

覆有 CdSe 量子點做為球殼之磁性
奈米複合膠珠研製



吳鳳技術學院
光電暨材料研究所

鄒怡鋒

吳鳳技術學院
光機電暨材料研究所

碩士學位論文

覆有 CdSe 量子點做為球殼之磁性奈
米複合膠珠研製

**Synthesis of Magnetic Nanocomposite Beads
with CdSe Quantum Dot Shell**

研 究 生：鄒怡鋒

指導教授：劉彥君 博士

戴明鳳 博士

中 華 民 國 九 十 八 年 六 月

吳鳳技術學院

研究所碩士班

論文口試委員會審定書

本校 光機電暨材料研究所 鄒怡鋒 君

所提論文 覆有 CdSe 量子點做為球殼之磁性奈米複合膠珠研製

Synthesis of Magnetic Nanocomposite Beads with CdSe Quantum Dot Shell

合於碩士資格水準、業經本委員會評審認可。

口試委員: 林正雄 _____

方昭訓 劉嘉君

指導教授: 劉嘉君 _____

所長: 林肇民 教授

中華民國九十八年七月二十日

博碩士論文授權書

本授權書所授權之論文為本人在 吳鳳技術學院 光機電暨材料研究所
97 學年度第 2 學期取得 碩 士學位之論文。

論文名稱：覆有 CdSe 量子點做為球殼之磁性奈米複合膠珠研製

☐ 同意 ☒ 不同意

本人具有著作財產權之論文全文資料，授予行政院國家科學委員會科學技術資料中心(或其改制後之機構)、國家圖書館及本人畢業學校圖書館，得不限地域、時間與次數以微縮、光碟或數位化等各種方式重製後散布發行或上載網路。

本論文為本人向經濟部智慧財產局申請專利(未申請者本條款請不予理會)的附件之一，申請文號為：_____，註明文號者請將全文資料延後半年後再公開。

☐ 同意 ☒ 不同意

本人具有著作財產權之論文全文資料，授予教育部指定送繳之圖書館及本人畢業學校圖書館，為學術研究之目的以各種方法重製，或為上述目的再授權他人以各種方法重製，不限地域與時間，惟每人以一份為限。

上述授權內容均無須訂立讓與及授權契約書。依本授權之發行權為非專屬性發行權利。依本授權所為之收錄、重製、發行及學術研發利用均為無償。上述同意與不同意之欄位若未鉤選，本人同意視同授權。

指導教授姓名：劉忠居

研究生簽名：鄒怡麟
(親筆正楷)

學號：19501012

(務必填寫)

日期：民國 98 年 7 月 20 日

博碩士論文電子檔案上網授權書

(提供國家圖書館辦理電子全文授權管理用)

本授權書所授權之論文為本人在 吳鳳技術學院 光機電暨材料研究所
97 學年度第 2 學期取得 碩 士學位之論文。

論文題目：覆有 CdSe 量子點做為球殼之磁性奈米複合膠珠研製

指導教授：劉彥君 博士

茲同意將授權人擁有著作權之上列論文全文(含摘要)，非專屬、無償授權國家圖書館及個人畢業學校圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或其他各種數位化方式將上列論文重製，並得將數位化之上列論文及論文電子檔以上載網路方式，提供讀者基於個人非營利性質之線上檢、閱覽、下載或列印。

☐ 上列論文為授權人向經濟部智慧財產局申請專利之附件或相關文件之一(專利申請案號：_____)，請於____年後
(即____年____月____日後)再將上列論文公開或上載網路。

指導教授：劉彥君

授權人

研究生姓名：鄒怡鋒

身分證字號：J122155594

地址：新竹縣竹東鎮高華街81巷6號

電話：0921145116

E-MAIL：k1234555@yahoo.com.tw

中 華 民 國 98 年 7 月 20 日

吳鳳技術學院光機電暨材料研究所

碩士論文著作財產權同意書

立書人：鄒怡鋒之碩士畢業論文

中文題目：覆有 CdSe 量子點做為球殼之磁性奈米複合膠珠研製

英文題目：Synthesis of Magnetic Nanocomposite Beads with CdSe
Quantum Dot Shell

指導教授：劉彥君 博士

學生與指導老師就本篇論文內容及資料其著作財產權歸屬如下：

- ☒ 共同享有著作權
- ☐ 共同享有著作權，學生願「拋棄」著作財產權
- ☐ 學生獨自享有著作財產權

學 生：鄒怡鋒（請親自簽名）

指導老師：劉彥君（請親自簽名）

中 華 民 國 98 年 7 月 20 日

誌 謝

漫長的碩士班生涯終於結束了，在這一段有歡笑與淚水的路上，在許多人的陪伴，所有的辛苦與成果隨著這本論文完成的同時，將劃上句點，為我人生旅程寫下一段精彩的生活。在這首先要感謝恩師戴明鳳教授與劉彥君教授在這段時間的細心教導，使我學習到獨立的研究思考與嚴謹的實驗態度。同時也要感謝口試老師：林正雄教授與方昭訓教授，對於我的論文給予指導和改進方式，使得這本論文更加完善。

感謝實驗室的全體同仁，古煥球教授、炳章學長、國至、彩珍，謝謝你們在這段日子裡的指導與協助。感謝清大材料系徐統教授、物理系鄭武漢先生的幫忙，謝謝你們的意見與儀器上的協助，使我解決的很多的問題。

僅將本論文的成果獻給所有關心我的朋友及愛我的家人，由於你們的關懷、體諒與支持，使我能夠順利完成碩士班學業，願將所有的喜悅及榮耀與你們一同分享，謝謝你們。

摘 要

本篇論文主要利用分解有機金屬前驅物的方法，製備金屬氧化物奈米粒子。使用簡易的熱迴流化學合成實驗，選用 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 有機金屬前驅物，加入介面活性劑 Oleic acid 與 TX-100，溶解在有機溶劑 1-Octanol 與 Octyl ether 中進行熱迴流合成，熱迴流溫度分別為 $196\sim 198^\circ\text{C}$ 與 1-Octanol 共沸點和 $293\sim 300^\circ\text{C}$ 與 Octyl ether 共沸點，成功製作出 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的磁性奈米粒子。接下來利用溶膠凝膠法（自我組裝的方式）製作核殼奈米複合粒子，使用 Ammonium、TEOS、Alcohol 及 H_2O ，將 SiO_2 包覆在樣品的表面上，使它具有水溶性，甚至也會改變粒子的分散度、穩定性及生物親和性等，檢測觀察修飾後的超順磁奈米粒的各項性質。使用 CdO 與 Se 製作 CdSe QDs，並利用 hexamethyl-diisilathiane 與 diethylzinc 製作 CdSe/ZnS QDs 增大頻帶間隙增強量子發散。最後利用二次溶膠凝膠法使 CdSe/ZnS QDs 與 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 奈米粒耦合共價鍵結，使它有發冷光的量子特性。

所得膠珠和半成品的奈米粒分別進行下列各項檢測，以檢測修飾後的超順磁奈米粒的各項性質。利用 X 光粉末繞射儀(XRD)檢定合成之奈米粒的結構，X 射線光電子能譜圖(XPS)鑑定樣品的組成，以超導量子干涉磁量儀(SQUID)量測磁性，掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察物體表面結構

及成分，動態光散射儀(DLS)量測奈米粒粒徑。以上的量測只能算是初步的結果，之後必須再利用穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察粒徑的分佈與形貌。表面修飾的方面，利用 TEM 觀測實際微觀的現象。

目 錄

摘要	i
目錄	iii
圖目錄	vii
表目錄	x
第 一 章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 奈米科技	4
1.3 含鐵奈米合金	6
1.4 研究動機與目的	8
第 二 章 基礎理論	10
2.1 奈米微粒基礎理論	10
2.1.1 久保理論	10
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.....	28
2.2.3	奈米懸浮液的動力學性質	30
2.3	奈米微粒的化學特性.....	32
2.3.1	分散特性.....	32
2.3.2	聚集特性.....	33
2.3.3	自身組織化(Selfassembly).....	33
2.4	核殼複合奈米粒子.....	34
2.4.1	核殼複合粒子之特性	34
2.4.2	核殼複合粒子之製作	34
2.4.3	溶膠凝膠法	37
第 三 章	金屬氧化物奈米粒子的製備與鑑定.....	40
3.1	實驗儀器	40
3.1.1	雙層高真空系統簡介	40
3.2	金屬氧化物奈米粒的製備.....	42
3.2.1	藥品.....	42
3.2.2	製備流程.....	42
3.2.3	奈米粒的組成鑑定	51

3.2.4	超導量子干涉元件磁量儀 (SQUID)	53
3.2.5	掃描式電子顯微鏡 (SEM)	55
3.2.6	動態光散射儀 (DLS)	55
3.2.7	穿透式電子顯微鏡 (TEM)	59
3.3	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ 核殼粒子製程	61
3.3.1	藥品	61
3.3.2	製備流程	62
3.3.3	樣品組成鑑定	65
3.3.4	超導量子干涉元件磁量儀 (SQUID)	68
3.3.5	掃描式電子顯微鏡 (SEM)	70
3.3.6	動態光散射儀 (DLS)	70
3.3.7	穿透式電子顯微鏡 (TEM)	71
3.4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{-SH}$ 核殼粒子製備	72
3.4.1	藥品	72
3.4.2	製備流程	72
第 四 章 CdSe/ZnS 量子點的製備與鑑定		74
4.1	簡介	74
4.2	量子點製備	74

4.2.1	藥品.....	74
4.2.2	CdSe 量子點合成	75
4.2.3	動態光散射儀 (DLS)	77
4.2.4	穿透式電子顯微鏡 (TEM)	77
4.2.5	CdSe/ZnS 量子點合成	78
4.2.6	利用 Mercaptopropionic acid (MPA)修飾.....	79
4.3	γ -Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -QDs 合成	81
第 五 章 結 論.....		82
參考文獻		85

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	15
圖 2-2 磁性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	22
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	23
圖 2-6 粒子大小對矯頑磁力的影響	24
圖 2-7 鐵奈米微粒矯頑磁力與顆粒粒徑和溫度的關係圖	26
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	27
圖 2-9 廷得耳效應示意圖	29
圖 2-10 逐層自組裝示意圖	36
圖 2-11 水解反應式	37
圖 2-12 縮合反應式	38
圖 2-13 膠化及乾燥反應式	38
圖 3-1 傳統熱迴流化學合成系統	41
圖 3-2 (a) 實驗儀器裝置圖 (b) 實驗儀器實際照片	41
圖 3-3 套上加熱包開始加熱	45
圖 3-4 攪拌完成後的溶液	45

圖 3-5 熱迴流時，溶液與粉末的顏色	45
圖 3-6 套上加熱包開始加熱	46
圖 3-7 攪拌完成後的溶液	47
圖 3-8 化學平衡時，溶液與粉末的顏色	47
圖 3-9 (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性奈米粒因強力磁鐵吸引分離沉澱 (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性奈米粒與上清液分離	48
圖 3-10 1-Octanol 系統流程圖.....	49
圖 3-11 Octyl ether 系統流程圖	50
圖 3-12 1-Octanol 系統控制反應時間的 XRD 比較圖.....	51
圖 3-13 Octyl ether 系統控制反應溫度的 XRD 比較圖	52
圖 3-14 比對標準 ICSD $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 與 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 X 射線繞射光譜圖	52
圖 3-15 樣品的 X 射線光電子能譜圖(XPS)	53
圖 3-16 SQUID M-H 曲線圖.....	54
圖 3-17 樣品的掃描式電子顯微鏡(SEM)圖	55
圖 3-18 (上圖) 量子點粒徑與能隙波長大小相關圖 (下圖) 不同組成量 子點的螢光光譜範圍	58
圖 3-19 取繞射圖形上 30.106° 時的峰值以高斯函數作趨近曲線.....	60
圖 3-20 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 TEM 照片，粒徑 $5.824\pm1.545\text{nm}$	61

圖 3-21 (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -二氧化矽核殼複合粒子保存於 DI 水中親水性現象	
(b) 未包覆 SiO_2 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒在 DI 水中油水分離聚集現象	
.....	63
圖 3-22 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 包覆 SiO_2 的流程圖	64
圖 3-23 EPMA 的 SEI 圖 (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$	65
圖 3-24 EPMA 做 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ 做 X 光微區定性	66
圖 3-25 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ X 光微區定性分析放大圖	67
圖 3-26 SQUID M-H 曲線圖.....	69
圖 3-27 SEM 照片 (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 包覆 SiO_2 反應時間 6 小時 (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
包覆 SiO_2 反應時間 12 小時.....	70
圖 3-28 TEM 照片 (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 包覆 SiO_2 反應時間 6 小時 (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
包覆 SiO_2 反應時間 12 小時.....	72
圖 4-1 CdSe 製備流程圖	76
圖 4-2 CdSe TEM 照片，粒徑	78
圖 4-3 CdSe/ZnS 製備流程圖	79
圖 4-4 利用 Mercaptocarboxylic acid 進行量子點表面改質示意圖	80
圖 4-5 樣品滴在銅網上經紫外光照射下發出螢光	81

表 目 錄

表 2-1 奈米粒子表面能量	15
表 2-2 核心、殼層材料選擇種類與例子及其應用 ¹⁹	35
表 3-1 各種氧化鐵的 X 射線光電子能譜資料表	53
表 3-2 以 toluene 為分散劑的 DLS 測量結果	57
表 3-3 改用 o-xylene 為分散劑的 DLS 測量結果	57
表 3-4 經高斯趨近後，其曲線 2θ 、繞射峰半高寬數值和估計結果	60
表 3-5 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ DLS 量測結果	71
表 4-1 CdSe QDs 的 DLS 測量結果	77

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』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？」¹。

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」²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俱增。

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³。

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，面臨輕薄短小的高科技發展不斷地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⁴：

1. 具有與一般固體相或非晶質結構不同之原子結構。
2. 具有與傳統塊狀材料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，研究方向除了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⁵

- ◆ **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。
- ◆ **基礎技術：**自我組織化、分子原子操作、掃描型探針顯微鏡。
- ◆ **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。

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 奈米科技

奈米結構材料由於通常展現出明顯不同於塊材之新穎的物理、化學及生物特性，過去二十年來，世界各先進國家對其發展莫不表示高度重視，並投入龐大的人力與財力，進行相關材料的製備、特性與應用研究。在單一分佈金屬微粒的製備上，化學還原法是普遍被應用的方法之一。其優點包括了設備簡單、產量大的特性，並可藉由控制製程參數獲得高品質、高純度的產品。利用化學還原法可在溶液中製備各種金屬材料，其原理為利用金屬鹽類當做前驅物，並選擇適當的還原劑將金屬離子還原金屬原子。

在單一分佈陶瓷微粒的製備上，溶膠凝膠法是廣泛被使用的重要方法之一。溶膠凝膠法具有可在室溫下反應、原料具有高純度、可生成均勻產物等優點，然而其最大的缺點就是原料成本昂貴。

然而由單一成分所構成的奈米粒子，其應用受限於固有的性質。因此，有必要結合其他材料進行表面或內部性質的調整，方能滿足各式各樣的應用。複合奈米粒子將兩種或兩種以上的物質結合於單一的粒子，除了可將不同功能結合在一起外，也能產生新的特性。一般而言，製造

複合奈米粒子的目標可分為四部份：

1. 修飾奈米粒子的塊材特性或產生不同於原成分的新穎特性。
2. 調整奈米粒子的表面特性，以改變其表面電荷密度、功能性、反應性、生物相容性、穩定性及分散性。
3. 以核心粒子為模板，製作中空球。
4. 創造多功能性複合奈米粒子。

複合奈米粒子在觸媒、生醫、光、電、磁、熱及高性能機械材料等方面極具發產潛力與應用價值。因此，關於複合奈米粒子的設計、構裝及其他功能性在奈米材料與元件上的應用，最近幾年相當受到重視。

一般奈米粒子的製備方法可分為三大類：

1. 氣相凝結法 (gas condensation method)
2. 機械合金法 (mechanical alloying method)
3. 化學溶液合成法 (solution chemistry method)

其中，氣相凝結法可分為化學性反應沉積(如化學氣相沉積)與物理性凝結法(如：利用熱或以電子束、電漿、電弧及雷射光束等高密度能量源作為激發源，將原料置於低壓環境熔融蒸發，再使其冷卻凝結於基材上。)；另外，機械合金法主要以高能量球磨方式，利用磨球將較粗大的原料粉末加以研磨與塑造變形，並經由重複的焊合達到合金化的目的，

製備出純金屬或合金的奈米粒子。其中，最能提供製備各式微粒的最有效辦法就是化學溶液合成法，包含有沉澱法、溶膠凝膠法、水熱法、噴霧裂解法、電化學、化學還原法等。它可製備出各種不同組成的奈米材料，如：金屬、陶瓷、高分子、介金屬及半導體等各式奈米粒子。

至目前為止，在製備奈米粒子的研究中，主要有利用介面活性劑或模版的方式，加以控制奈米粒子的形狀與大小，或加以修飾奈米粒子的表面，促使奈米粒子自我組裝 (self-assembly) 成超晶格 (superlattices) 排列。

過去已有很多文獻報導半導體與金屬奈米晶粒的製備方法，特別是利用有機金屬前驅物注入高熱的介面活性劑的溶液中，成功地製備出形狀大小一致的奈米晶粒。但是，有關金屬氧化物奈米晶粒的合成方法雖然也有很多的文獻發表，但相較於金屬奈米粒的文獻報導，則是相當少量的。由於此前驅物的金屬上配位有氧原子，因此，有機金屬錯合物可以在無氧與無水的環境下，充當過渡金屬氧化物的分子前驅物。然而，金屬氧化物的奈米晶粒仍具有許多的應用價值，例如：太陽能轉換的應用、蓄電池、催化方面、磁記憶媒體、磁流體、感應器與陶瓷材料。

1.3 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 CoCrPtB¹³。在 2000 年 Sun 等人¹⁴ 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¹⁵ 以相同的方式，將有機金屬前驅物 Fe(CO)₅ 換成 FeCl₂，在相同反應條件下並添加 LiBEt₃H 作為 FeCl₂ 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¹⁶，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體媒體的開發。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。

1.4 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。

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。

製備一致尺寸大小的奈米粒子，已成為一個熱門的研究趨勢。主要是因為這些奈米粒子常具有特殊的物理性質，如光學性質、電學性質、

磁特性及特殊的物理性質等。其中，我們製備和研究磁性奈米粒子的動機，主要是因為粒徑的大小會引響磁性的變化，並展現豐富的奈米粒子特性。所以在本論文的研究目的，分述如下：

1. 選擇有機金屬前驅物 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 在有機溶劑中與生物相容性高的介面活性劑作用，利用簡易熱迴流化學合成法分解含鐵的有機金屬前驅物，製備磁性氧化鐵奈米粒子。
2. 製備能分散在溶液中的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2$ 核殼結構奈米粒子。
3. 研製 CdSe/ZnS 量子點(QDs)。
4. 利用自我組裝的方式，將 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2\text{-SH}$ 與 CdSe/ZnS 耦合在一起，使複合膠珠同時具有磁性特性和可發光之量子特性，並分別進行各項檢測。

第二章 基礎理論

2.1 奈米微粒基礎理論

2.1.1 久保理論

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

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

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， $k_B T \gg \delta$ ， $C \propto T$ ，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($T \rightarrow 0$)， $k_B T \ll \delta$ ， $C(T)$ 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：

1. 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 $k_B T \ll \delta$ 時，這種體系費米面附近的電子能階分佈遵守 Posisson 分佈

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

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。

2. 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倫力所做的功， 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 $k_B T$ 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

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

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：

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

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 $N \rightarrow \infty$)，由 (2.4) 式可得能階間距 $\delta \rightarrow 0$ ，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 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²³，極不穩定，很容易與其他原子結合²²。

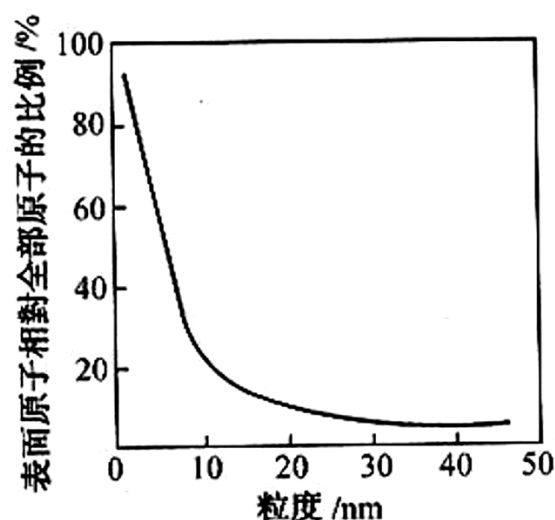


圖 2-1 表面原子數佔全部原子數的比例與粒徑的關係圖⁶⁶

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、量子元件中的磁通量等，也具有穿隧效應²⁴，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²⁵，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¹⁹。

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

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

2. 電子自旋(Spin)磁矩：電子自轉運動所產生的磁矩為

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

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

$$\mu_{\text{total}} = \mu_{\text{orbit}} + \mu_{\text{spin}} \quad (2.8)$$

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。

磁矩之交相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。

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

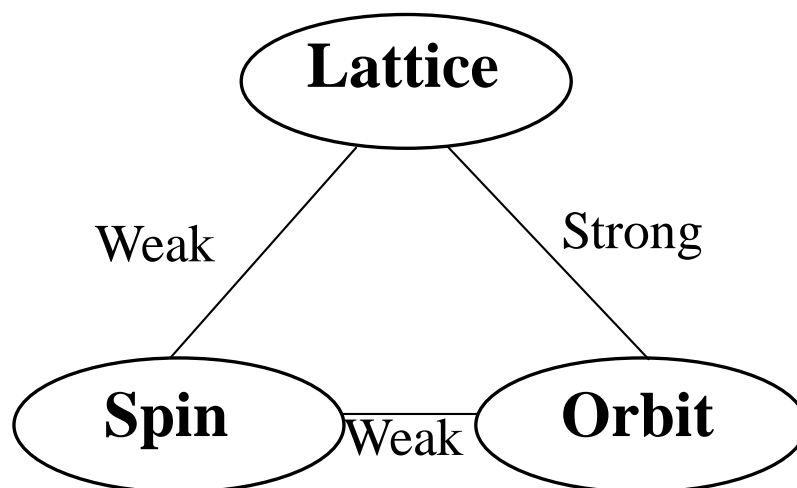


圖 2-2 磁性交互作用力強弱關係圖

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

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

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

$$\text{導磁率 } \mu = B/H \quad (2.12)$$

將上式的磁參數代入 $B = H + 4\pi M$ 中，係可得關係式

$$\mu = 1 + 4\pi\kappa \quad (2.13)$$

如圖 2-3 所示。在進一步就 σ_s 及 χ 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)

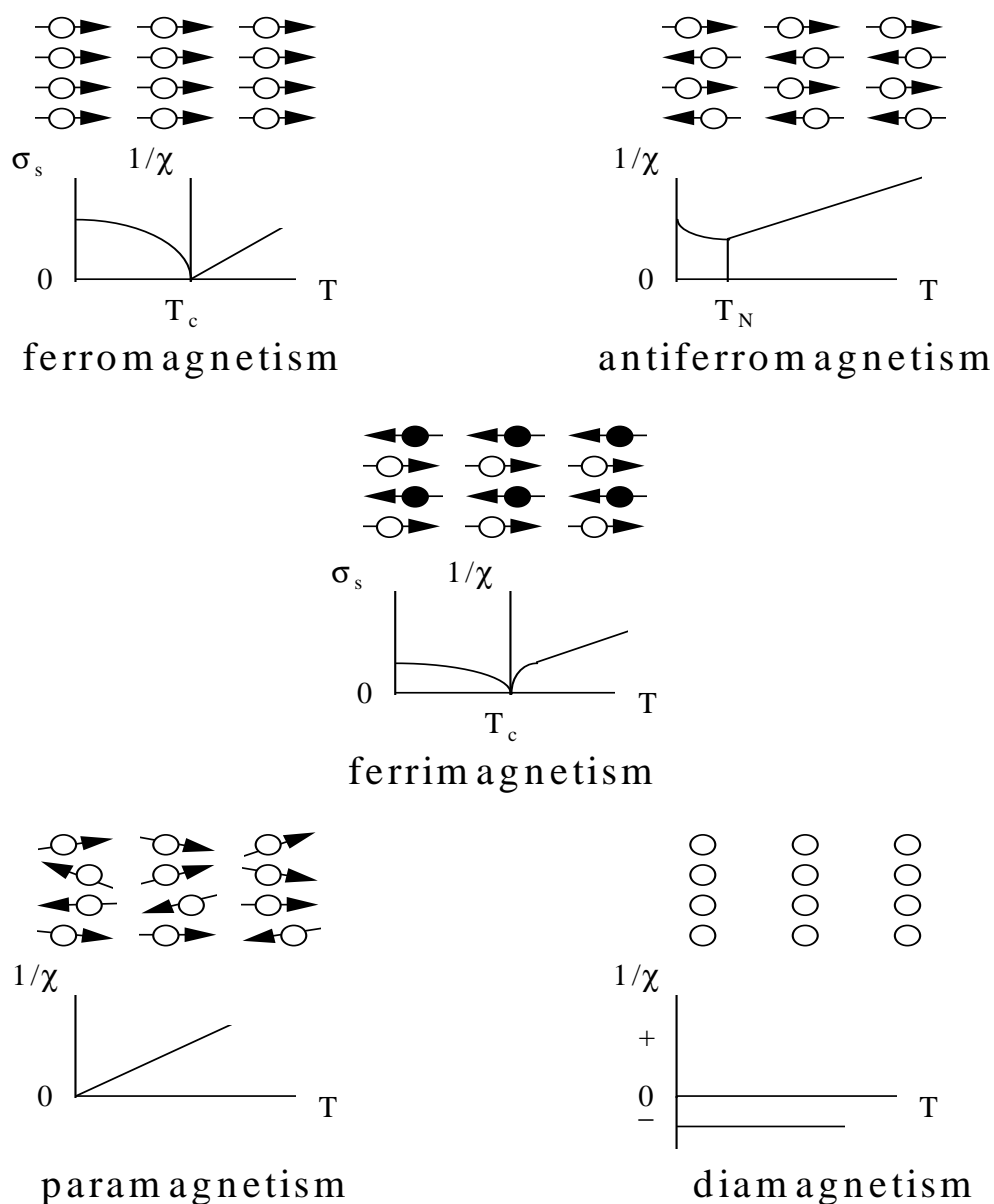


圖 2-3 磁性體分類圖

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

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (2.14)$$

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

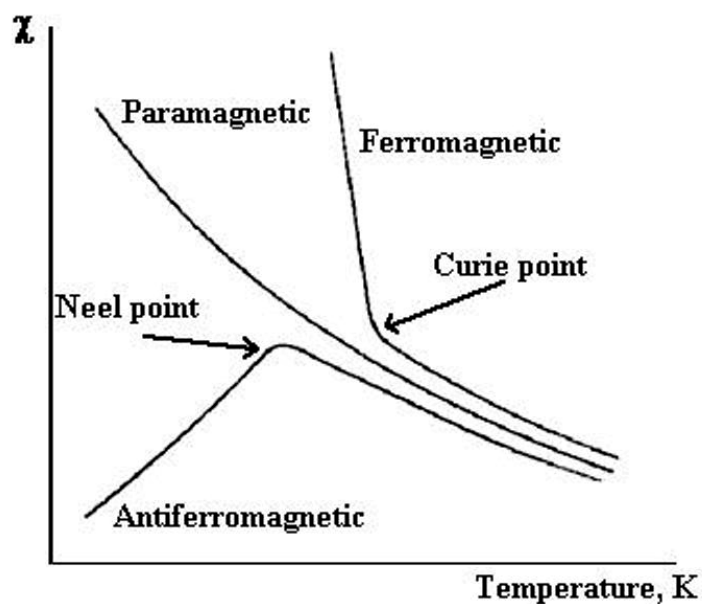


圖 2-4 溫度對鐵磁性和反鐵磁性物質之性質轉換圖

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²⁹。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 $\propto r^3$ ； r 為粒子半徑)。

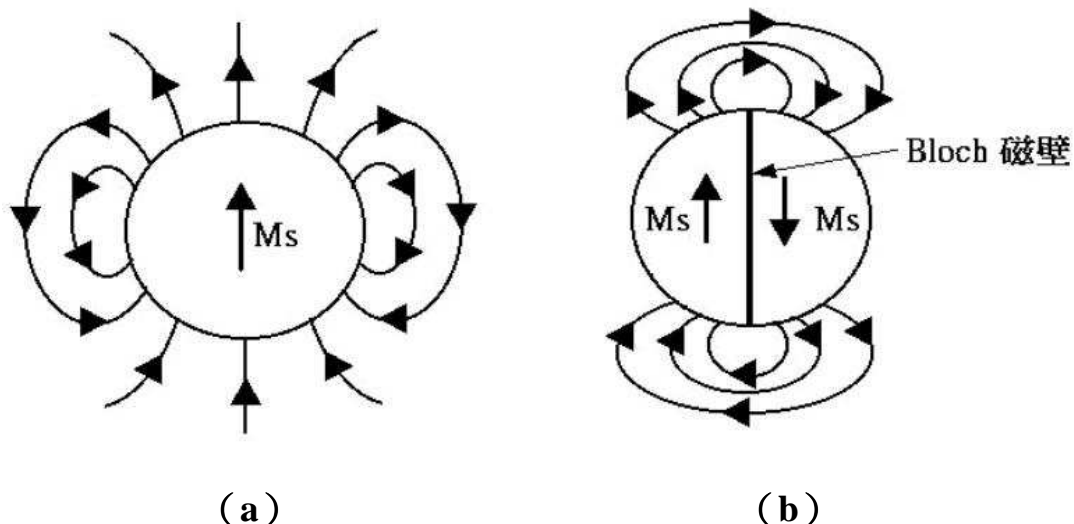


圖 2-5 細微粒子的磁場 (a) 單磁區 (b) 由 Bloch 磁壁分隔兩個磁區

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 \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³⁰。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³¹。

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)³²

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

(2.15) 式中， C 為常數； T_c 為居禮溫度。

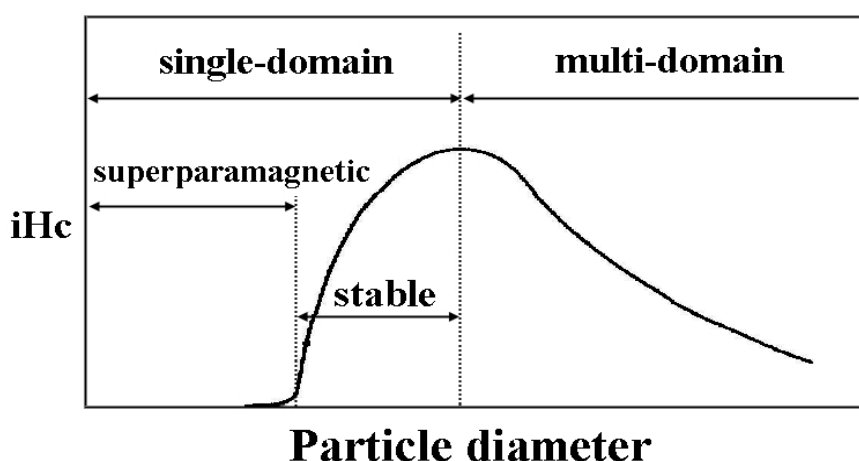


圖 2-6 粒子大小對矯頑磁力的影響⁶²

超順磁狀態的原因是當磁顆粒的尺度 (size) 不斷縮小，但仍處於自發磁化態時，其磁矩的方向受熱擾動影響很大，而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

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

其中

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

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

式中， H_c 為矯頑磁力； n 為球鏈中的顆粒數； μ 為顆粒磁矩； d 為顆粒間距。

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。

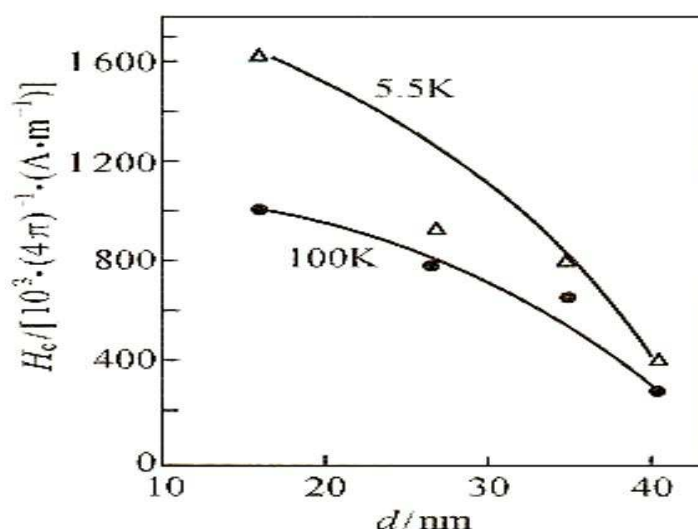


圖 2-7 鐵奈米微粒矯頑磁力與顆粒粒徑和溫度的關係圖⁶²

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。

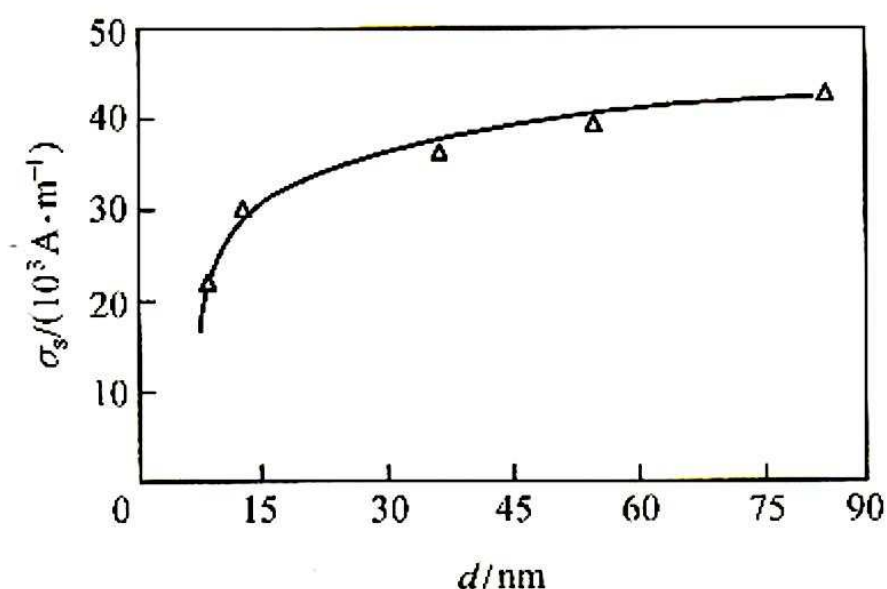


圖 2-8 室溫下，比飽和磁化強度 σ_s 與平均粒徑 d 的關係曲線圖⁶²

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^{34,35}。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^{36,37}。

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。

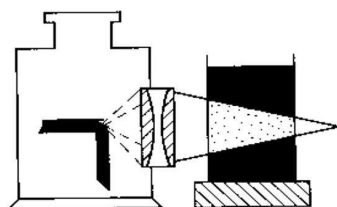


圖 2-9 廷得耳效應示意圖

根據雷例公式，散射強度為

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

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(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^{38,39}。

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^{41,42}，經常採用分散在溶液中進行收集，尺寸較大的微粒容易沈澱下來，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。微粒之間的庫倫力或凡得瓦爾力聚集現象仍會發生^{43,44,45}。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^{46,47}

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，通過雙電層之間庫倫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. 加入介面活性劑包覆微粒^{48,49}

一般介面活性劑所具備的化學構造具有以下兩種特性：(1)介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、油的表面或兩相的介面吸附後，顯示其表面或介面活性化。為防止分散的奈米微粒聚集，加入介面活性劑，使其吸附在微粒表面，形成微胞狀態，由於介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^{50,51,52}，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^{53,54,55}。

2.3.3 自身組織化(Selfassembly)

介面活性劑在非常低的濃度下，具有在二物質的介面或表面吸附的特性。介面活性劑吸附的原動力，來自於系統中二物質的介面之最低自由能；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

或介面之吸附現象之外，介面活性劑尚具有傾向於自身聚集之現象^{56,57,58}，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，利用介面活性劑、分子導線和量子點可以連接出週期性的超晶格結構^{59,60}。

2.4 核殼複合奈米粒子

2.4.1 核殼複合粒子之特性

利用二種或二種以上不同的材料以逐層包覆方式形成具有內核與外殼結構的奈米顆粒，應用性不僅較單一成分的奈米顆粒廣泛，調控性及材料選擇也相當多樣化。

核殼複合粒子受到殼層材質的包覆會改變粒子整體的功能性、表面帶電性、催化活性、化學應用性、選擇性及顆粒溶解性等物化性質，甚至也會改變粒子的分散度、穩定性及生物親和性等。藉由殼層材質的選擇和設計，可將磁性、電性、催化與光學等特殊功能導入顆粒當中，使其能被廣泛的應用於奈米感測、免疫分析、藥物傳遞及分子影像與治療等方面。在生醫應用上主要有 CdSe/ZnS 量子點和 SiO₂/Au 二大類，主要都是著眼於其光學特性與粒子大小的獨特性。

2.4.2 核殼複合粒子之製作

一般而言，製造核殼複合奈米粒子的目的可分為四大項：(1)修飾奈

米粒子的塊材特性或產生不同於原成分的新穎特性；(2)調整奈米粒子的表面特性，以改變其表面電荷密度、功能性、反應性、生物相容性、穩定性及分散性；(3)以核心粒子為模板，製作中空球殼；(4)創造多功能性複合奈米粒子。

殼核複合粒子在製備上，其材料的選擇非常多樣化，大體而言，可分成有機聚合物與無機物二大部分，而在製備過程中，最困難的部份莫過於殼層分子的披覆，表 2-2 所示為依照殼層材料之不同所分類之核殼複合奈米粒子及其可能之應用。

表 2-2 核心、殼層材料選擇種類與例子及其應用¹⁹

核心粒子	殼層分子	例子	應用
有機聚合物	有機聚合物	PLA/PEG、anthracene/polyacrylamide	藥物傳送、螢光探針
	金屬	PS/Au、polyurethane/Au	感測
	半導體	PS/ZnS、PS/TiO ₂ 、PS/Fe ₃ O ₄	光子晶體、電子墨水、光催化
	其他無機物	PS/SiO ₂	
金屬	有機聚合物	Au/hydrogel、Ag/PVA	藥物傳送
	金屬	Au/Pt、Au/Pd、Cu/Au	催化劑、表面增強拉曼散射 (SERS)、生醫應用
	半導體	Au/CdSe、Co/CdSe、Ag/TiO ₂ 、Sn/SnO ₂ 、Au/TiO ₂	光催化、感測、環境應用
	其他無機物	Ag/SiO ₂ 、Au/SiO ₂	修飾電極
半導體	有機聚合物	CdSe/PS、TiO ₂ /PS	光催化
	金屬	TiO ₂ /Au	光催化
	半導體	CdSe/ZnS、InAs/ZnSe、Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	顯影、感測、光催化
	其他無機物	TiO ₂ /C、Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	光催化
複合材料	金屬	Pt/Co-core Au-shell	磁性、光學
其他無機物	聚合物	silica/poly(N-isopropylacrylamide)、SiO ₂ /polypyrrole	
	金屬	SiO ₂ /Au、SiO ₂ /Ag	顯影、感測、藥物傳送
	半導體	SiO ₂ /TiO ₂	光催化

(1) 有機聚合物殼層

利用聚合反應在核心粒子表面披覆高分子殼層的分法有很多種，其中包含了(1)將高分子單體吸附至核心粒子表面之後進行聚合反應，使用起始劑或利用核心粒子本身的催化活性來進行聚合反應；(2)異相凝集聚合反應，利用小顆粒吸附大顆粒的原理，來形成核殼複合粒子；(3)乳化聚合，利用在無機或有機的核心粒子上披覆高分子聚合物，等三大類。

除了上述的方法外，亦可利用逐層自組裝技術，藉由相反電性吸引的原理，將高分子一層一層地披覆至核心粒子上，此法最大的好處為殼層的厚度可依照溶液的條件調控，也可製造出含有不同高分子聚合物之殼層，且對不同大小、形狀及組成的核心粒子都適用。

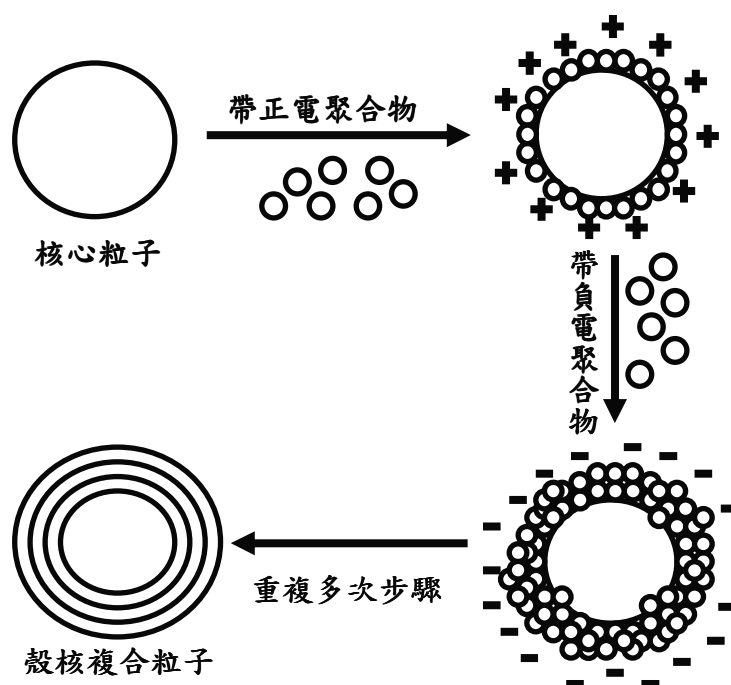


圖 2-10 逐層自組裝示意圖

(2)無機物殼層披覆

常見的無機物殼層材料為二氧化矽、二氧化鈦、金、銀及二氧化鋇等，其製備的方式主要分成兩種，其中一種是利用靜點吸引的方式來形成殼層，與有機聚合物逐層自組裝的方法類似；另一種為在核心粒子表面進行析出反應或表面反應。

2.4.3 溶膠凝膠法

溶膠凝膠固化技術的基本原理相當簡單，主要可分為水解、縮合及膠化與乾燥三各步驟，以 TMOS 為例將其分述如下：

(1) 水解反應(Hydrolysis Step)

TMOS 在水及酸性催化劑(acidic catalyst)如鹽酸，或同相溶劑(mutual solvent)如甲醇的存在下，會進行水解反應，其甲醇會被氫基所取代而形成水合四面的化合物(hydrated tetrahedral silica)，此時的溶液稱為溶膠溶液(sol solution)，反應產物甲醇被釋出，其反應式如下圖。



圖 2-11 水解反應式

(2) 縮合步驟(Condensation Step)

Hydrated silica tetrahedral 單體形成便會漸漸縮合，此時矽氧鍵結形成，最後連接成大分子網狀聚合物，此網狀結構以物理包覆的形式將大分子鑲嵌於其中，其反應式如下圖。

(3) 膠化與乾燥步驟(Gelation and Drying Step)

大分子接合的過程稱為膠化，由於大分子與大分子之間的接合持續不斷地進行，所以事實上溶膠凝膠的形成是屬於統計上的定義，所需的時間與水及 TMOS 的初始濃度及配比有很大的關係。在膠化完成後，反應產生的水及甲醇將會經由孔隙而釋出，正式進入乾燥步驟，乾燥時間的長短及當時所處的環境，將直接決定凝膠的孔隙度。

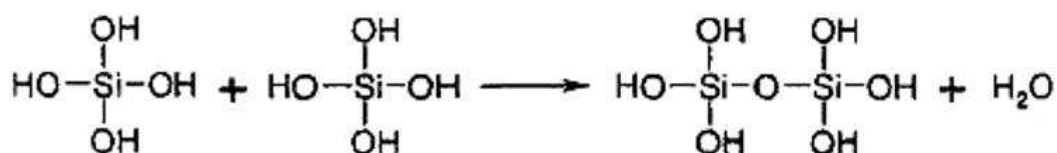


圖 2-12 縮合反應式

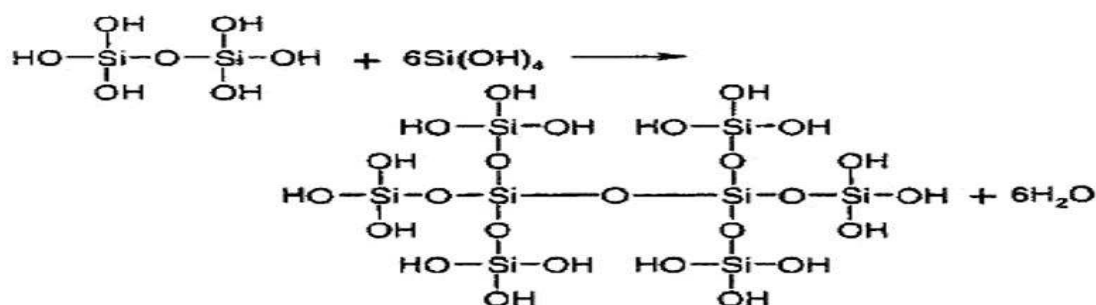


圖 2-13 膠化及乾燥反應式

溶膠凝膠固化法的基本原理雖然簡單，但依照所選用的水解環境、縮合配比及乾燥方式的不同，可以製作出不同比表面積及不同孔隙大小的凝膠。一般而言，在酸性環境中溶膠的高水解速度使其粒徑較小，可行成高比面積的凝膠，而在鹼性環境中由於縮合速度快，因此顆粒較大，所得到的產物僅具中度比表面積。

濃膠凝膠法的優點包括：(1)反應前驅物多為分子層級結構，在酸性環境中可製備出較小且較均勻的奈米顆粒；(2)可以在室溫環境下進行製備；(3)容易進行金屬氧化物孔隙度、結晶性與表面特性的調控；(4)容易製成不同形式的金屬氧化物。利用烷氧化物進行反應可以製備出極高純度之金屬氧化物，但價格昂貴，且製作不易，對光、熱、水氣都很敏感，因此需要較完善的環境。金屬鹽類前驅物取得容易，對環境變因較不敏感，但在製程中所引入的離子不易完全去除，必須使用大量的去離子水清洗則為其使用上的限制。

第三章 金屬氧化物奈米粒子的製備與鑑定

3.1 實驗儀器

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，整個系統包含：

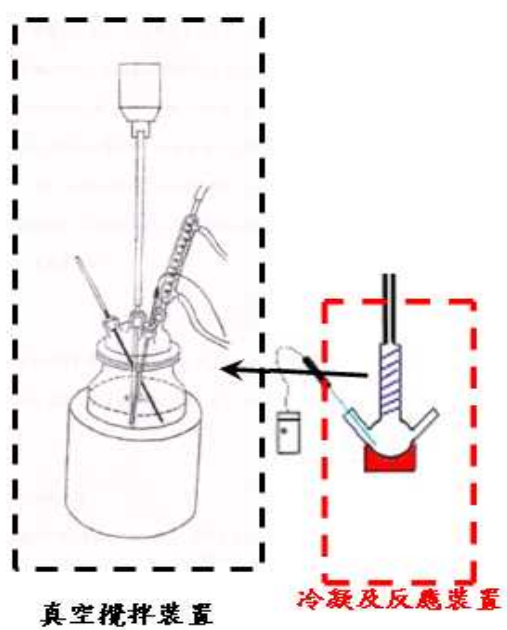
加熱溫控裝置：用加熱包包覆三頸瓶進行加熱，加熱包外接溫空器，並將溫控器上的溫度感應棒插入三頸瓶中隨時測量瓶內溫度，因此可利用溫空器的設定有效地控制加熱包的加熱情況，使三頸瓶內的化學反應可以穩定的進行。

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。

無氧真空攪拌系統：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，於三頸瓶中央瓶口接上真空攪拌機，利用接於攪拌機上的攪拌棒在高速旋轉時將瓶內溶液攪拌均勻。



圖 3-1 傳統熱迴流化學合成系統



(a)



(b)

圖 3-2 (a) 實驗儀器裝置圖 (b) 實驗儀器實際照片

3.2 金屬氧化物奈米粒的製備

3.2.1 藥品

藥品名稱	化學式	純度	廠商
Fe(acac) ₃ (Ferric acetylacetonate)	[CH ₃ COCH=C(O-)CH ₃] ₃ Fe	97%	Aldrich
Oleic acid(油酸)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	88%	Aldrich
Octyl Phenol Ethoxylate(TweenX-100)		99%	J.T.Baker
1-Octanol(正辛醇)	CH ₃ (CH ₂) ₇ OH	99%	J.T.Baker
Octyl ether(辛醚)	CH ₃ (CH ₂) ₇ O(CH ₂) ₇ CH ₃	99%	東京化成工業

3.2.2 製備流程

以熱力學的角度來看，球形是最穩定的形狀，也是最容易合成的形狀。合成球狀奈米粒子最常見的方法，就是利用微胞的方式來侷限奈米晶粒的成長。所謂的介面活性劑就是一種分子內同時具有一長鏈碳的親油端與一離子性或極性的親水端。如果它以低濃度存在於溶液中，則成單分子的分散狀態，但是當濃度高於臨界微胞濃度（criticalmicelle concentration）時，介面活性劑會聚集成籠狀結構，即為「微胞」，微胞的大小造成膠體粒徑的分佈範圍，而微胞形成的形狀，可能是球形。棒狀、層狀等，這與濃度、溫度和介面活性劑本身的化學特性有關。因此，

可以利用微胞來侷限奈米晶粒的成長，再藉由化學的方法來改變微胞的大小與形狀。

前趨物 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 的分解溫度有 175°C 、 209°C 、 300°C 及 356°C 。藉此，我們選用沸點 $196^\circ\text{C}\sim 197^\circ\text{C}$ 的 1-Octanol 與沸點 $290^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 的 Octyl ether 為溶劑。在 1-Octanol 系統中，改變持溫時間，觀察時間對奈米粒子的影響。在 Octyl ether 系統中，改變反應溫度，觀察溫度對奈米粒子的影響。有機金屬前趨物 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 在有機溶劑的系統中，藉由加熱迴流的方法，製備氧化鐵的奈米晶粒。

其主要反應條件如下：

樣品編號	溶劑	溫度	持溫時間	XRD	備註
A-1	1-Octanol	198°C	30min	非晶相	產量極少
A-2	1-Octanol	198°C	1 hr	非晶相	產量極少
A-3	1-Octanol	198°C	1 hr 30min	非晶相	產量少
A-4	1-Octanol	198°C	2 hr	有晶相	產量少
A-5	1-Octanol	198°C	2 hr 30min	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
A-6	1-Octanol	198°C	3 hr	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	

樣品編號	溶劑	持溫時間	溫度	XRD	備註
A-2	1-Octanol	1 hr	198°C	非晶相	產量極少
B-1	Octyl ether	1 hr	198°C	γ -Fe ₂ O ₃	
B-2	Octyl ether	1 hr	220°C	γ -Fe ₂ O ₃	
B-3	Octyl ether	1 hr	300°C	γ -Fe ₂ O ₃	產量最多

製程步驟

以下依不同的溶劑系統加以描述實驗的流程：

(1) 1-Octanol 系統：

1. 打開加熱系統先將三頸瓶預熱，將三頸瓶內的水氣去除。
2. 將先驅物 Fe(acac)₃ 與 Oleic acid 依莫耳數比 1:1 置入三頸瓶中。
3. 加入 15ml 的 1-Octanol 當作溶劑。
4. 抽真空並通入氬氣，degas 系統三次，開冷水循環系統，打開加熱包加熱至 160°C。

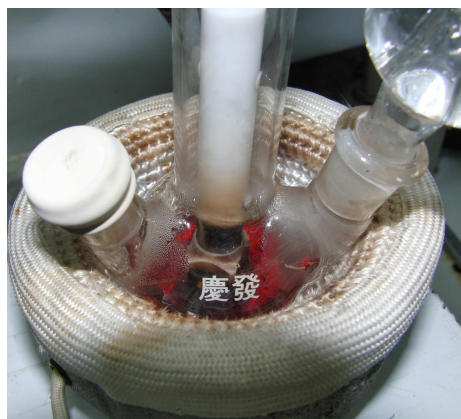


圖 3-3 套上加熱包開始加熱

5. 注入 Tween-100，溫和均勻的攪拌，持溫 30 分鐘，溶液顏色轉變成棕黑色溶液。



圖 3-4 攪拌完成後的溶液

6. 緩慢升溫至迴流溫度，分別持溫 30 分鐘、1 小時、1 小時 30 分鐘、2 小時、2 小時 30 分鐘、3 小時。



圖 3-5 熱迴流時，溶液與粉末的顏色

7. 溫度降至室溫，加入過量的丙酮和酒精。
8. 利用離心的方法，收集棕黑色的沉澱物。

(2) Octyl ether 系統

1. 打開加熱系統先將三頸瓶預熱，將三頸瓶內的水氣去除。
2. 將先驅物 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 與 Oleic acid 依莫耳數比 1:1 置入三頸瓶中。
3. 加入 15ml 的 octyl ether 當作溶劑。
4. 抽真空並通入氬氣，degas 系統三次，打開冷水循環系統，打開加熱包加熱至 160°C 。



圖 3-6 套上加熱包開始加熱

5. 注入 Tween-100，溫和均勻的攪拌，持溫 30 分鐘，溶液顏色轉變成棕黑色溶液。



圖 3-7 攪拌完成後的溶液

6. 分別在分解溫度 220°C 和 300°C 持溫 1 小時。

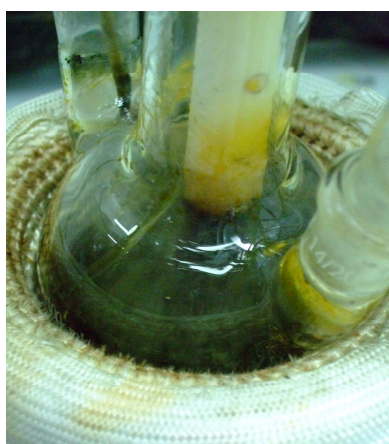


圖 3-8 化學平衡時，溶液與粉末的顏色

7. 溫度降至室溫，加入過量的丙酮和酒精。
8. 利用離心的方法，收集棕黑色的沉澱物。

製作完後可以明顯看到黑色沈澱物的產生，此沈澱物經由 NbFeB 強力磁鐵吸引下來，為了要做進一步的檢測，可加入甲苯再度分散 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 奈米微粒。



(a)

(b)

圖 3-9 (a) γ - Fe_2O_3 磁性奈米粒因強力磁鐵吸引分離沉澱 (b) γ - Fe_2O_3 磁性奈米粒與上清液分離

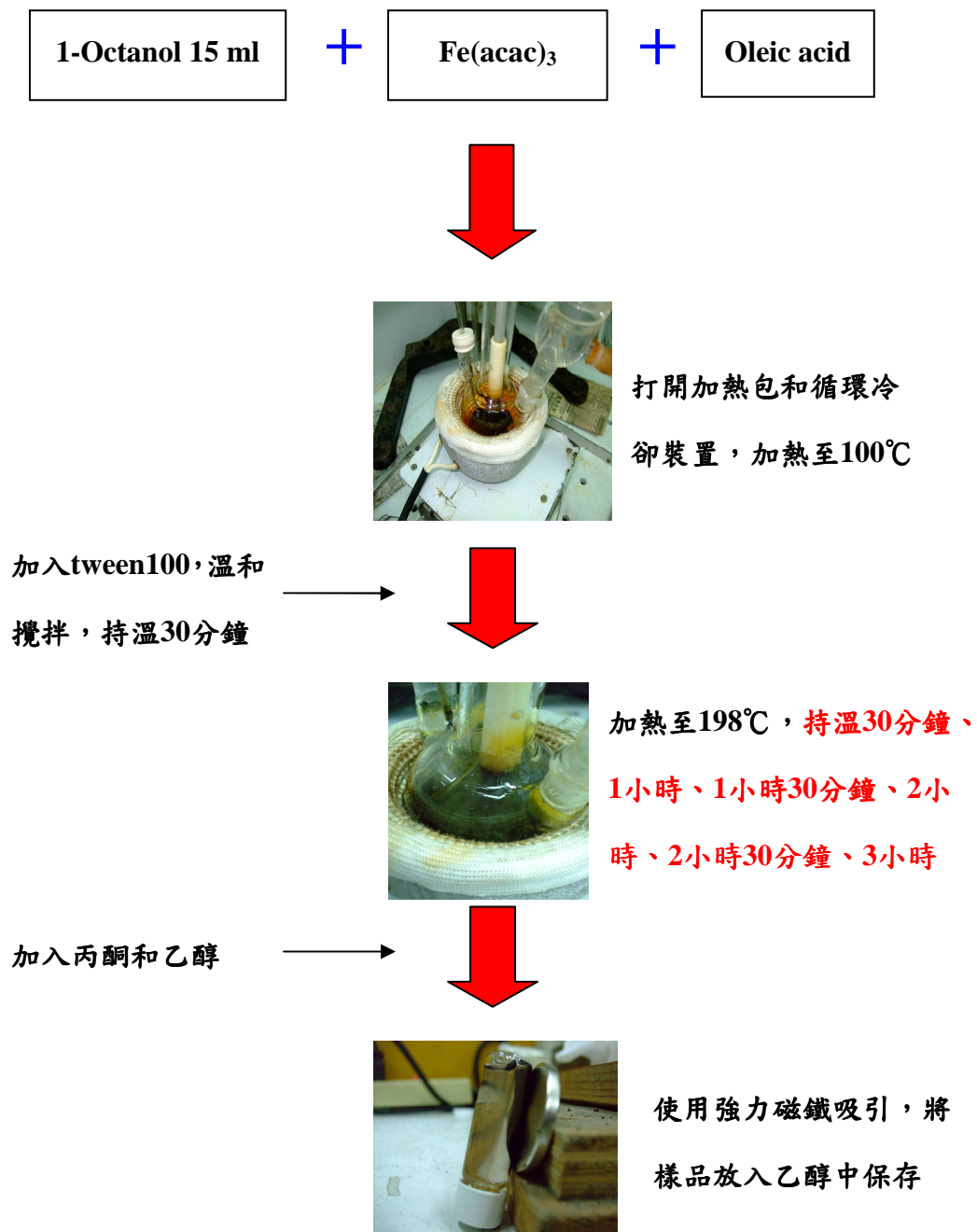


圖 3-10 1-Octanol 系統流程圖

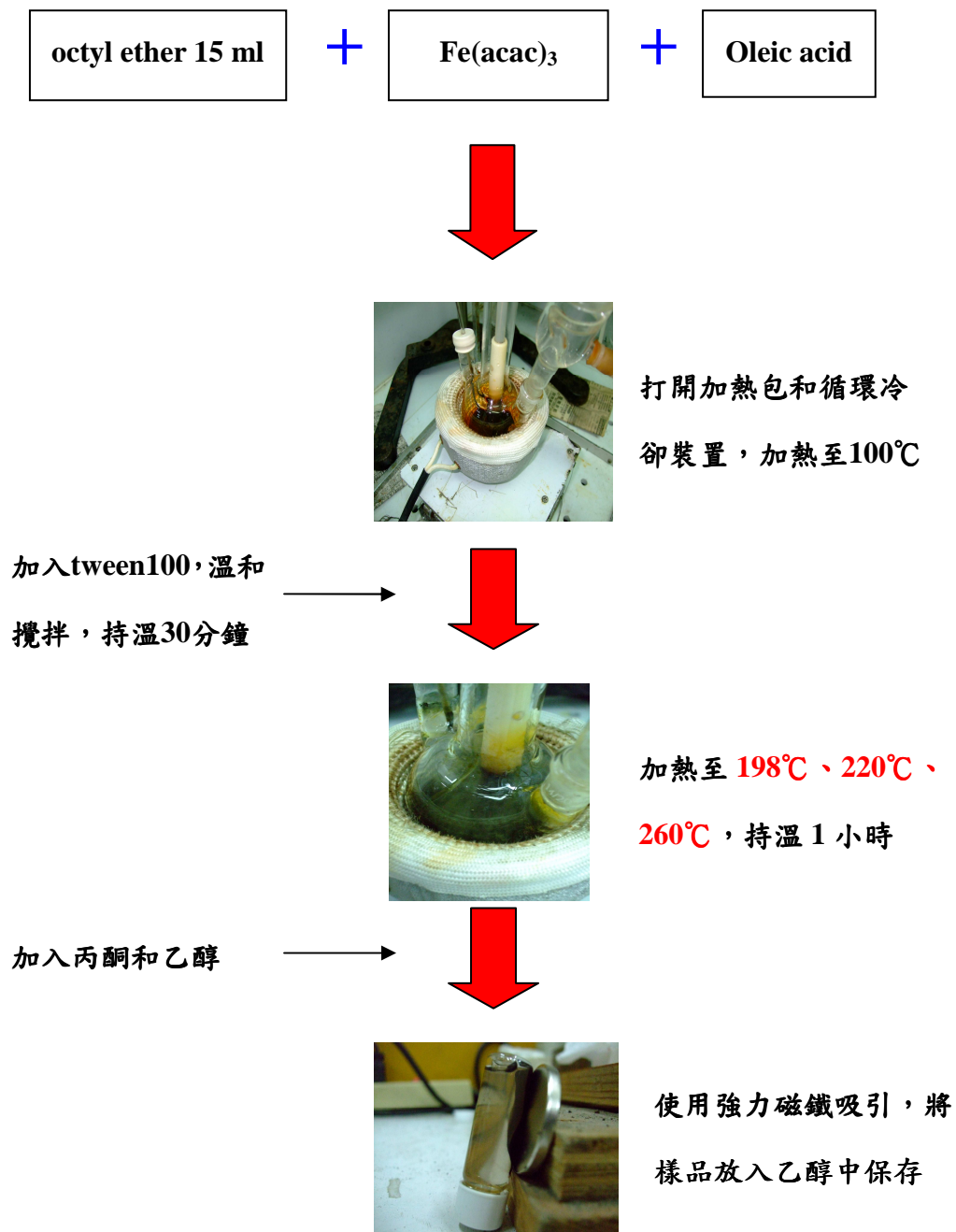


圖 3-11 Octyl ether 系統流程圖

3.2.3 奈米粒的組成鑑定

X 射線粉末繞射圖(XRD)圖 3-12 與圖 3-13，顯示樣品會隨著加熱的時間與溫度產生晶相，再與電腦資料比對圖 3-14 的結果為二價或三價的氧化鐵(γ -Fe₂O₃ 或 Fe₃O₄)，這是因為 γ -Fe₂O₃ 與 Fe₃O₄ 具有相同的晶相，因此排除 α -Fe₂O₃。再從 X 射線光電子能譜圖(XPS)圖 3-15，測得 Fe(2p_{3/2}):711.2 eV、Fe(2p_{1/2}):724.8 eV 及 O(1s):530.4 eV 的訊號，與表 3-1 所列的各種氧化鐵的電子能譜資料比對，推斷與 Fe₃O₄ 組成差距較大，因此排除 Fe₃O₄ 的可能性。根據以上的鑑定結果顯示，我們成功地製備出 γ -Fe₂O₃ 奈米粒子。

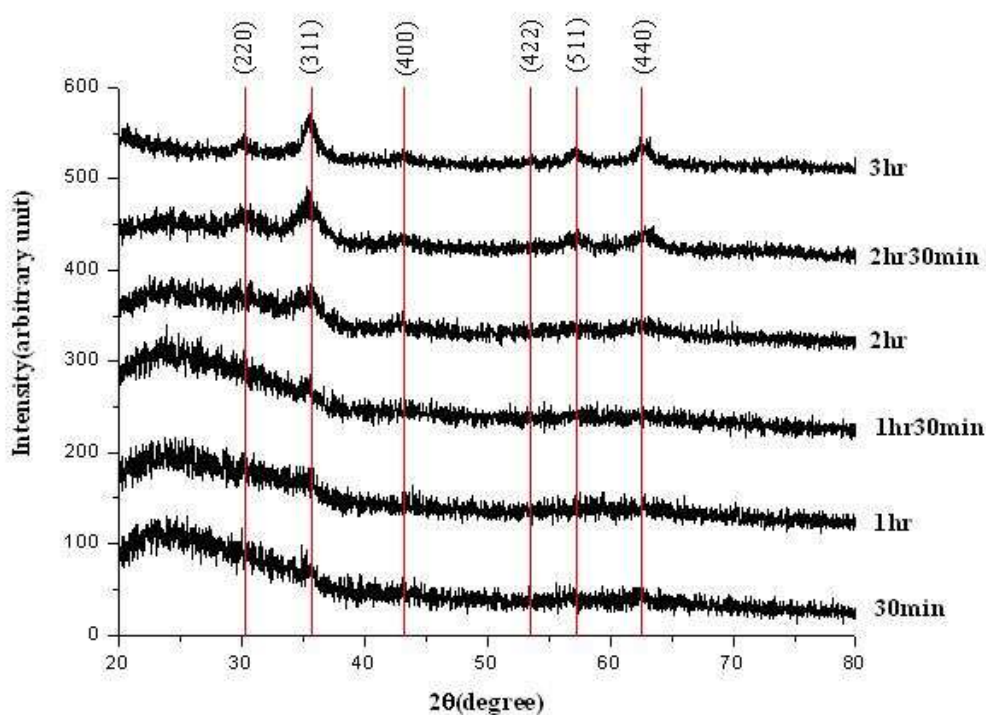


圖 3-12 1-Octanol 系統控制反應時間的 XRD 比較圖

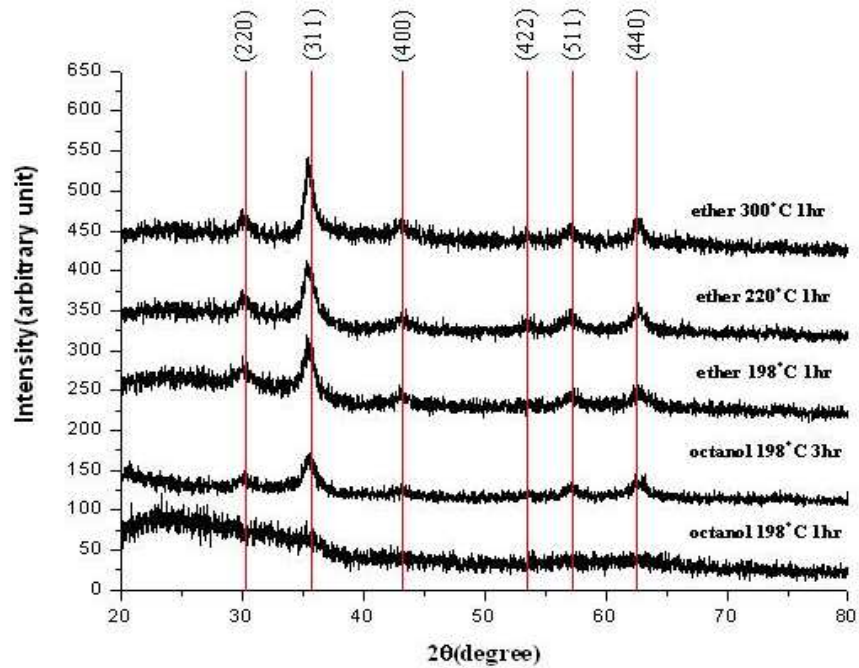


圖 3-13 Octyl ether 系統控制反應溫度的 XRD 比較圖

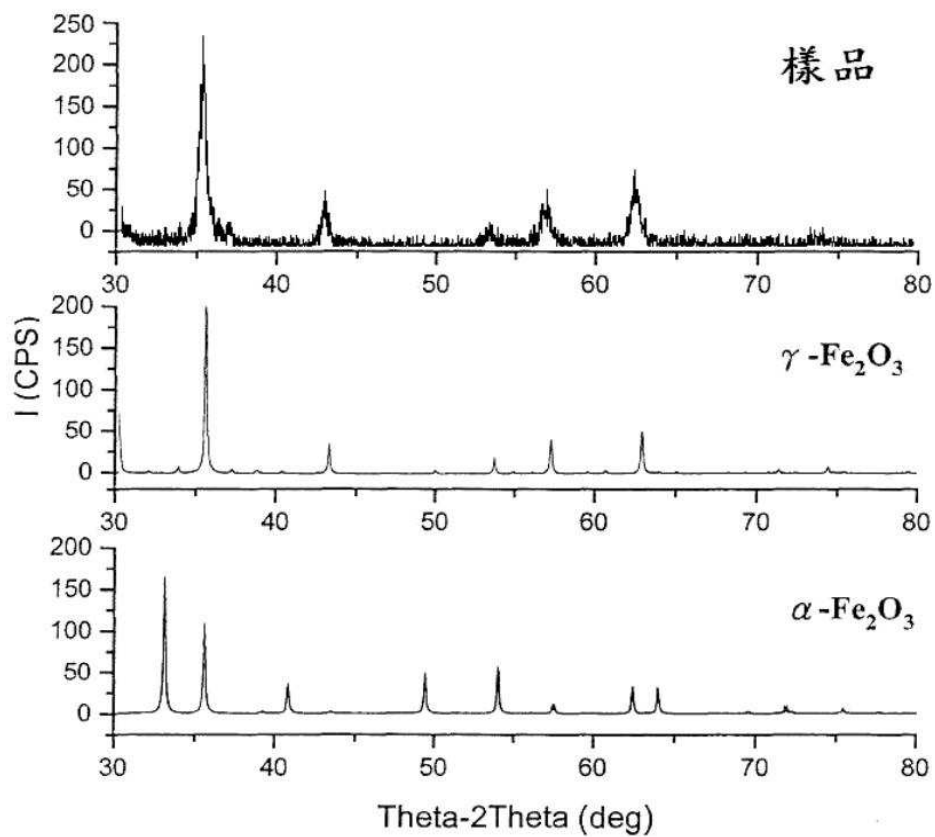


圖 3-14 比對標準 ICSD γ -Fe₂O₃ 與 α -Fe₂O₃ 的 X 射線繞射光譜圖

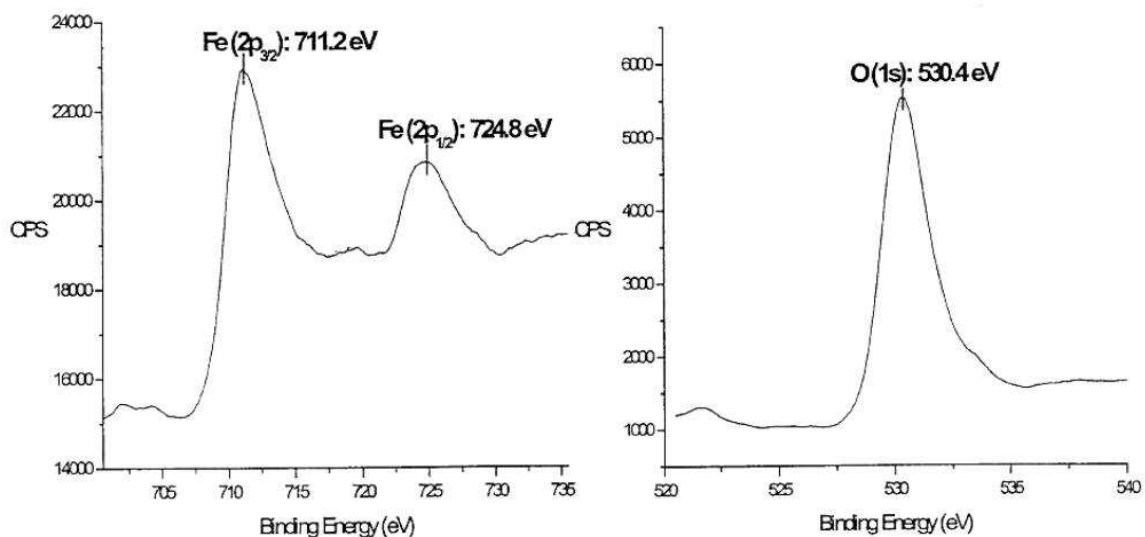


圖 3-15 樣品的 X 射線光電子能譜圖(XPS)

表 3-1 各種氧化鐵的 X 射線光電子能譜資料表

Compound	Fe(2p _{3/2}) (eV)	O(1s) (eV)
Fe metal	706.9±0.1	--
FeO	709.5±0.2	530.0±0.2
Fe ₃ O ₄	708.3±0.15	530.0±0.2
α -Fe ₂ O ₃	711.0±0.15	529.8±0.1
γ -Fe ₂ O ₃	711.0±0.15	530.0±0.1

3.2.4 超導量子干涉元件磁量儀 (SQUID)

由 SQUID 磁性量測圖 3-16 結果得知，磁性奈米粒樣本在低溫呈現軟鐵磁性，在室溫下因受到熱擾動的影響，磁性呈現順磁性。從理論得知，當 γ -Fe₂O₃ 顆粒的尺度不斷縮小，在低溫下呈現鐵磁性，受到熱擾動之後磁性呈現順磁性，可推斷我們的 γ -Fe₂O₃ 具有超順磁特性，其室溫下

未扣除介面活性劑 Ms 為 33.325 emu/g Hc 為 11.874 Oe；扣除介面活性劑

Ms 為 68.011emu/g Hc 為 12.36 Oe。

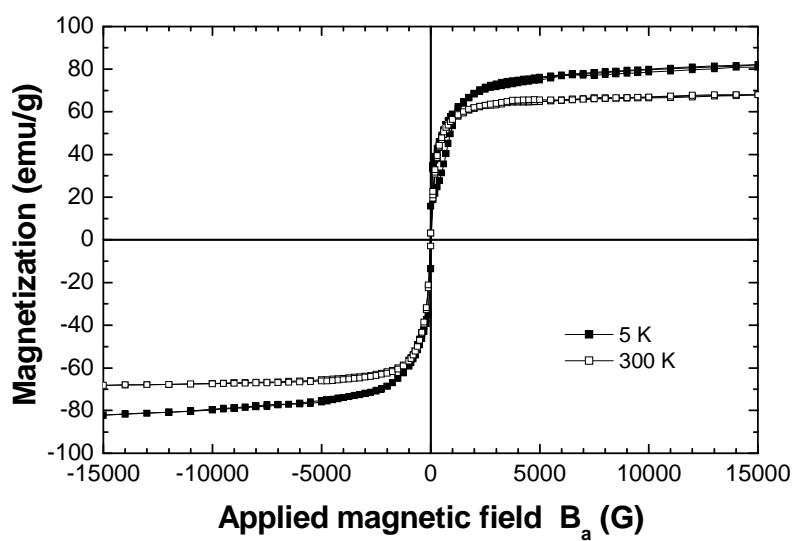
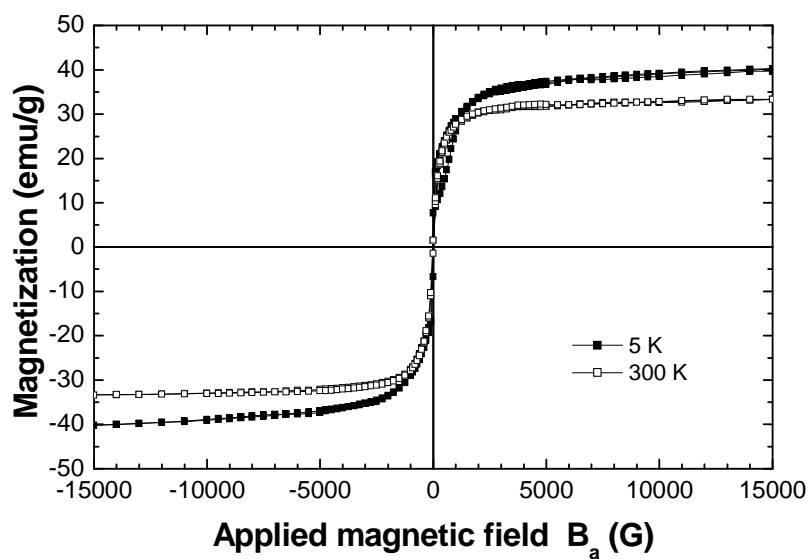


圖 3-16 SQUID M-H 曲線圖

(上圖) 未扣除介面活性劑 (下圖) 扣除介面活性劑

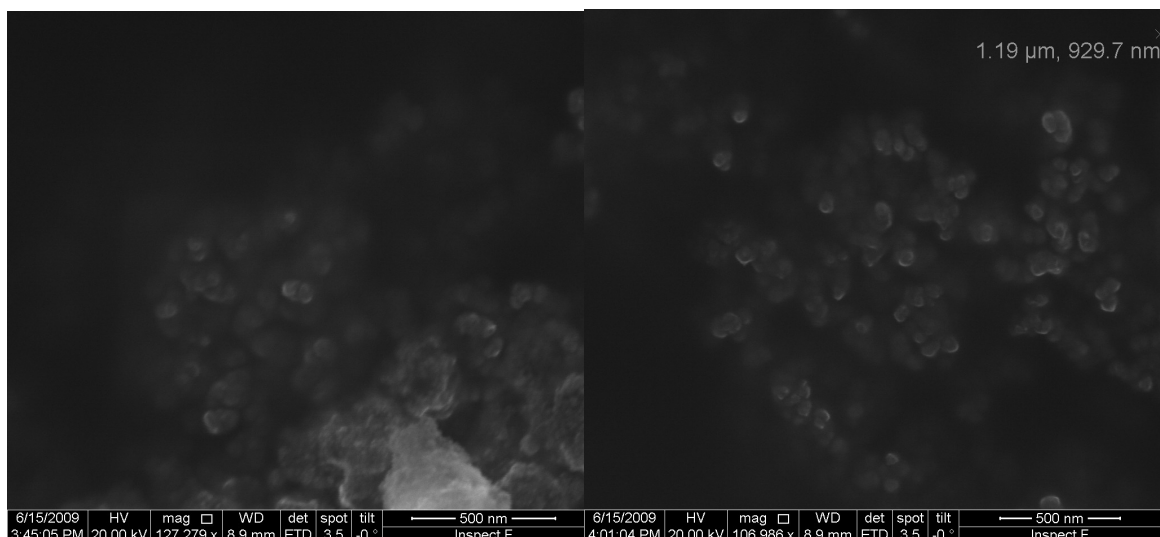


圖 3-17 樣品的掃描式電子顯微鏡(SEM)圖

3.2.5 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

從 SEM 測量結果圖 3-17，隱約可以看到尺寸很小的奈米顆粒，因沒有特別處理過，所以顆粒都聚集在一起，因此量測前的樣品需用 o-xylene 分散並稀釋，提高在 SEM 下觀察的能見度與分散性，來確定樣品是否需進一步使用穿透式電子顯微鏡(TEM)與粒徑分析儀(XDS)量測，以觀察粒徑的分佈與形貌。

3.2.6 動態光散射儀 (DLS)

動態光散射儀 (Dynamic Light Scattering) 主要是利用粒子與入射雷射光之間交互作用所發出之雷射散射光,藉著自相關函數 (Autocorrelation Function) 的推演，即可得到粒子的水合半徑。實驗方式主要為濕式量測，將待測物溶液放置於透明試管中，以半導體雷射垂直

入射溶液後，接著在與入射光夾角 90 度的位置以光電倍增管 (Photo-Multiplier Tube) 進行訊號蒐集。由於粒子在溶液中進行擴散及布朗運動，所以散射的雷射光強度也會隨著時間而改變，利用時序上的自相關函數來求得擴散係數後帶入 Stokes-Einstein function 中，即可得到粒子水合半徑的分布。

經由 DLS 的量測結果表 3-2 與表 3-3 得知，樣品中的溶液改用 o-xylene，可提高在量測時樣品的分散性。從圖 3-18 知道 CdSe QDs 的粒徑大小為 2~8nm，比照表 4-1 CdSe QDs 的 DLS 測量結果得知，我們所使用的 DLS 在量測上有誤差，可能在量測前經過離心等步驟導致奈米粒些許的聚集，因此 DLS 所量測的結果僅可供參考使用，確定樣品需經過 TEM 的量測後得到準確的結果。

表 3-2 以 toluene 為分散劑的 DLS 測量結果

樣品編號	溶劑	樣品	顆粒大小 (nm)
A-1	Toluene	Octanol-30min	253.0
A-2	Toluene	Octanol-1hr	87.6
A-3	Toluene	Octanol-1hr30min	236.8
A-4	Toluene	Octanol-2hr	57.3
A-5	Toluene	Octanol-2hr30min	81.1
A-6	Toluene	Octanol-3hr	68.6
A-7	Toluene	Ether-198°C	69.4
A-8	Toluene	Ether-220°C	1535.8
A-9	Toluene	Ether-300°C	343.2

表 3-3 改用 o-xylene 為分散劑的 DLS 測量結果

樣品編號	溶劑	樣品	顆粒大小(nm)
B-1	o-xylene	Octanol-30min	80.0
B-2	o-xylene	Octanol-1hr	68.5
B-3	o-xylene	Octanol-1hr30min	42.6
B-4	o-xylene	Octanol-2hr	56.3
B-5	o-xylene	Octanol-2hr30min	218.6
B-6	o-xylene	Octanol-3hr	93.4
B-7	o-xylene	Ether-198°C	59.3
B-8	o-xylene	Ether-220°C	203.5
B-9	o-xylene	Ether-300°C	31.6

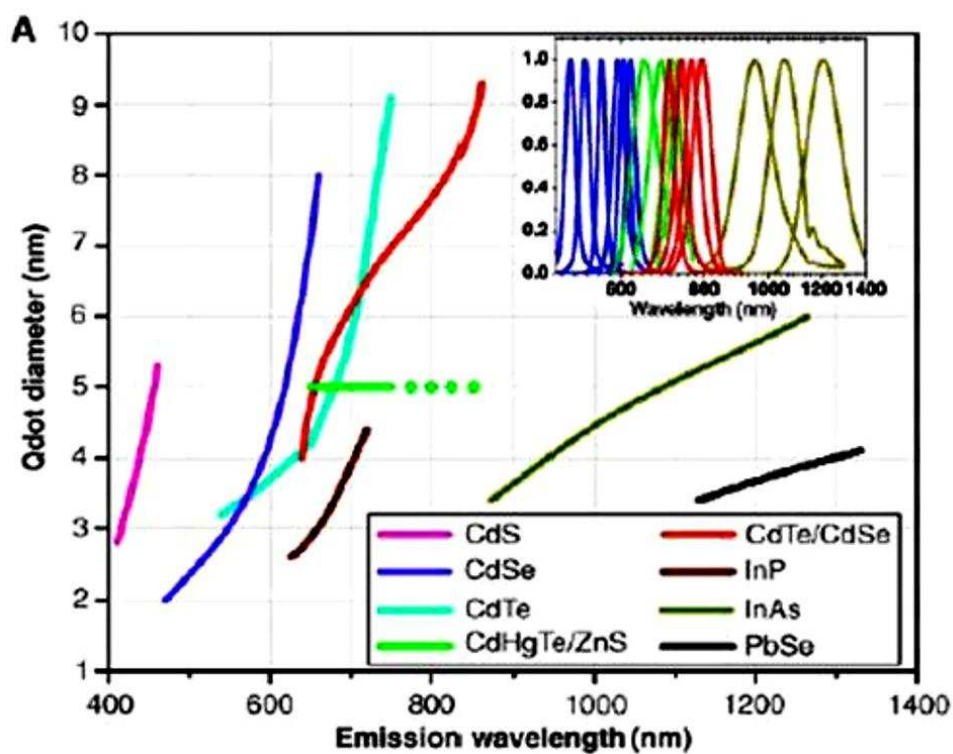
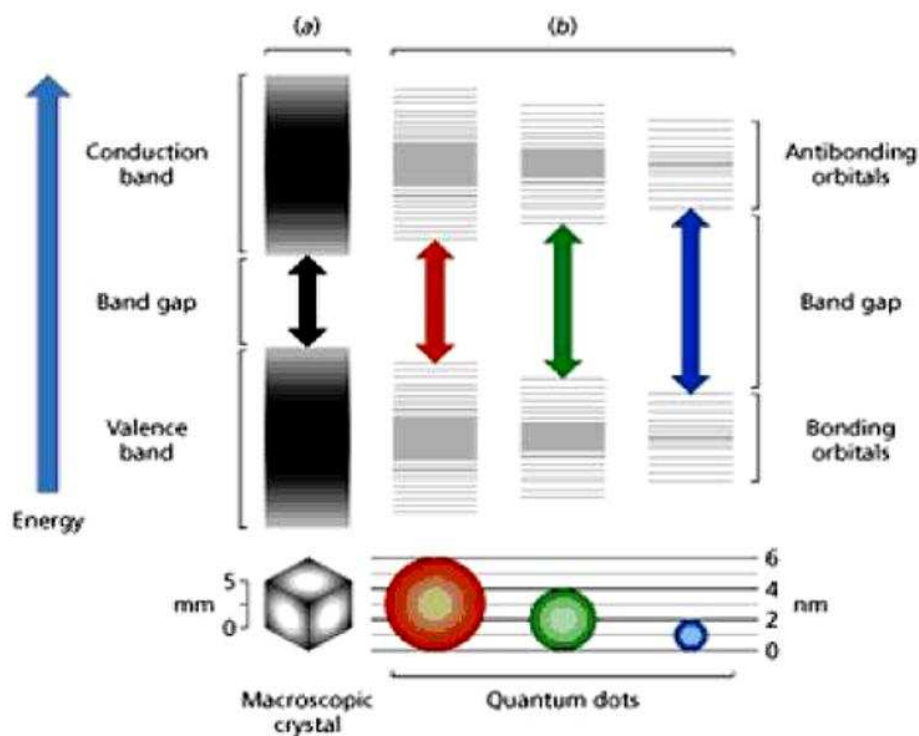


圖 3-18 (上圖) 量子點粒徑與能隙波長大小相關圖⁶⁵ (下圖) 不同組成量子點的螢光光譜範圍⁶⁵

3.2.7 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

粒子大小估計與粒子外觀

X 光對晶體的繞射圖形其峰值寬度會受到各種晶體不完整的效應所影響，如：結晶的大小、晶體的扭曲、或是缺陷等。如果不考慮扭曲或缺陷等因素，單從考慮粒子大小的角度出發，因為具晶形且尺寸小的粒子受 X 光繞射時需考慮粒子的邊界效應，當粒子尺寸越小，邊界效應也就越大，此效應會造成 X 光繞射粒子時的峰值半高寬隨著粒子尺寸的減少而變大。著名的謝樂方程(the Scherrer equation)如式 (3-1)，是以單獨考量受繞射粒子的尺寸對於繞射峰寬度的影響推導而出，用以估計粒子的平均直徑。

$$d = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.1)$$

d 為粒子平均直徑； λ 為入射 X 光波長； B 為繞射峰半高寬； θ 為 X 光繞射角度

圖 3-19 是利用高斯函數(Gaussian function)作為粒子繞射圖形上 2θ 等於 30.106° 時峰值的趨近函數，求其趨近曲線，以便取其峰值時 2θ 角與峰值半高寬，並與銅原子 $K\alpha$ 特徵譜線波長 $\lambda=0.15418 \text{ nm}$ 帶入式(3.1)估計粒子平均直徑。

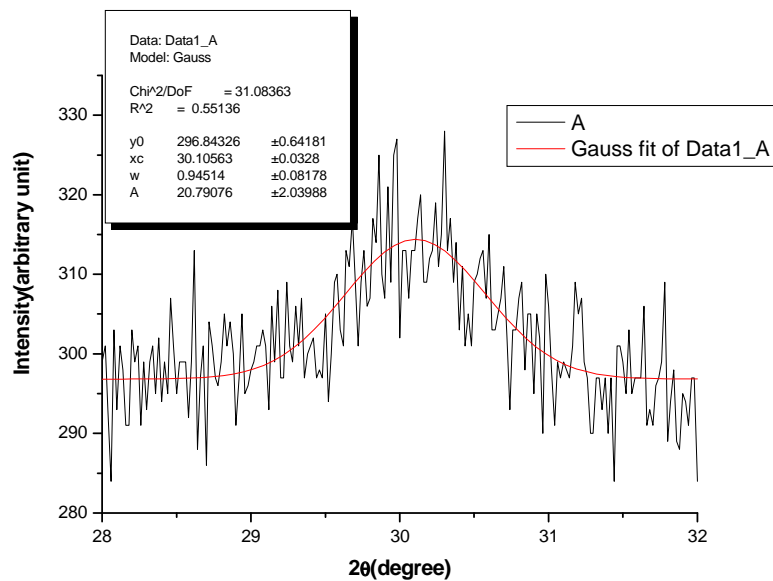


圖 3-19 取繞射圖形上 30.106° 時的峰值以高斯函數作趨近曲線

表 3-4 經高斯趨近後，其曲線 2θ 、繞射峰半高寬數值和估計結果

Sample name	2θ	B	d (nm)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	30.106°	0.94514	8.60737

利用穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀測，如圖 3-20， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 外觀近似圓形的多邊形 (polyhedron) 奈米粒子聚集，粒徑約在 5~13nm 範圍，奈米粒子並沒有明確的形狀與銳利的邊緣，粒子的邊緣看起來有點毛茸茸的，粒徑分佈不一致，導致奈米粒子聚集的原因之一。在製作 TEM 樣品時，加入 o-xylene 與 ether 溶劑加以分散粒子，並用超音波震盪改善聚集的現象，將稀釋後的懸浮液滴在鍍碳的銅網上。

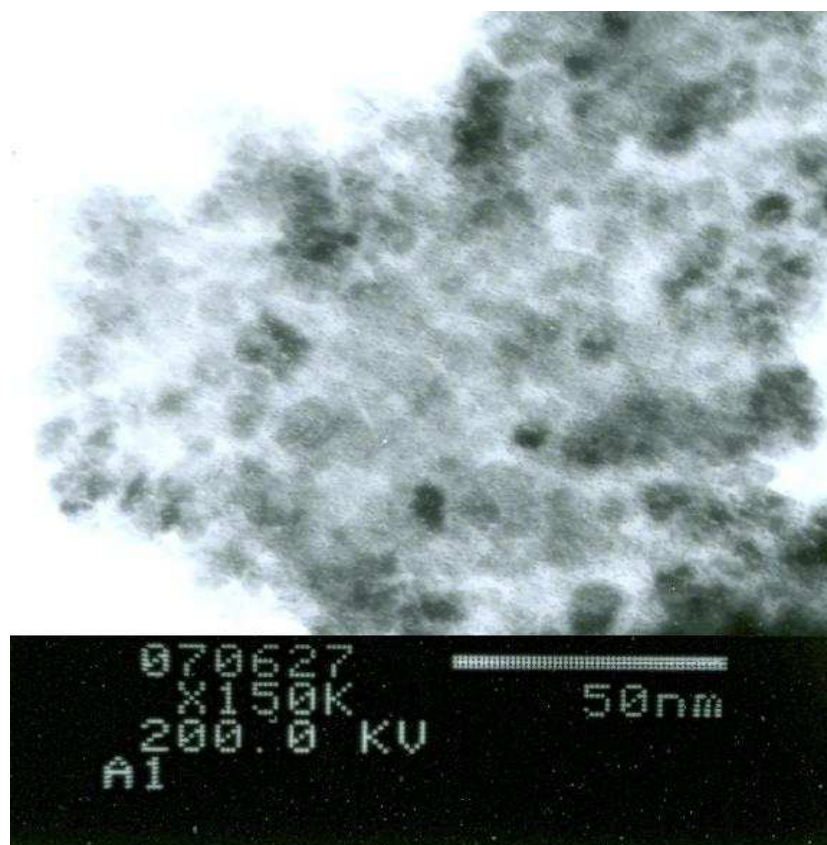


圖 3-20 γ -Fe₂O₃ 的 TEM 照片，粒徑 $5.824 \pm 1.545 \text{ nm}$

3.3 γ -Fe₂O₃@SiO₂ 核殼粒子製程

3.3.1 藥品

藥品名稱	化學式	純度	廠商
Ammonium Hydroxide	NH ₄ OH	30%	J. T. Baker
Tetraethyl orthosilicate(TEOS)	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	98%	Fluka
Ethanol absolut	C ₂ H ₅ OH	99.8%	NASA
DI Water	H ₂ O		

3.3.2 製備流程

所謂溶膠是指含有膠體或聚合單體之固體顆粒均勻分散於溶劑中所形成的溶液。當固體粒子懸浮於液體中，固體粒子間的排斥力大於凝聚粒子間的凡得瓦力時，也就是形成溶膠溶液。當溶膠的濃度增加，粒子間藉由化學反應形成鍵結，逐漸的擴展到整各系統，最後形成網狀結構，即所謂凝膠。溶膠凝膠法具有下列幾項優點：

1. 可在室溫下進行反應。
2. 原料具有相當高的純度。
3. 可以生成具有良好均勻度的產物。
4. 大部分前驅物是液體。
5. 容易分散。
6. 可以避免相分離。
7. 可以避免結晶形成。
8. 不會與容器反應純度高。
9. 可避免蒸發逸失。
10. 可製備特殊產物。

最大缺點就是原料成本昂貴。

溶膠凝膠法的製備主要分成三階段：

1. 製備均勻的溶液，
2. 溶液變成溶膠。
3. 溶膠經聚縮合作用形成凝膠。

製成步驟

1. 加入適當比例的氨水、無水乙醇、TEOS、DI 水及樣品(典型的製備條件為樣品：5g/L， NH_4OH ：0.3M，TEOS：0.14M， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ：13.8M， H_2O ：13M)。
2. 攪拌使溶液均勻混合。
3. 室溫下反應 12 小時。
4. 使用 DI 水離心清洗 3 次。
5. 得到的沉澱物即是親水性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -二氧化矽核殼複合粒子。



(a)



(b)

圖 3-21 (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -二氧化矽核殼複合粒子保存於 DI 水中親水性現象 (b) 未包覆 SiO_2 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒在 DI 水中油水分離聚集現象



加入三頸瓶中



持續攪拌



室溫下反應12小時

加入去離子水清洗



將樣品放入去離子水中保存

圖 3-22 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 包覆 SiO_2 的流程圖

3.3.3 樣品組成鑑定

從 EPMA 定性分析圖 3-21、圖 3-22 與圖 3-23 得知， γ -Fe₂O₃ 外面成功包覆 SiO₂，接下來即可將樣品做更進一步的量測。

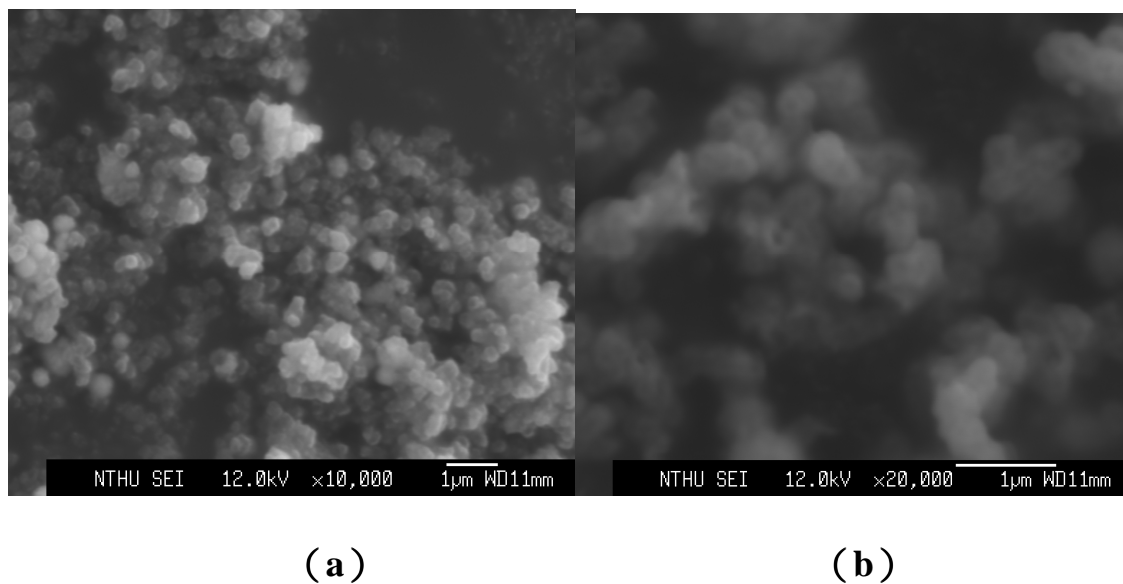


圖 3-23 EPMA 的 SEI 圖 (a) γ -Fe₂O₃ (b) γ -Fe₂O₃@SiO₂

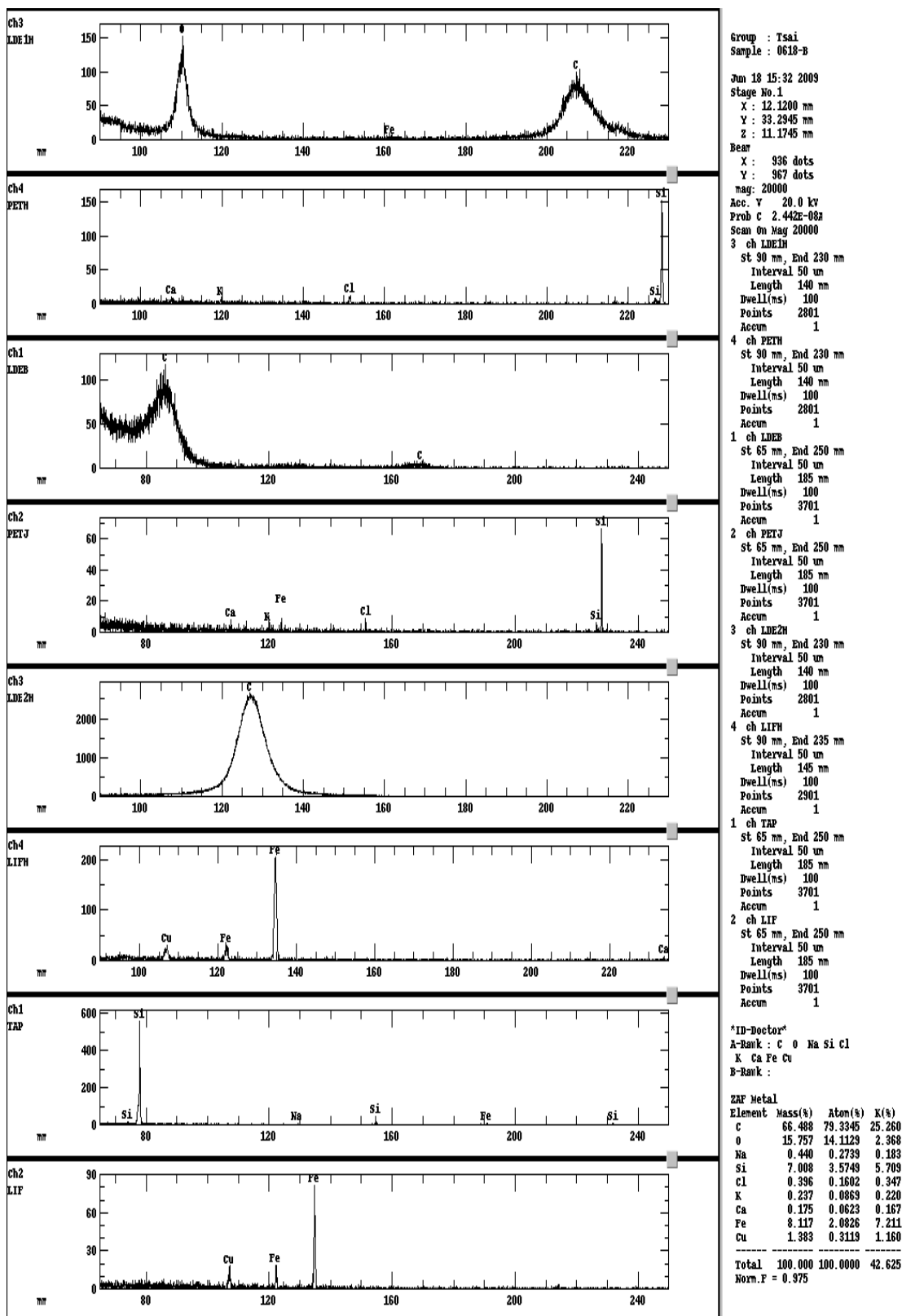


圖 3-24 EPMA 做 γ -Fe₂O₃@SiO₂ 做 X 光微區定性

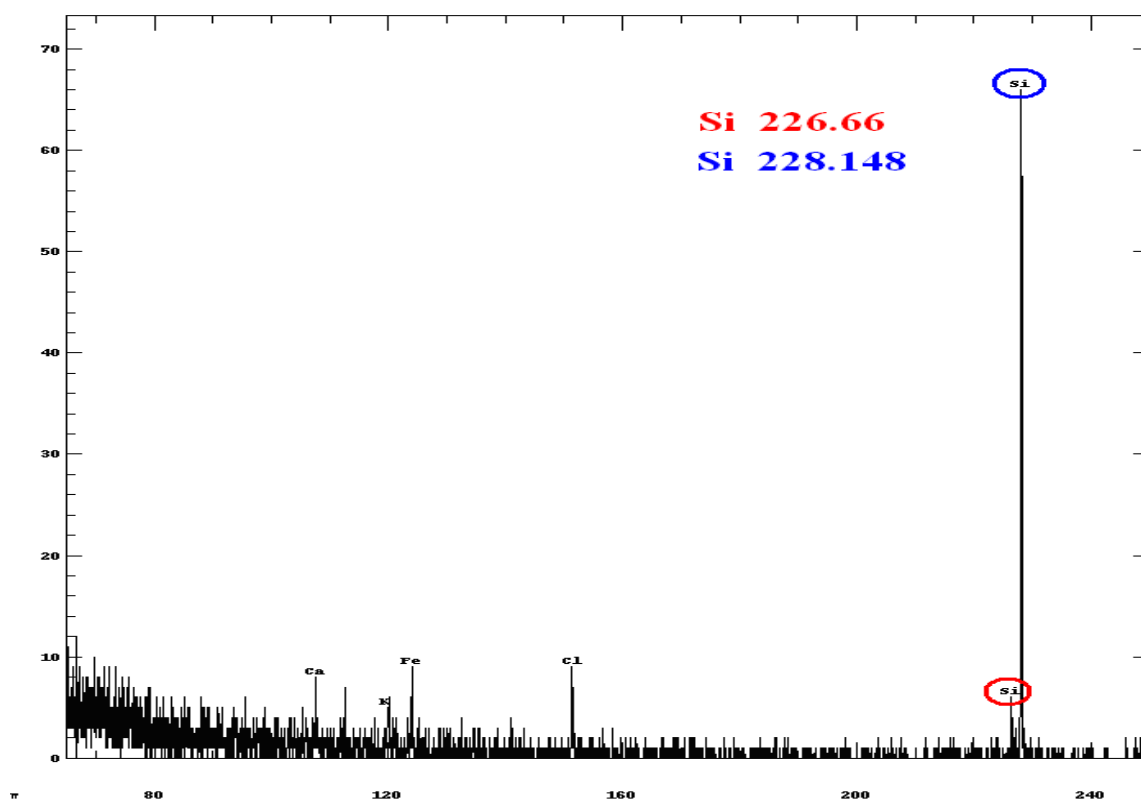
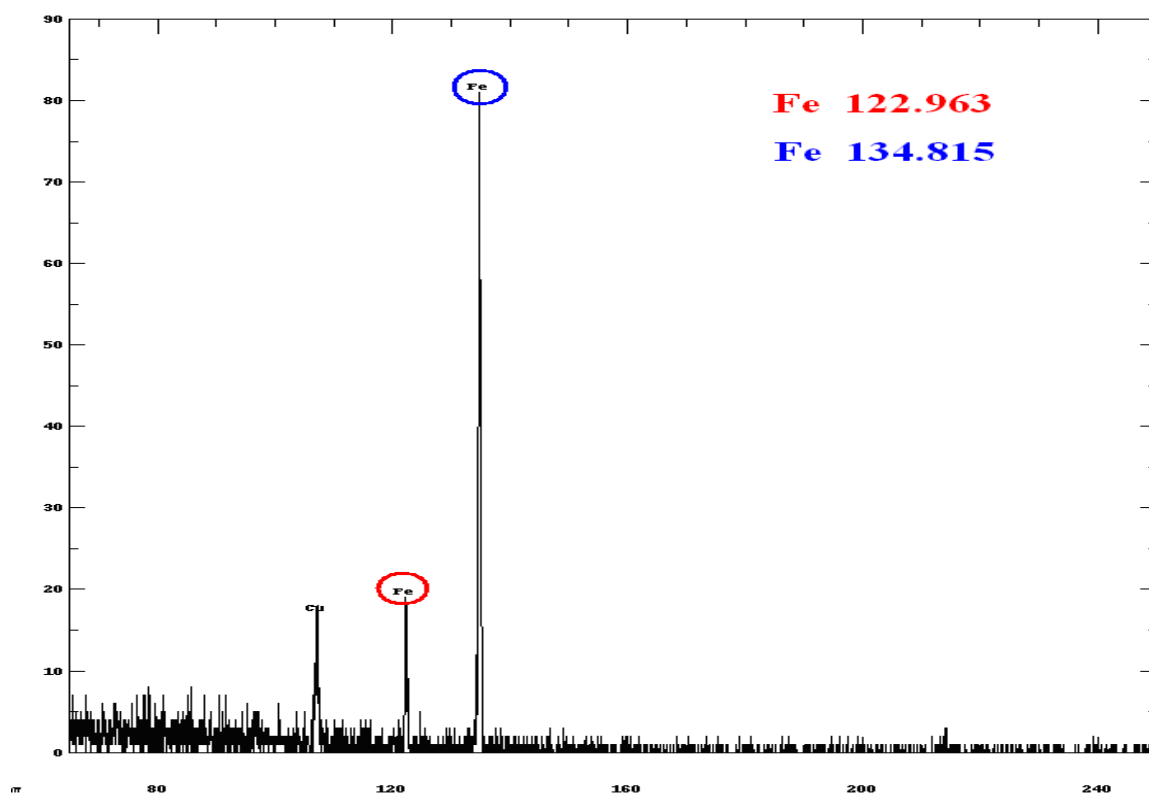


圖 3-25 γ -Fe₂O₃@SiO₂X 光微區定性分析放大圖

3.3.4 超導量子干涉元件磁量儀 (SQUID)

SQUID 磁性量測圖 3-24 結果得知，經過 SiO_2 修飾後，磁性明顯改變了，表示樣品因包覆上 SiO_2 而阻隔了外加磁場的吸引。其室溫下未扣除介面活性劑 Ms 為 11.93 emu/g Hc 為 10.2658 Oe；扣除介面活性劑 Ms 為 24.446 emu/g Hc 為 9.4329 Oe。至於 SiO_2 包覆樣本後顆粒的形貌與其他性質必須透過其他儀器來量測。

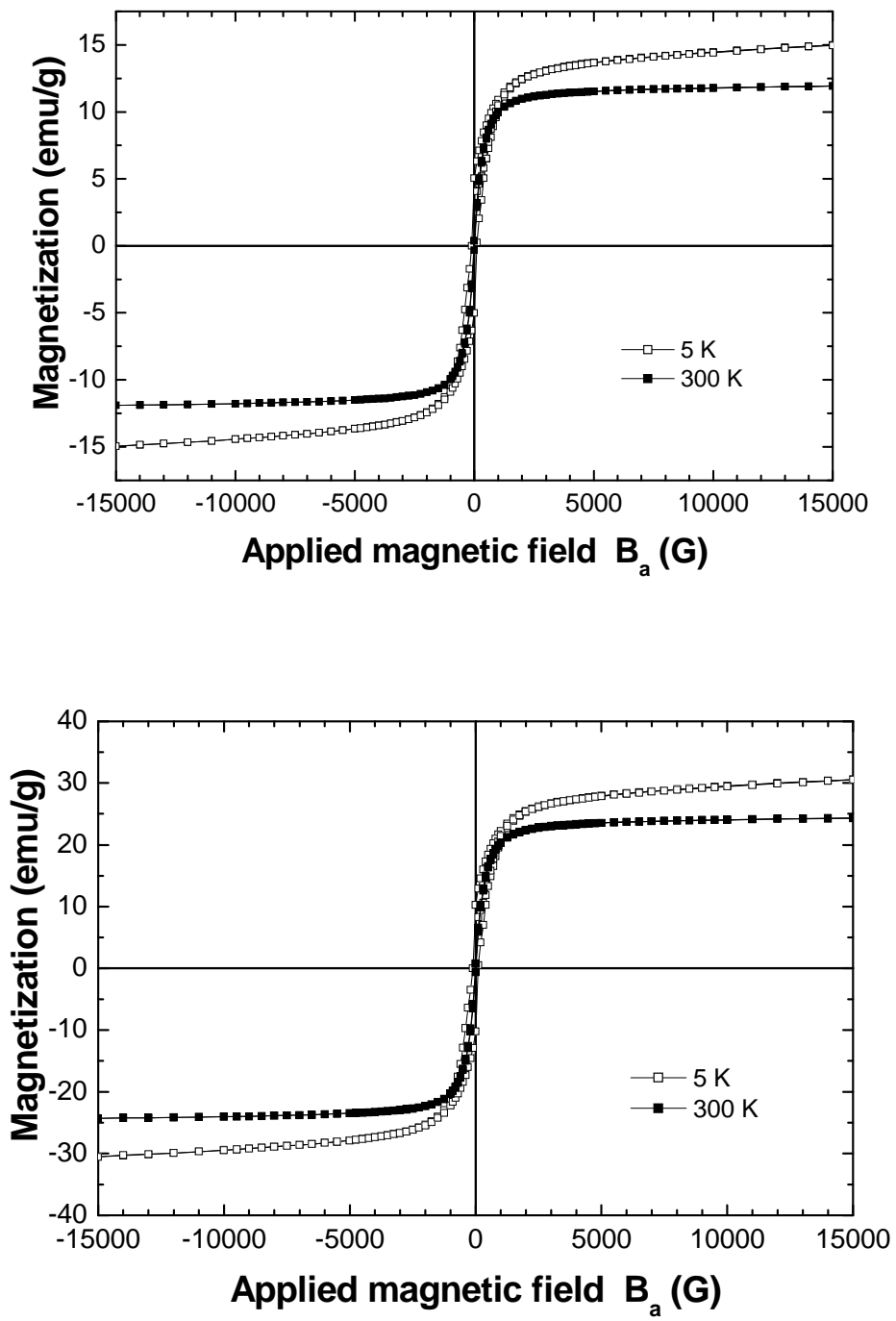
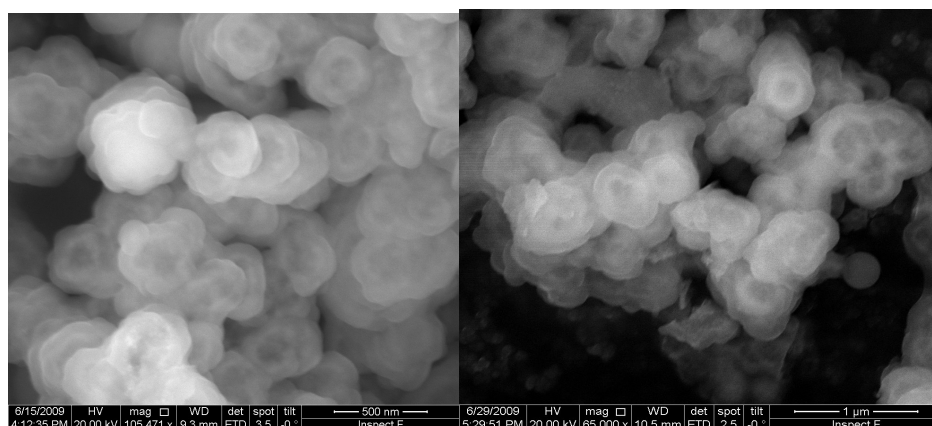


圖 3-26 SQUID M-H 曲線圖

(上圖) 未扣除介面活性劑 (下圖) 扣除介面活性劑



(a)

(b)

圖 3-27 SEM 照片 (a) γ - Fe_2O_3 包覆 SiO_2 反應時間 6 小時 (b) γ - Fe_2O_3 包覆 SiO_2 反應時間 12 小時

3.3.5 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

有包覆 SiO_2 的樣品在 SEM 下觀察圖 3-25，樣品表面有明顯的不同，表面多了一層半透明的殼層，圖中有一些黑點可能是 SiO_2 中空殼或者是顆粒彼此的空隙，可確定與 γ - Fe_2O_3 的 SEM 有明顯的不同，但只能推測 SiO_2 包覆在奈米粒表面，無法很仔細的觀察到顆粒的大小與殼層的厚度，必須使用 TEM 最細部準確的觀察。

3.3.6 動態光散射儀 (DLS)

DLS 的量測結果表 3-4 得知，在包覆 SiO_2 的實驗中，樣品顆粒的大小與化學反應的時間成正比，但我們所使用的 DLS 在量測上無法直接分析單一顆粒的粒徑大小，因此 DLS 所量測的結果僅供參考使用，確定樣品需經過 TEM 的量測後方能得到準確的結果。

表 3-5 γ -Fe₂O₃@SiO₂DLS 量測結果

樣品編號	溶劑	樣品	顆粒大小(nm)
1	DI Water	反應時間 30min	236.79
2	DI Water	反應時間 1hr	103.79
3	DI Water	反應時間 2hr	49.96
4	DI Water	反應時間 4hr	*
5	DI Water	反應時間 6hr	69.38
6	DI Water	反應時間 9hr	75.83
7	DI Water	反應時間 12hr	85.69

*表示無法量測，可能是因為顆粒大小分佈太雜亂，大小差距過大，以致於儀器訊號無法進行分析，樣品標號 1、2 因取樣太少，測量結果不宜參考。

3.3.7 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

由 TEM 照片圖 3-28 得知，反應時間越久， γ -Fe₂O₃ 表面的 SiO₂ 殼層將會越厚，相對 SiO₂ 的中空球也會越多，導致奈米粒子聚集不易分離。圖 3-28 (a) 反應時間 6 小時，粒徑約 18.99 ± 5.66 nm，圖 3-28 (b) 反應時間 12 小時，中空球殼粒徑約 277.45 nm。

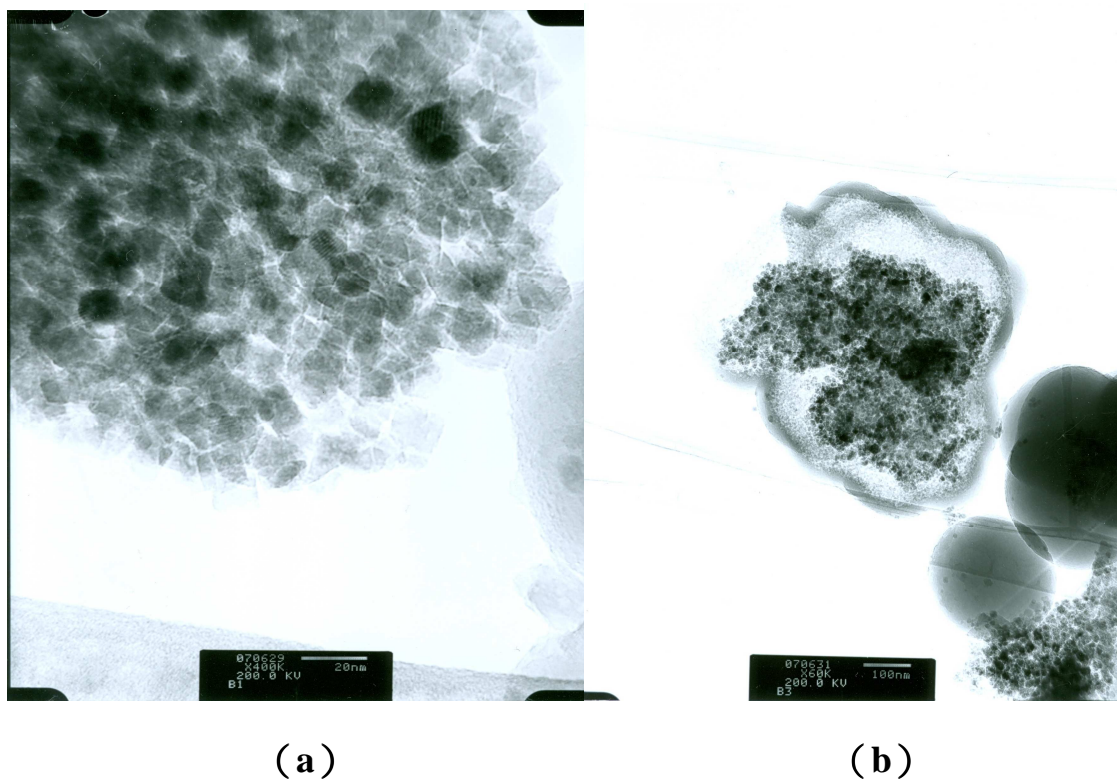


圖 3-28 TEM 照片 (a) γ -Fe₂O₃ 包覆 SiO₂ 反應時間 6 小時 (b) γ -Fe₂O₃ 包覆 SiO₂ 反應時間 12 小時

3.4 γ -Fe₂O₃@SiO₂-SH 核殼粒子製備

3.4.1 藥品

藥品名稱	化學式	純度	廠商
3-Mercatopropyl-trimethoxysilane		95%	Alfa

3.4.2 製備流程

使用雙溶膠凝膠法逐層包覆方式，讓 γ -Fe₂O₃@SiO₂ 表面帶有硫醇基 (S-H) 群，因硫醇基可與羧基 (COOH) 能夠耦合共價鍵結。

製成步驟

1. 取適量 γ -Fe₂O₃@SiO₂ 的溶液，在磁石攪拌中緩緩加入 MPS，使 MPS 最終濃度為 1M。
2. 使用水浴法將溫度控制在 35°C，並持續攪拌反應 12 小時。
3. 取經過 MPS 修飾的 γ -Fe₂O₃@SiO₂ 溶液於微量離心管中，在 10000 rpm 的轉速下離心 10 分鐘，去除上清液。
4. 收集離心後的沉澱物。

此沉澱物即是表面帶有硫醇基(SH)的 γ -Fe₂O₃@SiO₂ 核殼粒子，可以與表面帶有羧基(COO⁻)的化合物耦合鍵結在一起。

第四章 CdSe/ZnS 量子點的製備與鑑定

4.1 簡介

在 γ -Fe₂O₃ 超順磁奈米粒的表面包覆一層發冷光的 CdSe/ZnS QDs，以核殼奈米複合材料的形成構成，這些奈米粒可多樣化的在生醫上被應用，例如：癌細胞、細菌和病毒的分離和檢測。

CdSe 是一種會發冷光的半導體量子點，通常直徑範圍在 1.5~8 nm，它的光電特性已經被廣泛的研究，並使用在光學儀器、生物標籤和感應器上。CdSe QDs 通常會再表面覆蓋一層 ZnS，因為它有寬大的頻帶間隙，使表面呈現鈍態並增強量子發散使 QDs 穿越量子限制。QDs 表面經過羧基群修飾可分散水溶液中。

4.2 量子點製備

4.2.1 藥品

藥品名稱	化學式	純度	廠商
Cadmium oxide	CdO	99.99%	Aldrich
Selenium	Se	99.5%	Aldrich
Oleic acid(油酸)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	88%	Aldrich
Tri-n-octylphosphine		90%	Alfa Aesar
TDPA			實驗室自製
Dimethylzinc	Zn(Et) ₂	99%	Aldrich

Bis(trimethylsilyl)sulfide	(TMS) ₂ S	50%	Aldrich
4-Dimethylamino-pyridine(DMAP)			
phosphate buffer			

4.2.2 CdSe 量子點合成

實驗步驟

1. 加入 0.1mmole 的 CdO 和 0.2mmole 的 Oleic acid 至三頸瓶中混合。
2. 加熱到 150°C 使 CdO 完全分解於 Oleic acid 中。
3. 加入錯合物 TDPA 置混合液中。
4. 升溫至 200~220°C 以上然後移除加熱。
5. 迅速的注入 2ml 的 TOP 和 0.5mmole 的 Se 至三頸瓶中攪拌，混合液的顏色會有所改變，從透明無色變成黃色、橘色、紅色，依溫度而有所變化，因 QDs 的顆粒大小隨著溫度改變。
6. 用 methanol 和 toluene 將 CdSe 洗淨純化，我們可在 UV 燈光下看到 QDs 發出螢光。

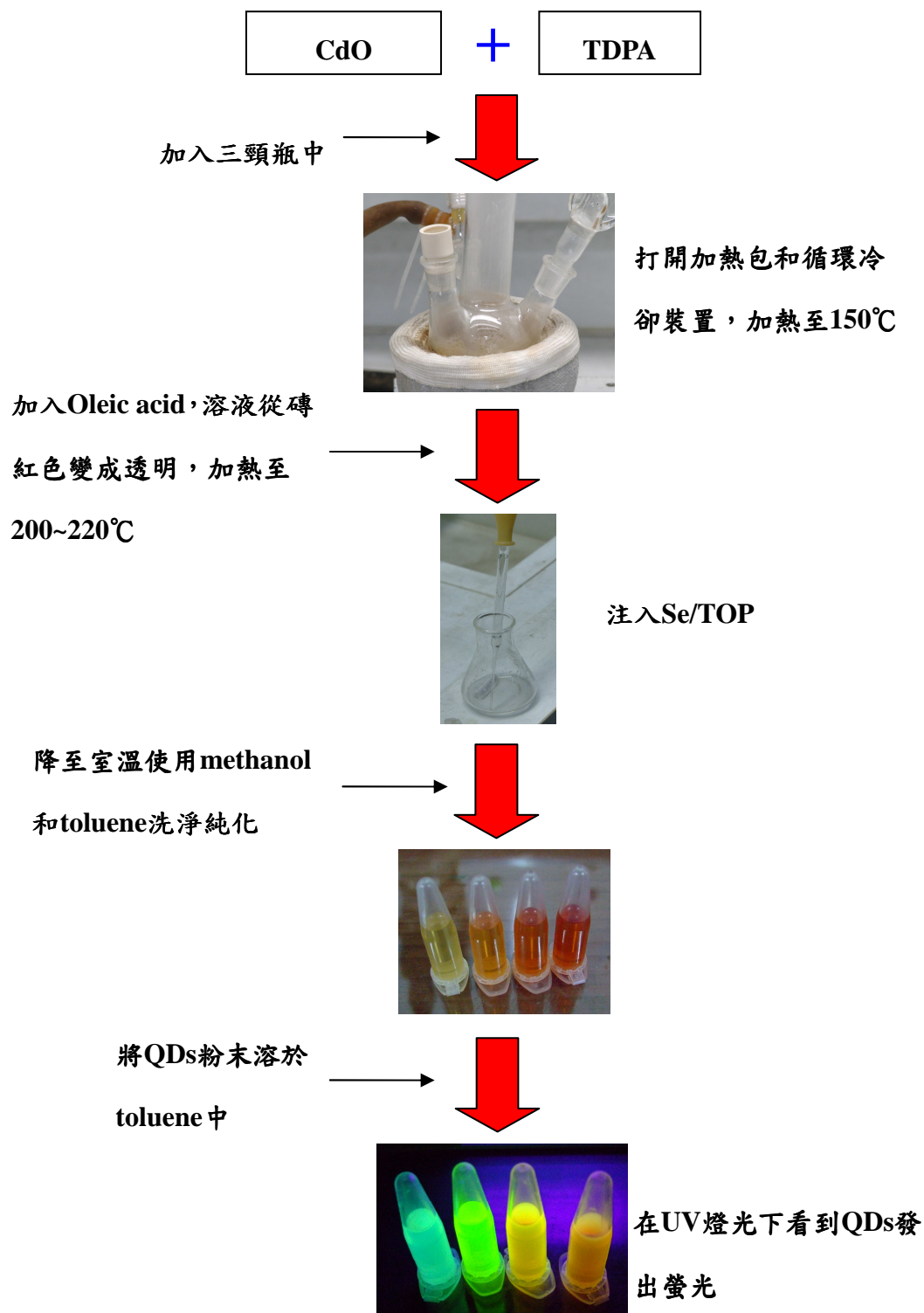


圖 4-1 CdSe 製備流程圖

表 4-1 CdSe QDs 的 DLS 測量結果

樣品編號	溶劑	樣品	顆粒大小 (nm)
C-1	Toluene	QDs	14.6

4.2.3 動態光散射儀 (DLS)

參考資料圖 3-18 知道 CdSe QDs 的粒徑大小為 2~8nm，所以我們所使用的 DLS 在量測上有誤差，可能在量測前經過離心等步驟導致奈米粒些許的聚集，因此 DLS 所量測的結果僅可供參考。

4.2.4 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

由 TEM 照片圖 4-2 得知，發綠色螢光的 CdSe 粒徑約 $4.494 \pm 0.977 \text{ nm}$ ，與圖 3-18 比對相符，因 CdSe 表面有介面活性劑 TOPO 與錯合物 TDPA，樣品呈現膠狀，在 TEM 的鏡頭下有無法穿透的膠狀物，導致真空度極差影像不清楚，CdSe/ZnS 與 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{-QDs}$ 的樣品膠狀情況更為嚴重，不宜使用 TEM 量測。

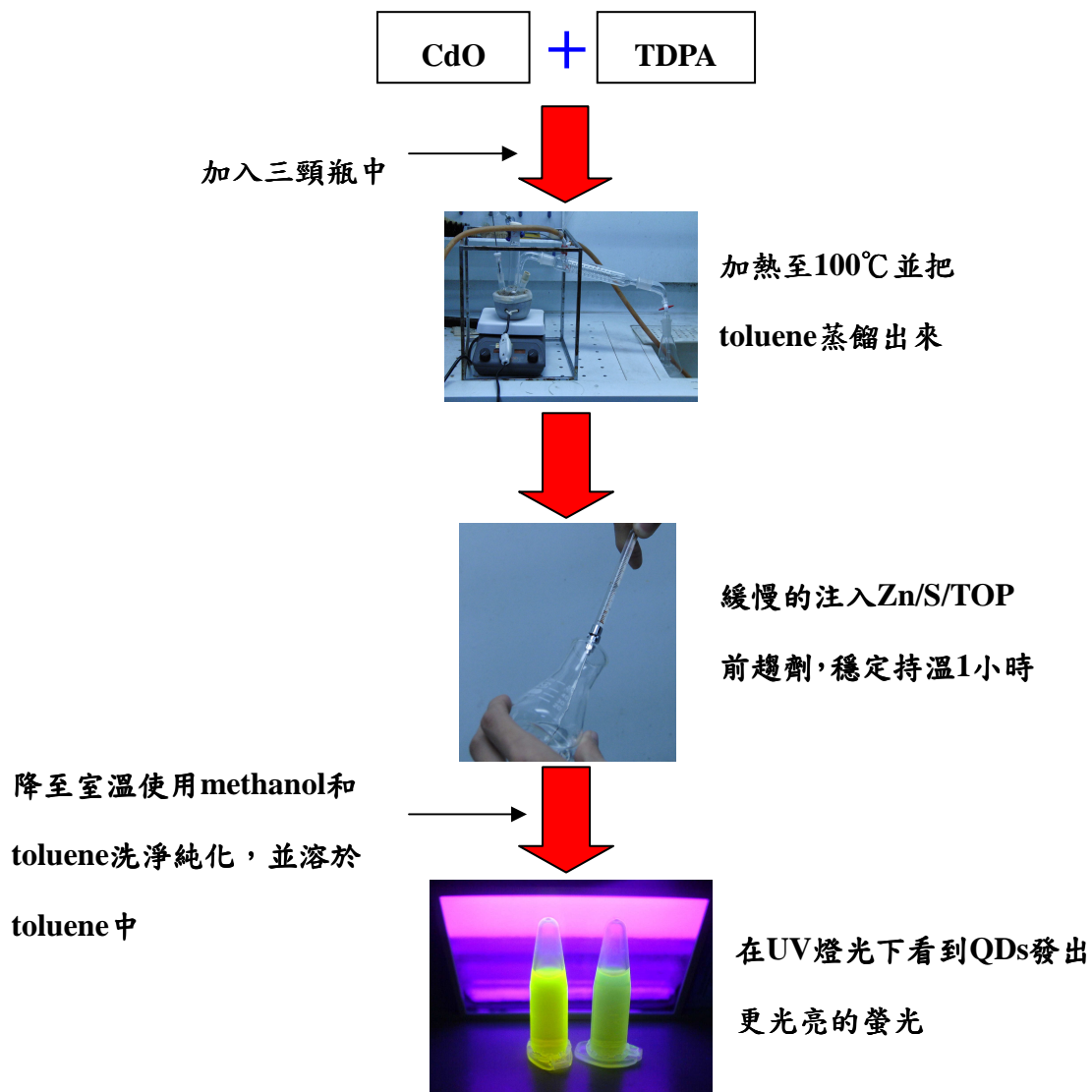


圖 4-3 CdSe/ZnS 製備流程圖

4.2.6 利用 Mercaptopropionic acid (MPA)修飾

實驗步驟

1. 將純化後的量子點容於 toluene 中，在磁石攪拌中緩緩加入 MPA，使 MPA 最終濃度為 1M。
2. 在室溫下攪拌反應 24 小時。

3. 配置 1M 的有機鹼 4-Dimethylamino-pyridine(DMAP)溶於 chloroform 中，將 DMAP 加入量子點溶液中，使 DMAP 與 MPA 之最終濃度同樣為 0.5M。
4. 靜置 30 分鐘，使量子點表面羧基去質子化而沈澱。
5. 取經過 MPA 修飾的量子點於微量離心管中，在 10000 rpm 的轉速下離心 10 分鐘，去除上清液。
6. 待沈澱物的 chloroform 揮發之後，加入 10mM phosphate buffer 使量子點溶於 phosphate buffer 中。
7. 取經過 MPA 修飾的量子點於微量離心管中，在 10000 rpm 的轉速下離心 10 分鐘，去除聚集的量子點。

氫硫基化合物是一端為硫醇基，另一端帶有羧基的化合物

(HS-(CH₂)_n-COOH)，一般常會使用幾種不同長度的碳鏈來進行改質。改質方式為藉由硫醇基置換量子點表面的 TOPO，再利用末端的羧基提供量子點表面電荷，進而使量子點穩定的分散於水溶液中，如圖4-4。

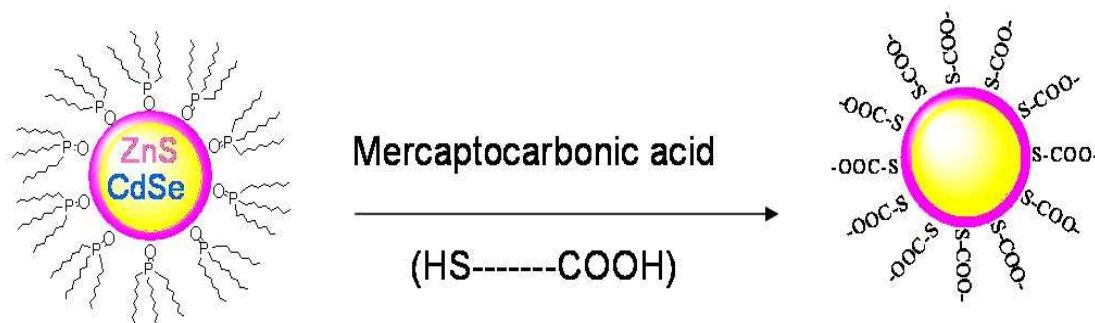


圖 4-4 利用 Mercaptocarboxylic acid 進行量子點表面改質示意圖⁶⁶

4.3 γ -Fe₂O₃@SiO₂-QDs 合成

製成步驟

1. 將經由 MPA 修飾後的 QDs 加入去離子水及無水酒精，並攪拌 30 分鐘。
2. 再將溶液加入 γ -Fe₂O₃@SiO₂-SH 的溶液中，並在 35°C 下攪拌 12 小時。
3. 將 γ -Fe₂O₃@SiO₂-QDs 洗淨純化。
4. 可在 UV 燈光下看到 γ -Fe₂O₃@SiO₂-QDs 發出螢光。

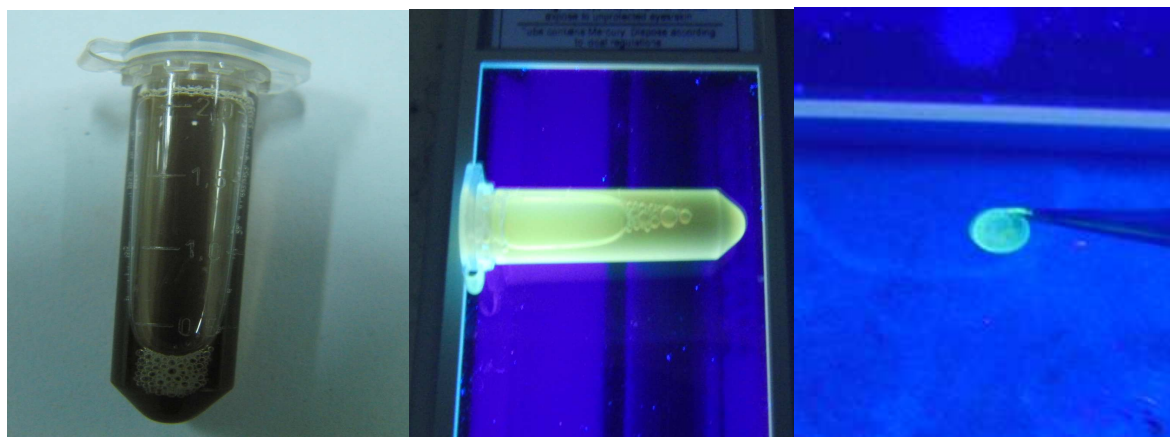


圖 4-5 樣品經紫外光照射下發出螢光

第五章 結論

由實驗結果分析，前驅物 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 在氧氣與氫氣環境下所合成的奈米粒子皆是氧化物，推測氧的來源可能由前驅物本身的配位基（acetylacetate）所提供。由前驅物 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 與介面活性劑 oleic acid 和 TX-100 在 Octyl Ether 系統的簡易熱迴流實驗，可以成功製備出 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 奈米晶粒，平均粒徑為 $5.824 \pm 1.545 \text{ nm}$ ， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 奈米粒在低溫下呈現鐵磁性，在室溫時因受到熱擾動影響，磁性呈現順磁性，因此可推斷我們的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有超順磁特性，其室溫下的未扣除介面活性劑 M_s 為 33.325 emu/g Hc 為 11.874 Oe ；扣除介面活性劑 M_s 為 68.011 emu/g Hc 為 12.36 Oe 。

製備出 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2$ 奈米晶粒，此奈米粒為親水性的核殼複合粒子，並藉由改變溶劑的濃度與反應的時間，調整殼層 SiO_2 的厚度。將 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2$ 核殼複合粒子進行表面改質，

藉由改變溶劑的比例，成功的合成出 CdSe 量子點，並調控其成核速率使得我們可合成出粒徑較小的粒子。證實我們的實驗配方與簡易製程可成功地製備出 CdSe/ZnS 量子點，平均粒徑 $4.494 \pm 0.977 \text{ nm}$ 。

CdSe/ZnS core/shell 結構的形成，可由螢光強度的大幅增加來間接證明。ZnS 反應濃度的增加，確實對螢光強度有顯著的影響。化合物對

CdSe/ZnS 量子點進行表面修飾，使得疏水性量子點變為親水性，但是親水性量子點在溶劑中的安定性卻比疏水性差。由於我們所使用的硫醇化合物為短鏈(1 個碳)，亦有人使用長鏈化合物來改質，而指出其安定性稍高於短鏈化合物。但由於碳鏈較長，溶液會呈略為油膩狀(greasy)。

最後成功利用二次溶膠凝膠法將 CdSe/ZnS QDs 與 γ -Fe₂O₃ 奈米粒耦合共價鍵結，使用紫外燈激發可使它有發冷光的量子特性，進而達到標定效果。在實驗中洗淨淨化的動作非常的重要，它是在後續鍵定時，奈米粒是否會嚴重聚集的重要關鍵之一。

本論文雖然成功了製備出 γ -Fe₂O₃@SiO₂-QDs 結構的奈米粒子，但仍有許多研究方向值得深入探討，以下列舉出一些個人認為具有研究潛力的方向。

1. 使用不同的高分子保護劑或介面活性劑，提高奈米粒的分散性。
2. 透過酸鹼度的控制，提高奈米粒彼此間的離子作用力，達到好的分散效果。
3. 選用黏滯性較高的液體作為反應時的溶劑，提高奈米粒與溶液的作用力，使奈米粒在溶液中有好的懸浮性。
4. 利用轉速的控制對樣品進行多次離心，得到尺寸較為一致的奈米粒。
5. 在包覆 SiO₂ 的反應中，控制反應的時間、TEOS 的濃度和溶液的 PH

值，控制 SiO_2 殼層的厚度。

6. 使用不同的核心物質（金、銀、銅、鐵、鈷、鎳等）或外殼物質（二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋁、氧化錫等），製作不同物質所組成核殼複合粒子。
7. 鍵結耦合不同物質組成的量子點，使奈米粒有更廣泛的應用。

參考文獻

1. 曹茂盛等編著,“奈米材料導論,”學富文化事業,2002 年 9 月.
2. Eric Drexler, “Engines of Creation,” 1986.
3. D. M. Eigler, and E. K. Schweizer, “Positioning single atoms with a scanning tunnoscpe,” *Nature*, **344**, 524, 1990.
4. 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.
5. 日經產業新聞, 2002/11/06
6. 陳威倩, “以 $\gamma \rightarrow \alpha$ -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.
7. 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.
8. T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, and H. B. Na, “Synthesis of highly crystalline and selection process,” *J. Am. Chem. Soc.*, **123**(51), 12798-12801, 2001.
9. X. Cao, Yu. Koltypin, R. Prozorov, and G. Kataby, “Preparation of amprphous Fe₂O₃ powder with different particle sizes,” *J. Mat. Chem.*, **7**(12), 2447-2451, 1997.
10. R.O.C. patent 188278
11. 李家瑋, “ γ -Fe₂O₃ 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.

12. M. F. Tai, K. M. Chi, K.-H. W. Lau, D. Baylink, and S. T. Chen, "Generation of Magnetic Retroviral Vectors with Magnetic Nanoparticles," *Rev. on Adv. Mat. Sci.*, **5**, 319-323, 2003.
13. Y. Kubota, L. Folk, and E. Marinero, "Intergrain magnetic coupling and microstructure in CoPtCr, CoPtCrTa, and CoPtCrB alloys," *J. Appl. Phys.*, **84**, 6202, 1998.
14. S. H. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, "Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices," *Science*, **287(5460)**, 1989-1992, 2000.
15. S. Sun, S. Anders, T. Thomson, et al. "Controlled Synthesis and Assembly of FePt Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, **107(23)**, 5419-5425, 2003.
16. C. Qian, F. Kim, L. Ma, F. Tsui, P. Yang, and J. Liu, "Solution-Phase Synthesis of Single-Crystalline Iron Phosphide Nanorods/Nanowires," *J. Am. Chem. Soc.*, **126(4)**, 1195-1198, 2004.
17. T. Liu, L. Guo, and Y. Tao, "Synthesis and interfacial structure of nanoparticles γ -Fe₂O₃ coated with surfactant DBS and CTAB," *NanoStructure Materials*, **11(4)**, 487-492, 1999.
18. J. E. Jorgensen, L. Mosegaard, L. E. Thomsen, T. R. Jensen, J. C. Hanson, "Formation of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and vacancy ordering: An in situ X-ray powder diffraction study," *Journal of Solid State Chemistry*, **180**, 180-185, 2007.
19. 張立德、牟季美著, "納米材料與納米結構," 應用物理學叢書, 科學出

版社, 2001.

20. 蘇品書編撰, “超微粒子材料技術,” 復漢出版社, 1989.
21. I. Hrianca, C. Caizer, and Z. Schlett, “Dynamic magnetic behavior of Fe_3O_4 colloidal nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, **92**(4), 2125, 2002.
22. D. L. Leslie-Pelecky, and R. D. Rieke, “Magnetic Properties of Nanostructured Materials,” *Chem. Mater. Rev.*, **8**(8), 1770-1783, 1996.
23. Yonghong Ni, Xuewu Ge, and Zhicheng Zhang, “Fabrication and Characterization of the Plate-Shaped $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanocrytals,” *Chem. Mater.*, **14**(3), 1048-1052, 2002.
24. C. Yee, G. Kataby, and A. Ulman, “Self-Assembled Monolayers of Alkanesulfonic and phosphonic Acids on Amorphous Iron Oxide Nanoparticles,” *Langmuir*, **15**(21), 7111-7115, 1999.
25. Maite Lewin, Nadia Carlesso, and Ching-Hsuan Tung, “Tat peptide-derivatized magnetic nanoparticles allow in vivo tracking and recovery of progenitor cells,” *Nature Biotechnology*, **18**, 410-414, 2000.
26. S. J. Park, S. Kim, S. Lee, Z. G. Khim, K. Char, and T. Hyeon, “Synthesis and Magnetic Studies of Uniform Iron Nanorods and Nanospheres,” *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(35), 8581-8582, 2000.
27. V. F. Puentes, K. M. Krishnan, and A. P. Alivisatos, “Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt,” *Science*, **291**(5511), 2115-2117, 2001.
28. S. Sun, and C. B. Murray, “Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices(invited),” *J. Appl. Phys.*, **85**, 4325, 1999.

29. 黃昆著,“固體物理學,” 高等教育出版社, 2003 年 5 月.
30. Jun Lin, Weilie Zhou, and A. Kumbhar, “Gold-Coated Iron (Fe@Au) Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Magnetic Field-Induced Self-Assembly,” *Journal of Solid State Chemistry*, **159**, 26-31, 2001.
31. J. P. Wilcoxon, and P. P. Provencio, “Use of Surfactant Micelles to Control the Structural Phase of Nanosize Iron Clusters,” *J. Phys. Chem. B*, **103**(45), 9809-9812, 1999.
32. Morris Cohen, “Introduction to Magnetic Materials”
33. Soshin Chikazumi 著,“磁性物理學,” 聯經出版社, 1982.
34. F. Li, X. Bao, and R. M. Metzger, “Lanthanide and boron oxide-coated α -Fe particles,” *J. Appl. Phys.*, **79**(8), 4869-4871, 1996.
35. Jun Lin, Weilie Zhou, and A. Kumbhar, “Gold-Coated Iron (Fe@Au) Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Magnetic Field-Induced Self-Assembly,” *Journal of Solid State Chemistry*, **159**, 26-31, 2001.
36. J. S. Yin, and Z. L. Wang, “Ordered Self-Assembling of Tetrahedral Oxide Nanocrystals,” *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2570-2573, 1997.
37. M. Todorovic, S. Schultz, and J. Wong, “Writing and reading of single magnetic domain per bit perpendicular patterned media,” *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2516, 1999.
38. M. V. Nesterova, “Nanoscale iron(III) oxyhydroxy aggregates formed in the presence of functional water-soluble polymers: models for iron(III) biomineralisation processes,” *Journal of Inorganic Biochemistry*, **79**, 109-118, 2000.
39. D. E. Speliotis, “Magnetic recording beyond the first 100 Years,” *J. Magn.*

Magn. Mater., **193**, 29, 1999.

40. M. Porto, "Effect of positional disorder in systems of ultrafine ferromagnetic particles," *Eur. Phys. J. B*, **26**, 229-234, 2002.
41. Yu. A. Koksharov, D.A. Pankratov, S. P. Gubin, I. D. Kooosobudsky, M. Beltran, and Y. Khodorkovsky, "Electron paramagnetic resonance of ferrite nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, **89**(4), 2293, 2001.
42. X. Batlle, and A. Labarta, "Finite-size effect in fine particles: Magnetic and transport properties," *J. Phys. D. App. Phys.*, **35**, 15-42, 2002.
43. S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, "Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices," *Science*, **287**, 1989-1992, 2000.
44. K. S. Suslick, M. Fang, and T. Hyeon, "Sonochemical Synthesis of Iron Colloids," *J. Am. Chem. Soc.*, **118**(47), 11960-11961, 1996.
45. N. Feltin, and M. P. Pileni, "New Technique for Synthesizing Iron Ferrite Magnetic Nanosized Particles," *Langmuir*, **13**, 3927, 1997.
46. C. Pascal, J. L. Pascal, and F. Favier, "Electrochemical Synthesis for the Control of γ -Fe₂O₃ Nanoparticle Size," *Chem. Mater.*, **11**(1), 141-147, 1998.
47. N. S. McIntyre, and D. G. Zetaruk, "X-ray photoelectron spectroscopic studies of Iron oxides," *Anal. chem.*, **49**(11), 1521-1529, 1977.
48. 趙承琛著, "界面科學特論," 復文書局, 1985.
49. 趙承琛著, "界面活性劑化學," 復文書局, 1984.
50. X. N. Xu, Y. Wolfus, A. Shaulov, and Y. Yeshurun, "Annealing study of Fe₂O₃ nanoparticles: Magnetic size effects and phase transformations," *J.*

Appl. Phys., **91**(7),4611 , 2002.

51. M.P. Morales, S.Veintemillas-Verdaguer, M. I. Montero, and C. J. Serna, "Surface and Internal Spin Canting in γ -Fe₂O₃ Nanoparticles," *Chem. Mater.*, **11**(11), 3058-3064, 1999.
52. L. Spinu, D. Fiorani, and H. Srikanth, "Dynamic studies of γ -Fe₂O₃ nanoparticle systems," *J. Magn. Magn. Mater.*, **226-230**, 1927-1929, 2001.
53. A.J. Rondinone, A.C.S. Samia, and Z.J. Zhang, "Superparamagnetic Relaxation and Magnetic Anisotropy Energy Distribution in CoFe₂O₄ Spinel Ferrite Nanocrystallites," *J. Phys. Chem.B* , **103**(33), 6876-6880, 1999.
54. Y. S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt, and P. Stroeve, "Synthesis and Characterization of Nanometet-Size Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ Particles," *Chem. Mater.*, **8**(9), 2209-2211, 1996.
55. Shouheng Sun, Eric E. Fullerton, Dieter, "Transactions on Magnetism," *IEEE*, **37**(4), 2001.
56. X. Peng, J. Wickham, and A. P. Alivisatos, "Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth:"Focusing" of Size Distributions," *J. Am. Chem. Soc.*, **120**(21), 5343-5344, 1998.
57. S. J. Park, S. Kim, S. Lee, and Z. G. Khim, "Synthesis and Magnetic Studies of Uniform Iron Nanorods and Nanospheres," *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(35), 8581-8582, 2000.
58. E. Matijevic, "Preparation and properties of uniform size colloids," *Chem. Mater.*, **5**(4), 412-426, 1993.
59. T. J. Trentler, T. E. Denler, J. F. Bertone, A. Agrawal, V. L. Colvin,

- “Synthesis of TiO₂ Nanocrystals by Nonhydrolytic Solution-Based Reactions,” *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(7), 1613-1614, 1999.
60. J. R. Rockenberger, E. C. Scher, and A. P. Alivisatos, “A New Nonhydrolytic Single-Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides,” *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(49), 11595-11596, 1999.
61. 溫明鏡, “Synthesis and property studies of Iron Oxide Nanoparticles,” 國立中正大學碩士論文, 物理, 2003.
62. 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.
63. 陳佩玕, “Synthesis and Characterization of Magnetic Iron and Iron-Platinum Nanostructures,” 國立中正大學碩士論文, 化學, 2003.
64. 林家賢, “羧基化硒化鎘/硫化鋅量子點之合成及其標定膠原蛋白纖維之應用,” 國立陽明大學碩士論文, 醫學工程, 2004.
65. 林麗玲, “半導體量子點 CdSe 和 CdSe/ZnSe 之合成分析與性質研究,” 中原大學, 化學系, 2006.
66. 王慧中, “有機電光材料修飾之硒化鎘奈米粒子的合成及性質研究,” 國立中央大學碩士論文, 化學研究所, 2004.
67. 蔡政翰, “量子點表面改質與動物細胞標定,” 國立中央大學碩士論文, 化學工程與材料工程, 2006.