

[研究新領域報導]

奈米材料的成長控制之發展與應用

清華大學化學系 黃暄益、郭俊宏

近十年來許多國家對奈米材料的研究與其可能的應用有很大的興趣，因此有越來越多相關的研究文獻報告發表。對我們台灣而言，政府這幾年內對於奈米材料方面的研究相當關注，且已決定投入相當多的研究經費和資源來推動奈米材料相關的研究。為了全力發展奈米科技，在許多大學裏已經成立了奈米科技的研究中心；除此之外，一些發展奈米材料與技術的公司亦紛紛成立，專門從事研發與生產奈米科技產品。近年來的研究發展已對於各種奈米材料的合成技術奠定了相當好的基礎，其中包括奈米微粒、奈米線、奈米碳管以及奈米孔洞材料等製備。也就是說，當想製備特定成份的奈米材料時，基本上大多可藉由相關的研究文獻報告來提供參考和實驗方向[1]。但有關於奈米材料在成長上各方面的控制，並使其成為具有應用性的整體結構與功能的研究報告相對來講比較少。這些奈米材料的成長或製備上的控制包括成份、結構、尺寸、方向、位置、排列。至於比較少這方面的文獻報告也許是因為在奈米尺寸上做這些操控有較高的難度與較少可行的作法。然而如果要拿這些奈米材料來做應用的話，這些成長的控制是必須的，否則所製成的產品的性質與規格將不具一致性，若要運用在光電產品上將會是一個問題。另外如欲利用奈米材料來製備較複雜的多功能性排列結構，奈米尺寸上的控制更是必要的。下面將介紹一些有關奈米微粒與奈米線的成長控制的文獻報告。另外有關奈米碳管的成長與方向的控制，可參考戴宏傑教授的文獻報告[1d]。

一、奈米微粒尺寸與形狀的控制

有關奈米微粒的研究目前是相當多的，因為奈米微粒的製備有較多的方法，且其應用上比較容易也較廣。製備的方法可分為物理或化學途徑。物理途徑可用如濺鍍或沈積再加熱、

研磨和蒸發凝聚等方法。利用物理方式所形成的奈米微粒其尺寸大小分佈範圍較大，通常也無法形成具扁長型的微粒。化學途徑則較能夠提供尺寸上的控制以製備特定大小的奈米微粒或奈米棒，並且可以藉由其表面所修飾的有機分子來形成奈米微粒間的規則排列。

化學製備奈米微粒的方法通常是在水或有機溶液中進行。例如要成長金或銀奈米微粒，可以用 HAuCl_4 或 AgNO_3 來做金或銀離子的來源。再利用一些界面活性劑(Surfactant)本身的電荷與親水或斥水性的自我排列能力，以及與金或銀離子電荷的互相作用來包住這些離子所形成的離子簇。之後再加入還原劑如 NaBH_4 來形成金或銀奈米微粒[2]。美國南卡羅萊納大學 Catherine Murphy 教授的實驗室採用此方法來製備 3.5 nm 的金奈米微粒，並利用此微小金粒子為晶種分別加進具有不同量 HAuCl_4 和界面活性劑的成長溶液來成長 5 到 40 nm 的金奈米微粒[3]。由於所形成的奈米微粒有很好的尺寸控制，這些微粒可以藉由其表面的有機分子間的相互作用很自然地排列成非常規則的二維或三維結構。其他實驗室甚至利用不同長度的界面活性劑來控制奈米微粒或分子線間排列的距離[4]。

金或銀奈米棒或奈米柱的成長則有數種不同方法可採用。中正大學王崇人教授的實驗室最早發展出用電化學的做法來製備不同長度的金奈米棒。此方法是把界面活性劑和其他幫助柱狀微胞(Micelle)形成的物質加入電解質水溶液中，並採用金和鉑電極通電方式來提供金離子以成長出金奈米棒。長出來的奈米棒徑長比可以從二到十左右[5]。另外 UC-Berkeley 楊培東教授實驗室也在最近發展出用光化學反應的方式來製作金奈米棒，此方法所使用的藥品試劑與王崇人教授大同小異，主要的差別在於楊教授利用紫外光照射前驅物來形成徑長比 3~5

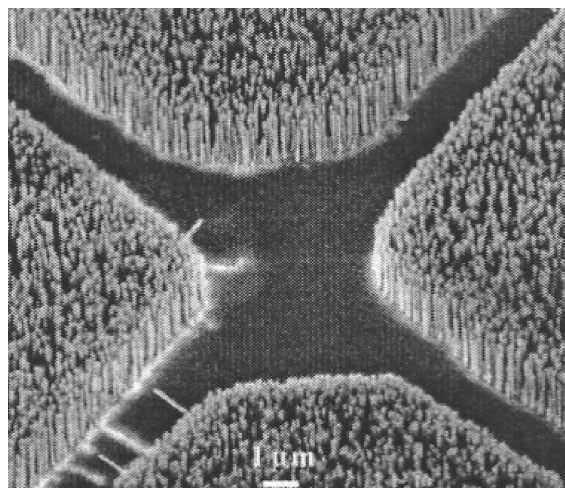
的奈米棒[6]。

同樣於最近 Catherine Murphy 實驗室更發展出一種類似於奈米微粒製程的方法，在水溶液中成功的合成出徑長比相當大的金與銀的奈米棒，銀甚至可形成奈米線[7]。除了上述金屬的奈米微粒與奈米棒，許多半導體奈米材料的文獻也非常多見，諸如 CdSe、CdS、Ag₂S 等。師大化學系陳家俊教授曾以 CdCl₂ 與 Na₂S 或 Na₂Se 混合並加入界面活性劑而分別形成 CdS 以及 CdSe 的奈米棒[8]；UC-Berkeley 的 Paul Alivisatos 教授也採用類似的方法，利用 Cd(CH₃)₂、Se 粉當前驅物在高溫下反應而瞬間形成 CdSe 的奈米棒[9]。此方法形成的奈米棒具有非常一致的徑長比，而形成的奈米棒為六角形結構並可以自組裝成類似蜂巢的結構。上述的各種方法因為可以高度控制奈米材料的尺寸大小，因此對於奈米物質在應用上有相當大的幫助。

二、奈米線的製作與控制

奈米線，顧名思義就是線狀的奈米結構。一般奈米線與奈米棒的區別並未有嚴格的定義，不過徑長比到達數十以上通常可稱為奈米線。奈米線的製作是現在非常熱門的一個研究主題，其製作方法可以是在氣相或液相中形成。其中氣相成長的方式可經由氣相傳輸 (Vapor-Phase Transport) 的方式或者雷射削融法 (Laser Ablation) 在水平管柱高溫爐內進行，亦可利用化學氣相沉積 (Chemical Vapor Deposition) 方式讓前驅物在真空腔內被加熱的基底 (Substrate) 上形成；液相形成的方式則類似上述奈米棒的製作過程，甚至在製作過程中可能經由奈米棒而形成奈米線[10]。另外利用中孔 (20 nm~70 nm) 的孔洞材料 (Mesoporous Silica Materials) 當作模板來形成奈米線的方法在文獻報告中也是可見的[11]。

氣相傳輸與雷射削融法的方法皆可依改變觸媒粒子的大小來控制奈米線的直徑與長度。UC-Berkeley 的楊培東教授實驗室利用氣相傳輸的方式把氧化鋅粉與碳粉反應後產生的鋅氣藉由氫氣帶到有金粒子的矽基底上，在此金粒子是當作觸媒[12]。鋅氣會溶於因高溫而呈液態的金粒子中並形成合金的粒子，當達過飽和



高密度的氧化鋅奈米線垂直成長於(110)面的 Al₂O₃ 基底上。經由在基底上透過具正方形結構模澱鍍一層金可以達到分區成長的效果。圖片摘自 *Science*, **292**, 1897 (2001)。

的情況下，鋅與高溫爐內的微量氧氣反應，然後在金的表面成核形成氧化鋅。當有更多的鋅氣不斷地溶於液態的金粒子，則氧化鋅的核會持續向外結晶成長，最後形成了氧化鋅的奈米線。金的來源可用澱鍍的方式在矽基底上鍍上一層金 (約 15~50 Å)，或直接將金奈米微粒 (<10 nm) 沉積在基底上。若鍍金的厚度為 50 Å，則以其為觸媒形成的氧化鋅奈米線長度約數微米，直徑約 80–120 nm；當金的厚度為 30 Å 時，則奈米線的直徑減少至 40–70 nm。利用小於 10 nm 的金奈米微粒當觸媒所形成的氧化鋅奈米線直徑可以小至 10–30 nm，長度可達數十微米。一般而言，當奈米線越細，其長度就越長。

哈佛大學化學系 Charles Lieber 教授實驗室用雷射削融法來形成奈米線。此做法是用雷射脈衝打在高溫爐內的一個固態靶，靶中含有所要形成的物質 (如 GaP) 與少量的觸媒 (如 Au)，當固態靶受到雷射的瞬間打擊時產生了很高的溫度，使得靶中的 GaP 與 Au 形成氣態原子，此時 GaP 其氣態原子與金的氣態原子融合成合金粒子，而環境中其餘的 GaP 氣態原子快速地溶於此合金粒子，最後因過飽和結晶成長形成 GaP 的奈米線[13]。此方法是利用合金粒子大小來控制奈米線直徑的例子之一。當合金粒子的直徑約為 30 nm 時，其長出的奈米線

直徑約為 28 nm，當合金粒子直徑為 11 nm 時，奈米線直徑約為 8 nm。

除了單一金屬與半導體奈米線外，亦有超晶格結構的奈米線。Charles Lieber 教授的實驗室，最近同樣利用雷射削融法形成 GaAs/GaP 的超晶格奈米線[14]。做法與上述有所相異的地方是在高溫爐內放 GaAs 與 GaP 的固態靶，並使雷射脈衝在不同時段交互打擊這兩個固態靶而形成。在 GaAs/GaP 的超晶格奈米線中，因為此兩種成分具有不同性質的能帶差(Band gap)，當用雷射來激發此奈米線時，只有 GaAs 的區段會產生螢光。另外在楊培東教授實驗室則是用雷射削融法加上氣相傳輸的方法來形成 Si/SiGe 的超晶格奈米線[15]。瑞典 Lund 大學 Lars Samuelson 教授實驗室在超高真空環境下利用 CBE(Chemical Beam Epitaxy)合成 InAs/InP 超晶格奈米線，此方法的優點是可以形成非常明顯且短窄的界面[16]。最近 Charles Lieber 教授實驗室更發展出具 core-shell 結構的奈米線，做法是先形成 Ge 奈米線後，再於奈米線的表面包覆一層結晶性的矽[17]。這些合成奈米線的方法對於未來發展奈米光電元件有相當大的助益。

三、奈米物質的規則排列

除了在尺寸與形狀方面的控制外，將奈米微粒作空間上的規則排列也是在應用上一個非常重要的研究主題。如果將奈米微粒依我們的設計而在基底上做特定的排列，並利用奈米微粒本身的物理性質或在其表面修飾一層有機或生化分子，就可將其應用於奈米光電元件的製作與生醫方面的檢測。根據這樣的想法，陳家俊教授的實驗室以 Microcontact Printing 的方法在基底上做出非常規則的 CdSe 奈米微粒排列結構。此排列結構最大的特點就是利用表面為親水與斥水兩種不同的 CdSe 粒子，在預先已被修飾的基底表面自組裝形成分區的排列，並利用粒子因尺寸大小不同而造成放光波長相異的特性，以造成分區性的發光[18]。如果能將發光區域做更好的設計，也許可製作出會形成彩色影像的奈米微粒發光二維結構。

不只奈米微粒，奈米線的立體規則排列也非常受重視。楊培東教授實驗室利用(110)面

sapphire(Al_2O_3)當基底，用上述氣相傳輸的方法，形成垂直於基底的氧化鋅奈米線[19]。此方法是利用氧化鋅(002)面與 sapphire(110)面具取向附生(Epitaxy)的關係，以達到方向性的控制。因為此研究發現氧化鋅具有雷射發光的現象，而它們同方向性的成長會減少發光能源的損耗並增強發光強度，比其他未有規則方向性的奈米線在應用上更有優勢。另外也可以利用 Microcontact Printing 來製作規則性的圖形排列，以符合在應用上的需要。

四、結語

奈米材料是目前世界上最熱門的研究主題之一，而奈米科技的發展更需要科學家投入大量的心血與共同的努力才能有長足的進步。在本文章中雖述說了各種奈米材料的製作與控制，然而一方面因為控制的方法還不夠成熟，另一方面則是由於我們對奈米這個領域的認知與研究目前也並未完全深入，所以將奈米材料成功地應用的例子還是非常少。未來奈米科技的發展重點，就是開發出新的奈米結構材料，並且深入地研究其各種性質，進而能隨心所欲的控制它們的型態。而控制奈米材料形成的成熟技術，即是將其應用化的關鍵。

參考文獻

- [1] a) Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, *Adv. Mater.*, **15**, 353 (2003).
- b) P. M. Ajayan, *Chem. Rev.*, **99**, 1787 (1999).
- c) C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger and H. Fan, *Adv. Mater.*, **11**, 579 (1999).
- d) H. Dai, *Acc. Chem. Res.* **35**, 1035 (2002).
- [2] T. Teranishi, S. Hasegawa, T. Shimizu and M. Miyake, *Adv. Mater.*, **13**, 1699 (2001).
- [3] N. R. Jana, L. Gearheart and C. J. Murphy, *Langmuir*, **17**, 6782 (2001).
- [4] a) S. A. Levi, A. Mourran, J. P. Spatz, F. C. J. van Veggel, D. N. Reinhoudt and M. Möller, *Chem. Euro. J.*, **8**, 3808 (2002).
- b) B. Messer, J. H. Song, M. Huang, Y. Wu, F. Kim and P. Yang, *Adv. Mater.*, **12**,

- 1526, (2000).
- [5] a) Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee and C. R. C. Wang, *J. Phys. Chem., B*, **101**, 6661 (1997).
 b) S.-S. Chang, C.-W. Shih, C.-D. Chen, W.-C. Lai and C. R. C. Wang, *Langmuir*, **15**, 701 (2001).
- [6] F. Kim, J. H. Song and P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14316 (2002).
- [7] a) B. D. Busbee, S. O. Obare and C. J. Murphy, *Adv. Mater.*, **15**, 414 (2003).
 b) N. R. Jana, L. Gearheart and C. J. Murphy, *Chem. Commun.* 617 (2001).
- [8] C.-C. Chen, C.-Y. Chao and Z.-H. Lang, *Chem. Mater.*, **12**, 1516 (2000).
- [9] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kanavanich and A. P. Alivisatos, *Nature*, **404**, 59 (2000).
- [10] a) Y. Sun, Y. Yin, B.T. Mayers, T. Herrick and Y. Xia, *Chem. Mater.*, **14**, 4736 (2002).
 b) B. Gate, Y. Yin and Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12582 (2000).
 c) J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty and B. A. Korgel, *Science*, **287**, 1471 (2000).
- [11] a) C.-M. Yang, H.-S. Sheu, K.-J. Chao, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 143 (2002).
 b) Y.-J. Han, J. M. Kim and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **12**, 2068 (2000).
 c) K.-B. Lee, S.-M. Lee and J. Cheon, *Adv. Mater.*, **13**, 517 (2001).
 d) M. H. Huang, A. Choudrey and P. Yang, *Chem. Commun.*, 1063 (2000).
- [12] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber and P. Yang, *Adv. Mater.*, **13**, 113 (2001).
- [13] M. S. Gudiksen and C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8801 (2000).
- [14] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith and C. M. Lieber, *Nature*, **415**, 617 (2002).
- [15] Y. Wu, R. Fan and P. Yang, *Nano Lett.*, **2**, 83 (2002).
- [16] M. T. Bjork, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg and L. Samuelson, *Nano Lett.*, **2**, 87 (2002).
- [17] L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang and C. M. Lieber, *Nature*, **420**, 57 (2002).
- [18] C.-C. Chen, C.-P. Yet, H.-N. Wang and C.-Y. Chao, *Langmuir*, **15**, 6845 (1999).
- [19] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang, *Science*, **292**, 1897 (2001).