



有序分子膜技术在无机超薄膜制备中的应用

康诗钊 穆 劲*

(华东理工大学化学系,超细材料制备与应用教育部重点实验室,上海 200237)

摘要: 本文以 LB 技术、自组装技术、SILAR 方法为例简要介绍了近年来有序分子膜技术在无机超薄膜构筑方面的应用。并对其今后的发展进行了展望。

关键词: LB 技术; 自组装技术; SILAR 方法; 无机超薄膜

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)06-0971-07

Application of Organized Molecular Films in the Preparation of Inorganic Ultrathin Films

KANG Shi-Zhao MU Jin*

(Department of Chemistry, Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract: In this review, some recent applications of organized molecular films in the preparation of inorganic ultrathin films are introduced, with examples chosen from the deposition using LB technique, self-assembly technique, and SILAR method. Meanwhile, a brief prospect for the ongoing study on application of organized molecular films is discussed.

Key words: LB technique; self-assembly technique; SILAR method; inorganic ultrathin films

有机/无机杂化薄膜和无机超薄膜具有十分独特的光、电、磁等性质,在微电子器件、光学器件、传感器、磁存储、电极以及表面修饰等诸多领域的应用前景十分广阔^[1],因而其构筑方法引起了人们的广泛关注。各国科学家为此进行了大量的研究工作,并成功地建立了一系列有机/无机杂化薄膜和无机超薄膜的构筑路线,如溶胶-凝胶技术^[2]、旋转涂覆法(spin coating)^[3]、Langmuir-Blodgett(LB)技术^[4]、自组装法^[5]、Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR)法^[6]、化学浴法^[7]、浸涂法(dip coating)^[8]、真空沉积技术^[9]、电喷溅^[10]、电沉积^[11]、化学气相沉积法^[12]等。其中,基于有序分子膜技术的构建方法,即 LB 技术、自组装法以及 SILAR 法,由于其具有制备条

件温和,膜的厚度、结构、组成精确可控等特点,为构筑新型有机/无机杂化薄膜和无机超薄膜提供了一条简便、有效的途径。此外,有序分子膜技术还为在分子层次上操纵功能分子提供了可能,这对于今后有机-无机器件以及分子电子学的发展十分重要。因此,在各种薄膜制备技术中,有序分子膜技术尤其引人注目,其在有机/无机杂化薄膜和无机超薄膜制备方面的应用已成为目前该领域的前沿和热点之一。经过近 20 年的发展,人们利用有序分子膜技术制备了大量的有机/无机杂化薄膜和无机超薄膜。由于篇幅的原因,不能一一加以介绍,下面以几种典型的有序分子膜技术为例,对其在无机超薄膜制备中的应用进行简要介绍。

收稿日期:2006-02-27。收修改稿日期:2006-05-10。

*通讯联系人。E-mail: jinmu@ecust.edu.cn; Tel: 021-64252214

第一作者:康诗钊,男,38岁,博士,副教授;研究方向:介观材料化学、固态化学。

1 LB 技术的应用

LB 技术是最早的分子组装技术之一(图 1)。如图所示,通过障片的压缩,在一定的表面压下可以得到分子层次有序且可控的分子组装体。成膜分子的亲水头基可与亚相中的无机物质,如金属离子、配合物等相互作用。因此,利用无机功能分子与 Langmuir 膜之间的相互作用,可以将无机功能分子引进到 LB 膜中组装成层状有序的有机/无机杂化薄膜;其次,还可以利用膜结构作为模板,在其诱导下原位构建有机/无机杂化薄膜和无机超薄膜。

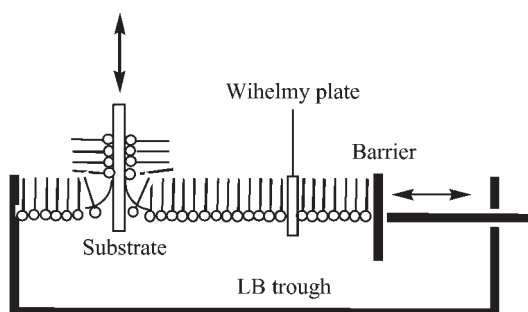


图 1 LB 技术示意图

Fig.1 Scheme of LB technique

1.1 利用 LB 技术构筑层状无机超薄膜

利用成膜分子亲水头基与亚相中无机物质的相互作用,可将金属离子、无机配合物、纳米粒子等无机物质引入到 LB 膜中。引入方式一般有两种:一是将两亲分子直接铺展在含无机物质的亚相上,利用成膜分子与无机分子之间的静电^[13]、配位^[14]等相互作用形成有机-无机杂化单层膜,然后在一定的表面压下将单层膜转移到固体基片上形成有序的有机-无机杂化膜。二是先将所要转移的无机物质转变为具有一定两亲性的复合物,然后通过 LB 技术将其构建为层状薄膜。例如,Paul 等人^[15]通过氨基与金的配位作用将十八胺包覆在金纳米颗粒上,得到金纳米粒子与十八胺的复合物。然后利用 LB 技术将其沉积在固体基片上,制备了金纳米粒子膜。

利用第一种方法构建无机超薄膜的早期工作之一是通过烷基磷酸与金属阳离子之间的静电作用将金属离子引入薄膜中,构建烷基磷酸盐超薄膜。所引入的金属离子主要包括 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Mn^{2+} ^[16]。在构筑这些超薄膜的过程中,人们发现亚相的 pH 值是一个重要的影响因素。如果亚相的 pH 值太低,金属离子与亲水头基的作用力太弱,因而不能被结合到 Langmuir 单层膜中。而如果亚相的 pH 值太高,一

方面由于金属离子的交联作用单层膜变得太硬以至于不能被转移到固体基片上,另一方面金属离子也易发生水解。因此,最佳的 pH 值应是允许单层膜转移的最大 pH 值。在这个 pH 值下,既可以使亲水头基与金属离子有效结合,同时又不致使单层膜硬得无法转移,pH 值一般选取范围在 5.2~8.1^[17]。由于气/液界面的特殊性,某些金属离子,如稀土金属离子,在界面处会发生水解,即使调整亚相的 pH 值也不能有效抑制。为了有效地将金属离子引入到薄膜中,可以通过同离子效应,即在亚相中加入相应的金属离子,来抑制水解,利用这个方法成功地制备了稀土(III)三硬脂酸盐薄膜^[18]。当需要制备无机配合物薄膜时,也可以使用这个方法抑制配合物在界面处的解离,从而获得高质量的配合物膜^[19]。

在第二种方法中,无机化合物除了可以与经典的两亲分子相结合外,还可以与某些不成膜的分子相互作用形成不溶于水的复合物,在水/气界面上形成稳定的单层膜。这个方法对于纳米粒子、粘土等超薄膜的构建尤其有效,例如将带负电荷的粘土与带正电荷的季铵盐原位相互作用后,可以非常简便地利用 LB 技术将粘土转移到固体基片上,形成粘土超薄膜^[1]。利用烷基硫醇包覆的金属纳米粒子,如十二烷基硫醇包覆的金纳米粒子^[20],来制备相应的纳米粒子超薄膜也是该技术常见的用法。由此可见,此方法大大扩展了人们对成膜分子的选择范围,为设计有机/无机杂化薄膜提供了广阔的空间,是构建新型无机超薄膜方便而有效的手段。

最近,人们利用 LB 技术制备了不同粒径的 CdS 纳米粒子混合薄膜^[4]。只是采用不同的单层膜转移顺序,就得到了不同结构的薄膜。从这个结果我们可以看出,可以非常容易地通过 LB 技术调控膜的结构和组成,从而获得我们所设计的结构。此外,所构筑的层状无机/有机杂化膜还可以通过热处理、有机溶剂溶解等手段进行后处理,进一步得到具有特定功能的无机超薄膜。如粘土微晶表面具有一些可以增强立体选择性的活性位点,利用 LB 技术将其构建为粘土/有机杂化膜后,使用有机溶剂进行后处理,就可得到粘土超薄膜。该超薄膜与 Os 配合物复配得到的粘土/配合物薄膜对于联萘类化合物具有立体选择性^[21]。

1.2 利用 LB 膜层间原位反应构筑无机超薄膜

Y 型 LB 膜具有头-头、尾-尾的层状有序结构。通过静电相互作用等可将金属离子等无机物质引入

到亲水头基之间。因此,可以将LB膜作为纳米反应器,利用原位反应,在成膜分子的亲水头基之间构筑无机超薄膜。其一般制备过程参见图2。目前,这个方法在制备硫化物、硒化物超薄膜方面,如 CdS ^[22]、 PbS ^[23]、 ZnSe 、 CuS 、 Ag_2S ^[24]等,使用得比较多。所利用的反应主要是相应的金属离子与 H_2S 、 H_2Se 之间的气-固反应,液-固反应也有文献报道^[23],但比较少见。

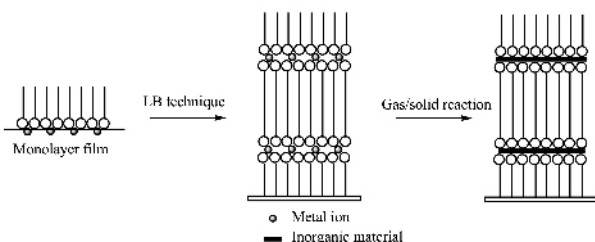


图2 利用LB膜层间原位反应构筑无机超薄膜的一般步骤

Fig.2 Scheme of inorganic ultrathin film built-up in the interlayer of LB film

1.3 Langmuir膜诱导的无机晶体定向生长

在Langmuir膜中,成膜分子的排列定向而有序。因此,Langmuir单分子膜可以作为模板,诱导无机化合物在有机/无机界面的特定位置上定向生长。在这个过程中,单分子膜中分子排列与无机晶体晶格之间的匹配是最关键的因素。主要包括单分子膜与诱导晶面之间的电荷匹配、结构对应以及立体化学互补。Tang等^[25]的研究结果显示,在单分子膜存在下进行 CuSO_4 和 Na_2SO_4 生长时,尽管二者在溶液中均达到了过饱和,但单分子膜只诱导 CuSO_4 按(010)晶面成核生长。与此相似,由于 $\text{BaF}_2(100)$ 晶面与山嵛酸分子的排列十分匹配,在山嵛酸单分子膜诱导下,其晶体会按照(100)晶面进行定向生长^[26]。由此可见,当晶面与单分子膜匹配时,该晶面可在其诱导下进行生长。反之,单分子膜则会抑制与其不匹配的晶面的生长,甚至抑制晶体的生长。它决定了晶体的定向成核和晶面生长的选择性。

Langmuir膜对无机晶体定向生长的诱导作用为人们获得具有特定晶面的纳米晶体膜提供了极大的方便。Berman等^[27]成功地利用聚丁二炔Langmuir膜诱导了 PbS 按照 $\langle 110 \rangle$ 方向进行结晶生长。此外,即使当单分子膜中分子排列与无机晶体晶格之间的匹配不好时,Langmuir膜仍然可以诱导无机纳米晶体按照一定的方向进行排列。例如,聚丁二炔Langmuir膜诱导 Ag_2S 结晶生长时,由于 Ag_2S 与膜之间匹配性不好, Ag_2S 纳米晶体并不按照特定晶面进行

生长,但聚丁二炔Langmuir膜仍可诱导所生成的 Ag_2S 纳米晶按照线性进行排列^[28]。这点对于我们今后探讨纳米线路的构建以及功能模块的排列具有重要意义。

通过上述研究结果,我们可以看到LB技术在设计、构建功能性无机超薄膜方面是一个非常简便、有效的手段。与有机超薄膜相比,无机超薄膜在热稳定性和机械稳定性方面具有不可比拟的优势。因此,LB技术在构建具有特定功能的无机超薄膜领域具有广阔的应用前景。

2 自组装技术的应用

自组装是一个自发过程。通过这个过程,分子可以在固体基片表面自发地排列起来,形成有序的超薄膜。其驱动力主要为化学吸附、配位作用、静电相互作用等。自组装技术具有操作可控、简便、条件温和、不受基片形状和面积限制等特点,因而,被广泛应用于超薄膜的制备。目前,在无机超薄膜制备方面,常用的自组装技术主要包括层-层自组装技术、以自组装单层膜为模板构建无机超薄膜、以嵌段共聚物为模板构建无机超薄膜等。下面从层-层自组装技术和以嵌段共聚物为模板构建无机超薄膜两个方面对自组装技术在无机超薄膜制备中的应用进行简要的介绍。

2.1 层-层自组装技术在无机超薄膜制备中的应用

层-层自组装是指分子、纳米粒子等通过物理吸附、化学吸附、化学键等一层一层自发地在基底表面组装的过程。利用聚电解质PDDA与 CdSe 纳米粒子之间的静电相互作用,将聚电解质PDDA与 CdSe 纳米粒子交替组装,构筑PDDA/ CdSe 纳米粒子交替膜就是这个技术在无机超薄膜制备中应用的一个实例^[29]。其操作步骤如图3所示。

这个方法操作非常简便,除聚电解质外,其他较小的分子与纳米粒子之间的静电相互作用也可以被用来驱动自组装膜的构建。因而,可以很容易地将卟啉、酞菁等有机功能分子与纳米粒子结合起来,构筑具有异质交替结构的无机功能薄膜^[32]。在 CdS 纳米粒子/聚电解质、 ZnS 纳米粒子/聚电解质交替膜的基础上进一步吸附磺化酞菁铜^[30,31],在纳米粒子与磺化酞菁铜分子之间实现了有效的电子转移和能量转移。在层-层自组装技术中,直链烷基双硫醇等双官能团分子是另一常用的交联剂,其中以直链烷基双硫醇的使用最为常见。使用这些分子,研究人员构建

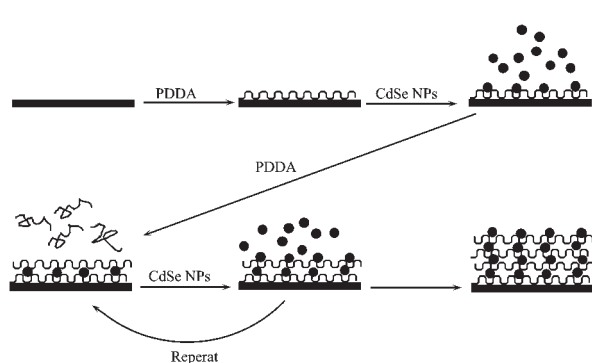


图 3 层-层自组装膜的制备步骤

Fig.3 Scheme of preparation of layer-by-layer self-assembled film

了 Au^[33]、CdSe^[34]、CdS^[35]等纳米粒子的超薄膜。这些与直链烷基双硫醇组装而成的半导体纳米粒子膜还可以进一步与其他半导体薄膜组装成具有整流性质的功能薄膜^[36]。这些研究结果表明利用层-层自组装技术可以由下而上地制备具有特殊多级结构的功能薄

膜。它们在电子元件、光学元件、生物敏感元件等方面具有广阔的应用前景。因此,这个方法对于今后功能薄膜的发展具有重要意义。

随着研究的深入,科研人员发现在层-层自组装过程中,直链烷基双硫醇不仅可以与纳米粒子进行组装构成双硫醇/纳米粒子交替膜,而且还可以与金属离子进行组装形成金属离子/双硫醇交替膜(图4)。将这些金属离子/双硫醇交替膜进行热处理可以很方便地制备出相应的硫化物纳米粒子膜,如 HgS^[37]、CdS^[38]纳米粒子膜。此外,如在较高温度下焙烧该金属离子/双硫醇交替膜,还可以使其转变为相应的氧化物超薄膜。例如,通过上述方法得到的 Cd²⁺/双硫醇交替膜在 800 °C 下热处理 2 h 后,即可转变为 CdO 超薄膜^[39]。这个制备路线与传统的层-层自组装路线相比,不需要单独制备纳米粒子,而且工艺过程大大简化,因而在无机超薄膜制备方面具有很大的应用前景,很有可能在实际中得到大规模使用。

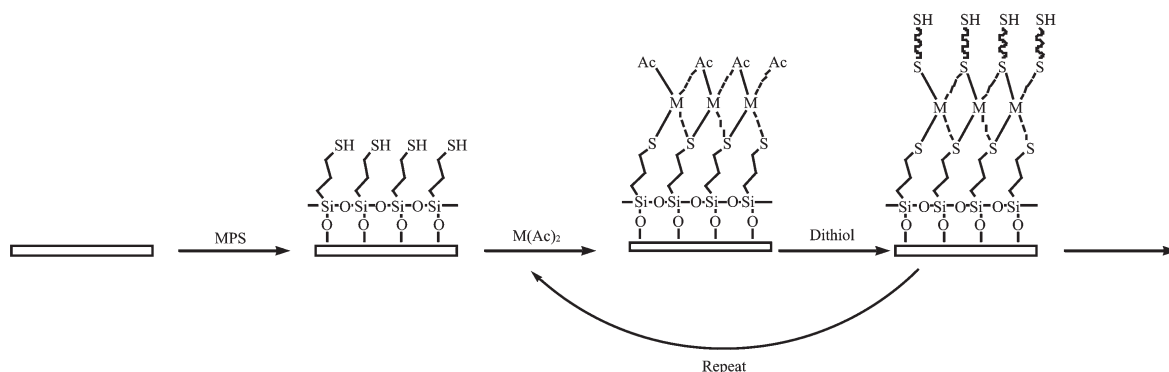


图 4 金属离子/双硫醇交替膜的制备过程

Fig.4 Scheme of preparation of metal ion-dithiol alternative film

由于纳米粒子具有独特的物理、化学性质,层-层自组装而得的纳米粒子膜有可能在温和的条件下转变为其他无机超薄膜。这为无机超薄膜的制备提供了一个新思路。近来,已有一些研究结果被报道,例如,联用层-层自组装技术与热处理可以在 500 °C 下将 ZnS 纳米粒子膜转变为 ZnO 超薄膜^[40]。与制备 ZnO 薄膜的常用技术——CVD 法相比,其转化条件温和了许多。

与 LB 技术相比,上述自组装技术可以通过一系列连续过程来实现超薄膜的制备,而使用 LB 技术时却很难做到这一点。因而,在实际应用中,自组装技术用于大规模制备薄膜更容易一些^[41],很有可能成为构筑纳米器件的主要手段。然而,当使用层-层自组装技术时,很难控制膜的堆积密度,且无机层

与聚电解质等有机层分离。这就造成所得到的交替膜中,层与层的界限不明确,并很容易产生层之间的相互交错^[42],限制了自组装技术的应用。为了克服这个缺陷,Lowman 等^[43]将层-层自组装技术与 Langmuir-Schaefer 技术结合起来,使用层-层自组装技术构建聚电解质层,而使用 Langmuir-Schaefer 技术将 CdSe 纳米粒子沉积在聚电解质层上。重复这两个步骤,就可将 CdSe 纳米粒子组装在两层聚电解质之间,得到 CdSe 纳米粒子/聚电解质交替膜。实验结果表明这个技术可以很好地控制膜的堆积密度,并抑制两层之间的相互交错。这说明自组装技术与其他技术相结合有可能克服其固有的缺点,为无机功能超薄膜制备手段的发展提供突破口,该方向的研究应引起我们的重视。

2.2 以嵌段共聚物为模板构建无机超薄膜

近年来,纳米尺度上的表面图案化引起了人们极大的兴趣。因为它在分子电子学、细胞识别、催化等领域具有广泛的用途。利用模板来实现表面图案化是该领域研究的重要组成部分。嵌段共聚物可以自组装形成有序的纳米结构,科研人员已利用它作为模板制备了大量的纳米材料,但在无机化合物二维纳米结构制备方面的应用比较少^[44]。直到最近,IBM 工程师们的研究表明利用嵌段共聚物为模板进行表面图案化是一种非常简便、有效的技术^[45],嵌段共聚物在构建无机二维有序组装体的应用才引起了科学家们的关注。

两亲性的嵌段共聚物与表面活性剂相似,在特定的溶剂中,当浓度达到一定值后(CMC)会自发形成胶束。胶束进一步进行自组织则会形成高度有序的结构。当该溶液涂覆在固体基片上时,就形成了横向结构非常有序的薄膜。利用这个有序薄膜为模板就可实现无机二维有序薄膜的构筑。例如,在固体基片上,PS-PAA 双嵌段共聚物薄膜的结构为在 PS 的基质中 PAA 微畴的横向呈有序的六角型排列。由于 PS 段与 PAA 段的亲水性差别很大,因此,可将金属离子引入到 PAA 微畴中,再通过原位反应,即可获得金属纳米粒子呈六角型排列的薄膜^[46]。与此类似,有人利用 PS-PEO 嵌段共聚物不同嵌段之间的亲水性差别,将 TiO_2 纳米粒子在固体基片表面排列起来,制得了二维有序的 TiO_2 纳米粒子膜^[44]。

目前,利用嵌段共聚物为模板构建无机超薄膜的方法主要有两种,一是将反应物与嵌段共聚物共混,利用旋转涂覆的方法制成薄膜。反应物在所制得的薄膜中进行反应,再除去嵌段共聚物得到所需要的无机薄膜。二是先将嵌段共聚物成膜,再将反应物引入嵌段共聚物中进行反应,然后除去嵌段共聚物得到无机薄膜^[47]。这两种方法均简单易行,是控制结构单元二维排列的有效途径。随着研究的深入,该技

术可为在平面上排布存储单元、传感器、纳电子器件等纳米功能单元提供新方法、新思路。

3 SILAR 法的应用

SILAR 法是 20 世纪 80 年代中期发展起来的一种薄膜制备方法^[48]。起初,该方法主要是基于硫化物薄膜的制备而建立的。后来,Risov 等人^[49]使用类似的方法制备了氧化物薄膜。其基本步骤是交替将固体基片浸入金属盐溶液和另一反应物如硫化物溶液中,使两种反应物在界面处进行反应,一层一层地进行膜的生长。这个方法具有反应选择面广、简便可靠、易于精确控制膜厚、并可连续操作等特点,在实际应用上是一个很有前途的制备方法。近年来,除了硫化物、氧化物薄膜的制备外,这个方法还被广泛用于硒化物^[50]、碘化物^[51]等半导体超薄膜的制备。然而,由于金属一般比较活泼,其还原反应比较难于控制,因此这个方法在金属超薄膜制备方面的应用非常少见。目前,仅 Cu ^[52]、 Ag ^[53]超薄膜的 SILAR 法制备见于文献报道。作为常见的无机薄膜-金属超薄膜,它的制备为许多科学工作者所关注。随着 SILAR 法的进一步完善,利用 SILAR 法设计、制备金属超薄膜,尤其是合金超薄膜的研究将会成为人们所关注的焦点之一。

在利用 SILAR 法制备无机超薄膜的过程中,反应条件和固体基片的表面修饰是控制膜质量的关键因素。例如,研究发现,在利用 SILAR 法制备 Ag 超薄膜时,还原剂的选择对于膜质量具有很大的影响。使用还原性太强或太弱的还原剂都不能得到均匀、致密的 Ag 膜。只有使用具有适当还原性的还原剂才能得到致密而均匀的 Ag 膜(图 5)^[53]。

所使用的基片应对金属离子具有较强亲和性。例如,Sankapal 等^[51]制备 CuI 薄膜时,所使用的基底是与铜离子亲和性较强的 CuInS_2 。如果基片的亲和性不足,固体基片表面则需要适当的修饰,以提

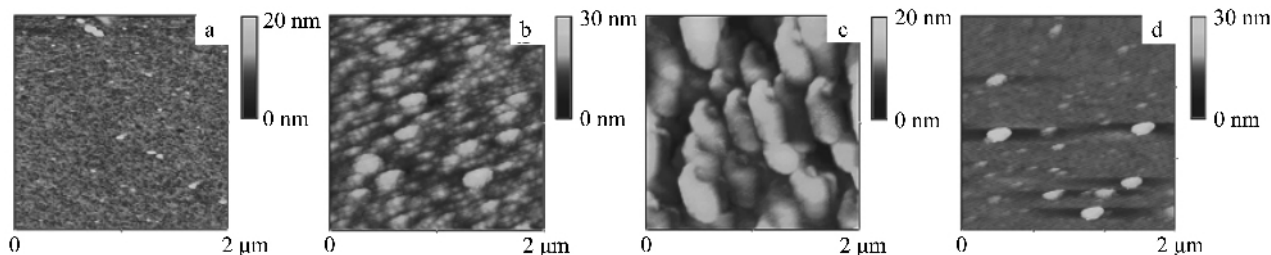


图5 使用 NaBH_4 (a)、葡萄糖(b)、 HCHO (c)和柠檬酸钠(d)还原制得的 Ag 膜的 AFM 照片

Fig.5 AFM images of the Ag films reduced by NaBH_4 (a); glucose (b); HCHO (c) and sodium citrate (d)

高对金属离子的亲和性,这样才能得到符合质量要求的薄膜。Mu 的科研小组的结果就证明了这一点。当云母基片表面使用 MPS 进行修饰后,可以获得致密的 CdS 超薄膜。而在未修饰的云母基片上,几乎没有发现 CdS 薄膜(图 6)^[54]。此外,需要注意的是,沉淀反应时在每个循环中都会有少量薄膜重新溶解到

金属盐溶液中,这造成了膜的不均匀。这个不足在制备氧化物薄膜时尤其显著。为了获得均匀的氧化物薄膜,Tolstoi 设计了以下的制备路线:利用低价态的金属盐作为还原剂,通过氧化还原反应获得所需要的氧化物薄膜。如,通过 Mn^{2+} 的氧化制备 MnO_2 薄膜^[55]。

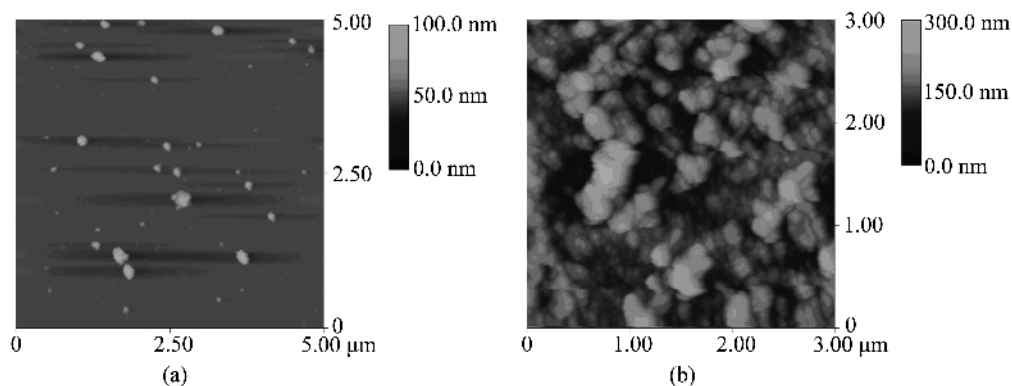


图 6 沉积在云母基片(a)和 MPS 修饰的云母基片上(b)的 CdS 薄膜的 AFM 照片

Fig.6 AFM images of CdS films deposited on the mica substrate (a) and the MPS-modified mica substrate (b)

综上所述,有序分子膜技术在无机超薄膜制备方面的巨大潜力是难以估量的。其为我们从下至上设计、构筑具有特定功能的无机薄膜提供了一个十分方便而有效的手段。对其的深入研究,必定会极大地推动材料学、纳米技术、纳电子学的发展。

参考文献:

- [1] Umemura Y, Shinohara E. *Langmuir*, **2005**,**21**:4520~4525
- [2] Jang S H, Han M G, Im S S. *Synth. Met.*, **2000**,**110**:17~23
- [3] Mitzi D B, Chondroudis K, Kagan C R, *IBM J. Res. Dev.*, **2001**,**45**:29~45
- [4] Berfeld M, Samokhvalov A, Naaman R, et al. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**:584~587
- [5] Zhang B, Mu J, Gao X, et al. *J. Disp. Sci. Techn.*, **2006**,**27**:55~57
- [6] Park S, Herman G S, Keszler D A. *J. Solid Stat. Chem.*, **2003**, **175**:84~87
- [7] Lokhande C D, Patil P S, Tributsch H, et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **1998**,**55**:379~393
- [8] Casula M F, Corrias A, Falqui A, et al. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**:2201~2207
- [9] Hishita S, Stryhal Z, Sakaguchi I, et al. *Thin Solid Films*, **2004**,**464~465**:146~149
- [10] Kaelin M, Zogg H, Tiwari A N, et al. *Thin Solid Films*, **2004**, **457**:391~396
- [11] Niesen T P, De Guire M R. *Solid State Ionics*, **2002**,**151**:61~68
- [12] Kocareva T, Grozdanov I, Pejova B. *Mater. Lett.*, **2001**,**47**:319~323
- [13] Coronado E, Mingotaud C. *Adv. Mater.*, **1999**,**11**:869~872
- [14] Malitesta C, Tepore A, Valli L, et al. *Thin Solid Films*, **2002**, **422**:112~119
- [15] Paul S, Pearson C, Molloy A, et al. *Nano Lett.*, **2003**,**3**:533~536
- [16] Seip C T, Granroth G E, Meisel M W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**,**119**:7084~7094
- [17] Mitzi D B. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:3283~3298
- [18] YANG Kong-Zhang(杨孔章), XIAO Tong(肖童), MU Jin(穆劲). *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sin.)*, **1991**,**49**:340~343
- [19] Wang K Z, Huang C H, Zhou D J, et al. *Solid State Commun.*, **1995**,**93**:189~191
- [20] LIAO Jian-Hui(廖建辉), WU Zhong-Kui(吴仲崧), GE Cun-Wang(葛存旺), et al. *Dongnan Daxue Xuebao, Ziran Kexue Ban(J. Southeast Univ., Nature Sci. Ed.)*, **2003**,**23**:471~474
- [21] He J, Sato H, Umemura Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:4679~4683
- [22] Samokhvalov A, Gurney R W, Lahav M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**:4245~4252
- [23] Savin Y N, Vitushkina S V. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **2004**,**241**:1026~1031
- [24] Konopny L, Berfeld M, Popovitz-Biro R, et al. *Adv. Mater.*,

- 2001,13**:580~584
- [25]Tang R K, Jiang C Y, Tai Z H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**:4037~4042
- [26]Lu L, Cui H, Li W, et al. *Chem. Mater.*, **2001,13**:325~328
- [27]Berman A, Belman N, Golan Y. *Langmuir*, **2003,19**:10962~10966
- [28]Belman N, Golan Y, Berman A. *Crystal Growth Design*, **2005,5**:439~443
- [29]Mu J, Gao X, Zhang Y, et al. *J. Disp. Sci. Techn.*, **2005,26**:449~454
- [30]Zhang B, Mu J, Wang D. *J. Disp. Sci. Techn.*, **2005,26**:371~373
- [31]Zhang B, Mu J, Wang D. *J. Disp. Sci. Techn.*, **2005,26**:521~524
- [32]Li X, Gao X, Mu J. *Mater. Lett.*, **2005,59**:53~55
- [33]Li W, Huo L H, Wang D M, et al. *Colloids and Surfaces A*, **2000,175**:217~223
- [34]Bowen K J E, Colvin V I, Alimvisatos A P. *J. Phys. Chem.*, **1994,98**:4109~4117
- [35]Nakanishi T, Ohtani B, Uosaki K. *J. Phys. Chem. B*, **1998,102**:1571~1577
- [36]Cassagneau T, Mallouk T E, Fendler J H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998,120**:7848~7859
- [37]Mu J, Zhang Y, Wang Y. *J. Disp. Sci. Techn.*, **2005,26**:641~644
- [38]Zhang Y, Mu J. *Colloids and Surfaces A*, **2005,262**:238~241
- [39]Zhang Y, Mu J. *J. Disp. Sci. Techn.*, **2005,26**:509~511
- [40]Mu J, Gu D, Gu X. *Mater. Sci. Eng. C*, **2005,25**:77~80
- [41]Texter J, Tirrell M. *AIChE J.*, **2001,47**:1706~1710
- [42]Lowman G M, Daoud N, Case R M, et al. *Nano Lett.*, **2001,1**:677~682
- [43]Lowman G M, Nelson S L, Graves S M, et al. *Langmuir*, **2004,20**:2057~2059
- [44]Kim D H, Sun Z, Russell T P, et al. *Adv. Func. Mater.*, **2005,15**:1160~1164
- [45]Guarini K W, Black C T, Zhang Y, et al. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2002,20**:2788~2792
- [46]Boontongkong Y, Cohen R E. *Macromolecules*, **2002,35**:3647~3652
- [47]Aizawa M, Buriak J M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005,127**:8932~8933
- [48]Nicolau Y F. *Appl. Surf. Sci.*, **1985,22/23**:1061~1074
- [49]Ristov M, Sinadinovski G J, Grozdanov I. *Thin Solid Films*, **1985,123**:63~67
- [50]Kale R B, Lokhande C D. *Mater. Res. Bull.*, **2004,39**:1829~1839
- [51]Sankapal B R, Ennaoui A, Guminskaya T, et al. *Thin Solid Films*, **2005,480~481**:142~146
- [52]Lindroos S, Ruuskanen T, Ritala M, et al. *Thin Solid Films*, **2004,460**:36~40
- [53]Wang L, Kang S Z, Mu J. *J. Disp. Sci. Techn.*, **2006,27**:393~397
- [54]Sun H, Mu J. *J. Disp. Sci. Techn.*, **2005,26**:719~722
- [55]Tolstoi V P, Murin I V, Reller A. *Appl. Surf. Sci.*, **1997,112**:255~257