

## 第三章 實驗方法與分析技術

### 3-1 實驗流程

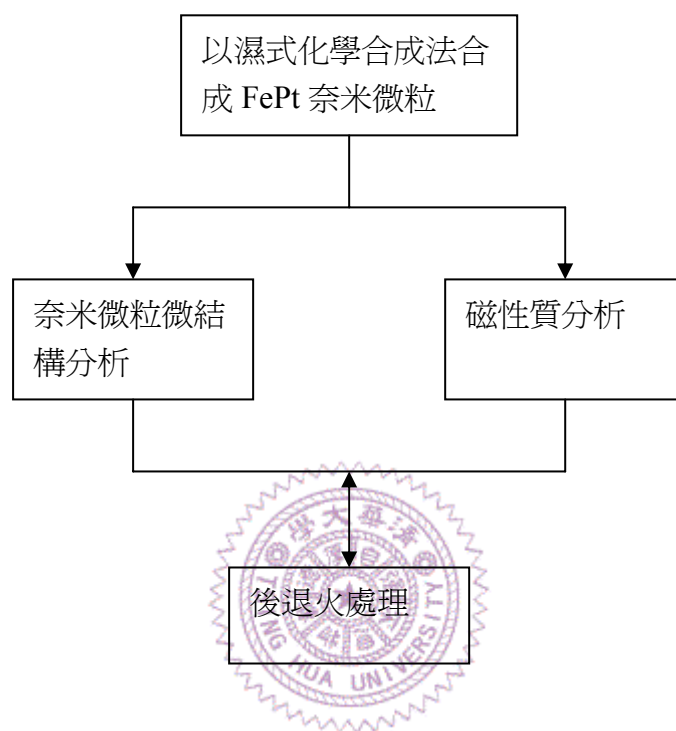


圖 3-1 實驗流程圖

### 3-2 FePt 奈米微粒合成方法

本實驗主要是以濕式化學合成法來製備FePt奈米微粒，主要是利用加熱迴流的方式來製備。我們以Pt(acac)<sub>2</sub>來當作Pt的前驅物，而在Fe的前驅物方面，則分別使用了Fe(CO)<sub>5</sub>、FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、和Fe(acac)<sub>3</sub>這三種來當作是反應劑。而在溶劑方面，主要有octyl ether和phenyl ether兩種，並且以oleic acid和oleyl amine為界面活性劑。以下就針對整個化學合成的實驗步驟，使用藥品與器材來分別介紹之。

### 3-2-1 實驗裝置與設備圖

本實驗是利用加熱迴流的方式來製備 FePt 的奈米微粒，裝置與設備圖如下：

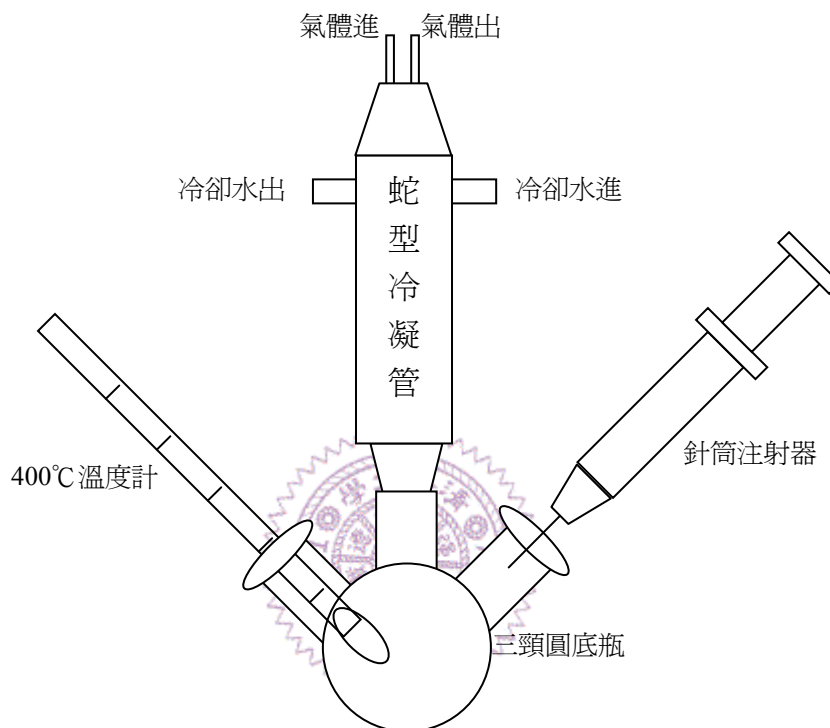


圖 3-2 實驗裝置圖

本實驗的合成裝置圖如上，在圓底瓶下方採用加熱包來加熱，並同時把整個裝置放置在攪拌器上方，圓底瓶內放置攪拌子，以促進反應物溶解和溶液均勻混合。

### 3-2-2 實驗用藥品

本實驗所使用到的藥品與作用角色分述如下：

藥品名稱	作用
Pt(acac) <sub>2</sub>	Pt 的前驅物，鹽類。
Fe(CO) <sub>5</sub>	Fe 的前驅物，有機金屬。
Fe(acac) <sub>3</sub>	Fe 的前驅物，鹽類。
FeCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Fe 的前驅物，鹽類含結晶水。
Octylether	溶劑，沸點 297°C。
Phenylether	溶劑，沸點 259°C。
1,2-hexadecanediol	還原劑，多元醇類。
Oleic acid	界面活性劑，分散劑
Oleyl amine	界面活性劑，分散劑
Hexane	溶劑，非極性。
Octane	溶劑，非極性。
Ethanol	溶劑，極性。

### 3-2-3 實驗步驟

#### A. FePt 奈米微粒的合成

1. 秤取Pt(acac)<sub>2</sub> (49.2mg, 0.125mmol)，1,2-hexadecanediol (258.5 mg, 1mmol)，FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (或Fe(acac)<sub>2</sub>) 若干毫克以及phenyl ether (或octyl ether) 10 ml置入 50ml三頸圓底瓶內。
2. 把磁攪拌子放入三頸圓底瓶內，架設實驗裝置如圖 3-2。
3. 通入 Ar 至圓底瓶內，做氣體置換 30 分鐘。
4. 開冷卻水，先升溫至 100°C，持溫約 10 分鐘，檢查所有溶質是否完全溶解。
5. 待溶質完全溶解後，先後注入 oleic acid (0.08ml, 0.6mmol) 和 oleyl amine (0.08ml, 0.6mmol)。之後升溫至溶劑沸點 (octyl ether：297°C，phenyl ether：259°C)，讓溶劑迴流 (reflux)。
6. 待溫度上升至溶液迴流後，開始計時反應一小時。其間可觀察到溶液變成黑色，即表示有產物生成。
7. 反應時間結束後，移除熱源讓溶液冷卻至室溫。

## B. FePt 奈米微粒的分散與沈積

1. 當溶液冷卻至室溫時，在溶液分裝在兩個 50ml 的離心管內，再各加入 25ml 的 ethanol，之後放入離心機內離心 20 分鐘，轉速 6000rpm。
2. 取出離心管後，可觀察到黃褐色懸浮液和黑色沈澱物，小心將上層懸浮液傾倒出來。之後各加入 5ml 的 hexane 使沈澱物均勻分散，若沈澱物分散效果不佳，可加入少量的 oleyl amine，促進沈澱物均勻分散於溶劑中，可得到分散良好的黑色溶液。
3. 再各加入 25ml 的 ethanol 於離心管中，可觀察到原本分散均勻的黑色溶液發生混濁絮凝的現象。再將離心管離心 20 分鐘，轉速 6000rpm。
4. 重複步驟 2 和步驟 3，直至上層懸浮液為澄清透明為止。

## C. FePt 奈米微粒的自組裝

1. 將所生成的 FePt 奈米微粒分散在 hexane 和 octane 的混合溶液中（體積比，1:1）。
2. 將 FePt 溶液滴在 TEM 的銅網上（200 mesh, Formvar/carbon），使溶劑自然揮發。

## D. FePt 奈米微粒的退火

1. 將含有 FePt 的溶液滴在 SiO<sub>2</sub> 基板上（約 1cm\*1cm），讓溶劑揮發後，再持續滴入 FePt 的溶液，直至看不見基板的原色，此時基板表面呈現黑色。
2. 將試片送入退火爐內做不同時間溫度的退火。

### 3-3 奈米微粒微結構分析

#### 3-3-1 X 光粉末繞射分析技術

對於晶體結構分析，最常使用的為 X 光繞射。其基本原理為布拉格繞射定理（Bragg law），如圖 3-3

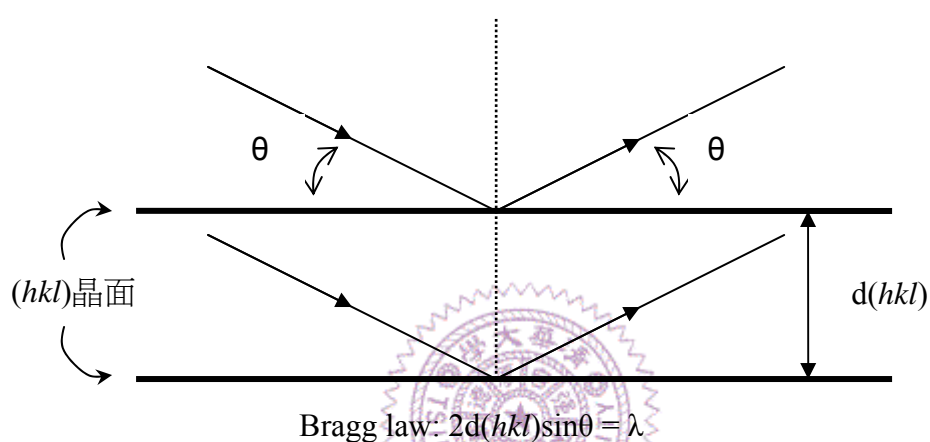


圖 3-3 布拉格繞射構圖。 $\lambda$  為 X 光波長， $hkl$  為米勒指標(Miller indices)。當滿足布拉格公式時，會產生建設性的干涉。

儀器架設如圖 3-4。樣品旋轉軸稱為  $\theta$  軸，而計數器旋轉軸稱為  $2\theta$  軸。在做掃瞄時，樣品改變  $\theta$  軸（ $\theta$  角為樣品表面與入射光的夾角）而計數器以  $2\theta$  同步地跟著改變。當樣品在滿足布拉格定律（且  $hkl$  對應之結構因子(structure factor)不為 0）時，計數器可在該特定的  $2\theta$  角度收到繞射訊號。

由圖 3-4 可看出，此掃瞄方法所得到的繞射峰，其所對應的晶面一定是平行於樣品表面。對於粉末或是多晶薄膜的樣品而言，由於各種晶面都是隨意分佈，因此總是在某些區域找到某些晶面正好是

平行於樣品表面的情況，所以我們可以得到在繞射儀角度限制內之各個晶面所對應的繞射峰。但對於單晶塊材或是磊晶薄膜而言，此掃描方法只能得到某一族晶面（平行樣品表面的晶面）的繞射訊號。

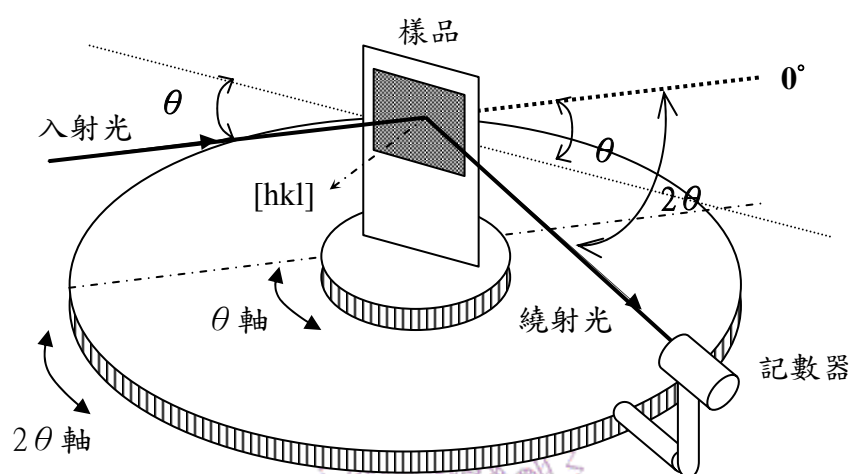


圖 3-4  $\theta/2\theta$  scan 裝置示意圖。當  $\theta$  軸旋轉一  $\theta$  角時， $2\theta$  軸同步地轉一  $2\theta$  角。

### 3-3-2 穿透式電子顯微鏡分析

隨著材料科學的進步，微結構在材料本身的性質上影響甚鉅，因此欲瞭解材料本身的性質，就必須能夠有良好的顯微分析技術及工具。

一般光學顯微鏡，受限於光波長、像差等因素，放大被率有限，在基於更高倍率的需求，新的『顯微』設備便慢慢發展，電子顯微鏡就是其中之一，為一項利用電子與物質作用所產生之訊號來鑑定微區域結構、微細結構、化學成份、化學鍵結和電子分佈情況的電子光學裝置。穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)可提供材料內部的形態、晶體原子結構。而藉由電子束與試片作用所產生的非彈性散射電子以及特性X光之分析，分析式電鏡(Analytic TEM)為唯一可以同時得到材料微區中所需的形態、晶體結構、化學組成三者的儀器。

TEM的結構可由圖 3-5 所得之，TEM的本體分為四部分，即：1. 照明系統，2. 成像電磁透鏡系統，3. 試片室，4. 影像訊號偵測記錄系統。在照明系統的電子槍方面，主要可分為熱游離式和場發射式兩種。場發射鎗電子顯微鏡是由外加強電場從尖端吸出電子而形成發射電流，如此可以產生數個奈米的電子聚焦點，且電流密度可高達  $10^6 \text{ A/cm}^2$ ，其優點有下列幾項：1. 可獲得TEM高分辨解析影像 (High resolution image)。2. 電子束可聚至 1nm 範圍，提供良好的微區繞射分析，獲得清晰的電子影像。3. 良好的能量分辨解析 (energy resolution)，提供更精確的EDS及EELS微區成份分析。4. 更小的收斂角度提供更清晰的收斂電子束繞射影像，有利於三度空間晶體結構的解析。5. 可獲得STEM高分辨解析影像。但是由於場發射電鏡的穩定性較差，操作時所需真空在  $10^{-10} \text{ torr}$ ，因而導致造價昂貴。且雖然電流密度高，但整體電流流量卻不及於熱游離電鏡。



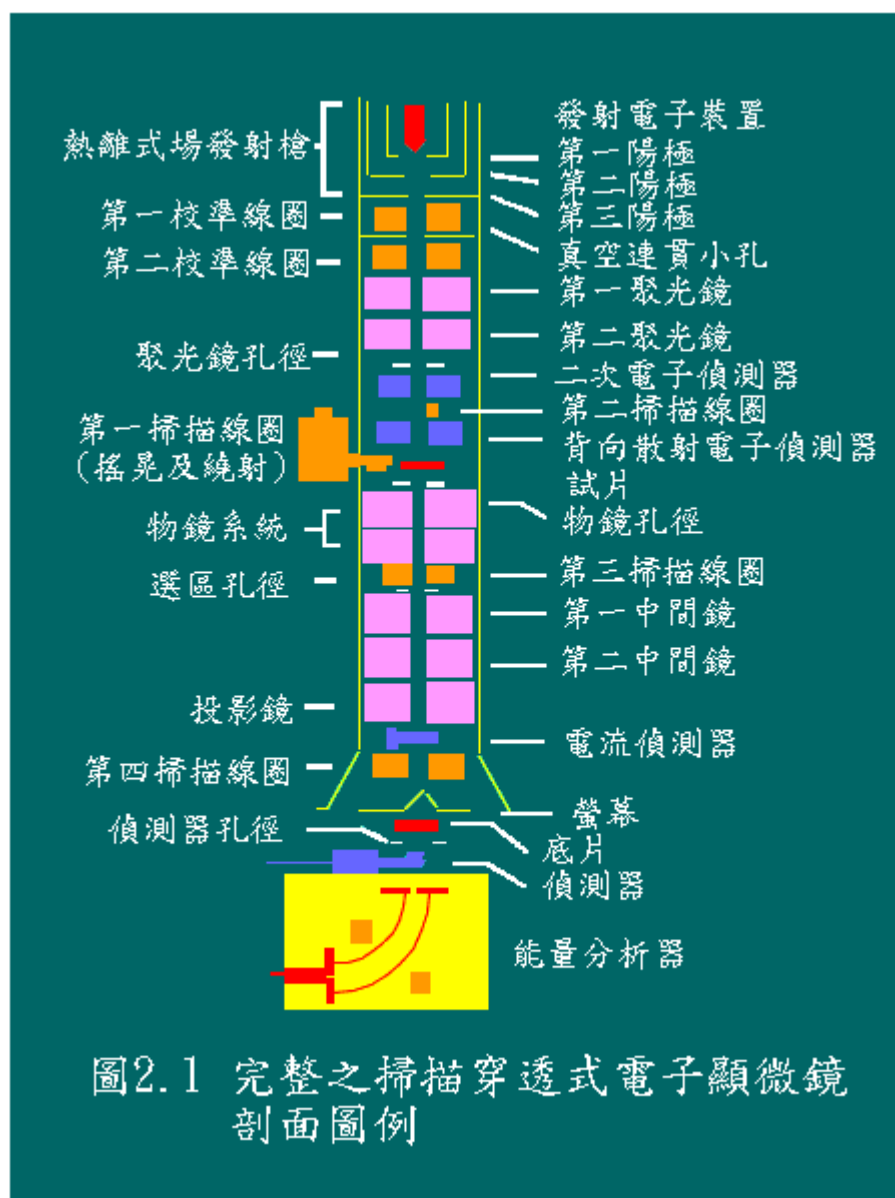


圖 3-5 TEM 裝置圖

本研究所使用的穿透式電子顯微鏡為清華大學工程與系統科學系的 JEOL JEM-2010F 場發射式分析電鏡(FE-TEM)和 JEOL JEM-2000 熱游離式分析電鏡，此場發射式電子顯微鏡可提供 200 kV 電子加速電壓，放大倍率最大 1.5 M 倍。附加有英國 Oxford 公司的 X 光能譜分析儀以及 Gatan 公司的能量過濾器(Gatan image filter, GIF)。電子探針截面直徑最小可達 0.5 nm。由於加裝了 X-光能量分散光譜(X-Ray Dispersive Spectrometer)和能量過濾器(Energy Filter)，因此，



經由彈性散射電子的繞射，可以得到結構的訊息，而由非彈性散射電子所損失的特徵能量得到樣品的成分訊息，將能量分佈相對於貢獻至此能損的電子數目作成能量損失譜，可以得到元素的種類及成分、化學鍵結、能帶結構、厚度等訊息。

### 3-3-3 X 光能量分散光譜儀(EDX)

X 光能量散射分析譜儀之成份分析是利用高能電子束在電鏡內與薄樣品作用後，除了彈性散射外，電子會將樣品原子的內層軌域電子打掉，此時高能階電子會跳入低能階而放出能量，此能量以 X 光型式出現，具有元素的特徵能量，稱特性 X 光(characteristic X-ray)。電子束與試片樣品作用而產生的特徵 X 光，其不同能量代表著各種不同元素內外層能階跟內層能階的差異，因此可以反映出成分的不同。利用偵測此特徵 X 光，可判別試片之成分訊息，X 光能量分散光譜儀 (EDX) 即為此種分析工具。

#### a. X 光能量分散光譜儀之工作原理

EDS 係採用逆偏壓(Reverse-Bias)的 p-i-n 矽偵測器，常採用矽（鋰）偵測器，此為 P 型矽單晶摻雜鋰原子製成，摻雜鋰原子為中和矽中容易和其他雜質產生的電洞，使其成為本質（intrinsic）半導體，需保持在低溫下，所以必須用液態氮冷卻，以保持鋰原子的遷移。所偵測之訊號為試片所含元素之特性 X 光(characteristic X-rays)，每一入射 X 光會產生光電子，其又放出大部份能量形成電子-電洞對，由於外加電壓使得電子及電洞移動產生脈波，此電壓脈波以多頻道分析器(multichannel analyzer,MCA)計數。

矽（鋰）偵測器，的接收效率在 3~15keV 範圍內接近 100%，但是在輕元素的偵測上，則效率降低，可偵測元素由 Na 至 U。而輕元

素偵測效率低，原因在於輕元素產生特徵 X 光的效率較低。另外特徵 X 光之偵測，仍須考慮鈹窗的吸收，之所以要有鈹窗是為了要隔離探頭跟環境，以保持真空度且避免因低溫而水氣凝結在探頭上。若用無窗(Windowless)型之偵測器，則可以向下延伸至 B。一般而言對輕元素之解析度較差，EDS 之空間解析度約數千至數萬 Å。整體而言，EDS 之優點為不同能量之 X-ray 皆一起進入偵測器，再利用高處理速度可將不同之 X-ray 予以分開。其能量解析度目前最好可達 130eV。而缺點就在於輕元素的偵測效率較低，不過此弱點可以由電子能量損失譜儀(EELS)彌補。

#### b. X 光能量分散光譜定量分析

X光能量分散光譜分析不但能夠由特徵X光譜定性地分辨出未知試樣中所含有的元素成份，同時也能夠藉元素特徵峰的強度定量地決定試樣中元素的成份比。X光能量分散光譜的定量分析是利用Cliff以及Lorimer所建立的技術（Cliff-Lorimer ratio technique）：對於一含有A、B兩元素的薄試樣，其成分含量分別為 $C_A$ 、 $C_B$ 。而元素A、B在特徵X光譜中的特性強度分別為 $I_A$ 、 $I_B$ 。則元素成份可決定如下式：

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}$$

(3-1)

其中 $k_{AB}$ 稱為Cliff-Lorimer因子。假設試樣為A、B雙元系統(binary system)，則利用

$$C_A + C_B = 100\%$$

(3-2)

可以由上述兩式得到 A、B 元素的成份。

由(3-1)式可以延伸獲得三元系統或多元系統的元素成分定量比例。

從(3-1)式可以知道，對於一已知成份的試樣，想要定量地決定元

素成份；則唯一未知的數值便是Cliff-Lorimer因子： $k_{AB}$ 。通常 $k_{AB}$ 可以透過理論計算方式或利用已知比例的標準試片由實驗中求得，然而實際上 $k_{AB}$ 並非一常數，而是隨分析環境：如X光偵檢器、加速電壓、訊號背景處理而改變。因此為求定量分析的的精確度，通常利用一已知成分比例的標準試片來決定 $k_{AB}$ 。

### 3-4 磁性質分析

樣品振盪磁測儀（Vibrating-sample magnetometer，VSM）

此量測方法為 Foner 所提出，其原理為待測試片於線圈附近振動引起磁通量變化。如圖 3-6，試片的形狀為棒狀或片狀，將試片固定於待測物之一端，而測試棒的另一端與擴大器(Loudspeaker)連接或振動是機械裝置連接。當電流通過擴大器時，振動棒和試片以 80Hz 頻率振盪，使通過線圈的詞量產生變化，在測試線圈（Detection coils）內造成電動勢隨時間變化。測試棒上裝置一標準片（其飽和磁化量已知），隨著待測棒振動時一起振動，亦可在參考線圈上感應一電動勢，可比較待測線圈與參考線圈內所產的電動式差，電動式差與待測樣品的磁矩成正比。

此量測方式可隨著樣品需求作適當的調整，且具有相當高的靈敏度，可偵測到的磁化量變化為  $5 \times 10^{-5}$  erg/Oe，磁場最大可加至 20000 Oe。

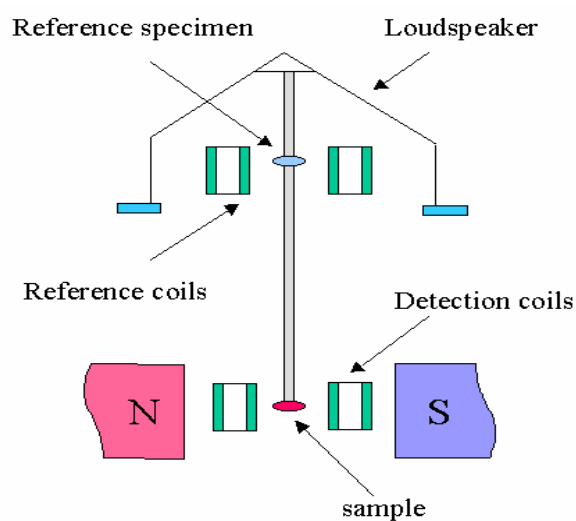


圖 3-6 樣品震盪磁測試儀設備圖

### 3-5 後退火處理

在本實驗中FePt的退火處理，我們主要採用兩種方式：(1) 在真空腔內中退火。(2) 在管狀爐中退火。我們使用一組獨立的真空加熱腔，配有機械泵浦和擴散泵浦來擔任真空抽氣的任務，真空度最佳可到  $9 \times 10^{-5}$  Torr。此外，我們也使用管狀爐來退火，並且採用不同的氣氛下做退火處理，所採用的氣氛主要為Forming gas ( $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$ )。