

单分散、小粒径金纳米颗粒的形貌控制增长 *

付云芝^{①②} 杜玉扣^{①**} 杨 平^① 李津如^② 江 龙^②

(① 苏州大学化学化工学院, 苏州 215006; ② 中国科学院化学研究所胶体与界面重点实验室, 北京 100080)

摘要 利用种子生长法合成了形状规则、尺寸单一的形状不同金纳米颗粒。其中立方体纳米颗粒的边长为 $33\pm2\text{ nm}$, 它是在十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)存在的条件下, 在种子的表面上用弱还原剂——抗坏血酸还原而成的。在这个体系中, 表面活性剂 CTAB 既作为保护剂又作为颗粒成长的导向剂。用 UV-vis, TEM, XRD 对纳米颗粒的光学性质、几何形状、纳米颗粒的单层膜概貌以及纳米颗粒的晶体结构作了表征。考察了种子生长的时间、种子的量、抗坏血酸的量对生成纳米颗粒形状的影响。

关键词 方块形金纳米颗粒 种子长大 CTAB AA

近年来, 纳米材料在光学、电磁学、电子学、生物医学等领域显示出了美好的应用前景 [1-11], 并成为纳米科技的前沿研究领域, 因此吸引着化学、材料、物理、生物等领域的专家及研究者投入其领域的研究工作中。纳米材料的组成单元为纳米颗粒, 纳米颗粒的尺寸和形状界定了纳米材料的应用范围。因此控制纳米颗粒的尺寸和形状尤其显得重要。已经有大量的工作集中在研究纳米颗粒的形状控制合成条件及方法上, 如纳米方块 [12]、纳米线 [13]、纳米棒 [14,15]、枝状纳米颗粒 [16]、三角形纳米颗粒 [17]、片状纳米结构 [18] 等。在这些方法中, 湿化学法合成以高产量合成不同形状纳米颗粒具有独特的优势。目前, 已经用此法合成出具有规则形状的金属纳米颗粒 [19]。这些规则的纳米结构可以很好地自组装成为二维、三维结构 [20,21]。这些完美规整的二维、三维结构为将来的纳

米电子器件打下了良好的基础 [22-27]。基于上面的工作, 虽然胶体化学研究人员已经能够在各种金属以及半导体材料的合成中很好地实现了纳米颗粒的尺寸与形状的控制 [28,29], 但是在形成小粒径的条件下控制形貌的合成仍然具有挑战性。因为控制纳米颗粒的尺寸以及形貌要求必须掌握好反应体系中各组分含量以及各组分间的相互关系 [30,31]。虽然 Murphy [32,33] 等已经报道了在水溶液中合成方块 Cu_2O , 用种子增长法合成了纳米棒, 金的六面体及十面体也已经用蒸汽沉积法合成 [34], 胶体化学体系合成枝状纳米金颗粒报道也层出不穷 [35], 但是他们得到的颗粒直径都很大, 而且尺寸不均一。

我们的实验虽然沿用了种子长大法技术, 但是我们很好地控制了颗粒的粒径、形貌与单分散性。我们的方法是将金种子放进不同体系的增长液(由氯金

收稿日期: 2005-12-25; 接受日期: 2006-04-17

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 90207026)

** 联系人, E-mail: duyukou@sohu.com, jnfuz@163.com

酸、抗坏血酸 AA、表面活性剂 CTAB 及二次蒸馏水组成)中陈化一定时间后得到所希望的不同形貌及尺寸的纳米颗粒。

1 实验

1.1 试剂和仪器

十六烷基三甲基溴化胺(CTAB, 分析纯)、抗坏血酸(AA, 分析纯)、硼氢化钠(NaBH_4 (>96%))、氯金酸 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)、去离子水、十二烷基硫醇(分析纯)、无水酒精。

吸收光谱是在 TU-1800spc 紫外分光光度计(Beijing Purkinje General Instrument Co.)上测定。室温下, 将样品滴入样品池中, 根据设定进行测量。空白实验为蒸馏水。

石英晶体微量天平(QCM), 由 9-V DC 振荡仪以及 Sampo 高分辨率记录仪(CN3165)组成。

透射电子显微镜(TEM)型号为 JEOL TEM-2010 (购于日本), 上有 CCD 摄影记录器, 操作电压为 200 kV。取 $3 \mu\text{L} 0.005 \text{ g/mL}$ 的胶体溶液(以金纳米颗粒为计算对象), 小心地滴在铺有碳膜的铜网上, 在一个自己构造的小室内让其挥发 1 h。

X 射线衍射(XRD)是在 D/MAX-IIIC 型 X 射线衍射粉末仪(Physics Co.)上完成的。数据的获得是用镍过滤器与铜靶辐射($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 操作 2θ 角范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描频率为 $2\theta = 0.02^\circ$, 管电压为 40 kV, 管电流为 35 mA。样品准备: 取 1 mL 与 TEM 样品浓度相同的胶体溶液, 小心地滴在玻璃片上, 让其在室温常压下自然挥发。

1.2 金纳颗粒的制备过程

(i) 种子的制备。在连续搅拌下, 将 0.04 mL 1% 的氯金酸水溶液和 0.2733 g CTAB 先后加入盛有 10 mL 去离子水的三口瓶中, 继续搅拌 5 min 后, 溶液由浅黄色转变为橘红色。再加入 $0.06 \text{ mL} 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 新配制的 NaBH_4 溶液, 此时, 溶液立刻由橘红色转变为褐色澄清液体。紫外测试无吸收峰。说明该颗粒粒径很小。将其作为种子在 2~24 h 后使用。

(ii) 不同形貌金纳米颗粒的生长过程。在盛有 10 mL 去离子水的三口瓶中, 磁力搅拌下加入 0.04 mL

1% 的氯金酸水溶液后加入一定量 CTAB, 搅拌 5 min 后, 溶液由浅黄色转变为橘红色。然后加入一定量 2% 的抗坏血酸(AA)水溶液, 溶液颜色立刻由橘红色转变为无色。用微量注射器注入一定量的种子后, 颜色又渐渐发生变化(因为体系中各组分含量不同, 生成不同尺寸及形状的颗粒, 因而颜色也不同), 陈化一定时间后分离纳米颗粒。

(iii) 纳米颗粒的分离提取。对上述胶体溶液以 8000 r/s 超速离心 8 min, 将上层液体倒掉, 在余下的固体和少量的液体中加入蒸馏水重新分散, 再以同样的速度离心。这样重复 3 次, 即得鲜红色水分散型纳米颗粒。

1.3 金纳米颗粒电子显微镜样品的准备过程

首先, 取一片石英振子, 测其初始振荡频率, 记录下来。取 1 mL 一定浓度的金纳米颗粒水溶胶, 加入 8 mL 水稀释, 取其中 $5 \mu\text{L}$ 液体, 滴在石英晶体表面上, 随后立即将石英晶片置于一个玻璃罩中等待液体挥发。取出该石英晶片, 测其振荡频率。于是得到了 $5 \mu\text{L}$ 溶液中含有金纳米颗粒的重量, 然后按稀释比例计算出原液中含纳米颗粒的重量以及浓度。取 $3 \mu\text{L} 0.005 \text{ g/mL}$ (在 QCM 上进行标定的含金纳米颗粒的量)水分散的金纳米颗粒胶体溶液, 小心地滴在铺有碳膜的铜网上, 在一个小室内让其挥发。挥发后做电子显微镜测试。

2 结果与讨论

2.1 种子大小的影响

从图 1 可以看到金纳米种子在紫外光谱上看不到吸收峰, 说明种子非常小, 但 4 d 后, 在 550 nm 处有一个明显的吸收峰。这说明刚生成的种子在该环境下有慢慢长大的趋势, 这样对控制纳米颗粒的尺寸及规整形貌不利(33.6 nm 方块金胶体溶液的吸收峰在 546 nm 处)。所以, 为控制纳米颗粒的形貌及尺寸, 必须限定种子的陈化时间, 本实验要求 2~24 h 后使用。

这里种子长大主要有两个原因: (i) 还原剂的影响。当种子刚加入到增长液中它慢慢会被弱还原剂 AA 还原长大。(ii) Ostwald ripening 过程。随着反

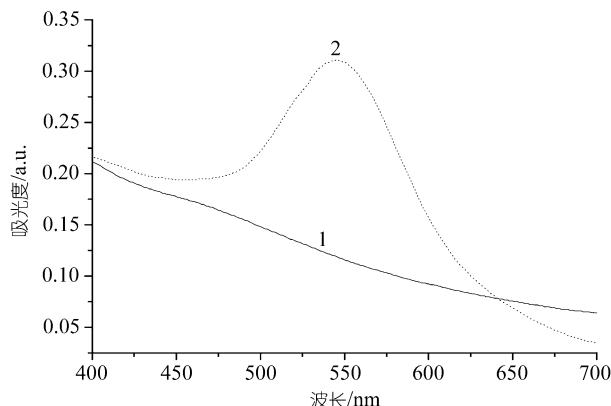


图 1 不同陈化时间生成种子的紫外吸收曲线

1, 刚陈化时; 2, 陈化 4 d 后

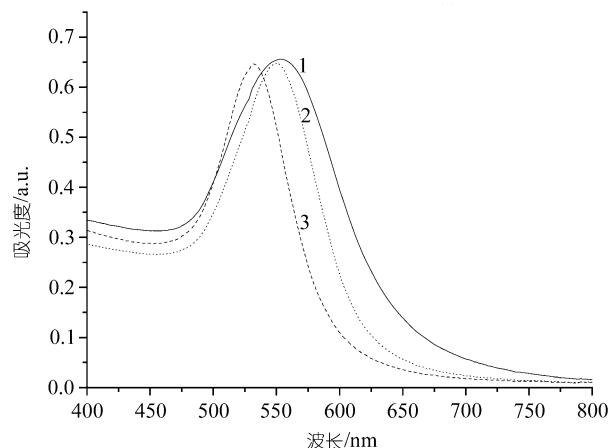
应的进行, 当增长液中还原剂越来越少时, 除了个别种子被还原剂还原长大外, 大部分小粒径颗粒则因扩散作用而到达大颗粒的周围, 最终融合到大粒径的纳米颗粒上而长大, 这样降低了小粒径纳米颗粒的表面能, 使体系最终达到稳定态。

2.2 抗坏血酸 AA 的含量对生成颗粒形貌的影响

所有金纳米颗粒的吸收峰都在 500~600 nm^[36]之间。对体系 0.0583 g CTAB + 0.04 mL Au³⁺ + 10 mL H₂O + 6.25 μL 种子 + AA, 我们用UV-vis光谱考察了抗坏血酸量的影响。从图 2 我们可以看到, 随着AA量的增加, 金纳米颗粒的吸收峰蓝移, 即颗粒变小;

UV-vis光谱的半峰宽随着AA量的增加明显变窄, 说明生成的纳米颗粒单分散性转好。这一点也可以由电子显微镜图来得到证实。

从图 3 可以看出, 在体系 0.0583 g CTAB + 0.04 mL Au³⁺ + 10 mL H₂O + 6.25 μL 种子 + AA 中, AA 由 0.03 增加到 0.13 再到 0.26 mL 的过程中, 生成金纳米颗粒的直径由 20.7 减少到 18.5, 最后到 16.7 nm, 而且颗粒由不规则形状到规则单分散球形转化。图中没有看到小颗粒种子。我们认为, 还原剂 AA 增多,

图 2 水相中不同含量还原剂对纳米颗粒生长的影响
的紫外吸收光谱图

曲线 1~3 分别表示 0.03, 0.13, 0.26 mL 抗坏血酸还原氯金酸所生成的金纳米颗粒的吸收峰

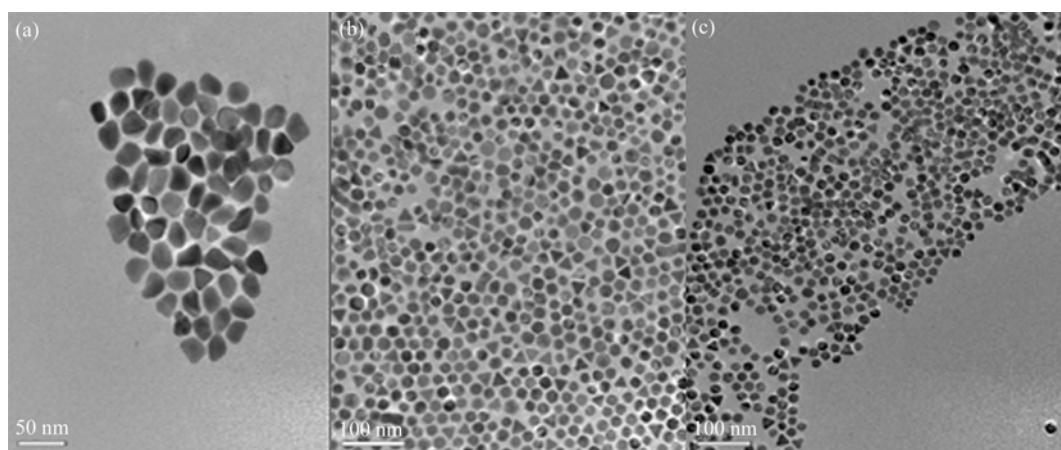


图 3 水相中不同还原剂含量下金纳米颗粒的尺寸及形貌的透射电子显微镜图

(a) 0.03 mL AA, 20.7 nm; (b) 0.13 mL AA, 18.5 nm; (c) 0.26 mL AA, 16.7 nm

使得原来种子上面有更多的还原位点^[37], 在短暂的时间内, 被还原的金原子包围在种子的周围, 迅速完成了种子的长大过程, 这主要是动力学控制占主要地位。而在还原剂AA含量少的体系中, 纳米颗粒则有进一步长大的趋势, 这是因为小颗粒, 表面能大, 体系不稳定, 有更多的原子填充种子表面的趋势, 这样, 体系比较稳定。从另一方面讲, 如果被吸附在种子周围的还原剂少, 还原反应就相应地较缓慢, 纳米颗粒的成长过程因而也缓慢, 再加上颗粒周围CTAB链长的阻碍效应(扩散过程弱), 使颗粒的成长沿着一定的方向进行, 故生成的大颗粒就有一定的形貌了, 见图4。当然也有方块在CTAB的媒介作用下融合生长的情况。但, 所有颗粒的形成过程都会受到动力学控制和扩散控制^[37~39]。

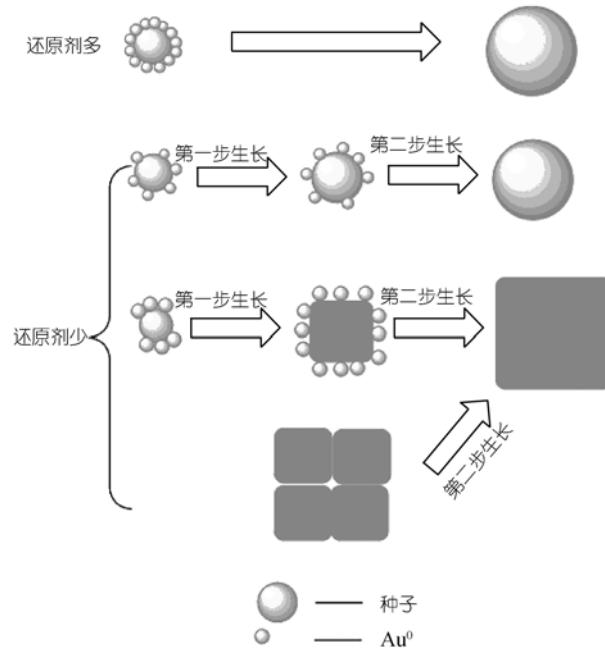


图4 种子长大示意图

2.3 种子的含量对生成颗粒形貌的影响

对体系 $0.0583\text{ g CTAB} + 0.04\text{ mL Au}^{3+} + 10\text{ mL H}_2\text{O} + \text{种子} + 0.26\text{ mL AA}$, 我们考察了种子量的影响, 从图5我们可以看到, 随着种子含量的增加($0.625\sim6.25\sim12.5\text{ }\mu\text{L}$), 金纳米颗粒的吸收峰明显蓝移,

颗粒变小; 滴加种子量为 $12.5\text{ }\mu\text{L}$ 生成的纳米颗粒的吸收峰半峰宽明显变窄, 表明我们得到了分散性比较好的金纳米颗粒。从 TEM 电子显微镜照片上亦明显看出, 所有这个条件得到的金纳米颗粒的单分散性都非常好。图6(a)中, 几乎所有的颗粒都是立方块, 平均直径在 33.6 nm , 这与文献[19]的报道相一致。图6(c)中, 几乎都是球形纳米颗粒, 平均直径在 15.2 nm 左右, 与金纳米方块相比较, 种子的含量增多了 20 倍, 颗粒直径小了一倍多, 而且形状也明显变化。而图6(b)颗粒类似方块, 但边角不分明, 平均粒径为 16.7 nm 。针对方形纳米颗粒的形成过程而言, 由于种子含量增多, 体系中的 HAuCl_4 浓度是一定的, 平均可供每个种子生长的 Au 源就会降低, 经过数天的陈化, 最后形成了相对较小的颗粒。从能量的角度来考察, 种子表面上的 CTAB 越多, 颗粒的表面能就越小, 生成球形颗粒的表面能最低, 故球形颗粒的生成趋势就越大。

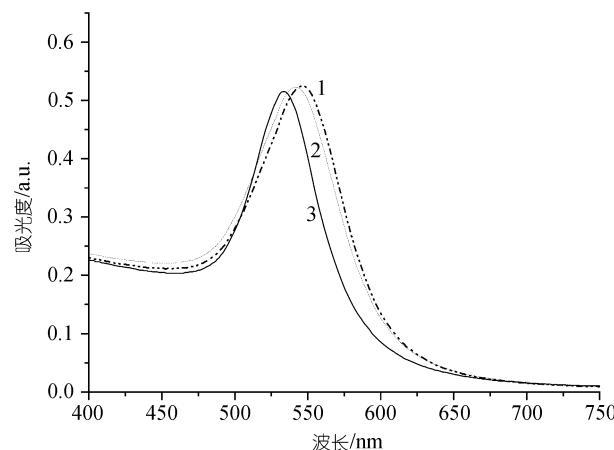


图5 水中不同含量的种子长大为不同直径、不同形貌的金纳米颗粒的紫外吸收光谱图

曲线1~3分别表示种子含量为 $0.625, 6.25$ 和 $12.5\text{ }\mu\text{L}$

2.4 纳米颗粒单层膜的形成

我们借用于憎水性、 2 nm 金在固气界面上的排布方法^[40]来探讨亲水性金纳米颗粒在固液界面上的组装现象, 虽然效果不明显, 但是已经有了初步的效果。从图6 电子显微镜照片上可以看出, 图6(a), (c)

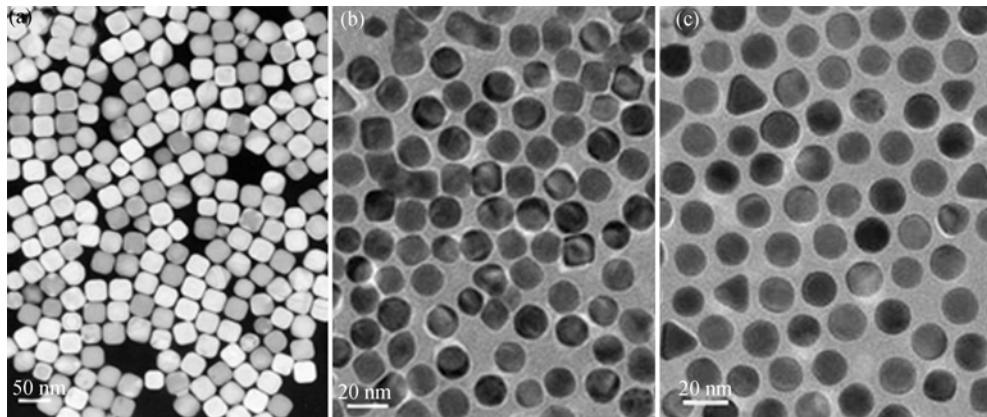


图 6 水中不同含量的种子长大为不同直径不同形貌的金纳米颗粒的透射电子显微镜图
(a) 0.625 μL 种子, 33.6 nm; (b) 6.25 μL 种子, 16.7 nm; (c) 12.5 μL 种子, 15.2 nm. 其中(a), (c)在小室内控制了溶剂的挥发速度, 而(b)则是直接在室内挥发

在小室内控制了溶剂在固相与气相界面上的挥发速度, 得到了比较规整紧凑的单层膜, 而图 6(b)则紧凑性比较差。纳米颗粒在固相与气相界面上(铺有碳膜的铜网)的分布, 是纳米颗粒在由溶剂体系转移至固相与气相界面上, 并继而完成自我调控而实现的。因而要获得规整的纳米颗粒的二维有序结构, 首先应使纳米颗粒在溶剂挥发完之前能够充分在固相与气相界面上铺展。

为此, 我们控制了两个因素: 一是要求滴在固相与气相界面上的金纳米颗粒溶胶浓度要定量, 因为浓度低, 纳米颗粒间的静电力、范德华力、毛细管力都起不到相应的作用, 无法推动纳米颗粒使其靠近, 实现组装; 而浓度过高, 颗粒之间的相互作用力过强, 便会导致纳米颗粒发生不可逆聚集, 导致纳米颗粒的无序堆积。我们用QCM来对纳米颗粒溶胶作一浓度的定量。QCM的工作原理是利用石英晶体片的振动频率与质量的比例关系, 通过测定石英晶体片频率的变化, 检测石英晶体片上的增加或者减少的物质的质量^[41,42]。石英晶体片上物质的质量变化与石英振荡频率之间的关系为: $\Delta F = -\frac{2F_0^2 \Delta m}{A\sqrt{\rho_q \mu_q}}$, 其中 ΔF 为吸附样品后石英晶体片振荡频率与初始频率之差(Hz), F_0 为石英晶体片的固有频率(8.7×10^6 Hz), Δm 为石英晶体片表面的质量变化(g), A 为电极面积

(0.196 cm^2), ρ_q 为石英密度($2.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), μ_q 为剪切模量($2.95 \times 10^{11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{s}^{-1}$)。根据此公式, 本实验条件下石英晶片频率每变化 1 Hz, 相当于表面质量增加或者减少 1.144 ng。公式: $\Delta m = -\Delta F \times 1.144 \text{ ng}$ 。

二是要控制好液滴在固相与气相界面上的挥发速度。纳米颗粒的排布不仅受颗粒间的相互作用力(静电力、范德华力、毛细管力)的影响, 而且也受到动力学效应的作用, 当溶剂挥发速度快时, 扩散作用占主要地位, 大量颗粒沿着蒸气气流运动, 等溶剂挥发完毕, 溶剂对颗粒与固体基底的润湿作用消失, 颗粒在固体基底上的运动受阻, 随意固定在某个部位不再运动, 故所得排布无序。然而, 如果我们控制挥发速度, 让它们之间的相互作用力起主导地位, 这样, 它们就会相互“牵动”而靠拢, 再加上表面的润湿效应, 使颗粒间有一个调整运动方向的机会, 于是就得到了紧凑单层膜。由于纳米颗粒环境因素相当复杂, 要想得到规整有序的二维有序结构, 须进一步的探讨。

2.5 机理探讨

从图 7 看到方块形金纳米颗粒, 有三个明显的峰出现, 吸收峰的位置分别为 38.24, 44.34 及 64.69, 对应的晶体立方面分别为(111), (200)及(220), 与本体金块的X射线衍射峰相比较, 峰宽明显变宽, 说明我们合成的颗粒是粒径比较小的颗粒。(200)与(111)峰强度的比值为 4.78, 明显比本体金块大(~0.53)^[14], 这

说明这些立方块最初是由多层(100)平面组成的，这些平面非常完美地组装在一起，形成了具有一定边长的方形纳米颗粒。表面活性剂CTAB以及其他各种因素对形成纳米立方块的机理与文献[19]相同。

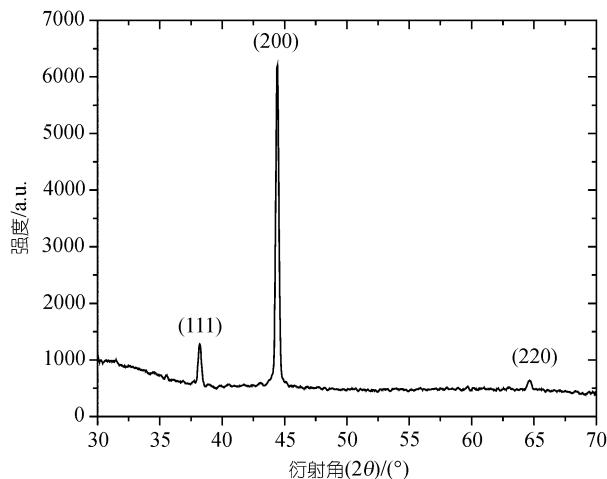


图 7 立方体纳米颗粒的 X 射线衍射谱图

因此，纳米颗粒形状的控制增长是由表面活性剂在不同晶面上的吸附取向以及氯金酸被还原的动力学效应决定的。如果AA增多，种子多，主要是动力学控制，在生长环境下，还原剂AA使氯金酸在种子的表面上迅速还原增长为球形纳米颗粒；如果AA少，种子少，则主要是表面活性剂CTAB在种子上面的吸附起关键作用，表面活性剂CTAB在种子上面的吸附一般更强于吸附在(100)面上，而不是(111)面上^[43]，这样，表面活性剂CTAB在(100)面上的吸附阻止了氯金酸在(100)上的还原，而是在(111)面上还原，形成了多层(100)面，最终组装成立方形纳米方块。

3 结论

我们用简单的水溶液种子增长法，通过控制增长液的不同成分，合成了单分散、小粒径、形状规整的立方形、球形纳米金颗粒。这种增长环境是在室温常压下完成的。所用表面活性剂CTAB即作为保护剂又为导向剂。

参 考 文 献

1 张美红, 丁士文, 王振兴, 张玉卓. 化学自组装合成 Sn 掺杂的

纳米 TiO₂ 介孔材料及其光催化性能. 中国科学, B 辑, 2005, 35(3): 206—211

- 2 Suzdalev I P, Suzdalev P I. Nanoclusters and nanocluster systems, Assembling, interactions and properties. Russ Chem Rev, 2001, 70: 177—210 [[DOI](#)]
- 3 Rao C N, Kulkarni G U, Thomas P J, Edwards, P P. Size-dependent chemistry: properties of nanocrystals. Chem Eur J, 2002, 8(1): 28—35 [[DOI](#)]
- 4 Quinn B M, Liljeroth P, Ruiz V, Ruiz V, Laaksonen T. Electrochemical resolution of 15 oxidation states for monolayer protected gold nanoparticles. J Am Chem Soc, 2003, 125: 6644—6645 [[DOI](#)]
- 5 Alvarez M M, Khouri J T, Schaaff T G, Shafiqullin M N, Vezmar I, Whetten R L. Optical absorption spectra of nanocrystal gold molecules. J Phys Chem B, 1997, 101: 3706—3712 [[DOI](#)]
- 6 Kim Y G, Oh S K, Grooks R M. Preparation and characterization of 1-2 nm dendrimer-encapsulated gold nanoparticles having very narrow size distributions. Chem Mater, 2004, 16: 167—172 [[DOI](#)]
- 7 Wang J, Xu D, Kawde A N, Polsky R. Metal nanoparticle-based electrochemical stripping potentiometric detection of DNA hybridization. Anal Chem, 2001, 73: 5576—5581 [[DOI](#)]
- 8 Li Y, Boone E, El-Sayed M A. Size effects of PVP-Pd nanoparticles on the catalytic suzuki reactions in aqueous solution. Langmuir, 2002, 18: 4921—4925 [[DOI](#)]
- 9 Jarosz M V, Stott N E, Drndic M, Morgan N Y, Kastner M A, Bawendi M G. Observation of bimolecular carrier recombination dynamics in close-packed films of colloidal CdSe nanocrystals. J Phys Chem B, 2003, 107(46): 12585—12588 [[DOI](#)]
- 10 Sun Y, Gates B, Mayers B, Xia Y. Crystalline silver nanowires by soft solution processing. Nano Lett, 2002, 2: 165—168 [[DOI](#)]
- 11 Chang Y, Lye M L, Zeng H C. Large-scale synthesis of high-quality ultralong copper nanowires. Langmuir, 2005, 21(9): 3746—3748 [[DOI](#)]
- 12 Wiley B, Sun Y, Mayers B, Xia Y. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver. Chem Eur J, 2005, 11: 454—463 [[DOI](#)]
- 13 Pei L, Mori K, Adachi M. Formation process of two-dimensional networked gold nanowires by citrate reduction of AuCl₄⁻ and the shape stabilization. Langmuir, 2004, 20(18): 7837—7843 [[DOI](#)]
- 14 Kim F, Song J H, Yang P. Photochemical synthesis of gold nanorods. J Am Chem Soc, 2002, 124(48): 14316—14317 [[DOI](#)]
- 15 Nikhil R J, Latha G, Catherine J. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. J Phys Chem B, 2001, 105(19): 4065—4067 [[DOI](#)]
- 16 Hao E, Bailey R C, Schatz G C, Hupp J T, Li S. Synthesis and optical properties of “branched” gold nanocrystals. Nano Lett, 2004, 4(2): 327—330 [[DOI](#)]
- 17 Ramaye Y, Neveu S, Cabuil V. Ferrofluids from prism-like nanoparticles. J Magn Magn Mater, 2005, 289: 28—31 [[DOI](#)]
- 18 He Y, Shi G. Surface plasmon resonances of silver triangle nanoplates graphic assignments of resonance modes and linear fittings of resonance peaks. J Phys Chem B, 2005, 109(37): 17503—

17511[DOI]

- 19 Sau T K, Murphy C J. Room temperature high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(28): 8648—8649[DOI]
- 20 Sau T K, Murphy C J. Self-assembly patterns formed upon solvent evaporation of aqueous cetyltrimethyl ammonium bromide-coated gold nanoparticles of various shapes. *Langmuir*, 2005, 21(7): 2923—2929[DOI]
- 21 Kim F, Kwan S, Akana J, Yang P. Langmuir-blodgett nanorod assembly. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(18): 4360—4361[DOI]
- 22 Remacle F, Collier C P, Markovich G, Heath J R, Banin U, Levine R D. Networks of quantum nanodots: the role of disorder in modifying electronic and optical properties. *J Phys Chem*, 1998, 102(40): 7727—7734
- 23 Li Q, Walter E C, Vander V, Murray B J, Newberg J T, Bohannan E W, Switzer J A, Hemminger J C, Penner R M. Molybdenum disulfide nanowires and nanoribbons by electrochemical/chemical synthesis. *J Phys Chem B*, 2005, 109(8): 3169—3182[DOI]
- 24 Norris D J, Yao N, Charnock F T, Kennedy T A. High-quality manganese-doped ZnSe nanocrystals. *Nano Lett*, 2001, 1(1): 3—7 [DOI]
- 25 Nguyen T-Q, Bushey M L, Brus L E, Nuckolls C. Tuning intermolecular attraction to create polar order and one-dimensional nanostructures on surfaces. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(50): 15051—15054[DOI]
- 26 Yang G, Tan L, Yang Y, Chen S, Liu G Y. Single electron tunneling and manipulation of nanoparticles on surfaces at room temperature. *Surf Sci*, 2005, 589: 129—138[DOI]
- 27 Yamanaka K, Yakushijia K, Ernulta F, Matsuura M, Mitani S, Takashita K, Fujimori H. Inverse tunnel magnetoresistance associated with coulomb staircases in micro-fabricated granular systems. *J Magn Magn Mater*, 2004, 6: 272—276
- 28 Watzky M A, Finke R G. Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 10382—10400 [DOI]
- 29 Jana N R, Peng X. Single-phase and gram-scale routes toward nearly monodisperse Au and other noble metal nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 14280—14281[DOI]
- 30 Pilieni M P, Ninham B W, Gulik-Krzywicki T, Tanori J, Lisicki I, Filankembo A. Direct relationship between shape and size of template and synthesis of copper metal particles. *Adv Mater*, 1999, 11: 1358—1362[DOI]
- 31 Ngo Q, Cruden B A, Cassell A M, Meyyappan S M, Li J, Yang C Y. Thermal interface properties of Cu-filled vertically aligned carbon nanofiber arrays. *Nano Lett*, 2004, 4(12): 2403—2407[DOI]
- 32 Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Adv Mater*, 2001, 13: 1389—1393 [DOI]
- 33 Li X, Gao H, Murphy C J, Gou L F. Nanoindentation of Cu₂O nanocubes. *Nano Lett*, 2004, 4(10): 1903—1907[DOI]
- 34 Renou A, Gillet M. Growth of Au, Pt and Pd particles in a flowing argon system: Observations of decahedral and icosahedral structures. *Surf Sci*, 1981, 106: 27—34[DOI]
- 35 Chen S, Wang Z L, Ballato J, Foulger S H, Carroll D L. Monopod, bipod, ripod, and tetrapod gold nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 16186—16187[DOI]
- 36 Prasad B L V, Stoeva S I, Sorensen C M, Klabunde K J. Digestive-ripening agents for gold nanoparticles: alternatives to thiols. *Chem Mater*, 2003, 15: 935—942[DOI]
- 37 Busbee B D, Obare S O, Murphy C J. An improved synthesis of high-aspect-ratio gold nanorods. *Adv Mat*, 2003, 15: 414—416 [DOI]
- 38 Petroski J M, Wang Z L, Green T C, El-Sayed M A. Kinetically controlled growth and shape formation mechanism of platinum nanoparticles. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 3316—3320[DOI]
- 39 崔亚丽, 惠文利, 苏婧, 王亚妮, 陈超. Fe₃O₄/Au 纳米复合粒子及其光学性质. 中国科学, B辑, 2005, 35(2): 89—93
- 40 Fu Y Z, Li J R, Du Y K, Yang P, Jiang L. Formation of long range ordered arrangement of quantum dots with the help of lateral centripetal flow. *Surf Sci*, 600(4): 835—840
- 41 Lvov Y, Ariga K, Ichinose I, Kunitake T. Assembly of multicomponent protein films by means of electrostatic layer-by-layer adsorption. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(22): 6117—6123[DOI]
- 42 Okahata Y, Ariga K, Tanaka K. Evaluation of a horizontal lifting method of Langmuir Blodgett films using a quartz-crystal microbalance. *Thin Solid Films*, 1992, 702: 210—211
- 43 Johnson C J, Dujardin E, Davis S A, Mann S. Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant-directed synthesis. *J Mater Chem*, 2002, 12(6): 1765—1770[DOI]