

國立中正大學
物理研究所

碩士論文

**Synthesis and property studies of Iron
Oxide Nanoparticles**

氧化鐵磁性奈米粒子之合成與特性研究

研究生：溫明鏡

指導教授：戴明鳳 博士

王崇人 博士

中華民國九十二年六月

總目錄

總目錄.....	
圖目錄.....	
表目錄.....	
中文摘要.....	
英文摘要.....	
第一章 緒論.....	1
1-1 前言	1
1-2 文獻回顧	3
1-3 研究動機	7
第二章 理論基礎.....	8
2-1 奈米微粒基本理論	8
2-1-1 久保理論(Kubo Theory)	8
2-1-2 量子尺寸效應.....	10
2-1-3 小尺寸效應.....	10
2-1-4 表面效應.....	11
2-1-5 巨觀量子穿隧效應.....	12
2-2 奈米微粒的物理特性	13
2-2-1 磁學性能.....	13
2-2-2 光學性能.....	22
2-2-3 奈米懸浮液的動力學性質.....	24
2-3 奈米微粒的化學特性	26
2-3-1 分散特性.....	26
2-3-2 聚集特性.....	26
2-3-3 自身組織化(Self assembly)	27
第三章 實驗儀器與製程.....	28
3-1 實驗製程	28
3-1-1 雙層高真空系統簡介.....	28
3-1-2 粒徑控制製程.....	29
3-1-3 添加不同界面活性劑製程.....	32
3-1-4 添加高分子聚合物製程.....	35
3-2 材料結構檢測與分析	37
3-2-1 UV 檢測與 Cu-grid 技術.....	37
3-2-2 X-Ray 原理與試片製作	40
3-2-3 樣品取樣與乾燥技術.....	44

3-3 磁性量測	46
3-3-1 MagLab ^{AC} 2000 原理與量測	46
第四章 實驗結果與討論	50
4-1 鐵奈米微粒的合成與分析	50
4-1-1 粒徑控制	50
4-1-2 結構檢測	55
4-1-3 磁性分析	58
4-2 界面活性劑對奈米微粒的影響分析	62
4-2-1 結構檢測	63
4-2-2 磁性分析	67
4-3 高分子聚合物(PEI)對奈米微粒的影響分析	72
4-3-1 回流與結構變化	72
4-3-2 磁性分析	75
第五章 結論	79
參考文獻	80
附錄	83
附錄	84

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性質進行了極為廣泛有系統的研究。

1986 年 Eric Drexler 在其新著作「Engines of Creation」ⁱⁱⁱ首度提及「Nanotechnology」這個名詞，奈米技術頓時成為最尖端、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，且能階變化是隨著粒徑大小不同而改變，使得奈米材料的各種特殊屬性，諸如材料強度、延展性、磨耗性質、磁特性、光電特性、表面催化等性質也跟著發生改變，這些變化已成為研究的重要課題。

特別是在以物理的探討及化學為研究基礎的奈米材料，其研究方向從樣本的研製外，即著重於化學、磁學、光學與電學等基本特性，影響所及無遠弗屆，舉凡^{vi}

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。

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。

機械、汽車領域：微加工、MEMS、分子齒輪、儲氫系統。

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。

基礎技術：自我組織化、分子原子操作、掃描型探針顯微鏡。

美國政府日前公佈 2003 年度將投入奈米技術的預算，總額達到 7 億 1,000 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，韓國政府將投入 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；我國政府今年正式推動「奈米國家型科技計畫」，預定在六年內投入新台幣 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

在自然界中，過渡金屬元素鐵為分佈廣泛的且蘊藏豐富的元素之一，然而其在自然

界中，以多種不同的型態存在。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。以氧化鐵而言，早在 1953 年 Camras 即發表 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉專利(表 1-2-1)。常見的有 FeO 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及 Fe_3O_4 等多種氧化物呈現不同顏色，常作為染色劑之用。此外，因針狀的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 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。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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(Photocatalysis)，藉著光催化作用可以引發降解反應(Photocatalytic degradation reaction)，藉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 1-2-1 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	Curie 定律
1905 年	反、順磁性 Langevin 理論
1907 年	鐵磁性 Weiss 分子場理論
1915 年	A. Einsteinin and W. J. De hass 回轉磁效應
1919 年	Barkhausen 效應
1920 年	Elmen 發明坡明伐合金
1925 年	Uhlenbeck and Goudsmit 電子自旋磁矩實驗
1927 年	Brillouin 函數
1928 年	Heisenberg 交換相互作用
1930 年	Frenkel and Dorfman 提出單磁區粒子理論。 Bloch 建立低溫自旋理論 Bitter 粉紋磁區實驗。 Mishima 發明鋁-鎳-鈷硬磁
1931 年	Van Vleck 提出原子磁矩性質。 Nell、Landau 提出反鐵磁理論

1932 年	Landau and Lifshitz 建立磁區結構理論
1935 年	Slater 的鐵磁性能帶理論
1936 年	磁鉛石型鐵氧體合成
1938 年	Snoek 等人發展鐵氧體(從 1935 年開始)
1945 年	Griffiths 金屬的鐵磁共振實驗
1946 年	奈耳建立陶鐵磁性理論
1948 年	Polder 建立旋磁性和張量磁導率理論
1949 年	Hring、Kittel 提出游離電子鐵磁性理論
1951 年	鋇鐵氧體合成
1952 年	Van Vleck 提出區域磁矩模型
1953 年	Camras 發表 γ-Fe₂O₃ 磁粉專利
1954 年	奈耳磁區壁。石榴石型鐵氧體合成
1955 年	Walker 靜磁模型理論，RKKY 作用理論形成。Williams 研究 MnBi 合
1957 年	金膜提出磁光記錄原理 Mossbauer 效應。提出超導性鐵磁合金
1958 年	Anderson 建立絕緣化合物鐵磁性理論
1959 年	(日)金夫秀子發明鐵-鉻 - 鈷硬磁
1960 年	近藤(Kondo)效應
1964 年	Bobeck 發明磁泡。第一代稀土鈷硬磁產生
1967 年	第二代稀土鈷硬磁產生。Chaudhari 用濺鍍法制成鍺鈷(GdCo)非晶垂直
1973 年	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 日本 TDK 公司制成 AVILYN 包鈷 γ -Fe ₂ O ₃ 磁粉
1974 年	出現金屬薄膜磁帶，Moriya 提出自旋漲落理論
1978 年	日本 KDD 公司製成磁光盤(1998 年上市)

1980 年	第三代稀土硬磁(釹鐵硼)產生
1983 年	有機鐵磁體發現
1987 年	稀土-鐵-氮化物硬磁嶄露頭角
1992 年	以基盤技術製得釹鐵硼磁石，磁能積高達 55.8MGOe
2003 年	德國 W. Roderwald, B. Wall 等人，製造出目前世界最高記錄之釹鐵硼燒結磁石，其磁能積為 57.1 MGOe。

根據文獻的記載(Ayyub et al, 1988)提到，固態的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，在 5 nm 以下非晶態結構的 Fe_2O_3 較為穩定，當粉末粒徑大到 30 nm 左右則 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 較為穩定；當粉末超過 30 nm，則為最穩定相的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。常見之鐵氧化物的晶格結構參數分述於表 1-2-2：

表 1-2-2 鐵氧化物結構簡表 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	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\gamma\text{-FeOOH}$
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

氧化鐵的磁性來源主要來自具有有效淨離子磁矩之鐵離子的貢獻，但不同的晶格結構和對稱性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, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $Fd3m$, 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 $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ ，與 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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，為早期製作鐵塊、磁鐵或磁針的原料。

- Fe_2O_3 ，一般認為是由 Fe_3O_4 相轉變為 - 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 - 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，因此八面體中常有空位置呈現，所以化學式亦可寫為 $\text{Fe}_8(\text{Fe}_{40/3} \quad 8/3)\text{O}_{32}$ ，以 表示八面體中陽離子之空缺的情形。因此此空缺位置可置換不同金屬的陽離子，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 - 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，利用高溫熱解的方法^{ix,x}，成功地合成具有高度晶化且大小分佈均勻的奈米級 - 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，探討其對微粒造成的影響，以期達到工業應用及生物應用上所需求的微粒特性。

1-3 研究動機

本研究以高溫熱解合成化學法(Lyothermal synthesis)研製 Fe_2O_3 奈米微粒。研究的初

期，在於重現文獻的結果以期能夠充分操控奈米微粒的製程；中程階段，即試著加入各種界面活性劑^{xi}、高分子聚合物^{xii}，為求能夠使微粒定型，甚至達到包覆於微粒表面以達到粒子分散避免團聚的目的。然而，粉末外圍所需的包覆材料必須依據奈米微粒未來的用途不同，而有所不同。在本研究中所研製的粉粒，則是為運用於生物醫學領域而作的準備。根據我們的初步研究成果發現，若在含有病毒活體的細胞內，注入包覆高分子聚合物的氧化鐵奈米微粒，並在外加磁場的作用下，將可有效地導引並集中濾過性病毒在特定的區域中進行基因轉移，即感染工作，並藉由磁性的輔助能夠加速病毒的感染和生物活性等功能。基於這項遠程的目的，本研究中的階段性任務和目標設定如下：

1. 探討氧化鐵未加界面活性劑前的磁性性質。
2. 探討氧化鐵加入界面活性劑後，對於奈米微粒型態的改變。
3. 探討氧化鐵在不同粒徑下，包覆高分子聚合物後，對磁性性質的影響
4. 根據以上觀察和實驗所得到的結果，從實際的技術層面進行磁性奈米微粒在生物醫學應用上的可行性評估和可能遇到的困難，並提出解決之道。

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^{xiii}。

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

$$C(T) = k_B \exp(-\epsilon/k_B T) \quad (2.1)$$

其中， ϵ 為能階間隔； k_B 為波茲曼常數； T 為絕對溫度。

在高溫下， $k_B T \gg \epsilon$ ， $C \propto T$ ，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($T \rightarrow 0$)， $k_B T \ll \epsilon$ ， $C(T)$ 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 $k_B T \ll \epsilon$ 時，這種體系費米面附近的電子能階分佈遵守 Poisson 分佈

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

式中 Δ 為二能階態之間隔， $P_n(\Delta)$ 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 $P_n(\Delta)$ 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， $P_n(\Delta)$ 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

$$k_B T \ll W \approx e^2 / d \quad (2.3)$$

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 $k_B T$ 小兩個數量級，由 (2.3) 式得知 $k_B T$ 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

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

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

$$E_f = \frac{\eta^2}{2m} (3 \pi^2 n_l)^{2/3} \quad (2.5)$$

式中 n_l 為電子密度， m 為電子質量。由 (2.4) 式看出，當微粒為球形時， $E_f \propto 1/d^3$ ，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，這類能隙變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 $N \rightarrow \infty$)，由 (2.4) 式可得能階間距 $E_f \rightarrow 0$ ，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 E_f 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^{xiv}。

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^{xv}；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)^{xvi}。

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^{xvii}，極不穩定，很容易與其他原子結合²。

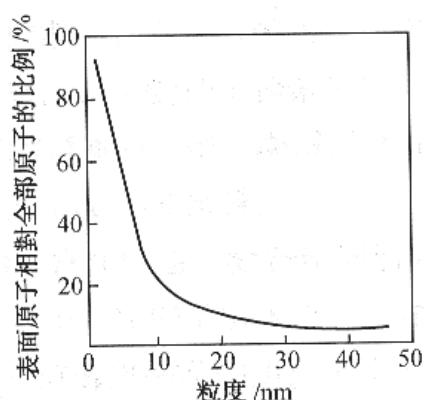


圖 2-1 表面原子數佔全部原子數的比例與粒徑的關係圖

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^{xviii}，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^{xix}，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¹³。

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

$$\mu_{orbit} = ehn/4\pi mc \quad (2.6)$$

- (2) 電子自旋(Spin)磁矩：電子自轉運動所產生的磁矩為

$$\mu_{spin} = eh/4\pi mc \quad (2.7)$$

- (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^{xx,xxi,xxii}。

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。

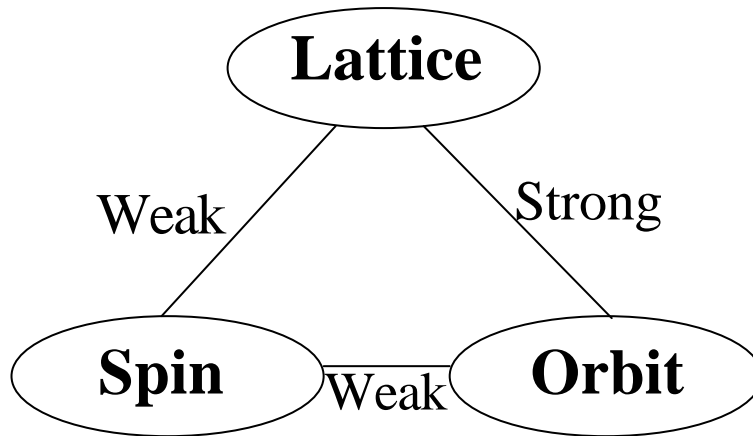


圖 2-2 磁交互作用力強弱關係圖

磁性質分類

由電磁學中得知

$$B = H + 4\pi M \quad (2.9)$$

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：

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

$$\text{質量磁化率 } c = k/r \quad (\text{emu/gOe}) \quad (2.11)$$

$$\text{導磁率 } m = B/H \quad (2.12)$$

將上式的磁參數代入 $B = H + 4\pi M$ 中，係可得關係式

$$m = 1 + 4\pi k \quad (2.13)$$

如圖 2-3 所示。在進一步就 χ_s 及 $\frac{1}{C}$ 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)

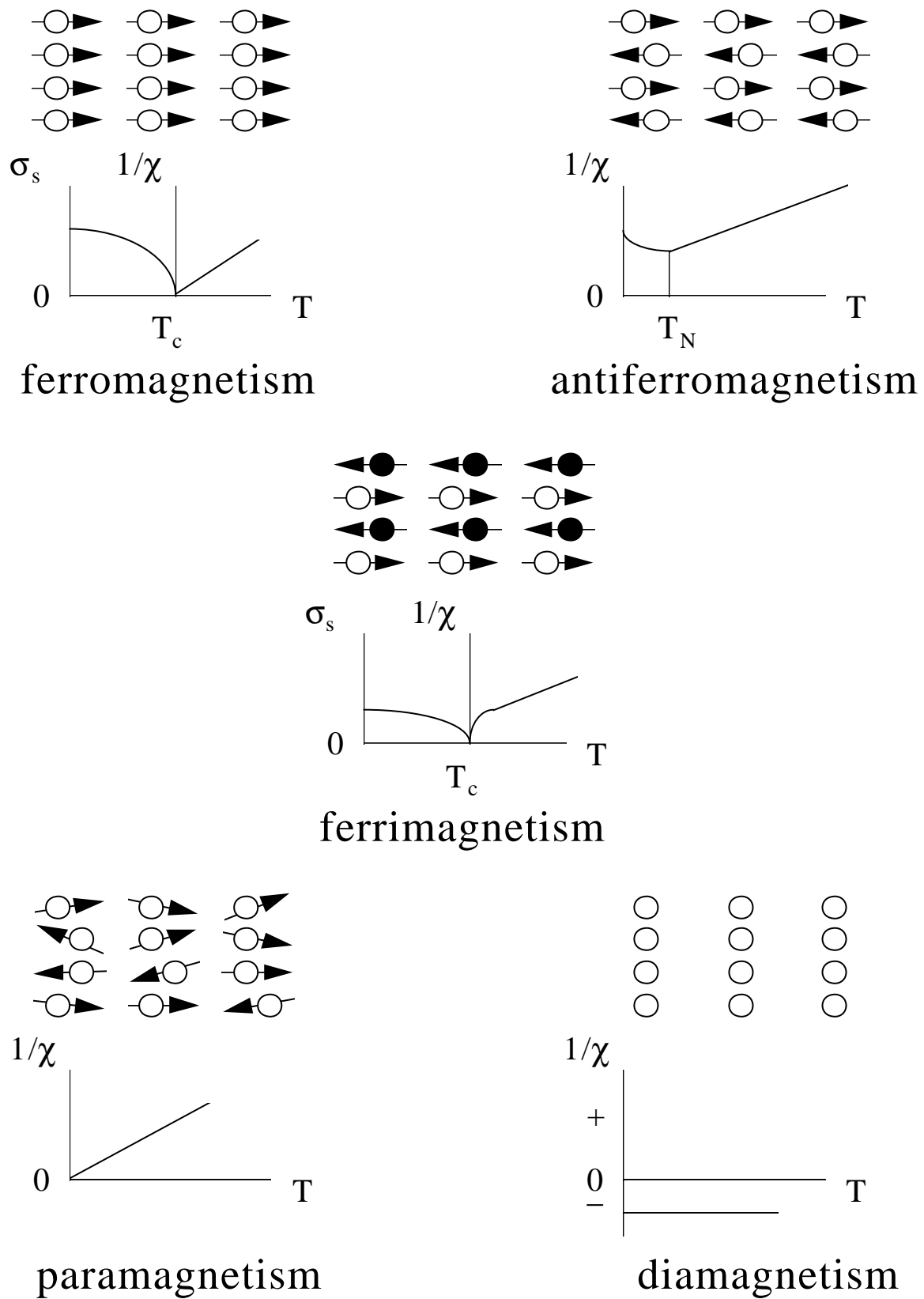


圖 2-3 磁性體分類圖

(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 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ emu/cm}^3\text{Oe}$ 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)

$$c = \frac{C}{T - T_p} \quad (2.14)$$

其中 T_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 $10^1 \sim 10^6 \text{ emu/cm}^3\text{Oe}$ ，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 $10^0 \sim 10^3$ ，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。

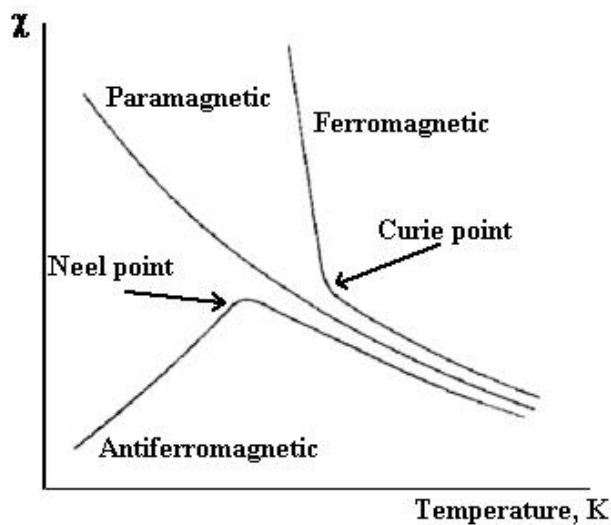


圖 2-4 溫度對鐵磁性和反鐵磁性物質之性質轉換圖

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^{xxiii}。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 $\propto r^3$)。

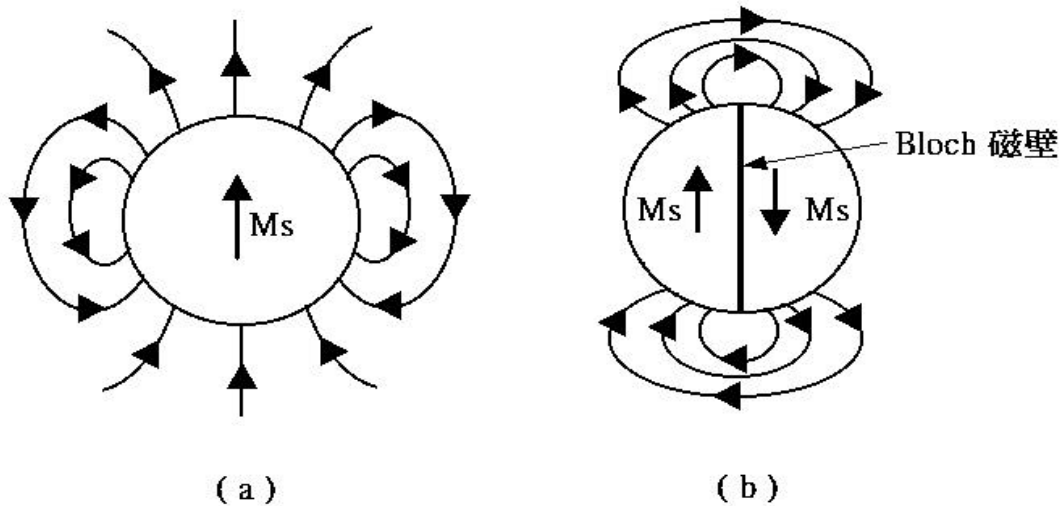


圖 2-5 細微粒子的磁場：(a)單磁區(b)由 Bloch 磁壁分隔兩個磁區

若布洛希磁壁(Bloch wall)能安定的存在，則布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 r^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 \AA ，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 $10 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 。

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^{xxiv}。因此，微細粒子的矯頑磁力 H_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^{xxv}。

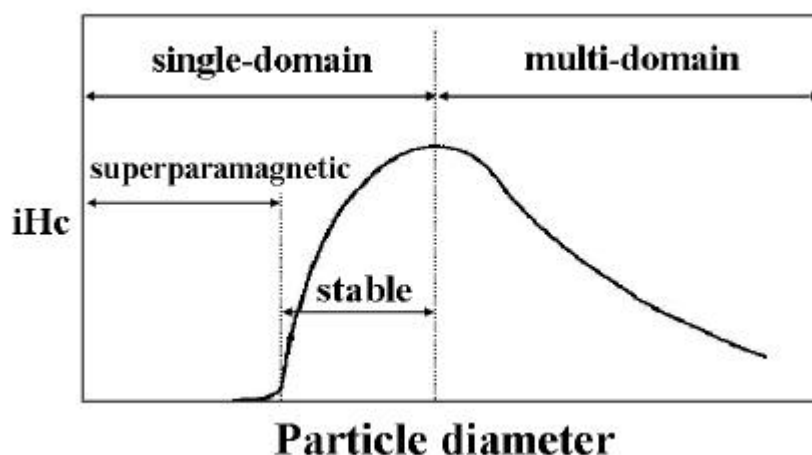


圖 2-6 粒子大小對矯頑磁力的影響

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) 不再遵守居禮-外斯定律(Curie-Weiss Law)^{xxvi}

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

(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，當各向異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 Fe₃O₄ 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

$$H_{cn} = \mu (6K_n - 4L_n) / d^3 \quad (2.16)$$

其中

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

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

式中，n 為球鏈中的顆粒數；μ 為顆粒磁矩；d 為顆粒間距。

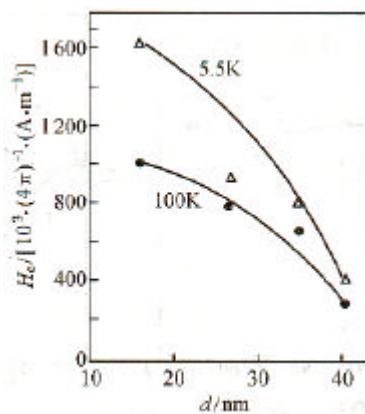


圖 2-7 鐵奈米微粒矯頑磁力與顆粒粒徑和溫度的關係圖

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^{xxvii}。

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， $\propto k_B T$ ，並遵從 d^2 規律，它們在高磁場下為厄立順磁性。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。

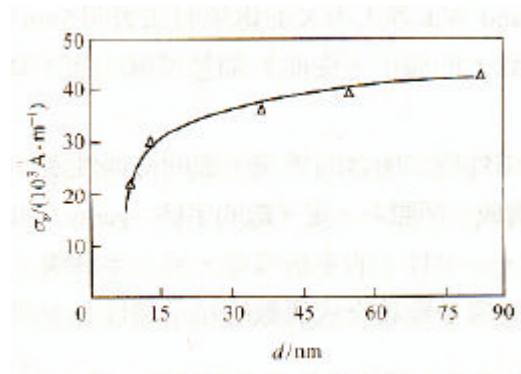


圖 2-8 室溫下，比飽和磁化強度 s_s 與平均粒徑 d 的關係曲線圖

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^{xxviii,xxix}。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^{xxx,xxx i}。

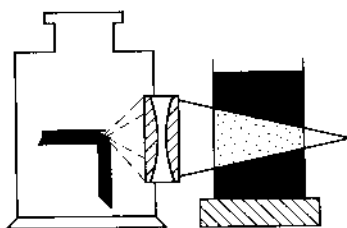


圖 2-9 廷得耳效應示意圖

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^{xxxii}。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

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

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(Brown)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^{xxxiii,xxxiv}。

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^{xxxv,xxxvi}，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^{xxxvii,xxxviii,xxxix}。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. 加入掬解劑形成雙電層^{xl,xli}

依微粒的性質、帶電類型選擇適當的掬解劑，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^{xlii,xliii}

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^{xliv,xlv,xlvi}，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^{xlvii,xlviii,xlix}。

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^{i,ii,iii}，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^{liv,lv}。

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。

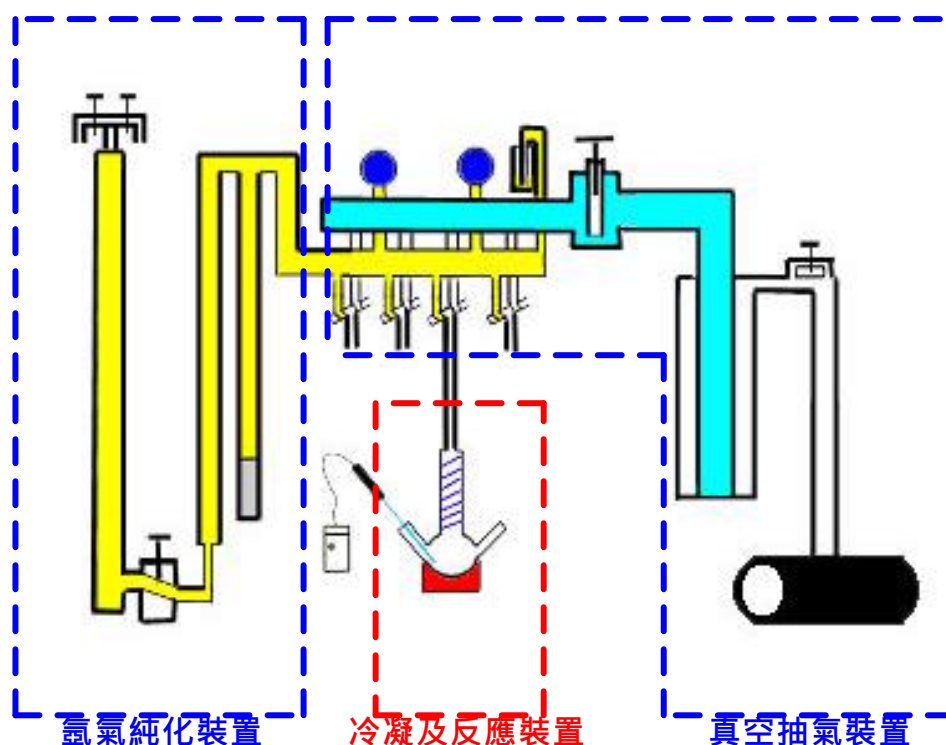


圖 3-1 實驗儀器裝置圖

3-1-2 粒徑控制製程

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、冷循環水並通入氫氣，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氫氣量增大，以確保三頸瓶塞開啟時為氫氣衝出，並於此刻加入 $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ (0.34g)，調回原本的氫氣流量，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，經由高轉速的離心機於 13000 轉離心 10 分鐘，可以把更多的氧化鐵微粒離下來，為了要做進一步的檢測，可加入己烷(hexane)再度分散氧化鐵奈米微粒。

表 3-1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 奈米微粒製程參數表

	共同藥劑	莫爾比 ¹	粒徑	溶劑
Sample A	Octyl ether (10 ml)	1 : 1	4.7 ± 0.9 nm	己烷
Sample B		1 : 2	6.6 ± 1.2 nm	己烷
Sample C	$(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ (0.34g)	1 : 3	7.7 ± 1.6 nm	己烷

註 1 莫爾比為 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 與 Oleic acid 的莫爾比率

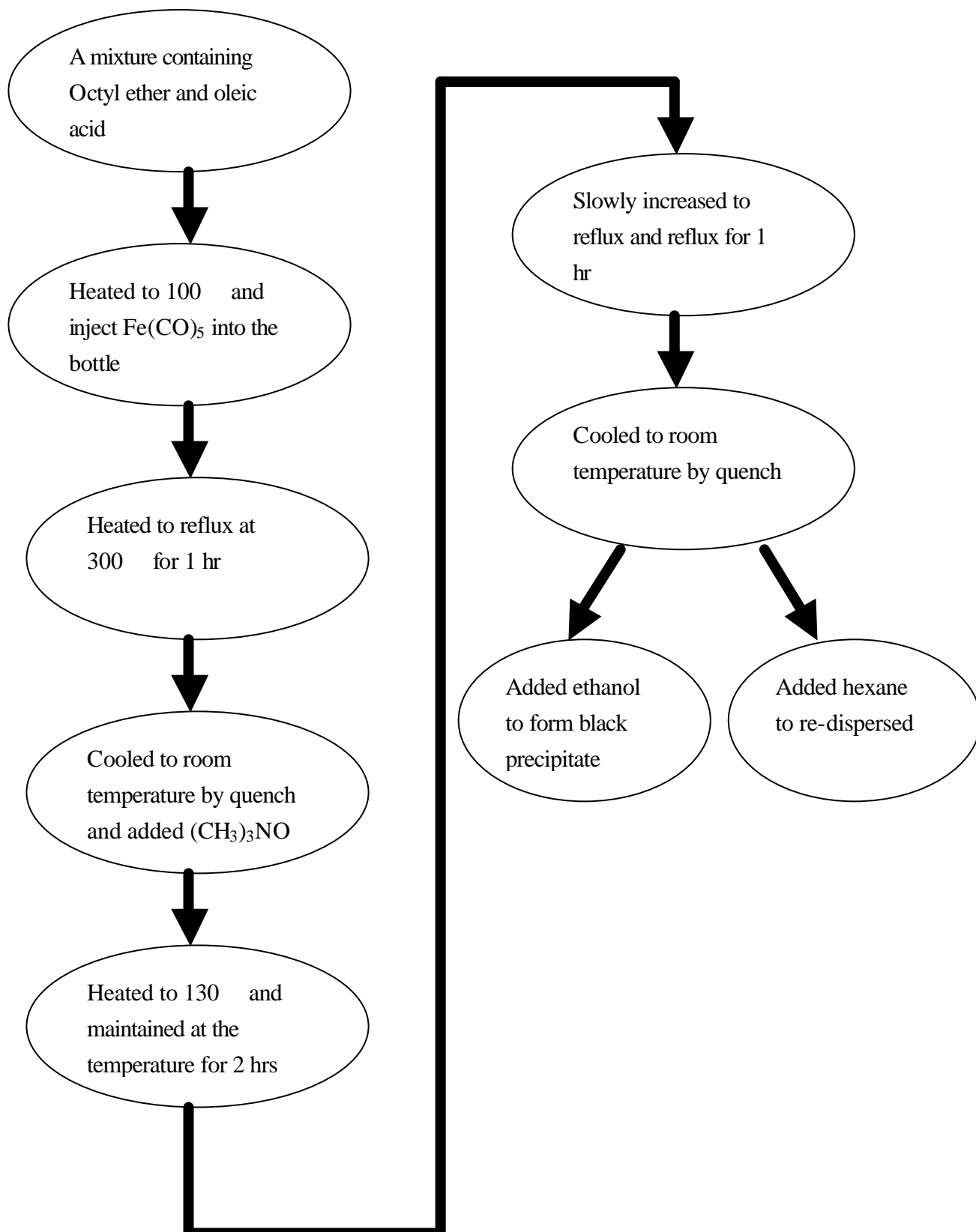


圖 3-2 粒徑控制製程流程圖

3-1-3 添加不同界面活性劑製程

針對 3-1-2 節的製程，試圖添加不同界面活性劑以修飾氧化鐵奈米微粒的形狀及均勻度，分別加入 TOPO (Trioctylphosphine oxide)、CTAB (Hexadecyltrimethylammonium bromide) 及 $C_{18}SH$ (1-Octadecanethiol)等界面活性劑，在製程上區分為未氧化與氧化步驟，個別取樣做檢測，而且為確保有足夠的樣品生成量，未氧化與氧化步驟採分次下反應製作。

未氧化過程：因為所加入的界面活性劑均為粉末狀，故在真空抽氣前，分別先行置入所需的界面活性劑 TOPO、CTAB、 $C_{18}SH$ 於三頸瓶內，以液氮冷卻抽氣約 30 分鐘後，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 冷循環水並通入氫氣，三頸瓶中呈白色泡沫狀，待反應溫度達 100 ℃ 時，注入 $FeCO_5$ (0.2 ml)，此時三頸瓶內呈黃色，隨著加熱溫度的升高，三頸瓶內溶液慢慢由深褐色轉趨為黑色，溫度達 295 ℃ 時，為溶液的共沸點在這個溫度下，持溫一個小時。隨後移除加熱包，使用水浴冷卻法直接將三頸瓶冷卻至室溫，加入 ethanol (20 ml)，進行樣品檢測。

氧化過程：接續上述未氧化製程，加入 $(CH_3)_3NO$ (0.34g)，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 295 ℃)，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，由於溶液極性的關係，必須選定己烷(hexane)、丙酮(acetone)等，方可製作磁性量測的樣品。

表 3-2 添加界面活性劑反應參數表

	共同藥劑	界面活性劑	莫爾比 ¹	溶劑	氧化過程
Sample D	Octyl ether (10 ml) (CH ₃) ₃ NO (0.34g)	TOPO	1:2:1	丙酮	No
Sample E		TOPO	1:2:1	乙醇	Yes
Sample F		CTAB	1:2:1	己烷	No
Sample G		CTAB	1:2:1	己烷	Yes
Sample H		CTAB+C ₁₈ SH	1:2:1	乙醇	No
Sample I		CTAB+C ₁₈ SH	1:2:1	乙醇	Yes

註 1：莫爾比為 Fe(CO)₅、Oleic acid 和界面活性劑的莫爾比率

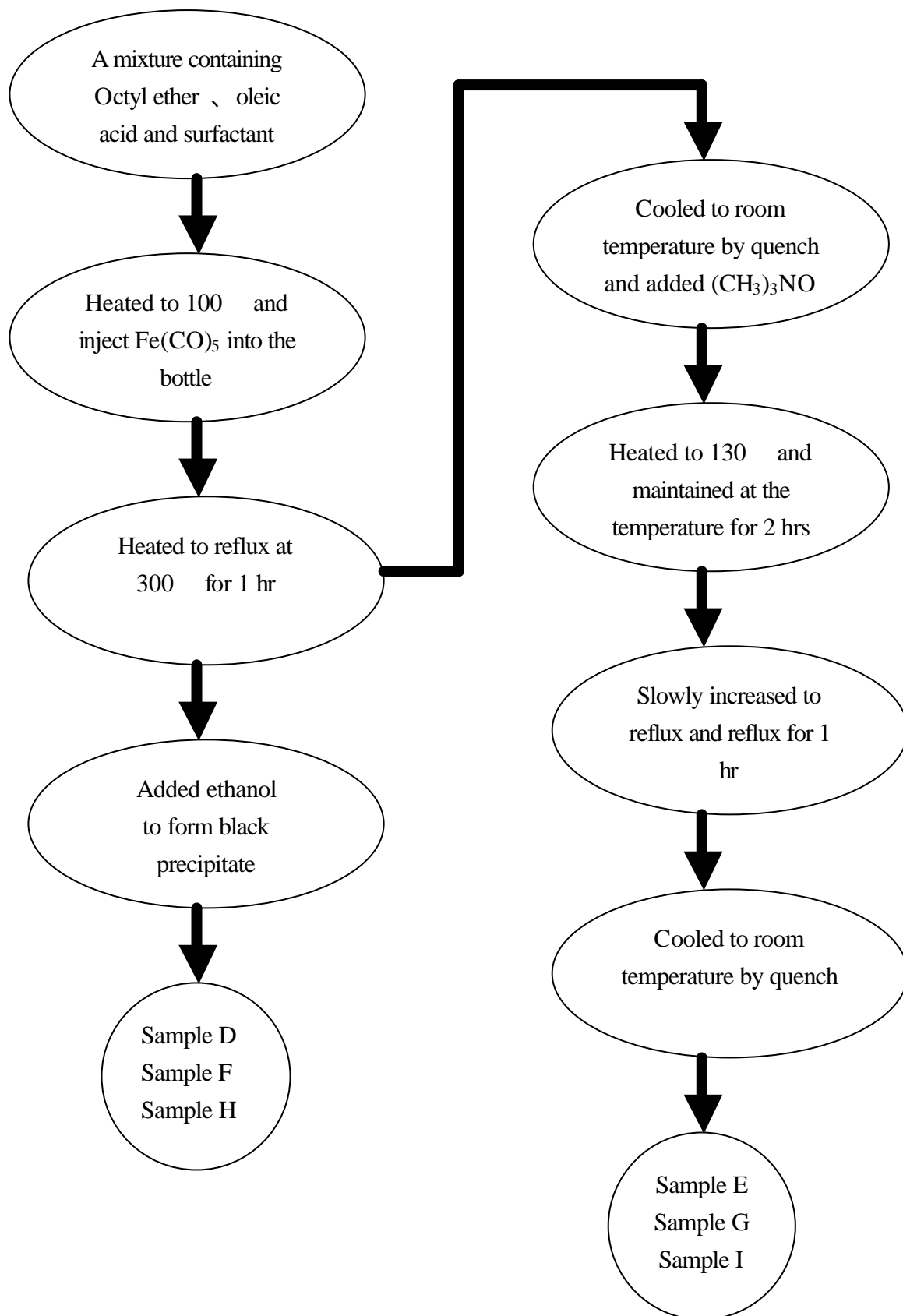


圖 3-3 添加不同界面活性劑製程流程圖

3-1-4 添加高分子聚合物製程

沿用 3-1-2 的製程，添加高分子聚合物 PEI(Poly(ethylene imine))，PEI 為極度黏稠的透明膠狀物質，在取量的過程中必須使用強力吸管以有效控制 PEI 的量，整個製程並不經過氧化過程，直接在第一階段的微粒生成過程即結束反應，加入 ethanol 進行後續量測。詳細製程如下：

在真空抽氣前，先行置入 PEI (0.5 ml)，以液氮冷卻抽氣約 30 分鐘後，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、冷循環水並通入氫氣，三頸瓶中呈白色冒泡活躍狀，待反應溫度達 100 時，注入 FeCO_5 (0.2 ml)，此時三頸瓶內呈黃色，溫度達 170 時，即有滾燙狀但尚未達到共沸點，隨著加熱溫度的升高，三頸瓶內溶液慢慢由橙色、深褐色轉趨為黑色，溫度達 290 時，為溶液的共沸點在這個溫度下，持溫一個小時。隨後移除加熱包，使用水浴冷卻法直接將三頸瓶冷卻至室溫，加入 ethanol (20 ml)，進行樣品檢測。

表 3-3 添加高分子聚合物反應參數表

	共同藥劑	高分子聚合物	莫爾比 ¹	迴流時間	氧化過程
Sample J	Octyl ether (10 ml)	PEI	1:2:0.5 ml	1 hr	No
Sample K	$(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ (0.34g)	PEI	1:2:0.5 ml	4 hrs	No

註 1：莫爾比為 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、Oleic acid 與高分子聚合物的莫爾比率

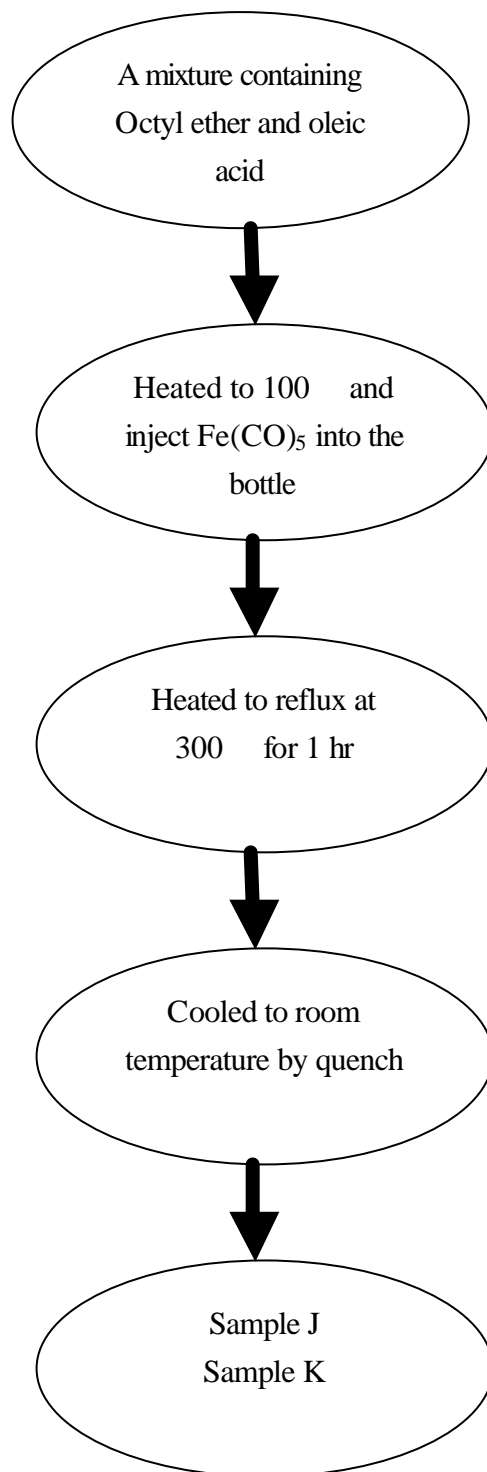


圖 3-4 添加高分子聚合物製程流程圖

3-2 材料結構檢測與分析

3-2-1 UV 檢測與 Cu-grid 技術

經由化學合成的奈米粒子，受限於尺度的微小並非肉眼所能觀察，必須藉由紫外光-可見光分光光度計(Ultraviolet-Visible spectrophotometer, UV-VIS)定量分析所製備的奈米粒子在特定波長下的吸收度，經由吸收值可以掌控奈米粒子附著於銅網上量的多寡，乾燥銅網後，使用穿透式電子顯微鏡(Hitachi H-700H Transmission Electron Microscopy)可以觀測到奈米粒子的具體形貌、粒徑大小等。

紫外光-可見光分光光度計的基本原理是利用可見光及紫外光之燈管(Lamp)做為光源，偵測光波長在 200 nm ~ 800 nm 的範圍內化合物分子外層軌道電子躍遷的能量，通過濾光鏡調整色調後，經聚焦後通過單色光分光稜鏡，再經過狹縫選擇波長，使成單一且特定波長之光線，而後射入 UV-cell 溶液中，最後射入光電管中將光能轉換為電子訊號，藉由樣品及空白樣品間所吸收之光能量差，與標準液之能量吸收值相比較，即可量測出樣品濃度。

UV-Vis spectrophotometer 一般可做定性、定量的液態分析。量測過程中，光的吸收量與待測物濃度之間的關係，可以比爾-蘭伯特(Beer-Lambert)定律表示，如下式：

$$A = \log (I_0 / I) = abc$$

其中 A 為吸收度， I_0 為入射光強度，I 為透射光(transmitted light)強度，a 為消光係數(extinction coefficient)，或稱莫耳吸收度(molar absorptivity)，b 為光路徑長度(light path)，通常以 cm 為單位，c 為待測樣品的莫耳濃度(molar concentration)。在不同濃度下，測定樣品光譜波峰的吸收度，根據上式兩者應呈線性關係，因此以 A 對 c 做圖，可得到一直線且斜率為 a 的校正曲線(calibration curve)。待測物質吸收波峰之消光係數為定值，只要此物質之波峰及消光係數經由校正圖取得斜率資料，即可利用比爾-蘭伯特定律，從光譜吸收得知溶液中樣品的含量。

每當合成反應結束後，必須取出微粒做 UV 檢測，首先選定一特定可分散奈米微粒的溶劑當作空白樣品校正，目的在於扣除溶劑本身的吸收度以讀取微粒實際的濃度，反之，造成奈米微粒大量沈澱的溶劑，會導致入射光的反射，無法當作適當的空白樣品。

空白樣品校正後，滴入微量的奈米微粒溶液，本實驗是調控波長 350 nm 處樣品的吸收值在 1.5 ~ 2 之間，受限於儀器本身的精密度，不參考在特定波長下吸收度超過 3 的樣品濃度。

UV 檢測完畢後，取出 UV-cell 裡的檢測液進行銅網 (Agar Formvar/Carbon 200 Mesh Cu) 滴定，根據滴定後 TEM 的觀測比較，使用銅網浸泡法優於將樣品滴在銅網上，所以本系列的樣品均採用浸泡銅網的方式，浸泡銅網大約一分鐘後隨即風乾，至於蓋玻片上，準備翌日的 TEM 觀測。

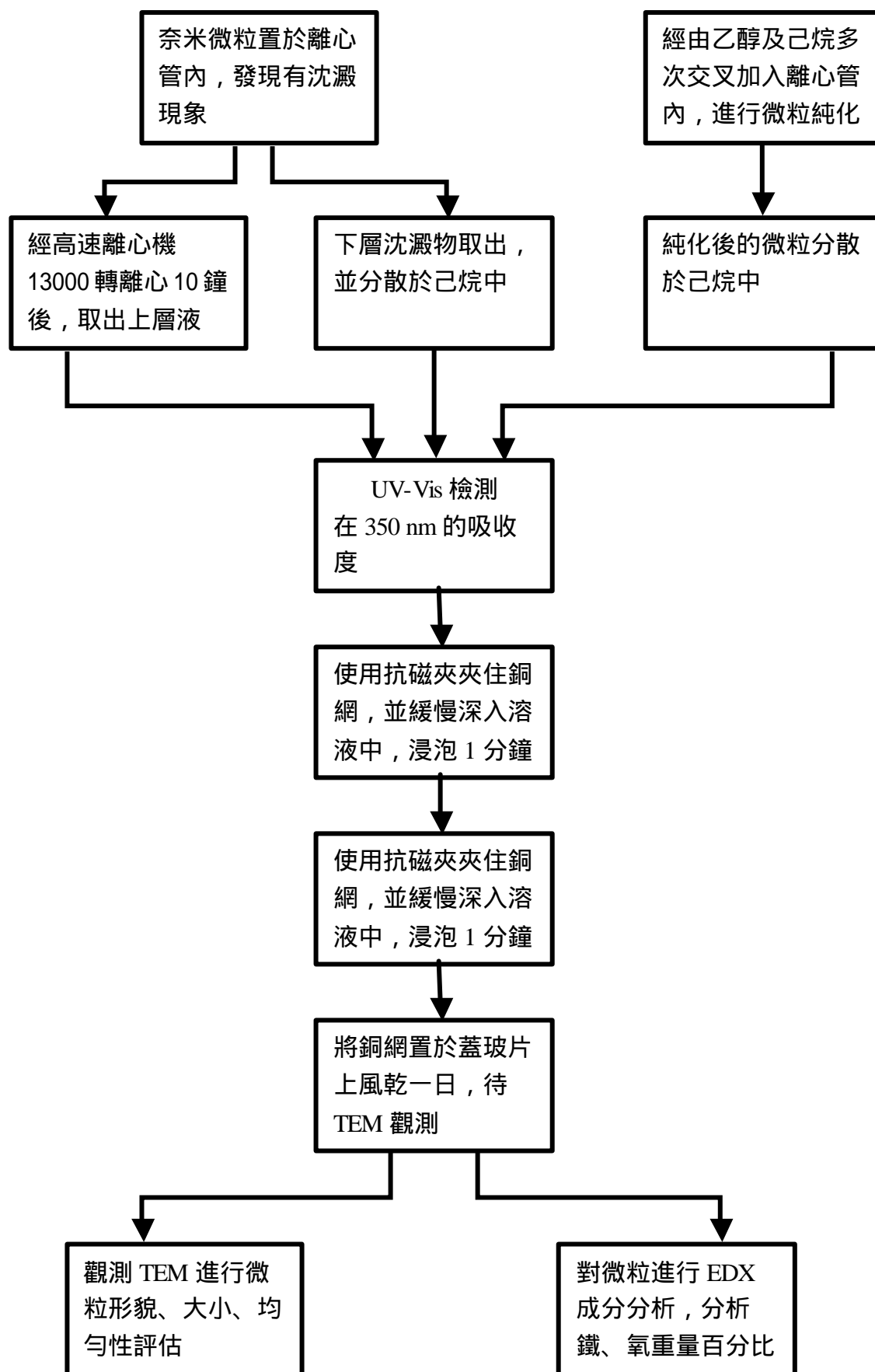


圖 3-5 Cu-grid 技術流程圖

3-2-2 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 hkl 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同靶，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，掃描各項參數如下表：

表 3-4 X-Ray 掃描參數表

Measurement Condition	
X-ray tube	
target	Cu K_α ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.540562 \text{ \AA}$ $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1.544390 \text{ \AA}$)
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	20.000 – 80.000
scan mode	Continuous Scan
scan speed	2.0000 deg/min
sampling pitch	0.0200 deg
preset time	0.60 sec

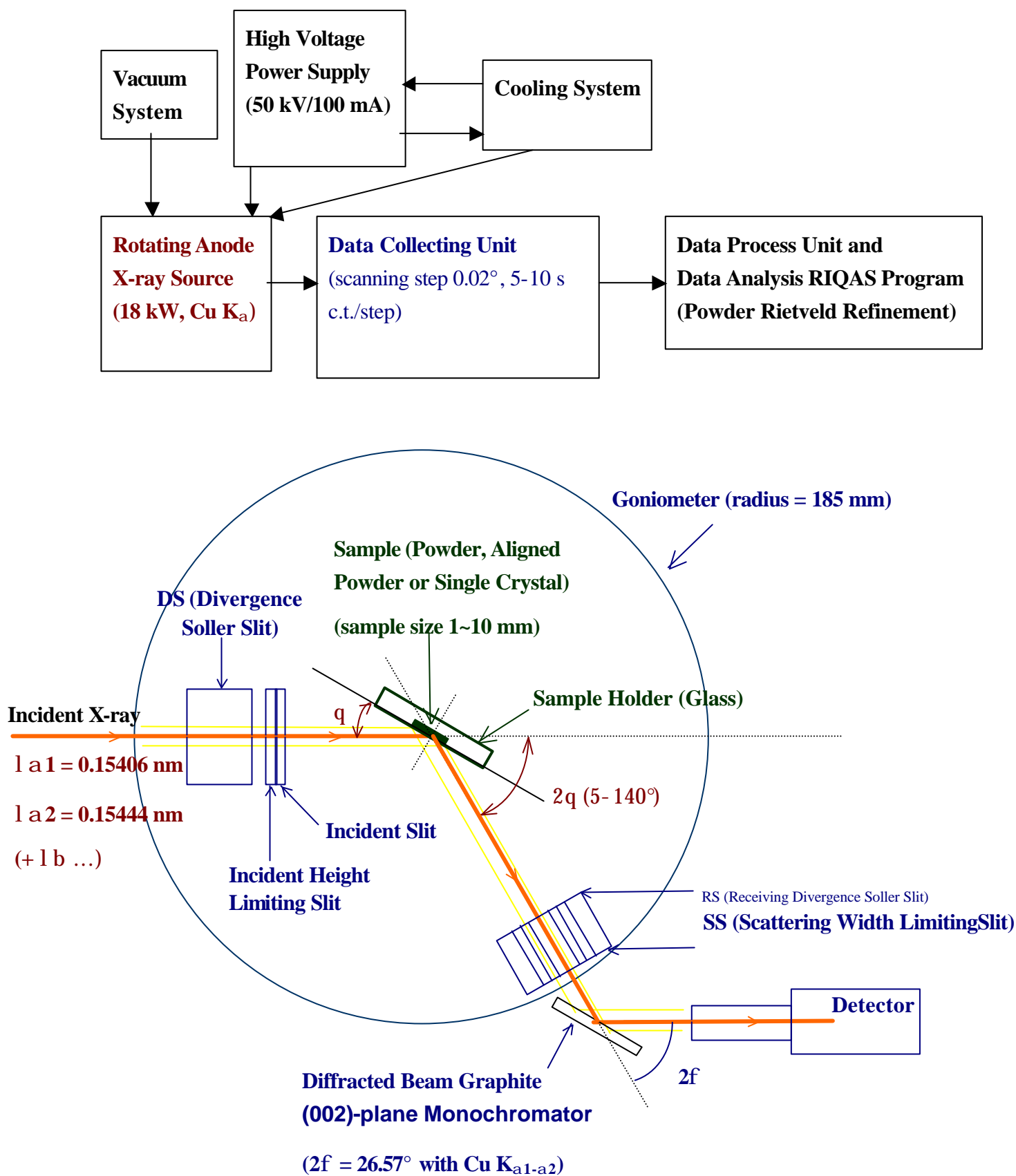


圖 3-6 X-ray 儀器示意圖

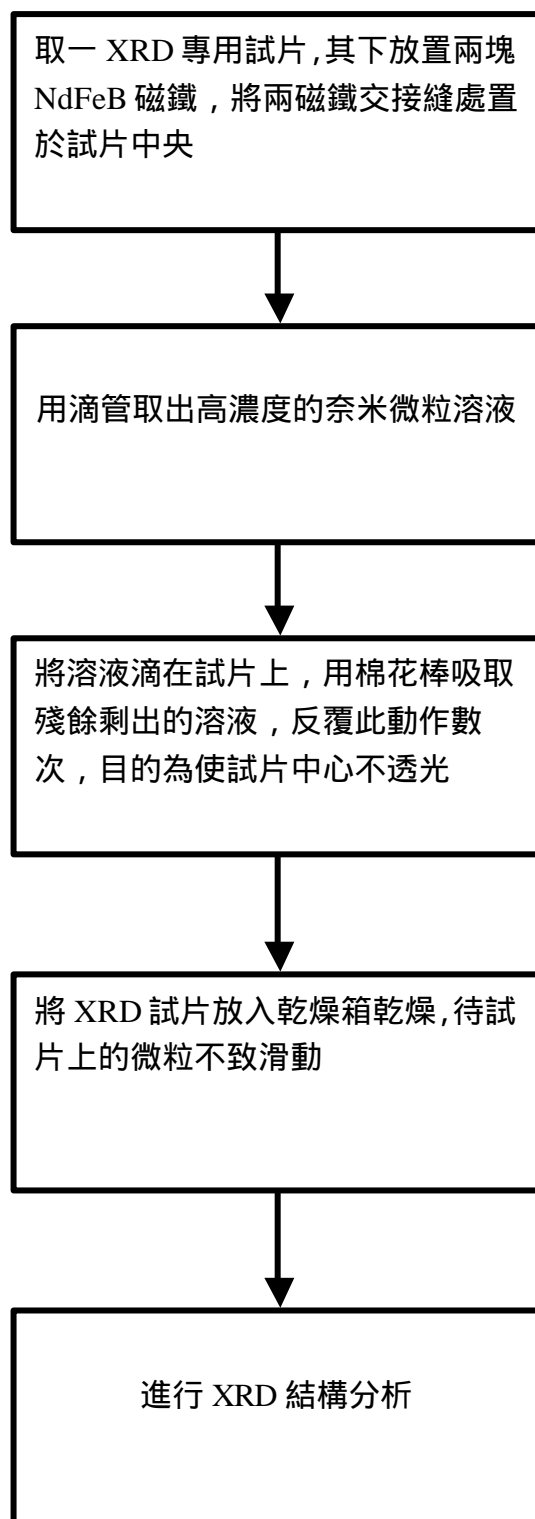


圖 3-7 XRD 試片製作流程圖

3-2-3 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。

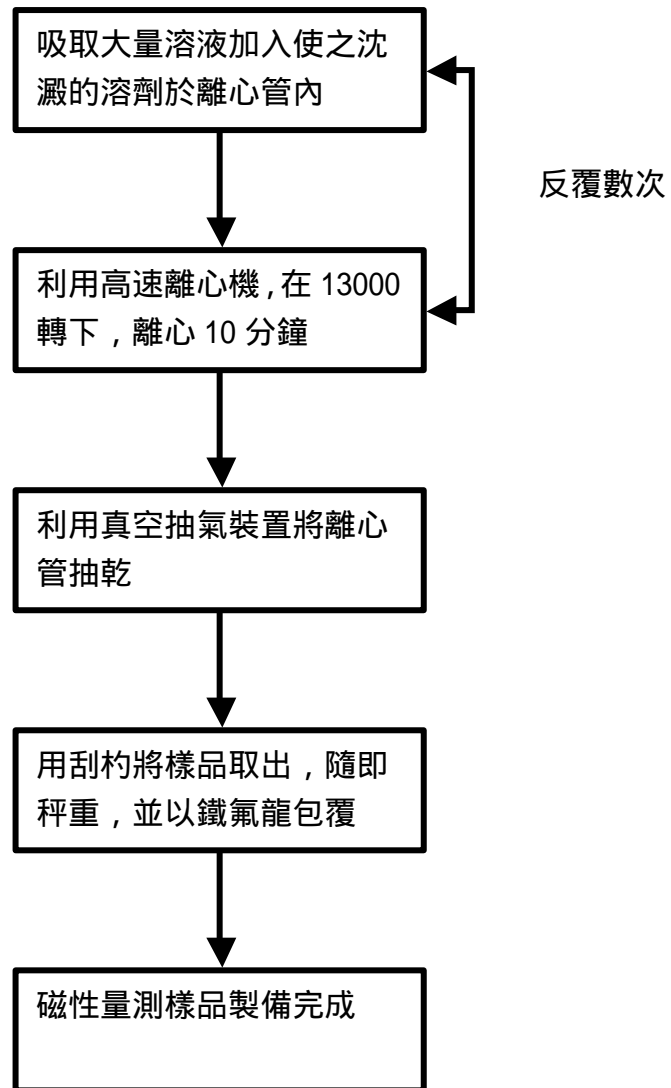


圖 3-8 磁性量測樣品製作流程圖

3-3 磁性量測

3-3-1 MagLab^{AC} 2000 原理與量測

研究所使用的磁性量測系統為 OXFORD 公司製造的 MagLab^{AC} 2000 多功能測量系統，並對樣品進行各種交/直流磁性傳輸性質的測量。圖 3-9 顯示了 MagLab^{AC} 2000 腔體內直流超導磁鐵及樣品桿(probe)的相對位置圖，及真空層、液氮層和液氦層。超導線圈環繞在腔體內，並浸在 4 K 的液態氦下，成為超導磁鐵，此即為這系統所提供的直流磁場。此套多功能量測系統提供了下列各種電性量測的基本規格和測量的功能：

1. 提供溫度變化範圍從 1.4 K 至 310 K 的測量實驗環境。
2. 配有一超導磁鐵系統可提供高達 13 T 的直流磁場。
3. 並有一組初級線圈(Primary coil)可提供交流頻率的範圍在 50 Hz ~ 20 k Hz, 交流磁場之振幅的均方根值(root-mean-square; rms. value)高達 100 Oe(低頻時)，直流偏壓磁場亦可達 100 Oe 的交流磁場。
4. 交/直流電性的傳輸測量乃採用四點探針技術(Four-points measuring technique)，以期得到高準確性、高精密度的電阻量測數據。
5. 原廠 OXFORD 公司所提供的系統自動控制程式 ObjectBench 3.9.11 (最新版本)內包含了交流或直流法測量電阻(Resistance)、霍爾效應(Hall effect)、臨界電流(Critical current)、磁阻率(Magnetoresistance ratio)，以及 IV 曲線等電性傳輸性質的自動量測與數據擷取之控制功能。
6. 直流電阻的測量範圍高達 700 M (7×10^8) 。
7. 系統連接一個 HP4284A 高精確度的 LCR 儀(high accuracy LCR meter 惠普公司)，並自行設計相關的自動量測程式於原控制軟體中，以測量在 1 M Hz 以下，樣品的複數介電常數(ac complex dielectric constant)隨頻率(1 Hz ~ 1 M Hz)、溫度(1.4 K ~ 310 K)、直流外加磁場($-13 \text{ T} \leq 0 \leq 13 \text{ T}$)，和直流偏壓的變化關係。

直流磁性傳輸的量測方式則是固定磁場，樣品桿在圖 3-10 裡的 A—B 間位置移動，以便得到感應電動勢。在直流條件或固定溫度下，測量 γ -Fe₂O₃ 系列之樣品的磁性性質隨溫度或直流磁場的變化關係，其說明如下：

1. M(H)：指一般的磁滯曲線，即在固定溫度 T 下，測量樣品的磁化量隨磁場大小的變化關係。
2. M(T)：固定磁場大小，測量樣品的磁化量隨溫度的變化關係。
3. ZFC(Zero Field Cooling)：樣品在磁場為 0 時，冷卻至低溫(T~2K)後，再外加一固定磁場做升溫量測，稱為零場冷卻。
4. FC(Field Cooling)：在固定直流磁場下，先冷卻至低溫後，再做升溫測量，稱為場冷卻。

量測注意事項：

1. 放置樣品於樣品桿中時，需先以鐵氟龍包裹，以避免污染儀器內腔體。
2. 注意儀器內的針閥(needle valve)是否有結冰，以避免儀器無法做溫控動作。
3. 測量前檢查控制平台上的各參數設定值、量測條件、檔名、路徑與樣品重量。
4. 測量過程中，注意控制平台上所顯示之數值是否正確。

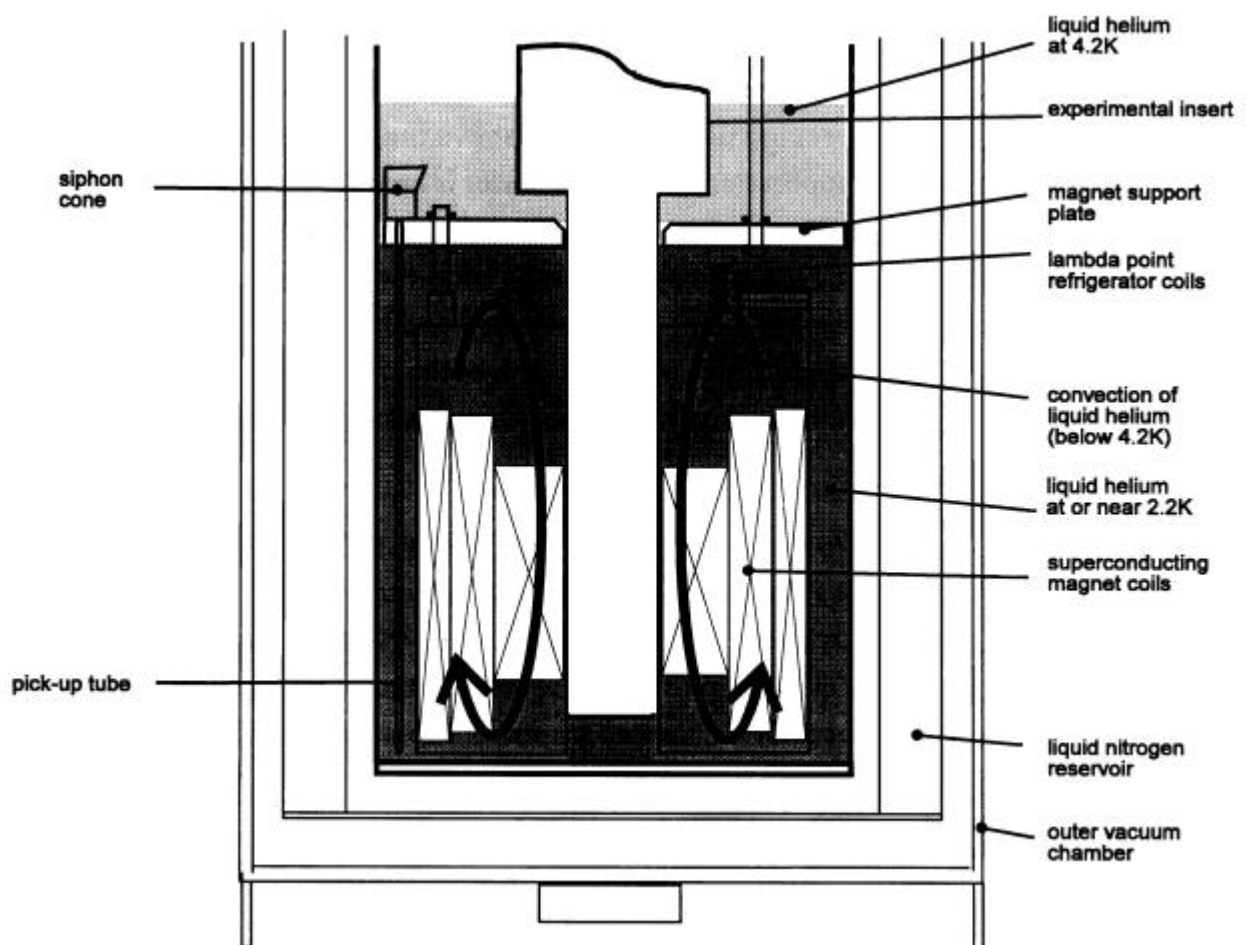


圖 3-9 直流超導磁鐵產生磁場及樣品桿(probe)位置圖

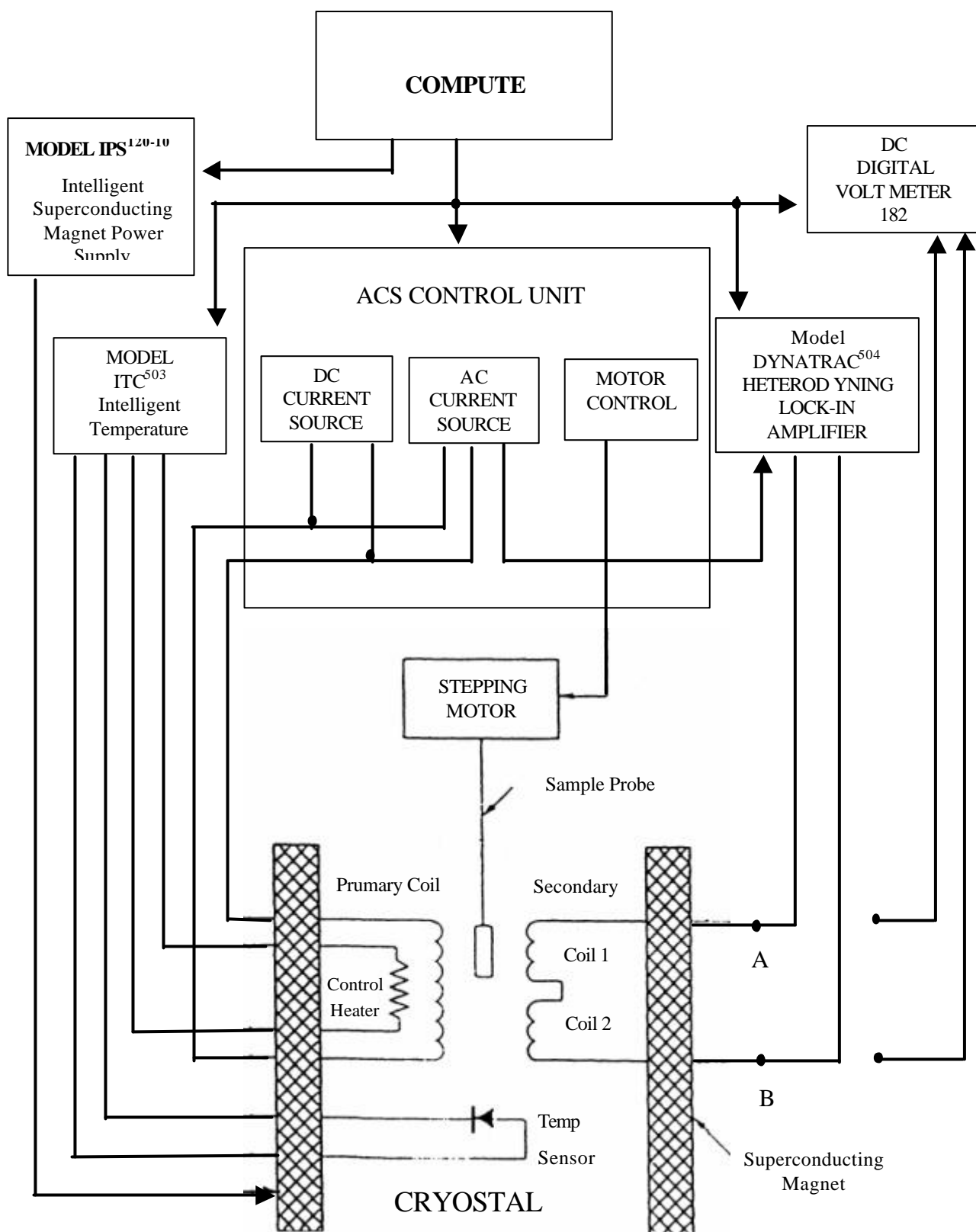


圖 3-10 OXFORD MagLab^{AC} 2000 之測量儀器及樣品量測示意圖

第四章 實驗結果與討論

本研究中奈米微粒結構製作的採高溫迴流技術，先以熱解法將有機金屬錯合物 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 還原成鐵粒子，再以無水 $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ 為緩和的氧化劑，使鐵原子氧化成氧化鐵，並藉界面活性劑的影響以使奈米微粒達到穩定。在實驗過程中分別在樣品初形成鐵微粒及最後形成氧化鐵微粒時，進行取樣量測。

研究期間，實驗先著重於氧化鐵奈米微粒的粒徑控制，進而在製程中加入各種界面活性劑如 TOPO、CTAB、 C_{18}SH 等以期改進氧化鐵奈米微粒的特性。並分別探討氧化鐵微粒未經氧化與經氧化後，磁性性質的變化。隨之在微粒中加入聚乙烯亞氨(PEI)高分子聚合物 (PEI)，亦對其在不同迴流時間下，討論氧化鐵微粒在磁性性質的改變。

4-1 鐵奈米微粒的合成與分析

本實驗初期採用 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Ironpentacarbonyl)作為反應的前驅物，反應時的熱解溫度約為 $260\text{ } (10^{-3}\text{ torr})$ ，參與反應的溶劑沸點範圍介於 $103\text{ } \sim 282\text{ } ^\circ\text{C}$ 之間，熱解後溫度控制在 $295\text{ } \sim 300\text{ } ^\circ\text{C}$ 進行回流。

4-1-1 粒徑控制

在第一部份鐵微粒的化學反應中， $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 在定量的溶劑辛醚(Octyl ether)下，與油酸(oleic acid)進行反應，oleic acid 的主要目的在於使鐵微粒的結構定型，即控制鐵微粒的粒徑大小。經由改變前驅物 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 與 Oleic acid 間的莫爾比(molar ratio)，可以控制所得之氧化鐵微粒的粒徑分佈在 $4\text{ nm} \sim 11\text{ nm}$ 之間，控制粒徑所使用的參數列於表 4-1，實驗結果得知冷卻的方式不管是水浴冷卻或是室溫冷卻對於微粒並不會造成太大的變化，氧化鐵生成後即以穩定的結構存在。

隨著油酸量的增加，會使得氧化鐵奈米微粒的粒徑變大。但若再進一步增加 Oleic acid 的反應量，由於 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 以達到限量試劑的劑量，所以並不會使微粒持續增大。由表 4-1 可以歸納出當 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 與 Oleic acid 的莫爾比為 1 : 1 時，微粒粒徑為 $4.7 \pm 0.9\text{ nm}$ ；當 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 與 Oleic acid 的莫爾比為 1 : 2 時，微粒粒徑為 $6.6 \pm 1.2\text{ nm}$ ； $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 與 Oleic acid

的莫爾比為 1 : 3 時，微粒粒徑為 7.7 ± 1.6 nm。粒徑 11nm ~ 13 nm 的鐵微粒，大致上已經是此種成長方法所得之奈米微粒的粒徑值。

表 4-1 粒徑控制實驗參數表

製程編號	Fe(CO) ₅ ¹	Oleic acid ¹	回流溫度 ²	冷卻方式 ³	微粒粒徑(nm)
	0.2 ml	0.48 ml	293	水浴冷卻	4.7 ± 0.9
	0.2 ml	0.96 ml	295	室溫冷卻	6.6 ± 1.2
	0.2 ml	1.5 ml	300	水浴冷卻	10.7 ± 2.2

註 1：粒徑的控制在於 Fe(CO)₅ 與 Oleic acid 之間的莫爾比

註 2：回流溫度表示 Fe(CO)₅ 和 Oleic acid 熱解回流的溫度，為其共沸點

註 3：冷卻方式在於自然冷卻與水浴冷卻的差異，但對於微粒粒徑影響不大

由實驗的結果觀察得到，如圖 4-1(a)為平均粒徑為 4.7 nm 的 γ -Fe₂O₃ 奈米微粒 TEM 影像，由於微粒粒徑的微小造成結構幾乎快接近非晶態的結構，致使從 TEM 影像中觀察到模糊的微粒結構。經由取樣 119 個可辨識的微粒粒徑，估計微粒粒徑為 4.7 ± 0.9 nm，微粒的粒徑分佈均勻度佳，如圖 4-1(b)。

圖 4-2(a)為平均粒徑為 6.7 nm 的 γ -Fe₂O₃ 奈米微粒 TEM 影像，微粒已有較穩定的結構，可以清楚的分辨微粒的位置。經由取樣 313 個可辨識的微粒粒徑，估計微粒粒徑為 6.7 ± 1.2 nm，微粒的粒徑分佈均勻度佳，如圖 4-2(b)。

圖 4-3(a)為平均粒徑為 10.7 nm 的 γ -Fe₂O₃ 奈米微粒 TEM 影像，微粒具有更穩定的結構，可以清楚的分辨微粒的位置，但微粒粒徑分佈的均勻性稍差。經由取樣 246 個可辨識的微粒粒徑，估計微粒粒徑為 10.7 ± 2.1 nm，如圖 4-3(b)。

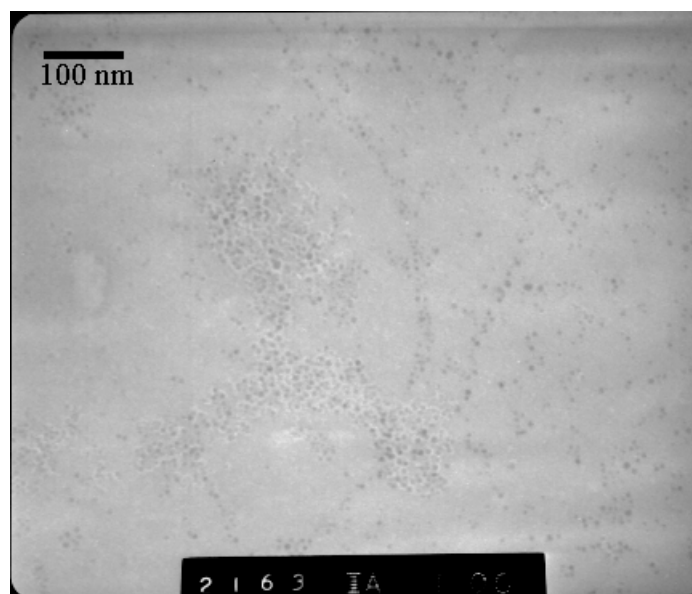


圖 4-1(a) 製程 所得的 γ -Fe₂O₃ 奈米微粒 TEM 影像圖

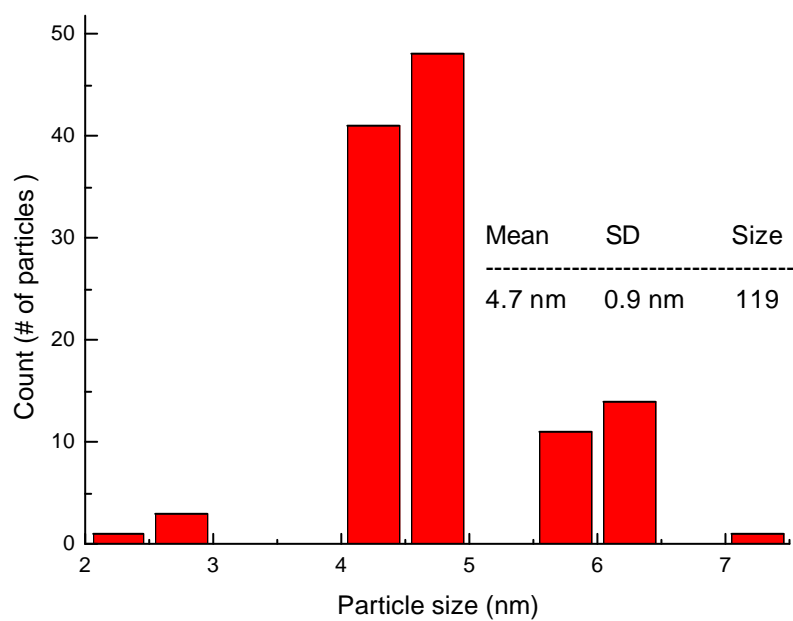


圖 4-1(b) 製程 所得的 γ -Fe₂O₃ 奈米微粒粒徑分佈圖

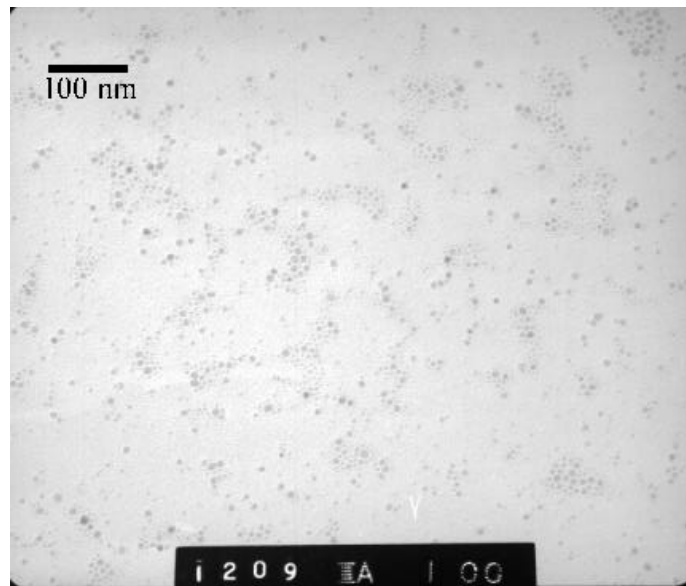


圖 4-2(a) 製程 所得的 γ -Fe₂O₃ 奈米微粒 TEM 影像圖

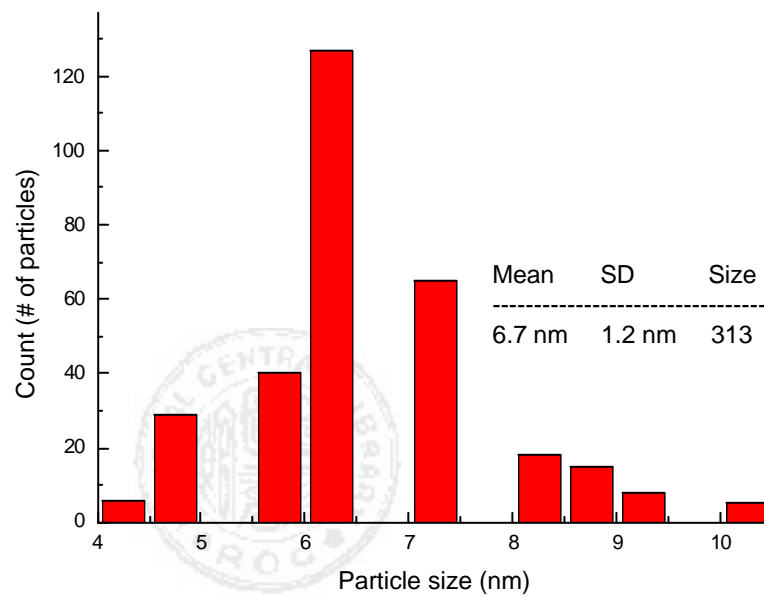


圖 4-2(b) 製程 所得的 γ -Fe₂O₃ 奈米微粒粒徑分佈圖

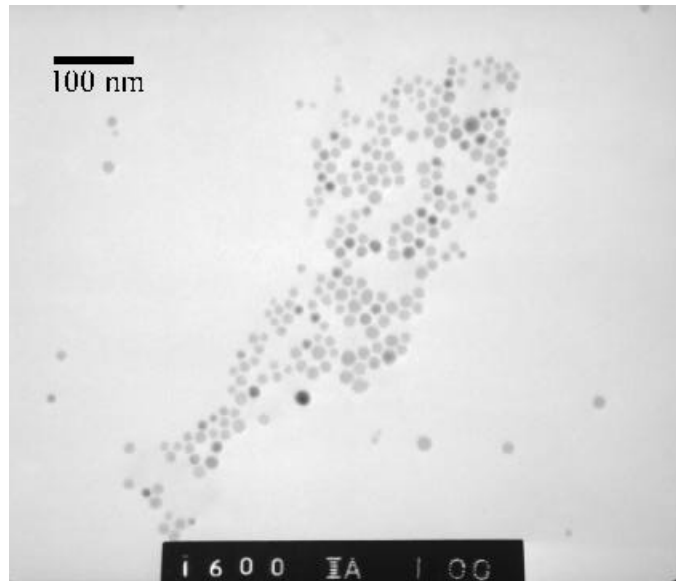


圖 4-3(a) 製程 所得的 γ -Fe₂O₃ 奈米微粒 TEM 影像圖

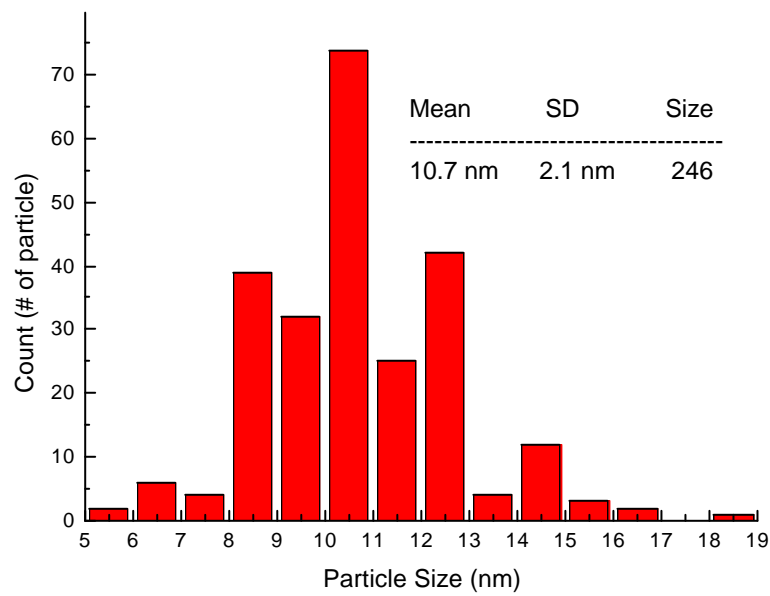


圖 4-3(b) 製程 所得的 γ -Fe₂O₃ 奈米微粒粒徑分佈圖

4-1-2 結構檢測

對不同粒徑的微粒進行 XRD 的結構和粒徑估算檢測，其檢測結果如圖 4-5 所示，根據 Scherrer's Formula (4.1 式)，XRD 繞射圖量得繞射峰半高寬(FWHM) B 及繞射峰的 $2\theta_B$ (圖 4-4)，即可計算出粒子的平均粒徑，粒徑的大小(d)與繞射峰的半高寬(B)成反比關係。

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \dots\dots\dots (4.1)$$

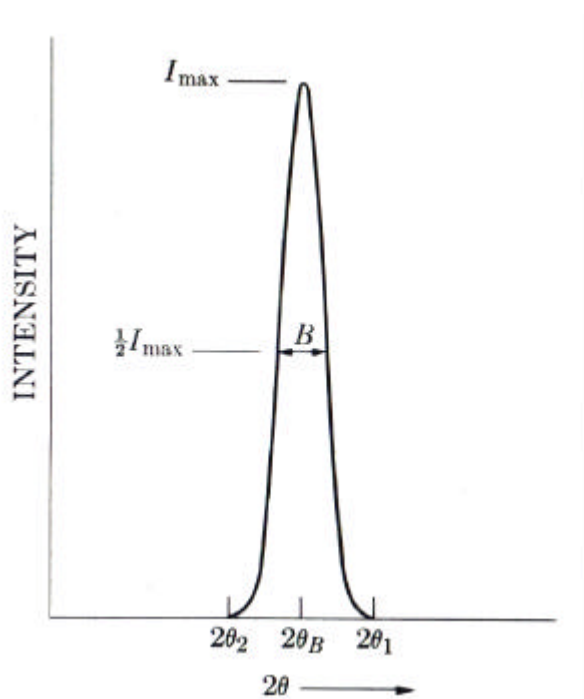


圖 4-4 反射光強度與 2θ 關係圖

由圖 4-5 XRD 繞射圖中繞射峰的 2θ 角度位置與 γ -Fe₂O₃ 的理論峰值(ICSD)比較，可確認圖中含有(220)、(311)、(400)、(511)、(440)等晶面指數都符合理論峰值，因此可以確定所得奈米粒為 γ -Fe₂O₃，但強度與理論強度相比較，略顯偏低，研判為樣品在抽乾的步驟中，由於微粒團聚，造成在團聚內的溶劑無法完全抽乾或揮發所致，導致樣品在 XRD 量測時，仍有少量容易揮發，造成樣品的不穩定。所以峰值強度有偏低的現象。

由圖 4-5 由上而下隨著粒徑由 4 nm 增加 11 nm 時，從 35.597 度(311)峰值的半高寬

與粒徑比較，確實可以驗證隨著粒徑增加半高寬的的寬度有變窄的的趨勢，但因粒徑的大小僅 3 nm - 4 nm 的差異且平均粒徑亦有標準差的存在，所以繞射峰之半高寬隨著奈米粒徑之大小變化幅度並不明顯。

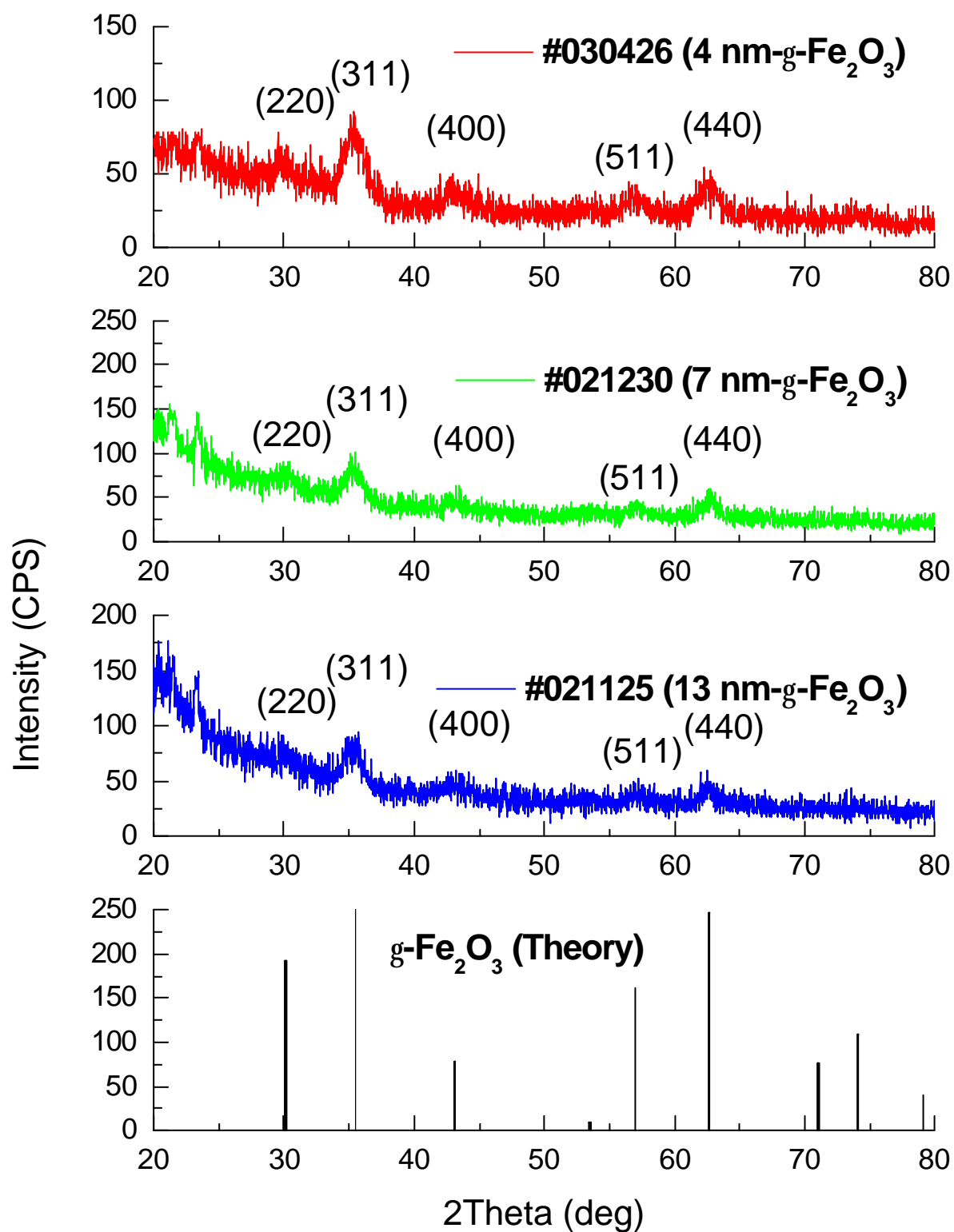


圖 4-5 XRD 繞射在不同粒徑(4 nm, 7nm, 13nm)下的奈米結構圖

4-1-3 磁性分析

氧化鐵在不同粒徑大小下，不管是在室溫亦或低溫均會有所差異，首先針對 4 nm 氧化鐵微粒，圖 4-6 在 $T = 305\text{K}$ 與 $T = 2\text{K}$ 下的磁性分析，4 nm 氧化鐵微粒在室溫下飽和磁化量 M_s 為 8.21 emu/g ；低溫下由於熱擾動對於磁矩影響較小，所以在低溫時，具有矯頑磁力(H_c) 480.17 Oe ，飽和磁化量 M_s 為 11.51 emu/g 。7 nm 與 11 nm 氧化鐵微粒，圖 4-7、圖 4-8，7 nm 氧化鐵微粒在室溫下飽和磁化量 M_s 為 4.22 emu/g ；在低溫時，矯頑磁力(H_c) 520.21 Oe ，飽和磁化量 M_s 為 5.42 emu/g 。11 nm 氧化鐵微粒在室溫下飽和磁化量 M_s 為 3.62 emu/g ；在低溫時，矯頑磁力(H_c)為 475.25 Oe ，飽和磁化量 M_s 為 4.83 emu/g 。不同粒徑在室溫與低溫下，各項磁性量測數值如表 4-2 所示。

綜觀粒徑的大小與磁性的分析，因隨著粒徑增大，微粒單位體積的磁化量變小而導致微粒整體飽和磁化量(M_s)有下降的現象。微粒在 $T = 305\text{K}$ 下呈現順磁特性(圖 4-9)；在低溫 $T = 2\text{K}$ 下，氧化鐵微粒的飽和磁化量(M_s)亦隨著粒徑增大而有下降的趨勢，且有矯頑磁力的產生，呈現陶鐵磁性(圖 4-10)。

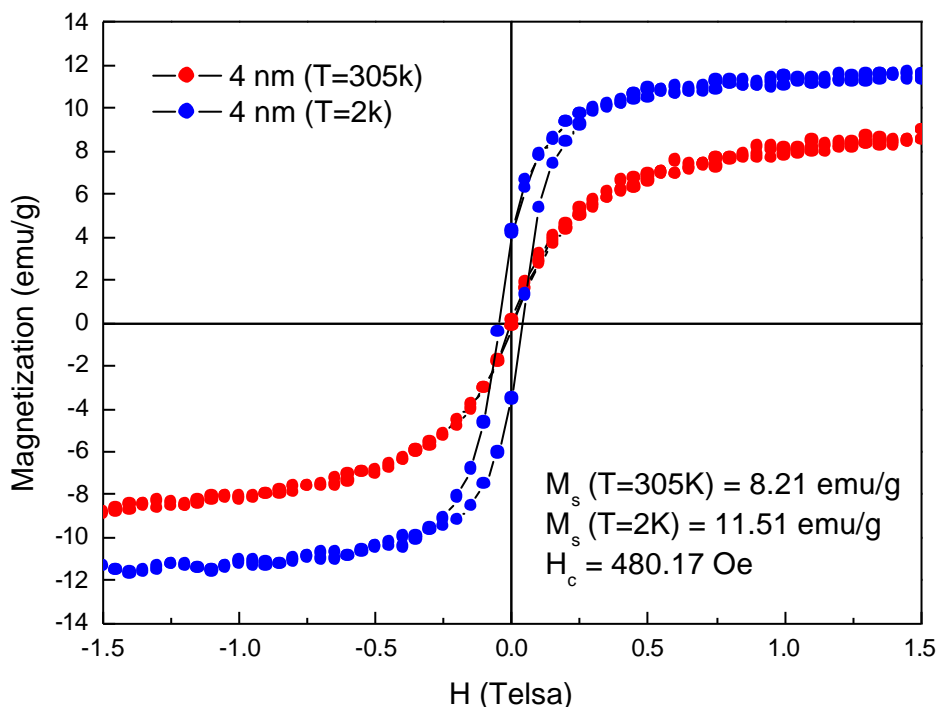
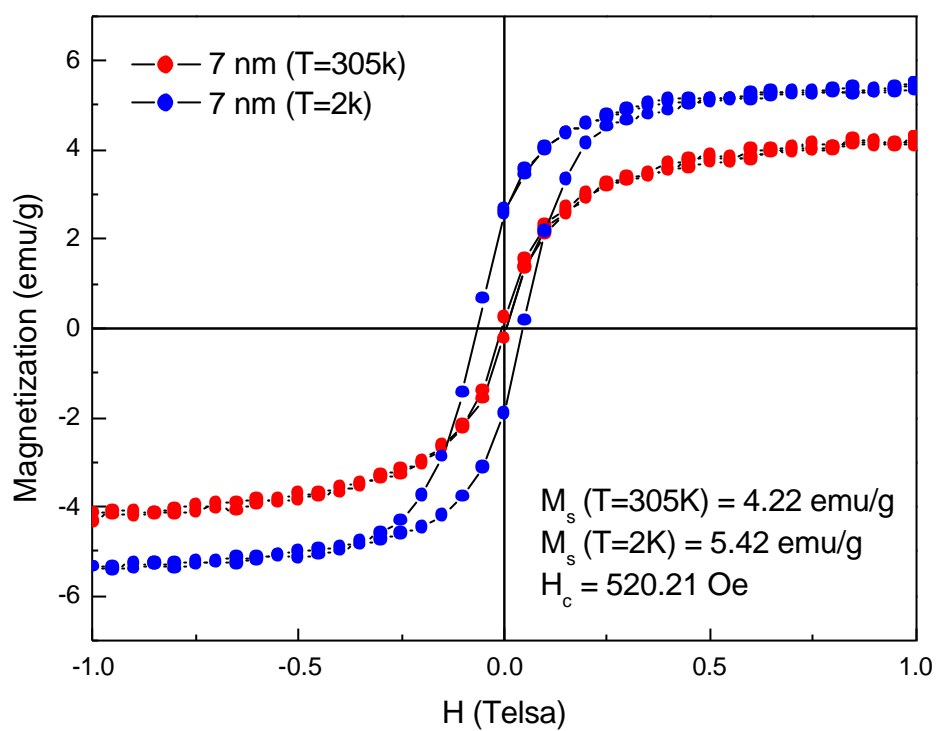


圖 4-6 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒(4 nm)在室溫($T = 305\text{K}$)與低溫($T = 2\text{K}$)的磁滯曲線圖



圖

4-7

γ-Fe₂O₃ 微粒(7 nm)在室溫(T = 305K)與低溫(T = 2K)的磁滯曲線圖

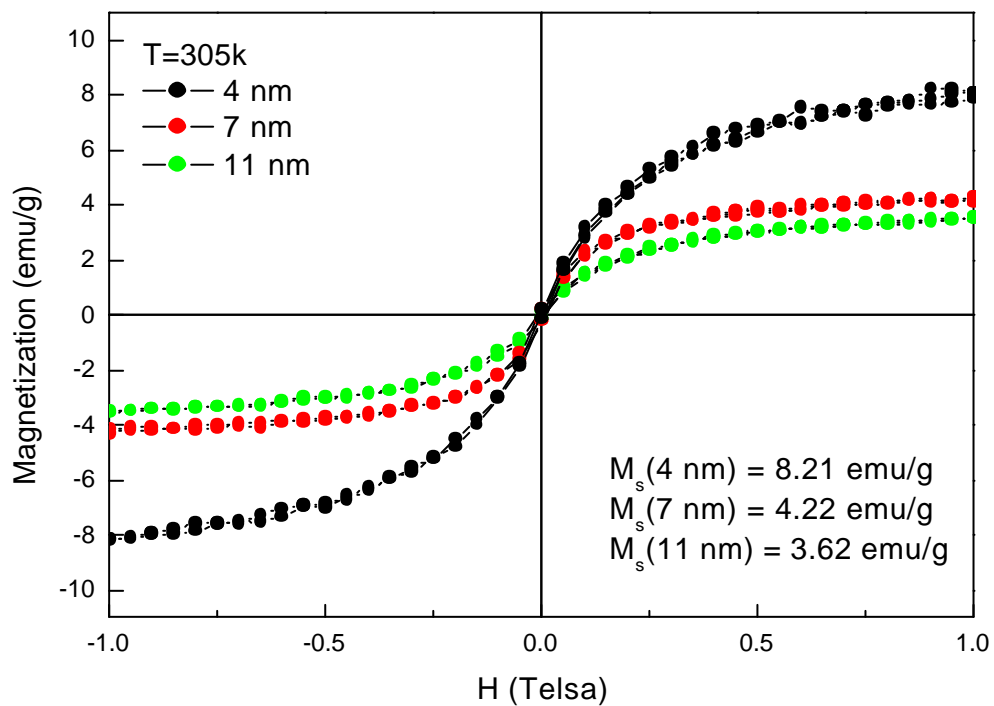
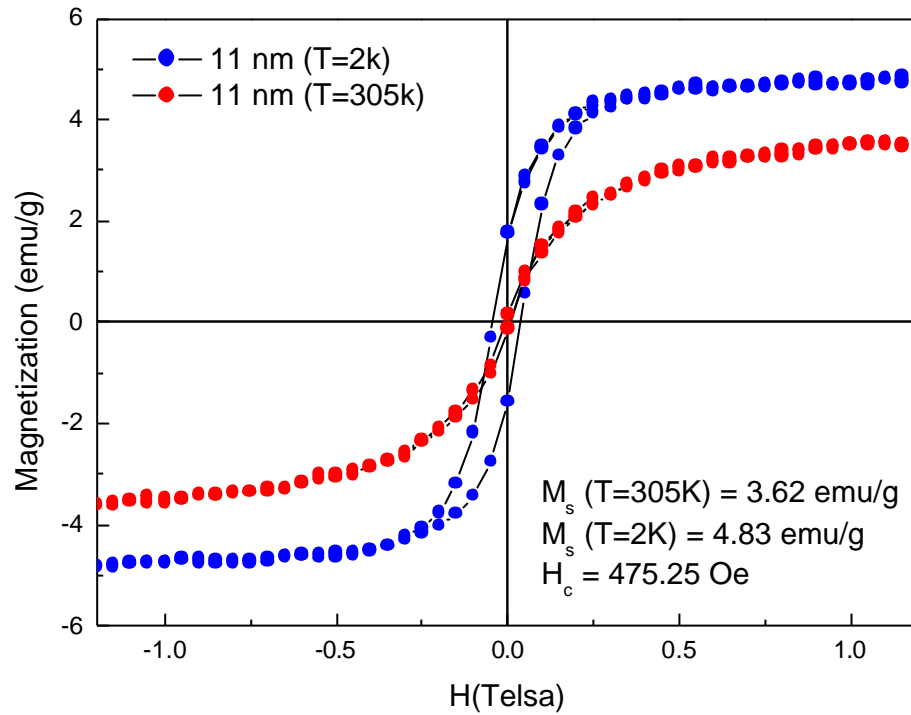


圖 4-8 γ - Fe_2O_3 微粒(11 nm)在室溫($T = 305\text{K}$) 與低溫($T = 2\text{K}$)的磁滯曲線圖

圖 4-9 γ - Fe_2O_3 微粒在室溫($T = 305\text{K}$)隨粒徑增加與飽和磁化量(M_s)關係圖

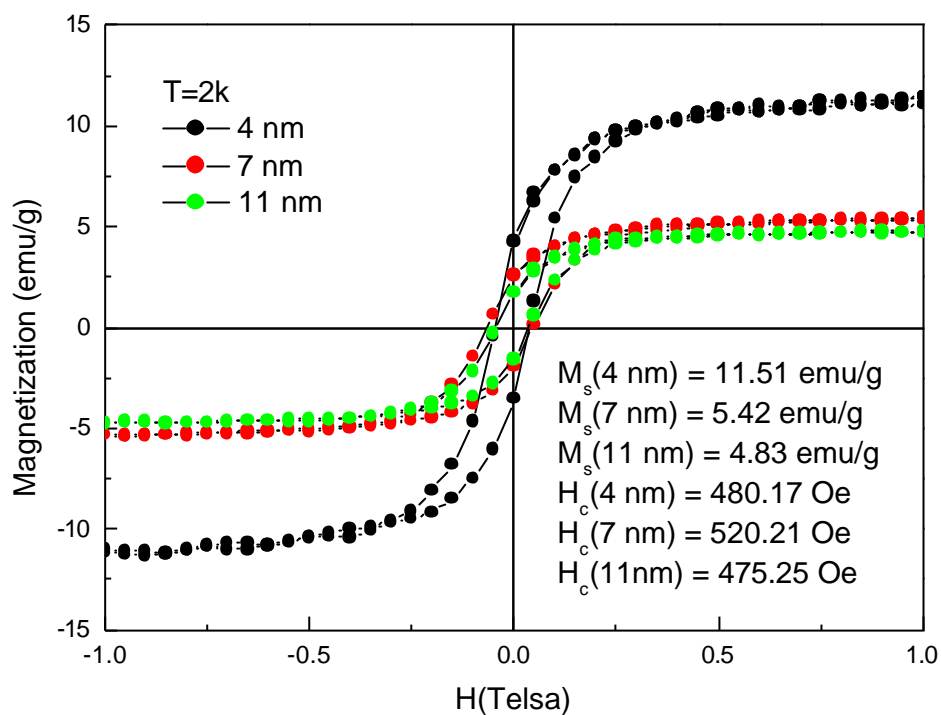


圖 4-10 γ -Fe₂O₃ 微粒在室溫(T = 2K)隨粒徑增加與飽和磁化量(M_s)關係圖

表 4-2 隨粒徑變化，飽和磁矩(M_s)與矯頑磁力(H_c)在室溫與低溫環境下的比較表

微粒粒徑(nm)	M_s	H_c	M_s	H_c
	(T = 305K)	(T = 305K)	(T = 2K)	(T = 2K)
4.7 ± 0.9	8.21 (emu/g)	0.17 (Oe)	11.51 (emu/g)	480.17 (Oe)
6.6 ± 1.2	4.22 (emu/g)	0.25 (Oe)	5.42 (emu/g)	520.21 (Oe)
10.7 ± 2.1	3.62 (emu/g)	0.36 (Oe)	4.83 (emu/g)	475.25 (Oe)

4-2 界面活性劑對奈米微粒的影響分析

實驗初期，氧化鐵奈米微粒經 TEM 影像觀測，發現微粒形貌並非均勻分佈且有不規則的聚集現象，聚集物的內部為細微小粒子所組成，我們試圖加入更多的溶劑(Hexane)分散微粒，並以超音波震盪器震盪，但分散效果未如預期。初步推斷，由於微粒在外加磁鐵下會被吸引而具磁性，然而此現象應為奈米粒子聚集的原因。另一推斷為奈米微粒本身粒徑分佈不均，微粒外圍型態不一、微粒邊緣有毛茸現象，導致微粒彼此依附，亦為聚集的原因之一。

隨之，實驗加入不同的界面活性劑，目的為改善粒聚集現象，並藉由界面活性劑加以控制粒徑與形貌。實驗採前驅物與界面活性劑的重量莫爾比 1 : 1 的比例加入 TOPO、CTAB、C₁₈SH 等界面活性劑反應。

4-2-1 結構檢測

奈米氧化鐵微粒加入界面活性劑 TOPO 後，TEM 影像如圖 4-11(a)所示，微粒能清楚的區隔開來，大部分區域的微粒不再有團聚在一起的現象。但微粒的粒徑大小不一導致整體微粒並未均勻分佈開來。經 XRD 結構分析如圖 4-11(b)，與理論相符的峰值均明顯的反映在強度上，可以確定其結構較為完整穩定。

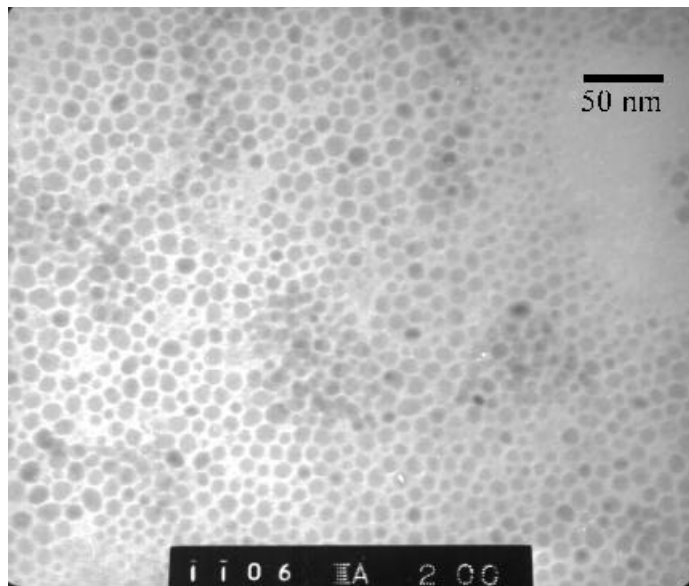


圖 4-11(a) 加入 TOPO 後，奈米微粒 TEM 影像

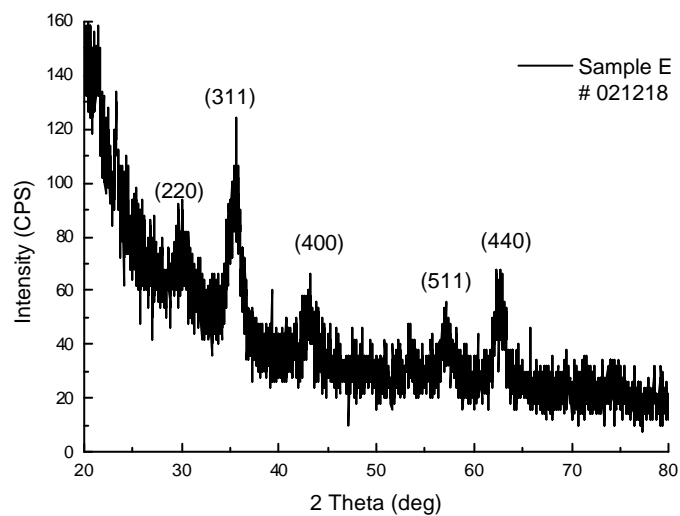


圖 4-11(b) 加入 TOPO 後，奈米微粒以 XRD 掃描結構圖

奈米氧化鐵微粒加入界面活性劑 CTAB 後，TEM 影像如圖 4-12(a)所示，微粒粒徑分佈較為均勻，除部分微粒分散外，亦有微粒形成一簇一簇的區域性聚集。經 XRD 結構分析如圖 4-12(b)，與理論峰值相比，樣品的晶面指數均與理論相符，可以確定其為氧化鐵奈米微粒。

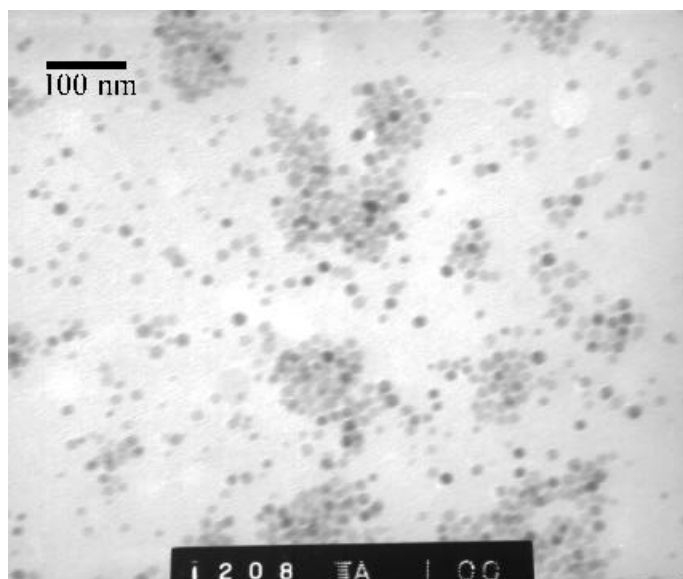


圖 4-12(a) 加入 CTAB 後，奈米微粒 TEM 影像

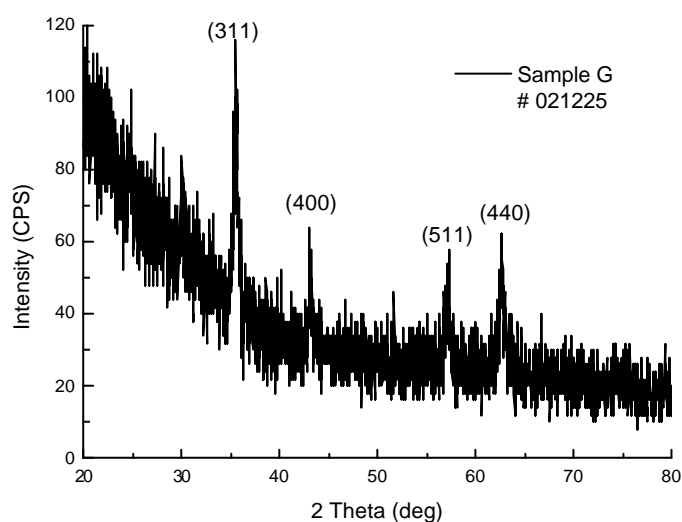


圖 4-12(b) 加入 CTAB 後，奈米微粒以 XRD 掃描結構圖

$C_{18}SH$ 是一種長碳鍊的硫醇，加入的原因主要是因 $C_{18}SH$ 的氫容易解離使得硫能跟鐵鍵結在一起。所以奈米氧化鐵微粒加入界面活性劑(CTAB + $C_{18}SH$)後，TEM 影像如圖 4-13(a)所示，由於鍵結的關係似乎讓鐵與界面活行劑的鍵結關係更緊密，從影像中可以看到，微粒幾乎全部因界面活性劑的關係而團簇在一起，僅少數分散在外。在影像的其他部分，甚至觀察到心茫狀的影像，不過再對樣品做數次純化工作後，TEM 影

像仍是微粒形貌。以 XRD 結構分析如圖 4-13(b)，仍為與理論峰值相符的單相氧化鐵微粒結構。

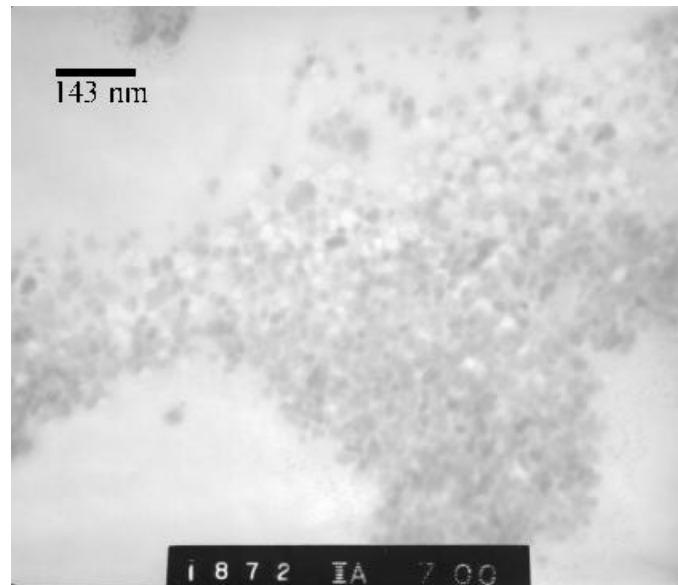


圖 4-13(a) 加入 CTAB+C₁₈SH 後，奈米微粒 TEM 影像

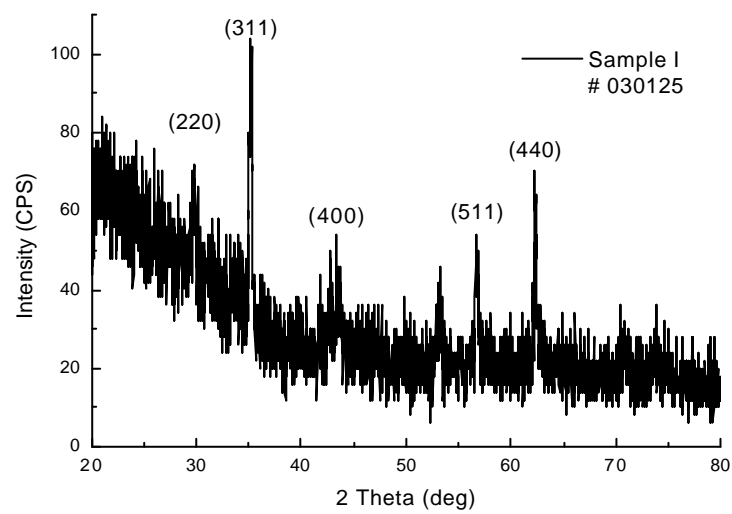


圖 4-13(b) 加入 CTAB+C₁₈SH 奈米微粒後，奈米微粒以 XRD 掃描結構圖

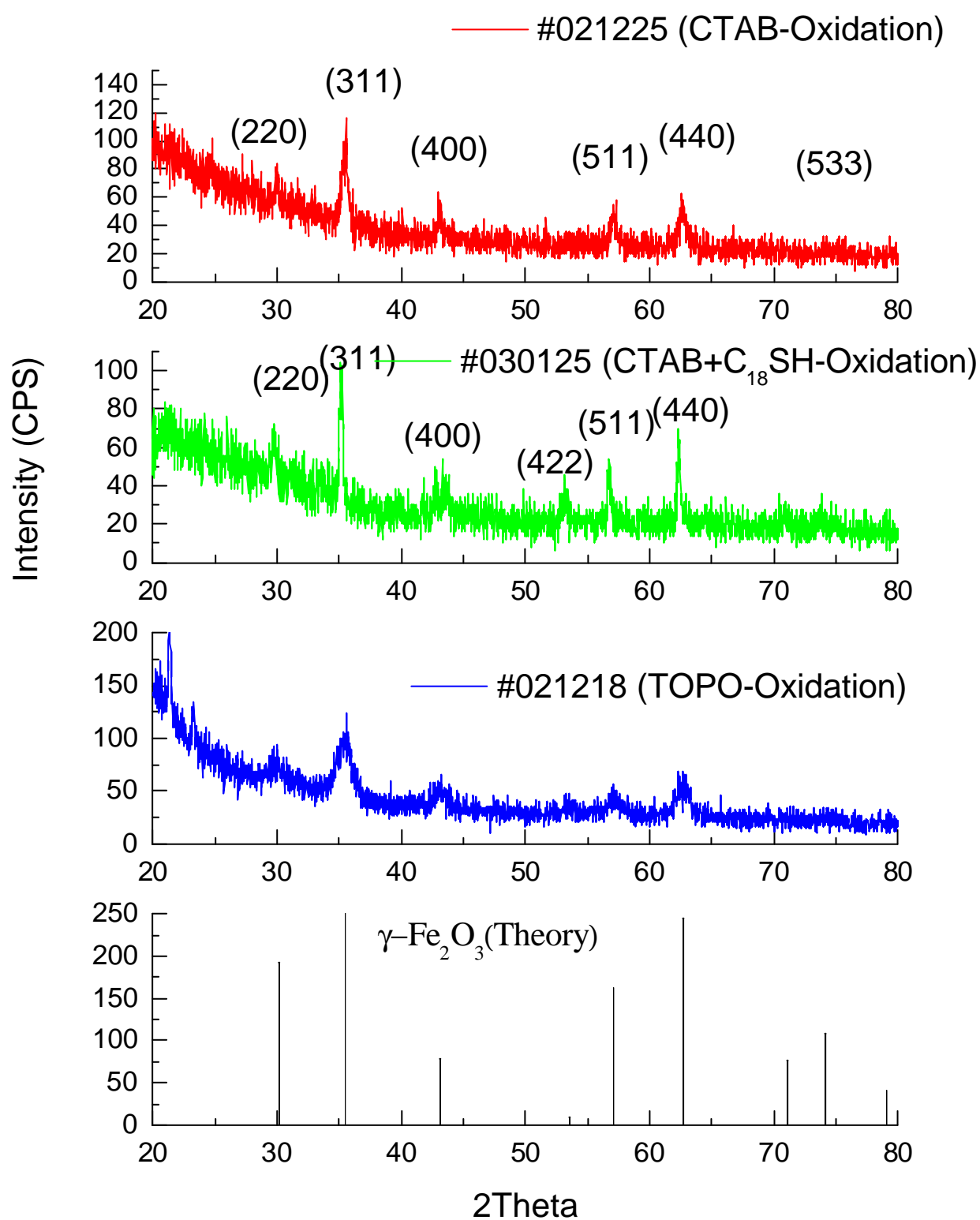


圖 4-14 XRD 繞射在添加不同界面活性劑後的奈米結構圖

4-2-2 磁性分析

添加 TOPO 的氧化鐵微粒，如圖 4-15 在 $T = 305\text{K}$ 與 $T = 2\text{K}$ 下的磁性分析，氧化鐵微粒在室溫下飽和磁化量 M_s 為 10.12 emu/g ；低溫下由於熱擾動對於磁矩影響較小，所以在低溫時，具有矯頑磁力(H_c) 550.13 Oe ，飽和磁化量 M_s 為 9.07 emu/g 。

添加 CTAB 的氧化鐵微粒，如圖 4-16 在 $T = 305\text{K}$ 與 $T = 2\text{K}$ 下的磁性分析，氧化鐵微粒在室溫下飽和磁化量 M_s 為 17.12 emu/g ；低溫下由於熱擾動對於磁矩影響較小，所以在低溫時，具有矯頑磁力(H_c) 200.17 Oe ，飽和磁化量 M_s 為 19.03 emu/g 。

添加 CTAB+ C_{18}SH 的氧化鐵微粒，如圖 4-17 在 $T = 305\text{K}$ 與 $T = 2\text{K}$ 下的磁性分析，氧化鐵微粒在室溫下飽和磁化量 M_s 為 10.61 emu/g ；低溫下由於熱擾動對於磁矩影響較小，所以在低溫時，具有矯頑磁力(H_c) 500.11 Oe ，飽和磁化量 M_s 為 11.93 emu/g 。

添加界面活性劑後的氧化鐵奈米微粒，在室溫與低溫下的飽和磁化量(M_s)均較無添加界面活性劑時高，如圖 4-18, 4-19，且由於磁性的貢獻來自於鐵離子本身，顯然界面活性劑的加入對於微粒排列的形式造成了影響，但實質上也增加了微粒在單位體積內的飽和磁化量，所以飽和磁化量提升。受限於界面活性劑的作用及低溫下熱擾動不是那麼劇烈的影響，添加界面活性劑的奈米微粒具有較高的矯頑磁力如圖 4-22。

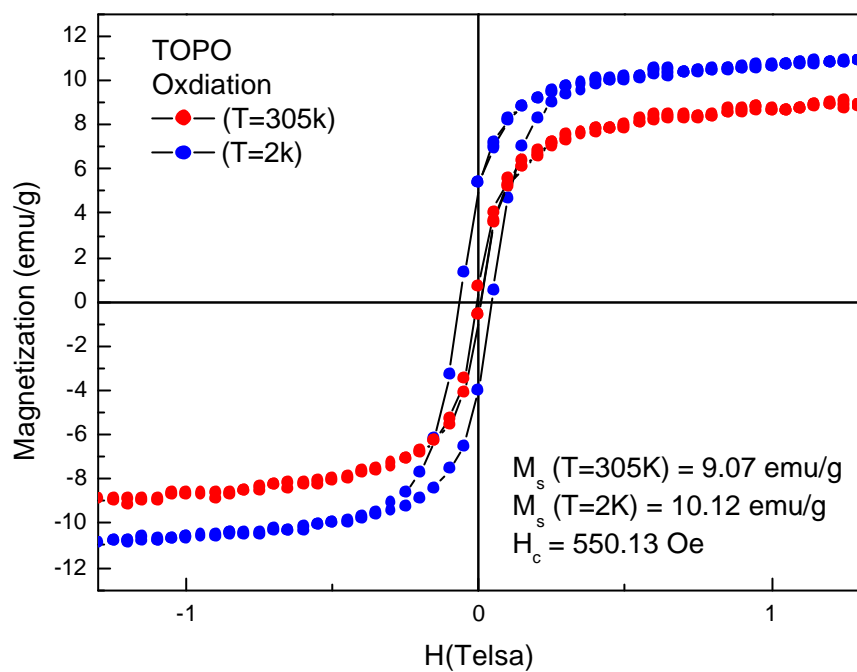


圖 4-15 加入 TOPO 後，在低溫與室溫的磁滯曲線

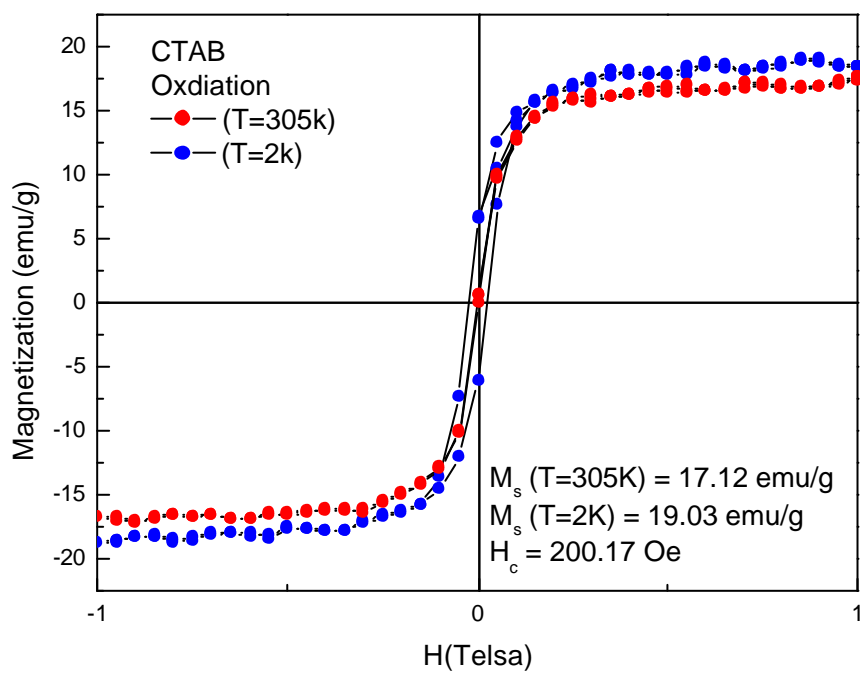


圖 4-16 加入 CTAB 後，在低溫與室溫的磁滯曲線

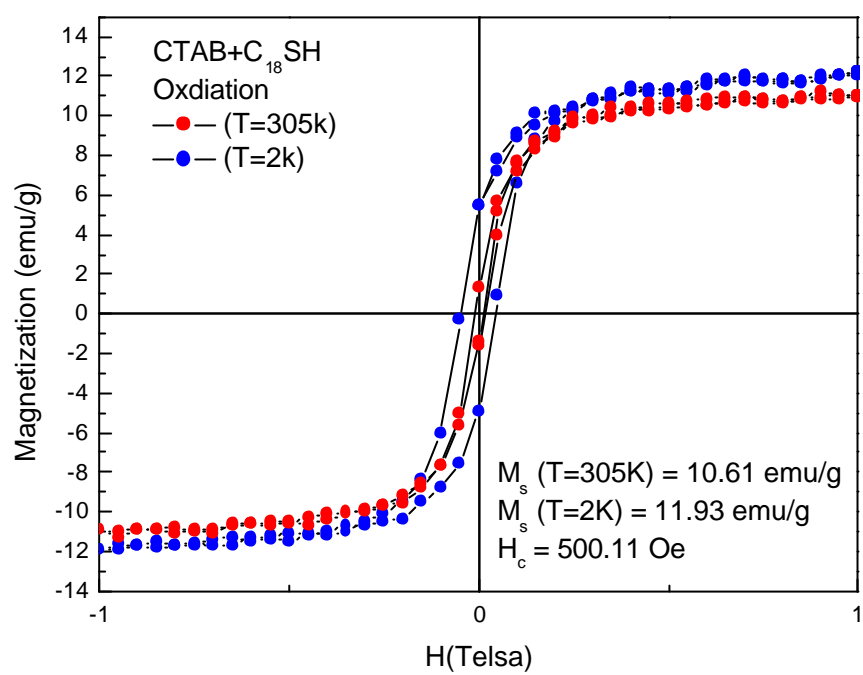


圖 4-17 加入 CTAB+C₁₈SH 後，在低溫與室溫的磁滯曲線

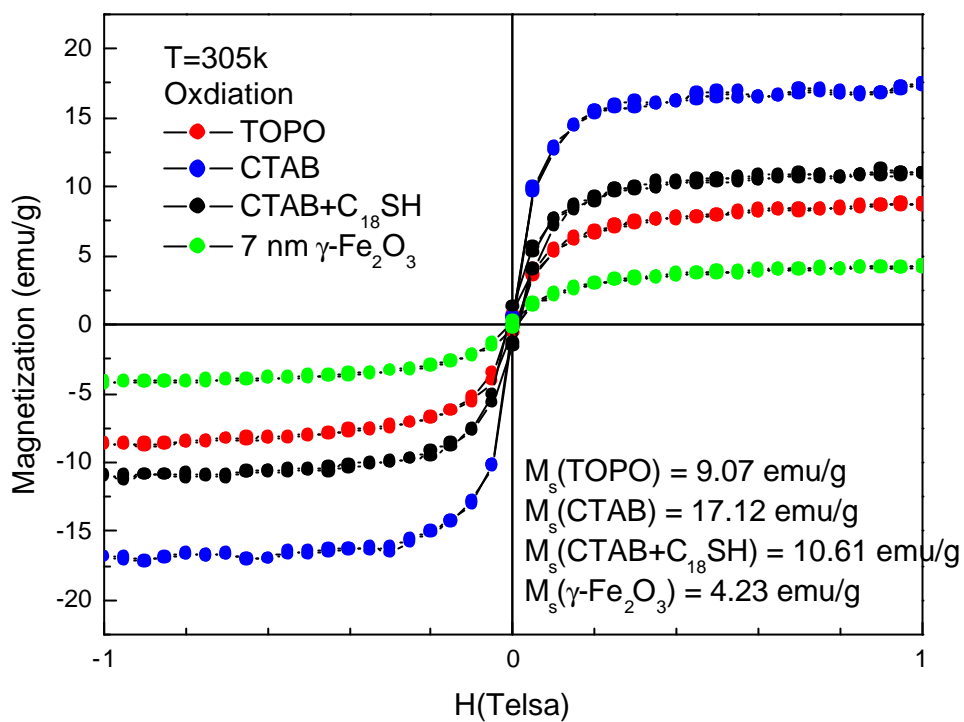


圖 4-18 室溫下，添加界面活性劑對微粒磁滯現象比較圖

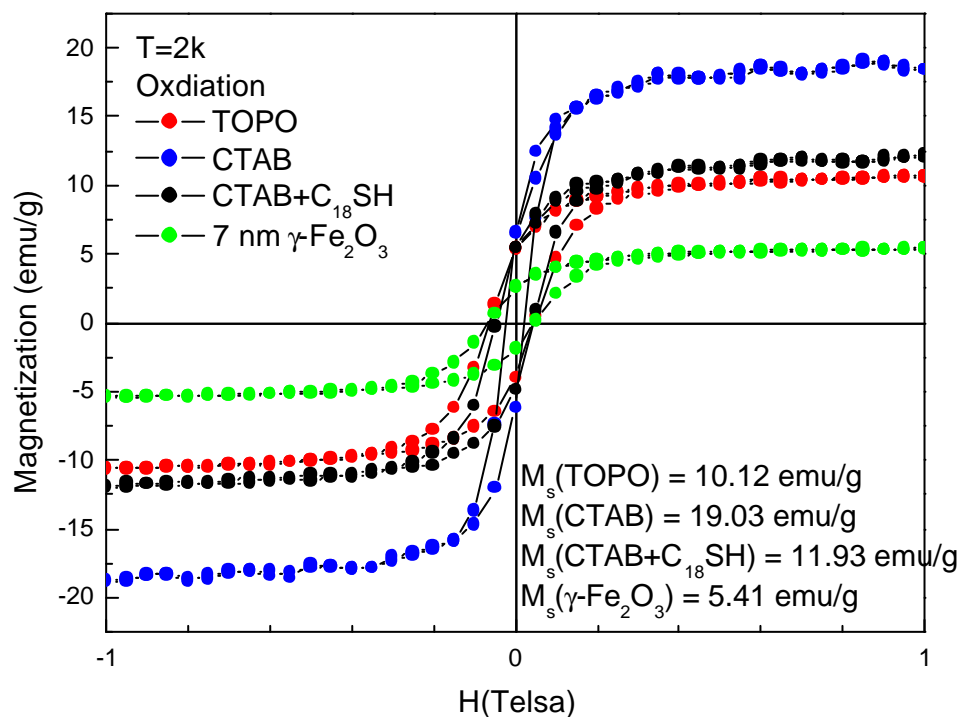


圖 4-19 低溫下，添加界面活性劑對微粒磁滯現象比較圖

根據表 4-3 的微粒的飽和磁化量變化情形與表 4-4 做比較，加入與油酸莫爾比為 1 : 1 的界面活性劑後，其在室溫與低溫的飽和磁化量均有所提升， γ -Fe₂O₃ 奈米微粒的飽和磁化量在室溫與低溫下分別為 4.22 emu/g、5.42 emu/g，加入界面活性劑後，粒徑有變大的趨勢，但加入界面活性劑的微粒並不因微粒粒徑的變化對飽和磁化量而有線性關係。如表 4-4 所示，加入 CTAB 的 γ -Fe₂O₃ 奈米微粒其飽和磁化量在室溫與低溫下增加近 3 倍之多，粒徑亦由 6.6 ± 1.2 nm 增加為 11.7 ± 2.0 nm。所以可以經由加入界面活性劑，可以突破原始 γ -Fe₂O₃ 奈米微粒的粒徑極限。

表 4-3 添加界面活性劑，飽和磁化量與矯頑磁力變化表

界面活性劑	M_s (T = 305K)	M_s (T = 2K)	H_c (T = 2K)
TOPO	9.07 emu/g	10.12 emu/g	550.13 Oe
CTAB	17.12 emu/g	19.03 emu/g	200.17 Oe
CTAB + C ₁₈ SH	10.61 emu/g	11.93 emu/g	500.11 Oe

表 4-4 添加界面活性劑與 γ -Fe₂O₃ 微粒飽和磁化量提升比較表

	M_s (T = 305K)	M_s (T = 2K)	Size(nm) ¹
TOPO	1.1 倍	0.9 倍	7.4 ± 1.5
CTAB	3.1 倍	2.5 倍	11.7 ± 2.0
CTAB+C ₁₈ SH	1.5 倍	1.2 倍	4.9 ± 1.2

註 1：原始 γ -Fe₂O₃ 微粒粒徑為 (6.6 ± 1.2) nm

4-3 高分子聚合物(PEI)對奈米微粒的影響分析

實驗後期的目標為加入高分子聚合物 PEI 包覆奈米氧化鐵微粒，進而運用於生醫檢測、藥物傳輸等，選用氧化鐵的原因在於其奈米微粒在室溫下，呈現順磁特性，若應用於活體實驗，在外加磁場下，將可以控制微粒的走向；反之，磁場消失後，並不會因微粒本身的殘餘磁場造成聚集，進而囤積於活體內。但因氧化鐵微粒為金屬氧化物，長久使用多少對活體會受影響，包覆高分子聚合物 PEI 目的即為隔絕氧化鐵微粒的金屬性質外露，而又不失其具有傳輸的特性。

4-3-1 回流與結構變化

實驗對於回流時間控制在一小時與四小時，原因在於此兩種回流時間的差異造成微粒從 TEM 影像上得到不同形貌。圖 4-20 為加入 PEI 後，經回流一小時的 TEM 影像，觀察到不同於之前圓形微粒形貌，而呈現銳利的三角形、四方形等形貌，但若持續回流達 4 小時後，微粒又完全長成圓形。

當固定回流時間一小時，增加一倍 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的反應量，經 TEM 影像，圖 4-21 觀察，仍為圓形微粒形貌。

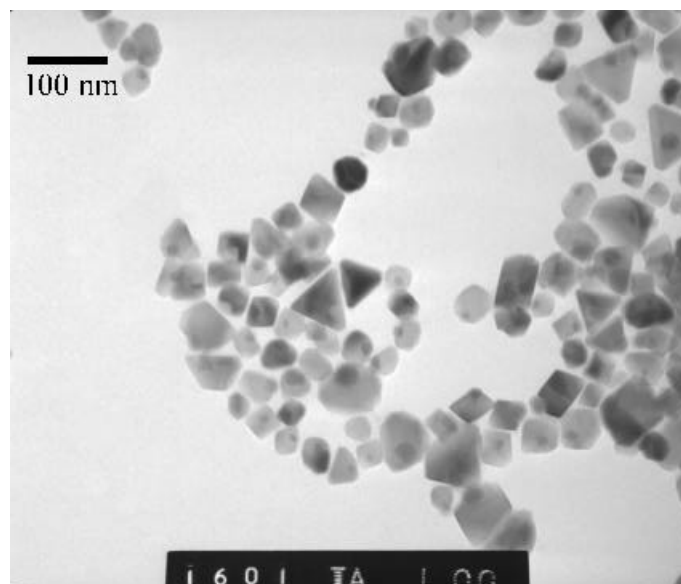


圖 4-20 添加 PEI 後，經回流一小時的奈米微粒 TEM 影像

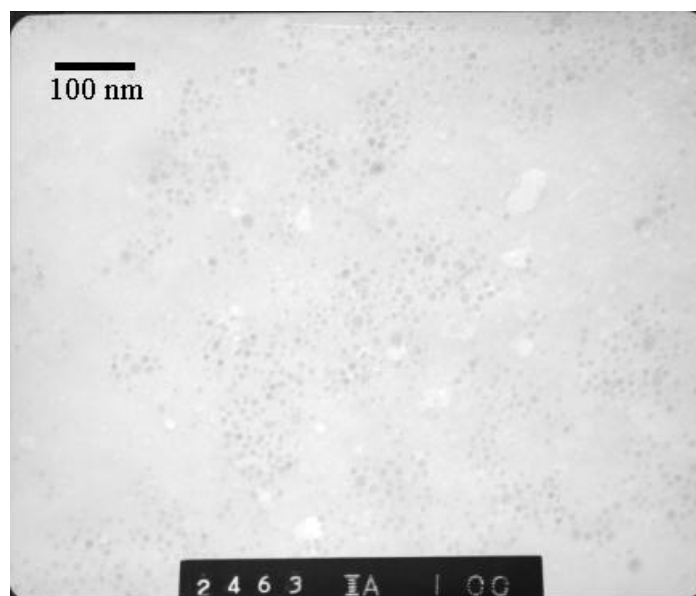


圖 4-21 添加 PEI 後，經回流四小時的奈米微粒 TEM 影像

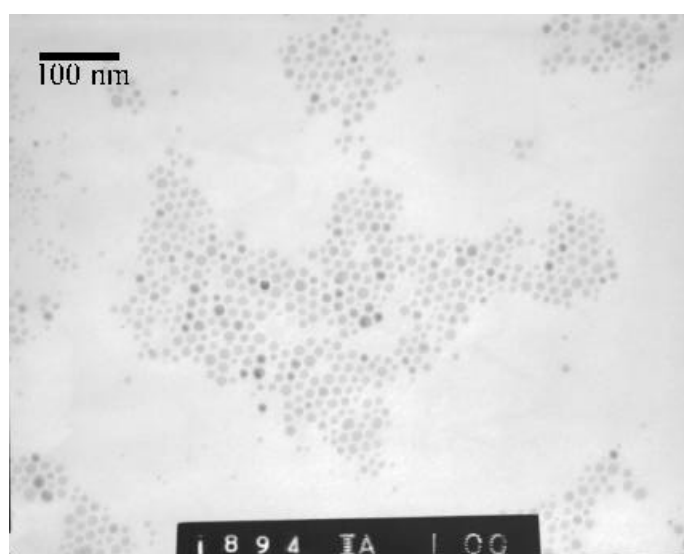


圖 4-22 添加 2 倍 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 後，經回流一小時的奈米微粒 TEM 影像

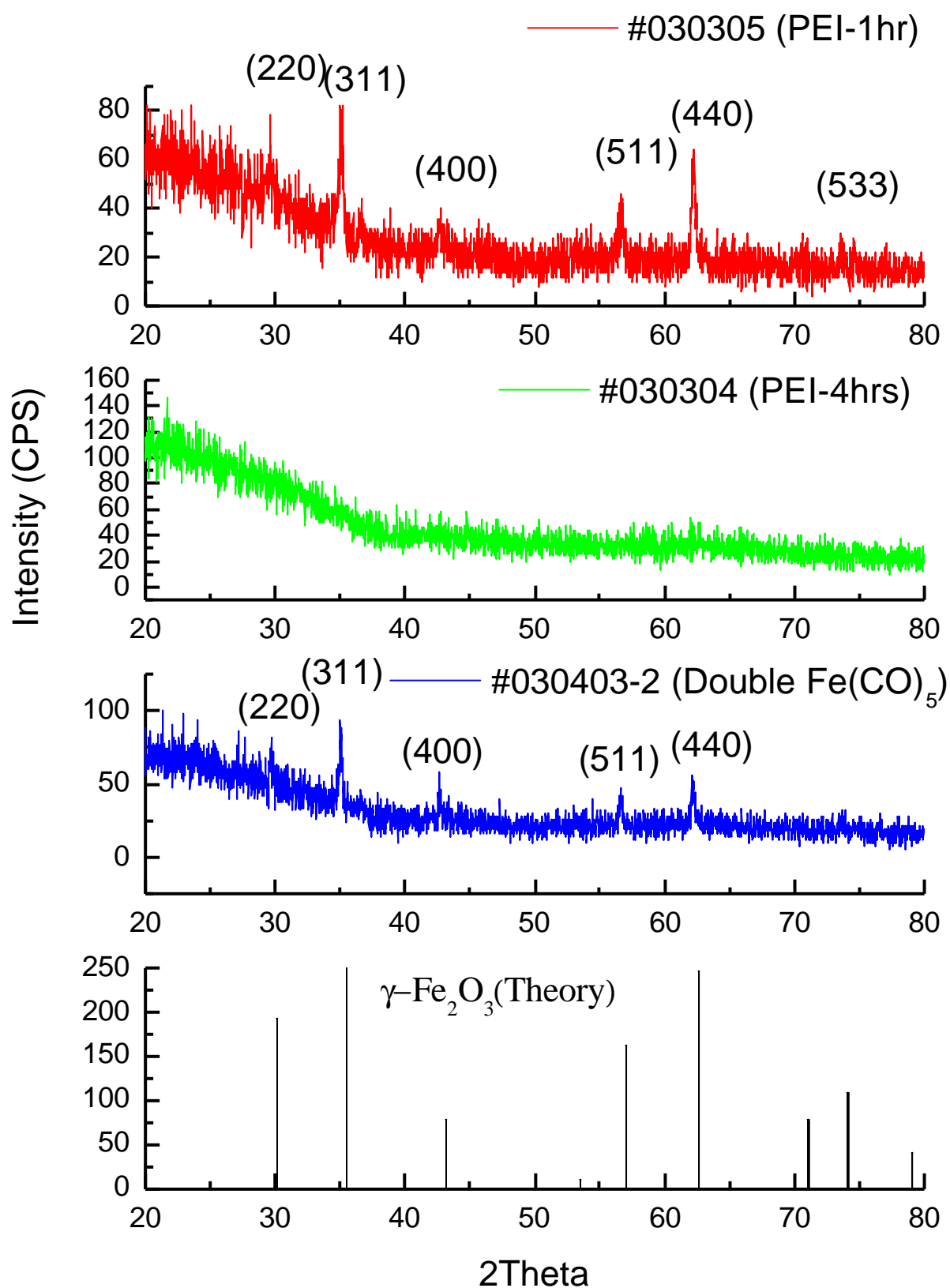


圖 4-23 XRD 繞射在添加 PEI 後，回流 1 小時、4 小時及 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 增量的奈米結構圖

4-3-2 磁性分析

由圖 4-23 的 XRD 分析圖，添加 PEI 後，經回流一小時與加入二倍的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ，迴流一小時其結構與 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 理論晶面指數相符合。唯獨添加 PEI 回流四小時，其 XRD 結構為非晶態的結構，推測為微粒的粒徑由大經持續回流而變小，導致其形成非晶態結構。

在磁滯行為方面，圖 4-24 得知，添加 PEI 回流一小時的微粒，其 M_s 為 23.31 emu/g；添加 PEI 回流四小時的微粒，其 M_s 為 1.75 emu/g；添加兩倍的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 其 M_s 為 15.42 emu/g，從 TEM 影像圖 4-22 中觀察，並未生成較大的微粒，反而與回流四小時的微粒粒徑相近。然而回流一小時的微粒其飽和磁化之所以大於回流四小時的原因在於圖 4-20 與圖 4-21 的微粒差異，雖然飽和磁化量 M_s 與粒徑大小無關，但圖 4-20 的影像與圖 4-21 相比，晶粒呈現較穩定的晶粒結構，故回流一小時的微粒其飽和磁化量理應大於回流四小時的微粒。

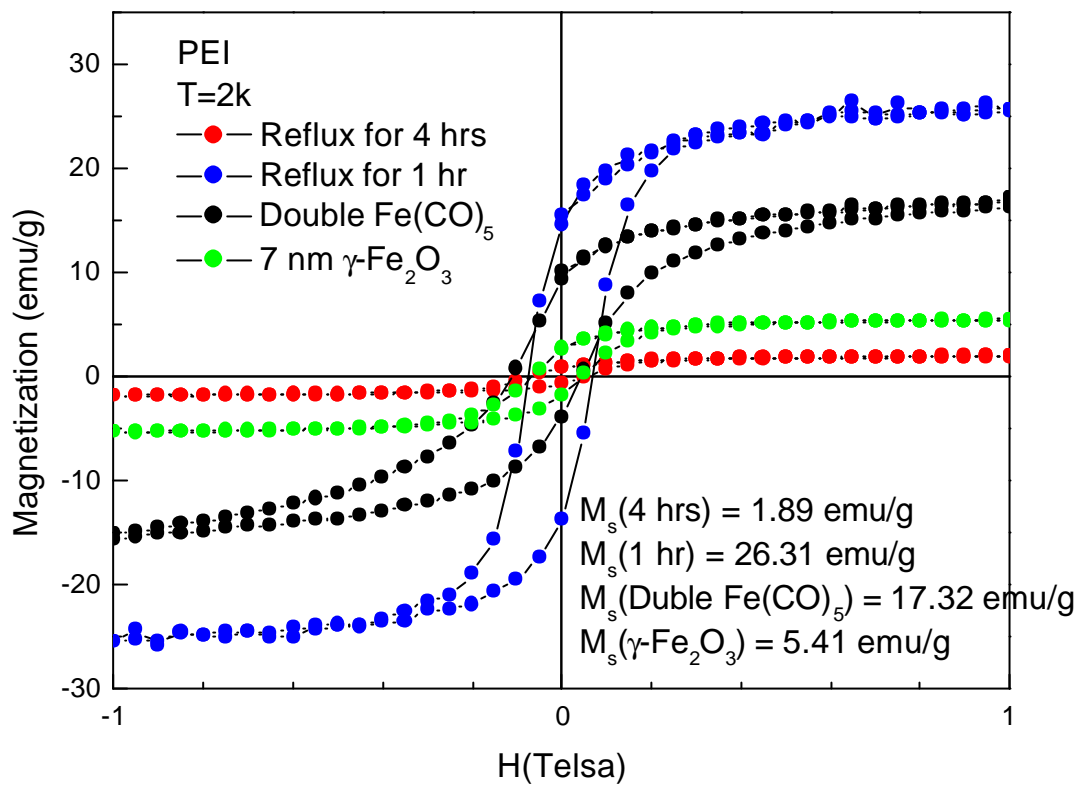


圖 4-24 室溫下，PEI 在不同回流時間的磁滯曲線圖

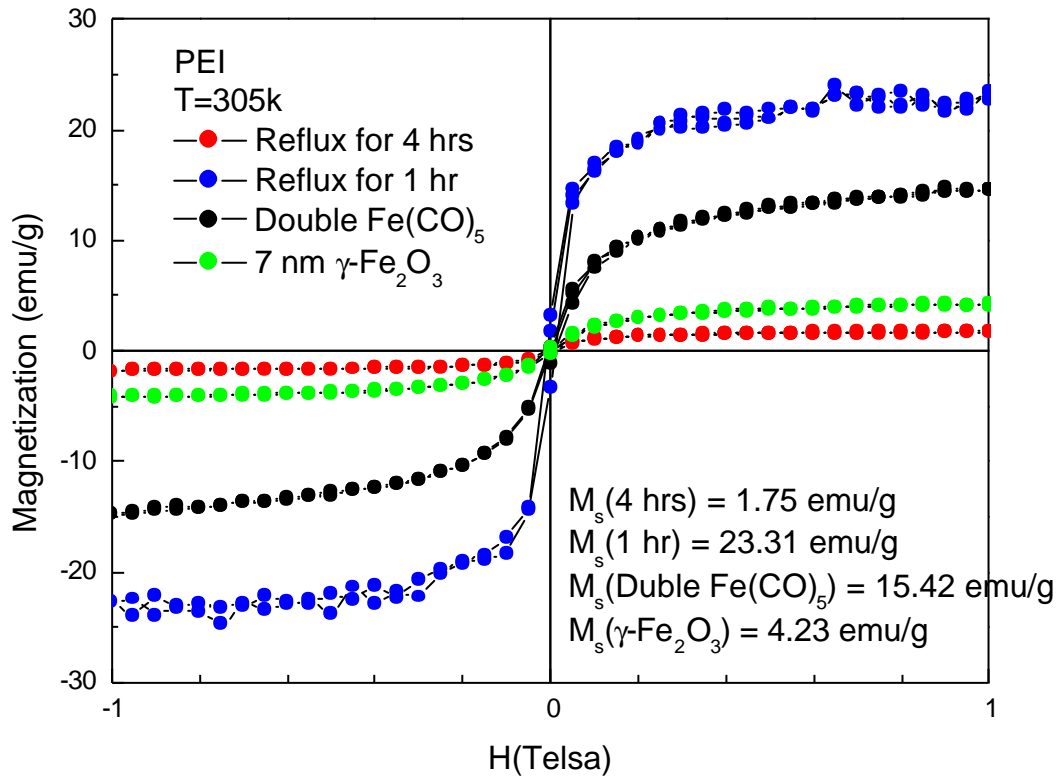


圖 4-25 低溫下，PEI 在不同回流時間的磁滯曲線圖

根據表 4-5 與表 4-6 所示，迴流時間對 γ -Fe₂O₃ 奈米微粒的飽和磁化量也造成影響，迴流一小時的微粒其飽和磁化量在室溫與低溫下增加近四倍之多，粒徑亦由 6.6 ± 1.2 nm 增加為 30.9 ± 4.2 nm；但迴流時間若增長為四小時，其飽和磁化量大幅降低，且粒徑約略等於原始 γ -Fe₂O₃ 微粒實際粒徑。再者，加入二倍的 Fe(CO)₅ 後，其飽和磁化量在室溫與低溫亦有所提升但提升幅度不如迴流一小時的微粒，且鐵含量的增加使得其在低溫下的矯頑磁力達到 1002.11 Oe。

表 4-5 添加高分子聚合物 PEI，飽和磁化量與矯頑磁力變化表

PEI	M _s (T = 305K)	M _s (T = 2K)	H _c (T = 2K)
Reflux for 1 hr	23.31 emu/g	26.31 emu/g	801.32 Oe
Reflux for 4 hrs	1.75 emu/g	1.89 emu/g	503.21 Oe
Double Fe(CO) ₅	15.42 emu/g	17.32 emu/g	1002.11 Oe

表 4-6 添加 PEI 與 γ -Fe₂O₃ 微粒飽和磁化量提升比較表

	M _s (T = 305K)	M _s (T = 2K)	Size(nm) ¹
Reflux for 1 hr	4.5 倍	3.9 倍	30.9 ± 4.2
Reflux for 4 hrs	- 0.6 倍	- 0.7 倍	7.7 ± 1.6
Double Fe(CO) ₅	2.7 倍	2.2 倍	9.8 ± 1.8

註 1：原始 γ -Fe₂O₃ 微粒粒徑為 (6.6 ± 1.2) nm

表 4-7 添加物與磁性質關係總表

		實際粒徑	M_s (T = 305K)	M_s (T = 2K)	H_c (T=2K) Oe
製程粒徑	4 nm	4.7 ± 0.9 nm	8.21 emu/g	11.51 emu/g	480.17
	7 nm	6.6 ± 1.2 nm	4.22 emu/g	5.42 emu/g	520.21
	11 nm	7.7 ± 1.6 nm	3.62 emu/g	4.83 emu/g	475.25
界面活性劑	TOPO	7.4 ± 1.5 nm	9.07 emu/g	10.12 emu/g	550.13
	CTAB	11.7 ± 2.0 nm	17.12 emu/g	19.03 emu/g	200.17
	CTAB+ C ₁₈ SH	4.9 ± 1.2 nm	10.61 emu/g	11.93 emu/g	500.11
PEI	一小時	30.9 ± 4.2 nm	23.31 emu/g	26.31 emu/g	801.32
	四小時	7.7 ± 1.6 nm	1.75 emu/g	1.89 emu/g	503.21
	兩倍 Fe(CO) ₅	9.8 ± 1.8 nm	15.42 emu/g	17.32 emu/g	1002.11

第五章 結論

經由氧化鐵奈米微粒的粒徑控制、添加各種界面活性劑(TOPO、CTAB、CTAB+C₁₈SH)及添加高分子聚合物(PEI)後，提出在生醫上可用之微粒製備技術，將就微粒的粒徑大小、磁性性質等做下述幾點歸納：

1. 奈米微粒的合成，已能經由調變實驗的參數達到控制粒徑的目的，目前利用此合成方法可以達到粒徑的分佈從 4 nm ~ 11 nm，單就氧化鐵奈米微粒而言，最大粒徑侷限於 11 nm ~ 13 nm，並不會繼續增大。
2. 氧化鐵奈米微粒在室溫下呈現順磁現象；在低溫下則具矯頑磁力呈陶鐵磁性。隨著氧化鐵微粒的粒徑增大，氧化鐵微粒的飽和磁矩呈下降的趨勢。
3. 添加不同界面活性劑的微粒，在室溫下呈現順磁現象；在低溫下則具矯頑磁力呈陶鐵磁性。添加界面活性劑，將導致飽和磁化量提升，其中以添加 CTAB 時，室溫飽和磁化量 17.12 emu/g、低溫飽和磁化量 19.03 emu/g 及矯頑磁力 200.17 Oe 為最佳。
4. 添加高分子聚合物，由於回流的時間不同導致微粒的形貌有所改變，造成微粒磁性有顯著差異。添加 PEI 的氧化鐵奈米微粒，經回流一小時的樣品，在室溫與低溫下飽和磁化量僅些微變化，且在低溫下具有較高的矯頑磁力，其中以迴流時間一小時的氧化鐵奈米微粒，室溫飽和磁化量 23.31 emu/g、低溫飽和磁化量 26.31 emu/g 及矯頑磁力 801.32 Oe 為最佳。
5. 添加高分子聚合物 PEI 的氧化鐵微粒樣品，相較於無添加的氧化鐵微粒及 TOPO、CTAB、C₁₈SH 等界面活性劑，具有較高的飽和磁化量與矯頑磁力。
6. 添加高分子聚合物的氧化鐵微粒樣品，經由回流時間可以控制微粒形貌，目前尚不能有效控制其形成單一形貌，但三角形、四方形等形貌，確實可以重現。對於生醫上若需要微粒形狀的要求，可以進一步探討。
7. 綜觀所有製程，添加 PEI 的氧化鐵奈米微粒，在室溫具有較高的飽和磁化量，且呈現順磁特性。對於生醫所需的微粒特性，此類樣品優於其他且較符合需求。

參考文獻

-
- ⁱ 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*
- ⁱⁱ 曹茂盛等編著。奈米材料導論 2002 年 9 月
- ⁱⁱⁱ Eric Drexler. Engines of Creation, 1986
- ^{iv} D. M. Eigler, and E. K. Schweizer, Nature 344 (1990) 524
- ^v 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
- ^{vi} 日經產業新聞, 2002/11/06
- ^{vii} 陳威倩, “以 α -Fe₂O₃ 相變機制製作 α -Fe₂O₃ 微粒”, 國立成功大學資源工程學系碩士論文, 2001
- ^{viii} 陳志沛, “(Tb_{1-x}Dy_x)(Mn_{1-y}My)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
- ^{ix} Hyeon, T.; Lee, S. S.; Park, J.; Chung, Y.; Na, H. B.; J. Am. Chem. Soc.; 123(51); 12798-12801, 2001
- ^x X.Cao.; Yu. Koltypin.; R. Prozorov.; G. Kataby.; J. Mater. Chem.; 7(12); 2447-2451, 1997
- ^{xi} T. Liu.; L. Guo.; Y. Tao.; NanoStructure Materials, Vol. 11, No. 4, pp. 487-492, 1999
- ^{xii} C. Lesniak, T. Schiestel, and H. Schmidt DE 196 14 136, 1997
- ^{xiii} 張立德、牟季美著, “納米材料與納米結構”, 2001
- ^{xiv} 蘇品書編撰, “超微粒子材料技術”
- ^{xv} I. Hrianca.; C. Caizer.; Z. Schlett.; J. Appl. Phys., Vol 92, 4, 2002
- ^{xvi} Leslie-Pelecky, D. L.; Rieke, R. D.; Chem. Mater.; (Review); 8(8); 1770-1783, 1996
- ^{xvii} Yonghong Ni.; Xuewu Ge.; Zhicheng Zhang.; Chem. Mater.; 14, 1048-1052, 2002
- ^{xviii} C. Yee.; G.. Kataby.; A. Ulman.; Langmuir, 15, 7111-7115, 1999

-
- ^{xix} Maite Lewin,; Nadia Carlesso,; Ching-Hsuan Tung,; Nature Biotechnology, Vol. 18, 2000
- ^{xx} Park, S.-J.; Kim, S.; Lee, S.; Khim, Z. G.; Char, K.; Hyeon, T.; J. Am. Chem. Soc. 122, 8581, 2000
- ^{xxi} Puentes, A. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, A. P. Science, 291, 2115, 2001
- ^{xxii} Sun, S.; Murray, C. B. J. Appl. Phys., 85, 4325, 1999
- ^{xxiii} 黃昆著,“固體物理學”, 1996
- ^{xxiv} Jun Lin,; Weilie Zhou,; A. Kumbhar,; Journal of Solid State Chemistry,; Vol. 159 Issue 1, 2001
- ^{xxv} J. P. Wilcoxon,; P. P. Provencio,; J. Phys. Chem. B., 103, 9809-9812, 2000
- ^{xxvi} Morris Cohen,; Introduction to Magnetic Materials
- ^{xxvii} Soshin Chikazumi,“磁性物理學”
- ^{xxviii} F. Li et al.; J. Appl. Phys., 79(8), 4869-4871, 2001
- ^{xxix} J. Lin et al.; Journal of Solid State Chemistry,; 159, 26-31, 2001
- ^{xxx} Yin, J. S.; Wang, Z. L.; Phys. Rev. Lett., 79, 2570, 1997
- ^{xxxi} Todorovic, M.; Schultz, S.; Wong, J.; Appl. Phys. Lett., 74, 2516, 1999
- ^{xxxii} M. V. Nesterova et al.,; Journal of Inorganic Biochemistry, 79, 109-118, 2000
- ^{xxxiii} Spelioties, D. E.; J. Magn. Magn. Mater., 193, 29, 1999
- ^{xxxiv} M. Porto,; Eur. Phys. J. B. 26, 229-234, 2002
- ^{xxxv} Yu. A. Koksharov,; D.A. Pankratov,; S. P. Gubin,; J. Appl. Phys. Vol. 89, No. 4, 2001
- ^{xxxvi} Xavier Batlle,; Amilcar Labarta,; J. Phys. D: App. Phys. 35, R15-R42, 2002
- ^{xxxvii} Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. Science, 287, 1989, 2000
- ^{xxxviii} Suslick, K. S.; Fang, M.; Hyeon, T. J. Am. Chem. Soc., 118, 11960, 1996
- ^{xxxix} Feltin, N.; Pileni, M. P. Langmuir, 13, 3927, 1997
- ^{xl} C. Pascal,; J. L. Pascal,; F. Favier,; Chem. Mater. 11, 141-147, 1999
- ^{xli} N. S. McIntyre,; D. G. Zetaruk,; Analytical chemistry, Vol. 49, No 11, 1977
- ^{xlii} 趙承琛著,“界面科學特論”
- ^{xliii} 趙承琛著,“界面活性劑化學”
- ^{xliv} X. N. Xu,; Y. Wolfus,; A. Shaulov,; J. Appl. Phys., Vol 91, 7, 2002
- ^{xl} M.P. Morales,; S.Veintemillas-Verdaguer,; Chem. Mater.; 11, 3058-3064, 1999

-
- ^{xlvi} L. Spinu, ; D. Fiorani, ; H. Srikanth,; J. Magn. Magn. Mater. 226 ,2001
- ^{xlvi} Rondinone, A. J.; Samia, A. C. S.; Zhang, Z. J. J. Phys. Chem., 103, 6876, 1999
- ^{xlvi} Kang, Y. S.; Risbud, S.; Rabolt, J. F.; Stroeve, P. Chem. Mater., 8, 2209, 1996
- ^{xl} Shouheng Sun, Eric E. Fullerton, Dieter,; IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 37, No. 4, 2001
- ^l Peng, X; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. J. Am. Chem. Soc., 120, 5343-5344, 1998
- ^{li} Sun, S.; Murray, C.; J. Appl. Phys., 85, 4325-4330, 1999
- ^{lii} Park, S. J.; Kim, S.; Lee, S.; Khim, Z. G.; J. Am. Chem. Soc., 122, 8581-8582, 2000
- ^{lii} matijevic, E.; Chem. Mater., 5, 412, 1993
- ^{liv} Trentler, T. J.; Denler, T. E.; Bertone, J. F.; Agrawal, A.; J. Am. Chem. Soc., 121, 1613-1614, 1999
- ^{lv} Rockenberger, J. R.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P.; J. Am. Chem. Soc., 121, 11595-11596, 1999