

種子間接成長法製作金奈米狗棒之研究

王永和*¹、黃建榮²、邱品翔³

¹國立成功大學電機工程學系/微電子所、²國立高雄大學應物系、³國立成功大學光電所
yhw@eembox.ee.ncku.edu.tw

Nanotechnology, 18, 395603 (September, 2007)

近年來，奈米粒子已經持續不斷的被引起大量的注意在許多的科學領域上，例如：材料研究、奈米與分子電子學和技術上的應用。此外，奈米粒子的形狀與大小是兩個重要的因素對於決定物理、化學、光學、磁性、催化與電子的特性。因此有效地控制粒子的形狀與大小是非常重要的，對於研究者將是一項挑戰性的任務。「金」是眾所皆知的重要貴金屬材料，由於它具有獨特的光響應、觸媒催化、顯影、生物感測與電特性。這個材料已經是受到重視的研究題材，而且廣泛的應用在許多領域，例如：表面增強拉曼(Raman)散射、光學感測器、螢光顯影信號、分子感測器、表面電漿共振感測晶片、DNA感測器與電化學感測器等。

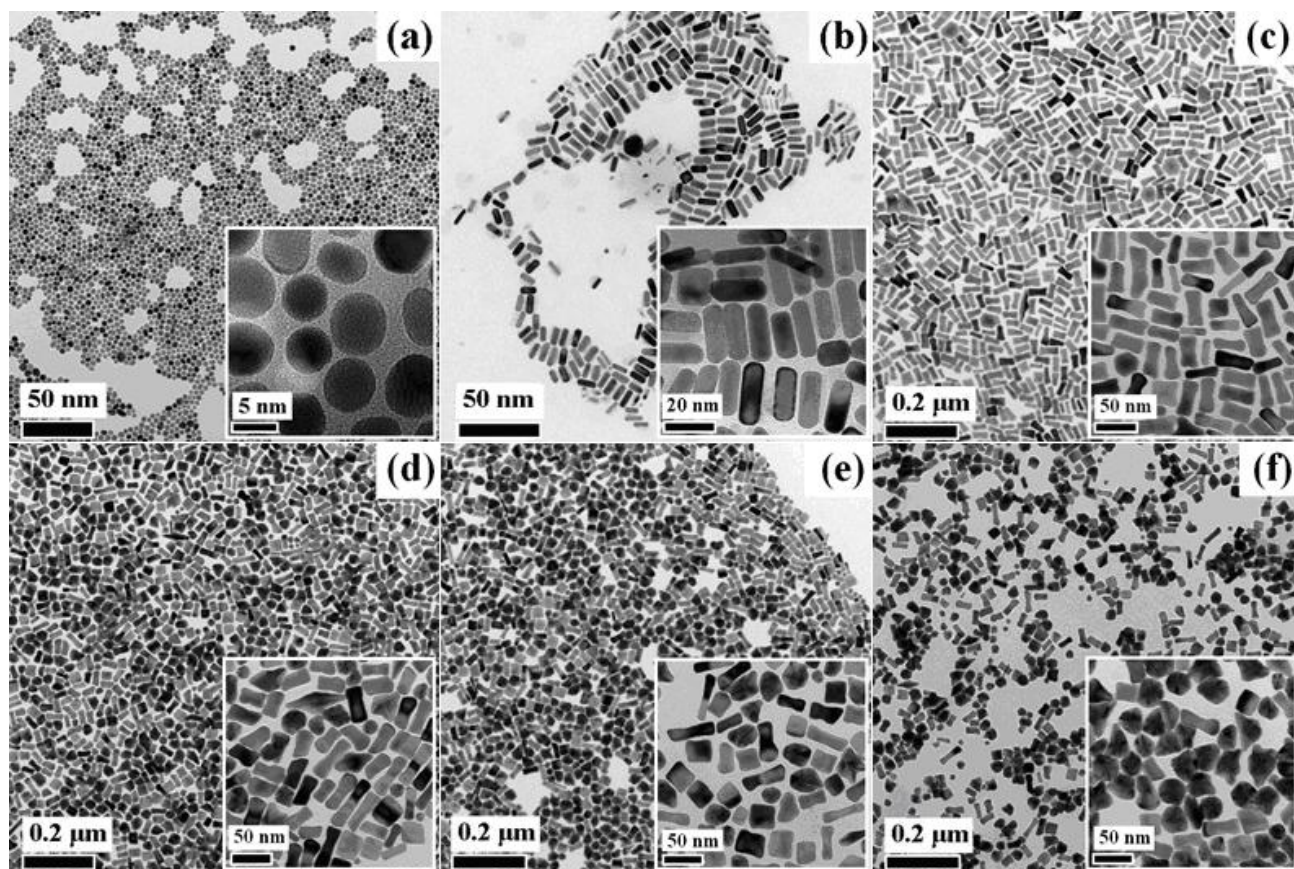
最近，金奈米粒子擁有各種形狀與結構已經被研究，包含奈米環狀(nanorings)、奈米碟狀(nanoplates)、奈米樹枝狀(dendrimer-like)、奈米立方體(nanocubes)、奈米棱柱(nanoprisms)、彎曲奈米棒(crooked nanorods)、奈米啞鈴(nanodumbbells)、奈米網狀(nanonetworks)。因此，金奈米粒子擁有新穎的結構與適當的控制形狀已成為新興的研究主題。目前金奈米粒子已經能夠被製作與合成經由各種不同的方法，包括電化學法、雷射脫落法、光化學法、聲化學法與電沉積在多孔膜的模板等。然而這些方法存在著某些缺點對於實際在操作上，例如：較高的處理溫度、複雜的步驟、低的成長率與昂貴的設備。

在這篇文章中，金奈米粒子被準備是經由金鹽類(gold salts)的濕式化學還原(wet chemical reduction)的概念，使用種子間接成長(seeded mediated growth; SMG)的技術去製作高均勻性尺寸與形狀的金奈米粒子。種子間接成長的方法製作金奈米粒子是優於其它種類的製作方法，因為此技術有高的品質、容易控制良率、低的處理溫度、大產量合成、廉價的設備、高的成長率與較低的成本等。一般在種子間接成長的技術中，金奈米粒子被製作在適當的成長過程，首先是經由化學還原四氯化金(HAuCl₄)在界面活性劑溶液中，然後添加較小尺寸的金粒子如同金種子(seed)，而那些金種子就像是一個成核中心(nucleation centers)，慢慢地去成長成為較大顆的金奈米粒子，此外界面活性劑分子會牢固地吸附沿著奈米粒子的結晶面(crystal face)，這種情形就好像是一個軟性的微胞(micelle)模板，去控制奈米粒子的大小與形狀。

本篇文章是介紹新穎結構的金奈米狗棒(nanodogbones)，經由種子間接合成的方法，在成長的期間添加維他命C溶劑，發現維他命C能夠去修飾金奈米粒子的形狀從棒狀結構變成狗棒結構，而且控制維他命C的劑量也能夠調變金奈米狗棒的外觀比例(aspect ratio; R)， R 的定義是一個圓柱體的平均長度除以平均直徑。我們主要探討結晶結構與光學特性。

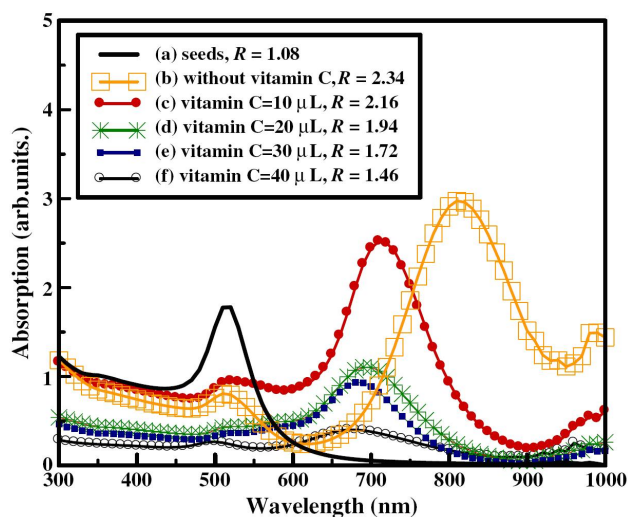
圖一(a)是金種子(gold seeds)的穿透式電子顯微鏡的低倍率圖片，可以發現幾乎都是球型的形狀而且均勻分散，金種子的大小約為5nm。圖一(b)是以種子間接合成法並無添加維他命C去製作金奈米粒子的顯微鏡圖片，粒子的形狀是呈現棒狀，長度約為20~30nm，而寬度約為8~15nm。圖一(c)~(f)是金奈米粒子的顯微鏡圖片，經由添加不同劑量的維他命C從10~40 μ l。當添加劑量在10 μ l時，金奈米粒子的呈現高均勻的狗棒形狀，如圖一(c)所示，金奈米狗棒的外觀上兩端頭尾呈現較寬大，而中間腰部是比較窄小。維他命C像是扮演形狀修飾劑讓金奈米粒子的形狀從棒狀變成狗棒。當維他命C的劑量增加從20~30 μ l時，金奈米狗棒的長度是減少，如圖一(c)與(d)。當維他命C的劑量高達40 μ l時，金奈米粒子的形狀類似球型，但是

粒子外觀卻呈現粗糙與不規則的結構，如同一個古怪的金奈米球狀(*twisted gold nanosphere*)，如圖一(f)所示。總之，金奈米狗棒長度的減少是隨著維他命C的劑量增加，粒子的形狀也隨之變化從狗棒變成古怪的球狀。



圖一：(a)球型金種子的穿透式電子顯微鏡圖片；(b)種子間接合成法且無添加維他命C製作金奈米棒狀之穿透式電子顯微鏡圖片；(c)到(f)種子間接合成法且添加不同維他命C劑量從10到40 μL 製作金奈米狗棒之穿透式電子顯微鏡圖片。

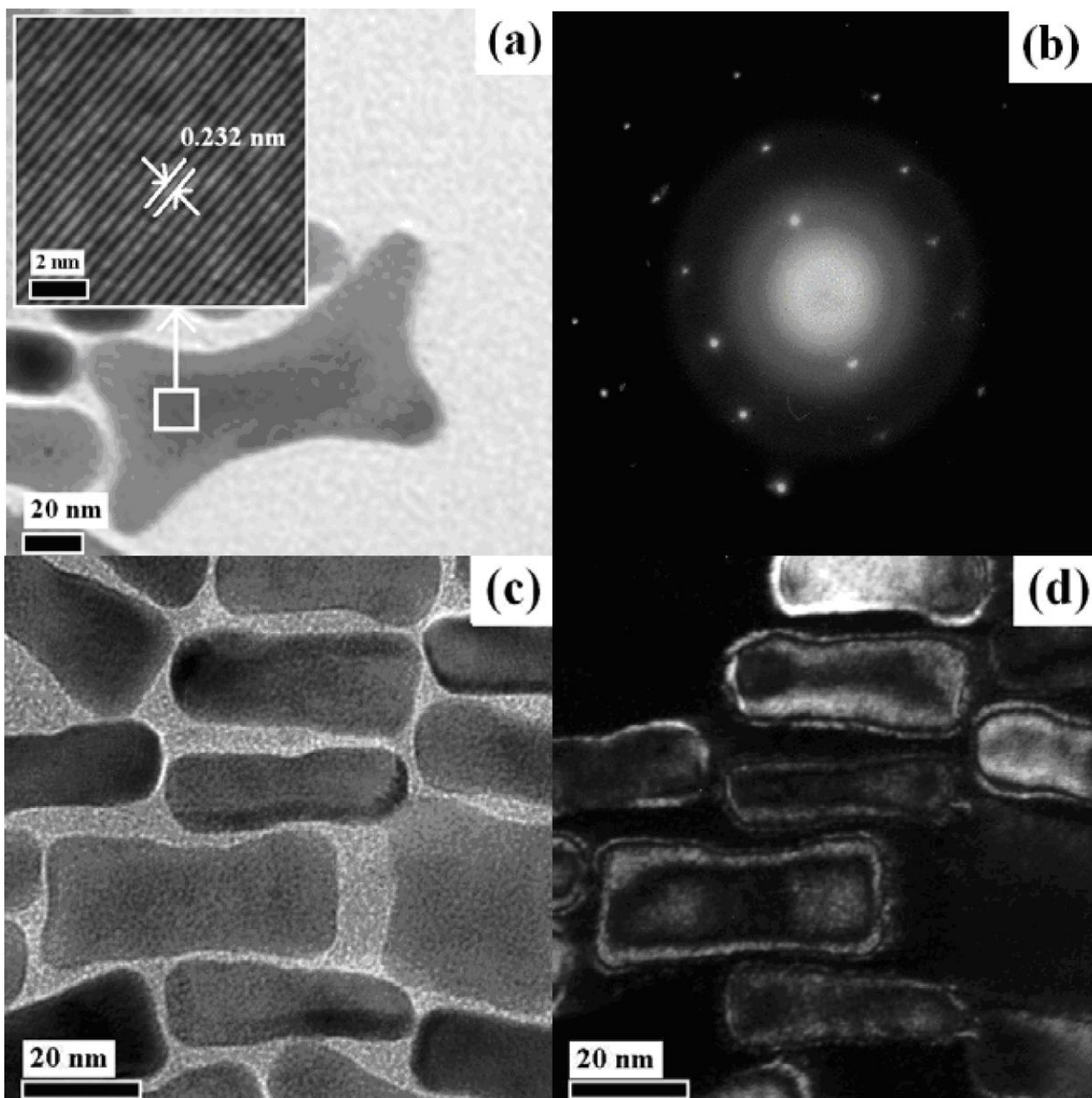
圖二是以種子間接合成法製作不同外觀比例的金奈米粒子之紫外光/遠紅外光的吸收光譜圖。當量測金種子溶液時，球型金種子的吸收光譜顯示一個單一個表面電漿共振帶在約520nm，如圖二的曲線(a)。圖二的曲線(b)是無添加維他命C所製作的金奈米棒的吸收光譜圖，通常棒狀的金奈米粒子是擁有兩個表面電漿共振帶，相對應於棒狀外觀的長軸與短軸，其中一個共振帶是相對於棒狀的短軸稱為橫向偶極共振(*transverse dipole resonance*)，出現在短波長約520nm的位置。而另一個共振帶是相對於棒狀的長軸稱為縱向偶極共振(*longitudinal dipole resonance*)，出現在長波長約600–1300nm的範圍位置，而且取決於粒子的外觀比例。圖二的曲線(b)是外觀比例2.34的金奈米棒，顯示出橫向的表面電漿共振帶在522nm，而縱向的表面電漿共振帶在823nm。圖二中的曲線(c)–(f)是添加不同劑量的維他命C的金奈米狗棒的吸收光譜圖。當維他命C的劑量變



圖二：添加不同劑量的維他命C所製作的金奈米狗棒之紫外光/遠紅外光的吸收光譜圖。

化從10到40 μl 時，粒子的外觀會從狗棒變成古怪的球型(圖一)，我們可以發現在縱向表面電漿共振帶是呈現藍位移(blue shift)從713到676nm。在我們的研究中，金奈米狗棒的縱向表面電漿共振帶是類似於一般的金奈米棒，取決於粒子的外觀比例。

圖三(a)是以種子間接成長法並添加維他命C所製作的金奈米狗棒的穿透式電子顯微鏡圖片，我們可發現從圖三(a)的內部高解析(high resolution)的顯微鏡圖片得知，金奈米狗棒是單晶(single crystals)的結構，表面原子的排列是沒有堆疊斷層(stacking faults)與雙生子缺陷(twins defect)。條紋空間(fringe spacing)被量測是0.232nm，此值相當接近金的面心立方(111)平面的空間(0.235 nm)。圖三(b)是電子束打在單一個金奈米狗棒的一個琢面上的電子繞射圖，繞射圖形是呈現斑點(spot)對稱的配置，證實金奈米狗棒是一個單晶結構，也符合高解析顯微鏡的分析。晶格常數(lattice constant)能夠被計算從選擇性電子繞射得知是4.063 Å，符合金的面心立方晶格相($a = 4.078 \text{ \AA}$; JCPDS 04-0784)。圖三(c)與(d)是單一金奈米狗棒的明視野(bright-field)與暗視野(dark-field)的穿透式電子顯微鏡圖片，在暗視野的顯微鏡圖片中，影像對比的引起是來自於金奈米狗棒的厚度變化導向的條紋(frings)經由強烈的布拉格(Bragg)散射。在金奈米狗棒的表面，厚度變化的條紋顯現出強烈的衍射對比(diffraction contrast)，可觀察到一個明亮的區域與可見的環狀(ring)圖形。





圖三：(a)金奈米狗棒的穿透式電子顯微鏡圖片；(b)電子束照射在金奈米狗棒的一個琢面的選擇性電子繞射圖；(c)與(d)是穿透式電子顯微鏡明視野與暗視野的圖片。

Copyright 2009 National Cheng Kung University