

誌謝

終於到了必須感謝的時候了！本論文的完成，當然首先必須感謝 施仁斌老師這些日子以來諄諄的教誨，尤其當我有所挫折的時候，仍不厭其煩的給我最大的支持，繼續提供我最好的研究環境；感謝 楊明峰老師對我的關心與支持，還有其他諸位曾在我課業上給予指導的老師們，在此都獻上我最深的感謝。

也感謝 李明威老師及 王昌仁老師，撥允指導本人的學位論文審定。

此外，曾經陪伴我走過這段日子的朋友們：培修、揚湧、發秦、仁宏、信健。還有實驗室裡許多的學弟學妹們：瑞欽、育璋、晴雲、志榮、忠良、雅婷、哲璋、育徵及伍健。謝謝你們的陪伴與打氣，也我的研究生生活也更添色彩。

還必須感謝逢甲大學貴儀中心的元貞、雅惠助教，有了你們的熱心的支持與幫忙，才得以讓這本論文更加完備。

最後感謝我最敬愛的父母，有他們在各方面對我不斷的支持與鼓勵，我才得以順利完成碩士的學業。僅將這本論文獻給他們！

中文摘要

核-殼結構 (Core-shell structure) 界面層之奈米尺度，由於界面原子異質鍵結使得界面結構產生過渡區之組合。因而使核-殼形式之奈米粒子具有許多特殊電、磁性質、光學性質、及觸媒催化等的應用，引起廣泛的注意與研究。

吾人是利用 Stober process 成功製備 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 的奈米核-殼粒子。經以 TEM 的分析鑑定之後發現，原本奈米 Fe_3O_4 粉的表面上包覆了一層非晶態的 SiO_2 殼層。而在製備時間小於 24 小時的時候，所披覆的 SiO_2 殼層的厚度有隨著時間增加的趨勢，然而超過 24 小時的製備時間，卻得到較薄的 SiO_2 殼層。

另外，本文也針對不同殼層厚度的樣品做磁性及結構上的鑑定與分析。

Abstract

The inhomogeneous atomic bonding was generated in nano-transition zone between core and shell structure. Thus, several researchers have focused on special electro-magnetic properties, optical characteristics and catalytic properties of core-shell structure particles.

We have prepared the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ Core-shell nanoparticles by using Stober process. In this research, TEM and EDX will be used to study the samples, we find that amorphous SiO_2 shell has coated with Fe_3O_4 nanoparticles. When the time of preparing is 24 hours, we can get the maximum thickness.

Besides, in this study, we also study the structure and magnetic properties of the different thicknesses of SiO_2 shell.

目錄

誌謝	i
中文摘要	ii
Abstract.....	iii
目錄	iv
圖目錄	vi
表目錄	ix
表目錄	ix
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 實驗動機	3
第二章 理論基礎與前人研究	5
2.1 磁性物質	5
2.1.1 磁性的種類	7
2.1.2 氧化鐵	13
2.1.3 磁阻	17
2.2 奈米粒子的特性及應用	22
2.2.1 奈米粒子的磁性質	22
2.2.2 奈米粒子的化學特性	26
2.2.3 磁性奈米粒子的應用	27
2.3 核-殼結構粒子	30

2.3.1 無機物披覆	30
2.3.2 高分子披覆	33
2.3.3 生化分子披覆	36
第三章 實驗儀器與製程	38
3.1 Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ 核-殼結構粒子樣品製作	38
3.2 實驗藥品	39
3.3 量測分析流程	40
3.4 性質分析及實驗設備	41
第四章 結果與討論	46
4.1 Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ 核-殼結構粒子的顯微結構分析	46
4.1.1 時間參數對 SiO ₂ 殼層厚度影響	46
4.1.2 Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ 核-殼結構粒子的 XRD 分析	54
4.2 磁性分析	57
4.2.1 磁化量與外加磁場的關係	57
4.2.2 磁化量與溫度的關係	60
第五章 結論	62
參考文獻	64
【附錄】	67

圖目錄

圖 1 - 1	Core-shell 結構示意圖	2
圖 2 - 1	磁交互作用力強弱關係圖	6
圖 2 - 2	磁滯曲線	7
圖 2 - 3	(a) 順磁性基本磁矩結構 (b) 其 $\frac{1}{\chi} - T$ 曲線	9
圖 2 - 4	(a) 鐵磁性基本磁矩結構 (b) 其 $\frac{1}{\chi} - T$ 曲線	10
圖 2 - 5	(a) 反鐵磁性基本磁矩結構 (b) 其 $\frac{1}{\chi} - T$ 曲線	11
圖 2 - 6	(a) 抗(反)磁性基本磁矩結構 (b) 其 $\frac{1}{\chi} - T$ 曲線	12
圖 2 - 7	尖晶石結構示意圖	15
圖 2 - 8	5 nm 的 Fe ₃ O ₄ 在外加磁場 70 kOe 時 M-T 圖	16
圖 2 - 9	(a) 霍耳效應 (b)磁阻效應 示意圖	17
圖 2 - 10	自由電子在導電材料中受 Lorentz Force 影響運動的偏移情形	18
圖 2 - 11	外加磁場方向與試片平行而與電流 (a) 平行 (b) 垂直示意圖	19
圖 2 - 12	鈣鈦礦結構晶包圖	20
圖 2 - 13	鎳金屬奈米粒子的矯頑力 (H_c) 與粒徑 (d) 關係圖	23
圖 2 - 14	鐵奈米粒子在不同溫度下的矯頑力與粒徑關係圖	24
圖 2 - 15	室溫下鐵奈米粒子飽和磁化強度與平均粒徑關係圖	25

圖 2 - 16	(a) 加入界面活性劑 (b) 加入分散劑 的作用示意圖.....	27
圖 2 - 17	針狀的赤鐵礦 hematite 表面鍍上 SiO ₂	32
圖 3 - 1	樣品製程示意圖	38
圖 3 - 2	實驗流程示意圖	40
圖 3 - 3	X-ray 粉末繞射儀架構圖.....	42
圖 3 - 4	(a) 逢甲貴儀 TEM (b) 成大貴儀 TEM.....	43
圖 3 - 5	超導量子干涉磁量儀.....	45
圖 4 - 1	0h 樣品放大 50 萬倍之 TEM 照片	48
圖 4 - 2	1h 樣品放大 50 萬倍之 TEM 照片	48
圖 4 - 3	4h 樣品放大 50 萬倍之 TEM 照片	49
圖 4 - 4	15 h 樣品放大 50 萬倍之 TEM 照片	50
圖 4 - 5	20h 樣品放大 50 萬倍之 TEM 照片	50
圖 4 - 6	24 h 樣品放大 50 萬倍之 TEM 照片	51
圖 4 - 7	36 h 樣品放大 50 萬倍之 TEM 照片	51
圖 4 - 8	60 h 樣品放大 50 萬倍之 TEM 照片	52
圖 4 - 9	24h 樣品表面披覆殼層部分之 TEM-EDX 分析圖形.....	52
圖 4 - 10	24h 樣品核心部分之 TEM-EDX 分析圖形.....	53
圖 4 - 11	製程時間對 SiO ₂ 殼層厚度關係圖.....	53
圖 4 - 12	FWHM 示意圖	54
圖 4 - 13	不同製程時間樣品之 XRD 圖	56

圖 4 - 14	低溫 5 K 時樣品的 M-H 曲線	57
圖 4 - 15	以理論上扣除 SiO ₂ 重量後的 M-H 圖	59
圖 4 - 16	磁化量對溫度關係圖	60
圖 4 - 17	$[M_s - M_s(T)] / M_s$ 對 $T^{3/2}$ 圖	61
圖 4 - 18	扣除 SiO ₂ 重量後的 $[M_s - M_s(T)] / M_s$ 對 $T^{3/2}$ 圖	61
圖 A - 1	商用 Fe ₃ O ₄ 粉末粒徑分布圖	67

表目錄

表 2-1	鐵氧化物結構簡表.....	14
表 2-2	五種磁阻數量級之比較.....	21
表 3-1	使用藥品之資料表.....	39
表 4-1	樣品製程時間與編號表.....	47
表 4-2	不同製程時間樣品在 5 K 時之飽和磁化量變化表.....	58

第一章 緒論

1.1 前言

「奈米」是英文 nanometer 的譯名，是一種度量單位。而人類科技的發展，對微小化材料的需求，已由原來的微米 (10^{-6} m) 範圍進入了奈米 (10^{-9} m) 範圍的時代。

奈米材料的定義是尺度 (Dimension) 介於 1 至 100 奈米之間。由於結構尺寸變小，表面原子數/體積比例增大，表面位能增加，造成材料性質 (光、電、機械、化學等特性) 隨著尺寸的縮小、組成的變化、結構的不同而有許多新的「奈米特性」產生。

而新技術的開發對其應用價值有絕對的關連性。科學家們製造了一個新的結構—Core-shell，改變內核與外殼的材料、結構、光學或表面特性，因而造成許多特殊的性質，可以應用於許多新材料的合成、鍍膜工程、電子工程、觸媒工程、分離技術、及症狀診斷學上。撇開實際的應用不談，Core-shell 結構的奈米粒子在基本理論及學術上具有高度的研究價值，尤其是在膠體科學 (Colloid science) 以及介面科學 (Interface science) 上，是一個針對膠體交互作用、穩定、分散現象絕佳的研究舞臺。

利用「奈米粉體技術」(Nano-Particle engineering)，我們將一個尺寸為奈米至微米級的核心，在其表面鍍上一層或數層均勻的奈米級殼層，以致形成類似「包心粉圓」的構造，這就是所謂的 Core-shell 結構。

這樣的結構，會改變中心核膠體粉粒表面的電性、功能性、活性。中心膠體粉粒由於受到外殼的保護，也比較不會受到外來的化學上或物理上的影響。；我們也可以改變外殼層的材料，賦予中心的膠體粉粒具有先前所沒有的特性，如磁性質、光學性質、及觸媒催化等功能。

由於 Core-shell 的奈米複合粒子比同材料的單獨粒子有好的物理及化學特性，使得這樣的結構的實用性、應用性更為廣泛。

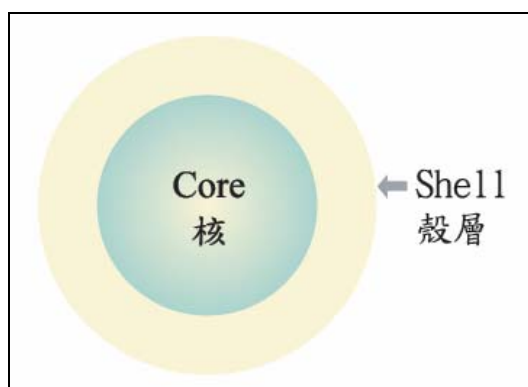


圖 1 - 1 Core-shell 結構示意圖

1.2 實驗動機

奈米材料性質上與巨觀相 (Bulk phase) 呈現許多特異之處，引起物理、化學、生物、材料、電子....等基礎科學與應用工程科學家的廣泛研究。其研究方向大致分為：各種不同材料種類的開發包括製備方法的更新、粒子大小的控制、形狀的控制；奈米粒子的基本物性，如：熔點、導電度、導熱性、光學性質、磁性....等。近年更朝向應用的領域。

而核-殼形式 (Core-shell) 之奈米粒子從金屬、陶瓷、高分子、或生化分子間的結合，目的在於調整奈米粒子的表面特性、製備中空球殼材料，或創造多功能性的奈米複合粒子。

此外，以往的文獻中^[1]可知，若將材料製作成類似三明治結構，也就是在兩層磁性材料層中加入一絕緣層，利用電子的自旋依賴穿隧 (Spin-dependent Tunneling) 效應，可有效提高低場 ($H \equiv$ 約 50~500Oe) MR 效應達 20% 以上，即所謂的穿隧性磁阻 (Tunneling magnetoresistance, TMR)。未來可發展具高價值的非揮發性記憶體 (Magnetoresistance Random Access Memory, MRAM)，或應用在磁阻磁頭的發展上。

本文即利用核-殼結構概念，製作核為導體，殼為絕緣體之獨立晶粒與晶界關係之核-殼結構粒子，對其製程及物性關係作研究探討。

本實驗的研究方向為利用 Stober process 製備 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 奈米核-殼結構粒子，且利用 XRD、TEM 來對合成粒子做鑑定；並以 SQUID 作磁性相關的量測。進而探討實驗的反應時間與 SiO_2 殼平均厚度對粉體磁性的關係。且若更進一步將粉體壓製成塊材，將可針對其磁阻特性作量測。

第二章 理論基礎與前人研究

2.1 磁性物質

材料的基本組成為各種不同原子或離子，以規則的堆疊方式架構成為一個基本的單位：單位晶胞（Unit cell），並以此單位晶胞依三度空間模式，重複架構而成。因此，要使材料具有磁性，其單位晶胞內必須具有磁矩的原子，稱為磁原子（Magnetic atom），但並非單位晶胞內所有的原子或離子都必須具有磁矩。

物質的磁性源自於原子中的磁矩，而原子的磁矩以電子的運動為主：(1) 電子繞原子核的軌道運動。(2) 電子自旋所產生的磁矩。另外原子核本身自旋也會有磁矩，但其值與電子運動所產生的磁矩的 10^{-3} 倍，相比之下是微不足道的，故可忽略，所以我們可以將原子的磁矩歸納為上述兩種電子行為所形成向量的向量和^[2]。

磁矩的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（Lattice）所組成，三者之間的耦合交互作用也是磁性的來源。

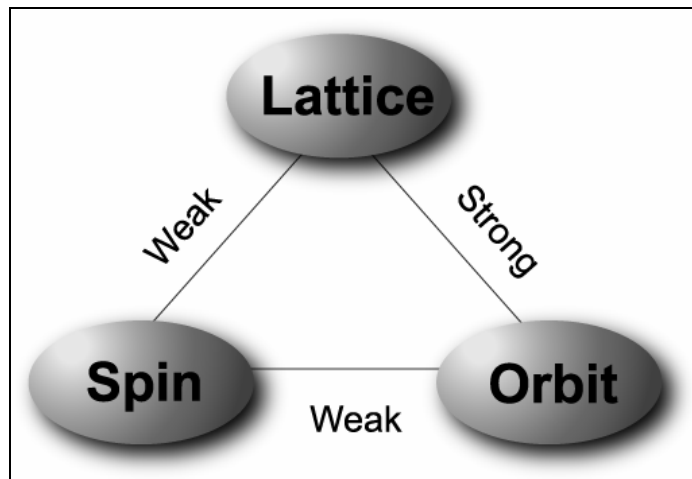


圖 2-1 磁交互作用力強弱關係圖

磁矩大小與原子或離子外圍未成對的電子數成正比。因此，定義單位晶胞內的所有磁性原子或離子的磁矩向量總和為淨磁矩，此方向即所謂「單位晶胞的易磁化軸」(Easy axis)。因此，一般要成為永久磁石的條件是^[2]：一、淨磁矩要愈大，表示磁性愈強，其飽和磁化量亦愈大。二、單位晶胞內的易磁化軸，必須能抵抗極強的外加磁場，而不易被轉向。然而，將磁矩轉離易磁化軸方位的最小外加磁場，我們稱之為磁異方性場 (Anisotropy field)。三、較高的居禮溫度 (Curie temperature)，即磁性在較高溫度效應下而完全消磁的溫度。換言之，要成為永久磁石必須要先合成具有較大的飽和磁化量、磁異方性場及高居禮溫度的化合物，再以此化合物製成各種不同形狀的磁石。一般而言，永久磁石的磁性高低，可由磁滯曲線的形狀及大小來評比，並且透過磁滯曲線可了解磁性材料的特性。

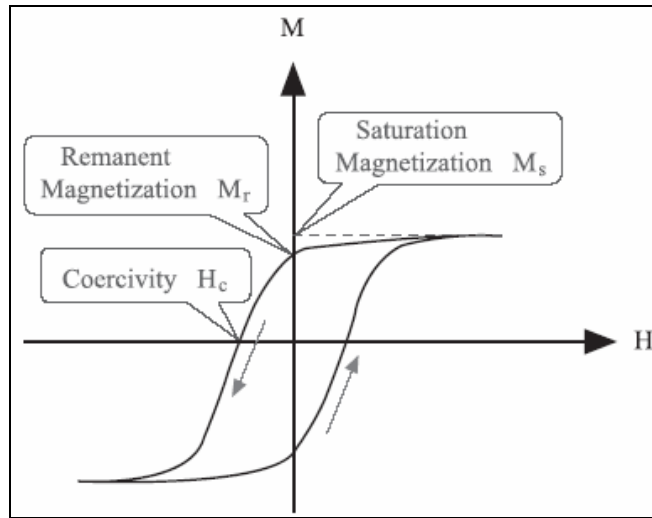


圖 2-2 磁滯曲線

2.1.1 磁性的種類^{[2][3]}

要表現出靜磁矩出來和電子殼層的填滿和半填滿有關。當填滿的電子殼層，其自旋及軌道磁矩皆為零；而自發性的磁化強度的大小就和這些未成對電子數量有高度關聯性。磁化強度M的定義是每單位體積的磁矩。而每單位體積的磁化率則定義為：

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.1)$$

其中H是宏觀的磁場強度

依照磁化率 χ 的大小與正負號，可將物質的磁性分為下列幾種：順磁性（Paramagnetism）、鐵磁性（Ferromagnetism）、反鐵磁性（Antiferromagnetism），其次還有抗(反)磁性（Diamagnetism）、陶鐵磁性（Ferrimagnetism）、準磁性（Metamagnetism）、寄生性鐵磁性（Parasitic ferromagnetism）。

（一）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。適用於居禮定律（Curie's law）

$$\chi = \frac{NH^2}{3KT} = \frac{C}{T} \quad (2.2)$$

其中C為居禮常數（Curie constant）

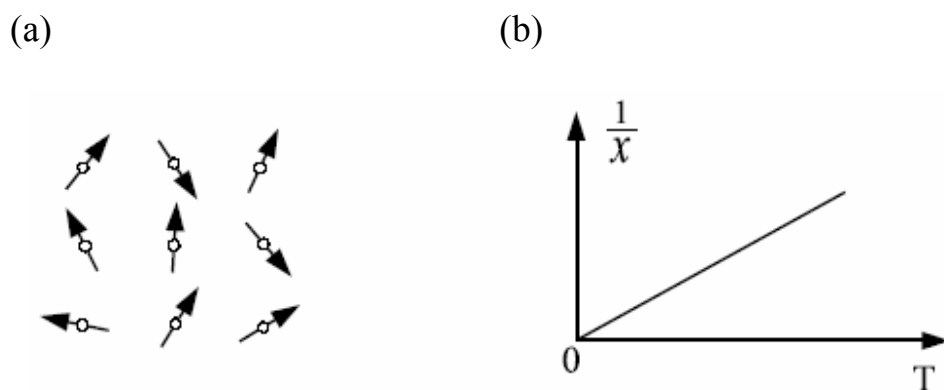


圖 2-3 (a) 順磁性基本磁矩結構 (b) 其 $\frac{1}{\chi}-T$ 曲線

(二) 鐵磁性 (Ferromagnetism) :

有高的磁化量，且其磁化率 $\chi \gg 0$ 且數值大到約 $10^5 \sim 10^6 \text{ emu/cm}^3$ Oe，且磁化強度 M 與磁場強度 H 則呈現非線性且複雜的函數關係，而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。而一般而言，鐵磁現象與物質中具有未填滿 $3d$ 或 $4f$ 軌域之原子有關，而截至目前為止，發現九個純元素晶體具有鐵磁性，它們是三個 $3d$ 金屬 Fe 、 Co 、 Ni 和六個 $4f$ 金屬 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 和 Tm 。鐵磁性僅在溫度低於某特定磁轉換溫度 T_c 下才會展現，當鐵磁性物體比臨界溫度 T_c 高時，鐵磁性將轉變成順磁性，並遵守居禮-外斯定律 (Curie-Weiss law)

$$\chi = \frac{C}{(T - T_c)} \quad (2.3)$$

其中，C為居禮常數； T_c 是居禮溫度。

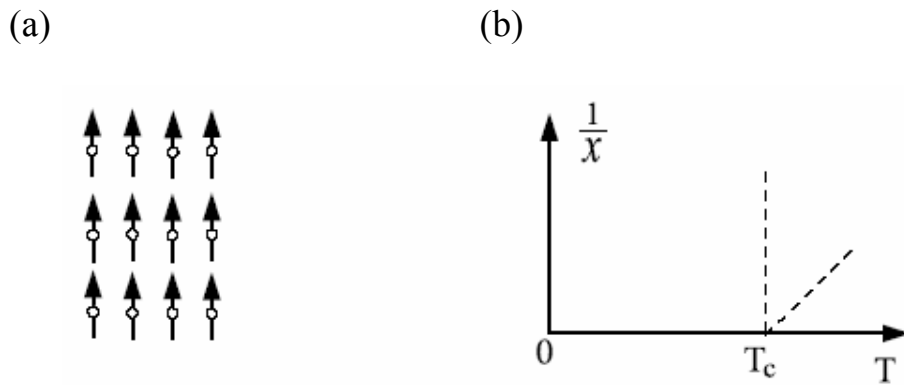


圖 2-4 (a) 鐵磁性基本磁矩結構 (b) 其 $\frac{1}{\chi} - T$ 曲線

(三) 反鐵磁性 (Antiferromagnetism) :

反鐵磁性物質中，其原子與原子之間具有強烈的負交互作用，原子磁矩與原子磁矩之間因為這項交互作用使得他們必須彼此反向的平行排列，在所有溫度下都有很小的正值磁化率。當溫度增加時磁化率會漸增直至臨界溫度 T_N 時達到極大值，溫度大於 T_N 時即相變呈現出順磁性，相變溫度 T_N 稱為尼爾溫度 (Neel temperature)。反鐵磁物質的磁化率滿足Curie-Weiss law的行為：

$$\chi = \frac{C}{(T - T_N)} \quad (2.4)$$

由於反鐵磁性物質在尼爾溫度 T_N 以下時，其內部的磁矩是以次晶格有序的反平行排列，每一次晶格的磁矩大小相等，方向相反，故它的宏觀磁化量等於零，只有在很大的外加磁場作用下材料才會顯示出微弱的磁化量，這個磁化量的大小和反鐵磁的自旋軸有關，大多數的反鐵物質的磁化並無軌道角動量的貢獻，其淨磁矩主要是由自旋角動量所造成。

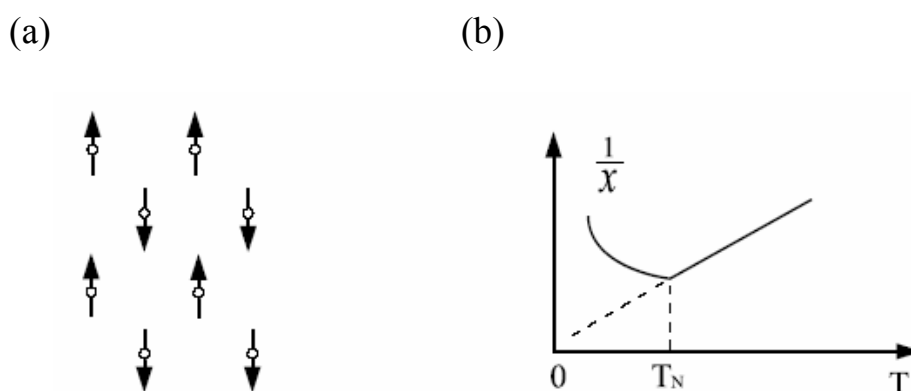


圖 2-5 (a) 反鐵磁性基本磁矩結構 (b) 其 $\frac{1}{\chi} - T$ 曲線

(四) 抗(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。或者像超導體之類因Meisner effect磁力線摒除於超導體之外，形成完美的抗磁性。

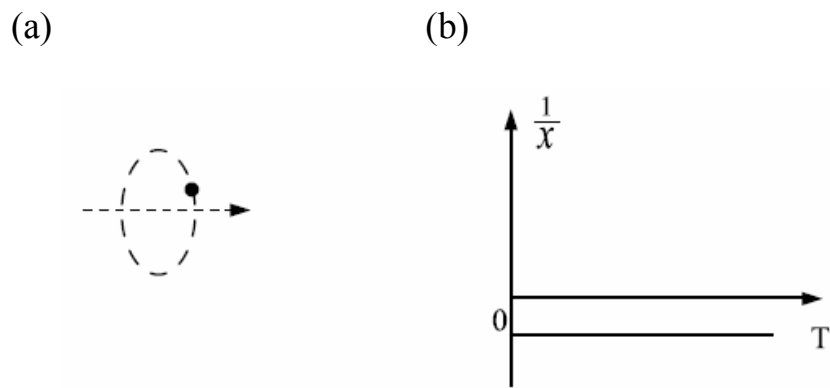


圖 2-6 (a) 抗(反)磁性基本磁矩結構 (b) 其 $\frac{1}{\chi}-T$ 曲線

(五) 陶鐵磁性 (Ferrimagnetism) :

此物質在巨集觀上，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。

(六) 準磁性 (Metamagnetism) :

準磁性所表現出來的現象可以解釋成：外加磁場或溫度變化引起鐵磁性到反鐵磁性（或反鐵磁性到鐵磁性）的轉移；例如 FeCl_2 、 MnAu_2 可由強磁場引起轉移。

(七) 寄生性鐵磁性 (Parasitic ferromagnetism) :

我們可以在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中觀察到寄生性鐵磁性，它是一種伴隨反鐵磁性存在的弱鐵磁性。這種磁性由來的理論不只一個。其一假定少量鐵磁性雜質 (Impurity) 的存在；另一理論假定結晶不完全，或反鐵磁區邊界的存在，而形成正負磁矩的不平衡分佈。

2.1.2 氧化鐵^{[4][5]}

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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉專利。常見的有 FeO 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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， α - Fe_2O_3 是氧化鐵的最終穩定相，雖因晶格的高度對稱性；使得磁性鐵離子的磁矩作用相互抵消，以致沒有淨磁性質，但其雖不具有強的磁性性質，但具有半導體性質（Band gap = 2.2 eV），所以運用也極為廣泛。

根據文獻的記載（Ayyub et. al., 1988）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 γ - Fe_2O_3 較為穩定；當粉末超過30 nm，則為最穩定相的 α - Fe_2O_3 。常見之鐵氧化物的晶格結構參數分述於表2-1：

表 2 - 1 鐵氧化物結構簡表^[5]

礦物名稱	Hematite 赤鐵礦	Maghematite 磁赤鐵礦	Magnetite 磁鐵礦	Goethite 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	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	$\gamma\text{-FeO(OH)}$
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

雖然 Fe_3O_4 是人類所認識「古老」的磁性材料之一，但我們對於其物理性質並未全然瞭解。 Fe_3O_4 是屬於尖晶石（Spinel）結構，此結構是由 $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的分子組成，其中M代表金屬原子，它可以是Fe、Co、Ni、Mn等金屬原子；而O則為氧原子。

在一個單位晶胞（Unit cell）的 Fe_3O_4 中，由於晶格的排列不同，可以將之分為A-site和B-site兩種結構空間。而三分之一的鐵是 Fe^{3+} ，與周圍的四個氧原子鍵結在一起，一般稱為A位置的鐵；另外三分之二的鐵則與周圍的六個氧原子鍵結，稱為B位置的鐵。在B位置的鐵中，一半是 Fe^{3+} ，一半是 Fe^{2+} 。A位置和B位置的鐵磁矩反平行耦合，因此 Fe_3O_4 是陶鐵磁（Ferrimagnetism）。

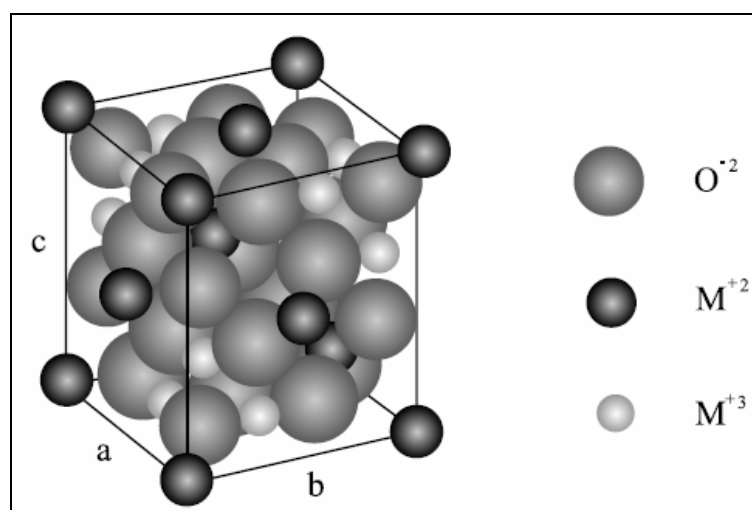


圖 2-7 尖晶石結構示意圖

根據文獻^[6]，我們知道如果針對Fe₃O₄的磁化量對溫度變化關係量測，可以發現隨著溫度的增加，磁化量會減少而且減少的趨勢會符合 Bloch $T^{\frac{3}{2}}$ law :

$$M_s(T) = M_s(1 - BT^{\frac{3}{2}}) \quad (2.5)$$

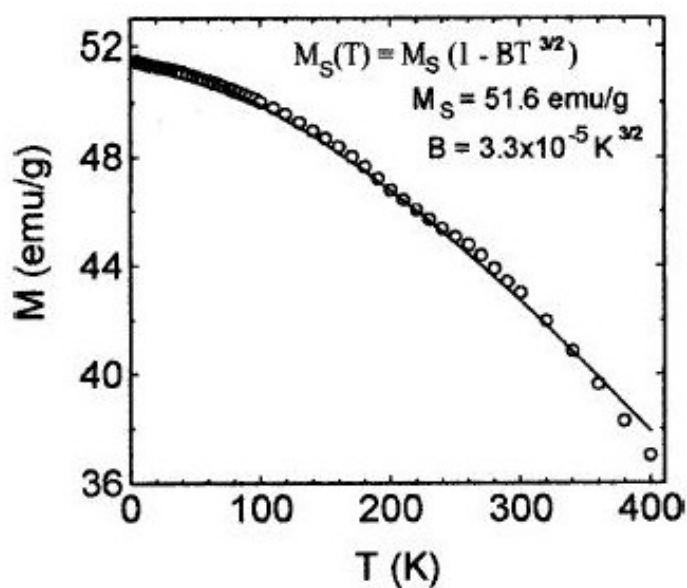


圖 2-8 5 nm 的 Fe₃O₄ 在外加磁場 70 kOe 時 M-T 圖^[6]

陶鐵磁性的Fe₃O₄是一典型的化合物半金屬物質，在眾多鐵離子氧化物中Fe₃O₄具備了較低電阻的特性，而在溫度低於120 K時Fe₃O₄出現了金屬與絕緣體的相變（Verwey transition）。且其費米能階附近的電子是B位置的Fe²⁺，而且全部自旋向下，即導電電子的自旋極化是為100%，當介面電子自旋極化量越高時將會產生較高的磁電阻率，因此是具備高自

旋極化量特性的半金屬材料，在自旋相關磁電阻的製作上將有相當大應用的價值。也因具備了以上種種特質使得 Fe_3O_4 的研究引起重視。

2.1.3 磁阻^[7]

磁阻 (Magnetoresistance, MR)。金屬或半導體材料受外加磁場作用，電阻率在受到外加磁場的影響下產生變化。此物理現象統稱為加凡尼磁效應 (Galvanomagnetic effect)。這種物理現象早在數十年前已被人們廣泛研究，它包含了磁阻效應和霍耳效應。當材料受磁場作用而電阻變化與電流方向平行的現象稱為磁阻效應，與電流及磁場兩者皆垂直的稱為霍耳效應。

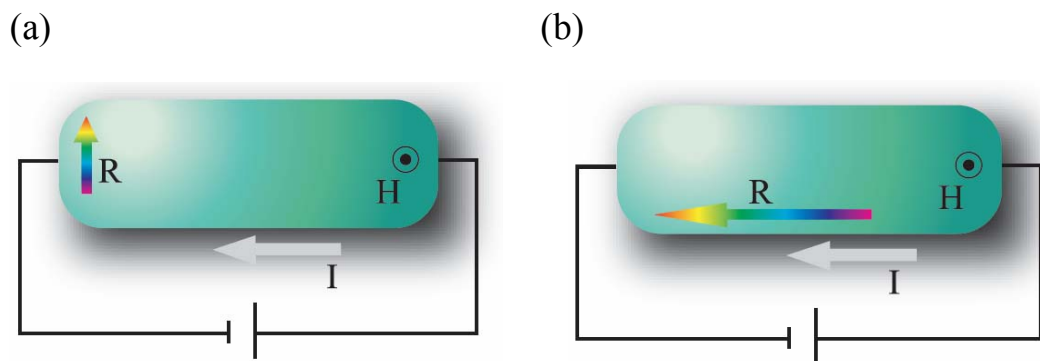


圖 2-9 (a) 霍耳效應 (b)磁阻效應 示意圖

若外加磁場後，電阻值增加則稱正磁阻，反之則稱之負磁阻。一般而言磁阻可以有兩種表示方式：

$$(1) \quad MR = \frac{R_H - R_0}{R_0} \times 100\% \quad (2.6)$$

$$(2) \quad MR = \frac{R_H - R_0}{R_H} \times 100\% \quad (2.7)$$

其中 R_H 為外加磁場 H 下的電阻值，而 R_0 為沒有外加磁場（ $H = 0$ ）下的電阻值。依不同大小的 MR 值來區分，有磁阻、巨磁阻、超巨磁阻，而依磁阻產生的方式不同，又可將磁阻區分為五類：

(一) OMR (Ordinary MR) 常磁阻

在施加磁場狀態下，電子運動方向受到Lorentz Force的影響，偏離了原來的方向而造成電阻改變者稱之常磁阻。

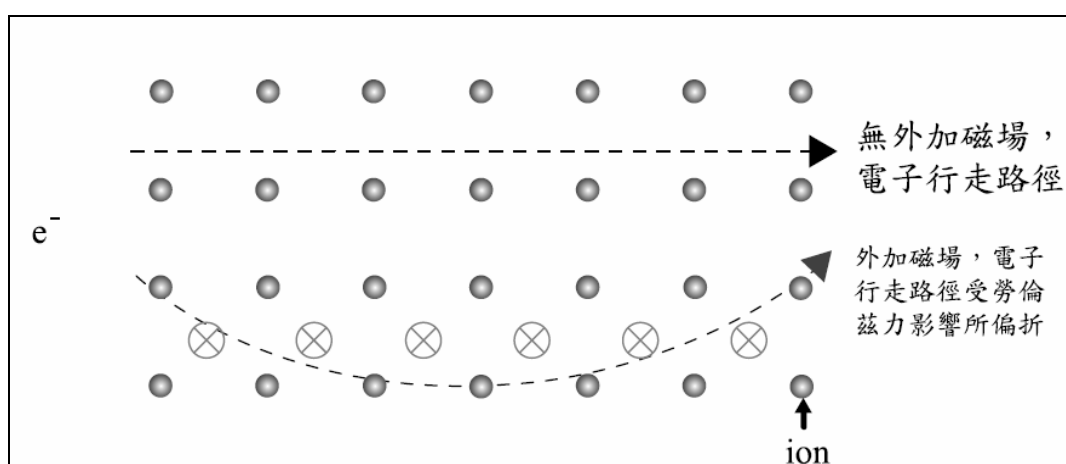


圖 2-10 自由電子在導電材料中受 Lorentz Force 影響運動的偏移情形

(二) AMR (Anisotropy MR) 異向磁阻

一般的鐵磁性材料，如Fe、Co、Ni及其合金的塊材或薄膜，因為具有極強的內交互作用力，其電子的平均自由路徑小，且在薄膜狀態下，可以觀察到明顯磁阻效應。其縱向磁阻 MR_{\parallel} （外加磁場方向與試片平面平行及電流方向平行）為正值；橫向磁阻 MR_{\perp} （外加磁場方向與試片平面平行，但電流方向垂直）為負值，故有異向磁阻之稱。

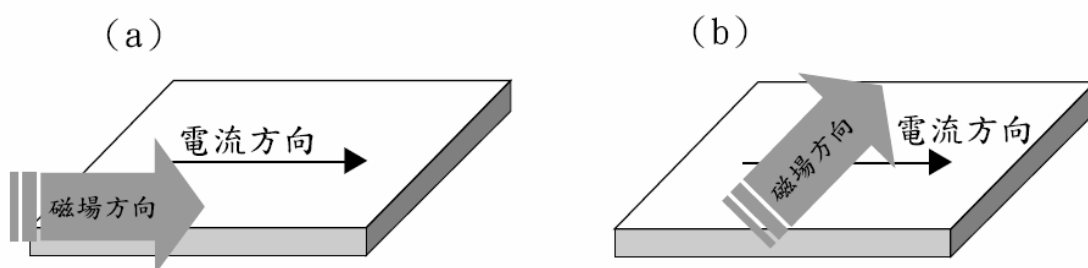


圖 2-11 外加磁場方向與試片平行而與電流 (a) 平行 (b) 垂直示意圖

(三) GMR (Giant MR) 巨磁阻

最早在1988年Baibich等人在GaAs(100)基板上以分子束磊晶法成長(Fe/Cr)多層結構而獲得超晶格薄膜，發現在4.2 K，20 kOe磁場下有-100%磁阻值。另一巨磁阻類型則是顆粒狀鐵磁合金薄膜(Granular Ferromagnetic Film)，最早在1992年被發現。之後有自旋閥(Spin valve)結構，基本結構有四層，AF/FM/NM/FM(AF:反磁性；FM:鐵磁性；NM:非磁性)，同樣有巨磁阻效應。

(四) CMR (Colossal MR) 龐磁阻

1993年，Helmolt等人發現具有鈣鈦礦結構 (Perovskite, ABO_3) 之陶瓷氧化物具有巨大磁阻的現象，尤其是成分中含La-A-Mn-O (A=Ca, Sr, Ba) 的結構，磁阻變化隨著外加磁場的變化而有99.9999%的反應，其磁阻產生原因主要來自於外加磁場改變Mn原子的磁矩方向，因為這種材料中的電子傳輸是以雙交換 (Double Exchange, DE) 方式傳導，這種導電方式恰與材料中錳原子磁矩排列方向有關，由於電子遷移機率正比於 $\cos(\theta/2)$ (θ 為兩鄰近錳原子磁矩的夾角)，當外加磁場強迫磁矩排向同一方向時，遷移機率增加，電阻率隨之下降，即產生負磁阻效應。由於產生機制與巨磁阻 (GMR) 效應不同，且磁阻比值遠大於巨磁阻效應，所以稱之為龐磁阻效應 (Colossal Magnetoresistance, CMR)。

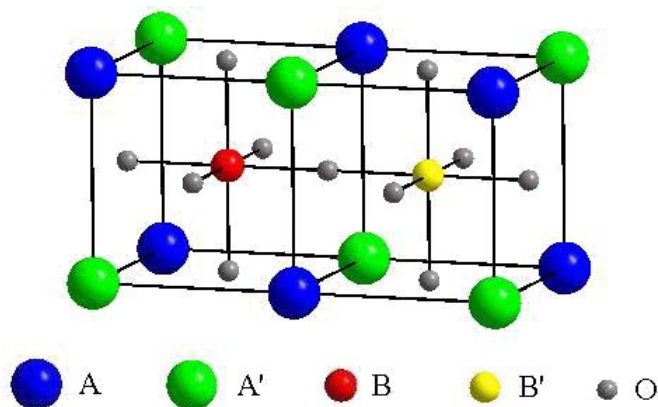


圖 2-12 鈣鈦礦結構晶包圖

(五) TMR (Tunneling MR) 穿隧磁阻

1996年，IBM的J. Z. Sun等人利用CMR材料已成功的製成三層膜(上層為 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ，中層 SrTiO_3 ，下層為 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$)穿隧式磁電阻元件，此為薄膜穿隧結構 (FIF：鐵磁－絕緣－鐵磁)，這在兩錳酸氧化物鐵磁層間，穿隧接面 (Tunneling junction) 提供一弱場敏感的連結這穿隧式磁電阻(TMR)元件其巨大磁阻變化僅需幾百高斯，換言之，當一個外加磁場微量的改變時，元件本身便會產生極大的電阻變化。這些結果使其在磁阻磁頭，高密度紀錄媒體及開關電子元件上皆深具應用的潛力。

表 2-2 五種磁阻數量級之比較

名稱	OMR	AMR	GMR	CMR	TMR
MR 值	~0.4 %	2 %	5 %	10^6 %	40 %
磁場	1 T	10 Oe	10 Oe	1 T	10 Oe
溫度	RT	RT	RT	<RT	RT

RT 表示室溫條件 1 T 表示 10000 Oe

2.2 奈米粒子的特性及應用

奈米材料 (Nanostructured material) 又稱為奈米粒子 (Nanoparticle) 、超微粒 (Ultrafine particle) , 或於液體中稱為膠體粒 (Colloid particle) 。由於奈米結構材料, 其性質隨著粒徑大小不同而異, 使得奈米材料具有豐富多變的特性, 因而備受重視。其主要特性舉例如下: 一、奈米材料具有與一般同材料塊材的性質不同, 如光電性質、磁性、熱傳、擴散以及機械等性質。二、可使原本無法混合的金屬或聚合物混合而成合金。另外, 奈米結構材料仍有很多的化學性質及物理性質, 諸如材料強度、延性、磨耗性、磁特性、表面催化性以及腐蝕行為等, 會隨粒徑大小不同而發生變化, 因此奈米材料是有趣且極具應用價值的科學。

2.2.1 奈米粒子的磁性質^{[9][10]}

(一) 超順磁性:

當奈米粒子尺寸小到一臨界值時, 會進入超順磁狀態。如圖2-11說明: 85 nm的鎳金屬奈米粒子具有高矯頑力的鐵磁性; 當粒徑小於15 nm時, 矯頑力趨於零 $H_c \rightarrow 0$ 。這說明在小尺寸下, 各異向性能減少至可與熱轉動能相比擬時, 原子磁陀間不再相互作用, 磁化方向就不再固定於

一個易磁化方向，易磁化方向會做不規律變化，結果導致超順磁性的出現。然而，不同種類的奈米磁性粒子所呈現的超順磁臨界尺寸是不相同的。

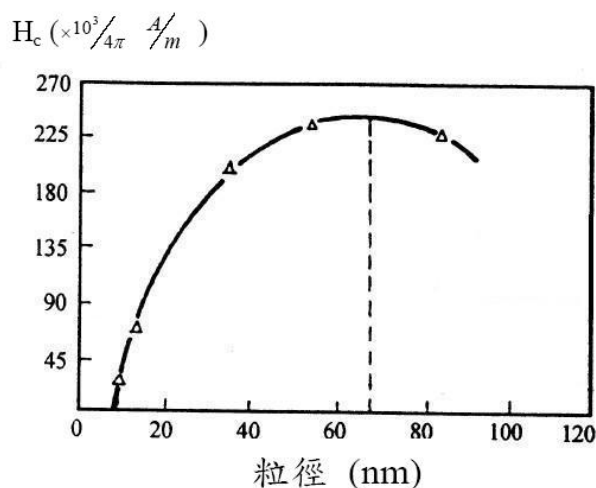


圖 2-13 鎳金屬奈米粒子的矯頑力 (H_c) 與粒徑 (d) 關係圖^[10]

(二) 矯頑力：

奈米尺寸高於超順磁臨界尺寸時，通常會呈現高矯頑力 H_c (Coercive force)。如圖2-12，研究發現16 nm 的金屬鐵奈米粒子的飽和磁化強度 M_s 隨著粒徑的減小而下降，但矯頑力卻顯著的增加，如5.5 K時的矯頑力為 $1.27 \times 10^5 \text{ A/m}$ ；室溫下的矯頑力在 $7.96 \times 10^4 \text{ A/m}$ ，然而，一般的鐵金屬塊材通常低於 79.62 A/m 。這是因為每一個單磁疇的奈米粒子實際上成為一個永久磁鐵，若要使這個磁鐵去掉磁性，必須使每個粒子整體的磁矩反轉，這需要很大的反向磁場，即具有高的矯頑力。

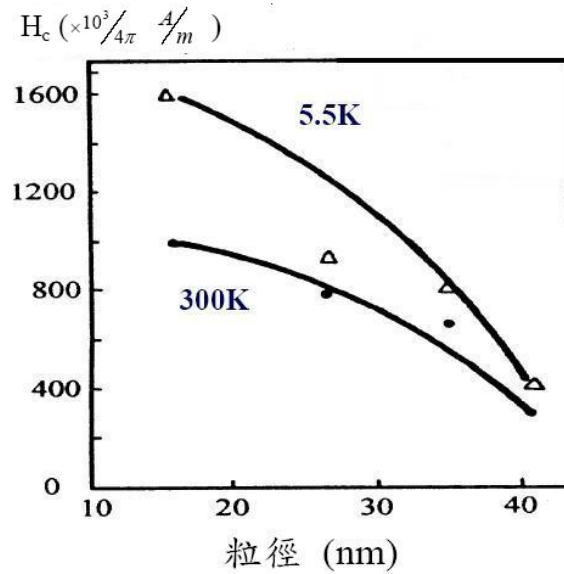


圖 2-14 鐵奈米粒子在不同溫度下的矯頑力與粒徑關係圖^[10]

(三) 居禮溫度

由於小尺寸效應和表面效應的影響，導致奈米粒子的磁性變化，因此具有較低的居禮溫度。如鎳金屬奈米晶粒粒徑變小，而居禮溫度 T_c 隨之下降。當粒徑85 nm 時， T_c 為350 °C；9 nm 時， T_c 為260 °C 以下。

(四) 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。奈米金屬鐵粉(8 nm)飽和磁化強度比常規 α -Fe 低40%，奈米鐵粉的比飽和磁化強度隨粒徑的減小而下降。

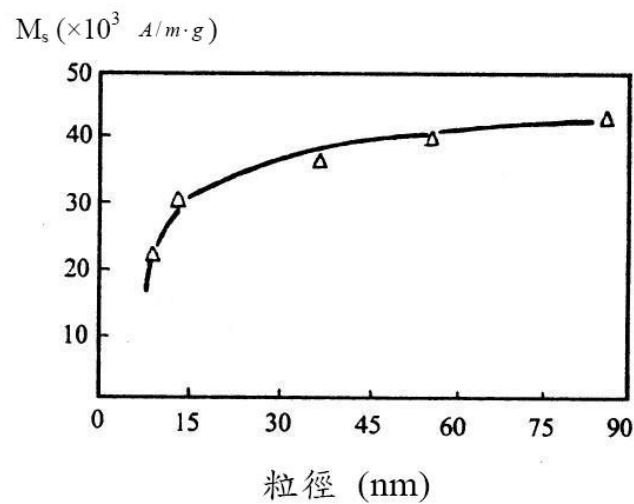


圖 2 - 15 室溫下鐵奈米粒子飽和磁化強度與平均粒徑關係圖^[10]

2.2.2 奈米粒子的化學特性^[11]

(一) 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，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。

(二) 分散特性

無論是用物理方法還是化學方法製備奈米微粒，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。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. 加入介面活性劑包覆微粒

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. 加入分散劑形成雙電層

依微粒的性質、帶電類型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，達到奈米微粒分散的目的。

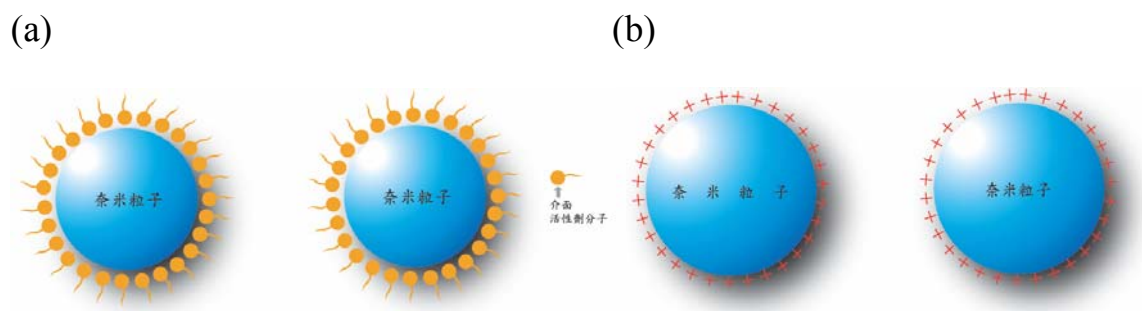


圖 2 - 16 (a) 加入界面活性劑 (b) 加入分散劑 的作用示意圖

2.2.3 磁性奈米粒子的應用

隨著科技高速發展，日常用品將朝著更微小、精細化的方向前進。舉凡光電、通訊、醫學儀器等試圖將元件及儀器縮小至奈米級的大小，以增加其實用性。

近年來，磁性奈米粒子由於製備與加工製程的進步，促使其應用價值大為提高，如磁性流體 (Ferrofluid)^[12]、資料儲存、藥物^[14]等方面

的應用。其中，2000 年Sun^[15]等人成功地製備出具磁性的FePt 奈米超晶格排列 (Superlattics)。而此文獻也清楚報導了FePt 奈米晶粒自組裝成3D 超晶格的方法，並將奈米晶粒沉積在基材上，藉由鍛燒使自組裝由fcc 結構 (Face-Centeredcubic phase) 轉變成fct 結構 (Face-Centered tetragonal phase)，此可作為高密度磁記錄器的開發材料。

目前，奈米技術已被應用在光碟片的製作上，光碟片是以人造點陣來儲存記憶資料，光碟片上每個儲存點大小為500奈米、儲存密度為108 bit/cm²，每片光碟儲存容量約為640 MB。而DVD光碟片的儲存容量是一般光碟片的8~16倍，約4.7 GB ~ 8.5 GB。因此，藉以縮小奈米粒子的尺寸，以提高磁記憶媒體的儲存密度。

另外，磁奈米粒子可改善磁共振影像 (Magnetic resonance imaging，簡稱MRI) 的品質，磁性微粒的作用，可增加MRI 的對比度，能夠更清楚觀察生物體的結構。就傳統的醫療診斷方面，主要利用放射性物質接著於藥物上，並藉由量測放射性物質的變化量以追蹤病情。但若以磁性微粒取代放射性物質，觀察磁性的變化量，可以減少輻射所造成的傷害。換言之，在磁場作用下磁性奈米粒子應當可作為藥物傳遞及基因轉移的工具。因此，磁性奈米粒子可被運用在磁記憶媒體、磁性流體、冷

凍系統、醫學影像、藥物追蹤及催化運用上。

金屬、半導體奈米晶體材料本身的物理及化學性質，提供了另一個新的應用方向。因此如何將金屬或半導體奈米粒子應用在生物疾病檢測或藥物篩選^[16]，已是科學家現今幾年重要的研究。

2.3 核-殼結構粒子

製做核-殼形式之奈米粒子，除了可將不同的功能結合在一起外，也可能產生新的特性。一般而言，製備的目標可以區分為四大項：一、創造多功能性複合奈米粒子；二、以核心粒子為板模，製備中空球殼；三、修飾奈米粒子的塊材特性或產生不同於原成分的新特性；四、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。其製備除了提供在膠體粒子科學上的研究外，在觸媒、生物、生醫、與光、電、磁、熱、及高性能機械材料等多方面更具潛力及應用價值^[17]。

製備核-殼形式之奈米粒子，一般而言中心核（Core）可為乳液（Latex）、高分子（Polymer）、金屬（Metal）或無機材料（Inorganic materials）；而製備奈米殼層（Shell）的部分，其可分為無機物、高分子及生化分子（Biomacromolecules）披覆等三部份，分別在以下詳述之。

2.3.1 無機物披覆

將可聚合的無機先導物及粒子置於溶液中，藉由無機物在核心粒子表面析出，或是在核心粒子藉由官能基的反應達到披覆的目的，目前已有SiO₂, TiO₂, Si₃N₄, ZrO₂等無機材可作成奈米殼層的披覆。

目前而言，大多是利用矽或鈦的烷氧化物為起始劑，進行水解與縮合的反應，造成二氧化鈦或是二氧化矽披覆在核心粒子的表面，例如 Ohmori 和 Matijevic 使用 Stober process^[18]，在針狀的赤鐵礦 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 表面成功地鍍上氧化矽薄膜^[19]。而 Stober process 就是使用四乙基氧矽 TEOS (tetraethoxysilane) 當起始物，利用 TEOS 的水解及縮合反應，形成 SiO_2 的方法；另外同樣的方法也應用於二氧化矽披覆在氧化鋯核心粒子上^[20]。或是銀粒子的外面披覆上二氧化鈦，也是利用鈦的烷氧化物 起始劑進行水解與縮合反應的結果^{[21][22]}。但是，也有其他的特殊起始劑，例如矽酸鈉 ($\text{NaSiO}_3(\text{aq})$) 水溶液，也可以在銀粒子表面形成二氧化矽的披覆^[23]；我們也可以利用多電解質 (Polyelectrolyte) 的作用，促使長碳鏈型的鈦烷氧化物-TALH，鍵結於高分子或金的中心核表面^{[24][25]}。

上述的方法，製程條件、核大小、反應物比例需要小心的控制才能得到均勻的薄膜，成膜的品質與厚度都與反應物間（醇氧化物/有機溶劑或水）的比例有極大的關係。當需要鍍較厚的殼層時，無機先導物有時也會析出奈米粒子，或不規則的披覆形狀導致粒子凝團。

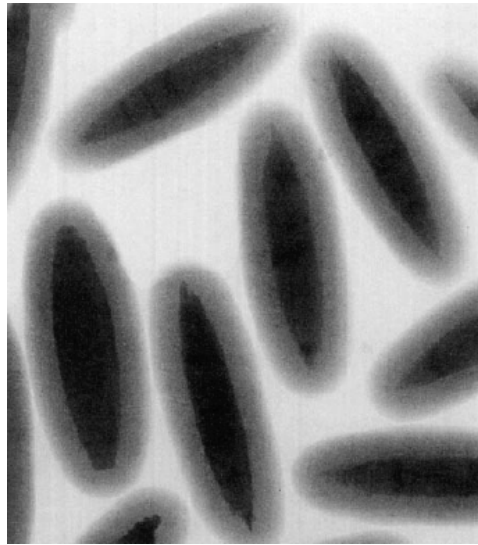


圖 2-17 針狀的赤鐵礦 hematite 表面鍍上 SiO_2 ^[19]

金或銀等的金屬粒子因其疏水性 (Vitreophobic)，容易異質凝聚在陶瓷粒子表面，所以表面需先經過官能化的處理，結合掉其疏水性 (Vitreophobic)，才容易成膜。Liz-Marzan和Mulvaney的研究指出^[26]，利用檸檬酸處理金的表面後，再利用含矽的偶合劑 (3-aminopropyl) Trimethoxysilane (APS) 將矽烷的 NH_2 錯合於金的表面，形成第一層矽氫基層後，再倒入矽氧化鈉 (Sodium silicate) 溶液，在 $\text{pH}=10-11$ 之間反應24小時，則可得到2-4 nm 均勻的薄層。再利用Stober法，進行Si之水解及縮合反應，可得10-80 nm 鍍層的厚度。同樣的過程亦可應用於銀粒子及CdS (Cadmium sulfide) 粒子表面鍍上氧化鈦薄膜。

而1993年，也有利用TEOS水解縮合形成二氧化矽披覆在氧化鐵的表

面後，利用氫氣氣氛下還原鐵粒子，形成鐵金屬核心粒子，披覆二氧化矽的核-殼形式奈米粒子^[27]。

工研院張宏宜博士等人^[30]，則是利用鈦金屬為核心粒子，加入氫氧化鋇起始劑，藉由水熱反應，促使鈦金屬表面微熔，與鋇起始劑進行反應，形成鈦金屬外披覆鈦酸鋇的核-殼形式奈米粒子。

2.3.2 高分子披覆

高分子鍍膜粒子所產生的應用，範圍相當廣泛。被高分子披覆的金屬奈米粒子不但十分容易一再地離心分離或再分散，並且不易被腐蝕。製作高分子披覆的技術，可分為兩種：

(一) 在粒子的表面吸附及聚合高分子：

在此部份又可以利用三種不同的聚合反應加以分類：

1、異質凝集聚合：是利用離子性質不同的高分子，在保持電中性的原理下，異相凝集成高分子—高分子的Core-shell結構。利用半徑較小的陽離子型高分子-聚丁基丙烯酸酯PBMA (Poly(Butyl Methacrylate)，約167 nm)，異質凝集在半徑較大的陰離子型高分子-PS (Polystyrene，約600 nm) 表面上，當加熱溫度超過PBMA 的

玻璃轉換溫度 (Glass-transition temperature, 約45 °C) 時, PBMA 就會均勻的覆蓋於PS上, 形成Core-shell 結構。

2、 聚合反應: Matijevic^[28] 等人先將中心核 SiO₂ 的表面利用 4-vinylpyridine 或 1-vinyl-2-pyrrolidone 之類的偶合劑 (Coupling agent) 進行改質反應, 然後再與 PDVB 和適當的起始劑混合反應, 將聚二乙烯苯 (Poly(Divinylbenzene), PDVB) 鍍在二氧化矽 (Silica) 的粒子上。

如果核心粒子表面便具有催化活性, 例如赤鐵礦 (α -Fe₂O₃, Hematite)、氧化矽修飾的 Hematite 或氧化鈾 (CeO₂), 其本身可以促使單體聚合, 則起始劑便可以省略。利用此方法可在其表面鍍上聚吡咯 (Polypyrrole)。由於聚吡咯是熟知之導電高分子, 聚吡咯披覆的 α -Fe₂O₃ 或 CeO₂ 粒子, 便具有導電性。披覆的厚度可以用反應時間來控制。

另外一種新穎的方法, 由 Feldheim 提出^[29], 他利用真空過濾法 (Vacuum filtration) 將金的粒子吸附排列在多孔性的 Al₂O₃ 滲透膜的 200 nm 微孔中, 然後將吡咯的單體由下而上進入微孔, 將起始劑 Fe(ClO₄)₃ 擺在微孔的上方。當吡咯的單體由下而上進入微孔與起始

劑接觸而在微孔中聚合。會在金的粒子表面形成聚吡咯的披覆薄層。

隨後我們可用KOH將多孔滲透膜溶解掉，造成一顆顆聚吡咯披覆的金奈米粒子。或者用KCN/K₃[Fe(CN)₆]水溶液透過聚吡咯外殼溶蝕掉金粒子，再將多孔滲透膜一起溶解掉，形成中空的聚吡咯奈米粒子容器。

3、 乳化聚合原理^[30]：此法常會造成核心凝聚披覆的現象，而近來此技術已改進。例如將銀的奈米粒子表面披覆一層聚苯乙烯（Polystyrene）及甲基丙烯酸酯（Methacrylate）。作法是將金屬粒子置於乳化的Oleic acid中，控制聚合時間及單體濃度，則十分容易得到2-10 nm的鍍膜。

（二）自行組合（Self-assembled）的高分子：

可得到單層或是多層的均勻且一致性的包覆薄膜，此法也就是熟知的層接層LbL（Layer-by-layer）方法^[31]。在使用LbL法時，選取相反電性的多電解質乳劑，一層接著一層，由於相反電性的緣故，則每層均容易因為電性的吸引而達到成膜的效果。

層接層LbL 法具有下列三個優點，在奈米鍍膜技術上有很大的

應用性：

- 1、因為多電解質可以輕易地在各種表面上自行組合，所以大多數不同尺寸、形狀及組成的粒子表面皆可形成薄膜。
- 2、所鍍高分子膜厚度可經由溶液的狀況及所鍍的層數來決定。
- 3、可直接挑選種類不同的高分子合成製作複合式高分子薄膜。

2.3.3 生化分子披覆^[32]

生化分子與某固體微粒子的表面鉗合固定後，可應用於與特定的抗原、細胞、或病毒反應。或經由生化及酵素反應，更可以應用於免疫系統上的分析、生化分離、雜生測定、酵素反應、臨床分析、診斷及電子或光學顯微鏡樣品之標示定位等等。以高分子膠體粒子當作載體（Carrier），在乳液中吸附蛋白質，可在免疫分析技術中，提高抗體-抗原間的交互作用；而金的膠體粒子連接蛋白質則是可應用於免疫細胞化學的標定。

將生化分子鉗合於固體粒子的表面，一般而言，常用的中心核粒子有聚苯乙烯（Polystyrene）、聚丙烯胺（Polyacrylamide）等；而常使用的方法有：被動吸附（Passive adsorption）、共價鍵結（Covalent bonding）、

Sol-Gel法、特定分子附著法 (Specific recognition)、及靜電的自行排列法 (Electrostatic self-assembly method) 等。

被動吸附 (Passive adsorption) 是最常使用的方法之一，利用這個方法，我們可以在中心核上連接蛋白質或抗體。被動吸附之生化與核表面之鍵結並不牢固，容易脫離回復原本之狀況，因而失去其活性。此外，太小的分子附著也不易。

共價鍵結 (Covalent bonding) 法是利用共價鍵的作用，將中心核粒子與生化分子連接起來，在這個方法下，將可克服其不穩定性、可逆性及不活性等問題。

在中心核外鍍上多層生化分子薄膜時，層接層 (Layer-by-layer) 法是個最適用的方式；在聚苯乙烯膠體中心粒子外，鍍上血清蛋白)、免疫球蛋白G、 β -葡萄糖甘脢及葡萄糖氧化脢等生化分子薄膜時，即可利用LbL 法，選取相反電性的多電解質 (Polyelectrolyte) 與上述的蛋白質交互作用成膜，所成的膜厚度從數奈米至數百奈米尺寸皆可。這些鍍上生化分子的Core-shell 微粒，將會為生物化學應用上帶來嶄新的貢獻。

第三章 實驗儀器與製程

3.1 Fe₃O₄-SiO₂ 核-殼結構粒子樣品製作

利用 Stober process 來製備實驗所需之 Fe₃O₄-SiO₂ 核-殼結構奈米粒子。

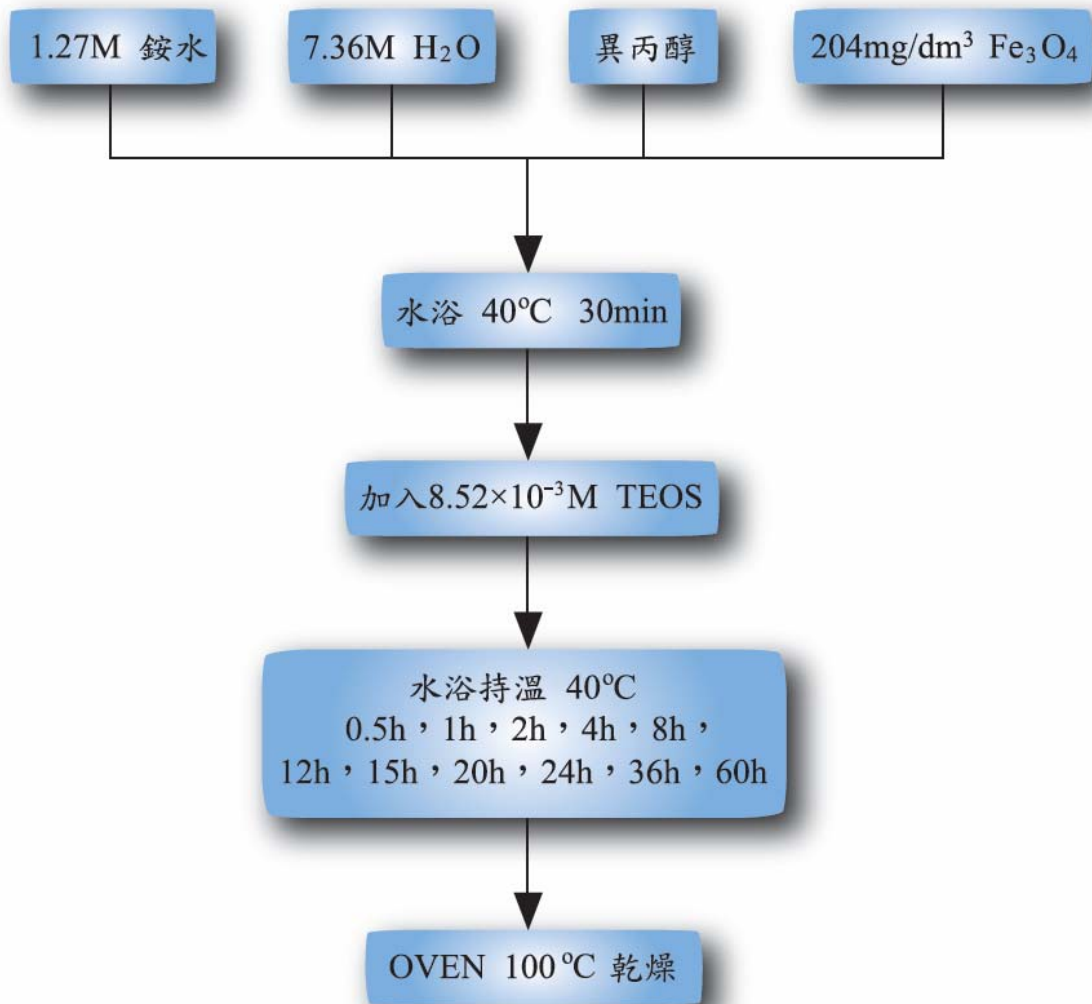


圖 3-1 樣品製程示意圖

3.2 實驗藥品

本實驗中，製備 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 核-殼結構，核所使用的來源是商用的 Fe_3O_4 粉末。殼則使用 Stober process 將 SiO_2 合成出來且鍍在 Fe_3O_4 的表面。

實驗中所需要的各種藥品如以下所列：

表 3-1 使用藥品之資料表

藥品名	化學式	分子量 (g/mol)	廠牌	純度
異丙醇 2-propenal	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	60.10	TEDIA	99.97 %
銨水 Ammonium hydroxide	NH_4OH	35.05	TEDIA	28.00%~ 30.00 %
四乙基氧矽 Tetraethyl - orthosilicate	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	208.33	ACROS	98.0 %
氧化鐵 Iron oxide	Fe_3O_4	231.55	TITANEX	95%

3.3 量測分析流程

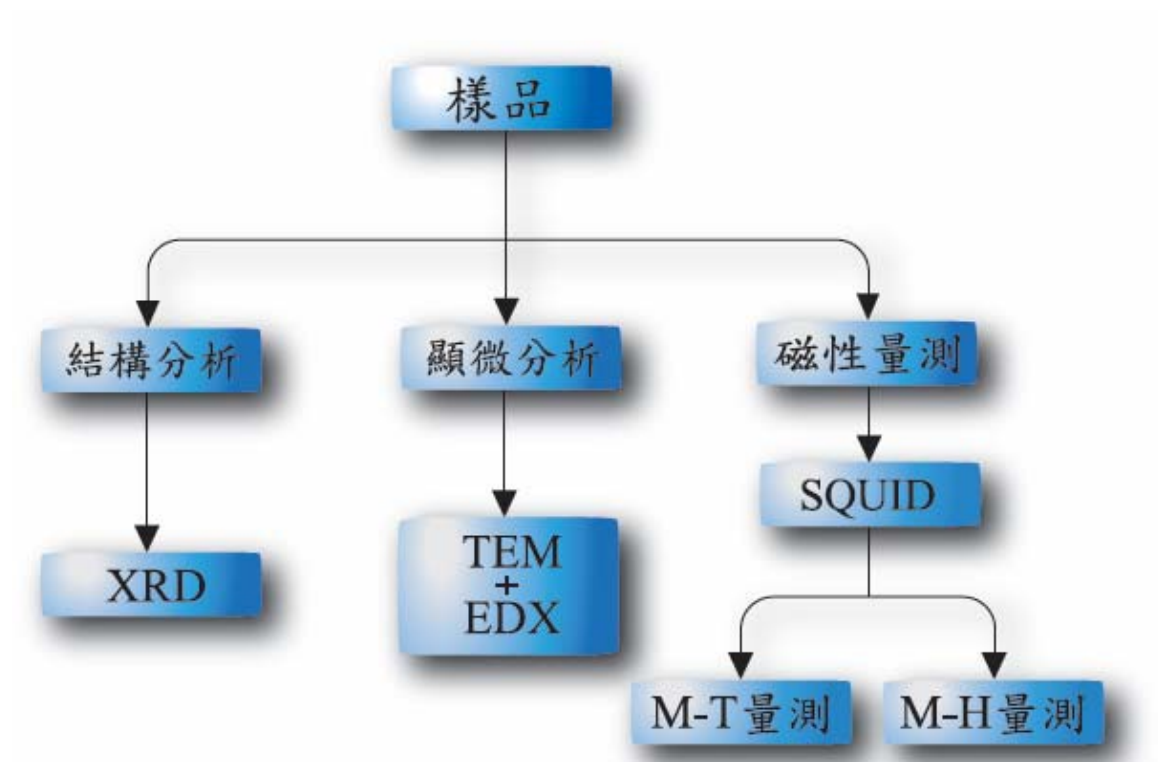


圖 3-2 實驗流程示意圖

3.4 性質分析及實驗設備

1. X 射線粉末繞射儀 (X-ray diffractometer; XRD)

本實驗所用的儀器為日本製 SHIMADZU XRD-6000 的垂直式旋轉陽極粉末繞射儀，光源為銅靶，功率最高可調至 2 KW。其原理乃利用高電壓加速電子去撞擊銅靶，使同在 K 層的電子得到能量而躍遷至更高的能階(L)，而後 L 層的電子跌落至 K 層，進而放出 X-ray。將此光線打到樣品上，產生散射光的繞射結果，經由偵測器 (Detector) 將接收到的光子數目轉換成電流訊號而記錄下來。

如圖 3-3 所示，樣品置於圖中 sample 的位置，X-ray 由 Tube 射出後穿過 1.7 mm 的 Divergence slit，照射在樣本上，經樣本反射後經過 0.6 mm 的 Scattering slit，再通過一個 0.3 mm 的 Receiving slit 後進入 detector。

X-ray 含有三種波長： $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$ 、 K_{β} ，但我們只需一種波長，所以用鎳金屬片將 K_{β} 吸收，最後再用軟體去掉 $K_{\alpha 2}$ 所產生的訊號，只留下 $K_{\alpha 1}$ (波長 1.5406 埃)的訊號，即為我們所需之 X 光繞射結構圖。

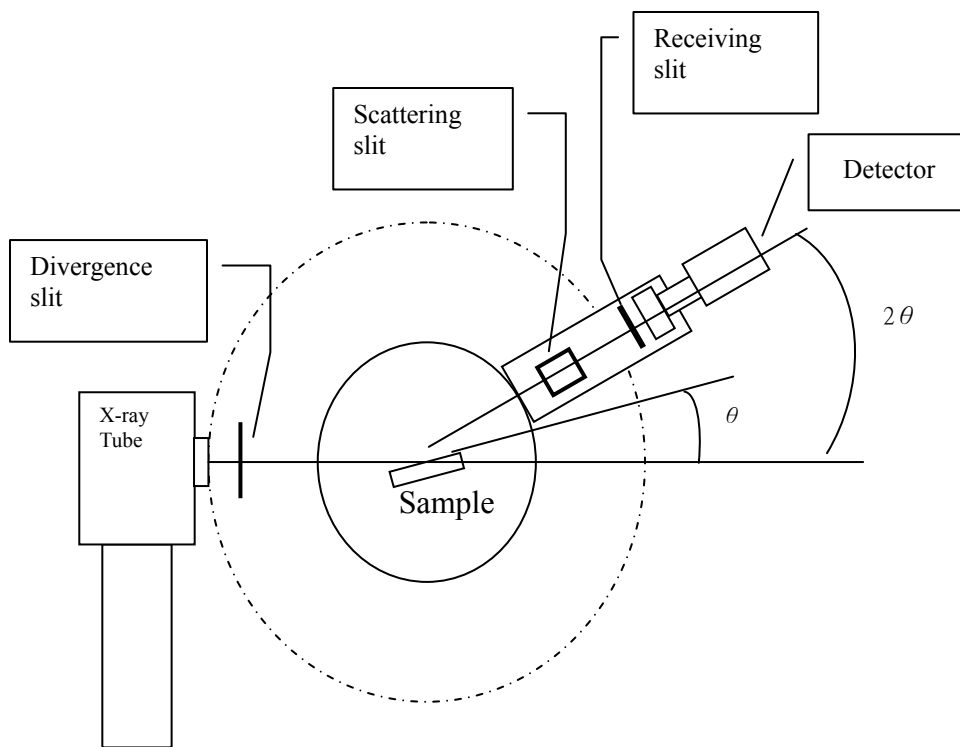


圖 3-3 X-ray 粉末繞射儀架構圖

2. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope)

合成粉末中粒子的結構型態 (Morphology) 的分析是使用穿透式電子顯微鏡 (簡稱 TEM) 觀察。

本實驗利用兩台 TEM 儀器，一為逢甲大學貴儀中心的 JEOL1200EX II 其最大加速電壓為 120 KV；另一為成功大學貴儀中心的 Hitachi Model HF-2000 Field Emission Transmission Electron Microscope 介面放射型穿透電子顯微，最大加速電壓為 200 KV。

(a)



(b)

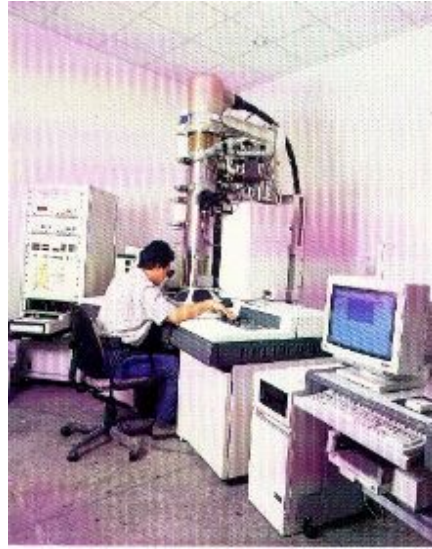


圖 3-4 (a) 逢甲貴儀 TEM (b) 成大貴儀 TEM

TEM 樣品的製備方式是，取微量粉末，分散於無水酒精中，利用超音波震盪器震盪 30 min，再用乳頭滴管將懸浮液滴在鍍碳銅網上。銅網放在乾燥箱中陰乾即可。

3. 超導量子干涉磁量儀 (Superconducting Quantum Interference Device ; SQUID)

超導線圈於超導態時對外在磁場的改變會有相對應的電流變化，此種變化較一般磁性物質都來的靈敏，因此可利用來感測外部磁場的變化。超導量子干涉磁量儀即是利用此種原理所製成的磁量測儀器，其設計為將樣品置於超導線圈內，施加一磁場，而後讓樣品往復進出線圈。

樣品若對磁場有所感應，則會對週遭的磁場產生影響，而這種影響可由超導線圈的電流變化得知，進而得知樣品的磁特性。

本實驗所使用的是清華大學貴儀中心所有的 Quantum Design，MPMS5。重要規格：磁場強度： ± 5.5 Tesla (± 55000 Gauss)，溫度範圍：2-400 K，磁矩範圍： 5×10^{-8} -300 emu。

超導量子干涉磁量儀

細部結構。

- (1) 樣品棒
- (2) 樣品移動馬達
- (3) 樣品輸送室
- (4) 偵測器
- (5) 液氦感測棒
- (6) 超導磁鐵
- (7) (8) SQUID 感測器
- (9) 杜瓦瓶架
- (10) 杜瓦瓶
- (11) 印表機
- (12) 超導磁鐵電源
- (13) 溫控器
- (14) 控制架
- (15) 總電源
- (16) 控制器
- (17) 氣體控制器
- (18) HP 電腦
- (19) 顯示器

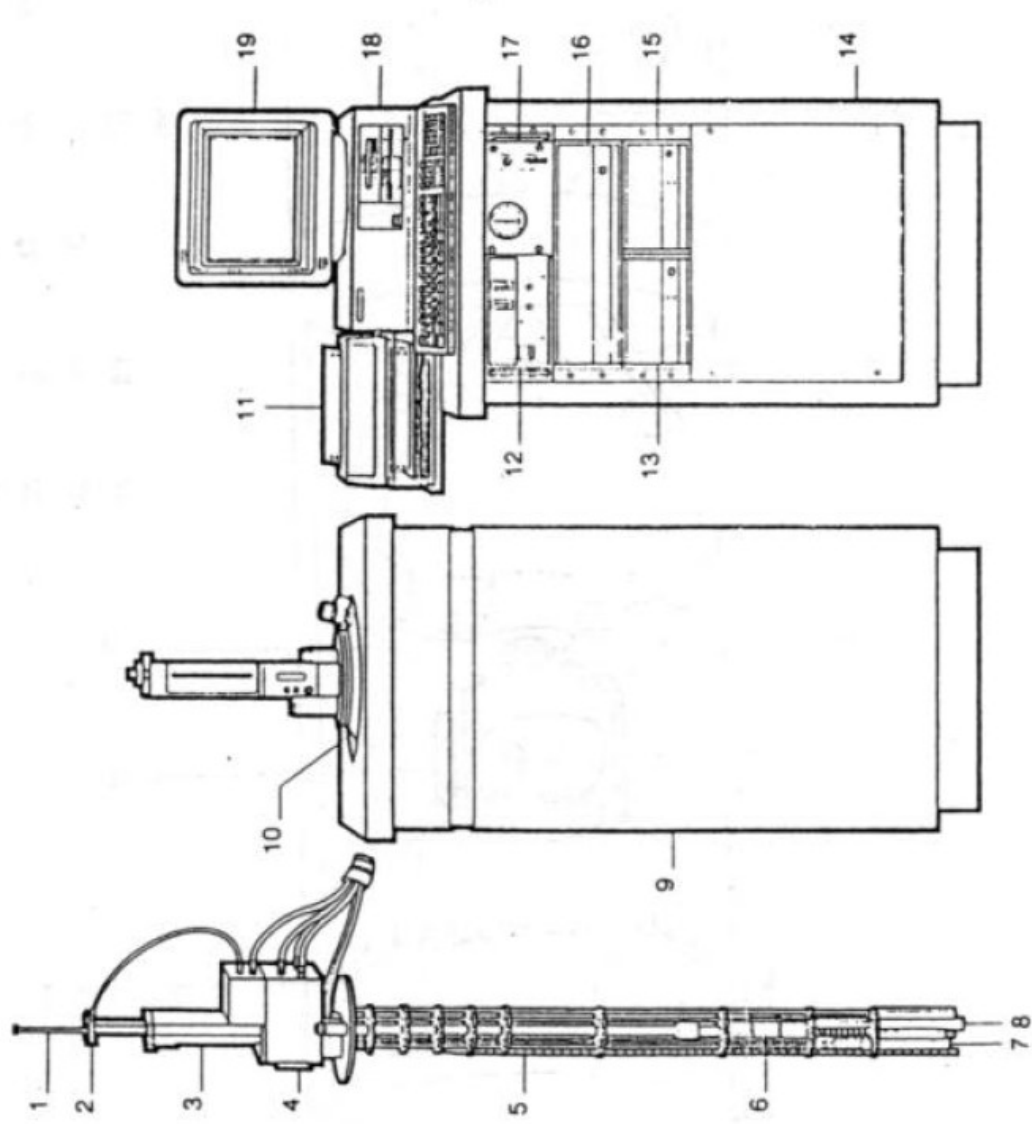


圖 3-5 超導量子干涉磁量儀

第四章 結果與討論

在本章節中，將實驗分為二大部分進行討論。4-1 中探討利用 Stober process 製備 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 核-殼結構粒子時，改變製程的時間參數對 SiO_2 殼層厚度及對 Fe_3O_4 結構的影響；在 4-2 中針對各種已製備的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 核-殼結構粒子的磁性性質進行討論。

4.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 核-殼結構粒子的顯微結構分析

本實驗利用 Stober process 來製備 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 核-殼結構粒子。利用改變製程的時間參數，以期得到不同厚度的 SiO_2 殼層。再利用 XRD、TEM 等實驗儀器來測量及分析不同製程時間對製程結果的影響。

4.1.1 時間參數對 SiO_2 殼層厚度影響

在製備的過程中，將各種起始物的濃度及反應溫度都固定，僅改變反應的時間長短。藉由反應時間作為變數，以期得到不同的實驗結果。本實驗過程中分別嘗試了 0.5、1、2、4、8、12、15、20、24、36 及 60 小時等不同的製程時間條件。編號分別為 0.5h、1h、2h、4h、8h、12h、15h、20h、24h、36h 及 60h。如表 4-1。

表 4-1 樣品製程時間與編號表

時間 (小時)	0.5	1	2	4	8	12	15	20	24	36	60
樣品 編號	0.5h	1h	2h	4h	8h	12h	15h	20h	24h	36h	60h

利用 TEM 觀察所製得的粉體。如圖 4-1、4-2 所示，首先在 0.5、1、2 小時的條件下，利用 TEM 所觀察到的結果，與未做 Stober process 實驗處理的 Fe_3O_4 之 TEM 影像比較，發現 Fe_3O_4 的表面並無明顯的改變，即未明顯有 SiO_2 殼層出現，但在從 TEM 的影像中可明顯觀察到有非晶的物質參雜在 Fe_3O_4 粒子中，因此推斷可能在這些時間條件下， SiO_2 僅自行形成獨立的粒子，而未對 Fe_3O_4 粒子進行披覆。且由 TEM 的影像研判，此時 SiO_2 應該還是非晶的狀態。

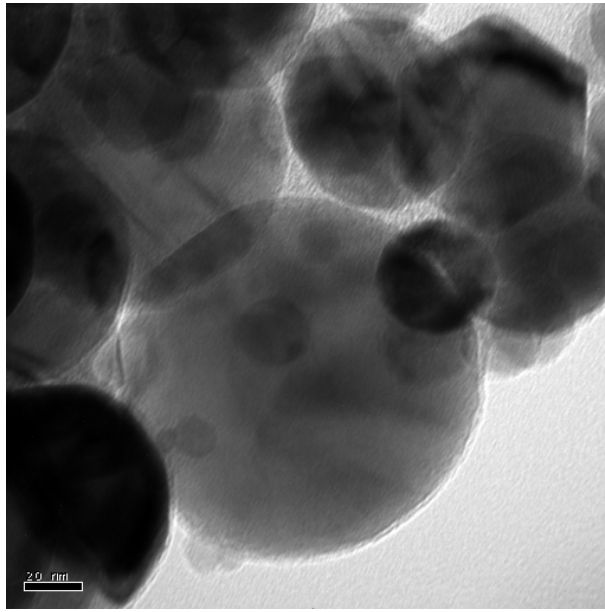


圖 4-1 0h 樣品放大 50 萬倍之 TEM 照片

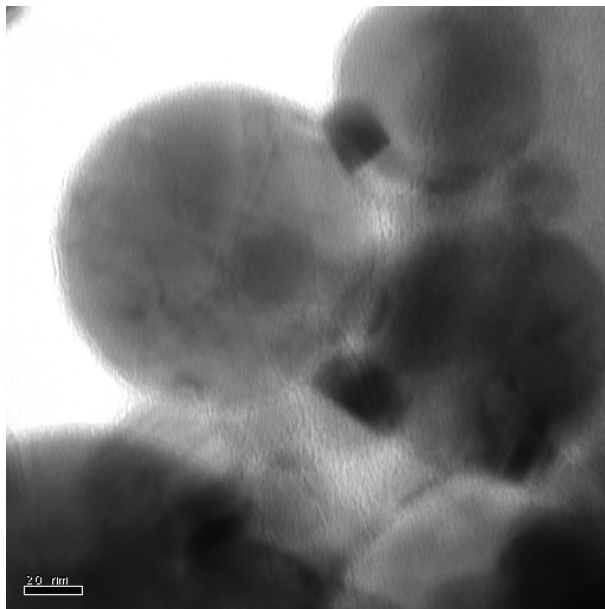


圖 4-2 1h 樣品放大 50 萬倍之 TEM 照片

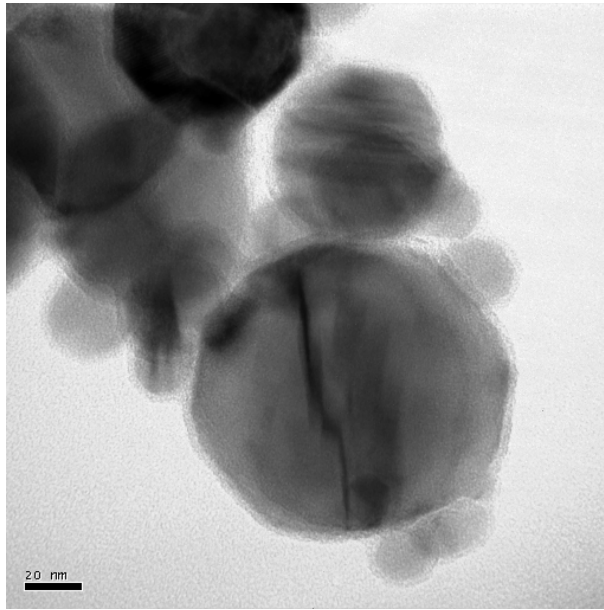


圖 4-3 4h 樣品放大 50 萬倍之 TEM 照片

而 4h 的樣品，如圖 4-3 將放大倍率增加到 50 萬倍，則可看到在 Fe_3O_4 的粒子表面上有一約 3 nm 厚度的殼層披覆著。

隨著製程條件的增加， Fe_3O_4 粒子上的 SiO_2 厚度也隨之增加。在 24 小時的條件下， SiO_2 所披覆厚度達到最大，約 40 nm；但超過 24 小時的樣品，如 36h 及 60h，厚度卻減少。

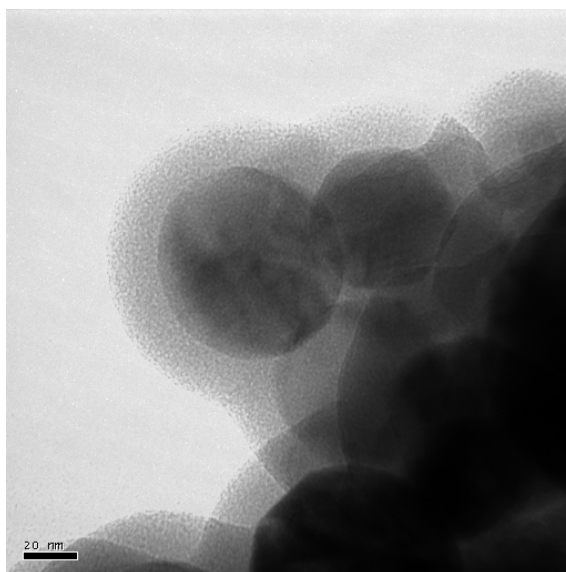


圖 4-4 15 h 樣品放大 50 萬倍之 TEM 照片

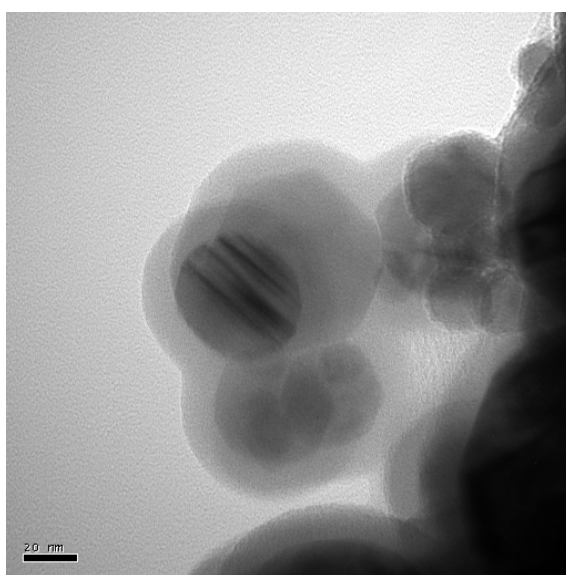


圖 4-5 20h 樣品放大 50 萬倍之 TEM 照片

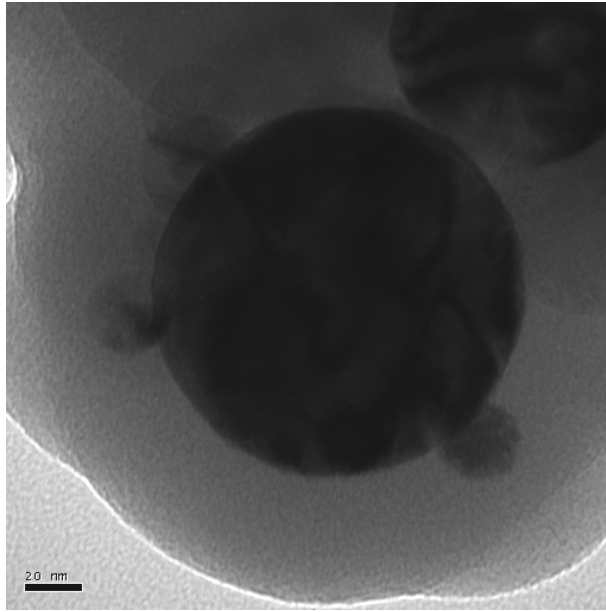


圖 4-6 24 h 樣品放大 50 萬倍之 TEM 照片

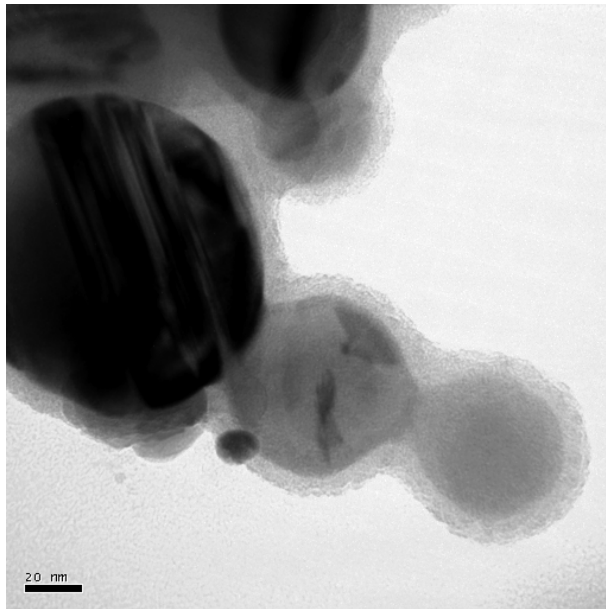


圖 4-7 36 h 樣品放大 50 萬倍之 TEM 照片

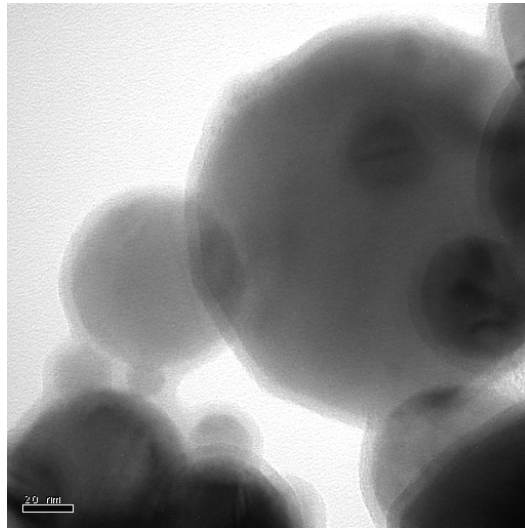


圖 4-8 60 h 樣品放大 50 萬倍之 TEM 照片

利用 EDX (能量分散光譜儀) 對這層殼層做定性及定量分析，得知此殼層中 Si 與 O 的原子比約為 1:3.5，考慮雜質對 O 原子數的影響，可知此殼層的成分應為 SiO_2 。

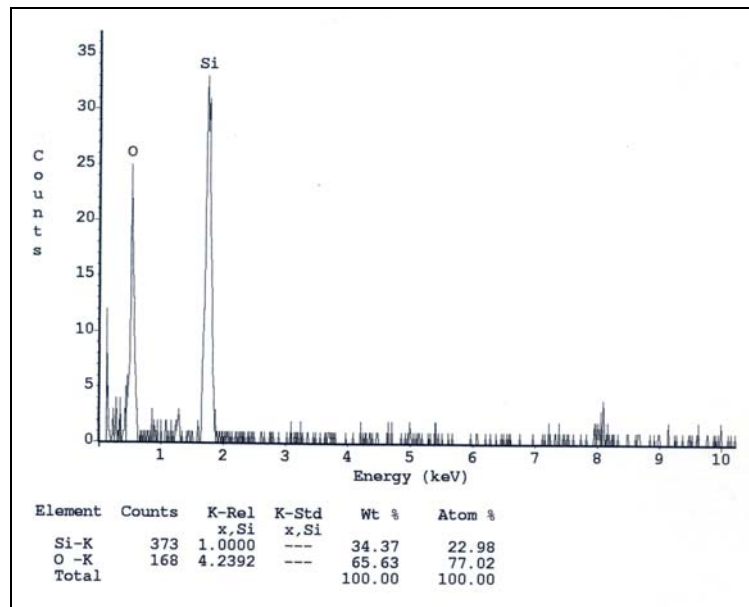


圖 4-9 24h 樣品表面披覆殼層部分之 TEM-EDX 分析圖形

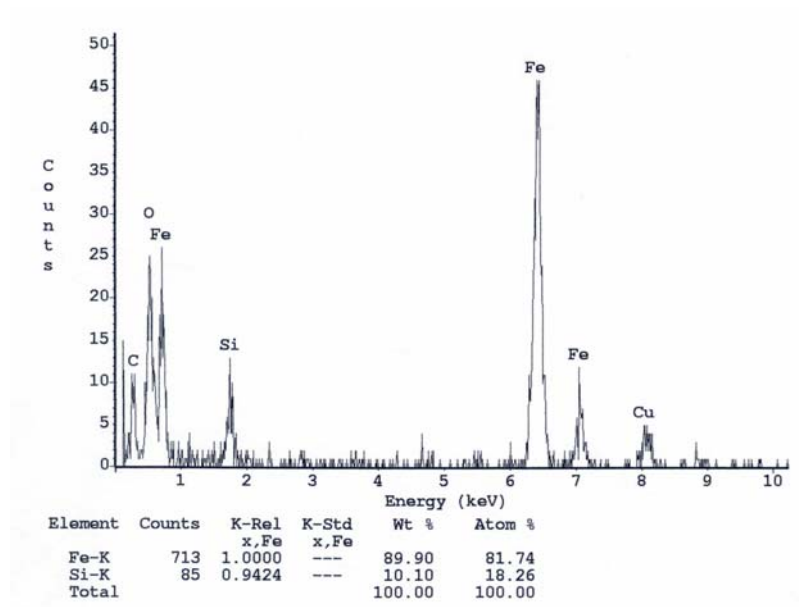


圖 4-10 24h 樣品核心部分之 TEM-EDX 分析圖形

從以上的結果推測，發現隨著時間的增加， SiO_2 殼層的厚度的確也有所增加。但在本實驗的時間條件中，製程的最佳時間應該為 24 小時，而不是時間越長厚度會無限制的隨之增加。

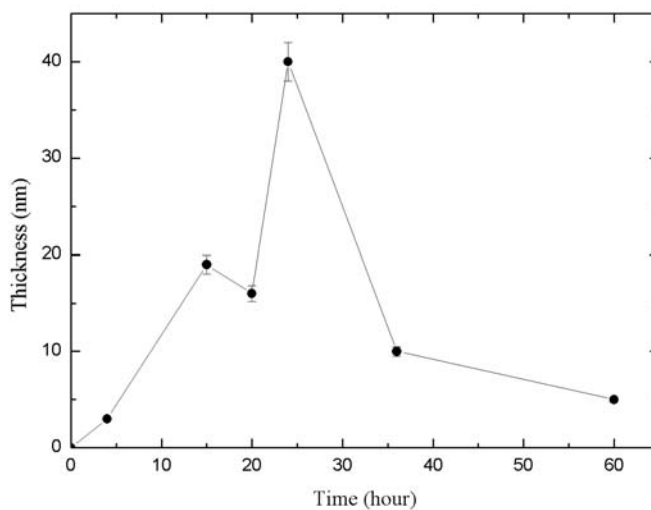


圖 4-11 製程時間對 SiO_2 殼層厚度關係圖

4.1.2 Fe₃O₄-SiO₂ 核-殼結構粒子的 XRD 分析

將製備的粉體，分別做 XRD 分析。本實驗所用的儀器為日本製 SHIMADZU XRD-6000 的垂直式旋轉陽極粉末繞射儀。本儀器操作的條件是電壓 40 KV，電流 30 mA，而量測的 2θ 角度為 $20^\circ \sim 60^\circ$ ，掃描速度是每分鐘 4° 。

由 XRD 分析所得的圖形中，選取一最強的繞射峰，採取其繞射峰的半高寬 (Full-Wide-at-Half-Maximum, FWHM)，如圖 4-12 所示。

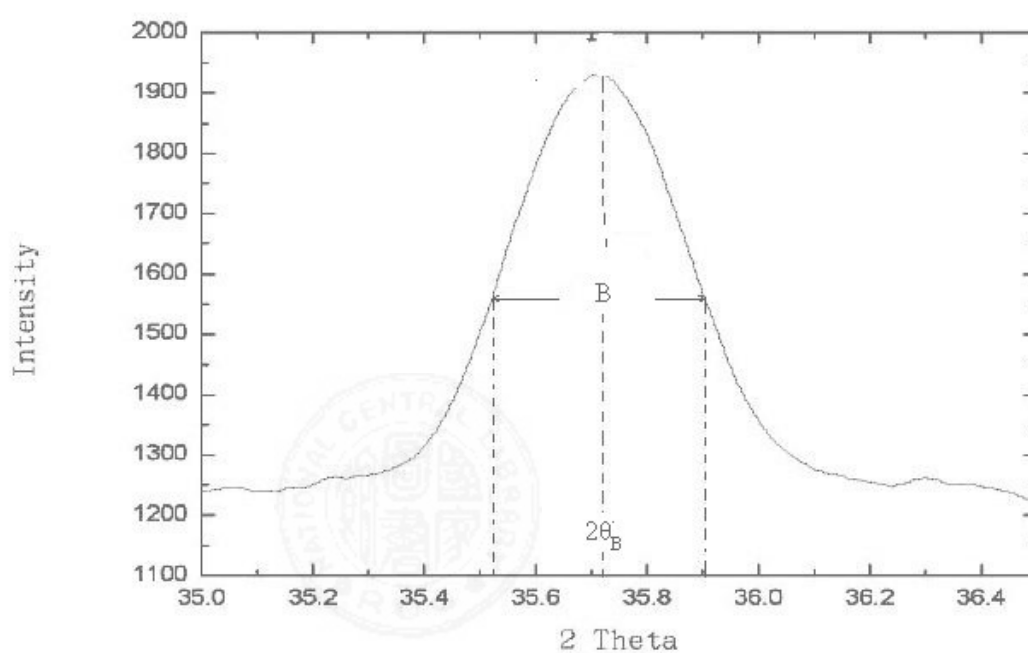


圖 4-12 FWHM 示意圖

X 光繞射理論中的 Scherrer's Equation 計算之，可得粉末的平均粒徑。

其公式如下：

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (4.1)$$

t : 粉體粒徑

λ : X-Ray 的波長

B : 最強繞射峰發生時的半高寬 FWHM

$2\theta_B$: X-Ray 繞射發生時的布拉格角

由 XRD 分析所得的圖形，與 Fe_3O_4 的理論峰值 (ICSD) 比較可知披覆的結果對於 Fe_3O_4 本身的結構並不會影響，只是單純的在粒子表面做披覆的動作。

另外，從 XRD 的圖形，圖 4-13 比較可知，隨著製程時間的增加，繞射圖形的強度有減弱的現象，研判是因為樣品中非晶態的物質增加，且此物質應該就是實驗所預期得到的 SiO_2 。因為非晶物質的增加所以造成繞射強度減小，且在低角度時有略微隆起的現象。此結果也可由 TEM 的觀察得到印證。

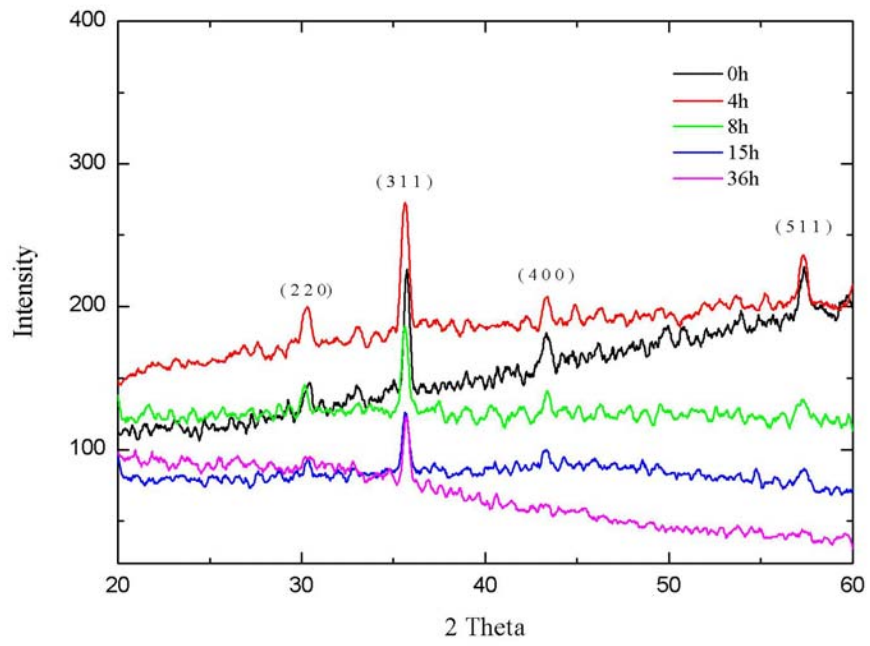


圖 4 - 13 不同製程時間樣品之 XRD 圖

4.2 磁性分析

4.2.1 磁化量與外加磁場的關係

選用了 0h、4h、15h 及 24h 不同製程時間的樣品來做量測測的條件分為低溫的 5 K，而外加磁場的數值範圍為 15 kOe 到 -15 kOe。

而在 M-H 圖形中，我們發現他們的矯頑磁力 H_c 都不甚明顯，依然呈現出奈米磁性粒子的超順磁特性。因此，我們對於奈米 F_3O_4 粉體做 SiO_2 殼層的包覆之後，對於其磁性的表現僅影響其飽和磁化量的大小，而對超順磁的特性沒有明顯影響。

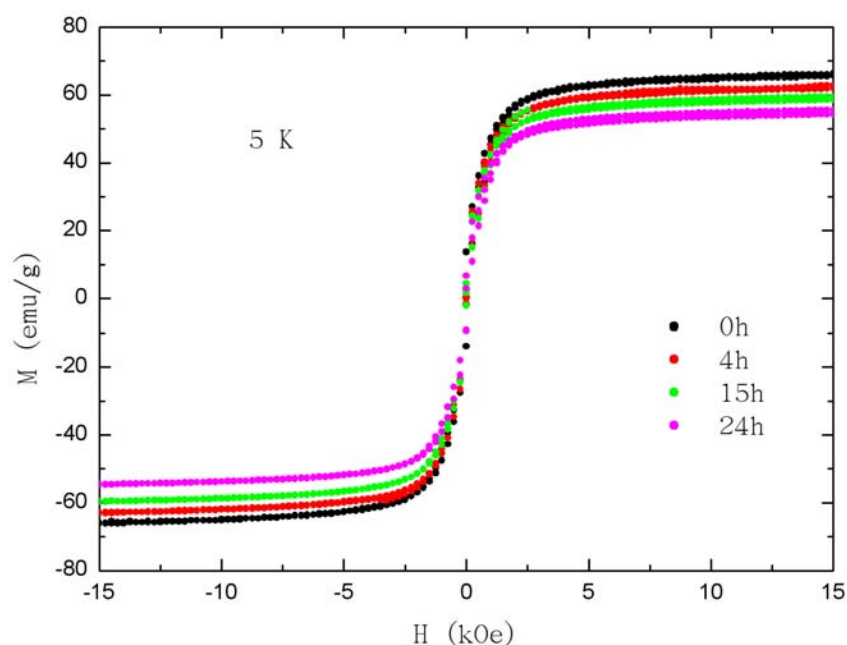


圖 4-14 低溫 5 K 時樣品的 M-H 曲線

在圖 4-14 中發現，在 5 K 低溫的時候 0h 樣品的飽和磁化量 M_s 為 64.9 emu/g。4h 的樣品在 5K 低溫時，飽和磁化量 M_s 為 61.6 emu/g。15h 的樣品在 5 K 低溫時飽和磁化量 M_s 為 59.3 emu/g；24h 的樣品則在 5 K 低溫時飽和磁化量 M_s 為 55.5 emu/g。

如果我們將每個樣品的數據中，利用球體體積的公式 $V = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3$

Fe_3O_4 的半徑使用平均粒徑的二分之一 30 nm；而 SiO_2 則使用由 TEM 觀察所得到的平均厚度（4h：3 nm；15h：20 nm；24h：40 nm）。以大球體積（核-殼粒子）減掉小球體積（ Fe_3O_4 ）的方法，算出 Fe_3O_4 及 SiO_2 的理論體積。再將 Fe_3O_4 的密度設定為 5.18 g/cm^3 ；而 SiO_2 的密度則為了計算方便，我們代入結晶態 SiO_2 的密度 1.97 g/cm^3 。經過以上的理論計算可得到的 F_3O_4 重量，再做 emu/g 的數據處理後發現，在 15h 及 24h 樣品，它們的飽和磁化量 M_s 卻有明顯增加的現象。

表 4-2 不同製程時間樣品在 5 K 時之飽和磁化量變化表

樣品編號	0h	4h	15h	24h
M_s (emu/g)	64.9	61.6	59.3	55.5
理論 M_s (emu/g)	64.9	70.7	113.2	203.6

可能造成這個現象的原因，我們推測可能是估算上的誤差，或則因實際實驗的包覆率並無法到達 100%所致。當然我們也不排除經 SiO 殼層披覆後，是否會對 Fe_3O_4 的磁化量有提升的效果。只是這需要往後更多的實驗以及理論來驗證。

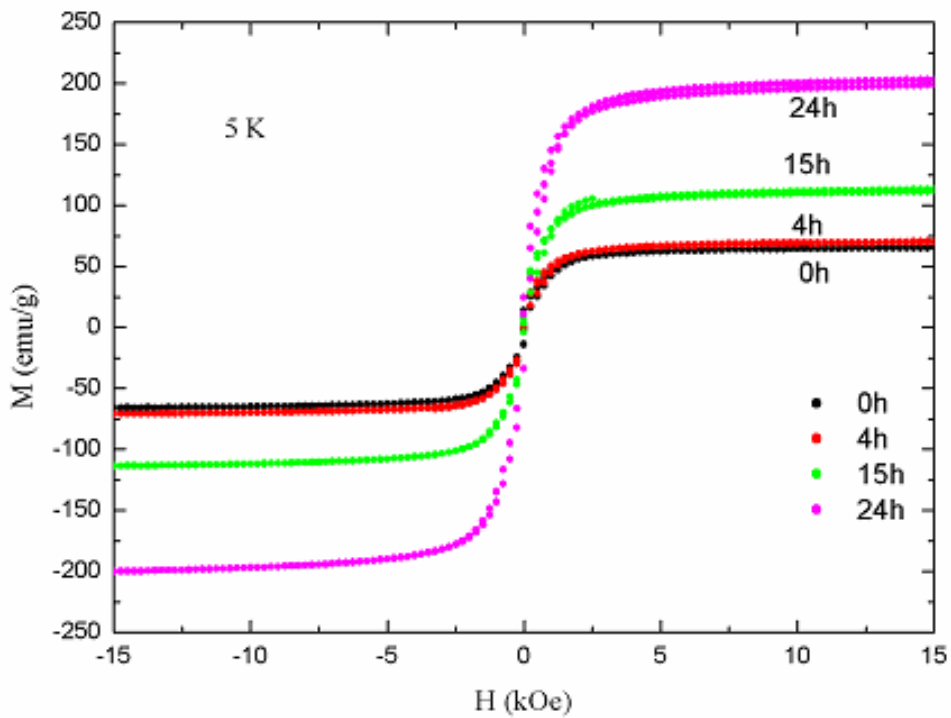


圖 4-15 以理論上扣除 SiO_2 重量後的 M-H 圖

4.2.2 磁化量與溫度的關係

將 0h、4h、15h 及 24h 的樣品做磁化量與溫度關係的分析。實驗在固定外加磁場 10 kOe 的情況下做量測，量測的範圍是從 15 K 到 300 K。

從量測的結果來看，披覆的情況僅對於磁化量的數值大小有影響；而對量測的結果依然符合 Bloch $T^{3/2}$ law： $M_s(T) = M_s(1 - BT^{3/2})$

(見圖 4-17 與 4-18)。

但在扣除 SiO_2 後殼層厚度後的 $[M_s - M_s(T)] / M_s$ 對 $T^{3/2}$ 圖(圖 4-18)中發現，其斜率 B 之值，有隨著製程時間的增加而也有增加的趨勢。

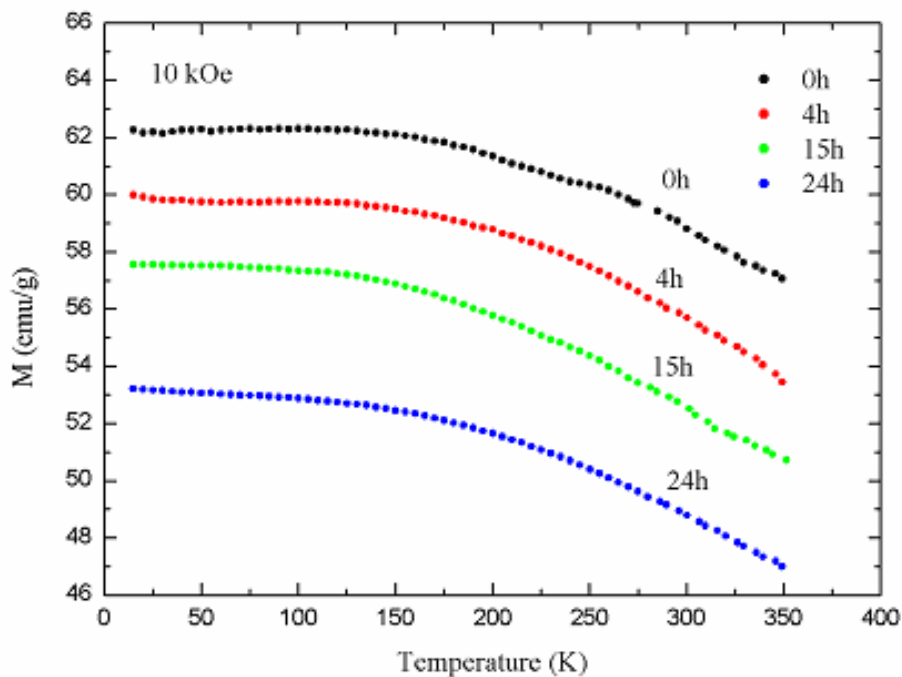


圖 4-16 磁化量對溫度關係圖

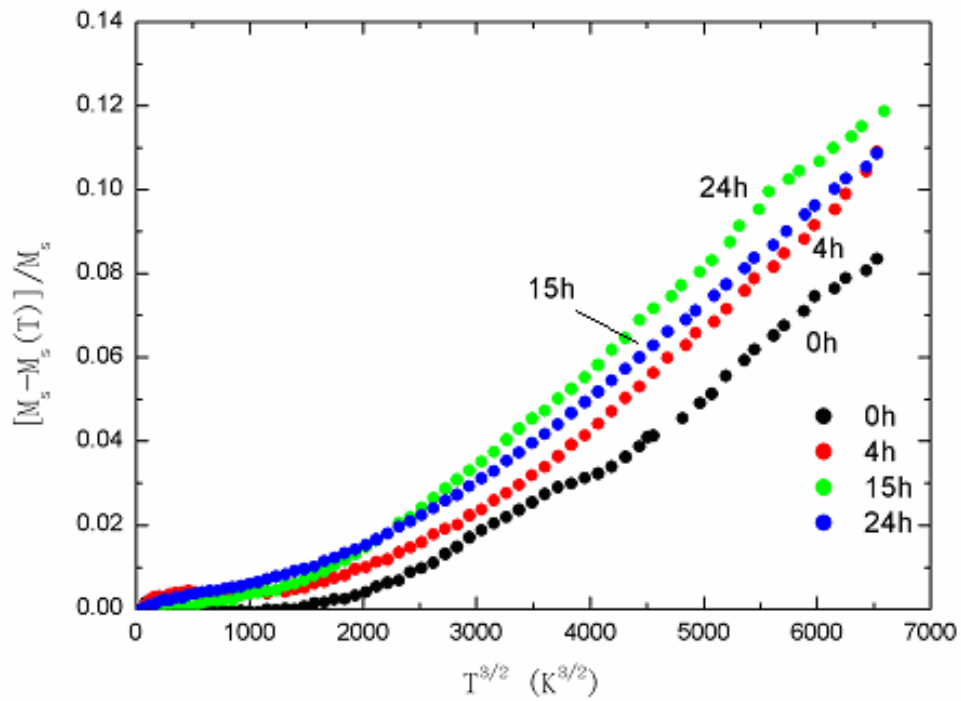


圖 4 - 17 $[M_s - M_s(T)] / M_s$ 對 $T^{3/2}$ 圖

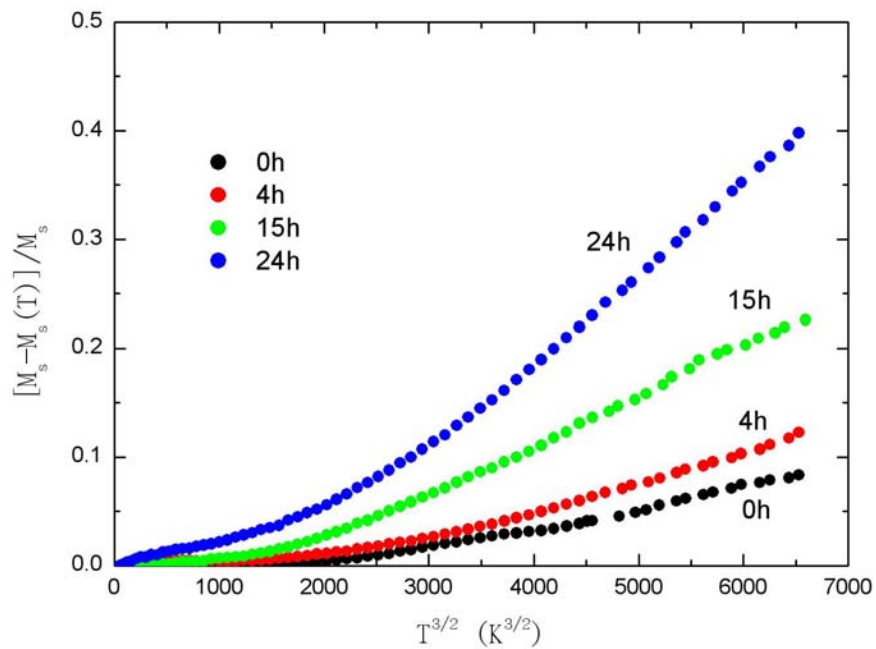


圖 4 - 18 扣除 SiO_2 重量後的 $[M_s - M_s(T)] / M_s$ 對 $T^{3/2}$ 圖

第五章 結論

經由利用 Stober process 來製備 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 核-殼結構奈米粒子。經過 TEM、XRD 及 SQUID 的量測分析後，就製備的結果、磁性性質等做下數幾點歸納：

1. 核-殼結構奈米粒子的製備，在 SiO_2 殼層披覆厚度部分，我們可以利用反應時間的長短，來做不同厚度的製備。在本實驗的製備樣品中發現，當反應時間為 24 小時左右，可以得到最厚的 SiO_2 殼層，厚度約 40 nm。
2. 以此法所得到的 SiO_2 ，可能為非晶狀態的物質。
3. 披覆 SiO_2 殼層並不會對 Fe_3O_4 的結構產生影響。
4. 隨著 SiO_2 殼層厚度的增加，因為單位體積 Fe_3O_4 的含量減少，所以會降低樣品整體的飽和磁化量 M_s 數值。但若以理論計算，扣除 SiO_2 殼層的重量後發現， Fe_3O_4 的飽和磁化量 M_s 的數值會有所提升。
5. 披覆 SiO_2 殼層後，依然表現出類似超順磁的特性。
6. 在做溫度對磁化量的量測後發現，披覆 SiO_2 殼層不會對量測結果特性有明顯的改變，依然符合 Bloch $T^{3/2}$ law。但在扣除 SiO_2 殼

層的重量之後發現，其斜率 B 之值，有隨著製程時間的增加而升高的趨勢。

未來研究方向：

未來本實驗仍有幾個需加強的部分，包括原始 Fe_3O_4 的粒徑大小需控制在接近的範圍內。且將粉體做均勻的分散。這部分可由最初 Fe_3O_4 的粉體製作技術來改進。包括使用化學共沉法製備粉體，及添加介面活性劑等。

再者，製作 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 核-殼結構奈米粒子也希望能針對其磁阻特性做相關的量測分析。

參考文獻

1. K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, Nature (London) 395, 677 **1998**.
2. Chikazumi, S. 著；張煦、李學養合譯。磁性物理學，聯經公司出版，**1981**.
3. 張文成，唐敏注，張慶瑞、劉如熹。科學月刊 32(4), 286-317. **2001**.
4. 劉伊郎、陳恭。物理雙月刊 22(6), 592-605, **2000**
5. 陳威倩，「以 $\gamma \rightarrow \alpha$ -Fe₂O₃ 相變機制製作alpha-Fe₂O₃，微粒」國立成功大學碩士論文，**2001**.
6. G. F. Goya, T. S. Berquo, and F. C. Fonseca. J. Appl. Phys. 5, 3520. 2003
7. 吳宗展，「龐磁阻磁穿隧之研究」國立中山大學碩士論文，**2002**.
8. 蔡瑞隆，「R-A-Mn-O (R=La, Pr)(A=Pb, Ba)塊材與薄膜之製造及磁阻特性研究」，國立清華大學碩士論文，**1998**.
9. 張立德、牟季美。奈米材料和奈米結構。科學出版社，**2001**.
10. 魏明芬，「磁性金屬氧化物奈米粒子的合成與鑑定」，國立中正大學碩士論文，**2002**.

11. 溫明鏡，「氧化鐵磁性奈米粒子之合成與特性研究」，國立中正大學碩士論文，**2003**.
12. Rosensweig, R. E. *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge **1985**.
13. Todorovic, M.; Schultz, S.; Wong, J.; Scherer, A. *Appl. Phys. Lett.* 74, 2516. **1994**.
14. Roger, J.; Pons, J. N.; Massart, R.; Halbreich, A.; Bacri, J. C. *Euro. Phys. J. Appl. Phys.* 5, 321. **1991**
15. Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Floks, L.; Moser, A. *Science* 2000, 287, **1989**.
16. 楊正義、陳吉峰、葉怡均、陳正龍、陳家俊。物理雙月刊，(23)6, 667-676, **2001**.
17. 林孟萱，「Ag-SrTiO₃奈米核-殼結構粒子之研究與製備」，中原大學碩士論文，**2003**.
18. Werner Stober, Controlled growth of monodisperse silica spheres. *J. Colloid and interface science*, 26, 62-69, **1968**.
19. M. Ohmori, E. Matijevic, Preparation and properties of uniform coated colloidal particles. *J. Colloid Interface Sci.* 150, p.594, **1992**.
20. Andrew J. Ruys, The nanoparticle-coating process: a potential sol-gel route to homogeneous nanocomposites. *Materials Science and Engineering*, A265, 202-207, **1999**.
21. Z.Y. Chen, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Materials Science and Engineering*, B67, 95-98, **1999**.
22. Isabel Pastoriza-Santos, Dmitry S. Koktysh, Arif A. Mamedov, Michael

Giersig, Nicholas A. Kotov, and Luis M. Liz-Marzán, One-Pot Synthesis of Ag@TiO₂ Core-shell Nanoparticles and Their Layer-by-Layer Assembly, *Langmuir*, 16, 2731-2735, **2000**.

23. Thearith Ung, Luis M. Liz-Marzán, and Paul Mulvaney, Controlled Method for Silica Coating of Silver Colloids. Influence of Coating on the Rate of Chemical Reactions, *Langmuir*, 14, 3740-3748, **1998**.

24. Xiangyang Shi, Thierry Cassagneau, and Frank Caruso, Electrostatic Interactions between Polyelectrolytes and a Titania Precursor: Thin Film and Solution Studies, *Langmuir*, 18, 904-910, **2002**.

25. K. Subramanya Mayya, David I. Gittins, and Frank Caruso, Gold-Titania Core-shell Nanoparticles by Polyelectrolyte Complication with a Titania Precursor, *Chem. Mater.* 13, 3833-3836, **2001**.

26. L.M. Liz-Marzan, et.al., Synthesis of Nanosized Gold-Silica Core-shell Particles, *Langmuir*, 12, 4329-4335, **1996**.

27. Ohmori, Masahiro; Matijevic, Egon, Preparation and Properties of Uniform Coated Inorganic Colloidal Particles: 8. Silica on Iron, *J. Colloid and interface science*, 160, 288-292, **1993**.

28. R. Partch, et.al., Conducting polymer composites. I. Surface-induced polymerization of pyrrole on iron(III) and cerium(IV) oxide particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 144, 27, **1991**.

29. S.M. Marinakos, et.al., and D.L. Feldheim, Gold particles as templates for the synthesis of hollow polymer capsules. Control of capsule dimensions and guest encapsulation, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, p. 8518-852, **1999**.

30. Horng-Yi Chang, Syh-Yuh Cheng, et al., Core-shell structure of strontium titanate self-grown by a hydrothermal process for use in grain boundary barrier layers, *Nanotechnology*, 14, 603, **2003**.

31. M. Ohmori, E. Matijevic, Preparation and properties of uniform coated colloidal particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 150, p.594, **1992**.

32. 王宏文、林孟萱。工業材料，109, 96-104, **2002**.

【附錄】

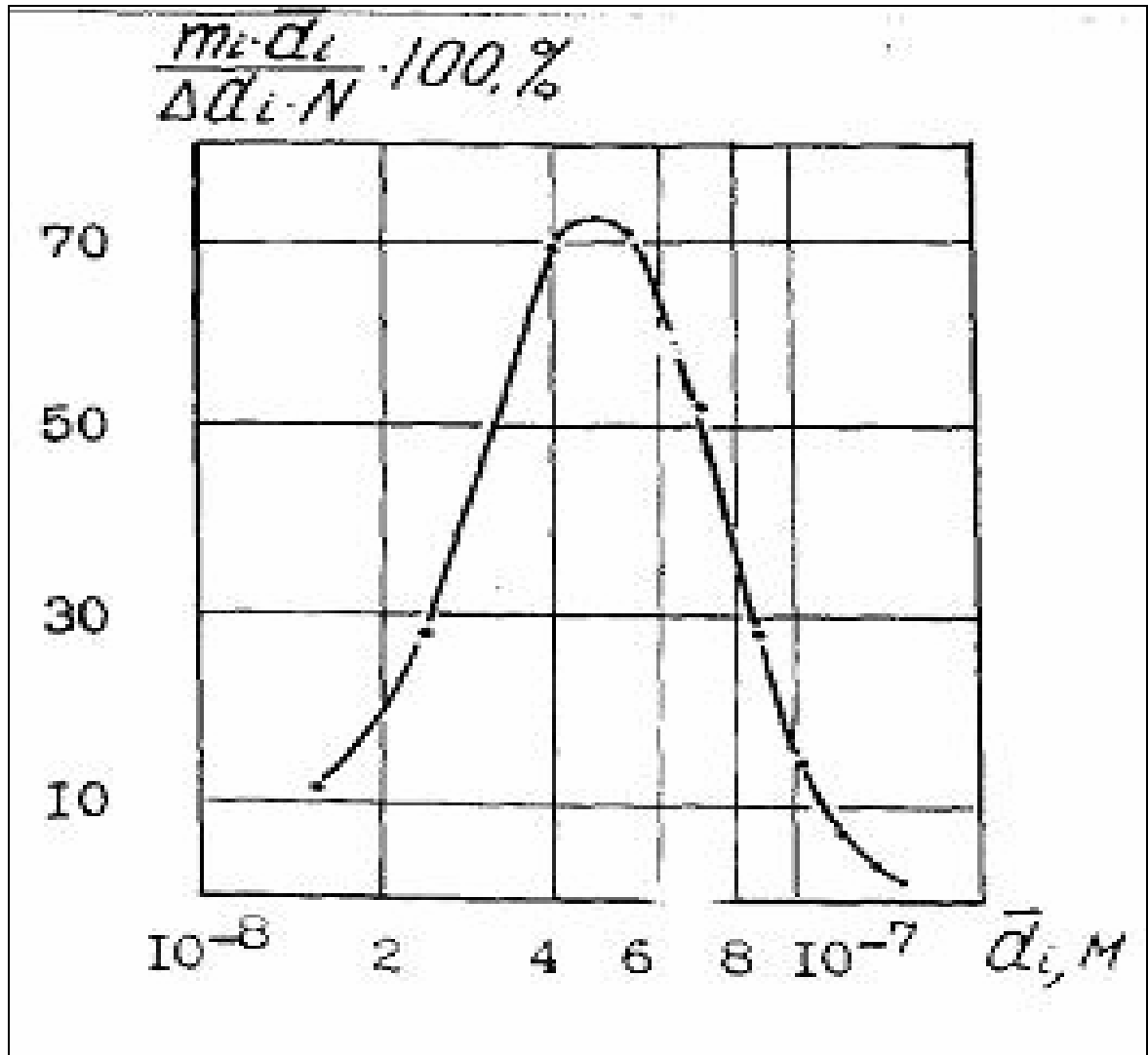


圖 A-1 商用 Fe_3O_4 粉末粒徑分布圖