

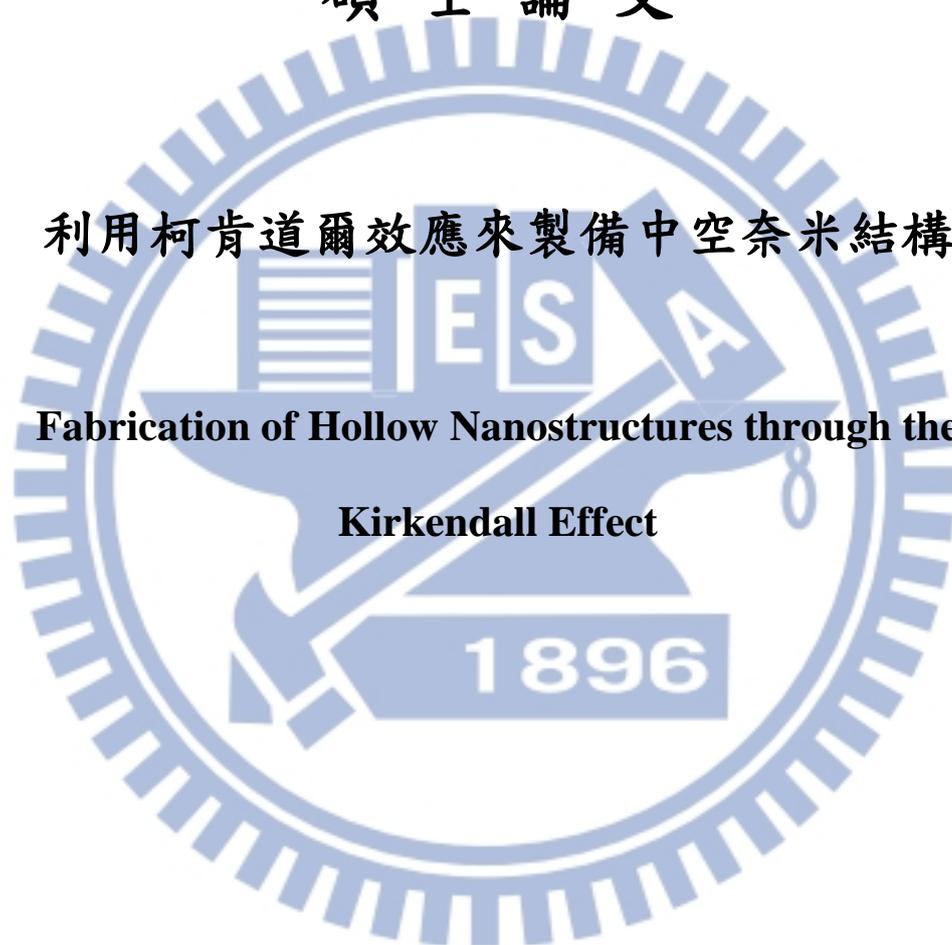
國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

利用柯肯道爾效應來製備中空奈米結構

**Fabrication of Hollow Nanostructures through the
Kirkendall Effect**



研究生：賴潢演

指導教授：吳文偉 博士

中華民國一百零一年七月

利用柯肯道爾效應來製備中空奈米結構

Fabrication of Hollow Nanostructures through the Kirkendall Effect

研究生：賴潢演

Student : Huang-Yen Lai

指導教授：吳文偉

Advisor : Wen-Wei Wu



July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

利用柯肯道爾效應來製備中空奈米結構

研究生：賴漢演

指導教授：吳文偉博士

國立交通大學材料科學與工程學系碩士班

摘要

本研究藉由鎳/鍺、金/鈦之核殼奈米粒子進行固態反應來形成中空鍺化鎳、金鈦化合物奈米球殼，並利用臨場超高真空穿透式電子顯微鏡來觀察形成中空奈米球殼的反應過程。首先，利用電子束微影系統以及電子槍蒸鍍系統，將鎳/鍺核殼奈米結構製備於穿透式電子顯微鏡觀察用的氮化矽薄膜窗口試片上，此外亦藉由電子槍沉積系統鍍覆金薄膜於氮化矽薄膜窗口試片背面的二氧化矽側，並使用快速退火系統 900°C 下加熱 10 分鐘形成金奈米粒子，接著沉積鈦薄膜包覆所形成之金粒子來製備出金/鈦核殼奈米粒子。當此兩種核殼奈米粒子分別於 450°C 與 600°C 以上加熱時，因其核殼材料界面間的非平衡交互擴散，即為柯肯道爾效應，使得在內部具較大擴散係數的材料上產生空孔，並隨著反應的進行而逐漸形成中空形貌之金鈦化合物奈米球殼或是內部有鎳剩餘的鍺化鎳奈米球/殼結構。最後，由本研究中臨場加熱所觀察到的擴散行為，以及後續對形成的中空奈米結構所做的顯微結構、晶格結構、元素分布等分析，我們提出具有不同尺寸核顆粒的核殼奈米結構，其各自透過柯肯道爾效應來製備中空奈米結構的擴散機制。

Fabrication of Hollow Nanostructures through the Kirkendall effect

Student: Huang-Yen Lai

Advisor: Dr. Wen-Wei Wu

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

In this work, we demonstrate the formation of hollow Ni germanide and AuTi compound nanospheres by a solid state reaction of Ni/Ge and Au/Ti core/shell nanoparticles, respectively. The structural evolution of hollow AuTi compound and Ni germanide nanospheres have been investigated in real-time ultrahigh vacuum transmission electron microscopy (UHV-TEM). When annealed above 450°C, the non-equilibrium counter-diffusion of core and shell species occurred through an interface. Therefore, Ni germanide and AuTi compound hollow nanospheres were formed by a solid state reaction involving the Kirkendall effect. Finally, we propose the mechanism with the effects of the size and annealing duration on solid state reaction based on the Kirkendall effect. And it can look forward to the application in the fabrication of other system with different hollow morphologies according to the mechanism proposed in this study.

致謝

首先要感謝指導教授吳文偉老師在碩士班兩年來的悉心指導，並提供完善的研究環境讓學生有更多的發揮空間，得以使這份論文能夠順利完成。此外，也感謝吳文偉老師在做人處事方面上給予教導以及在未來職場上的能力培養。同時感謝呂國彰教授及許薰丰教授百忙之中撥冗參與學生的口試，並給予學生在論文寫作及研究認知上的指導與建議。

特別感謝實驗室的俊文學長、阿原學長，在研究規劃及實行上一直不厭其煩地教導及督促，總是麻煩您們幫忙，而我卻不能時常有所回饋。也非常感謝辛正倫博士、實驗室的辛學長、肉圓學長、宇廷學姊、大頭學長以及已畢業的高 sin 學長、阿金學姊、指甲學長、善存學長，都在我研究上提供我許多靈感以及在 TEM、微影技術上給予支援。感謝實驗室的邱同學文禮，在我整個碩士生活提供歡樂以及啟發性的思想，還有在研究與論文寫作上給予我許多激盪與督促。感謝實驗室優秀及能幹的學弟妹，大嘴學弟、啓宏學弟、Flora 學妹，讓我在研究遇到瓶頸時給予鼓勵以及恢復滿滿的能量。感謝實驗室的躺椅，協助我在實驗成敗的關鍵時期給予精神上的補充。

此外，感謝我最愛的家人，你們是我成長的 All Spark!

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
List of Acronyms and Abbreviations	XII
第一章 前言	1
第二章 文獻回顧	3
2-1 奈米科技	3
2-2 中空結構奈米材料合成方法介紹	4
2-2-1 傳統模板法(conventional templates)	4
2-2-1-1 逐層組裝法(layer-by-layer assembly)	5
2-2-1-2 直接化學沉積法(direct chemical deposition)	6
2-2-1-3 表面化學吸附法(chemical absorption on surface layer)	7
2-2-1-4 軟性模板法(soft-templating method)	7
2-2-2 奈米尺度之柯肯道爾效應(nanoscale Kirkendall effect)	9
2-2-3 伽凡尼取代(galvanic replacement)	10
2-2-4 化學蝕刻(chemical etching)	11
2-3 中空奈米結構的應用與發展	13
2-3-1 生物醫學的應用(biomedical applications)	13
2-3-2 鋰離子電池 (lithium-ion batteries)	13
2-3-3 氣體感測器 (gas sensing).....	14

2-3-4 光催化(potocatalysis)	15
2-4 研究動機	15
第三章 實驗方法與步驟	23
3-1 實驗步驟	23
3-1-1 製備氮化矽薄膜窗口試片	23
3-1-2 製備鎳/鍺核殼奈米粒子	23
3-1-3 製備鎳/鍺核殼奈米粒子橫截面	24
3-1-4 製備金/鈦核殼奈米粒子	24
3-1-5 臨場加熱形成中空奈米結構	24
3-1-5 核殼奈米結構及中空奈米結構形貌觀察與結構鑑定	24
3-2 實驗儀器介紹	25
3-2-1 形貌觀察及結構鑑定	25
3-2-1-1. 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)	25
3-2-1-2. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)	26
3-2-2. 試片製備	26
3-2-2-1 電子束微影系統 (E-beam lithography)	26
3-2-2-2 電子槍蒸鍍系統 (E-beam evaporator)	26
3-2-2-3 聚焦離子束系統 (Focused Ion Beam System)	27
第四章 結果與討論	32
4-1 鎳/鍺核殼奈米粒子	32
4-1-1 形貌分析	32
4-1-2 顯微結構分析	32
4-2 鍺化鎳中空奈米粒子	33
4-2-1 顯微結構分析	33

4-2-2 結晶結構分析	34
4-2-3 元素分布分析	34
4-2-4 形成鍍化鎳中空奈米粒子的臨場加熱觀察	35
4-3 鎳/鍍核殼結構橫截面試片	36
4-3-1 鎳/鍍核殼結構橫截面試片臨場加熱觀察	36
4-3-2 鍍化鎳中空結構橫截面試片結晶結構分析	37
4-4 金/鈦核殼奈米粒子	38
4-4-1 顯微結構分析	38
4-4-2 結晶結構分析	39
4-5 金鈦化合物中空奈米粒子	39
4-5-1 顯微結構分析	39
4-5-2 結晶結構分析	39
4-5-3 元素分布分析	40
4-6 擴散機制探討	40
第五章 結論與未來展望	57
5-1 結論	57
5-2 未來展望	58
參考文獻	59

圖目錄

圖 2-1 由傳統模板法來合成中空球結構之步驟示意圖。.....	17
圖 2-2 以聚苯乙烯為模板利用逐層組裝的方式製備出二氯化鈦中空奈米球(a)大小為 640 nm 聚苯乙烯奈米粒子之穿透式電子顯微鏡圖，(b)二氯化鈦中空奈米球之掃描式電子顯微鏡圖，(c)二氯化鈦中空奈米球之穿透式電子顯微鏡圖。.....	17
圖 2-3 利用逐層技術製備中空奈米球，模板的組成、尺寸和形狀可隨實驗需要而改變。.....	18
圖 2-4 具二氧化鈦包覆的聚苯乙烯球經 600°C 空氣下的高溫鍛燒而形成銳鈦礦二氧化鈦奈米球殼之掃描式電子顯微鏡圖及穿透式電子顯微鏡圖。.....	18
圖 2-5 (a)以銀奈米粒子為模版所形成的金中空奈米粒子：(1)緩慢加入金(III)鹽，金奈米粒子在銀奈米基材表面還原沉積(2)持續加入金(III)鹽進行基材掏空反應(3)銀奈米成分消耗殆盡，形成金奈米中空材料，(b)反應完畢後所得之金奈米中空材料之穿透式電子顯微鏡圖。.....	19
圖 3-1 實驗流程圖。.....	28
圖 3-2. 氮化矽薄膜窗口試片製備流程圖。.....	28
圖 3-3. 鎳/鎳核殼奈米粒子試片製備流程圖。.....	29
圖 3-4. 金/鈦核殼奈米粒子試片製備流程圖。.....	29
圖 3-5. 掃描式電子顯微鏡結構示意圖。.....	30
圖 3-6. 穿透式電子顯微鏡結構示意圖。.....	30
圖 3-7. 電子槍蒸鍍系統工作示意圖。.....	31
圖 3-8 聚焦離子束系統示意圖。.....	31

圖 4-1 鎳/鍺核殼奈米粒子陣列傾斜 60° 的 SEM 影像。(a)、(b) 分別是粒徑為 300 nm 的核殼粒子低倍及高倍影像。(c)、(d) 分別是粒徑為 80 nm 的核殼粒子低倍及高倍影像。.....	42
圖 4-2(a) 低倍、(b) 高倍鎳/鍺核殼奈米粒子的 TEM 影像。.....	43
圖 4-3 為加熱反應後所形成的中空奈米粒子 (a) 低倍、(b) 高倍 TEM 影像。.....	43
圖 4-4(a) 為內部鎳顆粒為 50 nm 的鎳/鍺核殼奈米粒子進行反應後所生成的鍺化鎳中空奈米結構。圖 4-4(b) 為內部鎳顆粒為 80 nm 的鎳/鍺核殼奈米粒子進行反應後，所生成內部殘留少量鎳的鎳/鍺化鎳中空奈米結構。圖 4-4(c) 為內部鎳顆粒為 200 nm 的鎳/鍺核殼奈米粒子進行反應後，所生成內部殘留多量鎳的鎳/鍺化鎳中空奈米結構，左側黃色箭頭標示已完全反應的鍺殼層，右側紫色箭頭標示仍有約 20 nm 未反應的鍺殼層。.....	44
圖 4-5 為加熱反應後所形成的中空奈米粒子之高解析電子顯微鏡(HRTEM)影像及傅立葉轉換繞射圖形(fast Fourier transform, FFT)。.....	44
圖 4-6 為鍺化鎳中空奈米粒子的線掃描元素分布(EDS line-scan)分析。.....	45
圖 4-7 為鎳/鍺核殼奈米粒子於 450°C 持溫下臨場加熱過程的即時 TEM 影像。(a) 為試片加熱約 1 分鐘的影像，紅色圈選標示為多個約數奈米的小孔洞產生；(b) 為試片加熱約 2 分鐘的影像，綠色箭頭標示數個約十奈米的較大孔洞形成；(c)-(e) 為試片加熱約 3-6 分鐘的過程影像，左側有一個大小約 20 nm 的大孔洞形成；(f) 為試片加熱約 7 分鐘的影像，左側孔洞擴大至約 30 nm 的大小，且右側有一大小近 10 nm 的小孔洞形成；(g) 為試片加熱約 10 分鐘的影像，左側孔洞維持大小約 30 nm 的大小，且右側孔洞擴大至約 20 nm 的大小。.....	45

- 圖 4-8 為鎳/鍺核殼奈米粒子的橫截面試片。(a)為預備用來製成橫截面試片的鎳/鍺核殼奈米粒子陣列之 SEM 影像。(b)為所製成的鎳/鍺核殼橫截面試片之側視圖。(c)為此橫截面試片的各材料相對位置示意圖。.....46
- 圖 4-9 為鎳/鍺核殼橫截面試片於臨場加熱過程的即時 TEM 影像。(a)為加熱前的試片影像，黃色虛線標示鎳顆粒的位置。(b)為試片於 400°C 下已持溫 31 分鐘的影像。(c)為試片升溫至 450°C 並加熱約 4 分鐘的影像，箭頭標示多個大小約為 6、7 nm 的小孔洞產生。(d) 為試片升溫至 500°C 並持溫約 2 分鐘的影像，紅色虛線標示鍺化鎳的生成。(e) 為試片升溫至 500°C 並持溫約 10 分鐘的影像，藍色實線標示所量測的鍺化鎳厚度。(f) 為試片升溫至 500°C 並持溫約 25 分鐘的影像，藍色實線標示所量測的鍺化鎳厚度。(g) 為試片升溫至 500°C 並持溫約 40 分鐘的影像，藍色實線標示所量測的鍺化鎳厚度。.....47
- 圖 4-10 為鎳/鍺核殼橫截面試片反應過程的升溫設置圖。其中藍色箭頭對應圖 4-9(a)~(f)所描述的時間點。.....48
- 圖 4-11 (a)為反應後的鍺化鎳中空結構橫截面試片之 TEM 影像。(b)為內部殘留鎳顆粒的高倍 TEM 影像。(c)為圖 4-9(b)位置上的高解析電子顯微鏡(HRTEM)影像。(d)為反應生成之鍺化物的高倍 TEM 影像。(e)為圖 4-9(d)位置上的高解析電子顯微鏡(HRTEM)影像圖。.....49
- 圖 4-13 (a)為於氮化矽薄膜窗口試片背面二氧化矽側所製備的金奈米粒子之 TEM 影像。(b)為金奈米粒子包覆鈦薄膜後的金/鈦核殼奈米粒子。.....50
- 圖 4-14 (a)為金/鈦核殼奈米粒子的 TEM 影像及。(b)為(a)相對應的選區繞射圖形。.....50
- 圖 4-15 為加熱反應形成的金鈦化合物中空奈米粒子之 TEM 影像。.....51

- 圖 4-16 為金鈦化合物中空奈米粒子的高解析電子顯微鏡影像及傅立葉轉換繞射圖形(fast Fourier transform,FFT) 。51
- 圖 4-17 為金鈦化合物中空奈米粒子的高角度環狀暗場(High angle annular dark field, HAADF)影像及面掃描元素分布(EDS element mapping)分析。52
- 圖 4-18 為金鈦化合物中空奈米粒子的線掃描元素分布(EDS line-scan)分析。 ..52
- 圖 4-19 (a)所有反應完的鍍化鎳中空奈米粒子，其內部都留有少量未反應完的鎳顆粒殘留。(b)所有反應完的金鈦化合物中空奈米粒子則沒有發現有內部金顆粒殘留的情形。53
- 圖 4-20 為利用柯肯道爾效應來製備中空奈米結構的擴散機制示意圖。(a)在特定溫度下，內部材料因有較大的擴散速率而形成空孔。(b)隨著加熱的進行，持續產生的空孔在熱擾動下具有一定的移動能力，使得鄰近的空孔將逐漸聚集形成小型的孔洞。(c)當擴散行為持續進行時，不斷產生的空孔為了降低其表面能，將藉著熱擾動而往小型孔洞移動，使得小型孔洞逐漸發展成較大的孔洞。當這些孔洞已經成長到彼此互相接觸時，內部材料向外擴散的通道也跟著開始減少。(d) 當相鄰的較大空孔已幾乎完全相接後，內部的原子無法繼續向外擴散，而形成蛋黃-蛋殼(yolk-shell)結構或是內部材料還有少量殘留的中空結構。54
- 圖 4-21 為小至一臨界尺寸核殼奈米結構利用柯肯道爾效應來製備中空奈米結構的擴散機制示意圖。(a)因為柯肯道爾效應的發生使得在內部材料上形成空孔。(b)當核殼奈米粒子有較小的尺寸時，僅會有較少的小型孔洞形成。(c) 當擴散行為持續進行時，不斷產生的空孔為了降低其表面能，將藉著熱擾動而往小型孔洞移動，使得小型孔洞逐漸發展成較大的孔洞。但當這些為數較少的孔洞成長至足夠大時，此刻這些空孔幾乎已都彼此相接。(d) 在此情形下，將可以獲得一完全中空奈米結構。55

表目錄

表 1 利用柯肯道爾效應來製備中空奈米與微米結構之文獻整理.....	20
表 2 為不同溫度下金的表面能、金/二氧化矽界面能及二氧化矽表面能	56
表 3 為不同溫度下，鍺在鎳內的擴散係數。.....	56



List of Acronyms and Abbreviations

SEM	Scanning Electron Microscope(掃描式電子顯微鏡)
TEM	Transmission Electron Microscope(穿透式電子顯微鏡)
HAADF	High Angle Annular Dark Field(高角度環狀暗場像)
EDS	Energy Dispersive Spectrometer(能量散佈光譜儀)
FIB	Focused Ion Beam(聚焦離子數顯微鏡)
HRTEMHigh-Resolution Transmission Electron Microscopy(高分辨穿透式電子顯微鏡)
FFT	Fast Fourier Transform(快速傅利葉轉換)
SADselected area diffraction(選區繞射)
LPCVDLow Pressure Chemical Vapor Deposition System(低壓化學氣相沉積系統)
RTARapid Thermal Annealing(快速反應系統)

第一章 前言

隨著奈米技術的發展，人們對材料的的研究已經從單純合成和表面特徵，逐漸發展到了奈米尺度上控制材料的形貌和尺寸，並進一步以此為基礎，合成出具有特殊功能的複合材料[1-4]。近年來，作為功能性奈米結構單元之一的中空型奈米結構因其獨特新穎的結構，優異的物理化學性能引起了廣泛的關注，成為近十幾年來材料和化學研究的一個重要領域。

中空型奈米材料，簡單而言，就是一類尺寸在奈米且具有中空結構的材料。由於奈米材料的物理化學性質具有顯著的尺寸與形貌依賴性，因此研究不同奈米結構和其性質之間的關係成為了目前研究上熱烈討論的議題之一。在眾多的奈米材料中，分散良好的中空型奈米材料由於其結構上的特殊性，具有許多實心結構所不具備的優點。例如：中空型奈米結構可以作為奈米材料、生物大分子及藥物緩釋的載體[5-7]，在生物、醫藥、催化及生物工程等領域有潛在應用價值。當DNA(deoxyribonucleic acid, DNA)、RNA(ribonucleic acid, RNA)、酶等生物活性物質被中空結構包覆後，即可保護其生物活性又可控制其在特定位置釋放，達到對疾病進行治療的目的或者瞭解生物體內的生理過程。中空奈米結構所具有的獨特內部空腔，可以用作微型反應器進行奈米尺度下封閉空間內的化學反應。而且單位質量的中空型奈米結構具有更大的表面積，有利於增加相應的催化反應活性表面，提高反應效率。此外，中空型奈米結構因為具有足夠的空間能夠容忍適當的體積形變，所以可以用來製作電池材料和儲存材料。中空型奈米結構特殊的力學及熱學性質，使其可成為隔熱保溫材料；中空型奈米結構對可見光或聲音的吸收，可被用作染料或聲音吸收材料。

近年來，各種製備中空奈米結構的方法陸續被發表出來，其中利用奈米尺度之柯肯道爾效應(nanoscale Kirkendall effect)來做為製備中空奈米結構的合成方法，因具有製程簡單、製程時間短及節省材料用量等優點，而被期待能提供一新

穎且有效的製備方法。然而，其實際的反應過程仍尚未被直接觀察到，因此對於反應發生的現象一直存在著不同的假設



。

第二章 文獻回顧

2-1 奈米科技

奈米科技(nanotechnology)一詞之命名開始於 20 世紀的 80 年代，由東京理科大学谷口紀男(Norio Taniguchi)教授於國際生產工程技術會議發表的論文「奈米技術的基礎概念」(On the Basic Concept of Nanotechnology)中首次提出，並以這個新名詞來強調一個新的精密技術和新的精度標準的時代趨勢。然而奈米科技的發展則需溯源於諾貝爾物理獎得主理查·費曼(Richard Feynman)教授在 1959 年在美國物理學年會上，以「下方的空間仍無限寬廣」(There's Plenty of Room at the Bottom)為題演講提出：「物理極限是否會阻礙我們按照自己的意思任意移動原子(putting the atoms where you want)」，人類能夠用巨觀的機器製造比其體積小的機器，而這較小的機器可以製作更小的機器，這樣一步步達到分子尺度，即逐步縮小生產裝置，甚至可以發展出操控及重新安排原子來架構任何元件。他預言，化學將變成根據人們的意願逐個地準確放置原子的技術問題，這是最早具有現代奈米概念的思想。

1962 年，日本物理學家久保亮五(Ryogo Kubo)教授發表論文，提出「久保理論」，說明金屬顆粒在微細化後，因量子侷限效應所產生的能量不連續的特殊物理性質，而使人們對超微粒子的電子結構、型態和性質有了更進一步的了解，並開啟了探索奈米尺度超微顆粒的大門，也於此時科學家們開始對奈米粒子的結構與性質作較有系統的研究。直到 1990 年，在美國巴爾的摩舉辦的第一屆國際奈米科學技術會議中，正式提出奈米材料學、奈米生物學、奈米電子學以及奈米機械學的概念，而美國也在 2000 年，由總統柯林頓宣布在加州理工學院發布「國家奈米技術計畫」，從此引發了一場全球新興的「產業革命」，展開奈米技術在產業領域的應用和發展。而 1986 年諾貝爾物理獎的 TEM 與 STM 技術、1991 年發現的奈米碳管、1996 年諾貝爾化學獎的傅勒烯(碳 60)、2007 年的諾貝爾物

理的巨磁阻現象與 2010 年的石墨烯均顯示了奈米科技正迅速地在研究與應用領域上造成深遠的影響。

2-2 中空結構奈米材料合成方法介紹

由於中空奈米結構具備其特殊的物理化學性質，從而吸引學者們積極參與研究並投入開發各種的製備方法，其中以形成中空奈米結構的機制作為區分可以歸納成四種類型，分別是傳統模板法(conventional Templates)、奈米尺度之柯肯道爾效應(nanoscale Kirkendall effect)、伽凡尼取代(galvanic replacement)、化學蝕刻(chemical etching)。

2-2-1 傳統模板法(conventional templates)

利用傳統模板法來製備中空結構的過程主要分成四個步驟[8]，如圖 2-1，分別為(1) 內部模板的準備；(2) 將模板的表面進行官能基化或是其他的表面改質；(3) 利用各種製程在模板表面進行指定材料或其前驅物的塗覆，來形成緊密的外部殼層；(4) 選擇性地除去內部模板並獲得中空結構的材料。依所使用的模板性質不同，主要可分成硬模板及軟模板，其中硬模板如二氧化矽顆粒、高分子膠體粒子因具有近單分散性、價格便宜、尺寸分布的可調控性以及表面易於修飾等優點常被用以當作模板，其他如碳奈米球或是金屬與金屬氧化物的奈米顆粒也可作為製備中空結構的模板。而由於這些材料與特定的殼層之間的相容性較差，往往導致殼層材料無法直接在模板的表面形成完整的殼層結構，因此常常需要對模板表面進行修飾，才能使得殼層材料或者前驅物與內部模板形成完整的包覆。而由殼層材料在模板表面進行包覆的方式不同，可分成逐層組裝法(layer-by-layer assembly)、直接化學沉積法(direct chemical deposition)、表面吸附法(surface absorption)。此外，通常內部模板只要選擇適當的溶劑或是經過高溫鍛燒即可去除，但同時須避免特殊的模板去除過程而造成外部殼層的崩塌，例如在使用有機

溶劑來去除膠體粒子時，高分子的膨潤可能導致中空結構的破裂或是形貌產生改變。

2-2-1-1 逐層組裝法(layer-by-layer assembly) [9-19]

逐層組裝法通常是以膠體粒子作為模板，將帶有相反電荷的殼層材料以靜電作用力逐層交替包覆而自組裝形成多層的核殼結構，然後透過適當的處理方法除去模板後，即可得到具中空結構的複合材料[9]。因此使用逐層組裝法來合成的中空結構材料有很多，如聚合物膠囊[10]、無機材料[11]或者複合材料[12-14]。Caruso 等人利用此方式製備出二氯化鈦中空球，首先將膠體粒子加入不同高分子電解液(Polyelectrolytes)，使帶有不同電荷高分子沉積數層在膠體粒子後，再加入鈦金屬前驅物吸附於模板表面，經高溫鍛燒的方式將模板移除，最後形成二氯化鈦中空球[15-18]，如圖 2-2 所示。

Caruso 利用此方式亦可製備出不同材料之中空球殼結構，如圖 2-3 所示 [19]，先選定一種模板，再加入帶有不同電荷高分子之電解液，如帶有正電荷之聚二甲基二烯丙基氯化銨 (Poly(diallyldimethylammonium chloride), PDADMAC) 及帶有負電荷之聚苯乙烯磺酸(Poly(styrenesulfonate), PSS)，重複數次以穩定模板表面電荷後，再將奈米粒子或是金屬前驅物，吸附於模板表面，形成核殼結構，經由後處理步驟，將內部的模板去除，而形成中空的結構。由於此製程方式不僅可以藉由選擇模板材料的型態，來控制所合成之中空材料的形狀及粒徑，同時可以利用靜電作用力的自組裝過程來將不同材料形成多層的包覆，所以能夠方便地調控沉積的層數達到設計的殼層厚度，此外改變不同性質的高分子電解液，可使最後的中空材料殼層有不同的性質且其尺度範圍可以控制在數個奈米至微米等級之間。

儘管逐層組裝法有諸多的優點，但是也有不足，包括此製程方法難以合成出直徑小於 200 nm 的小尺寸中空奈米球，以及當需要進行殼層多層包覆時，每進

行一次包覆後，就需要反覆離心、洗滌等以除去多餘的高分子電解質等繁瑣的處理。此外，由此法所製備出的中空結構材料機械強度通常都較差。

2-2-1-2 直接化學沉積法(direct chemical deposition) [20-22]

直接化學沉積法主要是藉由殼層材料在模板的表面上的直接進行析出，或是殼層材料的前驅物與內部模板透過各種物理、化學等交互反應而形成外部包覆的殼層，例如金屬氧化物(SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2)的中空球殼結構，可藉由其金屬烷氧化物等，前驅物於具有模板粒子的溶液中進行水解反應，接著再去除內部的模板粒子而完成製備，其中適當的調控水解速率以及異質凝結(heterocoagulation)是此製備方法最具決定性的因素。此外，欲得到平滑的殼層包覆則必須精巧地地控制反應條件。Imhof 等人利用直接化學沉積法以聚苯乙烯當作模板，成功製備出二氟化鈦中空奈米球殼結構[20]如圖 2-4。藉由四氧異丙基鈦於室溫下進行水解反應，並在聚苯乙烯球模板表面析出形成非晶型二氧化鈦的殼層包覆，接著在高溫退火下非晶型二氧化鈦逐漸進行結晶，同時內部的聚苯乙烯模板也因高溫的鍛燒而去除，最終形成二氟化鈦中空球殼結構。此外，Imhof 與 Graf 等人也藉由此製程成功製備出平滑均勻且具有不同厚度的二氧化矽中空奈米結構[21]。以吸附在聚乙炔吡咯烷酮表面的無機奈米結構(金膠體粒子、金/二氧化矽核殼奈米粒子、銀膠體粒子、氧化鋁奈米柱及奈米板)作為模板，透過氨水的催化使得四乙氧基矽烷進行水解並於不同型貌的奈米模板上形成二氧化矽的包覆，再經過後續高溫鍛燒除去模板，而得到不同型貌的中空奈米結構。而 Arnal 也使用相同的方法製備出二氧化鋯中空奈米球[22]。四(正丁氧基)鋯酸酯經水解反應而在二氧化矽奈米球上形成二氧化鋯的包覆，在經過 900°C 的高溫鍛燒增加其結晶性並除去內部二氧化矽模板，其剩餘的二氧化矽殘留物則藉由氫氧化鈉溶液而被過濾，最後可得到二氧化鋯中空奈米球。

2-2-1-3 表面化學吸附法(chemical absorption on surface layer) [23-26]

表面化學吸附法是先利用改質過的模板表面與殼層前驅物之間透過化學沈積、配位、交聯/聚合反應等化學作用使殼層材料或其前驅物包覆在模板粒子的表面，形成核殼的結構，接著經由除去模板而得到中空結構。對於此類方法，首先需要對模板表面進行改性與修飾，使其荷載一定量的電荷或者富含某種特定的官能基團，透過其與殼層材料或者前驅物的交互作用，而使得此反應的進行只侷限在模板表面或其附近，進而形成核殼結構[23-26]。Kim 等人使用二氧化矽球為模板，製備出直徑約 200 nm 的鈹中空球[23]。先對二氧化矽模板的表面進行改質使其富含-SH 官能基團，再透過化學親和作用將含鈹的前驅物(palladium acetylacetonate ($\text{Pd}(\text{acac})_2$))吸附在二氧化矽的模板表面，後經高溫鍛燒除去模板，而得到中空結構。Li 等人對碳微米球模板進行表面修飾，使其表面帶有大量的親水基團-OH，因此金屬離子前驅物很容易吸附在模板表面形成核殼結構，再經空氣中鍛燒而得到 Ga_2O_3 中空球[24]，所獲得中空球具有光滑表面且僅有 16 nm 的殼層厚度，進一步將製成的 Ga_2O_3 中空球在 850°C 下氮氣氛中加熱，則可得到 GaN 中空球。

雖然使用硬模板法來製備微奈米中空結構材料已經是一個發展成熟的製程，但是使用此製程來製備中空結構持續受到一些固有的侷限，如反應所得中空結構受限制於所使用的硬模板，其在實際應用中，合適且尺寸較小 (<20 nm) 的硬模板種類相對較少，此外，在對內部模板進行包覆的過程中易發生模板與殼層材料間的凝結，而使得最終去除模板時導致殼層結構的破壞或崩塌。另外，此製備方法的過程繁瑣，常常於製備過程中就導致外部殼層無法達到理想的強度。

2-2-1-4 軟性模板法(soft-templating method) [27-37]

硬模板法是一種有效且普遍用來製備中空微奈米結構的方法，但是此方法存在著本質上的問題，促使學者去探索更為簡單有效的合成方法，因此以利用微乳

化法將不同的模板應用於製備中空結構的奈米材料引起人們極大的興趣。常作為的軟模板的材料包括有乳液液滴(emulsion Droplets)/表面活性劑(surfactant)、超分子微胞(supramolecular micelles)及聚合物聚集體(polymer aggregates)、囊胞(vesicles)等。

微乳化法又稱為相分離法 (phase separation)，讓前驅物在液滴表面透過化學反應形成乳液/凝膠的核殼結構。之後採用合適的方法使產物與微乳液分離，而得到目標產物的中空結構。此方法是利用彼此不相互互溶的油相和水相，藉由選擇合適的表面活性劑對兩相介面進行改質而使其能在介面上形成穩定的油/水兩相，之後，可經由鍛燒或溶劑溶解的方法除去內部的乳液，便可得到中空結構的奈米球結構。Bao 等人在環己烷/水/聚乙二醇形成的乳液液滴系統中，採用 NaH_2PO_2 還原前驅物 NiSO_4 ，製備出直徑約為 300-450nm 的鎳中空球殼[27]。某些兩性分子在溶劑中的濃度超過其臨界微胞濃度 (critical micelle concentration, CMC) 以後而形成微胞，這類微胞亦可作為模板來製備出不同的中空結構，如碳球[28]，金屬[29, 30]及金屬氧化物[31, 32]。Wang 等人在溶劑加熱條件下以聚乙炔乙二醇 (PEG) 微胞作為模板，製備出 PbTe 奈米中空立方體[33]。PEG 分子上由於存在大量的活性氧基團可以與溶液中的 Pb^{2+} 產生很強的相互作用，從而形成 Pb^{2+} -PEG 長鏈結構。而這種長鏈結構由於具有親水基團和疏水長鏈，就會接著生成微胞的軟模板，Te 前驅物緩慢溶解形成的 Te^{2-} 離子和 Pb^{2+} 就會生成 PbTe 中空奈米立方體。T. Hyeon 等人用水、二甲苯、油酸形成微胞，並以此作為模板製備出截面為平行四邊形的 α -FeOOH 奈米管[34]。除了常見的表面活性劑以外，嵌段共聚物由於不同嵌段組分的可溶性不同，在溶液中也可自組裝成為核殼結構的微胞，進而可作為製備無機材料中空球結構的模板，如 Liu 等人用三嵌段共聚物($\text{E}_{45}\text{B}_{14}\text{E}_{45}$) 微乳化後再聚合成功製備出 MoO_3 的奈米中空球[35]。Qi 等人使用聚氧乙烯-聚甲基丙烯酸-十二烷基硫酸鈉 (PEO-b-PMAA-SDS) 微胞作為模

板，成功製備出 Ag 中空微米球[36]；Huang 等人使用聚乙二醇-十二烷基硫酸鈉 (PEG-SDS) 微胞作為模板製備出 CaCO_3 中空微米球[37]。

利用軟模板法來製備中空結構材料是一相對簡單的製程，但是由於液滴間的合併和奧斯特瓦爾德熟化(Ostwald ripening)[38]等作用而發生形變，因此很難得到單分散性以及尺寸小於 100nm 的微乳液滴，所以降低了中空結構材料的品質。

2-2-2 奈米尺度之柯肯道爾效應(nanoscale Kirkendall effect) [39-43]

柯肯道爾效應 (Kirkendall effect) [39]是由 Smigelkas 和 Kirkendall 所發現，在高溫的情況下，鋅與銅反應時會在其擴散界面處生成黃銅合金，同時會在鋅的內部產生空孔(vacancy)，這是由於鋅原子的擴散速率比銅原子來的快，使得鋅原子快速地往外移動，而在移動的同時和速度較慢的銅原子反應形成黃銅合金，但由於彼此不平衡的原子擴散流量，因此在反應過程中，擴散速率較快的一側便會逐漸產生空洞(void)。利用此冶金學常見的現象來製備中空奈米結構是在近年內所發表的，A. Paul Alivisatos 等人利用柯肯道爾效應成功地製備出了高品質且只有數奈米的硫化鈷[40]，首先在 180°C 下，以二氯苯為溶劑合成出單分散鈷奈米顆粒，之後將溶解在二氯苯中的單質硫注入到鈷的反應液中，反應迅速發生並生成黑色硫化鈷覆蓋在鈷顆粒表面，形成鈷-硫化鈷核殼結構。隨著反應的進行，鈷原子及硫原子分別越過鈷-硫化鈷界面間相互擴散，由於鈷向外的擴散速率大於硫向內的擴散，使得內部鈷顆粒一側形成過飽和的空洞。隨著空洞逐漸聚合成長，最終在每個顆粒內部形成中空結構。該團隊的成員 Yin 等人，在此基礎上進一步研究了在不同溫度下該製備過程形成的奈米中空結構形貌[41]。他們發現當反應溫度大於 120°C 時，每個顆粒內快速形成單個孔洞；而將反應在室溫下進行，則單個顆粒內形成多個孔洞，這是溫度影響擴散速率造成的。此外，藉由改以氧及硒代替硫來進行反應，也成功地利用柯肯道爾效應製備出中空的氧化鈷

[40]和硒化鈷奈米粒子[41]，而由於硒與鈷之間的反應速率慢，還能觀察到反應不同階段的產物形態。

Sun 等人利用柯肯道爾效應，成功將最初製備的 Fe-Fe₃O₄ 奈米顆粒氧化成高品質且單分散中空氧化鐵奈米顆粒[42]。在油胺中先分解羰基鐵以製備出 Fe-Fe₃O₄ 核殼結構奈米顆粒，並進一步應用柯肯道爾效應將其氧化成多晶的 Fe₃O₄ 中空奈米顆粒。在此系統中，鐵向外的擴散速率大於氧向內的擴散速率，隨著反應時間的延長，鐵逐漸減少直至完全消失，最終形成了空洞。實驗發現，通過改變反應溫度及時間，可以得到不同形態的中空結構奈米材料，這為其形成機制提供了有力證據。核殼材料到中空材料的反應進程。與此同時，A. Paul Alivisatos 等人應用類似的方法，在含氧氣氛中，成功將鐵-氧化鐵核殼材料氧化成中空氧化鐵奈米顆粒[43]。改變反應溫度和時間，可精確控制所得產物孔洞尺寸。

由於利用柯肯道爾效應提供一新穎且有效的方法來製備出中空奈米結構，因此近年來相關的研究持續被發表出來，如表 2-1，從表中可以發現，製備過程所選用的系統多為固相-氣相、固相-液相反應，而固相-固相的反應僅只有數篇被報導出來，其主要原因在於如何以合適的方式來製備出固態-固態且包覆性良好的核殼結構來進行反應。另一方面，對於利用柯肯道爾效應製備中空結構的整個反應過程尚未被直接觀察到，因此對於實際反應發生的現象一直存在有不同的假設。

2-2-3 伽凡尼取代(galvanic replacement) [44-49]

由於不同金屬元素之間的氧化還原電位不同，因此這些金屬之間可以發生氧化還原反應。以活潑金屬奈米顆粒作為犧牲模板，與其他金屬鹽發生置換反應，是另一種製備中空奈米結構的簡單而有效的方法。電極電位勢較低的金屬顆粒作為還原劑，反應中失去電子並逐漸被消耗；而電位勢相對較高的金屬鹽作為氧化

劑，反應中得到電子，被還原並沉積在顆粒表面。這種方法製備的中空結構往往取決於所使用模板的形貌、尺寸和化學反應程度。Liang 等人利用鈷奈米粒子作為犧牲模板製備了鉑中空奈米球，其平均直徑約為 24 nm[44]。Vasquez 合成了超順磁性 CoPt 合金中空奈米球[45]，研究認為 NaBH₄ 首先將 Co²⁺ 還原成 Co 奈米球，然後該 Co 奈米球作為犧牲模板，Pt⁴⁺ 在其表面還原並沉積；當 Co 被 Pt⁴⁺ 氧化成 Co²⁺ 釋放出來時，被吸附在模板表面上的 PVP(聚乙烯吡咯烷酮)捕獲，由於系統中有過量的 NaBH₄ 存在，BH₄⁻ 將其又還原成 Co，最終形成了雙金屬合金中空奈米球。Xia 等人利用不同型態的銀奈米材料作為基材製備出金的中空奈米球[46, 47]。在含有銀奈米粒子溶液中，緩慢加入金(III)鹽，因為金的還原電位大於銀還原電位，所以金錯離子會在銀奈米基材表面還原成金奈米子，得以維持基材原本型態，而銀奈米粒子被氯化成銀離子後游離於溶液中，造成內部逐漸被掏空，最後獲得不同型態的金奈米中空材料，如圖 2-5 所示。然而改變不同的前驅物及氧化劑，也可以順利的做出鉑和鈾的奈米中空材料[48, 49]。

伽凡尼取代(galvanic replacement)以及奈米尺度之柯肯道爾效應(nanoscale Kirkendall effect)都具有一相同的特徵，即合成過程中模板本身作為反應物被消耗掉。如同硬模板法一樣，作為消耗的模板直接決定最終產物的形貌和內部空腔大小，但同時其可作為反應進行時的結構支架和中空球殼的反應物(或前驅物)。由於它不需要進行額外的表面改質，只要透過化學反應即可以產生外部的球殼，以及完全反應後可以得到更有效率地產生中空結構的材料等本質上的優勢，所以近年來廣泛地被研究於製備中空結構材料。

2-2-4 化學蝕刻(chemical etching) [50-55]

將膠體粒子的部分表面擇優溶解或者選擇性地腐蝕，亦可形成中空微奈米結構。用化學腐蝕的方法來製備中空奈米結構的反應途徑有很多，包括熔融鹽腐蝕，氧化腐蝕，酸腐蝕等。T. Hyeon 等人透過過熔融鹽腐蝕製備出中空鐵奈米框

(nanoframes) [50]。首先在油酸、油酸鈉及硬脂酸鐵系統中熱分解硬脂酸鐵複合物，製備出實心鐵奈米立方體顆粒，與此同時，反應使用的高溫及油酸生成的副產物有利於鈉熔鹽的生成。而這種鈉熔鹽不斷腐蝕鐵顆粒，從而生成了鐵中空顆粒。與此類似，Wang 等人用此方法製備出中空介孔氧化鈷奈米顆粒

Xiong 等人利用氧化腐蝕的方法製備出鈮中空奈米籠[51]。該團隊認為鈮表面上發生點狀的蝕刻，且鈮所失去的電子被溶解在水中的氧氣捕獲，使得蝕刻不斷進行並向內部延伸。同時，溶液中的 Pd^{2+} 不斷被還原出來，沉積在鈮顆粒表面，最終形成了鈮中空奈米籠。Zeng 等人利用弱酸選擇性腐蝕金屬/氧化物核殼結構製備中空結構[52]。首先使用雷射技術製備出鋅/氧化鋅核殼結構，然後與酒石酸，氯金酸，氯鉑酸等弱酸反應，消耗掉內部的鋅，進而製備出氧化鋅中空奈米顆粒。Yang 等人利用 AuCl_4^- 腐蝕硫化鉛奈米晶體，成功製備出中空硫化鉛-金的異質奈米結構[53, 54]。該等人將分散在甲苯中的硫化鉛奈米晶體加熱至 80°C ，使硫化鉛表面離子配位部分脫落，在表面活性劑十二碳銨的作用下，使得 AuCl_4^- 能夠與硫化鉛顆粒在表面發生氧化還原反應並向內部延伸，最終形成中空硫化鉛。此外，於實驗中發現，表面活性劑十二碳銨對中空結構的形成至關重要，過高濃度的十二碳銨，將 Au^{3+} 迅速還原成單質，使其喪失氧化硫化鉛的能力，形成實心硫化鉛-金異質結構；若十二碳銨的濃度過低，過剩的 Au^{3+} 將硫化鉛晶體完全腐蝕，而無法收集到產物。因此，必須透過精確地控制金前驅物中 Au^{3+} 和 Au^+ 的莫耳比，才得以成功製備中空硫化鉛-金的異質奈米結構。T.Hyeon[49] 等人以三辛基磷為溶劑及刻蝕劑製備出氧化錳和氧化鐵中空奈米粒子[55]。使用三辛基磷為溶劑及刻蝕劑並加入氧化錳和氧化鐵奈米顆粒於 300°C 下加熱數小時，即可獲得製備出相應的中空奈米結構，且由實驗結果可知其形狀和尺寸維持不變。

2-3 中空奈米結構的應用與發展

中空結構奈米材料相對於實心結構因具有較輕的重量、較高的比表面積、較低的熱膨脹係數及折射率、節省材料用量以降低成本等特性[56]，因此廣泛的應用於個各領域中，如催化、抗反射表面塗層和充電電池等，其中空內部的空間也可使用來保護易被氧化的物質或是生化活性較高的分子，或是作藥物遞送，控制其釋放，以及填充螢光標記物以用作生物醫學成像[10][57], [58]。

2-3-1 生物醫學的應用(biomedical applications) [6][59-63]

由於中空結構球具有內部空腔和外部殼層多孔性結構，藥物可以選擇性附載於球的表面、殼層的孔隙和內部的空腔中，不同部位的藥物吸附量和釋放速率各不相同，通過調節球的表面積、孔隙和空腔大小就可以有效地對藥物進行控釋[6]。考慮到藥物釋放的載體必須具有生物相容性，有人將磁性奈米粒子包裹在中空球的空腔內[59, 60]，可以有效避免磁性粒子的團聚和活性降解。磷酸鈣是生物體組織如骨頭、牙齒等的無機成分，因此磷酸鈣奈米粒子具有重要生物相容性[61]。Cai 等人巧妙地利用超聲波來快速釋放負載于磷酸鈣中空奈米球上的多醣[62]，釋放的過程可以由超聲波功率密度、工作迴圈和處理時間的控制來實現，通過這樣的一種藥物釋放系統有望實現對藥物的即時控制。

很多病症的治療是在身體的某一個部位進行的，因此能否將藥物在身體的特定部位釋放具有重要意義。Wei 等人和成了直徑大約為 500 nm 的 CaCO_3 中空球[63]，該中空球是由 CaCO_3 奈米晶體以澱粉為模板自組裝形成的。負載抗癌藥物阿黴素的研究表明，由於該中空球對 pH 值變化很靈敏，使藥物可以定位釋放。

2-3-2 鋰離子電池 (lithium-ion batteries) [64-71]

鋰離子電池在便攜電子設備的蓄電池組中應用得最為廣泛[64, 65]，它具有很高的能量密度、無記憶效應、迴圈性能優良等諸多優點。其陽極材料有很多，

例如 SnO_2/C [66]、 Si [67]、 ZnFe_2O_4 等，但是它們大多是與鋰反應形成合金，其中的一個關鍵問題是在與鋰形成合金和去合金的過程中巨大的體積變化[68]，Kim 等人以 CTAB 改性的 SiO_2 模板合成了 Sb 中空結構粒子[69]，與其他的 Sb 系材料相比明顯提高了蓄電能力，這主要是由於中空核部分可以作為 Sb 殼層體積膨脹的緩衝層。Lou 等人以 SiO_2 為模板合成了共軸 SiO_2/C 中空奈米球[70]，用它作為鋰電極時，迴圈性能很好，至少 200 次迴圈後還能獲得大約 $500 \text{ mA h} \cdot \text{g}^{-1}$ 穩定的蓄電能力。Wang 等人合成了由 Co_3O_4 奈米片材所組裝的多殼層中空球[71]，聚乙烯吡咯烷酮形成的軟模板，和乙醇酸鈷的生成對形成新型多層中空結構有著關鍵的作用。該多殼層中空球用作鋰離子電池時表現出優異的迴圈性能，提高了鋰存儲能力，這是由於奈米片材中小的擴散距離和能緩衝體積膨脹時足夠的空隙之間的協調效應。

2-3-3 氣體感測器 (gas sensing) [72-77]

用作氣體感測器的材料也越來越多，如氧化銅[72]、氧化錫[73]、氧化鎢[74]、氧化鈾[75]，這些材料形成中空球後，藉由感測氣體中的成分、分壓並轉化成可用輸出信號，從而分辨不同的氣體。Hang 等人合成了氧化銅奈米晶體組成的多孔性殼層的中空球[72]，實驗說明其第二步驟的組裝過程：首先是奧斯瓦爾德熟化形成了 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 中空球，接著由谷氨酸還原得到的氧化銅奈米晶體便沉積在 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 中空球而製得。使用此中空氧化銅球所製成的氣體感測器比由實心氧化銅球製造的氣體傳感器有更高的靈敏度。

高靈敏度、快速回應和恢復以及選擇性檢測是設計氣體感測器時的三個最為重要的參數。其中快速響應和恢復這一特性對即時檢測有害氣體尤為重要，Kim 等人用鎳粒子做為模板合成了內殼層為氧化鎳的氧化錫中空球[76]，該中空球感測器對乙醇氣體具有非常快的回應和恢復特性，這一特性是由於較不緻密的多孔性殼層，使氣體能快速地擴散以及氧化鎳內殼層表面反應的促成。Zhang 等人合

成了加入金奈米粒子修飾的多孔隙氧化錫中空球[77]，在以乙醇為探測分子的實驗中，該中空球感測器表現了優異的特性，如高響應係數、快速地響應-恢復行為以及好的選擇性和穩定性。

2-3-4 光催化(potocatalysis) [78-84]

性能優良的商業化光催化劑必須具有較高的光催化活性，容易合成和回收再利用等特點。其中內部中空結構的材料由於具有低密度、成本低廉和高比表面積與體積比引起了人們的廣泛興趣[78]，氧化鈦粒子因其化學性質穩定、無毒等優點成為除汙中最常用的光催化劑[79-81]，其他的如氧化鐵[82]、氧化矽/氧化鈦[83]。Liu 等人用簡單的水熱法合成了大尺寸多孔性的氧化鈦中空球[84]，用其製成的光觸媒比商業化光催化劑 P25 型氧化鈦有更高的光催化降解效率，這是由於中空球具有較大的表面積、較小的晶體尺寸及豐富的多孔性結構。

2-4 研究動機

由於利用柯肯道爾效應來製備出中空奈米結構具有許多本質上的優點，包括(1)反應過程中模板本身即作為反應物而被消耗掉，且同時其可作為反應進行時的結構支架、(2)製備核殼結構過程不需要進行額外的表面改質、(3)只要透過化學反應即可以生成外部的球殼等，因此近年來相關的研究持續被發表出來，如表 2-1，從表中可以發現，製備過程所選用的系統多為固相-氣相、固相-液相反應，而固相-固相的反應僅只有數篇被報導出來，其主要原因在於如何以合適的方式來製備出固態-固態且包覆性良好的核殼結構來進行反應。另一方面，對於利用柯肯道爾效應製備中空結構的整個反應過程尚未被直接觀察到，因此對於實際反應發生的現象一直存在有不同的假設。[85]

本研究藉由不同材料的核殼奈米粒子進行固態反應來製備出中空化合物奈米球殼，並利用臨場加熱來觀察其反應過程，以及後續對形成的中空奈米結構所做的顯微結構、晶格結構、元素分布等分析，來提出具有不同尺寸核顆粒的核殼奈米結構，其各自透過柯肯道爾效應來製備中空奈米結構的擴散機制。



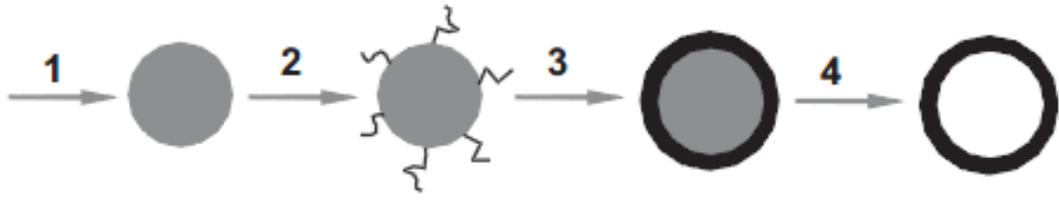


圖 2-1 由傳統模板法來合成中空球結構之步驟示意圖。[8]

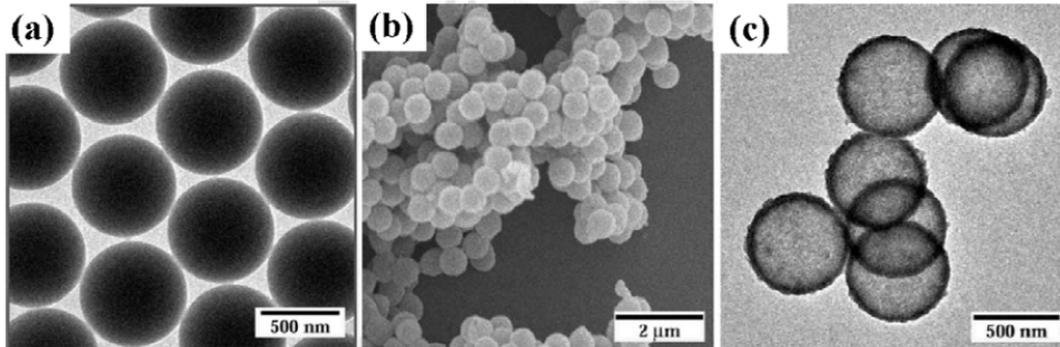


圖 2-2 以聚苯乙烯為模板利用逐層組裝的方式製備出二氯化鈦中空奈米球(a)大小為 640 nm 聚苯乙烯奈米粒子之穿透式電子顯微鏡圖，(b)二氯化鈦中空奈米球之掃描式電子顯微鏡圖，(c)二氯化鈦中空奈米球之穿透式電子顯微鏡圖。[18]

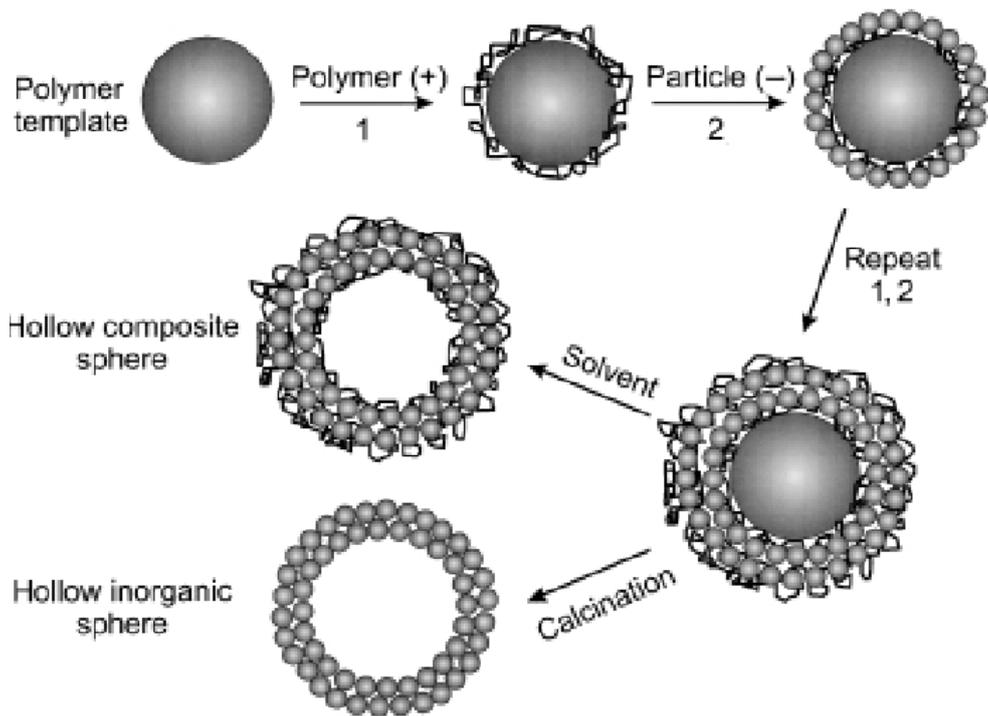


圖 2-3 利用逐層技術製備中空奈米球，模板的組成、尺寸和形狀可隨實驗需要而改變。[19]

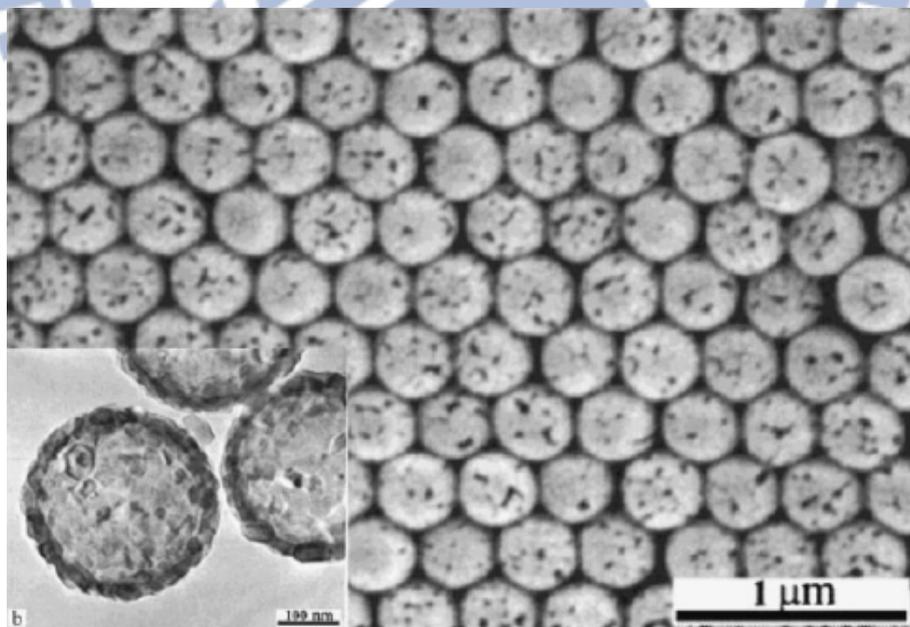


圖 2-4 具二氧化鈦包覆的聚苯乙烯球經 600°C 空氣下的高溫鍛燒而形成銳鈦礦二氧化鈦奈米球殼之掃描式電子顯微鏡圖及穿透式電子顯微鏡圖。[20]

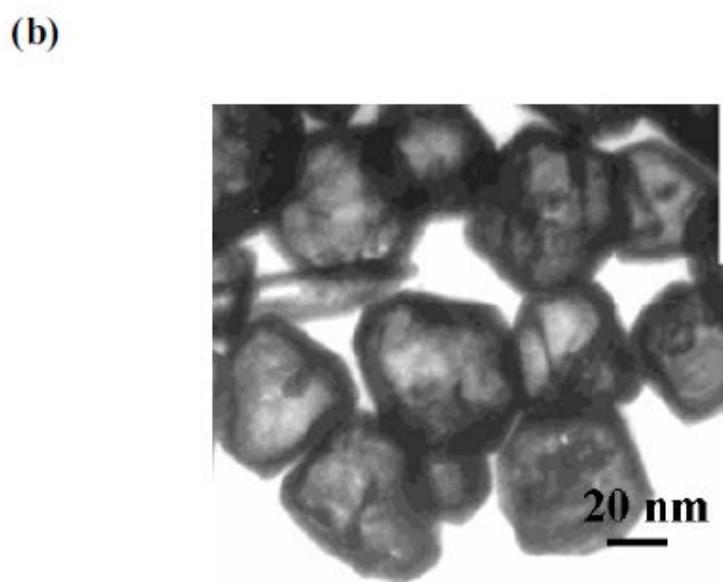
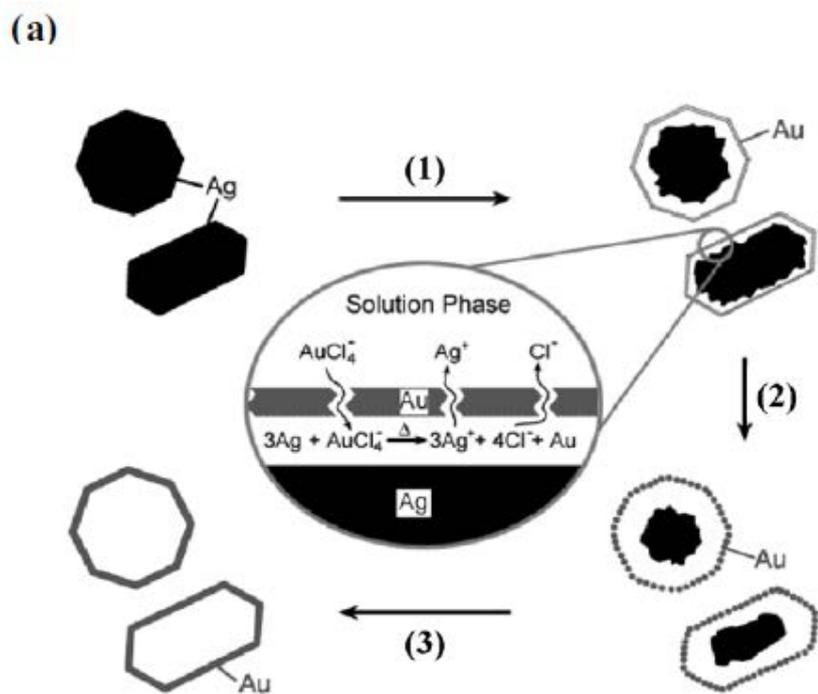


圖 2-5 (a)以銀奈米粒子為模版所形成的金中空奈米粒子：(1)緩慢加入金(III)鹽，金奈米粒子在銀奈米基材表面還原沉積(2)持續加入金(III)鹽進行基材掏空反應(3)銀奈米成分消耗殆盡，形成金奈米中空材料，(b)反應完畢後所得之金奈米中空材料之穿透式電子顯微鏡圖。[46]

表 1 利用柯肯道爾效應來製備中空奈米與微米結構之文獻整理

Material	Morphology	Growth process	Ref.	Year of publication
BeNi,	microshells	thermal annealing of core/shell	[86]	1974
BeCo		microparticles		
Co ₃ S ₄ ,	hollow	wet sulfidation or oxidation of	[87]	2004
CoO,	nanocrystals	Co nanocrystals		
CoSe				
Co ₃ S ₄ ,	hollow	solution reaction of Co	[88]	2006
CoSe ₂ ,	nanochains	nanonecklace		
CoTe				
ZnO	microcages	dry oxidation of Zn polyhedra	[4]	2004
ZnO	dandelion	hydrothermal reaction	[11]	2004
Cu ₂ O	hollow NPs	low-temperature dry oxidation	[89]	2007
ZnS	hollow nanospheres	wet sulfidation of ZnO nanospheres	[12]	2005
PbS	hollow nanocrystals	reaction of Pb NPs with vapor S	[90]	2005
CuS	octahedral cages	sulfidation of Cu ₂ O octahedral	[91]	2006
Cu ₇ S ₄	polyhedron nanocages	sulfidation of Cu ₂ O nanocube	[20]	2005
Fe _x O _y	porous thin film	hydrothermal reaction	[92]	2005
Fe _x O _y	hollow NPs	room-temperature oxidation of <8-nm particles	[93]	2005
ZnO	hollow NPs	low-temperature oxidation of	[94]	2007

		<20-nm particles		
Al_xO_y	amorphous	low-temperature oxidation of	[89]	2007
	hollow NPs	<8-nm particles		
AuPt	hollow NPs	solution reaction	[95]	2004
MoS_2	cubic	solution reaction	[21]	2006
	microcages			
MoO_2	hollow	hydrothermal reaction	[96]	2006
	microspheres			
Ni_2P ,	hollow NPs	wet phosphidation of Ni NPs	[97]	2007
Co_2P				
FePt@Co	yolk-shell NPs	wet sulfidation of FePt@Co NPs	[98]	2007
S_2				
Pt-Cu	core-shell NPs	solution reaction	[99]	2005
AlN	hollow	reaction of Al NPs with	[100]	2006
	nanospheres	NH_3CH_4 gas		
AlN	hollow	annealing of Al NPs in ammonia	[22]	2007
	nanospheres			
SiO_2	hollow	water oxidation of Si NPs	[101]	2004
	nanospheres			
Co_3O_4	porous	oxidation of $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanowires	[102]	2006
	nanowires			
SrTiO_3 ,	porous spheres	hydrothermal reaction of TiO_2	[103]	2006
BaTiO_3		spheres		
CdS	polycrystal	reaction of Cd nanowire with	[104]	2005
	nanoshell	H_2S		

ZnAl ₂ O ₄	crystalline nanotubes	solid-state reaction of core/shell nanowires	[105]	2006
Ag ₂ Se	nanotubes	photodissociation of adsorbed CSe ₂ on Ag nanowires	[106, 107]	2006
Zn ₂ SiO ₄	monocrystal nanotubes	solid-state reaction of core/shell nanowires	[108]	2007
Co ₃ S ₄	quasi monocrystal nanotubes	reaction of Co(CO ₃) _{0.35} Cl _{0.20} (OH) _{1.10} nanowires in solution with H ₂ S	[109]	2007
CuO	polycrystal nanotubes	dry oxidation of Cu nanowires	[110]	2005
CuS	monocrystal nanotubes	reaction of CuCl nanorod with H ₂ S	[111]	2007

第三章 實驗方法與步驟

3-1 實驗步驟

本研究的實驗流程如圖 3-1 所示，在穿透式電子顯微鏡觀察所使用的氮化矽薄膜窗口試片上，製備鎳/鍺、金/鈦的核殼奈米結構，之後於穿透式電子顯微鏡的臨場加熱下觀察其反應的進行以及形成中空奈米結構的過程。接著使用掃描式電子顯微鏡進行中空奈米結構的表面形貌觀察，再以穿透式電子顯微鏡以及能量散射光譜儀，分別對各個中空結構奈米材料進行結晶結構及組成成分上的分析。此外，為了能更直接觀察在核殼界面處的原子擴散情形，我們使用聚焦離子束系統的離子轟擊，來製備出鎳/鍺核殼奈米粒子的橫截面試片進行臨場加熱觀察。最後，再由臨場加熱所觀察到的擴散行為，及後續對所形成的中空奈米結構進行顯微結構、晶格結構、元素分布等分析，來提出利用柯肯道爾效應製備中空奈米結構的擴散機制。

3-1-1 製備氮化矽薄膜窗口試片

氮化矽薄膜窗口試片製備流程如圖 3-2 所示，將雙拋減薄的(100)矽晶圓利用低壓化學氣相沉積系統(LPCVD)進行氧化矽(SiO_2)及氮化矽(Si_3N_4)的沉積，並利用黃光製程進行試片圖案的定義，接著使用反應式離子蝕刻機(RIE)將黃光定義區域的氮化矽及氧化矽移除，再以丙酮進行光阻的移除，最後以氫氧化鉀(KOH)進行矽的蝕刻後即完成氮化矽薄膜窗口的製備。

3-1-2 製備鎳/鍺核殼奈米粒子

以氮化矽薄膜窗口試片作為基板，將光阻 PMMA 旋塗於其上，接著利用電子束微影系統來進行奈米點的定義，再經過顯影後使用電子槍蒸鍍系統在定義的區域進行鎳沉積，在去除光阻後即完成鎳金屬奈米粒子的製備。接著在鎳金屬奈

米粒子的表面上再鍍覆鍍作為外部殼層，以完成核殼奈米粒子的製備，如圖 3-3 所示。

3-1-3 製備鎳/鍍核殼奈米粒子橫截面

先在所製備的鎳/鍍核殼奈米粒子上鍍覆二氧化矽作為擴散阻障層，並使用聚焦離子束系統在氮化矽薄膜窗口試片上的鎳/鍍核殼奈米粒子上鍍覆白金保護層，接著以離子束將鎳/鍍核殼奈米粒子兩邊不需要的區域去除，並進一步將試片削薄至厚度約數十奈米後，再切割成適當大小。最後以玻璃探針利用靜電吸附試片至鍍碳膜的銅網上。

3-1-4 製備金/鈦核殼奈米粒子

以氮化矽薄膜窗口試片背面的二氧化矽側作為基板，利用電子槍蒸鍍系統在基板上鍍覆厚度 5 nm 的金薄膜，接著將此基板置入快速退火系統於 900°C 下加熱 10 分鐘，即完成金奈米粒子的製備。接著在金奈米粒子的表面上再鍍覆鈦作為外部殼層，以完成核殼奈米粒子的製備，如圖 3-3 所示。

3-1-5 臨場加熱形成中空奈米結構

將上方製備有核殼奈米結構材料的氮化矽薄膜窗口試片置入穿透式電子顯微鏡使用的加熱特殊載具，接著在超高真空動態穿透式電子顯微鏡(*in-situ* ultrahigh vacuum transmission electron microscope , UHV-TEM)的臨場加熱下，升溫至 600°C 以上進行反應，並藉由臨場觀察來記錄行程中空結構的反應過程。

3-1-5 核殼奈米結構及中空奈米結構形貌觀察與結構鑑定

掃描式電子顯微鏡

將製備有核殼奈米結構與反應形成之中空奈米結構的氮化矽薄膜窗口試片分別以銅膠固定於載台上，即可進入掃描式電子顯微鏡進行觀察，掃描式電子顯微鏡配有兩種載台，可進行基板上視圖及橫截圖的拍攝。

穿透式電子顯微鏡

將製備有核殼奈米結構與反應形成之中空奈米結構的氮化矽薄膜窗口試片分別於載具的固定下，即可進入掃描式電子顯微鏡進行觀察其明場影像，並透過選區繞射圖形的比對來進行組成鑑定，以及高解析度原子影像來分析晶格結構。

能量散射光譜儀

除了使用穿透式電子顯微鏡的影像來進行分析外，同時佐以能量散射光譜儀的圖形來確認組成之元素分布，以及分析核殼奈米結構與其界面、反應形成之中空奈米結構的線區域半定量元素分布。

3-2 實驗儀器介紹

3-2-1 形貌觀察及結構鑑定

3-2-1-1. 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡結構示意圖如圖 3-5 [112]所示，電子槍藉由場發射或熱游離產生電子束，由電磁透鏡進行電子束的聚焦後將電子束打在試片上，電子束與試片作用後會產生二次電子、反射電子、吸收電子、歐傑電子、特性 X 光、陰極發光等訊號。其中二次電子為試片受到電子束轟擊後產生弱鍵結的電子，其能量低於 50 eV，接近表面產生的二次電子才有機會逃離試片表面，因此二次電子產生的數量受到試片表面起伏而影響，掃描式電子顯微鏡利用偵測器進行二次電子訊號的接收並成像。掃描式電子顯微鏡具有大景深的特點，其景深大小可達光

學顯微鏡的數百倍，為十分有力的表面形貌觀察儀器。本研究在 JEOL SEM 6700 進行奈米結構觀察，在工作電壓 15 KV、工作距離 8 mm 下操作。

3-2-1-2. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)

穿透式電子顯微鏡設備示意圖如圖 3-6 [112]所示，穿透式電子顯微鏡利用電磁透鏡進行高能量電子束的聚焦後打在試片上，以中間鏡進行倍率的調整，最後由投影鏡將顯微影像投影於螢光幕上。由於穿透式電子顯微鏡利用電子束穿透試片後進行觀察，相較於掃描式電子顯微鏡只能對試片的表面形貌進行觀察而言，穿透式電子顯微鏡可藉由電子束與試片作用產生的訊號得到許多材料內部的訊息，包括晶體結構、微細組織、化學鍵結等等。本研究利用 JEOL TEM 2100F 進行奈米線結構的鑑定，在 200 KV 的操作電壓下進行高解析顯微影像及繞射圖形的拍攝。

3-2-2. 試片製備

3-2-2-1 電子束微影系統 (E-beam lithography)

電子束微影技術利用電子束聚焦直寫的方式在光阻上產生精細的圖案，相較於傳統光微影技術，電子束微影不需光罩的製作，電子束波長也遠比一般光微影技術的波長要小得多，因此也克服了一般光學微影繞射極限的問題。本研究利用 AutoCAD 2012 進行不同尺寸的奈米點與奈米線設計，再利用電子束微影系統在元件上進行奈米結構的定義。

3-2-2-2 電子槍蒸鍍系統 (E-beam evaporator)

電子槍蒸鍍系統工作示意圖如圖 3-7 [113]所示，對燈絲通以電壓以產生熱游離電子，電子受到電場吸引而加速，藉由電場及磁場的改變即可控制電子束打在蒸鍍源的位置及大小，電子束的動能將轉為熱能傳遞給蒸鍍源，當到達其熔點後即產生蒸氣。本實驗使用的電子槍蒸鍍設備，真空值可達 10^{-7} torr，本設備利用

石英震盪器進行膜厚的測定，進行蒸鍍時，石英震盪器上的鍍覆物會改變其震盪頻率，藉由其震盪頻率的改變可推算出膜厚大小。本研究利用電子槍蒸鍍系統進行核殼結構中的內部核層材料鍍覆，及在其外部進行殼層材料的鍍覆。

3-2-2-3 聚焦離子束系統 (Focused Ion Beam System)

聚焦離子束系統被廣泛應用在半導體、鍍膜與光電等領域。其主要的工作原理是利用高壓電場加速離子束並用電磁透鏡聚焦，藉由離子束於電場加速所得到的動能，來對基材進行轟擊以達到切割試片的效果，如示意圖 3-8[114]。此外，透過接收高能離子束撞擊試片表面所產生之二次電子與二次離子，也可以得到觀察材料表面型態的影像。鎵 Ga 是聚焦離子束中最常見的金屬離子源，因為鎵元素具有低熔點、低蒸氣壓、良好的抗氧化力與高生命週期等特性。本研究利用 FIB 製作 TEM 試片的外部取樣法，直接利用離子束在欲觀測區域將試片削薄至厚度約 50 nm 後，切割成適當大小，並將試片從 FIB 取出，再以微操控器 (micro-manipulator system) 利用靜電吸附試片至鍍碳膜的銅網上，並置入 TEM 中進行檢測。

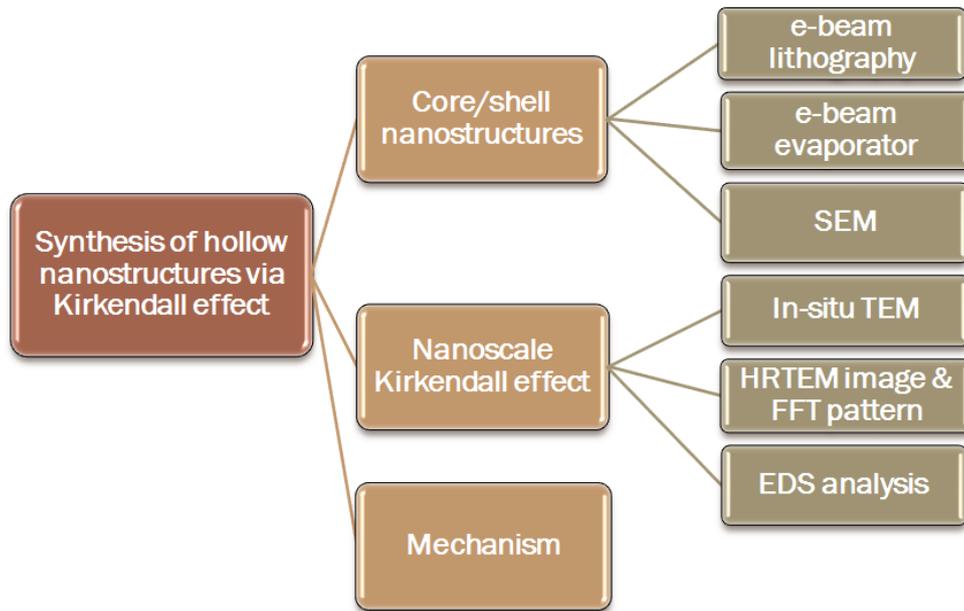


圖 3-1 實驗流程圖。

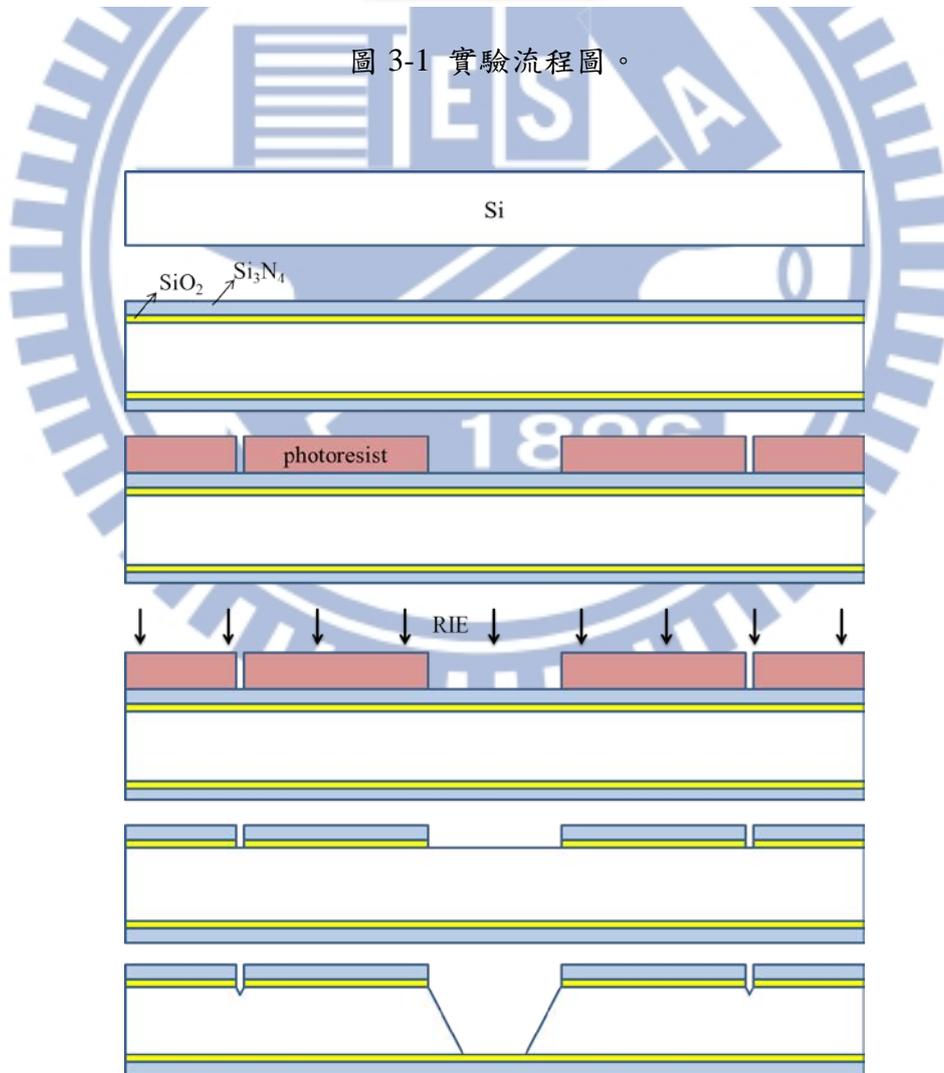


圖 3-2. 氮化矽薄膜窗口試片製備流程圖。

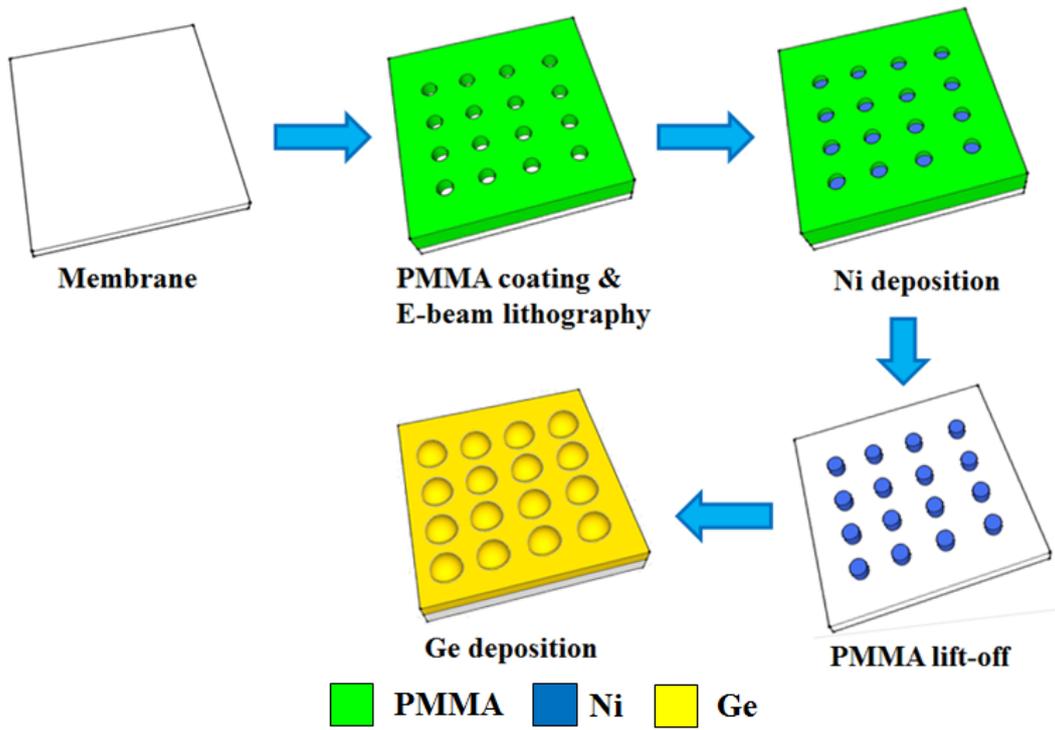


圖 3-3. 鎳/鍺核殼奈米粒子試片製備流程圖。

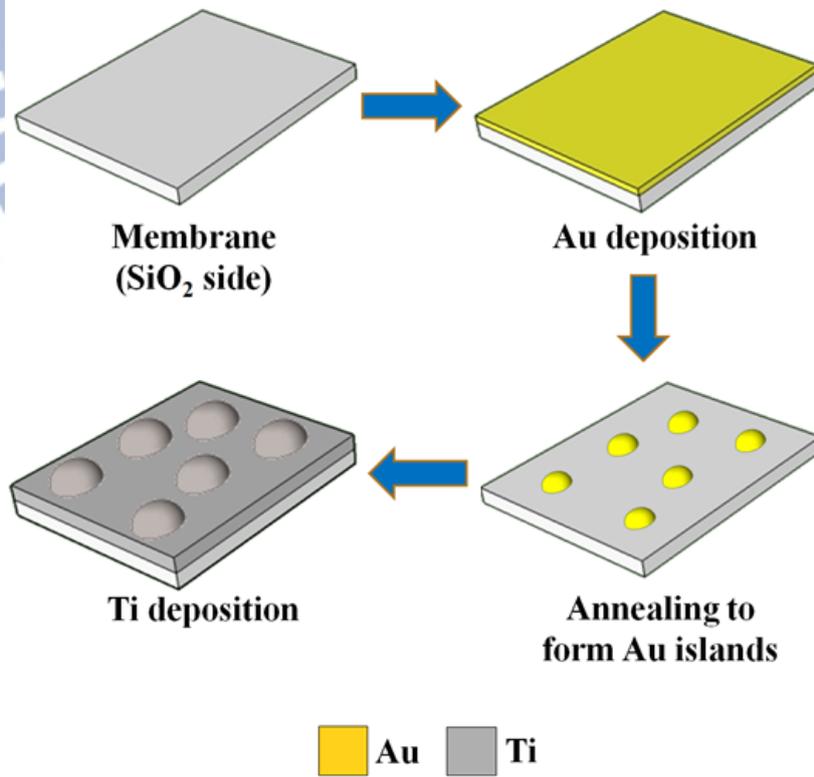


圖 3-4. 金/鈦核殼奈米粒子試片製備流程圖。

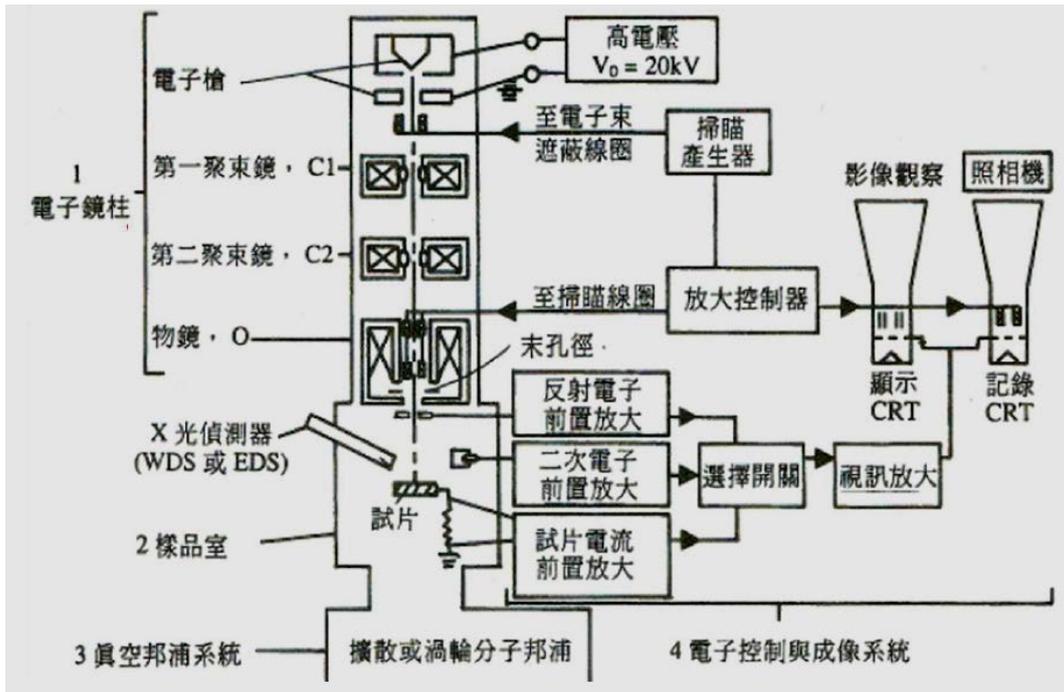


圖 3-5. 掃描式電子顯微鏡結構示意圖。[112]

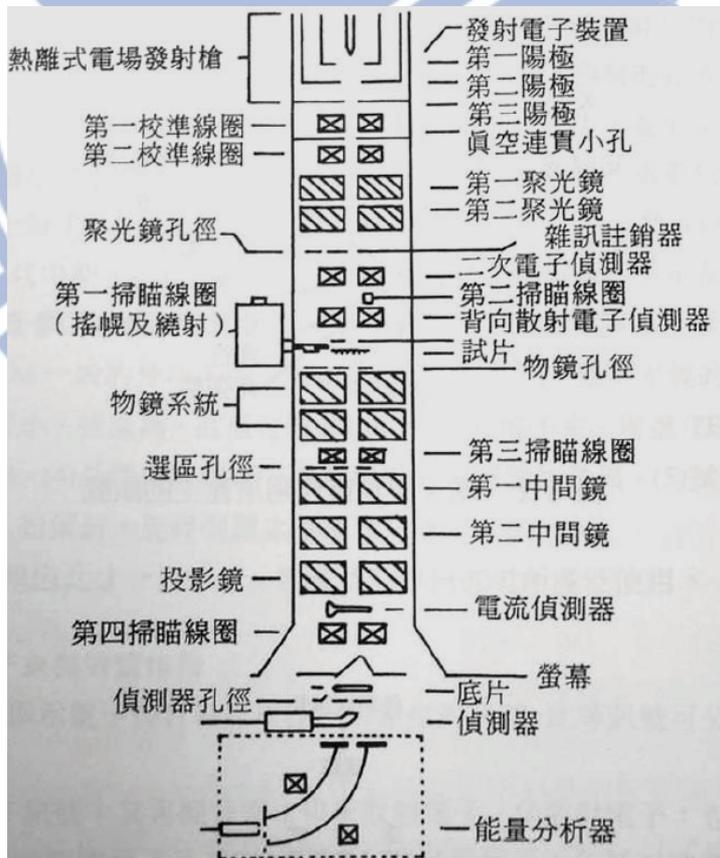


圖 3-6. 穿透式電子顯微鏡結構示意圖。[112]

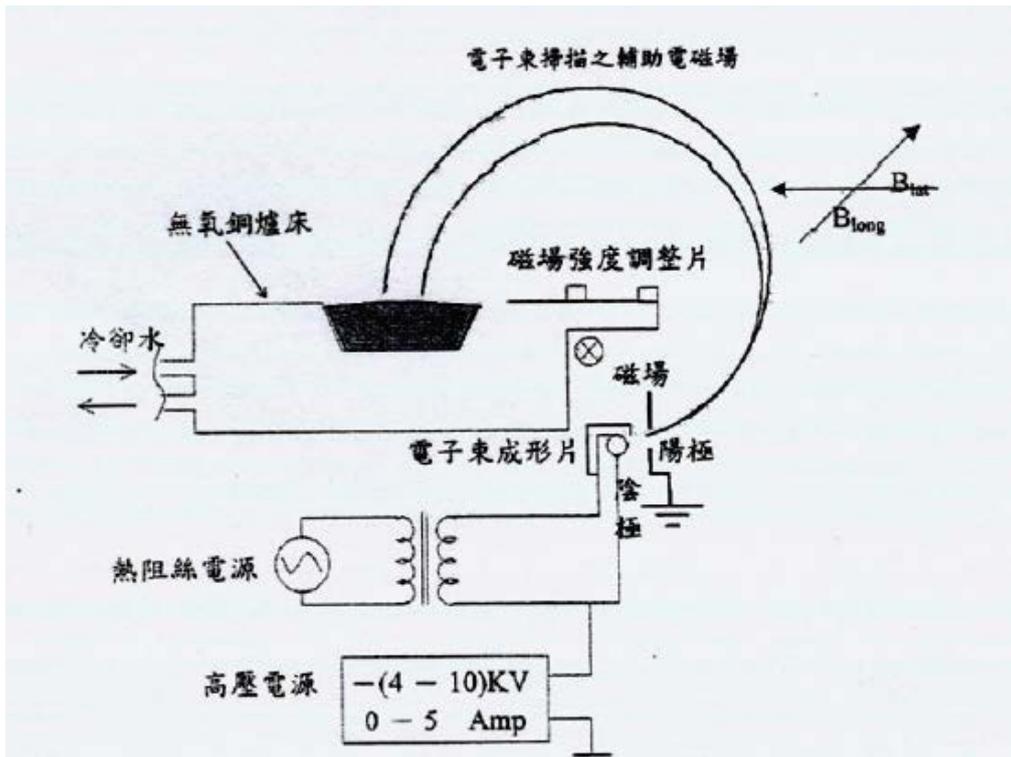


圖 3-7. 電子槍蒸鍍系統工作示意圖。[113]

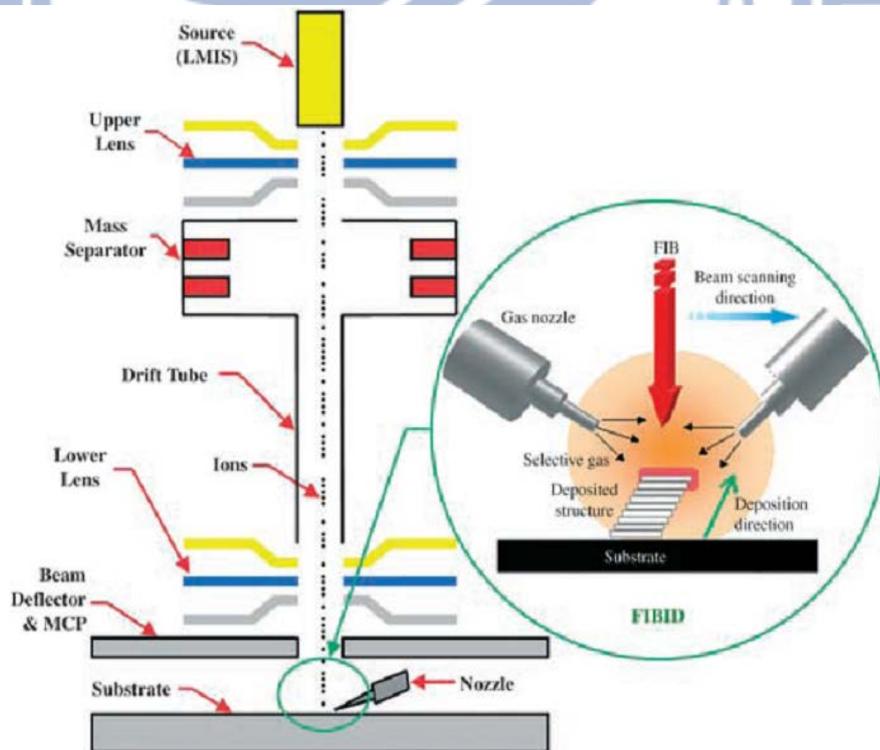


圖 3-8 聚焦離子束系統示意圖。[114]

第四章 結果與討論

由於本研究主要藉由 TEM 的臨場加熱來進行觀察，並於反應結束後對試片進行結晶結構、元素組成分析，我們使用氮化矽薄膜窗口試片來做為主要觀察的基板，並藉由電子束微影系統以及電子槍蒸鍍系統將核殼奈米結構製備於基板上。此外，亦藉由金屬薄膜於二氧化矽基板上退火形成奈米粒子，再由電子槍蒸鍍系統將此奈米粒子進行殼層鍍覆，而在基板上製備出核殼奈米結構。接著於臨場加熱下，觀察反應發生的過程以對其做動力學的探討，最後於本章最後將對反應的發生提出可能的機制。

4-1 鎳/鍺核殼奈米粒子

4-1-1 形貌分析

圖 4-1 為本實驗中所製備的鎳/鍺核殼奈米粒子陣列之 SEM 影像，其間距大小為 500 nm，並藉由設計電子束微影系統的圖形，可任意定義出不同尺寸的核殼奈米粒子，如圖 4-1(a)、(b)及圖 4-1(c)、(d)分別為粒徑 300 nm 及 80 nm 的低倍、高倍核殼奈米粒子陣列 SEM 影像。此外，為了確認外部殼層材料具有一完整的包覆以及使核殼材料彼此有更明顯的對比成像，我們將試片傾斜 60° 來進行形貌的觀察。

4-1-2 顯微結構分析

圖 4-2 為鎳/鍺核殼奈米粒子的 TEM 影像。由圖 4-2(a) 低倍的影像可看出我們製備出的鎳/鍺奈米粒子陣列具有很好的規則排列，其各個鎳/鍺核殼奈米粒子間相距約為 854 nm；而由圖 4-2(b)高倍的影像可觀察到核殼結構間具有完整接觸的界面，而核殼材料的包覆情形，決定了後續加熱進行反應時，核殼材料間是否能得到原子擴散的路徑。此外，值得注意的是內部鎳粒子尺寸大小約 83 nm，而外部鍺殼層厚度約為 80 nm，此將與反應後的奈米粒子尺寸改變進行比較。

4-2 鍺化鎳中空奈米粒子

4-2-1 顯微結構分析

圖 4-3 為在經過 450°C 下加熱 30 分鐘後，鎳/鍺核殼奈米粒子逐漸反應所形成中空奈米粒子的 TEM 影像，其中圖 4-3(a) 為此鍺化鎳中空奈米粒子的低倍 TEM 影像，圖(b) 為其高倍的 TEM 影像。由此 TEM 影像可以看到內部的鎳顆粒大部分都已經擴散至外部鍺殼層，而在內部形成一大約為 100 nm 的孔洞，僅剩餘少量未反應直徑約為 16 nm 的鎳顆粒殘留。此外，可觀察到反應完成後所生成的鍺化鎳殼層厚度約為 29 nm。值得附帶一提的，過去有文獻報導[115]，鍺奈米線相對於鍺塊材有較低的熔點，使得鍺奈米線加熱至大於 550°C 時容易造成奈米線的斷裂；而在超高真空穿透式電子顯微鏡中進行臨場加熱，其極端低的氣壓 ($<10^{-9}$ torr) 可能也對材料熔點的下降產生影響。

假設反應前的鎳/鍺核殼奈米粒子為一完美之球體，即內部完全消耗掉的鎳顆粒體積為 $\frac{4}{3} \times \pi \times r_{Ni}^3$ ，而外部參與反應的鍺殼層體積為 $\frac{4}{3} \times \pi \times [(r_{Ge})^3 - (r_{Void})^3]$ ，代入所觀察到的 r_{Ni} 、 r_{Ge} 與 r_{Void} 分別為 80、129、100 nm，則參與反應的鎳/鍺體積比約為 0.446；再考慮鎳、鍺的密度分別為 8908 kg/m³ 及 5323 kg/m³，則參與反應的鎳/鍺質量比約為 0.727；進一步考慮鎳、鍺的原子序分別為 58.6934 g/mole 及 72.64 g/mole，則參與反應的鎳/鍺原子比約為 0.925。

粒徑不同的鎳/鍺核殼奈米粒子在進行臨場加熱後，不同形貌的鍺化鎳奈米結構被製備出來，如圖 4-4 所示。圖 4-4(a) 為內部鎳顆粒為 50 nm 的鎳/鍺核殼奈米粒子進行反應後所生成的鍺化鎳中空奈米結構，由圖可見，內部的鎳顆粒經由反應過程已完全消耗完；圖 4-4(b) 為內部鎳顆粒為 80 nm 的鎳/鍺核殼奈米粒子進行反應後，所生成內部仍有鎳殘餘的鎳/鍺化鎳中空奈米結構。圖 4-4(c) 為內部鎳顆粒為 200 nm 的鎳/鍺核殼奈米粒子進行反應後，所生成內部仍有鎳殘餘的鎳/鍺化鎳中空奈米結構，其形貌其實更接近鎳/鍺化鎳多孔型奈米結構，造成此結

構的原因可能是外部的鍍殼層已經完全反應，使得內部的鎳原子已經無法再繼續向外擴散所導致，如圖 4-4(c)試片的左側黃色箭頭，其標示已完全反應的鍍殼層，而右側紫色箭頭則標示仍有約 20 nm 未反應的鍍殼層。

4-2-2 結晶結構分析

進一步對此中空奈米粒子進行高解析電子顯微鏡(HRTEM)影像及傅立葉轉換繞射圖形(fast Fourier transform, FFT)分析以鑑定其結晶結構，如圖 4-5。由繞射圖形的比對可知，中空奈米粒子內部的少量殘留的鎳具有原子間距分別為 0.176 nm 與 0.2032 nm，為鎳結構的(002)與(1 $\bar{1}$ 1)面，夾角 54.74°，選區繞射圖形之極軸(zone axis)為[110]，再次確定其為面心立方結構的鎳結構；而其反應生成的鍍化物具有原子間距分別為 0.2891 nm 與 0.2216 nm，為鍍化鎳(NiGe 相)結構的(011)與(201)面，夾角 56.95°，選區繞射圖形之極軸(zone axis)為[1 $\bar{2}$ 2]，為正交晶結構的鎳化鍍(NiGe)。有相關文獻報導鍍化鎳(NiGe 相)的形成溫度約在 250°C 附近，且在反應溫度大於 500°C 時，並不再處於熱力學穩定的狀態[116]；另外在製備鍍化鎳/鍍奈米線異質結構的相關文獻報導中提到，450°C 至 500°C 間主要形成的鍍化鎳為 NiGe 及 Ni₂Ge 相[117]。另外，值得注意的是，由圖 4-3 的 TEM 影像所量測之鍍化鎳生成物球殼的厚度、內部形成的孔洞大小，並推估參與反應的鎳/鍍原子比約為 0.925，此值與繞射圖形所比對出的鍍化鎳(NiGe)之鎳/鍍比例非常接近。而在 450°C 的持溫下，外部殼層的鍍仍為非晶型的結構。

4-2-3 元素分布分析

圖 4-6 為鍍化鎳中空奈米粒子的線掃描元素分布(EDS line-scan)分析。由圖中鎳與鍍的元素訊號分布可知，鎳原子及鍍原子分別越過鎳-鎳化鍍界面間相互擴散，由於鎳向外的擴散速率遠大於鍍向內的擴散，使得內部鎳顆粒接近鎳-鎳

化鍍界面的位置已經形成空洞，而內部則仍有少量的鎳殘留。另外，鍍的元素訊號分布除了鎳顆粒上方有相對略高的強度外，基本上接近一平坦的曲線，此分布的情形主要是因為鍍原子向內部鎳擴散的速率過慢所造成。此外，在鎳/鍍核殼奈米粒子的製備過程，因鎳顆粒的立體結構因素，可能造成鎳顆粒上方有多餘的鍍鍍覆，而造成額外鍍訊號的貢獻。

4-2-4 形成鍍化鎳中空奈米粒子的臨場加熱觀察

圖 4-7 為鎳/鍍核殼奈米粒子於 450°C 持溫下臨場加熱過程的即時 TEM 影像。圖 4-7 (a) 為試片加熱約 1 分鐘的影像，圖中可見多個約數奈米的小孔洞隨機產生內部鎳顆粒裡面，如紅色圈選所標示；隨著試片加熱約 2 分鐘後，隨著反應進行，可發現彼此相鄰的小孔洞逐漸形成數個較大的孔洞，其大小約 10 nm，如圖 4-7(b) 中的綠色箭頭所標示；圖 4-7(c)-(e) 為試片加熱約 3-6 分鐘的過程影像，可發現內部鎳顆粒的左側已形成一個大小約 20 nm 的大孔洞。另外，可能由於外部鍍殼層的包覆影響，並沒有清楚地觀察到生成物的對比出現；圖 4-7(f) 為試片加熱約 7 分鐘的影像，左側孔洞已逐漸擴大至約 30 nm 的大小，且右側也有一大小近 10 nm 的小孔洞形成；圖 4-7(g) 為試片加熱約 10 分鐘的影像，由圖可見左側孔洞維持大小約 30 nm 的大小，且並無繼續擴大的情形。而右側孔洞則在擴大至約 20 nm 的大小後，便維持固定。

由於外部包覆的鍍殼層厚度約 80 nm，其厚度對於整體的電子束成像造成過多的貢獻，因此在反應過程中的 TEM 影像中並沒有明顯觀察到生成物的對比產生。此外，在臨場加熱下，氮化矽薄膜窗口試片會產生輕微的熱震(thermal shock)現象，使得在截取 TEM 影像上會有一些雜訊產生，而讓對比的銳利度下降。

4-3 鎳/鎳核殼結構橫截面試片

為了能更直接觀察在核殼界面處的原子擴散情形以及反應生成物的對比形成，我們使用聚焦離子束系統的離子轟擊，來製備出鎳/鎳核殼奈米粒子的橫截面試片如圖 4-8。圖 4-8 (a)為預備用來製成橫截面試片的鎳/鎳核殼奈米粒子陣列之 SEM 影像；圖 4-8(b)為所製成的鎳/鎳核殼橫截面試片之側視圖。而此橫截面試片的各材料相對位置則在圖 4-8 (c)的示意圖中所標示，其中白色為氮化矽基板，藍色為內部的鎳顆粒，黃色為外層鍍覆的鎳，灰色為二氧化矽，橘色為鉑。其中鉑的鍍覆是為了避免試片在做離子轟擊時受到損壞；由於而二氧化矽可以做為反應進行時鉑向內擴散的阻障層。

4-3-1 鎳/鎳核殼結構橫截面試片臨場加熱觀察

圖 4-9 為鎳/鎳核殼橫截面試片於臨場加熱過程的即時 TEM 影像，其反應過程的升溫設置圖如圖 4-10 所示。圖 4-9 (a)為加熱前的試片影像，其各材料的相對位置標示如圖 4-7 (c)；圖 4-9(b)為試片於 400°C 下已持溫 31 分鐘的影像，圖中可見在此溫度下，鎳/鎳彼此的交互擴散速率甚慢，並無明顯觀察到孔洞形成或是鎳/鎳界面的移動；將反應溫度升至 450°C 並加熱約 4 分鐘時，鎳/鎳界面靠近鎳的位置開始觀察到多個大小約為 6、7 nm 的小孔洞產生如圖 4-9(c)所標示，而此時的鎳/鎳界面還未有明顯的移動；進一步升溫至 500°C 後，隨著原子持續地進行擴散，原本的小孔洞逐漸發展，且部分小空孔已經互相結合形成更大的空孔，值得注意的是原本的鎳/鎳界面之間開始有新的對比出現如圖 4-9(d)，而後續的晶格結構比對證實此對比為鎳化鎳所貢獻；圖 4-9(e)為試片於 500°C 下加熱超過 10 分鐘的影像，由圖可見，原本出現的多個小空孔已結合成大的空孔，其大小約為 15 nm。而於此時，反應所生成的鎳化鎳殼層已具有約 40 nm 的厚度；而在 500°C

下持溫約 25 分鐘後，空孔之間幾乎都已經互相結合，而使得內部鎳原子向外層鎳擴散的途徑僅剩下少數相連的區域，此時鎳/鎳之間的原子擴散已接近完全；圖 4-9(f)為試片於 500°C 下持溫 40 分鐘的影像，圖中可見反應所生成的鎳化鎳殼層具有約 45 nm 的厚度，且此鎳化鎳殼層並沒有再進一步反應生成而變厚，推測此時內部殘餘的鎳顆粒幾乎已完全被外部的空孔所隔絕，使得鎳原子無法再繼續往外擴散，而形成內部有少量鎳殘留的鎳化鎳中空奈米結構。附帶一提，由鎳在氮化矽薄膜上的擴散係數方程式[118]，如式(1)可知，於 500°C 下鎳在氮化矽薄膜上的擴散常數約為 $1.405 \times 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ，即在此溫度下持溫 40 分鐘，鎳在氮化矽薄膜內約擴散了 $1.161 \times 10^{-2} \text{ nm}$ (考慮鎳在氮化矽薄膜的一維方向上擴散時的擴散長度(diffusion length)公式，如式(2)所估算)，此值與鎳往外層鎳的擴散距離相比幾乎可以省略，因此在此溫度加熱下幾乎不會擴散底層的氮化矽窗口試片，此外，在此溫度下也不易因表面張力而在聚集成小的島狀物。而在此溫度下，外部的鎳殼層因為擴散速率相對很慢如表 3 所示，因此，僅有極少量的鎳向內鎳顆粒擴散。

$$D_{\text{Ni}} = D_0^{\text{Ni}} \exp[(-2.11 \pm 0.05 \text{ eV})/kT] \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (1)$$

$$\text{where } D_0^{\text{Ni}} = 1.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ in } 1320 \text{ }^\circ\text{K} \text{ deposited Si}_3\text{N}_4$$

$$L = \sqrt{4Dt} \quad (2)$$

4-3-2 鎳化鎳中空結構橫截面試片結晶結構分析

圖 4-11(a)為反應後的鎳化鎳中空結構橫截面試片之 TEM 影像；圖 4-11(b)為內部殘留鎳顆粒的高倍 TEM 影像；圖 4-11(c)為圖 4-11(b)位置上的高解析電子顯微鏡(HRTEM)影像，進一步比對可知其原子間距分別為 0.203 nm 與 0.203

nm，為鎳結構的(111)與(1 $\bar{1}\bar{1}$)面，夾角 109.47°，選區繞射圖形之極軸(zone axis)為[0 $\bar{1}\bar{1}$]，為面心立方結構的鎳；圖 4-11(d)為反應生成之鍍化物的高倍 TEM 影像；圖 4-11(e)為圖 4-11(d)位置上的高解析電子顯微鏡(HRTEM)影像，同樣對其原子間距進行比對，可得 0.295 nm 與 0.199 nm 分別對應到鍍化鎳結構的(011)與(211)面，且其夾角為 47.66°，而選區繞射圖形之極軸(zone axis)為[01 $\bar{1}$]，為正交晶結構的鎳化鍍。

4-4 金/鈦核殼奈米粒子

在忽略彈性應變的情形下，一平面二氧化矽基板與其上方金屬薄膜之間的楊式關係(Young's relationship)可以適當的由式(3)所表示[119]，其中 θ 為金屬薄膜與二氧化矽基板間的接觸角， γ_i 為金屬薄膜與二氧化矽基板間的界面能， γ_m 為金屬薄膜的表面能， γ_{SiO_2} 為二氧化矽基板的表面能，如圖 4-12 的示意圖所示。現考慮二氧化矽基板其上方金屬為金，並代入表(2)不同溫度下金的表面能、金/二氧化矽界面能及二氧化矽表面能，可得到於 900°C 下兩者間的接觸角約為 140°，即在二氧化矽薄膜上鍍覆薄層的金(數奈米)薄膜後，藉由高溫的退火下可輕易製備出金的奈米粒子。本研究藉由此方法先行製備出金的奈米粒子，接著在外層鍍覆鈦薄膜以做為外層包覆的殼層，即為金/鈦核殼奈米粒子。

$$\gamma_i + \gamma_m \cos \theta = \gamma_{\text{SiO}_2} \quad (3)$$

4-4-1 顯微結構分析

圖 4-13(a)為於氮化矽薄膜窗口試片背面二氧化矽側所製備的金奈米粒子之 TEM 影像。由圖可知，此金奈米粒子的尺寸均在 50 nm 以下，最小可達數奈米

的直徑大小。此外，藉由退火所製備出的金奈米粒子，彼此之間呈現無規則的排列；圖 4-13(b)為金奈米粒子包覆鈦薄膜後的金/鈦核殼奈米粒子之 TEM 影像。

4-4-2 結晶結構分析

圖 4-14(a)、(b)分別為金/鈦核殼奈米粒子的 TEM 影像及其相對應的選區繞射圖形。經過選區繞射圖形的比對可知，其繞射環訊號為內部的金所貢獻，而外部的鈦殼層則為非晶型的結構，故其選區繞射圖形上並沒有發現鈦所貢獻的繞射環。

4-5 金鈦化合物中空奈米粒子

4-5-1 顯微結構分析

經過 600°C 下加熱 20 分鐘後，金/鈦核殼奈米粒子完全反應並形成金鈦化合物中空奈米粒子，如圖 4-15 所示。由此 TEM 影像可以看到內部的金顆粒幾乎已完全擴散至外部鈦殼層，且在內部形成一大小約為 20 nm 的孔洞，而反應生成的金鈦化合物則具有約 16 nm 的厚度。

4-5-2 結晶結構分析

圖 4-16 為金鈦化合物中空奈米粒子的高解析電子顯微鏡影像及傅立葉轉換繞射圖形(fast Fourier transform, FFT)。由高解析電子顯微鏡影像可觀察到此中空奈米粒子的內部已完全形成孔洞，只剩下反應生成的殼層以及其外側包覆的鈦，且由繞射圖形的比對可知，此反應的生成物為具有(110)平面間距 0.2418 nm 與(01 $\bar{3}$)平面間距 0.2184 nm，且其夾角為 63.15°的正方晶結構 Au₂Ti，以及具有($\bar{1}\bar{2}\bar{1}$)平面間距 0.2337 nm 與(2 $\bar{1}\bar{1}$)平面間距 0.2337 nm，且其夾角為 69.79°正方晶結構

的 Au_4Ti ，為富含金的金鈦化合物混合結晶結構。而在 600°C 的持溫下，外部殼層的鈦則仍為非晶型的結構。

4-5-3 元素分布分析

圖 4-17 為金鈦化合物中空奈米粒子的高角度環狀暗場(High angle annular dark field, HAADF)影像及面掃描元素分布(EDS element mapping)分析。由高角度環狀暗場影像的對比成像原理可知，孔洞位置於反應前為有較大原子序的金(原子序為 79)，外部鈦殼層的原子序則相對較小(原子序為 22)。在反應發生後的高角度環狀暗場影像可發現內部孔洞位置的對比明顯較小，外部的鈦殼層仍為最小的對比，而生成物的位置則有著最明顯的對比，此明顯對比為反應生成的金鈦化合物所貢獻。此外，我們亦對此金鈦化合物中空奈米粒子進行面掃描元素分布分析，但金、鈦的元素分布在分析上並沒有十分顯著地對各層成分作出界面的區隔。因此，我們另外選取一金鈦化合物中空奈米粒子來進行線掃描元素分布(EDS line-scan)分析如圖 4-18。由圖中金與鈦的元素訊號分布可知，內部已完全反應形成空孔，因此金的元素訊號僅在反應生成的金鈦化合物有較高的強度，而鈦的元素訊號分布則已接近一平坦的曲線，此說明了反應主要為金向外部的鈦殼層進行擴散，相對地鈦向內部金的擴散則可近乎不計，使得內部金顆粒的位置已經完全形成空洞。

4-6 擴散機制探討

由上述利用所製備的鎳/鍺、金/鈦核殼奈米粒子來反應形成中空奈米粒子的實驗結果中發現，所有原本內部鎳顆粒為 80 nm(或是大於 80 nm)的鎳/鍺核殼奈米粒子，在反應結束後，所形成的鍺化鎳中空奈米粒子，其內部都留有少量未反應完的鎳顆粒殘留，如圖 4-19(a)及圖 4-4(b)、(c)；而所有反應完的金鈦化合物中空奈米粒子則沒有發現有內部金顆粒殘留的情形，如圖 4-19(b)。綜合本研究中

臨場加熱所觀察到的擴散行為與尺寸的效應，以及後續對形成的中空奈米結構所做的顯微結構、晶格結構、元素分布等分析，我們提出具有不同尺寸核顆粒的核殼奈米結構，其各自透過柯肯道爾效應來製備中空奈米結構的擴散機制，如圖 4-20 示意圖以及圖 4-21 示意圖所示。

圖 4-20(a)說明在特定溫度下，因為內部的材料相對於外部殼層的材料有較大的擴散速率，使得兩核殼材料間的淨原子擴散流量並不為零，導致擴散速率較快的內部材料因沒有足夠原子來填充而形成空孔(vacancy)，此即柯肯道爾效應；圖 4-20(b)說明隨著加熱的進行，內部材料中持續產生許多的空孔，且這些空孔在熱擾動(thermal vibration)下具有一定的移動能力，使得鄰近的空孔將逐漸聚集形成小型的孔洞(void)，此鄰近的空孔逐漸聚集暗示著形成的小型孔洞在特定溫度下，應該彼此相隔著一定的間距。於此同時，內層材料的原子也持續向外擴散並且與外層材料反應而形成化合物或合金；圖 4-20(c)說明當擴散行為持續進行時，不斷產生的空孔為了降低其表面能，將藉著熱擾動而往小型孔洞移動，使得小型孔洞逐漸發展成較大的孔洞。當這些孔洞已經成長到彼此互相接觸時，內部材料向外擴散的通道也跟著開始減少，即後期內部原子向外擴散僅藉由少部分還接著外層化合物的通道(bridge)通過；圖 4-20(d)說明當相鄰的較大空孔已幾乎完全相接後，內部原子的向外擴散即告終結，此時內部材料因無法繼續向外擴散而形成蛋黃-蛋殼(yolk-shell)結構或是內部材料還有少量殘留的中空結構。

當製備的核殼奈米粒子已小至一臨界尺寸時，其核殼材料之間的擴散行為可由圖 4-21 的示意圖表示，其中圖 4-21(a)同樣說明了因為柯肯道爾效應的發生使得在內部材料上形成空孔；圖 4-21(b)說明當核殼奈米粒子有較小的尺寸時，僅會有較少的小型孔洞形成；圖 4-21(c)說明同樣當擴散行為持續進行時，不斷產生的空孔為了降低其表面能，將藉著熱擾動而往小型孔洞移動，使得小型孔洞逐漸發展成較大的孔洞。但當這些為數較少的孔洞成長至足夠大時，此刻這些空孔

幾乎已都彼此相接；圖 4-21(d)說明在此情形下，將可以獲得一完全中空的奈米結構。

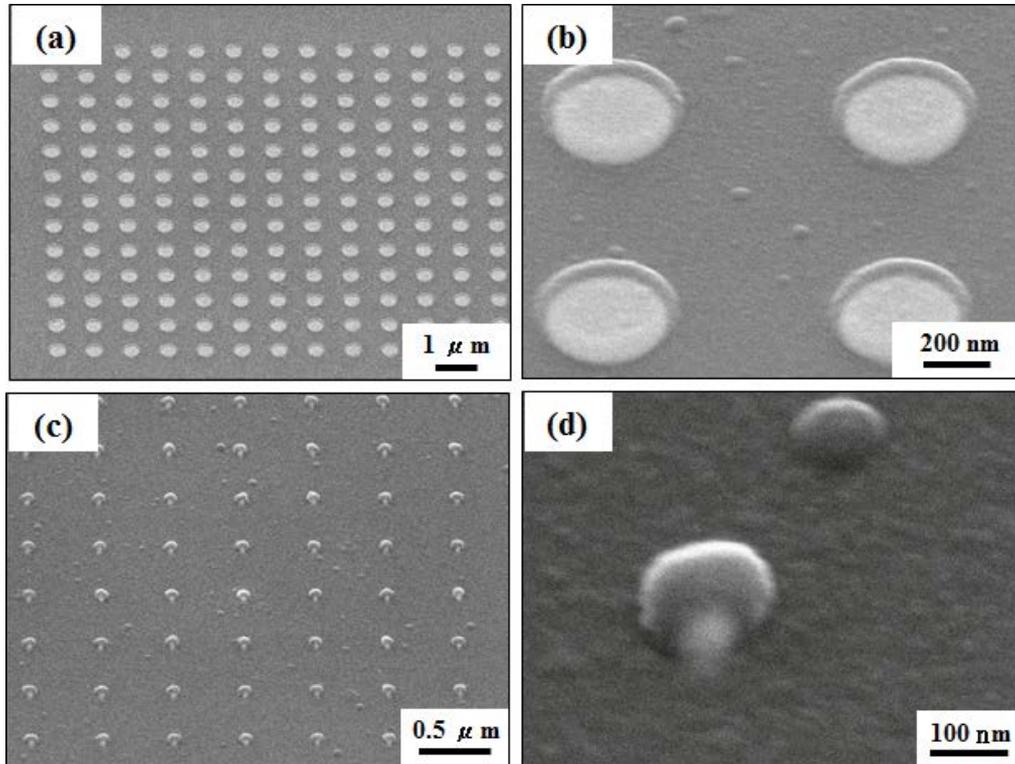


圖 4-1 鎳/鎘核殼奈米粒子陣列傾斜 60° 的 SEM 影像。(a)、(b) 分別是粒徑為 300 nm 的核殼粒子低倍及高倍影像。(c)、(d) 分別是粒徑為 80 nm 的核殼粒子低倍及高倍影像。

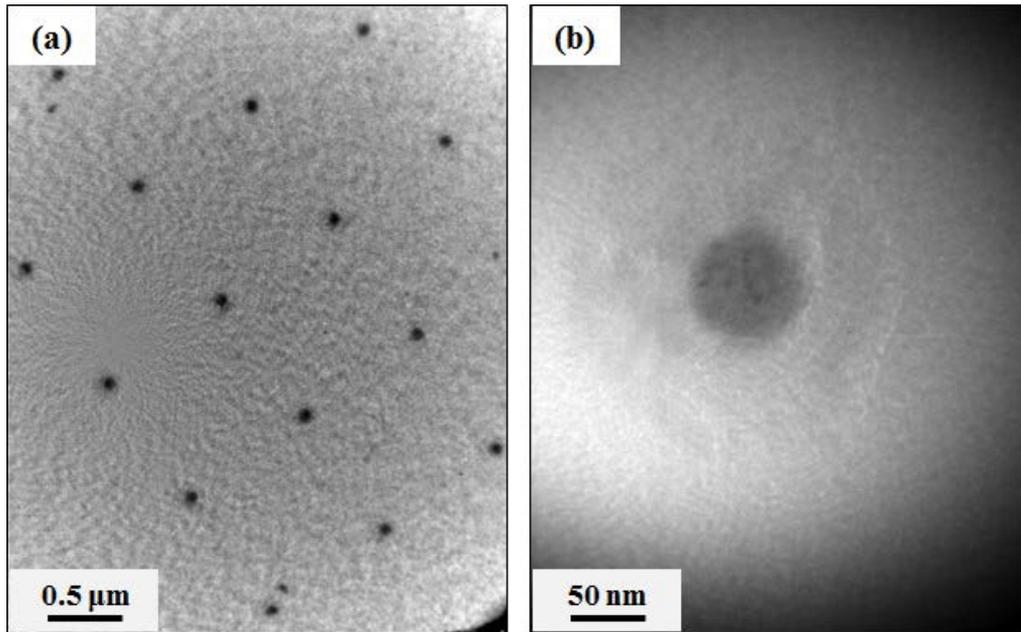


圖 4-2(a)低倍、(b)高倍鎳/鎳核殼奈米粒子的 TEM 影像。

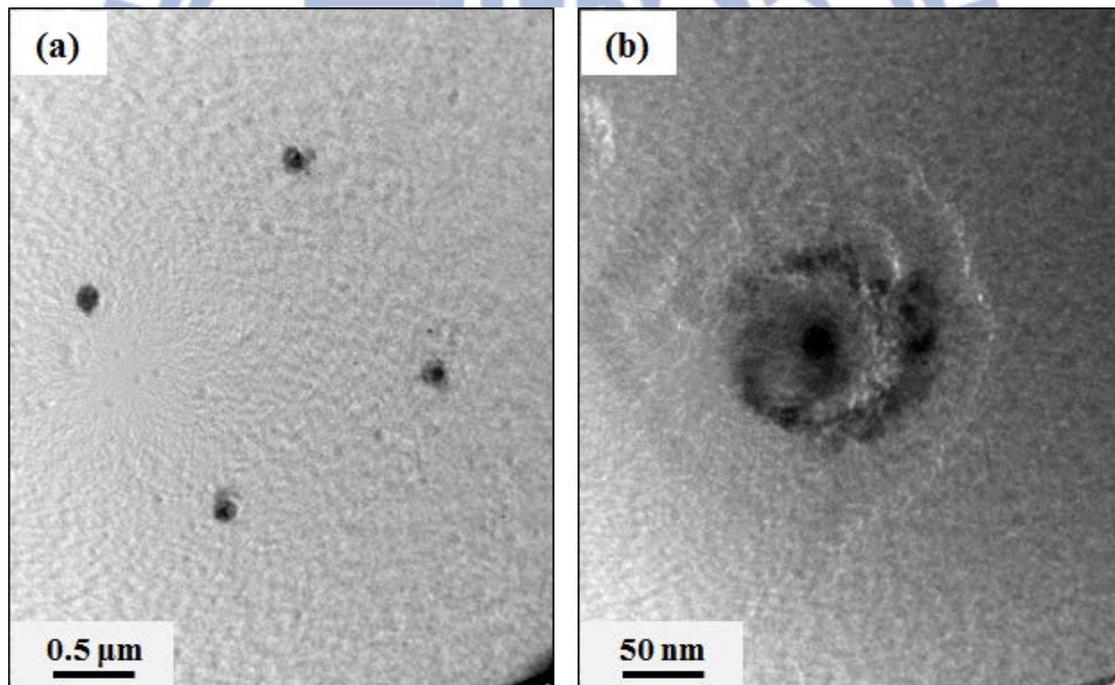


圖 4-3 為加熱反應後所形成的中空奈米粒子 (a)低倍、(b)高倍 TEM 影像。

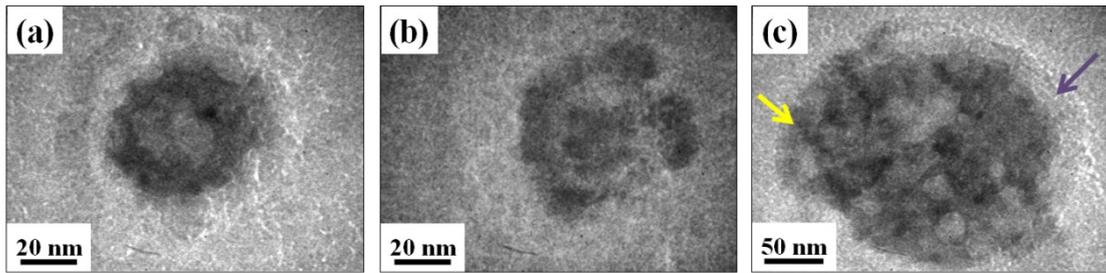


圖 4-4(a)為內部鎳顆粒為 50 nm 的鎳/鎳核殼奈米粒子進行反應後所生成的鎳化鎳中空奈米結構。圖 4-4(b)為內部鎳顆粒為 80 nm 的鎳/鎳核殼奈米粒子進行反應後，所生成內部殘留少量鎳的鎳/鎳化鎳中空奈米結構。圖 4-4(c)為內部鎳顆粒為 200 nm 的鎳/鎳核殼奈米粒子進行反應後，所生成內部殘留多量鎳的鎳/鎳化鎳中空奈米結構，左側黃色箭頭標示已完全反應的鎳殼層，右側紫色箭頭標示仍有約 20 nm 未反應的鎳殼層。

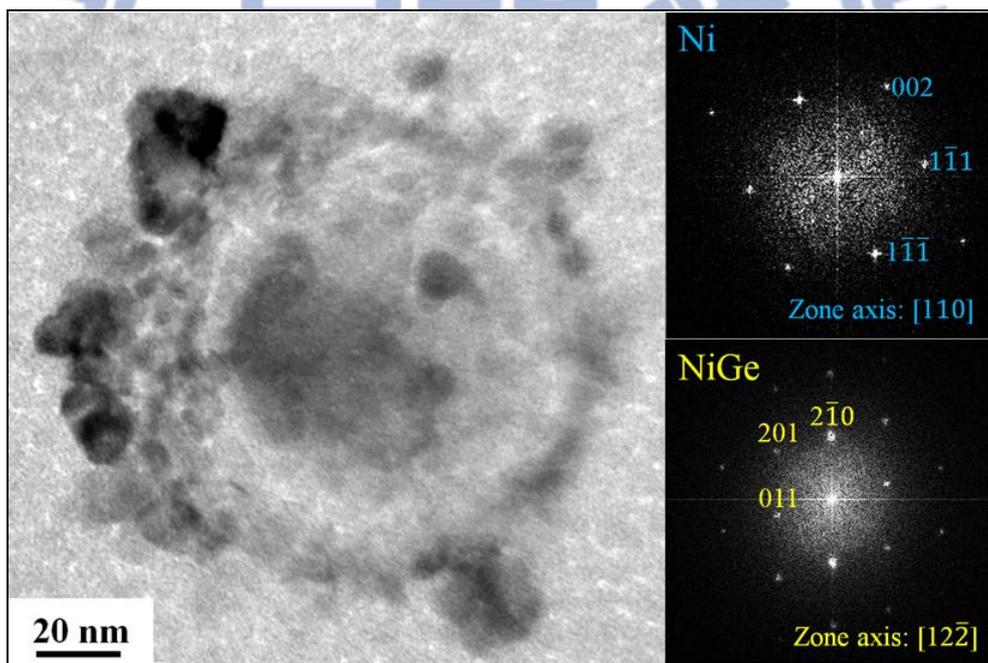


圖 4-5 為加熱反應後所形成的中空奈米粒子之高解析電子顯微鏡(HRTEM)影像及傅立葉轉換繞射圖形(fast Fourier transform, FFT)。

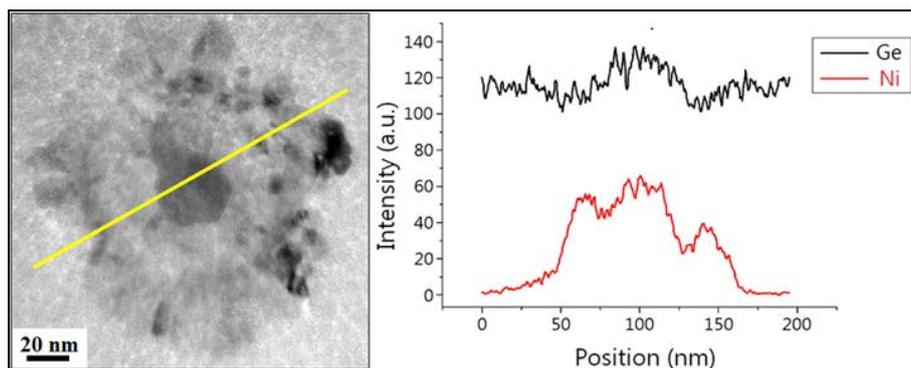


圖 4-6 為鍺化鎳中空奈米粒子的線掃描元素分布(EDS line-scan)分析。

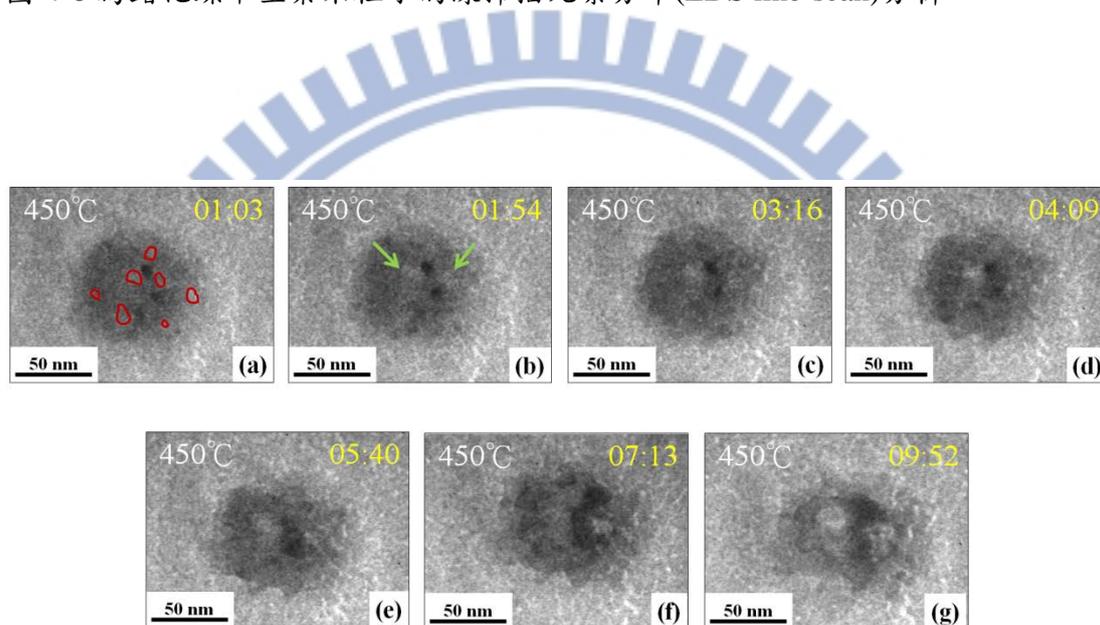


圖 4-7 為鎳/鍺核殼奈米粒子於 450°C 持溫下臨場加熱過程的即時 TEM 影像。(a) 為試片加熱約 1 分鐘的影像，紅色圈選標示為多個約數奈米的小孔洞產生；(b) 為試片加熱約 2 分鐘的影像，綠色箭頭標示數個約十奈米的較大孔洞形成；(c)-(e) 為試片加熱約 3-6 分鐘的過程影像，左側有一個大小約 20 nm 的大孔洞形成；(f) 為試片加熱約 7 分鐘的影像，左側孔洞擴大至約 30 nm 的大小，且右側有一大小近 10 nm 的小孔洞形成；(g) 為試片加熱約 10 分鐘的影像，左側孔洞維持大小約 30 nm 的大小，且右側孔洞擴大至約 20 nm 的大小。

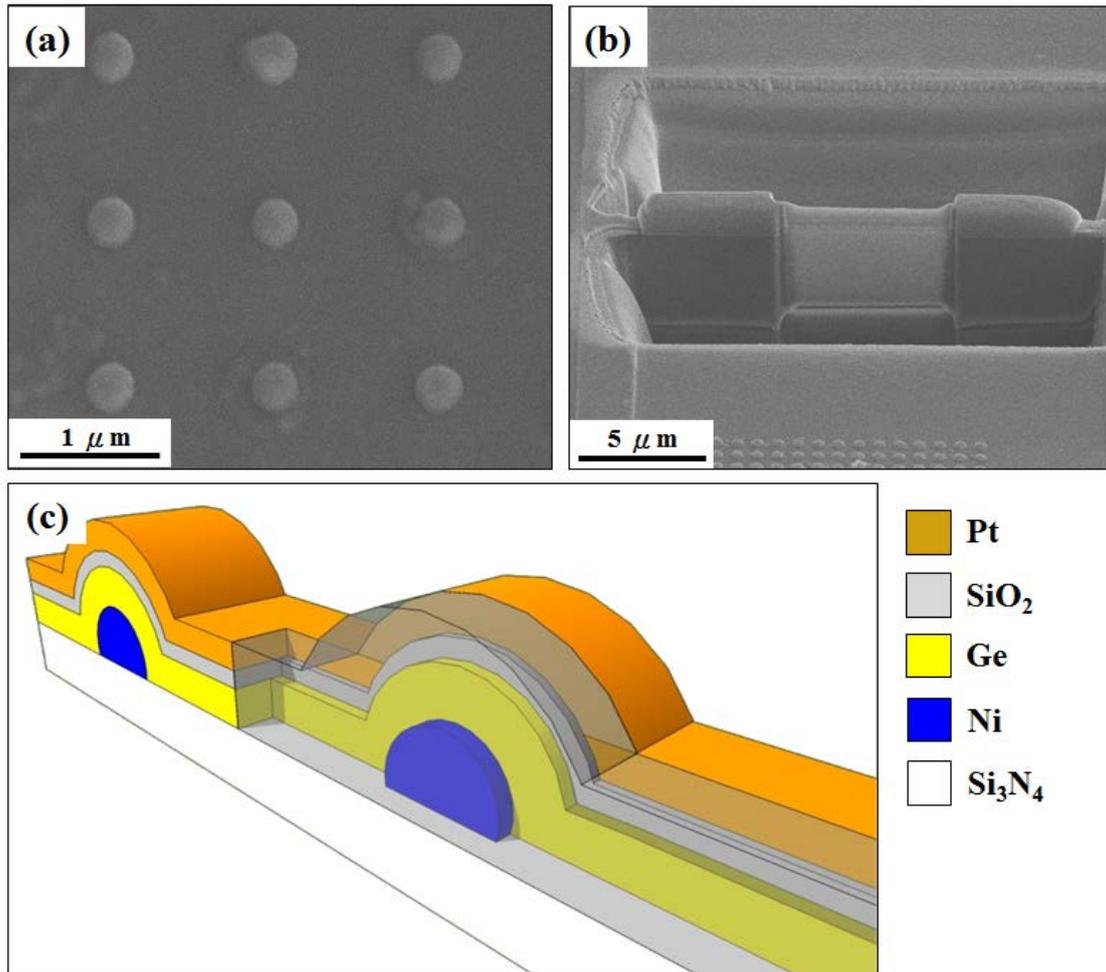


圖 4-8 為鎳/鍺核殼奈米粒子的橫截面試片。(a)為預備用來製成橫截面試片的鎳/鍺核殼奈米粒子陣列之 SEM 影像。(b)為所製成的鎳/鍺核殼橫截面試片之側視圖。(c)為此橫截面試片的各材料相對位置示意圖。

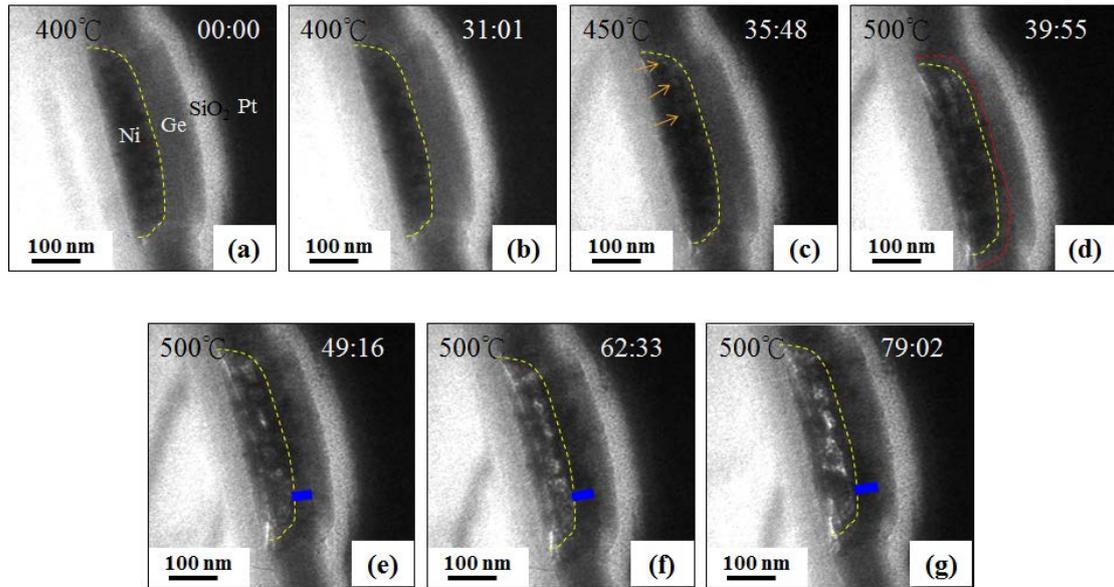


圖 4-9 為鎳/鍺核殼橫截面試片於臨場加熱過程的即時 TEM 影像。(a) 為加熱前的試片影像，黃色虛線標示鎳顆粒的位置。(b) 為試片於 400°C 下已持溫 31 分鐘的影像。(c) 為試片升溫至 450°C 並加熱約 4 分鐘的影像，箭頭標示多個大小約為 6、7 nm 的小孔洞產生。(d) 為試片升溫至 500°C 並持溫約 2 分鐘的影像，紅色虛線標示鍺化鎳的生成。(e) 為試片升溫至 500°C 並持溫約 10 分鐘的影像，藍色實線標示所量測的鍺化鎳厚度。(f) 為試片升溫至 500°C 並持溫約 25 分鐘的影像，藍色實線標示所量測的鍺化鎳厚度。(g) 為試片升溫至 500°C 並持溫約 40 分鐘的影像，藍色實線標示所量測的鍺化鎳厚度。

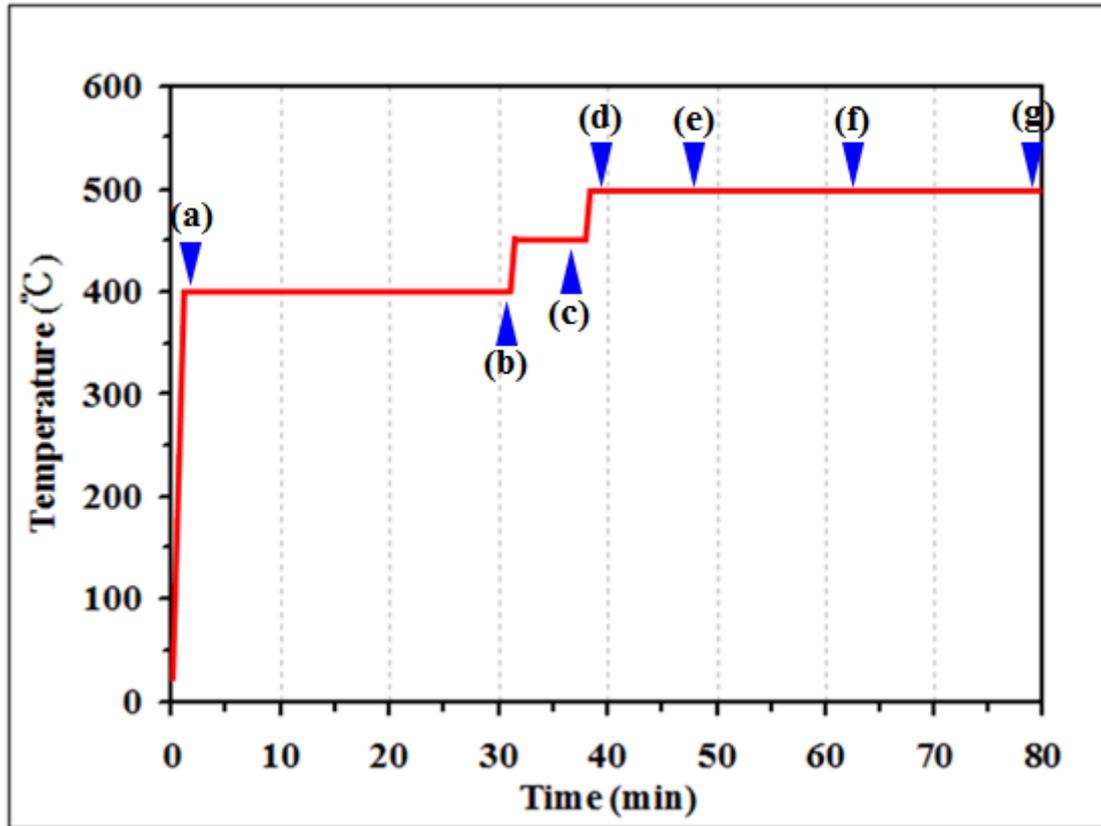


圖 4-10 為鎳/鍍核殼橫截面試片反應過程的升溫設置圖。其中藍色箭頭對應圖 4-9(a)~(f)所描述的時間點。

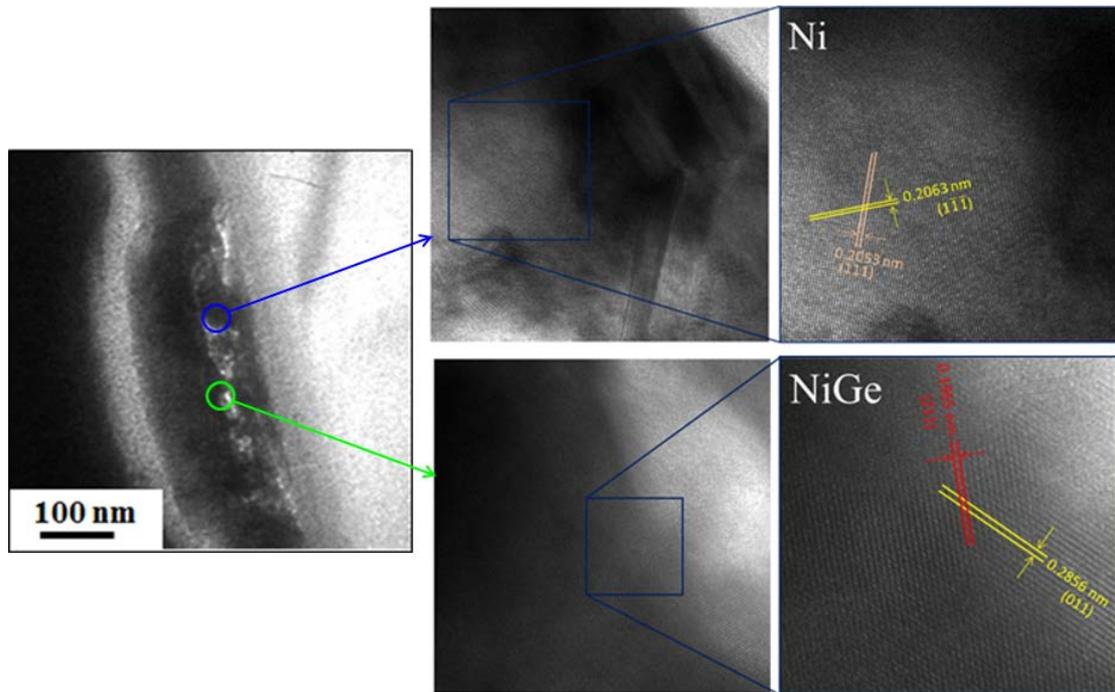


圖 4-11 (a)為反應後的鍍化鎳中空結構橫截面試片之 TEM 影像。(b)為內部殘留鎳顆粒的高倍 TEM 影像。(c)為圖 4-9(b)位置上的高解析電子顯微鏡(HRTEM)影像。(d)為反應生成之鍍化物的低倍 TEM 影像。(e)為圖 4-9(d)位置上的高解析電子顯微鏡(HRTEM)影像圖。

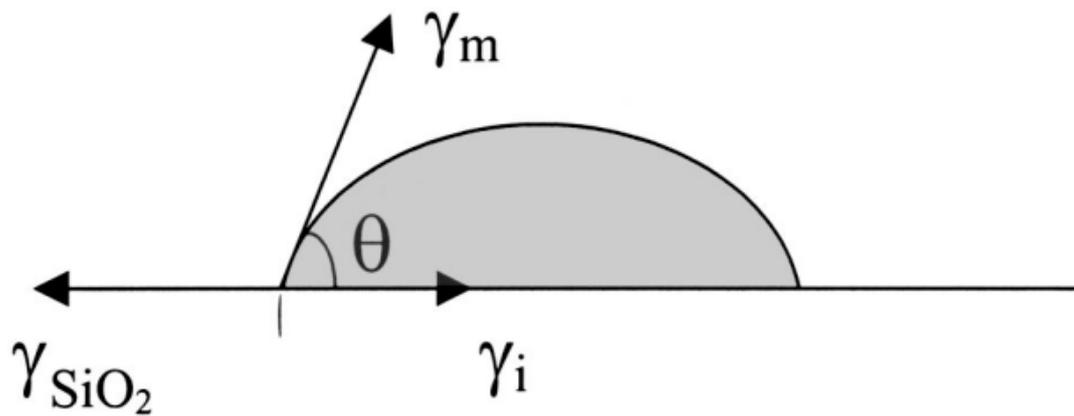


圖 4-12 為一平面二氧化矽基板與其上方金屬薄膜間能量守恆的示意圖

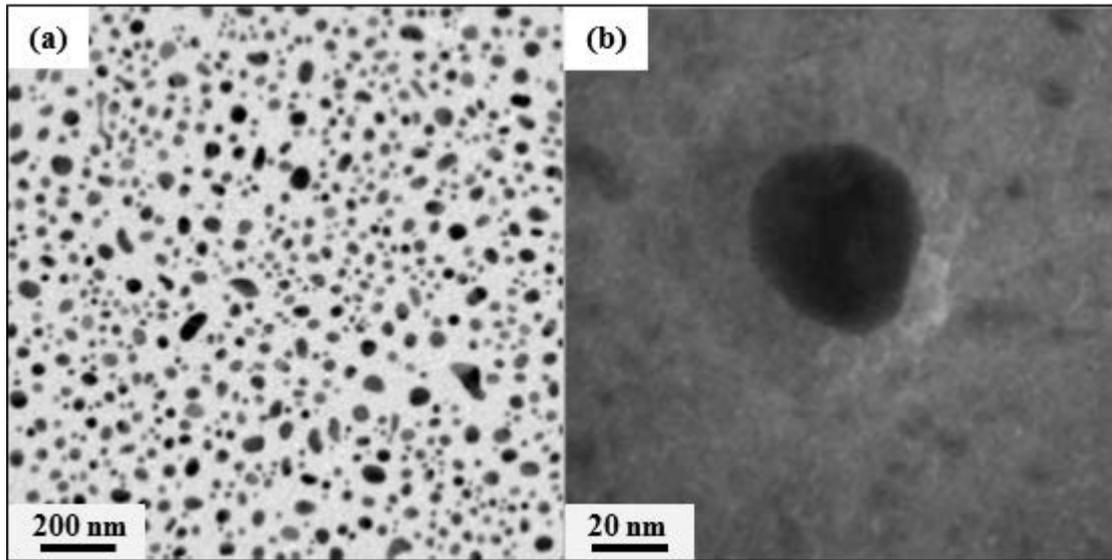


圖 4-13 (a)為於氮化矽薄膜窗口試片背面二氧化矽側所製備的金奈米粒子之 TEM 影像。(b)為金奈米粒子包覆鈦薄膜後的金/鈦核殼奈米粒子。

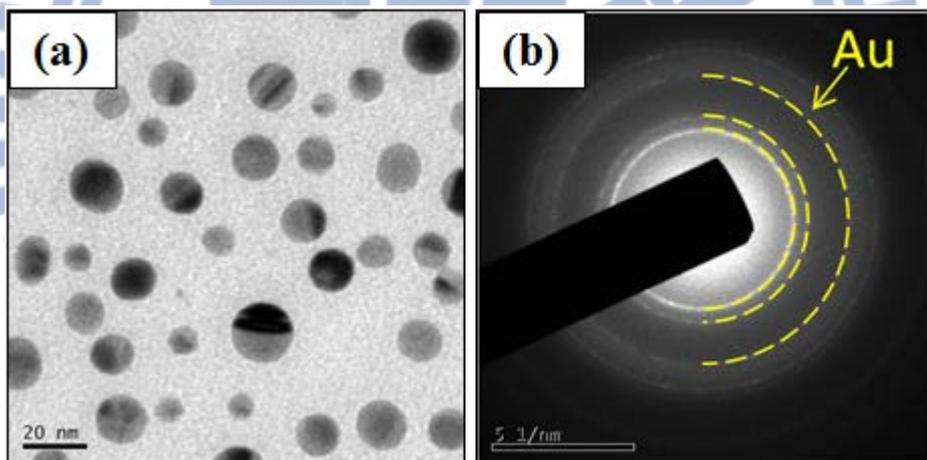


圖 4-14 (a)為金/鈦核殼奈米粒子的 TEM 影像及。(b)為(a)相對應的選區繞射圖形。

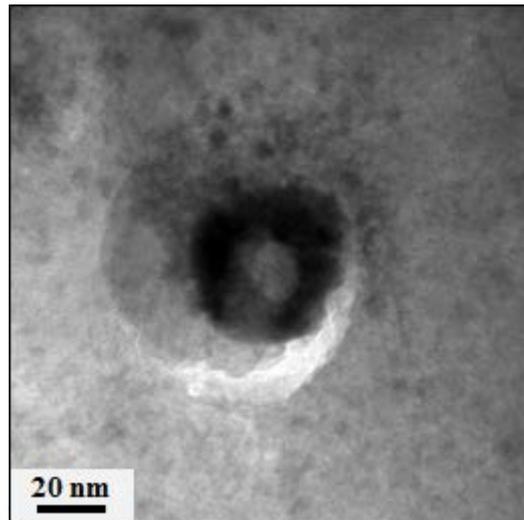


圖 4-15 為加熱反應形成的金鈦化合物中空奈米粒子之 TEM 影像。

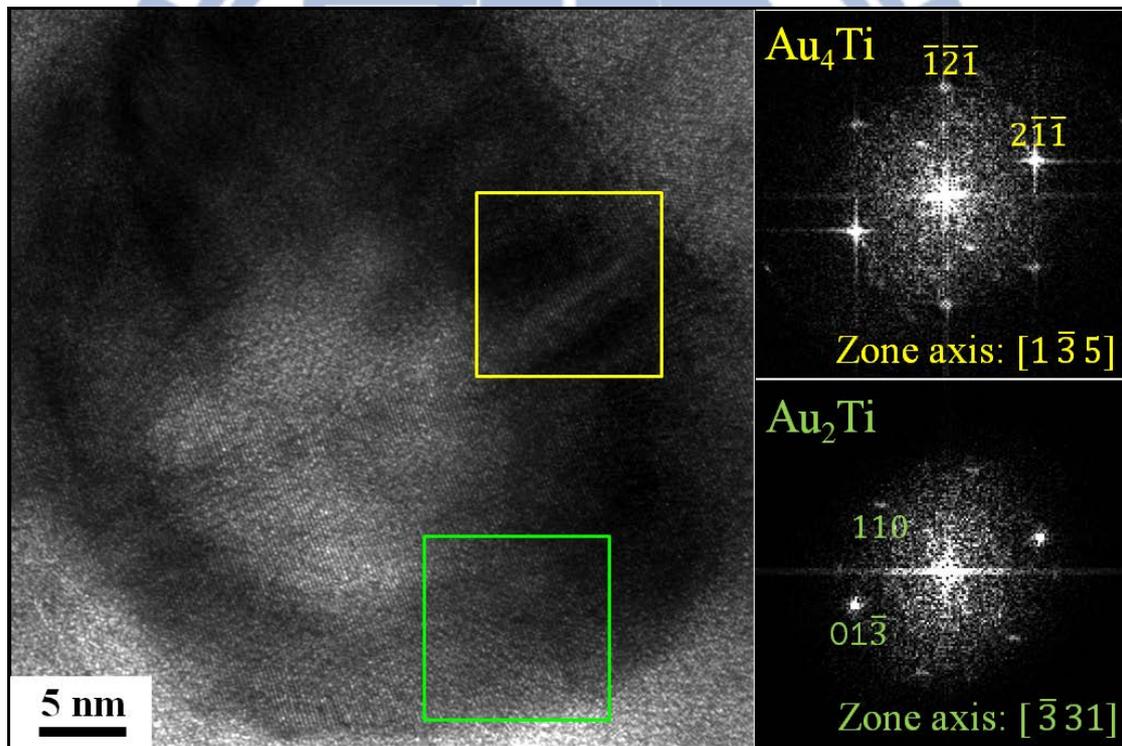


圖 4-16 為金鈦化合物中空奈米粒子的高解析電子顯微鏡影像及傅立葉轉換繞射圖形(fast Fourier transform,FFT)。

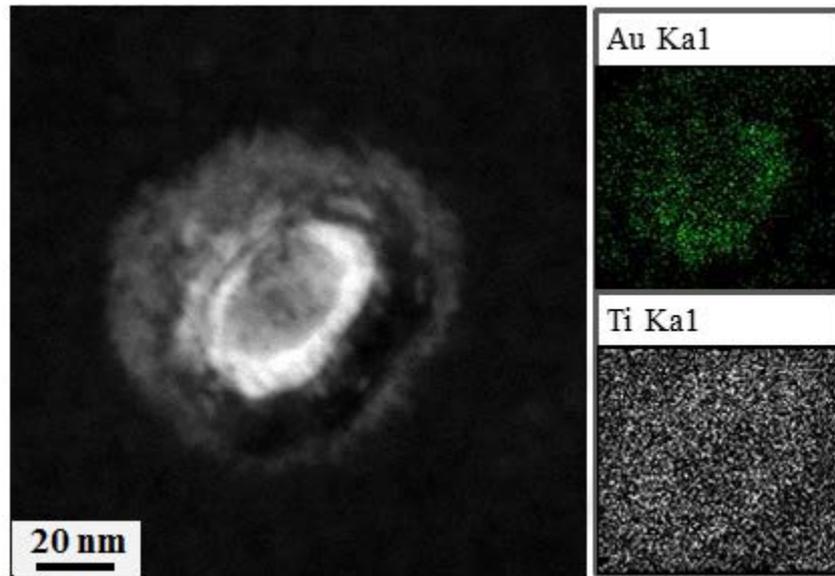


圖 4-17 為金鈦化合物中空奈米粒子的高角度環狀暗場(High angle annular dark field, HAADF)影像及面掃描元素分布(EDS element mapping)分析。

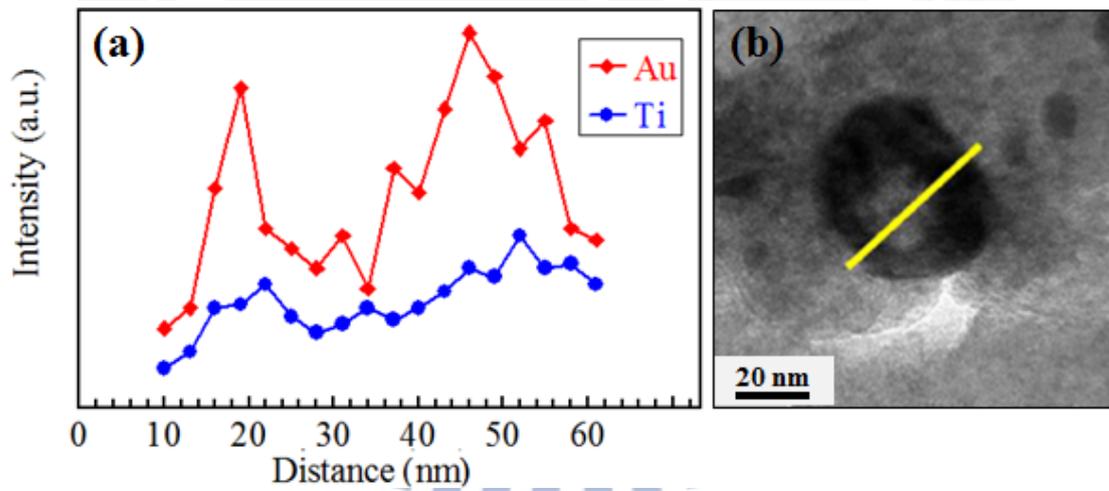


圖 4-18 為金鈦化合物中空奈米粒子的線掃描元素分布(EDS line-scan)分析。

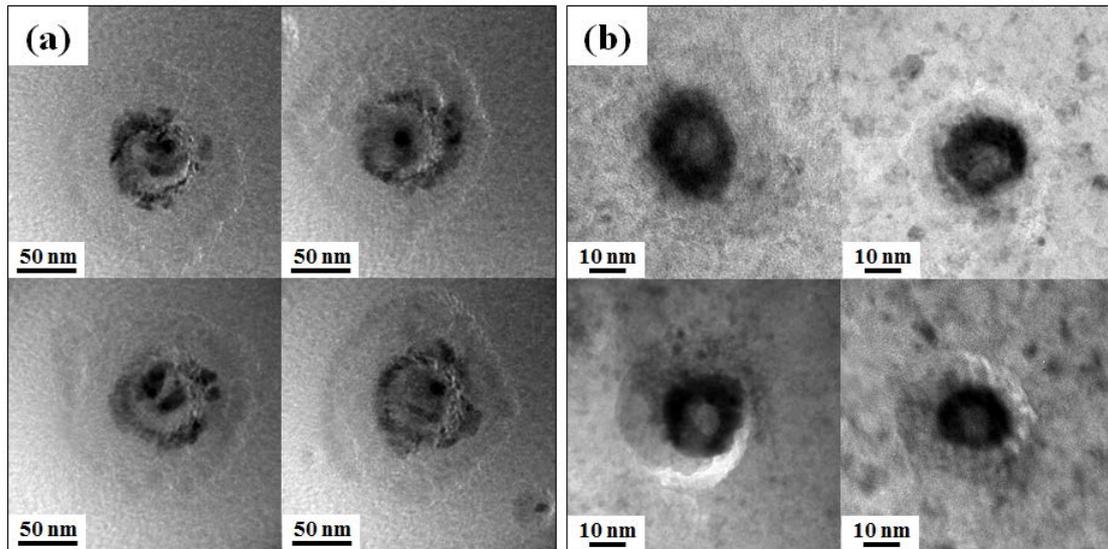


圖 4-19 (a)所有反應完的鍍化鎳中空奈米粒子，其內部都留有少量未反應完的鎳顆粒殘留。(b)所有反應完的金鈦化合物中空奈米粒子則沒有發現有內部金顆粒殘留的情形。



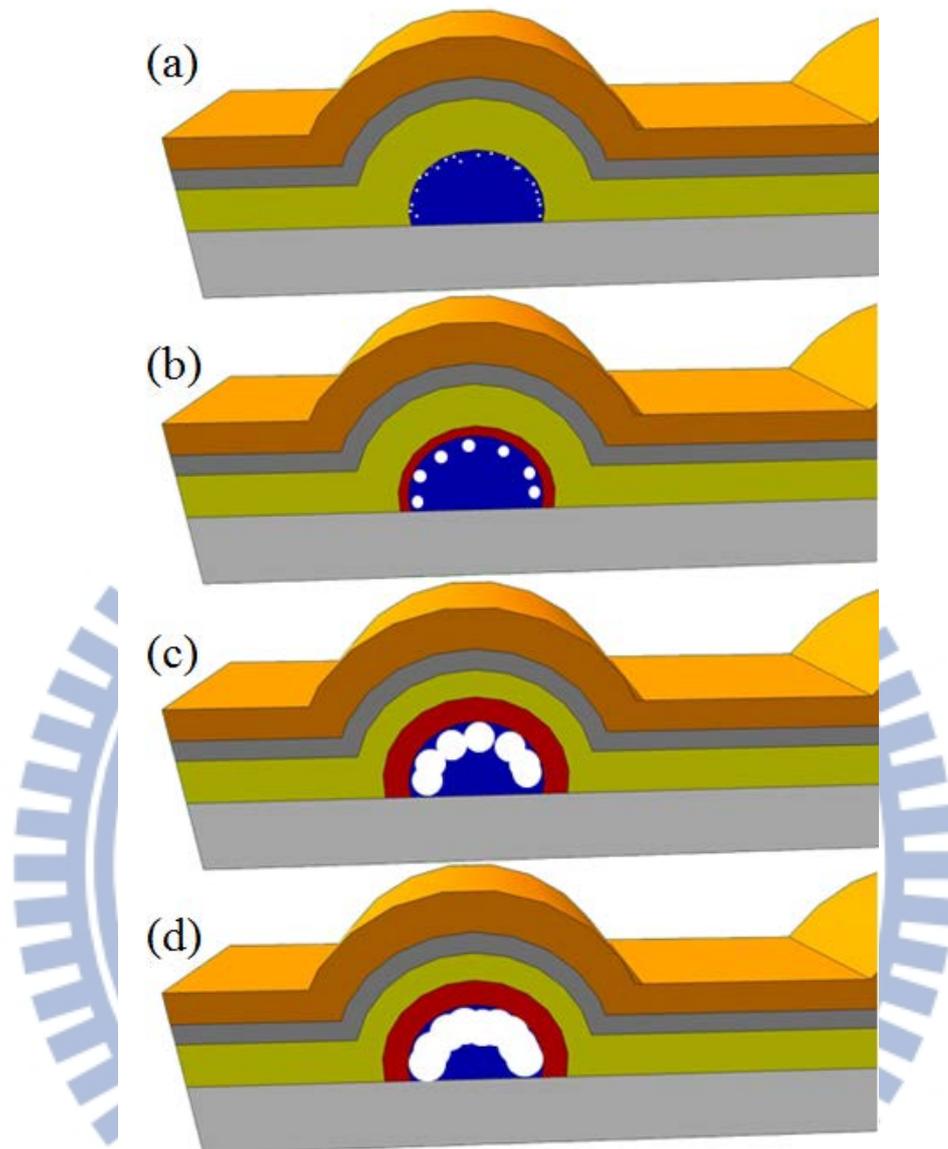


圖 4-20 為利用柯肯道爾效應來製備中空奈米結構的擴散機制示意圖。(a)在特定溫度下，內部材料因有較大的擴散速率而形成空孔。(b)隨著加熱的進行，持續產生的空孔在熱擾動下具有一定的移動能力，使得鄰近的空孔將逐漸聚集形成小型的孔洞。(c)當擴散行為持續進行時，不斷產生的空孔為了降低其表面能，將藉著熱擾動而往小型孔洞移動，使得小型孔洞逐漸發展成較大的孔洞。當這些孔洞已經成長到彼此互相接觸時，內部材料向外擴散的通道也跟著開始減少。(d) 當相鄰的較大空孔已幾乎完全相接後，內部的原子無法繼續向外擴散，而形成蛋黃-蛋殼(yolk-shell)結構或是內部材料還有少量殘留的中空結構。

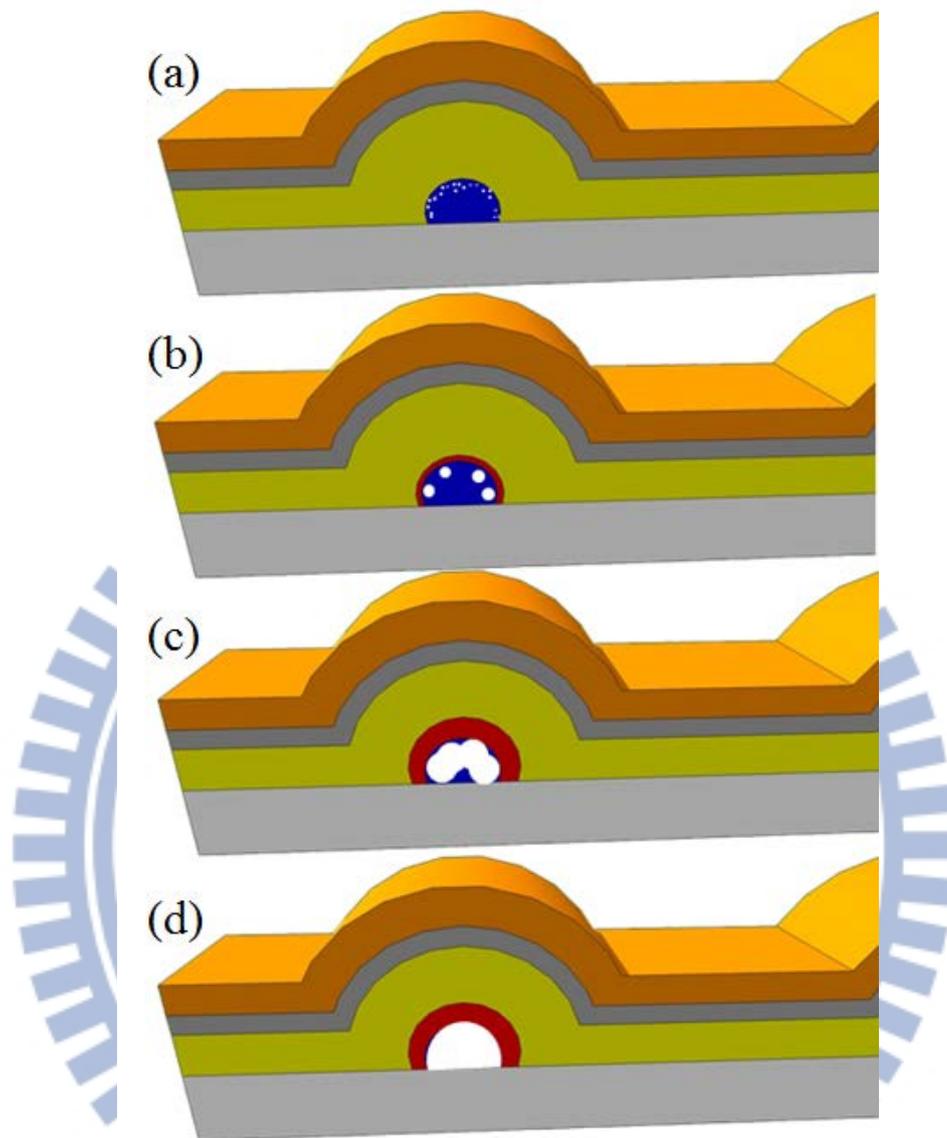


圖 4-21 為小至一臨界尺寸核殼奈米結構利用柯肯道爾效應來製備中空奈米結構的擴散機制示意圖。(a)因為柯肯道爾效應的發生使得在內部材料上形成空孔。(b)當核殼奈米粒子有較小的尺寸時，僅會有較少的小型孔洞形成。(c) 當擴散行為持續進行時，不斷產生的空孔為了降低其表面能，將藉著熱擾動而往小型孔洞移動，使得小型孔洞逐漸發展成較大的孔洞。但當這些為數較少的孔洞成長至足夠大時，此刻這些空孔幾乎已都彼此相接。(d) 在此情形下，將可以獲得一完全中空奈米結構。

表 2 為不同溫度下金的表面能、金/二氧化矽界面能及二氧化矽表面能

	Temperature (°C)	Surface energy of metal (γ_m) (mJ/m ²) ^b	Contact angle (θ)(°) ^c	Adhesive energy (E_{ad}) (mJ/m ²)	Interface energy (γ_i) (mJ/m ²)	Grain boundary energy (γ_g) (mJ/m ²) ^d
Au	300	1537	140	360	1484	448
	500	1433		335	1405	428
	700	1329		311	1324	408

表 3 為不同溫度下，鍺在鎳內的擴散係數。

Temperature (K)	Annealing time (s)	D (cm ² s ⁻¹)
1676	232	1.41×10^{-8}
1662	347	1.02×10^{-8}
1545	963	2.56×10^{-9}
1466	2470	8.33×10^{-10}
1382	4.65×10^4	2.10×10^{-10}
1382	4.65×10^4	2.08×10^{-10}
1318	1.72×10^4	7.63×10^{-11}
1289	5.80×10^4	4.07×10^{-11}
1225	5.76×10^4	1.39×10^{-11}
1113†	2263	7.05×10^{-13}
1009†	5.55×10^4	3.92×10^{-14}
940†	1.72×10^5	3.94×10^{-15}

第五章 結論與未來展望

5-1 結論

本研究藉由鎳/鍺、金/鈦之核殼奈米粒子進行固態反應來形成中空鍺化鎳、金鈦化合物奈米球殼，並利用臨場超高真空穿透式電子顯微鏡來觀察形成中空奈米球殼的反應過程。利用電子束微影系統以及電子槍蒸鍍系統，可成功地製備出核粒徑大於 80 nm 的鎳/鍺核殼奈米結構；以及利用電子槍沉積系統鍍覆 5 nm 的金薄膜於氮化矽薄膜窗口試片背面的二氧化矽側，並使用快速退火系統 900°C 下加熱 10 分鐘形成金奈米粒子，接著沉積鈦薄膜包覆所形成之金粒子，可製備出核粒徑小於 50 nm 的金/鈦核殼奈米粒子。藉由兩種核殼奈米粒子分別於 450°C 與 600°C 以上的臨場加熱，觀察其因核殼材料界面間的非平衡交互擴散，即為柯肯道爾效應，使得在內部具較大擴散係數的材料上產生空孔，並隨著反應的進行，鎳/鍺核殼奈米粒子逐漸形成內部留有剩餘的鍺化鎳奈米球，而金/鈦核殼奈米粒子則形成富含金的正方晶結構 Au_2Ti 及 Au_4Ti 之金鈦化合物奈米球。最後，由本研究中臨場加熱所觀察到的擴散行為，以及後續對形成的中空奈米結構所做的顯微結構、晶格結構、元素分布等分析，我們提出具有不同尺寸核顆粒的核殼奈米結構，其各自透過柯肯道爾效應來製備中空奈米結構的擴散機制，一者為當核殼奈米結構具有較大的核顆粒尺寸時，其擴散行為的進行過程所產生的空孔為了降低其表面能，將藉著熱擾動而往小型孔洞移動，使得小型孔洞逐漸發展成較大的孔洞。當這些孔洞已經成長到彼此互相接觸時，內部材料向外擴散的通道也跟著開始減少，即後期內部原子向外擴散僅藉由少部分還接著外層化合物的通道通過，最終當相鄰的較大空孔已幾乎完全相接後，內部原子的向外擴散即告終結，此時內部材料因無法繼續向外擴散而形成蛋黃-蛋殼(yolk-shell)結構或是內部材料還有少量殘留的中空結構；另一者為當製備的核殼奈米粒子具有一臨界小的核顆粒尺寸時，其因擴散過程所形成的小型孔洞較少，使得擴散行為持續進行時，產生的空孔為了降低其表面能，藉著熱擾動而往小型孔洞移動，而讓小型孔洞逐

漸發展成較大的孔洞。但當這些為數較少的孔洞成長至足夠大時，此刻這些空孔幾乎已都彼此相接，最終將可以獲得一完全中空的奈米結構。

5-2 未來展望

本研究以核殼奈米粒子來進行反應，成功地製備出鍺化鎳與金鈦化合物中空奈米粒子，並利用臨場加熱觀察到柯肯道爾效應的擴散行為，並進一步提出其藉由柯肯道爾效應來製備中空奈米結構的擴散機制。在未來可藉由本研究製備核殼奈米粒子的方法，來製備出不同材料的核殼(如銅/鍺、鎳/矽等)奈米粒子或是一維尺度的核殼奈米線，並由控制其不同的核材料尺寸來製備出中空的奈米管、奈米粒子或是蛋黃-蛋殼中空結構。此外，由於中空奈米材料具有其獨特形貌及物理性質，可將其應用於高效率催化劑、感測器、藥物釋放、微反應器等元件上。



參考文獻

1. Arruebo, M., *Drug Delivery from Structured Porous Inorganic Materials*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2012. **4**(1): p. 16-30.
2. Li, X., Meduri, P., Chen, X., Qi, W., Engelhard, M. H., Xu, W., Ding, F., Xiao, J., Wang, W., Wang, C., Zhang, J. G., and Liu, J., *Hollow Core-Shell Structured Porous Si-C Nanocomposites for Li-Ion Battery Anodes*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(22): p. 11014-11017.
3. Zhang, L., Qiao, S. Z., Jin, Y. G., Chen, Z. G., Gu, H. C., and Lu, G. Q., *Magnetic Hollow Spheres of Periodic Mesoporous Organosilica and Fe₃O₄ Nanocrystals: Fabrication and Structure Control*. Advanced Materials, 2008. **20**(4): p. 805-809.
4. Caruso, F., Spasova, M., Susha, A., Giersig, M., and Caruso, R. A., *Magnetic Nanocomposite Particles and Hollow Spheres Constructed by a Sequential Layering Approach*. Chemistry of Materials, 2000. **13**(1): p. 109-116.
5. Skrabalak, S. E., Chen, J., Au, L., Lu, X., Li, X., and Xia, Y., *Gold Nanocages for Biomedical Applications*. Advanced Materials, 2007. **19**(20): p. 3177-3184.
6. Chen, J. F., Ding, H. M., Wang, J. X., and Shao, L., *Preparation and Characterization of Porous Hollow Silica Nanoparticles for Drug Delivery Application*. Biomaterials, 2004. **25**(4): p. 723-727.
7. Daum, N., Tscheka, C., Neumeyer, A., and Schneider, M., *Novel Approaches for Drug Delivery Systems in Nanomedicine: Effects of Particle Design and Shape*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2012. **4**(1): p. 52-65.
8. Lou, X. W., Archer, L. A., and Yang, Z., *Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications*. Advanced Materials, 2008. **20**(21): p. 3987-4019.
9. Caruso, R. A., Susha, A., and Caruso, F., *Multilayered Titania, Silica, and Laponite Nanoparticle Coatings on Polystyrene Colloidal Templates and Resulting Inorganic Hollow Spheres*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(2): p. 400-409.
10. Caruso, F., *Hollow Capsule Processing through Colloidal Templating and Self-Assembly*. Chemistry – A European Journal, 2000. **6**(3): p. 413-419.

11. Correa Duarte, M. A., Kosiorek, A., Kandulski, W., Giersig, M., and Liz-Marzán, L. M., *Layer-by-Layer Assembly of Multiwall Carbon Nanotubes on Spherical Colloids*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(12): p. 3268-3272.
12. Li, L., Ma, R., Iyi, N., Ebina, Y., Takada, K., and Sasaki, T., *Hollow Nanoshell of Layered Double Hydroxide*. Chemical Communications, 2006(29): p. 3125-3127.
13. Kondo, K., Kida, T., Ogawa, Y., Arikawa, Y., and Akashi, M., *Nanotube Formation through the Continuous One-Dimensional Fusion of Hollow Nanocapsules Composed of Layer-by-Layer Poly(lactic acid) Stereocomplex Films*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(24): p. 8236-8237.
14. Nakamura, M., Katagiri, K., and Koumoto, K., *Preparation of Hybrid Hollow Capsules Formed with Fe₃O₄ and Polyelectrolytes via the Layer-by-Layer Assembly and the Aqueous Solution Process*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **341**(1): p. 64-68.
15. Caruso, F., Caruso, R. A., and Möhwald, H., *Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating*. Science, 1998. **282**(5391): p. 1111-1114.
16. Caruso, F., Donath, E., and Möhwald, H., *Influence of Polyelectrolyte Multilayer Coatings on Förster Resonance Energy Transfer between 6-Carboxyfluorescein and Rhodamine B-Labeled Particles in Aqueous Solution*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(11): p. 2011-2016.
17. Sukhorukov, G. B., Donath, E., Davis, S., Lichtenfeld, H., Caruso, F., Popov, V. I., and Möhwald, H., *Stepwise Polyelectrolyte Assembly on Particle Surfaces: a Novel Approach to Colloid Design*. Polymers for Advanced Technologies, 1998. **9**(10-11): p. 759-767.
18. Caruso, F., *Hollow Inorganic Capsules via Colloid-Templated Layer-by-Layer Electrostatic Assembly Colloid Chemistry II*, M. Antonietti, Editor. 2003, Springer Berlin / Heidelberg. p. 145-168.
19. van Bommel, K. J. C., Friggeri, A., and Shinkai, S., *Organic Templates for the Generation of Inorganic Materials*. Angewandte Chemie International Edition, 2003. **42**(9): p. 980-999.
20. Imhof, A., *Preparation and Characterization of Titania-Coated Polystyrene Spheres and Hollow Titania Shells*. Langmuir, 2001. **17**(12): p. 3579-3585.
21. Graf, C., Vossen, D. L. J., Imhof, A., and van Blaaderen, A., *A General Method To Coat Colloidal Particles with Silica*. Langmuir, 2003. **19**(17): p. 6693-6700.

22. Arnal, P. M., Weidenthaler, C., and Schüth, F., *Highly Monodisperse Zirconia-Coated Silica Spheres and Zirconia/Silica Hollow Spheres with Remarkable Textural Properties*. *Chemistry of Materials*, 2006. **18**(11): p. 2733-2739.
23. Kim, S. W., Kim, M., Lee, W. Y., and Hyeon, T., *Fabrication of Hollow Palladium Spheres and Their Successful Application to the Recyclable Heterogeneous Catalyst for Suzuki Coupling Reactions*. *Journal of the American Chemical Society*, 2002. **124**(26): p. 7642-7643.
24. Sun, X. and Li, Y., *Ga₂O₃ and GaN Semiconductor Hollow Spheres*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004. **43**(29): p. 3827-3831.
25. Yang, M., Ma, J., Niu, Z., Dong, X., Xu, H., Meng, Z., Jin, Z., Lu, Y., Hu, Z., and Yang, Z., *Synthesis of Spheres with Complex Structures Using Hollow Latex Cages as Templates*. *Advanced Functional Materials*, 2005. **15**(9): p. 1523-1528.
26. Suárez, F. J., Sevilla, M., Álvarez, S., Valdés-Solís, T., and Fuertes, A. B., *Synthesis of Highly Uniform Mesoporous Sub-Micrometric Capsules of Silicon Oxycarbide and Silica*. *Chemistry of Materials*, 2007. **19**(13): p. 3096-3098.
27. Bao, J., Liang, Y., Xu, Z., and Si, L., *Facile Synthesis of Hollow Nickel Submicrometer Spheres*. *Advanced Materials*, 2003. **15**(21): p. 1832-1835.
28. Sun, X. and Li, Y., *Hollow carbonaceous capsules from glucose solution*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005. **291**(1): p. 7-12.
29. Zhang, X. and Li, D., *Metal-Compound-Induced Vesicles as Efficient Directors for Rapid Synthesis of Hollow Alloy Spheres*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006. **45**(36): p. 5971-5974.
30. Liu, Y., Chu, Y., Zhuo, Y., Dong, L., Li, L., and Li, M., *Controlled Synthesis of Various Hollow Cu Nano/MicroStructures via a Novel Reduction Route*. *Advanced Functional Materials*, 2007. **17**(6): p. 933-938.
31. Xu, H. and Wang, W., *Template Synthesis of Multishelled Cu₂O Hollow Spheres with a Single-Crystalline Shell Wall*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007. **46**(9): p. 1489-1492.
32. Cong, H. P. and Yu, S. H., *Hybrid ZnO-Dye Hollow Spheres with New Optical Properties by a Self-Assembly Process Based on Evans Blue Dye and Cetyltrimethylammonium Bromide*. *Advanced Functional Materials*, 2007. **17**(11): p. 1814-1820.
33. Wang, W. Z., Poudel, B., Wang, D. Z., and Ren, Z. F., *Synthesis of PbTe Nanoboxes Using a Solvothermal Technique*. *Advanced Materials*, 2005. **17**(17): p. 2110-2114.

34. Yu, T., Park, J., Moon, J., An, K., Piao, Y., and Hyeon, T., *Synthesis of Uniform Graphite Nanotubes with Parallelogram Cross Section*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(47): p. 14558-14559.
35. Liu, T., Xie, Y., and Chu, B., *Use of Block Copolymer Micelles on Formation of Hollow MoO₃ Nanospheres*. Langmuir, 2000. **16**(23): p. 9015-9022.
36. Zhang, D., Qi, L., Ma, J., and Cheng, H., *Synthesis of Submicrometer-Sized Hollow Silver Spheres in Mixed Polymer–Surfactant Solutions*. Advanced Materials, 2002. **14**(20): p. 1499-1502.
37. Ji, X., Li, G., and Huang, X., *The Synthesis of Hollow CaCO₃ Microspheres in Mixed Solutions of Surfactant and Polymer*. Materials Letters, 2008. **62**(4–5): p. 751-754.
38. W. Ostwald, Z. Phys. Chem. 1900, 34, 495.
39. A. D. Smigelskas, E. O. Kirkendall, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng. 1947, 171, 130.
40. Yin, Y., Rioux, R. M., Erdonmez, C. K., Hughes, S., Somorjai, G. A., and Alivisatos, A. P., *Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect*. Science, 2004. **304**(5671): p. 711-714.
41. Yin, Y., Erdonmez, C. K., Cabot, A., Hughes, S., and Alivisatos, A. P., *Colloidal Synthesis of Hollow Cobalt Sulfide Nanocrystals*. Advanced Functional Materials, 2006. **16**(11): p. 1389-1399.
42. Peng, S. and Sun, S., *Synthesis and Characterization of Monodisperse Hollow Fe₃O₄ Nanoparticles*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(22): p. 4155-4158.
43. Cabot, A., Puentes, V. F., Shevchenko, E., Yin, Y., Balcells, L., Marcus, M. A., Hughes, S. M., and Alivisatos, A. P., *Vacancy Coalescence during Oxidation of Iron Nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(34): p. 10358-10360.
44. Liang, H. P., Zhang, H. M., Hu, J. S., Guo, Y. G., Wan, L. J., and Bai, C. L., *Pt Hollow Nanospheres: Facile Synthesis and Enhanced Electrocatalysts*. Angewandte Chemie International Edition, 2004. **43**(12): p. 1540-1543.
45. Vasquez, Y., Sra, A. K., and Schaak, R. E., *One-Pot Synthesis of Hollow Superparamagnetic CoPt Nanospheres*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(36): p. 12504-12505.
46. Sun, Y. and Xia, Y., *Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles*. Science, 2002. **298**(5601): p. 2176-2179.
47. Sun, Y. and Xia, Y., *Increased Sensitivity of Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoshells Compared to That of Gold Solid Colloids in Response to Environmental Changes*. Analytical Chemistry, 2002. **74**(20): p. 5297-5305.

48. Sun, Y., Mayers, B. T., and Xia, Y., *Template-Engaged Replacement Reaction: A One-Step Approach to the Large-Scale Synthesis of Metal Nanostructures with Hollow Interiors*. Nano Letters, 2002. **2**(5): p. 481-485.
49. Sun, Y., Mayers, B., and Xia, Y., *Metal Nanostructures with Hollow Interiors*. Advanced Materials, 2003. **15**(7-8): p. 641-646.
50. Kim, D., Park, J., An, K., Yang, N. K., Park, J. G., and Hyeon, T., *Synthesis of Hollow Iron Nanoframes*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(18): p. 5812-5813.
51. Xiong, Y., Wiley, B., Chen, J., Li, Z. Y., Yin, Y., and Xia, Y., *Corrosion-Based Synthesis of Single-Crystal Pd Nanoboxes and Nanocages and Their Surface Plasmon Properties*. Angewandte Chemie (International ed. in English), 2005. **44**(48): p. 7913-7917.
52. Zeng, H., Cai, W., Liu, P., Xu, X., Zhou, H., Klingshirn, C., and Kalt, H., *ZnO-Based Hollow Nanoparticles by Selective Etching: Elimination and Reconstruction of Metal–Semiconductor Interface, Improvement of Blue Emission and Photocatalysis*. ACS Nano, 2008. **2**(8): p. 1661-1670.
53. Yang, J., Peng, J., Zhang, Q., Peng, F., Wang, H., and Yu, H., *One-Step Synthesis and Characterization of Gold–Hollow PbS_x Hybrid Nanoparticles*. Angewandte Chemie International Edition, 2009. **48**(22): p. 3991-3995.
54. Huang, S., Huang, J., Yang, J., Peng, J. J., Zhang, Q., Peng, F., Wang, H., and Yu, H., *Chemical Synthesis, Structure Characterization, and Optical Properties of Hollow PbS_x–Solid Au Heterodimer Nanostructures*. Chemistry – A European Journal, 2010. **16**(20): p. 5920-5926.
55. An, K., Kwon, S. G., Park, M., Na, H. B., Baik, S.-I., Yu, J. H., Kim, D., Son, J. S., Kim, Y. W., Song, I. C., Moon, W. K., Park, H. M., and Hyeon, T., *Synthesis of Uniform Hollow Oxide Nanoparticles through Nanoscale Acid Etching*. Nano Letters, 2008. **8**(12): p. 4252-4258.
56. Ohmori, M. and Matijević, E., *Preparation and Properties of Uniform Coated Colloidal Particles. VII. Silica on Hematite*. Journal of Colloid and Interface Science, 1992. **150**(2): p. 594-598.
57. Wilcox, D. L., Berg, M., Bernat, T., Kellerman, D., Cochran Jr, J. K., *Hollow and Solid Spheres and Microspheres: Science and Technology Associated with Their Fabrication and Applications*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1995, Vol. 372, MRS Pittsburgh, PA.
58. Cochran, J. K., *Ceramic Hollow Spheres and their Applications*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1998. **3**(5): p. 474-479.
59. Zhou, J., Wu, W., Caruntu, D., Yu, M. H., Martin, A., Chen, J. F., O'Connor, C. J., and Zhou, W. L., *Synthesis of Porous Magnetic Hollow Silica*

- Nanospheres for Nanomedicine Application*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(47): p. 17473-17477.
60. Zhou, W., Gao, P., Shao, L., Caruntu, D., Yu, M., Chen, J., and O'Connor, C. J., *Drug-Loaded, Magnetic, Hollow Silica Nanocomposites for Nanomedicine*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2005. **1**(3): p. 233-237.
61. Sokolova, V. and Epple, M., *Inorganic Nanoparticles as Carriers of Nucleic Acids into Cells*. Angewandte Chemie International Edition, 2008. **47**(8): p. 1382-1395.
62. Cai, Y., Pan, H., Xu, X., Hu, Q., Li, L., and Tang, R., *Ultrasonic Controlled Morphology Transformation of Hollow Calcium Phosphate Nanospheres: A Smart and Biocompatible Drug Release System*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(13): p. 3081-3083.
63. Wei, W., Ma, G. H., Hu, G., Yu, D., McLeish, T., Su, Z. G., and Shen, Z. Y., *Preparation of Hierarchical Hollow CaCO₃ Particles and the Application as Anticancer Drug Carrier*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(47): p. 15808-15810.
64. Kasavajjula, U., Wang, C., and Appleby, A. J., *Nano- and Bulk-Silicon-Based Insertion Anodes for Lithium-Ion Secondary Cells*. Journal of Power Sources, 2007. **163**(2): p. 1003-1039.
65. Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L., and Tarascon, J. M., *Nano-Sized Transition-Metal Oxides as Negative-Electrode Materials for Lithium-ion batteries*. Nature, 2000. **407**(6803): p. 496-499.
66. Lou, X. W., Deng, D., Lee, J. Y., and Archer, L. A., *Preparation of SnO₂/Carbon Composite Hollow Spheres and Their Lithium Storage Properties*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(20): p. 6562-6566.
67. Ma, H., Cheng, F., Chen, J. Y., Zhao, J. Z., Li, C. S., Tao, Z. L., and Liang, J., *Nest-like Silicon Nanospheres for High-Capacity Lithium Storage*. Advanced Materials, 2007. **19**(22): p. 4067-4070.
68. Arico, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J. M., and van Schalkwijk, W., *Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*. Nat Mater, 2005. **4**(5): p. 366-377.
69. Lou, X. W., Yuan, C., Rhoades, E., Zhang, Q., and Archer, L. A., *Encapsulation and Ostwald Ripening of Au and Au-Cl Complex Nanostructures in Silica Shells*. Advanced Functional Materials, 2006. **16**(13): p. 1679-1684.

70. Lou, X. W., Li, C. M., and Archer, L. A., *Designed Synthesis of Coaxial SnO₂@carbon Hollow Nanospheres for Highly Reversible Lithium Storage*. *Advanced Materials*, 2009. **21**(24): p. 2536-2539.
71. Wang, X., Wu, X. L., Guo, Y. G., Zhong, Y. t., Cao, X. q., Ma, Y., and Yao, J. n., *Synthesis and Lithium Storage Properties of Co₃O₄ Nanosheet-Assembled Multishelled Hollow Spheres*. *Advanced Functional Materials*, 2010. **20**(10): p. 1680-1686.
72. Zhang, H., Zhu, Q., Zhang, Y., Wang, Y., Zhao, L., and Yu, B., *One-Pot Synthesis and Hierarchical Assembly of Hollow Cu₂O Microspheres with Nanocrystals-Composed Porous Multishell and Their Gas-Sensing Properties*. *Advanced Functional Materials*, 2007. **17**(15): p. 2766-2771.
73. Zhao, Q., Gao, Y., Bai, X., Wu, C., and Xie, Y., *Facile Synthesis of SnO₂ Hollow Nanospheres and Applications in Gas Sensors and Electrocatalysts*. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006. **2006**(8): p. 1643-1648.
74. Li, X. L., Lou, T. J., Sun, X. M., and Li, Y. D., *Highly Sensitive WO₃ Hollow-Sphere Gas Sensors*. *Inorganic Chemistry*, 2004. **43**(17): p. 5442-5449.
75. Kim, S. J., Hwang, I. S., Choi, J. K., Kang, Y. C., and Lee, J. H., *Enhanced C₂H₅OH Sensing Characteristics of Nano-Porous In₂O₃ Hollow Spheres Prepared by Sucrose-Mediated Hydrothermal Reaction*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011. **155**(2): p. 512-518.
76. Lou, X. W., Wang, Y., Yuan, C., Lee, J. Y., and Archer, L. A., *Template-Free Synthesis of SnO₂ Hollow Nanostructures with High Lithium Storage Capacity*. *Advanced Materials*, 2006. **18**(17): p. 2325-2329.
77. Zhang, W. D., Xu, B., and Jiang, L. C., *Functional Hybrid Materials Based on Carbon Nanotubes and Metal Oxides*. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. **20**(31): p. 6383-6391.
78. Li, H., Bian, Z., Zhu, J., Zhang, D., Li, G., Huo, Y., Li, H., and Lu, Y., *Mesoporous Titania Spheres with Tunable Chamber Structure and Enhanced Photocatalytic Activity*. *Journal of the American Chemical Society*, 2007. **129**(27): p. 8406-8407.
79. Zeng, Y., Wang, X., Wang, H., Dong, Y., Ma, Y., and Yao, J., *Multi-Shelled Titania Hollow Spheres Fabricated by a Hard Template Strategy: Enhanced Photocatalytic Activity*. *Chemical Communications*, 2010. **46**(24): p. 4312-4314.
80. Yu, J. and Zhang, J., *A Simple Template-Free Approach to TiO₂ Hollow Spheres with Enhanced Photocatalytic Activity*. *Dalton Transactions*, 2010. **39**(25): p. 5860-5867.

81. Lv, K., Yu, J., Deng, K., Sun, J., Zhao, Y., Du, D., and Li, M., *Synergistic Effects of Hollow Structure and Surface Fluorination on the Photocatalytic Activity of Titania*. Journal Of Hazardous Materials, 2010. **173**(1–3): p. 539-543.
82. Cao, S. W. and Zhu, Y. J., *Hierarchically Nanostructured α -Fe₂O₃ Hollow Spheres: Preparation, Growth Mechanism, Photocatalytic Property, and Application in Water Treatment*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(16): p. 6253-6257.
83. Zhang, H., Zhang, X., and Yang, X., *Facile Synthesis of Monodisperse Polymer/SiO₂/Polymer/TiO₂ Tetra-Layer Microspheres and the Corresponding Double-Walled Hollow SiO₂/TiO₂ Microspheres*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **348**(2): p. 431-440.
84. Liu, Z., Sun, D. D., Guo, P., and Leckie, J. O., *One-Step Fabrication and High Photocatalytic Activity of Porous TiO₂ Hollow Aggregates by Using a Low-Temperature Hydrothermal Method Without Templates*. Chemistry – A European Journal, 2007. **13**(6): p. 1851-1855.
85. Fan, H. J., Gösele, U., and Zacharias, M., *Formation of Nanotubes and Hollow Nanoparticles Based on Kirkendall and Diffusion Processes: A Review*. Small, 2007. **3**(10): p. 1660-1671.
86. Caruso, F., Shi, X., Caruso, R. A., and Susha, A., *Hollow Titania Spheres from Layered Precursor Deposition on Sacrificial Colloidal Core Particles*. Advanced Materials, 2001. **13**(10): p. 740-744.
87. Chen, G. C., Kuo, C. Y., and Lu, S. Y., *A General Process for Preparation of Core-Shell Particles of Complete and Smooth Shells*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(2): p. 277-283.
88. Liang, Z., Susha, A., and Caruso, F., *Gold Nanoparticle-Based Core–Shell and Hollow Spheres and Ordered Assemblies Thereof*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(16): p. 3176-3183.
89. Wang, L., Ebina, Y., Takada, K., and Sasaki, T., *Ultrathin hollow nanoshells of manganese oxide*. Chemical Communications, 2004(9): p. 1074-1075.
90. Wang, Ebina, Y., Takada, K., and Sasaki, T., *Ultrathin Films and Hollow Shells with Pillared Architectures Fabricated via Layer-by-Layer Self-Assembly of Titania Nanosheets and Aluminum Keggin Ions*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(14): p. 4283-4288.
91. Wang, D. and Caruso, F., *Polyelectrolyte-Coated Colloid Spheres as Templates for Sol–Gel Reactions*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(5): p. 1909-1913.

92. Eiden, S. and Maret, G., *Preparation and Characterization of Hollow Spheres of Rutile*. Journal of Colloid and Interface Science, 2002. **250**(2): p. 281-284.
93. Kim, T. H., Lee, K. H., and Kwon, Y. K., *Monodisperse hollow titania nanospheres prepared using a cationic colloidal template*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **304**(2): p. 370-377.
94. Wang, P., Chen, D., and Tang, F. Q., *Preparation of Titania-Coated Polystyrene Particles in Mixed Solvents by Ammonia Catalysis*. Langmuir, 2006. **22**(10): p. 4832-4835.
95. Cheng, X., Chen, M., Wu, L., and Gu, G., *Novel and Facile Method for the Preparation of Monodispersed Titania Hollow Spheres*. Langmuir, 2006. **22**(8): p. 3858-3863.
96. Lu, Y., McLellan, J., and Xia, Y., *Synthesis and Crystallization of Hybrid Spherical Colloids Composed of Polystyrene Cores and Silica Shells*. Langmuir, 2004. **20**(8): p. 3464-3470.
97. Chen, M., Wu, L., Zhou, S., and You, B., *A Method for the Fabrication of Monodisperse Hollow Silica Spheres*. Advanced Materials, 2006. **18**(6): p. 801-806.
98. Cornelissen, J. J. L. M., Connor, E. F., Kim, H. C., Lee, V. Y., Magibitang, T., Rice, P. M., Volksen, W., Sundberg, L. K., and Miller, R. D., *Versatile Synthesis of Nanometer Sized Hollow Silica Spheres*. Chemical Communications, 2003(8): p. 1010-1011.
99. zu Putlitz, B., Landfester, K., Fischer, H., and Antonietti, M., *The Generation of "Armored Latexes" and Hollow Inorganic Shells Made of Clay Sheets by Templating Cationic Miniemulsions and Latexes*. Advanced Materials, 2001. **13**(7): p. 500-503.
100. Song, X. and Gao, L., *Fabrication of Hollow Hybrid Microspheres Coated with Silica/Titania via Sol-Gel Process and Enhanced Photocatalytic Activities*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(23): p. 8180-8187.
101. Velikov, K. P. and van Blaaderen, A., *Synthesis and Characterization of Monodisperse Core-Shell Colloidal Spheres of Zinc Sulfide and Silica*. Langmuir, 2001. **17**(16): p. 4779-4786.
102. Hosein, I. D. and Liddell, C. M., *Homogeneous, Core-Shell, and Hollow-Shell ZnS Colloid-Based Photonic Crystals*. Langmuir, 2007. **23**(5): p. 2892-2897.
103. Wolosiuk, A., Armagan, O., and Braun, P. V., *Double Direct Templating of Periodically Nanostructured ZnS Hollow Microspheres*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(47): p. 16356-16357.

104. Lu, L., Sun, G., Xi, S., Wang, H., Zhang, H., Wang, T., and Zhou, X., *A Colloidal Templating Method To Hollow Bimetallic Nanostructures*. Langmuir, 2003. **19**(7): p. 3074-3077.
105. Cheng, F., Ma, H., Li, Y., and Chen, J., *Ni_{1-x}Pt_x (x = 0–0.12) Hollow Spheres as Catalysts for Hydrogen Generation from Ammonia Borane*. Inorganic Chemistry, 2007. **46**(3): p. 788-794.
106. Huang, Z. and Tang, F., *Preparation, Structure, and Magnetic Properties of Mesoporous Magnetite Hollow Spheres*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **281**(2): p. 432-436.
107. Wang, D., Song, C., Hu, Z., and Fu, X., *Fabrication of Hollow Spheres and Thin Films of Nickel Hydroxide and Nickel Oxide with Hierarchical Structures*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **109**(3): p. 1125-1129.
108. Wang, J., et al., *Fabrication, Assembly and Magnetic Properties of Nickel Hollow Nanoballs*. Modern Physics Letters B, 2006. 20(10): p. 549-555
109. Jin, P., Chen, Q., Hao, L., Tian, R., Zhang, L., and Wang, L., *Synthesis and Catalytic Properties of Nickel–Silica Composite Hollow Nanospheres*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(20): p. 6311-6314.
110. Yoshikawa, H., Hayashida, K., Kozuka, Y., Horiguchi, A., Awaga, K., Bandow, S., and Iijima, S., *Preparation and Magnetic Properties of Hollow Nano-Spheres Of Cobalt and Cobalt Oxide: Drastic Cooling-Field Effects on Remnant Magnetization Of Antiferromagnet*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(22): p. 5287-5289.
111. Ohnishi, M., Kozuka, Y., Ye, Q. L., Yoshikawa, H., Awaga, K., Matsuno, R., Kobayashi, M., Takahara, A., Yokoyama, T., Bandow, S., and Iijima, S., *Phase Selective Preparations and Surface Modifications of Spherical Hollow Nanomagnets*. Journal Of Materials Chemistry, 2006. **16**(31): p. 3215-3220.
112. 汪建民, "材料分析," 中國材料科學學會.
113. 李正中, "薄膜光學與鍍膜技術," 10, 292-293 (1999).
114. Tseng, A. A., *Recent Developments in Nanofabrication Using Focused Ion Beams*. Small, 2005. **1**(10): p. 924-939.
115. Wu, Y. and Yang, P., *Melting and Welding Semiconductor Nanowires in Nanotubes*. Advanced Materials, 2001. **13**(7): p. 520-523.
116. Jae-Wook Lee, Kyung-Hwan Kwak, Hyoungsub Kim and Cheol-Woong Yang, *In-Situ Annealing Study on the Thermal Stability of Nickel Germanides*. Journal of the Korean Physical Society, Vol. 50, No. 3, March 2007, pp. 677~680
117. Tang, J., Wang, C. Y., Xiu, F., Lang, M., Chu, L. W., Tsai, C. J., Chueh, Y. L., Chen, L. J., and Wang, K. L., *Oxide-Confined Formation of Germanium*

- Nanowire Heterostructures for High-Performance Transistors*. ACS Nano, 2011. **5**(7): p. 6008-6015.
118. Ghoshtagore, R. N., *Diffusion of Nickel in Amorphous Silicon Dioxide and Silicon Nitride Films*. Journal of Applied Physics, 1969. **40**(11): p. 4374-4376.
119. Kwon, J. Y., Yoon, T. S., Kim, K. B., and Min, S. H., *Comparison of the Agglomeration Behavior of Au And Cu Films Sputter Deposited on Silicon Dioxide*. Journal Of Applied Physics, 2003. **93**(6): p. 3270-3278.

