

# 奈米顆粒的磁性

文/簡紋濱、陳怡然

## 壹、前言

把材料奈米化之後，物理性質會改變嗎？所謂把材料奈米化，是用物理或化學方式，把材料切割成奈米尺度的形貌，包括奈米線與奈米顆粒。早在二十五年前，科學家就能夠用電子束微影與基板台階技術等加工方式製造長達 0.5 mm 直徑約 30 nm 的金屬奈米線[1]。這類由上而下的加工方式製作的奈米材料無法大量製造，且不確定其結構是單晶、多晶或是非晶等。近十年來的材料奈米化，多半指有週期晶格結構的奈米尺寸材料。

在尺寸縮小到幾個奈米時，即接近結晶材料塊材的費米波長數量級條件下，因邊界導致駐波所形成的量子尺寸效應，與表面效應貢獻增加，影響奈米材料許多物理性質。大多數對奈米顆粒奇特物理性質的報導主要關心尺寸效應導致電子能階分裂變大的問題。結晶塊材裡，由於原子間距離夠近，空間中排列呈現規則週期性，使電子在材料裡形成似連續性的費米能階排列，如縮小材料尺寸達奈米尺度，則會觀察到電子能階分裂增大現象。

金屬奈米顆粒，即微小金屬粒子內的能階分裂，可追溯至 1960 年代 Ryogo Kubo 的理論[2]。相鄰兩能階的能量差，即能階分裂大小隨著奈米顆粒內費米能量附近的電子數減少而增加。由於費米能量附近的電子數，與組成此金屬奈米顆粒的原子數目成正比，能階的分裂  $\delta$  與原子數  $N$  的關係為  $\delta = E_F / N$ ，其中  $E_F$  代表金屬的費米能。由 Kubo 的理論推知，一顆直徑 10 奈米大小的金奈米顆粒，電子的能階分裂約為 0.01 meV，只有在直徑小到 1 奈米左右，才可能在低溫下觀察到能階分裂的量子現象。

半導體奈米顆粒由於電子數少，縮小尺度所造成

的能階分裂較大。如果尺寸縮小到奈米尺度，藉由電子能階分裂效應增加，加大了半導體本身的能隙，使得調變半導體奈米顆粒尺寸，可以控制能隙，讓奈米材料顯現出不同顏色。最具代表性的例子是硒化鎘奈米顆粒[3,4]，當它的直徑小到 3 奈米時，能隙由塊材的 ~1.8 eV 增加為 ~2.3 eV。在同樣尺寸下與金屬奈米顆粒的能階分裂比較，半導體奈米顆粒的能階分裂可大到數十倍以上。

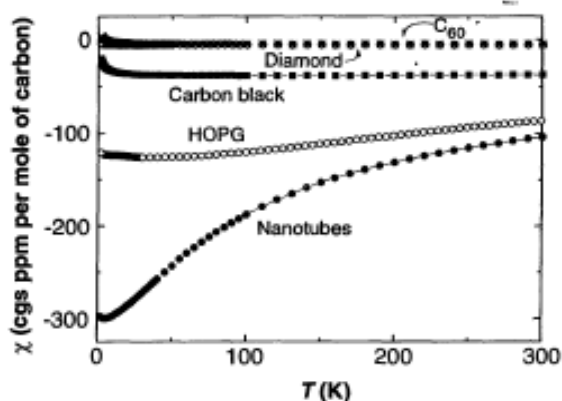
除了特殊的光學性質外，金屬與半導體奈米顆粒的熔點都隨著尺寸的縮小而降低[5,6]。當尺寸小到 ~2 奈米時，硫化鎘奈米顆粒由塊材的熔點 1678 K 降到 ~800 K，相同尺寸的金奈米顆粒也由塊材的 1336 K，下降到 ~700 K。此外，還有文獻報導高壓下奈米顆粒的晶格結構會改變[7]，與奈米顆粒做為量子點時，有特殊電子傳輸行為等[3]。奈米顆粒的磁性方面的研究成果較少，這篇文章特別針對原子磁性的觀點來看屬於抗磁性的材料，分別探討碳材料、金屬材料與半導體材料奈米顆粒的磁性，配合最近量子點磁性理論報導，來了解奈米尺度下的介觀磁性現象。

## 貳、碳材料的磁性

碳材料結構可區分為幾種形式，因為早期的研究認為它有很強的抗磁訊號，但最近卻有鐵磁訊號的報導，引起我們特別注意。另外，最近科學家熱衷於研究單層石墨材料電性，也使得碳材料鐵磁性的機制作受矚目。

圖一為碳材料隨溫度變化的磁化率，磁化率皆為負的值代表抗磁訊號。三維結構的鑽石，其磁化率約為  $-4.9 \times 10^{-7}$  emu/g，幾乎不隨溫度變化的常數值。碳六十的磁化率與鑽石的磁化率很接近，主要磁性都來自碳原子的抗磁訊號。黑碳主要表現抗磁，且抗磁性

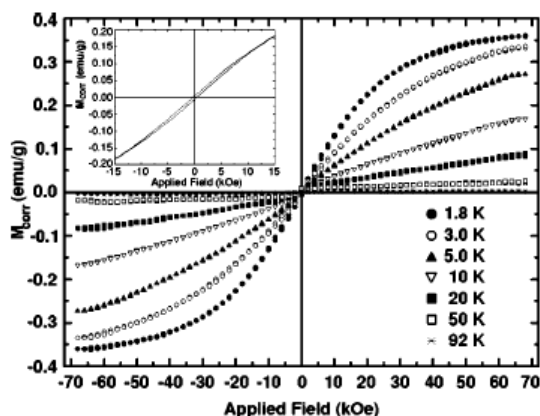
磁化率比碳原子大，最低溫時有隨溫度下降而上升的



圖一：不同結構碳材料的磁化率隨溫度變化圖，包括鑽石、碳六十奈米顆粒、黑碳、石墨與碳奈米管。(參閱[8])

趨勢。石墨的磁性隨磁場方向而不同，當外加磁場平行於石墨平面，其磁化率與鑽石的磁化率接近；如磁場垂直石墨平面，抗磁訊號增強約 60 倍，其主要來自石墨能帶電子對磁場的反應。碳奈米管有類似石墨的二維結構，表現出最強的抗磁訊號。

仔細辨別下，碳奈米管依結構排列可區分為金屬電性與半導體電性。1995 年已經有理論報導指出，在磁場平行長軸方向時，碳奈米管可能會表現出順磁性的磁化率[9]。從這裡開始，我們必須更重視電子在小尺寸局域範圍下繞行對材料磁性的影響。



圖二：碳奈米泡膜在不同溫度下的磁化量隨磁場變化曲線。(參閱[10])

最近 A. V. Rode 等人發表了一篇文章[10]，在碳

奈米泡膜材料中發現順磁訊號(圖二)，甚至在 90 K 以下可觀察到似鐵磁性質的磁滯曲線圖。從不同結構的碳材料所表現出的磁性行為，讓我們發現材料奈米化後，可能會出現與塊材完全不同的磁性行為。

### 參、金屬奈米顆粒的磁性

早期關心金屬顆粒磁性主要在研究奇數偶數效應(even and odd effects)[11]，認為在金屬奈米顆粒裡的自由電子是由原子所貢獻，因此當每一個原子貢獻奇數個自由電子時，一個奈米顆粒可能會有奇數個電子或是偶數個電子，此時奈米顆粒的磁性會表現出居禮順磁的溫度變化。當每一個原子貢獻出偶數個電子時，每一個奈米顆粒都是偶數個電子，此時磁化率在低溫時會趨於零。這樣的理論，在當時很難由實驗去證實。

1999 年 H. Hori 等人在鈮與金材料的奈米顆粒中 [12]，觀察到不尋常的磁矩。鈮塊材的磁性表現出順磁行為，但是金的塊材是抗磁訊號，不應該在金材料的奈米顆粒觀察到順磁性。2004 年 H. Hori 等人又在 Phys. Rev. B 上發表一篇文章[13]，他們做一系列不同尺寸的金奈米顆粒，並測量不同大小金顆粒的磁性。當測量溫度接近 2 K，顆粒直徑接近幾奈米時，可以觀察到磁化量隨磁場變化表現順磁性行為，但高溫時，即接近室溫 300 K 附近，順磁行為消失，而顯示出抗磁訊號。更有趣的是低溫的順磁訊號，與高溫的抗磁訊號，都與奈米顆粒的直徑大小有密切關聯。

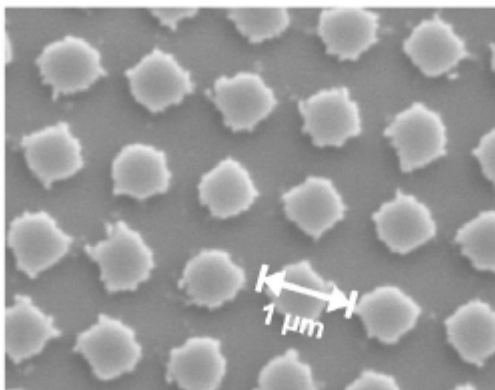
H. Hori 等人首先發現到高溫與低溫下，金奈米顆粒會展現完全不同的抗磁與順磁性。且即使是高溫的情況下，金奈米顆粒的抗磁磁化率也比金塊材的磁化率大，直徑兩奈米的金奈米顆粒甚至可以觀察到比金塊材材料大三倍以上的抗磁性。在這裡我們特別指出，當材料奈米化之後，可能同時表現出順磁與抗磁性質。一般順磁性在高溫受到溫度擾動消失，所以在高溫與高磁場下，奈米顆粒會表現出抗磁性質；相反地，在低溫與低磁場下，它會是順磁性材料。

#### 肆、半導體奈米顆粒的磁性

因為半導體材料的費米波長較長，使得在材料尺寸進入次微米範圍內，即可能展現零維電子氣的電性，這樣尺寸的半導體奈米顆粒，又稱為半導體量子點。金屬的費米波長約小於 1 奈米，要觀察金屬量子點須達到此更小的尺度。

最早觀察半導體顆粒磁性[14]是利用半導體異質結構介面產生的二維電子氣，再利用光微影蝕刻技術，製造約十萬個以上的正方形圖樣，此時電子氣被孤立幾微米的正方形內。當溫度夠低，且電子的平均自由程比正方形的邊長還要長時，正方形內侷限的二維電子氣在做類似撞球的彈性碰撞運動。為了排除磁性雜質貢獻的磁性，只測量電子繞正方形軌道磁矩，需使用小磁場震盪與鎖相放大器的測量方式取得磁化量對磁場二次微分項，再積分得到磁化率隨磁場變化的曲線圖。積分結果發現，在零磁場附近有順磁性的峰值，這實驗結果受到許多理論學家的注意，並提出不同的模型來解釋。

2002 年 M. P. Schwarz 等人使用類似的方式與新的光微影技術，製作約 500 奈米見方的量子點(圖三)，並觀察這些量子點表現的磁性行為[15]。

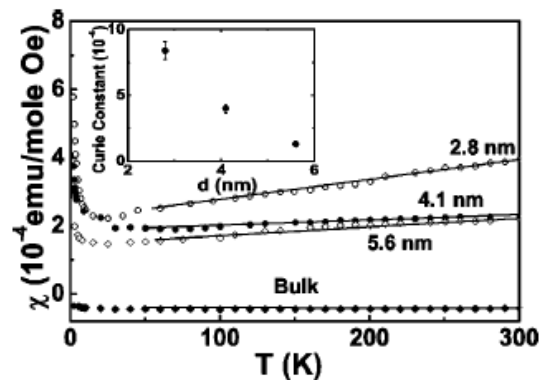


圖三：利用雷射干涉光微影技術大量製造的半導體奈米顆粒。(參閱[15])

M. P. Schwarz 等人發現在尚未用光微影技術製做圓形圖樣之前，二維電子氣表現出 de Haas-van Alphen 隨磁場震盪情形，在製作量子點圖樣後，磁化

量隨磁場變化完全不同，又發現此時因尺寸較小，可以在較高的溫度約 8 K 觀察到磁化量震盪曲線。(L. P. Levy 等人在 0.2 K 下，才觀察到零磁場順磁峰。)

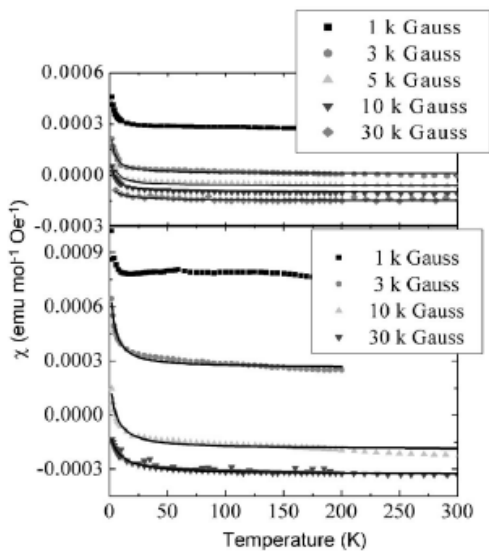
去年中研院物理所陳洋元老師的研究群，發表了一篇有關硒化鎘量子點的尺寸效應文章[16]。因為金屬有機化學合成技術成熟，可製造出均勻尺寸的膠體粒子，為類似球狀的奈米顆粒，當尺寸小到約十奈米範圍，其量子效應顯著，可視為量子點。



圖四：不同直徑大小硒化鎘量子點磁化率隨溫度變化圖。(參閱[16])

圖四顯示，在小磁場約 1 kG 下，當硒化鎘材料製成直徑約 6 奈米以下奈米顆粒，可觀察到磁化率由塊材的負值(抗磁性)，轉變成正值(順磁性)，且在低溫時，會有隨溫度下降，磁化率快速上升，似居禮順磁的溫度變化情形。隨著尺寸縮小，順磁的值變得越大，並且由擬合磁化率隨溫度變化曲線，得到居禮常數隨著尺寸縮小而增大趨勢(圖四內插圖)；這是第一次觀察到半導體奈米顆粒在小磁場下的特殊磁性現象。

我們在交大的研究群，也關心半導體量子點的磁性，我們觀察不同尺寸的硒化鉛，設計一系列改變溫度、磁場下的磁化率曲線圖，並使用非線性擬合，取得居禮常數等參數[17]。我們首先用實驗方式，排除樣品內有磁性雜質污染的可能。在確認測量到的磁化量，主要由硒化鉛奈米顆粒的貢獻之後，我們做了不同磁場下的磁化率隨溫度變化圖。



圖五：上圖為 10.5 奈米，下圖為 6.7 奈米直徑的碲化鉛量子點，不同磁場下的磁化率隨溫度變化圖。(參閱[17])

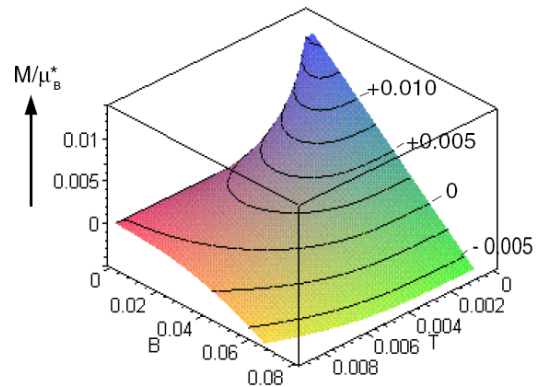
如圖五所示，半導體奈米顆粒在小磁場時候，其磁化率為正值(順磁性)，在磁場約 1 T 以上，這奈米材料開始表現出負磁化率(抗磁性)；這種小磁場與大磁場下磁化率分離的現象，在尺寸越小的奈米顆粒越明顯。此外，在溫度 10 K 以下低溫，磁化率隨溫度下降而迅速上升，並可用 Curie-Weiss 定律來做非線性擬合。擬合的結果，我們也發現到居禮常數，隨尺寸縮小而增大。我們在這裡強調：金屬奈米顆粒在尺寸達 1-2 奈米時候，才會看到奈米顆粒的順磁性與加強的抗磁性，而半導體奈米顆粒在 6 奈米時候，就能觀察到相同現象。居禮常數可代表材料內原子磁矩的數目，或者代表順磁原子雜質的數目，在碲化鉛奈米顆粒材料，我們確認沒有順磁或鐵磁雜質，但卻能得到居禮常數，由此我們知道此奈米材料內有磁矩，但這磁矩從哪裡來？又為什麼磁矩的量隨著尺寸縮小而增加？

## 伍、理論依據

能帶電子在金屬塊材內自由移動，如在外加磁場下，會產生 Pauli 順磁與 Landau 抗磁性，這兩種磁性訊號比原子磁性訊號更小，大部分的狀況下，它們表現出溫度變化下維持常數值的磁化率。早期在探討軌

道磁矩是從巨觀角度出發，當物體尺寸漸漸縮小時，理論學家認為，電子在小尺寸物體內移動，受到邊界的彈性碰撞，因此 Landau 抗磁在小尺寸物體會修正項，稱為小尺寸修正下的 Landau 抗磁[18,19]。

另一方面，從原子尺度的磁性理論與計算出發，把半導體量子點當作原子，亦可推算出半導體量子點的順磁性與抗磁性，區分出電子圍繞所造成軌道磁矩之順磁與抗磁性質[20]。



圖六：一個電子在半導體量子點內所，溫度與磁場所導致的磁化量變化圖。(參閱[21])

最近有一篇理論的計算[21]，直接模擬出單一電子在量子點內軌道運動，在不同的溫度與磁場下可以同時觀察到半導體量子點的順磁性與抗磁性。如圖六所示，當磁場小的時候，磁化量是正值，在大磁場下則產生負值的抗磁性。另外，在溫度低時，有很強的順磁磁化量，但高溫時候則消失掉，只觀察到抗磁磁化量。從這個簡單的物理模型，其結果與在奈米顆粒裡所觀察到的磁性質吻合，我們可以知道電子在介觀尺度下軌道運行，可以造成低溫低磁的順磁性，與高溫高磁加強的抗磁性。

## 陸、結論

這篇文章很簡單的介紹抗磁性的塊材材料，所製造出來奈米顆粒的磁性質。從現象學中發現到奈米材料可能表現出與原子磁性完全不同的磁性行為，配合最近的理論模型，我們提出電子在奈米尺度下繞行的軌道磁矩概念，可用來描述介觀物理範圍下的新穎磁

性行爲。

## 參考資料

- [1] D. E. Prober, M. D. Feuer, and N. Giordano, Appl. Phys. Lett. **37**, 94 (1980).
- [2] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **17**, 975 (1962).
- [3] A. P. Alivisatos, Science **271**, 933 (1996).
- [4] A. P. Alivisatos, T. D. Harris, P. J. Carroll, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus, J. Chem. Phys. **90**, 3463 (1989).
- [5] A. N. Goldstein, C. M. Echer, and A. P. Alivisatos, Science **256**, 1425 (1992).
- [6] Ph. Buffat and J. -P. Borel, Phys. Rev. A **13**, 2287 (1976).
- [7] S. H. Tolbert and A. P. Alivisatos, Science **265**, 373 (1994).
- [8] A. P. Ramirez, R. C. Haddon, O. Zhou, R. M. Fleming, J. Zhang, S. M. McClure, and R. E. Smalley, Science **265**, 84 (1994).
- [9] J. P. Lu, Phys. Rev. Lett. **74**, 1123 (1995).
- [10] A. V. Rode, E. G. Gamaly, A. G. Christy, J. G. Fitz Gerald, S. T. Hyde, R. G. Elliman, B. Luther-Davies, A. I. Veinger, J. Androulakis, and J. Giapintzakis, Phys. Rev. B **70**, 054407 (2004).
- [11] W. P. Halperin, Rev. Mod. Phys. **58**, 533 (1986).
- [12] H. Hori, T. Teranishi, Y. Nakae, Y. Seino, M. Miyake, and S. Yamada, Phys. Lett. A **263**, 406 (1999).
- [13] H. Hori, Y. Yamamoto, T. Iwamoto, T. Miura, T. Teranishi, and M. Miyake, Phys. Rev. B **69**, 174411 (2004).
- [14] L. P. Levy, D. H. Reich, L. Pfeiffer, and K. West, Physica B **189**, 204 (1993).
- [15] M. P. Schwarz, D. Grundler, M. Wilde, C. Heyn, and D. Heitmann, J. Appl. Phys. **91**, 6875 (2002).
- [16] S. Neeleshwar, C. L. Chen, C. B. Tsai, Y. Y. Chen, C. C. Chen, S. G. Shyu, and M. S. Seehra, Phys.

Rev. B **71**, 201307 (2005).

- [17] W. B. Jian, W. Lu, J. Fang, S. J. Chiang, M. D. Lan, C. Y. Wu, Z. Y. Wu, F. R. Chen, and J. J. Kai, J. Chem. Phys. **124**, 064711 (2006).
- [18] D. Ullmo, K. Richter, and R. A. Jalabert, Phys. Rev. Lett. **74**, 383 (1995).
- [19] F. von Oppen, Phys. Rev. B **50**, 17151 (1994).
- [20] Y. H. Zeng, B. Goodman, and R. A. Serota, Phys. Rev. B **47**, 15660 (1993).
- [21] Y. P. Krasny, N. P. Kovalenko, U. Krey, and L. Jacak, J. Phys. Condens. Matter **13**, 4341 (2001).

---

## 作者簡介

### 簡紋濱

現任國立交通大學電子物理系所助理教授

主要研究領域為固態物理實驗、表面物理，與奈米科學。

e-mail: wbjian@mail.nctu.edu.tw

### 陳怡然

國立交通大學資訊科學系大學部學生

主要做奈米材料磁性研究。

e-mail: ijanchen.cis91@nctu.edu.tw