

Au@Ag 纳米长方体形貌调控的研究*

王致远 张慧†

(华东师范大学, 精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200241)

(2025 年 5 月 7 日收到; 2025 年 5 月 26 日收到修改稿)

金核银壳 (Au@Ag) 纳米颗粒兼具金的稳定性、生物相容性及银的优异电磁响应特性, 在纳米医学、环境保护、传感和光学等领域具有重要应用价值. Au@Ag 纳米长方体因其结构的各向异性, 特别是表面等离子共振 (SPR) 效应, 在基础科学研究中扮演着重要角色. 本研究通过晶种法, 即在水相中调控 Au 纳米棒种子的尺寸、长径比 (AR) 及 Ag 前驱体用量, 制备了形貌、尺寸与光学性质均可控的 Au@Ag 纳米长方体. 实验表明, 当 Au 纳米棒直径大于 100 nm 时, Au@Ag 纳米长方体的顶角出现截断; 当 Au 纳米棒直径小于 100 nm 时, Au@Ag 纳米长方体的顶角随 Au 纳米棒 AR 的减小而变得更尖 ($\sim 90^\circ$). 值得注意的是, 当 Au 纳米棒的 AR 在一定范围内 (~ 1.39 — 3.15) 时, 均可生长形貌良好 (顶角尖锐) 的 Au@Ag 纳米长方体, 这一发现为研究纳米长方体顶角的变化提供了一定参考. 另外, 纳米长方体的长度 (~ 110 nm— 141 nm) 与宽度 (~ 60 nm— 104 nm) 可通过调节硝酸银的量实现精准调控. 同时, 模拟计算结果表明, 相对于纳米棒而言, Au@Ag 纳米长方体不仅具有丰富的多级 SPR 模式, 其尖角可产生巨大的电场增强. 本研究进一步拓展了其在多个高科技产业中的应用前景.

关键词: 晶种法, Au@Ag 纳米长方体, 形貌, 表面等离子共振

PACS: 81.16.Be, 78.67.Bf, 81.10.-h, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.74.20250602

CSTR: 32037.14.aps.74.20250602

1 引言

随着纳米科技的迅速发展, 贵金属纳米颗粒凭借其独特的化学稳定性和光电特性, 在生物医学、催化、传感及纳米光学等领域展现出重要应用价值^[1]. 其中, 金核银壳 (Au@Ag) 纳米颗粒具有金银异质结构, 不仅克服了纯银纳米材料的不稳定性^[2], 还兼具金的生物相容性与银的优异等离子共振特性^[3]. 此外, 具有尖锐顶角结构的纳米颗粒能通过“避雷针”效应显著增强局域电场^[4-6], 而顶角曲率半径的减小又进一步压缩了模式体积^[7]. 因此, 具有尖锐顶角的 Au@Ag 纳米颗粒 (如立方体、长方体、花状体和八面体等) 兼具金银异质结构和尖锐顶角特征,

既是表面增强拉曼散射 (SERS) 的理想基底^[8,9], 也为强耦合体系提供了优质载体^[7]. 其中, Au@Ag 纳米长方体展现出独特的优势: 相较于立方体结构, 其非对称几何形状可同时激发多种等离子共振 (SPR) 模式^[10,11]; 相较于花状体和八面体等复杂结构, 其制备方式更简单可控, 形貌调控更加精准, 且样品可重复性更高^[12,13]. 因此, 探究高效的具有尖锐顶角的 Au@Ag 纳米长方体制备方法并实现其形貌的精准调控具有重要意义, 也是推动 Au@Ag 纳米长方体应用的关键, 故而成为当前纳米合成领域的研究热点.

到目前为止, 晶种法^[10,14-17] 依然为生长 Au@Ag 纳米长方体的常用方法之一. 自 2010 年 Niidome 研究组^[18] 首次实现在 Au 纳米棒上可控生长各向

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 2024YFA1409902) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hzhang@lps.ecnu.edu.cn

异性银壳层以来, 制备 Au@Ag 纳米长方体的研究主要集中在以下方面: 通过调控表面活性剂浓度、反应时间、pH 值和温度等条件控制银壳层形貌^[19]; 探究不同表面活性剂对银壳层生长的调控作用^[20]; 研究 Ag 前驱体与 Au 的摩尔比对银壳层生长速度的影响^[11,21-23]; 探究表面电荷分布对生长银壳的影响^[24]; 研究 Ag 前驱体在生长过程中的动力学行为^[25]. 晶种法中, 晶种的不同晶面特性常被用于制备形貌各异的 Au@Ag 纳米颗粒, 例如: 以单晶 Au 纳米棒为种子, 生长{100}晶面特征的 Au@Ag 纳米长方体; 以五孪晶 Au 纳米棒为种子, 则生长出{111}晶面特征的 Au@Ag 纳米线^[26]. 然而, 关于单晶 Au 纳米棒晶面特性变化对 Au@Ag 纳米长方体顶角尖锐度的影响机制, 仍缺乏系统性研究.

现有研究中, 针对 Au@Ag 纳米长方体顶角尖锐度的调控主要依赖于调节 Ag 前驱体添加量^[20-22]. 然而, 当 Ag 前驱体添加量较低时, Au 纳米棒更倾向于生长为 Au@Ag 纳米棒而非长方体结构. 因此, 其调控机理源于不同生长阶段的特性差异. 与之相比, 本文根据一系列实验结果的总结及晶种法生长纳米颗粒的机制剖析, 较全面、深入地探究了 Au 纳米棒的长径比 (AR) 对生长 Au@Ag 纳米长方体顶角尖锐度的影响以及 Ag 前驱体如何精准调控其大小. 模拟计算结果表明纳米长方体不仅具有多级 SPR 模式, 并且其尖角处可实现巨大的电场增强. 同时, 使用多种表征方法证实了 Au@Ag 纳米长方体各向异性生长机制. 综上, 本研究为合成不同尖锐度顶角的 Au@Ag 纳米长方体提供了一定参考, 拓宽了种子生长法在贵金属纳米颗粒形貌调控方面的应用.

2 实验方法

直径~3 nm 金团簇、Au 纳米棒和 Au@Ag 纳米长方体的制备分别参考夏幼南研究组^[14]、Murray 研究组^[27]、König 和 Fery 研究组^[20]的制备方法.

直径约 3 nm 金团簇的制备: 将一定量的十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 与去离子水混匀 (27 °C 水浴), 再将一定量的氯金酸 (HAuCl₄) 和现配的硼氢化钠 (NaBH₄) 溶液依次加入, 搅拌 2 min 后静置 2 h (具体实验步骤见补充材料 (online)).

Au 纳米棒的制备: 将一定量的 CTAB 和油酸钠 (NaOL) 与去离子水混匀 (30 °C 水浴), 再依次加

入一定量的硝酸银 (AgNO₃) 溶液 (静置 15 min)、HAuCl₄ 溶液 (搅拌 90 min)、盐酸 (HCl) 溶液 (搅拌 15 min)、抗坏血酸 (L-AA) 溶液 (搅拌 30 s), 最后加入一定量的~3 nm 金团簇溶液, 搅拌 30 s 后静置 12 h (具体实验条件及参数见表 S1(online), 表征图见图 S1(online)).

Au@Ag 纳米长方体的制备: 在一定条件下, 仅通过调节一个参数, 比如加入十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC) 的浓度、氯化钠 (NaCl) 的浓度、L-AA 的浓度、不同 AR 的 Au 纳米棒及 AgNO₃ 和对应 L-AA 的浓度 (具体实验条件及参数分别见表 S2—S6 (online)), 观察其对生长 Au@Ag 纳米长方体形貌的影响 (相应表征图依次见图 S2—S5 (online)).

SEM 图由冷场发射扫描电子显微镜 (S-4800, HITACHI, Japan) 或扫描电子显微镜 (Sigma 300, Zeiss, Germany) 进行表征. 样品的消光光谱通过紫外-可见-近红外分光光度计 (UV1800, 苏州岛津公司) 测量; 透射电子显微镜 (TEM)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)、选区电子衍射 (SAED)、高角度环形暗场扫描透射显微镜 (HAADF-STEM)、能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 表征及分析均使用扫描/透射电子显微镜 (FEI Talos F200 X, Thermo Fisher Scientific, America); SEM 和 TEM 图通过 Digital Micrograph 软件进行处理. 待表征样品的处理过程及仪器的设置参数见补充材料 (online). Au@Ag 纳米长方体的电磁仿真结果由有限元计算软件包 (COMSOL Multiphysics) 计算.

3 实验结果及讨论

晶种法通常作为贵金属纳米颗粒合成的常用方法之一. 晶种的使用是控制纳米颗粒最终形貌的关键策略之一, 它们作为生长的基础, 引导后续贵金属原子的沉积和晶体的定向生长. 晶种对最终纳米颗粒的形成主要有引导形貌、控制生长方向、减少非定向生长以及调节反应速率等方面的影响^[15]. 本研究采用 Au 纳米棒作为种子生长 Au@Ag 纳米长方体 (如图 1 所示), Au 纳米棒由直径~3 nm 金团簇 ($\text{Au}^{3+} \xrightarrow{\text{NaBH}_4} \text{Au}^0$) 生长而来, 作为惰性基底, 其价态均为 Au⁰. 图 1(a)—(e) 分别为不同尖锐度顶角 (由截断到尖到钝) 的 Au@Ag 纳米长方体 SEM 图. Au@Ag 纳米长方体依次通过在不同 AR 的 Au 纳米棒 (Au⁰) 上过度生长 Ag 而形成, 所有

不同 AR 的 Au 纳米棒对生长 Au@Ag 纳米长方体顶角的影响见图 S5(a)–(k) ([online](#)), 顶角尖锐度与 $AR_{\text{金棒}}$ 的数值关系见图 S5(l) ([online](#)). 随着 Au 纳米棒的 AR 由小变大, 分别为 1.39, 2.35, 3.15, 4.23 和 8.20, Au@Ag 纳米长方体的 AR 也依次增大, 分别为 1.18, 1.45, 1.69, 2.19 和 2.69. Au 纳米棒具有长方体生长倾向的特定晶面{100}, 这些晶面具有较低的表面能, 这种特定晶面的暴露决定了 Ag^0 的沉积方向, 那么在后续的生长过程中, 由 $AgNO_3$ 提供的 Ag^+ 被抗坏血酸 (L-AA) 还原成 Ag^0 后更倾向于优先在这些特定晶面上沉积, 导致沿这些方向的快速生长, 从而促进 Au@Ag 纳米长方体的长边的形成. Ag^0 也倾向于在 Au 纳米棒的某些高能晶面上优先沉积, 这可能是由于这些晶面提供了更多的活性位点. 另外, 表面活性剂或封端剂的选择和浓度、反应条件的控制 (温度、反应时间、pH 值以及反应物的浓度) 及反应介质 (溶剂及其他添加剂的选择) 等也同样重要, 影响 Au 纳米棒的生长模式, 进而影响 Au@Ag 纳米长方体的最终形貌. 表面活性剂在生长 Au@Ag 纳米长方体的过程中扮演着关键角色, 它们可以定向吸附在某些晶面上, 抑制这些面的生长, 导致 Ag 在未被覆盖的晶面上更快的生长, 形成长方体的形状^[28]. 表面活性剂 (CTAC) 的浓度对生长 Au@Ag 纳米长方体的影响见图 S2 ([online](#)). 反应体系中的其他添加剂 (如卤素离子 Br^- , Cl^-) 也会影响 Ag 纳米粒子的形状. 这些添加剂可以改变 Ag^+ 的还原速率或影响粒子表面的电荷分布, 进而影响其生长模式^[16]. 添加剂 NaCl 的量对生长 Au@Ag 纳米长方体的影响见图 S3 ([online](#)). 另外, pH 值对生长 Au@Ag 纳米长方体的影响也较大^[29], 见图 S4 ([online](#)). 图 1(a)–(e) 的插图分别为 Au@Ag 纳米长方体 TEM 图. 由图 1 可见, Au@Ag 纳米长方体的顶角在图 1(a) 中出现截断, 图 1(b) 中最尖锐, 而在图 1(c)–(e) 中随 Au 纳米棒 AR 变大、直径变小依次变钝. 这是因为当 Au 纳米棒的直径小于 100 nm 时, 随着 Au 纳米棒直径的增长, 其表面会逐渐展现出清晰的二十四面体面型, 暴露出更多的高指数晶面与高曲率面^[27]. 在表面活性剂 CTAC 中 (Cl^- 环境下), 表面活性剂胶束与 Cl^- 同时吸附于 Au 纳米棒表面, 且在不同曲率及晶面处吸附程度不同. CTAC 胶束在较高曲率处 (如 Au 纳米棒尖端) 排布稀疏, 形成更宽的胶束间通道^[30,31]; 而

Cl^- 优先吸附于{100}晶面, 显著降低其表面能^[26]. 得益于此, Ag 络合物 ($AgCl/[AgCl_2]$ 等) 优先在高曲率区域 (尖端) 及较高指数晶面 (如{110}, {111} 和{520}) 上过度生长, 直至形成 6 个稳定的低指数晶面 ({100}), 随后才会在低指数晶面上生长^[26,32–34]. 因此, 在表面活性剂、卤素离子及温度的多重热力学和动力学调控下, 直径较大、AR 较小的 Au 纳米棒的二十四面体晶面特征更清晰, 生长的 Au@Ag 纳米长方体具有更尖锐的角. 当 Au 纳米棒的直径大于 100 nm 时, 二十四面体 Au 纳米棒的六面相交顶点 (8 个) 开始出现截断, 二十四面体衍变为三十二面体^[27]. 尽管 Ag 络合物初期的动力学行为与前文一致, Ag 仍会优先在尖端和较高指数晶面上过度生长并形成低指数晶面. 推测由于 Au 纳米棒直径过大, 导致顶角处 Ag 原子扩散速率高于沉积速率, 从而产生截断现象^[35] (生长机制见图 2).

图 1(f) 为图 1(a)–(e) 中 Au@Ag 纳米长方体的消光光谱图. Au@Ag 纳米长方体的消光光谱峰主要由 SPR 效应引起, 该效应本质上是入射光场与金属表面自由电子集体振荡耦合的结果, 其模式分布依赖于纳米结构的尺寸、形状以及它们与周围介质的相互作用. 对于 Au@Ag 纳米长方体, 其消光光谱峰的出现主要包含以下模式: 纵向、横向及高阶 SPR 模式. 当光波沿 Au@Ag 纳米长方体的长轴方向激发时, 自由电子沿该方向产生偶极共振, 通常在较长波长处出现特征峰, 即纵向 SPR 峰, 因为电子振荡阻尼随 Au@Ag 纳米长方体 AR 的增大而增强, 故 SPR 峰随之红移^[33]. 由于尺寸效应, 样品 (a) 的纵向 SPR 峰形展宽、不明显, 样品 (b) 在长轴方向的峰亦不明显, 而样品 (c)–(e) 的纵向 SPR 峰 (~ 620 nm, ~ 610 nm 和 ~ 670 nm) 随长方体 AR 的变化 (~ 1.69 , ~ 2.19 和 ~ 2.69) 而发生相应变化, 即随 Au@Ag 纳米长方体 AR 的增大先轻微蓝移, 再明显红移. 其中样品 (c) 可能因顶角相对样品 (d) 更尖, 顶角处的强局域场通过近场耦合增强偶极矩, 降低了共振频率, 故波长偏大^[20]. 当光波沿 Au@Ag 纳米长方体的短轴方向激发时, 通常在较短波长处出现特征峰, 即横向 SPR 峰. 样品 (b)–(e) 的横向 SPR 峰 (~ 520 nm, ~ 460 nm, ~ 425 nm 和 ~ 435 nm) 随长方体短边的变化 (~ 92 nm, ~ 55 nm, ~ 37 nm 和 ~ 33 nm) 而发生相应变化, 即随 Au@Ag 纳米长方体短边长度的减小出现先蓝移后轻微红移的现象, 拐点发生

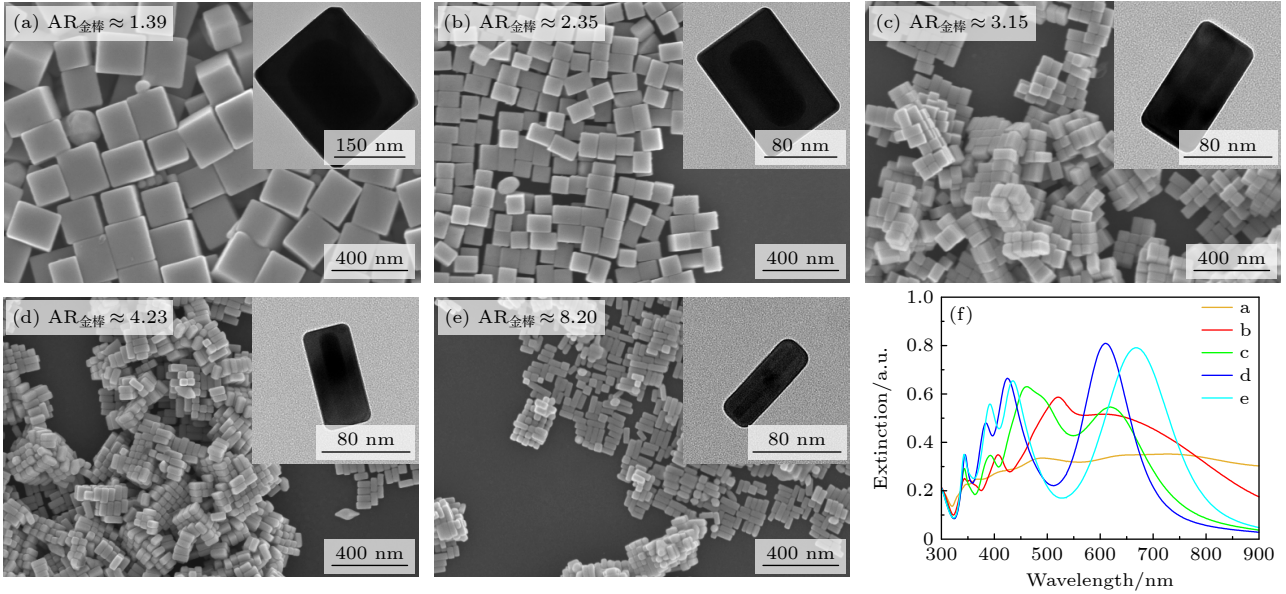


图1 不同长径比($AR_{\text{金棒}}$)Au纳米棒作为种子合成Au@Ag纳米长方体及相应消光光谱图 (a)–(e) 分别用 $AR_{\text{金棒}} \approx 1.39, 2.35, 3.15, 4.23$ 和 8.20 依次生长 $AR_{\text{银长方体}} \approx 1.18, 1.45, 1.69, 2.19$ 和 2.69 的Au@Ag纳米长方体SEM图和相应的TEM(插图); SEM图(a)–(e)比例尺均为400 nm, TEM插图(a)比例尺为150 nm, TEM插图(b)–(e)比例尺均为80 nm; (f)图(a)–(e)对应的消光光谱图

Fig. 1. Synthesis of Au@Ag nanocuboids using gold nanorods with different aspect ratios (AR_{AuNR}) as seeds and their corresponding extinction spectra: (a)–(e) SEM images of Au@Ag nanocuboids with $AR_{\text{AgNCB}} \approx 1.18, 1.45, 1.69, 2.19$ and 2.69 , grown from $AR_{\text{AuNR}} \approx 1.39, 2.35, 3.15, 4.23$ and 8.20 , respectively, along with corresponding TEM insets. Scale bars in SEM images (a)–(e) are 400 nm, with the TEM inset in (a) being 150 nm and those in (b)–(e) being 80 nm. (f) Extinction spectra corresponding to panel (a)–(e).

在 ~ 37 nm(样品(d))处.可能因为样品(d)和(e)短边银壳厚度较薄(~ 10 nm和 ~ 11 nm),未完全屏蔽金棒核的高介电损耗对SPR的阻尼作用,故横向SPR峰随短边的增大先轻微蓝移后红移^[36];其余两个峰则分别位于 ~ 390 nm和 ~ 340 nm处,对应Au@Ag纳米长方体中激发出的八极SPR模式^[33].

综上所述不难看出,Au纳米棒晶种的AR发生一系列变化时,所生长的Au@Ag纳米长方体的顶角和AR都相应发生了变化.当Au纳米棒晶种的AR控制在 ~ 1.39 – 3.15 范围,同时优化其他条件的情况下所获得的Au@Ag纳米长方体的顶角最尖(图1(a)–(c)插图)且AR也理想.Au纳米棒晶种的形状和尺寸可以决定最终纳米结构——Au@Ag纳米长方体的形态外,晶种的存在还有助于减少随机成核,避免形成大量无序的纳米颗粒,确保Au@Ag纳米长方体的生长更加有序,减少形状的不规则性的同时提高了产率.这种通过精准调控Au纳米棒的形貌来调控Au@Ag纳米长方体顶角尖锐度的策略为晶种法合成预期纳米颗粒提供了一种思路.

在Au纳米棒种子生长Au@Ag纳米长方体

的过程中, Ag^+ 浓度对Au@Ag纳米长方体生长的影响主要体现在形核、晶面选择性以及最终尺寸控制等三个主要方面.首先, Ag^+ 浓度较高时,溶液中形成的晶核数量增多,为后续各向异性生长Au@Ag纳米长方体提供了更多“种子”,但过量 Ag^+ 可能导致晶种尺寸不均或团聚,反而抑制规则Au@Ag纳米长方体结构的形成.其次,在表面活性剂存在下, Ag^+ 浓度会影响表面活性剂对特定晶面的保护效果.在尺寸与AR调控方面,高浓度 Ag^+ 会加速还原反应,促进横向生长,可能形成更厚或更短的纳米长方体;低浓度 Ag^+ 能减缓生长速率,有利于纵向刻蚀主导,可能形成更细长的长方体^[20].图3(a)–(e)为在同一Au纳米棒(图1(b))上生长不同浓度 Ag^+ 的Au@Ag纳米长方体SEM图.在保持其他条件一定的情况下,当加入的 $AgNO_3$ 的体积(Ag^+ 浓度)从 $5 \mu\text{L}$, $10 \mu\text{L}$, $15 \mu\text{L}$, $20 \mu\text{L}$ 和 $30 \mu\text{L}$ 依次增大时,Au@Ag纳米长方体的长边长度相应从 ~ 110 nm增至 ~ 141.3 nm,宽度从 ~ 59.7 nm增至 ~ 103.7 nm,同时AR也相应由 ~ 1.85 降至 ~ 1.36 .结果表明,随着 $AgNO_3$ 的体积增大,合成的Au@Ag纳米长方体在宽度上的增幅($\sim 74\%$)显著大于长

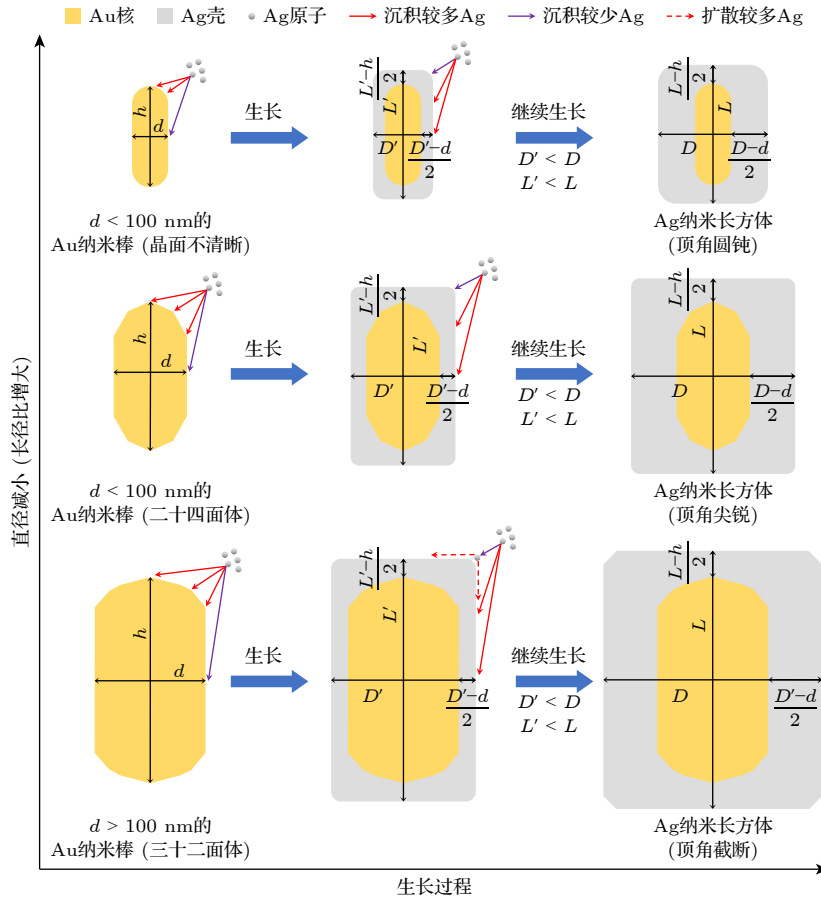


图 2 不同晶面类型的 Au 纳米棒作为种子对生长 Au@Ag 纳米长方体顶角的影响机制, 图中 d 和 h 为 Au 纳米棒直径和长度; D' 和 L' 为生长较薄银壳时 Au@Ag 纳米长方体宽度和长度; D 和 L 为生长结束时 Au@Ag 纳米长方体宽度和长度, 其中 $(D-d)/2 \gg (L-h)/2$

Fig. 2. Growth mechanism of Au@Ag nanocuboid corners mediated by Au nanorod seeds with different crystallographic facets. In the figure, d and h represent the diameter and length of the Au nanorod, respectively; D' and L' denote the width and length of the Au@Ag nanocuboids immediately after the initial growth of a silver shell layer; D and L correspond to the final width and length of the Au@Ag nanocuboids after complete silver shell growth. Here $(D-d)/2 \gg (L-h)/2$.

度上的增幅 ($\sim 28\%$), 出现了由更细长的 Au@Ag 纳米长方体到更短或更粗的 Au@Ag 纳米长方体的转变, 且 Au@Ag 纳米长方体都保持了较好的结构 (边缘角度接近 90°).

图 3(f) 为图 3(a)–(e) 中 Au@Ag 纳米长方体的消光光谱图. 由于尺寸效应, 纵向 SPR 峰及峰形情况类似于图 1(f). 对于沿短轴方向激发出的横向 SPR 峰, 样品 (a)–(e) 中的 Au@Ag 纳米长方体横向 SPR 峰 (~ 517 nm, ~ 505 nm, ~ 511 nm, ~ 520 nm 和 ~ 538 nm) 随长方体短边的增长 (~ 60 nm, ~ 71 nm, ~ 84 nm, ~ 92 nm 和 ~ 104 nm) 出现先蓝移后红移的现象, 拐点出现在 ~ 71 nm (样品 (b)) 处, 同样与图 1(f) 类似. 这是由于样品 (a) 中的 Au@Ag 纳米长方体短边银壳厚度 (~ 5 nm) 较薄, 未能完全屏蔽金棒核的影响, 故横向 SPR 模式的波长较长. 而

随着样品 (b)–(e) 中的 Au@Ag 纳米长方体短边银壳厚度的增大, 则横向 SPR 模式逐渐变为 Ag 纳米颗粒的特征模式. 因此, 样品 (b) 的峰位先相较于样品 (a) 有一定蓝移, 而后随 Au@Ag 纳米长方体短边长度的增大, 横向 SPR 峰逐渐红移^[33]. 当光波沿 Au@Ag 纳米长方体的短轴和长轴对角线方向激发出的 SPR 模式产生耦合时, 通常在更短波长处出现特征峰, 即两个八极 SPR 模式峰. 样品 (a)–(e) 中的 Au@Ag 纳米长方体的两个八极 SPR 模式峰 (~ 400 nm 和 ~ 340 nm) 同样未随长方体尺寸的变化发生显著偏移. 综上所述, Ag^+ 浓度通过影响成核、生长速率、表面活性剂作用以及刻蚀过程, 精细调控着 Au@Ag 纳米长方体的尺寸和形态. 精确控制 Ag^+ 浓度是实现尺寸均匀、形态可控的 Au@Ag 纳米长方体的关键.

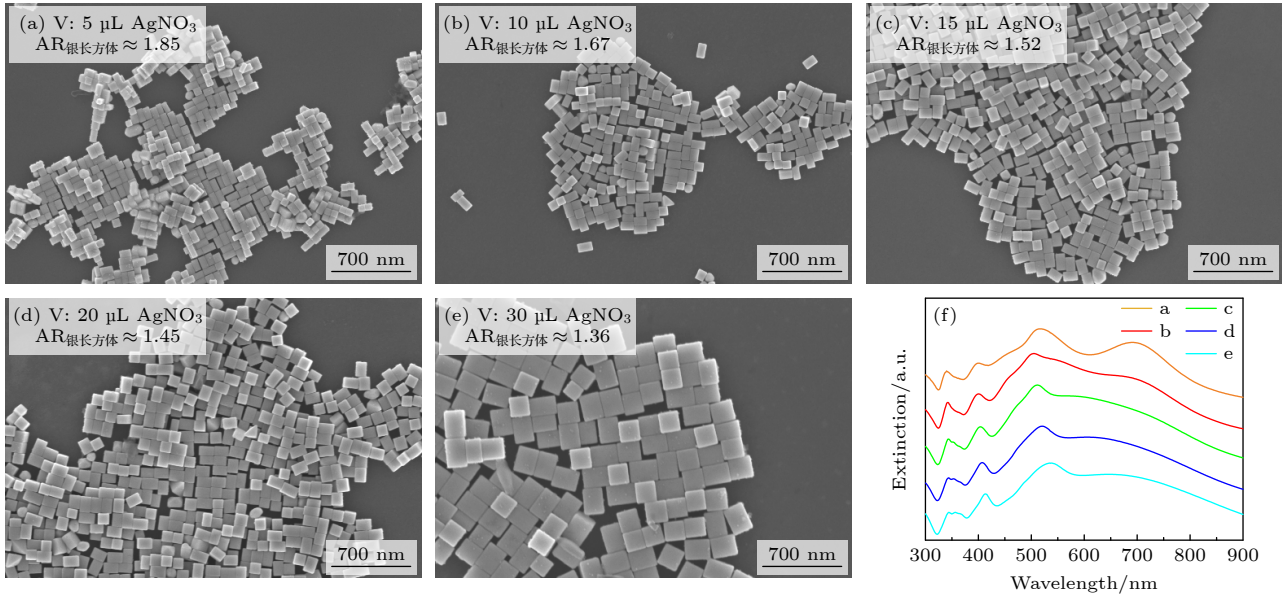


图 3 在 Au 纳米棒 (图 1(b), $AR_{\text{金棒}} \approx 2.35$) 溶液中加入不同体积的 AgNO_3 , 生长不同尺寸的 Au@Ag 纳米长方体及相应的消光光谱图 (a)–(e) 5 μL , 10 μL , 15 μL , 20 μL 和 30 μL AgNO_3 生长的 Au@Ag 纳米长方体 (相应的 $AR_{\text{银长方体}} \approx 1.85, 1.67, 1.52, 1.45$ 和 1.36) SEM 图, 其中图 (a)–(e) 比例尺均为 700 nm; (f) 图 (a)–(e) 对应的消光光谱图, 为了清晰起见, 谱线设置了垂直偏移

Fig. 3. Growth of Au@Ag nanocuboids with varying sizes by adding different volumes of AgNO_3 to the gold nanorods solution (Fig. 1(b), $AR_{\text{AuNR}} \approx 2.35$) and their corresponding extinction spectra: (a)–(e) SEM images of Au@Ag nanocuboids with $AR_{\text{AgNCB}} \approx 1.85, 1.67, 1.52, 1.45$ and 1.36 , respectively, synthesized using 5 μL , 10 μL , 15 μL , 20 μL and 30 μL AgNO_3 correspondingly, where scale bars in panel (a)–(e) are 700 nm; (f) extinction spectra of panel (a)–(e), with spectra curves vertically offset for clarity.

为了揭示 Au@Ag 纳米长方体的等离激元性质, 通过 COMSOL 软件进行模拟计算. 首先, 选择对图 3(a)–(e) 中 5 个 Au@Ag 纳米长方体样品的消光光谱进行了计算. 如图 4(a) 所示, 所有 Au@Ag 纳米长方体的消光光谱均具有 3 个明显的峰位, 这与图 3(f) 中 Au@Ag 纳米长方体实验测量值相对比较吻合. 我们进一步选择 AR 为 1.45 的 Au@Ag 纳米长方体在 499, 445, 399 nm 的 3 个消光峰 (图 4(a), 绿线部分), 对其电荷分布进行分析 (图 4(b)). 模拟结果表明, 499 nm 处低能峰属于纵向偶极 SPR 模式, 445 nm 和 399 nm 处高能峰可归因于多极 SPR 模式. 同时发现随着 Au@Ag 纳米长方体中 Ag 壳厚度的增大, 纵向 SPR 模式发生了明显的改变. 399 nm 处多极 SPR 模式的光谱位置几乎保持不变, 并且所有样品的消光强度都随着颗粒尺寸的增大而增大. 同时当激发 499 nm 处纵向 SPR 模式时, Au@Ag 纳米长方体尖角处出现了明显的电场增强 (图 4(c)). 为了量化 Au@Ag 纳米长方体的顶角的电场增强能力, 通过顶角角半径 (r) 与纳米长方体长度 (L) 的比值作为量化顶角尖锐度的参数. 在 AR 为 1.45 银纳米长方体顶角处画一个圆, 使其与长宽相切, 其中圆的半径 r 代表顶

角角半径 (图 S6(a) (online), 表示方法参考 König 等^[37]的研究). 以纳米长方体的倒角为一个球面, 选择与该球面距离分别为 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 nm 的点作为参考点分别对 r/L 为 0.2%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 3%, 4%, 5.4%, 7%, 8.5%, 10% 和 11.5% 时的场强进行了模拟计算 (图 S6(b)–(f) (online)). 结果表明, 随着参考点距离的增大, 电场强度总体逐渐变小. 对于单个参考点而言, 随着 r/L 的逐渐增大, 其电场强度出现先增大后减小的趋势. 其中, 当参考点距离和 r/L 分别为 0.1 nm 和 0.5% 时, 电场增强效果最好 (图 S6(b) (online)). 通过构建顶角曲率半径与特征长度比值梯度分布 ($r/L = 0.5\%, 5.4\%, 11.5\%$) 的 Au@Ag 纳米长方体三维模型, 研究了 SPR 特性与几何形貌的关联机制 (图 S7 (online)). 结果表明, 在波长 499 nm 激发下, 局域电场增强 ($|E/E_0|$) 随顶角曲率半径减小呈现显著非线性增长: 当 r/L 从 11.5% 减小至 0.5% 时, 最大场增强因子由 ~ 5 倍急剧提升至 ~ 40 倍. 这是因为当金属纳米结构的顶角曲率半径减小 (尖锐) 时, 其表面电荷分布发生显著变化. 根据经典电磁理论, 导体表面电荷密度会随着局部曲率的增大而增大, 呈现正相关关系. 尖端处的高曲率使电子云

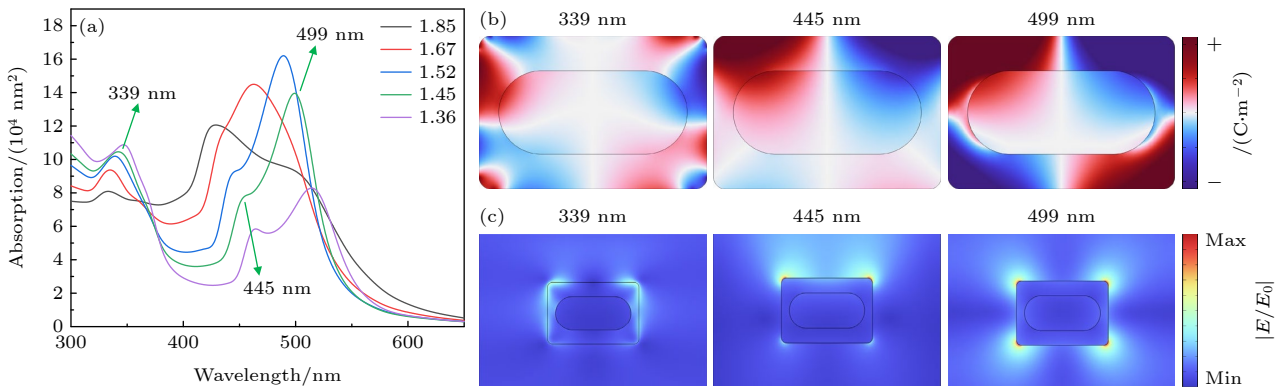


图 4 (a) 不同 AR 的 Au@Ag 纳米长方体消光光谱的计算结果; (b) AR 为 1.45 的 Au@Ag 纳米长方体在 339, 445, 449 nm 处的电荷分布计算结果; (c) AR 为 1.45 的 Au@Ag 纳米长方体在 339, 445, 449 nm 处的电场分布计算结果

Fig. 4. (a) Calculated extinction spectra of Au@Ag nanocuboids with different aspect ratios; (b) charge distribution of Au@Ag nanocuboids with an aspect ratio of 1.45 at 339, 445, and 449 nm; (c) electric field distribution of Au@Ag nanocuboids with aspect ratio of 1.45 at 339, 445, and 449 nm.

在几何约束下向该区域聚集, 形成电荷密度极大值. 电荷累积导致尖端附近产生极大的电荷密度梯度 (单位距离内电荷密度的变化率), 从而引发强烈的电势梯度场. 当入射光激发表面等离激元时, 自由电子的集体振荡与光场耦合过程中, 尖端区域的强电荷梯度会导致电场线高度集中. 根据泊松方程, 电荷密度与电场散度直接相关, 电荷梯度增大导致电场线在尖端区域高度汇聚. 这种几何效应使得电磁能量主要分布在尖端附近的小尺度范围内, 从而产生极强的近场增强效应. 同时, 纳米颗粒形状的改变也会导致 SPR 频率的变化, 这种变化对局域电场增强会产生很大影响^[38].

在晶种法生长 Au@Ag 纳米长方体的方法中, 通过精准调控 Au 纳米棒的尺寸及 AR 来有效调控 Au@Ag 纳米长方体的顶角尖锐度. 为了进一步验证合成的结构确实为目标 Au@Ag 纳米长方体, 采用了 HRTEM, SAED 及 HAADF-STEM 等技术来确认其晶体结构和形貌 (如图 5 所示). 本研究选取图 1(b) 的 Au@Ag 纳米长方体单体来进行表征研究. 图 5(a) 为 Au@Ag 纳米长方体径向 TEM 图, 其中长轴~133 nm, 短轴~91 nm (长宽比~1.5), 且棱角接近 90°, $r/L \approx 5.4\% \pm 0.4\%$. 图 5(b) 为图 5(a) 中一条侧边的 HRTEM 图, 其中右侧图是对蓝色虚线框的放大. 相较于 TEM, HRTEM 的核心原理在于利用电子束与样品原子的弹性散射: 透射电子与散射电子在物镜后焦平面发生干涉, 形成衍射图样, 通过相位衬度成像将电子波的相位差转换为强度差, 从而在像平面形成原子级分辨率图

像. 但由于制备的样品较厚, 电子束在穿过程中会经历多次非弹性散射, 导致透射电子与散射电子的相干性降低, 故而成像模糊. 因此, 在 HRTEM 图中难以观察到明显的衍射条纹, 增加放大率后也仅能观察到 (200) 晶面的衍射特征. 由晶格条纹测得 {200} 晶面间距为 0.204 nm (取自 Ag 立方晶系 PDF 卡片上的数值). 而 SAED 则通过分析弹性散射电子的衍射花样获取信息, 其信号来源为选区内全部晶体的周期性结构, 即使 Au@Ag 纳米长方体样品较厚, 但面心立方结构 (fcc) 的整体对称性好、长程有序性高, 故而 SAED 的表征结果更为清晰. SAED 图 (图 5(c)) 展示了 Au@Ag 纳米长方体径向晶面分布特征, 由衍射斑点排列图沿 [100] 带轴可观察到矩形对称斑点, 且斑点间距对应 (200) 晶面间距 (0.204 nm), 预期的 {200} 晶面主导的长方体形态. 其中 (020) 与 (002) 晶面衍射斑点尤为显著, 同时又存在 (02 $\bar{2}$) 和 (02 $\bar{4}$) 晶面的衍射斑点, 该现象表明 Au@Ag 纳米长方体径向晶面排列高度有序. 值得注意的是, SAED 图中 {111} 晶面的缺失进一步证明了 Au@Ag 纳米长方体的顶角未发生明显截断, 与形貌图中高尖锐度特征相吻合.

为深入研究 Au@Ag 纳米长方体的组成特性, 通过 HAADF-STEM (图 5(d), (e))、EDS 面扫 (图 5(f), (g)) 和 EDS 点扫 (图 5(h), (i)) 等表征手段对其进一步分析. 由于 HAADF 探测器仅收集高角度散射电子, 这类电子主要来自原子核附近的弹性散射, 且原子序数更大的原子具有更高的原子核电荷数, 对入射电子的散射能力更强, 探测器收

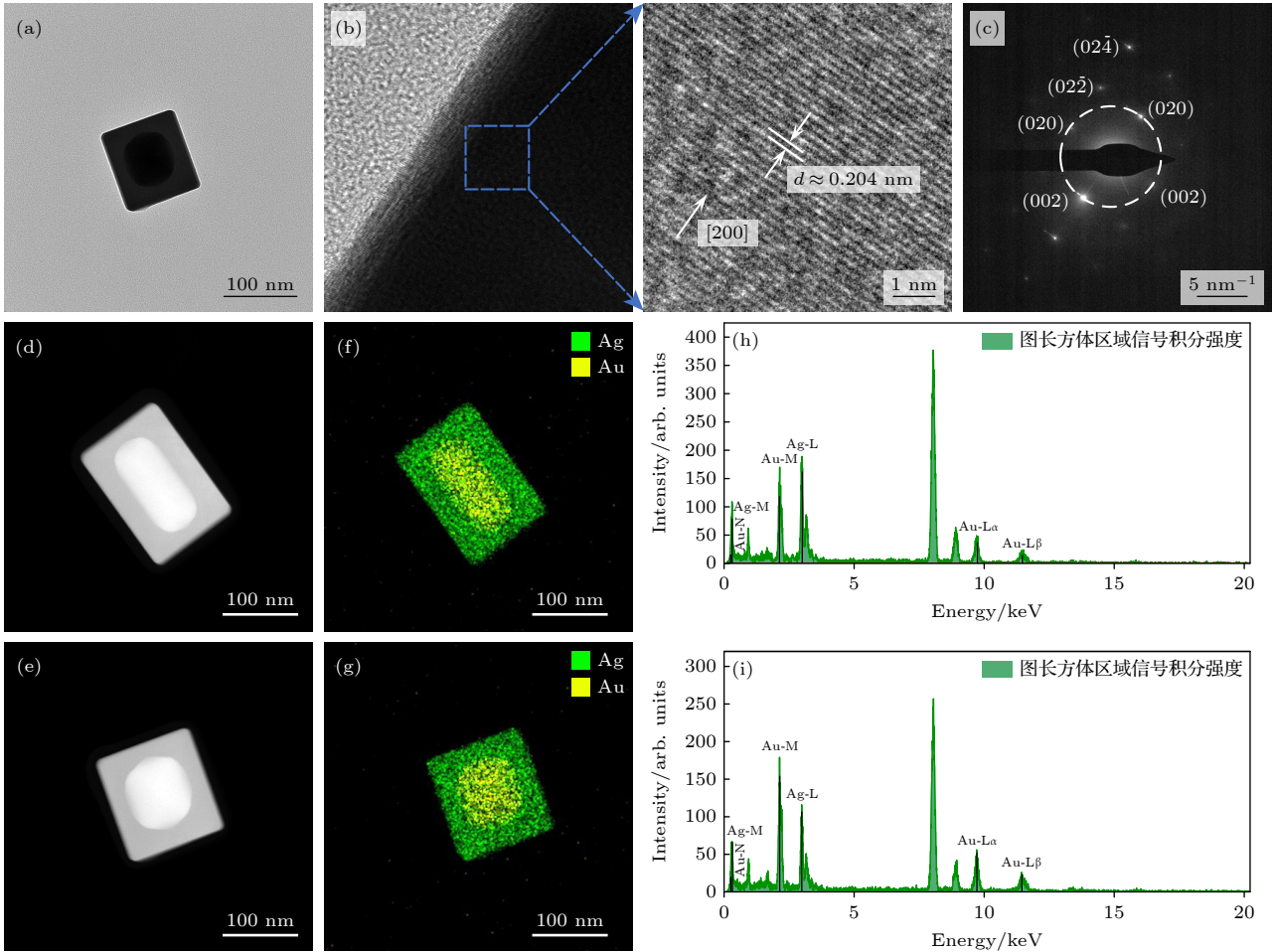


图 5 Au@Ag 纳米长方体 (图 1(b)) 的表征 (a) Au@Ag 纳米长方体的径向 TEM 图; (b) Au@Ag 纳米长方体的径向侧边 HRTEM 图, 其中右侧图是对蓝色虚线框的放大; (c) Au@Ag 纳米长方体的径向 SAED 图, 主要晶面为 (002), (020), (02 $\bar{2}$) 和 (02 $\bar{4}$); (d), (e) Au@Ag 纳米长方体的轴向与径向 HAADF-STEM 图; (f), (g) Au@Ag 纳米长方体的轴向与径向 EDS 面扫图; (h), (i) Au@Ag 纳米长方体的轴向与径向 EDS 点扫积分谱线图

Fig. 5. Characterization of the Au@Ag nanocuboids (Fig. 1(b)): (a) Cross-sectional TEM image of the Au@Ag nanocuboids; (b) cross-sectional side-view HRTEM image of the Au@Ag nanocuboids, with the right panel showing a magnified view of the blue dashed region; (c) cross-sectional SAED pattern of the Au@Ag nanocuboids, with the main crystal planes being (002), (020), (02 $\bar{2}$) and (02 $\bar{4}$); (d), (e) longitudinal and cross-sectional HAADF-STEM images of the Au@Ag nanocuboids; (f), (g) longitudinal and cross-sectional EDS surface scan maps of the Au@Ag nanocuboids; (h), (i) longitudinal and cross-sectional EDS point scan integrated spectrum diagrams of the Au@Ag nanocuboids.

集到的信号更强, 在图像中表现为更亮的点. Au 的原子序数 (79) 大于 Ag 的原子序数 (47), 故而图 5(d), (e) 中亮度较高的白色部分为金核, 亮度较低的灰色部分为银壳, 清晰地呈现了 Au@Ag 纳米长方体的金核-银壳结构特征. 其中 Au 纳米棒两端和侧边包覆的银壳厚度分别为 ~ 14.4 nm 和 ~ 24.5 nm, 侧边银壳明显更厚. EDS 通过检测样品被电子束激发后释放的特征 X 射线能量来区分元素. 不同元素的原子结构具有特定的电子跃迁能级, 产生的 X 射线能量具有唯一性. 在图 5(f), (g) 中, 绿点代表 Ag 元素, 黄点代表 Au 元素, Ag 元素均匀包覆 Au 元素, 且银壳和金核的元素分布形状

与图 5(d), (e) 完全一致. 图 5(h), (i) 揭示了 Au@Ag 纳米长方体的元素分布特征. 其中, Au 元素的 N, M, L α 和 L β 线系谱峰 (~ 0.28 keV, ~ 2.10 keV, ~ 9.70 keV 和 ~ 11.44 keV) 与 Ag 元素的 M 和 L 线系谱峰 (~ 0.29 keV 和 ~ 2.96 keV) 均能准确识别. 另外, 由图 3(f) 的消光光谱峰可以看出 Au@Ag 纳米长方体由于 SPR 现象, 纵向 SPR 峰红移至 ~ 700 nm (球形颗粒在 400—420 nm), 且峰形出现明显不对称性, 即由 Au@Ag 纳米长方体的各向异性所导致. 上述表征结果证实了本研究所合成的 Au@Ag 纳米长方体确为银壳包覆 Au 纳米棒的核-壳纳米长方体结构, 银壳生长呈现出各向异性

的生长特征,且径向生长厚度显著大于轴向,同时其晶面排列规整且长方体顶角接近 90° 。

4 结论与展望

本研究通过晶种法生长 Au@Ag 纳米长方体。Au 纳米棒具有 Au@Ag 纳米长方体生长倾向的特定晶面{100}及带活性位点的高能晶面{110}及{520}等,其作为生长的基础,引导后续 Ag 原子的沉积和晶体的定向生长。本研究实现了通过精准调控 Au 纳米棒的尺寸及 AR 对 Au@Ag 纳米长方体的形貌及尺寸精准调控的目的,同时保持了高产率。实验发现:当 Au 纳米棒直径大于 100 nm 时, Au@Ag 纳米长方体的顶角出现截断;当 Au 纳米棒直径小于 100 nm 时, Au@Ag 纳米长方体顶角随 Au 纳米棒 AR 的减小而变得更尖锐($\sim 90^\circ$)。Au 纳米棒 AR 在一定范围内(~ 1.39 — 3.15)均可生长形貌良好的 Au@Ag 纳米长方体,且在 ~ 2 — 4 的范围内对 Au@Ag 纳米长方体顶角尖锐度影响最大,这对 Au@Ag 纳米长方体顶角的研究提供了一定参考。另外, Au@Ag 纳米长方体的长度(~ 110 nm— 141 nm)与宽度(~ 60 nm— 104 nm)可通过调节 AgNO₃ 的量实现精准调控,其消光光谱模拟结果与实验测量值比较吻合,且对于 AR 为 1.45 的纳米长方体,其顶角处的电场强度随顶角尖锐度的降低($r/L = 0.2\%$ — 11.5%)呈现先增强后减弱的趋势,其中, $r/L = 0.5\%$ 时,电场增强的强度最大。结合 HRTEM, HAADF-STEM 及 EDS 等表征结果,证实了 Ag 在 Au 纳米棒表面的均匀生长,径向银壳生长厚度显著大于轴向,且 Au@Ag 纳米长方体的晶面整齐、顶角尖锐。由 SAED 得到的衍射斑点排列图观察到矩形对称斑点,且斑点间距对应(200)晶面间距(0.204 nm),进一步验证了预期的{200}晶面主导的长方体形态。

顶角尖锐且尺寸可调的 Au@Ag 纳米长方体在诸多领域展现出一定的应用潜力,比如通过银壳 SPR 模式(离散级)与金核带间跃迁(连续级)的耦合,能显著调谐 Fano 共振,顶角尖锐度的灵活调控进一步优化离散级的强度及空间分布,为等离激元器件的开发提供了理想平台^[39]。另外,具有尖锐顶角的纳米颗粒在光场激发下通过“避雷针”效应产生更高强度的局域电场,能显著提升 SERS 增强因子(EF)^[40]。因此,若利用硫醇分子连接构建

顶角相连接结构^[41,42],则能在电磁场环境下形成高密度电磁“热点”,实现单分子检测^[4]。除此之外,当 Au@Ag 纳米长方体组装为二聚体等纳腔结构时,增强的电场能通过 Purcell 效应促进光与物质的强耦合^[43,44]。同时,尺寸可调性赋予其动态调控纳腔体积的能力,可选择性激活参与耦合的激子数量^[45]。值得注意的是,将 Au@Ag 纳米长方体自组装为毫米级阵列并浸入待测溶液,能优化 Au@Ag 纳米长方体的 SERS 性能^[46]。在催化领域,选择性刻蚀外层银壳或内层 Au 核后,能获得尖锐顶角外壳或框架的结构,从而提高比表面积,加快反应物分子的传输,提升催化活性^[47,48]。目前, Au@Ag 纳米长方体在形貌控制的精确性、机理研究的深入以及实际应用的转化方面仍存在诸多困难与挑战,我们将继续 Au@Ag 纳米长方体相关方面的深入研究。

参考文献

- [1] Mendez E, Fagundez P, Sosa P, Gutierrez M V, Botasini S 2021 *Nanotechnology* **32** 045603
- [2] Bi C X, Yin X L, Zhao H Y 2024 *RSC Adv.* **14** 20145
- [3] Xiong L, Ding H W, Li G Y 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 047802 (in Chinese) [熊磊, 丁洪伟, 李光元 2022 物理学报 **71** 047802]
- [4] Lee D, Yoon S 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 20642
- [5] McLellan J M, Siekkinen A, Chen J, Xia Y 2006 *Chem. Phys. Lett.* **427** 122
- [6] Rycenga M, Camargo P H, Li W, Moran C H, Xia Y 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 696
- [7] Zhong J, Li J Y, Liu J, Xiang Y F, Feng H, Liu R M, Li W, Wang X H 2024 *Nano Lett.* **24** 1579
- [8] Li J Y, Wang Q Q, Wang J, Li M, Zhang X, Luan L L, Li P, Xu W P 2021 *Anal. Bioanal. Chem.* **413** 4207
- [9] Lin S, Guan H Y, Liu Y Q, Huang S N, Li J M, Hasi W, Xu Y Z, Zou J X, Dong B 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 53289
- [10] Ma Y Y, Li W Y, Cho E C, Li Z Y, Yu T, Zeng J, Xie Z X, Xia Y N 2010 *ACS Nano* **4** 6725
- [11] Liu K K, Tadepalli S, Tian L, Singamaneni S 2015 *Chem. Mater.* **27** 5261
- [12] Xing C C, Zhong S C, Yu J, Li X J, Cao A, Men D D, Wu B, Cai W P, Li Y 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 3838
- [13] Cho E C, Camargo P H C, Xia Y N 2010 *Adv. Mater.* **22** 744
- [14] Zheng Y Q, Zhong X L, Li Z Y, Xia Y N 2013 *Part. Part. Syst. Char.* **31** 266
- [15] Sanchez-Iglesias A, Winckelmans N, Altantzis T, Bals S, Grzelczak M, Liz-Marzan L M 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 107
- [16] Park J E, Lee Y, Nam J M 2018 *Nano Lett.* **18** 6475
- [17] Lin S, Lin X, Han S, He L, Zhao H Y, Zhang J, Hasi W, Wang L 2019 *J. Alloys Compd.* **805** 318
- [18] Okuno Y, Nishioka K, Kiya A, Nakashima N, Ishibashi A, Niidome Y 2010 *Nanoscale* **2** 1489
- [19] Park K, Drummy L F, Vaia R A 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 15608
- [20] Tebbe M, Kuttner C, Mayer M, Maennel M, Pazos-Perez N,

- König T A F, Fery A 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 9513
- [21] Fu N Q, Bao Z Y, Zhang Y L, Zhang G G, Ke S M, Lin P, Dai J Y, Huang H T, Lei D Y 2017 *Nano Energy* **41** 654
- [22] Vernier C, Portalès H 2024 *J. Chem. Phys.* **161** 124711
- [23] Hamon C, Constantin D 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 21717
- [24] Chang S T, Dong W Y, Chen K C, He Y, Yen Y A, Kao C W, Deng J P 2021 *J. Chin. Chem. Soc.* **68** 512
- [25] He B W, Liu X, Chen L W 2023 *Nano Lett.* **23** 3963
- [26] Gómez-Graña S, Goris B, Altantzis T, Fernández-López C, Carbó-Argibay E, Guerrero-Martínez A, Almora-Barrios N, López N, Pastoriza-Santos I, Pérez-Juste J, Bals S, Van Tendeloo G, Liz-Marzán L M 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2209
- [27] Ye X C, Zheng C, Chen J, Gao Y Z, Murray C B 2013 *Nano Lett.* **13** 765
- [28] Vigderman L, Zubarev E R 2013 *Chem. Mater.* **25** 1450
- [29] Thambi V, Kar A, Ghosh P, Paital D, Gautam A R S, Khatua S 2019 *ACS Omega* **4** 13733
- [30] da Silva J A, Netz P A, Meneghetti M R 2025 *J. Chem. Inf. Model.* **65** 2730
- [31] da Silva J A, Netz P A, Meneghetti M R 2020 *Langmuir* **36** 257
- [32] Jing H, Zhang Q, Large N, Yu C, Blom D A, Nordlander P, Wang H 2014 *Nano Lett.* **14** 3674
- [33] Jiang R B, Chen H J, Shao L, Li Q, Wang J F 2012 *Adv. Mater.* **24** OP200
- [34] Hamasaki Y, Nakashima N, Niidome Y 2012 *J. Phys. Chem. C* **117** 2521
- [35] Xia Y, Xia X, Peng H C 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7947
- [36] Herrmann L O, Baumberg J J 2013 *Small* **9** 3743
- [37] König T, Kodiyath R, Combs Z A, Mahmoud M A, El-Sayed M A, Tsukruk V V 2013 *Part. Part. Syst. Char.* **31** 274
- [38] Liu M, Pang Y, Zhang B, De Luna P, Voznyy O, Xu J, Zheng X, Dinh C T, Fan F, Cao C, de Arquer F P G, Safaei T S, Mepham A, Klinkova A, Kumacheva E, Filleter T, Sinton D, Kelley S O, Sargent E H 2016 *Nature* **537** 382
- [39] Pena-Rodriguez O, Diaz-Nunez P, Gonzalez-Rubio G, Manzaneda-Gonzalez V, Rivera A, Perlado J M, Junquera E, Guerrero-Martinez A 2020 *Sci. Rep.* **10** 5921
- [40] Guo P, Sikdar D, Huang X, Si K J, Xiong W, Gong S, Yap L W, Premaratne M, Cheng W 2015 *Nanoscale* **7** 2862
- [41] Tan S F, Wu L, Yang J K W, Bai P, Bosman M, Nijhuis C A 2014 *Science* **343** 1496
- [42] Pramod P, Thomas K G 2008 *Adv. Mater.* **20** 4300
- [43] Li N, Han Z H, Huang Y M, Liang K, Wang X F, Wu F, Qi X Y, Shang Y X, Yu L, Ding B Q 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 7672
- [44] Hu H T, Zhang S P, Xu H X 2019 *Phys. Rev. A* **99** 033815
- [45] Lee Y M, Kim S E, Park J E 2023 *Nano Converg.* **10** 34
- [46] Yang X Z, Li J, Zhao Y X, Yang J H, Zhou L Y, Dai Z G, Guo X, Mu S J, Liu Q Z, Jiang C M, Sun M T, Wang J F, Liang W J 2017 *Nanoscale* **10** 142
- [47] Li Y, Zhang Y H, Xu J, Kan C X, Li Z S, Shi D N 2024 *CrystEngComm* **26** 5799
- [48] Yang T H, Ahn J, Shi S, Wang P, Gao R, Qin D 2021 *Chem. Rev.* **121** 796

Morphology control of Au@Ag nanocuboids*

WANG Zhiyuan ZHANG Hui†

(State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

(Received 7 May 2025; revised manuscript received 26 May 2025)

Abstract

Au@Ag core-shell nanoparticles have emerged as a promising platform for photonic applications due to their synergistic integration of gold's biocompatibility and silver's exceptional plasmonic properties. And nanoparticles with sharp corners exhibit electron accumulation at the tips under electromagnetic fields, generating enhanced localized electric fields. This phenomenon facilitates their applications in fields such as surface-enhanced Raman spectroscopy and strong coupling interactions. So, when Au@Ag core-shell nanoparticles possess sharp corners, they will exhibit excellent performance in trace molecule detection, biosensing, and catalytic applications. By using gold nanorod (AuNR) seeds with different dimensions and adjusting the volume of silver precursors, the seed-mediated synthesis of Au@Ag nanocuboids with adjustable morphology, size and surface plasmon resonance is systematically investigated in this work. Key synthesis parameters, including AuNR diameters, aspect ratios, and AgNO₃ volumes, are modulated to realize the morphological, size and optical control. In experiments of adjusting the size of AuNR seeds for synthesizing Au@Ag nanocuboids, as the diameter of AuNR decreases from (136.5 ± 5) nm to (11.2 ± 2) nm and its aspect ratio increases from 1.39 to 8.20, the aspect ratio of Au@Ag nanocuboids increases from 1.18 to 2.69. Notably,

* Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 2024YFA1409902).

† Corresponding author. E-mail: hzhang@lps.ecnu.edu.cn

when the diameter of AuNR is below 100 nm, the sharpness of the corners of Au@Ag nanocuboids is progressively improved with the increase of diameter and decrease of aspect ratio of the AuNRs. However, when the AuNR diameter exceeds 100 nm, the corners of the synthesized Au@Ag nanocuboids exhibit truncation. Meanwhile, the extinction spectrum reveals that apart from the broadened and indistinct peaks caused by the size effect, Au@Ag nanocuboids can primarily excite the longitudinal plasmon resonance mode, transverse plasmon resonance mode, and octupolar plasmon resonance modes. Furthermore, the plasmon resonance peaks exhibit corresponding shifts in response to changes in the size and morphology of Au@Ag nanocuboids. Meanwhile, neither the characterization results of high-resolution transmission electron microscopy nor selected area electron diffraction shows {111} crystal planes, indicating that the Au@Ag nanocuboids with the sharpest corners are not truncated and exhibits an exceptional morphology. And the results from high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy reveal that the silver shell exhibits anisotropic growth features on the gold core, with its transverse thickness being significantly greater than the longitudinal thickness. Besides, Au@Ag nanocuboids' dimensions are linearly regulated by the volume of AgNO₃ (100 mmol/L) from 5 μ L to 30 μ L, yielding tunable lengths ((110.3 \pm 7.8) nm to (141.3 \pm 5.5) nm), widths ((59.7 \pm 2.1) nm to (103.7 \pm 5.6) nm), aspect ratios (1.85 to 1.36) and corresponding plasmon resonance peaks as validated by SEM and extinction spectrum. The simulation results of their extinction spectra are in better agreement with the experimental measurements. For the nanocuboid with an aspect ratio of 1.45, as the sharpness of the top corners decreases ($r/L = 0.2\%$ – 11.5%), the strength of the electric field at the corners shows a trend of first increasing and then decreasing, with the maximum electric field enhancement observed at $r/L = 0.5\%$.

This work synthesizes Au@Ag nanocuboids with controllable sharpness of corners and dimension by adjusting the size and aspect ratio of AuNRs or changing the quantity of silver precursors. The method proposed in this study for synthesizing sharp-cornered Au@Ag nanocuboids provides possibilities for customized fabrication of Au@Ag nanocuboids, thereby expanding their application prospects in nanophotonics, catalysis, sensing, photothermal therapy and other fields.

Keywords: seed-mediated synthesis, Au@Ag nanocuboids, morphology, surface plasmon resonance

PACS: 81.16.Be, 78.67.Bf, 81.10.-h, 73.20.Mf

DOI: [10.7498/aps.74.20250602](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250602)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250602](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250602)

Au@Ag纳米长方体形貌调控的研究

王致远 张慧

Morphology control of Au@Ag nanocuboids

WANG Zhiyuan ZHANG Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 158102 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250602

CSTR: 32037.14.aps.74.20250602

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250602>

当期内容 View table of contents: <https://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于紫磷增敏的即插即用式双通道光纤表面等离子共振折射率计

Violet phosphorus-enhanced plug-and-play double-lane fiber optic surface plasmon resonance refractometer

物理学报. 2023, 72(21): 214206 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231110>

金属纳米颗粒双圆环阵列的表面格点共振效应

Surface lattice resonance effect of double-ring array of metallic nano-particles

物理学报. 2023, 72(10): 104201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230199>

石墨烯的形貌特征对其场发射性能的影响

Influence of morphological characteristics of graphene on its field emission properties

物理学报. 2024, 73(8): 086101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231784>

带有垂直石墨烯的金属热电堆红外探测器

Metal thermopile infrared detector with vertical graphene

物理学报. 2023, 72(3): 038101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221564>

Au(111)薄膜表面等离子激元和热载流子输运性质的理论研究

Theoretical study on surface plasmon and hot carrier transport properties of Au(111) films

物理学报. 2022, 71(22): 227801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221166>

利用数值模拟研究表面增强相干反斯托克斯拉曼散射增强基底

Numerical simulation study of surface enhancement coherent anti-Stokes Raman scattering reinforced substrate

物理学报. 2021, 70(10): 104207 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201773>