



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107572476 B

(45)授权公告日 2019.07.23

(21)申请号 201610518239.7

(22)申请日 2016.07.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107572476 A

(43)申请公布日 2018.01.12

(73)专利权人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山  
武汉大学

(72)发明人 刘泽

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务  
所(特殊普通合伙) 42222

代理人 马丽娜

(51)Int.Cl.

B82B 3/00(2006.01)

B82Y 40/00(2011.01)

(56)对比文件

US 2009214686 A1,2009.08.27,

WO 2011138237 A1,2011.11.10,

CN 103863999 A,2014.06.18,

Huang Gao, Yaowu Hu, et al..Large-

scale nanoshaping of ultrasmooth 3D  
crystalline metallic structures..  
《Science》.2014,第346卷(第6215期),第1352-  
1356页.

C.H. Yao, C.L. Wu, C.K. Sung..Effects  
of thin film properties on metallic  
pattern formation by direct nanoimprint..  
《Journal of materials processing  
technology》.2007,第201卷第765-769页.

Stefano Buzzi, Franck Robin, et  
al..Metal direct nanoimprinting for  
photonics..《Microelectronic Engineering》  
.2007,第85卷第419-424页.

Ze Liu..One-step fabrication of  
crystalline metal nanostructures by  
direct nanoimprinting below melting  
temperature..《Nature Communications》  
.2017,第8卷第1-7页.

Golden Kumar, Hong X. Tang and Jan  
Schroers..Nanomoulding with amorphous  
metals..《Nature》.2009,第457卷第868-872页.

审查员 张少鹏

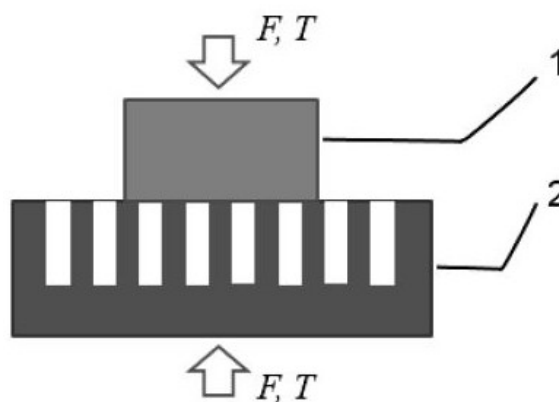
权利要求书1页 说明书10页 附图10页

(54)发明名称

一种制备金属微纳米结构的方法

(57)摘要

本发明公开了一种制备金属微纳米结构的方法,该金属包括纯金属或金属合金,首先加热金属或金属合金,然后施加载荷将加热的金属或金属合金压入具有微纳米结构的模具,以形成具有微纳米结构的模具和金属或金属合金的复合结构;然后去除复合结构中的模具,以形成金属或金属合金微纳米结构。本发明首次应用热塑性压印法在低于材料熔点温度下制备出小于金属晶粒尺寸的金属或金属合金微纳米结构;制备方法简单、成本低、产率高、精度高且尺寸可控;制备出的金属纳米线阵列具有显著的拉曼增强效应,有着广泛的应用前景。



1. 一种制备金属微纳米结构的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将金属和具有微纳米结构的模具一起加热至温度 $T$ ,其中, $0.5T_m < T < T_m$ , $T$ 代表绝对温度, $T_m$ 代表金属按绝对温标的熔点温度;

(2) 施加载荷将温度为 $T$ 的金属压入模具中,得到模具和金属形成的复合结构;

(3) 去除模具,得到微纳米结构特征尺寸为8nm-200nm的金属;

所述的金属为Bi、Cu、Au、Ag、Pt、Pd、 $Au_{80}Si_{20}$ 、 $Au_{74}Co_{26}$ 、 $Ag_3In$ 、 $Ag_{55}Al_{45}$ 、 $Ag_{75}Ge_{25}$ 、 $Cu_{34.7}Zn_{3.0}Sn_{62.3}$ 中的任意一种;

当金属为Au时, $T \geq 773K$ ;

当金属为Ag时, $T \geq 943K$ ;

当金属为Bi时, $T \geq 533K$ ;

当金属为Pt时, $T \geq 1093K$ ;

当金属为Pd时, $T \geq 1093K$ ;

当金属为 $Au_{80}Si_{20}$ 时, $T \geq 573K$ ;

当金属为 $Au_{74}Co_{26}$ 时, $T \geq 1048K$ ;

当金属为 $Ag_3In$ 时, $T \geq 720K$ ;

当金属为 $Ag_{55}Al_{45}$ 时, $T \geq 720K$ ;

当金属为 $Ag_{75}Ge_{25}$ 时, $T \geq 720K$ ;

当金属为 $Cu_{34.7}Zn_{3.0}Sn_{62.3}$ 时, $T \geq 768K$ ;

当金属为Cu时, $T \geq 720K$ 。

2. 如权利要求1所述的制备金属微纳米结构的方法,其特征在于:所述的具有微纳米结构的模具材料为硅、氧化硅、氧化铝或其他无机氧化物。

3. 如权利要求2所述的制备金属微纳米结构的方法,其特征在于:步骤(3)所述的去除方式为化学腐蚀。

4. 如权利要求3所述的制备金属微纳米结构的方法,其特征在于:所述的步骤(3)具体包括以下步骤:将模具和金属形成的复合结构置于碱液或酸液中,加热,待模具腐蚀完全,然后依次用去离子水、丙酮或无水乙醇浸泡漂洗,得到具有微纳米结构的金属。

5. 如权利要求1所述的制备金属微纳米结构的方法,其特征在于:所述的金属为块状、片状或颗粒状。

## 一种制备金属微纳米结构的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备金属微纳米结构的方法,属于纳米制造领域。

### 背景技术

[0002] 微纳米尺寸结构材料可以显著改善材料在光、电、磁、催化等方面的性能,因而在电池、催化、光学、传感、表面物理化学等方面有着广泛的应用。例如:铂纳米材料由于其高催化性能已经在汽车尾气净化、石油化工、燃料电池等领域中获得了广泛使用,全世界用于催化剂的铂用量约为100吨/年,价值高达40多亿美元;金、银、铜等金属纳米结构的表面等离子体光学在光催化、纳米集成光子学、光学传感、生物标记、医学成像、太阳能电池以及表面增强拉曼光谱(SERS)等领域有广泛的应用前景。

[0003] 目前文献报道的金属或金属合金微纳米结构制备方法主要分为两类,一类是“自上而下”的从块体材料获得微纳米结构的方法,包括:

[0004] a) 利用脉冲激光选择性处理材料表面从而获得微纳米结构,如美国专利公开号为US20140154526A1、公开日为2014年4月1日、发明名称为“Femtosecond laser pulse surface structuring methods and materials resulting therefrom”的专利,其原理是利用高能量激光束照射表面时局部产生的加热、熔化和蒸发效应。该专利的主要缺点是需要高功率的激光,能耗大,制备的微纳米结构图形尺寸受限于激光束斑的尺寸(一般在1微米以上),而且很难加工出具有大的高宽比或者长细比的微纳米结构。

[0005] b) 对金属或金属合金的宏观尺度的细丝(或细丝束)在其熔点温度以上进行拉拔实现细丝直径的变小,如美国专利公开号为US 8658880 B2、公开日为2014年2月25日、发明名称为“Methods of drawing wire arrays”的专利,以及美国专利公开号为US 9245671 B2、公开日期为2016年1月26日、发明名称为“Electrically Isolated, High Melting Point, Metal Wire Arrays And Method Of Making Same”的专利。以上专利的主要缺点是设备和工艺复杂,需要先制备出亚毫米量级且直径均匀的细丝。尤其是拉拔过程是发生在熔点温度以上,由于此时材料粘度很低流动阻力小,任何来自初始缺陷如直径不均匀、拉拔速度或细丝所处环境如温度等的微小扰动都有可能局部失稳断裂的发生(雷诺失稳)。

[0006] c) 高压下把熔化金属注入纳米孔洞中。如美国专利公开号为US 6231744 B1、公开日为2001年5月15日、发明名称为“Process for fabricating an array of nanowires”的专利。该专利需要先把金属熔化,再在高压和真空环境下把熔化的金属压入纳米孔中,因此一般只能制备低熔点金属纳米结构;并且由于熔化的金属在纳米孔中的流动阻力与孔径的4次方成反比,因此很难制备出高长径比的纳米线。

[0007] d) 对一类特殊的非晶态金属合金材料,在其玻璃转化温度( $T_g$ )和晶化温度( $T_x$ )之间实施热塑性纳米压印以获得纳米结构,如2009年2月12日发表于Nature期刊上第457卷、页码为868-872、题目为“Nanomoulding with amorphous metals”的论文,以及2015年3月18日发表于Nanotechnology期刊上第26卷14期、题目为“General nanomoulding with bulk metallic glasses”的论文。上述方法的主要缺点是非晶合金在其玻璃转化温度以及

晶化温度之间粘度一般仍然高于 $10^5 \text{MPa} \cdot \text{s}$ ,因此对成型性能较差的非晶金属合金实施纳米压印还存在着挑战,目前报道的可压印非晶金属合金仅局限于铂基、钨基、金基、锆基等成型性能优异的非晶合金体系。另一方面,由于非晶合金是一种亚稳态结构,在其玻璃转化温度以及晶化温度之间所进行的工艺过程是有时间限制的,因此一般很难加工出具有高长细比的微纳米结构。

[0008] 另一类是“自下而上”制备微纳米结构的方法,主要有:

[0009] a) 液相合成法。如中国专利公开号为CN1727523、公开日期为2006年2月1日、发明名称为“液相合成一维超长金属铜纳米线的方法”的专利,中国专利公开号为CN103540995A、公开日期为2014年1月29日、发明名称为“一种液相合成锆纳米线的方法”的专利,以及2009年12月3日发表于*Angew. Chem. Int. Ed.* 期刊上第48卷第1期、题目为“Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?”的论文。该法作为目前最广泛应用的纳米金属合成方法,依赖于含金属的先驱化合物的分解或降解并成核生长出纳米结构,主要缺点是成核与生长机制复杂,工艺控制较困难,且合成的纳米结构难于分散。

[0010] b) 热蒸发法。如美国专利公开号为US 6808605 B2、公开日期为2004年10月26日、发明名称为“Fabrication method of metallic nanowires”的专利、以及2003年2月17日发表于*Adv. Mater.* 期刊上第15卷第4期、题目为“A novel method for preparing copper nanorods and nanowires”的论文。该方法一般需要先基底上形成催化金属层,然后把基底置于蒸发炉中进行自催化反应,或者是直接把金属蒸汽沉积到基底表面,主要缺点是设备昂贵、工艺复杂。

[0011] c) 溅射法。如2013年6月23日发表于*Nat. Mater.* 期刊上第12卷、题目为“Hybrid nanocolloids with programmed three-dimensional shape and material composition”的论文。该法的主要缺点是设备昂贵,很难制备出高长径比的微纳米结构,并且制备的金属纳米结构存在致密性较差的问题,因而力学性质较差。

[0012] d) 电沉积法。如中国专利公开号为CN102251232A、公开日期为2011年11月23日、发明名称为“一种在有序多孔氧化铝模板中制备银纳米线阵列的方法”的专利,以及中国专利公开号为CN 104152958 A、公开日期为2014年11月19日、发明名称为“利用模板电化学合成技术制备多层纳米线的方法”的专利。上述专利的主要缺点是很难在长模板孔或小直径模板孔中沉积纳米材料。

[0013] e) 化学沉积法,该法是目前应用较普遍的方法。如美国专利公开号为US 7217650 B1、公开日期为2007年5月15日、发明名称为“Metallic nanowire interconnections for integrated circuit fabrication”的专利,以及美国专利公开号为US 7344753 B2、公开日期为2008年5月18日、发明名称为“Nanostructures including a metal”的专利。上述专利的主要缺点是需要依赖于有机金属化合物,并且需要把有机金属化合物气化并引入到基底上,设备昂贵、工艺较复杂。

[0014] f) 利用具有高初始压应力的金属膜在具有较高熔点的金属基底上扩散以释放压应力的方法制备金属纳米线。如美国专利公开号为US 20040146710A1、公开日期为2004年7月29日、发明名称为“Metallic nanowire and method of making the same”的专利,以及美国专利公开号为US 20040146735A1、公开日期为2004年7月29日、发明名称为“Metallic

nanowire and method of making the same”的专利。该方法的主要缺点是需要制备具有不同熔点的金属复合膜,并且在上层膜需要形成初始的高压应力状态;另外,通过低熔点金属原子的扩散释放压应力以形成纳米线的方法不能制备尺寸可控、分布均匀的纳米线阵列。

[0015] 综上,以往的金属或金属合金微纳米结构制备工艺往往工艺过程复杂,或者制备的微纳米结构尺寸有限且难于控制,或者设备昂贵、成本高而产出低。热塑性纳米压印法提供了一种廉价、快速且有序的微纳米结构制备方法,但目前仅局限于polymer、非晶金属合金等玻璃态材料。长期以来,人们认为晶态金属或合金由于受到其本征晶粒尺寸的限制,不可能在熔点温度以下通过热塑性纳米压印法制备出小于金属晶粒尺寸的微纳米结构,详细参见2014年12月12日发表于Science期刊上第346卷第6215期、题目为“Large-scale nanoshaping of ultrasMOOTH 3D crystalline metallic structures”的论文,以及2009年2月12日发表于Nature期刊上第457卷、页码为868-872、题目为“Nanomoulding with amorphous metals”的论文。

## 发明内容

[0016] 本发明针对现有技术存在的缺陷,首次应用热塑性压印法在低于材料熔点温度下制备出小于金属晶粒尺寸金属或金属合金微纳米结构:首先加热金属或金属合金,然后施加载荷将加热的金属或金属合金压入具有微纳米结构的模具,以形成具有微纳米结构的模具和金属或金属合金的复合结构;然后去除复合结构中的模具,以形成金属或金属合金微纳米结构。

[0017] 本发明提供的技术方案具体如下:

[0018] 一种制备金属微纳米结构的方法,包括以下步骤:

[0019] (1) 将金属和具有微纳米结构的模具一起加热至温度 $T$ ,其中, $0.5T_m \leq T < T_m$ , $T$ 代表绝对温度, $T_m$ 代表金属按绝对温标的熔点温度;

[0020] (2) 施加载荷将温度为 $T$ 的金属压入模具中,得到模具和金属形成的复合结构;

[0021] (3) 去除模具,得到具有微纳米结构的金属;

[0022] 所述的金属为In、Ge、Sn、Bi、Pb、Zn、Al、Cu、Au、Ag、Pt、Pd中任意一种的纯金属或合金。

[0023] 所述的微纳结构的特征尺度为1nm-50 $\mu$ m。

[0024] 所述的微纳结构的特征尺度为1nm-100nm。

[0025] 所述的微纳结构的特征尺度为100nm-50 $\mu$ m。

[0026] 所述的具有微纳米结构的模具材料为硅、氧化硅、氧化铝或其他无机氧化物。

[0027] 步骤(3)所述的去除方式为化学腐蚀。

[0028] 所述的步骤(3)具体包括以下步骤:将模具和金属形成的复合结构置于碱液或酸液中,加热,待模具腐蚀完全,然后依次用去离子水、无水乙醇浸泡漂洗,得到具有微纳米结构的金属。

[0029] 所述的金属为块状、片状或颗粒状。

[0030] 本发明的发明原理具体如下:

[0031] 本发明利用在高温高压作用下金属或金属合金原子以及其中的缺陷流动性(或者

扩散运动)显著增强使得金属或金属合金能够精密复制模具中微纳米结构。不失一般性,以具有柱状纳米孔的模具为例,纳米孔直径记为 $d$ ,考察恒应力条件下金属或金属合金材料压入孔中的长度 $L$ 。显然 $L$ 可一般性地表示为温度 $T$ 、恒应力 $\sigma$ 、孔径 $d$ 和时间 $t$ 的函数。

$$[0032] \quad L=f(\sigma, T, t, d) \quad (1)$$

[0033] 应用经典的Norton-Bailey幂律关系,有

$$[0034] \quad L=L_0+A\sigma^n t^m \quad (2)$$

[0035] 其中, $L_0$ 表示载荷达到恒应力 $\sigma$ 时材料已经流入孔中的长度,一般依赖于孔径、温度、恒应力值、加载速率;常数 $A$ 依赖于温度、孔径和材料的材料参数如剪切模量等。因此对于恒温恒载荷条件下制备金属或金属合金微纳米结构的实施例,制备的纳米线长度与热压时间的关系可简单表示为

$$[0036] \quad L=L_0+Bt^m \quad (3)$$

[0037] 本发明具有以下优点和有益效果:

[0038] (1) 本发明制备方法简单、成本低、产率高、精度高且尺寸可控;

[0039] (2) 本发明制备的微纳米结构的特征尺寸小而长细比最高可达200-400;

[0040] (3) 本发明制备出的金属或金属合金微纳米结构有着广泛的应用前景;例如:Ag、Cu等纳米颗粒良好的导电性在微电子领域中的应用;Ag纳米颗粒的强效杀菌、无耐药性以及超强渗透性在医疗中的应用;Au、Ag、Cu等纳米颗粒的表面等离子共振特性在生物化学传感、表面增强拉曼光谱、生物医学和纳米光子学等领域的应用;铂族金属如Pt、Pd以及Cu及相应合金等纳米材料作为高效催化剂在燃料电池、石油化工等领域中的应用。

## 附图说明

[0041] 图1为本发明的方法示意图;其中,1为金属或金属合金块,2为具有微纳米结构的模具。

[0042] 图2为本发明制备金属微纳米结构的流程示意图。

[0043] 图3为本发明实施例1制备的Au纳米线阵列图,以及单个直径约为8nm的Au纳米线的透射电子显微镜(TEM)高分辨图像,可以清楚地看到所制备Au纳米线的晶格取向;

[0044] 图4为热压温度对制备的Au纳米线长度的影响图;

[0045] 图5为热压时间对制备的Au纳米线长度的影响图;

[0046] 图6为本发明制备的Ag纳米线阵列图;

[0047] 图7为本发明制备的Bi纳米线阵列图;

[0048] 图8为本发明制备的Pt纳米线阵列图;

[0049] 图9为本发明制备的Pd纳米线阵列图;

[0050] 图10为本发明制备的金属合金 $Au_{80}Si_{20}$ 纳米线阵列图;

[0051] 图11为本发明制备的金属合金 $Au_{74}Co_{26}$ 纳米线阵列图;

[0052] 图12为本发明制备的金属合金 $Ag_3In$ 纳米线阵列图;

[0053] 图13为本发明制备的金属合金 $Ag_{55}Al_{45}$ 纳米线阵列图;

[0054] 图14为本发明制备的金属合金 $Ag_{75}Ge_{25}$ 纳米线阵列图;

[0055] 图15为本发明制备的金属合金 $Cu_{34.7}Zn_{3.0}Sn_{62.3}$ 纳米线阵列图;

[0056] 图16为本发明制备的金属合金普通铜导线纳米线阵列图;

[0057] 图17为本发明制备的Ag微米-纳米二级结构图,图17(a)为较小放大倍数下观察二级结构图,图17(b)为图17(a)的局部放大图,以更清晰地观察微米-纳米二级结构;

[0058] 图18为本发明制备的Au纳米多级结构图,图18(a)为较小放大倍数下观察纳米多级结构图,图18(b)为局部放大多级结构中的较小尺寸部分;

[0059] 图19为对比Crystal Violet (CV) 分子置于本发明制备的Au纳米线阵列与不具有纳米线的块体Au表面的拉曼光谱图:图19(a)为没有纳米结构的块体Au表面的CV分子拉曼光谱图,图19(b)、图19(c)、图19(d)分别表示纳米线直径为200nm、90nm、35nm的Au纳米线阵列对CV分子拉曼光谱的显著增强效应。

## 具体实施方式

[0060] 下面将参照附图更加详细地描述目前优选的本发明的实施方案和方法,其构成目前本发明人实践本发明的优选方式。然而,此处公开的实施方案只是本发明的示例,因此公开的实施细节仅作为本发明的代表性基础,而不应解释为本发明的限制条件。本发明可以涵盖不同实施细节的方案和方法。

### [0061] 实施例1

[0062] 1) 称取43mg的Au块置于通孔直径约为20nm的多孔阳极氧化铝(以下简称AAO模具:购自合肥普元纳米科技有限公司)模具上;

[0063] 2) 利用高温炉对两相对放置的平板进行加热,两平板与可施加载荷的装置相连接(本发明中的所有实施例中,两平板分别与试验机的上下夹具相连接)。设定平板的目标温度为940K(通过高温炉的温控系统监控平板温度);

[0064] 3) 待平板温度达到预定温度并且稳定后,将叠放好的Au块/AAO模具一起置于两平板之间,等待Au块加热好后,通过试验机控制软件控制两平板以恒定位移加载速率0.5mm/min作相对运动,当载荷达到20KN后以14.4mm/min的速率完全卸载;

[0065] 4) 取出样品,用1-3mol/L的酸性或碱性水溶液(如无特殊说明,本发明所有实施例中,均使用氢氧化钾(KOH)水溶液)并在室温到100摄氏度的温度条件下腐蚀AAO模具,待AAO被腐蚀完全后依次用去离子水、丙酮或无水乙醇浸泡、漂洗样品(如无特殊说明,以下实施例中均选用上述范围内的浓度和腐蚀温度以完全腐蚀AAO模具或硅模具,并选用相同工艺步骤清洗样品);

[0066] 5) 利用扫描电子显微镜(SEM)观察清洗后的试样表面,可清晰的看到Au表面的纳米线阵列(图3)。

### [0067] 实施例2

[0068] 为了研究本发明中关键的制备工艺参数——保载时间的影响,该实施例称取5块相同质量的Au样品,除了样品在恒定载荷下的保持时间不同外,其他所有工艺条件都相同,以考察制备的Au纳米线长度与保持时间的关系。具体工艺步骤如下:

[0069] 1) 称取 $61.8 \pm 0.5$ mg的Au块置于通孔直径约为200nm的AAO模具上;

[0070] 2) 设定平板的目标温度为773K。当平板温度达到设定温度后,把叠放好的Au块/AAO模具置于两平板间;

[0071] 3) 待Au块加热好后,通过试验机控制软件控制两平板以恒定力加载速率1KN/s作相对运动,当载荷达到10KN后5个样品在该载荷作用下分别保持不同时间,然后以10KN/s的

速率完全卸载；

[0072] 4) 取出样品,置于KOH水溶液中并在85摄氏度的温度下完全腐蚀AAO,然后依次用去离子水、无水乙醇浸泡漂洗；

[0073] 5) 用SEM观察并量取样品中心区域纳米线的长度。

[0074] 根据实验量取的纳米线长度与力保持时间的结果(图4(a)中黑点),应用方程(3)对以上实验数据进行非线性拟合,拟合结果为: $L=1269.2+434.8 \times t^{0.35}$ (图4(a)中的实线),其中纳米线的长度单位取nm,时间单位取s。并定义如下表观应变率(apparent strain rate): $\dot{\epsilon} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dt}$ ,则根据拟合结果可得到不同时刻的表观应变率(图4(b)),可见在本实施

例中,表观应变率可达 $10^{-3} \text{s}^{-1}$ 量级。该实施例表明,通过控制力保载时间可以精确控制并制备出不同长度的纳米线阵列。

[0075] 实施例3

[0076] 为了研究本发明中关键制备工艺参数——热压温度的影响,该实施例称取5块相同质量的Au样品,除了样品热压的温度不同外,其他所有工艺条件都相同,以考察制备的Au纳米线长度与热压温度的关系。具体工艺步骤如下:

[0077] 1) 称取 $29.5 \pm 0.5 \text{mg}$ 的Au块,在约688K温度下预压成厚度为 $0.35 \pm 0.05 \text{mm}$ 的薄片;把预压后的Au薄片置于通孔直径约为100nm的AAO模具上;

[0078] 2) 对5个样品分别设定不同的平板目标温度,当平板温度达到设定温度后,把叠放好的Au薄片/AAO模具置于两平板间;

[0079] 3) 待Au薄片加热好后,通过试验机控制软件控制两平板以恒定力加载速率 $0.5 \text{KN/s}$ 作相对运动,当载荷达到3KN后在该载荷作用下保持100s,然后以 $3 \text{KN/s}$ 的速率完全卸载;

[0080] 4) 取出样品,置于KOH水溶液中并在85摄氏度的温度下完全腐蚀AAO,然后依次用去离子水、无水乙醇浸泡漂洗;

[0081] 5) 用SEM观察并量取样品中心区域纳米线的长度。

[0082] 实验量取的纳米线长度与热压温度的结果如图5中黑点所示。可见,随着热压温度的增加,制备的Au纳米线长度在所考察的温度范围内先增加,然后稍有减少,最后继续增加。整体上纳米线长度随温度升高而增长的趋势可以从升高温度降低了原子(或缺陷)的激活能垒获得解释,而在550摄氏度(即823K)附近的行为则表明该温度范围内起主导作用的蠕变机制发生了明显改变。

[0083] 实施例4

[0084] 1) 称取 $0.14 \text{g}$ 的Ag块置于孔径约200nm的AAO模具上;

[0085] 2) 设定平板的目标温度为980K,当平板温度达到设定温度后,把叠放好的Ag块/AAO模具置于两平板间;

[0086] 3) 待Ag块加热好后,通过试验机控制软件控制两平板以恒定位移加载速率 $18 \text{mm/min}$ 作相对运动,当载荷达到10KN后在该载荷作用下保持约65min,然后以 $10 \text{KN/s}$ 的速率完全卸载;

[0087] 4) 取出样品,置于KOH水溶液中并在85摄氏度的温度下完全腐蚀AAO,然后依次用去离子水、无水乙醇浸泡漂洗;

[0088] 5) 用SEM观察样品表面纳米线的形貌。



[0089] 如图6所示,Ag纳米线已经完全填满厚度约为50um的AAO模具,即所制备的Ag纳米线长细比高达250。

[0090] 实施例5

[0091] 1) 称取32mg的Bi块置于孔径约200nm的AAO模具上;

[0092] 2) 设定平板的目标温度为533K,当平板温度达到设定温度后,把叠放好的Bi块/AAO模具置于两平板间;

[0093] 3) 待Bi块加热好后,通过试验机控制软件控制两平板以恒定位移加载速率3mm/min作相对运动,当载荷达到8KN后,以8KN/s的速率完全卸载;

[0094] 4) 取出样品,置于KOH水溶液中并在85摄氏度的温度下完全腐蚀AAO,然后依次用去离子水、无水乙醇浸泡漂洗;

[0095] 5) 用SEM观察样品表面纳米线的形貌。

[0096] 如图7所示,Bi纳米线已经完全填满厚度约为50um的AAO模具,即所制备的Bi纳米线长细比高达250。

[0097] 实施例6

[0098] 1) 称取60mg的Pt块置于孔径约200nm的AAO模具上;

[0099] 2) 设定平板的目标温度为1093K,当平板温度达到设定温度后,把叠放好的Pt块/AAO模具置于两平板间;

[0100] 3) 待Pt块加热好后,通过试验机控制软件控制两平板以恒定位移加载速率1.8mm/min作相对运动,当载荷达到20KN后在该载荷作用下保持5min,然后以0.06mm/s的速率完全卸载;

[0101] 4) 取出样品,置于KOH水溶液中并在85摄氏度的温度下完全腐蚀AAO,然后依次用去离子水、无水乙醇浸泡漂洗;

[0102] 5) 用SEM观察样品表面纳米线的形貌。

[0103] 如图8所示,所有的Pt纳米线都具有规则且相似的棱和面,表明制备的Pt纳米线为均匀的单晶纳米线。

[0104] 实施例7

[0105] 1) 称取50mg的Pd块置于孔径约130nm的AAO模具上;

[0106] 2) 设定平板的目标温度为1093K,当平板温度达到设定温度后,把叠放好的Pd块/AAO模具置于两平板间;

[0107] 3) 待Pd块加热好后,通过试验机控制软件控制两平板以恒定位移加载速率1.8mm/min作相对运动,当载荷达到20KN后在该载荷作用下保持5min,然后以0.06mm/s的速率完全卸载;

[0108] 4) 取出样品,置于KOH水溶液中并在85摄氏度的温度下完全腐蚀AAO,然后依次用去离子水、无水乙醇浸泡漂洗;

[0109] 5) 用SEM观察样品表面纳米线的形貌。

[0110] 如图9所示,制备的Pd纳米线在SEM细节如棱、面不是很清晰,可能是Pd在高温下氧化比较严重。

[0111] 除了上述关于纯金属纳米线阵列制备的实施例,以下还将展示金属合金的纳米线制备实施例。

[0112] 实施例8

[0113] 1) 称取15mg的 $\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$  (以下如无特殊说明,下标均指原子百分比)块置于孔径约200nm的AAO模具上;

[0114] 2) 设定平板的目标温度为573K,当平板温度达到设定温度后,把叠放好的 $\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$ 块/AAO模具置于两平板间;

[0115] 3) 待 $\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$ 块加热好后,通过试验机控制软件控制两平板以恒定位移加载速率0.6mm/min作相对运动,当载荷达到10KN后,以10KN/s的速率完全卸载;

[0116] 4) 取出样品,置于KOH水溶液中并在80摄氏度的温度下完全腐蚀AAO,然后依次用去离子水、无水乙醇浸泡漂洗;

[0117] 5) 用SEM观察样品表面纳米线的形貌(图10)。

[0118] 实施例9

[0119] 1) 称取10mg的 $\text{Au}_{74}\text{Co}_{26}$ 块置于孔径约200nm的AAO模具上;

[0120] 2) 设定平板的目标温度为1048K,当平板温度达到设定温度后,把叠放好的 $\text{Au}_{74}\text{Co}_{26}$ 块/AAO模具置于两平板间;

[0121] 3) 待 $\text{Au}_{74}\text{Co}_{26}$ 块加热好后,通过试验机控制软件控制两平板以恒定位移加载速率1.8mm/min作相对运动,当载荷达到10KN后在该载荷下保持2min,然后以0.12mm/s的速率完全卸载;

[0122] 4) 取出样品,置于KOH水溶液中并在80摄氏度的温度下完全腐蚀AAO,然后依次用去离子水、无水乙醇浸泡漂洗;

[0123] 5) 用SEM观察样品表面纳米线的形貌(图11)。

[0124] 实施例10

[0125] 1) 称取25mg的 $\text{Ag}_3\text{In}$  (此处代表Ag和In的原子比为3:1)块置于孔径约100nm的AAO模具上;

[0126] 2) 设定平板的目标温度为720K,当平板温度达到设定温度后,把叠放好的 $\text{Ag}_3\text{In}$ 块/AAO模具置于两平板间;

[0127] 3) 待 $\text{Ag}_3\text{In}$ 块加热好后,通过试验机控制软件控制两平板以恒定位移加载速率1.8mm/min作相对运动,当载荷达到10KN后,以10KN/s的速率完全卸载;

[0128] 4) 取出样品,置于KOH水溶液中并在80摄氏度的温度下完全腐蚀AAO,然后依次用去离子水、无水乙醇浸泡漂洗;

[0129] 5) 用SEM观察样品表面纳米线的形貌(图12)。

[0130] 实施例11

[0131] 1) 称取20mg的 $\text{Ag}_{55}\text{Al}_{45}$ 块置于孔径约100nm的AAO模具上;

[0132] 2) 设定平板的目标温度为720K,当平板温度达到设定温度后,把叠放好的 $\text{Ag}_{55}\text{Al}_{45}$ 块/AAO模具置于两平板间;

[0133] 3) 待 $\text{Ag}_{55}\text{Al}_{45}$ 加热好后,通过试验机控制软件控制两平板以恒定位移加载速率0.6mm/min作相对运动,当载荷达到10KN后,以10KN/s的速率完全卸载;

[0134] 4) 取出样品,置于KOH水溶液中并在80摄氏度的温度下完全腐蚀AAO,然后依次用去离子水、无水乙醇浸泡漂洗;

[0135] 5) 用SEM观察样品表面纳米线的形貌(图13)。

[0136] 实施例12

[0137] 1) 称取30mg的 $\text{Ag}_{75}\text{Ge}_{25}$ 块置于孔径约200nm的AAO模具上;

[0138] 2) 设定平板的目标温度为720K,当平板温度达到设定温度后,把叠放好的 $\text{Ag}_{75}\text{Ge}_{25}$ 块/AAO模具置于两平板间;

[0139] 3) 待 $\text{Ag}_{75}\text{Ge}_{25}$ 加热好后,通过试验机控制软件控制两平板以恒定位移加载速率1.8mm/min作相对运动,当载荷达到5KN后,以5KN/s的速率完全卸载;

[0140] 4) 取出样品,置于KOH水溶液中并在80摄氏度的温度下完全腐蚀AAO,然后依次用去离子水、无水乙醇浸泡漂洗;

[0141] 5) 用SEM观察样品表面纳米线的形貌(图14)。

[0142] 实施例13

[0143] 1) 称取15mg的 $\text{Cu}_{34.7}\text{Zn}_{3.0}\text{Sn}_{62.3}$ 块置于孔径约100nm的AAO模具上;

[0144] 2) 设定平板的目标温度为768K,当平板温度达到设定温度后,把叠放好的 $\text{Cu}_{34.7}\text{Zn}_{3.0}\text{Sn}_{62.3}$ 块/AAO模具置于两平板间;

[0145] 3) 待 $\text{Cu}_{34.7}\text{Zn}_{3.0}\text{Sn}_{62.3}$ 加热好后,通过试验机控制软件控制两平板以恒定位移加载速率1.8mm/min作相对运动,当载荷达到10KN后在该载荷作用下保持2min,然后以5KN/s的速率完全卸载;

[0146] 4) 取出样品,置于KOH水溶液中并在60摄氏度的温度下完全腐蚀AAO,然后依次用去离子水、无水乙醇浸泡漂洗;

[0147] 5) 用SEM观察样品表面纳米线的形貌(图15)。

[0148] 实施例14

[0149] 1) 称取20mg的普通Cu导线块置于孔径约200nm的AAO模具上;

[0150] 2) 设定平板的目标温度为720K,当平板温度达到设定温度后,把叠放好的Cu导线块/AAO模具置于两平板间;

[0151] 3) 待Cu导线块加热好后,通过试验机控制软件控制两平板以恒定位移加载速率1.8mm/min作相对运动,当载荷达到20KN后在该载荷作用下保持2min,然后以5KN/s的速率完全卸载;

[0152] 4) 取出样品,置于KOH水溶液中并在40摄氏度的温度下完全腐蚀AAO,然后依次用去离子水、无水乙醇浸泡漂洗;

[0153] 5) 用SEM观察样品表面纳米线的形貌(图16)。

[0154] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

[0155] 实施例15

[0156] 利用硅模具和AAO模具制备Ag微米-纳米二级复合结构,工艺步骤如下:

[0157] 1) 把通孔直径为0.3mm的硅片叠放于200nm孔径的AAO模具表面,再称取0.11g的Ag块置于硅模具的上面;

[0158] 2) 设定平板的目标温度为943K,当平板温度达到设定温度后,把叠放好的Ag块/Si模具/AAO模具置于两平板间;

[0159] 3) 待Ag块加热好后,通过试验机控制软件控制两平板以恒定位移加载速率0.1mm/

min作相对运动,当载荷达到1KN后在该载荷作用下保持5min,然后以3.6mm/min的速率完全卸载;

[0160] 4) 取出样品,置于KOH水溶液中并在80摄氏度的温度下完全腐蚀AAO,然后依次用去离子水、无水乙醇浸泡漂洗;

[0161] 5) 用SEM观察样品表面微米-纳米二级结构的形貌(图17)。实施例16

[0162] 类似的,利用复合AAO模具可以制备金属或金属合金纳米多级结构。

[0163] 1) 称取约40mg的Au块置于复合AAO模具上表面(该AAO模具本体孔径为200nm,但在上表面附有一薄层活化层,该活化层中纳米孔径约为8nm);

[0164] 2) 设定平板的目标温度为773K,当平板温度达到设定温度后,把叠放好的Au块/AAO复合模具置于两平板间;

[0165] 3) 待Au块加热好后,通过试验机控制软件控制两平板以恒定位移加载速率0.05mm/min作相对运动,当载荷达到5KN后在该载荷作用下保持约620s,然后以5KN/s的速率完全卸载;

[0166] 4) 取出样品,置于KOH水溶液中并在80摄氏度的温度下完全腐蚀AAO,然后依次用去离子水、无水乙醇浸泡漂洗;

[0167] 5) 用SEM观察样品表面纳米多级结构的形貌(图18)。

[0168] 另外,该实施例还显示了本发明方法可制备出的纳米线特征尺寸可小至8nm。

[0169] 为了展示所制备的金属(或金属合金)微纳米结构的优异性能,本实施例以制备的具有不同直径的Au纳米线阵列作为基底,以Crystal Violet(简称CV)分子作为该实施例中探针分子,研究了Au纳米线阵列对CV分子拉曼谱的显著增强效应(图19)。其中,所使用的CV分子为浓度 $10^{-5}$ mol/L的无水乙醇溶液。相比没有表面微纳米结构的块体Au表面,具有纳米线阵列的Au表面使得CV分子所有的特征拉曼谱峰都得到显著增强(图19)。该实施例充分展示了以Au为代表的金属或金属合金纳米结构在高灵敏度分子检测中的潜在应用。

[0170] 以上各实施例示意性地展示了本发明的方法和原理可一般性地用于制备具有各种不同物理化学特性和功能应用的金属或金属合金微纳米线阵列,它们包括具有表面等离子体光学特性以Au、Ag、Cu等金属为代表的纳米结构,具有光催化和化学催化特性的以Pt、Pd、Cu等为代表的纳米结构,具有磁性特性的以 $Au_{74}Co_{26}$ 为代表的纳米结构,具有形状记忆特性的以 $Cu_{34.7}Zn_{3.0}Sn_{62.3}$ 为代表的纳米结构。

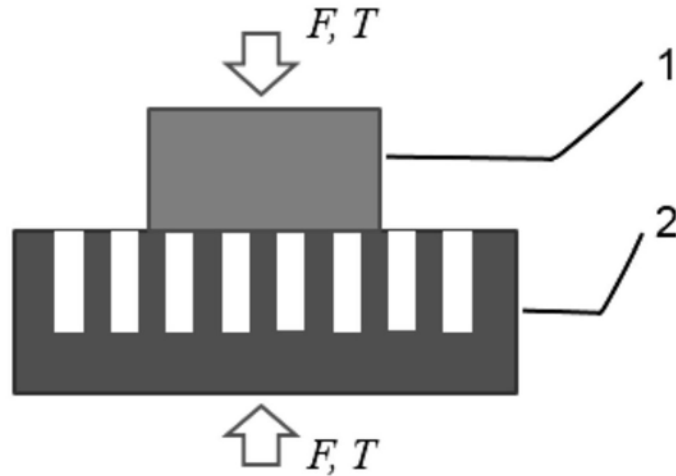


图1

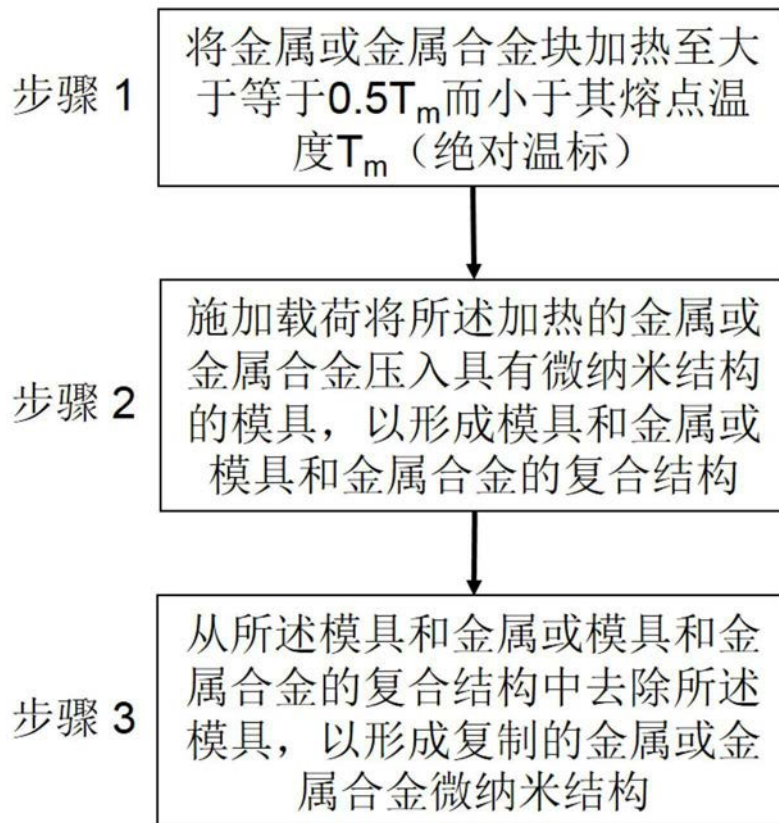


图2

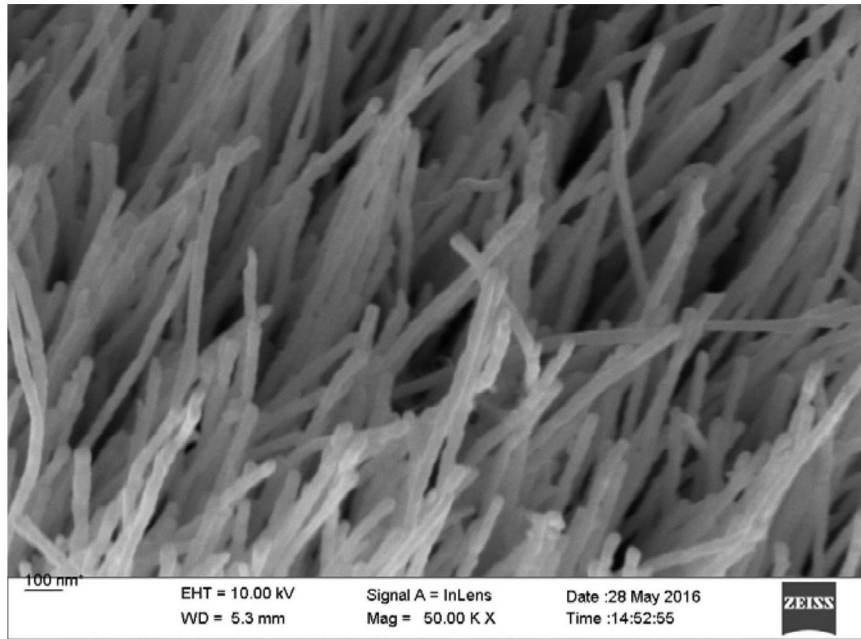


图3

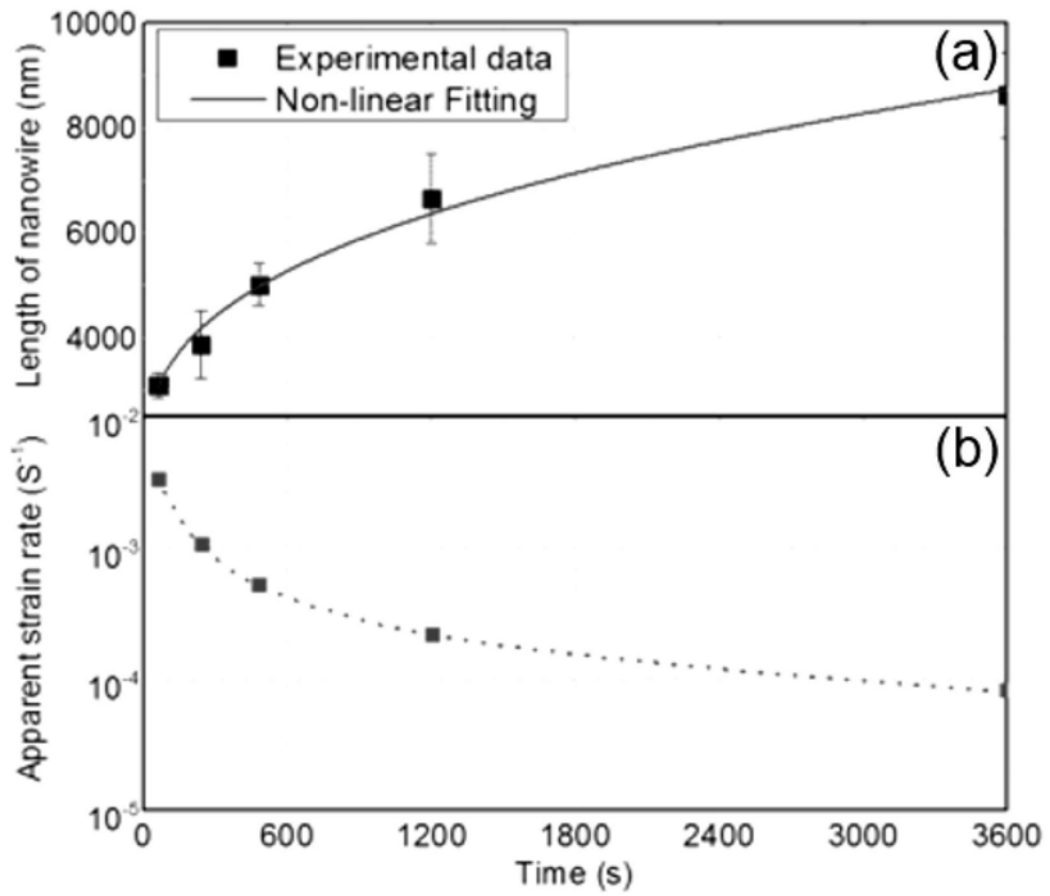


图4

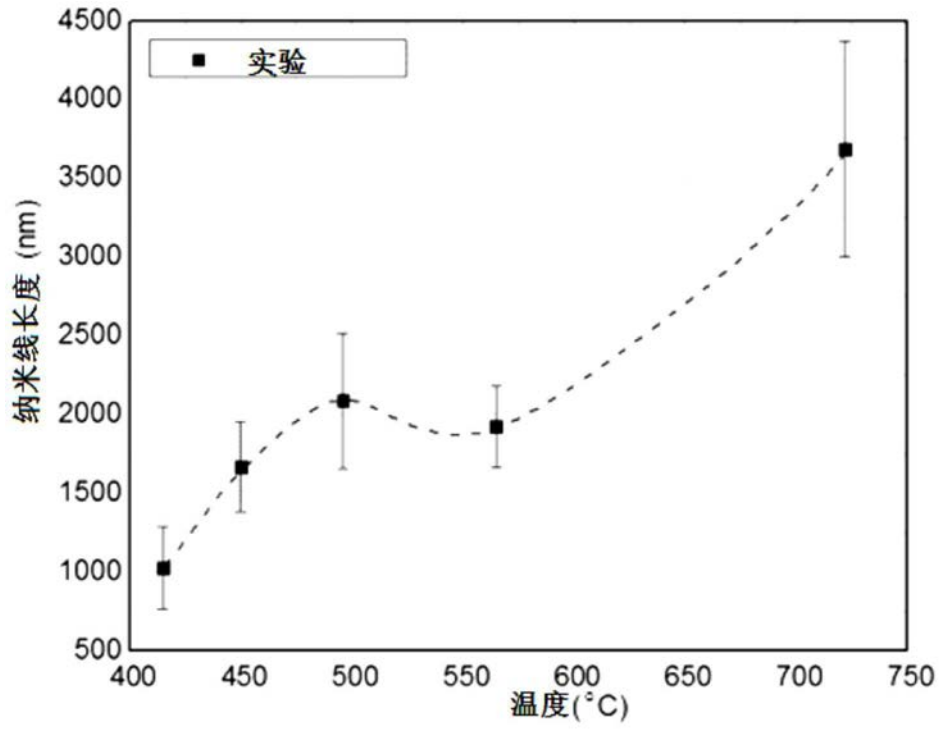


图5

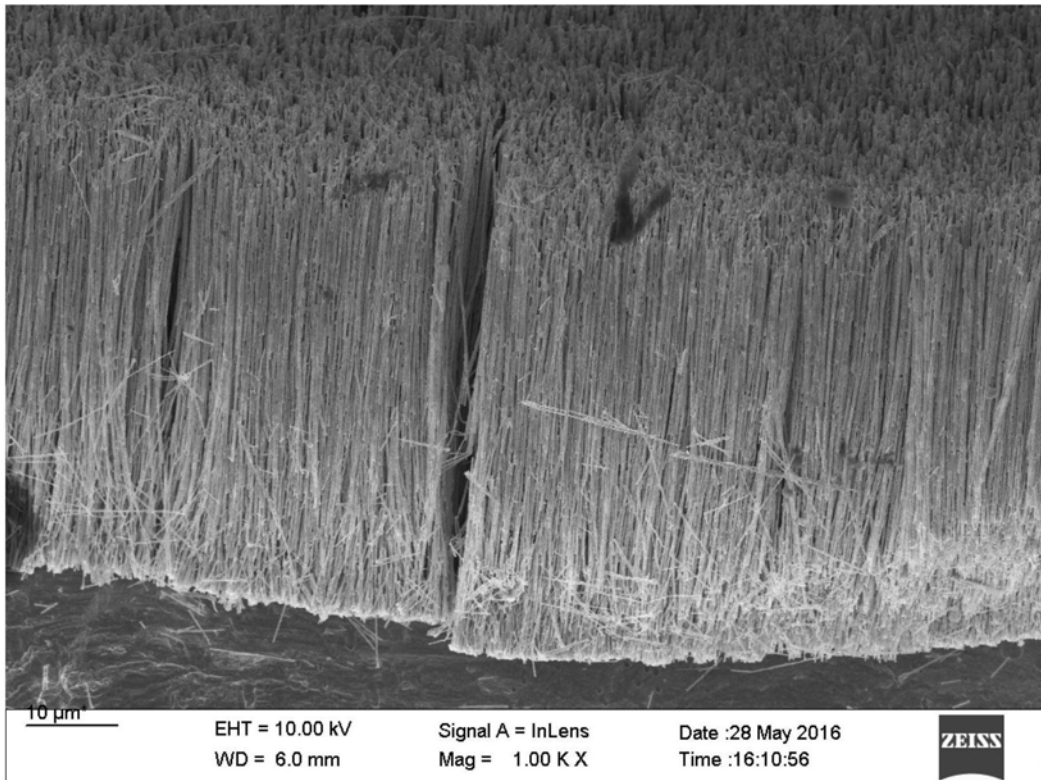


图6



图7

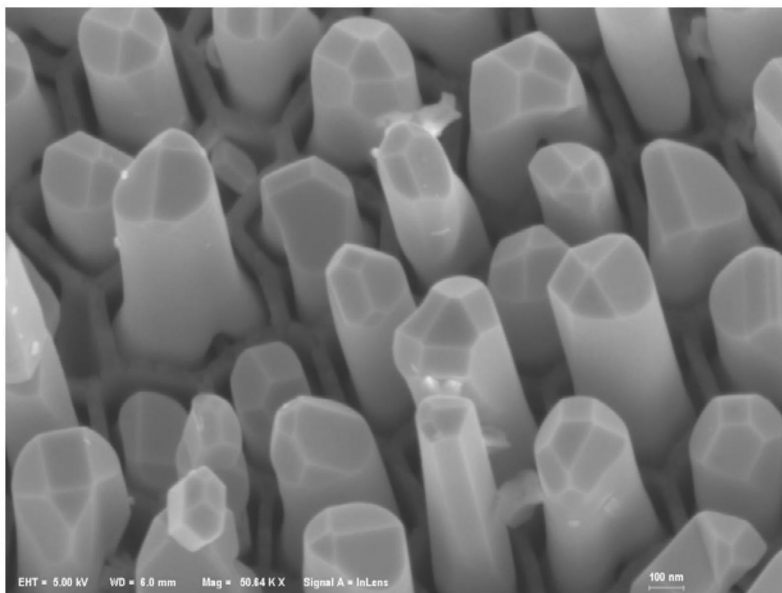


图8



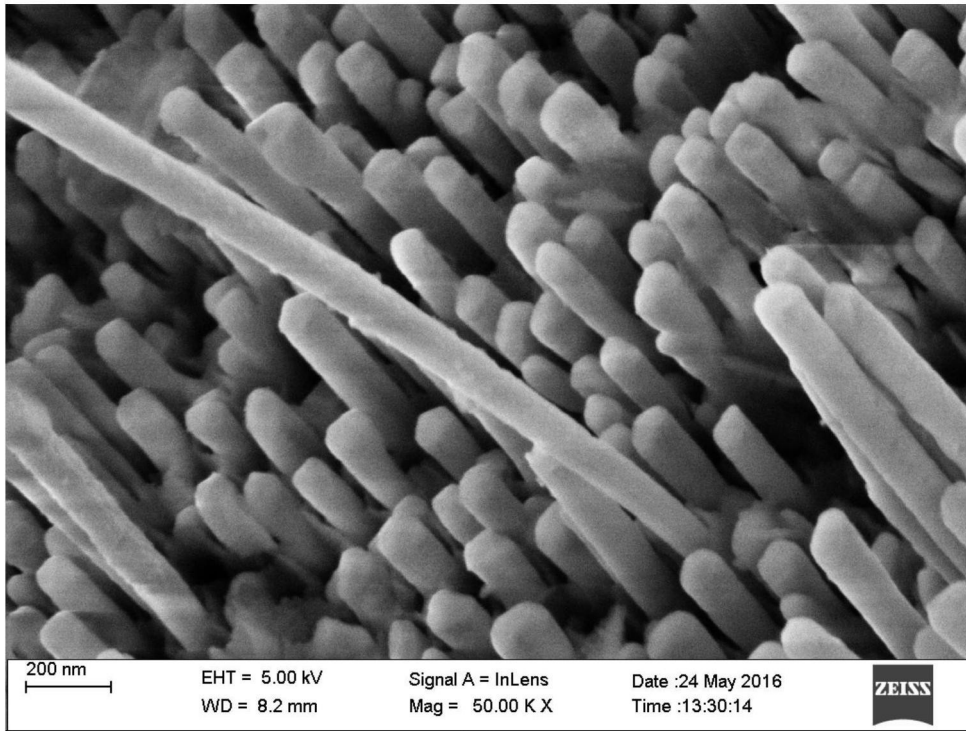


图9

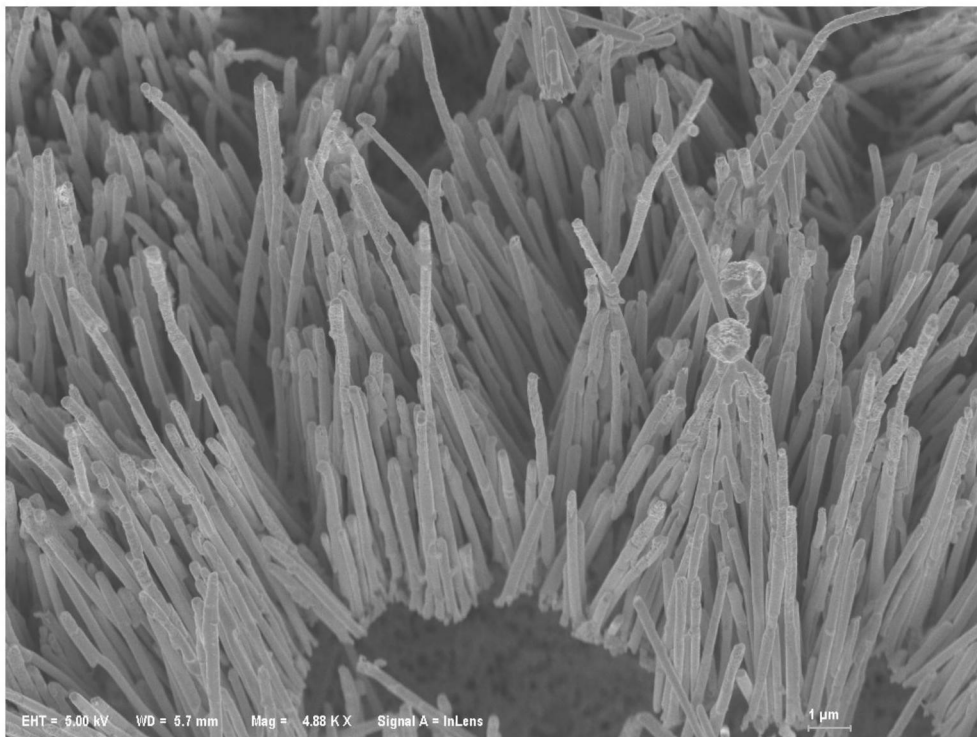


图10

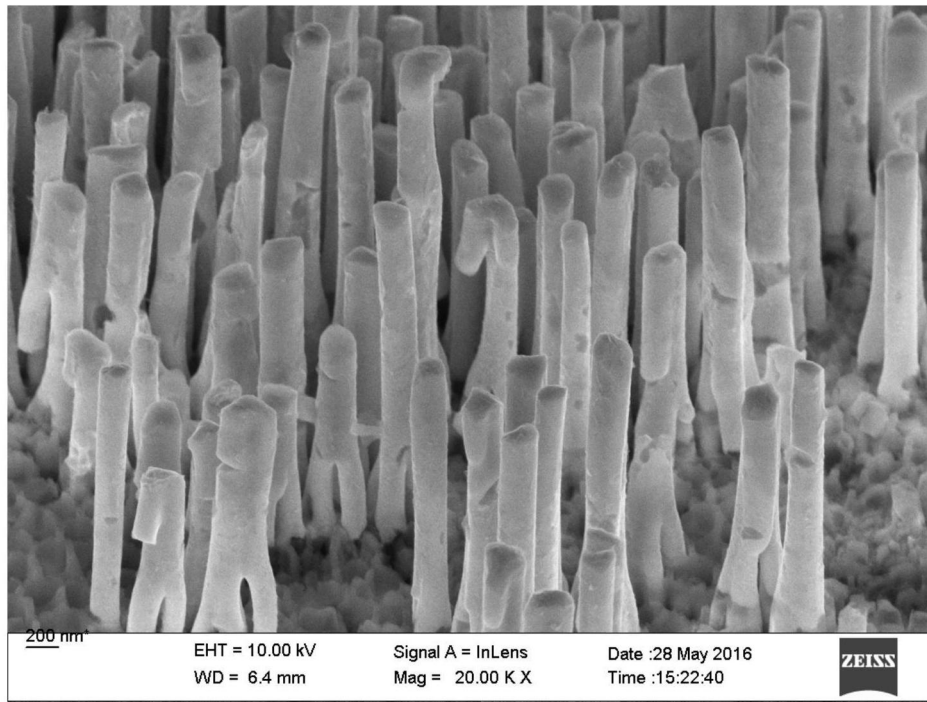


图11

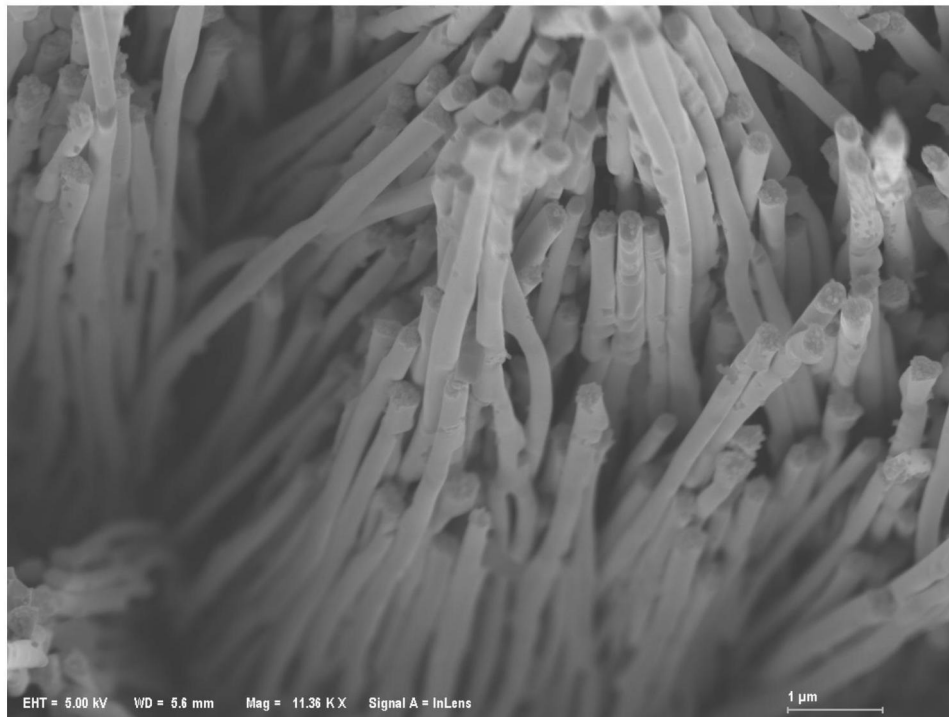


图12

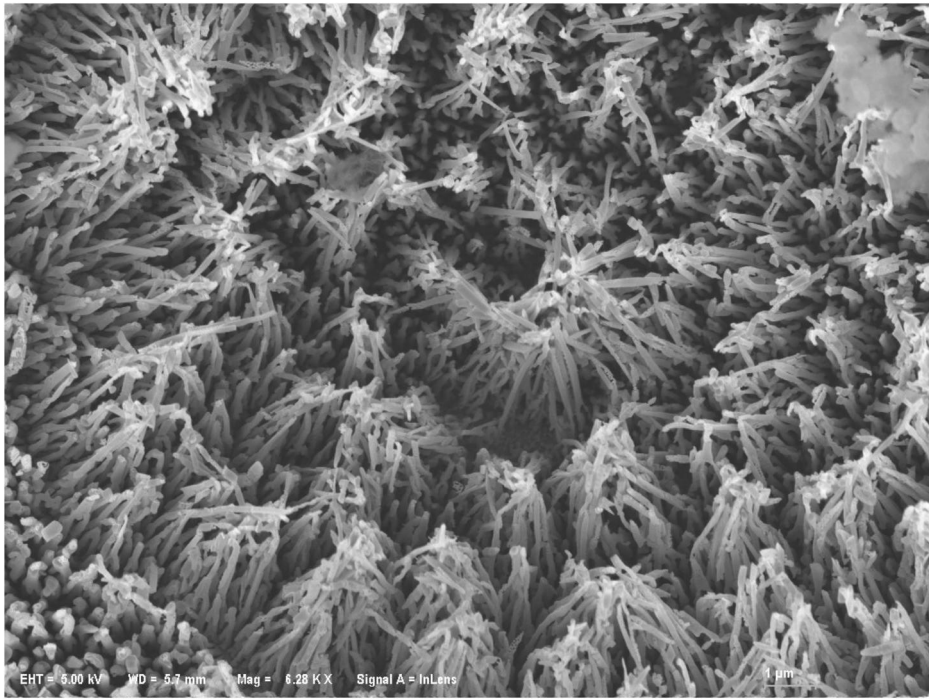


图13

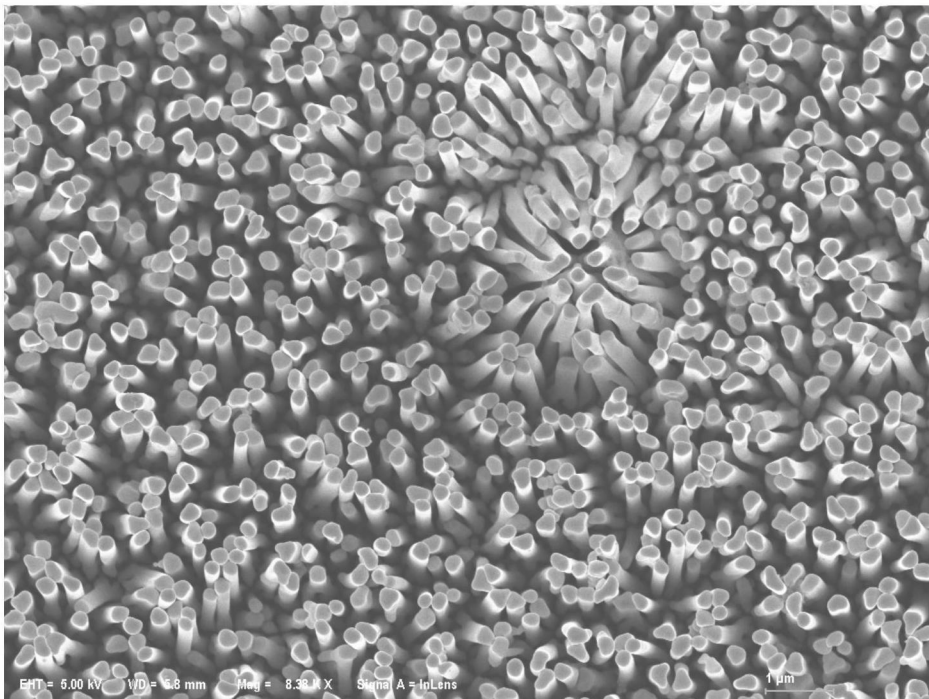


图14

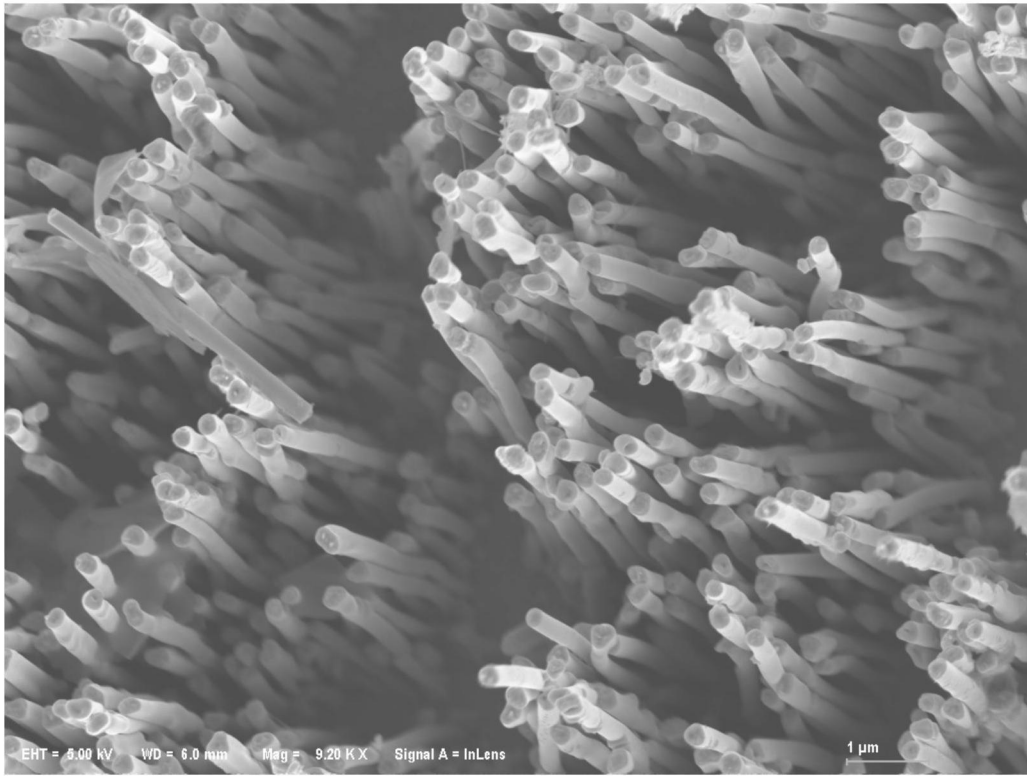


图15

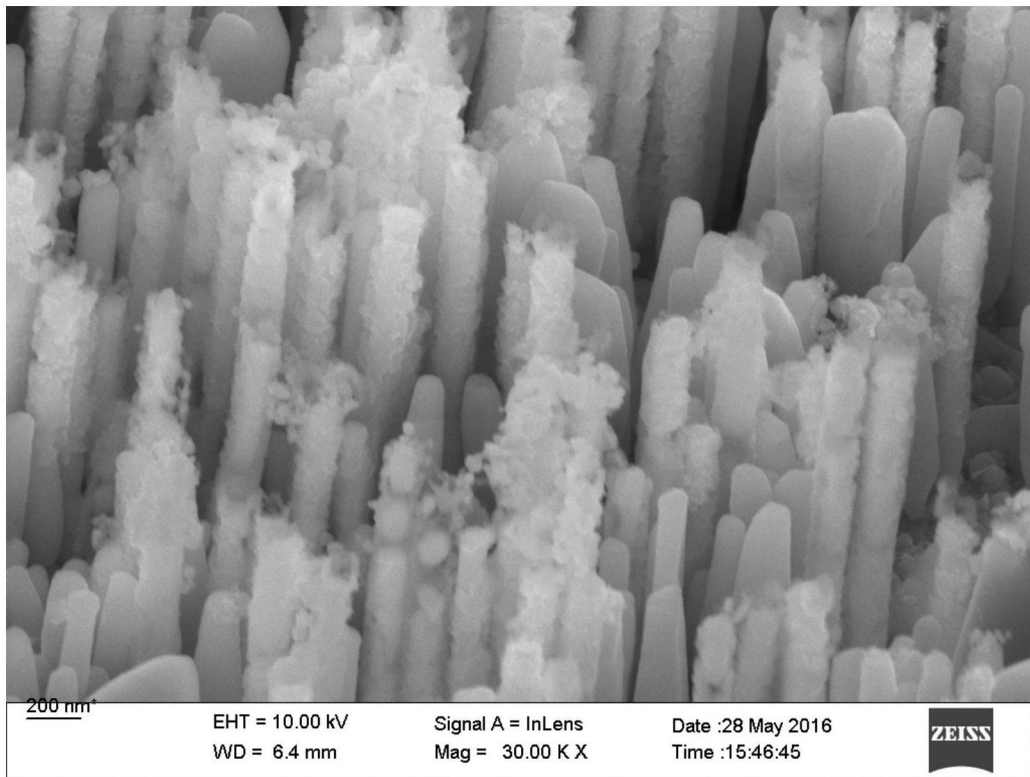


图16

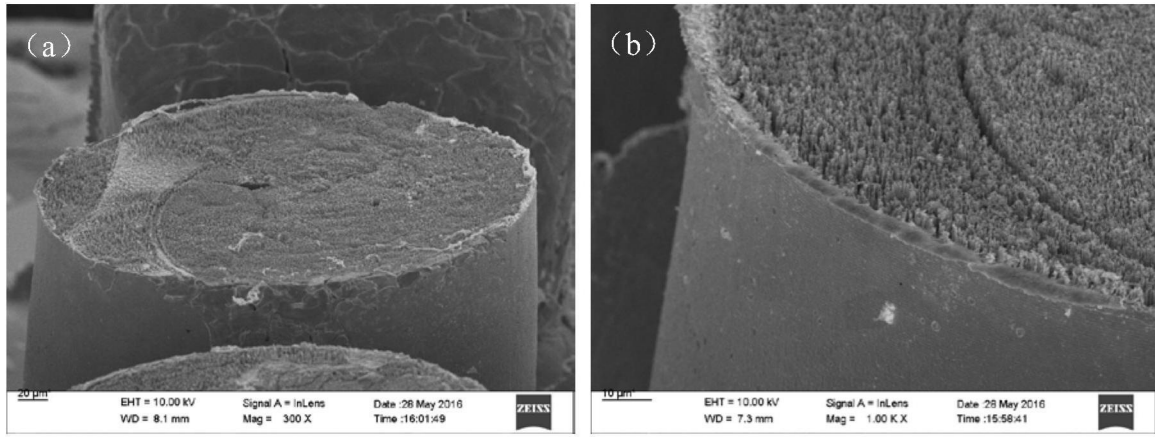


图17

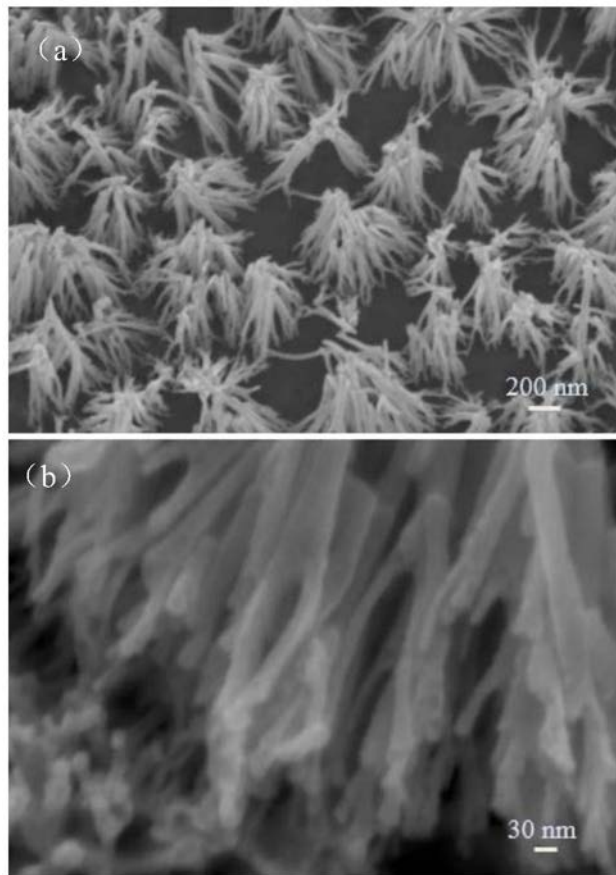


图18

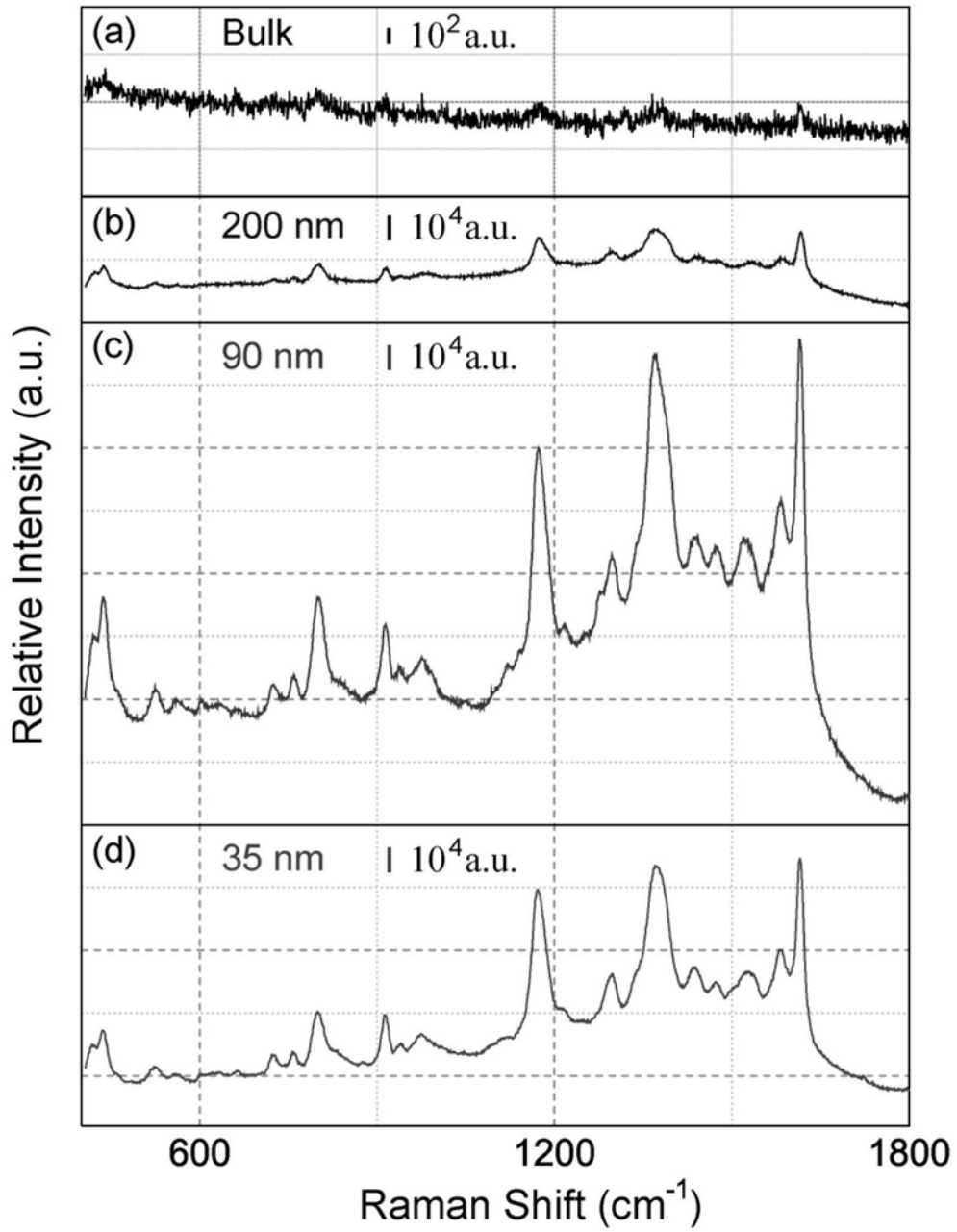


图19