子彼此的對稱關係，而限制了某些繞射的發生，稱為消光條件。所以當 X 光照射晶體時，只有在某些特定的入射角才會出現繞射波，這主要是決定於晶胞的形狀、大小及對稱性。此外，晶胞內組成原子不同時，由於各原子對 X 光散射能力不同，所以雖然結構相同也會造成不同的繞射強度。基本上晶體的 X 光繞射實驗提供兩項重要訊息：

1. 繞射峰的位置 2θ：提供了晶體之晶胞形狀大小(即晶格參數)的資料
2. 繞射峰的強度(I)：提供了晶體內部組成原子種類及位置的資料

隨材料之晶體結構與組成變化，每個晶體上述兩項資料都不相同，因此可以利用 X 光的繞射分析來決定材料是屬於那一種礦物晶體或是結晶材料。材料在 X 光繞射之下，

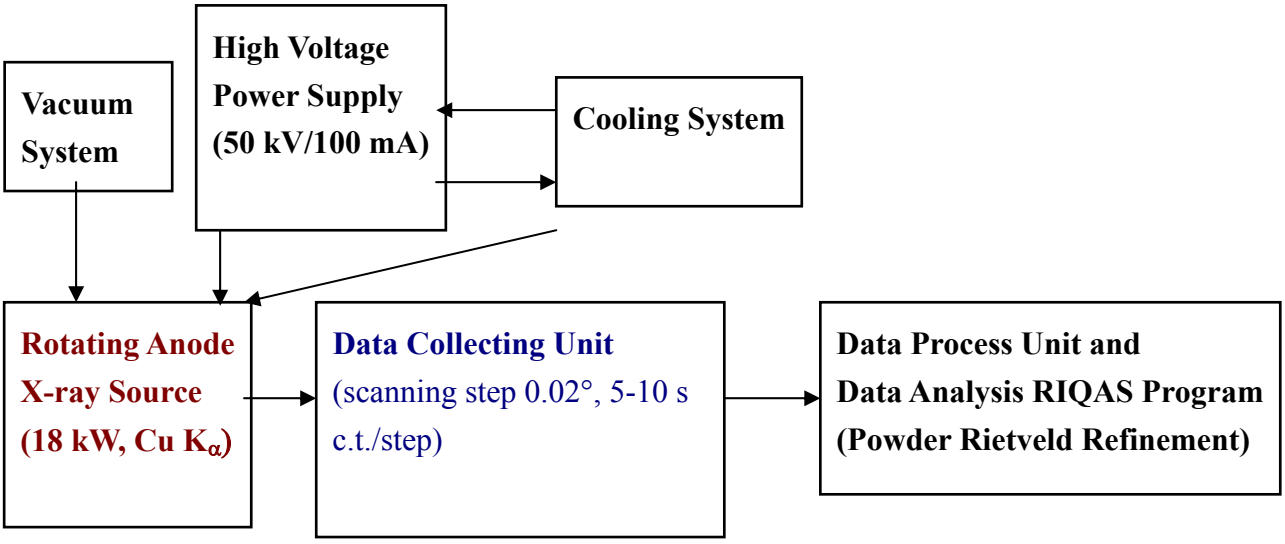
不同結晶化合物會產生相異的{$2\theta_{hkl}$，I_{hkl}}組合，稱為繞射圖譜。利用 X 光繞射圖譜可以用來作為晶格常數之校正及晶相之鑑定。

受限於 X 光粉末繞射儀為銅靶，曾經試圖以鈷靶分析過，樣品的繞射峰強度高於銅靶，但由於靶材的不同，會造成繞射峰的位移，可以經由布拉格定律(Bragg's law)，由已知的靶材波長、d_{hkl} 推算出位移後的 θ 值。

實驗所使用的 X 光粉末繞射儀，掃瞄各項參數如下表：

表 3-4 X-Ray 掃瞄參數表

Measurement Condition	
X-ray tube	
target	$Cuk_{\alpha}(\lambda_{K\alpha1} = 1.540562$ Å, $\lambda_{K\alpha2} = 1.544390$ Å)
voltage	40.0 kV
current	30.0 mA
Slits	
divergence slit	1.00000 deg
scatter slit	1.00000 deg
receiving slit	0.30000 mm
Scanning	
drive axis	Theta – 2Theta
scan range	30.000 – 80.000
scan mode	Continuous Scan
scan speed	2.0000 deg/min
sampling pitch	0.0200 deg
preset time	0.60 sec



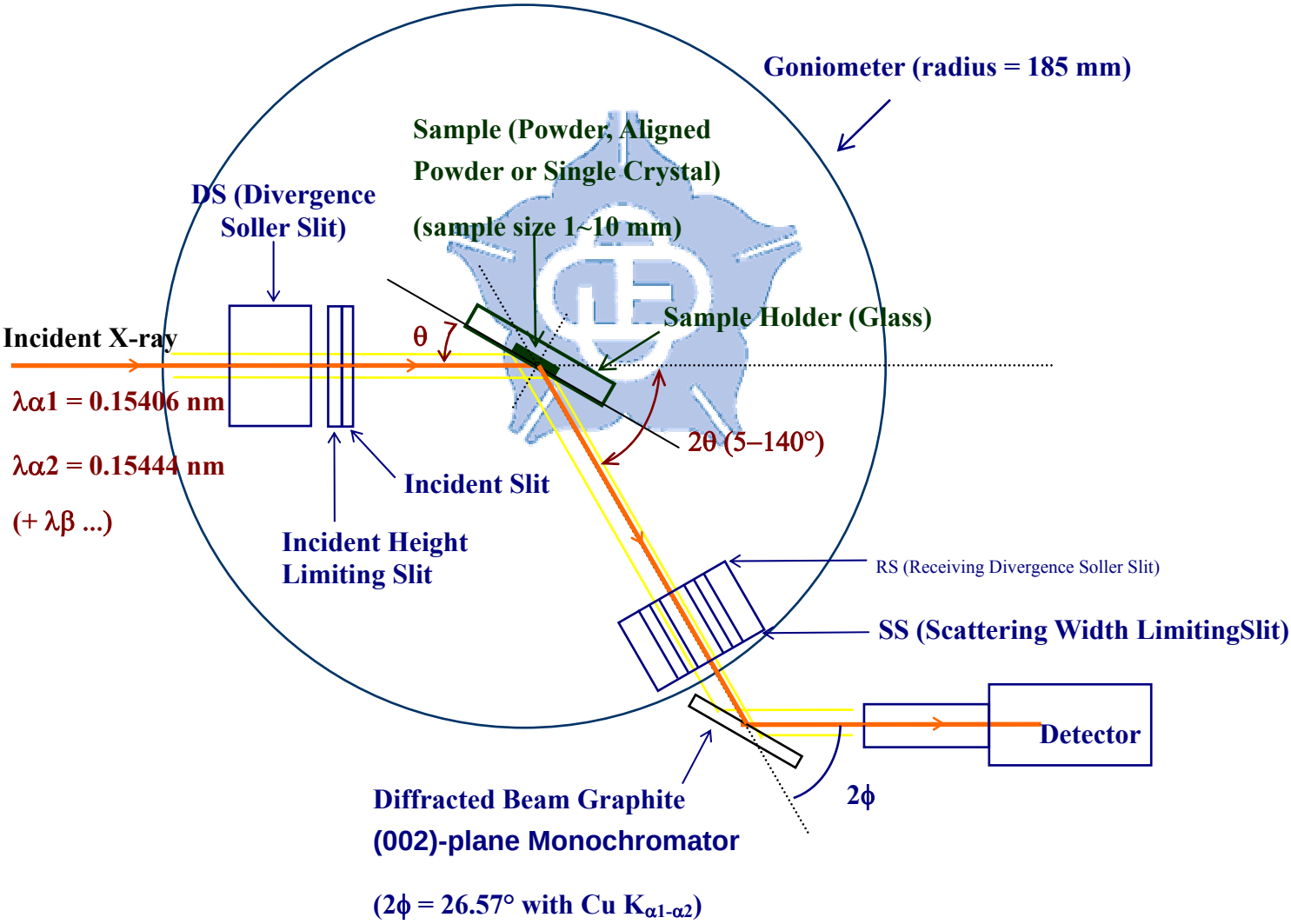


圖 3-8　X-ray 儀器示意圖

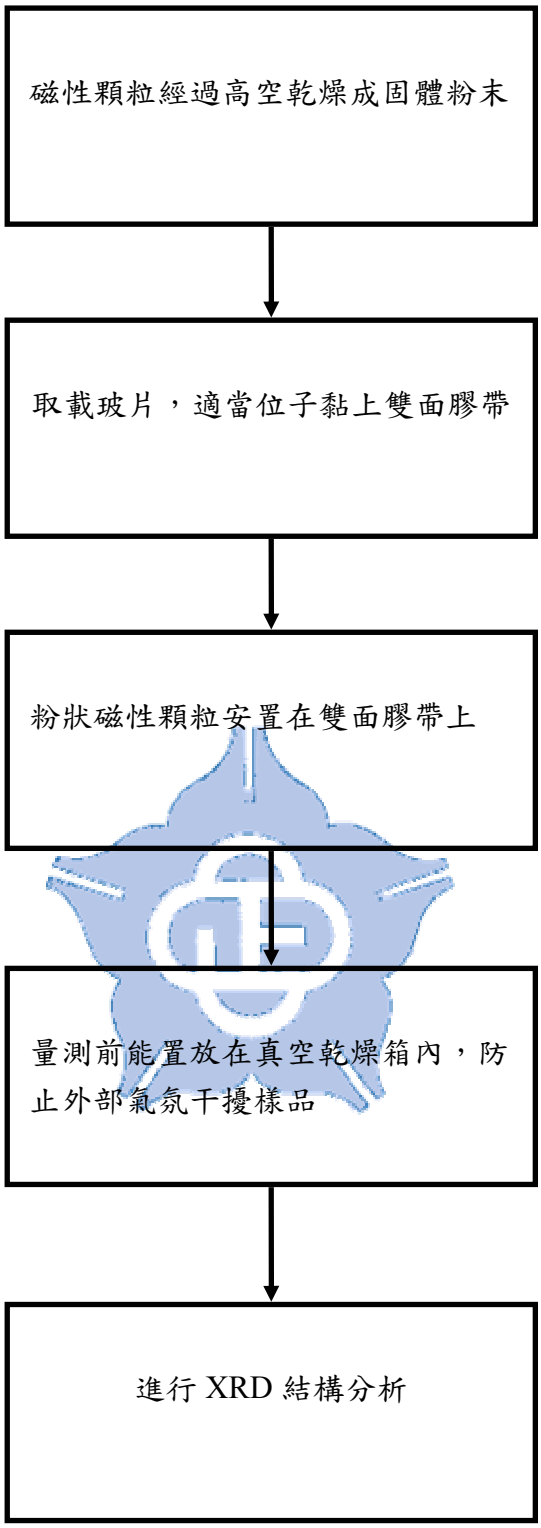


圖 3-9 XRD 試片製作流程圖

3.4.2 振動樣品測磁儀 VSM (Vibrating Sample Magnetometer)

原理介紹

由圖 3-2-5 及 Maxwell equation 得到磁位(Magnetic scalar potential)

$$\Phi(z) = \frac{Mxz}{4\pi\mu_0 r^3}$$

若 M 被限制於 z 軸微小振動，振幅 a，頻率 w； z = a exp(iωt)，則:

$$\Phi(t) = \Phi(0) + ae^{i\omega t} \cdot \frac{d\Phi(z)}{dz}$$

$$= \Phi(0) + \frac{3aMxz}{4\pi\mu_0 r^5} e^{i\omega t}$$

$$= -\frac{3aMx}{4\pi\mu_0 r^5} e^{i\omega t}$$

而在 z 軸之磁場為 $Hz = -\nabla\Phi(z) = -\frac{3aMx}{4\pi\mu_0 r^5} e^{i\omega t}$ 且 search coil 之面積 S，線圈數 N 則

$$E = -NS\mu_0 \frac{dHz}{dz} = KafMe^{i\omega t}$$

其中 ω = 2πf，$K = \frac{3NSx}{2r^5}$ (= 常數)，且 a 及 f 皆被控制為固定值，則 E 與 M 成正比。

利用此法可得到 M-H 之曲線圖形。

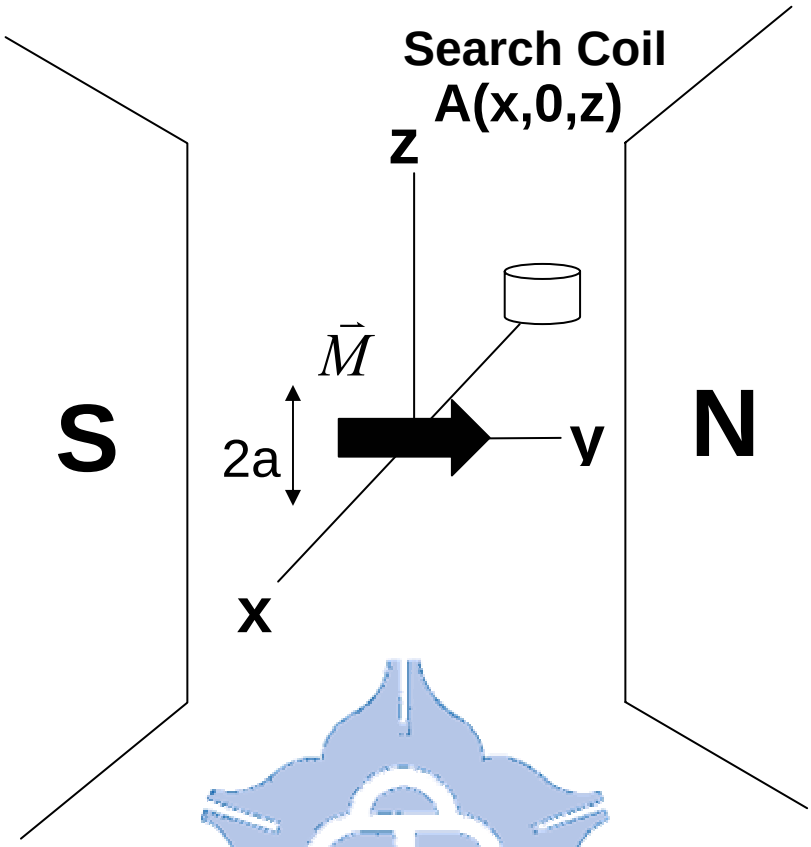


圖 3-10 VSM 原理示意圖

VSM 之功能

1. 初磁化曲線量測
2. 磁滯曲線的量測
3. IRM 和初磁化曲線的量測
4. 隨溫度變化之飽和磁化量 M 的量測
5. 時間相依之磁化曲線的量測
6. 直流磁化(DCD)
7. 絕緣共振磁化量的量測

在本研究中僅使用在常溫下磁滯曲線的量測。

樣品取樣與乾燥技術

製作磁性量測的樣品時，著重於如何大量取出微粒並且避免樣品的損失，首先吸取大量的為利於離心管中，選用極性較低的溶劑加入離心管把微粒沈澱，經由高速離心機在 13000 轉下離心十分鐘，除去上層液保留下層微粒，如此在同一離心管內反覆數次可增多微粒的沈澱量，最後一次離心完畢後，除去上層液，準備將離心管進行乾燥。

將帶有些許溶劑的離心管管蓋開動，利用合成系統的真空抽氣裝置，在 TYGON 前端套上 5 ml 的塑膠針筒，將針筒從離心管蓋上插入抽氣 30 分鐘至一個小時，待樣品在巨觀之下是乾燥的，隨即用刮杓將樣品取出秤重，並以鐵氟龍膠帶包覆樣品，即完成磁性量測的樣品製備。通常樣品的質量在小數點下兩位，對於訊號的感測較為精準。

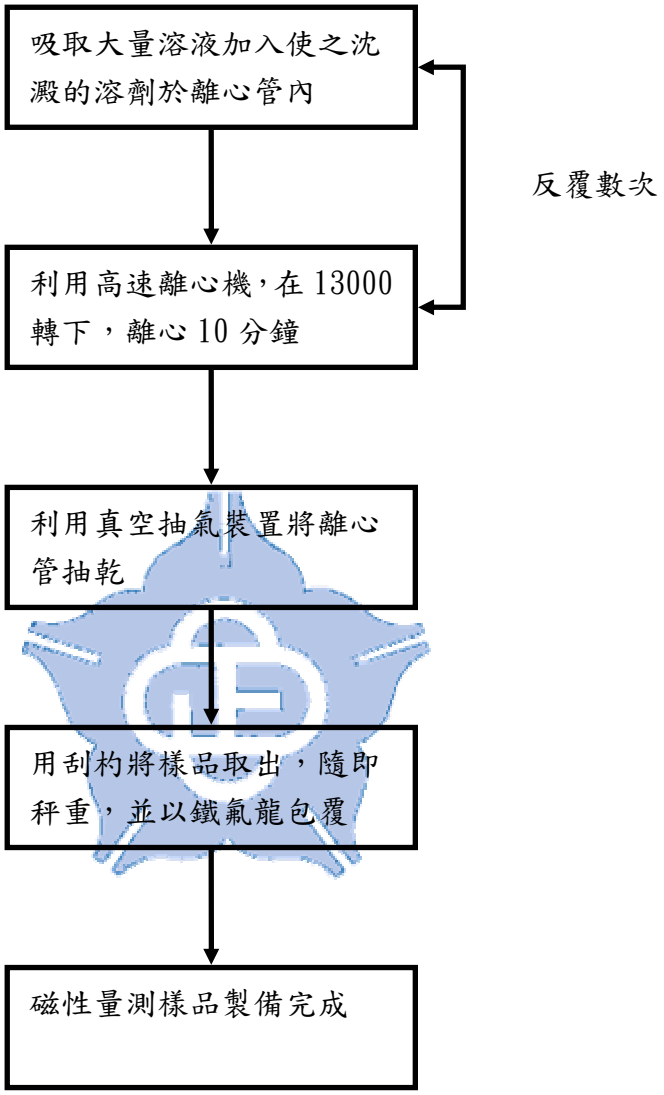


圖 3-11 磁性量測樣品製作流程圖

3.4.3 穿透式電子顯微鏡 TEM (Transmission electronic microscopy)

基本原理

根據電子與物質作用所產生的訊號，穿透式電子顯微鏡分析主要偵測的資料可分為三種：

1. 即是擷取穿透物質的直射電子(Transmitted Electron) 或彈性散射電子(Elastic Scattering Electron) 成像。

2. 作成電子繞射圖樣(Diffraction Pattern, DP)，來作微細組織和晶體結構的研究。

3. 或亦可搭配 X-光能譜分析儀(EDS)或電子能量散失分析儀(Electron Energy Loss Spectroscope, EELS)作化學成份分析。

隨著儀器的改良，目前分析式電子顯微鏡(Analytical Electron Microscope)與高解像能電子顯微鏡(High Resolution Electron Microscope)已能合為一體，除了穿透式電子成像之外，尚能作極微小區域(~ 10A^{o})的繞射圖樣(Nano Beam Diffraction, NBD)，和聚合電子束繞射圖樣(Convergent Beam Diffraction, CBD)，具有多樣化的能力，幾乎可滿足各層面的分析需求。

穿透式電子顯微鏡的儀器系統可分為四部份：

1. 電子槍－有鎢絲、LaB_6、場發射式三種(與掃描式電子顯微鏡相似)。

2. 電磁透鏡系統－包括聚光鏡(Condenser lens)、物鏡(Objective Lens)、中間鏡(Intermediate Lens)、和投影鏡 (Projective Lens)。

3. 試片室－試片基座(Sample Holder)可分兩類：側面置入(Side Entry)和上方置入(Top Entry)，若需作臨場實驗則可依需要配備可加熱、可冷卻、可加電壓或電流、可施應力、或可變換工作氣氛的特殊設計基座。

應用在生醫上含鐵磁性奈米粒之研製

4. 影像偵測及記錄系統－ZnS/CdS 塗佈的螢光幕或照相底片。

穿透式電子顯微鏡分析時，通常是利用電子成像的繞射對比(Diffraction Contrast)，作成明視野(Bright Field, BF)或暗視野(Dark Field, DF)影像，並配合繞射圖樣來進行觀察。所謂明視野即是用物鏡孔徑(Objective Aperature)遮擋繞射電子束，僅讓直射電子束通過成像，至於暗視野則是用物鏡孔徑遮擋直射電子束，僅讓繞射電子束通過成像，如圖 3-12 TEM 原理示意圖所示。

作一般的影像觀察時，應用最普遍的算是雙電子束繞射狀況(Two-Beam, 2B, Diffraction Condition)，不過為了作深入的結構分析，針對特殊的材料結構或缺陷，通常試片座會配備傾斜基座(Tilting Stage)的功能，可以作成微弱電子束繞射狀態(Weak-Beam, WB, Diffraction Condition)，或多重電子束繞射狀態(Multi-Beam,MB, Diffraction Condition)，來改善成像的品質或加強對比。概略的分類一下，較佳的成像狀況可以參考表 3-5 成像條件與適用狀況表。

穿透式電子顯微鏡的解像能主要與電子的加速電壓 (亦即波長) 和像差(Aberration)有關。加速電壓愈高，波長愈短，解析度也愈佳，同時因電子動能增高，電子對試片的穿透力也增加，所以試片可觀察的厚度也能相對增加，但是一味的提昇加速電壓(目前可達到 1 MeV)，容易對所觀察的試片造成原子移位(Atomic Displacement)的損傷，以矽晶為例，200 KeV 的加速電壓已足以提供非常良好的穿透力，2000 A^o 以下的試片觀察不成問題，甚至在適當的繞射狀態下，可觀察的厚度能提高到 5000 A^o 左右。

然而也因為電子具有相當程度的穿透力，當我們利用穿透式電子顯微鏡研究 IC 元件時，因為目前元件的線寬(Line Width)和膜厚(Film Thickness)大多在 1 μm 以下，無論是平面式觀察或截面式觀察，都很有可能因試片製備的狀況不一，所得到的 TEM 影像是多層材料重疊的的結果，因此對穿透式電子顯微鏡影像的解釋必須非常慎重，遇到較複雜的製程分析時，必需具備豐富的材料知識、製程經驗與元件設計的相關常識，否則極容易造成誤判。但是反過來說，也因為穿透式電子顯微鏡分析具有穿透材料的能力，是

作為產品逆向分析(Reverse Engineering)非常有利的工具。一般利用掃描式電子顯微鏡作產品逆向分析，必須搭配化學式層次去除法，才能逐層觀察元件佈局，然而平面式觀察時，只要整體元件材料縱向厚度在 5000 A^o 以下的重疊線路皆能一覽無遺，尤其對層與層之間的相對空間排列(Spatial Relationship)與設計準則的揣摩，更能發揮其效用。

另一個影響解像能的因素是像差，像差的來源大致有四種：

(1) 繞射像差(Diffraction Aberration)－這是物理光學的基本限制。

(2) 球面像差(Spherical Aberration)－這是來自物鏡的缺陷，不易校正。

(3) 散光像差(Astigmatism)－這是由物鏡磁場不對稱而來，因為圓形對稱軟鐵磁片製作時精度控制困難，同時顯微鏡使用中，污染的雜質附於極片上也會導致像差，一般用像差補償器(Stigmator)產生與散光像差大小相同方向相反的像差來校正。

(4) 波長散佈像差(Chromatic Aberration)－因為電子的波長會隨著加速電壓或透鏡電流不穩而改變，也可能與試片作非彈性碰撞喪失能量，所以電磁透鏡的焦距變化與入射電子能量有關，可以據此導出影像模糊的半徑與波長散佈像差係成正比。

為求得電子顯微鏡的最佳解析度(Resolving Power，$\Delta r_{min.}$)，通常散光像差與波長散佈像差可以藉由其他裝置來校正或補償，但是繞射像差是基本限制，球面像差卻往往不易消除，因此可以導出最佳解析度與波長和繞射像差成簡單的正比關係：

$$\Delta r_{min.} = B\left(Cs\lambda^3\right)^{\frac{1}{4}}$$

B：比例常數，~ 1

C_s：球面像差係數，數值隨儀器設計的改良而精進

一般的穿透式電子顯微鏡，在 200 keV 下操作，解像能實驗值即可達到點影像 2.93

埃，線影像 1.4A^{o}。

TEM 在觀察的時候，因為奈米顆粒極小，所以需藉由表面附著一層碳膜的銅網(copper grid)進行奈米微粒的取樣，其取樣的流程如圖 3-13 所示。

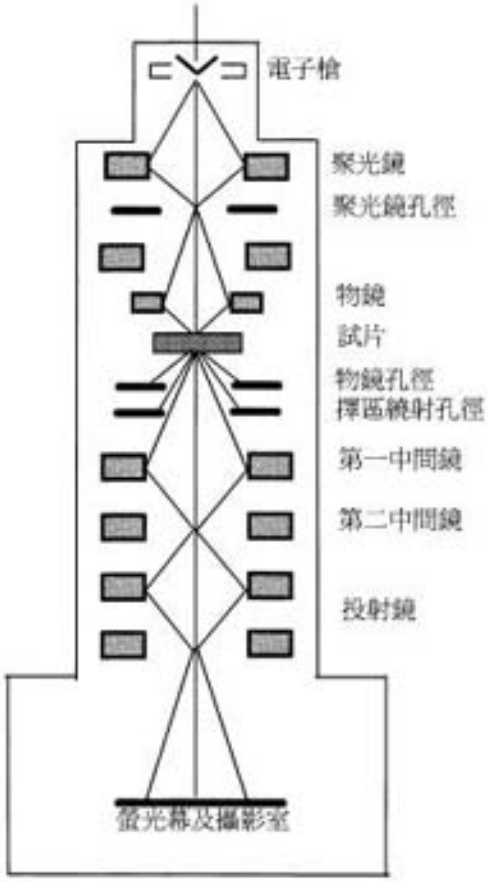


圖 3-12 TEM 原理示意圖

表 3-5 成像條件與適用狀況表

成像條件	明視野, BF (Bright Field)	暗視野, DF (Dark Field)	適用狀況
雙電子束繞射 (Two Beam Diffraction Condition)	BF	-	一般影像觀察
雙電子束繞射 (Two Beam Diffraction Condition)	-	DF	析出物／第二相的影像觀察，缺陷(差排或疊差)的特徵分析，晶粒尺寸的測量。
微弱電子束繞射 (Weak Beam Diffraction Condition)	BF	-	氣泡／孔洞的影像觀察
微弱電子束繞射 (Weak Beam Diffraction Condition)	-	DF	差排的影像觀察（解析度較佳）
多重電子束繞射 (Multi-Beam Diffraction Condition)	BF	-	晶格影像的觀察，磊晶／雙晶的繞射圖樣分析

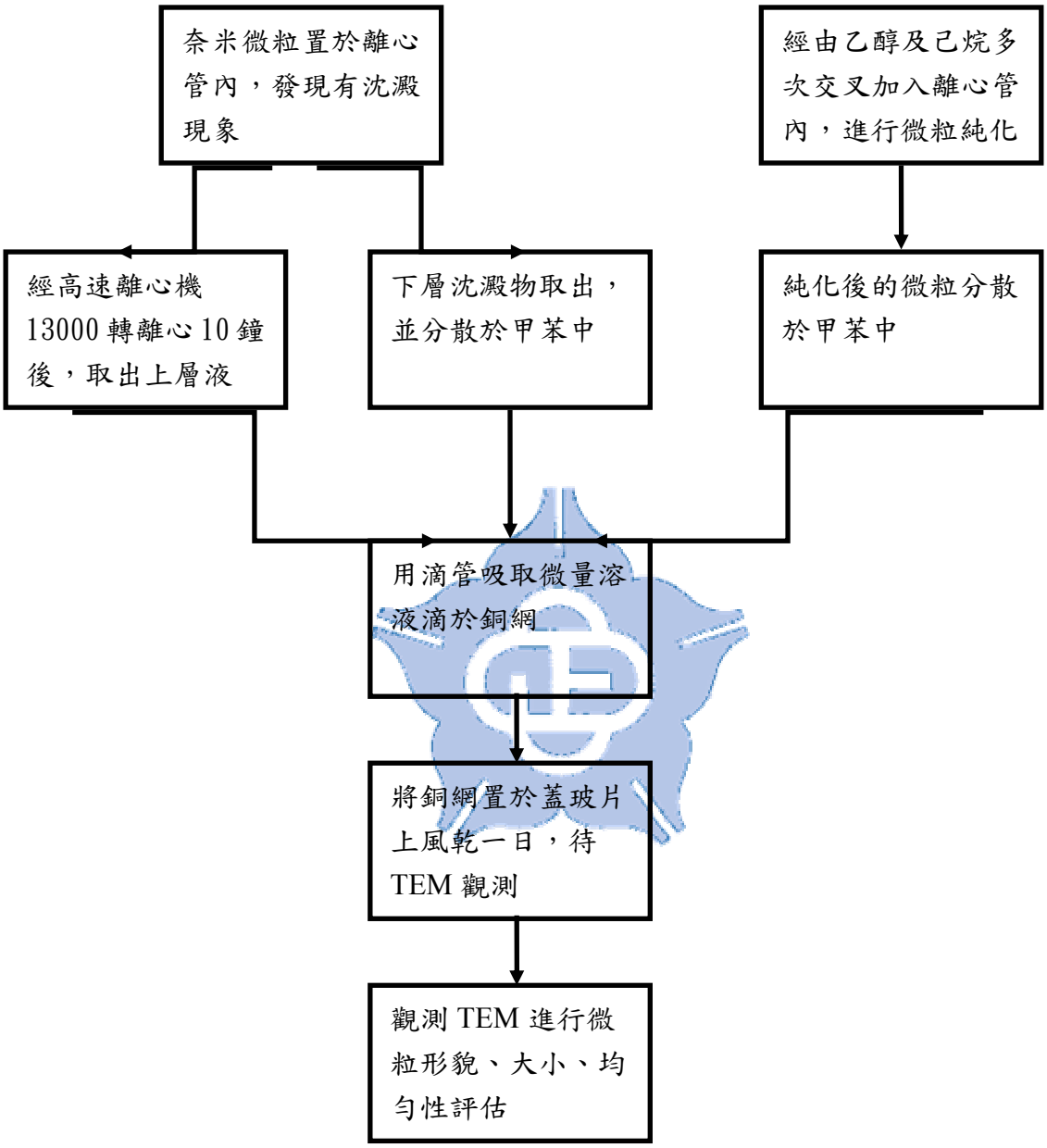


圖 3-13 Copper-grid 技術流程圖

3.4.4 成份分析(EDS)

我們所研究之奈米粒乃利用掃描式電子顯微鏡及穿透式電子顯微鏡所附設之 X-ray 能譜散佈光譜儀(Energy-Dispersive Spectroscope，EDS)得到奈米粒中元素的百分比，由於儀器本身只能做半定量分析，且硼元素無法鑑定，所以得到的數據只能作為參考之用。本實驗採用逆偏壓的 P-I-N 矽偵測器，此偵測器含有 Li，雜質每一入射 X 光會產生光電子，其又放出大部分能量形成電子-電洞對。由於外加電壓使的電子及電洞產生脈動，此電壓脈動以多頻率分析器計數，如圖 3-14 所示。

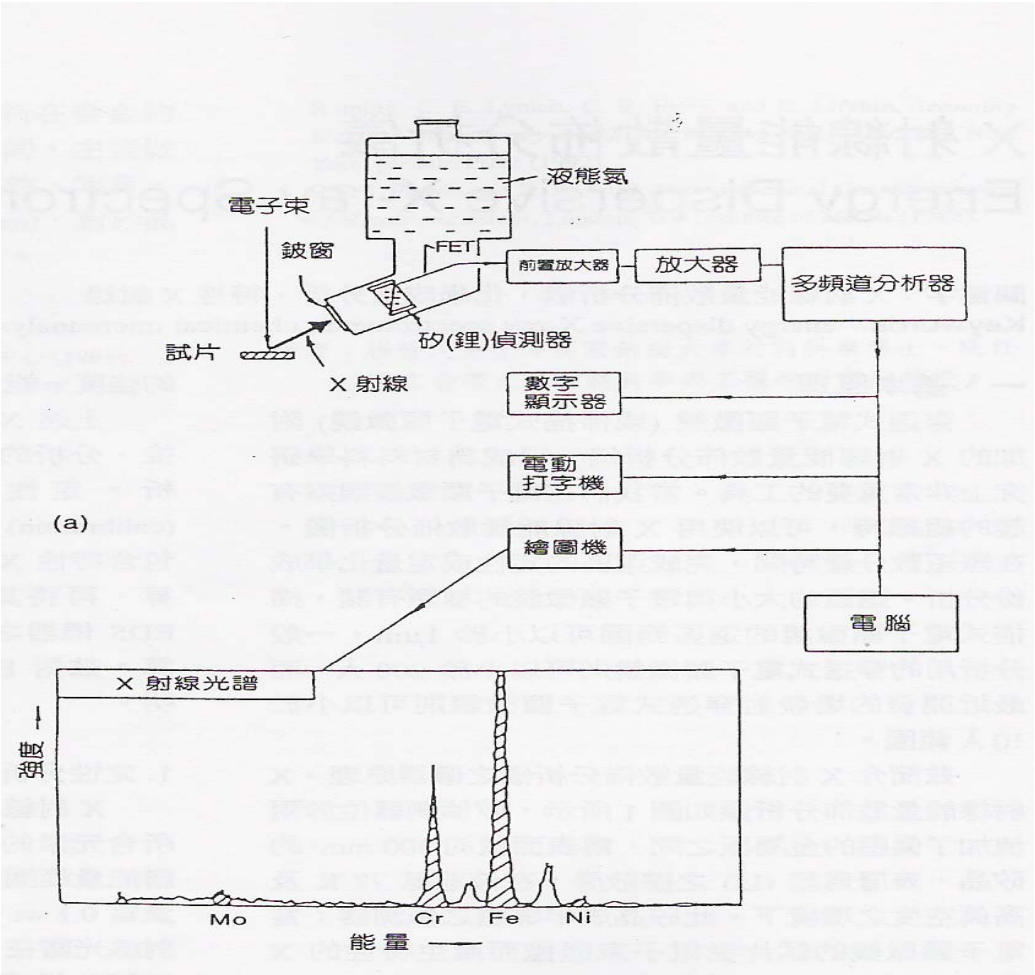


圖 3-14 X-ray能譜散佈光譜儀(EDS)之基本構造圖

3.4.5 熱重分析儀(TGA)

熱重分析儀的基本原理為將待測物置於一耐高溫的容器中，此容器被置於一具有可程式控制溫度的高溫爐中，而此待測物被懸掛在一個具有高靈敏及精確度的天平上，如圖 3-15 所示，在加熱或冷卻的過程中，由於待測物會因為反應導致重量的變化，這個因溫度變化而造成的重量變化可以由以上提及的天平量測獲得。一組熱電偶(thermal couple)被置於靠近待測物旁但是不接觸，已量測待測物附近的溫度，依此量測待測物的溫度並控制高溫爐的溫度曲線。

圖 3-15 顯示熱重分析儀的基本結構，在高溫爐中放置一個小試料盤，此試料旁的材質可以為氧化鋁或是白金，待測物放置在試料盤中，此試料盤旋掛在一組精密天平的一端，另一端則懸掛法碼，這組天平具有自動歸玲的功能;當此天平因為待測物的重量變化，造成天平的傾斜，一組具有偵測位置的線性變量差轉換器(linear variable differential transformer, LVDT)可以測試得知天平位置的變化，在天平的另一端有一組磁性線圈的裝置，可以透過通過電流將前述的天平位置的變化矯正至原來零點的位置，此可以再由 LVDT 偵測。通過線圈的電流量可以轉換成待測物之重量的增加或損失量，由此可以達到高精確度、高敏感度的重量變化之量測。

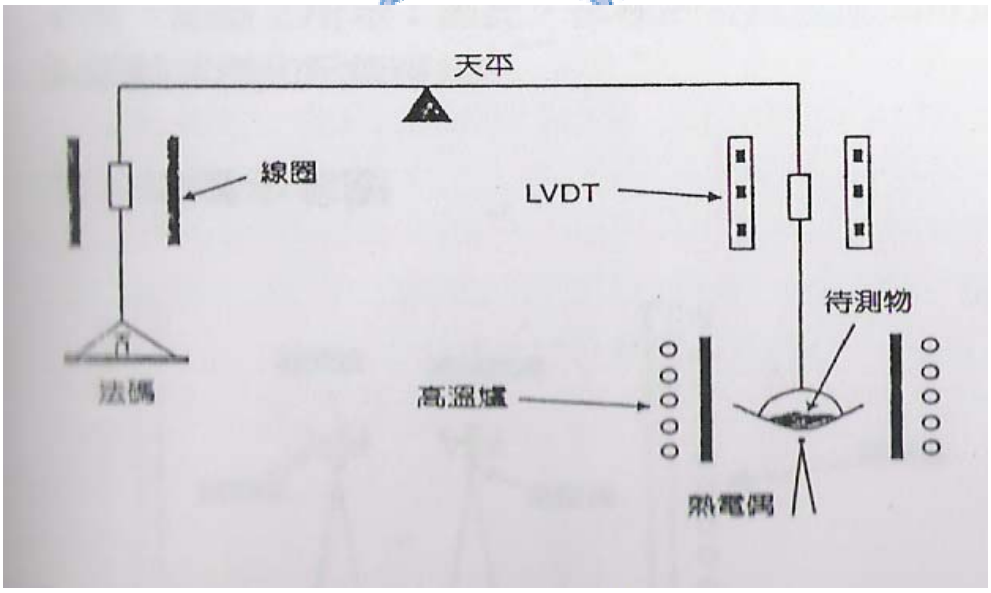


圖 3-15 熱重分析計(TGA)之基本構造圖

3.4.6 磁性相分析儀(TMA)

磁性奈米顆粒之磁性相是利用具有熱磁分析功能的熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer : TGA;型號: Perkin Elmer / TAC 7/ DX)量測而得，圖 3-16 為熱重分析計(TMA)之基本構造圖。其量測方法是將奈米粒樣品置入白金坩堝內，吊於精細天平的一端，於充滿流動 Ar 氣的空腔中，首先重量歸零，已不計樣本的重量，然後於樣本處加上磁鐵(磁場為 110 Gauss)，以供應一磁場讓樣本產生往下的磁力，在將磁重力歸零，再於白金坩堝外罩上高溫爐以提供加熱溫度，加熱過程中由於存在磁性相的生成與衰退，產生了磁力的變化，拉動天平一端，藉以此方法量測加熱過程中，合金薄帶因磁性相所影響的磁重變化，再經由電腦處理即可得溫度對磁重圖形。

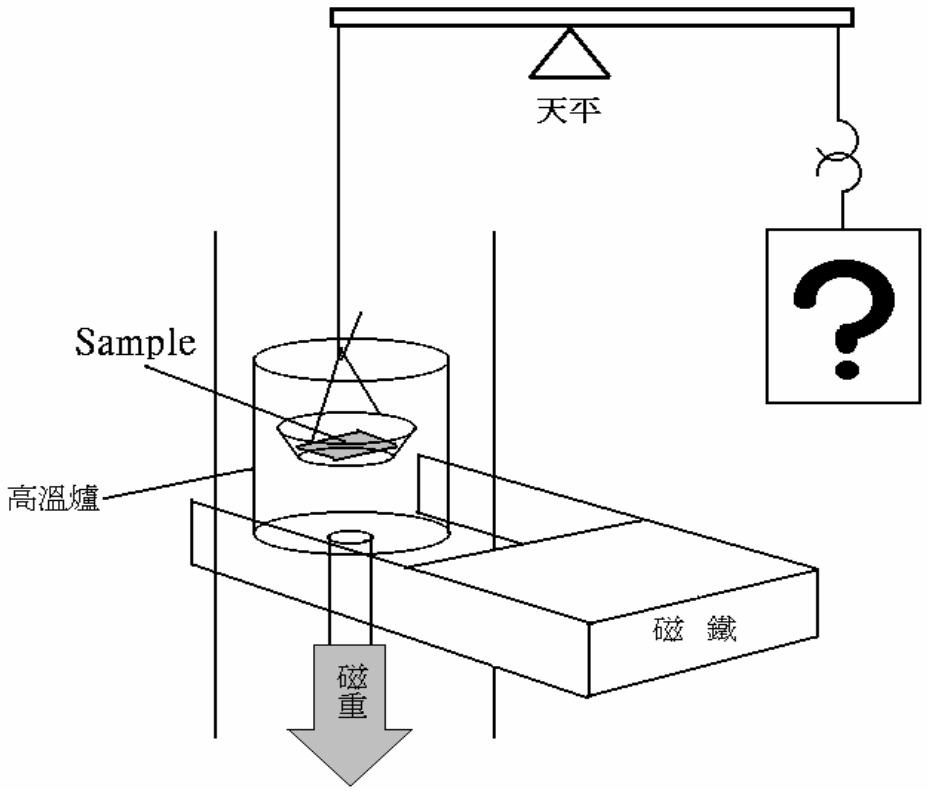


圖3-16 磁性熱重分析計(TMA)之基本構造圖

第 四 章　氧化鐵奈米粒之結果與分析

4.1 表面分析(TGA,FT-IR)

4.1.1 熱重分析(TGA)

我們分別將實驗 3.2.1~3 的三個液相產物拿去真空乾燥箱中乾燥數天，取乾燥粉末進行 TGA 量測，利用溫度對重量變化觀察奈米粒子隨溫度變化現象，實驗條件為在 Ar 氣的環境下以每分鐘 20°C 的上升溫度，量測範圍由 50°C 至 900°C。

由圖 4-1 可以觀察到實驗 3.2 的三個產物 OS-Fe_2O_3、WS-Fe_2O_3 以及 CP-Fe_2O_3 在不同溫度皆有不同反應，初步推測所做的表面修飾與包覆工作皆有達到一定效果。我們再細看 OS-Fe_2O_3,可以發現重量在 120°C~200°C 與 280° C~420°C 之間有下降的趨勢，Oleic acid 的沸點大約在 286˚C (100 mmHg)，因為加溫速度極快(20°C/min)，反應溫度延伸至 420°C，而 420°C 之後溫度沒有太大的變化，推測介面活性劑 Oleic acid 幾乎已經分解完全；120˚C~ 200˚C 也可觀察出有反應產生，造成此重損現象的除了 Oleic acid 的閃點(189˚C)，也可能包含著一些未洗淨的反應殘留物因高溫而分解所造成的。

現在觀察圖 4-1 的 WS-Fe_2O_3 所測得的曲線(b)，明顯與曲線(a)有不同的反應區段，可判定表面物質已有所不同，300˚C 與 420˚C 皆有個反應溫度，推測此 420˚C 的反應為 Acetic acid 的自燃溫度(426˚C)。接下來將圖 4-1 中的(b)與(c)做一階微分(圖 4-2)，發現 CP-Fe_2O_3 的微分圖形比 WS-Fe_2O_3 多了一個峰，約為 200°C， 純 PEI 的沸點約為 250°C(隨環境沸點有所差異)。經過 TGA 的檢驗，初步推測磁性奈米顆粒的表面改質與 PEI 的包覆是成功的。

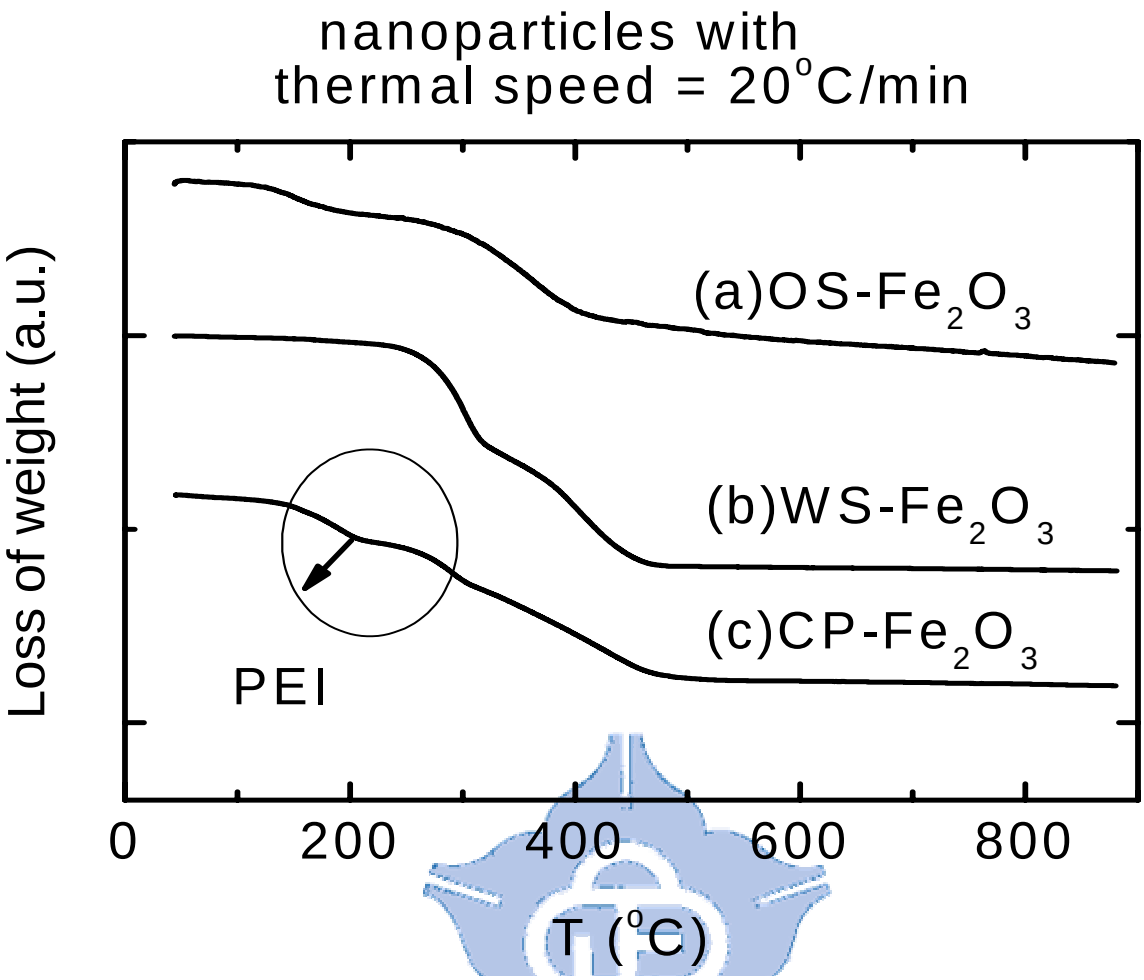


圖 4-1 OS-Fe_2O_3、WS- Fe_2O_3 和 CP- Fe_2O_3 之 TGA 比較圖(每分鐘上升 20°C)。

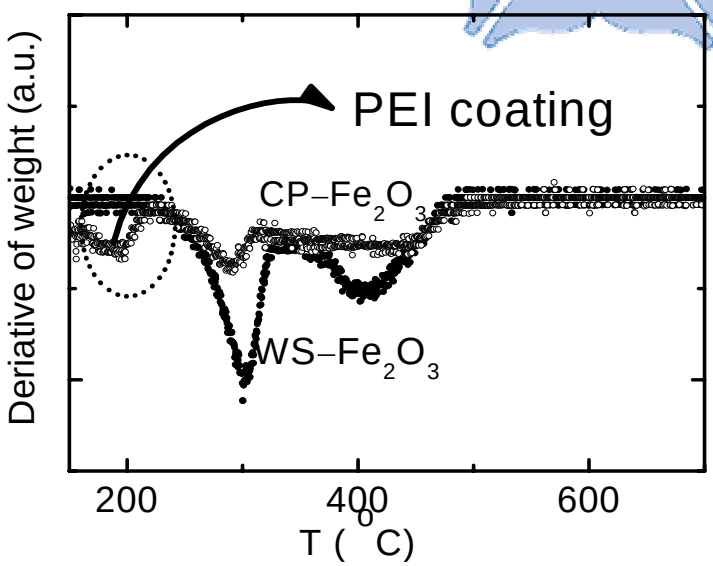


圖 4-2　WS- Fe_2O_3 與 CP- Fe_2O_3 的重損之一階微分對溫度圖。 由圖可發現，在 200°C 左右，CP-Fe_2O_3 比 W 多一個峰，應屬於 PEI 之熱反應。

4.1.2 紅外線傅立葉穿透(Fourier Transmission of Infrared Ray, FT-IR 測量分析

利用傅立葉紅外光譜儀(FT-IR)觀測顆粒樣本表面附著之分子所含之官能基的種類及存在量。使用液相化學反應法所製得之樣本，於樣本表面通常會殘留有介面活性劑或反應液中含有的其他有機溶劑的殘餘物。因無機材料若欲應用於生醫領域，則需於無機材料的表面有效地附著適當量之特定官能基，以與特定生物分子產生連結作用。在本研究中，試著於奈米磁力表面包覆 PEI，以利用該分子中所含有之可與生物體相容的官能機，以期可應用於生醫的範疇上。為了解奈米顆粒表層所帶有的官能基，而可藉 FT-IR 測量觀察之，此測量依待測樣本的狀態分為固態與液態兩種，方法不同所得到的結果也略有不同，本實驗係選用固態樣本的量測方法。測定中所選用的待測樣本載體材料為在 4000~320 cm^{-1} 區段透光度極佳的溴化鉀(KBr)化合物，因為大部分有機材料的紅外光吸收光譜即落在 4000~320 cm^{-1} 區段內，故有機化合物的官能機測量多半使用 KBr 做為樣本的載體。

測量用之鹽片製備過程為先將待測材料之乾燥粉末以 1:100 的比例混進乾燥的 KBr 粉末中，利用瑪瑙研缽均勻地研磨至分散態。然後將均勻分散的混合粉末置入特定模具中，加壓壓製成透光度高的圓片狀(pellet)。待測樣本(奈米粉末)所取用的比例不能過高，否則會導致紅外光的穿透度降低，甚至使得紅外光無法通過。但待測樣本(奈米粉末)的比例太低，則又會使測量所得的吸收峰表現不夠明顯。通常 1:100 是個實驗經驗所得的配比值，但其實會因待測材料而異。本研究中，FT-IR 實驗所量測到的訊號通常不強，推測可能是因為想偵測的高分子物質僅微量地存在於奈米顆粒的表層，故來自高分子的吸收信號必然極為微弱。若為提高待測物的信號而調高奈米粒與 KBr 的混和比例，則勢必使得 KBr 鹽片變得較黑，以致對紅外線的透光度大受影響，進而導致 IR 的穿透率大幅下降。故處理 FITR 試片時，鹽片的濃度要控制得當，才能得到明顯清晰的吸收光譜圖。

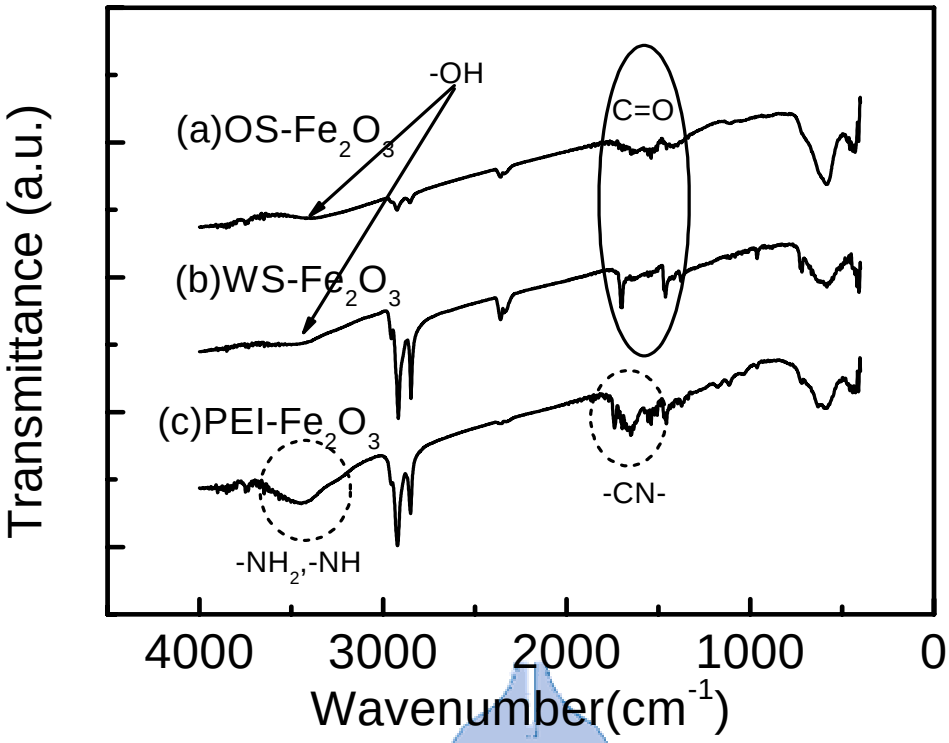


圖 4-3 OS-Fe_2O_3、WS- Fe_2O_3 和 CP- Fe_2O_3 之 FT-IR 比較

OS-, WS- 和 CP-Fe_2O_3 奈米微膠囊的 FTIR 穿透率測量結果分別呈現於圖 4-3 中的曲線(a), (b)和(c)中。三曲線比較的結果顯示，表面包覆油酸所得之油相可溶 Fe_2O_3 奈米粒[曲線(a)]，在紅外光區段的吸收峰遠比曲線(b)和(c)弱許多。三個曲線分別在 (1) 3200~3700 cm^{-1}、(2) 2700~2900 cm^{-1}、(3)1300~1750 cm^{-1} 及(4) 600~1500 cm^{-1} 等四個區段內均可觀察到吸收峰。以下針對在四個不同波數的區段內三個樣本的測量結果作一分析和比較。

(1) κ = 4000~2500 cm^{-1} 吸收區段：

(a) 此區域的吸收譜線主要來自 X-H (X = O, N 或 C) 所形成之單鍵官能基的伸縮振動運動所造成的吸收結果。如含氫鍵之 O-H 與 N-H 官能基的吸收峰大都落在 3400~3300 cm^{-1} 區間內，但 N-H 的吸收峰較 O-H 的吸收峰來得陡峭明顯。

(b) 根據此經驗判斷，圖 4-3 中的曲線(a)和(b)在該區均有觀察到變化微弱的吸收峰，故可判斷 OS-和 WS-Fe_2O_3 奈米微粒的表面應含有 O-H 官能基。然而，曲線(c)在

光譜區段內的吸收峰相對曲線(a)和(b)而言，雖吸收光譜的分佈範圍也是頗寬廣，但吸收峰卻陡峭許多，故推測 CP -Fe_2O_3 奈米微粒表面所含的官能基應是來自於 PEI 的 N-H 鍵結，而非 O-H。因 PEI 有機高分子中含有一級、二級及三級胺基(-NH_2, =NH, ≡N)，故若奈米顆粒表面含有 N-H 官能基，則應是來自包覆層 PEI 的貢獻。

(c) 曲線(a)，(b)，(c)在此區段的吸收峰均不是很明顯，可能因試片 90%是作為載體材料的 KBr，而此材料易吸收含有-OH 基的水分，以致穿透光譜的背景值相當高，導致此區來自待測樣本的訊號都被 KBr 之-OH 背景光譜所遮蔽著的緣故。

(2) κ = 3000~2800 cm^{-1} 吸收區段：

通常有機物上的 CH_3 及 CH_2 吸收峰會出現在此區段內，常呈現四個連續峰。

(3) κ = 2500~2000 cm^{-1} 吸收區段：

此區通常為含有三鍵之官能基吸收峰出現的範圍，或其他雜質之吸收所造成。因油酸、醋酸及皆無三鍵鍵結，PEI 雖有三級胺但是三級胺並沒有吸收峰，所以此區域的吸收峰可能源自因為其他雜質的存在而產生的。

(4) κ = 2000~1500 cm^{-1} 吸收區段：

含雙鍵官能基之吸收峰即座落在此範圍，如醋酸與油酸皆含有羰基，曲線(a)和(b)中在 1830~1650 cm^{-1} 區段內均觀測到一系列吸收峰，推斷此應為 C = O 的吸收峰，油酸結構中，另含有一個 C = C 也在 1650 cm^{-1} 的位置。曲線(a)在 1830~1650 cm^{-1} 的確有吸收峰，但很難明確的指出 C = O 與 C = C 的正確位子。繼續觀察曲線(b)和(c)的差別，發現(c)中多了一個 1660 cm^{-1} 吸收峰，極可能為帶負電的羰基與帶正電的胺基所形成的醯胺官能基(1700~1630 cm^{-1})。

(4) κ = 1500~ 600 cm^{-1} 吸收區段：

此區又稱指紋區(Fingerprint region)，就算極為相似的分子，在此區域內所表現的吸收光譜也會有明顯的不同，如圖 3-3 所示在此區段內三個樣本的吸收光譜均不相同，由此亦可間接證明本研究已成功地達到微粒表面修飾和包覆 PEI 的工作。

綜合以上分析，實驗 4.1.1 中所合成的奈米顆粒表面含有-COO^-(羰基)的官能基，也就是說所生成的油相磁性奈米氧化鐵顆粒已被油酸包覆著。實驗 4.1.2 中利用短碳鏈

的醋酸來取代油酸的實驗結果，發現曲線(a)和(b)都擁有-COO^-(羰基)的吸收波峰，但在指紋區卻擁有不同的吸收光譜，故判斷此將油相表面改質為水相的修飾步驟應有達到相當的改質效果。且為此實驗過程係為取代而非覆著於油酸表面的改質反應。

根據文獻指出，PEI 溶液的 pH 值介於 10~12 之間時，PEI 分子易以線圈形式鏈結在一起。高分子鏈的一部份在此 pH 值環境中，會離子化成$(C_2H_4)_2NH_2^+$，經過 pH 測定計偵測溶液的 pH 值，證實確實都落在 10~11 範圍中，此結果可進一步證實 N-H 基的存在。而 CP-相之 Fe_2O_3 奈米微粒的 FTIR 吸收光譜中也證實了 N-H 的存在。

4.2 結構及磁性分析(VSM,XRD,TMA)

4.2.1 磁滯曲線分析(VSM)

由圖 4-3 及表 4-1 可看出，實驗 3.2.1 製備出的油相氧化鐵之 Ms(飽和磁化量)約有 47.5 emu/g。經過實驗 3.2.2 醋酸酸化改質溶於水的實驗之後，Ms 大幅下降只剩 16 emu/g，最後在實驗 3.2.3 PEI 包覆的實驗過程後，Ms 再降到 13.5 emu/g 左右。

氧化鐵的各種比例化合物中，以 Fe_3O_4 的磁性最高，但含氧量未達飽和，所以結構不夠穩定，常轉變為氧含量飽和的 Fe_2O_3。爲了達到穩定性，實驗 3.2.1 的步驟中添加了氧化劑，故我們的產物應為 Fe_2O_3 而非 Fe_3O_4，之後的 XRD 晶格鑑定中也能證明的確為 Fe_2O_3。Fe_2O_3 又分為 α- Fe_2O_3 與 γ- Fe_2O_3，γ 相有著鐵磁性特性，但 α 相因晶格排列方式導致磁矩相互抵銷而呈反鐵磁性。而量得 OS-Fe_2O_3 的 Ms 為 47.5 emu/g 介於 γ- Fe_2O_3 Ms 理論值 76 emu/g 與沒有磁性的 α- Fe_2O_3 之間，但根據接下來 XRD 的量測數據，可以看出並沒有明顯 α- Fe_2O_3 的峰值出現，推斷其磁性的下降應與表層包覆物厚度以及粒徑的大小較有關係。如本論文中 2.2.1 的磁學理論中有提到，顆粒粒徑的大小也影響著磁性量，故將製作各種不同粒徑的氧化鐵，探討彼此間磁性的特性，是一項有趣也值得未來從事的研究方向。

實驗 3.2.2 的產物磁性迅速下降，相當值得探討此過程的變化。添加醋酸原意在取代不能溶於水的油酸，但因實驗中所使用的醋酸濃度極高(99%)，除了取代反應，是否會造成結構或其他改變而導致 Ms 大幅下降，將在下兩節 XRD 與 TMA 數據中作分析探討。

根據 FT-IR 得知 PEI 利用醯胺鍵包覆於奈米顆粒上，造成單位重量上磁性氧化物含量的減少，導致所測得的 Ms 略為減少，所以實驗 3.2.3 所測得的 Ms = 13 emu/g 略小於包覆前的 16.5 emu/g 實屬相當合理。

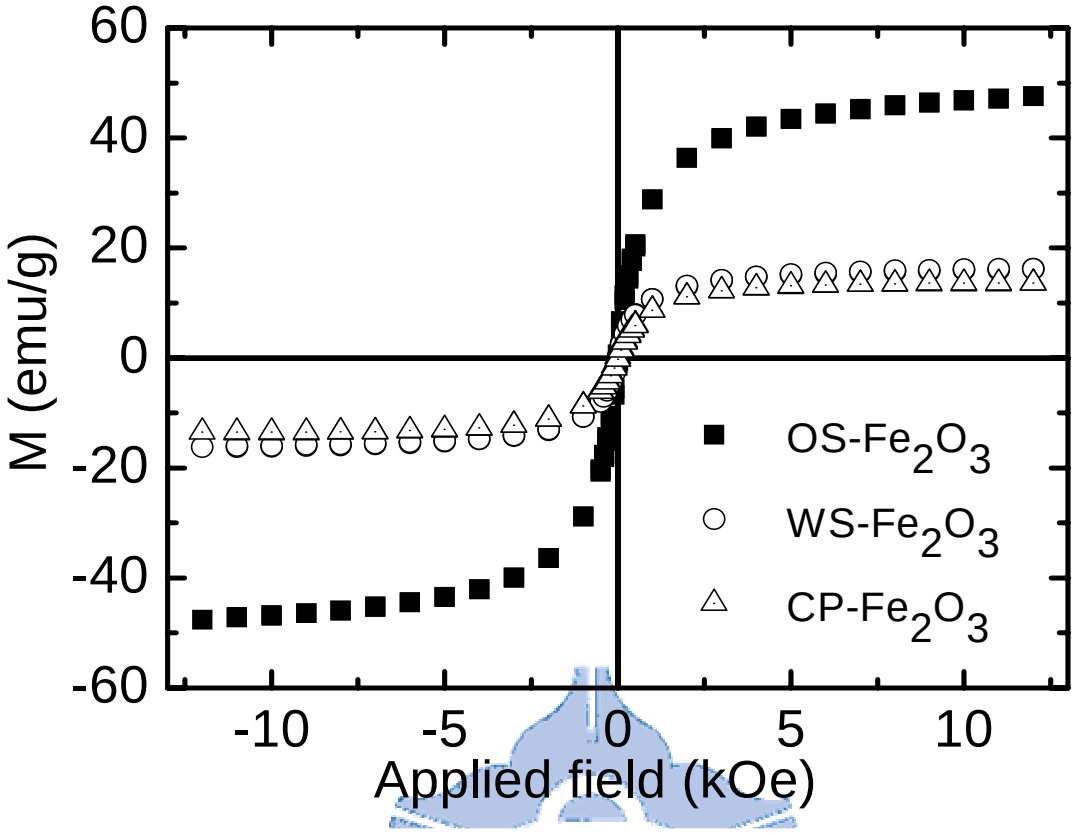


圖 4-4 OS-Fe_2O_3、WS- Fe_2O_3 和 CP- Fe_2O_3 之磁滯曲線

表 4-1 OS-Fe_2O_3、WS- Fe_2O_3 和 CP- Fe_2O_3 磁性特性

	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (Oe)
OS-Fe_2O_3	47.47	0.56	8.995
WS-Fe_2O_3	16.17	0.12	4.699
CP-Fe_2O_3	13.55	0.194	11.485

4.2

.2

磁重分析(TMA)

觀測磁重對溫度的關係主要是想探討氧化鐵的居禮溫度(T_C)，若溫度高於 T_C，將轉變為順磁的特性，飽和磁化量大幅下降，便不符合生醫上應用，故希望所製備的磁性奈米粒擁有高的 T_C 值，才有高的應用價值。

將 CP-Fe_2O_3 置入有外加磁場(120 Gauss)的 TGA 儀器中，在 Ar_2 的環境下，以 20°C/min 的升溫速度上升至 900°C，關係如圖 4-5，可以很明顯個觀測當 550°C 時，磁重大幅的下降，代表物體在此溫度因熱擾動過大導致內部磁矩凌亂，磁化量下降而與外加的磁鐵吸引力降低而重量減少，此儀器量測溫度只能到 900°C，大於 900°C 應無磁性相，故我們可以推斷此物品的 T_C 為 550°C。

通常量測物品表層能有其他物質存在，若為塊材，相對影響較小，但面對比表面積大的奈米顆粒，最好能將表面物質影響扣除，如本實驗中便是先經過一次 TGA 量測後，以相同的樣品進行 TMA 的實驗，便能減少表層包覆物影響數據，但也要防止樣品在高溫時造成相的轉移，故要經過多方比對之後才能判定真正的 T_C 位置。

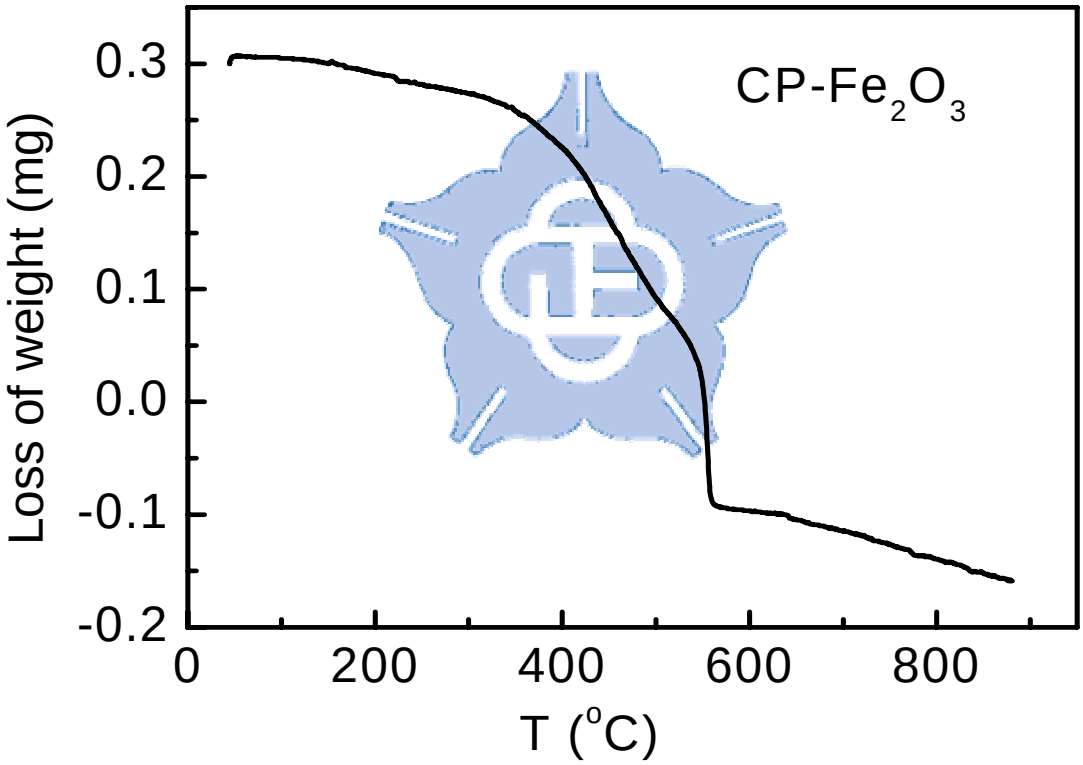


圖 4-5 CP-Fe_2O_3 之磁重隨溫度變化，T_C 值約為 550°C。

4.2.3 晶格結構分析(XRD)

先觀察圖 4-6，實驗 3.2.1 製備出的油溶性奈米粒，經過 JCPDS-ICDD 資料庫的比對後，主要結構與 γ- Fe_2O_3 的結構相符合，但是因為顆粒屬於奈米等級，半寬高較寬，

且峰值也較不明顯，針對幾個較高的峰值，與具有磁性的 γ- Fe_2O_3 相符合，本論文 4.2.1 之中有提到可能有 α- Fe_2O_3 相的存在導致磁性的下降，但在 XRD 檢測下，卻無發現 α- Fe_2O_3 相的存在，故其磁性的下降應由粒徑的縮小導致淨磁化量不如塊材的理論值。

針對油溶性的氧化鐵改質為水溶性的氧化鐵的實驗中，淨磁化量的下降令人好奇產生了何種變化，假使如實驗預期利用短碳鏈的醋酸改質長碳鏈的油酸，整體粒徑因該縮小，飽和磁化量應該增加，結果卻並非如此，4.2.3 節經過 TEM 的觀察後，粒徑的確有變小，那問題可能出現在晶格結構上。圖 4-8 是將 OS- Fe_2O_3 與 WS- Fe_2O_3 作比較，可發現圖中 WS- Fe_2O_3 較凌亂，細看兩者間的差異，在 30°~35° 間，有兩個明顯的峰，根據資料庫比對相關於鐵氧體的物質，發現在 α- Fe_2O_3 相中，有一個主峰為 33.152^o，與圖中的角度 33.25^o 相差不多，再觀察 α- Fe_2O_3 相其他角度，次強角度為 35.611^o，因 γ- Fe_2O_3 最強角度已落在 35.63^o，難以分辨，其他角度的強度都太微弱，更難判斷 α- Fe_2O_3 的出現，若真的有此相的產生，變代表醋酸改質的實驗可能會導致 γ- Fe_2O_3 快速的走向最終穩定態的 α- Fe_2O_3 相。

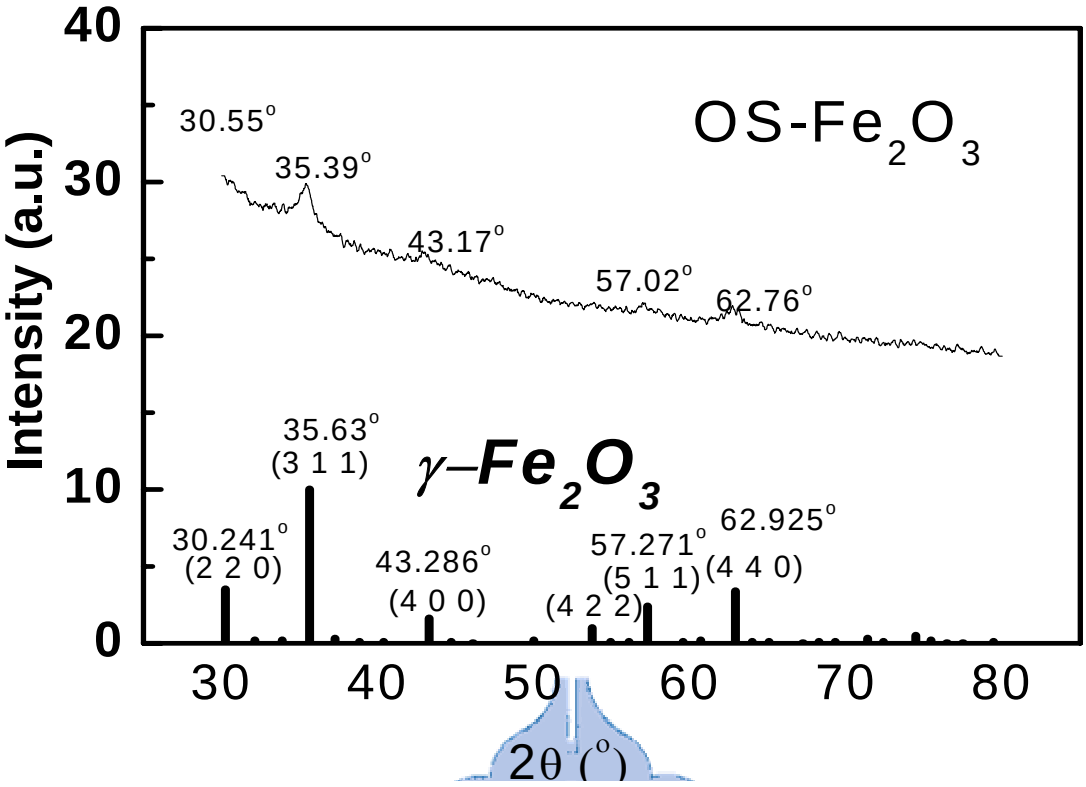


圖 4-7 OS-Fe_2O_3之 XRD 值與理論值之比較

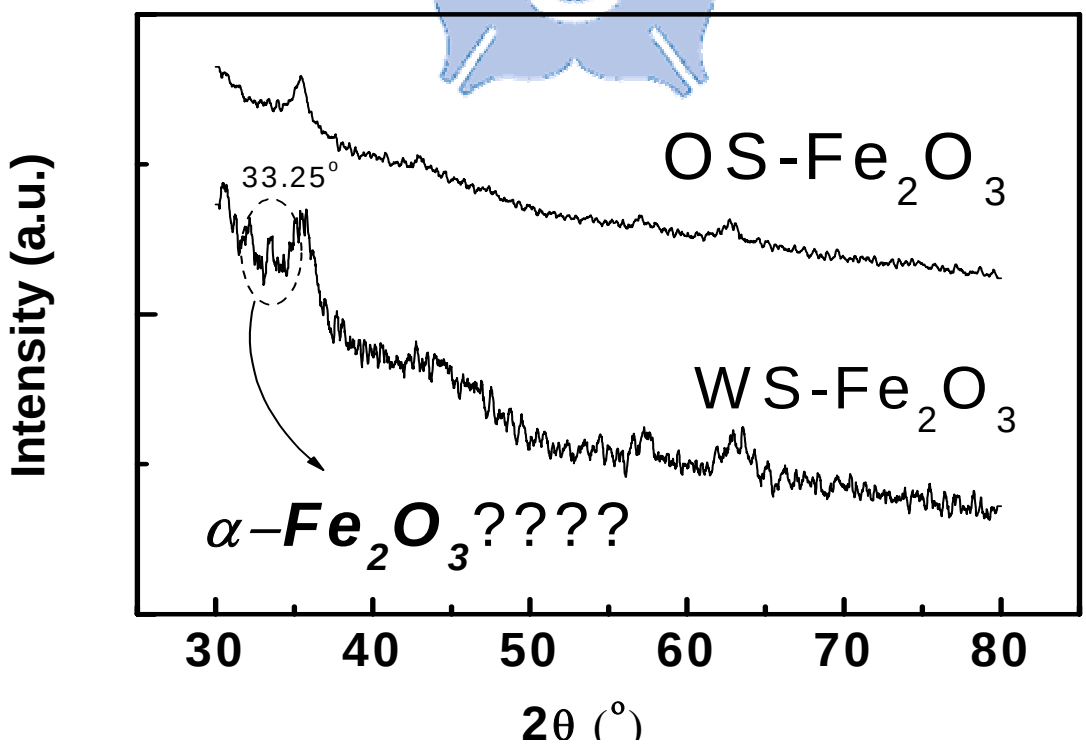


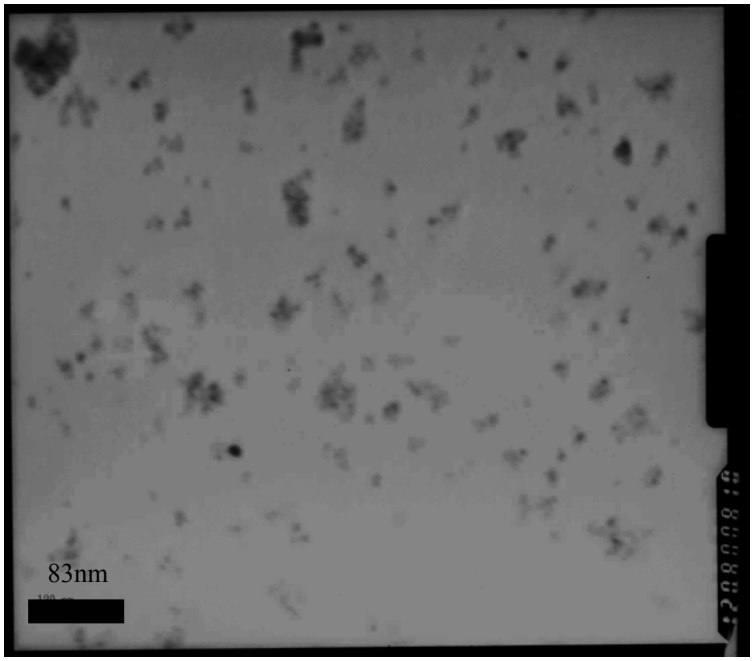
圖 4-8 OS-Fe_2O_3與 WS-Fe_2O_3XRD 之比較

4.3 形狀粒徑分析(TEM,DLS)

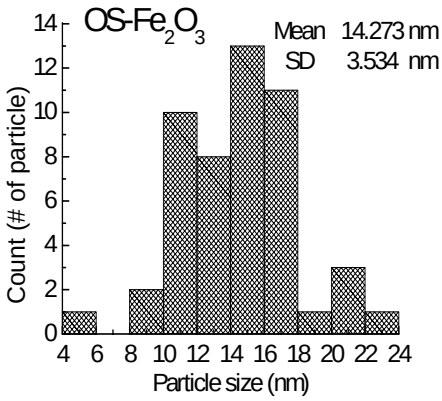
將實驗 3.2.1~3 之樣品分別點在銅網上，經過幾天的乾燥後，利用電子顯微鏡觀察微觀的現象。因氧化鐵並非好的導電體，故在成像時，較不易對焦，尤其當外層包覆上高分子聚合物時，影像會更加的模糊。

觀測到的圖形分別為圖 4-8~10，首先先探討粒徑分佈，利用 sigmascan 軟體計算平均粒徑，選擇了約 100 顆粒子作分析，得到 OS-Fe_2O_3 的樣品平均粒徑為 14.273±3.534 nm，WS-Fe_2O_3 平均粒徑為 12.115±2.225 nm，CP-Fe_2O_3 的平均粒徑為 14.876±3.143 nm。如實驗前預測的，表面改質的實驗利用了短碳鏈的醋酸改質了長碳鏈的油酸，因為碳鏈較短導致體積縮小，而表面批覆 PEI 的實驗，因表層包覆上分子量 2000 的 PEI，厚度應該變厚，由圖 4-10 也可觀察到很明顯的一個物質包覆著氧化鐵奈米粒，而防止粒子與粒子的團聚，此物質應該也就是所添加的 PEI。

再將樣品分別溶於甲苯即水中均勻分散，利用 DLS(dynamic light scattering)量測粒徑，如圖 4-11，因此儀器是將粒子模擬成球狀，我們的顆粒並非為完美球形，導致數據會有所偏差，此圖在 300 nm 附近能有個小高峰，推測應該是有些小粒子團聚成大粒子所造成。

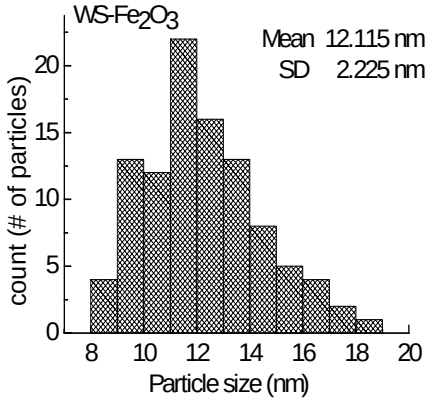


(a)



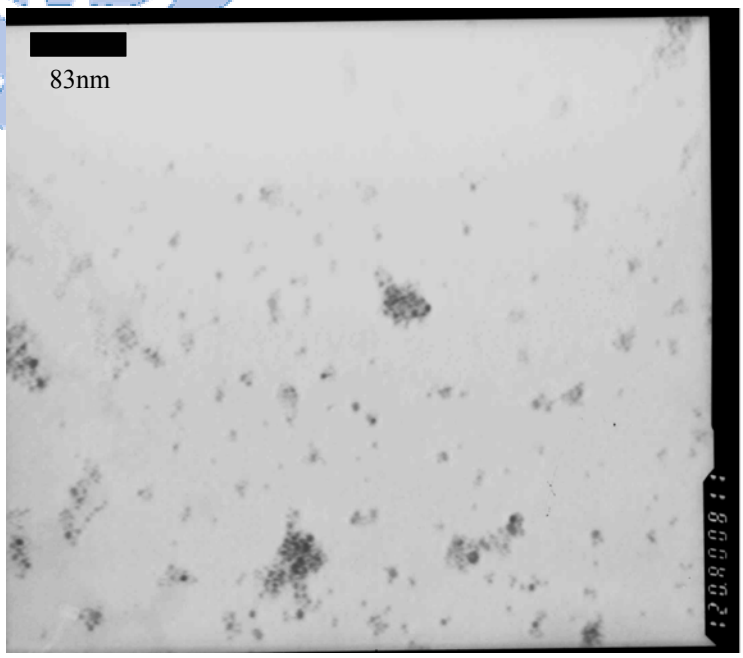
(b)

圖 4-8 OS-Fe2O3(a)TEM 圖
(b)粒徑分佈

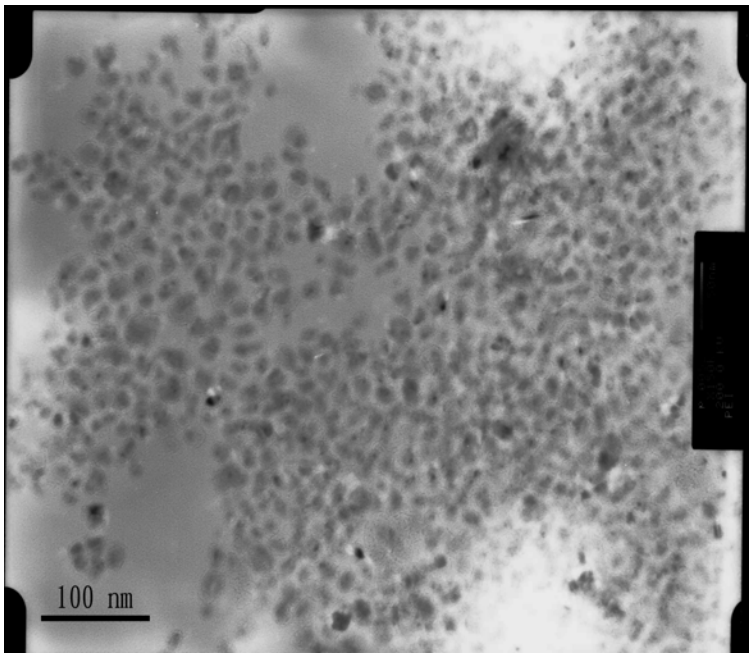


(b)

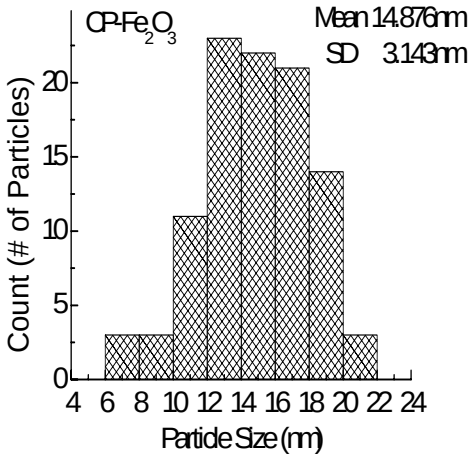
圖 4-9 WS-Fe2O3(a)TEM 圖
(b)粒徑分佈



(a)



(a)



(b)

圖 4-10 CP-Fe_2O_3(a)TEM 圖(b)粒徑分佈

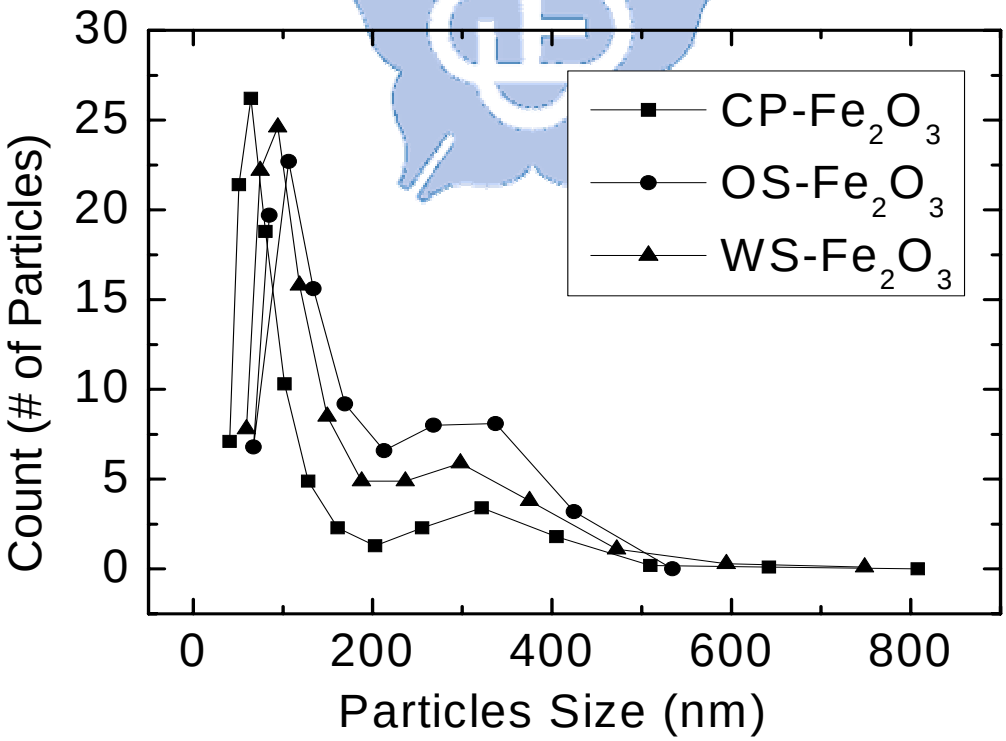
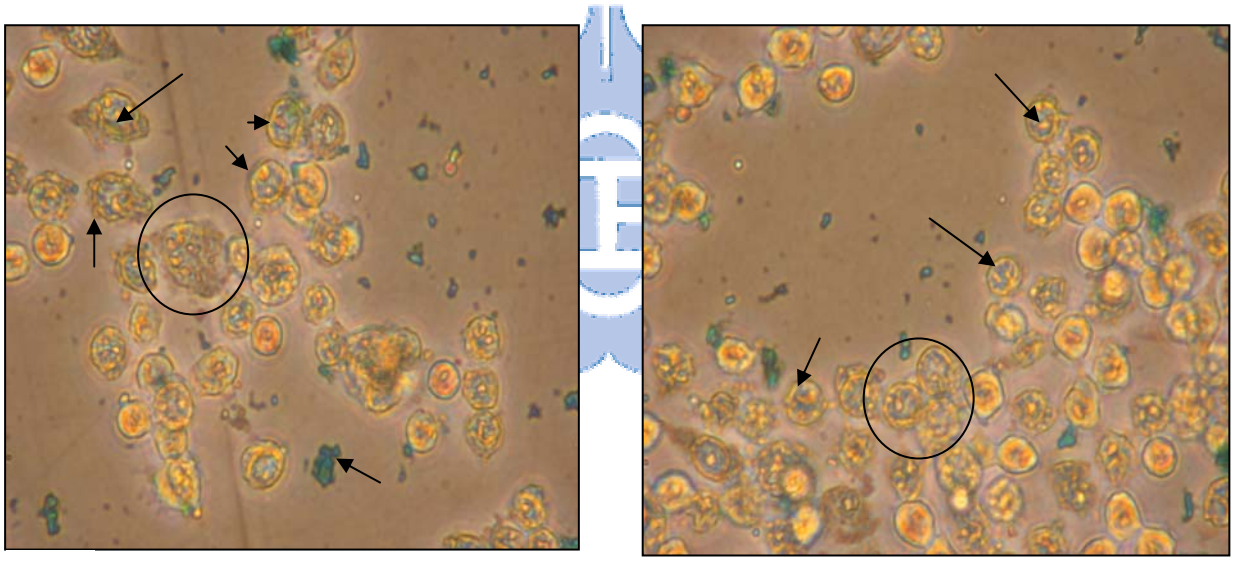


圖 4-11 OS-Fe_2O_3、WS- Fe_2O_3和 CP- Fe_2O_3之粒徑分析(DLS)。

4.3 生物應用

所製備之磁性奈米粒，最終目的便是應用在生醫方面，如可以做藥物傳導或核磁共振儀的對比劑，而首先待問題便是如何與細胞相容，關於此部分實驗為同實驗室的李永強同學所研究的範疇，詳細內容請參照 2004 年李永強”含鐵之磁性奈米粒在細胞標示上之研究”論文，在此呈現兩張細胞吞噬氧化鐵的照片，可以觀察到大鼠的吞噬細胞吞噬了包覆前述實驗所製備的 CP-Fe_2O_3，圖中藍色物質便是經過普魯士藍染色過後的氧化鐵(箭頭所指處)，奈米粒能被細胞吞噬，初步的研究已成功，之後便是如何將其作更大的應用，將是本實驗室未來的研究重點。



(a) (b)

圖 4-12(a)(b) 細胞吞噬 CP-Fe_2O_3 圖

第 五 章　鐵鎳奈米粒之結果與分析

本研究選用的是化學熱迴流製備磁性奈米顆粒，反應溫度常受限於溶劑的沸騰溫度，而本實驗中所使用的溶劑為 Octyl ether，沸點為 298°C，根據圖 5-1(a)鐵鎳合金相圖，在此溫度下可能只能形成 Fe_1Ni_3，無法構成任意比例合金，故嘗試合成 Fe_1Ni_3，並利用各種儀器驗證其特性。

第二小節部分，利用三種方法將 dextran 修飾在鐵鎳上讓其可應用於生醫上，並利用 TGA、FT-IR、TEM 觀察驗證包覆後之現象。

5.1 鐵鎳磁性奈米粒的鑑定與特性研究

5.1.1 結構成份分析(XRD,EDS)

我們將 3.3.1 之實驗產物利用真空乾燥成粉體，觀察 XRD 觀察其晶格結構，判定是否有合金的形成，利用附屬於 SEM 上的 EDS 初步估計鐵與鎳的含量，作為半定量分析，再用較精準的原子吸收光譜來判定正確含量，最後根據上述的分析判定奈米粒的結構與成份。

利用表 3-2 之實驗條件經由 XRD 之量測繪製成圖 5-2。在此圖，我們粗略可觀察到 $Fe_{25}Ni_{75}$ 的圖形與 Pure Ni 相當接近，主要峰值分佈也都在 44°、51° 以及 75° 附近，為了分辨兩者差異，將這兩個值分別繪製。圖 5-3(a)$Fe_{25}Ni_{75}$ 之實驗值分別為 44.14^{o}、51.46^{o}、75.82^{o}，根據 JCPD-ICDD 資料庫查得 Fe_1Ni_3 之(h k l)值為(1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)，角度分別為 44.277^{o}、51.532^{o}、75.867^{o} 與實驗值相當接近，初步認定此產物為我們所期望之 Fe_1Ni_3 合金結構。

另外也利用相同製程製備的純鎳，顯示在圖 5-3(b)，得到實驗值中主要的三個峰值分別為 44.62^{o}、55.91^{o}、76.51^{o} 與 JCPD-ICDD 資料庫查得純 Ni 之(h k l)值為(1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)，所對應的角度分別為 44.507^{o}、51.846^{o}、76.370^{o} 大致上也符合，但可以觀察到在 XRD 儀器量測數值純鎳與 Fe_1Ni_3 之值相當接近，要如何更有說服力的證明所製備之 Fe-Ni 合金確確實實為合金而非 Ni 的產物，由以下推論試著了解當鐵元素的增加對結構上的改變。

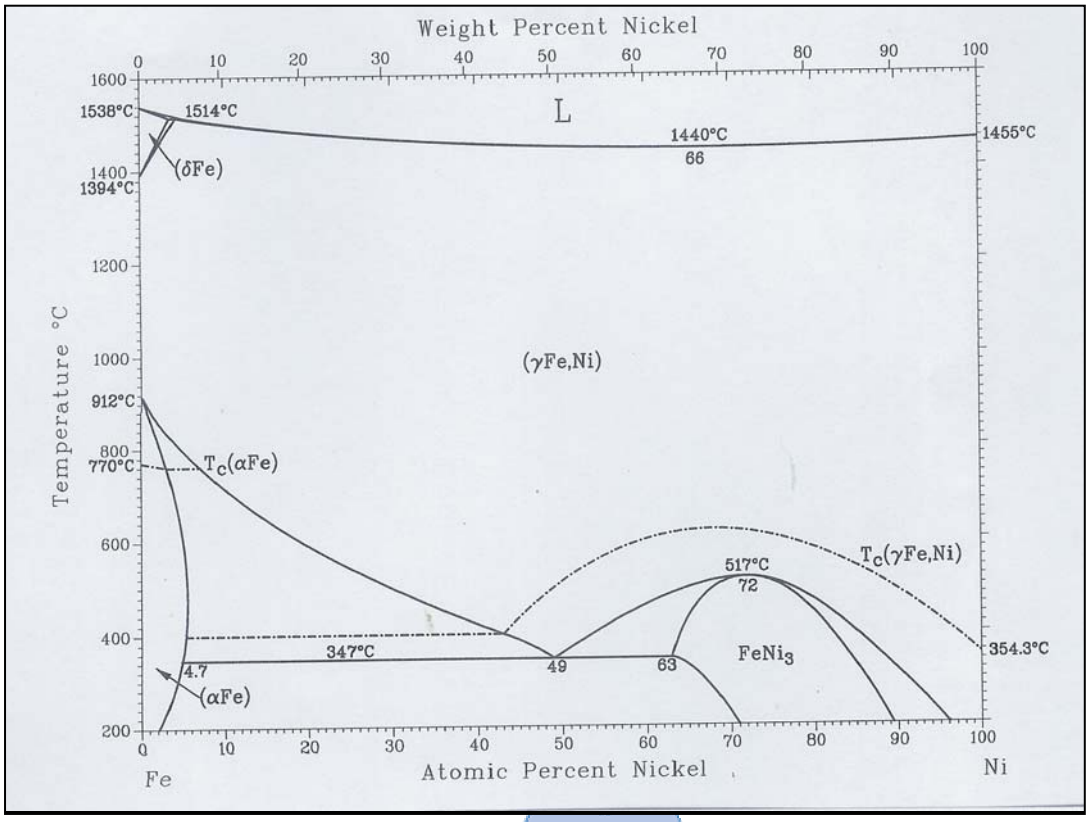


圖 5-1(a) 鐵鎳合金相圖

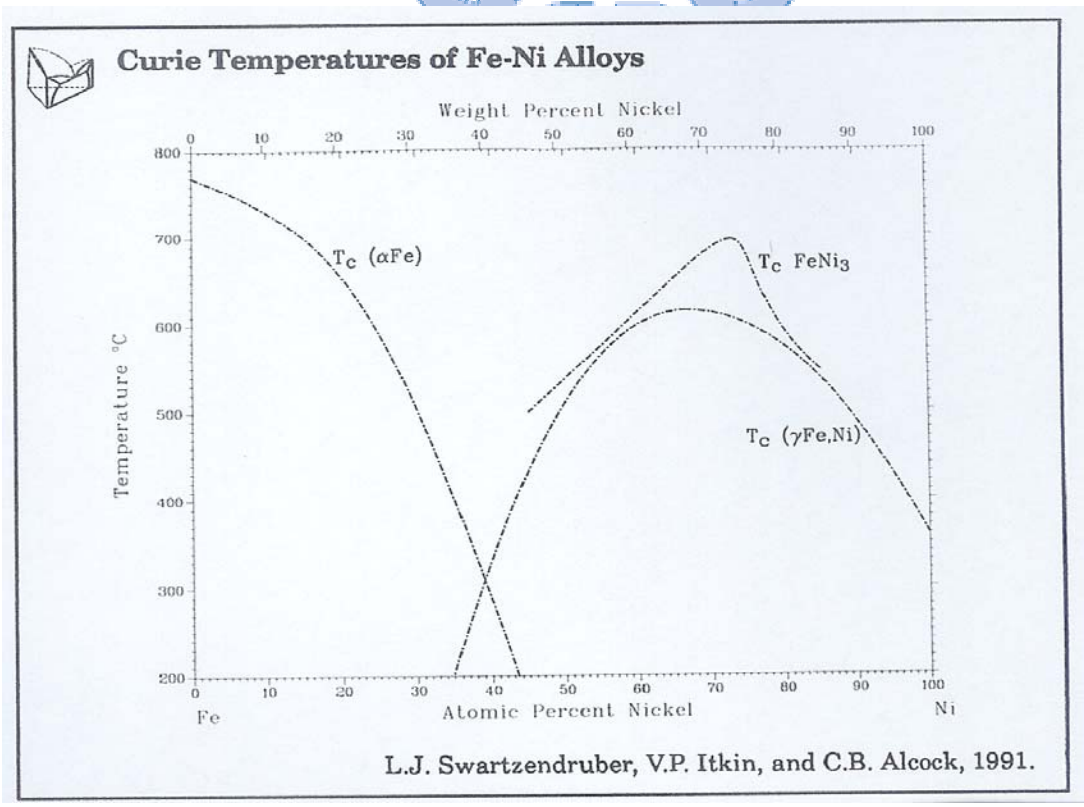


圖 5-1(b) 鐵鎳合金相圖(鐵鎳含量比與 Tc 之關係)

Fe 的原子半徑約為 0.156 nm，Ni 的原子半徑約為 0.149 nm，純鎳的結構中添加了原子半徑較大的鐵之後，晶格半徑 d 值也會隨之撐大，因儀器中選用的銅靶繞射波長固定，導致布拉格定律中的繞射 2Θ 值也隨著變小。

接下來我們便將理論值與實驗值整理如表 5-2，發現 2Θ 值均有因 Fe 的添加而導致變小，這樣的實驗結果也可以代表著 Fe 原子進入了以 Ni(fcc)的結構中而形成合金，並非各自獨立，形成 Fe 與 Ni 兩種原子，若真的分別兩種物質，因鐵與鎳都極易氧化，因該也會有氧化物的生成，但 $Fe_{25}Ni_{75}$ 的圖中卻無氧化物，更加證實了此產物為合金，並非混合物。

再針對圖 5-2 深入的探討。$Fe_{10}Ni_{90}$ 與 $Fe_{20}Ni_{80}$ 的兩條圖形中，除了 Ni(fcc)均還有 Ni(hexagonal)的結構出現，另外有個令人感興趣的疑問，反應中添加了各比例的鐵，卻看不見鐵與氧化鐵的結構產生，也無 Fe_1Ni_3 的出現，故在此推測，應有其他比例的 Fe-Ni 合金產生，但因鐵的含量不多，導致晶格以 Ni(fcc)為主，故所顯現的峰值變動不大。

Fe_xNi_{100-x}(x=100,50,40,35,30)的區域中，可看見 γ-Fe_2O_3(bcc)結構的產生，這因該是所生成的鐵因無法與鎳原子形成合金，獨自存在而被空氣中的氧氣氧化的原因，且當鐵含量變多，γ-Fe_2O_3(bcc)的強度也跟著變大。在此區也無 Fe_1Ni_3 合金相的生成。在此作兩個推測，推測一便是唯有恰好的比例濃度才能生成 Fe_1Ni_3 合金，當鐵過多或鎳過多，便形成其他像圖中無法顯現的合金比例存在著。推測二是因為 Fe_1Ni_3(fcc)與 Ni(fcc)的峰值相當接近，前著的峰值可能藏在後著的波形中，但無論推測一或推測二，此結論皆為混合物，對於往後的探討，混合物的變數太多，並不適合研究，故在之後的磁性探討與表面包覆的實驗，只針對 Fe_1Ni_3(fcc)作為研究的對象。

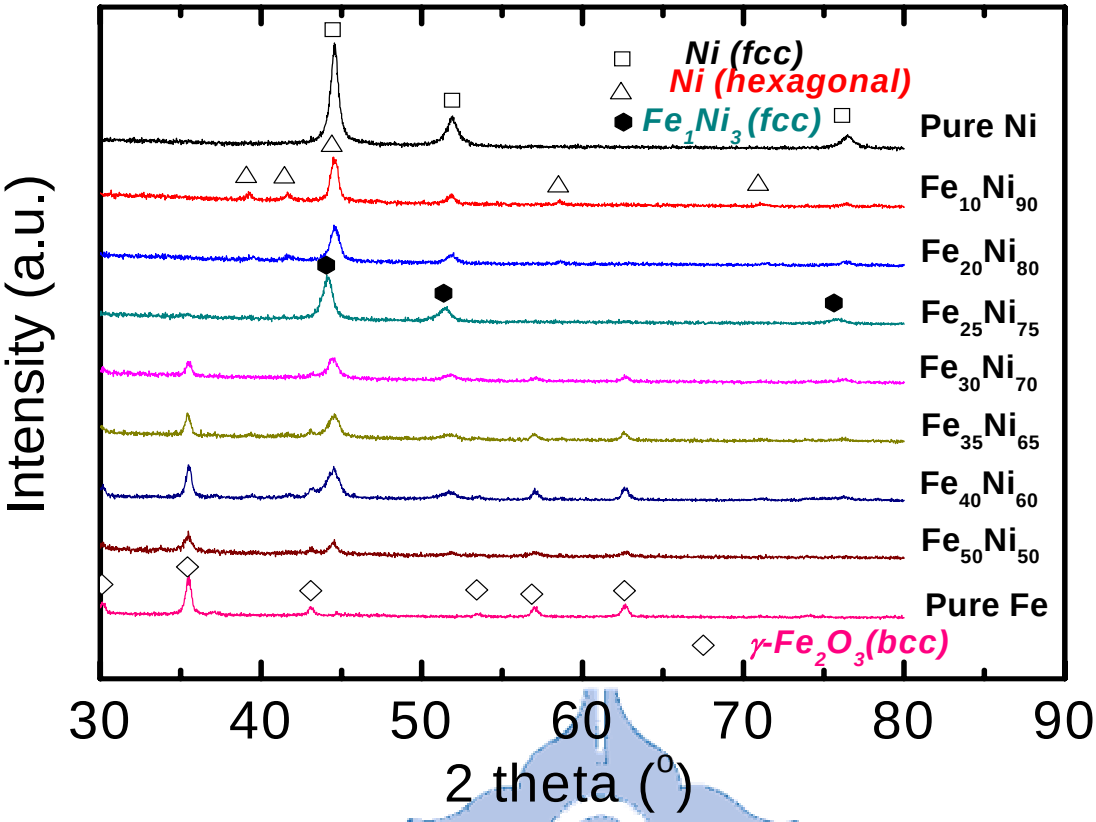


圖 5-2 各比例之鐵鎳合金之 XRD

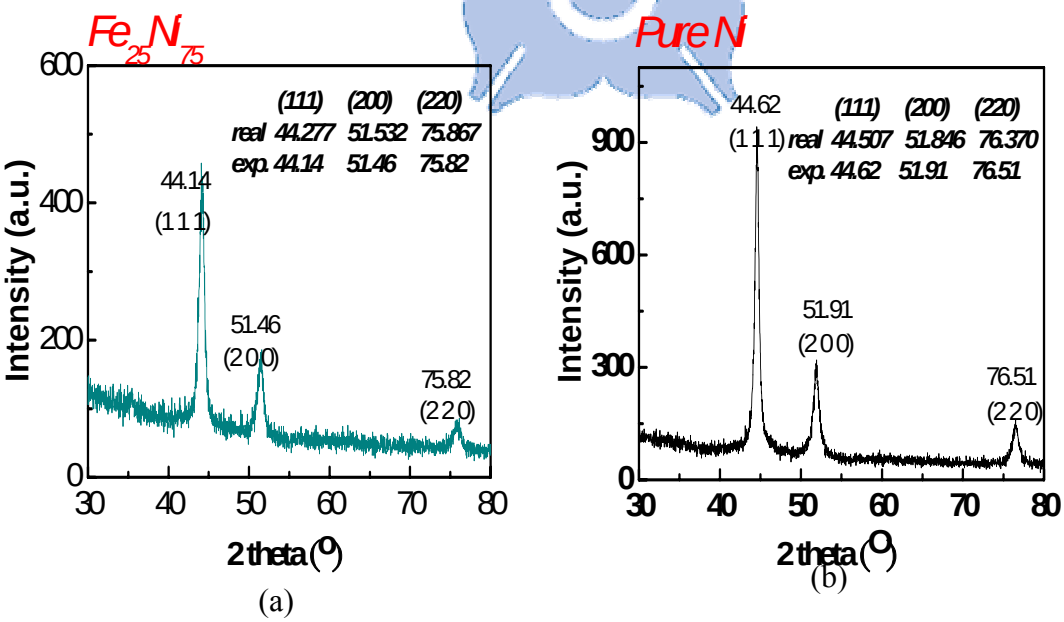


圖 5-3 (a)$Fe_{25}Ni_{75}$理論值與實際值之比較(b)Pure Ni 理論值與實際值之比較

表 5-2 Ni 與 Fe_1Ni_3 XRD 值之比較

晶格面	XRD 理論值(2Θ)		XRD 實驗值(2Θ)	
	Pure Ni	Fe_1Ni_3	Pure Ni	Fe_1Ni_3
(1 1 1)	44.507	44.277	44.62	44.14
(2 0 0)	51.846	51.532	51.91	51.46
(2 2 0)	76.370	75.867	76.51	75.82
a 值(Å)	3.523	3.545	3.518	3.548

表 5-3 Fe_xNi_{1-x} 之 EDS、XRD 比較

	EDS(SEM) Fe:Ni(Fe%)	XRD
Pure Ni	NA	Ni(fcc)
$Fe_{10}Ni_{90}$	9.12	Ni(fcc)、Ni(hexagonal)
$Fe_{20}Ni_{80}$	17.34	其他比例的 FeNi??
$Fe_{25}Ni_{75}$	22.21	Fe_1Ni_3 (fcc)
$Fe_{30}Ni_{70}$	30.37	Ni(fcc)
$Fe_{35}Ni_{65}$	36.88	γ-Fe_2O_3 (bcc)
$Fe_{40}Ni_{60}$	40.46	其他比例的 FeNi??
$Fe_{50}Ni_{50}$	NA	
Pure Fe	NA	γ-Fe_2O_3 (bcc)

除了 XRD 之外，我們也利用 SEM(掃描式電子顯微鏡)機台上的附設的 EDS 作鐵鎳含量比的探討，結果如表 5-3，由結果可觀察出所要的含量比與當初所加入的藥劑比例大致吻合，這可能是因當初所選定的 $Fe(acac)_3$ 與 $Ni(acac)_2$ 皆為安定的粉末固體，對於外界的影響也較小;且在一個小時的反應時間下，添加適當的還原劑就足以讓鐵與鎳還原成原子。

如上所述，我們應可以成功的製備出 1:3 比例的鐵鎳合金結構，在接下來的小節中，將利用 VSM 探討磁性的量值與在 TEM 圖中觀測奈米顆粒的顯微圖形。

5.1.2 磁性與粒徑分析(VSM,TMA,TEM)

根據塊材的理論值，純鐵與純鎳的 Ms(飽和磁化量)約為 220 與 60 emu/g，故推測若以 Fe_1Ni_3 的比例形成合金，Ms 值應落在 220~60 範圍中，若純粹依照鐵鎳比例來推測，不考慮原子間排列與交互作用的因素，我們可以期待所要的結果 Ms 值落在 100 emu/g 左右。接下來便將實驗 3.3.1 中的 Fe_1Ni_3 產物經過真空乾燥，取粉末物製成樣品利用 VSM(震動樣品測磁儀)觀測室溫下的 M-H 曲線，利用有外加磁場(110Gauss)的 TGA 系統觀察磁重變化來判定 T_C 的溫度。

圖 5-4 所量測數據是在 12000~-12000 Oe 下相距 1000 Oe 量測一點，在 500~-500 Oe 的範圍下以 100 Oe 的單位量測一點繪製而成的，實驗溫度為室溫(約 25°C)，其結果 Hc(矯頑磁力)為 48.9 Oe，屬於軟磁範圍(0~200 Oe)，想要應用在生醫，尤其在體內，最重要的是不要在體內有殘餘磁化量的軟磁，我們的樣品符合了這項條件。Ms 為 61.41 emu/g 與當初預測的 100 emu/g 有段差距，有部分原因應該是由於在顆粒表層包覆上了防止團聚的介面活性劑緣故，量測的 Ms 值為單位質量中的磁矩，現在多了沒有磁性的介面活性劑(此處為 TOPO)，重量增加了，磁矩卻沒有變多，所量測出的 Ms 值當然下降不少。導致 Ms 值的原因還有許多，晶格中 Fe 與 Ni 的空間位置以及粒徑的大小都有可能導致值的改變，理論值也只是塊材的數據，當小到奈米等級，因其表面積變大，所接的介面活性劑也變多，磁性的下降是可以預期的。

在前一章製備了氧化鐵的磁性奈米粒，觀察了兩者磁滯曲線的差異，雖然 Fe_1Ni_3 的 Hc 較高，但其 M-H 曲線上升的斜率較高，在 1 kOe 的外加磁場下，Fe_1Ni_3 的 Ms 值已達到 12 kOe 的 81%，而 γ-Fe_2O_3 卻只達到 61%，這給了一個重要的訊息，因為在應用時，一般的磁鐵磁場並不大，就連 NbFeB 的磁石也約只能提供 5~6 kOe 的外加場，除非在超導線圈構成的超導磁鐵下，否則 γ-Fe_2O_3 很難達到飽和。

第二項關於磁性的量測便是利用有外加磁場系統的 TGA(熱重分析儀)，也有

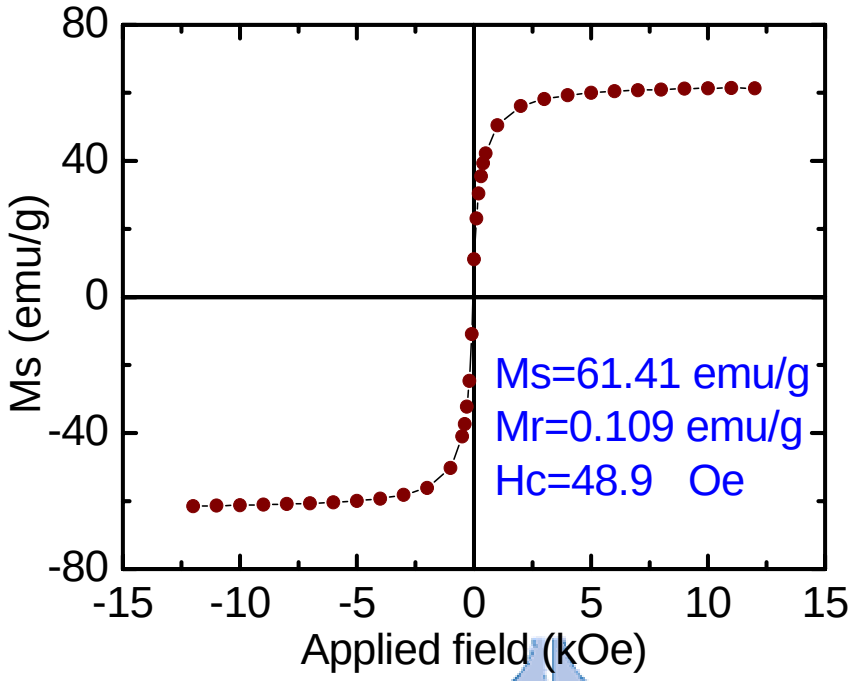


圖 5-4 Fe_1Ni_3之 VSM

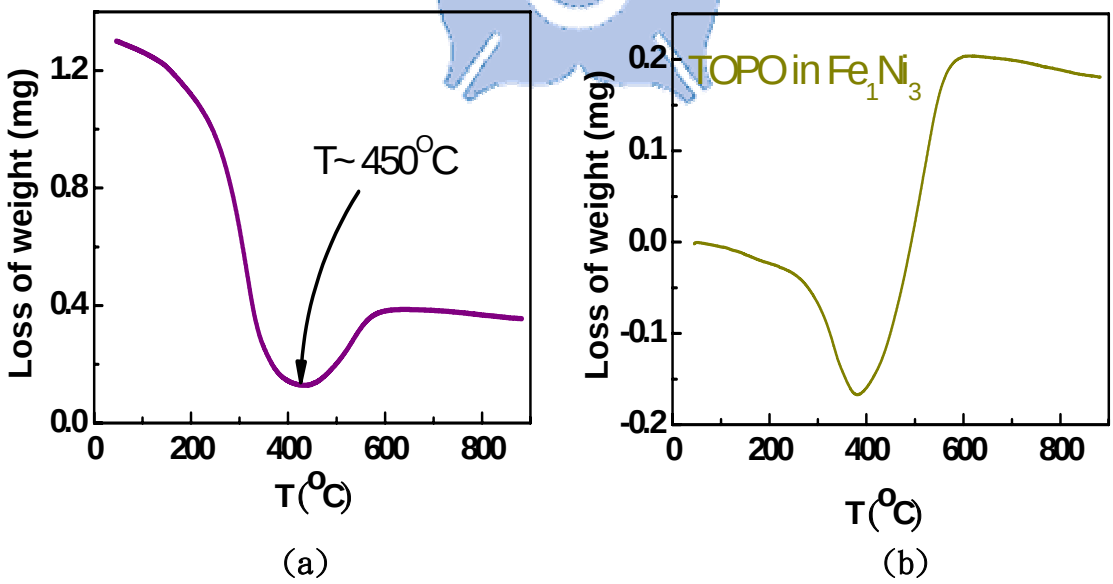


圖 5-5 (a)Fe_1Ni_3之磁性 TGA(亦稱 TMA)(b)無外加磁場之 TGA

人稱為 TMA(磁重分析儀)，外加磁場為 120 Oe 的小磁鐵，上升溫度為 20 ^{o}C/min，量測範圍為 50~900°C，此方法可量測出磁性相的存在與 T_C 的位置，將結果繪製於圖 5-5(a)，由此圖可觀測到當溫度接近 300°C 時，磁重開始降低，此現象代表著樣品中有些部分因熱擾動漸漸破壞了磁矩的排列，導致樣品總磁偶極矩降低，與外加磁場的吸引力衰減，而導致磁重下降，我們觀測到最低點為 450°C，通過此溫度後磁重略為上升，並非還有個磁性相的生成。根據圖 5-5(b)，600°C 重量的上升因該是介面活性劑 TOPO 的反應導致。

圖 5-1(b)為塊材的 T_C 與鐵鎳合金的關係圖，可以發現塊材中的 Fe_1Ni_3 擁有高 Tc 值(大約 700°C)，而奈米級的 Fe_1Ni_3 卻約只有 450°C，極有可能因為當粒子進入奈米等級，周圍約只有幾十個到幾百個原子束縛，熱擾動的效應變大而讓 T_C 大幅度的下降。無論下降幅度多大，此 450°C 的 T_C 值已足以應用在生醫的應用上。

接下來針對 Fe_1Ni_3 的樣品拿去 TEM 下觀測，完成”奈米級”顆粒的鑑定。將 $Fe_{25}Ni_{75}$(TOPO 為 1 mmole)的產物經過 TEM 觀測後的圖分別放在圖 5-6 與圖 5-7，圖 5-6(a)為樣品存放在乙醇溶液，因 TOPO 為高分子，極性不高，保存在乙醇溶液中較易團聚。圖 5-6(b)是將樣品置於甲苯溶液，樣品能均勻的分散在溶液中。圖 5-6(c)是此樣品的電子繞射圖。圖 5-6(d)是利用 sigmascan 統計 100 顆奈米粒所得的統計圖，粒徑約為 19.758±2.196 nm。

我們利用不同的 TOPO 濃度，將 TOPO 用量減少為 1 mmole，圖 5-7(a)(b)分別為不同區域得到的圖形，其粒徑較為平均，經過統計之後，如圖 5-7(d)顯示，顆粒大小約為 15.602±1.181 nm，我們發現當 TOPO 的濃度提高，奈米粒粒徑也隨之提高，圖 5-7(c)為此電子繞射圖，因樣品排列的均勻，造成繞射圖中的同一光圈上呈現超晶格結構的明暗現象。

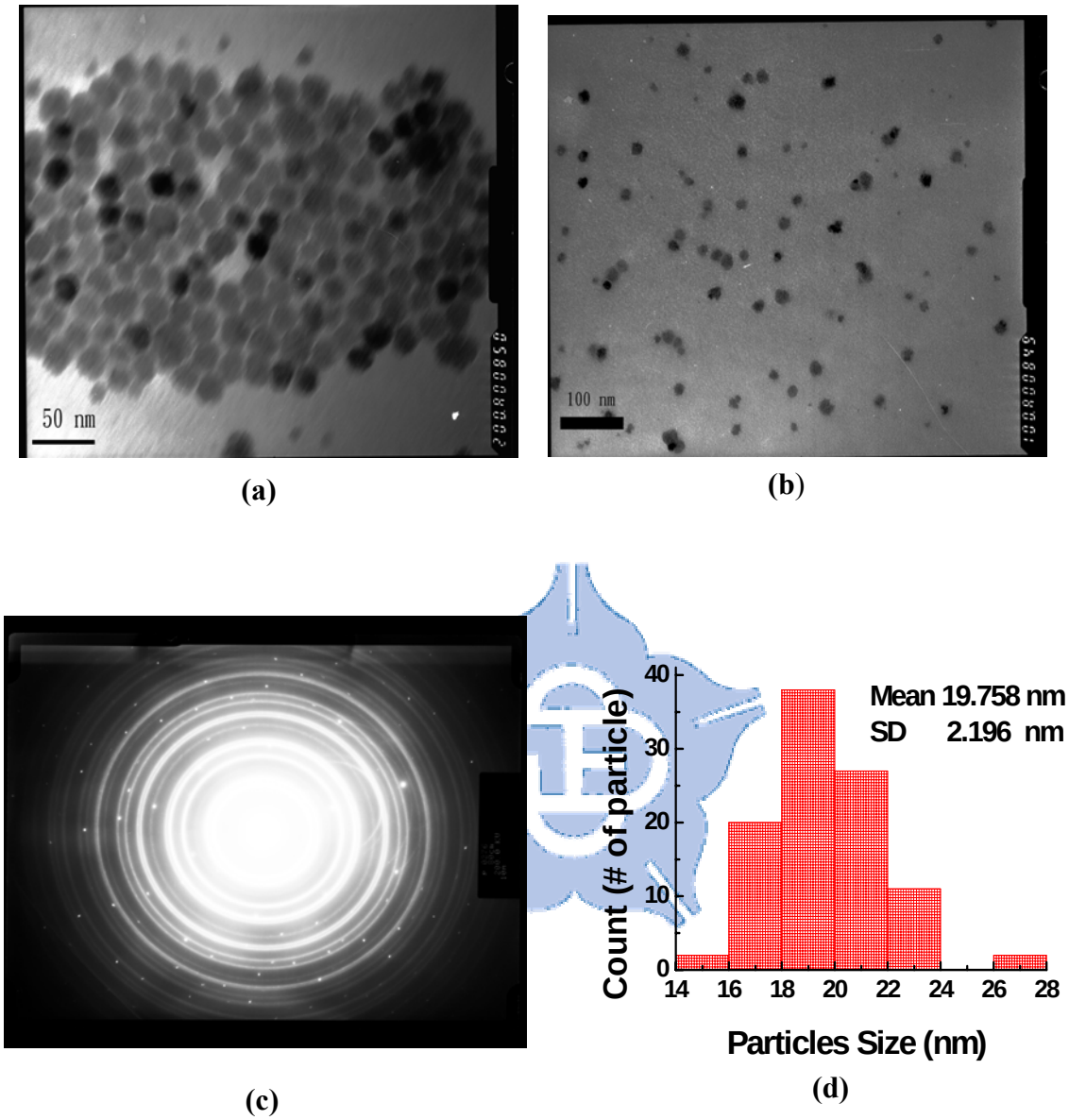
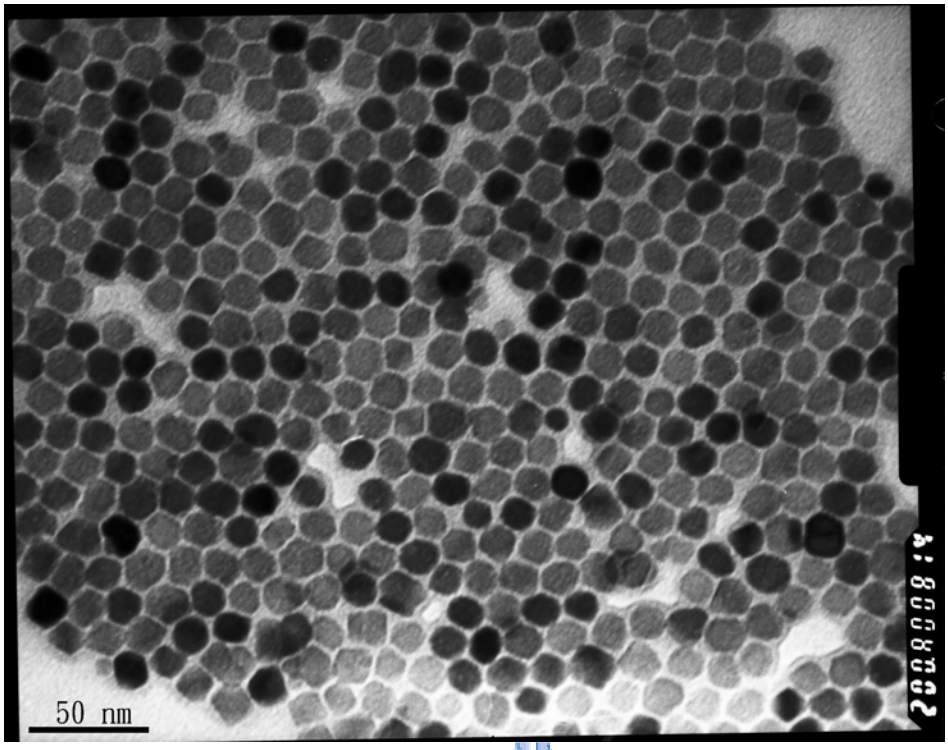
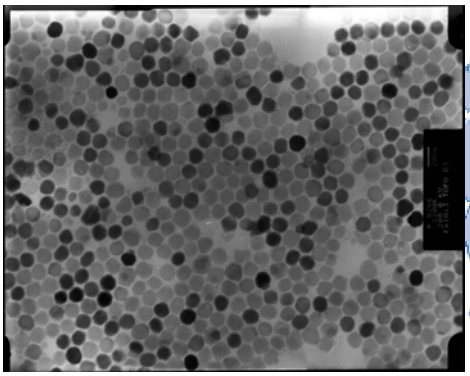


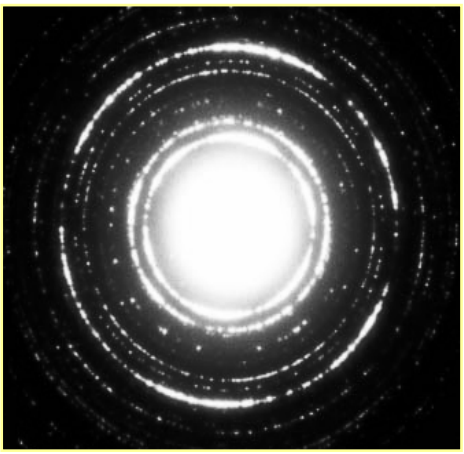
圖 5-6 TOPO 用量為 1.5mmole 之 Fe_1Ni_3 之 TEM 圖形(a)在乙醇溶液中(b)在甲苯溶液中(c)電子繞射圖(d)圖形(a)之粒徑分佈圖



(a)



(b)



(c)

(d)

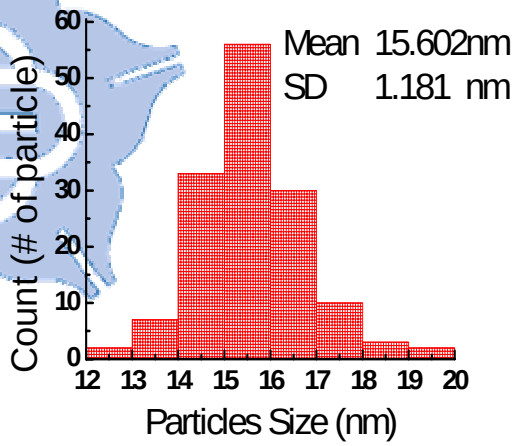


圖 5-7 TOPO 用量為 1 mmole 之 Fe_1Ni_3 之 TEM 圖形(a)(b)不同區域之 TEM 圖形(c)電子繞射圖(d)粒徑分佈圖

5.2 鐵鎳奈米粒表面修飾之鑑定

成功的合成了 Fe_1Ni_3 的磁性奈米級粒子，但為了達到生醫上應用，通常會在表面修飾上生物體能接受的物體，如前章在氧化鐵上修飾 PEI，此處所選的材料為 Dextran(葡聚物)，分子量約為 10000，分別利用三種不同的方式希望達成 Dextran 的包覆，實驗(A)所製備出來的產物之後用 CD-A 代表，實驗(B)所製備出來的產物之後用 CD-B 代表，實驗(C)的產物用 CD-C 簡稱，關於實驗(A)(B)(C)的製程方式分別列於本論文的 3.3.2 小節中，本小節將完成上述之鑑定。

5.2.1 實驗(A)之結果與分析

將產物 CD-A 經過真空乾燥後，利用 TGA 分析表面的現象。如圖 5-8 中的黑色實線部分，此為 CD-A 之量測數據，為了要分析此數據，再將 Dextran 與表層含有 TOPO 的 Fe_1Ni_3 也拿去做 TGA 分析，得到的圖形為圖 5-9(a)(b)。我們試著將圖 5-9(b)向右偏移 50^oC 並與圖 5-9(a)繪製在圖 5-8 的虛線部份，發現 450^oC 之前的圖形與 dextran 的圖形極為類似，450^oC 之後的圖形與圖 5-9(b)的圖形相去不多，可推測 Dextran 是有在磁性顆粒上，且應該是包覆在外層，而非單獨存於樣品中，因為實驗中是利用磁鐵離心，無包埋磁性顆粒的 Dextran 是無法被留下，且為了吻合圖 5-8 的圖形，得將圖 5-9(b)的圖形向右邊平移 100^oC，這代表奈米粒是被包埋在裡層，造成外部因升溫反應結束後，包埋在裡層的 TOPO 才開始反應，因為加熱速度極快(20^oC/min)，造成了圖形平移，反應溫度的延後，若無包埋現象，Dextran 與 TOPO 包覆的 Fe_1Ni_3 各自存在，圖形因該為圖 5-9(a)與圖 5-9(b)的疊合。

圖 5-10(a)(b)為 TEM 下個觀察圖形，由圖觀察 Dextran 包埋了不少磁性顆粒，但是無法達到單一顆粒外層包覆 Dextran，此原因可能是由於實驗中所使用的 Dextran 為分子量 10000，高分子分子量太大導致只能讓顆粒包埋於其中，推測若使用低分子量的 Dextran 效果會較佳。

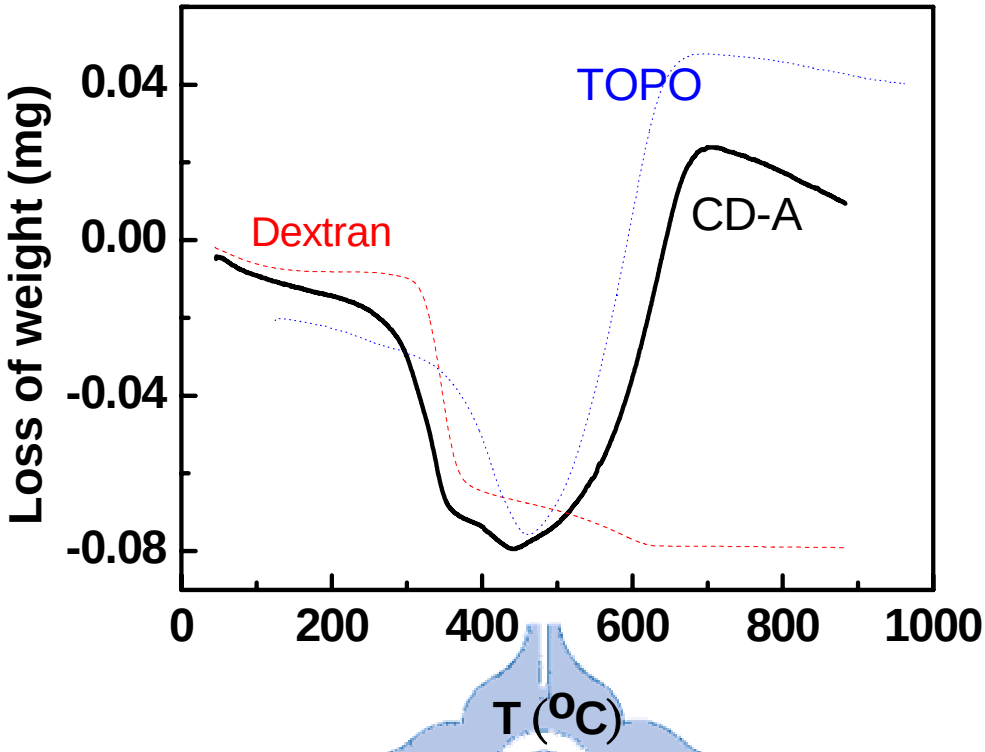


圖 5-8 實線部份為 CD-A 之 TGA 曲線，虛線部份分別由 Dextran 與 TOPO 向右偏移 100°C 之 TGA 曲線繪製而成。

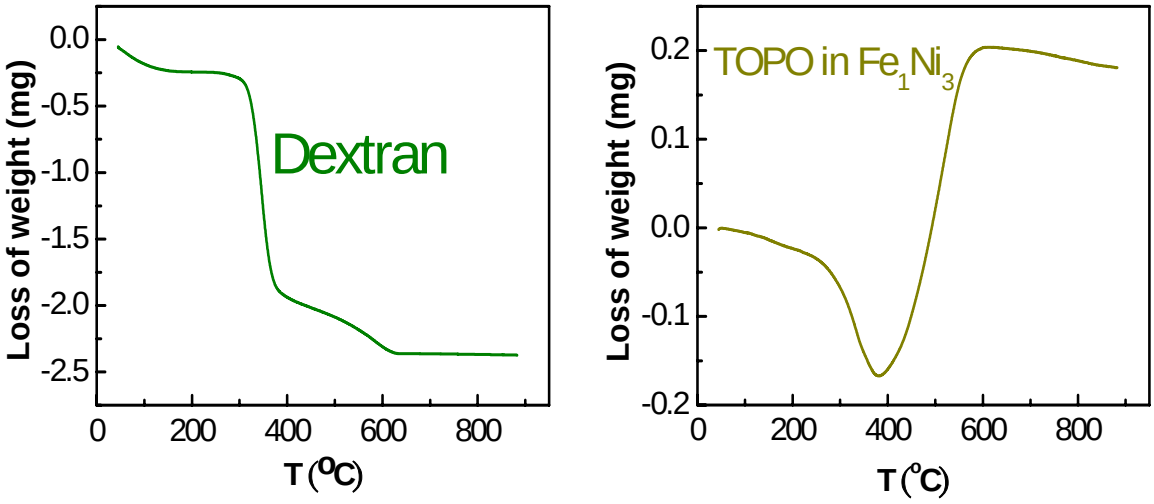


圖 5-9 (a)Dextran 之 TGA 曲線(b)Fe_1Ni_3 包覆 TOPO 之 TGA 曲線

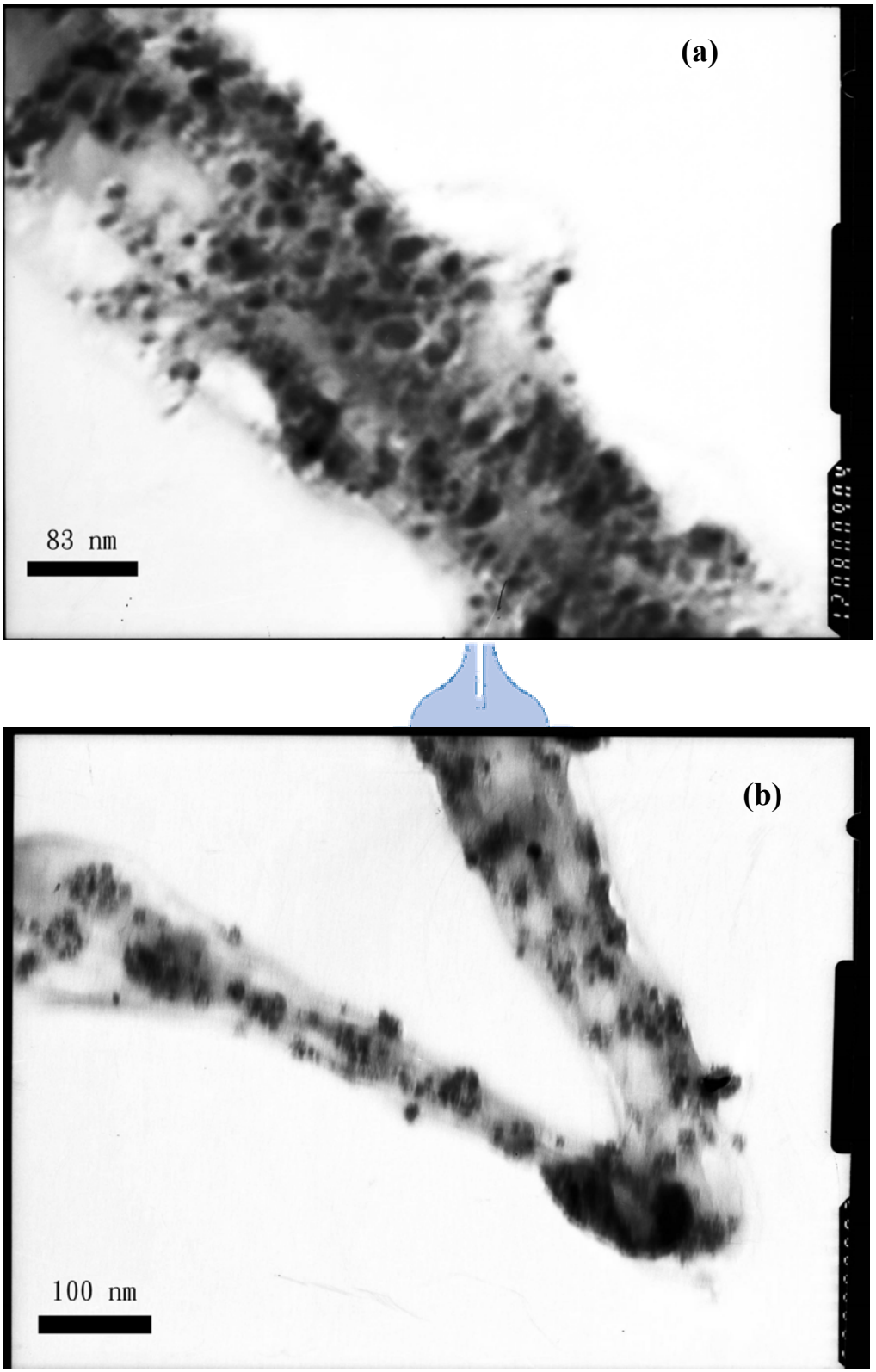


圖 5-10 包覆 Dextran 之 Fe_1Ni_3(CD-A)之 TEM
(a)放大倍率 120K
(b)放大倍率 100K

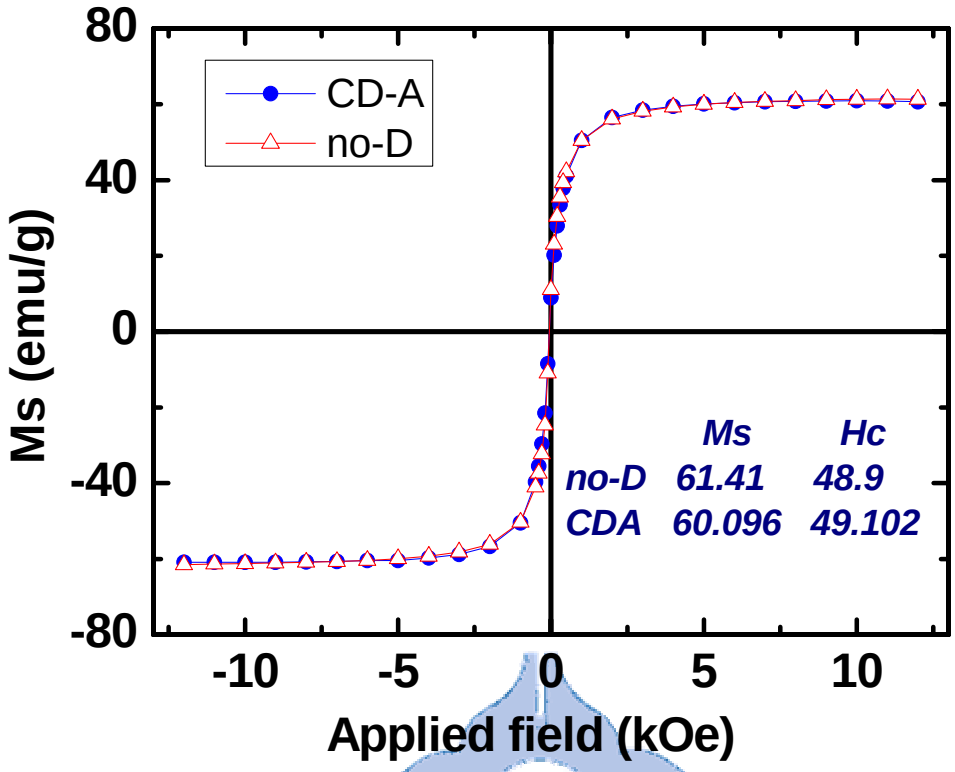


圖 5-11 包覆 Dextran 之 Fe_1Ni_3(CD-A)與未包 Dextran(no-D)之磁滯曲線

由圖 5-11 可發現包覆後的 Ms 和 Hc 值與包覆前差異不大，但我們經過 TEM 觀測可知與包埋磁性顆粒的多少有關，若要選用此方法才製備生醫上的磁性顆粒，因該選用更低分子量的 Dextran 來控制整理粒徑，且要控制實驗(A)兩者的濃度達到磁性量衰減的最低值，才能最有效的應用在生醫上。

5.2.2 實驗(B)之結果與分析

由圖 5-12，利用 FT-IR 分析奈米粒表面的物質，很明顯的發現表面包覆的 Dextran 經由高溫而產生結構上的變化，已非當初想要利用 Dextran 作為與生物應用上的目標故想利用一次包覆的觀念包覆上 Dextran 似乎不太行的通。

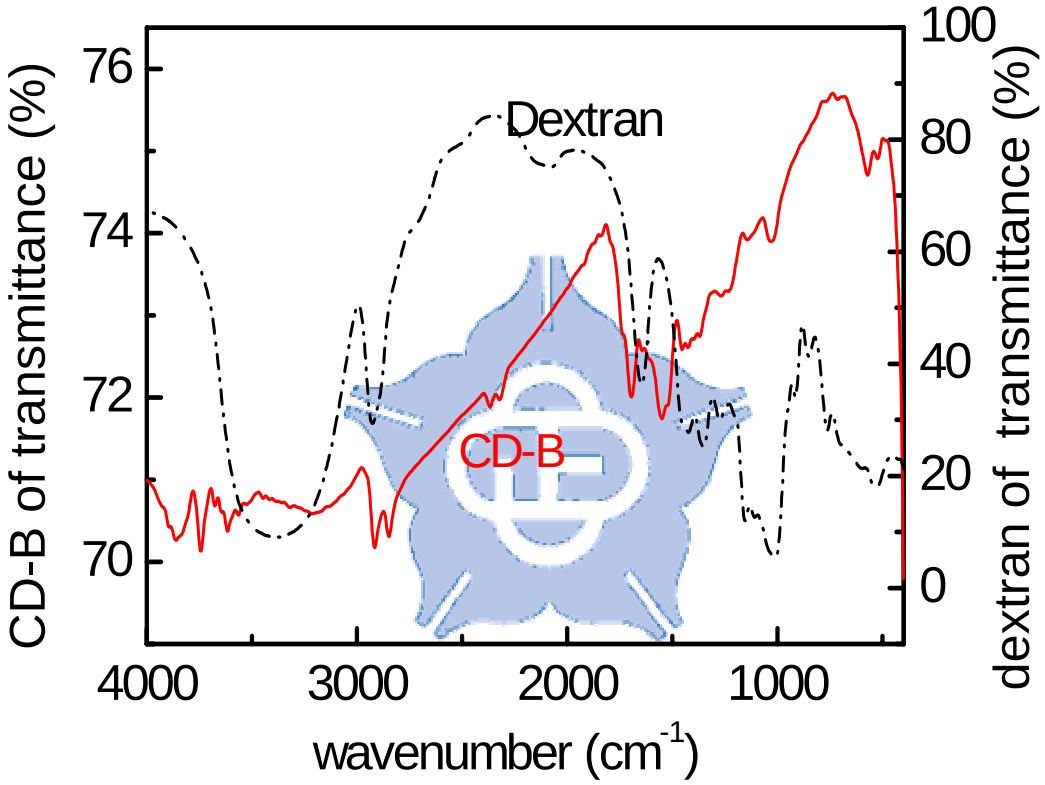


圖 5-12 CD-B 之固體 FT-IR 圖形

5.2.3 實驗(C)之結果與分析

將 CD-C 之產物經過真空乾燥後經過 TGA 的量測，如圖 5-13 中的實線部分，並在將 Dextran 的圖形以虛線表示，發現極為相似，探討由不見 TOPO 因熱產生重量變化的原因，極有可能的原因是 Dextran 的含量太高，導致包覆 TOPO 之 Fe_1Ni_3 在此表現的變化不夠明顯。

再將樣品拿至 FT-IR 分析表層物質，利用 KBr 與 CD-C 乾燥樣品約 100:1 的比例下均勻混合壓膜成可透光鹽片，經儀器觀測結果如圖 5-14(a)，另外拿 Dextran 製成鹽片當對照組，如圖 5-14(b)，可觀察出除了穿透強度的差異外，吸收峰位置大致相同，驗證 CD-C 在經過溶於水在置於甲苯部分析出後的物質並沒有改變，還是 Dextran，由以上可知 Dextran 含量太高，不適合在能量極高的 TEM 電子束下觀測，會導致腔體的污染，影響真空度，故此實驗無 TEM 之圖形。

最後將此乾燥後有點白色的磁性物質去量測 VSM，觀測磁性特性。圖 5-15 顯示，飽和磁化量由 61.49 emu/g 降為約只有 1/10 的 6.033 emu/g，矯頑磁力也由 48.9 Oe 提升至 109 Oe。

綜觀以上量測現象，可以發現當溶於水中的 Dextran 與分散於甲苯中的 Fe_1Ni_3 奈米粒子，因溶解度的下降，導致 Dextran 的析出，在析出的固體中夾雜著磁性顆粒，但比例相對較少，導致飽和磁化量大幅降低，且固體 Dextran 束縛的奈米粒的位置，導致磁性顆粒的 Hc 值提高。此方法的製備的磁性奈米顆粒，雖然有著 Dextran 的包覆，磁性卻大幅的下降，尚有大幅改良的空間。

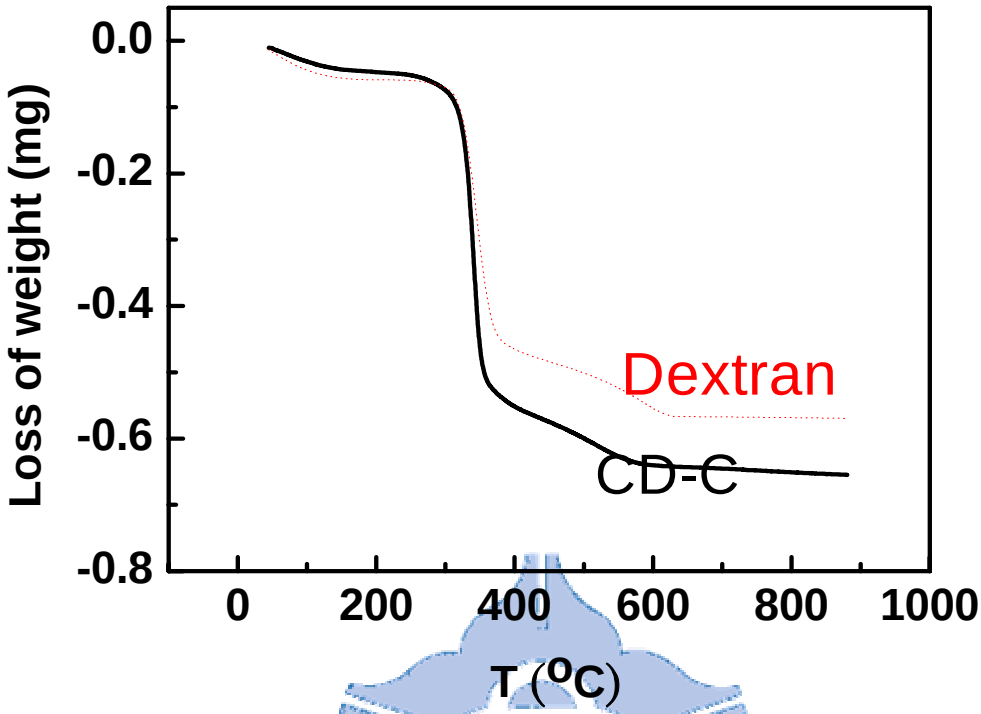


圖 5-13 實線部份 CD-C 之 TGA 曲線，虛線部分為 Dextran 之 TGA 曲線

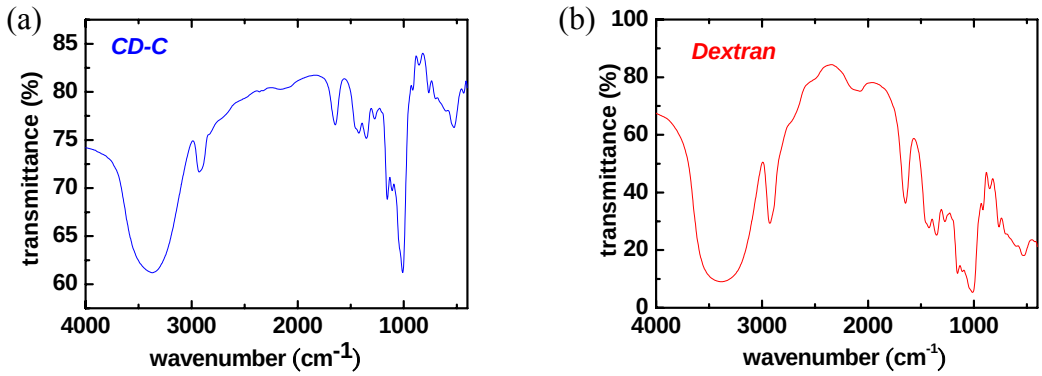


圖 5-14 (a)CD-C 之固體 FT-IR 圖形(b)Dextran 之固體 FT-IR 圖形

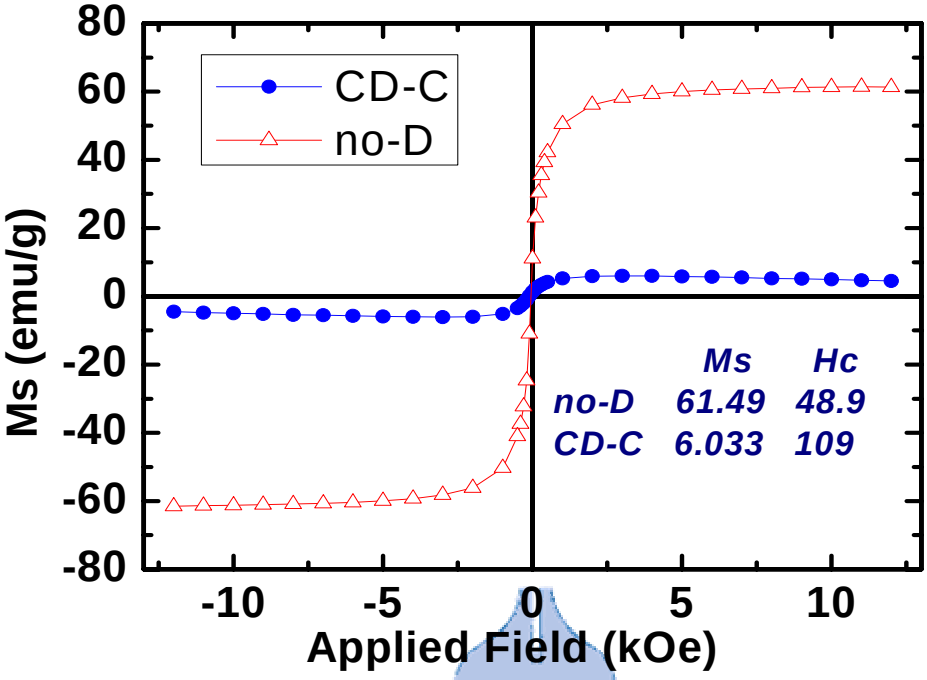


圖 5-15 包覆 Dextran 之 Fe_1Ni_3(CD-C)與未包 Dextran(no-D)之磁滯曲線

第 六 章　　結　　論

經過奈米氧化鐵製程與表面修飾、鐵鎳奈米粒製程與表面修飾的實驗後，我們歸納出以下幾點結論:

1. 根據 Hyeon 等人之方法，成功合成出均勻且帶有陶鐵磁性的 γ-Fe_2O_3，平均粒徑約為 14.2±3.5 nm，飽和磁化量為 47.47 emu/g，矯頑磁力為 8.995 Oe，表曾被油酸均勻的包覆，達到穩定分散的磁性奈米粒。
2. 經過 FT-IR 與 TGA 的驗證，發現成功利用醋酸作為表面改質以達到水溶性，並且利用表面的負電性與帶有許多正電的 PEI 形成包覆，達到生物上之應用。
3. 油相氧化鐵飽和磁化量約為 47.47 emu/g，經過表面改質後衰退為 16.13 emu/g，再經過 PEI 包覆後，飽和磁化量更下降為 13.55 emu/g，可見表面改質過程為導致磁性大幅下降的主因，經過 X 光粉末繞射儀針對改質前後作分析，可以發現 α-Fe_2O_3 的比例大幅增加，故推測改質的方法會讓具有磁性的 γ-Fe_2O_3 加速到達最終穩定態的 α-Fe_2O_3。如欲使飽和磁化量下降的量質減少，可利用控制醋酸的濃度與超音波震盪的時間觀察是否有直接的影響，作為酸化反應對飽和磁化量之探討。
4. 經過包覆上 PEI 之奈米氧化鐵拿去做細胞吞噬的實驗，發現可以成功地讓大鼠細胞 RAW264.7 吞噬，且細胞無明顯死亡的趨向。
5. 成功合成出 Fe-Ni 合金，經過 XRD 量測之數值，利用 JCPDS 之資料庫比對，證實其為 Fe_1Ni_3 結構，粒徑為 14-20 nm，飽和磁化量為 61.4 emu/g，矯頑磁力為 49 Oe，其磁滯曲線可觀察到上升斜率較氧化鐵上升斜率為大，在外加磁場為 1000 Oe 時，Fe_1Ni_3 之磁化量已達飽和值之 81%，而 γ-Fe_2O_3 只達到 61%。
6. 樣本 CD-A 與 CD-C 均能包埋 FeNi 奈米粒，但尚未能達到單顆包覆的理想狀態，可能源自所使用之 Dextran 的分子量太大 (本實驗用的分子量為 10000 Da)。
7. 樣本 CD-C 之飽和磁化量大幅下降的可能原因：葡聚物水溶液加入甲苯溶液之後，葡聚物因不能溶解甲苯而析出，此時葡聚物進而會將奈米粒包埋起來並析出；飽和磁化量取決葡聚物析出時所包埋的 FeNi 粒子數量。

8. 樣本 CD-B 方法不可行，因在 300°C 高溫的環境下，由 FT-IR 數據可觀察 Dextran 已產生質變，故想利用一次包覆的方式可能要更換溶劑。

參 考 文 獻

1. This transcript of the classic talk that Richard Feynman gave on December 29th 1959 at the annual meeting of the American Physical Society at the California Institute of Technology (Caltech) was first published in the February 1960 issue of Caltech's *Engineering and Science*
2. 曹茂盛等編著。奈米材料導論 *2002* 年 9 月
3. Eric Drexler。Engines of Creation, *1986*
4. D. M. Eigler, and E. K. Schweizer, Nature 344 (1990) 524
5. 辛龍寶,“Nanocrystal Superlattices (NCS) Composed of Au Nanorods”,國立中正大學化學暨生物化學系碩士論文, *2001*
6. 日經產業新聞，*2002*/11/06
7. 陳威倩,“以 γ→α-Fe2O3 相變機制製作 alpha-Fe2O3 微粒”, 國立成功大學資源工程學系碩士論文, 2001
8. 陳志沛,“(Tb1-xDyx) (Mn1-yMy)6Sn6 奈米晶薄帶之結構及磁性研究(M=Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni)”, 國立中正大學物理系碩士論文, 2003
9. Hyeon, T.; Lee, S. S.; Park, J.; Chung, Y.; Na, H. B.; J. Am. Chem. Soc.; 123(51); 12798-12801, *2001*
10. X.Cao,; Yu. Koltypin,; R. Prozorov,; G. Kataby,; J. Mater. Chem.; 7(12); 2447-2451, *1997*
11. R.O.C. patent 188278
12. 李家瑋,”γ-Fe_2O_3 奈米粒子的表面修飾及其生化上的應用”,國立成功大學碩士論文, 化工, 2004
13. Ming-Fong Tai, Kai-Ming Chi, K.-H. William Lau, David Baylink and Shin-Tai Chen, Rev. on Advanced Materials Science 5, 319-323 (2003).
14. Y. Kubota, L. Folk, E. Marinero,*J. Appl. Phys.*,**1998**,*84*,6202.
15. Sun, S. H.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Science* , **2000**, *287*, 1989.

16. Sun, S.; Anders, S.; Thomson, T.; et al. *J. Phys. Chem. B.,***2003**, *107*, 5419

17. C. Qian, F. Kim, L. Ma, F. Tsui, P. Yang, and J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*,**2004**, *126*, 1195.
18. T. Liu,; L. Guo,; Y. Tao,; NanoStructure Materials, Vol. 11, No. 4, pp. 487-492, *1999*
19. C. Lesniak, T. Schiestel, and H. Schmidt DE 196 14 136, *1997*
20. 張立德、牟季美著,“納米材料與納米結構”, *2001*
21. 蘇品書編撰,“超微粒子材料技術”
22. Hrianca,; C. Caizer,; Z. Schlett,; J. Appl. Phys., Vol 92, 4, *2002*
23. Leslie-Pelecky, D. L.; Rieke, R. D.; Chem. Mater.; (Review); 8(8); 1770-1783, *1996*

24. Yonghong Ni,; Xuewu Ge,; Zhicheng Zhang,; Chem. Mater.; 14, 1048-1052, *2002*
25. C. Yee,; G.. Kataby,; A. Ulman,; Langmuir, 15, 7111-7115, *1999*

26. Maite Lewin,; Nadia Carlesso,; Ching-Hsuan Tung,; Nature Biotechnology, Vol. 18, *2000*

27. Park, S.-J.; Kim, S.; Lee, S.; Khim, Z. G.; Char, K.; Hyeon, T.; J. Am. Chem. Soc. 122, 8581, *2000*

28. Puntes, A. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, A. P. Science, 291, 2115, *2001*
29. Sun, S.; Murray, C. B. J. Appl. Phys., 85, 4325, *1999*
30. 黃昆著,“固體物理學”, *1996*

31. Jun Lin,; Weilie Zhou,; A. Kumbhar,; Journal of Solid State Chemistry,; Vol. 159 Issue 1, *2001*
32. J. P. Wilcoxon,; P. P. Provencio,; J. Phys. Chem. B.; 103, 9809-9812, *2000*
33. Morris Cohen,; Introduction to Magnetic Materials
34. Soshin Chikazumi,“磁性物理學”
35. F. Li et al.; J. Appl. Phys., 79(8), 4869-4871, *2001*
36. J. Lin et al.; Journal of Solid State Chemistry,; 159, 26-31, *2001*
37. Yin, J. S.; Wang, Z. L.; Phys. Rev. Lett., 79, 2570, *1997*

38. Todorovic, M.; Schultz, S.; Wong, J.; Appl. Phys. Lett., 74, 2516, *1999*
39. M. V. Nesterova et al.,; Journal of Inorganic Biochemistry, 79, 109-118, *2000*
40. Spelioties, D. E.; J. Magn. Magn. Mater., 193, 29, *1999*
41. M. Porto,; Eur. Phys. J. B. 26, 229-234, *2002*
42. Yu. A. Koksharov,; D.A. Pankratov,; S. P. Gubin,; J. Appl. Phys. Vol. 89, No. 4, *2001*

43. Xavier Batlle,; Amilcar Labarta,; J. Phys. D: App;. Phys. 35, R15-R42, *2002*
44. Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. Science, 287, 1989, *2000*
45. Suslick, K. S.; Fang, M.; Hyeon, T. J. Am. Chem. Soc., 118, 11960, *1996*
46. Feltin, N.; Pileni, M. P. Langmuir, 13, 3927, *1997*
47. C. Pascal,; J. L. Pascal,; F. Favier,; Chem. Mater. 11, 141-147, *1999*
48. N. S. McIntyre,; D. G.. Zetaruk,; Analytical chemistry, Vol. 49, No 11, *1977*
49. 趙承琛著,“界面科學特論”
50. 趙承琛著,“界面活性劑化學”
51. X. N. Xu,; Y. Wolfus,; A. Shaulov,; J. Appl. Phys., Vol 91, 7, *2002*
52. M.P. Morales,; S.Veintemillas-Verdaguer,; Chem. Mater.; 11, 3058-3064, *1999*
53. L. Spinu, ; D. Fiorani, ; H. Srikanth,; J. Magn. Magn. Mater. 226 ,*2001*
54. Rondinone, A. J.; Samia, A. C. S.; Zhang, Z. J. J. Phys. Chem., 103, 6876, *1999*
55. Kang, Y. S.; Risbud, S.; Rabolt, J. F.; Stroeve, P. Chem. Mater., 8, 2209, *1996*
56. Shouheng Sun, Eric E. Fullerton, Dieter,; IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 37, No. 4, *2001*
57. Peng, X; Wickham, J.; Alivisatios, A. P. J. Am. Chem. Soc., 120, 5343-5344, *1998*
58. Sun, S.; Murray, C.; J. Appl. Phys., 85, 4325-4330, *1999*
59. Park, S. J.; Kim, S.; Lee, S.; Khim, Z. G.; J. Am. Chem. Soc., 122, 8581-8582, *2000*
60. matijevic, E.; Chem. Mater., 5, 412, *1993*
61. Trentler, T. J.; Denler, T. E.; Bertone, J. F.; Agrawal, A.; J. Am. Chem. Soc., 121, 1613-1614, *1999*
62. Rockenberger, J. R.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P.; J. Am. Chem. Soc., 121, 11595-11596, *1999*
63. 溫明鏡,”Synthesis and property studies of Iron Oxide Nanoparticles”, 國立中正大學碩士論文, 物理, 2003
64. 李安倫,” Synthesis and characterization of polyethyleneimine and gold coating magnetic nanoparticles”, 國立中正大學碩士論文, 物理, 2003
65. 陳姵伃,”Synthesis and Characterization of Magnetic Iron and Iron-Platinum Nanostructures’,國立中正大學碩士論文, 化學,2003