

國立交通大學

材料科學與工程研究所

晶種成長法合成一維金奈米棒
與性質分析之探討

Growth and characterizations of one-dimensional gold
nanorods using seeds-mediated synthesis

研究生：紀傑元
指導教授：韋光華 博士

中華民國九十六年七月

晶種成長法合成一維金奈米棒和其性質分析探討

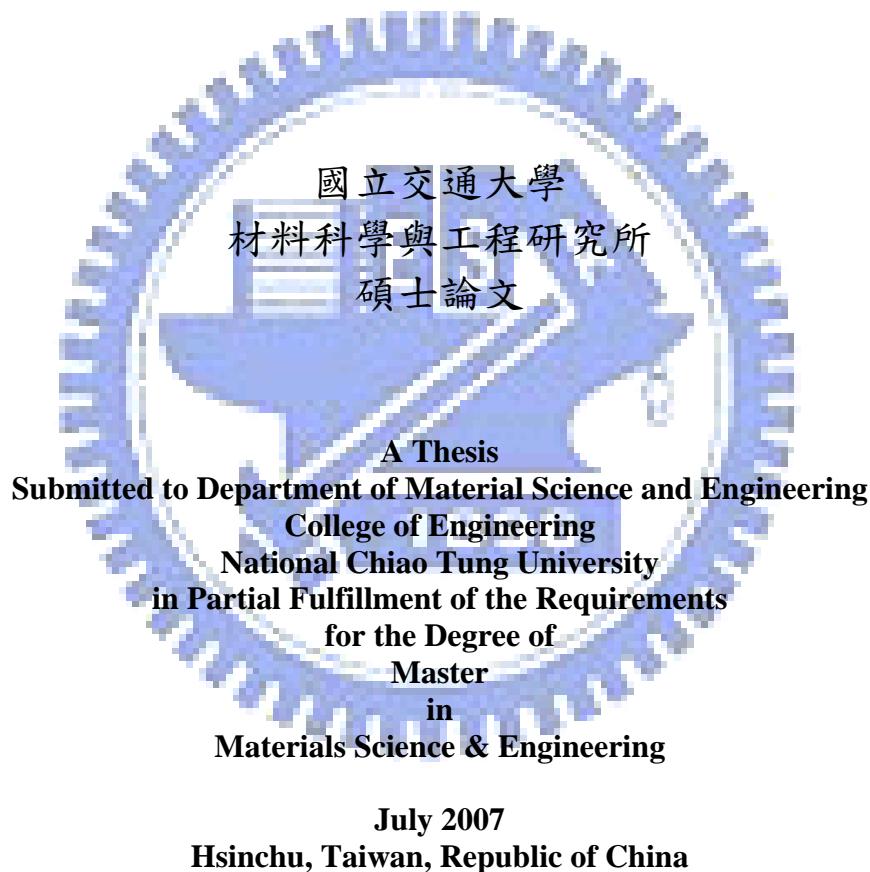
Growth and characterizations of one-dimensional gold nanorods using seeds-mediated synthesis

研究 生：紀傑元

指 導 教 授：韋光華 博 士

Student : Jie Yuan Ji

Advisor : Dr. Kung-Hwa Wei



中華民國九十六年七月

晶種成長法合成一維金奈米棒和其性質分析探討

研究生：紀傑元

指導教授：韋光華 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所

摘要

對於合成出的金奈米棒是否能達成控制想要的長寬比乃是合成技術上的一大挑戰與目標。我們在水溶液中，利用晶種成長法，藉由三種不同的合成方法，分別是(1)連續三步(continuous three-steps)之晶種成長法：此方法可以做出超高長寬比 20.5 的長金奈米棒(2)單相界面活性劑(single surfactant)之晶種成長法：此方法可以由加入銀離子做出長寬比 2.7~5.2 的短金奈米棒(3)雙相界面活性劑(binary surfactant)之晶種成長法：此方法可以做出長寬比 5.6~10.0 的短金奈米棒。量測 UV-Visible Near IR 吸收光譜儀結果發現，金奈米棒的長寬比越大(2.7~10.0)，其長軸表面電漿共振吸收波長有大大紅位移的現象(672~1200 nm)；而超高長寬比 20.5 的長金奈米棒，其吸收波長在 2300~2500 nm 付近，換算成 FTIR spectrum 常用的單位 cm^{-1} ，大約是在 4000 cm^{-1} 附近。

更進一步地，我們對此合成出的金奈米棒做 XRD 分析，發現金奈米棒、金奈米粒子和塊材金都有四個結晶面，分別是(111)、(200)、(220)、(311)，而且都是 FCC(面心立方晶體)結構，但是主要結晶面有很大的不同，金奈米棒的結晶面是以(200)為主，而金奈米粒子和塊材金的結晶面是以(111)為主。而在 HRTEM 下，可以很清楚看到金奈米棒的結晶面，是單晶(single crystal)結構。

未來，我們將以金奈米棒獨特的光學性質應用到無機紅外線感應器中。

Growth and characterizations of one-dimensional gold nanorods using seeds-mediated synthesis

Student : Jie Yuan Ji

Advisor : Dr. Kung-Hwa Wei

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

We make gold NRs by three methods (1) continuous three-steps seeds-mediated growth-we produce longer gold NRs with aspect ratio of 20.5 (2)single surfactant seeds-mediated growth- we produce shorter gold NRs with controllable aspect ratio 2.7~5.2 whereby the introduction of silver ion. (3) binary surfactant seeds-mediated growth- the aspect ratio of gold NRs is between 5.6 and 10.0

We find out that as the aspect ratio of gold NRs become longer [2.7~10.0], the longitudinal surface plasma resonance will red-shift obviously [672~1200 nm] and the absorption wavelength of the longer gold NRs with aspect ratio of 20.5 is 2300~2500 nm, converting the unit of nm into cm^{-1} , around 4000 cm^{-1} . Besides, we analyze the crystal growth of gold NRs by XRD. We discover that all cylindrical gold NRs 、gold NPs 、bulk gold is FCC structure. But the predominant crystallization facet of gold NRs is {1 0 0}, the predominant crystallization facet of gold NPs and bulk gold is {1 1 1}

In the future, we will apply the special optical property of gold NRs to inorganic IR sensor in our laboratory.

誌謝

時間過得真快，碩士班兩年的研究生生涯，也將在2007年的夏天畫下快樂的休止符，準備邁向軍中生涯；回想這短短的兩年實驗室生活中，學了許多不管是實驗上或是生活中的事情，讓我的人生旅途上增添了精采。

並且也感謝我的指導老師韋光華教授在實驗研究上的指導，以及口試委員裘性天、邱文英、許鉅宗在論文上的指導，本篇論文才可以順利完成。記得剛進實驗室的時候，由於阿茂學長常常交我做實驗，以及使用TEM，讓我有了基礎能力，可以獨立做研究。還有其他實驗室的球友們，已經畢業的老周、結婚快要有女兒阿茂、也即將畢業的耀德學長、胸部比女生大的阿川、我的好同學陳紜揚、還有羽球好手林莉華，有你們的陪伴，空閒之餘去打打球，紓解課業和實驗上的壓力。另外阿邱哥的學腹經書，許多冷知識他都知道，令我佩服；車神旭生學長在各方面的獨特見解和熱心的幫忙給予我支持與鼓勵；還有可愛的冠宇學長、自稱為很美的郭小扁和網拍女王劉曉文，有你們的陪伴讓實驗室充滿樂趣；愛衝浪的燦丞和害羞的永盛學弟，有你們的加入讓我碩士班生活中，充滿了許多快樂；當然，最重要的人，我必須感謝陳政佳學長，在實驗上有你的幫忙，增加那幾張最最重要的投影片，我才得以能夠順利畢業；我也必須感謝克餘，有你這位能幹的助理，我們整個實驗室才得以如此輕鬆，隨時掌握最新資訊。還有蘇明鑫，有你這位3C高手，我的筆記型電腦才可以便宜購買。

最後，小弟以最真誠的心，祝福大家在未來人生的旅途上，可以順利順遂，能順利畢業，找到好工作以及終身伴侶，過著無憂無慮的生活。

總目錄

目錄.....	I
圖目錄.....	III
表目錄.....	IV

目錄

第一章 緒論.....	1
1-1 前言	1
1-2 奈米材料的發展.....	1
1-3 表面效應 (surface area effect)	2
1-4 量子侷限效應(quantum confinement effect).....	3
1-5 奈米材料結構.....	4
1-5-1 磁性.....	4
1-5-2 熔點.....	5
1-5-3 光學性質.....	5
1-5-4 催化特性.....	5
1-6 奈米材料的製備.....	6
1-7 金奈米棒的簡介.....	7
1-8 金奈米粒子的表面電漿共振效應.....	7
1-9 金奈米粒子表面電漿共振效應與形狀的關係.....	8
1-10 金奈米材料與生醫檢測.....	10
1-11 研究動機.....	10

第二章 金奈米材料的文獻回顧.....	12
2-1 金奈米粒子文獻回顧.....	12
2-1-1 檸檬酸鈉水熱法.....	12
2-1-2 晶種成長法(金奈米粒子).....	13
2-1-3 油熱法.....	13
2-1-4 TOPO/octadecylamine 雙相界面活性劑.....	13
2-2 金奈米棒文獻回顧.....	14
2-2-1 電化學法.....	14
2-2-2 陽極氧化鋁模板沉積法.....	14
2-2-3 光化學還原法.....	15
2-2-4 晶種成長法(金奈米棒)	15
2-2-5 尾對尾(end-to-end)連接金奈米棒.....	16
2-2-6 表面修飾.....	16
第三章 實驗部分.....	18
3-1 實驗架構.....	18
3-2 實驗藥品與設備.....	19
3-2-1 藥品.....	19
3-3 分析儀器.....	22
3-3-1 紫外光-可見光分光光譜儀.....	22
3-3-2 近紅外光-紅外光吸收光譜儀.....	23
3-3-3 穿透式電子顯微鏡.....	24
3-3-4 掃瞄式電子顯微鏡.....	24
3-3-5 高解析度 X-ray 繞射儀.....	24
3-4 實驗方法.....	25
3-4-1 晶種溶液製備.....	25

3-4-2 連續三步晶種成長法(合成高長寬比的圓柱形金奈米棒).....	25
3-4-3 單相界面活性劑合成長軸表面電漿共振吸收波長小於 850 nm 的金奈米棒.....	26
3-4-4 雙相界面活性劑合成長軸表面電漿共振吸收波長大於 850 nm 的金奈米棒.....	27
3-4-5 製作量測金奈米棒電性(I-V curve)樣品.....	28
3-4-6 製作 XRD 樣品.....	28
第四章 結果與討論.....	29
4-0-1 金奈米棒的吸收光譜檢測.....	29
4-0-2 穿透式電子顯微鏡(TEM)和銅網製備.....	30
4-1-1 硝酸對於合成高長寬比金奈米棒的影響.....	31
4-1-2 金奈米棒電性分析.....	32
4-2-1 硝酸銀(AgNO_3)對於合成金奈米棒的影響.....	34
4-2-2 弱還原劑 L-ascorbic acid 的影響.....	35
4-3 雙相界面活性劑對於合成金奈米棒的影響.....	36
4-4 薄膜金、金奈米粒子、金奈米棒的結晶分析.....	38
第五章 結論.....	39
參考文獻.....	73

圖 目 錄

圖 1-1 奈米材料幾何結構的分類.....	40
圖 1-2 粒子粒徑越小，表面的原子數比例越高.....	40
圖 1-3 表面電漿共振示意圖.....	41
圖 2-1 金奈米粒子之TEM圖.....	42
圖 2-2 油熱法流程圖.....	42
圖 2-3 電化學法示意圖.....	43
圖 2-4 陽極氧化鋁模板沉積法示意圖.....	43
圖 2-5 尾對尾連接金奈米棒.....	44
圖 2-6 金奈米棒隨 SiO_2 厚度增加特性吸收帶有紅位移現象.....	44
圖 3-1 Grazing incident X-ray diffraction 示意圖.....	45
圖 3-2 晶種之 UV-visible 吸收光譜圖.....	45
圖 3-3 連續三步晶種成長法之流程圖.....	46
圖 3-4 單相界面活性劑實驗流程圖.....	47
圖 3-5 雙相界面活性劑實驗流程圖.....	48
圖 3-6 製作 XRD 樣品之流程圖.....	49
圖 4-1 金奈米棒長寬比與 LSPR 關係之理論值.....	50
圖 4-2 超高長寬比金奈米棒之 TEM 圖.....	50
圖 4-3 超高長寬比金奈米棒的長度統計數據.....	51
圖 4-4 超高長寬比金奈米棒之 UV-Visible-Near IR (400~1300 nm)吸收光譜圖.....	52
圖 4-5 超高長寬比金奈米棒之 Near IR(1300~2500 nm)吸收光譜圖.....	53
圖 4-6 導通金電極之 I-V 關係.....	54

圖 4-7 並排金棒之 I-V 關係.....	55
圖 4-8 橫排金奈米棒之 I-V 關係.....	56
圖 4-9 橫排金奈米棒之 I-V 關係.....	57
圖 4-10 UV-visible spectrum(672~841 nm).....	58
圖 4-11 長軸表面電漿共振吸收波長小於 850 nm 的金奈米棒之 TEM 圖	59
圖 4-12 金奈米棒長寬比與實驗值 LSPR(672~841nm)關係整理.....	61
圖 4-13-1 UV-near IR spectrum (867~1200 nm).....	62
圖 4-13-2 UV-near IR spectrum (867~1200 nm).....	63
圖 4-14 長軸表面電漿共振吸收波長大於 850 nm 的金奈米棒之 TEM.....	64
圖 4-15 金奈米棒長寬比與實驗值 LSPR (867~1200 nm) 關係整理.....	65
圖 4-16 BDAC 與 CTAB 的化學結構.....	67
圖 4-17 金奈米棒之 XRD.....	68
圖 4-18 金奈米粒子之 XRD.....	69
圖 4-19-1 thin film gold 之 XRD.....	70
圖 4-19-1-2 thin film gold 之 XRD.....	71

表目錄

表 4-1 金奈米棒長寬比(2.7~5.2)統計整理.....	61
表 4-2 金奈米棒長寬比(5.6~10)統計整理.....	66
表 4-3 XRD 之 table.....	72



第一章 緒論

1-1 前言

由於金奈米棒具有獨特的光學性質，其長軸表面電漿共振吸收波長會隨著金奈米棒的長寬比增加而紅位移^(1~5)。到目前為止，金奈米棒的合成方法有電化學合成法^(1~6)、光化學合成法^(7~8)、微波加熱法^(9~10~11)、晶種成長法^(12~13~14)。但是金奈米棒的一些性質與塊材金有所不同，例如結晶方向^(15~16~17)、光學性質。

奈米結構材料(nanostructured material)一般泛指粒徑大小介於1至100奈米之間的超微小粒子，大約由數個到數十萬個的原子所成，其粒子尺寸與分子大小相近，涵蓋的範圍包括金屬、非金屬、半導體、陶瓷材料、高分子材料、磁性材料…等，但所擁有的物理、化學性質有別於一般的巨觀材料範疇，例如較低的熔點^(18~19~20)、較高的延展性、硬度⁽²¹⁾、特殊的導電⁽²²⁾、導熱⁽²³⁾、光學性質^(24~25)，也有部分實際上的應用效能於催化^(26~27)、表面增強拉曼散射^(28~29)(SERS, surface enhance raman scattering)。由於人類對微小化材料的迫切需求，已由原來的微米(10^{-6} m)範圍進入了奈米(10^{-9} m)範圍的時代，美國時代周刊評語指出：『奈米技術，是今後十年最有可能使人類發生劇變的十大技術之一』。歐洲聯盟委員會1995年研究報告提到：今後十年，奈米技術的開發將成為僅次於晶片製造的世界第二大製造業。到2010年，奈米技術市場的產值將達400億英鎊」，在面臨二十一世紀高科技發展的競爭中，奈米材料的發展也可以說是目前國家高科技發展中不可或缺的一環。

1-2 奈米材料的發展

奈米材料在結構上可區分為以下三種形式：顆粒狀(代表零維材

料，0D)、柱狀或線狀(代表一維材料，1D)與層狀(為二維材料，2D)(圖1-1)，以一維奈米材料為例，即表示於三維空間當中有一個維度的長度超過量子侷限範圍。

當材料尺寸縮小到奈米維度時，古典型理論已不敷使用，量子效應成為不可忽視的因素，再加上表面積以及電子結構的改變，在磁、光、電的特性上皆會與塊材有所異同^(29, 30)，形成的原因包括有：表面效應(surface effect)、量子侷限效應(quantum confinement effect)、尺寸效應(size tunable effect)等。

1-3 表面效應 (surface area effect)

隨著顆粒直徑的減少，比表面積將會顯著的增大，表面原子佔總原子數的百分比也將迅速增加。假如以球形的奈米粒子為例，若是其半徑為 r ，所含的原子總數為 n ，那麼不同大小的一個球形金粒子裡頭的總原子數與表面原子的比例將分別如Table 1.1 所列及圖1-2 所示，其中的計算方式如下：

BBC

- $S = 4p \cdot r_o^2 \cdot n^{2/3}$ ，其中 r_o 為其組成單元原子的半徑，S代表奈米粒子的表面積
- 表面原子數可以表示為 $ns = 4n^{2/3}$
- 表面原子數占總原子數的比例(K)為 $K = 4/n^{1/3}$

Table 1.1 奈米粒子中所含的原子數以及表面原子所佔的比例 (%)

粒子粒徑大小(nm)	所含原子數	表面原子數比例 (%)
1	30	90
2	240	80
5	4000	40
10	30000	20
20	250000	10

由此可見，當粒子直徑由 10 nm 到 5 nm 時，表面的原子數比例從 20% 提高到 40%；到 1 nm 時，表面原子數比例更是提高到 99%。因此，當顆粒的直徑減少時，會引起他的表面原子數、表面積和表面活性的大幅增加。同時，表面原子具有高的表面能，且不穩定，他很容易與外來的原子吸附鍵結，形成穩定的結構。因此，表面原子與內部原子相比，具有更大的化學活性和提供大面積的表面活性原子。對外界環境如溫度、光、濕度、氣體等十分敏感，對於環境些微的改變，能迅速引起材料表面離子的價電子態和電子傳輸明顯的變化。例如：金屬的奈米顆粒在空氣中會燃燒，無機的奈米顆粒暴露在空氣中會吸附氣體並與氣體進行反應，而這些都是因為這些奈米顆粒的表面活性高的原因。

1-4 量子侷限效應(quantum confinement effect)

當粒子尺寸大小小於塊材的激發波長(exciton length)，粒子的光學與能階性質會接近分子的性質。由於奈米粒子的體積較小，相對地組成的原子數也較少，因此造成原子外圍的價電子間能隙(band gap)會有量子侷限量化的效應⁽¹⁸⁻²⁰⁾，也就是產生不連續能帶的現象⁽²¹⁾

並不同於巨觀世界為連續的狀況。我們如果以半導體粒子的量子侷限現象來說明的話：半導體材料可以分為元素半導體以及化合物半導體 (compound semiconductor)，元素半導體主要以我們熟知的矽與鎵為主；化合物半導體有兩種主要的形式：III V 族半導體，如：GaN、GaAs、InP 和 II VI 族半導體，如：CdSe、CdTe。研究發現當半導體粒子的粒徑減少時，價帶與導帶之間的能隙(energy gap)會跟著增加。當CdSe 奈米粒子的價電子經由照光的方式激發到導帶之後，會自發性的將能量釋放而回到價帶。相對地，若有不同大小的CdSe 奈米粒子經由同樣的激發光源照光時，由於量子侷限效應，他們有著不同的能隙，所以減少粒子的粒徑會放出較短波長的光並會有紅位移的現象(red shift)⁽²²⁾。

1-5 奈米材料結構

奈米材料與傳統材料在其他方面具有許多相似之處，例如它們基本的組成單元是原子或分子，同時這些組成單元在材料內空間的相互位置，有分規則性的或是不規則性的，前者稱為結晶型，而後者稱為非晶型。既然奈米材料的組成單元為原子，那麼常常有人會問：奈米材料到底具有少個原子，就我們所知，一個原子的大小，大約是介於 0.1 至 0.2 nm 之間，我們以球形的「金」奈米粒子為例，金的原子半徑為 0.16 nm，一顆直徑為 5 nm 的球形金奈米粒子便包含大約 4,000 個金原子。

1-5-1 磁性

一般常見的磁性物質均屬於多磁區的集合體，當粒子尺寸小至無法區分出其磁區時，即形成單磁區的磁性物質，其量子行為也與巨觀磁性材料不同，此時每一個奈米粒子就相當於一整個磁區，而會展現

出量子穿遂效應與超順磁現象，例如：粒徑20-30 nm的鐵、鈷、鎳合金，就有非常強烈的磁性及很高的磁記憶密度。

1-5-2 熔點

奈米粒子因為有高比例的原子暴露於表面，表面處於不安定的狀態，使得表面晶格震動的振幅較大，所以有較高的表面能量，使得表面擴散(surface diffusion)速度增加，連帶降低 Tamman 溫度，也就是造成熔點下降的原因，同時奈米粉也比傳統粉末在較低的溫度下燒結。如金和銀大塊材料的熔點分別為1063°C和960°C，但是直徑為2 nm的金和銀的奈米粒子，其熔點分別降為330°C和100°C。開水就可以把銀溶化。一般鎢粉的燒結溫度需達3000°C，但滲入0.1%~0.5%的奈米鎢粉之後，燒結溫度降到1300°C。這種以少量奈米粒子的滲入，使粉體材料降低燒結溫度，對於材料在低溫成型加工上，應可發生重大的改進。

1-5-3 光學性質

1896

由於粒徑小於一般可見光、紫外光或紅外光波長，造成奈米粒子對光散射或反射光量都很大大的減少，因此可以用來做為透明或隱身材料，如 Al_2O_3 、 TiO_2 等奈米微粒。另外，將奈米微粒作為添加劑就可以製備出對光波有選擇性的新材料，例如，大氣和太陽光存在對人體有害的紫外光，是在300 nm-400 nm的波長範圍，奈米 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 ZnO 等微粒對這波長範圍具有強烈吸收作用，因此用這些奈米微粒作為添加劑製成的防曬油和化妝品將具備良好的抗紫外線功能。

1-5-4 催化特性

奈米微粒比表面積大，表面原子的周圍缺少相鄰的原子，使得微

粒出現大量剩餘的懸鍵具有不飽和的性質，讓它具備了作為催化劑的特性。另外，隨著微粒粒徑的減少，微粒表面光滑的程度也會變差，由此形成更多的凹凸不平的原子台階，可以增加化學反應的接觸面，這是提高催化作用的必要條件。也因為表層原子的強烈吸附特性，導致奈米觸媒微粒對它的反應性及選擇性大為增強。在化學反應裡頭，有很多重要的催化劑是金屬，如：大塊金是一個惰性金屬，難以參與化學反應，但若分散成範圍在2 nm 的金奈米顆粒，則在低溫對一氧化碳有相當好的催化能力；銀奈米微粒則可以作為乙烯氧化的催化劑。

1-6 奈米材料的製備

關於奈米材料的研究，大概包含了製備、分離、性質鑑定與應用這四個基本的方面，而製備可以說是扮演了最關鍵的一個角色。經過眾多奈米材料研究者的努力以及經驗累積，在各種的材料不同的製備系統相繼被發表於文獻之中，這些製備方法大略可區分為物理及化學方法這兩類。物理方法包括汽化法⁽²³⁾(thermal evaporation)、蝕刻法^(24、25)(lithography)、濺鍍法⁽²⁴⁾(sputtering)、雷射侵蝕法^(25、26)(laser ablation)等。而汽化法可以說是最常使用的的一種方法，一般用在金屬材料上使其經過汽化與再凝結而形成金屬的團簇(clusters)。在化學方法中，有還原法^(27、28)、電解法^(29、30、31)、共聚合法⁽³¹⁾、離子交換法⁽³²⁾、生物模板法³⁶ 等一些製備方法。在化學方法中最常用的方法應屬還原法，只要有可供還原的離子與適當的模板(template)即可成功合成出奈米粒子。與物理方法常需要較貴重的儀器的需求相較之下，化學方法通常是屬於比較經濟而且可以大量製造樣品。除此之外，探索各種新的製備法仍不斷的持續之中。

1-7 金奈米棒的簡介

金(gold)奈米材料因為具有顯著的光學、催化性質以及表面增強拉曼散射的特殊性而受到廣泛的研究，在金屬奈米材料的研究領域裡也是一個頗受重視的題目。而奈米粒子的特性之一就是其性質會隨著粒子本身的形狀與尺寸大小而有所改變，因此我們選定合成圓柱形金奈米棒並研究其性質。

奈米棒因為形狀上不屬於熱力學穩定的狀態，不容易在一般簡單的製備法中獲得，在合成上必須使用一點特殊的方法。目前文獻中關於奈米棒的製備方法還是以使用模板(template)為主，而依據所使用模板的特性，又可以分為硬式模板(hard-template)與軟式模板(soft-template)兩種。所謂硬式模板是指具有固定形狀的奈米級多孔性基座，如使用多孔性鋁膜^(34、35、36、37)(porous alumina membranes)、多孔性碳膜(porous carbonate membranes)或蝕刻溝槽⁽⁴⁹⁾(lithographically-processed masks)等皆屬於硬式模板，之後再利用電化學沉積或氣相沉積合成出圓柱形粒子；而軟式模板是指使用界面活性劑(surfactant)在溶液中形成的微胞(micelles)當作模板，而微胞本身在溶液中並無固定的形狀，隨濃度、溫度、溶劑等的影響而變，在適當的控制條件下利用電化學方法或還原法也可以形成奈米粒子。

1-8 金奈米粒子的表面電漿共振效應

金屬的表面電漿來自於，當奈米粒子被入射光照射時，來自於入射光的電場會引起金屬奈米粒子的自由電子雲電子，發生極化現象。電子雲以加速度背離電場方向。而原電子核朝向電場方向運動，使得電子雲與電子核產生分離。由於庫倫作用力會產生回復力，電子雲來回震盪，當震盪頻率與入射光頻率相同時，就會導致電子雲的集體震盪，也

就是發生『共振效應』。如圖1-3所示。

金奈米粒子的紅色，也是量子效應之一例。可見光的波長範圍大約在 400 nm 到 700 nm，這些波長比金奈米粒子的直徑都長，但是金奈米粒子並不會吸收所有的可見光，它會特別與 520 nm 波長附近的光作用，吸收這些光的能量之後，金奈米粒子的自由電子雲會因而被極化，隨著光波的頻率震盪。因為吸收了較多的綠光以及藍光，所以分散在水溶液之中的金奈米小球會呈現清楚的紅色。

1-9 金奈米粒子表面電漿共振效應與形狀的關係

根據古典靜電場理論的預測⁽³⁹⁾，當金屬粒子之粒徑遠小於電磁波波長時，粒子具有吸收電磁波的現象產生，金屬粒子吸收電磁波之後得到的能量會使其表面電子受到激發產生集體式震盪，稱之為「表面電漿共振」(surface plasma resonance)；而此一造成表面電漿共振所吸收的特定頻率波帶，是會隨著金屬的種類、粒子的尺寸大小及形狀與粒子存在於哪一種介質之中而有所變化。

1896

L: 長軸的長度

A: 短軸的寬度 $(A = Z)$

$$d = L / A \quad (\text{aspect ratio; axial ratio})$$
$$P_l = [4\pi/(1-d)] \{ [d/(d-1)]^{1/2} \} \ln[d - (d-1)^{1/2}] + 1$$

(長軸的 depolarization factor)

$$P_t = (4\pi - P_l) / 2$$

(短軸的 depolarization factor)

$$1/l_{\text{eff}} = 1/L + 1/l_{\text{bulk}}$$

$$\omega_d = v_F / l_{\text{eff}}$$

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon^\infty - [\omega p^2 / (\omega^2 + \omega_d^2)] + B_1(\omega) = \varepsilon_{1f}(\omega) + \varepsilon_{1b}(\omega)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon^\infty - [\omega p^2 \omega_d / \omega(\omega^2 + \omega_d^2)] + B_2(\omega) = \varepsilon_{2f}(\omega) + \varepsilon_{2b}(\omega)$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

$$\alpha_l = V[\varepsilon(\omega) - 1] / \{4\pi + [\varepsilon(\omega) - 1] \times P_l\}$$

(長軸的極化度)

$$1/l_{\text{eff}} = 1/A + 1/l_{\text{bulk}}$$

$$\omega_d = v_F / l_{\text{eff}}$$

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon^\infty - [\omega p^2 / (\omega^2 + \omega_d^2)] + B_1(\omega) = \varepsilon_{1f}(\omega) + \varepsilon_{1b}(\omega)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon^\infty - [\omega p^2 \omega_d / \omega(\omega^2 + \omega_d^2)] + B_2(\omega) = \varepsilon_{2f}(\omega) + \varepsilon_{2b}(\omega)$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

$$\alpha_t = V[\varepsilon(\omega) - 1] / \{4\pi + [\varepsilon(\omega) - 1] \times P_t\}$$

(短軸的極化度)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

$$\alpha_t = V[\varepsilon(\omega) - 1] / \{4\pi + [\varepsilon(\omega) - 1] \times P_t\}$$

(短軸的極化度)

$$C_{\text{ext}} = -(8\pi^2 / 3\lambda) \times \text{Im}(\alpha_l + 2\alpha)$$

根據理論結果，我們得知之光學性質，隨著長短軸長比例(aspect ratio)的增加，金奈米棒的特性吸收帶往長波長移動(red-shift)，此結果與趨勢也與測量實際實驗上合成出的金奈米棒之所得到的光譜吻合，然而在目前所知的文獻之中與我們的實驗結果顯示，製備可供光譜量測的

金奈米棒樣品在技術上來說有所瓶頸的存在，所以此理論預測與實際結果之光譜驗證只到一定程度的範圍，我們也企圖在我們所合成出較細長之金奈米棒的樣品中找出一些可能的訊息，關於金奈米棒吸收光譜現象這方面的深入討論，我們後面之中會有更詳盡的介紹。

1-10 金奈米材料與生醫檢測

奈米材料、生物科技、資訊以及這些科技間之整合是本世紀產業及研發之主流。金屬奈米材料從十多年前即被廣泛研究，尤以金、銀、銅等最為普遍，而其中金奈米粒子之性質與製備已研究得很完整，奈米金以其明顯的顏色特徵與生醫檢測結合，成為奈米生物科技之一環。

眾所週知，生物的遺傳及某些疾病^(39, 40)如家族性高膽固醇疾病(familiar hypercholesterolemia)、鐮刀形細胞貧血症(sickle cell disease)、囊狀纖維症(cystic fibrosis)、亨丁頓氏舞蹈症(Huntington's chorea)、癌症等之發生，皆與DNA中鹼基序列及配對有密切關係，因此配合聚合鏈反應方法³⁹(polymerase chain reaction, PCR)將DNA的量放大做檢測已成為診斷遺傳及某些疾病之根據。近十年來奈米材料科技蓬勃發展，許多奈米材料都已經開發出來，當然包括金屬奈米材料，而其中的金奈米粒子因為具有明顯的光學、化學及催化等性質，所以早就已經商業化，最常為人道的例子便是在免疫快速分析(如驗孕片)之相關產業。另外，一些以金奈米粒子為標示劑，與單股寡核酸(oligonucleotides)形成接合物conjugates當做DNA探針的研究^(40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47)，在最近幾年有相當豐碩的成果展現。其中包括許多不同探針的型式^(40, 41, 42)、利用不同粒徑的金奈米粒子同時檢測兩種DNA序列。

1-11 研究動機

由於金奈米棒具有獨特的光學、物理、化學性質，其長軸表面電漿

共振吸收波長會隨著金奈米棒的長寬比越大而紅位移。所以對於合成出的金奈米棒是否能達成控制想要的長寬比乃是合成技術上的一大挑戰與目標。我們在水溶液中，利用晶種成長法，藉由三種不同的合成方法，分別是(1)單種界面活性劑(single surfactant)(2)兩種界面活性劑(binary surfactant)、(3)連續三步(continuous three-steps)晶種成長法，成功地在水溶液中合成出不同長寬比和不同長軸表面電漿共振吸收波長的金奈米棒。

再利用 UV-visible spectrum(紫外光-可見光吸收光譜)、XRD(X-ray 繞射解析光譜儀)、TEM(穿透式電子顯微鏡)、HRTEM(高解析穿透式電子顯微鏡)、SEM(掃描式電子顯微鏡)鑑定所合成出來的金奈米棒。發現我們可以成功做出其長軸表面電漿共振吸收波長介於 672~1200 nm 的金奈米棒，以及一些其他性質會在文中討論。



第二章 金奈米材料的文獻回顧

由於金奈米材料有特別的光學、催化以及表面增強拉曼散射的性質，所以近幾年來受到廣大的研究。金奈米材料的起源，在英國中世紀時，有人拿紅色的金奈米粒子來染色。而在1857年，Farady將 HAuCl_4 水溶液以磷(phosphorus)來還原，得到紅色的金奈米粒子，此顏色與塊材金的顏色完全不同，Farady認為此應為金奈米原子聚集成奈米粒子所表現的特殊現象，而開始研究金奈米材料的製備方法及性質。在1951年，Turjevich團隊以檸檬酸鈉為還原劑兼界面活性劑，以水熱法將 HAuCl_4 從 Au^{3+} 還原成 Au ，並在不同的反應參數下合成許多不同大小的金奈米粒子，此一簡單且快速的方法建立了金奈米粒子的根基，為後人奠定許多金奈米粒子的研究和應用基礎。

2-1 金奈米粒子文獻回顧

2-1-1 檸檬酸鈉水熱法^{49、50}

在水相中以檸檬酸鈉(trisodium citrate)還原 AuCl_4^- 成金原子再互相聚集為金奈米粒子，帶負電的檸檬酸根離子扮演還原劑和capping agent的角色。粒子的大小可由金離子與檸檬酸鈉的比例與反應加熱的時間來控制。此時，金奈米粒子外圍會被吸附上帶負電荷的citrate保護並穩定保存於水溶液中。

13~15 nm金奈米粒子：先配製50 mL的4M citrate在冷凝系統中加熱至沸騰，待沸騰後隨即加入0.25 mL的0.2 M AuCl_4^- ，可以看到顏色從淡黃色變成紅葡萄酒色，反應三分鐘後，冰浴使之停止反應，即可以得13~15 nm金奈米粒子，並保存於冰箱中。

32~35 nm金奈米粒子：先配製50 mL、0.01%的 AuCl_4^- 在冷凝系

統中加熱煮沸，待沸騰後隨即加入0.5 mL、1.0% citrate，反應八分鐘後，冰浴使其停止反應，即可得32 nm金奈米粒子，並保存於冰箱中。

56 nm 金奈米粒子：先配製50 mL、0.01%的AuCl₄⁻在冷凝系統中加熱煮沸，待沸騰後隨即加入0.3 mL的1.0% citrate，反應八分鐘後冰浴停止反應，即可得56 nm金奈米粒子，並保存於冰箱中。

2-1-2 晶種成長法(金奈米粒子)⁵¹

在2001年，由美國南卡羅來納教授Murphy所提出。與短金奈米棒作法相當類似，差別在於沒有使用AgNO₃。先以trisodium citrate當晶種的capping agent，注入NaBH₄還原劑，先做出2.5 nm左右的金奈米粒子當作晶種。以CTAB當界面活性劑，控制晶種溶液和成長液的比例，分別可以做出5.5 nm、8 nm、17 nm、37 nm等大小的水相金奈米粒子，而且產率可以高達85%以上。如圖2-1⁵¹

2-1-3 油熱法⁵²

此方法由Toshiharu在2001年所提出，如下圖所示，將相轉移試劑TOAB(tetraoctylammonium bromide)溶於toluene相中，加入已溶於水的HAuCl₄反應瓶中，強力攪拌至水層變成透明無色。然後，加入改值劑1-dodecanothiol之toluene溶液。攪拌均勻之後，注入還原劑NaBH₄，反應12小時之後，收集有機層溶液，即可得到1.5 nm的金奈米粒子。

若想得到更大顆的金奈米粒子，可以將有機層溶液的toluene相抽乾，並以2°C/min的升溫速度，分別加熱到150°C、190°C、230°C，再持溫30分鐘後，即可得到3.4 nm、5.4 nm、6.8 nm左右的金奈米粒子。

2-1-4 TOP0/octadecylamine 雙相界面活性劑⁵³

此方法在1999年，由Paul O'Brien所提出。在溶劑4-tert-butylpyridine中，TOPO和octadecylamine以1：0.57的莫爾比當做界面活性劑，將溶液加熱到190°C高溫下，快速注入NaBH₄還原劑，反應12小時之後，可以得到8.6 nm左右的金奈米粒子。此方法的金奈米粒子非常均勻，形狀也相當圓。而且可以用離心方式，收集下面沉澱物，再回溶到toluene相，方便做其他應用。

2-2 金奈米棒文獻回顧

到目前為止，主要的方法有四種，分別是電化學法^(1~6)、陽極氧化鋁模板沉積法⁽⁵⁴⁾、光化學還原法⁽⁷⁾、晶種成長法^(12, 13, 14)，以下分別對這四種方法做詳細的介紹。

2-2-1 電化學法

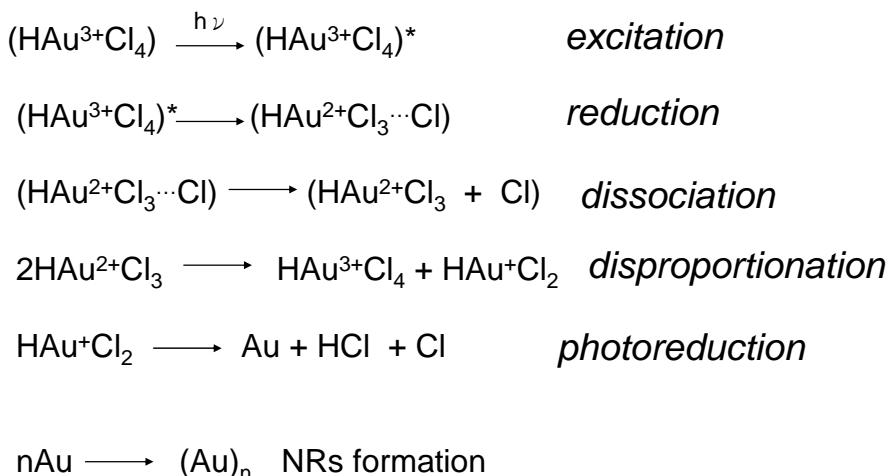
在1997年，由中正大學化學系王崇人教授所提出，利用二極電解槽來還原Au³⁺，搭配界面活性劑(surfactant)在水溶液中所形成的微胞(軟性模板)，來控制金奈米粒子的形狀和大小，形成金奈米棒。但是電解法的合成上，條件不易控制(如電流大小、電極面積大小)而且產物須要高速離心以提高尺寸、形狀大小的均勻度。

2-2-2 陽極氧化鋁模板沉積法

此法是最早合成金奈米棒的方法，1991年，由C. R. Martin所提出。利用陽極氧化鋁AAO(硬式模板)的柱形孔洞作為模板，然後電解金的電鍍液讓金沉積在模板孔洞內形成金奈米棒。但是此方法，在應用前須先將模版溶解，由於圓柱形金奈米棒沒有保護基所以容易造成聚集，在應用上就有困難。

2-2-3 光化學還原法

此法最早是由Peidong Yang在2003年所提出，其成長機制與電解法相當接近，唯一的差別在於此方法是以紫外線來取代電化學的還原過程。其反應機制如下：



控制界面活性劑和催化劑硝酸銀的比例達成不同尺寸和大小的金奈米棒。但是因為不是每間實驗室都有雷射光裝置，所以此方法並不普及。

2-2-4 晶種成長法(金奈米棒)

此法是在2001年由Murphy所提出，其同樣是利用界面活性劑做為模板，但是其先以強還原劑讓 Au^{3+} 還原成小顆的金奈米粒子當晶種。以其為晶種並配合弱還原劑來做二次成長，可以成功合成出不同長寬比的圓柱形金奈米棒，但是產率不盡理想。

在2003年，El-Sayed提出改良方法，在金棒的成長過程中，更換還原力更弱的還原劑，在過程中控制銷酸銀的莫耳數，成功合成出不同長

寬比且尺寸均勻的金奈米棒。此法是目前最簡單且均勻度高的金奈米棒。

2-2-5 尾對尾(end-to-end)連接金奈米棒

對於個別單根的金奈米棒，可以利用 cysteine 當作橋基(bridge)，將金奈米棒尾對尾(end-to-end)連接起來。如圖 2-5，當這些金奈米棒連結形成長串的時候，則單根金奈米棒與其他單根金奈米棒有很強的長軸表面電將共振耦合效應(electromagnetic coupling in the LSPR)，會導致長軸吸收波長有紅位移的現象，未來可以應用在奈米電子元件中。

2-2-6 表面修飾

在製備好金奈米棒後，如果改變周圍環境(例如：pH值、溶劑、溫度等)，是否會造成界面活性劑失去功能，而使得金奈米棒發生聚集(aggregation)現象。所以修飾金奈米棒表面穩定劑是十分重要的，而其中一方法可以直接在金奈米棒外圍做Sol-Gel 的方式包埋，以達到不但保護原本金奈米棒，更加可以應用在其他多方面功能的目的。1995 年 M. Natan 利用MPTMS 將金奈米粒子以自組裝薄膜方式固定在玻璃基板表面，應用在SERS的研究上而有不錯的成果。1996 年及1998 年，P.Mulvaney 利用MPTMS 當作轉接層，分別對金及銀奈米粒子的表面，修飾均勻厚度的二氧化矽(SiO_2)。這也提供了後人對金奈米棒作表面修飾 SiO_2 的方式。當金奈米棒的環境不同時，其光學現象上會有所變化。如果金奈米棒處在真空中、水中及二氧化矽(SiO_2)中所呈現的吸收光譜變化作一比較。根據1-9 節，金奈米棒的理論計算公式 ϵ_m 代表金奈米棒所處的介質環境的介電常數，真空的介電常數為1，水的介電常數為1.77， SiO_2 的介電常數為2.46，所以可以發現金奈米棒的長軸表面

電將共振吸收波長隨著環境介電常數的加，有紅位移現象，而且吸收度下降。如圖2-6

在表面修飾其它物質的橢圓球理論預測部分⁴¹：

r ：鍍層物質之厚度

d ：橢圓球部分的短軸長度

l ：橢圓球部分的長軸長度

ε_s ：鍍層物質的介電常數

ε_m ：粒子所在環境的介電常數

volume fraction of the metal core

$$f = r^3 / d^3$$

橢圓球奈米粒子的有效的平均自由半徑公式等於下式

$$1/l_{\text{eff}} = 1/r + 1/l_{\text{bulk}}$$

damping frequency 又等於下式

$$\omega_d = S(v_F / l_{\text{eff}})$$

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon^\infty - [\omega_p^2 / (\omega^2 + \omega_d^2)] + B_1(\omega) = \varepsilon_{1f}(\omega) + \varepsilon_{1b}(\omega)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon^\infty - [\omega_p^2 \omega_d / \omega(\omega^2 + \omega_d^2)] + B_2(\omega) = \varepsilon_{2f}(\omega) + \varepsilon_{2b}(\omega)$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

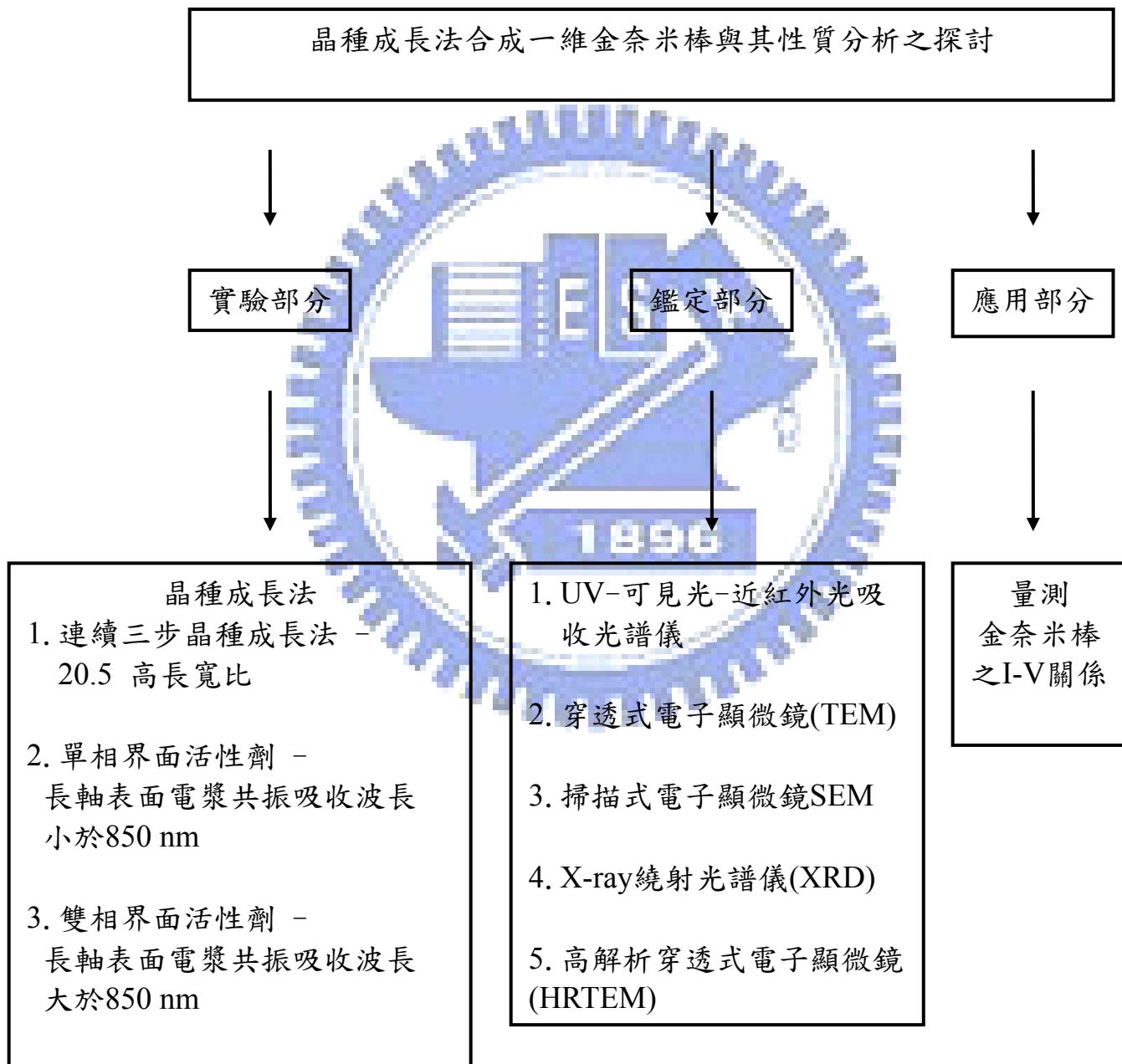
$$\alpha = 4\pi\varepsilon_s^3 [(\varepsilon_s - \varepsilon_m)(\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_s) + f(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_s)(\varepsilon_m + 2\varepsilon_s)] / [(\varepsilon_s + 2\varepsilon_m)(\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_s) + f(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_s)(2\varepsilon_s - 2\varepsilon_m)]$$

$$\sigma(\omega) = -(8\pi^2/3\lambda)\text{Im}(\alpha_l + 2\alpha_t)$$

根據計算結果可以得到如圖2-6，隨著鍍層厚度增加其特性吸收帶有紅位移的趨勢。

第三章 實驗部分

3-1 實驗架構



3-2 實驗藥品與設備

3-2-1 藥品

1. Hydrogen tetrachloroaurate(III)

分子式： $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分子量：393.83

純度：49.0% as Au 製造商：Sigma-Aldrich

2. Hexadecyltrimethylammonium bromide(CTAB)

分子式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ 分子量：364.45

純度：96% 製造商：Fluka

結構式：



3. Sodium borohydride

分子式： NaBH_4 分子量：37.83

純度：98% 製造商：Lancaster

4. Silver nitrate

分子式： AgNO_3 分子量：169.87

純度：99% 製造商：Sigma-Aldrich

5. L-ascorbic acid

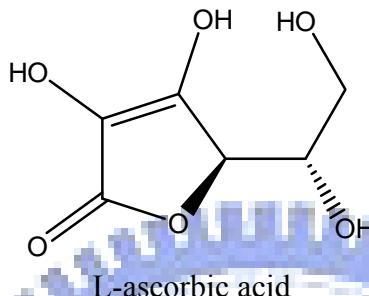
分子式: C₆H₈O₆

分子量: 176.12

純度: 99%

製造商: Sigma-Aldrich

結構式:



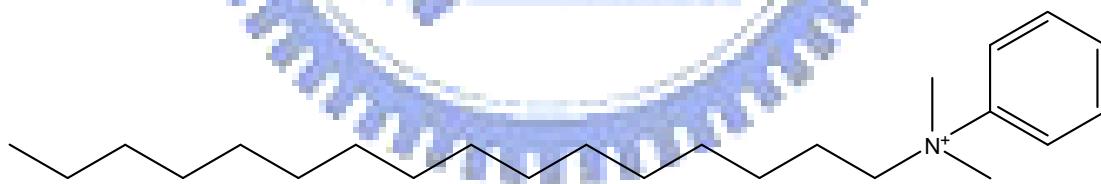
6. Benzylidimethylhexadecylammonium chloride(BDAC)

分子式: CH₃(CH₂)₁₅N(Cl)(CH₃)₂CH₂C₆H₅ 分子量: 396.09

純度: 99%

製造商: Sigma-Aldrich

結構式:



7. DI water

純度: 18 MΩ

製造商: Millipore

8. 3-Mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS)

分子式: HS(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ 分子量: 196.34

純度：97%

製造商：Fluka

9. 1,6-hexanedithiol

分子式： $\text{HS}(\text{CH}_2)_6\text{SH}$

分子量：150.31

純度：97%

製造商：Fluka



3-3 分析儀器

3-3-1 紫外光-可見光分光光譜儀 (UV-Visible Spectroscope)

廠牌：HP 型號：Agilent-8453

用途：

量測樣品對紫外光及可見光的穿透及吸收，用以測量樣品在200 nm至800 nm之間的光吸收圖譜；而本研究利用紫外光-可見光分光譜儀，量測金奈米棒的短軸和長軸表面電漿共振吸收。

儀器原理：

紫外光~可見光吸光度測定法是測定物質對特定波長光之吸收程度。應用於本實驗測定之電磁波長範圍包括有：紫外光(200~400 nm)、可見光(400~800 nm)、近紅外光(800~3000 nm)等波段。

當光通過樣品時(本實驗為金奈米棒溶液)，其透射光之強度，依入射光之強度、波長、樣品中吸光物質之吸光性質與濃度，以及光徑(光線在樣品中之行徑距離)而定。透射光強度(I : intensity)與入射光強度(I_0)之比值稱為穿透率(T : transmission)。透射率倒數之常用對數則稱為吸收度(A : absorbance)。

$$T = I / I_0$$

$$A = -\log T$$

根據藍伯比爾定律(Lamber Beer's Law)，被測物質溶液在一定濃度範圍(10^{-4} ~ $10^{-5} M$)內對於一定波長的單色光的吸收度與溶液中被測物質的濃度和溶液層厚度的乘積成正比。

$$A = \epsilon lc$$

A : 吸收度(absorbance)

l : 光線在樣品中之行徑距離(cm)

c : 樣品之莫爾濃度(molar concentration)

ϵ : 樣品之莫爾吸收係數(molar absorbability)

應用：

(1)定性分析：因莫爾吸收係數與樣品性質及波長有關，故利用藍伯比爾定律(Lamber Beer's Law)，在一定光徑長度及溶液濃度下，用多種波長不同之光線，測定某一樣品溶液之吸收度，繪成吸收光譜，即吸收度—波長關係曲線，或穿透率—波長關係曲線；或計算出某二波長處吸光度之比；或計算某波長處之吸光率；然後與對照標準品所得者比較，即可應用於樣品之鑑別及雜質檢查。

(2)定量分析：因在一定溶質、溶劑及波長下，莫爾吸收係數為常數，故利用藍伯比爾定律(Lamber Beer's Law)，可使用一定光徑之石英槽，及某固定波長之光線測定溶液之吸收度，以推算溶液中溶質之濃度，此法應用於定量測定。

(3)若檢液不遵藍伯比爾定律(Lamber Beer's Law)，則須取多種不同濃度之標準品溶液，以固定之波長測定其吸光度，繪成標準曲線。再將檢品溶液同樣測定其吸收度，從標準曲線上確定檢品溶液之濃度。此法亦應用於定量測定。

3-3-2 近紅外光~紅外光吸收光譜儀(Near IR~IR Spectroscope)

廠牌：JASCO

型號：V570

用途：

量測樣品對近紅外光~紅外光的穿透及吸收，用以測量樣品在1300 nm至2500 nm之間的光穿透圖譜；而本研究利用近紅外光光-紅外光分光光譜儀，量測超高長寬比金奈米棒的長軸表面電漿共振吸收。

儀器原理：與紫外光-可見光分光光譜儀相同

3-3-3 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy)

廠牌：Hitach

型號：H-600

加速電壓：75 kV

工作電流：25~35 μA

3-3-4 掃瞄式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy)

廠牌：JOEL

型號：JSM-6500F

工作距離：10 mm

加速電壓：15 kV

電子束電流：86 μA

3-3-5 高解析度 X 光繞射儀(High Resolution X-ray

Diffractometer)

廠牌：BEDE

型號：D1

工作電壓：40 kv

電流：2 mA

繞射角度：25~80度 掃瞄速率：4 度/min

靶材：銅靶 ($\text{Cu}-\text{K}\alpha, \lambda=1.54056\text{\AA}$)

用途：藉低掠角X光繞射(Grazing incident X-ray diffraction, GIXRD)的方式，觀察材料之結晶結構，利用低掠角X光入射的方式可明顯的增強薄膜材料之繞射訊號，因此被廣泛用於薄膜分析。圖3-1為低掠角X光繞射法的幾何關係示意圖，由於入射光束與試片表面的夾角很小，所以X光進入試

片後主要行進路線在薄膜內，量測時可得到較明顯的薄膜繞射訊號。而本實驗主要是要選用全功率80 W 機台之Microsource Tube入射源，作為X光分析之入射源。

3-4 實驗方法

3-4-1 晶種溶液製備

- a. 取界面活性劑 CTAB(5 mL,0.2M)和 HAuCl₄(5 mL,5x10⁻⁴ M) ，劇烈攪拌至 CTAB 完全溶解於 DI 水中，混合液呈金黃色。
- b. 在上述溶液中，注入(step by step)冰浴的 NaBH₄(0.6 mL,0.01M)，溶液顏色由金黃色慢慢變成黃褐色，表示形成小於 2.5 nm 左右的金奈米粒子。
- c. 保持攪拌 2 小時，待 NaBH₄ 完全分解之後(氣泡完全消失)，反應即告完成。
- d. 由於晶種小於 2.5 nm，所以沒有表面電漿共振吸收光譜。如圖 3-2。

1 B96

3-4-2 連續三步晶種成長法(合成高長寬比的金奈米棒)

- a. 首先，準備好 2 個 20 mL 和 1 個 100 mL 的反應瓶，分別標示 1 號、2 號、3 號反應瓶。
- b. 在 1 號、2 號反應瓶中，分別加入 0.1M CTAB 和 2.5x10⁻⁴ M HAuCl₄ 於 9 mL 的 DI 水中，劇烈攪拌至 CTAB 完全溶解，此時溶液成黃色。
- c. 在 3 號反應瓶中，分別加入 0.1M CTAB 和 2.5x10⁻⁴ M HAuCl₄ 於 90 mL 的 DI 水中，劇烈攪拌至 CTAB 完全溶解，此時溶液成黃色。
- d. 分別取 50 μL、50 μL、250 μL 的弱還原劑 L-ascorbic acid(0.1M) ，加入 1 號、2 號、3 號反應瓶中，溶液從黃色瞬間變成透明無色。
- e. 1 號反應瓶攪拌 3 秒後，加入步驟 I 所製備的晶種溶液 1 mL，溶液顏

色馬上變成紫色。

- f. 完成步驟 e 後攪拌 3 秒，取 1 號反應瓶的溶液 1 mL 加入 2 號反應瓶，溶液顏色慢慢變成桃紅色。
- g. 完成步驟 f 後攪拌 15 秒，取 2 號反應瓶的溶液 5 mL 加入 3 號反應瓶，持續攪拌 30 秒，靜置 24 hr。讓高長寬比的圓柱形金奈米棒慢慢成長。溶液顏色呈紫紅色。
- h. 將樣品溶液高速離心(2000 rpm, 20 minutes)，離心完後將無色透明上層清液去除，並用 DI 水($18 \text{ M}\Omega$)等量回溶，在恆溫槽 25°C 下可以保存 1 個月。
- i. 然後將樣品滴到鍍碳銅網上，做 TEM 鑑定。觀察圓柱形金奈米棒的長寬比。
- j. 連續三步晶種成長法之流程圖 3-3。

3-4-3 單相界面活性劑合成長軸表面電漿共振吸收波長小於 850 nm 的金奈米棒

- a. 在恆溫槽 25°C 下，取界面活性劑 CTAB (9.5mL, 0.1M) 分別置於 7 個反應瓶 A、B、C、D、E、F、G 中，劇烈攪拌至 CTAB 完全溶解於 DI 水中，顏色由乳白色變成透明無色。
- b. 對應於不同的 7 個反應瓶 A、B、C、D、E、F、G，分別加入 0.01M AgNO_3 (20、32、44、56、68、80、92 μL)。
- c. 然後在 7 個反應瓶 A、B、C、D、E、F、G，加入等量的金離子 HAuCl_4 (0.5mL, 0.01M)，此時混合液呈黃色。
- d. 在 7 個反應瓶 A、B、C、D、E、F、G，加入等量的弱還原劑 L-ascorbic acid (55 μL , 0.1M)，溶液從黃色瞬間變成透明無色。
- e. 隨後在透明無色的 7 個反應瓶 A、B、C、D、E、F、G，加入步驟 I

所製備的晶種溶液 $12 \mu\text{L}$ ，靜靜放置 24 hr 後(在恆溫槽 25°C 下)，溶液由透明無色分別變成紫色、紫藍色、藍色、桃紅色。

- f. 如此金奈米棒成長即完成，將樣品溶液高速離心 ($12000 \text{ rpm}, 20 \text{ minutes}$)，離心完後將無色透明上層清液去除，並用 DI 水($18 \text{ M}\Omega$)等量回溶，在恆溫槽 25°C 下可以保存 1 個月。
- g. 然後將樣品滴到鍍碳銅網上，做 TEM 鑑定。觀察金奈米棒的長寬比。
- h. 單相界面活性劑實驗流程圖 3-4。

3-4-4 雙相界面活性劑合成長軸表面電漿共振吸收波長大於 850 nm 的金奈米棒

- a. 取界面活性劑 BDAC($5\text{mL}, 0.15\text{M}$)分別置於 5 個反應瓶 H、I、J、K、L、M 中。溫度 40°C 下，劇烈攪拌至 BDAC 完全溶解於 DI 水中，再將溫度降至 25°C ，顏色由乳白色變成透明無色。
- b. 對應於不同的 5 個反應瓶 H、I、J、K、L、M，分別加入 CTAB($10, 30, 50, 80, 100, 120 \text{ mg}$)，劇烈攪拌至 CTAB 完全溶解於 DI 水中。
- c. 然後在 5 個反應瓶 H、I、J、K、L、M，加入等量的 $\text{AgNO}_3(200 \mu\text{L}, 0.04\text{M})$ 。
- d. 隨後在 5 個反應瓶 H、I、J、K、L、M，加入等量的金離 $\text{HAuCl}_4(0.5\text{mL}, 0.001\text{M})$ ，此時混合液呈黃色
- e. 在 5 個反應瓶 H、I、J、K、L、M，加入等量的弱還原劑 L-ascorbic acid($70\mu\text{L}, 0.0778\text{M}$)，溶液從黃色瞬間變成透明無色。
- f. 隨後在透明無色的在 5 個反應瓶 H、I、J、K、L、M，加入步驟 I

所製備的晶種溶液 $12 \mu\text{L}$ ，靜靜放置 24 hr 後(在恆溫槽 25°C 下)，

溶液由透明無色變成桃紅色。

- g. 如此金奈米棒成長即完成，將樣品溶液高速離心 (12000 rpm, 20 minutes)，離心完後將無色透明上層清液去除，並用 DI 水($18 \text{ M}\Omega$)等量回溶，在恆溫槽 25°C 下可以保存 1 個月。
- h. 然後將樣品滴到鍍碳銅網上，做 TEM 鑑定。觀察金奈米棒的長寬比。
- i. 雙相界面活性劑流程圖 3-5。

3-4-5 製作量測金奈米棒電性(I-V curve)樣品

- a. 先將間距 100 nm 的金電極泡在 $1,6\text{-dithiol}$ 之乙醇溶液中(濃度 10^{-3}M)，泡 24 hr 後，用 DI 水洗掉多餘的 $1,6\text{-dithiol}$ 。
- b. 將金電極泡在實驗 3-4-2 的金奈米棒溶液 24 hr，利用 thiol 與金的鍵結力，將金奈米棒放置到金電極中間。
- c. 最後，用 DI 水洗掉多餘金奈米棒，量 I-V curve.

3-4-6 製作 XRD 樣品

- a. 首先，將 Si/SiO_x 晶片泡在溶液中(體積比 $\text{H}_2\text{SO}_4 : 30\%\text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$)15 分鐘，用 DI 水將晶片清洗乾淨，並用氮氣吹乾。
- b. 將晶片泡在 $5 \times 10^{-3}\text{M}$ 的 3-MPTMS 於乙醇中，泡 24 小時，將晶片改質成 S-H 官能基。
- c. 隨後，用乙醇清洗晶片，並用氮氣吹乾，並在 80°C 下烘乾 30 分鐘。
- d. 最後將晶片泡在離心後的金奈米棒溶液，泡 24 hr。
- e. 此時，晶片上的 S-H 官能基與金奈米棒有鍵結，形成薄膜。以 DI 水清

洗晶片，並用氮氣吹乾，在 80 °C 下烘乾，等待測 SEM。

f. 製作 XRD 樣品之流程圖 3-6。

第四章 結果與討論

本單元將分成以下三個部份探討一維金奈米棒之結構與特性分析。在第一部份中，利用連續三步晶種成長法合成超高長寬比的金奈米棒，藉由穿透式電子顯微鏡觀察結果，長度約 350 nm 左右，而且產物比率很高，長軸表面電漿共振吸收位置約在 2400~2500 nm。並且再研究金奈米棒的 I-V 關係。在第二部份中，利用單相界面活性劑法合成長軸表面電漿共振吸收波長(LSPR)小於 850 nm 的金奈米棒，將藉由 UV-Visible-Near IR 吸收光譜儀/穿透式電子顯微鏡(TEM)探討此金奈米棒的長寬比和長軸表面電漿共振吸收波長(LSPR)，並探討硝酸銀對於合成金奈米棒的影響。在第三部份中，利用雙相界面活性劑法去合成長軸表面電漿共振吸收波長(LSPR)大於 850 nm 的金奈米棒，也是藉由 UV-Visible-Near IR 吸收光譜儀/穿透式電子顯微鏡(TEM)探討此金奈米棒的長寬比和長軸表面電漿共振吸收波長(LSPR)，並探討 CTAB 對於合成金奈米棒的影響。

在第四部份中，利用 XRD 來分析比較塊材金、金奈米粒子、金奈米棒的結晶分析。發現這三種材料都是 FCC 結構，但是主要結晶面(primary crystallization facets)卻有大大的不同，詳細細節在後面文中討論。再搭配 HRTEM 觀察金奈米棒的細微結構。

4-0-1 金奈米棒的吸收光譜檢測

我們利用 HP Agilent-8453吸收光譜儀(偵測的波長範圍：200 nm~1100

nm)來偵測所合成出在水溶液中的金奈米棒，藉由UV-Visible–Near IR 吸收光譜的結果來判斷合成出的金奈米棒的長短軸比例(aspect ratio)，並輔以 Hitach H-600 穿透式電子顯微鏡(TEM)對照判斷。根據M. P. Pileni⁵⁵在2005年所提出的模擬理論，當長寬比越大的金奈米棒，其LSPR有紅位移的現象。如圖4-1所示。

4-0-2 穿透式電子顯微鏡(TEM)和銅網製備

合成出的金奈米棒的長度以及圓柱形產率的鑑定，是以TEM測量為主。我們是使用Hitach H-600 TEM儀器位於交通大學材料系。因為過去的經驗，TEM 照片的對比（也就是金奈米粒子的清晰度）會受多餘的界面活性劑影響甚鉅，所以我們對於TEM 樣品的製備是採取以下的方式：

TEM樣品處理步驟：

將前面所述離心後的上層圓形金奈米粒子的懸浮溶液（與下層分離），再進行高轉速離心(12000 rpm, 20 min)，將金奈米棒聚集「濃縮」於離心瓶的底部（顏色非常深，紫紅色），此時大多的界面活性劑仍存在於上層的溶液之中（顏色透明無色）。將濃縮之外的溶液全部取出丟棄，然後加入D.I.純水；水加入之後，可以明顯觀察到濃縮的金奈米棒又重新再分散於水中，呈現有色澄清的溶液，將此溶液繼續稀釋到吸收度於0.5之間。以我們的經驗如此的粒子濃度會給我們最好的TEM 影像：粒子密集、單層、背景佳。最後取這個溶液一滴，滴在鍍碳銅網上，而銅網則放在藥品盒之中。將樣品覆蓋好蓋子，減低空氣中灰塵與污染物的干擾，置於真空烘箱中，讓水滴乾燥，需時數小時到一天的時間。然後再將樣品放置於除濕箱內，等待測TEM

4-1-1 硝酸對於合成高長寬比金奈米棒的影響

到目前為止，有許多不同的方法可以成長金奈米棒，例如電化學法、陽極氧化鋁模板沉積法、光化學法、晶種成長法，但是這些方法所合成出來的金奈米棒的長寬比都侷限在 1.5~10.0 之間，產物比率很高。雖然可以用晶種成長法合成出超高長寬比(15~25)的金奈米棒，但是產物比例相當低，而且有許多其他結構的副產物，如球狀的金奈米粒子(spherical nanoparticles)、三角形(triangular)、斜截狀三角形的奈米圓盤(truncated triangular nanoplates)和一些短金奈米棒。為了要得到純度更高的金奈米棒，一連串的離心純化方式⁵⁶已被報導，然而這些純化方式非常耗時，而且最後得到的產物比率相當低。我們參考了 Michael H.Huang⁽⁵⁹⁾在 2007 年發表的做法，在連續三步晶種成長法實驗中，加入了少許的硝酸(HNO_3)，來幫助金奈米棒更容易往(100)方向成長，得到長度更長以及產物比率更高的金奈米棒。

如圖4-2所示，我們可以看到有非常多超高長寬比的金奈米棒，幾乎沒有球狀的金奈米粒子(spherical nanoparticles)、三角形(triangular)、斜截狀三角形的奈米圓盤(truncated triangular nanoplates)的副產物，而且這些金奈米棒自我組裝(self-assembly)，邊對邊(side-by-side)排列得非常整齊，排列成高規則性、高密度的超晶格結構(superlattice)。表示我們所做的金奈米棒純度非常高，在TEM觀察之下，我們估計產物比率可以很高，而且這些金奈米棒非常直，長寬也非常平均(長度約350~355 nm、寬度約17.5~18、長寬比約19.4~20.2)。如圖4-3，這些金奈米棒的長度統計數據，顯示出這些金奈米棒的長度分佈非常集中。這些金奈米棒的UV-Vis-Near

IR的吸收光譜圖如圖4-4、圖4-5所示，圖4-4顯示有一吸收峰在497 nm附近，此吸收峰表示超高長寬比金奈米棒的短軸表面電漿共振吸收。如圖4-5，其長軸表面電漿共振吸收位置約在2400~2500 nm，與理論預測值相當接近⁵⁵(LSPR=96AR+418)，預測值約2280~2357 nm左右，相當接近。

此外，圖4-4還顯示出另外兩個吸收峰位置，830~835 nm和1030~1050 nm，分別表示三角形(triangular)、斜截狀三角形的奈米圓盤(truncated triangular nanoplates)的吸收峰。請注意圖4-4和圖4-5的相對吸收值有大的不同，圖4-4的吸收值在0~0.6之間，而圖4-5的吸收值再0.24~0.34之間，為何吸收值有如此大的差異，原因如下：

當我們想測吸收光譜範圍在 Near IR 範圍之後的時候，由於水分子的振動吸收干擾非常嚴重，所以我們必須將樣品滴在石英玻璃基板上，等溶劑水蒸發之後，再測 UV-Visible-Near IR 吸收光譜。由於是薄膜樣品，所以吸收度相對上會較低。但是，我們發現如圖 4-5 所示，還是有非常多的背景訊號(background)存在，表示在空氣中水氣的干擾還是非常嚴重，很難完整得去除。

4-1-2 金奈米棒電性分析

到目前為止，對於金奈米棒的電性量測，很少有文獻提出。只有文獻是有關於金奈米粒子的電性研究。我們是利用 thiol 與金的鍵結，將金奈米棒放在金電極中間，再以 probe station 儀器量測 I-V curve.

如圖 4-6，這是兩邊導通的金電極，導電性非常好，其 I-V curve 是線性的，符合 Ohmic Rule，電阻值約 9.3 歐姆。

如圖 4-7，大約有 5~6 根的金奈米棒並排在兩金電極中間，當電子要從電極一端穿隧到另一端的時候，路徑必須經過這些並排的金奈米棒。但

是，金奈米棒外圍被 CTAB 所包覆，因為 CTAB 是不良的導體，所以會阻礙電子在相鄰金奈米棒之間的傳導，所以兩極電壓須達到正負 0.3 伏特左右，電子才能順利穿隧對面的金電極，所以曲線是非線性的。

如圖 4-8，金奈米棒橫跨在兩金電極中間，而且金是非常好的導體，所以 I-V curve 呈線性，但是金奈米棒外圍被 CTAB 所包圍，所以與塊材金比較的話，其電流值會偏低，在 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ order, 電阻值約 10^5 歐姆。

如圖 4-9，這是金奈米棒放置兩金電極中間，兩端沒有和金電極接觸，由 I-V curve 可以發現，雖然是線性的，但電流值很低，只有 10^{-12} order, 電阻值約 10^{12} 歐姆。原因如下：因為金奈米棒沒有和金電極接觸，所以電子需用穿隧的方式到達金奈米棒，而且金奈米棒外圍又有非導體 CTAB 的阻隔，所以電流值才偏低。



4-2-1 硝酸銀(AgNO_3)對於合成金奈米棒的影響

對於單相界面活性劑合成長軸表面電漿共振吸收波長小於850 nm的金奈米棒當中，實驗的過程當中主要是控制硝酸銀(AgNO_3)的添加量，來提高金奈米棒的長寬比。

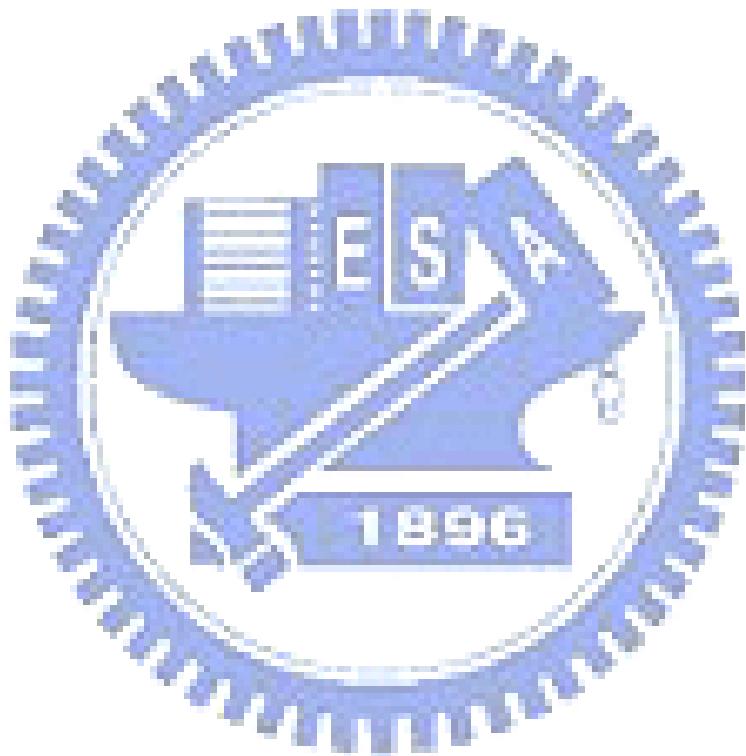
鑑定上將所合成的金奈米棒分別以 HP Agilent-8453(交大材料系)吸收光譜儀檢測，以 LSPR 的吸收波長位置可以大概推測其長寬比的變化。

如圖 4-10 所示，由左而右分別是添加 AgNO_3 (20、32、44、56、68、80、92 μL)的樣品，其表現出的 LSPR 吸收波長呈現紅位移的現象(分別是 672、700、721、750、777、805、841 nm)，由先前的理論我們知道：長寬比越大的金奈米棒，其 LSPR 吸收波長紅位移的現象會越明顯，所以添加的 AgNO_3 量越高則金奈米棒越長。圖 4-11 表示對應的金奈米棒的 TEM 圖，圖 A、圖 B、圖 C、圖 D、圖 E、圖 F、圖 G 分別是長寬比為 2.7、3.1、3.4、3.5、4.4、4.8、5.2 的金奈米棒。

因為在水溶液中銀離子有助於軟性模板(soft template)CTAB 往長軸拉長，如此金奈米棒在軟性模板(soft template)往長軸發展的空間就可拉長，形成長寬比更高的金奈米棒，所以所添加的銀離子更多其金奈米棒越長。根據 El-Sayed 的研究，若缺乏銀離子存在則匯合成出金奈米粒子，且銀離子只有在一定 $\text{pH}=2.860$ 下才能被弱還原劑 L-ascorbic acid 所還原。所以在反應中銀離子與 CTAB 的溴離子應該是以 AgBr 形式吸附在金奈米棒側邊，限制金奈米棒往(100)方向成長並穩定其結構。由於銀離子在實驗中不會還原，所以不會造成金奈米棒純度的問題，不會影響到金奈米棒本身的特性。

4-2-2 弱還原劑 L-ascorbic acid 的影響

弱還原劑 L-ascorbic acid 所添加的量，主要在影響金離子從三價還原到一價的速度，當其過量時會使得還原反應過快，使大量金奈米粒子產生聚集，使得金奈米棒的長寬比變小。



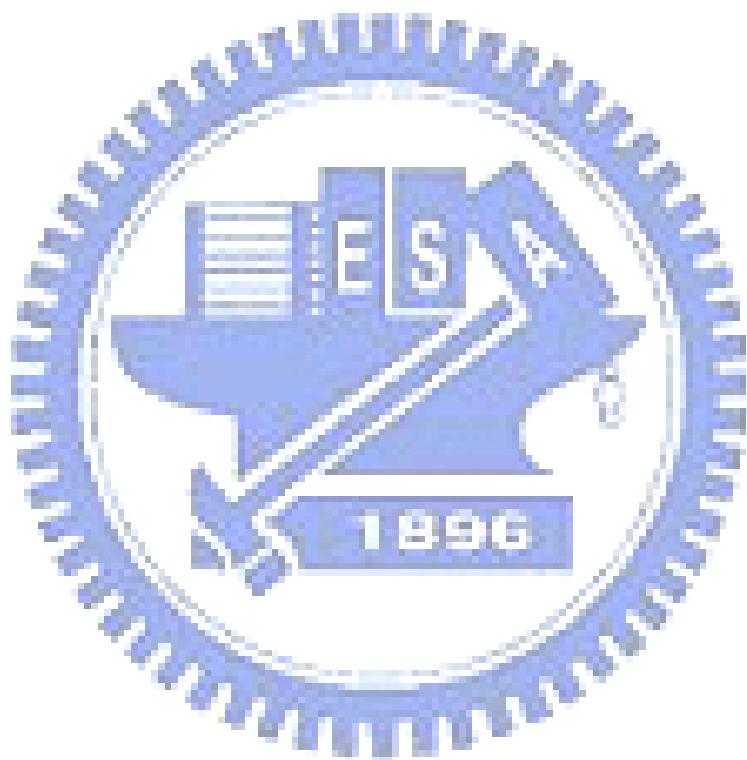
4-3 雙相界面活性劑對於合成金奈米棒的影響

對於雙相界面活性劑合成長軸表面電漿共振吸收波長大於850 nm的金奈米棒，實驗的過程當中我們是以固定BDAC的量，調控CTAB的添加量，來提高金奈米棒的長寬比。鑑定上我們除了以HP Agilent-8453(交大材料系)來檢測LSPR小於1100 nm的金奈米棒，還用JASCO-V570(清大化學系，黃喧益教授)來檢測LSPR小於1300 nm的金奈米棒。如圖4-13-1和圖4-13-2所示，由左而右分別是固定BDAC莫耳數(750×10^{-6} mole)，添加CTAB(27.4、82.2、137、219.2、274、 328.8×10^{-6} mole)的UV-visible-Near IR的吸收光譜圖。其表現出的LSPR吸收波長呈現紅位移的現象(分別是867、953、1009、1040、1073、1200 nm)，由先前的理論我們知道：長寬比越大的金奈米棒，其LSPR吸收波長紅位移的現象會越明顯。所以添加的CTAB量越高則金奈米棒越長。圖4-14表示對應的金奈米棒的TEM圖，圖H、圖I、圖J、圖K、圖L、圖M分別是長寬比為5.6、6.75、7.51、8.1、8.7、10.0的金奈米棒。

由於 BDAC 與 CTAB 的化學結構都是四級銨鹽，如圖 4-16 所示，都是一個 16 長碳鏈取代基(-C₁₆H₃₃)和二個甲基(-CH₃)，唯一的差別在於 BDAC 的一取代基是苯基(-C₆H₅)，而 CTAB 的一取代基是甲基(-CH₃)。所以在空間結構上，BDAC 比 CTAB 具有比較多的立體空間障礙(steric hindrance)。

所以，當我們選用 BDAC 當主要成分(major component)，CTAB 當次要成份(minor component)去合成金奈米棒的時候，由於 BDAC 有較大的立體空間障礙，所以在金奈米棒外圍排列時，會有一些空孔結構。而這些空孔位置會被立體空間障礙較小的 CTAB 會去彌補，如果 CTAB 量越多時，

則填缺更完善，外圍界面活性劑排列得越緊密。所以金奈米棒在成長的過程之中，更容易往(100)方向拉長，形成長寬比更高的金奈米棒。總之，添加的 CTAB 量越多，其金奈米棒越長。



4-4 塊材金、金奈米粒子、金奈米棒的結晶分析^{15、16、17}

對於薄膜金(thin film gold)、金奈米粒子(gold NPs)、金奈米棒(gold NRs)的結晶鑑定，我們是用(交大奈米科技中心)做 XRD 分析。實驗結果發現，這三種不同材料的金主要都有四個波峰，分別是 33.93° 、 44.13° 、 64.45° 、 77.44° ，如圖 4-17、圖 4-18、圖 4-19-1、圖 4-19-2，經過布拉格定律換算結果，其四個波峰所對應的結晶面(crystallization facets)分別是(111)、(200)、(220)、(311)。而且對應 XRD 表格，表 4-3，我們發現這三種不同材料的金都是 FCC(face centered cubic)結構。

但是，金奈米棒與其他兩種材料的金(薄膜金、金奈米粒子)，主要結晶面(primary crystallization facet)卻不相同，金奈米棒的主要結晶面是以(200)，也就是(100)為主；而塊材金和金奈米粒子卻是以(111)面族為主。。

第五章 結論

藉由晶種成長法可以成功地做出不同長寬比和長軸表面電漿共振吸收波長的金奈米棒，並利用穿透式電子顯微鏡(TEM)、UV-Near IR 吸收光譜、X-ray 繞射光譜儀(XRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、高解析穿透式電子顯微鏡(HRTEM)、確認其金奈米棒長寬比和吸收波長得到以下結論。

連續三步晶種成長法部分：在金奈米棒成長過程之中經由添加微量硝酸，可以做出產物比率很高、長寬比 20.5 左右的金奈米棒。

量測金奈米棒 I-V curve 部分：目前發現並排和橫排方向的性質不一樣，未來可能可以應用在紅外光感測器中。

單相界面活性劑部分：可以經由控制添加硝酸銀的量，做出長寬比 2.7~5.5 的金奈米棒。

雙相界面活性劑部分：可以經由控制雙相界面活性劑的莫耳比例，做出長度更長的金奈米棒，長寬比在 5.6~10。

XRD 部分：發現三種不同材料的金(塊材金金奈米粒子金奈米棒)都是 FCC 結構，但是主要結晶面卻有些不同。

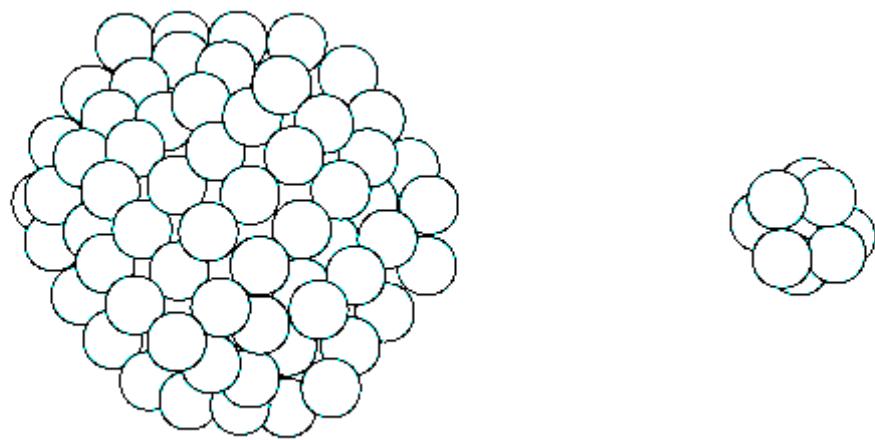
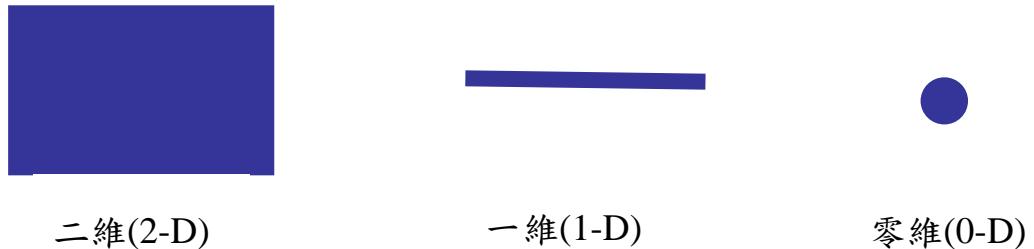


圖 1-2 粒子粒徑越小，表面的原子數比例越高

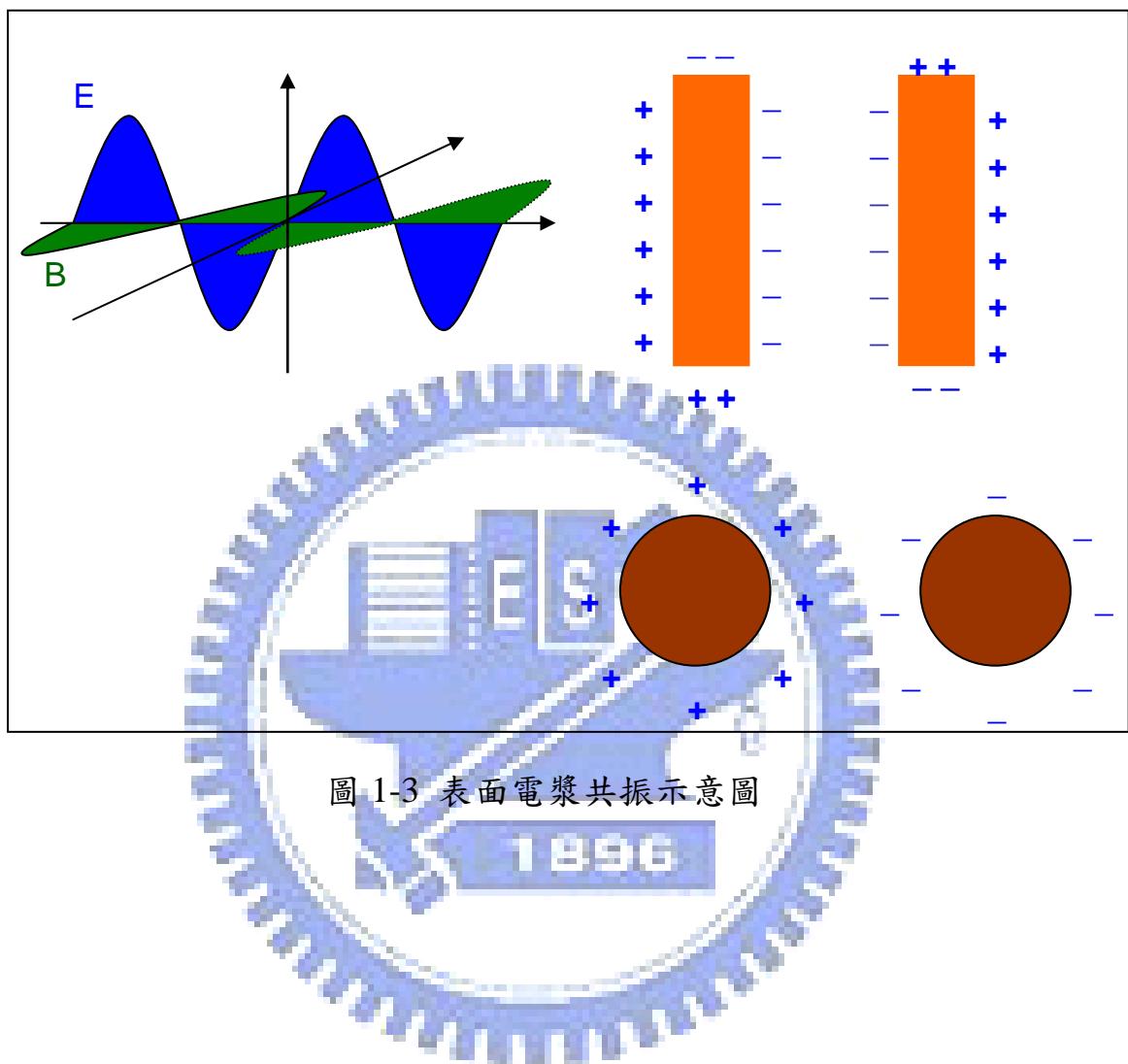


圖 1-3 表面電漿共振示意圖

1996

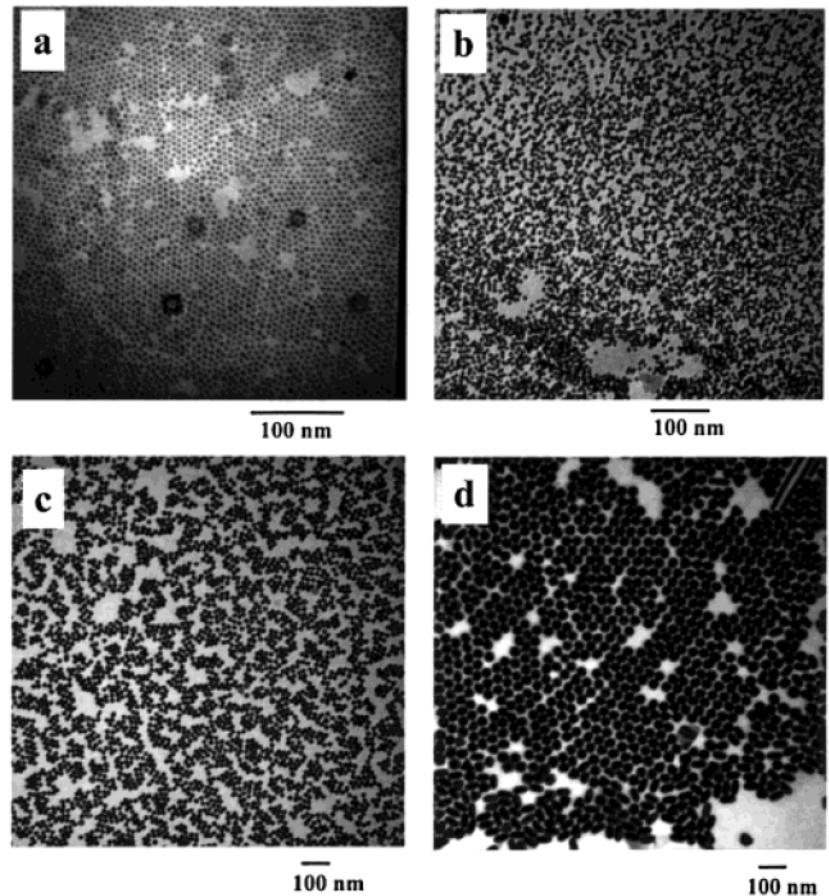


圖2-1 金奈米粒子之TEM
尺寸大小(a)5.5 nm (b)8.0 nm (c)17 nm (d)37 nm

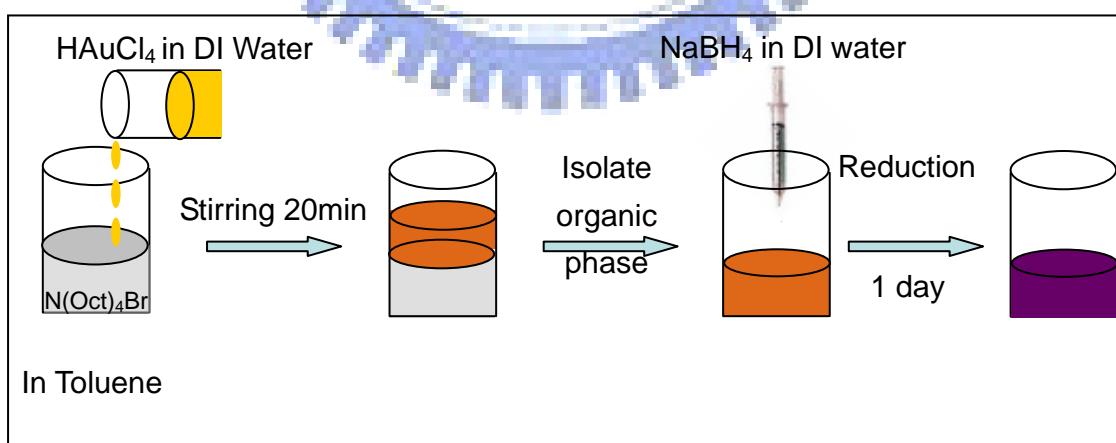


圖2-2 油熱法流程圖

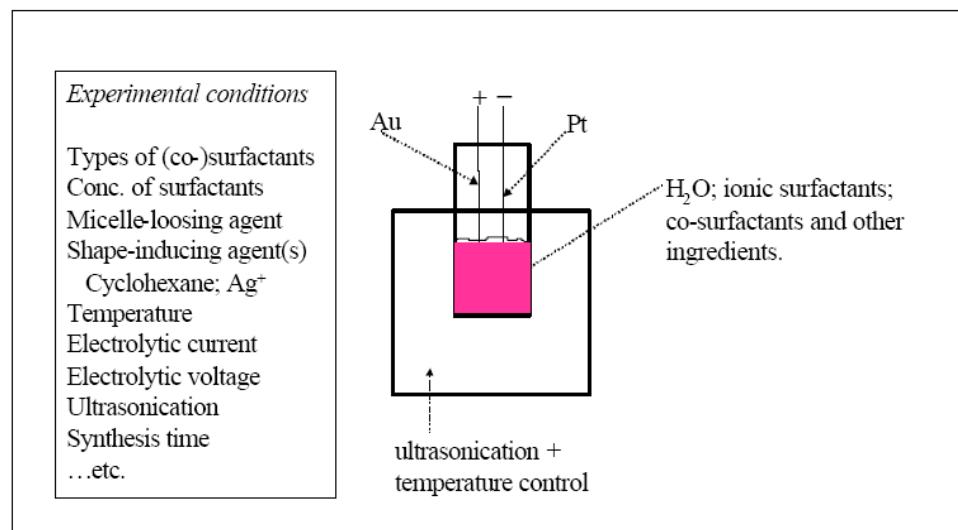


圖2-3 電化學法示意圖

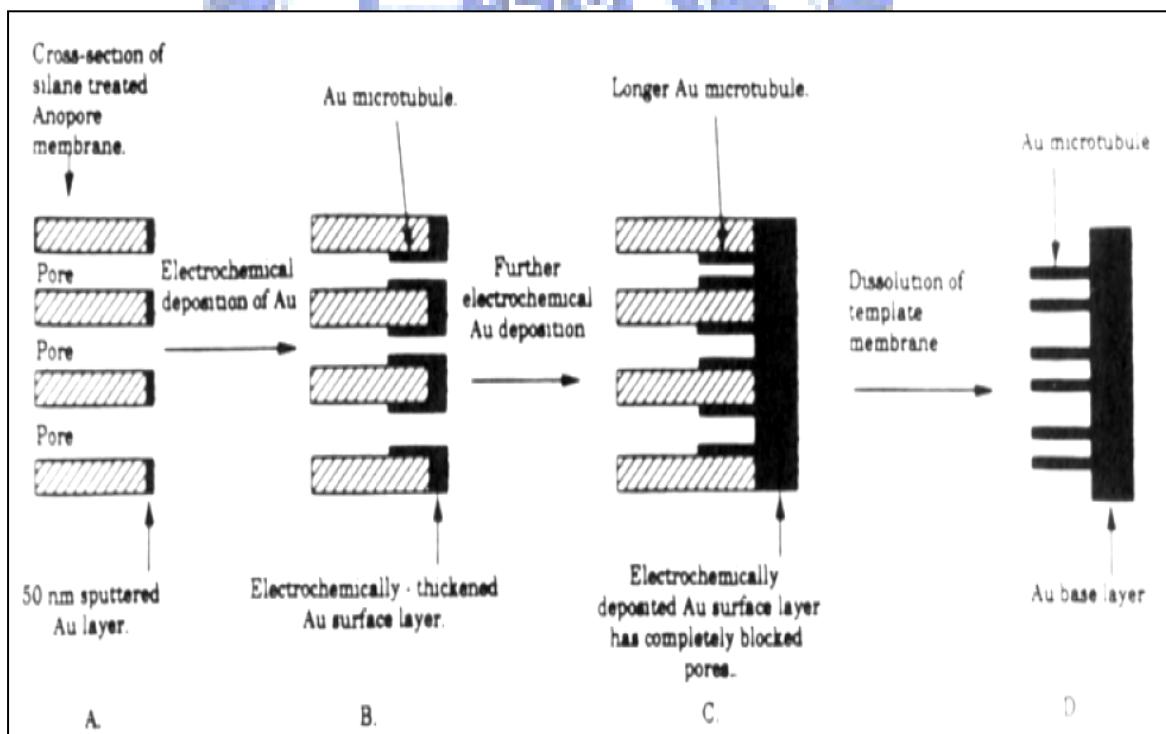


圖2-4 陽極氧化鋁模板沉積法示意圖

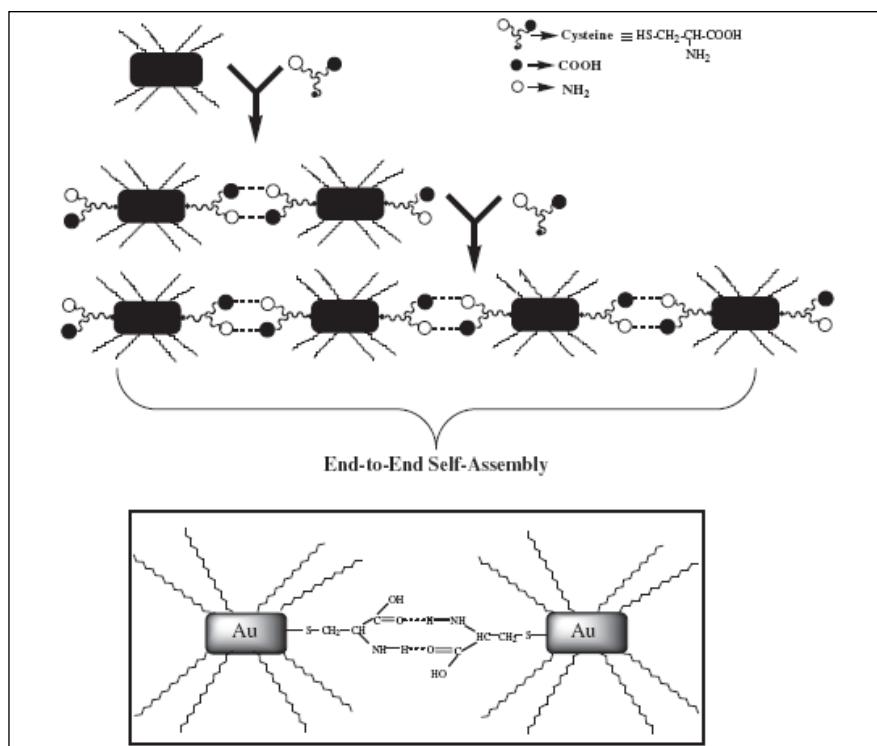


圖 2-5 尾對尾連接金奈米棒

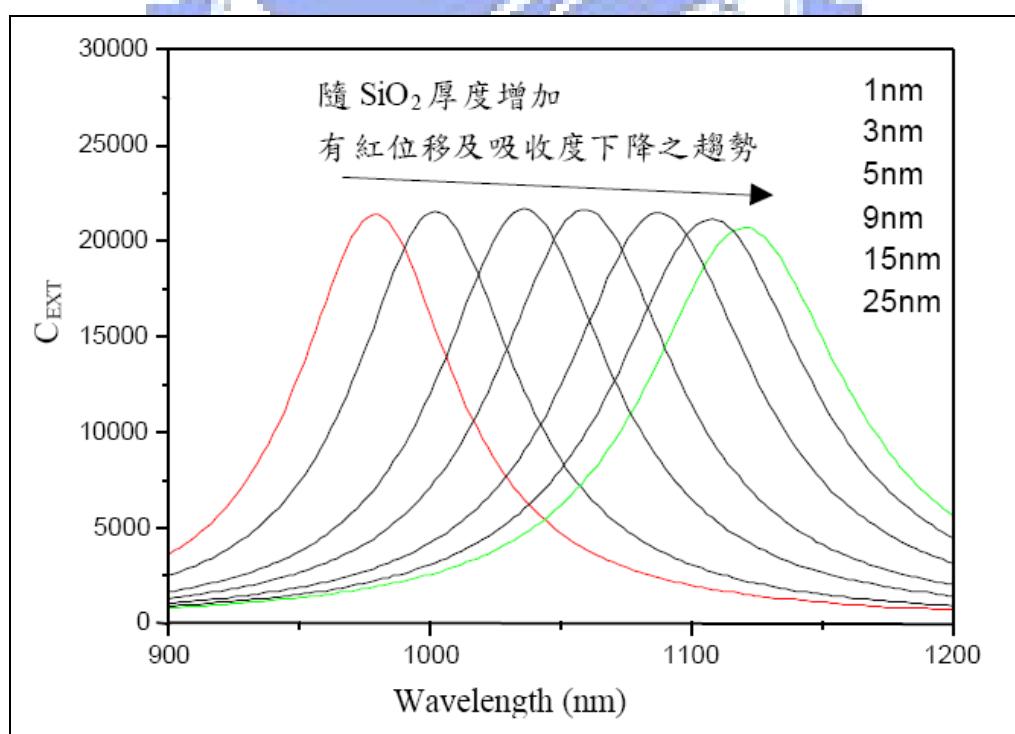


圖 2-6 隨 SiO_2 厚度增加特性吸收帶有紅位移現象

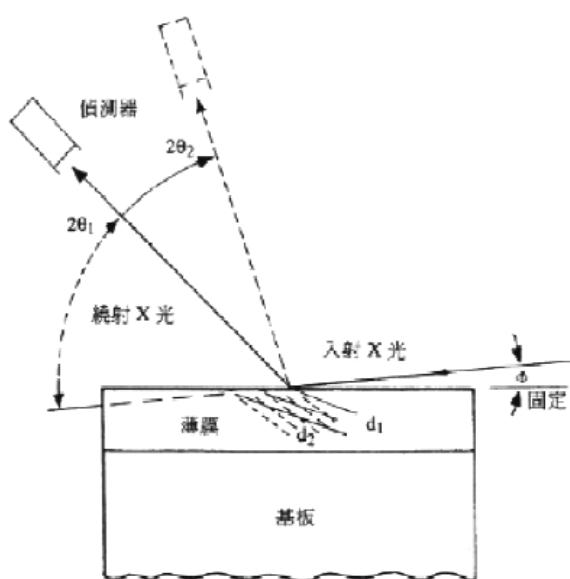


圖 3-1 Grazing incident X-ray diffraction 示意圖

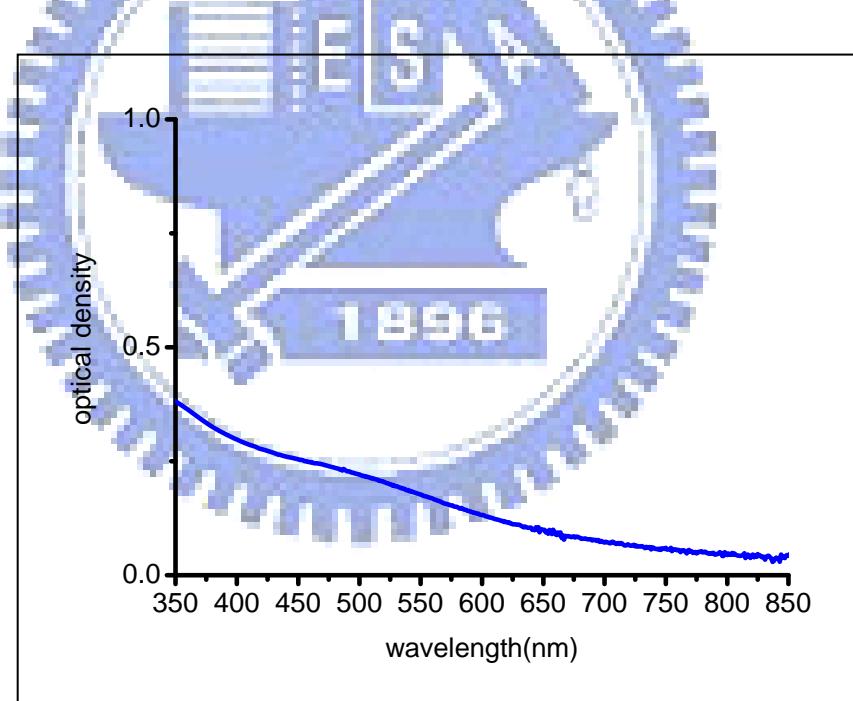


圖 3-2 晶種之 UV-visible 吸收光譜圖

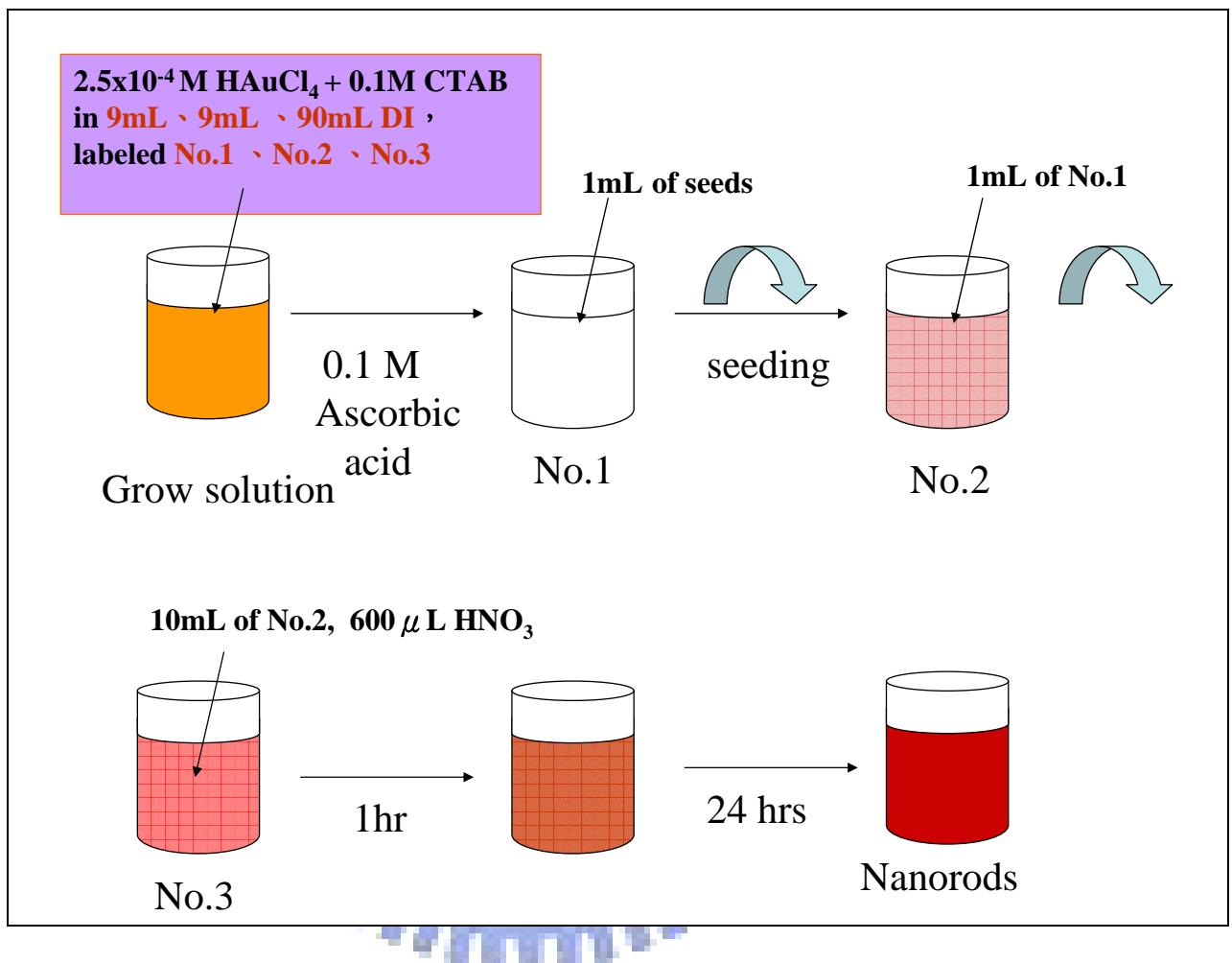


圖 3-3 連續三步晶種成長法之流程圖

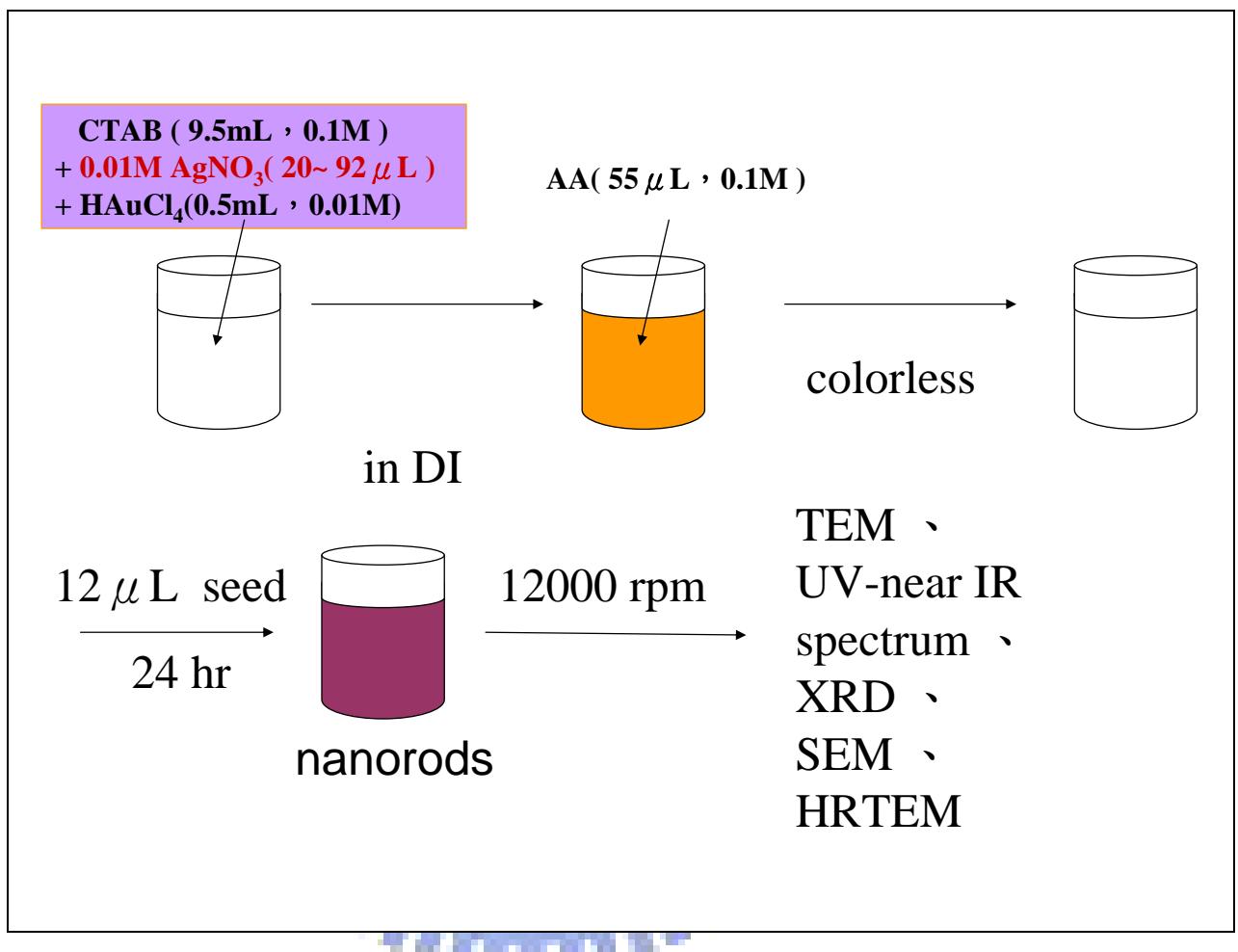


圖 3-4 單相界面活性劑實驗流程圖

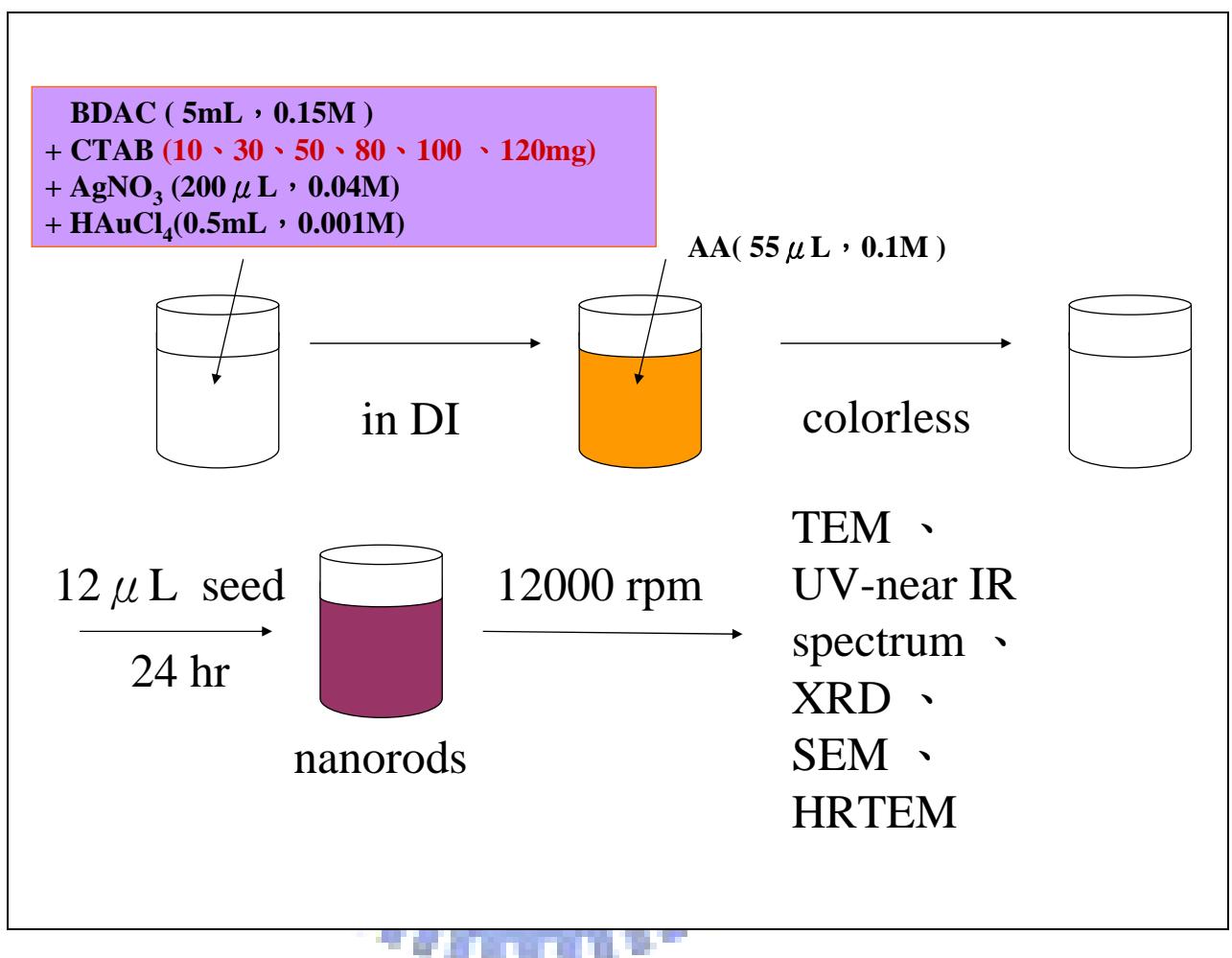


圖 3-5 雙相界面活性劑實驗流程圖

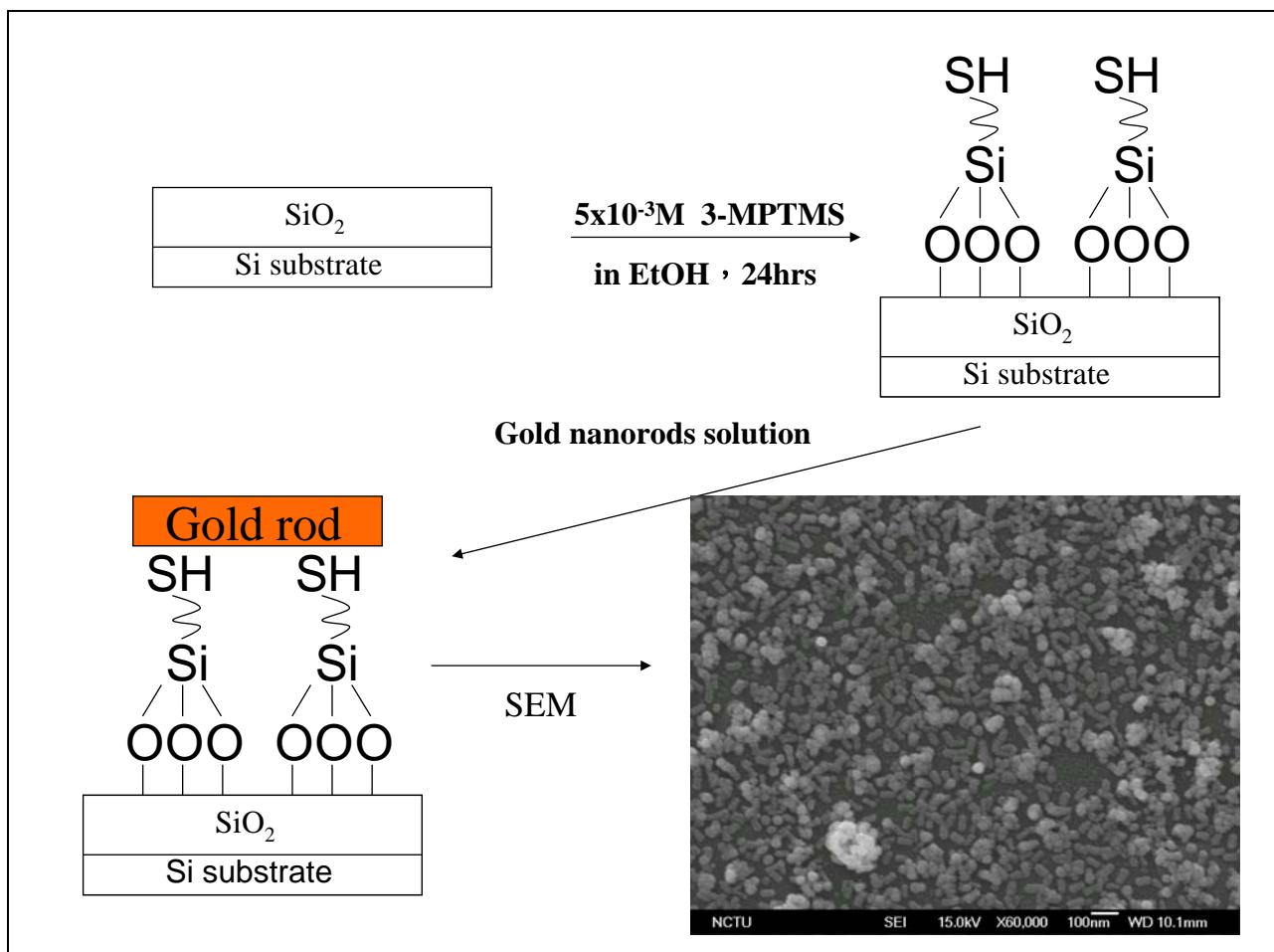


圖 3-6 製作 XRD 樣品之流程圖

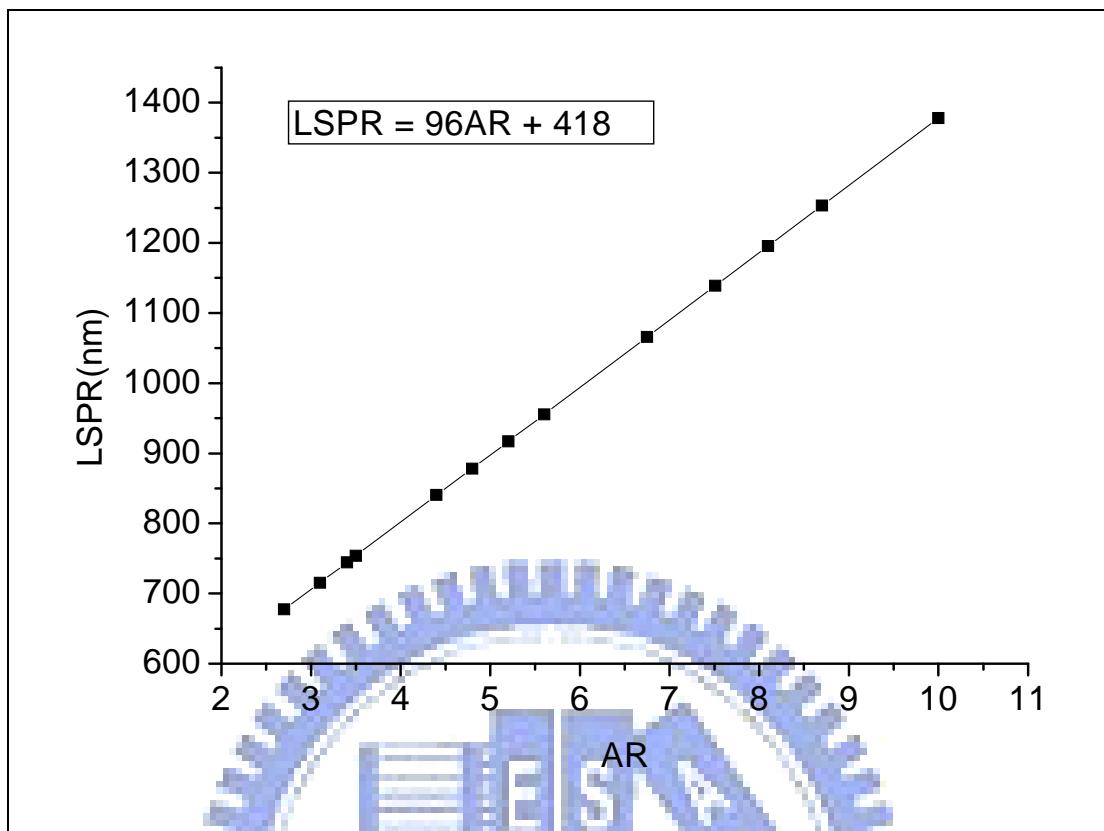


圖 4-1 金奈米棒長寬比與 LSPR 關係之理論值

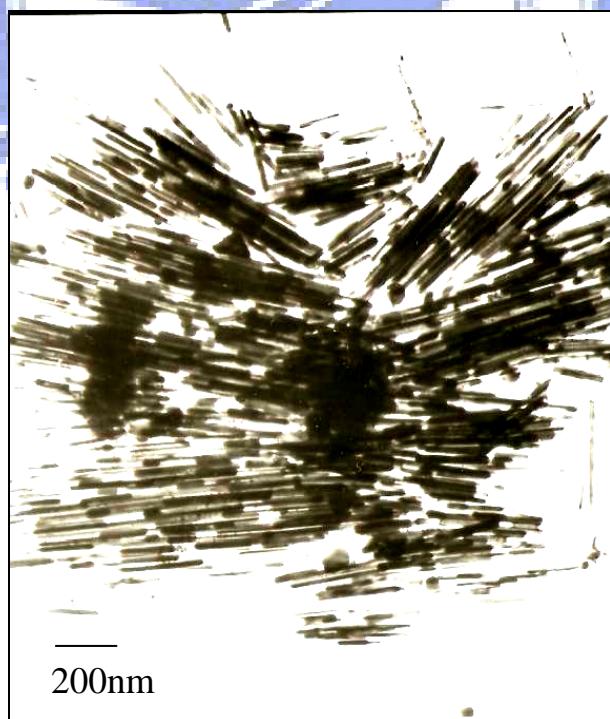
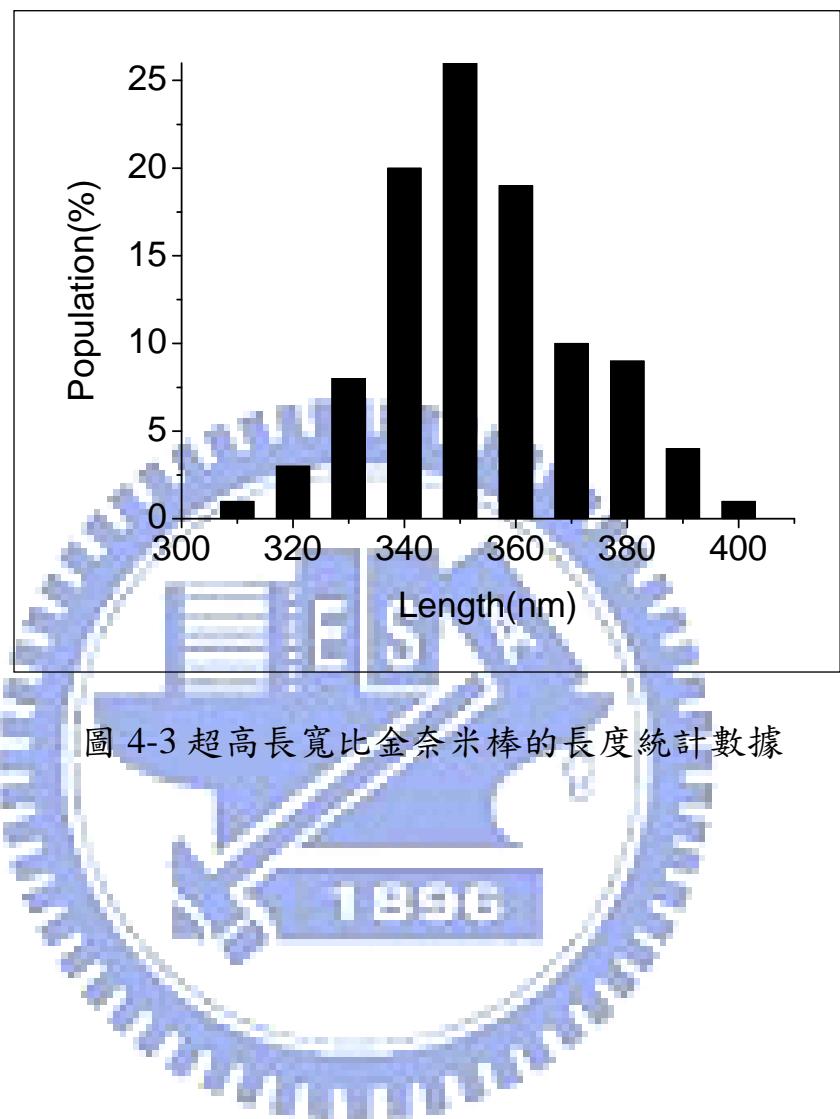


圖 4-2 超高長寬比金奈米棒之 TEM 圖



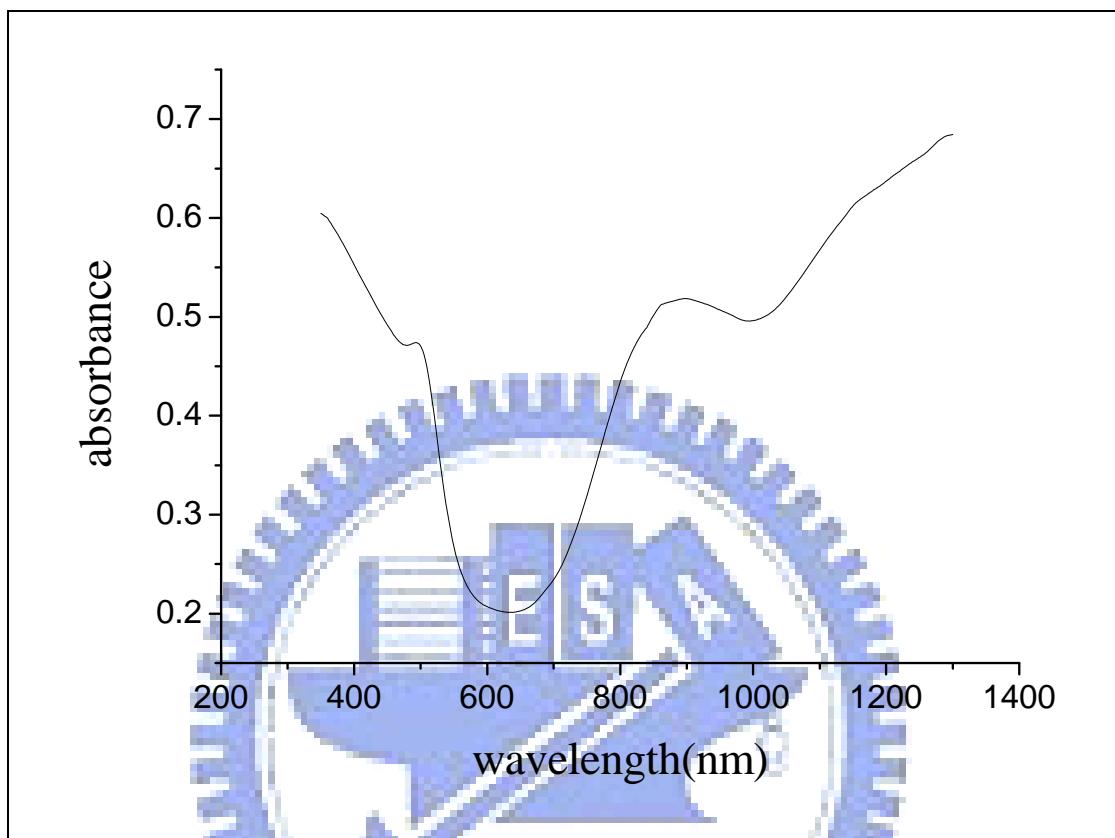


圖 4-4 超高長寬比金奈米棒之 UV-Visible-Near IR
(400~1300 nm)吸收光譜圖

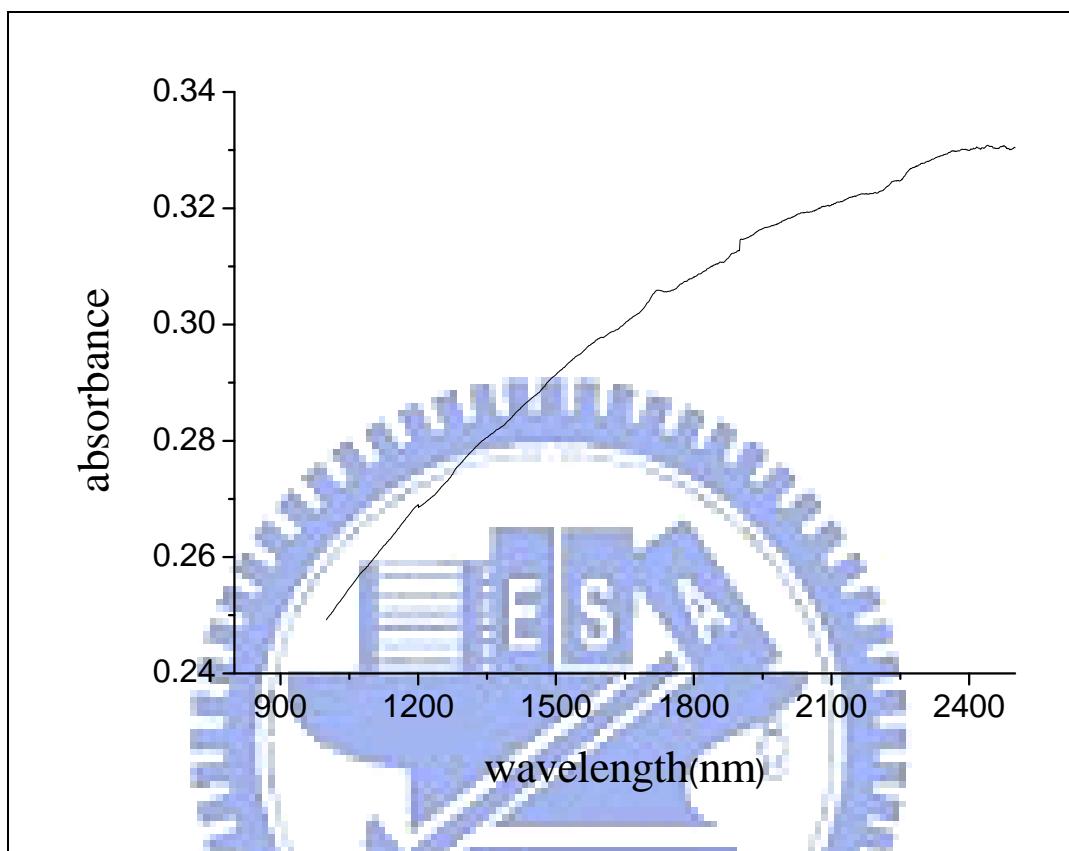


圖 4-5 超高長寬比金奈米棒之 Near IR(1300~2500 nm)吸收光譜圖

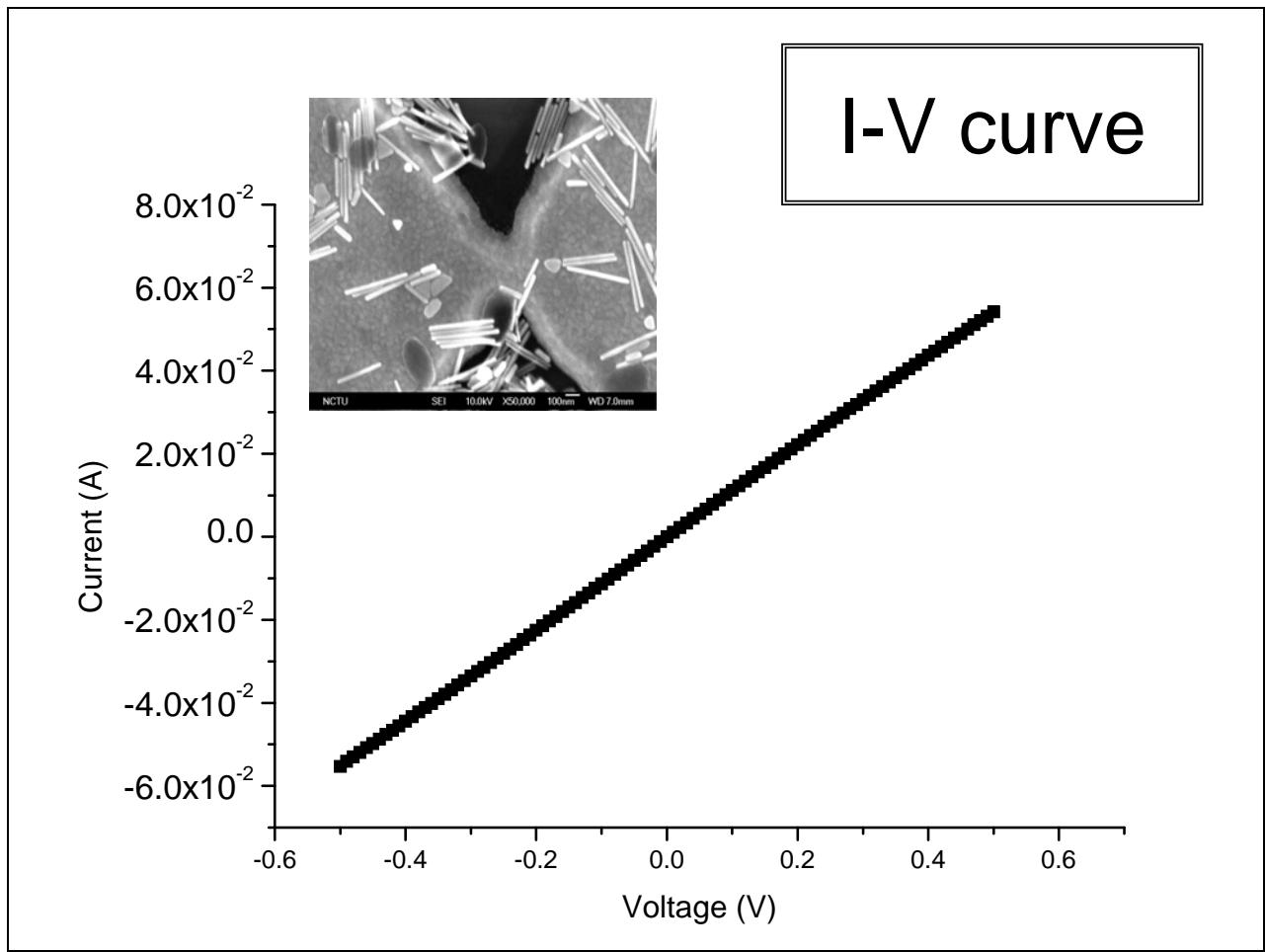


圖 4-6 導通金電極之 I-V 關係

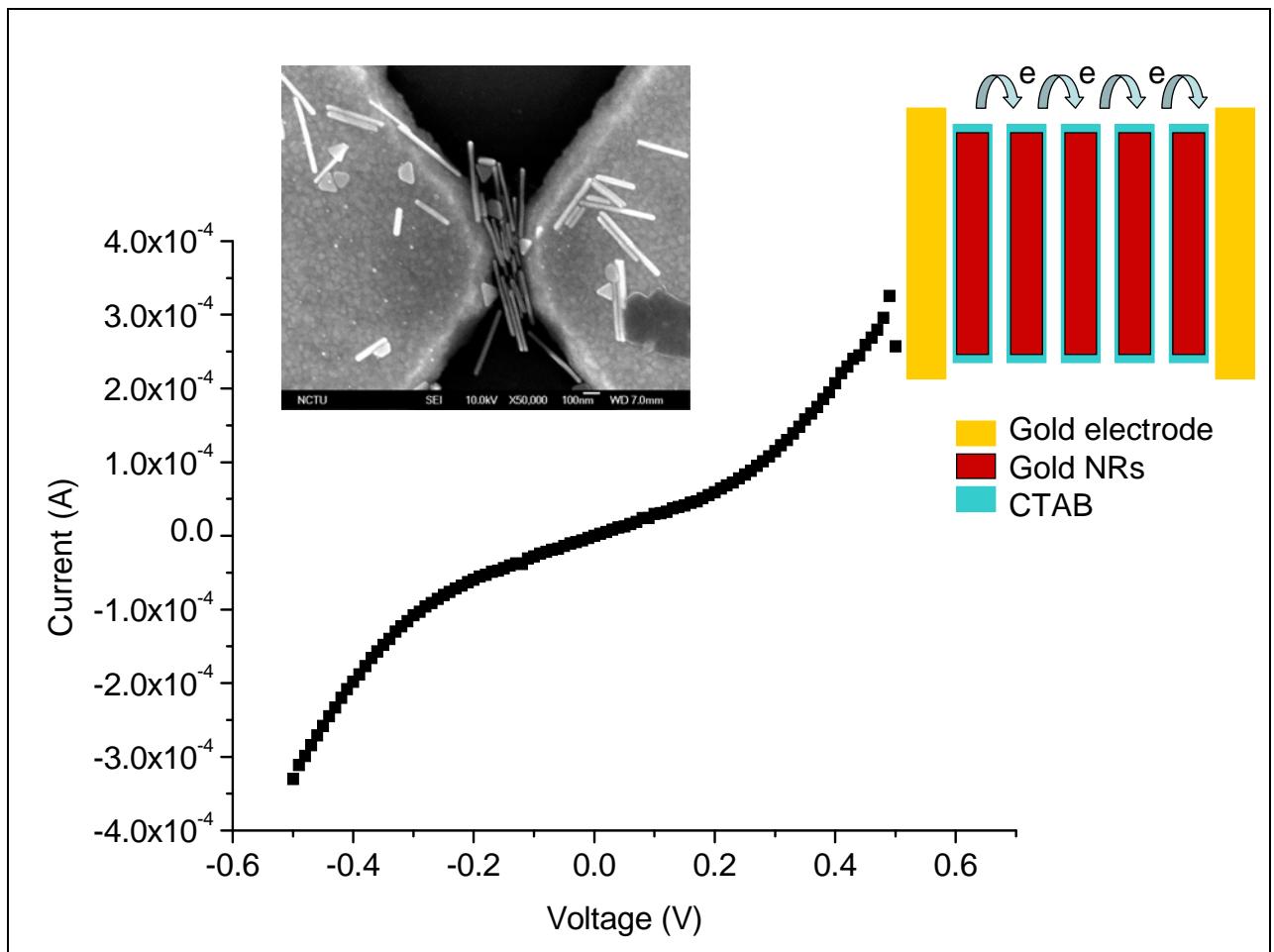


圖 4-7 並排金棒之 I-V 關係

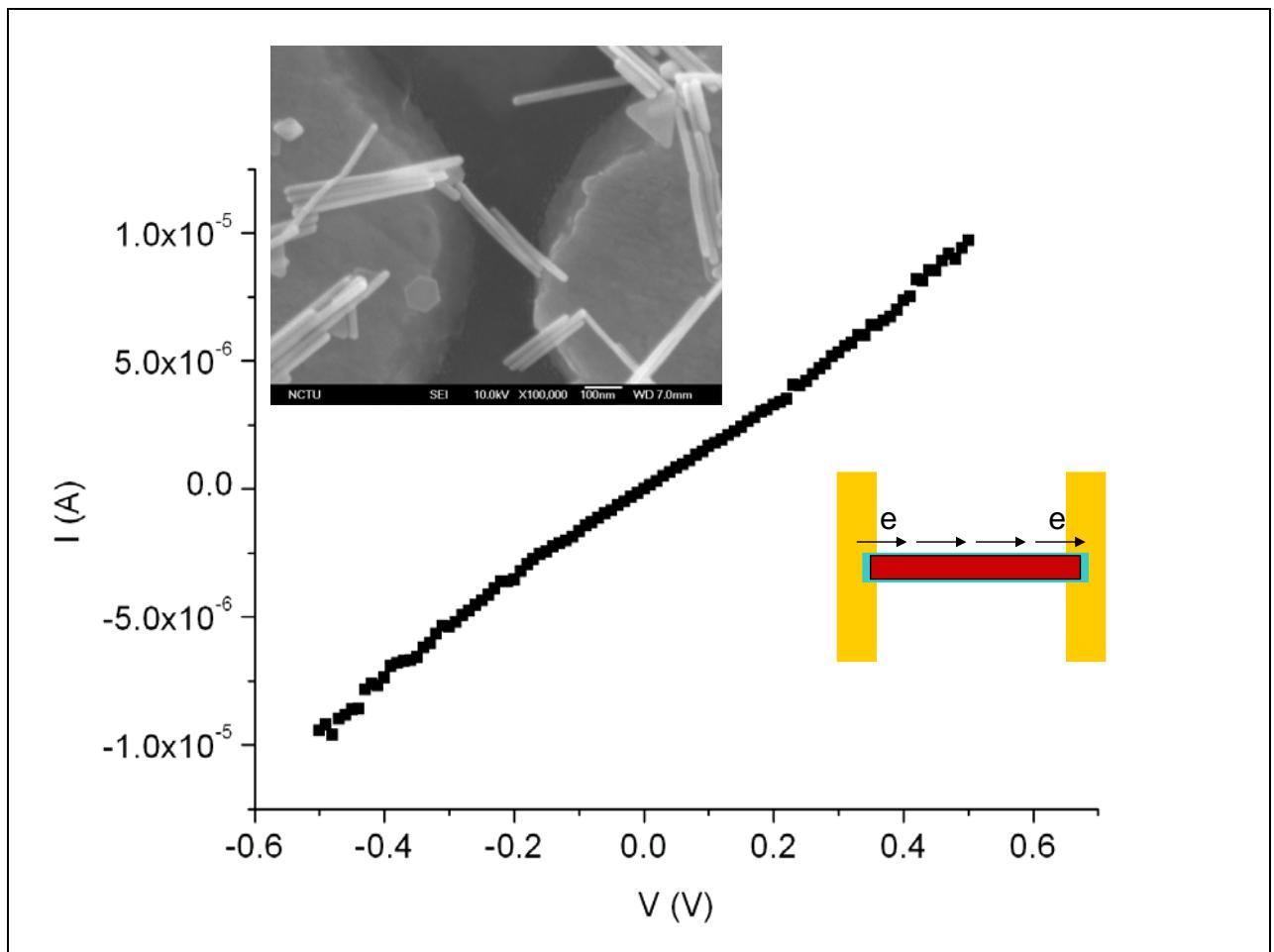


圖 4-8 橫排金奈米棒之 I-V 關係

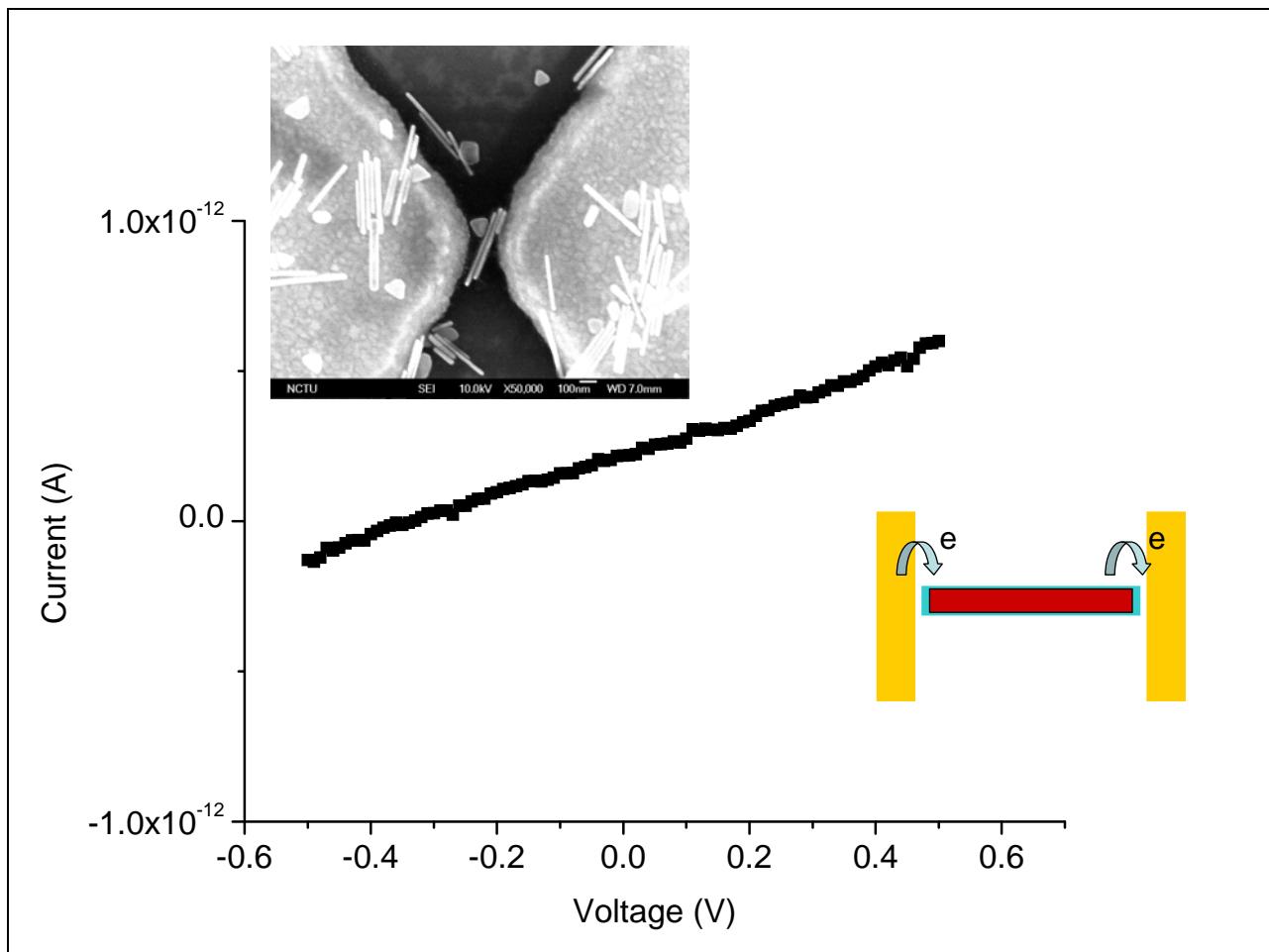


圖 4-9 橫排金奈米棒之 I-V 關係

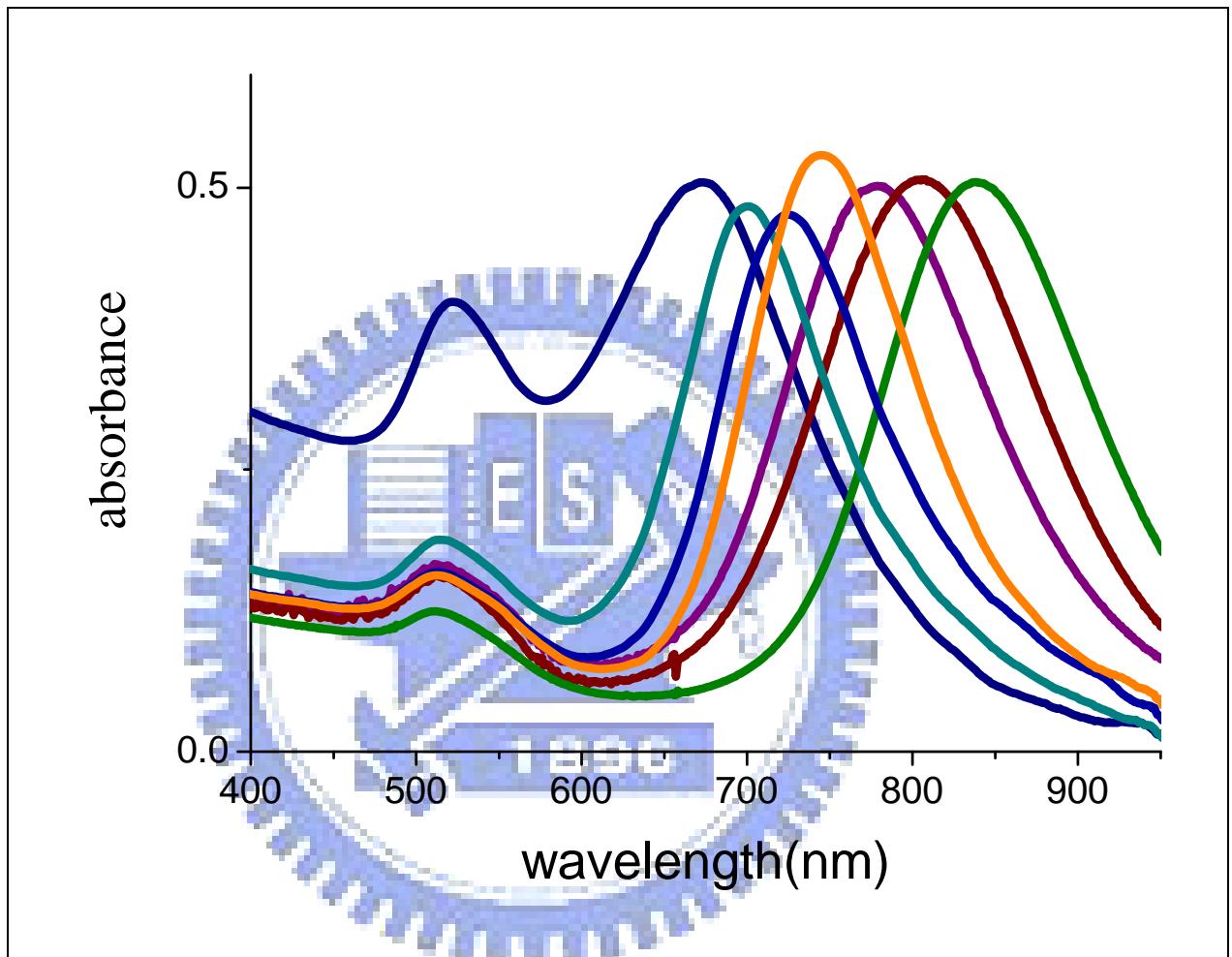


圖 4-10 UV-visible spectrum (672~841nm)

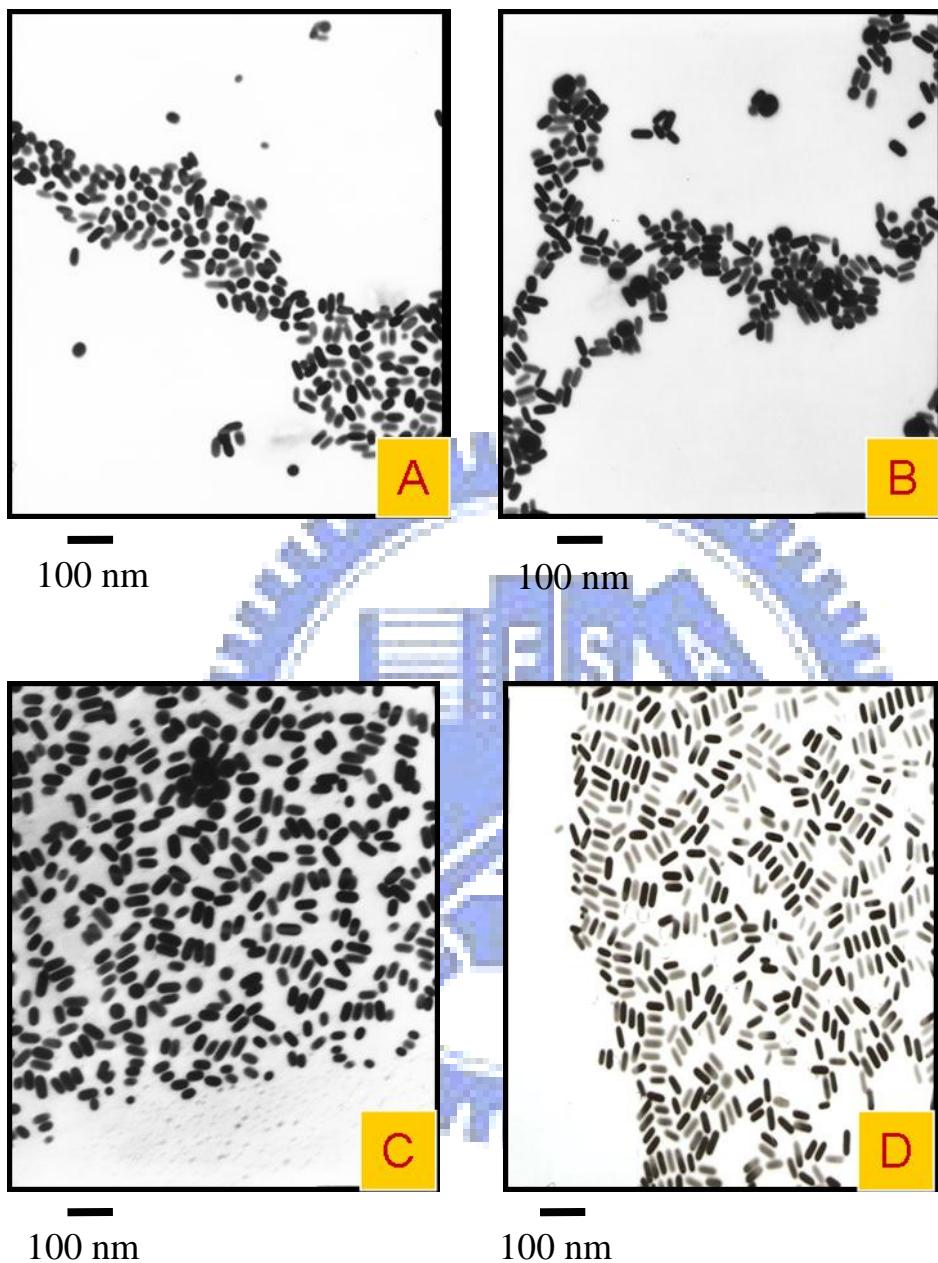


圖 4-11 長軸表面電漿共振吸收波長小於 850 nm 的金奈米棒之 TEM

圖

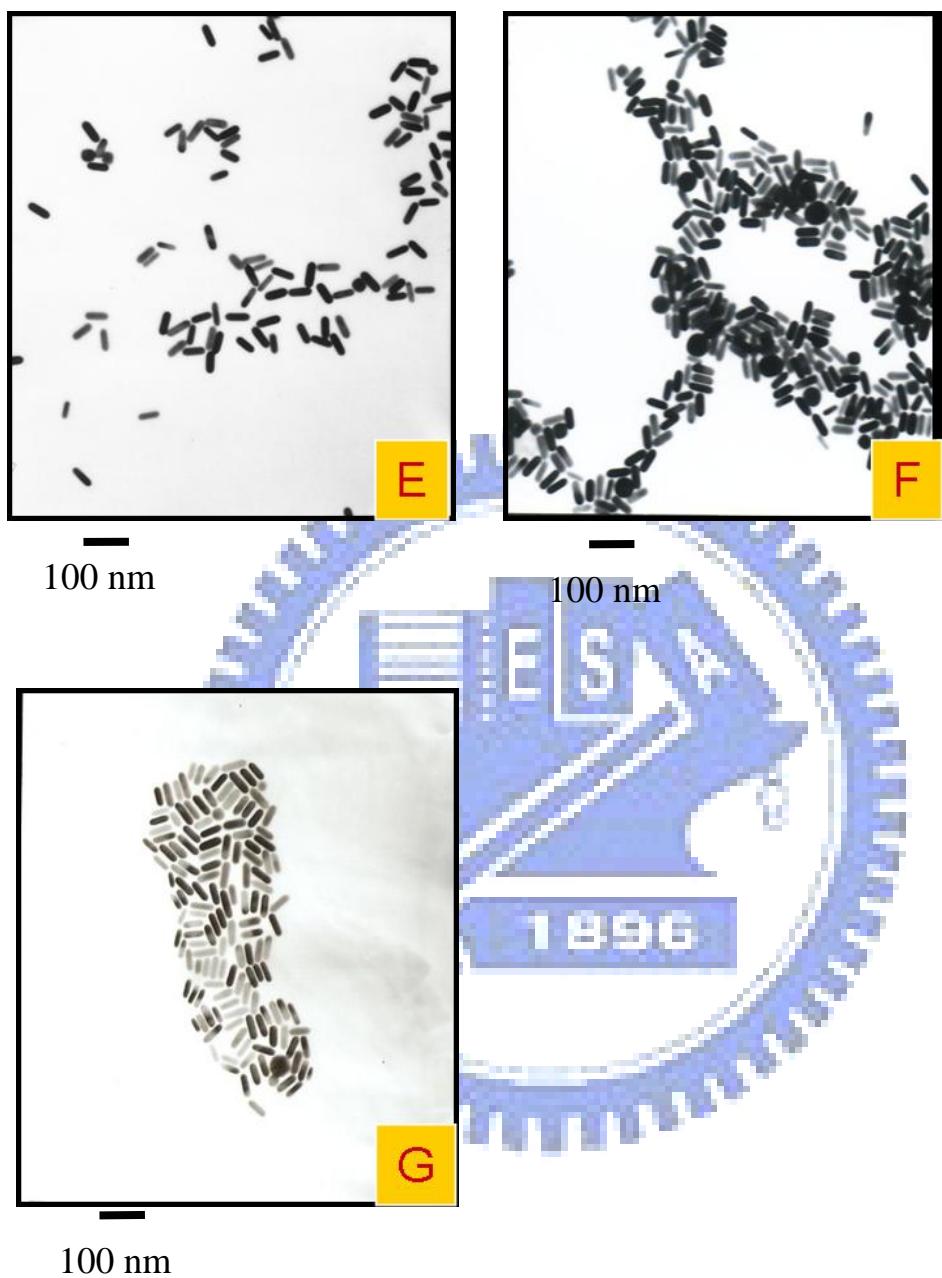


圖 4-11 長軸表面電漿共振吸收波長小於 850 nm 的金奈米棒之 TEM

圖

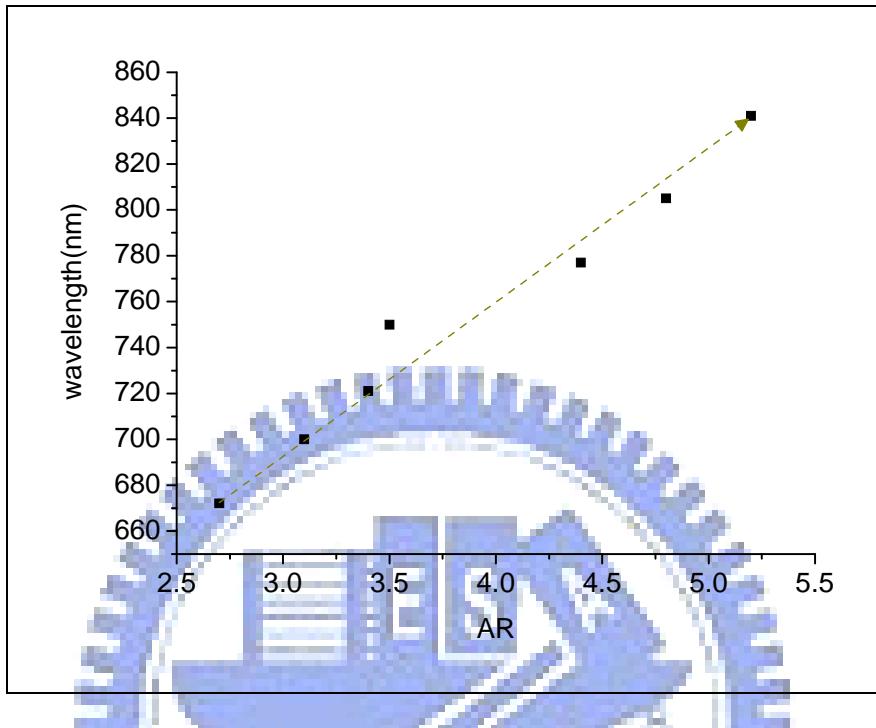


圖 4-12 金奈米棒長寬比與實驗值 LSPR (672~841nm) 關係整理

表 4-1

金奈米棒長寬比(2.7~5.2)統計整理

	Length (nm)	Width (nm)	AR	LSPR (nm)
A	32.4	12.0	2.7	672
B	42.2	13.6	3.1	700
C	45.2	13.0	3.4	721
D	44.1	12.6	3.5	750
E	44.3	10.1	4.4	777
F	48.5	10.1	4.8	805
G	52.3	10.2	5.2	841

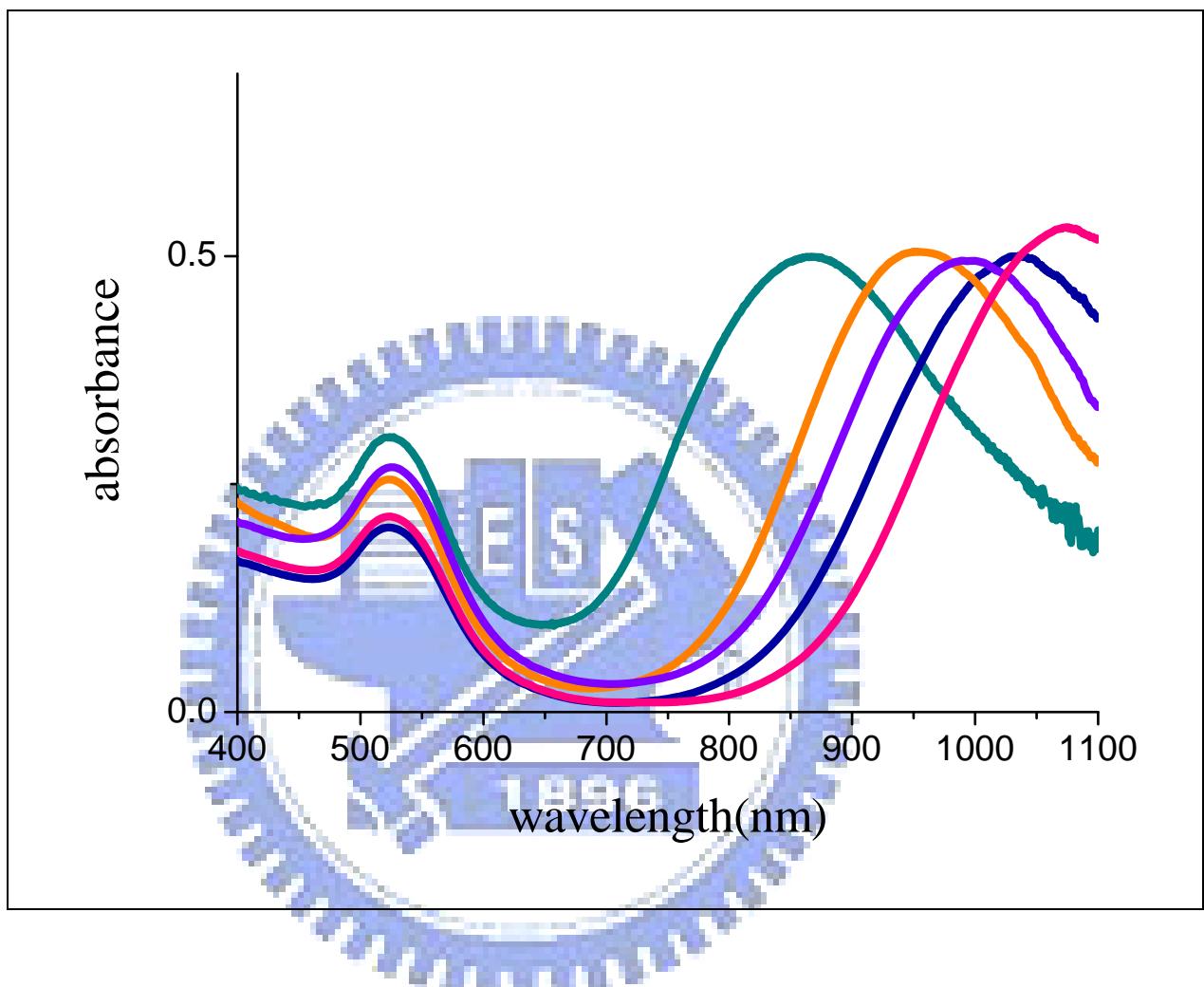


圖 4-13-1 UV-near IR spectrum (867~1200 nm)

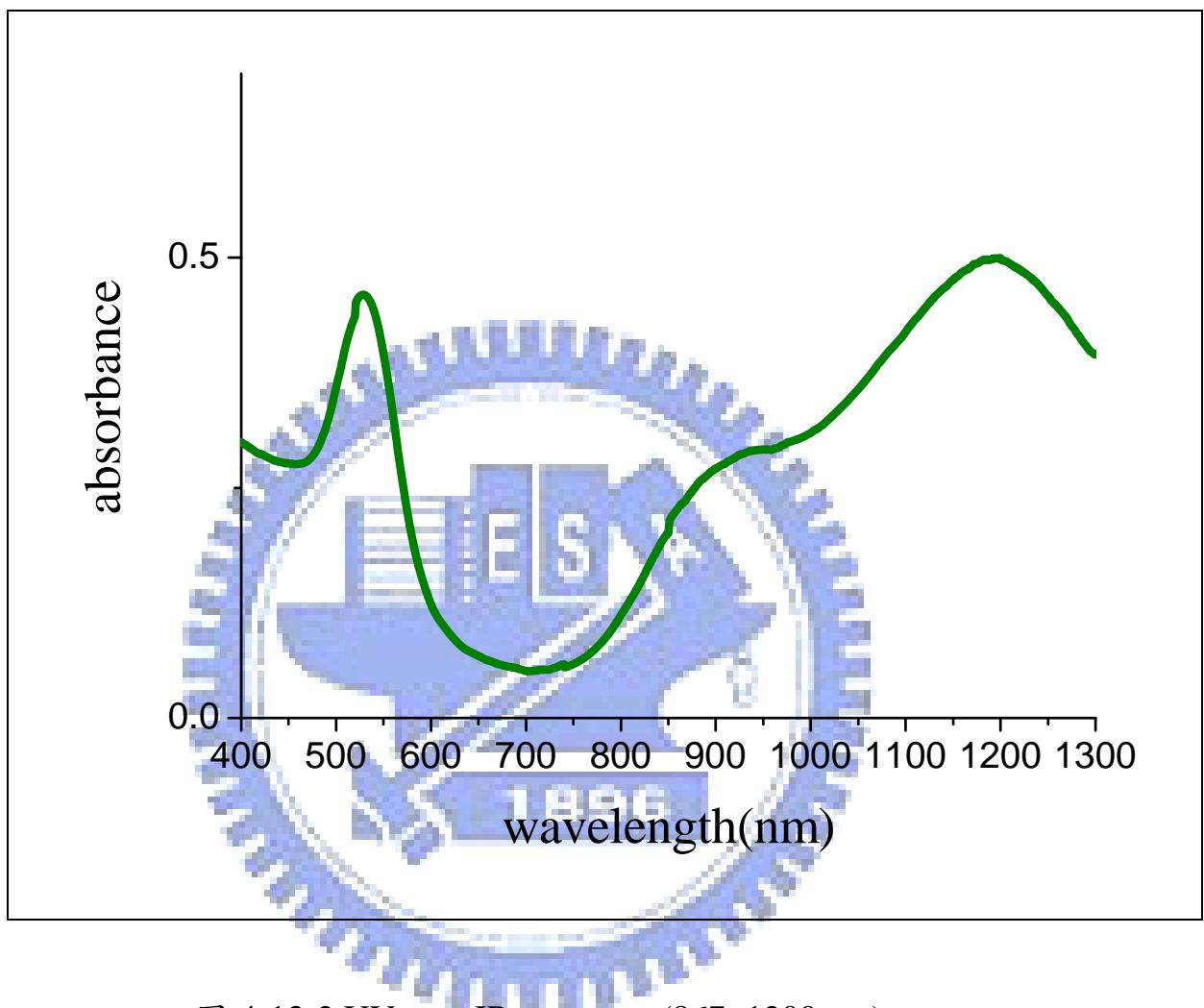


圖 4-13-2 UV-near IR spectrum (867~1200 nm)

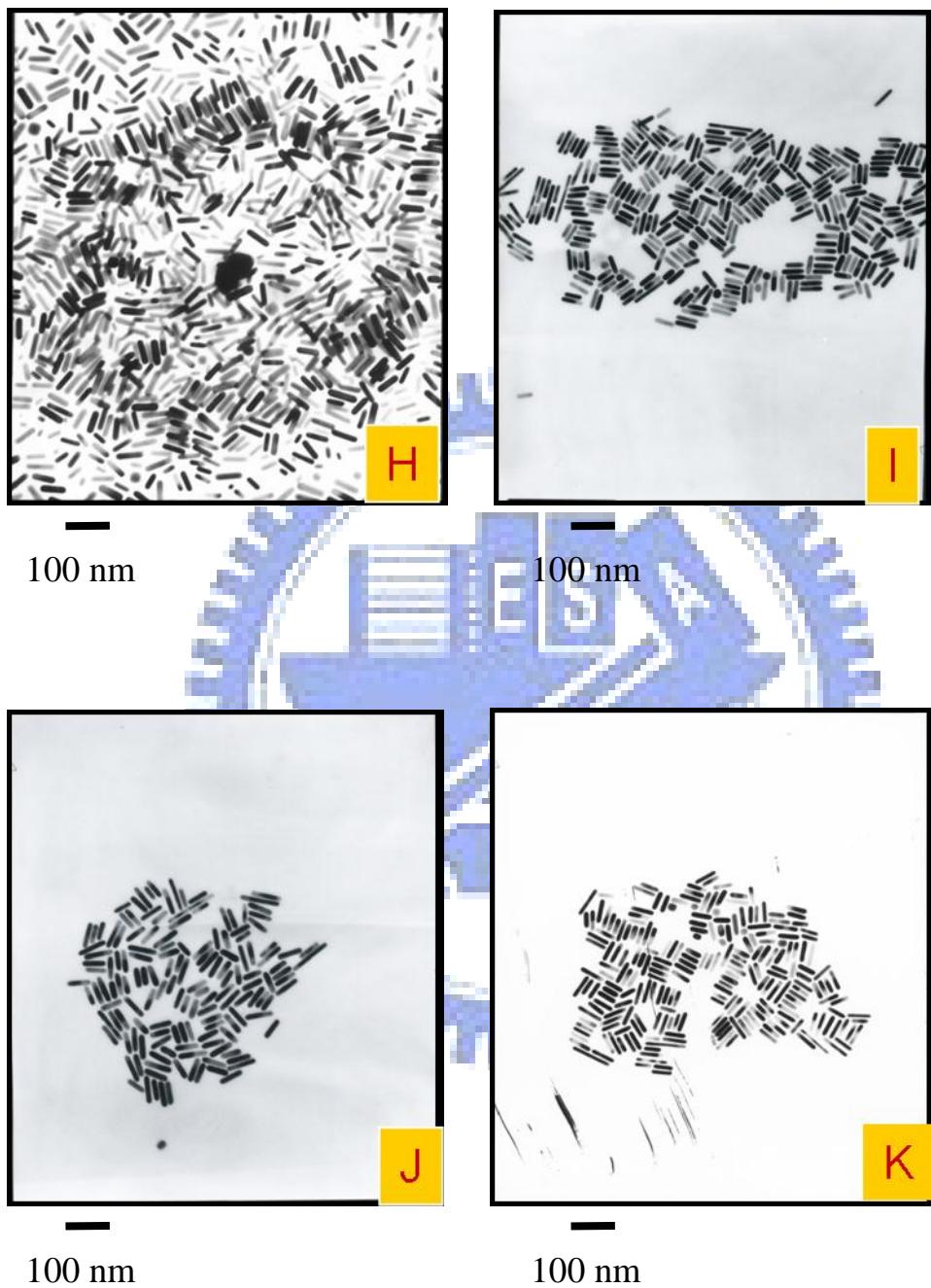


圖 4-14 長軸表面電漿共振吸收波長大於 850 nm 的金奈米棒之 TEM 圖

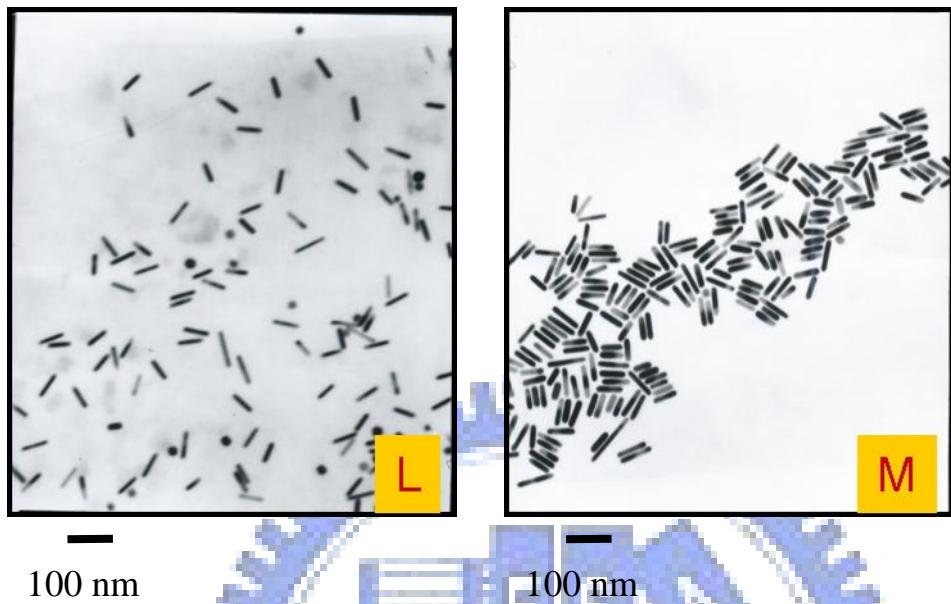


圖 4-14 長軸表面電漿共振吸收波長大於 850 nm 的金奈米棒之 TEM

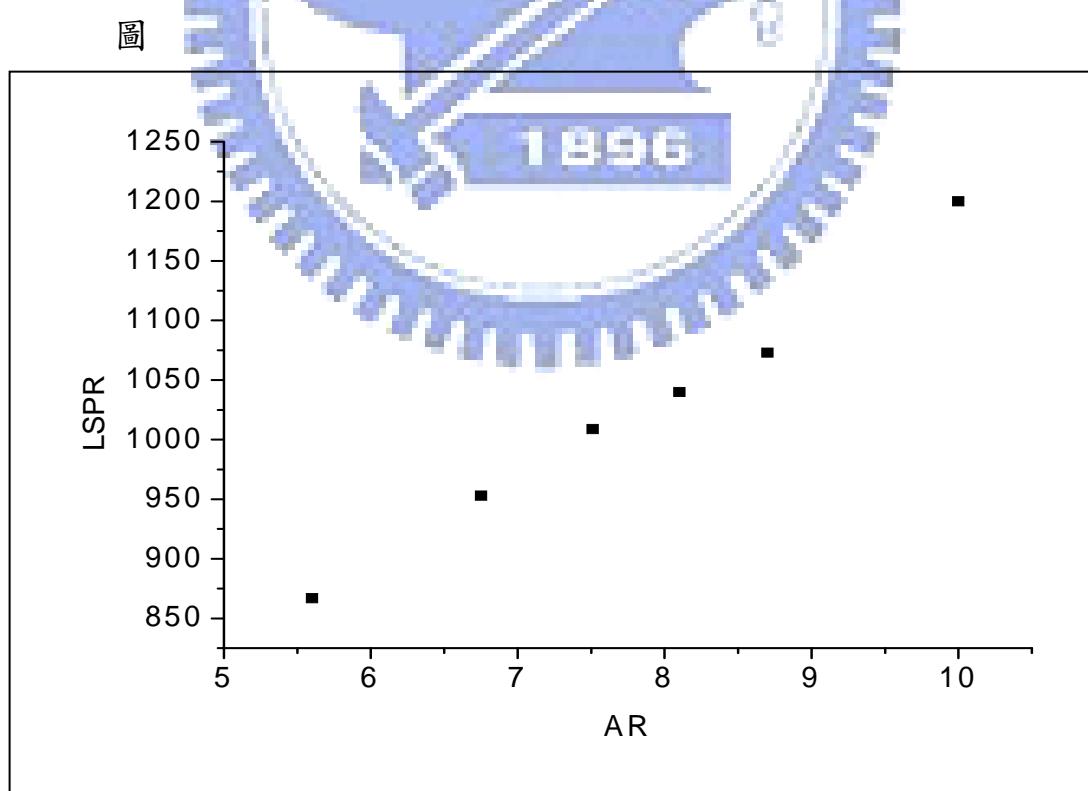


圖 4-15 金奈米棒長寬比與實驗值 LSPR (867~1200 nm) 關係整理

表 4-2 金奈米棒長寬比(5.6~10)統計整理

	Length (nm)	Width (nm)	AR	LSPR (nm)
H	55.2	9.8	5.6	867
I	59.8	8.85	6.75	953
J	75.8	10.1	7.51	1009
K	79.38	9.8	8.1	1040
L	84.5	9.7	8.7	1073
M	102.1	10.2	10	1200



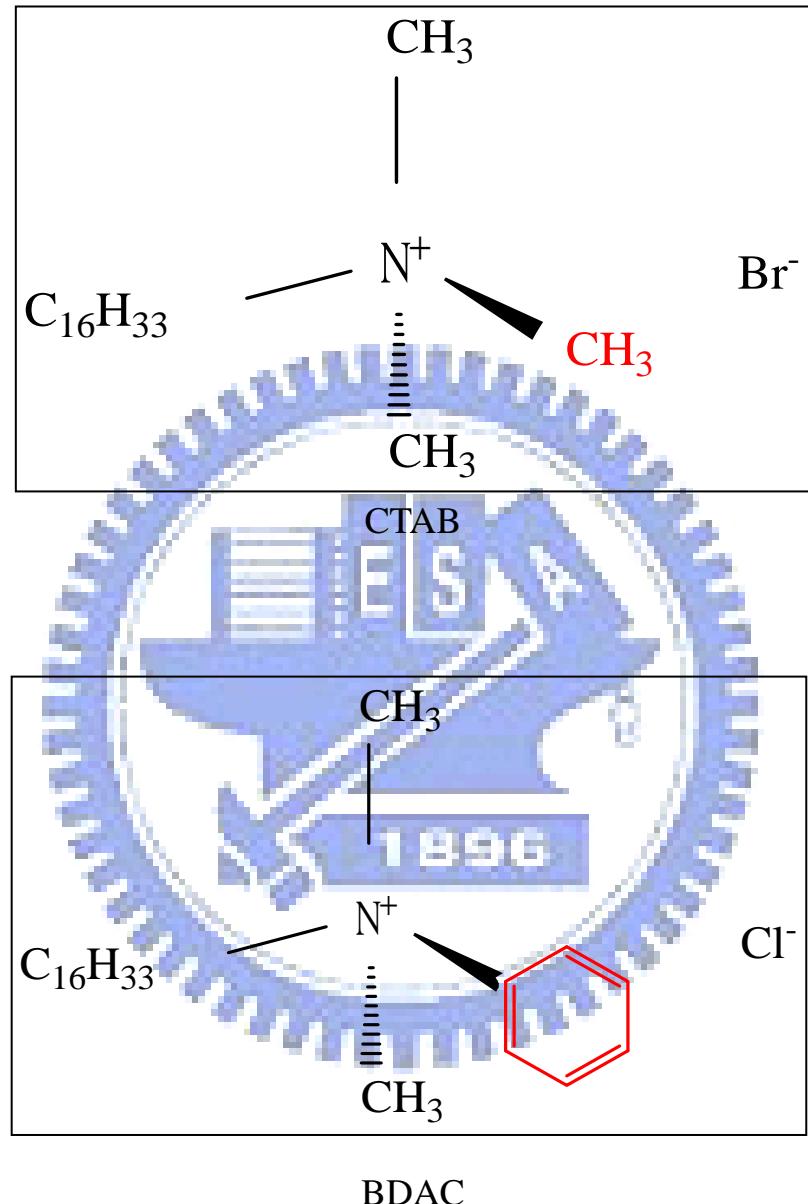


圖 4-16 BDAC 與 CTAB 的化學結構

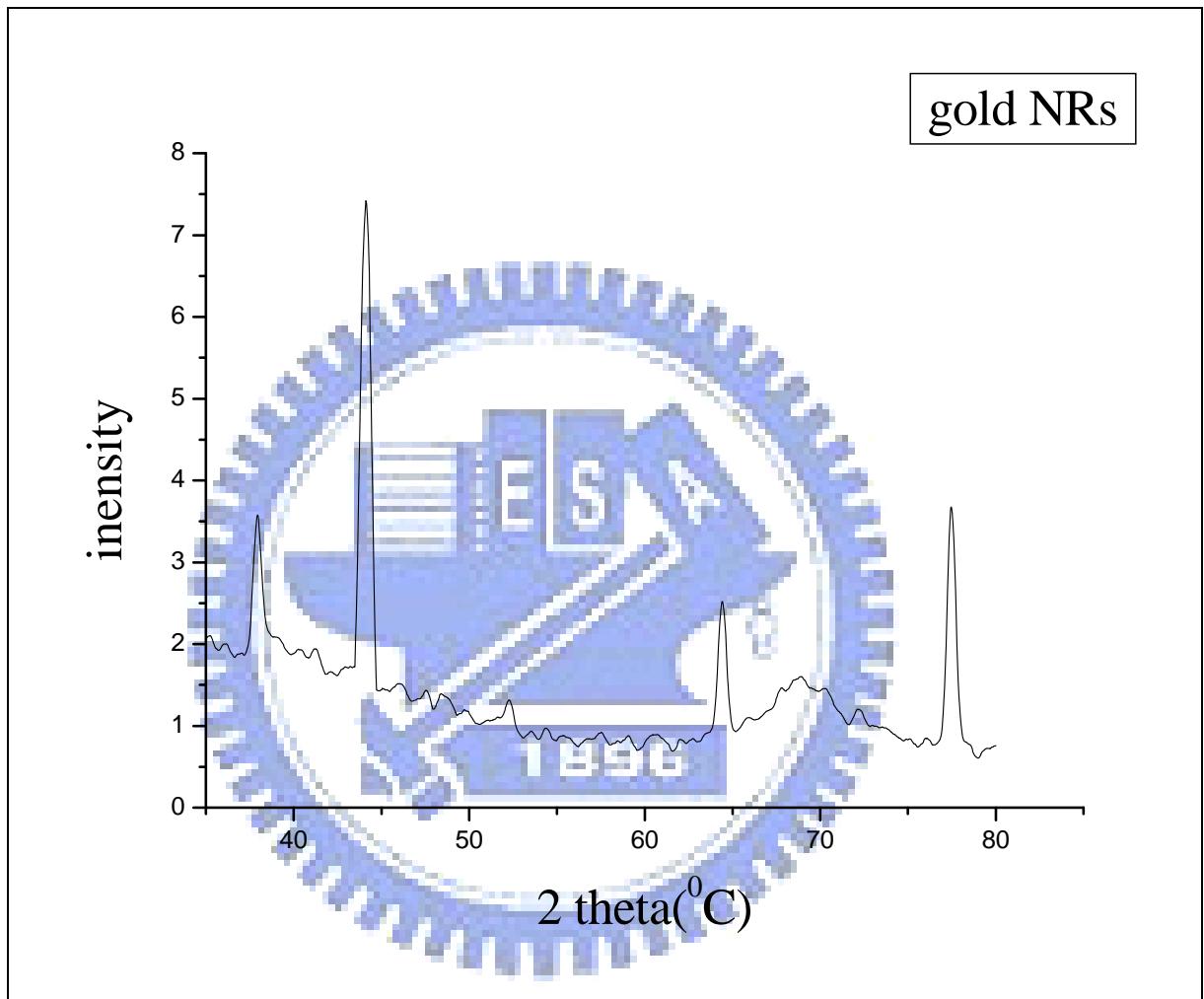


圖 4-17 金奈米棒之 XRD

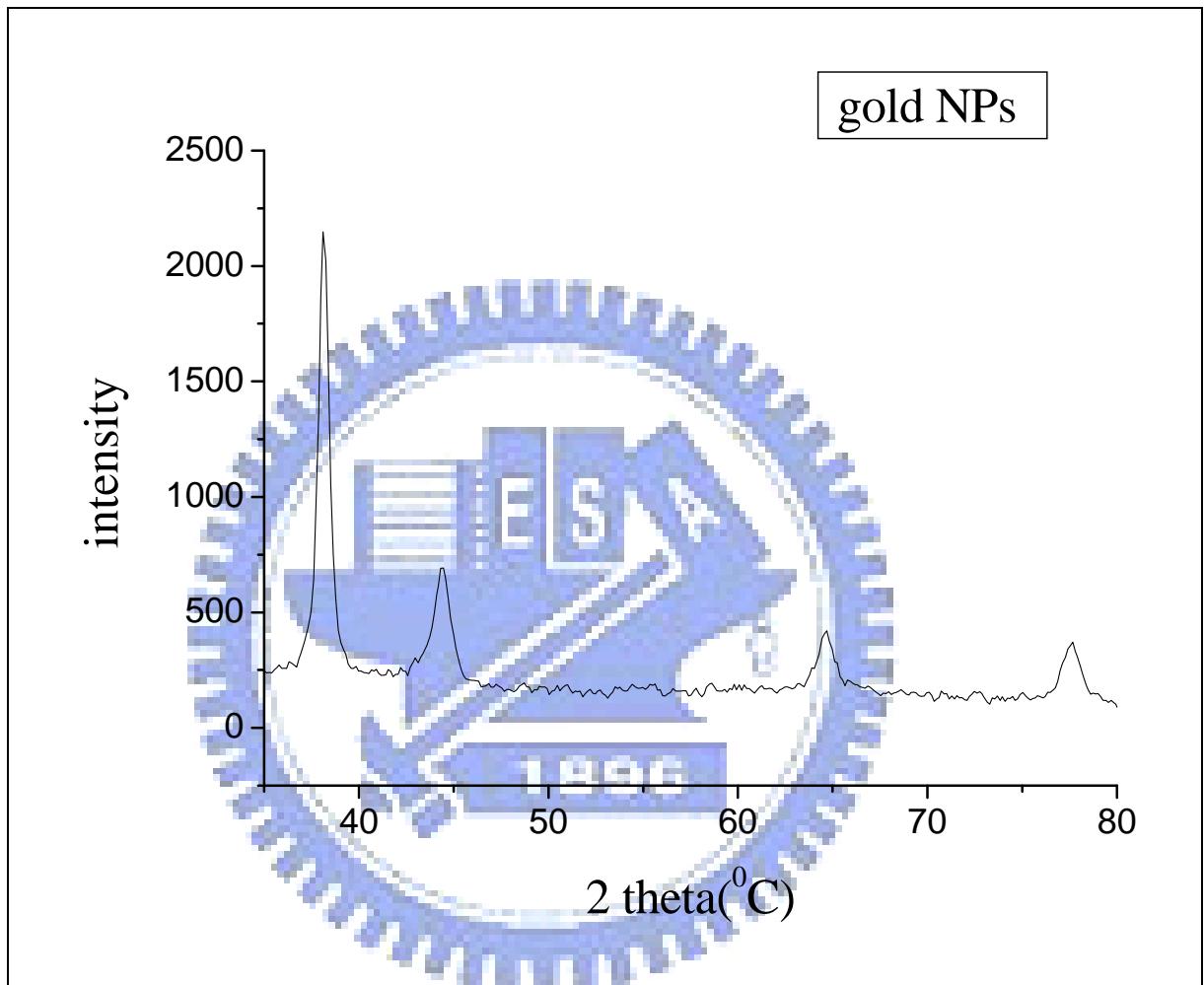


圖 4-18 金奈米粒子之 XRD

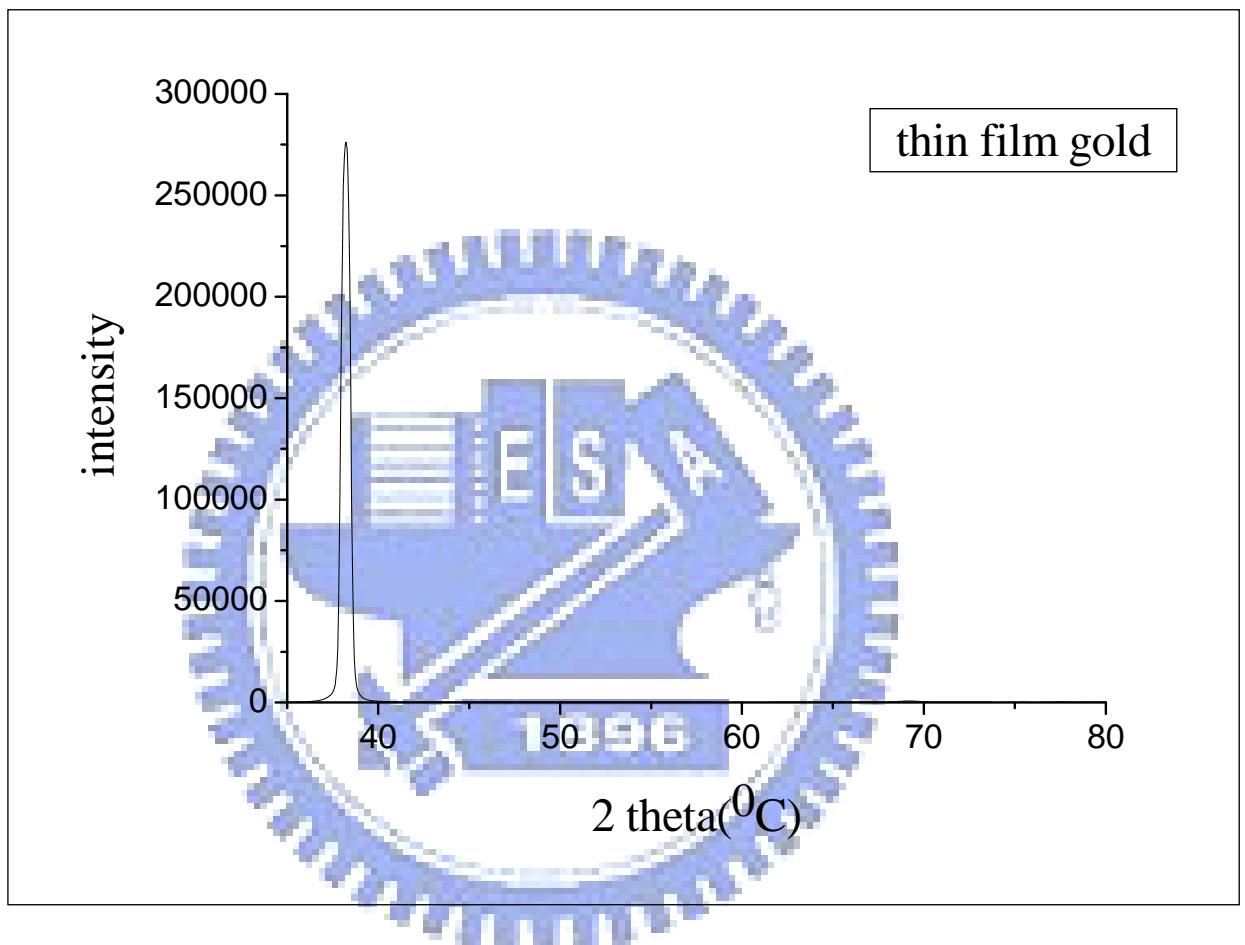


圖 19-1-1 thin film gold 之 XRD

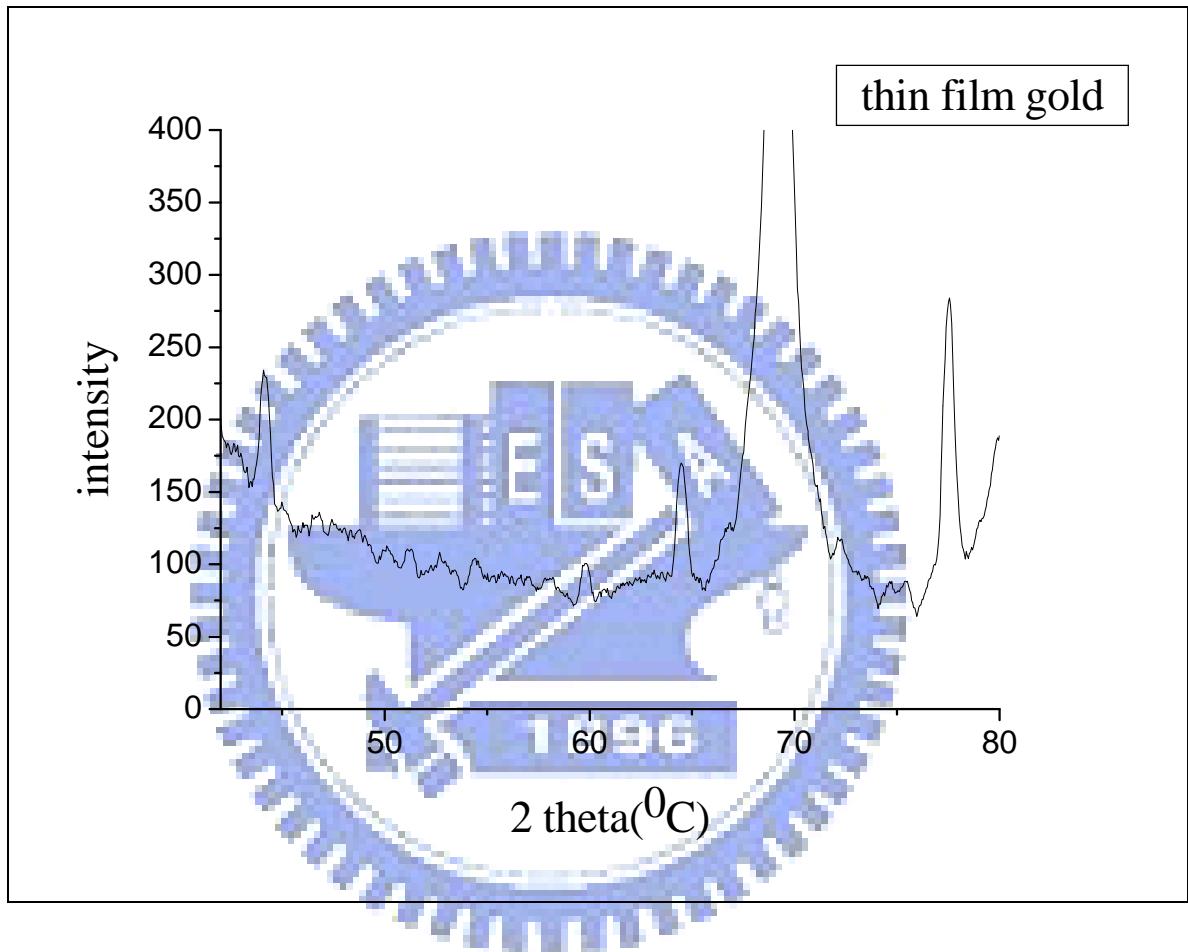


圖 19-1-2 thin film gold 之 XRD

表 4-3 XRD 之 selection rule

$h^2+k^2+l^2$	h k l			
	SC	FCC	BCC	diamond
1	100			
2	110			
3	111		111	
4	200	200	200	
5	210			
6	211		211	
7				
8	220	220	220	220
9	300, 221			
10	310		310	
11		311		

Crystal lattice	Diffraction plane
Simple cubic	all (h, k, l)
BCC	$h + k + l = \text{even}$
FCC	$(h, k, l) \text{ all is odd or even}$
diamond	$(h, k, l) \text{ all is odd or even, And}$ $(h + k + l) \text{ is not twice as odd}$

參考文獻

- (1)Yu, Y. Y.; Chang S. S.; Lee C. L.; Wang C. R. *J. Phys. Chem.B.* **1997**, *101*, 6661.
- (2)Daniel, M.C.; Astruc, D. *Chem. Review.* **2004**, *104*, 293.
- (3)Nikoobakht B.; El-Sayed M. A. *J. Phys. Chem. A.* **2003**, *107*, 3372
- (4)Nikoobakht B.; Wang J. P.; El-Sayed M. A. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *366*, 17.
- (5)Mohamed, M. B.; Volkov, V.; Link, S.; El-Sayed, M. A. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *317*, 517.
- (6)Chang, S. S.; Shi, C. W.; Chen, C. D.; Lai, W. C.; Wang C. R. C. *Langmuir*, **1999**, *15*, 701.
- (7)Kim, F.; Song, J. H.; Yang, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 14316.
- (8)Niidome, Y.; Nishioka, K.; Kawasaki, H.; Yamada S. *Chem. Commun.* **2003**, 2376.
- (9)Liu, F. K.; Chang, Y. C.; Ko, F. H.; Chu, T. C. *Mater. Lett.* **2003**, *58*, 373.
- (10)Tsuji, M.; Hashimoto, M.; Nishizawa, Y.; Tsuji, T. *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 2326.
- (11)Zhu, Y. J.; Hu, X. L. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 1140.
- (12)Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4065.
- (13)Murphy, C. J.; Jana, N. R. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 80.
- (14)Jana, N. R.; Gearheart, L. A.; Obare, S. O.; Johnson, C. J.; Edler, K.J.; Mann, S.; Murphy, C. J. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2909.
- (15)Song, J.H; Kim, F; Kim, D; Yang, P. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 910.

- (16)Pratibha, L.G. ; Mark, A. H. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 771.
- (17)Wang, Z. L. ; Gao, R. P. ;Nikoobakht, M. A; El-Sayed . *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5417.
- (18)Sengupta, A.; Mandal, K. C.; Zhang, J. Z. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 9396.
- (19)Steigerwald, M. L. ; Brus, L. E. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 183.
- (20)Wang, Y. ; Herron, N. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 525.
- (21)Weller, R.P. ; Bleuse, J. ; Pron, A. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 781.
Qu, L. ; Peng, Z. A. ; Peng, X. ; *Nano Lett.* **2001**, *1*, 333.
- (22)Bruchez, M. P. ; Moronne, M. ; Gin, P. ; Weiss, S. ; Alivisatos, A.P. *Science*, **1998**, *281*, 2013.
- (23)Okada, R. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1662.
- (24)Wang,Y.; Herron, N. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 257
- (25)Gonzalo, J.; Afonso, C.N.; Madariaga, I. *Apl. Phys.* **1997**, *81*, 951
- (26)Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5457
- (27)Enûstûn, V.; Turkevich, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3317.
- (28)Cain, J. L.; Nikles, D.E. *IEEE* **1996**, *32*, 4490
- (29)Hsu, W.K.; Hare, J.P.; Terrones, M.; Kroto, H.W.; Walton, R.M.; Harris, P. J. F. *Nature* **1995**, *677*, 687.
- (30)Hsu, W.K.; Terrones, M.; Hare, J.P.; Terrones, H.; Kroto, H.W.; Walton, D. R. M. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *262*, 161.
- (31)Seregina, M.V.; Bronstein, L.M.; Platonova, O.A.; Chernyshov, D.M.; Valetsky, P.M. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 923.
- (32)Cho, S.J.; Jung, S.M.; Shul, Y.G.; Ryoo, R. *J. Phys.*

Chem. **1992**, 96, 9922.

(33) Mann, S. *Nature* **1993**, 365, 499.

(34) Foss, C. A.; Hornyak, G. L.; Stockert, J. A.; Martin, C. R. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2963.

(35) Hulteen, J. C.; Martin, C. R. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1075.

(36) Rawashdeh, N. A. F.; Sandrock, M. L.; Seugling, C. J.; Foss, C. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 361.

(37) Zande, V.D.; Bo'heimer, M. R.; Fokkinkul, G. J.; Schönenberger, C. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 852.

(38) Moskovits, M.; Srnova, S.; Vlckova, B. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 10435.

(39) Grabar, K.C.; Allison, K.J.; Baker, B.E.; Bright, R.M.; Brown, K.R.; Freeman, R.G.; Fox, A.P.; Keating, C.D.; Musick, M.D.; Natan, M.J.

Langmuir **1996**, 12, 2353.

(40) 端木梁; 李建雄; 翁郁嘉; 黃淑姿 *生物化學*, 1990年, 561. 藝軒

圖書

出版社

(41) 梁凱莉; 高惠娟 *醫師編譯 普通 生物化學*, 1999年, 205. 藝軒

圖書出

版社

(42) James, J. S.; Robert, E.; Robert, C.; Chad, A. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1959.

(43) James, J. S.; Anne, A.; Chad, A. M.; Robert, L. L.; George, C. S. *J.*

- Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4640.
- (44) Andrew, T.; Taton; Gang, Lu.; Chad, A. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5164.
- (45) Gregory, M. P.; Chad, M. A.; Robert, L. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8122.
- (46) Mirkin, C.A; *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 2258.
- (47) Park, S.J.; Andrew, T. T.; Mirkin C.A , *Science*, **2002**, *295*, 1503.
- (48) Letsinger, R. L.; Elghanian, R.; Mirkin C. A. *Bioconjugate Chem.*, **2000**, *11*, 289.
- (49) Sutherland , *J. Colloid. Interface Sci.* **1992**, *48*, 129.
- (50) Grabar, K. C.; Freeman, R. G.; Hommer, M. B.; Natan, M. J. *Anal.Chem.* **1995**, *67*, 735.
- (51) Jana, N.R.; Gearheart, L.; Murphy, C.J. *Langmuir* . **2001**, *17*, 6782
- (52) Teranishi, T.; Hasegawa, S;Shimizu, T. ;Miyake M. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, ,1699
- (53) Green, M. ; O'Brien P. *Chem. Commun.*, **2000**, 183
- (54) Brumlik, C. J ; Martin, C.R. *J. Am. Chem. SOC.***1991**, *113*, 3174
- (55) Brioude, A. ; Jiang, X. C.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 13138.
- (56) Eustis, S. ; Hsu, H.Y; Mostafa, A ; El-Sayed. *J. Phys.Chem. B*, **2005**.**109**, 4811.
- (57)(a) Murphy, C. J. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3633. (b)Gao, J.; Bender, C. M.; Murphy, C. J. *Langmuir.*, **2003**, *19*, 9065.
- (58) Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Gole, A. M.; Orendorff, C. J.; Gao, J. *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 13857.
- (59) Wu, H.Y., Michael, H., *Crystal Growth Design.* **2007**,*7*,831.