

# 國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文



Au、Ag、Cu 及其核殼奈米粒子之合成、  
自組裝及其光學特性之研究

Au, Ag, Cu and their core-shell nanoparticles: synthesis,  
self-assembly and tunable optical properties.

研究生：張嘉倫

指導教授：陳軍華 博士

中華民國九十八年七月

Au、Ag、Cu 及其核殼奈米粒子之合成、

自組裝及其光學特性之研究

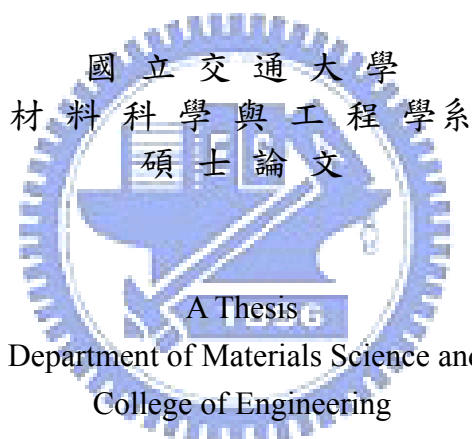
Au, Ag, Cu and their core-shell nanoparticles :  
synthesis, self-assembly and tunable optical properties.

研究生：張嘉倫

Student : Chia-Lun CHANG

指導教授：陳軍華 博士

Advisor : Chun-Hua CHEN, Ph.D.



Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Materials Science and Engineering

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

# Au、Ag、Cu 及其核殼奈米粒子之合成、自組裝及其光學特性之研究

學生：張嘉倫

指導教授：陳軍華 博士

國立交通大學材料科學與工程學系（研究所）碩士班

## 摘 要

本論文架構有三個主題：各式金屬奈米粒子的合成、自組裝散佈技術及其光學特性之探討。奈米粒子合成的部分，主要以多元醇法成功製備純金屬 Ag、Au、Cu 奈米粒子及 Au/Ag 與 Au/Cu 核殼奈米粒子。透過 TEM 觀察證明，以此方法所合成之奈米粒子其粒徑尺寸較小(小於 20nm)且分佈範圍狹窄。製程中所添加之保護劑 PVP 可以防止金屬粒子氧化，並有助於控制奈米粒子之分散性，甚而可以藉由反應溫度及 PVP 添加比例之變化，控制奈米粒子之結構。

藉由製程參數之調控，奈米粒子經常呈現與塊材截然不同之結構，其性質也與塊材迥異。本研究特別針對這些特殊結構，其中包括 Decahedral 與 FCC 結構之 Ag 奈米粒子，以及 Icosahedral 與 FCC 結構之 Cu 奈米粒子，進行一系列之 XRD 結構模擬，期以 XRD 非破壞性檢測，來快速獲得奈米粒子之結構資訊。根據本研究之結論，利用 XRD 即能有效區別 Decahedral、Icosahedral、FCC 等不同結構。

本研究主要利用二種散佈技術將奈米粒子散佈於光學玻璃基板之上，以利下一阶段之光學測試。其一係利用傳統之旋轉塗佈法，將製備所得完成清洗之奈米粒子乙二醇溶液，以低速旋轉塗佈來獲得 Ag、Au、Cu、Au/Ag 及 Au/Cu 奈米粒子薄膜。另一方法係利用塊式高分子來進行奈米粒子自組裝，將 PVP-coated Ag 奈米粒子加入塊式高分子 PS-P2VP 形成微胞溶液後，再利用高速旋轉塗佈將 Ag 奈米粒子成功自組裝至基板上，並藉由退火熱處理使 Ag 奈米粒子達到均勻性分佈。

塗佈所得之奈米粒子膜，再利用 UV-vis 光譜儀，探討奈米粒子溶液及固態薄膜厚度對吸光光譜之影響。本研究以 Mie 理論為基礎，成功計算出 Ag、Au、Cu、Au/Ag 及 Au/Cu 奈米粒子溶液之吸收光譜，並進一步發現奈米粒子薄膜與溶液態之吸收光譜結果差異甚大，薄膜吸收波峰會產生相對於溶液態紅位移之現象，且隨薄膜厚度的增加而增加，並達到一個飽和定值。

關鍵字：核殼、X 光繞射模擬、自組裝、塊式高分子、吸收



Au, Ag, Cu and their core-shell nanoparticles: synthesis,  
self-assembly and tunable optical properties.

student : Chia-Lun CHANG

Advisor : Chun-Hua CHEN, Ph.D.

Department of Materials Science and Engineering  
National Chiao Tung University



ABSTRACT

This thesis contains three main topics: synthesis, self-assembling dispersions and the optical properties of various metallic nanoparticles. Firstly, we have successfully synthesized pure Ag, Au, and Cu nanoparticles as well as core-shelled Au/Ag, and Au/Cu nanoparticles by the polyol process. According to TEM analysis, the mean diameters of nanoparticles prepared were found to be smaller than 20 nm with a narrow size distribution. In the polyol process, PVP acts as a nucleation promoting agent for nanoparticles, a stabilizer for mono-dispersion, and a protective agent for oxidation. By varying the reaction temperature and PVP concentration, nanoparticles with different structures can be obtained for the further study.

Nanoparticles usually exhibit distinct structures as well as properties comparing with bulk materials. In order to distinguish these special structures, FCC, Decahedron and Icosahedrons, by nondestructive characterization of X-ray diffraction, a series of theoretical X-ray diffraction patterns were calculated and compared with experimental data. The results clearly show that X-ray diffraction can effectively distinguish these structures and is in good agreement with the observation of HRTEM.

For the optical examinations, the nanoparticles prepared were dispersed onto the optical glass by two ways, i.e. typical spin-coating and block-copolymer self-assembling methods. For the prior method, the washed Ag, Au, Cu, Au/Ag and Au/Cu nanoparticles were dissolved in the ethylene-glycol, and then spun with low speed to obtain nanoparticle thin film with various film thicknesses. For the posterior method, PVP-coated Ag nanoparticles were added into the block copolymer PS-P2VP micellar solution, and then spun with high speed to prepare self-assembly Ag nanoparticle thin films. Following with annealing treatments, various periodic patterns of Ag nanoparticle thin films were obtained.

The absorption spectra of nanoparticle solutions and the obtained nanoparticle thin films with various thicknesses were then characterized by UV-vis spectrum spectroscopy. In our research, we have successfully simulated the absorption spectra of Ag, Au, Cu, Au/Ag and Au/Cu nanoparticle solutions based on Mie theory. A dramatic change on the absorption spectra was found between aqueous solutions of nanoparticles and nanoparticle thin films. The peak position of the thin film is greatly red-shifted from the general position observed for the nanoparticles in the aqueous solution. With the thickness increases, red-shifts were initially enhanced and then to reach a saturated value.

*Keywords:* Core-shell, XRD simulation, Self-assembly, Block-copolymer, Absorption

## 誌謝:

感謝我的父母、哥哥以及姊姊長久以來的支持。經過漫長的耕耘，得到過許多人的幫助，我要感謝所有熱心的學長姐以及親愛的學弟妹們。在交大的這兩年，我學到很多也交了很多知心好友，尤其是兩年同窗好友兼親親室友妳們，不論是實驗或是生活方面都受到許多提點。未來，雖然我們暫時將各奔南北，相聚也不再是一件如此容易之事，不過還是要保持聯繫喔！永遠都要以 too over 的態度生活著!!!



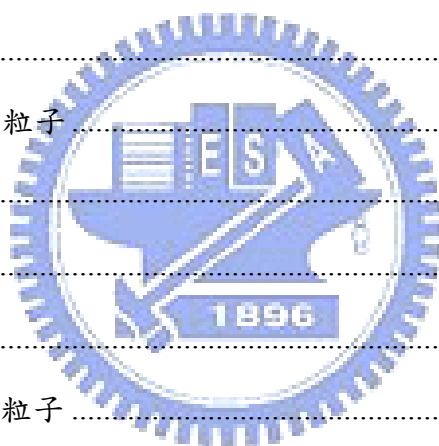
## 目錄:

中文摘要	i
英文摘要	iii
誌謝:	v
目錄:	vi
圖表目錄:	x
第一章 緒論	1
1-1 前言 .....	1
1-2 研究動機與目的 .....	2
第二章 理論基礎與文獻回顧	3
2-1 電漿子效應 .....	3
2-1-1 表面電漿子 .....	3
2-1-2 粒子電漿子 .....	6
2-1-3 薄膜的光學性質 .....	14
2-1-3-1 稀薄散佈態 ( Dilute Dispersions ) .....	15
2-1-3-2 薄膜 ( Thin films ) .....	15
2-2 金屬奈米粒子的製備法 .....	17
2-2-1 直接化學還原法 .....	17
2-2-2 多元醇法 .....	18
2-2-3 放射化學法、光化學法以及聲(微)波化學法 .....	19
2-2-4 微胞法與反微胞法 .....	20
2-3 奈米粒子之自組裝排列 .....	22
2-3-1 單分子膜層技術 .....	22
2-3-2 靜電自組裝法 .....	24
2-3-3 塊式高分子自組裝 .....	25
第三章、實驗方法與步驟	26



3-1 實驗設備 .....	26
3-2 實驗藥品 .....	27
3-3 實驗方法 .....	28
3-3-1 Ag 奈米粒子之製備法 .....	29
3-3-2 Au 奈米粒子之製備法 .....	30
3-3-3 Cu 奈米粒子之製備法 .....	32
3-3-4 Au/Ag 核殼奈米粒子之製備法 .....	33
3-3-5 Au/Cu 核殼奈米粒子之製備法 .....	34
3-4 奈米粒子直接散佈流程 .....	35
3-5 塊式高分子自組裝流程 .....	35
3-6 奈米粒子的鑑定與分析 .....	36
3-6-1 紫外光-可見光吸收光譜(UV-vis absorption spectra) .....	36
3-6-2 X 光繞射分析(XRD) .....	36
3-6-3 場發射穿透式電子顯微鏡(Field Emission Transmission Electron Microscope, FETEM) .....	36
3-6-4 X 射線光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) .....	37
3-7 奈米粒子散佈於基板之表面形貌觀察 .....	37
3-7-1 原子力顯微鏡 ( Atomic Force Microscope, AFM ) .....	37
3-7-2 場發射掃描式電子顯微鏡 ( Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM ) .....	37
第四章、奈米粒子溶液之結構光學特性分析 .....	38
4-1 利用不同化學法合成 Au 奈米粒子之探討 .....	38
4-1-1 檸檬酸鈉還原法 .....	38
4-1-2 多元醇法 .....	41
4-1-3 檸檬酸鈉還原法與多元醇法合成 Au 奈米粒子之差異性 .....	45
4-2 多元醇法合成 Ag、Cu 奈米粒子 .....	46

4-2-1 實驗步驟.....	46
4-2-2 成分鑑定.....	47
4-2-3 形貌觀察.....	51
4-3 合成不同形狀 Ag 奈米粒子之探討.....	54
4-3-1 實驗步驟.....	55
4-3-2 Ag Nanocube 的形貌分析.....	57
4-3-3 Ag Nanocube 的成分分析.....	60
4-3-4 Ag Nanocube 的光學性質.....	62
4-4 XRD 結構模擬.....	63
4-4-1 基礎理論.....	63
4-4-2 模擬計算.....	64
4-5 Au/Ag 核殼奈米粒子.....	71
4-5-1 實驗步驟.....	71
4-5-2 成分鑑定.....	71
4-5-3 形貌觀察.....	72
4-6 Au/Cu 核殼奈米粒子.....	77
4-6-1 實驗步驟.....	77
4-6-2 成分鑑定.....	77
4-6-3 形貌觀察.....	78
第五章、奈米粒子自組裝散佈及其光學特性.....	82
5-1 奈米粒子直接散佈於基板.....	82
5-1-1 實驗步驟.....	82
5-1-2 薄膜與奈米粒子之表面形貌觀察.....	82
5-2 塊式高分子自組裝.....	85
5-2-1 塊式高分子自組裝實驗步驟.....	85
5-2-2 塊式高分子之表面形貌觀察.....	87



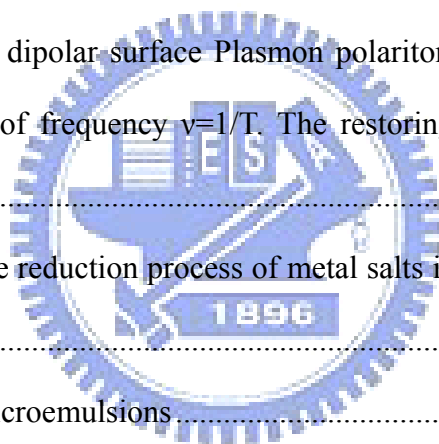
5-2-3 Ag 奈米粒子塊式高分子自組裝實驗步驟.....	90
5-2-4 Ag 奈米粒子塊式高分子自組裝之表面形貌觀察.....	90
5-3 光學性質.....	93
5-3-1 稀薄溶液的光學性質觀察與分析.....	93
5-3-2 薄膜的光學性質觀察與分析.....	108
第六章、結論.....	118
6-1 實驗結果.....	118
6-2 未來展望.....	119
參考文獻:	120



## 圖表目錄:

Fig. 2-1 SPs at the interface between a metal and a dielectric material have a combined electromagnetic wave and surface charge character as shown in the scheme.....	4
Fig. 2-2 They are transverse magnetic in character (H is in the y direction), and the generation of surface charge requires an electric field normal to the surface. This combined character also leads to the field component perpendicular to the surface being enhanced near the surface and decaying exponentially with distance away from it.....	5
Fig. 2-3 The dispersion curve for a SP mode.....	5
Fig. 2-4 (a) When the excitation occurs far from the plasmon resonance frequency, the energy flow is only slightly perturbed, (b) When the excitation occurs at the plasmon frequency, the energy flow is directed towards the particle. (c) Experimental (solid line) and Simulated by Drude theory (dash line) absorption spectra of Ag nanoparticles.....	6
Fig. 2-5 The interaction of light with clusters can be describe in a simple way if $\lambda \gg 2R$ , i.e. in the quasi-static regime.....	7
Table 2-1 Extrinsic and intrinsic size effects of the optical response of metal clusters.....	7
Fig. 2-6 Plot illustrating the relationship between the size (as determined from TEM image measurement) and the spectral peak wavelength for a diverse collection of individual silver nanoparticles. Representative high-resolution TEM images for three different size particles, for each geometrical shape, are also shown.....	9
Fig. 2-7 Calculated plasmon resonance spectra for different shell thicknesses of gold on a silica core of 60-nm radius.....	10
Fig. 2-8 (a) Nanoparticle resonances. a range of plasmon resonances for a variety of	

particle morphologies. (b) A list of silver and gold nanoparticles having various morphologies, compositions, and structures, together with their typical locations of SPR bands in the visible regime. ....	10
Fig. 2-9 Extinction spectra of a 50 nm (radius) single silver sphere and a one-dimensional array of $400 \cdot 50$ nm spheres spaced by 470 nm, with polarization and wavevector both perpendicular to the array axis. ....	12
Fig. 2-10 Extinction spectra of one dimensional chain of 50 nm particles for a spacing of 470 nm with chain size varying from 10 to 400 particles. ....	12
Fig. 2-11 Resonant-peak wavelength as a function of particle center-center spacing for particles with short-axis lengths of 72 and 84 nm. ....	13
Fig. 2-12 Excitation of a dipolar surface Plasmon polariton by the electric field of an incident light wave of frequency $\nu=1/T$ . The restoring force was represented by dash line. ....	14
Fig. 2-13 Schematic of the reduction process of metal salts in the presence of stabilizing polymer. ....	19
Fig. 2-14 Schematic of microemulsions. ....	21
Fig. 2-15 Schematic of reverse microemulsions. ....	21
Fig. 2-16 (a,b) Representation of SAM structure. (c) Schematic illustration of the surface-passivated nanoparticles. (d) TEM images of a self-assembled monolayer of silver nanocrystals. ....	22
Fig. 2-17 SEM micrographs of a micropattern of spherical-particles assemblies. (A) Micropattern of spherical-particles assemblies. (B) Magnified area of (A). (C) Tilted micropattern of spherical-particles assemblies. (D) Magnified area of (C). ....	23
Fig. 2-18 SEM images of site-controlled adsorption of Au nanoparticle arrays. The Si substrate is preassembled with an APTMS monolayer before the MEC process. The average density of nanoparticles on the selectively	



adsorbed areas is $1080 \pm 90$ nanoparticles per $\mu\text{m}^2$ area. Also, $\sim 99\%$ of Au nanoparticles are selectively adsorbed on the MEC-defined adsorption sites.....	24
Fig. 2-19 Fabrication of a self assembled(Au NPs/P4VP)-b-PS thin film through the selective incorporation of dispersed presynthesized Au NPs into P4VP domains. ....	25
Tacle 3-1 The chemicals used for preparing Cu, Ag, Au, Au/Ag and Au/Cu core-shell nanoparticles.....	28
Fig. 3-1 Process of synthesizing pure Ag nanoparticles by polyol process.....	29
Fig. 3-2 Process of synthesizing pure Au nanoparticles by polyol process.....	30
Fig. 3-3 Process of synthesizing pure Au nanoparticles by sodium citrate. ....	31
Fig. 3-4 Process of synthesizing pure Cu nanoparticles by polyol process.....	32
Fig. 3-5 Process of synthesizing Au/Ag core-shell nanoparticles by polyol process.....	33
Fig. 3-6 Process of synthesizing Au/Cu core-shell nanoparticles by $\text{NaBH}_4$ -assisted polyol process.....	34
Fig. 4-1 In-situ UV-vis absorption spectra of Au nanoparticles reduced with sodium citrate.....	39
Fig. 4-2 TEM analysis of Au nanoparticles reduced with sodium citrate. (a,b) TEM images of Au nanoparticles. (c) High resolution TEM image of Au nanoparticles. (d) Size distribution of Au nanoparticles measured by TEM.....	40
Fig. 4-3 Absorption spectra of Au nanoparticles prepared by polyol process with different reaction time. From a to d are Au nanoparticles with reaction time of 5、40、60 and 120 minues.....	42
Table 4-1 XRD fitting result of Au nanoparticles (111) peak with different reaction time...	43
Fig. 4-4 X-ray diffraction of Au nanoparticles prepared by polyol process with different reaction time. From a to d are Au nanoparticles with reaction time of 5、40、60 and 120 minues.....	43
Fig. 4-5 High resolution TEM image of Au nanoparticles prepared by polyol process	

(left) and size distribution of Au nanoparticles (right).....	44
Fig. 4-6 TEM image of Au nanoparticles prepared by polyol process.....	44
Fig. 4-7 The scheme of Au nanoparticles with coalescence aggregation(particle sintering).....	45
Fig. 4-8 UV-vis absorption spectra of (a) Ag nanoparticles and (b) Cu nanoparticles.....	48
Fig. 4-9 X-ray diffraction of Ag nanoparticles. (The reaction time is 1 hour. ) .....	49
Fig. 4-10 X-ray diffraction of Cu nanoparticles. (The reaction time is 20 minutes. ).....	49
Table 4-2 The XRD fitting result of Ag nanoparticles with different reaction time. ....	50
Fig. 4-11 X-ray diffraction of Ag nanoparticles. (The reaction time is 20 minutes ).....	50
Fig. 4-12 (a) TEM images of Ag nanoparticles. (scale bar is 50nm) (b) TEM images of Ag nanoparticles. (scale bar is 20nm) (c) HRTEM image of Ag nanoparticle. The inset in the higher left is a 16nm Ag nanoparticle with decahedron shape. (d) Size distribution of Ag nanoparticles. ....	52
Fig. 4-13 (a) Typical TEM image of Cu nanoparticles.(scale bar is 10nm) (b) High resolution TEM image of Cu nanoparticles.(scale bar is 2nm) (c) Size distribution of Cu nanoparticles measured by TEM.....	53
Fig. 4-14 The LaMer phase diagram. 1、2 and 3 region in the phase diagram are represented of prenucleation、nucleation and growth stage.....	54
Fig. 4-15 Schematic illustrating the reduction of silver ions by ethylene glycol (I); the formation of silver clusters (II); the nucleation of seeds (III); and the growth of seeds into nanocubes, nanorods or nanowires, and nanospheres (IV).....	56
Fig. 4-16 From left to right side is octahedron、tetradecahedron A、tetradecahedron M、tetradecahedron B and cube.....	56
Fig. 4-17 The growth time of Ag nanocubes is 15minutes. (a) TEM image of Ag nanocubes (b) High resolution TEM of Ag nanocube (c) Size distribution of Ag nanocube measured by TEM. ....	58

Fig. 4-18 The same synthesized condition as in Fig. 4-17, except that the growth time was expanded from 15 min to 30 min. (a) TEM images of Ag nanocubes (b) HRTEM images of Ag nanocubes (c) Size distribution of Ag nanocube measured by TEM.....	59
Fig. 4-19 X-ray diffraction of nanocube Ag .(The reaction time is 30 minutes.).....	61
Table 4-3 XRD fitting result of Ag with FCC and Decahedron structure. ....	61
Table 4-4 Compare the difference of intensity ratio of peak (200) to (111) between Ag nanoparticles with different shape. ....	61
Fig. 4-20 UV-vis absorption spectra of Ag nanoparticles with different shape. (a) nanosphere Ag (14nm) (b) nanocube Ag (55nm) (c) nanocube Ag (100nm).....	63
Fig. 4-21 The scheme of X-ray process.....	64
Fig. 4-22 User interface of atom number calculator program. ....	65
Fig. 4-23 The Ag nanoparticle model with different shapes simulated by the computer. (a)A completed decahedron model. (b)FCC model. ....	66
Fig. 4-24 The Cu nanoparticle model with different shapes simulated by the computer. (a)A completed Icosahedron model. (b) FCC model.....	67
Fig. 4-25 Simulated X-ray diffraction of Ag nanoparticles. (a) Ag nanoparticles with FCC structure. (b) Ag nanoparticles with decahedral structure.....	69
Fig. 4-26 Simulated X-ray diffraction of Cu nanoparticles. (a) Cu nanoparticles with FCC structure. (b) Cu nanoparticles with icosahedral structure.....	69
Fig. 4-27 X-ray diffraction experiment data of icosahedral Cu nanoparticles. ....	70
Table 4-5 Compare the difference of intensity ratio of peak (200) to (111) between Ag and Cu nanoparticles with different shape. ....	70
Fig. 4-28 Absorption spectra for Au/Ag core-shell nanoparticles with different reaction time. The reaction time are (a)10 (b)30 (c)60 (d)120 minutes. ....	74
Fig. 4-29 Variation of SPR peak position in the Au/Ag bimetallic	



nanoparticles on the variation of Au/Ag molar ratio. ....	74
Fig. 4-30 (a,b) Typical TEM image of Au/Ag core-shell nanoparticles. (c) Au/Ag core-shell nanoparticles measured by high resolution TEM. (d) Size distribution of Au/Ag core-shell nanoparticles measured by TEM. ....	75
Fig. 4-31 High resolution TEM/EDS results of Au/Ag core-shell nanoparticles. ....	75
Table 4-6 High resolution TEM/EDS results of Au/Ag core-shell nanoparticles. ....	76
Fig. 4-32 XPS spectra of Au 4f and Ag 3d in AuAg nanoparticles. ....	76
Table 4-7 Peak positions of the XPS binding energy of Au 4f <sub>7/2</sub> and Ag 3d <sub>5/2</sub> in the core-shell nanoparticles. ....	76
Fig. 4-33 Absorption spectra of Au/Cu core-shell nanoparticles. ....	79
Fig. 4-34 X-ray diffraction of Au/Cu core-shell nanoparticles. ....	79
Fig. 4-35 High resolution TEM/EDS results of Au/Cu core-shell nanoparticles. ....	80
Table 4-7 High resolution TEM/EDS results of Au/Cu core-shell nanoparticles. ....	80
Fig. 4-36 (a) Typical TEM image of Au/Cu core-shell nanoparticles. (b,c) Au/Cu core-shell nanoparticles measured by high resolution TEM. (d) Size distribution of Au/Cu core-shell nanoparticles measured by TEM. ....	81
Fig. 5-1 Typical SEM micrographs of (a) Ag · (b) Au · (c) Cu · (d) Au/Ag and (e) Au/Cu nanoparticles mixed with EG. ....	84
Fig. 5-2 Chemical structure of PS-P2VP. ....	86
Fig. 5-3 Phase shift over regions of different composition. ....	87
Fig. 5-4 AFM topography (left) and phase (right) images of thin films from pure PS-b-P2VP block copolymer taken after spin-coating. Z-range: 20 nm, 20°. ....	89
Fig. 5-5 AFM topography (left) and phase (right) images of thin films from pure PS-b-P2VP block copolymer taken after thermal annealing at 150°C for two days. Z-range: 20 nm, 20°. ....	89
Fig. 5-6 Schematic illustrations of the structural evolution of the PS-P4VP <sub>sph</sub> /AuSC <sub>2</sub> PH	

mixture at different annealing times.....	91
Fig. 5-7 SEM micrograph of the PS- <i>b</i> -P2VP / Ag nanoparticles as-spun film. ....	92
Fig. 5-8 SEM micrograph of the PS- <i>b</i> -P2VP / Ag nanoparticles film after thermal annealing at 150°C for 48 hr. ....	92
Fig. 5-9 User interface of the MiePlot program. ....	95
Fig. 5-10 User interface of the Mie theory calculator program.....	95
Fig. 5-11 Simulated spectra of the Ag nanoparticles.....	97
Fig. 5-12 Simulated spectra of the Au nanoparticles.....	97
Fig. 5-13 Simulated spectra of the Cu nanoparticles.....	98
Fig. 5-14 Comparison of the experimental data (solid line) and simulated spectra (dotted line) for Ag nanoparticles. ....	98
Fig. 5-15 Comparison of the experimental data (solid line) and simulated spectra (dotted line) for Au nanoparticles.....	99
Fig. 5-16 Comparison of the experimental data(solid line) and simulated spectra (dotted line) for Cu nanoparticles.....	99
Fig. 5-17 Simulated spectra of the Au-Ag alloyed nanoparticles.....	103
Fig. 5-18 Simulated spectra of the Au-Cu alloyed nanoparticles.....	103
Fig. 5-19 Comparison of the experimental data (solid line) and simulated spectra (dotted line) for Au-Ag alloyed nanoparticles. ....	104
Fig. 5-20 Comparison of the experimental data (solid line) and simulated spectra (dotted line) for Au-Cu alloyed nanoparticles. ....	104
Fig 5-21 Comparison of the experimental data (solid line) and simulated spectra (dotted line) for Au/Ag core-shell nanoparticles. ....	105
Fig 5-22 Comparison of the experimental data (solid line) and simulated spectra (dotted line) for Au/Cu core-shell nanoparticles.....	105
Fig. 5-23 Simulated absorption spectra of 55nm Ag nanocubes. ....	107

Fig. 5-24 Simulated absorption spectra of 100nm Ag nanocubes. ....	107
Fig. 5-25 Spectra of thin films (dash line) as a function of the deposition cycle number for several composition, and with the solution (solid line) used for deposition shown for comparison. Each curve represents one extra layer of deposited particles. Thin films are composed of (a) Ag, (b) Au, (c) Cu, (d) Au/Ag and (e) Au/Cu nanoparticles. ....	112
Fig. 5-26 Normalized spectra of thin films as a function of the deposition cycle number for several composition, and with the solution used for deposition shown for comparison. Each curve represents one extra layer of deposited particles. Thin films are composed of (a) Ag, (b) Au, (c) Cu, (d) Au/Ag and (e) Au/Cu nanoparticles. ....	114
Fig. 5-27 Position of the surface plasmon band peak as a function of the layer number for different composition, such as Ag, Au/Ag, Au, Au/Cu and Cu (from bottom to top). ....	115
Fig. 5-28 Absorbance at the plasmon band peak as a function of the deposition cycle number for different composition, such as Au, Ag, Cu (left), Au/Ag and Au/Cu (right). ....	115
Fig. 5-29 Absorption spectra of the solution (dash line) and thin films (solid line) composed of Ag nanoparticles. (a) Ag NPs/PS-P2VP as-spun film. (b) Ag NPs/PS-P2VP film after thermal annealing at 150°C for 48 hr. ....	117
Fig. 5-30 Normalized spectra of the solution (dash line) and thin films (solid line) composed of Ag nanoparticles. (a) Ag NPs/PS-P2VP as-spun film. (b) Ag NPs/PS-P2VP film after thermal annealing at 150°C for 48 hr. ....	117

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

最先提出人類有可能在奈米層級做各種應用的，是一九六五年諾貝爾物理獎得主費曼，他也是知名的科普作家，在一九五九年提出「將大英百科全書全部寫在一個針尖上」；以現在的科學觀點來看，只要縮小四千萬倍就行了。奈米科技則是到了一九九〇年才逐漸為世人所知的科技領域，是一群原子和分子的組合，其研究主要是針對尺度在 1~100nm 材料的製造技術和新材料性質的研究，近二十年的時間，全世界先進國家無不全力發展奈米科技、研發奈米材料，將這項科技定位為國家發展計畫。那麼奈米究竟是什麼？奈米是度量單位，1 奈米是十億分之一米。當物質大小進入奈米的尺度時，其物性之差異可達數百萬倍之多，由於奈米的尺度已接近光的波長，加上其具有比表面積大之特殊效應，表面不完全鍵結比率甚高，化學反應活性強，因此其所表現的特性，例如熔點、磁性、光學、導熱、導電特性等，明顯地不同於該物質在塊材(bulk)狀態時所表現之性質。透過這些改變，電子與資訊工業可以發展出更省電、體積更小、更節約能源的材料與元件。應用在生物醫學方面，未來奈米技術可以研發出奈米機器人，在體內治療血管、器官疾病，甚至修正 DNA，也可以針對癌症細胞加以破壞而不傷及正常細胞。奈米技術涉及所有領域的發展，引領科學研究的進化。

## 1-2 研究動機與目的

已知奈米粒子具有強烈的吸收效應，其中以貴重金屬(Ag、Au、Cu)由於吸收波段位於可見光區而更顯得重要。Au 奈米粒子對於生物探測方面具有卓著的貢獻，所以文獻研究最為完整。有鑑於純金屬研究與發展漸趨成熟，使得核殼奈米粒子近幾年來成為研究新目標。有鑑於文獻中研究成分單一尚未有整合性的研究成果，因此，本論文以合成 Ag、Au、Cu 及其核殼奈米粒子為第一目標，並總和比較各種成分奈米粒子光學性質之差異。將 Au 奈米粒子排列後可以得到不同於溶液態的光學性質，對於 Ag、Cu 及核殼奈米粒子排列之薄膜光學性質卻未有所聞，因此 Ag、Cu 及核殼奈米粒子薄膜之光學性質有其發展新穎性，對於電漿子元件或生物科技等應用亦有所期待。



## 第二章 理論基礎與文獻回顧

### 2-1 電漿子效應

光電子(Photonics)領域是近代科學研究發展重心，其概括了在奈米尺度下，所有光與物質間交互作用所產生之現象，而電漿子效應(Plasmonics)相對於光電子領域更是其重要研究理論根基。電漿子效應，一般廣義解釋為金屬奈米粒子(遠小於入射光波長)受到入射光(電磁場)的激發後，金屬奈米粒子內的自由電子會因此而產生共振，並且須考量其電動力學效應(electrodynamics effect)與所處之介電環境影響，金屬奈米粒子更因此而擁有不同於塊材的特殊光電性質。

#### 2-1-1 表面電漿子

1957年 Ritchie 率先提出關於表面電漿子(Surface plasmons ; SPs)理論。其形容自由電子會與入射光波之電磁場交互作用，於是自由電子在金屬表面上產生集體同調性(Coherently)波動，類似固態晶格集體共振效應中聲子(phonon)所扮演的角色，此即表面電漿子共振[1]。1960年 Powell 與 Swan 利用電子能量減損儀(Electron Energy Loss Spectroscopy)實驗證實[2]，表面電漿子存在於導體(通常是金屬)與介電質材料之界面(Interface)上，且沿其界面(Interface)以平面波的形式傳播，如 Fig. 1-1 所示。並且進一步了解，表面電漿子共振產生之非局域增強性電磁波的強度在界面上將達到最大值，其強度會隨著遠離界面而呈現指數性衰減，在介電質中強度又較在導體中強烈，如 Fig. 1-2 所示。導體的表面電荷與入射光波之電磁場交互作用形成表面電漿子共振，此時動量為  $\hbar k_{sp}$ ，較真空中同頻率光子之動量  $\hbar k_0$  大(真空波向量  $k_0 = \frac{\omega}{c}$ )。利用近似的邊界條件解馬克斯維爾(Maxwell)方程式，可以得出表面電漿子的色散關係，Fig. 1-3 [3]。

即頻率相關的表面電漿子波向量  $k_{sp}$

$$k_{sp} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (2-1)$$

其中  $\epsilon_m$  為導體之介電常數， $\epsilon_d$  則是介質之介電常數。表面電漿子欲存在於導體與介質之界面，須以  $\epsilon_m = -\epsilon_d$  為前提，即導體與介質的介電常數數值符號相反。

表面電漿子被激發後，以平面波的方式沿著平坦的金屬表面前進傳播，但會因為金屬的吸收效應而使強度漸漸地衰減，且其衰減程度會因導體的介電常數而有所不同。表面電漿子的平面波行進距離  $\delta_{sp}$  與自身的波向量虛部  $k''_{sp}$  極為相關，可由表面電漿子色散方程式中得到其波向量  $k_{sp} = k'_{sp} + ik''_{sp}$  [4]。

$$\delta_{sp} = \frac{1}{2k''_{sp}} = \frac{c}{\omega} \left( \frac{\epsilon'_m + \epsilon'_d}{\epsilon'_m \epsilon'_d} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(\epsilon'_m)^2}{\epsilon''_m} \quad (2-2)$$

其中  $\epsilon'_m$  及  $\epsilon''_m$  為導體介電常數 ( $\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$ ) 的實部與虛部部分。

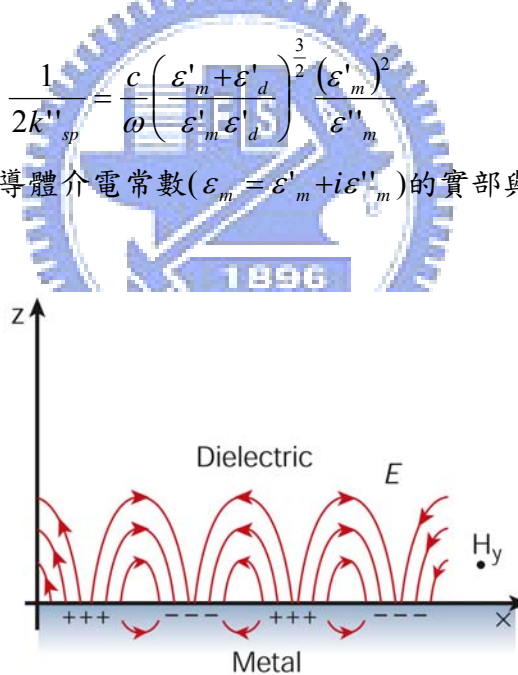


Fig. 2-1 SPPs at the interface between a metal and a dielectric material have a combined electromagnetic wave and surface charge character as shown in the scheme.

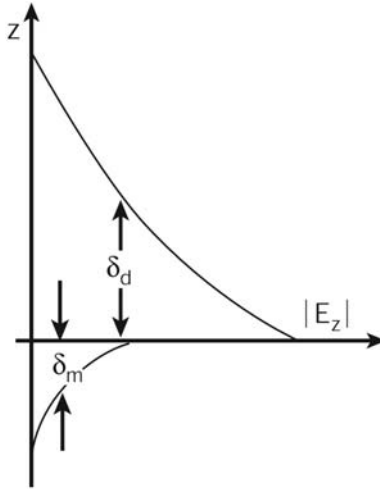


Fig. 2-2 They are transverse magnetic in character ( $H$  is in the  $y$  direction), and the generation of surface charge requires an electric field normal to the surface. This combined character also leads to the field component perpendicular to the surface being enhanced near the surface and decaying exponentially with distance away from it.

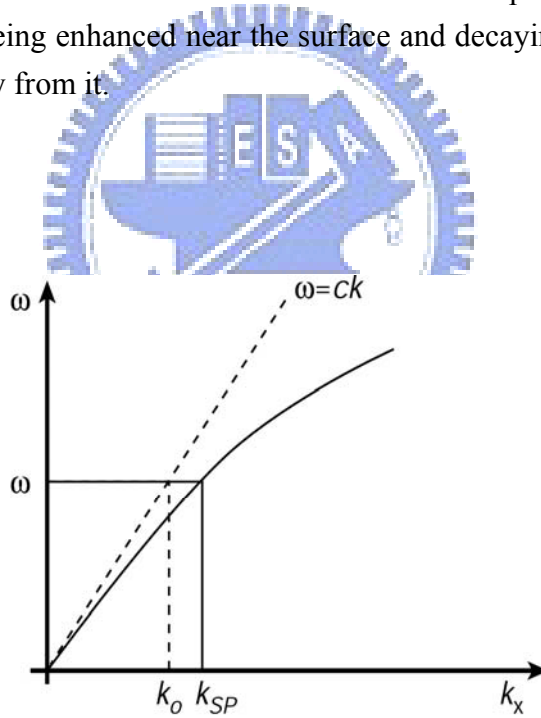


Fig. 2-3 The dispersion curve for a SP mode.



## 2-1-2 粒子電漿子

以上所討論的單一介電物質與金屬介面之表面電漿共振，其形成的電磁場皆可沿著金屬表面傳播，然而若所考慮之金屬為有限大小的奈米結構或者金屬表面具有微結構或缺陷時，則其表面電漿共振將會被侷限在此微小金屬結構附近，如 Fig. 2-4b [5]，其無法在介面上傳播，因此這樣的表面電漿共振通常被稱為侷域性表面電漿共振 (Localized surface plasmon resonance ; LSPR)或粒子電漿子 (Particle plasmon resonance ; PPR)共振。在色散關係上，粒子電漿子表現不若表面電漿子，其頻率與波向量之間的關係，並非一條曲線，而是呈現一模糊區域。於是粒子電漿子的激發會直接表現在其吸收或散射光譜。Kondow 將 Ag 奈米粒子吸收峰，歸因於 Ag 奈米粒子之粒子電漿子共振[6]，當入射光頻率符合粒子電漿子共振頻率時，會因吸收入射光能量而激發產生粒子電漿子，形成吸收峰，如 Fig. 2-4c。

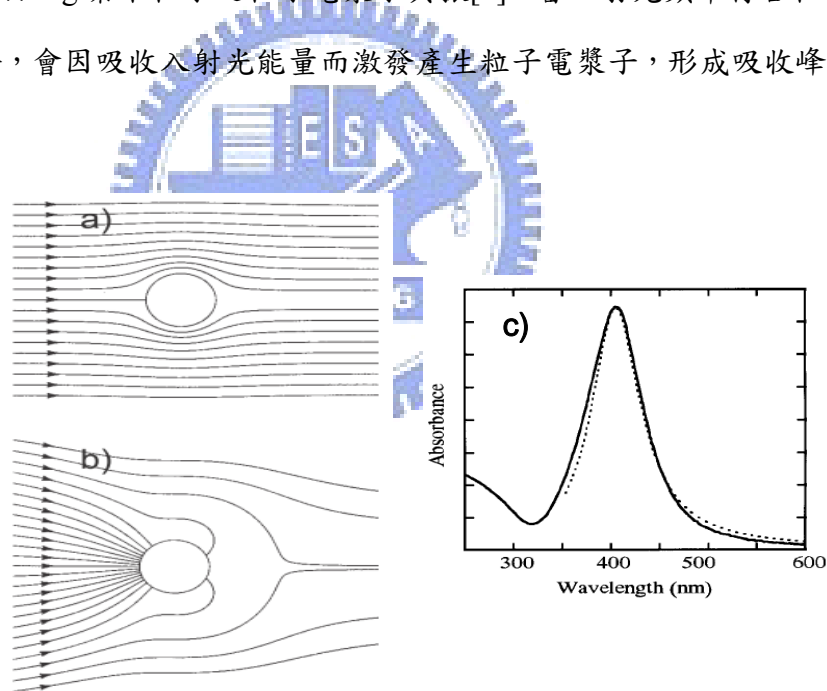


Fig. 2-4 (a) When the excitation occurs far from the plasmon resonance frequency, the energy flow is only slightly perturbed. (b) When the excitation occurs at the plasmon frequency, the energy flow is directed towards the particle. (c) Experimental (solid line) and Simulated by Drude theory (dash line) absorption spectra of Ag nanoparticles.

古典 Drude 自由電子模型：假設正電荷被束縛於金屬原子內，而價電子則會產生整體相對於正電荷中心之移動。當球形金屬奈米粒子大小(R)遠小於入射光的波長 $\lambda$ ，即 $\frac{R}{\lambda} \leq 0.01$ ，奈米粒子可以被視為處在一個電場恆定的環境，稱之為 Quasi-static 範圍(Fig. 2-5 left)。當奈米粒子足夠大時，粒子內的電磁場相位出現相位差，稱之為遲滯效應(Retardation) (Fig. 2-5 right)。奈米粒子尺寸愈大，其共振波長偏移量也愈多且波寬隨之增加，吸收光譜之尺寸相依性較小尺寸奈米粒子明顯，都是有遲滯效應存在，又稱為 extrinsic 尺寸效應。相對地，奈米粒子因為尺寸小而不存在遲滯效應，會受到材料本質(intrinsic)所影響，使得材料的光學參數會隨著粒子尺寸的變化而呈現一個函數關係， $\epsilon = \epsilon(\omega, R)$ ，intrinsic 尺寸效應(Table 2-1)。

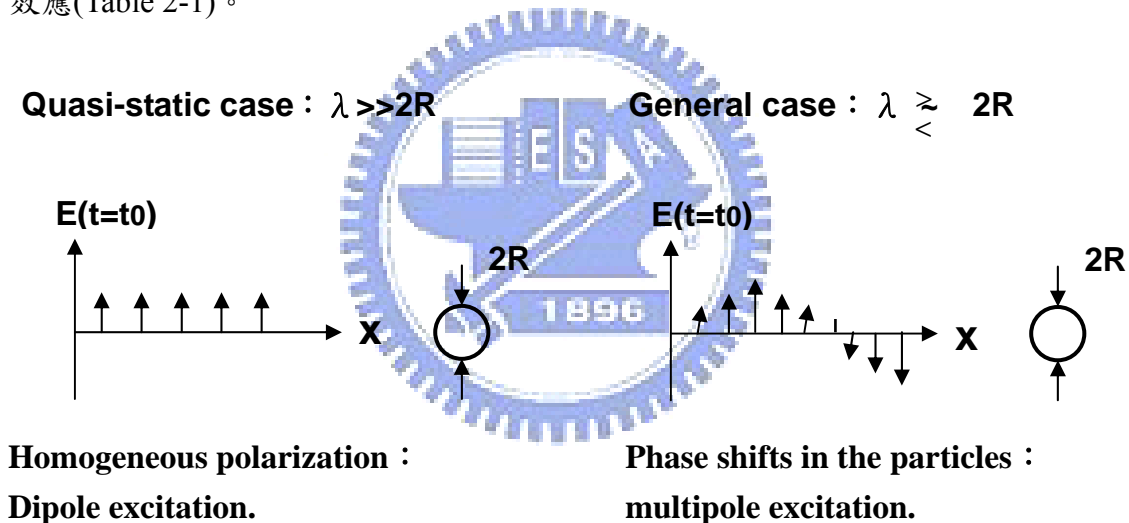


Fig. 2-5 The interaction of light with clusters can be describe in a simple way if  $\lambda \gg 2R$ , i.e. in the quasi-static regime.

Table 2-1 Extrinsic and intrinsic size effects of the optical response of metal clusters.

Cluster radius R	$R \leq 10\text{nm}$	$R \geq 10\text{nm}$
Electrodynamics of Mie theory	Independent of R	$f(R)$
Optical material functions	$\epsilon = \epsilon(R)$	Independent of R
Size effects	intrinsic	extrinsic

金屬奈米球受到入射光之電磁場作用下，金屬球上導電電子團受到電場作用，以球體為中心發生電偶極振盪現象並產生極化 (polarizability)。靜電極化  $\alpha$  的表示如下：

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (2-3)$$

上式為假設一金屬球半徑為  $R$ ，介電常數為  $\varepsilon$ ，處在一個介電常數  $\varepsilon_m$  的環境條件下做得之推導結果。

影響材料介電常數  $\varepsilon$  的因素有很多，其中最重要的為材料成分、尺寸以及形狀，此即電漿子共振效應所需考量之重要參數。此外，金屬由於自由電子存在而擁有電漿子共振，其中特別值得注目的是電漿子共振波長分布在可見光波段之 Au、Ag、Cu、鋁與鹼金屬[7]，其中 Au、Ag 以及 Cu 因具備散射截面積(scattering cross section)之優勢，使成為電漿子效應研究中最為重要的參考指標成分[8,9]。以此理論觀點為依據，本論文首先以成功合成 Au、Ag、Cu 及其核殼奈米粒子為第一標的。

2002 年 Mock 與 Barbic 之實驗研究指出，同樣成分但不同形狀(圓球形、五角形與三角形)或不同尺寸的 Ag 奈米粒子，均會對電漿子共振波長有所影響。隨著 Ag 奈米粒子尺寸的增加，電漿子共振波長會產生紅位移的現象，若將非球形(三角形和五角形)替代圓球形的 Ag 奈米粒子，電漿子共振波長亦會產生紅位移。若是比較 Ag 奈米粒子的尺寸與形狀對於電漿子共振之影響即可進一步歸納出結論：奈米粒子的形狀改變對於電漿子共振效應之影響會較尺寸改變幅度大，如 Fig.2-6[10]。

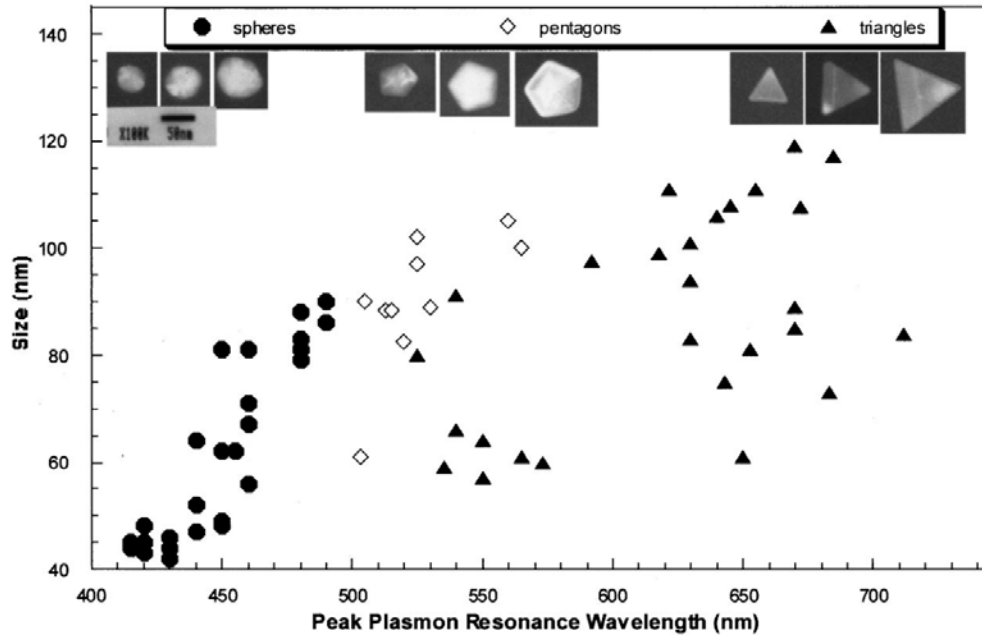


Fig. 2-6 Plot illustrating the relationship between the size (as determined from TEM image measurement) and the spectral peak wavelength for a diverse collection of individual silver nanoparticles. Representative high-resolution TEM images for three different size particles, for each geometrical shape, are also shown.

對於核殼型(core-shell)奈米粒子，形狀對於電漿子共振關係則是反應在核心半徑與殼層厚度之比例上，Halas 教授率先提出奈米殼(nanoshell)名詞，並利用固定核心  $\text{SiO}_2$  半徑(120nm)僅改變 Au 殼層厚度(5nm~20nm)，來了解核殼型奈米粒子之電漿子共振之形狀依存關係，隨著 Au 殼層厚度的增加，電漿子共振波長會出現藍位移現象，如 Fig. 2-7[11]。綜合貴重金屬奈米粒子電漿子共振吸收相關研究，可以歸結出各形狀金屬奈米粒子特性吸收波長分佈範圍，更進一步得到 Ag 與 Au 奈米粒子可見光波長內形貌相對於特性吸收波長分佈概況，如 Fig. 2-8[12,13]。

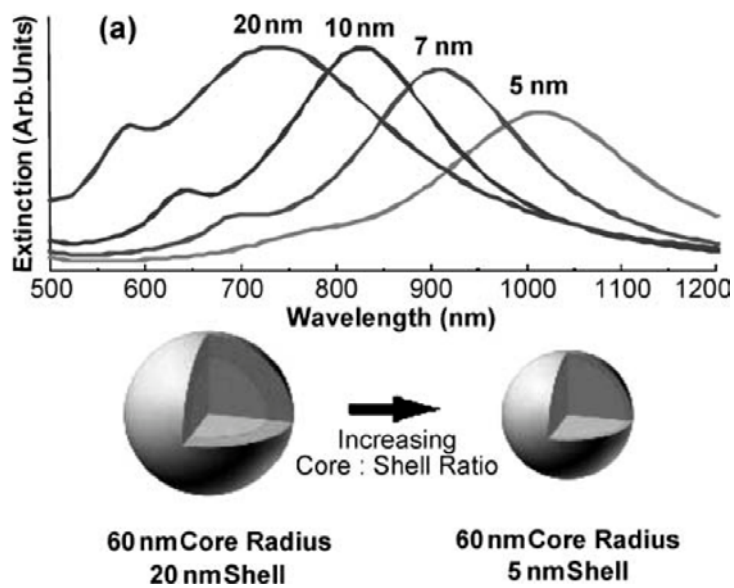


Fig. 2-7 Calculated plasmon resonance spectra for different shell thicknesses of gold on a silica core of 60-nm radius.

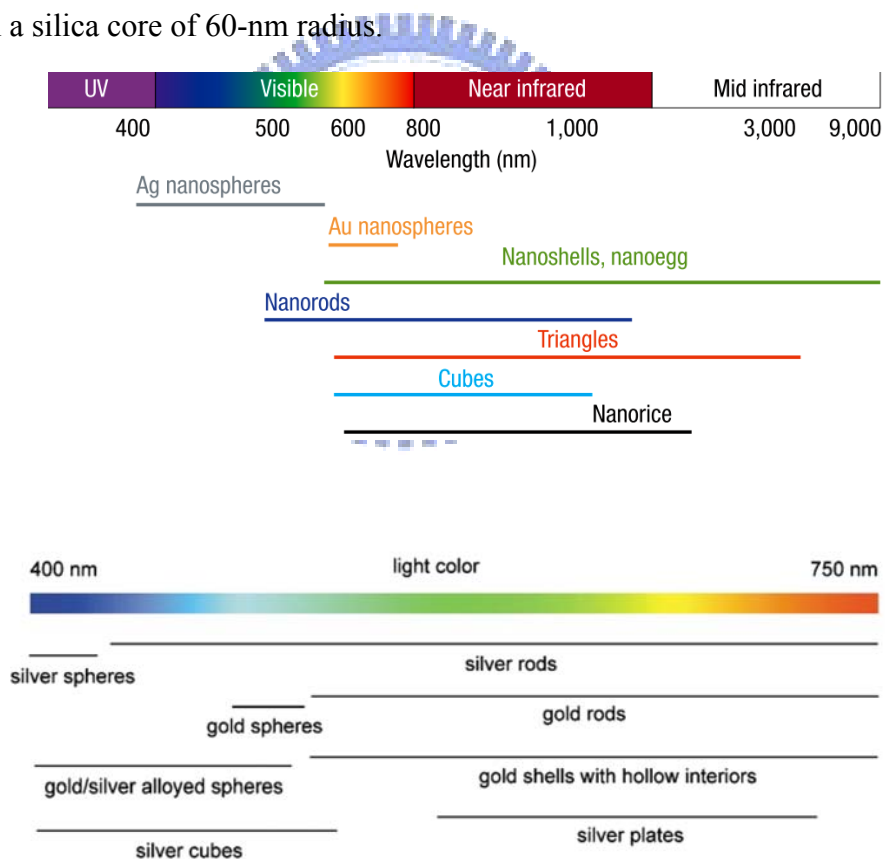


Fig. 2-8 (a) Nanoparticle resonances. a range of plasmon resonances for a variety of particle morphologies. (b) A list of silver and gold nanoparticles having various morphologies, compositions, and structures, together with their typical locations of SPR bands in the visible regime.

隨著奈米科技進步日新月異，製作及操縱金屬奈米粒子的尺寸及結構研究快速進展，研究人員可以利用化學合成法產生多種形貌的奈米粒子(三角形、線形，正方體…)[14-17]，並可將金屬奈米粒子進行排列組合，來塑造新穎獨特之光學性質。各種金屬奈米粒子的尺寸、形貌、結構之電漿子共振效應成為近年來相當重要的研究課題。

粒子叢集(Aggregation)時，當粒子間距達到分子級距時，產生之電磁耦合(Coupling)交互作用便顯得十分重要[18,19]。兩個奈米粒子受到激發產生電漿子共振時，因耦合交互作用而在粒子間的中點處，會產生較入射能量強許多倍的局域增強性電磁場[20]。有鑒於粒子間耦合作用產生之增強性電磁場具有較單顆原子強烈之趨勢，研究多顆奈米粒子週期性陣列所產生之電漿子效應成為下一個首要目標。

奈米粒子組成一維或二維週期性陣列組合時，會因集合性(Coherently)的電磁耦合交互作用(interaction)而產生局域增強性電磁場以及光電子侷限效應，使散射波長範圍縮小至十分狹窄的波段範圍，且排成陣列狀所產生的電漿子效應較僅存在單顆奈米粒子時強烈許多，Fig. 2-9[21]。不僅如此，組成陣列的粒子數目多寡亦會影響電漿子效應的強度大小，粒子數越多產生的增強性電磁場強度愈強且會直接反應在散射量的測量值，Fig. 2-10。

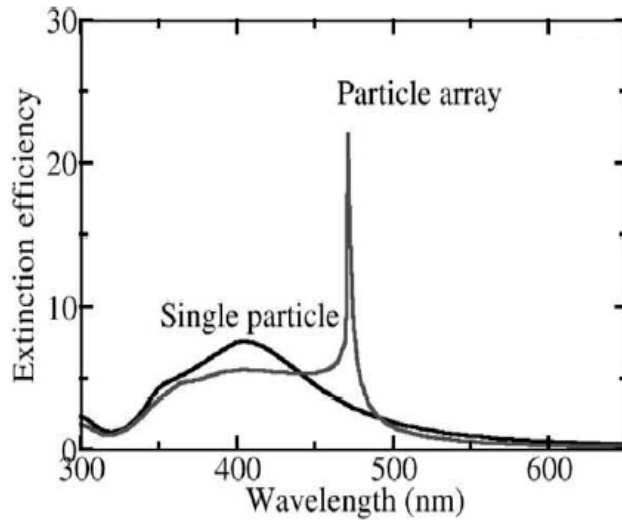


Fig. 2-9 Extinction spectra of a 50 nm (radius) single silver sphere and a one-dimensional array of  $400 \cdot 50$  nm spheres spaced by 470 nm, with polarization and wavevector both perpendicular to the array axis.

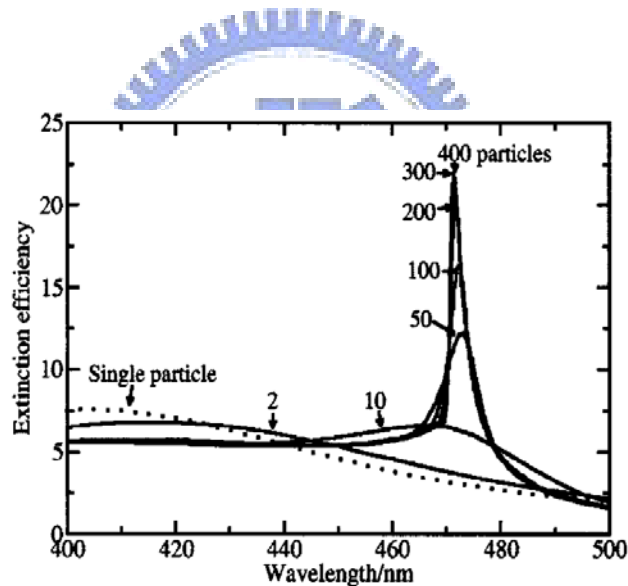


Fig. 2-10 Extinction spectra of one dimensional chain of 50 nm particles for a spacing of 470 nm with chain size varying from 10 to 400 particles.

對單粒子之電漿子效應而言只算是個體，考量之主要參數是粒子形狀、成分以及所處環境的介電性質。但對於多粒子排列組成的結構而言則是要考量整體環境，因此需要多考量一個重要參數，即電磁場的交互作用。基本上，交互作用主要分為兩種型態：近場(Near-field)耦合以及遠場(Far-field; dipolar)耦合效應[22]。

近場的耦合效應：主要是發生在粒子間距極小的情況，所產生的短程(大約只有距離粒子表面數十奈米)電磁近場效應[23,24]。遠場耦合效應：由遠小於光波長的奈米粒子組成的結構，會因為特徵偶極矩(dipolar)而產生光散射場，並產生遠場的交互作用。Su 和 Wei 於 Nano Letters 發表的期刊中利用 Au 奈米粒子對的耦合效應，了解到粒子對之電漿子共振波長的波峰會因為近場耦合效應而產生相對於單粒子之波峰紅位移的現象。且更進一步發現，若是粒子間的距離大於粒徑的 2.5 倍時，粒子間的近場耦合效應幾乎消失殆盡，Fig. 2-11[25]。因此，若是結構中奈米粒子的間距超出近場耦合極限時，奈米粒子僅能經由偶極場的交互作用(遠場耦合)產生集合性輻射。Lamprecht 的研究成果亦指出若是奈米粒子沒有週期性排列則不會出現近場及遠場耦合之效應，所以奈米粒子的幾何排列為耦合效應產生與否關鍵要素[26]。

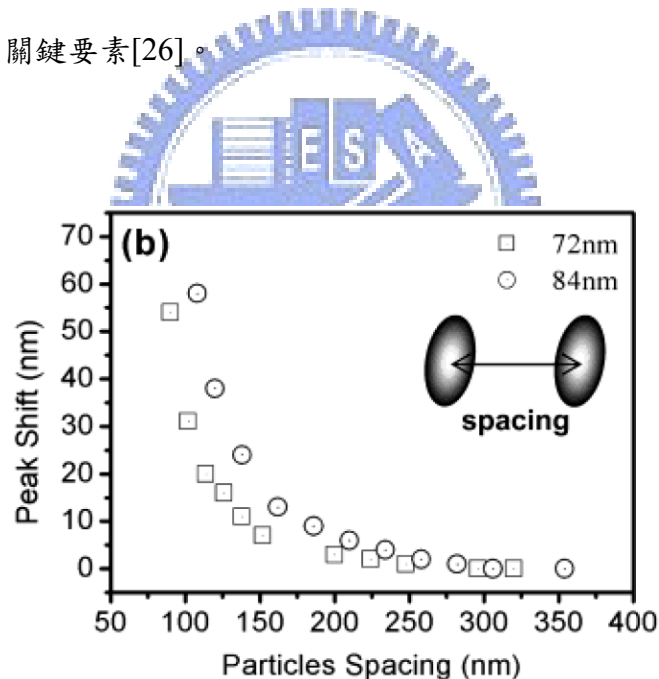


Fig. 2-11 Resonant-peak wavelength as a function of particle center-center spacing for particles with short-axis lengths of 72 and 84 nm.



### 2-1-3 薄膜的光學性質

尺寸極小的奈米粒子表現出來的光學性質，受到粒子內集合性共振的傳導電子與入射光的電磁場間的交互作用所支配。特別在 Au、Ag 以及 Cu 的奈米粒子可以輕易觀察到此特殊光學性質，因為此類金屬擁有自由傳導電子。入射光所產生的電場與奈米粒子內的自由電子交互作用後，使得奈米粒子產生了偶極現象。為了平衡此偶極，奈米粒子內亦產生一恢復力，更導致奈米粒子受到入射光激發後會存在一獨特的共振波長，Fig. 2-12。會影響此共振波長的因素有許多，其中最為重要因素為奈米粒子尺寸、形狀與其所處的週遭介電環境。舉例來說，對於非圓球形奈米粒子，例如棒狀，由於共振波長與入射光電場方向息息相關，所以棒狀奈米粒子可能出現兩個共振波長，分別是對應其縱向與橫向軸長[27]。除此之外，若是奈米粒子十分靠近彼此且其間距足夠微小時，奈米粒子間會有一交互作用現象產生，如此一來，先前假設奈米粒子是獨立存在的理論將不再適用。在此先簡明地探討關於稀薄散佈態奈米粒子的光學性質，再利用 Maxwell-Garnett 等效介電理論(MG effective medium theory) 更進一步探討關於高濃度系統(例如最密堆積的薄膜)光學性質表現。

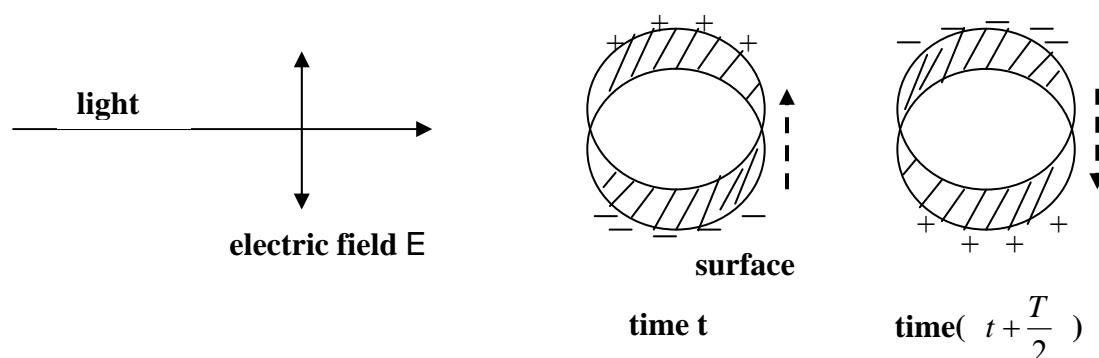


Fig. 2-12 Excitation of a dipolar surface Plasmon polariton by the electric field of an incident light wave of frequency  $\nu = 1/T$ . The restoring force was represented by dash line.

### 2-1-3-1 稀薄散佈態 ( Dilute Dispersions )

圓球形的奈米粒子(半徑為  $R$ )稀薄散佈的光學性質利用 Mie 理論(Mie theory)，即經由消光截面積表示式， $C_{ext}$ ，可以得到預測。對於包埋於介電常數為  $\epsilon_m$  環境中、頻率獨立且複介電函數  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$  的極微小粒子，其消光截面積可以被表示為

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon''}{(\epsilon' + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon''^2} \quad (2-4)$$

當入射光的電場在極微小的金屬粒子內產生一偶極，其粒子表面亦會出現極化電荷並相對於自由傳導電子形成一恢復力，使其作集合性振盪。結合公式 2-4 可以得到最終結論，原先金屬在塊材時會出現寬廣的波長吸收性質，但是當  $\epsilon' = -2\epsilon_m$  時則會轉變成單一的表面電漿帶，並且從公式 2-4 的分母可以了解，當  $\epsilon' = -2\epsilon_m$  時會以一特性吸收峰出現。

### 2-1-3-2 薄膜 ( Thin films )

當奈米粒子的體積分率相對提高時，上述公式將會因為粒子間交互作用，即鄰近粒子的振盪偶極會影響中心粒子的頻率，而不再適用。等效介電理論則會成為描述此交互作用存在下，系統光學性質之最簡單明瞭的方式。利用理論的延伸，計算出複合材料的有效介電常數後，藉由此計算值可以進一步地決定材料的吸收與反射係數。文獻中有許多等效介電理論的發表，例如 Maxwell-Garnett[28]、Bruggeman[29]...等，其中 Maxwell-Garnett 等效介電理論最適合用於描述偶極間的交互作用。經由將奈米粒子與其周圍介質間的極化取其平均，則其平均介電函數  $\epsilon_{av} = (n_{av} + ik_{av})^2$  將改以

$$\epsilon_{av} = \epsilon_m \frac{\epsilon(1+2\phi) + 2\epsilon_m(1-\phi)}{\epsilon(1-\phi) + \epsilon_m(2+\phi)} \quad (2-5)$$

為表示式，其中  $\phi$  為金屬奈米粒子的體積分率， $\epsilon_m$  為周圍介質的介電函數， $\epsilon$  為奈米粒子的複合介電函數。至於頻率  $\omega$  之電磁場穿透薄膜的穿透度  $T$  可以表示為

$$T_{film} = \frac{(1-R)^2 + 4R \sin^2 \psi}{R^2 \exp(-\alpha h) + \exp(\alpha h) - 2R \cos(\xi + 2\psi)} \quad (6)$$

$$R = \frac{(n_{av} - 1)^2 + k_{av}^2}{(n_{av} + 1)^2 + k_{av}^2} \quad (7)$$

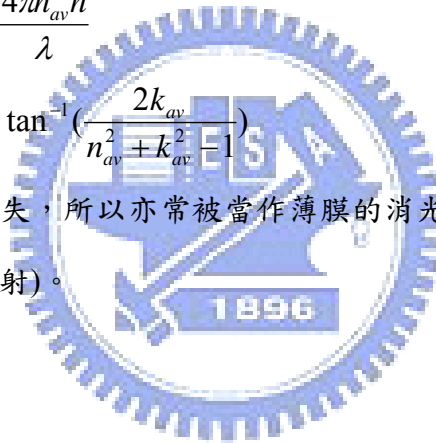
其中  $h$  為薄膜的厚度， $\alpha$  為吸收係數且可以經由  $\omega \text{Im}(\epsilon_{av})/cn_{av}$  計算得到， $R$  則是指垂直薄膜方向的反射度

而參數  $\xi$ 、 $\psi$  則分別定義為

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi = \frac{4\pi n_{av} h}{\lambda} \\ \psi = \tan^{-1} \left( \frac{2k_{av}}{n_{av}^2 + k_{av}^2 - 1} \right) \end{array} \right. \quad (8)$$

公式 7 需考慮到反射損失，所以亦常被當作薄膜的消光(Extinction)參數；

(定義：消光=吸收+散射)。



## 2-2 金屬奈米粒子的製備法

金屬奈米粒子之製備，主要可以分為兩種方式，其一為物理法，氣體蒸汽法、氣液固生長法、機械球磨法和雷射剝削法，都是利用物理的方式由塊材產生奈米粒子，是屬於由大到小(top-down)的合成方式，缺點是所製備之微粉粒徑較大且分佈較廣；其二為化學法，則是將金屬離子還原為金屬原子進而累積成長為奈米粒子，屬於由小到大(bottom-up)的合成方式，包括了傳統化學（單相或雙相系統），光化學，聲波化學，所得之粉體粒徑較小且分佈均勻。故一般在奈米粒子之製備上，主要是利用化學法加以合成；其中又以濕氏化學法(Wetting Chemistry)最為常見。濕式化學法，在溶液態中進行氧化還原反應製備出奈米粒子，並加入適量之保護劑以避免粒子團聚，確保生成粒子之尺寸與分佈。此外，以還原電子方式為依據，可以將濕式化學法細分為氧化還原法、多元醇法、放射化學法、光化學法、聲(微)波化學法...等。

### 2-2-1 直接化學還原法

直接化學還原法之溶劑為去離子水，因其未具有還原的能力，所以必須添加適當的還原劑，如  $\text{NaBH}_4$ 、甲醛(HCHO)、聯胺( $\text{N}_2\text{H}_4$ )、...等。此外，利用直接化學還原法，通常還會加入穩定還原反應產物的穩定劑，使還原反應速率的降低且合成之奈米粒子較不易發生團聚現象。常使用的穩定劑為 PVP，KI，檸檬酸鈉(Citrate)...等。1951年 Turkevich 利用直接化學還原法並以檸檬酸鈉為穩定劑，合成 Au 奈米粒子，此法至今仍然是普遍地被使用，而其生成的 Au 奈米粒子尺寸分布於 7~26nm [30]。

## 2-2-2 多元醇法

使用醇類(乙醇、甲醇、二丙醇、乙二醇、乙二醇乙醚)可以同時作為溶劑與還原劑，將前驅物還原後，醇類自身會氧化為乙醛(-CHO)或酮類。多元醇法，通常以迴流加熱為輔助，因為大部分醇類之標準還原電位較其他還原劑小，所以需要加熱促進反應的進行。

利用多元醇法製備高分子安定奈米粒子(Polymer-stabilized)有兩個步驟：還原金屬離子和高分子/金屬奈米粒子間的契合性。高分子控制了溶液中金屬原子的團聚過程。實際上，還原反應可發生在金屬和高分子產生交互作用之前或之後。如果還原發生在交互作用之前，金屬奈米粒子的結構只與還原過程有關。反之，若還原發生在交互作用之後，則高分子與金屬離子間的作用力將會影響生成之金屬奈米粒子的尺寸和結構，Fig. 2-13。如果高分子—金屬交互作用發生在還原之前，金屬離子和保護劑高分子將形成錯合物(polymer-metal ion complex)，接下來的還原反應也在相同的交互作用下進行(polymer-metal atom complex)，反應較溫和。反之，若還原反應發生在交互作用之前，錯合物不會形成，而金屬奈米粒子的成長將不受保護劑高分子的影響。

1979年 Hirai 利用多元醇法以不同醇類為溶劑並還原粒子[31]。在相近的迴流溫度下，得到不同醇類之反應速率為 ethanol > 1-propanol > methanol > 2-propanol；而 terta-butyl alcohol 和 2-aminoethainnol 則無法還原粒子。此外，將合成的微粒，利用氫氣吸附作為觸媒活性的判斷，了解到 2-methoxyethane 所合成的微粒具有最佳活性，乙二醇則效果最差；換句話乙二醇合成之奈米粒子將最具穩定性[32]。多元醇法的優點：(1)製程簡單且可重複；(2)金屬粒子尺寸小且尺寸範圍窄；(3)可以藉由改變醇的種類、還原溫度、高分子的分子量或種類以及金屬離子的濃度，得到所需奈米粒子的尺寸；(4)膠體懸浮液中的金屬奈米粒子具有很高的觸媒活性；(5)含金屬奈米粒子的膠體懸浮液很穩定，長時間不會有析出物的產生。

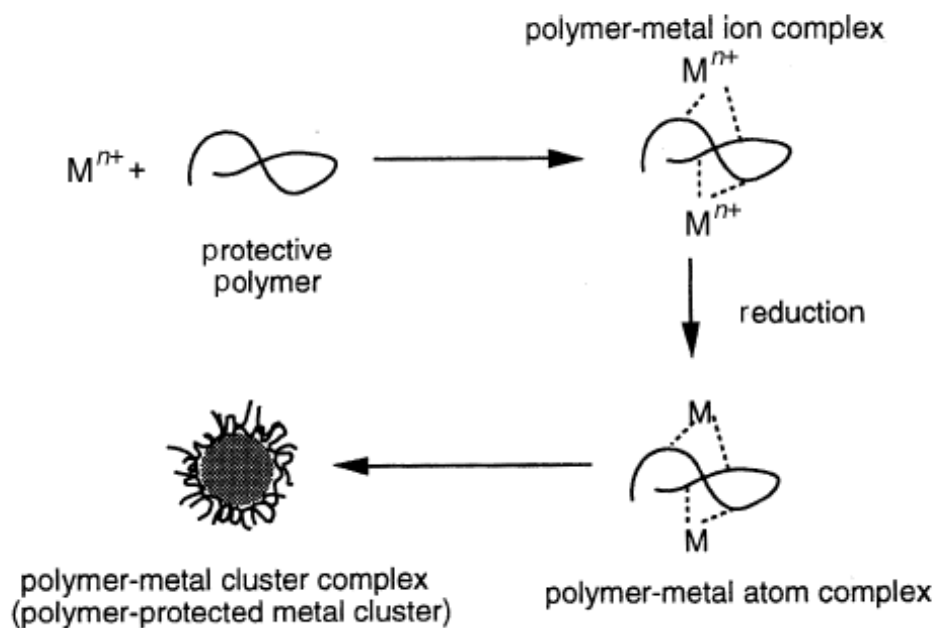


Fig. 2-13 Schematic of the reduction process of metal salts in the presence of stabilizing polymer.

### 2-2-3 放射化學法、光化學法以及聲(微)波化學法

利用高能量的光源，如  $^{60}\text{Co}$  的  $\gamma$  射線，引發出強還原性之水合電子  $e_{\text{aq}}^-$ 、 $\text{H}^\cdot$  或其他類型的自由基，將原本溶液中的金屬離子還原成金屬原子並且進一步團簇(Cluster)為奈米粒子。為了防止過度的團簇以至於沉澱，通常會加入保護劑。而光化學法和聲波化學法之製備原理與放射化學法相同，差別在於後者使用高能放射線而前者使用紫外線與超音波(微波)來還原電子。Yuji Wada 團隊在 2004 年利用微波化學法在醇類溶劑(1-hexanol, 1-pentanol..)中還原 Ag 奈米粒子，並選擇長鏈態 Ag 化合物為前驅鹽類 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOAg}$ : ( $n=6(\text{C}_8\text{-Ag})$ ,  $n=8(\text{C}_{10}\text{-Ag})$ ,  $n=10(\text{C}_{12}\text{-Ag})$ ), 使 Ag 奈米粒子避免團聚現象[33]。並利用同樣原理，在 2007 年成功合成 Cu 奈米粒子[34]與 Ag@Cu 核殼奈米粒子[35]。文獻中利用放射化學法還原的金屬種類眾多，例如鈾、Cu、鎳、鋅、Au...等[36,37]。另外光化學法與聲波化學法在文獻中亦常被選擇為奈米粒子的製備法[38-41]。

#### 2-2-4 微胞法與反微胞法

以油相(疏水相)、水相(親水相)與界面活性劑為一系統，界面活性劑達有作用的量時，始形成奈米尺寸的微胞或反微胞，以此為還原合成金屬奈米粒子的空間，若想進一步改善微胞尺寸，可藉由界面活性劑與油相的比例(w)來調控。界面活性劑，通常為長鏈結構，一端為親水性另一端則為疏水性，溶液中界面活性劑在奈米粒子表面規則排列，形成微胞狀或柱狀，常用的界面活性劑有 Na(AOT)、SDS ... 等。若是溶劑呈現極性，加入界面活性劑形成的微小空間被稱為「微胞」，Fig. 2-14[42]；反之，若溶劑呈現非極性，則稱之為「反微胞」，Fig. 2-15[43]。Sunqing Qiu [44]及 C. Y. Wang [45]等，皆在 1999 年分別用微胞法合成 Cu 奈米粒子以及 CuO 包覆 Cu 之核殼型奈米粒子，此後 Min-Joo Kim [46]等人也在 2003 年利用微胞法，以氯仿為油相，乙醇為水相，合成 Au/Ag 核殼與 Au/Cu 核殼奈米粒子。



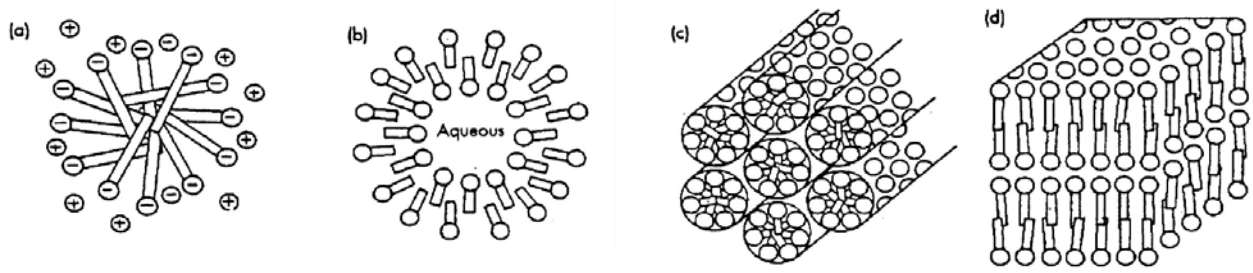


Fig. 2-14 Schematic of microemulsions

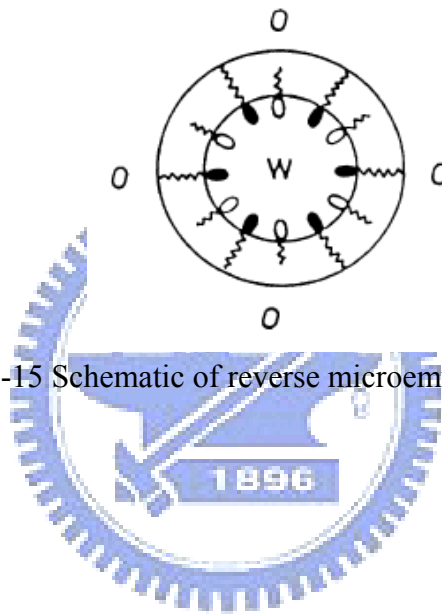


Fig. 2-15 Schematic of reverse microemulsions.



## 2-3 奈米粒子之自組裝排列

若是利用物理方法排列奈米粒子，需事先利用微影或是奈米微刻等方式在基板上做好奈米粒子欲填補的位置，再將基板浸泡(dipping)至奈米粒子膠體溶液中或是利用塗佈旋轉(Spin-coated)的方式達到排列目的。但是此法不僅昂貴也無法有效地大面積排列奈米粒子，化學法相較之下可以自組裝排列奈米粒子，不需要在基板上預設位子即可大範圍排列奈米粒子。

### 2-3-1 單分子膜層技術

金屬奈米粒子的化學合成技術日漸成熟，粒子的形狀及尺寸控制不再是空談，如何有效排列奈米粒子之議題愈來愈受重視，於是單分子膜層技術(SAMs)在 1983 年由 Nuzzo 和 Allara 提出，利用二硫化物(disulfides)或是烷烴硫醇化合物(alkanethiols)接在 Au 奈米粒子之表面形成保護作用，只要等候 1-24 小時稀薄溶液，即可自組裝形成單層且具週期性的二維結構[47,48]。

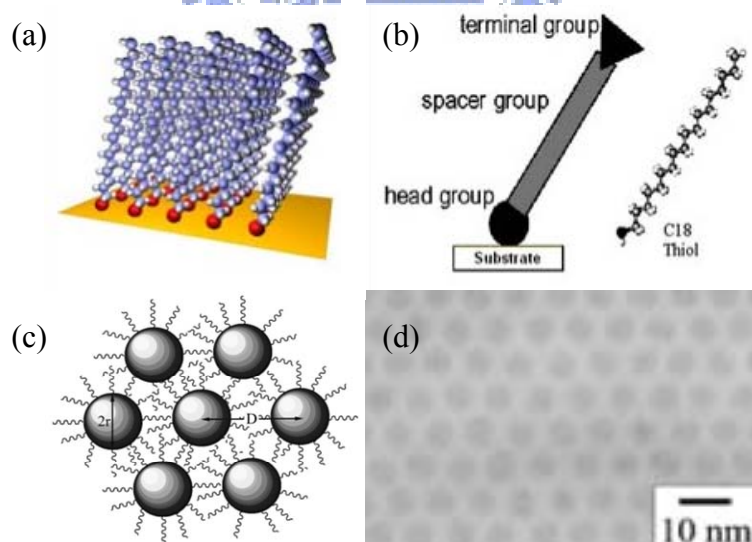


Fig. 2-16 (a,b) Representation of SAM structure. (c) Schematic illustration of the surface-passivated nanoparticles. (d) TEM images of a self-assembled monolayer of silver nanocrystals.

日本 Y. Masuda 教授在 2005 年於 *Advanced Material* 期刊發表之論文中，其研發的自組裝創新技術採著自組裝單分子膜層技術(SAMs)為基石，延伸發展出使奈米粒子呈現球形貌之自組裝技術[49]。不僅如此，當奈米粒子形成球體後，其研究更進一步設想，使已形成之球體與球體間組合成有序的二維陣列結構。可惜此自組裝生成之球體的尺寸分布範圍甚廣，均勻性不佳的課題尚待改進。

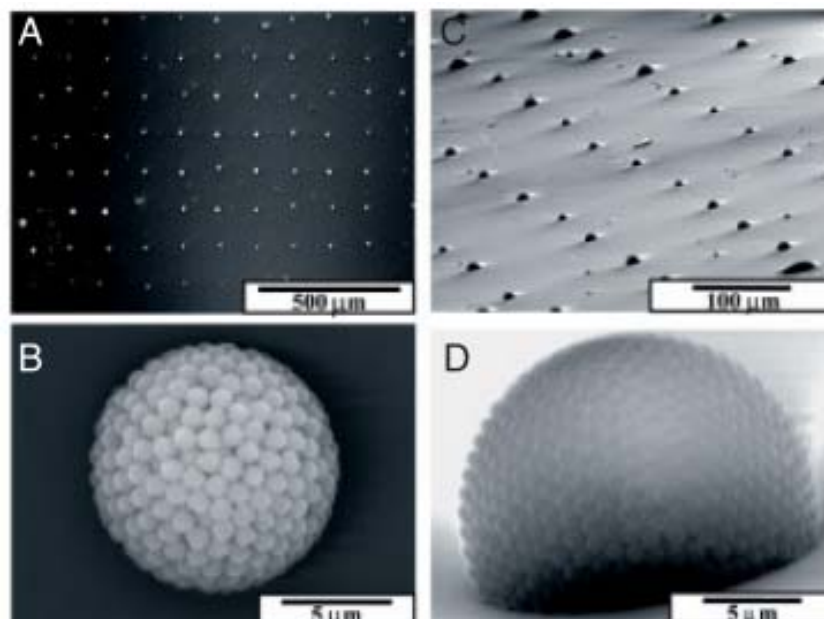


Fig. 2-17 SEM micrographs of a micropattern of spherical-particles assemblies. (A) Micropattern of spherical-particles assemblies. (B) Magnified area of (A). (C) Tilted micropattern of spherical-particles assemblies. (D) Magnified area of (C).

### 2-3-2 靜電自組裝法

清華大學的果尚志教授則是以影印機及印章的靜電原理概念為發想，在2006年提出了靜電自組裝法(Microcontact Electrochemical Conversion; MEC)，即預先制作靜電吸附膠體奈米粒子的位置，再填入奈米粒子[50]。但為了克服膠體粒子靜電力微弱之缺點，利用掃描式靜電力顯微鏡為特殊絕緣的儲電材料注入電荷，電荷不但不會傳導出去且保存力佳。若打算以大範圍、快速度的方式進行，可以改用另外一種製作方法：先在材料表面上形成一層自組裝分子膜，由於分子膜的電荷電性與膠體粒子的相反所以能吸附膠體粒子，完成分子膜後再運用局部電場將不需要的分子膜部份移除。製備範圍 200~300 nm，粒子尺度則可小至 10 nm。

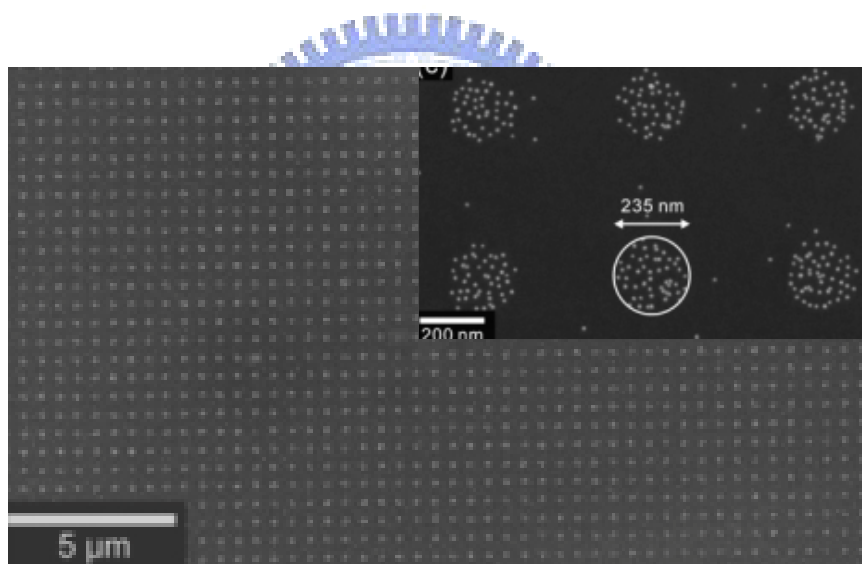


Fig. 2-18 SEM images of site-controlled adsorption of Au nanoparticle arrays. The Si substrate is preassembled with an APTMS monolayer before the MEC process. The average density of nanoparticles on the selectively adsorbed areas is  $1080 \pm 90$  nanoparticles per  $\mu\text{m}^2$  area. Also, ~99% of Au nanoparticles are selectively adsorbed on the MEC-defined adsorption sites.

### 2-3-3 塊式高分子自組裝

雙塊式高分子自組裝技術(Diblock Copolymers)利用微胞(micelles)原理，使奈米粒子被親水性高分子端包覆住後，由於親水性高分子的一端與性質相反的疏水性高分子相接，利用對於疏水性高分子是溶解性佳但相對於親水性高分子而言卻是不易溶解的溶劑，如 Fig. 2-19[51-54]。利用奈米粒子與塊式高分子存在之分子間作用引力(結晶形成與破壞、形成氫鍵之強弱)，將會影響塊式高分子交互作用參數(interaction parameter)，進而影響奈米複材最後之結構與特性。

隨著不同目的可以選用不同接枝種類的雙塊式高分子，例如 poly(styrene-*b*-2-vinylpyridine)、Poly(styrene-*b*- methyl methacrylate)···，雙塊式高分子自組裝奈米粒子的技術活用性高，為近幾年自組裝研究開啟了一個新世代。

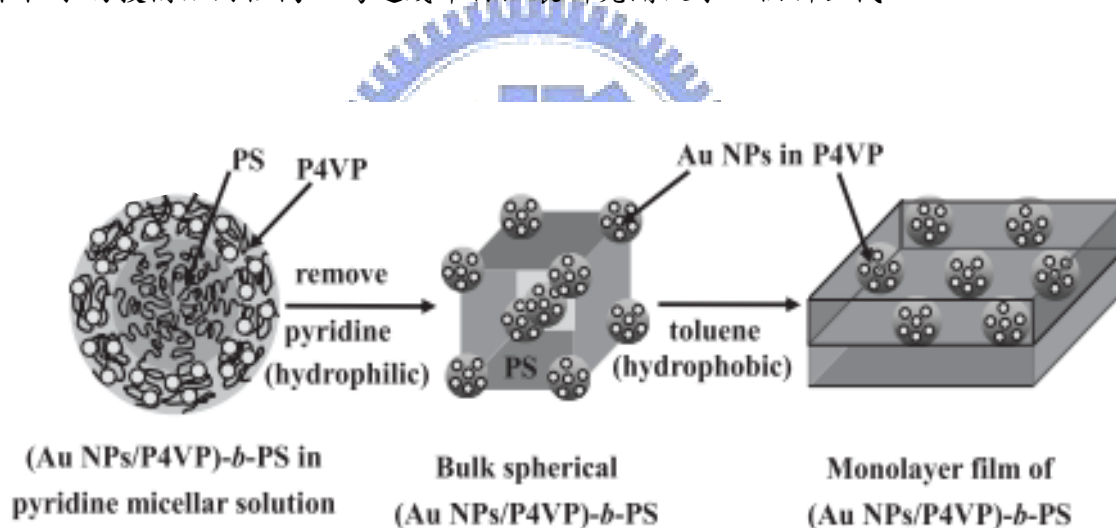


Fig. 2-19 Fabrication of a self assembled(Au NPs/P4VP)-*b*-PS thin film through the selective incorporation of dispersed presynthesized Au NPs into P4VP domains.

### 第三章、實驗方法與步驟

#### 3-1 實驗設備

儀器名稱	廠牌及型號
加熱器	CORNING , PC-420D
高速離心機	HITACHI , CF15RXII
超音波共振機	DELTA , DC200H
真空烘箱	
X 光繞射儀	SIEMENS , D5000
紫外光-可見光光譜儀	THERMO SCIENTIFIC , Evolution 300
場發射高分辨穿透式電子顯微鏡	JEOL , JEM-2100F
熱場發射掃描式電子顯微鏡	JEOL , JSM-6500F
冷場發射掃描式電子顯微鏡	JEOL , JSM-6700F
能譜分析儀(TEM/EDS)	Oxford Instruments
掃描探針顯微鏡	Digital Instrument , Dimension 3100
X 射線光電子能譜儀 (XPS)	
旋轉塗佈機	

### 3-2 實驗藥品

1. 乙二醇 (Ethylene Glycol, EG) :  $C_2H_4(OH)_2$  , 99+% , ACROS 。
2. 聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone, PVP) :  $(C_6H_9NO)_n$   
( I ) Average M.W. : 58,000 , ACROS 。  
( II ) Average M.W. : 10,000 , SIGMA-ALDRICH 。
3. 乙醯丙酮 Cu (Copper(II) Acetylacetonate) :  $Cu(C_5H_7O_2)_2$  , 99% , ACROS 。
4. 硝酸銀 (Silver Nitrate) :  $AgNO_3$  , 99% , MALLINCKRODT CHEMICALS 。
5. 四氯 Au 酸 (Hydrogen Tetrachloroaurate(III), hydrate) :  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  , 50+% , ACROS 。
6. 硫酸 Cu (Copper(II) sulfate pentahydrate) :  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  , 99+% , ACROS 。
7. 酢酸 Cu(II)水合物 (Copper(II) Acetate Monohydrate) :  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  , 98% , SHOWA 。
8. 檸檬酸鈉 (Sodium Citrate, Dihydrate) :  $HOC(COONa)(CH_2COONa)_2 \cdot 2H_2O$  , 99.8% , J.T.BAKER 。
9. 硼氫化鈉 (Sodium Borohydride) :  $NaBH_4$  , 98+% , ACROS 。
10. 矽油 (Silicone Oil) : 友和貿易有限公司 。
11. 硫酸 (Sulfuric Acid) :  $H_2SO_4$  , 0.5mole/L , SIGMA-ALDRICH 。
12. 雙氧水 (Hydrogen Peroxide solution) :  $H_2O_2$  , 30% , SIGMA-ALDRICH 。
13. 丙 Cu (Acetone) :  $CH_3COCH_3$  , 99% , 友和貿易有限公司 。
14. 鹽酸 (Hydrochloric Acid) :  $HCl$  , 35~37% , SHOWA 。
15. 甲苯 (Toluene) :  $C_6H_5CH_3$  , 99.8% , TEDIA 。
16. 乙醇 (Ethyl Alcohol) :  $C_2H_5OH$  , 95% , 友和貿易有限公司 。
17. 玻璃 (Glass) :  $SiO_2$  ,

### 3-3 實驗方法

利用化學合成法製備奈米粒子的方式繁多，直接化學還原法、多元醇法、微胞法、逆微胞法、熱裂解法...等，本實驗以多元醇法合成奈米粒子，乙二醇(EG)因帶有還原作用所以不僅是溶劑也同時是還原劑，此外，為了防止生成的奈米粒子團聚，加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)擔任保護劑。將金屬前驅物與保護劑 PVP 充分溶解於乙二醇，並利用矽油將溶液迴流(可以避免溶劑因蒸發而減少，使溶液的濃度可以保持在一定範圍)加熱至反應溫度，即可還原金屬奈米粒子。

Table 3-1 The chemicals used for preparing Cu, Ag, Au, Au/Ag and Au/Cu core-shell nanoparticles.

單元金屬	Ag	Au	Cu
前驅物	AgNO <sub>3</sub>	HAuCl <sub>4</sub>	Cu(acac) <sub>2</sub>
保護劑	PVP	PVP	PVP
還原劑及 溶劑	Ethylene Glycol	Ethylene Glycol	Ethylene Glycol
雙元金屬	Au/Ag		Au/Cu
前驅物	AgNO <sub>3</sub>	HAuCl <sub>4</sub>	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O
保護劑	PVP		PVP
還原劑	Ethylene		NaBH <sub>4</sub>
溶劑	Glycol		Ethylene Glycol

### 3-3-1 Ag 奈米粒子之製備法

- (1) 配製 75ml 的 3.92mM  $\text{AgNO}_3$  溶液：量秤適量的  $\text{AgNO}_3$  加入乙二醇。
- (2) 將 PVP 加入步驟 1 所配製之溶液：1.5 g 的  $\text{PVP}_{10000}$  加進去  $\text{AgNO}_3$  溶液中(建議利用超音波共振幫助 PVP 均勻溶解)。
- (3) 對上述所配成之溶液進行加熱：以每分鐘  $1^\circ\text{C}$  的升溫速度加熱溶液。
- (4) 當溶液溫度到達反應溫度  $120^\circ\text{C}$ ，迴流一小時。
- (5) 超音波共振約五分鐘。

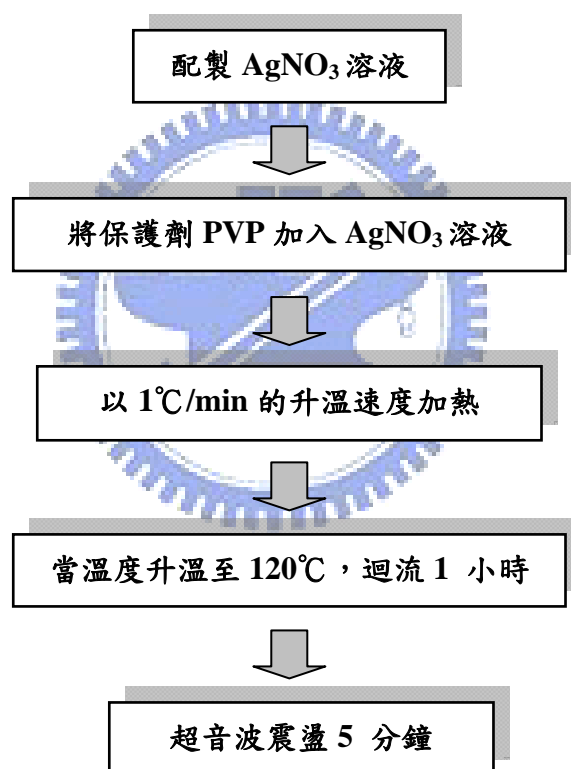


Fig. 3-1 Process of synthesizing pure Ag nanoparticles by polyol process.



### 3-3-2 Au 奈米粒子之製備法

#### A. 多元醇法

- (1) 配製 5 ml 的  $\text{HAuCl}_4$  溶液：將 0.25mmole 的  $\text{HAuCl}_4$  溶於乙二醇。
- (2) 配製 70 ml 的 PVP 溶液：取 5~7g  $\text{PVP}_{10000}$  溶於乙二醇(建議利用超音波共振幫助 PVP 溶解)。
- (3) 對 PVP 溶液加熱至  $120^\circ\text{C}$ ：對步驟二之 PVP 溶液以每分鐘  $3^\circ\text{C}$  的升溫速度加熱至  $120^\circ\text{C}$ 。
- (4) 將  $\text{HAuCl}_4$  溶液加入  $120^\circ\text{C}$  的 PVP 溶液：將  $\text{HAuCl}_4$  以每分鐘 1ml 之速度加入劇烈攪拌的熱 PVP 溶液。
- (5) 將上述溶液在  $120^\circ\text{C}$  迴流一小時。
- (6) 超音波共振約五分鐘。

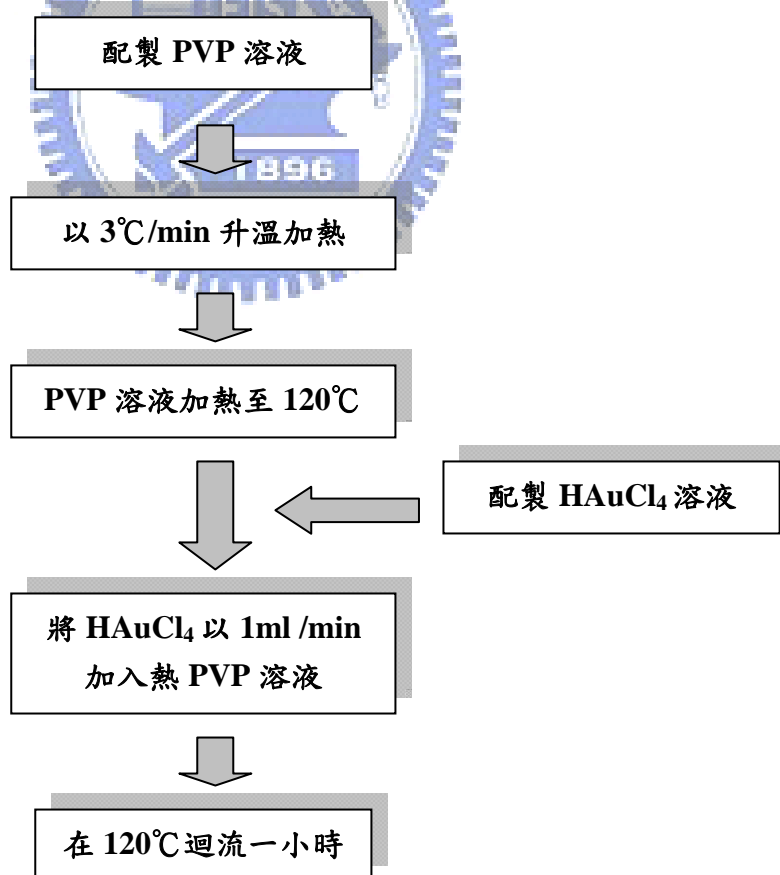


Fig. 3-2 Process of synthesizing pure Au nanoparticles by polyol process.

## B. 檸檬酸還原法

- (1) 配製  $\text{HAuCl}_4$  水溶液：取 0.025mmole 的  $\text{HAuCl}_4$  溶入離子水。
- (2) 配製 5 ml 濃度為 1% 的檸檬酸鈉溶液。
- (3) 對步驟一的  $\text{HAuCl}_4$  水溶液緩慢地加熱至  $80^\circ\text{C}$ 。
- (4) 將 1% 的檸檬酸鈉溶液全數加入  $80^\circ\text{C}$  之  $\text{HAuCl}_4$  水溶液。
- (5) 在  $80^\circ\text{C}$  持溫一小時。

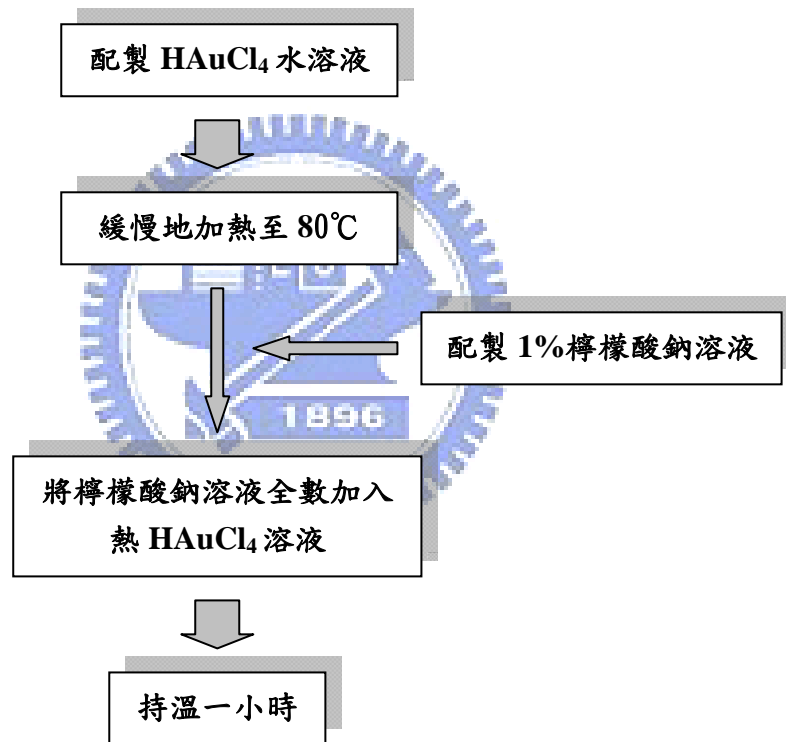


Fig. 3-3 Process of synthesizing pure Au nanoparticles by sodium citrate.

### 3-3-3 Cu 奈米粒子之製備法

- (1) 配製 32ml 的  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  溶液：取 0.156 mmole 的  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  溶入乙二醇。
- (2) 將 PVP 加入步驟 1 所配製之溶液：116mg 的  $\text{PVP}_{58000}$  加進去  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  溶液中。
- (3) 對溶液加熱至  $140^\circ\text{C}$ ，持溫 5 分鐘：因  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  在室溫下對乙二醇的溶解度很低，所以將溶液加熱至  $140^\circ\text{C}$ ，幫助  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  及  $\text{PVP}_{58000}$  充分溶解混合。
- (4) 將溶液加熱至  $198^\circ\text{C}$ ，迴流 20 分鐘：再次對溶液加熱，從  $140^\circ\text{C}$  升溫至  $198^\circ\text{C}$  (即乙二醇沸點) 後，迴流 20 分鐘。
- (5) 超音波共振 1 分鐘。

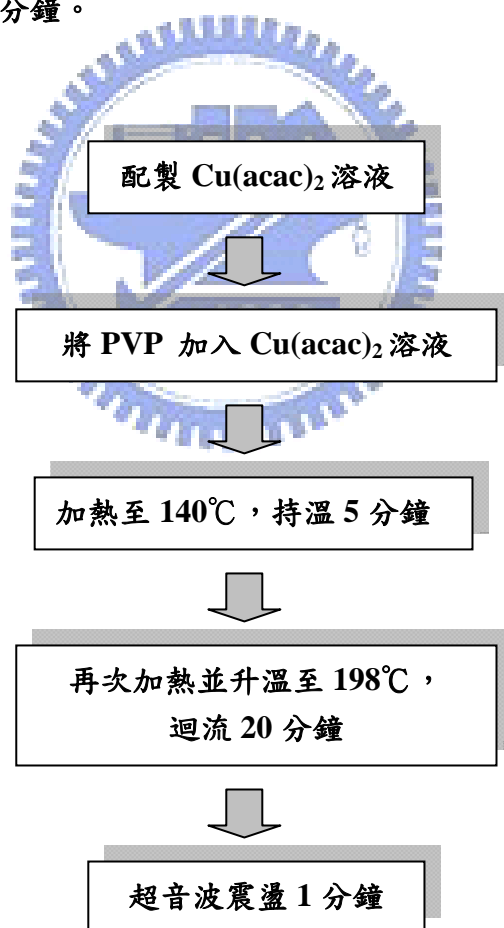


Fig. 3-4 Process of synthesizing pure Cu nanoparticles by polyol process.

### 3-3-4 Au/Ag 核殼奈米粒子之製備法

- (1) 配製  $\text{AgNO}_3$  溶液。
- (2) 配製  $\text{HAuCl}_4$  溶液。
- (3) 配製 PVP 溶液：取 4~6 g 的  $\text{PVP}_{10000}$  溶於乙二醇溶劑中。
- (4) 將步驟三調配之 PVP 溶液緩慢加熱至  $120^\circ\text{C}$ 。
- (5) 同時將  $\text{AgNO}_3$  及  $\text{HAuCl}_4$  溶液加入熱 PVP 溶液。
- (6) 在  $120^\circ\text{C}$  持溫 2 小時即可，合成 Au/Ag 奈米粒子。

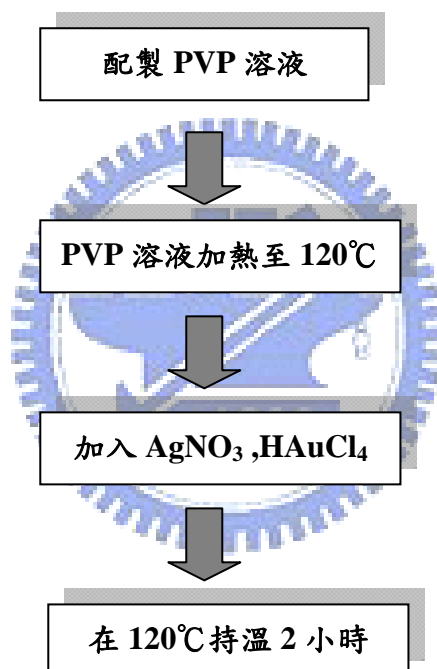


Fig. 3-5 Process of synthesizing Au/Ag core-shell nanoparticles by polyol process.

### 3-3-5 Au/Cu 核殼奈米粒子之製備法

- (1) 配製  $\text{HAuCl}_4$  溶液。
- (2) 配製  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液。
- (3) 將  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{HAuCl}_4$  溶液依所需比例混合並溶入  $\text{PVP}_{10000}$ 。
- (4) 緩慢地加熱至  $50^\circ\text{C}$ 。
- (5) 在  $\text{N}_2$  的氣氛下迴流加熱一小時：溶液保持在  $50^\circ\text{C}$ 。
- (6) 將溶液降溫至室溫再加入  $\text{NaBH}_4$ ：將  $0.022\text{M}$  的  $\text{NaBH}_4$  加入溶液幫助 Au/Cu 奈米粒子合成。

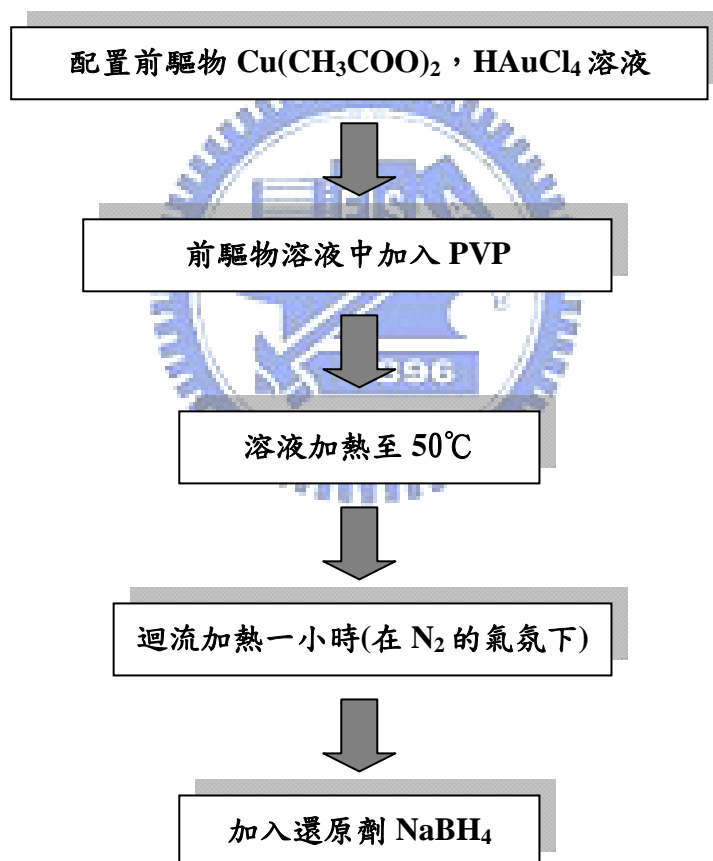


Fig. 3-6 Process of synthesizing Au/Cu core-shell nanoparticles by  $\text{NaBH}_4$ -assisted polyol process.

### 3-4 奈米粒子直接散佈流程

- (1) 奈米粒子洗淨步驟：將奈米粒子之膠體溶液加入五倍體積的丙酮中，接著使用高速離心機，使奈米粒子與溶液分離，其中轉速設定為 10,000 r.p.m.，離心時間為 20 分鐘。將離心後上層澄清溶液抽離，並使杯壁的奈米粒子重新散佈回去離子水中。此清洗步驟重複 3~6 次。
- (2) 最後將奈米粒子重新散佈回乙二醇中。
- (3) 對基板作清潔處理步驟，並保存於去離子水中。
- (4) 將已經洗淨的奈米粒子取適當的量散佈至基板。

### 3-5 塊式高分子自組裝流程

- (1) 奈米粒子洗淨步驟：將奈米粒子之膠體溶液加入五倍體積的丙酮中，接著使用高速離心機，使奈米粒子與溶液分離，其中轉速設定為 10,000 r.p.m.，離心時間為 20 分鐘。將離心後上層澄清溶液抽離，並使杯壁的奈米粒子重新散佈回去離子水中。此清洗步驟重複 3~6 次。
- (2) 調配 3~5 wt% 的 PS-b-P2VP 溶液。
- (3) 將洗淨的奈米粒子在室溫下乾燥後配成 1wt% 的奈米粒子膠體溶液。
- (4) 將 1wt% 奈米粒子與 PS-P2VP 溶液充分攪拌。
- (5) 利用旋轉塗佈的方式將含有奈米粒子的 PS-P2VP 溶液散佈至基板上。
- (6) 試片首先放置於真空爐內，緩慢地乾燥一整夜後，再升溫至 140~200°C，對試片做長時間的退火熱處理。

## 3-6 奈米粒子的鑑定與分析

### 3-6-1 紫外光-可見光吸收光譜(UV-vis absorption spectra)

- (1) 進行參數設定： Photometric Mode選擇Absorbance，Band Width 選 2.0nm， Scanning Speed設為240 nm/min，掃描起點波長為200 nm，掃描終點波長為900 nm，Data Pitch為0.5 nm。
- (2) 將兩個注滿溶劑的石英比色槽(cell)分別放置於參考槽與樣本槽兩個槽內，測量 baseline。
- (3) 將樣本槽換上欲測樣品，開始樣品的測量。

### 3-6-2 X 光繞射分析(XRD)

- (1) 奈米粒子洗淨步驟：將奈米粒子之膠體溶液加入五倍體積的丙酮中，接著使用高速離心機，使奈米粒子與溶液分離，其中轉速設定為 10,000 r.p.m.，離心時間為 20 分鐘。將離心後上層澄清溶液抽離，並使杯壁的奈米粒子重新散佈回去離子水中。此清洗步驟重複 3~6 次。
- (2) 試片製作方法：將清洗過的奈米粒子膠體溶液滴在矽基板上，使其乾燥，重覆此乾燥步驟直到全部溶液使用完畢。
- (3) 掃描模式為 Detector Scan，操作電壓為 40 kV，電流為 40 mA，掃描方式為 step mode，掃描速度為 0.02°/sec，掃描範圍為 30° 至 90°。

### 3-6-3 場發射穿透式電子顯微鏡(Field Emission Transmission Electron Microscope, FETEM)

- (1) 奈米粒子洗淨步驟。
- (2) 試片製作方法：將 200 mesh 之鍍碳 Cu 網浸入清洗過重新散佈的奈米粒子之溶液中約一分鐘。
- (3) 將浸泡過之鍍碳 Cu 網取出，並置於室溫下待其自然乾燥。
- (4) 放入穿透式電子顯微鏡內拍照。

### 3-6-4 X 射線光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

- (1) 奈米粒子洗淨步驟。
- (2) 試片製作。
- (3) 將覆有奈米粒子之矽基板切成  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 。
- (4) 將試片事先利用鍍 Au 機，條件設定 10mA、10 秒。
- (5) 放入儀器中待測，掃描倍率 750X。
- (6) 搭配軟體 Xpspeak 41 增加數據分析的可靠性。

### 3-7 奈米粒子散佈於基板之表面形貌觀察

#### 3-7-1 原子力顯微鏡 ( Atomic Force Microscope, AFM )

- (1) 光學校正步驟。
- (2) 探針的共振頻率落在 250-350kHz 之間。
- (3) 將試片放置在抽氣的位置固定，以防敲打式 AFM 在量測時會因試片震動而影響解析度。
- (4) 設定掃描參數：模式設定以 Height 與 Phase 為主，Integral gain 為 1，Proportional gain 為 2，掃描範圍為  $2\ \mu\text{m}$ ，掃描速率設定為 1.56 Hz，解析度是 256 或 512，Data scale 為 20nm、50 deg.，Line direct 設定為 trace。

#### 3-7-2 場發射掃描式電子顯微鏡 ( Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM )

- (1) 奈米粒子洗淨步驟。
- (2) 試片製作方法。
- (3) 將覆有奈米粒子之矽基板切成  $0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ 。
- (4) 將試片事先鍍 Au，條件設定 20mA、90 秒。
- (5) 放入儀器中待測，掃描倍率通常為 10,000X ~ 400,000X 不等。



## 第四章、奈米粒子溶液之結構光學特性分析

### 4-1 利用不同化學法合成 Au 奈米粒子之探討

#### 4-1-1 檸檬酸鈉還原法

早在 1951 年 Turkevich 就利用檸檬酸鈉成功還原 Au 奈米粒子[55]，此後關於化學還原 Au 奈米粒子均以此為基石而發展，所以本論文於實驗開始亦以其實驗為參考，在  $\text{HAuCl}_4$  溶於去離子水後(此時呈現透明淡黃色)，緩慢地加熱至沸騰始加入檸檬酸鈉還原 Au 奈米粒子。在檸檬酸鈉加入的瞬間，溶液會立即由透明淡黃色轉變為透明粉紅色，並且溶液顏色迅速地加深至酒紅色，即 Au 奈米粒子還原完成。

利用 UV-vis 吸收光譜對 Au 奈米粒子還原反應做 in-situ 分析，Fig. 4-1， $\text{HAuCl}_4$  溶液加熱至沸騰後即加入檸檬酸鈉，開始每兩分鐘就做一次吸收光譜分析，總共取 30 個循環即反應時間約 60 分鐘(圖中強度增加之曲線與反應時間增加相對應)，間接了解 Au 奈米粒子合成的成核與成長過程。從 in-situ UV-vis 吸收光譜可以發現，吸收峰位置會隨著反應時間的增加，由最初的 532nm 漸漸地往短波長偏移(藍位移)，反應五十分鐘後吸收峰位移至 522nm 後，吸收峰則不再隨著反應時間而改變。符合文獻中 Au 奈米粒子的吸收範圍 520~530nm，因此綜合溶液表現的顏色與 UV-vis 吸收光譜分析可以合理推測本實驗已成功還原 Au 奈米粒子。

由 Au 奈米粒子 TEM 分析結果，Fig. 4-2a 以及 Fig. 4-2b，可以觀察到 Au 奈米粒子絕大多數生成圓球形貌，但是單散佈性不若多元醇法合成之 Ag 以及 Cu 奈米粒子。Fig. 4-2c 為本實驗 Au 奈米粒子的 HRTEM，其大小約 14nm 擁有特殊結構。進一步對 Au 奈米粒子做粒徑分布圖表，Fig. 4-2d，得到其平均粒徑為 9.5nm。

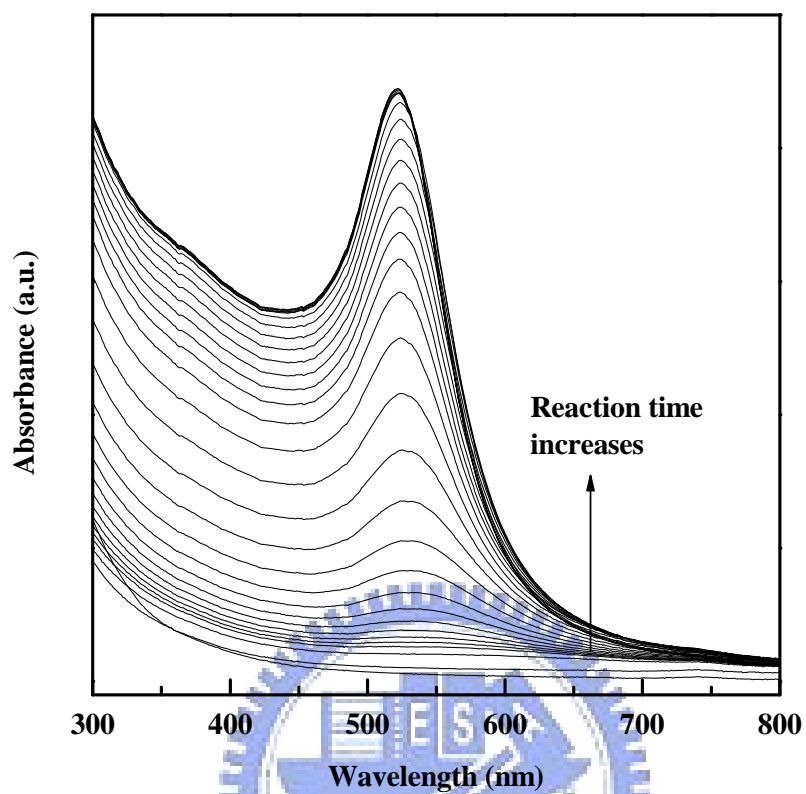


Fig. 4-1 In-situ UV-vis absorption spectra of Au nanoparticles reduced with sodium citrate.

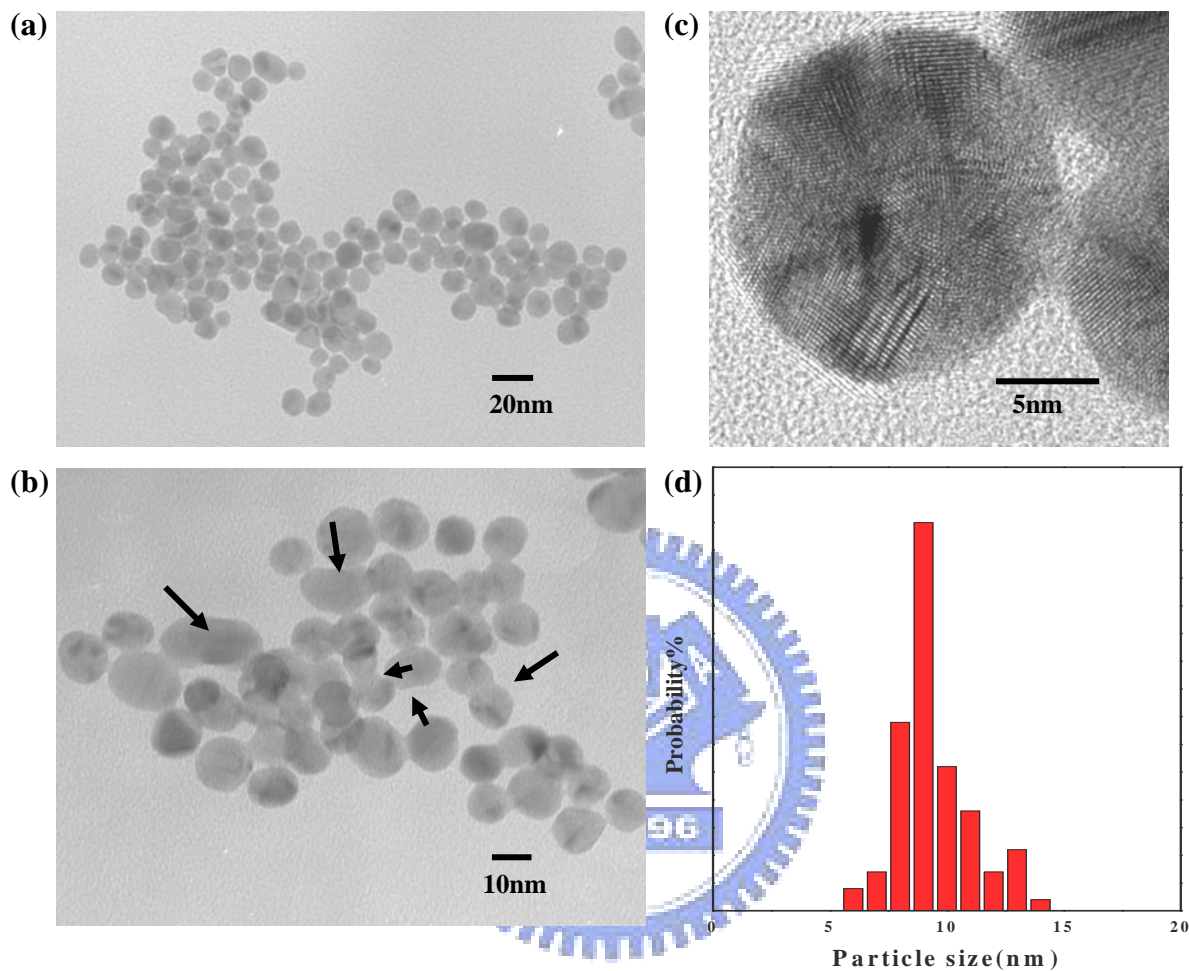


Fig. 4-2 TEM analysis of Au nanoparticles reduced with sodium citrate. (a,b) TEM images of Au nanoparticles. (c) High resolution TEM image of Au nanoparticles. (d) Size distribution of Au nanoparticles measured by TEM.

## 4-1-2 多元醇法

本論文早先已成功利用檸檬酸鈉還原 Au 奈米粒子，不過為了日後能將合成之奈米粒子應用於塊式高分子自組裝散佈，再次以 PVP 為保護劑嘗試利用多元醇法還原 Au 奈米粒子。Au 的標準還原電位為 0.34V 遠低於 Ag(0.78V)以及 Cu(1.6V)，所以還原 Au 奈米粒子也較 Ag 以及 Cu 來得容易。將乙二醇溶液加熱至 80°C 並作迴流一小時，始加入 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> 與 PVP 作還原反應，溶液顏色從透明無色迅速呈現透明粉紅色，隨著加熱時間而加深至最終的深酒紅色。由於不曉得所需的反應時間分別取四個樣品做成分分析，各別為 5 分鐘、40 分鐘、60 分鐘以及 120 分鐘。

首先將樣品拿去做 UV-vis 吸收光譜分析，Fig. 4-3，圖中 a-d 分別為反應時間 5 分鐘、40 分鐘、60 分鐘以及 120 分鐘。波峰位置均為 535nm，沒有隨著反應時間增加而有所偏移。由於 535nm 尚在文獻範圍內，所以可以初步斷定已經成功合成 Au 奈米粒子。此外本實驗的 Au 奈米粒子散佈於乙二醇中，而乙二醇的 refractive index(n)為 1.43 較檸檬酸還原法的溶劑(去離子水)大，因為 SPR 吸收峰會隨著溶劑不同而有些為偏移，n 增加則 SPR 吸收峰會產生紅位移，所以本實驗所合成的 Au 奈米粒子 SPR 吸收峰會由檸檬酸還原法的 522nm 偏移至 535nm。

進一步利用 XRD 對此四組溶液做更精確的成分分析(Fig. 4-4)，XRD 數據 fitting 後，可以得到繞射波峰之半高寬(FWHM)，此結果搭配 Scherrer 公式的應用，還能推測出奈米粒子的尺寸大小，t。

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (4-1)$$

其中 CuK<sub>α1</sub> 輻射波長 λ 為 1.54Å，k 為一經驗常數 0.9，B 為半高寬。將實驗得到之 XRD 與 JCPDS(04-0784)交相比對，圖中五個繞射峰則分別為 Au 奈米粒子之(111)、(200)、(220)、(311)以及(222)結晶面。對每個樣品(111)繞射峰作 fitting 數據分析得到各自樣品之半高寬後，利用公式 4-1 估算奈米粒子之粒徑，並將數據分析之結果列表比較，Table 4-1。反應時間 5 分鐘、40 分鐘、60 分鐘以及 120

分鐘，其對應的奈米粒子尺寸分別為 14.5nm、15nm、15nm 和 15.8nm，差異性其實不大，且反應 5 分鐘即可得到 Au 奈米粒子。相較之下，同樣尺寸的 Ag 奈米粒子卻需要 30 分鐘的反應時間，這從 Au 奈米粒子的還原電位小 Ag 將近一倍，使得 Au 還原速度較 Ag 奈米粒子快許多，可以得到相互驗證。反應時間 40 分鐘及 60 分鐘得到的 Au 奈米粒子粒徑大小雖然一樣都是 15nm，但是前者 XRD 強度為此四個樣品中最大，可以得知其結晶度最佳。當反應時間為 120 分鐘，得到的 Au 奈米粒子粒徑 16nm 僅略大於其他樣品。以上可以得到一結論：反應時間 40~60 分鐘，已足夠 Au 奈米粒子還原反應的進行。Fig. 4-5 為多元醇法還原 Au 奈米粒子的 TEM 分析結果，左圖為 Au 奈米粒子之 HRTEM，可以觀察到其擁有 decahedral 形狀；右圖為 Au 奈米粒子的尺寸分布圖表，平均粒徑為 14nm。(TEM 分析樣品反應時間 60 分鐘)

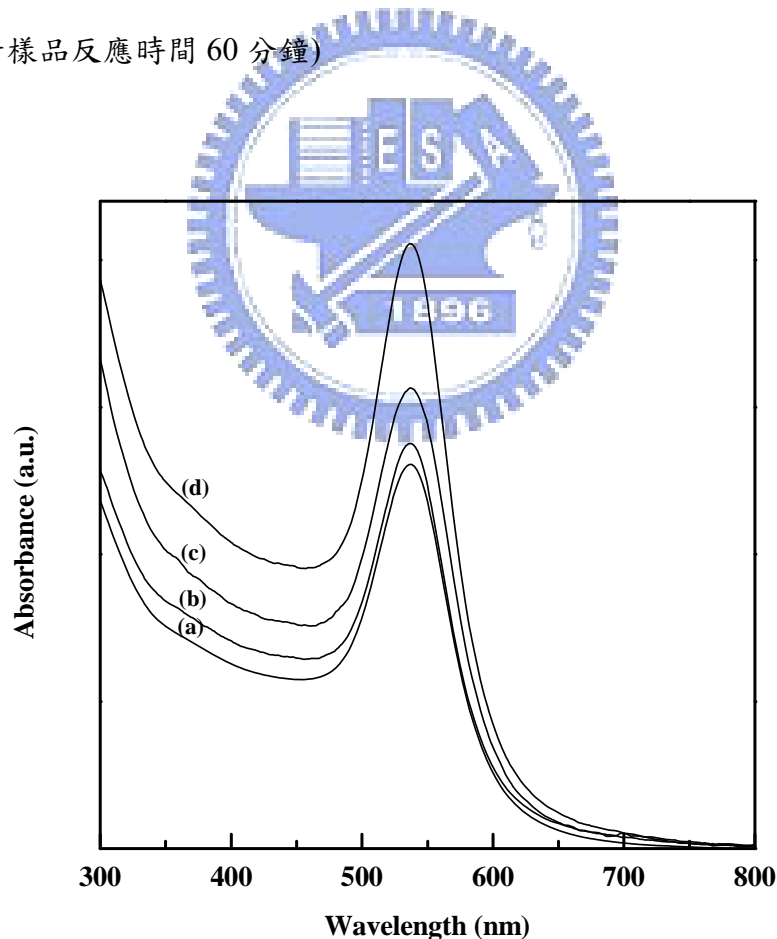


Fig. 4-3 Absorption spectra of Au nanoparticles prepared by polyol process with different reaction time. From a to d are Au nanoparticles with reaction time of 5、40、60 and 120 minues.

Table 4-1 XRD fitting result of Au nanoparticles (111) peak with different reaction time.

Reaction time/mins	FWHM of (111)	Particle size
5	0.58	14.5 nm
40	0.56	15.0 nm
60	0.56	15.0nm
120	0.52	16.1 nm

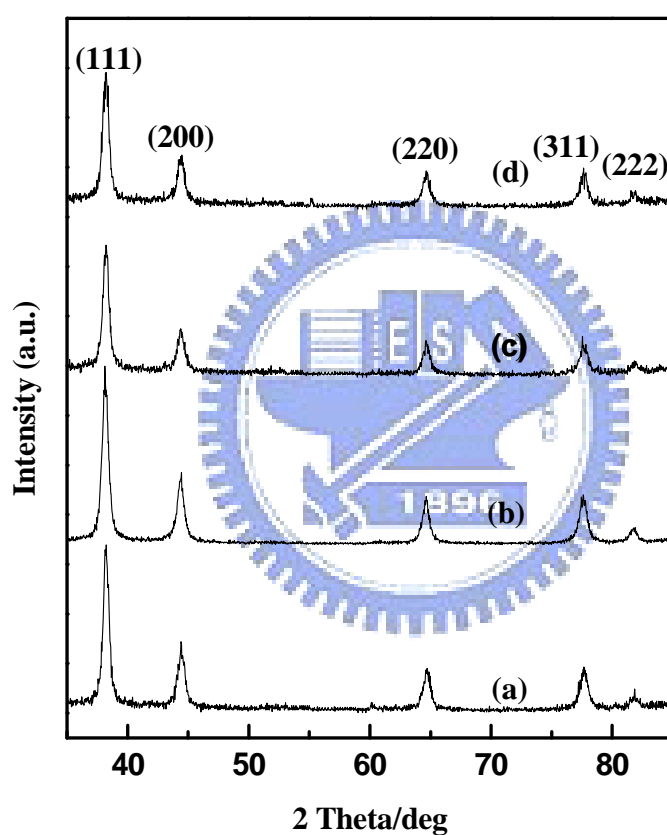


Fig. 4-4 X-ray diffraction of Au nanoparticles prepared by polyol process with different reaction time. From a to d are Au nanoparticles with reaction time of 5、40、60 and 120 minues.

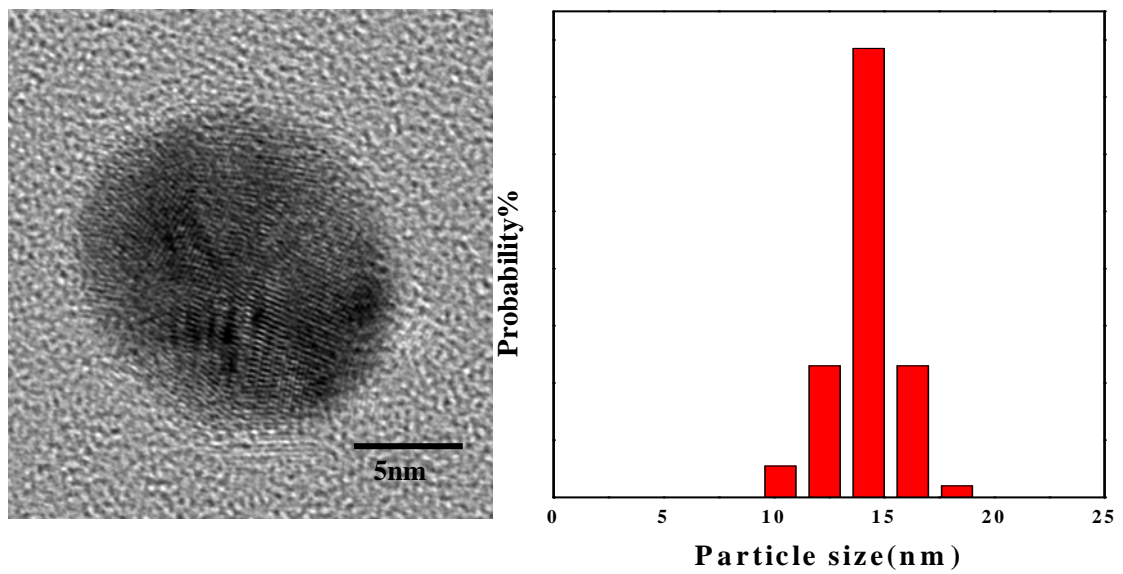


Fig. 4-5 High resolution TEM image of Au nanoparticles prepared by polyol process (left) and size distribution of Au nanoparticles (right).

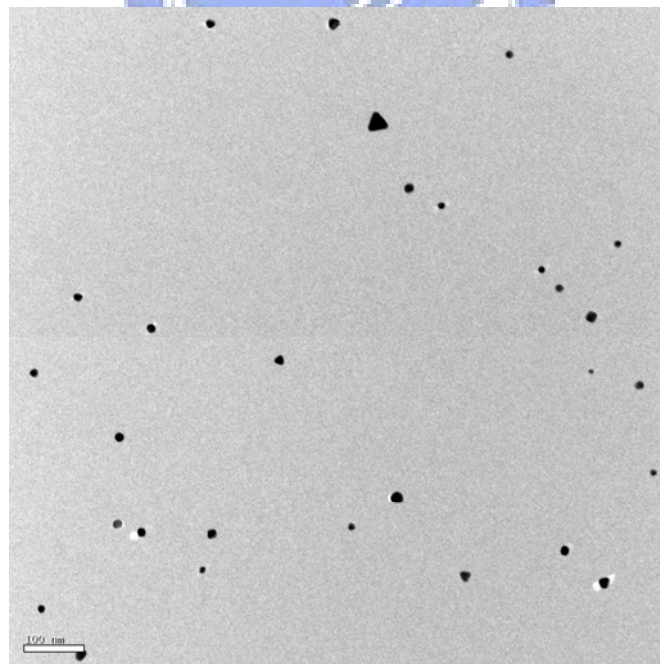


Fig. 4-6 TEM image of Au nanoparticles prepared by polyol process.

### 4-1-3 檸檬酸鈉還原法與多元醇法合成 Au 奈米粒子之差異性

雖然傳統的檸檬酸鈉還原 Au 奈米粒子所生成之粒徑(9.5nm)較多元醇法(14nm)小，但就 Au 奈米粒子散佈性而言，多元醇法(Fig. 4-6)則是勝出許多。由 Fig. 4-2b(箭頭處)可以清楚看到奈米粒子團聚情形十分普遍，而其他沒有團聚狀況發生的奈米粒子間距極小，由 TEM 影像估計此間距為 1.5nm。透過 Fig. 4-7 可以更加了解 Au 奈米粒子合成時團聚之樣貌。由此得一結論：PVP 包覆的奈米粒子其散佈性較檸檬酸鈉佳，且其奈米粒子間的距離亦較檸檬酸鈉大。因此，利用多元醇法合成 PVP 包覆的 Au 奈米粒子對於本論文第二部份奈米粒子的散佈有其發展的必要性。

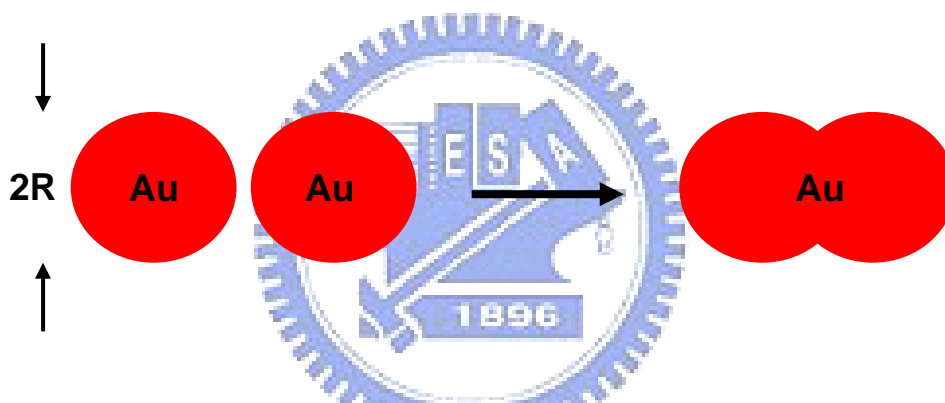
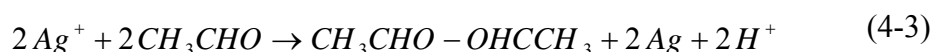
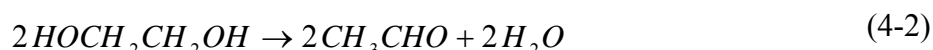


Fig. 4-7 The scheme of Au nanoparticles with coalescence aggregation (particle sintering).



## 4-2 多元醇法合成 Ag、Cu 奈米粒子

文獻中關於金屬奈米粒子的製備已經有過許多發表，例如(逆)微胞法、多元醇法、光化學法、直接化學法...等在第二章中均已討論過，而本論文主要以多元醇法來合成金屬奈米粒子，乙二醇同時兼任溶劑與還原劑的角色。傳統多元醇法還原金屬鹽(前驅物)反應機制如化學式(4-2)及(4-3)所示，以還原 Ag 奈米粒子為代表[56,57]。



其中隨著反應時間的增長，溶液中被還原出來的 Ag 原子也越來越多，當 Ag 原子濃度達到溶液的過飽和值後，Ag 原子會開始彼此團簇(cluster)成核，然後成長為 Ag 奈米粒子。

### 4-2-1 實驗步驟

還原不同種類的金屬，需選擇不同的金屬鹽(前驅物)，就化學還原 Ag 奈米粒子而言，以硝酸銀( $AgNO_3$ )最常被選用為反應前驅物，本實驗亦採用  $AgNO_3$  為多元醇法還原 Ag 奈米粒子的反應前驅物；同理，為了合成 Cu 奈米粒子，則是選用  $Cu(acac)_2$  為前驅物。並且為了控制生成之奈米粒子尺寸與增加其穩定性，在還原反應前即加入聚乙烯吡咯烷酮 PVP 作為保護劑，PVP 在室溫下與前驅物做充份攪拌使其均勻溶解於乙二醇中。基於文獻中對於保護劑與前驅物間濃度比例以及保護劑 PVP 分子量對於奈米粒子生成粒徑之影響已經有所討論[58-60]：保護劑與前驅物間濃度比例太高或是太低，對於奈米粒子的生成都會有粒子團聚或是尺寸分布不均的現象；而 PVP 分子量高則會傾向產生粒徑較大且形狀特殊之奈米粒子，故本實驗參考其結論設計適當之實驗條件。

雖然 PVP 擁有些微的還原能力，但是在低溫下也相對地需要較長的反應時間(一天~三天)才能夠還原 Ag 奈米粒子[61]，所以為了加速還原反應發生，將存

在金屬前驅物與 PVP 的乙二醇溶液，由室溫開始緩慢地迴流加熱至反應溫度。AgNO<sub>3</sub> 在室溫下溶於乙二醇時，會呈現淡黃色，隨著溶液溫度的上升，其溶液顏色會慢慢地加深至深黃色、墨綠色乃至最後在 120°C 轉變成黃褐色(Ag 奈米粒子生成)。Cu(acac)<sub>2</sub> 在室溫下溶解度低，所以需將前驅物溶液緩慢地加熱至 140°C 作短暫持溫，幫助前驅物均勻地溶解於乙二醇，此時溶液會呈現透明狀淡藍色，並隨著溫度上升轉變為深藍色、透明狀綠色、不透明的奶綠色、褐色以及最後在溶液沸騰(197°C)時，會轉變為深紅色(Cu 奈米粒子生成)。本實驗合成之 Ag 與 Cu 奈米粒子膠體溶液，放置長時間(數個月至一年)之後仍然不會發生沉降現象，表示生成之奈米粒子不僅粒徑小而且擁有極佳的穩定性。

#### 4-2-2 成分鑑定

對於奈米粒子的成分鑑定，首先利用 UV-vis 吸收光譜做初步分析，此乃基於不同材料的奈米粒子均具有一特性吸收波長峰，即表面電漿共振(SPR)吸收，Ag 奈米粒子在文獻中其特性波峰分布於 400~420nm，而 Cu 奈米粒子則是位於 570~600nm，且此特性波峰會隨著溶劑的種類或是粒子尺寸的不同而有所偏移。對溶液的溶劑做好背景值後，量測前先對 Ag 和 Cu 奈米粒子的膠體溶液做適當的稀釋，再將其放置於樣品槽做分析，稀釋濃度通常為原始濃度之  $\frac{1}{40} \sim \frac{1}{100}$  倍。反應時間為 1 小時之 Ag 奈米粒子經稀釋後，其量測到的 UV-vis 吸收光譜，為 Fig. 4-8 中的 a 曲線，從圖中可以很簡單地觀察到，本實驗合成之 Ag 奈米粒子之吸收波峰為 403nm。Fig. 4-8b 為 Cu 奈米粒子反應時間 20 分鐘之 UV-vis 吸收光譜，其吸收波峰為 585nm。由於量測到的 Ag 與 Cu 奈米粒子吸收峰均位於文獻範圍內，可以初步推估本實驗的 Ag 與 Cu 奈米粒子，應該已經成功地被合成出來。

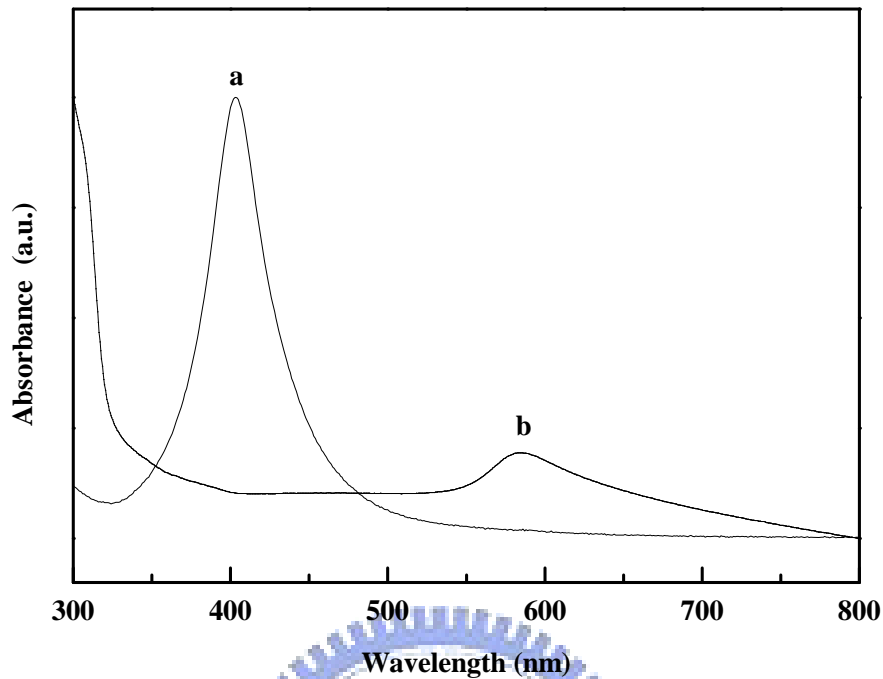


Fig. 4-8 UV-vis absorption spectra of (a) Ag nanoparticles and (b) Cu nanoparticles.

由於 UV-vis 僅能當作成分推估的依據，無法直接印證實驗是否確實地合成出 Ag 和 Cu 奈米粒子，於是本實驗進一步地利用 XRD 以精確地得到奈米粒子的成份分析。Fig. 4-9 為 Ag 奈米粒子(反應時間是 1 小時)之 XRD 分析，將其與 JCPDS (04-0783)面心立方體(F.C.C.)結構之 Ag 比對，觀察到之五個繞射峰分別為(111)、(200)、(220)、(311)以及(222)。對 Ag(111)繞射峰做 fitting，得到 FWHM 為 0.75 之結果。根據公式 4-1，可以推測 Ag 奈米粒子之尺寸為 11.2nm。同樣地，Fig. 4-10 為 Cu 奈米粒子(反應時間是 20 分鐘)之 XRD 分析，將其與 JCPDS (04-0836)面心立方體(F.C.C.)之 Cu 比對，觀察到之三個繞射峰分別為(111)、(200)以及(220)。對 Cu(111)做 fitting，得到 FWHM 為 1.03 之結果。根據公式 4-1，可以推測 Cu 奈米粒子之尺寸為 8.3nm。

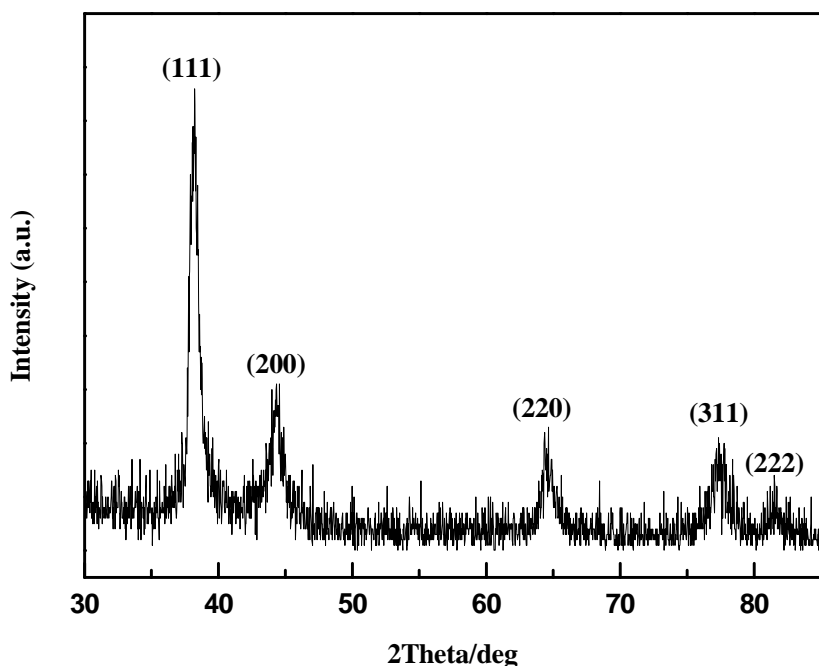


Fig. 4-9 X-ray diffraction of Ag nanoparticles. (The reaction time is 1 hour. )

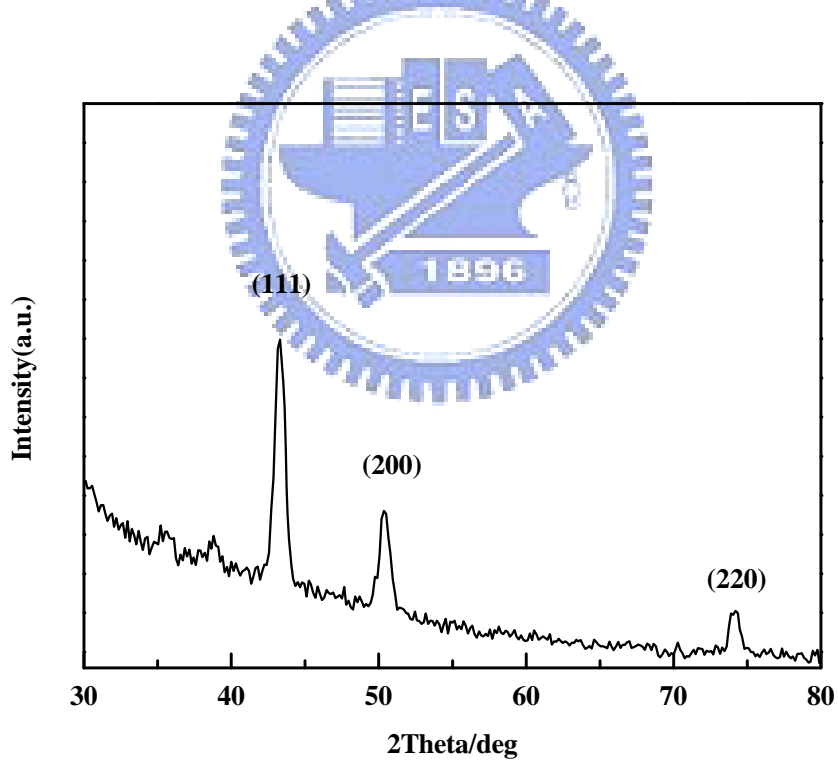


Fig. 4-10 X-ray diffraction of Cu nanoparticles. (The reaction time is 20 minutes. )

文獻中已經詳盡地針對各種實驗參數做過討論，其中影響奈米粒子生成尺寸的因素，主要為反應溫度、反應時間...等。為了得到粒徑更小之 Ag 奈米粒子，本實驗在反應溫度不變的條件下，僅改變反應時間長短，由原先的 1 小時縮短至 20 分鐘，試圖使生成之 Ag 奈米粒子尺寸變小。XRD 數據分析後，Fig. 4-11，得到 FWHM 為 0.94 之結果，並再次利用公式 4-1 推測 Ag 奈米粒子為 8nm，將不同反應時間所合成之 Ag 奈米粒子之 XRD 分析結果列表比較，Table 4-2。證實縮短反應時間的確可以使 Ag 奈米粒子尺寸變小。

Table 4-2 The XRD fitting result of Ag nanoparticles with different reaction time.

Reaction time	FWHM	Particle size
20 minutes	0.94	8 nm
1 hour	0.75	11.2 nm

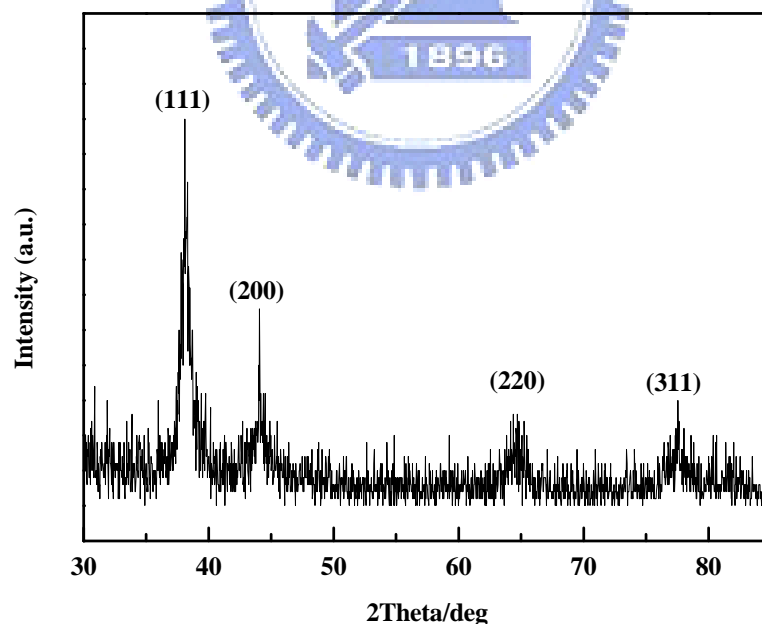


Fig. 4-11 X-ray diffraction of Ag nanoparticles. (The reaction time is 20 minutes)

### 4-2-3 形貌觀察

從 Fig. 4-12a 可以大面積地觀察到，本實驗合成之 Ag 奈米粒子分散性十分良好，不僅沒有團聚的現象產生，從 Fig. 4-12b 可以進一步地發現，Ag 奈米粒子間相距的距離十分相似，此現象應該與實驗中添加之保護劑 PVP 有關。當 Ag 粒子生成時，PVP 會交聯地附著在粒子表面，即使粒子經過離心與清洗，PVP 其實也很難完全洗淨，於是形成粒子彼此之間會存在著一微妙的間距。而且 PVP 亦發揮其保護劑的功能，使本實驗合成之 Ag 奈米粒子的尺寸不僅小，平均粒徑為  $14\pm 0.5\text{nm}$ ，而且尺寸分布範圍也相當地狹窄，從 Fig. 4-12d 之 Ag 奈米粒子尺寸分布圖表即可得到印證。而 Fig. 4-12c 高解析 TEM 則可以清楚看出本實驗合成之 Ag 奈米粒子為 Decahedron 結構。同樣的結果也可以在 Fig. 4-13a 與 Fig. 4-13c 中發現，本實驗製備之 Cu 奈米粒子，分散性好且平均粒徑為  $4.4\pm 0.5\text{nm}$ ，尺寸分布範圍狹小，顯示我們所合成的純 Cu 奈米粒子並無出現 Toshima 實驗中尺寸分布無法控制的現象。Fig. 4-13 b 之 HRTEM 則可以清楚看出本實驗合成之 Cu 奈米粒子為 FCC 結構。



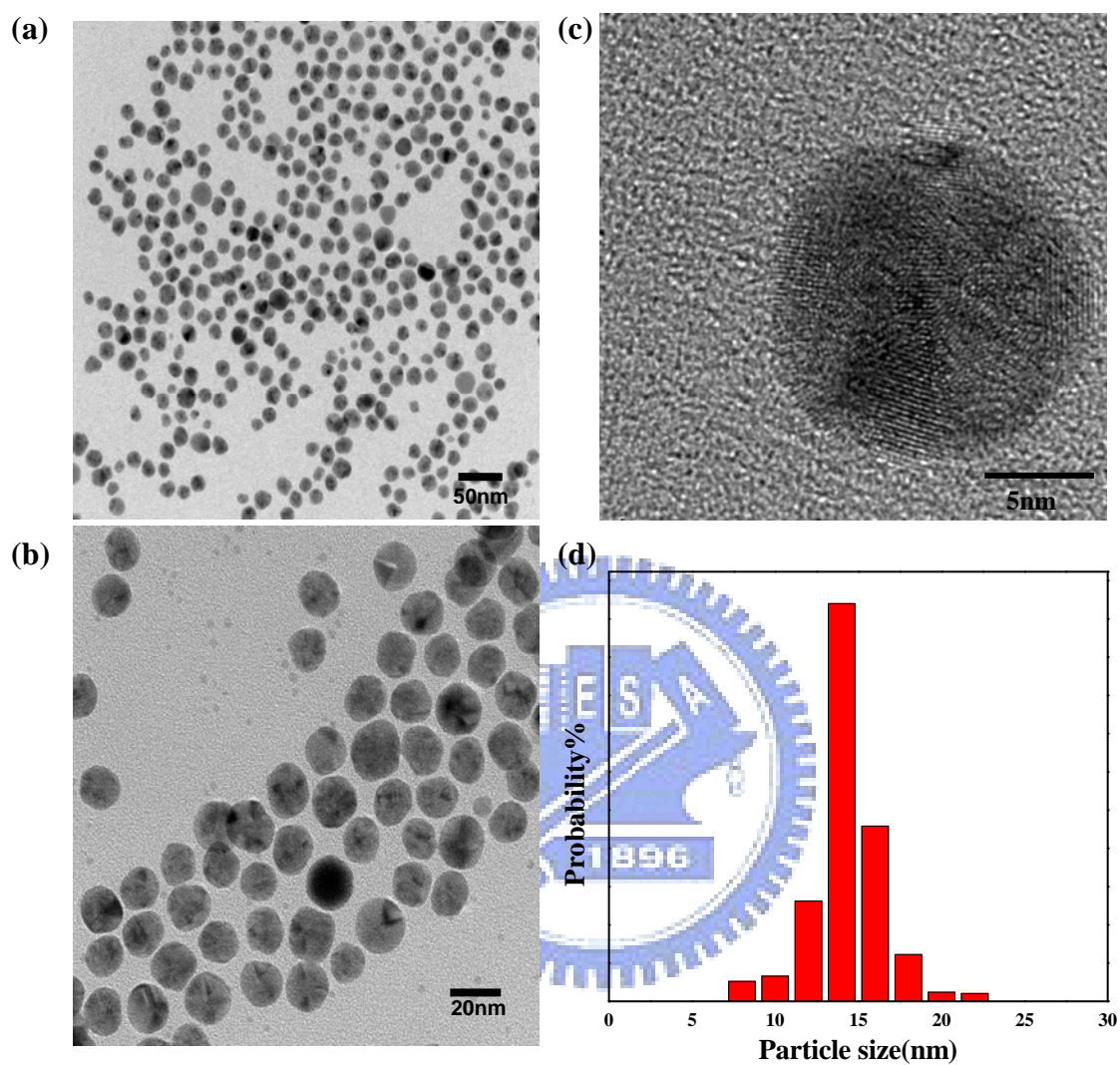


Fig. 4-12 (a) TEM images of Ag nanoparticles. (scale bar is 50nm) (b) TEM images of Ag nanoparticles. (scale bar is 20nm) (c) HRTEM image of Ag nanoparticle. The inset in the higher left is a 16nm Ag nanoparticle with decahedron shape. (d) Size distribution of Ag nanoparticles.

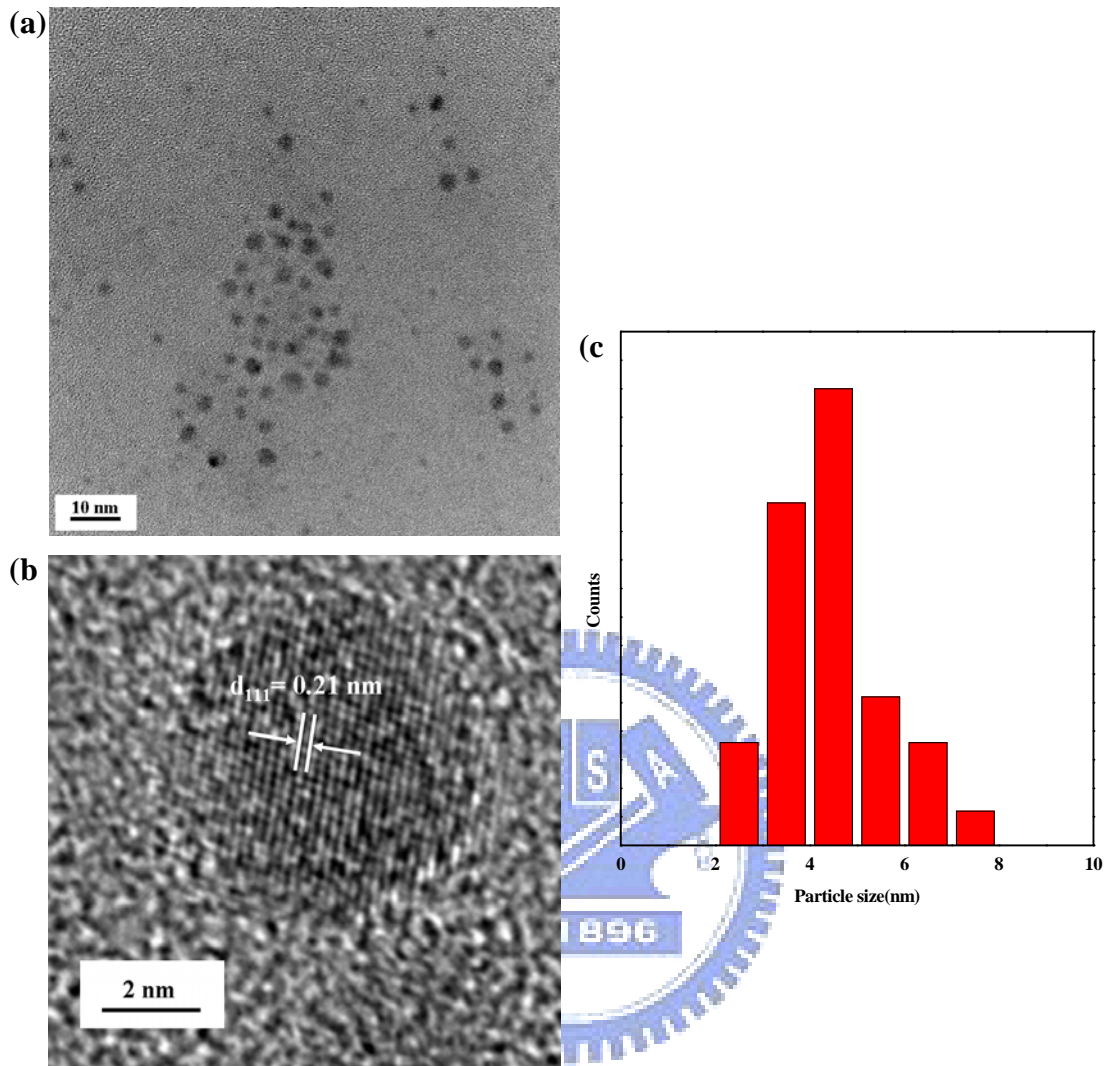


Fig. 4-13 (a) Typical TEM image of Cu nanoparticles.(scale bar is 10nm)  
 (b) High resolution TEM image of Cu nanoparticles.(scale bar is 2nm)  
 (c) Size distribution of Cu nanoparticles measured by TEM.



### 4-3 合成不同形狀 Ag 奈米粒子之探討

當粒子成核(nucleation)與成長(growth)同時存在，或是過了成核階段進入成長階段後仍然有再成核(re-nucleation)的現象發生時，將無法順利合成單分散性(monodisperse)良好的膠體溶液系統。LaMer 理論模型，即以粒子成核與成長階段不同時發生為前提，討論在溶液中合成單分散性良好的粒子之成核與成長行為[62]。Fig. 4-14 為 LaMer 相圖[63]，相圖中第 1 區塊為預成核階段(prenucleation)，此時不會有任何核種產生；隨著溶液中被還原出來的金屬原子越來越多，並達到成核所需的臨界濃度( $C_{crit}$ )時則會開始成核，開啟了第二區塊，成核階段(nucleation)。成核階段完成後即不再有成核行為，在該階段產生的穩定核種於是開始成長，於是進入第三區塊，成長階段(growth)。這說明了即使一開始成核會傾向熱力學平衡狀態，但成長的動力學卻決定了合成後奈米粒子的形狀。

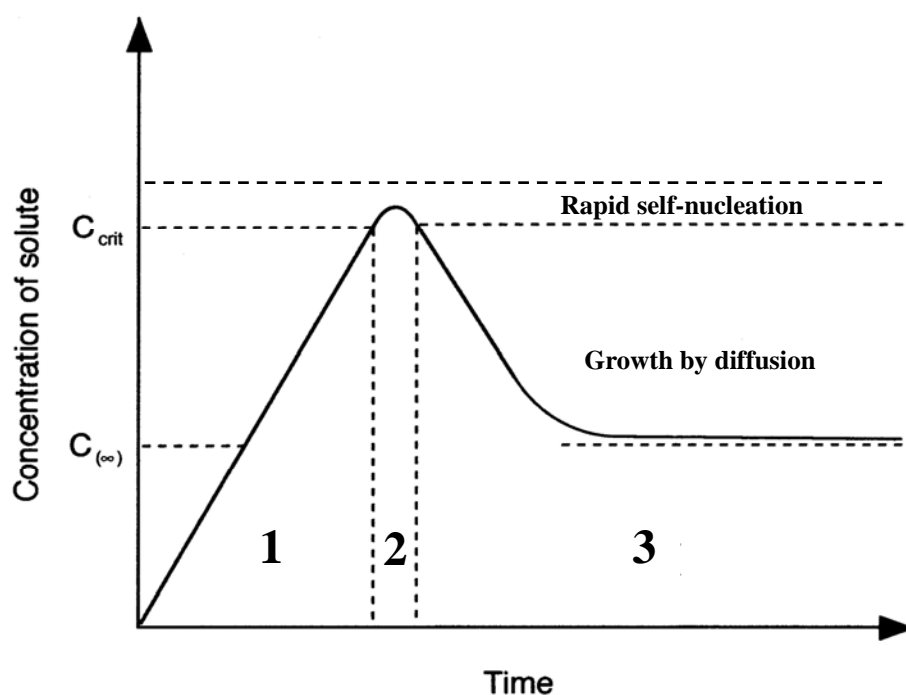


Fig. 4-14 The LaMer phase diagram. 1、2 and 3 region in the phase diagram are represented of prenucleation、nucleation and growth stage.

### 4-3-1 實驗步驟

在奈米尺度下，FCC 結構之過渡金屬(如 Au、Ag、Cu…)會傾向生成表面為低能量的{111}面所組成的五重對稱結構，Decahedron。但是晶體的成長往往會違背熱力平衡，所以追求最低表面能並非影響晶體成長後的形狀的主要因素，而是決定晶體的每個結晶面的成長速率的動力學[64]。有鑑於若是成功掌握核種的成長動力機制即可調控奈米粒子的形狀，於是先了解影響液態相成長動力學的因素有：(i)前驅物的濃度；(ii)還原的速率；(iii)軟模板或是保護劑的存在與否；(iv)保護劑傾向吸附的結晶面。

為了合成不同形狀(即不同於 Decahedral 結構)，除了必須改變 PVP 相對於 AgNO<sub>3</sub> 的莫耳比(~1.5 會傾向成長為 Cubic 結構)，前驅物 AgNO<sub>3</sub> 最終濃度也需相對地提高(0.125~0.25M)[64]，此外，合成的反應溫度亦由 120°C 改變為 160°C，作迴流加熱一小時，才將 PVP 與 AgNO<sub>3</sub> 加入熱乙二醇溶液。因為反應溫度的提升使得 Ag<sup>+</sup>被還原成元素態 Ag<sup>0</sup> 的速率亦隨之提高，Fig. 4-15 步驟 I，此即 LaMer 理論的預成核階段。當 Ag<sup>0</sup> 濃度隨著時間增加而到達成核的臨界濃度時，一開始會先緩慢地團簇(Cluster)之後再快速地形成核種，Fig. 4-15 步驟 II 及 III，LaMer 理論的成核階段。成核階段結束後，粒子開始成長，Fig. 4-15 步驟 IV，從 AgNO<sub>3</sub> 還原出來的 Ag<sup>0</sup> 原子擴散至核種的表面，並且原子間會形成金屬鍵結。已知本實驗使用的保護劑 PVP 是傾向於吸附在{100}結晶面，Ag<sup>0</sup> 原子於是傾向擴散至{111}結晶面[58]，使得<111>方向成長速度大於<100>方向。藉由改變 PVP 相對於 AgNO<sub>3</sub> 的莫耳比，吸附在核種表面 PVP 的厚度與 PVP 長鏈表面吸附位置也會因此而改變。換句話說，可以利用 PVP 間接調控各個結晶面的成長阻力，奈米粒子將成長為不同於 Decahedron 之 FCC 結構。Fig. 4-16 由左而右，octahedron 核種的生成後，經過中間態 tetradecahedron A 成長為 tetradecahedron M，最後長成 tetradecahedron B(又稱為 truncated cube)及 cube[66]。

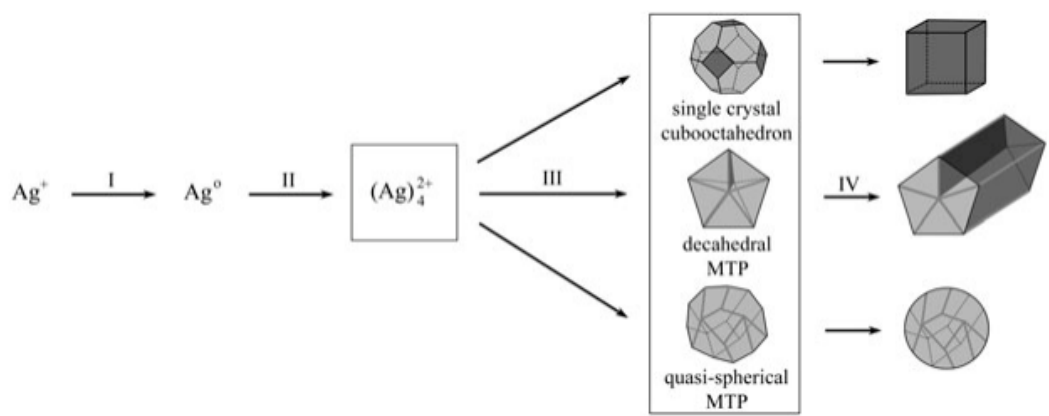


Fig. 4-15 Schematic illustrating the reduction of silver ions by ethylene glycol (I); the formation of silver clusters (II); the nucleation of seeds (III); and the growth of seeds into nanocubes, nanorods or nanowires, and nanospheres (IV).

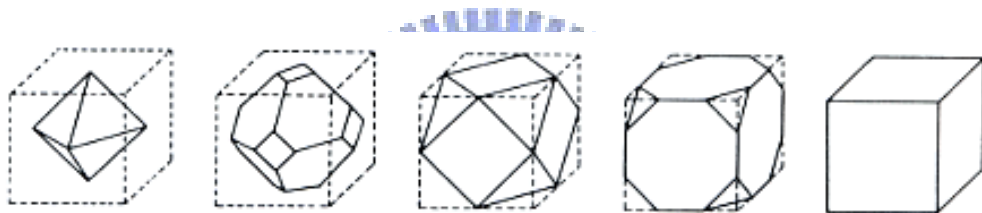


Fig. 4-16 From left to right side is octahedron、tetradecahedron A、tetradecahedron M、tetradecahedron B and cube.

### 4-3-2 Ag Nanocube 的形貌分析

當  $\text{AgNO}_3$  加入  $160^\circ\text{C}$  的乙二醇溶液後，溶液顏色會立刻從透明無色轉變為紫黑色，才又立即轉換為透明狀淡黃色，並且隨著反應時間的增加，顏色漸漸地加深至橙黃色，最終形成不透光、土黃色的膠體溶液。由溶液顏色即可區分出不同結構之 Ag 奈米粒子，FCC 與 decahedron 結構之 Ag 奈米粒子分別為土黃色和黃褐色。本實驗分別取反應時間為 15 分鐘與 30 分鐘的溶液樣品做鑑定分析，希冀找到合成大面積 Cube Ag 奈米粒子的最佳反應時間。

首先，為了證明本是否確實合成出為 FCC 結構之 Ag 奈米粒子，利用 TEM 做最直接之結構分析。從 Fig. 4-17a，反應時間 15 分鐘的樣品，即可觀察到大面積 FCC 結構之 Ag 奈米粒子。進一步對此樣品中做粒徑分布，Fig. 4-17c，其平均邊長為 55nm。Fig. 4-17b 則是此樣品之 HRTEM 分析，提供 Ag 奈米粒子的細部樣貌，此外，溶液中仍然觀察到約 10% 是其他非 cube 形狀(圓球狀，三角錐...) 產物。目前可以得到一小結論，反應時間 15 分鐘已經足夠使大部分的 Ag 奈米粒子成長為 cube。

當反應時間增加至 30 分鐘，Fig. 4-18a，亦可以觀察到大面積均勻生成 FCC 結構之 Ag 奈米粒子。對 FCC 結構之 Ag 奈米粒子做粒徑分布圖表，Fig. 4-18c，得到其平均邊長為 100nm；此外，溶液中非 cube 形狀產物的比例亦下降至 7%。由此可以得到一趨勢：當溶液的反應時間增加，FCC 結構之 Ag 奈米粒子會成長至更大尺寸。

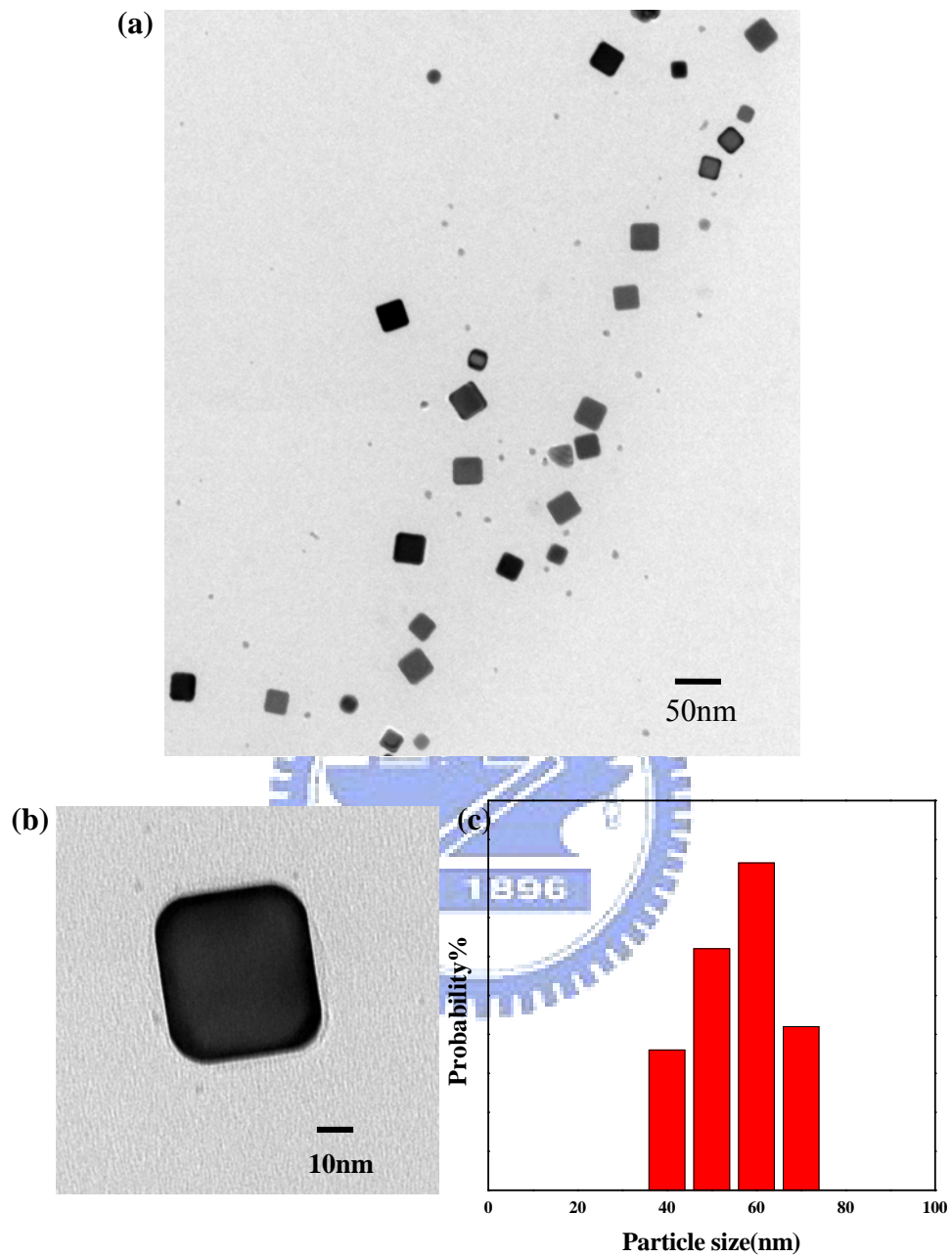


Fig. 4-17 The growth time of Ag nanocubes is 15minutes. (a) TEM image of Ag nanocubes (b) High resolution TEM of Ag nanocube (c) Size distribution of Ag nanocube measured by TEM.

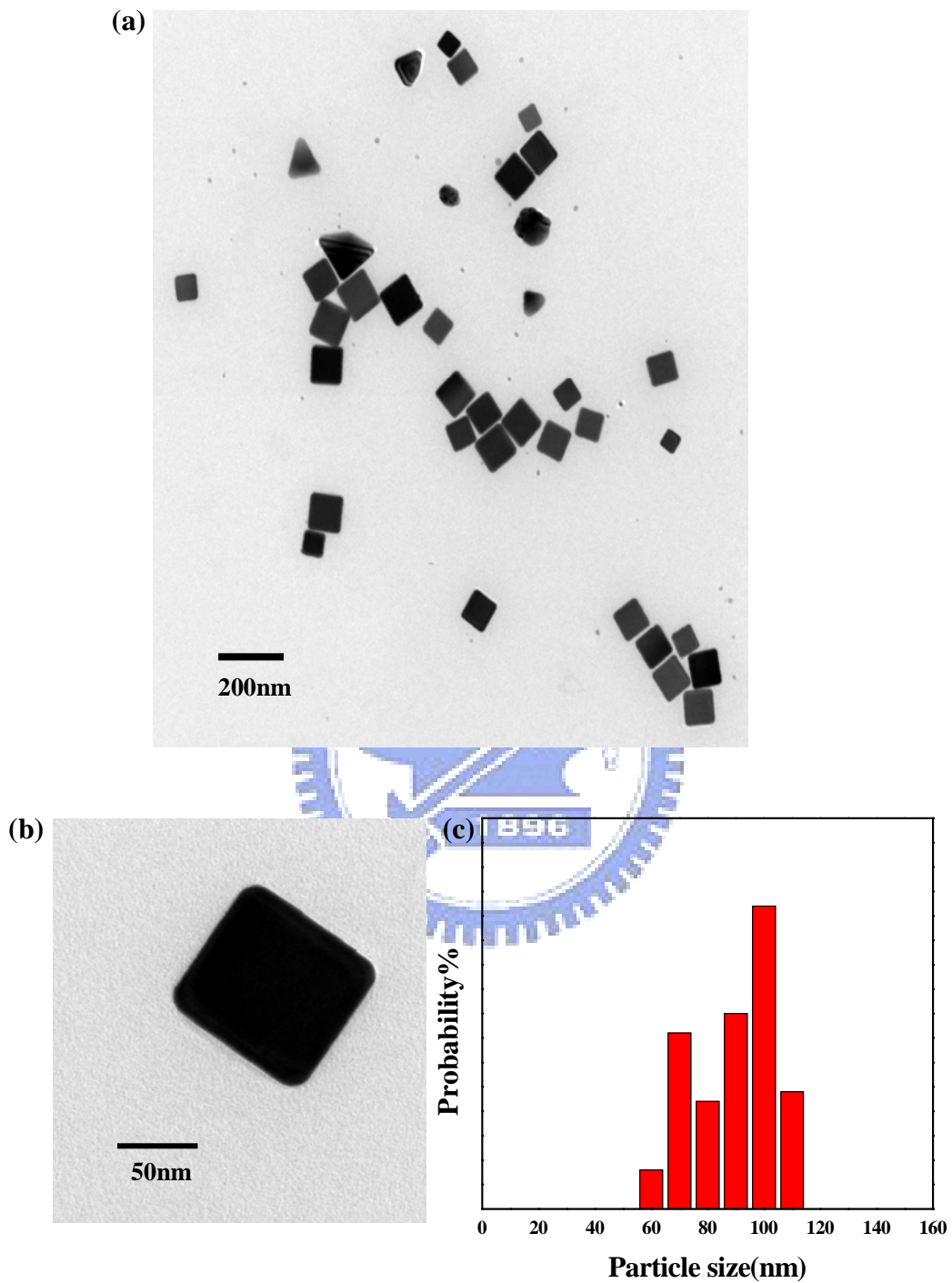


Fig. 4-18 The same synthesized condition as in Fig. 4-17, except that the growth time was expanded from 15 min to 30 min. (a) TEM images of Ag nanocubes (b) HRTEM images of Ag nanocubes (c) Size distribution of Ag nanocube measured by TEM.

### 4-3-3 Ag Nanocube 的成分分析

在 4-3-2 利用 TEM 分析證實，本實驗合成的產物形貌確實為 FCC 結構。產物成分還是得透過 XRD 鑑定才能夠確定，取反應時間為 30 分鐘之溶液做 XRD 分析後，Fig. 4-19，再次與 JCPDS (04-0783)作比對，得到(111)、(200)、(220)、(311)四個繞射峰。對 FCC 結構之 Ag 奈米粒子作 fitting 並與 Decahedron 結構(Fig. 4-9)做比較，Table 4-3。從 Fig. 4-19 發現，(200)相對於(111)繞射峰之強度較 Decaheron 結構(Fig. 4-9)大，數據分析結果，Table 4-4，也可以得到相同的結論。JCPDS (04-0783)是以 FCC 結構計算得到之理論值，其數值當然會與 FCC 結構之 Ag 奈米粒子分析結果相近。 $(200)$ 相對於 $(111)$ 繞射峰 =  $\frac{(200)}{(111)}$ ，作積分面積比：JCPDS (04-0783)=0.4~nanocube Ag=0.39 > Decaheron=0.26。

其中 FCC > Decaheron 是可以預期的，因為實驗中 FCC 相對少的 PVP 添加量，使得 FCC <100>方向生長速率較 Decaheron <100> 方向大。也因此 Decaheron 晶體成長後會受{111}結晶面所侷限，而 single-cubic 核種則會因為<100>方向成長速率的提升而成長為 FCC 結構之 Ag 奈米粒子。

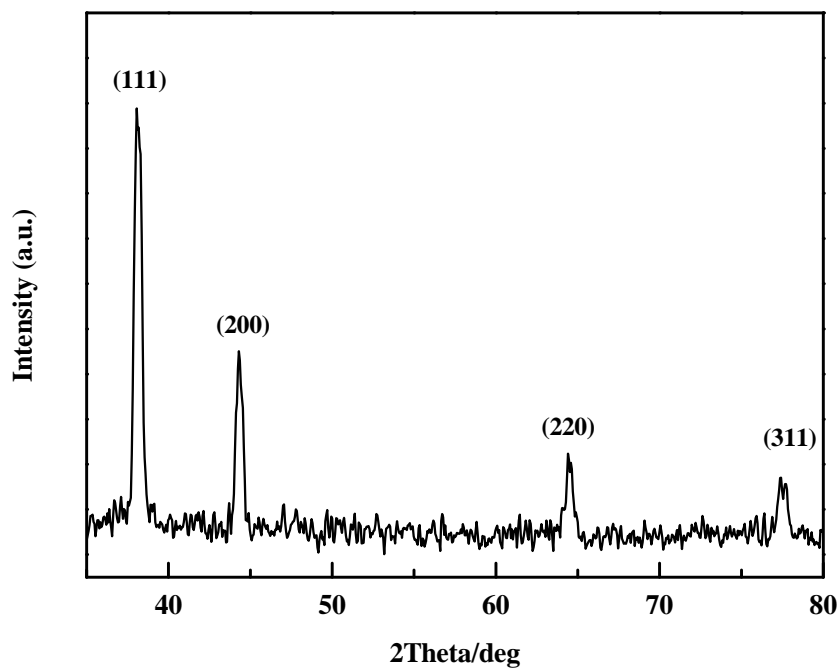


Fig. 4-19 X-ray diffraction of nanocube Ag. (The reaction time is 30 minutes.)

Table 4-3 XRD fitting result of Ag with FCC and Decahedron structure.

Sample No.	Peak( h k l )	Int-intensity	FWHM
Decahedron	(111)	98.978	0.7165
Decahedron	(200)	25.798	0.3506
Cube	(111)	51.588	0.5435
Cube	(200)	20.009	0.5147

Table 4-4 Compare the difference of int-intensity ratio of peak (200) to (111) between Ag nanoparticles with different shape.

Sample Number	Int-intensity ratio= $\frac{(200)}{(111)}$
a	0.26
b	0.39
JCPDS(04-0783)	0.40



#### 4-3-4 Ag Nanocube 的光學性質

利用 SPR 吸收波峰位置與奈米材料的形貌有相依性存在，許多文獻會藉由理論來推測奈米材料的 SPR 吸收波峰位置[66-68]。然而想由塊材加工得到大面積均勻且擁有不同形貌的奈米粒子是相當難度的實驗，所以過去沒有太多實驗結果可以佐證文獻中理論的預測。

本論文利用保護劑 PVP 的調控，配合多元醇法可以順利合成大面積且均勻的 FCC 與 Decahedral 結構之 Ag 奈米粒子。分別對此二形貌之 Ag 奈米粒子膠體溶液做 UV-vis 吸收分析，Fig. 4-20，得到了截然不同的光學性質。由於 SPR 波峰的數目與奈米粒子形貌的對稱性息息相關，當奈米粒子的對稱性減少時，SPR 波峰數目會因此而增加。Fig. 4-20a，14nm 圓球狀 Ag 奈米粒子為  $C_s$  對稱，所以只會有一個波峰，而擁有  $O_h$  對稱 (full octahedral symmetry) FCC 結構之 Ag 奈米粒子，Fig. 4-20b 和 4-13c，則會因為對稱性減少而出現較多的波峰，三個波峰。Fig. 4-20b 為平均邊長為 55nm 的 FCC Ag 奈米粒子，三個 SPR 波峰分別為 350、400 以及 482nm。隨著 FCC Ag 奈米粒子的平均邊長由 55nm 成長至 100nm，這三個 SPR 波峰會紅位移至 350、412 以及 515nm，Fig. 4-20c。

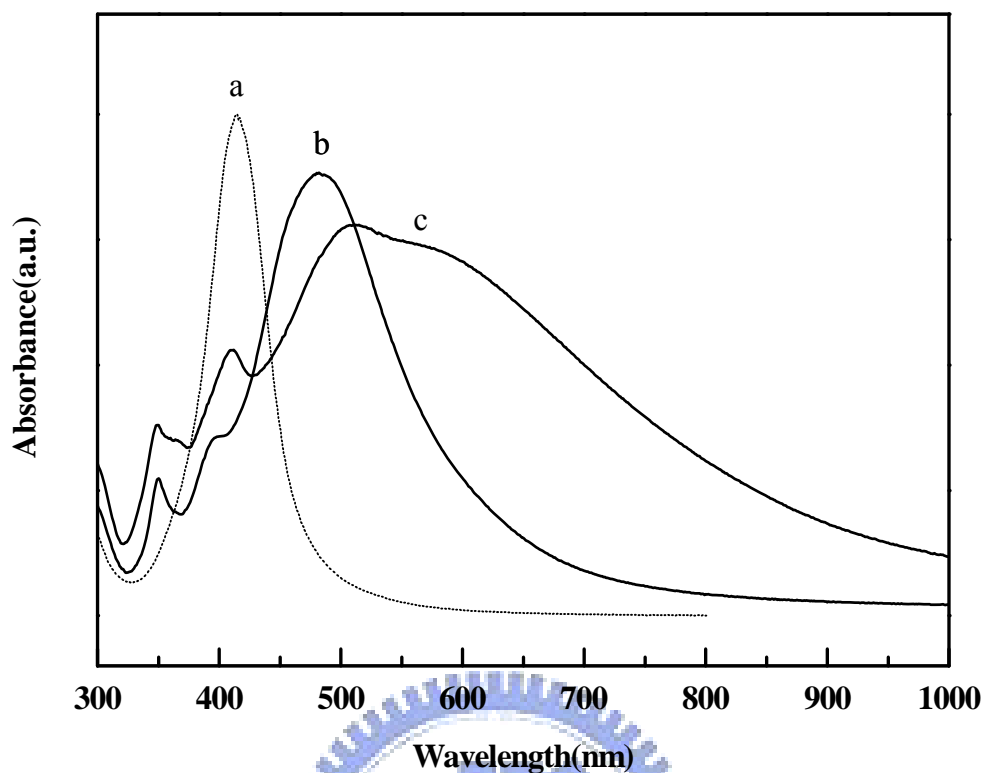


Fig. 4-20 UV-vis absorption spectra of Ag nanoparticles with different shape. (a) nanosphere Ag (14nm) (b) nanocube Ag (55nm) (c) nanocube Ag (100nm).

#### 4-4 XRD 結構模擬

##### 4-4-1 基礎理論

當已知波長的 X 光散射時，會存在一散射方向( $q$ ) 並被定義為  $\frac{2\pi(\vec{S}-\vec{S}_0)}{\lambda}$ ；此

重要定義乃基於入射光波長  $\lambda$ ，入射光方向  $\vec{S}$  與 X 光散射方向  $\vec{S}_0$ 。由 Fig. 4-21

可以更清楚了解 X 光入射過程，其中  $2\theta$  即入射光  $\vec{S}$  與散射方向  $\vec{S}_0$  所夾的角度。

於是散射方向強度  $q$  可以更進一步被定義為  $\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ ，往後一切散射公式均以此為基礎。

利用 Debye scattering equation 計算 X-ray 散射圖可得到 reduced intensity function，其公式如下：

$$I = \sum \sum f_m f_n \frac{\sin(qr_{mn})}{qr_{mn}} \quad (4-4)$$

其中 I 表示散射強度， $f_m$ 、 $f_n$  為原子散射因子， $r_{mn}$  指的是原子間的相對距離，q 則同上述定義。

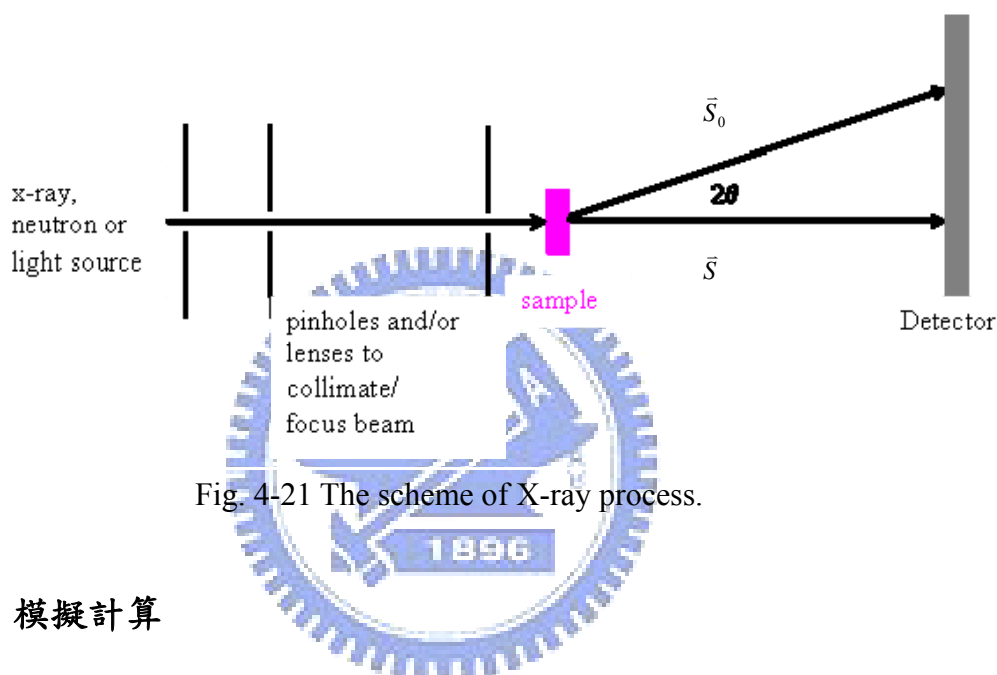


Fig. 4-21 The scheme of X-ray process.

#### 4-4-2 模擬計算

本論文首先利用軟體嘗試繪畫出 FCC、Decahedron 以及 Icosahedron 結構的 Ag 與 Cu 奈米粒子之原子 3D 空間排列樣貌，再利用電腦程式計算出：不同尺寸、形狀與成分(原子間最接近的距離會因此而不同)的奈米粒子所擁有的理論原子數。我們所使用的軟體程式需手動輸入相關的計算參數：(軟體介面則如 Fig. 4-22 所示)

- (i) 首先，選擇將要計算的奈米粒子結構(BCC、FCC...)
- (ii) 原子層間彼此最接近的距離，以 FCC 結構之 Ag 與 Cu 奈米粒子為例，需分別鍵入 4.086Å 與 3.615 Å、而 Decahedron 與 Icosahedron 則改鍵入其 F.C.C. 結構時的  $\frac{\sqrt{2}}{2}$  倍距離。
- (iii) 由原子堆疊而成的奈米粒子，隨著堆疊層數的不同會形成不同尺寸之

奈米粒子，層數愈多奈米粒子之尺寸愈大。

(iv)最後鍵入材料名稱

即可經由此程式模擬出原子堆疊樣貌，並得到單顆奈米粒子所含之原子數目。Fig. 4-23 為 Ag 奈米粒子原子堆疊樣貌，其中 Fig. 4-23a 為一系列 Ag 原子堆疊成 Decahedron 結構在各角度的截圖，而 Fig. 4-23b 則是 Ag 原子堆疊成 FCC 結構的各角度截圖。同理，Fig. 4-24 為 Cu 奈米粒子原子堆疊樣貌，Fig. 4-24a Cu 原子堆疊成 Icosahedron 各角度之截圖，而 Fig. 4-24b 則是 Cu 原子堆疊成 FCC 結構在各角度之截圖。

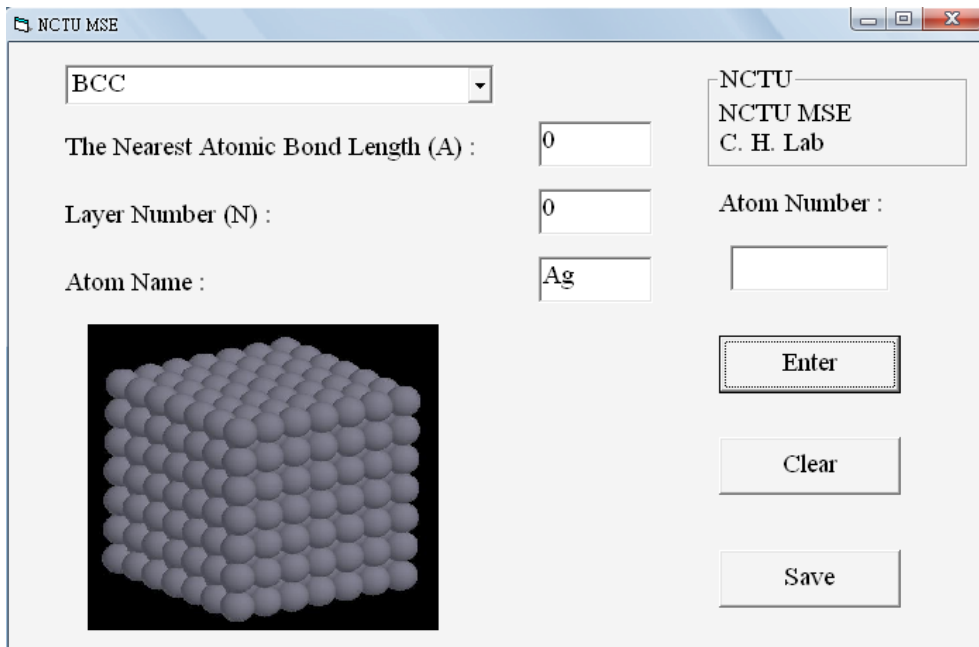


Fig. 4-22 User interface of atom number calculator program.

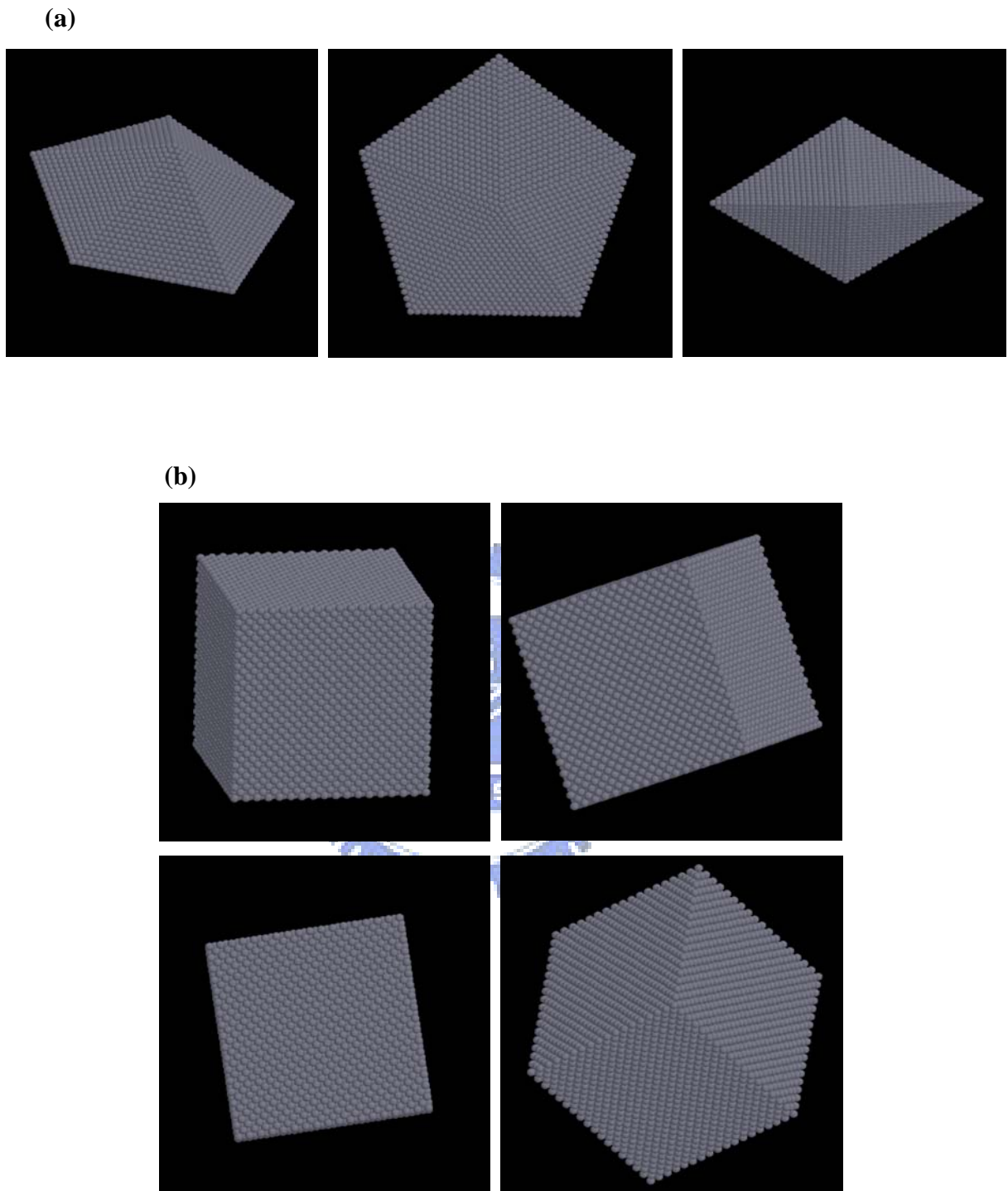
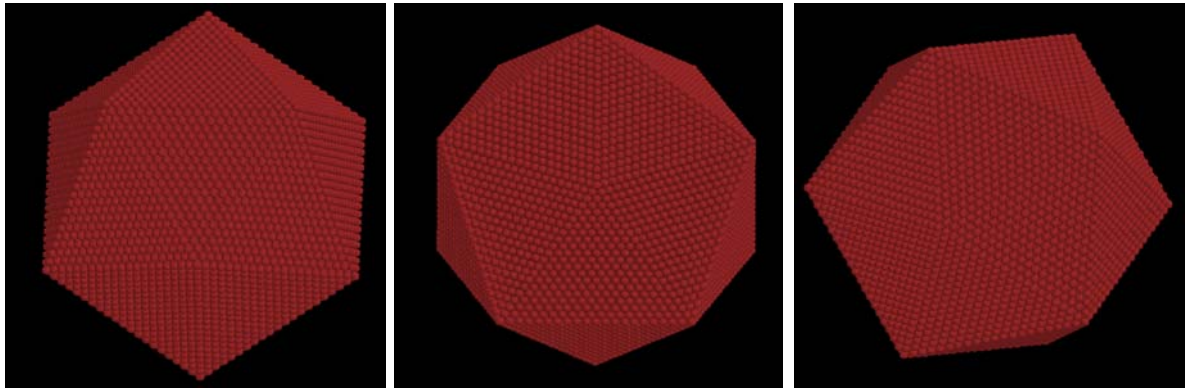


Fig. 4-23 The Ag nanoparticle model with different shapes simulated by the computer.  
(a)A completed decahedron model. (b)FCC model.

(a)



(b)

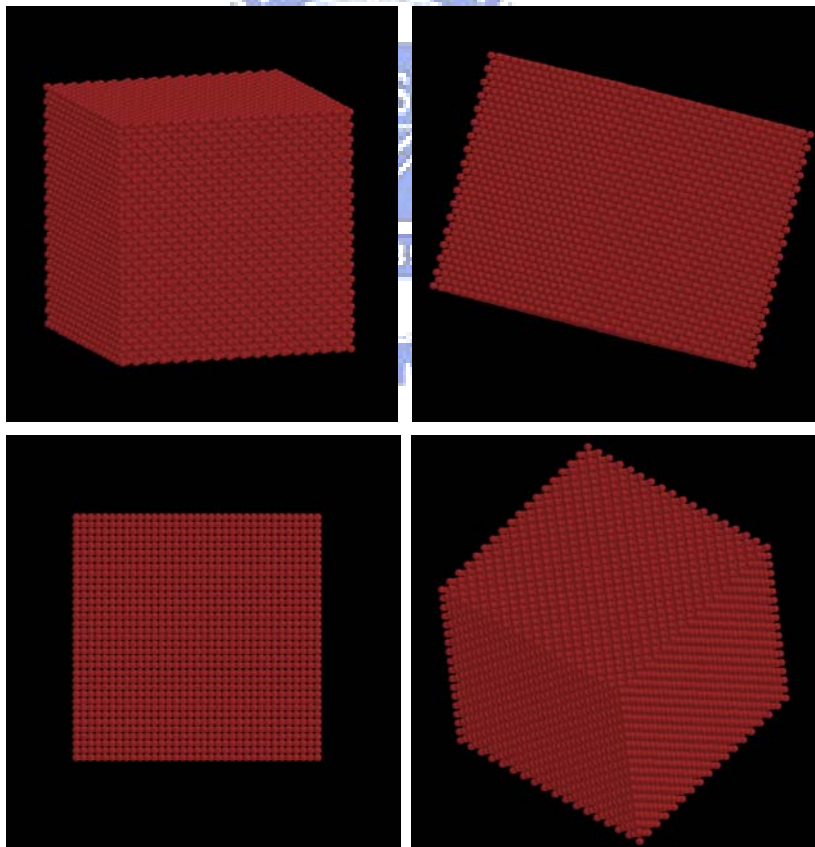


Fig. 4-24 The Cu nanoparticle model with different shapes simulated by the computer.  
(a) A completed Icosahedron model. (b) FCC model.

經由上述軟體得到了奈米粒子的相對位置以及原子總數，將結果套入 Debye 散射公式(公式 4-4)，計算 X-ray 散射圖即可得到強度對  $2\theta$  (degree) 的函數圖形。Fig. 4-25a 與 4-25b 分別為 Ag 奈米粒子 FCC 與 Decahedron 結構的 X-ray 散射強度模擬理論曲線。作 (200) 相對於 (111) 繞射峰的積分強度比，得到  $\frac{I(200)}{I(111)}$  (FCC)=0.44 及  $\frac{I(200)}{I(111)}$  (Decahedron)=0.33。對 FCC 結構的 Ag 奈米粒子而言，其實驗值結果為  $\frac{I(200)}{I(111)}$ =0.4，Decahedron 結構則是 0.3 (以本論文的 4-2 與 4-3 為依據)。將實驗值與 Debye 散射公式互相比較後發現，Debye 散射公式所得到的 X-ray 散射強度相當接近實驗結果。Fig. 4-26a 與 4-26b 即 Cu 奈米粒子 FCC 與 Icosahedron 結構之 X-ray 散射強度模擬理論曲線。特別注意到的是 Icosahedron 結構的 Cu 奈米粒子在 Fig. 4-26b 中，(111) 與 (200) 繞射峰中間出現了三個未知的繞射峰(以 · 符號標明)，這是因為軟體是以完美之 Icosahedron 為原子模型，但若是忽略此現象僅針對其 (200) 相對於 (111) 繞射峰的積分強度比可以得到  $\frac{I(200)}{I(111)}$ =0.35。至於 Fig. 4-26a 則可以幫助我們得到 Debye 散射公式計算之 FCC 結構的 (200) 相對於 (111) 繞射峰的積分強度比  $\frac{I(200)}{I(111)}$ =0.44。將先前所做的實驗結果(FCC=0.43, Icosahedron=0.33)與此模擬計算值互相比較，可以發現其所得的比例值十分相近，與先前 Ag 奈米粒子得到的結論相同。

此外，隨著奈米粒子結構的改變， $\frac{I(200)}{I(111)}$  也會不同，這一點在 Ag(FCC=0.4) > Ag(Decahedron) 以及 Cu(FCC=0.43) > Cu(Icosahedron=0.33) 得到驗證。XRD 不僅可以藉由 Scherrer 方程式估算粒徑，還能藉由  $\frac{I(200)}{I(111)}$  比例推估其結構，為十分有力之分析工具。

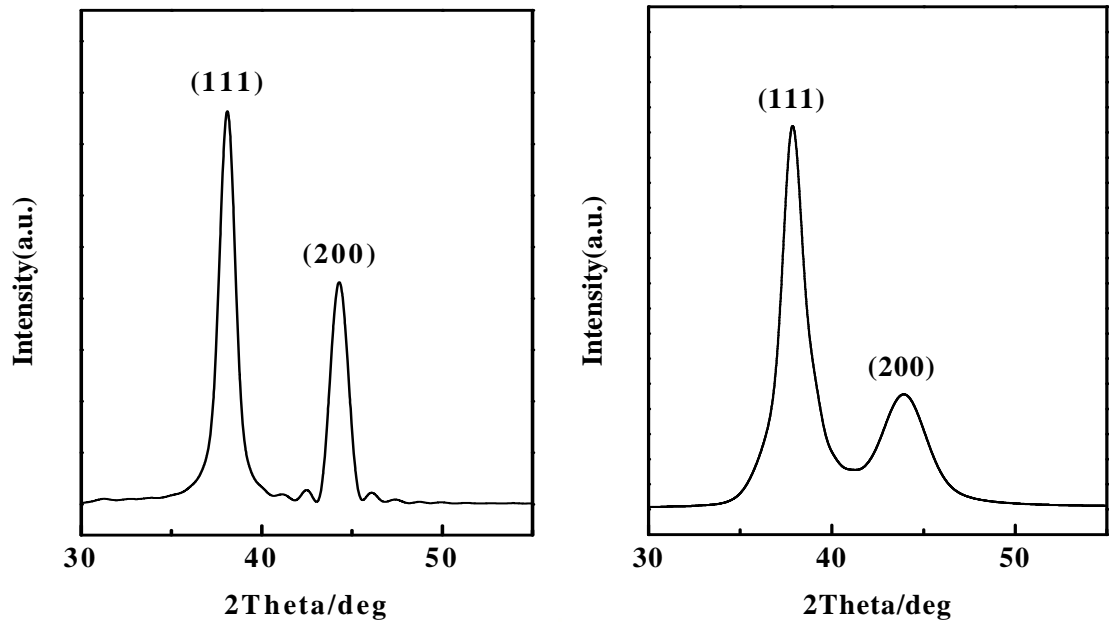


Fig. 4-25 Simulated Xray diffraction of Ag nanoparticles. (a) Ag nanoparticles with FCC structure. (b) Ag nanoparticles with decahedral structure.

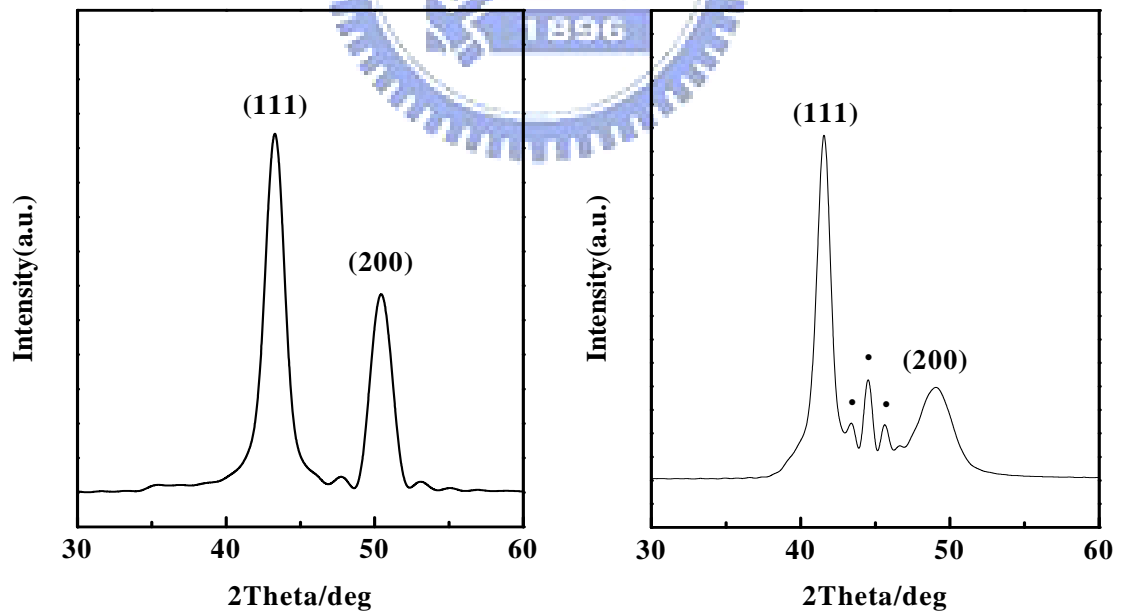


Fig. 4-26 Simulated Xray diffraction of Cu nanoparticles. (a) Cu nanoparticles with FCC structure. (b) Cu nanoparticles with icosahedral structure.



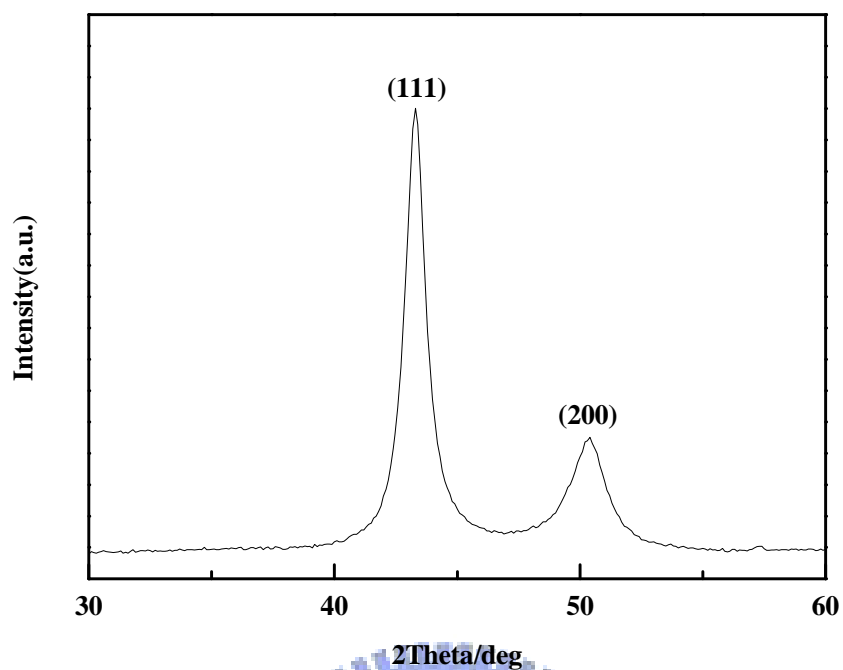


Fig. 4-27 Xray diffraction experiment data of icosaheral Cu nanoparticles.

Table 4-5 Compare the differene of int-intensity ratio of peak (200) to (111) between Ag and Cu nanoparticles with different shape.

Composition	Shape	JCPDS	Experiment data	Debye scattering eqn.
Ag	FCC	0.40	0.40	0.44
Ag	Decaheron	—	0.30	0.33
Cu	FCC	0.46	0.43	0.44
Cu	Icosahedron	—	0.33	0.35

## 4-5 Au/Ag 核殼奈米粒子

### 4-5-1 實驗步驟

還原  $\text{HAuCl}_4$  的反應溫度( $80^\circ\text{C}$ )較  $\text{AgNO}_3$  所需溫度( $120^\circ\text{C}$ )低，於是本實驗預定還原反應溫度為  $120^\circ\text{C}$ ，提供前驅物  $\text{HAuCl}_4$  與  $\text{AgNO}_3$  均有足夠能量使還原反應發生。預先將 PVP 均勻溶於乙二醇後緩慢地對溶液加熱至  $120^\circ\text{C}$  後，迴流持溫一小時。由於  $\text{AgNO}_3$  較  $\text{HAuCl}_4$  不易還原，所以先將  $\text{AgNO}_3$  加入熱乙二醇溶液，當下溶液顏色會由透明無色轉變為透明淡黃色，意味著  $\text{Ag}^{2+}$  離子還原為  $\text{Ag}^0$  原子反應正在進行，緊接著加入  $\text{HAuCl}_4$ ，溶液因此轉為紅色最後轉為橙色。

先加入  $\text{AgNO}_3$  後加入  $\text{HAuCl}_4$  原因：因為  $\text{HAuCl}_4$  還原速率十分迅速且較  $\text{AgNO}_3$  容易還原，若是同時加入恐怕無法形成均勻混合的雙金屬奈米粒子。因此，先加入  $\text{AgNO}_3$  還原為  $\text{Ag}^0$ ，成為隨後加入的  $\text{HAuCl}_4$  還原  $\text{Au}^0$  之成核點，但是  $\text{HAuCl}_4$  還原速率較  $\text{AgNO}_3$  快許多造成金奈米粒子先生成，而還  $\text{Ag}$  原子會吸附在金奈米粒子外層形成核殼型結構。



### 4-5-2 成分鑑定

由於  $\text{Au}$  ( $a = 4.078 \text{ \AA}$ )與  $\text{Ag}$  ( $a = 4.086 \text{ \AA}$ )的晶格常數十分相近且晶體結構相同(均為 FCC 結構)，使得  $\text{Au}$  與  $\text{Ag}$  之 XRD 繞射峰的結晶面 Bragg angle 幾近相同。因此， $\text{Au/Ag}$  核殼奈米粒子不適合利用 XRD 做成分鑑定。藉由 X 光光電子能譜(XPS)對  $\text{Au/Ag}$  核殼奈米粒子進行半定量分析，Fig. 4-32 為  $\text{Au/Ag}$  核殼奈米粒子之能譜圖，圖中上面的是  $\text{Ag } 3d$  的訊號而下方則是  $\text{Au } 4f$ 。 $\text{Ag } 3d$  與  $\text{Au } 4f$  均出現兩個峰值，即  $\text{Ag}3d_{5/2}$  ( $368 \text{ eV}$ )、 $\text{Ag}3d_{3/2}$  ( $374 \text{ eV}$ )與  $\text{Au}4f_{7/2}$  ( $84.1 \text{ eV}$ )、 $\text{Au}4f_{5/2}$  ( $87.9 \text{ eV}$ )，以上數值均經過  $^{12}\text{C}$  校正。利用軟體對能譜圖做 fitting 後，得到此四個峰值各自的積分面積值與半高寬，Table 4-6。實驗得到之結果  $\text{Ag}3d_{5/2}$  ( $368 \text{ eV}$ )與  $\text{Au}4f_{7/2}$  ( $84.1 \text{ eV}$ )均位於文獻的分布範圍內[70,71]，因此可以更加確定本實驗已成功還原出  $\text{Au/Ag}$  核殼奈米粒子。

由於 Ag 相對於 Au 原子在 Au/Ag 核殼奈米粒子的表面濃度(C)比例可以利用關係式估算：

$$\frac{C_{Au}}{C_{Ag}} = \frac{I_{Au} \sigma_{Ag} \lambda_{Ag} D_E (Ag)}{I_{Ag} \sigma_{Au} \lambda_{Au} D_E (Au)} \quad (4-5)$$

其中 I ,  $\sigma$  ,  $\lambda$ , and  $D_E$  分別為積分強度、光離子化截面積(photoionization cross-section)、平均逃逸距離(mean escape depth)與幾何因子。

由 XPS 結果可以得到積分強度比  $\frac{I_{Au}}{I_{Ag}} = \frac{Au\ 4f_{7/2}/eV}{Ag\ 3d_{5/2}/eV}$  為 0.883 ,  $\sigma_{Ag}$ 、 $\sigma_{Au}$ 、 $\lambda_{Ag}$  與  $\lambda_{Au}$  則可以由文獻中得到，分別為 10.66、9.58、18.40 與 12.31。將上述參數全部代入公式 4-5，得到 Ag 相對於 Au 原子在 Au/Ag 核殼奈米粒子的表面濃度比為 1.47，即  $\chi_{Au} = 0.6$  以及  $\chi_{Ag} = 0.4$ 。

UV-vis 吸收光譜分析本實驗合成之 Au/Ag 核殼奈米粒子，Fig. 4-28，對不同反應時間 10 分鐘、30 分鐘、60 分鐘以及 120 分鐘，以上四組溶液為檢測樣品，均在  $482 \pm 1\text{nm}$  得到一 SPR 吸收峰。雙金屬奈米粒子之 SPR 吸收峰應位於組成金屬吸收峰之中間範圍，即 Au/Ag 核殼奈米粒子之波峰位置，應隨其組成比例而位於  $\lambda_{Ag}$  (403nm) 以及  $\lambda_{Au}$  (533nm) 之間。本實驗所合成之 Au/Ag 奈米粒子，其吸收峰確實介於  $\lambda_{Ag}$ 、 $\lambda_{Au}$  範圍內，利用理論曲線(Fig. 4-29)估算 Au/Ag 核殼的組成，其核殼比例應為  $\chi_{Au} = 0.61$  以及  $\chi_{Ag} = 0.39$ ，與 XPS 鑑定結果相呼應。

### 4-5-3 形貌觀察

透過 TEM 鑑定，可以清楚觀察到本實驗合成之 Au/Ag 核殼奈米粒子尺寸十分均勻且單散佈性良好，如 Fig. 4-30a 與 Fig. 4-30b。Fig. 4-30a 大面積觀察 Au/Ag 核殼奈米粒子，奈米粒子間完全沒有團簇的跡象，且長成之形狀均勻(圓球貌)。Fig. 4-30c 為 Au/Ag 核殼奈米粒子的 HRTEM 分析，其結構為 Decahedron。進一步對 Au/Ag 核殼奈米粒子作尺寸分布圖表 (Fig. 4-30d)，得到平均粒徑為 14nm，且尺寸分布範圍狹小。

此外，透過能量散佈光譜 (EDX) 對於分散的 Au/Ag 奈米粒子隨機選取作分析，Ag 與 Au 的訊號均同時出現(Fig. 4-31)，且將其分析結果列表(Table 4-6)， $\chi_{\text{Au}}=0.62$  以及  $\chi_{\text{Ag}}=0.38$ ，與 UV 和 XPS 結果吻合。

由於 EDX 是對於一顆核殼奈米粒子進行分析，它只能告訴我們單顆奈米粒子內之組成成分，至於結構是否均勻分佈？或是有缺陷存在？EDX 分析的結果則無法直接獲知。但若是同時對照 UV 和 XPS 的結果，即可合理判斷本實驗合成之 Au/Ag 核殼奈米粒子的成分分佈是均勻的。



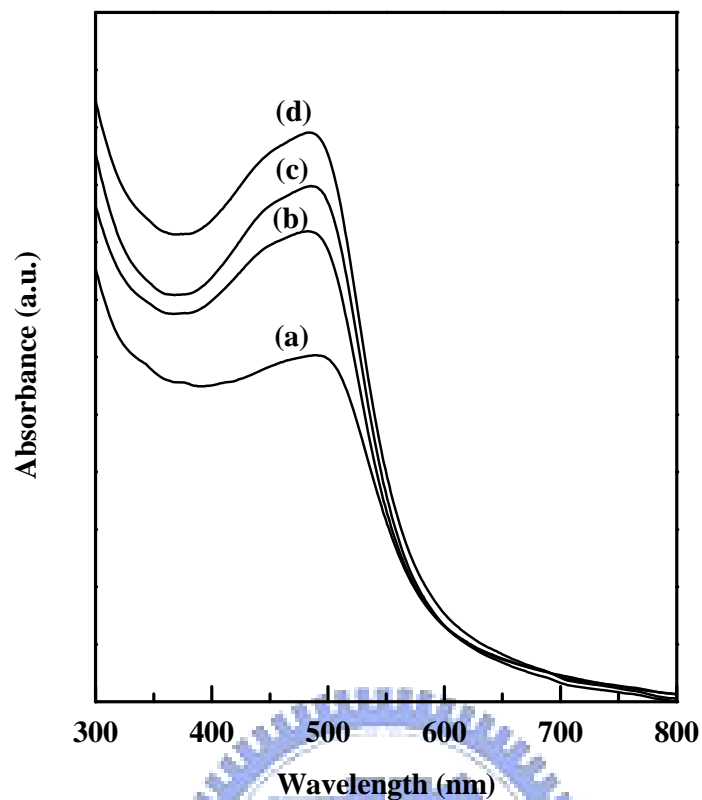


Fig. 4-28 Absorption spectra for Au/Ag core-shell nanoparticles with different reaction time. The reaction time are (a)10 (b)30 (c)60 (d)120 minutes.

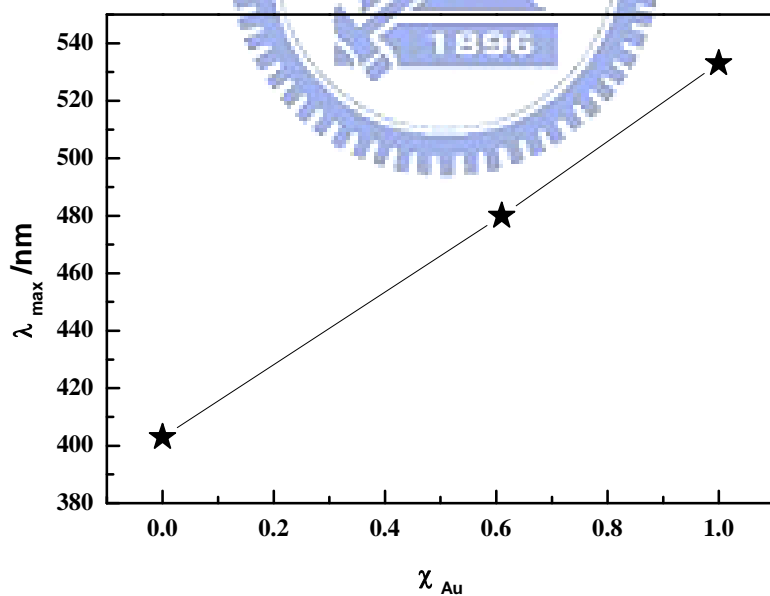


Fig. 4-29 Variation of SPR peak position in the Au/Ag bimetallic nanoparticles on the variation of Au/Ag molar ratio.

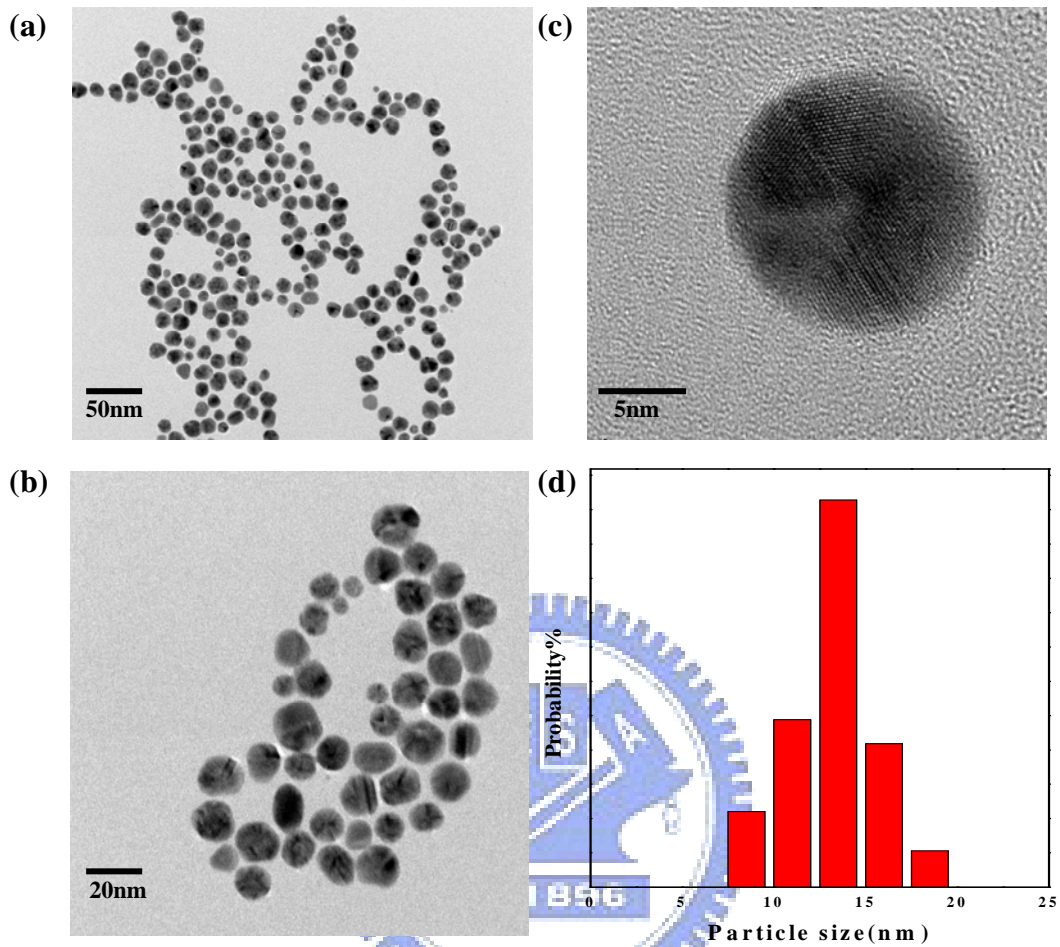


Fig. 4-30 (a,b) Typical TEM image of Au/Ag core-shell nanoparticles. (c) Au/Ag core-shell nanoparticles measured by high resolution TEM. (d) Size distribution of Au/Ag core-shell nanoparticles measured by TEM.

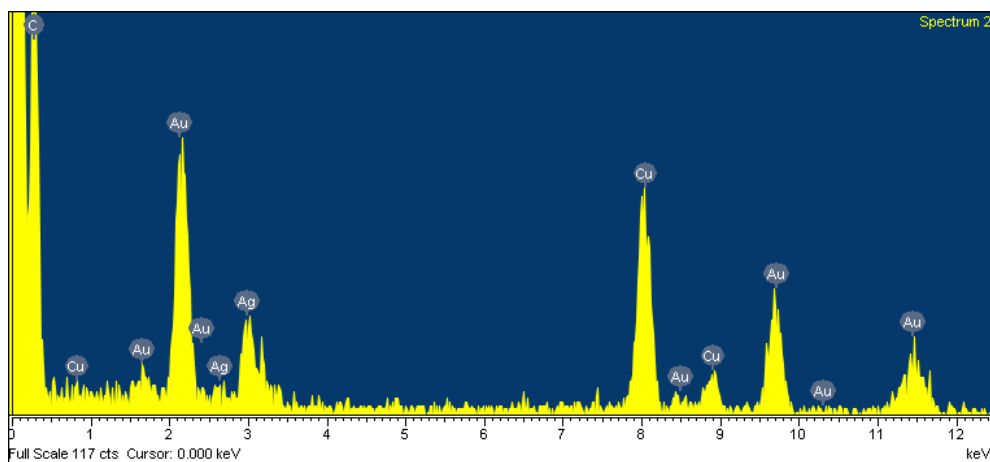


Fig. 4-31 High resolution TEM/EDS results of Au/Ag core-shell nanoparticles.

Table 4-6 High resolution TEM/EDS results of Au/Ag core-shell nanoparticles.

Element	Atomic%
Ag L	38.02
Au L	61.98

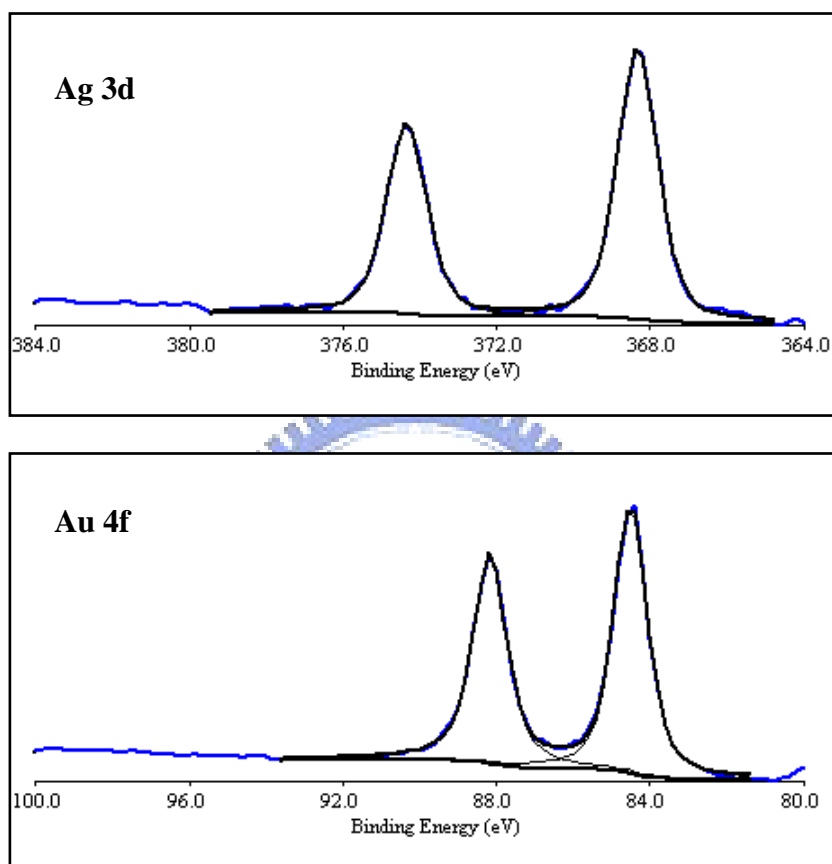


Fig. 4-32 XPS spectra of Au 4f and Ag 3d in AuAg nanoparticles.

Table 4-7 Peak positions of the XPS binding energy of Au 4f<sub>7/2</sub> and Ag 3d<sub>5/2</sub> in the core-shell nanoparticles.

	Peak position/eV	Area	FWHM
Au 4f <sub>7/2</sub>	84.1	13169.49	1.05
Ag 3d <sub>5/2</sub>	368	14925.63	1.24
Au 4f <sub>5/2</sub>	87.9	10926.9	1.04
Ag 3d <sub>3/2</sub>	374	10389.61	1.24

## 4-6 Au/Cu 核殼奈米粒子

### 4-6-1 實驗步驟

還原  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  所需溫度( $198^\circ\text{C}$ )遠大於  $\text{HAuCl}_4$ ( $80^\circ\text{C}$ )所需，表示還原  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  的能量遠大於  $\text{HAuCl}_4$ 。 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$  的標準氧化電位為  $1.6\text{eV}$  亦遠大於  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$  標準氧化電位  $0.34\text{eV}$ ，使得  $\text{HAuCl}_4$  還原成  $\text{Au}^0$  原子的還原速率較  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  還原成  $\text{Cu}^0$  快很多。若是要形成雙金屬奈米粒子，則需使 Cu 與 Ag 擁有相似的還原速率，因此，本論文利用  $\text{NaBH}_4$  幫助前驅物  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  與  $\text{HAuCl}_4$  還原。由於  $\text{NaBH}_4$  為強還原劑可以使  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  與  $\text{HAuCl}_4$  瞬間同時完成還原反應，使 Au/Cu 雙金屬奈米粒子有機會生成。

預先將前驅物  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  與  $\text{HAuCl}_4$  同時融入 EG/PVP 溶液，再對溶液加熱至  $50^\circ\text{C}$  並持溫一小時，使前驅物充分在溶液中混合，隨後將溶液溫度降回室溫，即加入強還原劑  $\text{NaBH}_4$  生成 Au/Cu 核殼奈米粒子。當還原劑加入後，溶液會立即轉變為不透明深藍紫色。



### 4-6-2 成分鑑定

首先對合成之 Au/Cu 雙金屬奈米粒子做 XRD 分析，Fig 4-34，比對 Cu 與 Au 之 JCPDS 後發現，若是形成合金奈米粒子其(111)繞射峰應位移至  $40^\circ$ ，然而其繞射峰卻是幾乎與 Au 相重合。對(111)繞射峰 fitting 後得到半高寬為  $2^\circ$ ，利用公式 4-1 估算其粒徑為  $4\text{nm}$ ，可以推測本實驗合成之奈米粒子，其結構應為 Au/Cu 核殼奈米粒子，且 Cu 殼相對於 Au 核心顯得十分地薄，以至於 XRD 出現之 Cu 繞射峰強度甚低，完全被 Au 成份之訊號蓋過。進一步對溶液作 UV-vis 吸收光譜鑑定，Fig. 4-33，得到最大吸收峰  $548\text{nm}$ ，介於  $\lambda_{\text{Au}}$  及  $\lambda_{\text{Cu}}$  之間，因此可以合理推估本實驗合成之奈米粒子為雙金屬奈米粒子，並非 Cu 與 Au 奈米粒子獨立生成(兩個吸收峰存在)之情況。由於雙金屬奈米粒子會與其組成純金屬  $\lambda_{\text{max}}$  呈現一線性關係，對照本實驗 Au/Cu 奈米粒子的  $\lambda_{\text{max}} = 548\text{nm}$ ，可以推測出其成分組成



為  $X_{Au} = 0.5$  與  $X_{Cu} = 0.5$ 。利用 TEM/EDS 分析，隨機選區對單顆奈米粒子作 EDS 成分鑑定，得到 Fig. 3-35 結果，Cu 與 Au 成分訊號會同時被檢測出來，證明單顆奈米粒子中的確同時存在 Cu 與 Au 原子。將 EDS 針對不同顆奈米粒子所得到之原子分佈比例整理在 Table 4-7 中，可以清楚得知本實驗合成之 Au/Cu 核殼奈米粒子成分與 UV-vis 結果相符， $X_{Au} = 0.5$  與  $X_{Cu} = 0.5$ 。

### 4-6-3 形貌觀察

經由 TEM 分析，Fig. 4-36a，可以觀察到大面積的 Au/Cu 奈米粒子之生成情形，多數奈米粒子之粒徑均十分地小且單散佈性佳，尤其是 Fig. 4-36b，Au/Cu 奈米粒子因為有保護劑 PVP 的包覆，使得粒子之間呈現一微妙間距，經過統計後發現此平均間距是 2.5nm。至於 Au/Cu 核殼奈米粒子之粒徑分佈情形，則可由 Fig. 4-36d 了解到粒徑多半集中在 3~6nm 範圍之內，並進一步統計得到平均粒徑為 4.5nm 的結果。由 XRD 得到之 Au 成分粒徑約為 3.5nm 而 TEM 得到之平均粒徑約為 4.5nm，可以合理推測此雙金屬奈米粒子應為 Cu 薄殼包覆在 Au 奈米粒子之核殼型結構。

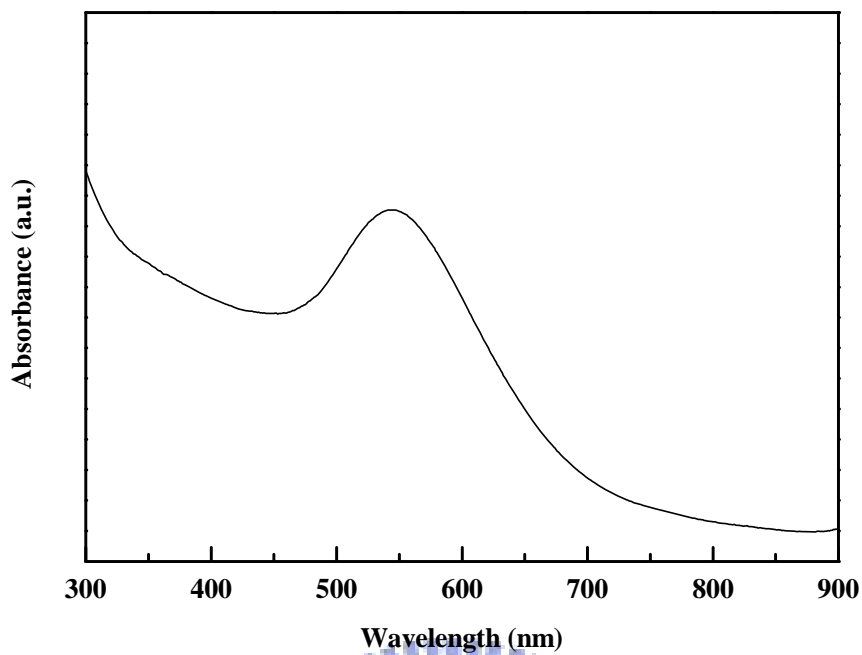


Fig. 4-33 Absorption spectra of Au/Cu core-shell nanoparticles.

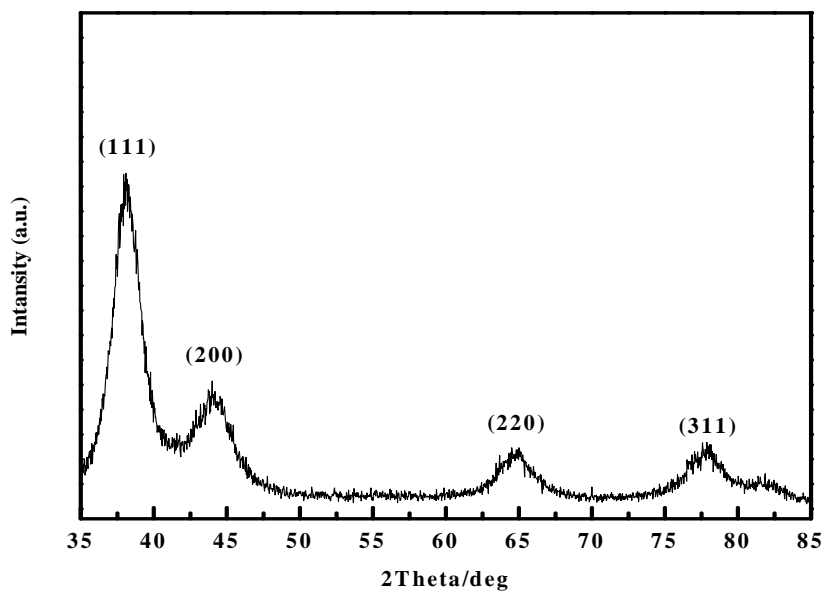


Fig. 4-34 X-ray diffraction of Au/Cu core-shell nanoparticles.

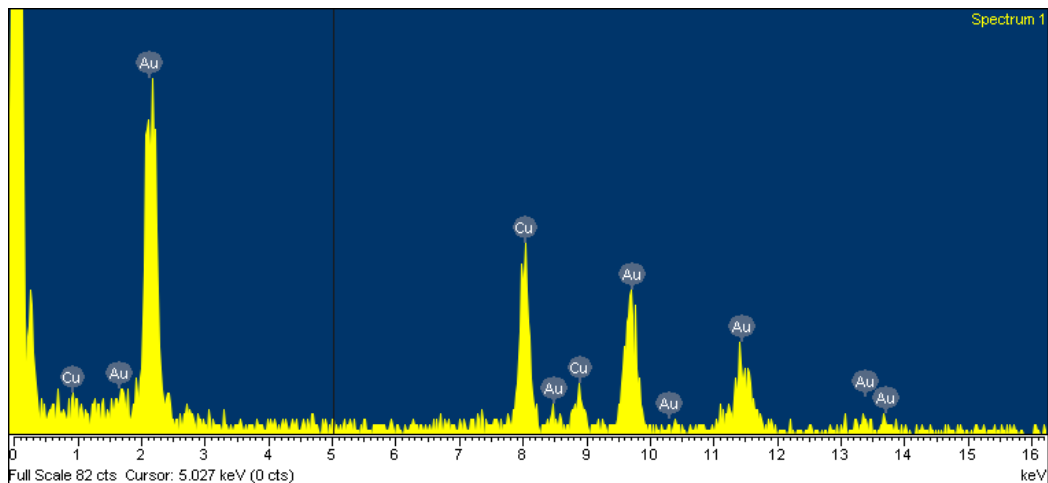
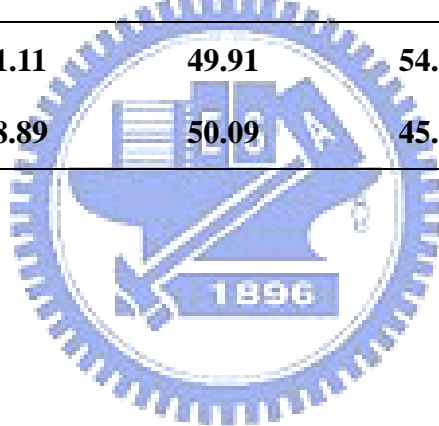


Fig. 4-35 High resolution TEM/EDS results of Au/Cu core-shell nanoparticles.

Table 4-7 High resolution TEM/EDS results of Au/Cu core-shell nanoparticles.

Element	Atomic%	Atomic%	Atomic%	Atomic%
Cu K	51.11	49.91	54.40	51.46
Au L	48.89	50.09	45.60	48.54



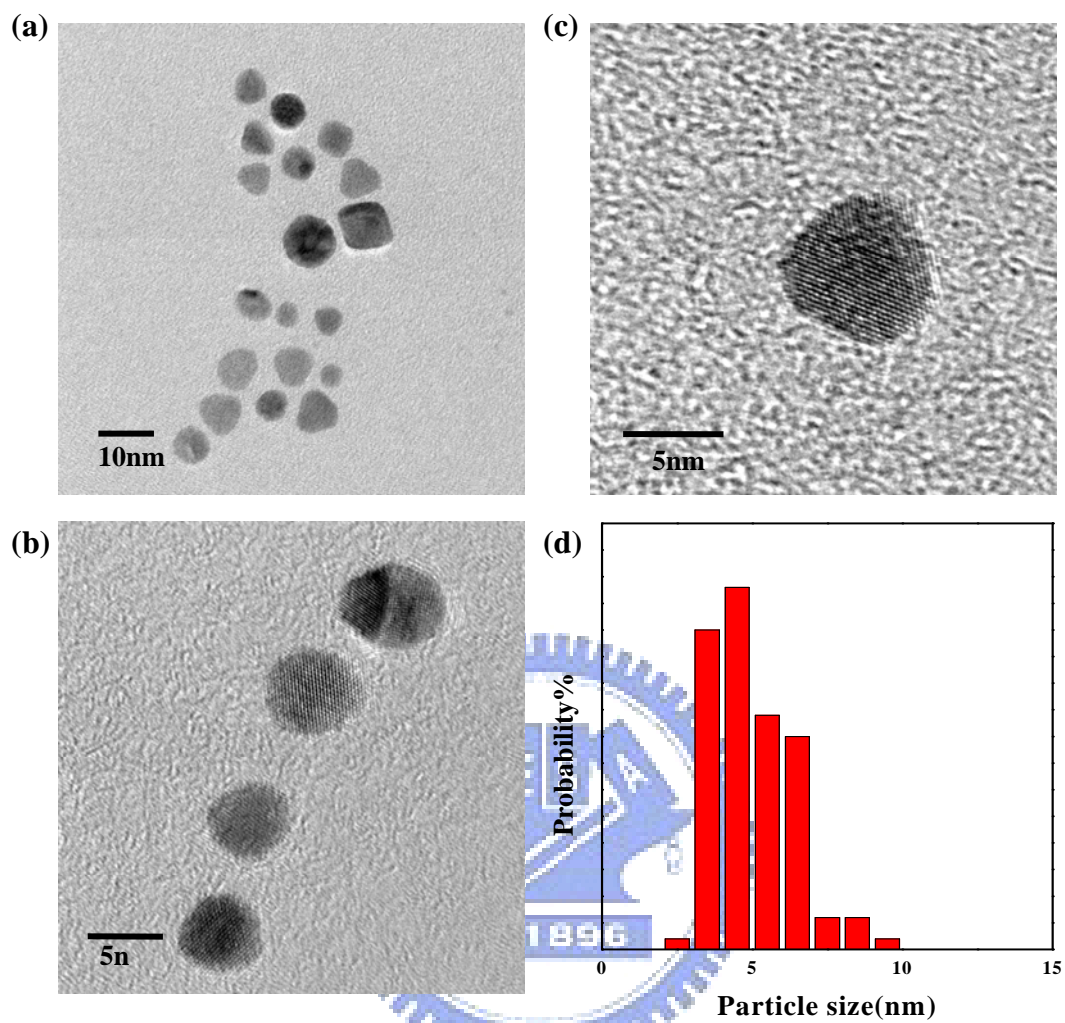


Fig. 4-36 (a) Typical TEM image of Au/Cu core-shell nanoparticles. (b,c) Au/Cu core-shell nanoparticles measured by high resolution TEM. (d) Size distribution of Au/Cu core-shell nanoparticles measured by TEM.

## 第五章、奈米粒子自組裝散佈及其光學特性

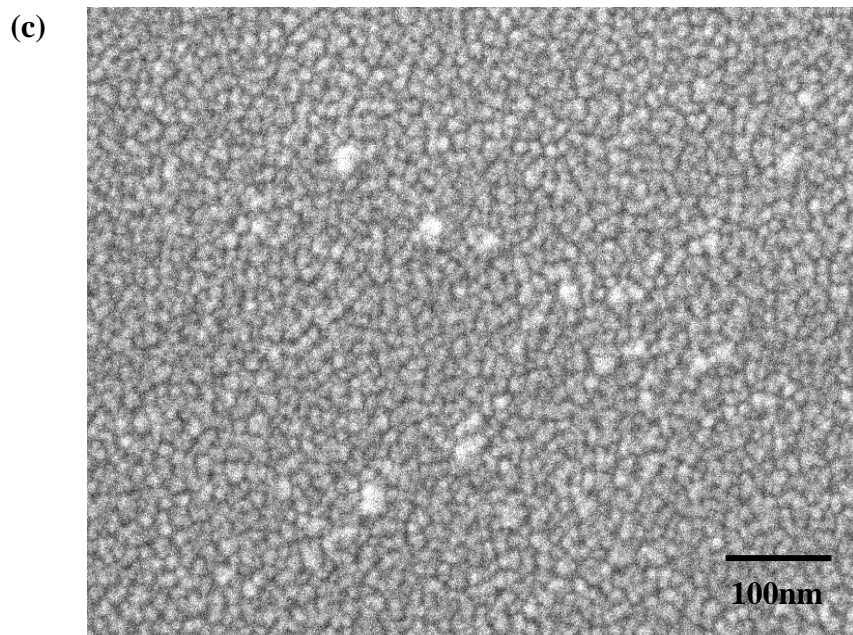
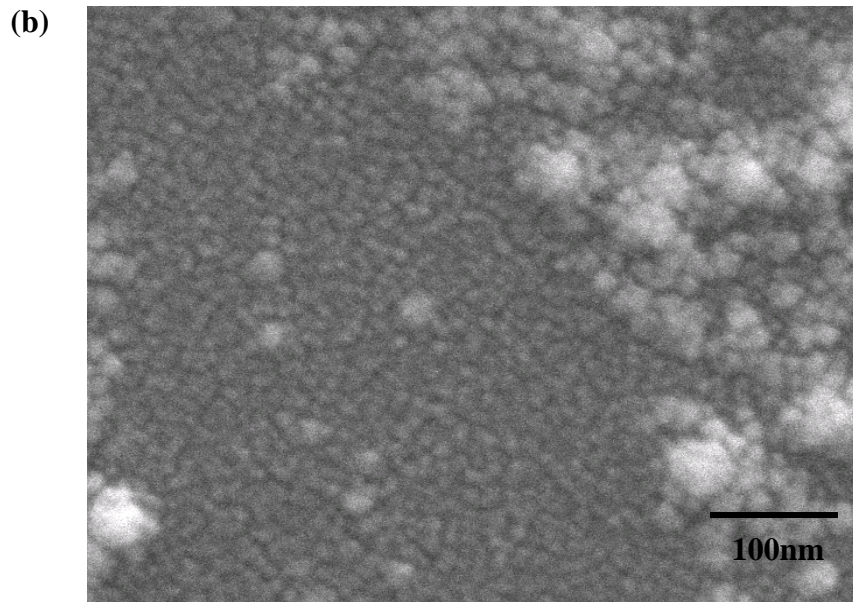
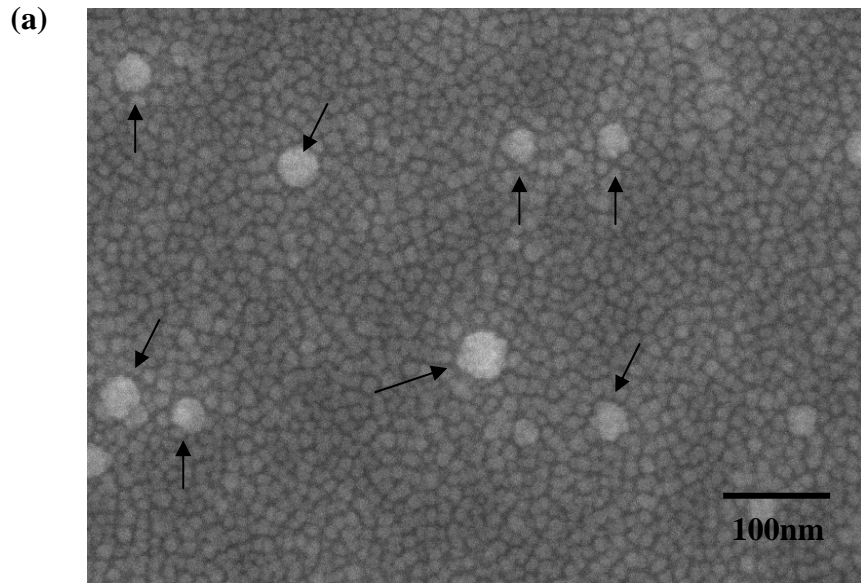
### 5-1 奈米粒子直接散佈於基板

#### 5-1-1 實驗步驟

將本實驗合成所得之 Ag 奈米粒子，分別利用高速離心機進行 3-5 次奈米粒子清洗步驟，洗淨後之奈米粒子重新散佈至乙二醇溶液中，再利用旋轉塗佈法慢速將奈米粒子散佈於光學玻璃之上，並將試片放至在烘箱中緩慢地將溶劑烘乾去除形成一自組裝 Ag 奈米粒子薄膜。利用相同製備步驟，將本實驗合成之 Au、Cu、Au/Ag 以及 Au/Cu 奈米粒子，散佈至光學玻璃形成薄膜。

#### 5-1-2 薄膜與奈米粒子之表面形貌觀察

Fig. 5-1 為奈米粒子直接散佈於光學玻璃形成奈米粒子薄膜之 SEM 影像，圖中 a 至 e 分別為 Ag、Au、Cu、Au/Ag 與 Au/Cu 奈米粒子薄膜，所有奈米粒子表面均包覆保護劑 PVP。由 Fig. 5-1a~c 可以觀察到 Ag、Au 與 Cu 奈米粒子薄膜與 TEM 分析結果相同，奈米粒子間會存在一微小距離，這是因為 PVP 包覆在奈米粒子表面，使得粒子間自然存在空間障礙，僅有少部分會發生奈米粒子團簇的情形(箭頭指示處)，整體而言薄膜中奈米粒子自組裝散佈的均勻性十分良好，Au 奈米粒子薄膜(Fig. 5-1b)相較之下則是顯得較不均勻。Au/Cu 與 Au/Ag 核殼奈米粒子薄膜(Fig. 5-1d 與 Fig. 5-1e)其散佈均勻性均十分良好，尤其 Au/Cu 奈米粒子薄膜中可以觀察到粒子間距離呈規則性，證明其三維空間自組裝散佈十分成功。



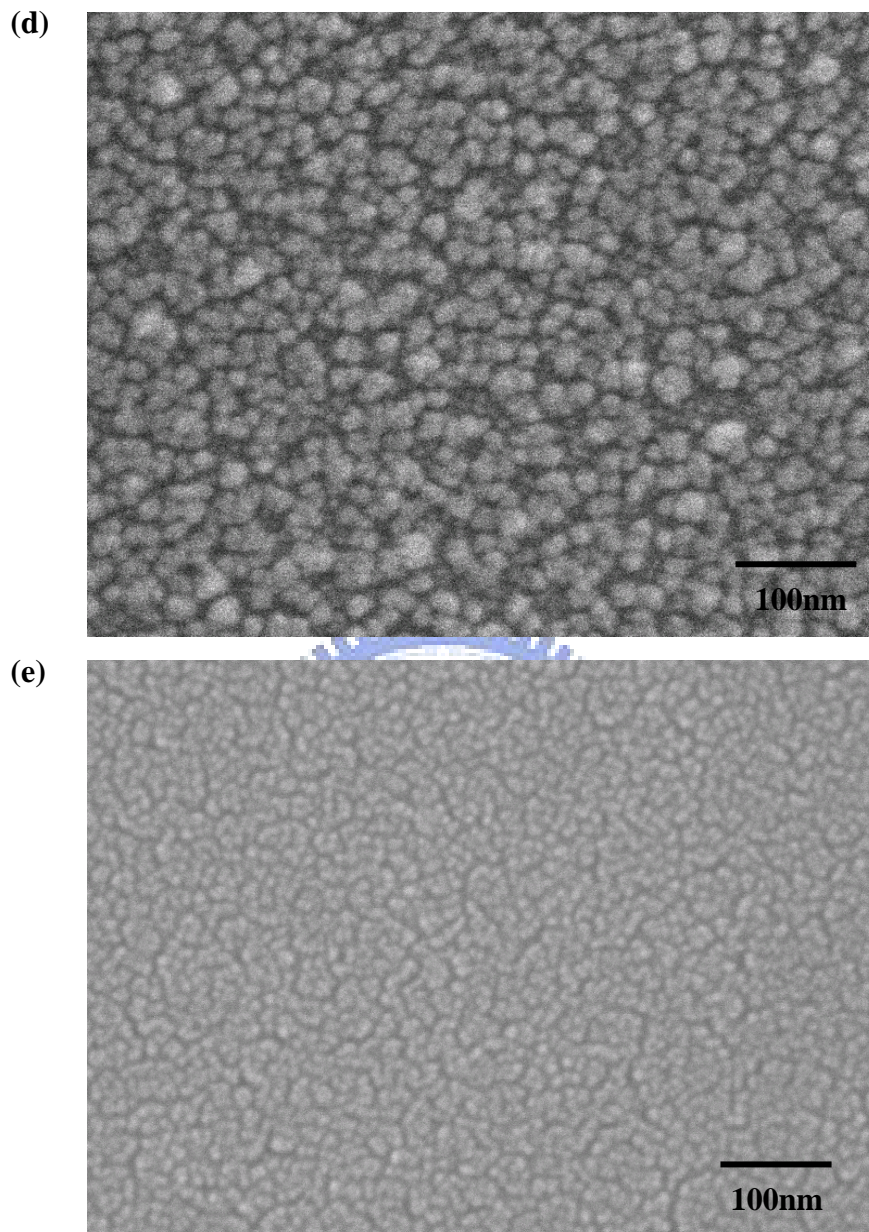


Fig. 5-1 Typical SEM micrographs of (a) Ag 、(b) Au 、(c) Cu 、(d) Au/Ag and (e) Au/Cu nanoparticles mixed with EG.

## 5-2 塊式高分子自組裝

塊式高分子材料 (block copolymer)，因為本身材料所具有的奈米級自身組裝 (self-assembled) 特性，目前已被廣泛的在學術上研究與在工業上應用。藉由分子設計的理念，人們依其需要的不同特性，將兩種以上的特性高分子材料結合成為同一高分子中，即形成了塊式高分子材料。因為塊式高分子材料中所含兩種以上不同特性的高分子鏈段之間是互相以共價鍵連結的，所以塊式高分子材料無論是在固態、熱熔態或是在溶劑中而形成微胞 (micelle) 溶液，皆會自身組織而產生極微小的奈米級相分離結構 (phase-separated) [71-73]，而此奈米級微結構具有週期之規則性，其結構之週期大小約在 10~100 奈米之間。

### 5-2-1 塊式高分子自組裝實驗步驟

當塊式高分子溶於對於其中一鏈段具有選擇性的溶劑中時，塊式高分子會形成微胞溶液，這在塊式高分子材料的應用與學術研究上是一個很重要的特性。舉例來說，藉由塊式高分子這種特性，我們可以將原本特性不同，且不相容的兩種材料以微胞或是乳化的形式形成在微米尺度的均勻分散，而使此種新材料同時具有兩種材料的特性。塊式高分子在選擇性的溶劑中形成稀溶液時，會因為對塊式高分子中其中一個鏈段溶解度較好而較易展開此鏈段，相反的，另一鏈段則會因為溶解度較差而捲曲。若在固定的溫度下，塊式高分子在選擇性的溶劑中的濃度提升到一定程度以上時，塊式高分子在溶液中密度增加，而造成微胞的形成。塊式高分子在一固定濃度的溶液中，微胞現象亦會隨著溶液的升降溫度而發生。



甲苯(Toluene) 具有疏水性，對於 Polystyrene (PS)是溶解性極佳的溶劑，但對於 Poly(2-vinyl-pyridine)來說正好相反，是溶解性差的溶劑。(常被選用的還有 Chloroform、DMF …)。因此 PS 會溶解於 toluene 中而 PVP 則會捲曲並在適當條件下形成微胞狀散佈於 toluene，成為微相分離之狀態。本實驗將塊式高分子 Polystyrene-block- Poly(2-vinylpyridine) (結構式如 Fig. 5-2)以 3~5wt%比例溶於 toluene 中，並在 70°C下磁石攪拌至少 4 小時。預定散佈之基板先利用標準清洗步驟處理，以 piranha (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)溶液去除基板上殘留的有機物質，然後浸泡在水裡保存至使用為止。PS-P2VP 微胞溶液藉由旋轉塗佈(spin-coating)的方式，以 2,000 r.p.m.速度在基板上形成薄膜。

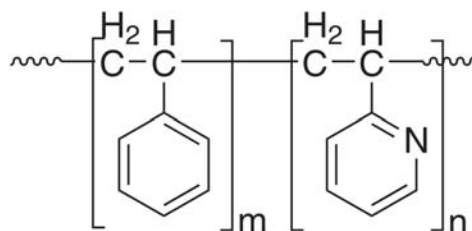
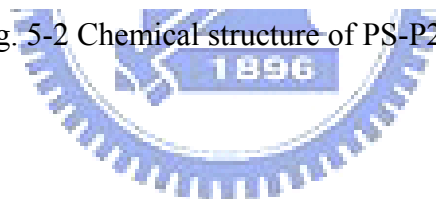


Fig. 5-2 Chemical structure of PS-P2VP.



## 5-2-2 塊式高分子之表面形貌觀察

當 PS-P2VP 微胞溶液在基板上形成薄膜之後，將試片放置於 50°C 真空環境中，使溶劑緩慢地蒸發一整個夜晚，方取出其中一組試片，其他試片則是被放置於 150°C 的環境中做 48 小時的退火處理[74,75]，期待退火可以賦予薄膜能量使塊式高分子擁有驅動力能緩慢地達到平衡樣貌。原子力顯微鏡 AFM 為觀察高分子薄膜表面形貌特徵之最佳分析儀器，故本論文對於塊式高分子 PS-P2VP 薄膜表面特徵的觀察以 AFM 為主要依據。AFM 的探針尖端接近試片表面時，探針會以接近自身機械共振的頻率垂直試片表面地共振。當探針輕微地敲打試片表面時，探針的共振強度會減小，而 AFM 就是運用此原理勾畫出試片表面的粗糙度 (height) 形貌。不同於強度差異，也能利用探針共振頻率相對於驅動器共振的相位差。當探針敲打在不同材料組的區域時，不同材料與探針間交互作用的機械性質也有所不同，尤其是每次探針敲打時所產生的能量損失，使得 phase 訊號改變。Phase image 中不同區域間的對比差異，即其硬度與黏著力有所不同的關係，當材料硬度較低時會相對地呈現出較暗的顏色 (Fig. 5-3)。

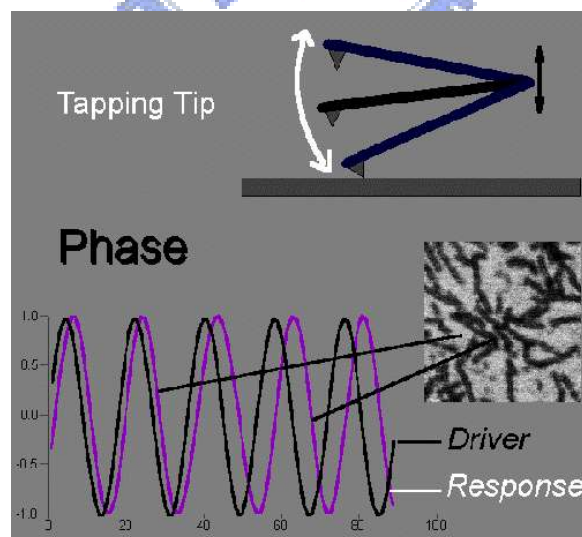


Fig. 5-3 Phase shift over regions of different composition.

Fig. 5-4 a 與 b 為 PS-P2VP 薄膜在 50°C 緩慢地蒸發 toluene 溶劑後，膜厚約 250nm 之 AFM 的 height 與 phase 影像鑑定。P2VP 在 PS 中產生微相分離並自組裝排列，與先前文獻中的結果相符[76,77]，其中 phase 影像會隨著試片形貌之 height 差別而改變。當試片經過 48 小時 150°C 退火熱處理後，塊式高分子會達到一平衡相，即發展成以 PS 為基底，P2VP 則捲曲成柱狀微區(cylindrical microdomains)。Fig. 5-5a 與 b 分別為退火後 PS-P2VP 薄膜 AFM 之 height 與 phase 影像，原本可於 Fig. 5-4 觀察到之表面特徵都會因為退火處理而消失。此外，由於基板會優先與 P2VP 交互作用且 PS 擁有較低的表面能，於是 cylindrical microdomains 的軸相會傾向與基板平行。薄膜厚度與塊式高分子單元間是無從比較的，導致表面會產生一階如高分子單元高度差的突起與孔洞。但這些特徵(孔洞…)是用肉眼就可以觀察到的巨觀現象，原先奈米尺寸的結構特徵則是都消失了，使得 PS-P2VP 薄膜在奈米尺度分析下其表面顯得相對平坦。[78-80]



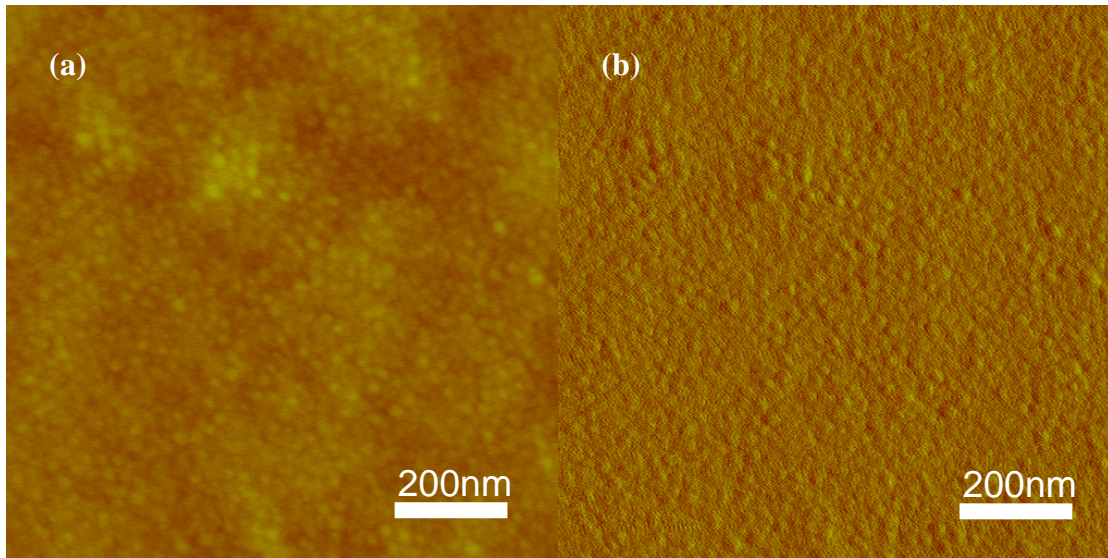


Fig. 5-4 AFM topography (left) and phase (right) images of thin films from pure PS-b-P2VP block copolymer taken after spin-coating. Z-range: 20 nm, 20° .

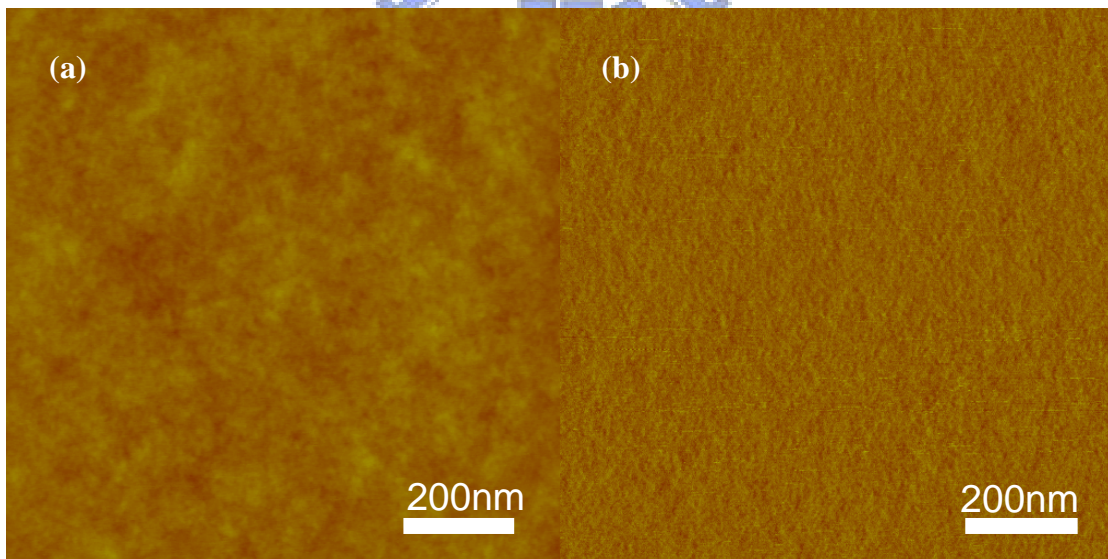


Fig. 5-5 AFM topography (left) and phase (right) images of thin films from pure PS-b-P2VP block copolymer taken after thermal annealing at 150°C for two days. Z-range: 20 nm, 20° .

### 5-2-3 Ag 奈米粒子塊式高分子自組裝實驗步驟

從文獻中，探討過關於粒子表面的接著物對於奈米粒子/塊式高分子自組裝排列之影響[81]，證明了當奈米粒子表面被 PVP 包覆時，會傾向與塊式高分子 PS-P2VP 的 PVP 端接著；反之亦然，當表面改被 PS 包覆時，則會轉而傾向與 PS 端接著。由於本論文所合成的奈米粒子有保護劑 PVP 在粒子表面包覆，所以選用 PS-P2VP 塊式高分子搭配 PVP-coated 的 Ag 奈米粒子作自組裝排列。將 3~5 wt% PS-P2VP 甲苯溶液在 70°C 下攪拌 3~5 小時形成微胞溶液。同時將本實驗還原之 PVP-coated Ag 奈米粒子膠體溶液加入丙酮均勻混和後，利用高速離心機以 8,000 rpm 離心 20 分鐘。離心後溶液會呈現上下分成的狀態，取出上層的澄清溶液後，再次加入丙酮使離下來的 Ag 奈米粒子重新散佈後再次離心。離心約 3~5 次後，多餘的 PVP 與乙二醇已被去除，僅剩吸附在 Ag 奈米粒子表面的 PVP 會殘留下來。將洗淨過的 Ag 奈米粒子以 1wt% 的比例重新散佈回酒精中。將 1wt% 的 Ag 奈米粒子溶液加入 PS-P2VP 溶液中，70°C 下攪拌約 5~7 小時，再以 2000 rpm 將 Ag 奈米粒子/PS-P2VP 溶液旋轉塗佈至已預先處理好的基板(光學玻璃、Mica···)。

### 5-2-4 Ag 奈米粒子塊式高分子自組裝之表面形貌觀察

當塊式高分子與奈米粒子結合時，會觀察到完全不一樣的結果。PS-P2VP/Ag 奈米粒子的混合物旋轉塗佈至雲母片(mica)後，將試片放入真空烘箱在 50°C 環境下乾燥一整個夜晚，方取出其中一組作 SEM 分析，即 Fig. 5-7。另外一組試片則是繼續留在真空烘箱中，並將溫度提高至 150°C 作 48 小時之退火熱處理後才進行 SEM 分析，Fig. 5-8。經過退火熱處理後，在薄膜表面觀察到奈米粒子不僅會呈現 hexagonally 排列，即最密堆積的特徵貌，且薄膜退火後其中之 Ag 奈米粒子間距相對於未退火有增加之傾向，即未退火之薄膜奈米粒子會顯得排列密度較高，意味著 Ag 奈米粒子已經確實地隨熱處理與高分子的移動而進入 P2VP 相之

界面。試片尚未做退火熱處理時，Fig. 5-6a，文獻中 AuSC<sub>2</sub>Ph 奈米粒子表面鍵結的是疏水性的保護劑，所以當溶劑被烘乾移除後，奈米粒子會傾向存在於 PS 的區塊多過 P4VP 的區塊。而本實驗 Ag 奈米粒子表面鍵結的是親水性的 PVP，反而會傾向存在於 P2VP 區塊，因此可以了解 PS 區塊中所含的 Ag 奈米粒子數量會較少，對照 Fig. 5-7 的結果，本實驗未退火的試片比較接近於文獻中退火剛開始的階段，Fig. 5-6b 與 Fig. 5-6c。最後，經過長時間的退火熱處理，使 Ag 奈米粒子有充分時間從 PS 區塊擴散至 P2VP，如同 Fig.5-6d 所示。而呈現最密堆積的 Ag 奈米粒子則表示著，Ag 奈米粒子的加入會使 P2VP 之 cylindrical microdomains 的軸向與基板垂直。以上所有結果可以得到一結論，當奈米粒子薄膜被賦予充分驅動力(退火熱處理)，原先形成之微相分離區塊之方向性會重新改變，形成垂直基板與薄膜界面的最密堆積 cylindrical microdomains，並且文獻中已有研究指出，此結果與薄膜厚度沒有相關性存在[82]。

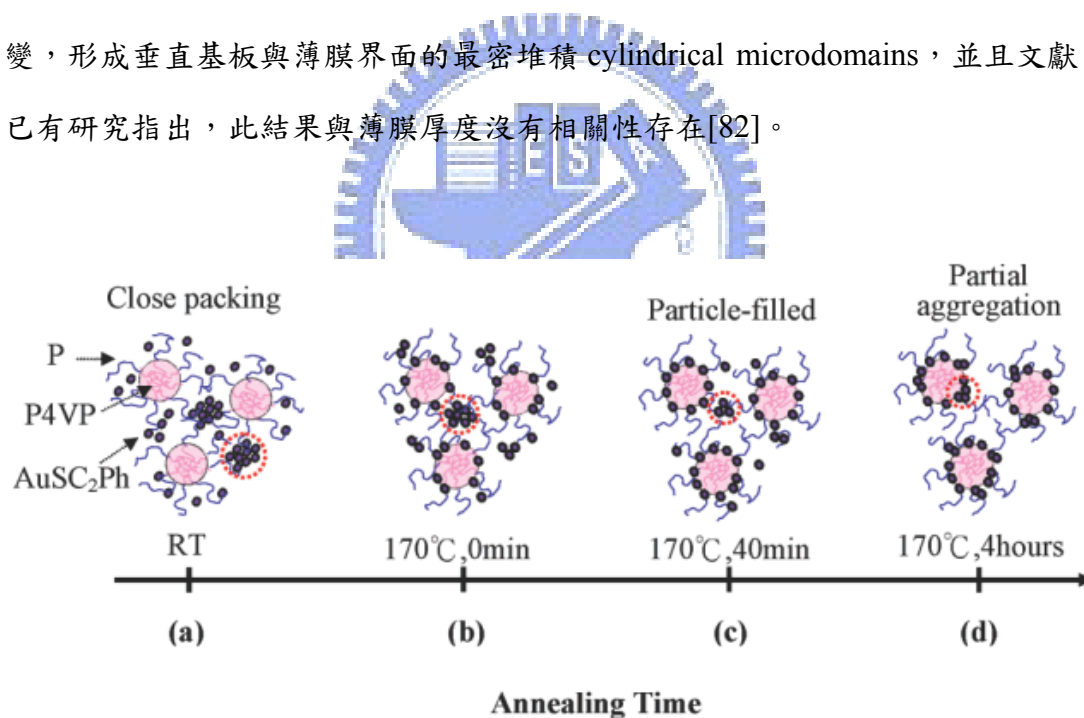


Fig. 5-6 Schematic illustrations of the structural evolution of the PS-P4VP<sub>sph</sub>/AuSC<sub>2</sub>PH mixture at different annealing times.

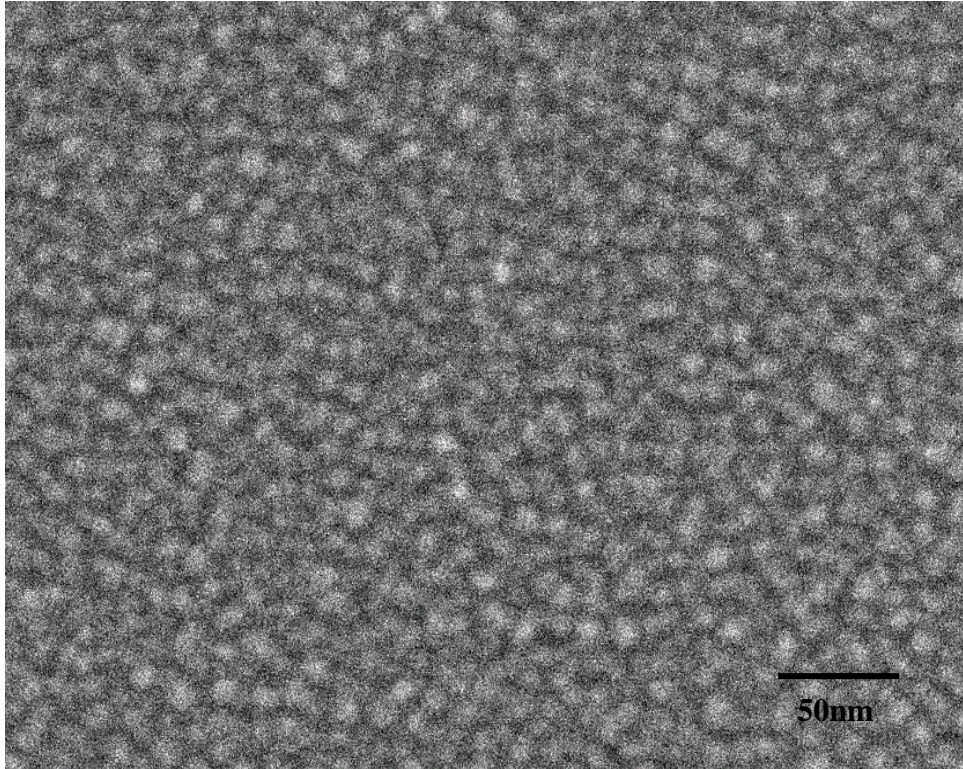


Fig. 5-7 SEM micrograph of the PS-*b*-P2VP / Ag nanoparticles as-spun film.

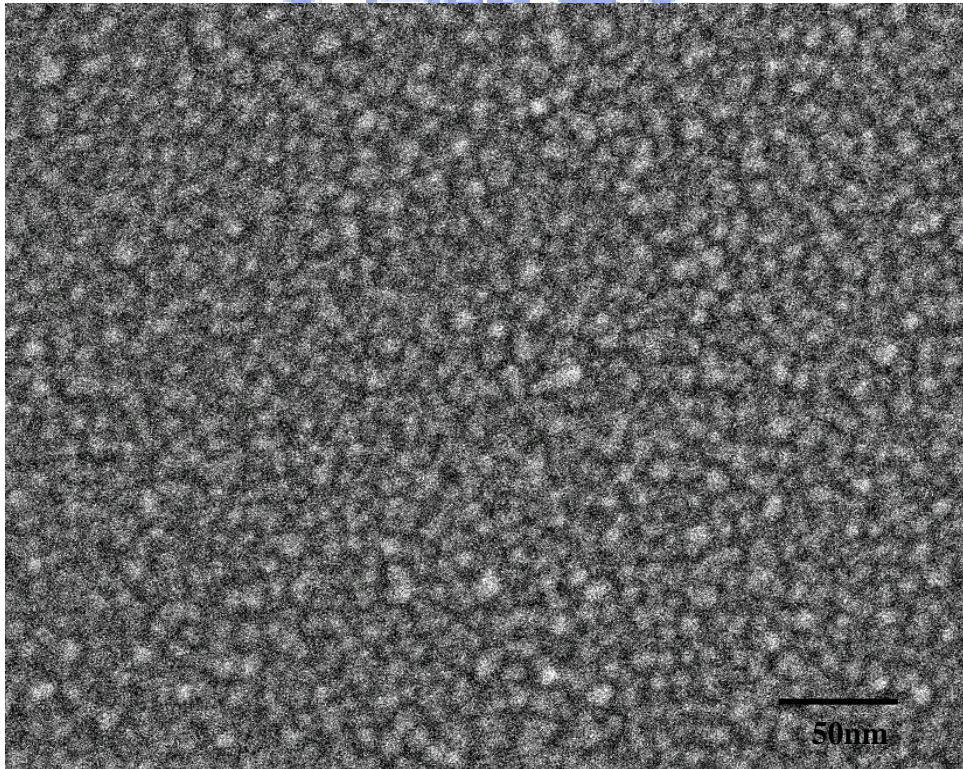


Fig. 5-8 SEM micrograph of the PS-*b*-P2VP / Ag nanoparticles film after thermal annealing at 150°C for 48 hr.

## 5-3 光學性質

### 5-3-1 稀薄溶液的光學性質觀察與分析

當入射光電磁波與奈米粒子交互作用後，會因為吸收與散射的發生使得入射光穿過奈米粒子後的強度會較原入射強度小  $\exp(-n \sigma_{\text{ext}} f)$  倍，其中  $n$  為奈米粒子濃度、則是  $\sigma_{\text{ext}}$  消光截面積(extinction cross section)以及  $f$  代表樣品厚度。當奈米粒子尺寸小於 50nm，吸收效率會遠大於散射，因此在文獻中消光(extinction)通常會被吸收(absorption)替代。在實驗分析儀器中可以確實地量測吸收度  $A$ ，且  $A$  通常與消光截面積有著相依關係： $A = n \sigma_{\text{ext}} f \log 10$ ，也因此比較理論曲線與實驗值時常需要計算到消光截面積。對於佔溶液體分率  $f$  遠小於 0.01 的稀薄奈米粒子膠體溶液而言，粒子間的交互作用是可以忽略的，於是整體消光截面積即可被當作是與單顆奈米粒子的消光截面積相當。Mie 散射理論以圓球形奈米粒子為假設前提，證明了入射光波長  $\lambda$  與奈米粒子(半徑為  $r$ 、介電常數  $\varepsilon$ )在均質環境(介電常數  $\varepsilon_m$ )中的散射與吸收行為[83,84]。在 Mie 理論中消光截面積的公式為：

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{\varepsilon_m k_o^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (5-1)$$

其中  $k_o = \frac{2\pi}{\lambda}$ ，且  $a_n$  與  $b_n$  為 Mie 參數

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{m \psi_n(mx) \psi_n'(x) - \psi_n(x) \psi_n'(mx)}{m \psi_n(mx) \xi_n'(x) - \xi_n(x) \psi_n'(mx)}, \\ b_n &= \frac{\psi_n(mx) \psi_n'(x) - m \psi_n(x) \psi_n'(mx)}{\psi_n(mx) \xi_n'(x) - m \xi_n(x) \psi_n'(mx)}, \end{aligned} \quad (5-2)$$

由  $m = \sqrt{\varepsilon / \varepsilon_m}$ ， $x = \sqrt{\varepsilon_m} k_o r$  以及 Riccati-Bessel 函數  $\psi$  和  $\xi$  所組成。展開公式 5-2 可以得到

$$\begin{aligned} a_1 &= -\frac{2}{3} i \varepsilon_m^{3/2} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} x^3 + O(x^5), \\ b_1 &= O(x^5), \quad a_2 = O(x^5), \quad \text{and so on.} \end{aligned} \quad (5-3)$$

若是奈米粒子遠小於入射光波長則僅需考慮第一層電子耦合效應，即公式 5-1 可以簡略至只留下  $\text{Re}(a_1)$ 。



本實驗所合成之 Ag、Au、Cu、Au/Ag 以及 Au/Cu 奈米粒子尺寸為 4 ~ 15nm 吻合預設條件所以適用接下來所得到的消光截面積(extinction cross section)

$$\sigma_{ext} = \frac{\lambda^2}{\pi} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} x^3, \quad (5-4)$$

即使 Mie 散射理論可以正確地描述與預測光的散射與吸收行為，但是卻得經過龐大的計算過程，因此 Mie 理論雖然早在 100 年前就已經問世卻很少被拿來使用，直到 20 年前電腦的誕生才使得 Mie 理論得以活用。本論文使用 MiePlot 及 Mie theory calculator 兩套軟體的相互搭配，做光散射吸收相對於波長的模擬計算，軟體的操作介面分別如 Fig. 5-9 與 Fig. 5-10 所示。由 Mieplot 可以得到 Ag、Au 以及 Cu 不同波長之 refractive index (包含實部與虛部值)，再將波長條件與對應之 refractive index 代入 Mie theory calculator 介面中的波長與核心反射參數一欄。本實驗所合成之奈米粒子均為實心，僅需輸入奈米粒子半徑 R1 條件即可。另外需要設定的參數即所處環境的反射係數，本論文所合成之奈米粒子均處在乙二醇溶液中，所以一律設定為乙二醇的反射係數。以上參數設定完成後即可執行 Mie theory calculator，從操作介面最下方欄位得到的數據即溶液的散射、吸收以及消光效率。

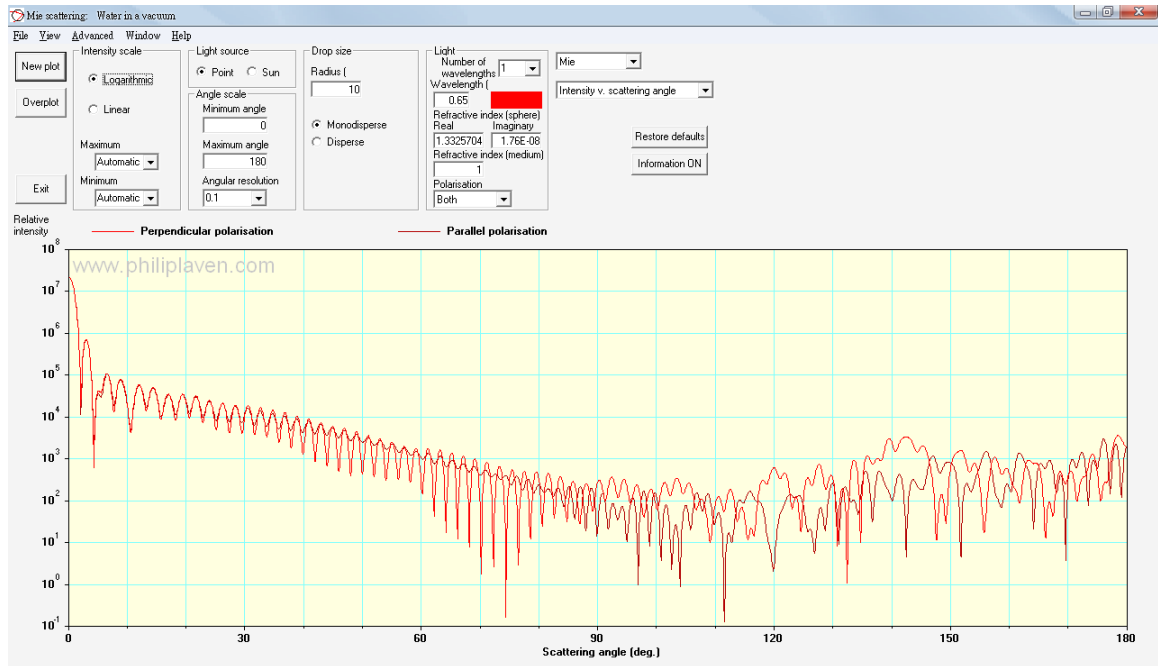


Fig. 5-9 User interface of the MiePlot program.

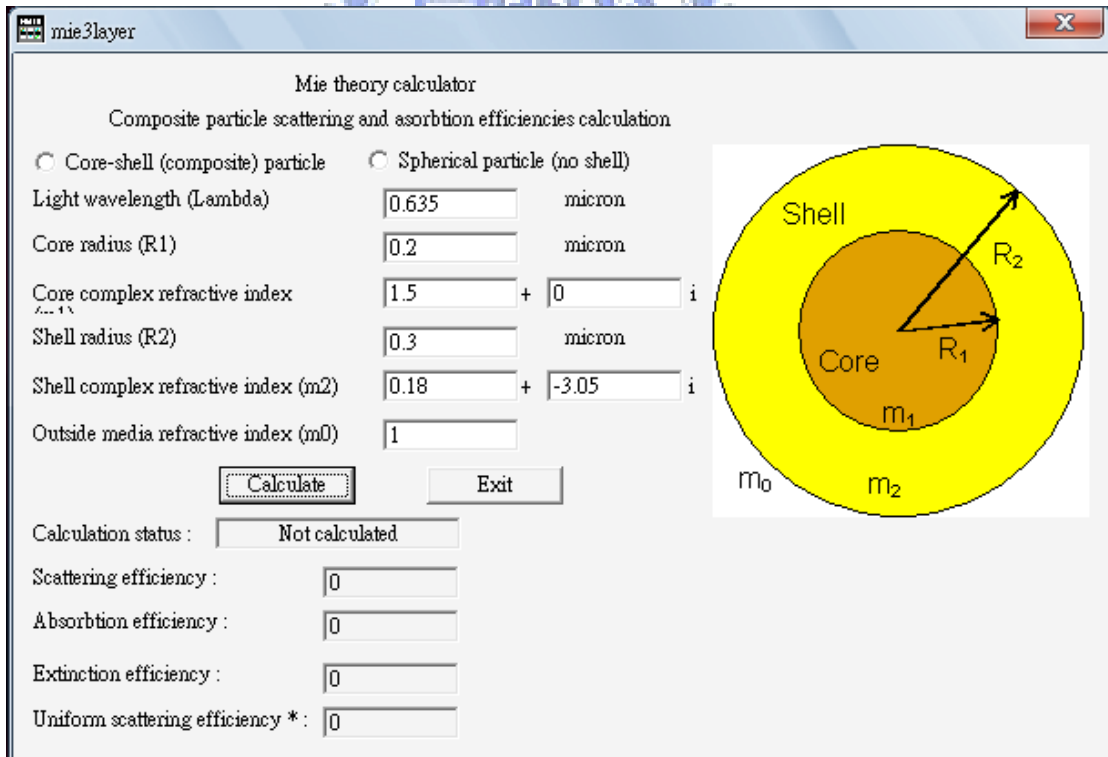


Fig. 5-10 User interface of the Mie theory calculator program.

本實驗所合成之 Ag 奈米粒子經過 TEM 分析得到平均粒徑為 14nm，所以模擬計算 R1 以  $0.007\ \mu\text{m}$  代入，將可見光波段的波長及對應的 Ag 折射率、消光係數一一代入，反覆計算動作後將得到的數據疊合以得到吸收峰位置對波長的關係，Fig. 5-11，Ag 奈米粒子模擬計算得到的消光、散射以及吸收效率相對於波長的關係。由圖中可以發現，14nm 的 Ag 奈米粒子消光、散射以及吸收峰均位在同一波長。由於實驗得到的結果為吸收光譜，將模擬計算所得到的吸收光譜(虛線)與實驗值(實線)進行比較，Fig. 5-14。Ag 奈米粒子溶液實驗得到之波峰值  $\lambda_{\text{max}}$  與理論模擬計算得到的結果一致， $\lambda_{\text{max}}$  均位於 403nm。再次利用 Mie theory calculator 對 Au 奈米粒子來做模擬計算，同樣可以由 TEM 得到的 Au 奈米粒子平均粒徑 15nm，來設定軟體參數 R1 為  $0.0075\ \mu\text{m}$ ，將可見光波段的波長及對應的 Au 折射率一一代入，反覆計算動作並將得到的數據疊合以得到吸收峰位置對波長的關係，Fig. 5-12，Au 奈米粒子理論模擬的消光、散射以及吸收效率相對於波長的關係。其吸收效率幾乎與消光效率相同，散射效果相較之下則是十分地小，明顯不同於 Ag 奈米粒子。理論模擬的吸收光譜(虛線)與實驗值(實線)比較後得到，Fig. 5-15，理論與實驗所得到的  $\lambda_{\text{max}}$  結果一致，均為 530nm。本實驗合成之 Cu 奈米粒子由 TEM 得到其平均粒徑為 5nm，再次將可見光波段的波長及對應的 Cu 折射率一一代入，反覆計算動作並將得到的數據疊合以得到吸收峰位置對波長的關係，Fig. 5-13，Cu 奈米粒子理論模擬的消光、散射以及吸收效率相對於波長的關係。發現 Cu 奈米粒子消光效果會完全被吸收效果取代。將理論模擬的吸收光譜(虛線)與實驗值(實線)做比較，Fig. 5-16，理論與實驗所得到的  $\lambda_{\text{max}}$  位置均為 585nm。而 Fig. 5-14、Fig. 5-15 及 Fig. 5-16 理論與實驗所得到的  $\lambda_{\text{max}}$  雖然相同，但曲線形狀則仍是存在著差異，這是因為模擬計算時沒有使用正確的 interband 介電函數。

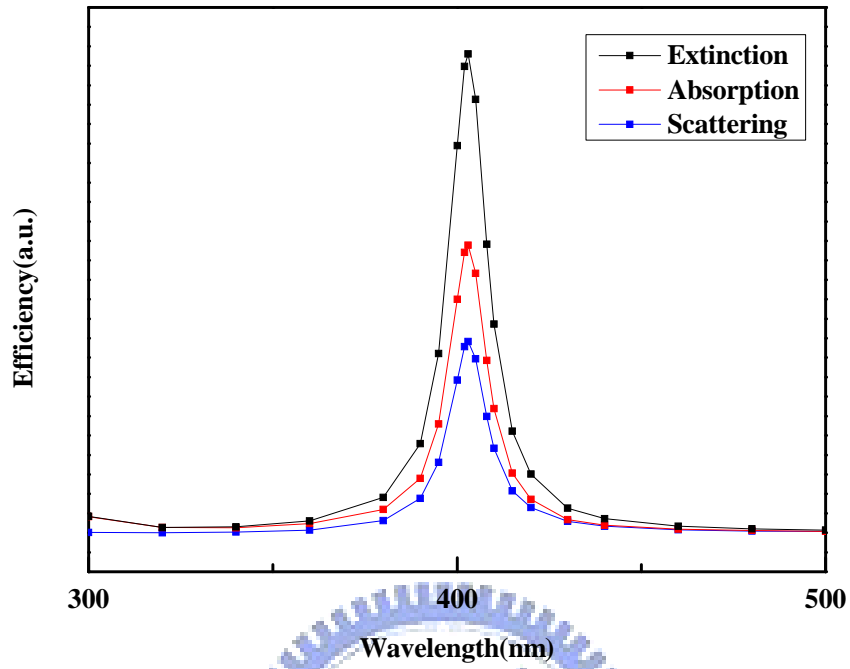


Fig. 5-11 Simulated spectra of the Ag nanoparticles.

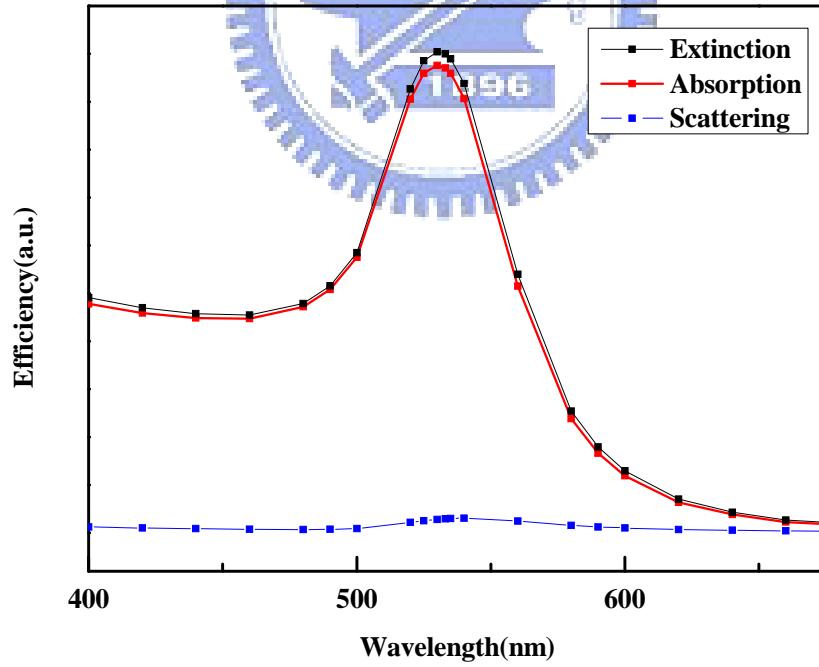


Fig. 5-12 Simulated spectra of the Au nanoparticles.

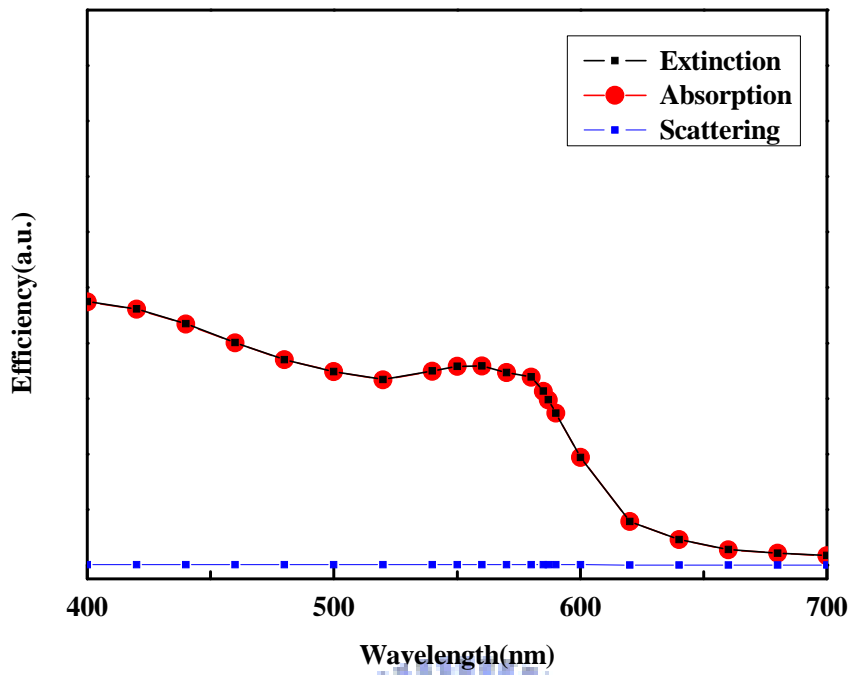


Fig. 5-13 Simulated spectra of the Cu nanoparticles.

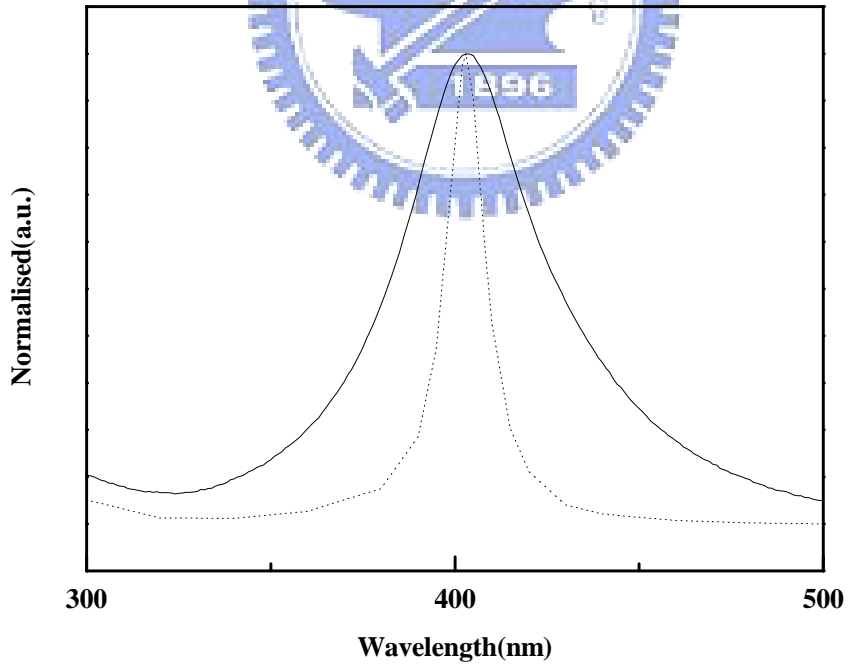


Fig. 5-14 Comparison of the experimental data (solid line) and simulated spectra (dotted line) for Ag nanoparticles.

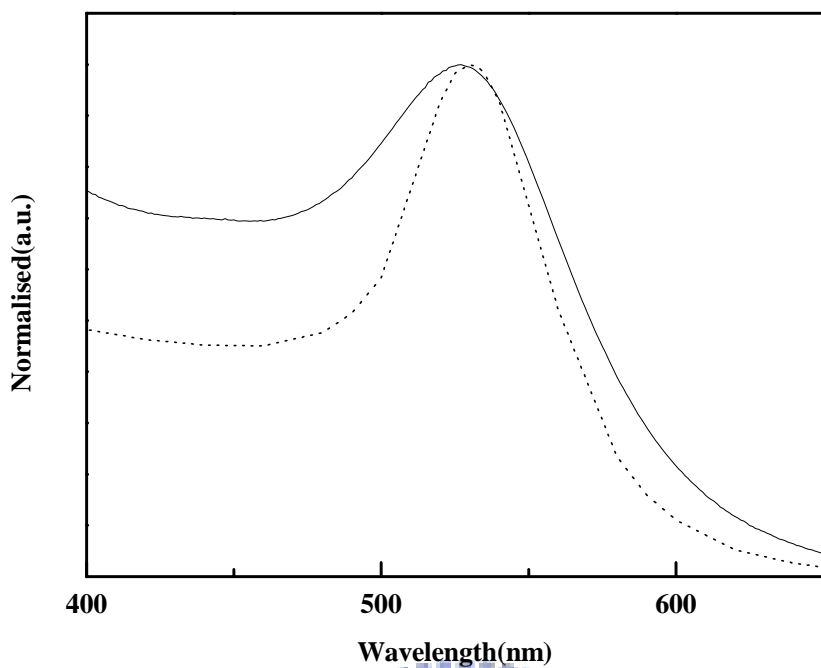


Fig. 5-15 Comparison of the experimental data (solid line) and simulated spectra (dotted line) for Au nanoparticles.

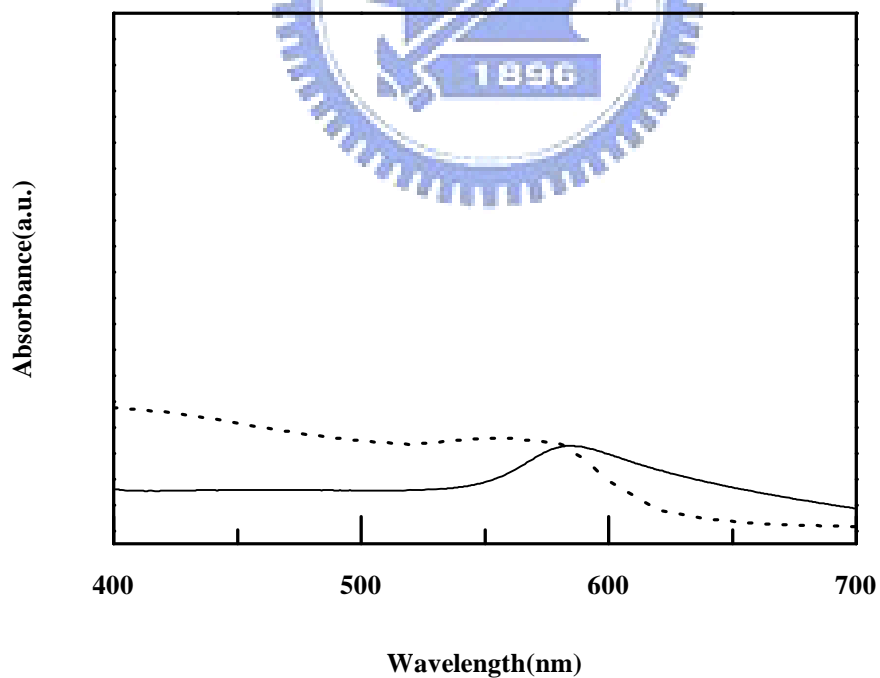


Fig. 5-16 Comparison of the experimental data(solid line) and simulated spectra (dotted line) for Cu nanoparticles.

以上理論模擬之對象為純金屬系統(Ag、Au、Cu)，接下來本論文將針對核殼系統，Au/Ag 與 Au/Cu 核殼型以及合金奈米粒子，進行理論模擬計算。首先，本論文試圖先由理論來推測合金奈米粒子之 SPR 吸收峰，已知介電常數  $\varepsilon$

$$=1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}$$

，由 A 金屬和 B 金屬所組成的 AB 合金，在多數情況下，其電子碰撞速率  $\gamma \sim \gamma_A \sim \gamma_B$ ，因此  $\varepsilon_{AB}$  會被  $\omega_p^2 = \frac{ne}{m_0\varepsilon_0}$  (Bulk plasma frequency) 所主宰，

而  $e$ 、 $m_0$  與  $\varepsilon_0$  皆為常數的情況下， $\omega_p^2$  會和自由電子密度  $n$  成比例關係。同時，

AB 合金奈米粒子之自由電子密度

$$n_{AB} = xn_A + (1-x)n_B \quad (5-5)$$

$x$  為 A 金屬在 AB 合金中所佔的濃度比例， $n_A$ 、 $n_B$  則是 A 金屬與 B 金屬的自由電子密度，導致 AB 合金的介電常數( $\varepsilon_{AB}$ )會與其組成之兩純金屬呈現一線性關係：

$$\varepsilon_{AB} = \chi\varepsilon_A + (1-\chi)\varepsilon_B \quad (5-6)$$

其中  $\chi_A$  為 A 金屬在 AB 合金中的濃度比例， $\varepsilon_A$ 、 $\varepsilon_B$  則分別為 A 金屬與 B 金屬的介電常數。到此為止所推論的 AB 合金系統共振情況下(即 SPR 吸收)的理論公式，由於  $\frac{1}{\lambda_p^2} \propto \omega_p^2 \propto n$ ，使公式 4-1 可以表示為

$$\lambda_{AB} = \sqrt{\frac{1}{x\left(\frac{1}{\lambda_A}\right)^2 + (1-x)\left(\frac{1}{\lambda_B}\right)^2}} \quad (5-7)$$

即 AB 合金奈米粒子的 SPR 吸收峰( $\lambda_{AB}$ )，與純金屬 A 和 B 最大吸收峰  $\lambda_A$ 、 $\lambda_B$  的線性關係式。Au/Ag 合金奈米粒子，其自由電子碰撞速率  $\gamma$  符合上述多數條件，即  $\gamma_{Ag}(5 \times 10^{13}) \sim \gamma_{Au}(4 \times 10^{13}) \sim \gamma_{Au/Ag}$ ，於是利用理論推導出來的結論。El-Sayed 研究群也證實此關係的確是存在，而這是因為 Au 奈米粒子 d 軌域能量的擾動，使得內部躍遷 (interband transition) 吸收的能量改變，這個結果使得  $\varepsilon$  變大。根

據 Mie 理論， $\omega_{\max} = \frac{ne}{\epsilon m_{\text{eff}} \sqrt{1 + \epsilon_m}}$ ，當  $\epsilon$  增加  $\omega_{\max}$  會減少，使 SPR 吸收峰產生

紅位移，所以隨著  $\chi_{\text{Au}}$  增加波峰會往長波長位移。介電常數會與其組成金屬的介電常數有著  $\epsilon_{AB} = x_A \epsilon_A + (1 - x_A) \epsilon_B$  的關係，並進一步推導出合金奈米粒子之反射率亦會與其組成金屬的反射率有著  $n_{AB} = x_A n_A + (1 - x_A) n_B$  關係。由此重要關係式使我們可以由已知之純金屬折射率推測出金奈米粒子在各波長之折射率。以本實驗合成 Au-Ag 合金奈米粒子為例，組成比例為  $X_{\text{Au}}=0.6$  及  $X_{\text{Ag}}=0.4$  時，將組成比例帶入折射率關係式後，可以得到 Au/Ag 核殼奈米粒子在各波長的折射率。至於 R1 可以由 TEM 得到的平均粒徑 14nm 換算得到，所以 R1 應設定為  $0.007 \mu\text{m}$ 。將可見光波段的波長及對應的 Au/Ag 折射率一一代入，反覆計算動作並將得到的數據疊合以得到吸收峰位置對波長的關係，Fig. 5-17，Au-Ag 合金奈米粒子理論模擬之消光、散射以及吸收效率相對於波長之關係。由模擬結果發現 Au-Ag 合金奈米粒子吸收效率幾乎與消光效率相同，僅存在少部分的散射效率。再進一步取理論模擬的吸收光譜(虛線)與實驗值(實線)做比較，Fig. 5-19，不論是理論模擬或是實驗得到之結果都是  $\lambda_{\max}$  為 495nm。至於本實驗所合成的 Au-Cu 合金奈米粒子其平均粒徑為 5nm，因此 R1 應設定為  $0.0025 \mu\text{m}$ 。將可見光波段的波長及對應的 Au/Cu 折射率一一代入，反覆計算動作並將得到的數據疊合以得到吸收峰位置對波長的關係，Fig. 5-18，Au-Cu 合金奈米粒子理論模擬的消光、散射以及吸收效率相對於波長的關係。值得注意的是 Au-Cu 合金奈米粒子的消光效率與吸收效率的曲線是重疊的，即消光會完全被吸收所取代。將理論吸收曲線與實驗值做比較(Fig. 5-20)，可以發現理論模擬的  $\lambda_{\max}$  與實驗值是相同的，均為 546nm。同理對 Au/Ag 與 Au/Cu 核殼奈米粒子做光學模擬分析，可以得到 Fig5-21 及 Fig5-22 之比較結果。



綜合純金屬 Ag、Au、Cu 奈米粒子之理論模擬結果，可以得到一小結論：利用理論模擬計算可以確切地預測不同尺寸且不同周圍環境下，奈米粒子溶液之吸收峰波長( $\lambda_{\max}$ )。至於雙金屬 AuAg 與 AuCu 奈米粒子，不論是合金或是核殼結構在此尺度下所得到之模擬結果均十分相似且僅有一吸收峰，因此，想由光學分析之結果來判斷奈米粒子之確切結構仍有其難度。



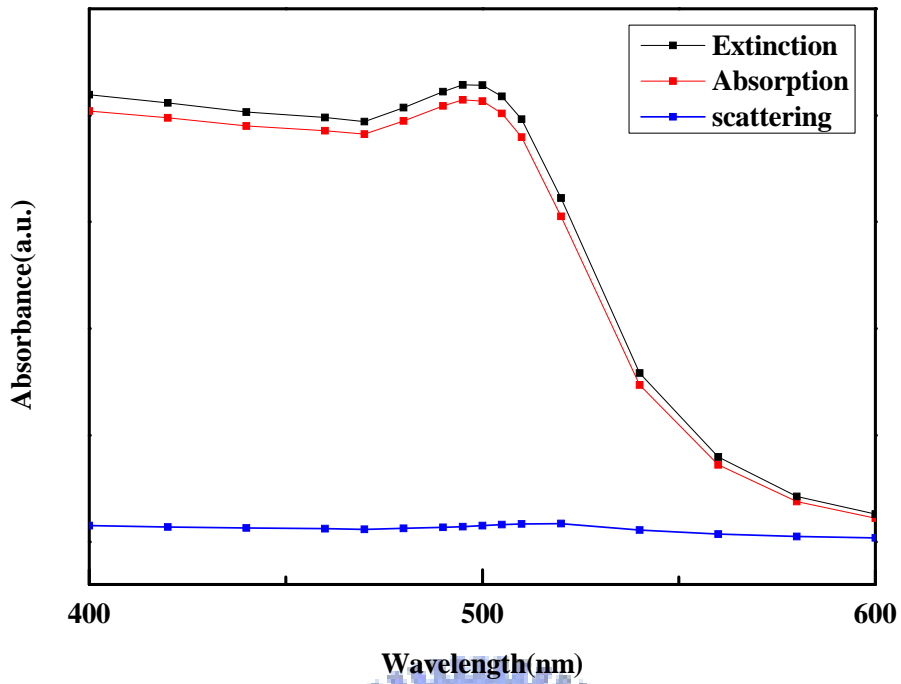


Fig. 5-17 Simulated spectra of the Au-Ag alloyed nanoparticles.

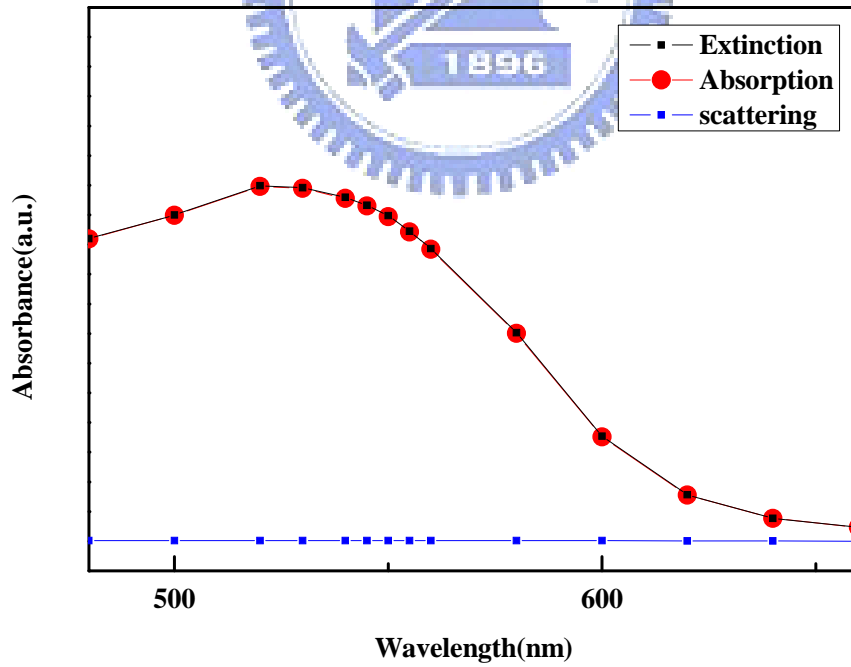


Fig. 5-18 Simulated spectra of the Au-Cu alloyed nanoparticles.

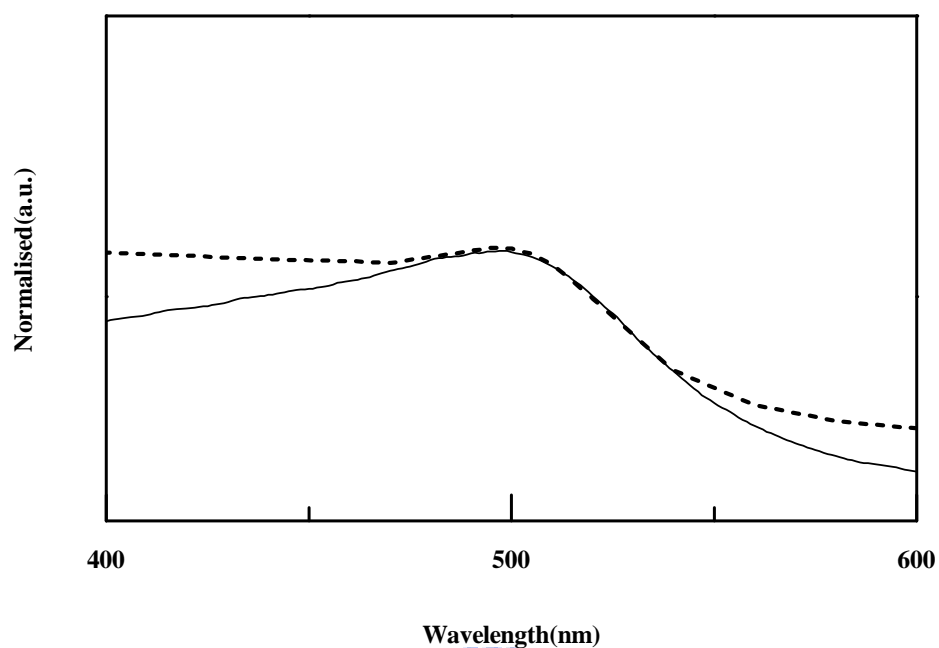


Fig. 5-19 Comparison of the experimental data (solid line) and simulated spectra (dotted line) for Au-Ag alloyed nanoparticles.

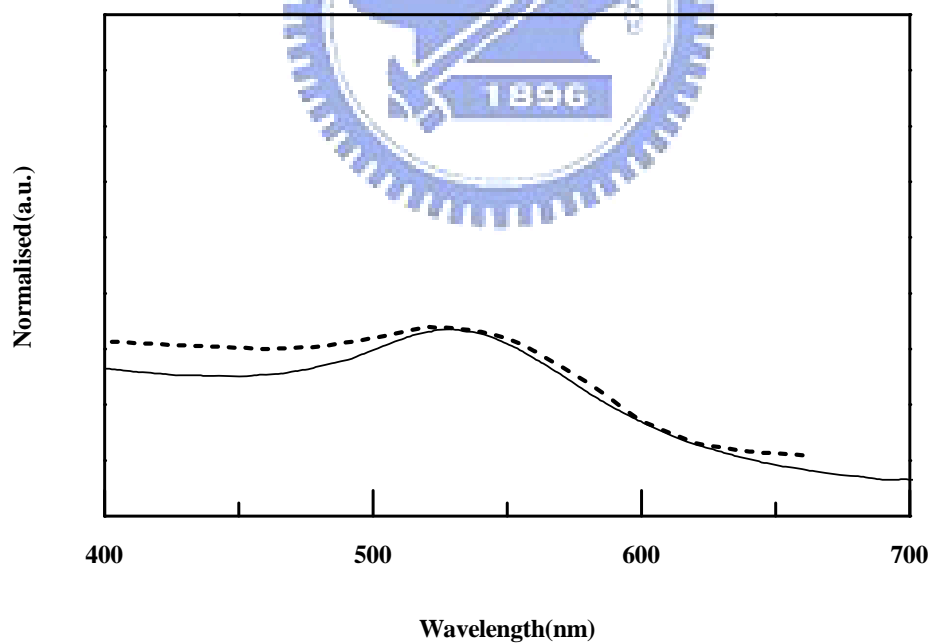


Fig. 5-20 Comparison of the experimental data (solid line) and simulated spectra (dotted line) for Au-Cu alloyed nanoparticles.

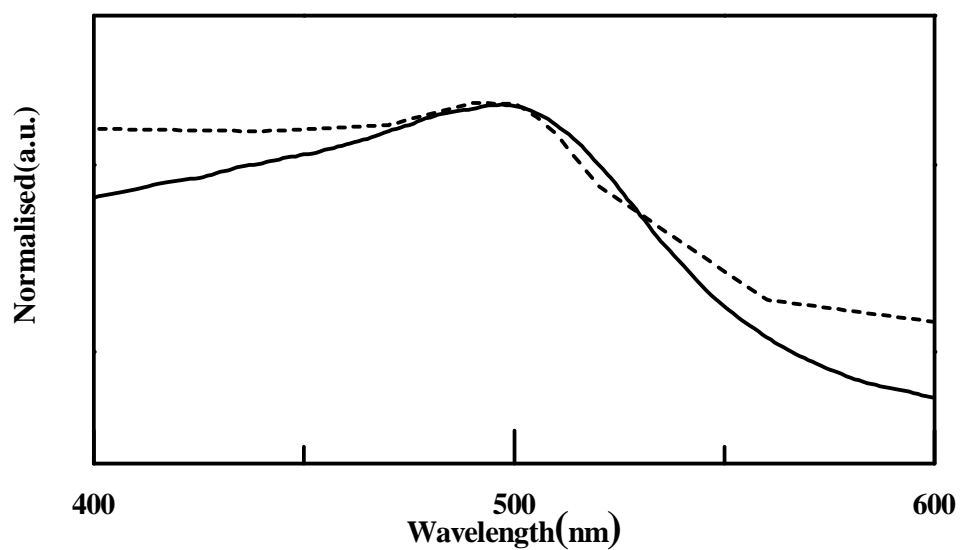


Fig 5-21 Comparison of the experimental data (solid line) and simulated spectra (dotted line) for Au/Ag core-shell nanoparticles.

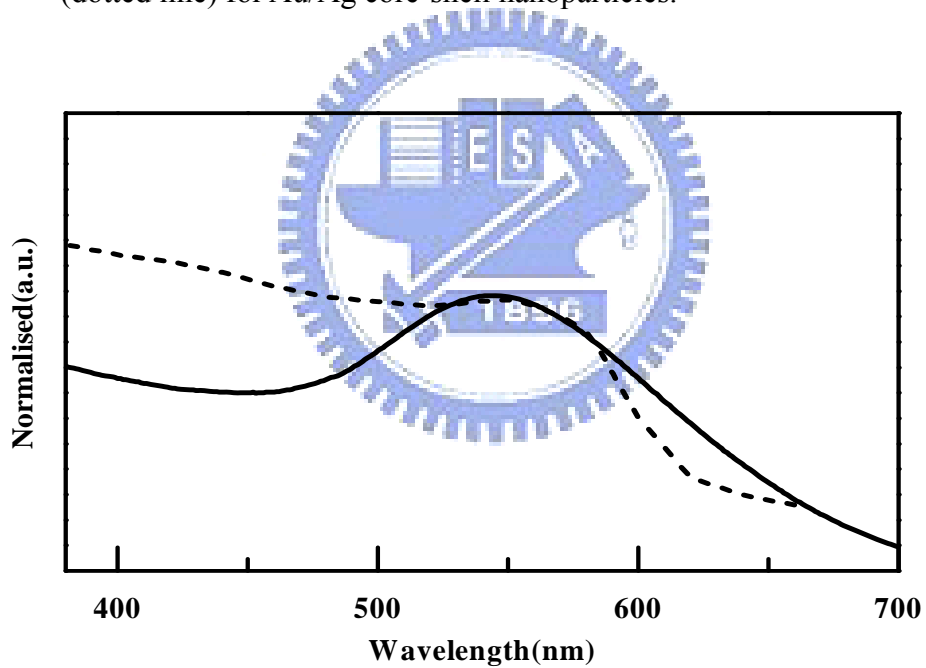


Fig 5-22 Comparison of the experimental data (solid line) and simulated spectra (dotted line) for Au/Cu core-shell nanoparticles.

以上理論模擬計算均是假設圓球狀的奈米粒子(Ag、Au...)，現在開始要進一步針對正方體 Ag 奈米粒子進行模擬計算。本實驗所合成之正方體 Ag 奈米粒子有兩種尺寸，55nm 與 100nm，藉由 UV-vis 所得到的吸收光譜均具有三個特性吸收峰，與文獻中提及的實驗結果相同。已知波峰的數目與奈米粒子形貌的對稱性息息相關，當奈米粒子的對稱性減少時，波峰數目也會因此而增加，此結果於實驗部分我們已經得到驗證。現在為了瞭解理論模擬計算與實驗結果的差異性，再次針對正方體 Ag 奈米粒子做吸收相對於波長的關係。Fig. 5-23 即 55nm 的正方體 Ag 奈米粒子的理論模擬結果，可以發現圖中的兩個波峰分別為 400nm 與 470nm (如·所標示)，相較於實驗得到的三個波峰 350nm、400 nm 及 480nm，僅有兩個波峰可以對到理論值。對 100nm 正方體 Ag 奈米粒子做理論模擬計算可以得到如 Fig. 5-24 的結果，從圖中則可以得到三個波峰分別為 380nm、414nm 與 518nm (如·所標示)，相當接近於實驗得到的三個波峰則是 350nm、412 及 512nm。其中 380nm 的波峰強度十分小由此可以猜測 55nm 正方體 Ag 奈米粒子模擬計算的波峰實際上可能應該有三個，但因為強度實在太小所以還顯現不出來。此外，當 nanocube Ag 由 55nm 成長為 100nm 時，理論計算之 SPR 吸收峰波長會產生紅位移的結果，與實驗值一致，證實了當 Ag 奈米粒子尺寸增加，其吸收峰波長未產生紅位移。

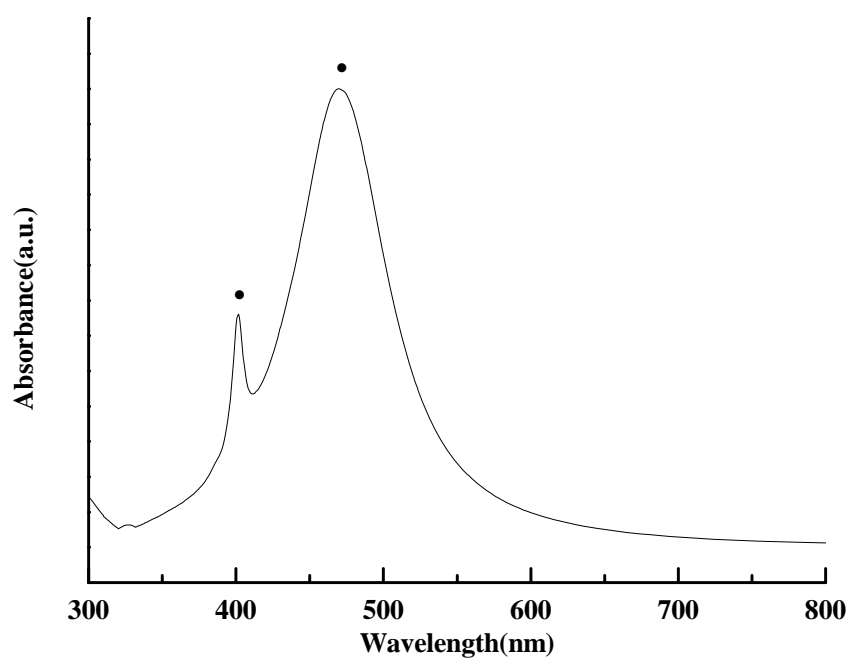


Fig. 5-23 Simulated absorption spectra of 55nm Ag nanocubes.

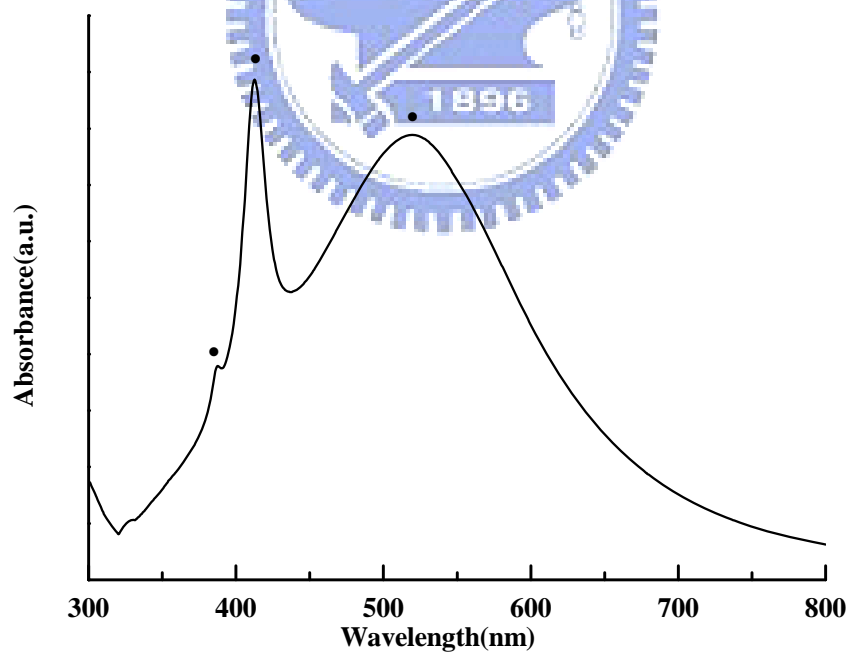


Fig. 5-24 Simulated absorption spectra of 100nm Ag nanocubes.

### 5-3-2 薄膜的光學性質觀察與分析

本論文已經利用實驗證明了奈米粒子的成分(Cu、Au、Ag···)、尺寸與形狀(nanosphere and nanocube)處在溶液時，對於 SPR 最大吸收峰波長( $\lambda_{\max}$ )的影響。而早年文獻中已經有許多關於奈米粒子的成分、尺寸、形狀、所處環境的介電常數對於奈米粒子 SPR 吸收峰影響的一系列研究結果。由電漿子性質具有十足的開發潛力，尤其是次波長光學元件部分[85,86]，開啟了近年來利用電子束微影(electron-beam lithography)去研究 奈米粒子對[87]、一維與二維排列[88,89]的電漿子現象。對於奈米粒子排列後集合性表面電漿共振所造成的電磁波交互作用型式，原則上可以分為兩種，即近場與遠場。由於奈米粒子的緊密排列即可能產生近場耦合，使得鄰近奈米粒子間會產生集合性(同相位)的交互作用，使得近場耦合現象成為注目的研究課題。於是本論文在討論稀薄溶液中奈米粒子之光學性質後，以自組裝方式在光學玻璃基板上得到大面積最密排列的 PVP-coated 奈米粒子薄膜，以實驗方式觀察到奈米粒子薄膜與溶液時展現之光學性質的異同。

以下所討論之自組裝奈米粒子薄膜其奈米粒子均具有微量的 PVP 吸附在粒子表面，且本實驗所合成之奈米粒子其尺寸分佈十分均勻，因此取其平均粒徑為代表，Ag、Au、Cu、Au/Ag 與 Au/Cu 奈米粒子尺寸分別為 14、15、5、14 以及 6nm。將奈米粒子利用微量滴管直接散佈在光學玻璃基板上，利用奈米粒子表面為 PVP 包覆的優勢，可以使奈米粒子間產生一微妙距離而不會接著在一起，於是自組裝形成一最密排列的奈米粒子薄膜。而奈米粒子間間距可以利用 TEM 觀察到的排列情形決定，綜合 Ag、Au、Cu、Au/Ag 及 Au/Cu 結果可以得到奈米粒子的平均間隔距離為 2~3nm。

Fig. 5-25 為 PVP-coated Ag、Au、Cu、Au/Ag 及 Au/Cu 奈米粒子所組成之薄膜的 UV-vis 吸收光譜，光學量測薄膜試片 5~7 個區塊後，再計算平均值後繪出各成分薄膜的吸收曲線(實驗得到的吸收峰其精準度在 1nm 以內)。當奈米粒子組成薄膜後，相對於溶液態之 SPR 吸收峰，薄膜吸收波峰會產生紅位移現象，

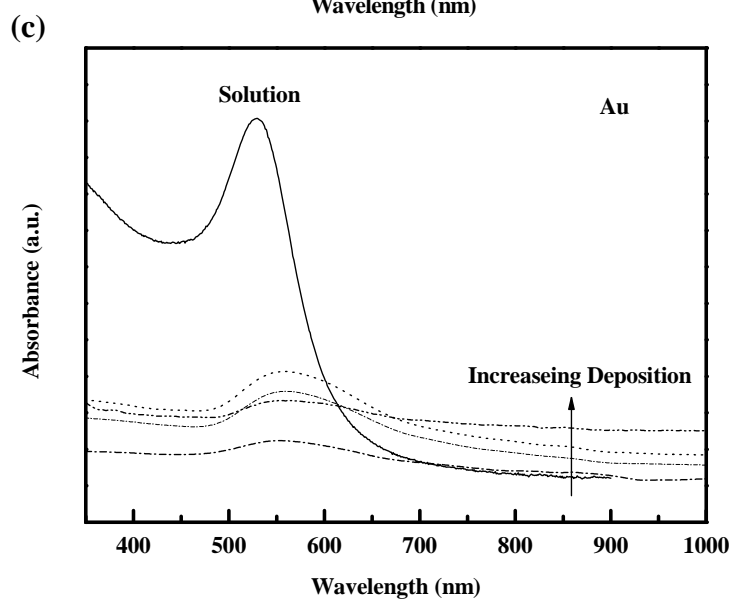
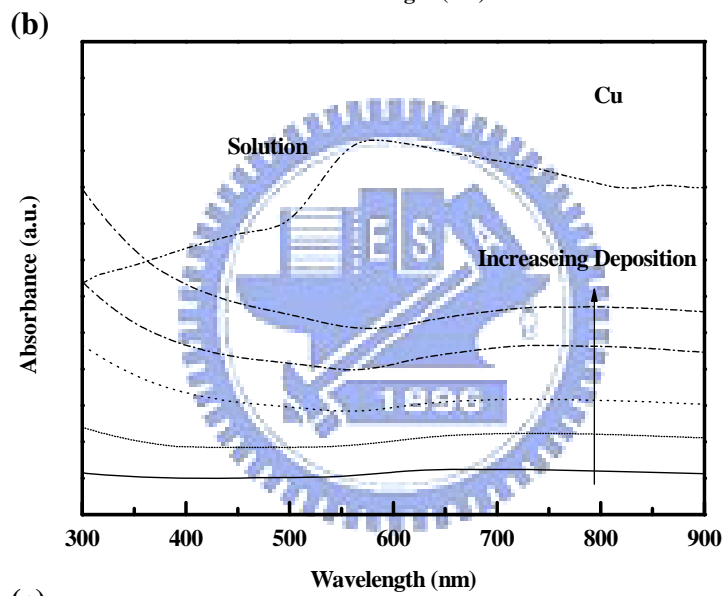
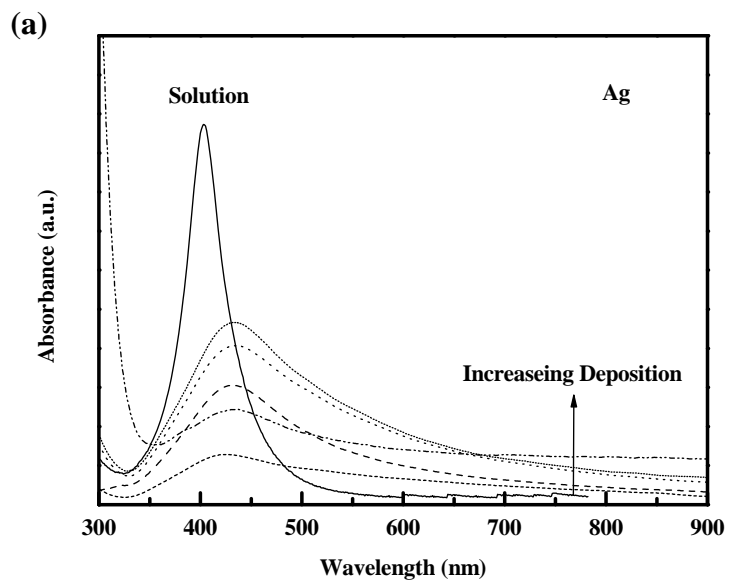
且位移程度遠大於改變尺寸與介電環境(當介電環境  $n=1.33$  變成  $1.46$  也僅造成約  $10\text{nm}$  的位移)時所造成的影響[90]，由此可以肯定薄膜紅位移現象必定與奈米粒子間的近場耦合效應相關。Fig. 5-25 為 Ag、Au、Cu、Au/Ag 及 Au/Cu 奈米粒子薄膜(虛線)隨堆疊層數的增加，UV-vis 吸收光譜分析結果，並與組成薄膜前各成分的乙二醇溶液(實線)吸收光譜做比較。利用直接散佈所製作的薄膜，每一層膜厚約  $100\sim 150\text{nm}$ ，隨著堆疊層數的增加，薄膜厚度也會隨之增加。可以發現堆疊層數對於各成分均會影響其薄膜吸收光譜的強度、波峰寬度以及波峰位置( $\lambda_{\max}$ )。文獻中已有研究指出當奈米粒子間距大於其粒徑 2.5 倍，則近場耦合效應將不再存在，亦即不會出現紅位移現象，相對地，隨著奈米粒子間距的縮小，吸收波峰紅位移程度則愈大，且當奈米粒子之間距為奈米粒子粒徑 20%所產生的耦合效果最佳。而本實驗之奈米粒子平均間距為  $2\sim 3\text{nm}$ ，相對於先前合成之 Ag、Au、Cu、Au/Ag 及 Au/Cu 奈米粒子粒徑而言恰為其最佳距離。為了更加精確地了解各成分  $\lambda_{\max}$  隨著滴著層數增加位移的情形，對各成分薄膜吸收光譜做正常化(normalise)，Fig. 5-26。當奈米粒子形成薄膜後其吸收峰  $\lambda_{\max}$  會隨薄膜厚度而改變，且較溶液態之  $\lambda_{\max}$  偏移許多。

首先，對於純金屬奈米粒子薄膜(Ag、Au、Cu)而言，Fig. 5-26a ~ 5-26c，隨著薄膜層數增加其吸收峰  $\lambda_{\max}$  會相對溶液態產生紅位移( $20\sim 40\text{nm}$ )，且層數越多紅位移程度愈烈，但是當層數達三層(3~5 層)以後，薄膜的吸收峰  $\lambda_{\max}$  均與兩層時相同，變化不大。至於核殼奈米粒子薄膜(Au/Ag、Au/Cu)UV-vis 吸收光譜，Fig. 5-26d 與 Fig. 5-26e，同樣可以發現到核殼奈米粒子的薄膜吸收峰  $\lambda_{\max}$  相對於溶液態會產生紅位移現象，Au/Ag 奈米粒子薄膜  $\Delta\lambda_{\max}$  為  $30\text{nm}$  以及 Au/Cu 奈米粒子薄膜  $\Delta\lambda_{\max}$  為  $40\text{nm}$ 。但是當核殼薄膜堆疊為兩層後，意外地發現核殼薄膜的吸收峰會相對於僅推疊一層時之  $\lambda_{\max}$  產生藍位移現象( $\Delta\lambda_{\max}=13\text{nm}$ )。而薄膜堆疊至三層以後(3~5 層)，核殼薄膜吸收峰則是會與兩層時之  $\lambda_{\max}$  相近，沒有太大變化。Fig. 5-27 則是 Ag、Au、Cu、Au/Ag 及 Au/Cu 奈米粒子薄膜吸收峰  $\lambda_{\max}$  隨層數變化的關係圖。



對於奈米粒子薄膜而言，不僅吸收峰  $\lambda_{\max}$  會隨層數而改變，我們亦觀察到薄膜的吸收強度也會隨著堆疊層數而改變。Fig. 5-28 即純金屬 Ag、Au、Cu (left) 與核殼 Au/Ag、Au/Cu (right) 奈米粒子薄膜吸收強度相對於層數變化關係圖。不論是純金屬或是核殼奈米粒子薄膜都可以觀察到，層數愈多吸收強度愈大，且吸收強度的增加與層數之間有線性關係存在，證明薄膜中奈米粒子散佈得十分均勻且每次均疊加一相同粒子薄層。





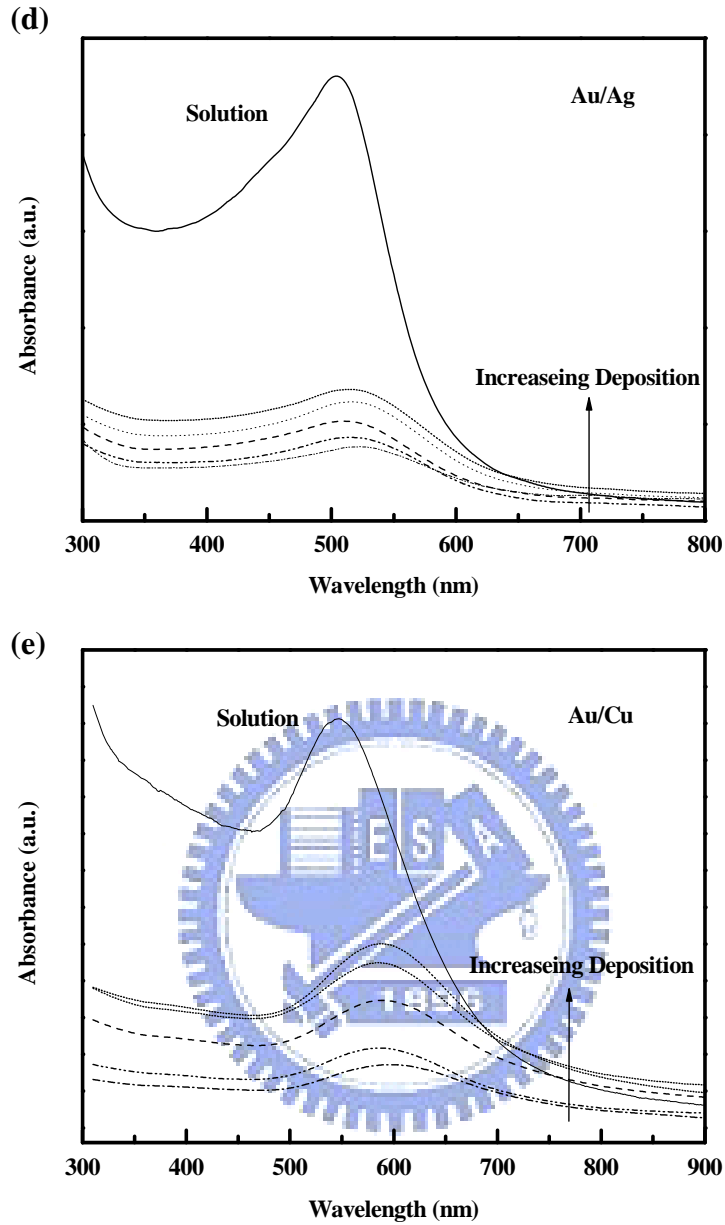
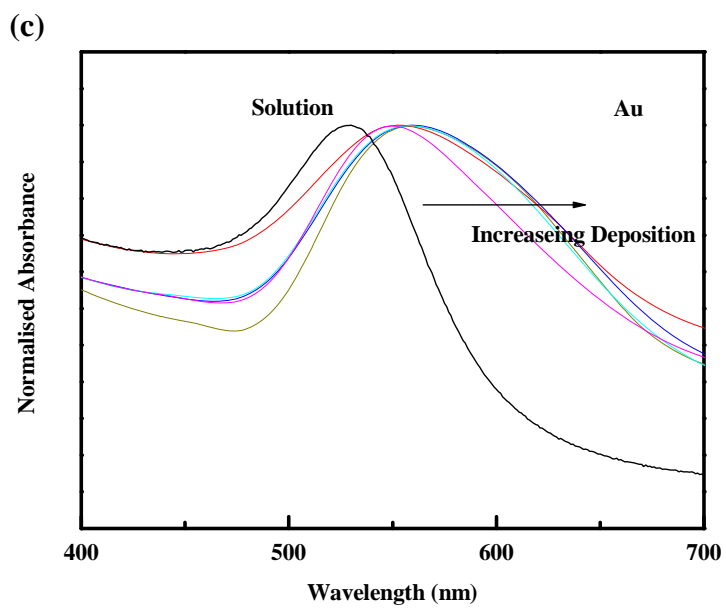
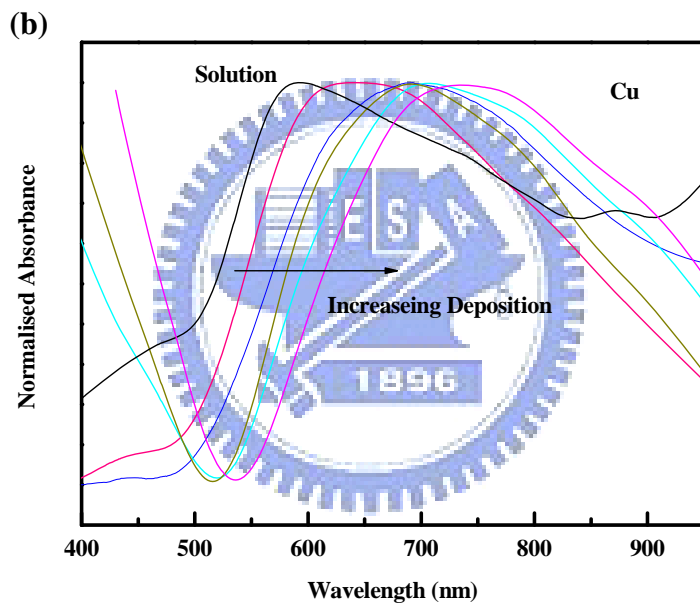
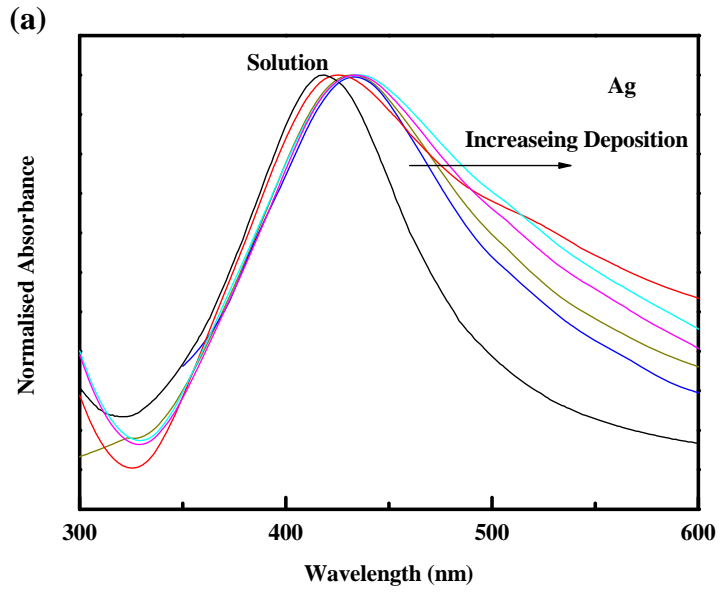


Fig. 5-25 Spectra of thin films (dash line) as a function of the deposition cycle number for several composition, and with the solution (solid line) used for deposition shown for comparison. Each curve represents one extra layer of deposited particles. Thin films are composed of (a) Ag, (b) Au, (c) Cu, (d) Au/Ag and (e) Au/Cu nanoparticles.



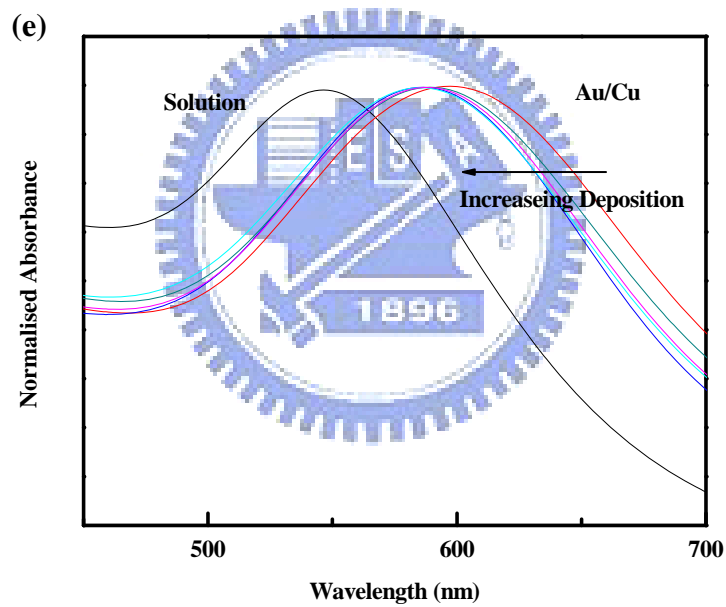
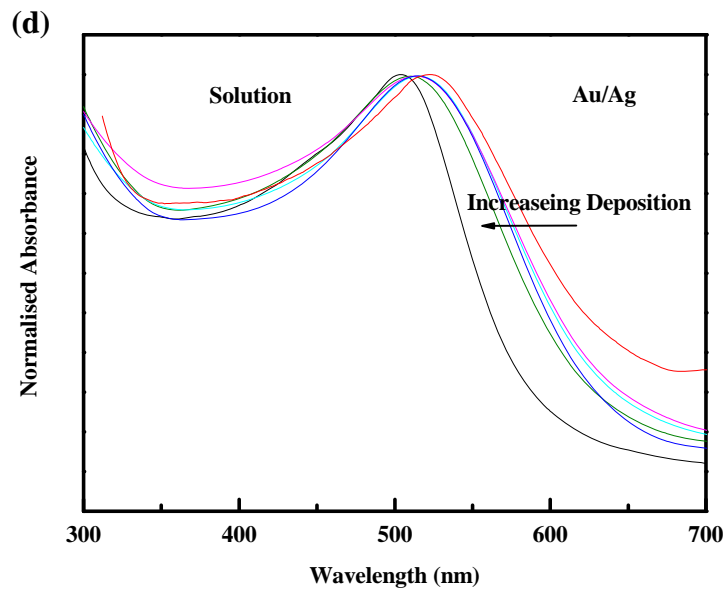


Fig. 5-26 Normalized spectra of thin films as a function of the deposition cycle number for several composition, and with the solution used for deposition shown for comparison. Each curve represents one extra layer of deposited particles. Thin films are composed of (a) Ag, (b) Au, (c) Cu, (d) Au/Ag and (e) Au/Cu nanoparticles.

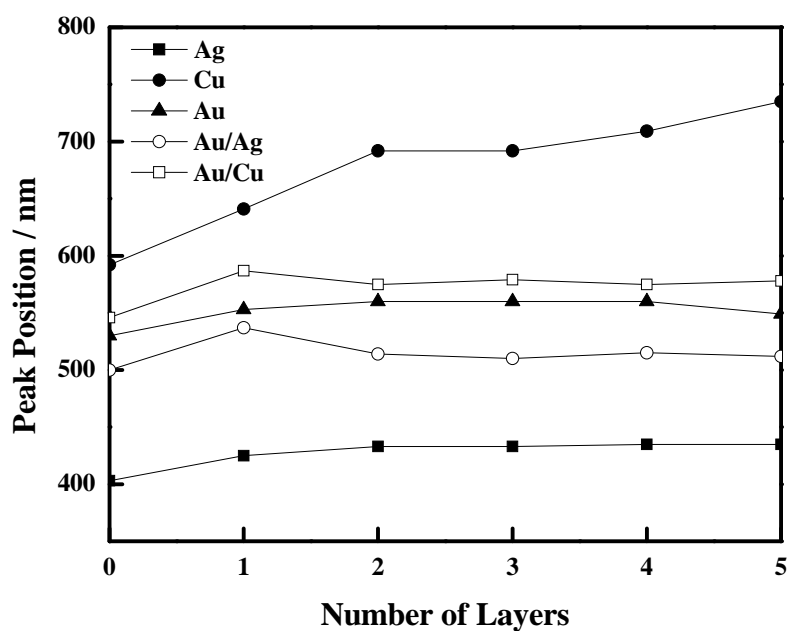


Fig. 5-27 Position of the surface plasmon band peak as a function of the layer number for different composition, such as Ag, Au/Ag, Au, Au/Cu and Cu (from bottom to top).

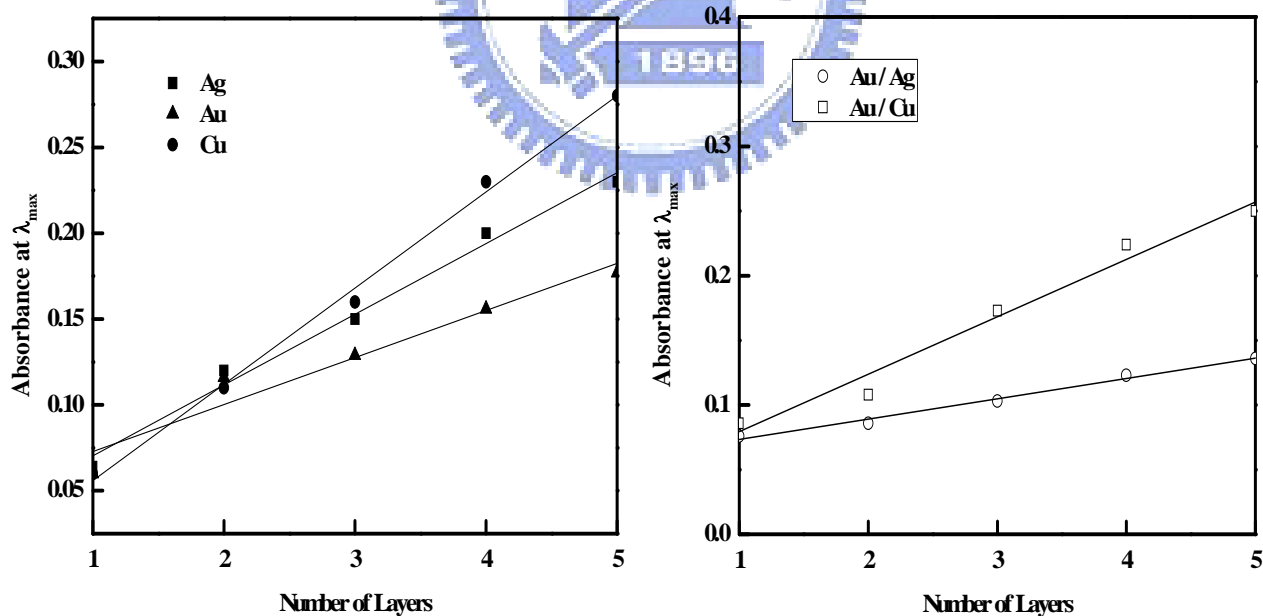


Fig. 5-28 Absorbance at the plasmon band peak as a function of the deposition cycle number for for different composition, such as Au, Ag, Cu (left), Au/Ag and Au/Cu (right).

以上所討論之奈米粒子薄膜均是利用直接散佈法。本實驗進一步針對塊式高分子自組裝 Ag 奈米粒子之薄膜，進行 UV-vis 吸收光譜分析。Fig. 5-29b 與 5-29c 為塊式高分子自組裝 Ag 奈米粒子之薄膜之吸收光譜分析結果，前者與後者之差異為後者有經過退火熱處理 48 小時。為了更精確了解 Ag NPs/PS-P2VP 薄膜吸收峰相對變化，於是對 Fig. 5-30 做正常化之處理，得到結果如 Fig. 5-30 所示。當 Ag NPs/PS-P2VP 薄膜經過退火後其吸收峰  $\lambda_{\max}$  會相對於未退火之  $\lambda_{\max}$  產生藍位移。而本論文先前已經由 SEM 觀察形貌並得到一結論：退火可以使部分未進入 PVP 微胞而團聚之 Ag 奈米粒子，得到活動力能夠離開 PS 相到達 PVP 微胞的界面，Fig. 5-7，也因此經過退火處理之 AgNPs/PS-P2VP 薄膜，其奈米粒子的間距會較未經過退火之薄膜大。就薄膜光學性質而言，文獻中已有奈米粒子間距愈大其吸收峰( $\lambda_{\max}$ )會與溶液態  $\lambda_{\max}$  相差愈大之結論。所以退火後的到的吸收峰藍位移現象與形貌分析結論相符，再次證實奈米粒子間距因退火而增加。此外，從 Fig. 5-30 可以發現不論是否經過退火，在 700nm 處有一小波峰存在(以  $\cdot$  標示)，已證實其為塊式高分子 PS-P2VP 薄膜所導致，而非 Ag 奈米粒子間的耦合效應。



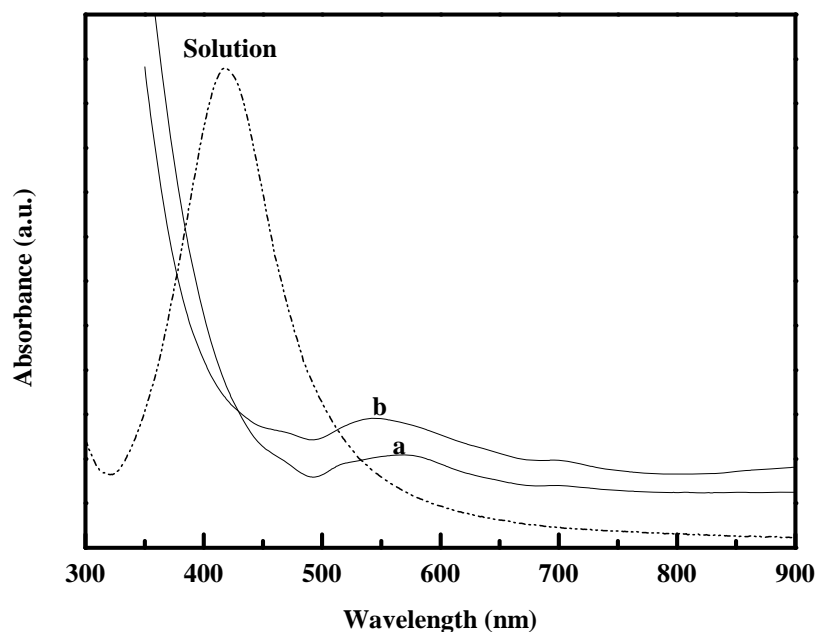


Fig. 5-29 Absorption spectra of the solution (dash line) and thin films(solid line) composed of Ag nanoparticles. (a) Ag NPs/PS-P2VP as-spun film. (b) Ag NPs/PS-P2VP film after thermal annealing at 150°C for 48 hr.

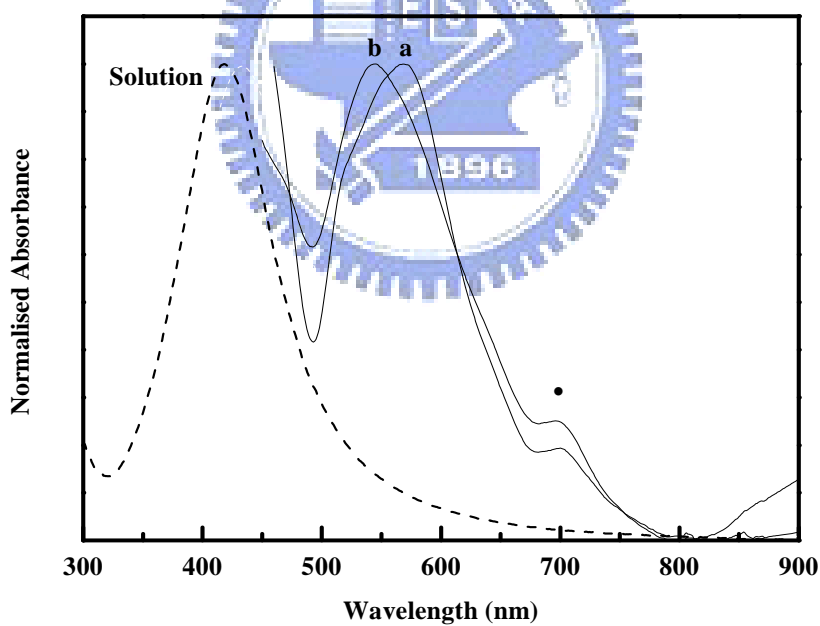


Fig. 5-30 Normalized spectra of the solution (dash line) and thin films(solid line) composed of Ag nanoparticles. (a) Ag NPs/PS-P2VP as-spun film. (b) Ag NPs/PS-P2VP film after thermal annealing at 150°C for 48 hr.



## 第六章、結論

### 6-1 實驗結果

本論文架構有三個主題：奈米粒子的合成、自組裝散佈及其伴隨之光學特性。化學合成奈米粒子的部分，以多元醇法成功合成純金屬 Ag、Au、Cu 奈米粒子後，並更進一步合成 Au/Ag 與 Au/Cu 核殼奈米粒子。透過 TEM 觀察證明本論文合成之奈米粒子，其散佈性均十分良好且粒徑分佈範圍狹窄在溶液中保存數個月也不會發生因奈米粒子團聚而沉降的現象。另藉由反應溫度的提升以及改變保護劑 PVP 添加比例，得到 FCC 結構的 Ag 奈米粒子。對本論文合成之 Decahedral 與 FCC Ag 奈米粒子，以及 Icosahedral 與 FCC Cu 奈米粒子做 XRD 結構模擬，將實驗值與理論強度值做比較後得到一結論：理論模擬之 XRD 結果與實驗值相當吻合，證明可以透過模擬預測各結構的 XRD，且經由理論模擬不同結構繞射峰積分強度比( $\frac{I(200)}{I(111)}$ )，得到與實驗比例值相同的結果，證明不同結構確實會擁有不同的繞射峰積分強度比。

本研究主要利用二種散佈技術將奈米粒子散佈於光學玻璃基板之上，以利下一階段之光學測試。其一係利用傳統之旋轉塗佈法，將製備所得完成清洗之奈米粒子乙二醇溶液，以低速旋轉塗佈來獲得 Ag、Au、Cu、Au/Ag 及 Au/Cu 奈米粒子薄膜。另一方法係利用塊式高分子來進行奈米粒子自組裝，將 PVP-coated Ag 奈米粒子加入塊式高分子 PS-P2VP 微胞溶液後，再利用高速旋轉塗佈將 Ag 奈米粒子成功自組裝至基板上，並藉由退火熱處理使 Ag 奈米粒子達到均勻性分佈。

塗佈所得之奈米粒子膜，再利用 UV-vis 光譜儀，探討奈米粒子溶液及固態薄膜厚度對吸光光譜之影響。本研究以 Mie 理論為基礎，成功計算出 Ag、Au、Cu、Au/Ag 及 Au/Cu 奈米粒子溶液之吸收光譜，並進一步發現奈米粒子薄膜與溶液態之吸收光譜結果差異甚大，薄膜吸收波峰會產生相對於溶液態紅位移之現象，且隨薄膜厚度的增加而增加，並達到一個飽和定值。

## 6-2 未來展望

塊式高分子自組裝奈米粒子可以大面積規則排列的奈米粒子薄膜而擁有極大發展潛力，未來可以嘗試同時自組裝含兩種成分的奈米粒子薄膜。奈米粒子薄膜的電漿子效應較溶液態複雜，需考慮其奈米粒子間的耦合效應，因此若能利用軟體成功模擬薄膜的光學性質，則可以用於預測奈米粒子排列後之效果，對於電漿子元件，生醫感測等設計與科技應用將具有極大的助益。



## 參考文獻:

1. R. H. Ritchie, *Phys. Rev.*, 106 (1957) 874.
2. C.J. Powell, J.B. Swan, *Phys. Rev.*, 118 (1960) 640.
3. J.R. Sambles, G.W. Bradbery, F. Z. Yang, *Contemp. Phys.*, 32 (1991) 173.
4. H. Raether, *Surface Plasmons*, Springer (1988).
5. S. A. Maier, M.L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, H. A. Atwater, *Adv. Mater.*, 13 (2001) 1501.
6. F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 9111.
7. J. J. Mock, S. J. Oldenburg, D. R. Smith, D. A. Schultz and S. Schultz, *Nanoletters*, 2 (2002) 465.
8. M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lerme, L. Arnaud, J.R. Huntzinger, J.L. Vialle, M. Broyer, *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 155409.
9. P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Plasmonics*, 2 (2007) 107.
10. J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, S. Schultz, *J. Chem. Phys.*, 116 (2002) 6755.
11. L. R. Hirsch, A. M. Gobin, A. R. Lowery, F. Tam, R. A. Drezek, N. J. Halas, J. L. West, *Annals of Biomedical Engineering*, 34 (2006) 15.
12. S. Lal, S. Link, N. J. Halas, *Nature*, 1 (2007) 641.
13. Y. Sun, Y. Xia, *Gold and silver nanoparticles: Analyst*, 128 (2003) 686.
14. J. C. Hulteen, R. P. Van Duyne, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13 (1995) 553.
15. V. Bastys, I. Pastoriza-Santos, B. Rodríguez-González, R. Vaisnoras, L. M. Liz-Marzán, *Adv. Funct. Mater.*, 16 (2006) 766.
16. B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 1957.
17. Y. Sun, Y. Xia., *Science*, 298 (2002) 2176.
18. J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, *Opt. Lett.*, 26 (2001) 1096.

19. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 668.
20. T. Shegai, Z. Li, T. Dadosh, Z. Zhang, H. Xu, G. Haran, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105 (2008) 16448.
21. S. Zou, N. Janel, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 120 (2004) 10871.
22. B. Lamprecht, G. Schider, R. T. Lechner, H. Ditlbacher, J. R. Krenn, A. Leitner, F. R. Aussenegg, *Phys. Rev.*, 84 (2000) 4721.
23. M. Quinten, A. Leitner, J. R. Krenn, F. R. Aussenegg, *Opt. Lett.*, 23 (1998) 1331.
24. J. C. Weeber, A. Dereux, C. Girard, J. R. Krenn, *Phys. Rev. B*, 60 (1999) 9061.
25. K. H. Su, Q. H. Wei, X. Zhang, *Nano Letters*, 3 (2003) 1087.
26. V. A. Markel, A. K. Sarychev, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 085426.
27. S. Link, M. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 8410.
28. J. C. Maxwell Garnett., *Trans. Roy. Soc. A*, 203 (1904) 385.
29. D. A. G. Bruggeman., *Ann. Phys.*, 24 (1935) 636.
30. J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.*, 11 (1951) 55.
31. H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *J. Macro. Sci. A*, 13 (1979) 727.
32. H. Hirai, *J. Macro. Sci. A*, (1979) 13,633.
33. T. Yamamoto, Y. Wada, T. Sakata, H. Mori, M. Goto, S. Hibino, S. Yanagida, *Chem. Lett.*, 33 (2004) 158.
34. T. Nakamura, Y. Tsukahara, T. Sakata, H. Mori, Y. Kanbe, H. Bessho, Y. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80 (2007) 224.
35. T. Nakamura, Y. Tsukahara, T. Yamauchi, T. Sakata, H. Mori, Y. Wada, *Chem. Lett.*, 1 (2007) 154.
36. J. Belloni, M. Mastafavi, S. Remita, J. L. Marignier, M.O. Delcourt, *New J. Chem.*, 22 (1998) 1239.
37. A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 5457.
38. H. Remita, J. Khatouri, M. Treguer, J. Amblard, J. Belloni, *J. Phys. Chem. B*,

- 40(1997) 127.
39. M. Y. Han, C. H. Quek, *Langmuir*, 16 (2000) 362.
40. J. J. Zhu, S. Xu, H. Wang, J. M. Zhu, H. Y. Chen, *Adv. Mater.*, 15(2003) 156.
41. K. Okitsu, H. Bandow, Y. Maeda, Y. Nagata, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 315.
42. 連大成，曹恒光，W/O 型微乳液液滴之電荷分佈量測，國立中央大學化學工程所，碩士論文(2001)
43. K. P. Bidyut, M. Satya, J. Dispersion, *Science and technology*, **18** (1997) 301.
44. S. Qiu, J. Dong, G. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, 216 (1999) 230.
45. C. Y. Wang, Y. Zhou, Z. Y. Chen, B. Cheng, H. J. Liu, X. Mo, *J. Colloid Interface Sci.*, 220 (1999) 468.
46. M. J. Kim, H. J. Na, K. C. Lee, E. A. Yoo, M. Y. Lee, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 1789.
47. R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4481.
48. T. Qiu, X. L. Wu, Y. C. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 143111.
49. Y. Masuda, T. Itoh, K. Koumoto, *Adv. Mater.*, 17 (2005) 841.
50. C. F. Chen, S. D. Tzeng, M. H. Lin, S. Gwo, *Langmuir*, 22 (2006) 7819.
51. I. W. Hamley, *The physics of block copolymers*, Oxford (1998).
52. V. Abetz, *Block Copolymers*, Springer (2005).
53. I. W. Hamley, *Developments in block copolymer science and technology*, John Wiley & Sons, Inc. (2004).
54. C. P. Li, C. H. Wu, K. H. Weim, J. T. Sheu, J. Y. Huang, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007) 2283.
55. J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discussions of the Faraday Society*, 11 (1951) 55.
56. B. Blin, F. Fievet, D. Beaupere, M. Iarz, *Nouv. J. Chim.*, 13 (1989) 67.
57. B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, *J. Chem. Euro.* 11 (2005) 454.

58. J. C. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, 13 (2007) 566.
59. P. Y. Silvert, *J. Mater. Chem.*, 6 (1996) 573.
60. M. Tsuji, Y. Nishizawa, K. Matsumoto, M. Kubokawa, N. Miyamae, T. Tsuji, *Materials Letters*, 60 (2006) 834.
61. H. Wang, X. Qiao, J. Chen, X. Wang, S. Ding, *Materials Chemistry and Physics*, 94 (2005) 449.
62. V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4847.
63. T. Sugimoto, F. Shiba, T. Sekiguchi, H. Itoh, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 164 (2000) 183.
64. C. X. Kan, J. J. Zhu, X. G. Zhu, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 41 (2008) 155304.
65. Y. Sun, Y. Xia, *Science*, 298 (2002) 2176.
66. T. Sugimoto, *J. Colloid Interface Sci.* 91 (1983) 51.
67. R. Gans, *Ann. Phys.*, 47 (1915) 270.
68. M. I. Mishchenko, J. W. Hovenier, L. D. Travis, Academic Press, San Diego (2000).
69. G. C. Papavassiliou, *Prog. Solid State Chem.*, 12 (1980) 185.
70. A. Q. Wang, J. H. Liu, S. D. Lin, T. S. Lin, C. Y. Mou., *Journal of Catalysis*, 233 (2005) 186.
71. F. S. Bates, *Science*, 251 (1991) 898.
72. M. Lazzari, M. A. Lopez-Quintela, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 1583.
73. C. Park, J. Yoo, E. L. Thomas, *Polymer*, 44 (2003) 6725.
74. C. P. Li, C. H. Wu, K. H. Wei, J. T. Sheu, J. Y. Huang, U. Jeng, K. S. Liang, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007) 2283.
75. Y. Lin, A. Böker, J. He, K. Sill, H. Xiang, C. Abetz, *Nature*, 434 (2005) 55.
76. J. C. Meiners, A. Quintel-Ritzi, J. Mlynek, H. Elbs, G. Krausch, *Macromolecules*, 30 (1997) 4945.

77. Z. Li, W. Zhao, Y. Liu, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, K. Khougaz, A. Eisenberg, R. B. Lennox, G. Krausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 10892.
78. Y. Liu, W. Zhao, X. Zheng, A. King, A. Singh, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, K. H. Dai, E. J. Kramer, *Macromolecules*, 27 (1994) 4000.
79. T. L. Morkved, H. M. Jaeger, *Europhys. Lett.*, 40 (1997) 643.
80. A. Knoll, R. Magerle, G. Krausch, *J. Chem. Phys.*, 120 (2004) 1105.
81. J. J. Chiu, B. J. Kim, E. J. Kramer, D. J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5036.
82. S. H. Kim, M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura, T. P. Russell, *Adv. Mater.*, 16 (2004) 226.
83. C.F. Bohren, D.F. Huffman, Absorption and scattering of light by small particles, John Wiley & Sons (1983)
84. G. Mie, *Ann. Phys.* 25 (1908) 377.
85. W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, *Nature*, 424 (2003) 824.
86. S. A. Maier, H. A. Atwater, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) 011101.
87. W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, F. R. Aussenegg, *Opt. Commun.*, 220 (2003) 137.
88. S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B. E. Koel, *Nat. Mater.*, 2 (2003) 229.
89. A. Bouhelier, R. Bachelot, J. S. Im, G. P. Wiederrecht, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer, *J. Phys. Chem.B*, 109 (2005) 3195.
90. A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 564.