



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101232941 B

(45) 授权公告日 2011.08.31

(21) 申请号 200680022817.2

(22) 申请日 2006.06.23

(30) 优先权数据

60/693,683 2005.06.24 US

60/744,733 2006.04.12 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.12.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/024435 2006.06.23

(87) PCT申请的公布数据

W02007/002369 EN 2007.01.04

(73) 专利权人 华盛顿州立大学研究基金会

地址 美国华盛顿州

专利权人 爱达荷研究基金会

(72) 发明人 格兰特·诺顿 戴维·麦基尔罗伊

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 王旭

(51) Int. Cl.

B01J 23/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6297063 B1, 2001.10.02, 说明书第6栏第44-47行.

US 6858521 B2, 2005.02.22, 说明书第3栏第60-65行.

US 2004/0112964 A1, 2004.06.17, 说明书第110,127段第13-17行,213,220段.

Daqing Zhang et al., Silicon Carbide Nanosprings, nano letters 3 7. 2003, 3(7), P983-984.

审查员 潘慧

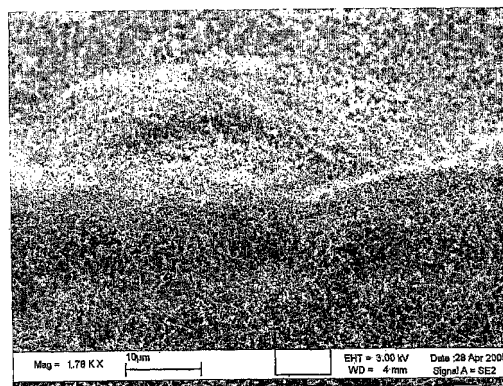
权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 19 页

(54) 发明名称

用于纳米结构的组分的制备和涂覆的方法

(57) 摘要

使用在基底上可以处于薄膜层形式的催化剂合成纳米结构。前体化合物是为低沸点而选择的或已经以气体形式存在。纳米结构能够用掩蔽的基底合成,以产生图案化的纳米结构生长。该技术还包括形成具有< 10nm 的尺寸并且具有窄粒径分布的金属纳米粒子。已经显示金属纳米粒子具有增强的催化性质。该方法可以包括等离子体增强化学气相沉积,以将 Ni、Pt 和 / 或 Au 纳米粒子沉积到 SiO₂、SiC 和 GaN 纳米线的表面上。可以使用金属纳米粒子在约 5-7 分钟内涂覆纳米结构样品。纳米粒子的尺寸可以通过在所述方法中适当地控制温度和压力来控制。涂覆的纳米线具有作为气体和水性传感器和储氢的应用。



1. 一种用于合成纳米结构的方法,所述方法包括:
使用催化剂材料的薄膜涂覆基底材料;和
在第一前体材料分解为其组成组分时的温度下,使所述催化剂材料的薄膜暴露于第一前体材料中,从而允许所述前体材料在所述催化剂表面上组装为纳米结构的毡,其中所述纳米结构的毡各个包括纳米弹簧毡。
2. 权利要求 1 所述的方法,其中涂覆所述基底包括用所述催化剂材料将所述基底涂覆至所述催化剂材料的预定厚度。
3. 权利要求 2 所述的方法,其中所述各个纳米结构的厚度和所述纳米结构的毡的密度由所述催化剂材料的厚度决定。
4. 权利要求 1 所述的方法,其中涂覆所述基底包括控制温度,由此所述催化剂材料形成薄膜。
5. 权利要求 4 所述的方法,所述方法还包括在用所述催化剂材料涂覆所述基底之前,掩蔽所述基底。
6. 权利要求 4 所述的方法,其中通过涂覆方法进行使用所述催化剂材料的薄膜涂覆,所述涂覆方法选自包括下列的涂覆方法的组:电镀、化学气相沉积、等离子体增强化学气相沉积、热蒸发、分子束外延、电子束蒸发、脉冲激光沉积、溅射、以及它们的组合。
7. 权利要求 1 所述的方法,其中第一前体材料分解时的温度在 300℃ -600℃ 之间。
8. 权利要求 1 所述的方法,其中所述基底材料选自包括玻璃、金属、有机聚合物、陶瓷和半导体的基底材料的组。
9. 权利要求 1 所述的方法,所述方法还包括控制第一前体材料的浓度。
10. 权利要求 1 所述的方法,所述方法还包括控制第一前体材料的暴露持续时间。
11. 权利要求 1 所述的方法,其中第一前体材料以气体或低沸点材料的形式天然存在。
12. 权利要求 11 所述的方法,其中第一前体材料选自包括下列的前体材料的组:SiH₄、SiH(CH₃)₃、SiCl₄、Si(CH₃)₄、GeH₄、GeCl₄、SbH₃、Al(烃)₃、CO₂、CO、NO、NO₂、元素 C、N₂、O₂、Cl₂、Si、Ga、Hg、Rb、Cs、B、Al、Zr 和 In。
13. 权利要求 1 所述的方法,所述方法还包括使所述催化剂材料暴露于第二前体材料中,所述第二前体材料以气体或低沸点材料形式天然存在。
14. 权利要求 13 所述的方法,其中使所述催化剂材料暴露于第二前体材料中发生在使所述催化剂材料暴露于第一前体材料中之后。
15. 权利要求 13 所述的方法,其中使所述催化剂材料暴露于第二前体材料中发生在使所述催化剂材料暴露于第一前体材料中的同时。
16. 权利要求 1 所述的方法,所述方法还包括通过使基本上均匀的直径的金属纳米粒子附着到所述纳米结构上使所述纳米结构金属化。
17. 权利要求 16 所述的方法,其中所述纳米结构是以 SiO₂ 纳米结构的形式合成的,并且金属化包括使 Ni、Pt 或 Au 纳米粒子附着到所述 SiO₂ 纳米结构上。
18. 权利要求 16 所述的方法,其中所述金属化包括使 Au 粒子附着到所述纳米结构上,所述纳米结构选自包括 SiO₂ 纳米结构和 GaN 纳米结构的纳米结构的组。
19. 权利要求 16 所述的方法,其中所述金属化包括使 Ni 粒子附着到所述纳米结构上,所述纳米结构选自包括 SiO₂ 纳米结构和 SiC 纳米结构的纳米结构的组。

20. 权利要求 16 所述的方法,其中所述金属化包括使 Pt 粒子附着到所述纳米结构上,所述纳米结构选自包括 SiO₂ 纳米结构和 SiC 纳米结构的纳米结构的组。

21. 权利要求 16 所述的方法,其中所述金属化使用化学气相沉积将所述金属粒子附着到所述纳米结构上。

22. 权利要求 16 所述的方法,其中所述金属化使用等离子体增强化学气相沉积将所述金属粒子附着到所述纳米结构上。

23. 一种用于合成纳米结构的方法,所述方法包括:

掩蔽基底以在其上形成图案;

使用所述掩蔽图案以催化剂材料涂覆基底材料;和

在 300 和 600°C 之间的温度下,使所述催化剂材料暴露于第一前体材料中,以根据所述掩蔽图案允许所述前体材料在所述催化剂表面上组装为纳米结构,从而形成包括纳米弹簧毡的纳米毡结构。

24. 一种器件,所述器件包含:

具有表面的基底;和

涂覆所述基底的所述表面的纳米结构的毡,其中所述纳米结构的毡包括纳米弹簧毡。

25. 权利要求 24 所述的器件,其中所述基底包括多种基底材料。

26. 权利要求 24 所述的器件,其中所述纳米弹簧毡包含基本上均匀的螺旋结构的纳米弹簧。

27. 权利要求 24 所述的器件,其中所述基底表面是平坦的。

28. 权利要求 24 所述的器件,其中所述纳米弹簧毡形成至少覆盖所述表面的一部分的图案。

29. 权利要求 24 所述的器件,其中所述纳米弹簧毡位于第一和第二接触表面之间以在第一和第二接触表面之间形成连接。

30. 权利要求 24 所述的器件,其中所述纳米弹簧包含玻璃材料。

31. 权利要求 30 所述的器件,其中所述玻璃材料为 SiO₂。

32. 权利要求 31 所述的器件,其中所述 SiO₂ 是无定形的。

33. 权利要求 24 所述的器件,其中所述纳米弹簧包含半导体材料。

34. 权利要求 24 所述的器件,其中所述纳米弹簧包含陶瓷材料。

35. 权利要求 24 所述的器件,其中金属纳米粒子存在于所述纳米弹簧的表面上。

36. 权利要求 35 所述的器件,其中所述金属为过渡金属。

37. 权利要求 35 所述的器件,其中所述金属选自 Au、Pt、Pd、Ni 和它们的合金。

38. 权利要求 35 所述的器件,其中所述金属纳米粒子具有基本上均匀的直径。

39. 权利要求 35 所述的器件,其中所述金属粒子附有分子识别成分。

40. 权利要求 39 所述的器件,其中所述识别成分通过目标结合而产生在物理上可检测的表面性质变化。

41. 一种器件,所述器件包含:

具有表面的基底;

涂覆所述基底表面的纳米结构的毡,其中所述纳米结构的毡包括纳米弹簧毡;和存在于所述纳米结构的毡的表面上的金属纳米粒子。

- 42. 权利要求 41 所述的器件,其中所述基底包括多种基底材料。
- 43. 权利要求 41 所述的器件,其中所述基底表面基本上是平坦的。
- 44. 权利要求 41 所述的器件,其中所述基底表面是不平坦的。
- 45. 权利要求 41 所述的器件,其中所述纳米结构的毡形成至少覆盖所述表面的一部分的图案。
- 46. 权利要求 41 所述的器件,其中所述纳米结构的毡位于第一和第二接触表面之间以在第一和第二接触表面之间形成连接。
- 47. 权利要求 41 所述的器件,其中所述纳米结构的毡包含玻璃材料。
- 48. 权利要求 41 所述的器件,其中所述纳米结构的毡包含半导体材料。
- 49. 权利要求 41 所述的器件,其中所述纳米结构的毡包含陶瓷材料。
- 50. 权利要求 41 所述的器件,其中所述金属为过渡金属。
- 51. 权利要求 41 所述的器件,其中所述金属粒子附有分子识别成分。
- 52. 权利要求 51 所述的器件,其中所述识别成分通过目标结合而产生在物理上可检测的表面性质变化。
- 53. 权利要求 41 所述的器件,其中所述金属选自 Au、Pt、Pd、Ni 和它们的合金。
- 54. 权利要求 41 所述的器件,其中所述金属纳米粒子具有基本上均匀的直径。

用于纳米结构的组分的制备和涂覆的方法

[0001] 关于联邦资助的研究或开发的声明

[0002] 本发明得到在爱达荷州 EPSCoR 授权 EPS0132626 名义下的国家科学基金的部分资助。美国政府具有本发明的某些权利。

[0003] 发明背景

发明领域

[0004] 本发明总体上涉及纳米技术,并且更具体地,涉及表面改性的种类以及用于纳米结构组分的制备和涂覆的方法。

[0005] 相关技术描述

[0006] 在过去十年中,由于其在例如生物和化学传感器、光电子器件和药物释放载体的领域中的潜在应用,包括纳米管、纳米线、纳米棒和纳米弹簧的一维纳米结构吸引了相当大的关注。在实现以纳米材料的应用为基础的纳米技术的方面,首要的要求是通过可重复方法合成大量具有均匀性质的纳米材料的能力。对于纳米粒子以及在更小的程度上对于纳米线,已经很大程度上实现了这些要求。然而,对于纳米弹簧却不能相提并论。关于碳化硼纳米弹簧的合成的一篇出版物报道了少于 10% 的收率,而对于 SiO_2 和 SiC 纳米弹簧报道了类似的收率。McIlroy D, Zhang D 和 Kranov Y 2001 Appl. Phys. Lett. 79:1540。Zhang H, Wang C 和 Wang L, 2003 Nano Lett. 3:577。Zhang D, Alkhateeb A, Han H, Mahmood H and McIlroy 2003 Nano Lett. 3:983。因此,基于纳米弹簧的纳米技术的开发当前不可行。纳米弹簧以及纳米线所面临的另外的问题是大多数的合成方法与当前半导体集成电路技术的不兼容性。大多数的纳米弹簧方法需要超过 900°C 的生长温度。由于纳米弹簧经由改进的气-液-固 (VLS) 机理生长,从而需要使用金属催化剂,因此高的合成温度使得难以限制 (confine) 该催化剂, (即,发生表面迁移)。Wagner R 和 Ellis W 1964 Appl. Phys. Lett. 4:89。McIlroy D, Alkhateeb A, Zhang D, Aston D, Marcy A 和 Norton M G 2004 J. Phys. :Condens. Matter. 16:R415。

[0007] 在合成了纳米线或纳米弹簧以后,它们在从化学传感器至生物研究范围内的应用中具有潜在的用途。可以使纳米线和纳米弹簧适于具体和宽范围的应用,并且可以将其用作金属纳米粒子 (NPs) 的模板。当前用于制备金属 NPs 的技术的最普遍缺点之一是处理时间。例如, Fukuoka 等使用的化学还原技术需要将基底材料在反应溶液中放置 24 小时。A. Fukuoka, H. Araki, J. Kimura, Y. Sakamoto, T. Higuchi, N. Sugimoto, S. Inagaki 和 M. Ichikawa, 2004. J. Mater. Chem. 14, 752。Boudjahem 等使用的化学还原方法需要 16 小时来制备 NPs。Boudjahem A-G., S. Monteverdi, M. Mercy, D. Ghanbaja 和 M. M. Bettahar. Nickel Nanoparticles Supported on Silica of Low Surface Area: Hydrogen Chemisorption and TPD and Catalytic Properties. Catal. Lett. 84, 115 (2002)。甚至由 Zhang 等报道的 PVD 法仍需要几乎 1 小时的过程时间。Zhang Y., Q. Zhang, Y. Li, N. Wang 和 J. Zhu. Coating of Carbon Nanotubes with Tungsten by Physical Vapor Deposition. Solid State Commun. 115, 51 (2000)。为了使金属 NPs 的制备变得经济,必须使用快速生长技术,所述生

长技术可以在许多基底材料上制备具有小的尺寸和窄的粒径分布的 NPs。

[0008] 因此,可以理解,明显需要用于制备纳米线和纳米弹簧的可靠技术,以及用于制备金属纳米粒子的可靠、快速和有成本效益的技术。本发明提供了将在以下详细说明和附图中描述的这种优点以及其它优点。

[0009] 附图简述

[0010] 图 1 为二氧化硅 (silicon oxide) 纳米弹簧毡 (mat) 的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。

[0011] 图 2 为使用不同沉积温度 (a) 300°C ;(b) 650°C ;(c) 1000°C 的二氧化硅纳米弹簧的 SEM 图像,以及 (d) 照片 (c) 的放大图。

[0012] 图 3 说明了二氧化硅纳米弹簧毡的 X 射线光电子能谱。

[0013] 图 4 说明了以 (a) 相对于支持的 Si 基底的表面法线的掠射角 ;和 (b) 沿表面法线在 Si 晶片上已生长的纳米弹簧毡的视觉外观。

[0014] 图 5 为说明在 15、30 和 60nm 的 Au 催化剂层上生长的纳米弹簧的反射率光谱的曲线图。包括 SiO₂ 膜的光谱作为参照。

[0015] 图 6 为使用 30nm Au 催化剂层生长的二氧化硅纳米弹簧的 SEM 图像。亮点为在纳米弹簧的末端的 Au 催化剂。插图 of Au 催化剂的扩大。

[0016] 图 7 为两种不同类型的二氧化硅纳米弹簧的亮场透射电子显微镜 (TEM) 图像 : (a) 和 (b) 是由单根纳米线组成的常规类型的纳米弹簧 ;(c) 和 (d) 是由多根纳米线形成的纳米弹簧。

[0017] 图 8 说明了图 7 中的照片 (c) 和 (d) 的纳米弹簧的高倍率 TEM 图像。

[0018] 图 9 为二氧化硅纳米弹簧的选择性区域生长的具有 (a) 低倍率和 (b) 高倍率的 SEM 图像。

[0019] 图 10 说明了 X 射线光电子能谱数据与在室温和低温 (200° K) 下的硅 2p 和 2s 的氢吸附的关系。

[0020] 图 11 为说明用于纳米结构毡的合成方法以及随后的金属化步骤纵览的流程图。

[0021] 图 12 为 Ni NPs 的 TEM 图像 : (a) 在 100nm SiO₂ 纳米线上, (插图) 显示 {111} 晶面的 Ni NP 的 HRTEM 图像 ;(b) 在 70nm SiO₂ 纳米线上, (插图) 衍射图 ;(c) 在 20-40nm SiO₂ 纳米线上 ;(d) 显示 Ni NPs 的粒径分布的柱状图。

[0022] 图 13 说明了 Pt NPs 的 TEM 图像 : (a) 在 40nm SiO₂ 纳米线上, (插图) 显示 {111} 晶面的 Pt NP 的 HRTEM 图像 ;(b) 在 70nm SiO₂ 纳米线上, (插图) 衍射图 ;(c) 在 35nm SiO₂ 纳米线上 ;(d) 显示 Pt NPs 的粒径分布的柱状图。

[0023] 图 14 说明了 Au NPs 的 TEM 图像 : (a) 在 30nm SiO₂ 纳米线上, (插图) 衍射图 ;(b) 在 100nm SiO₂ 纳米线上 ;(c) 在 80nm SiO₂ 纳米线上。

[0024] 图 15 说明了压力和温度对 NP 尺寸的影响 : (a) NP 直径对压力 ;(b) NP 直径对温度。点代表平均粒径,并且相似的误差条线适用于全部的数据点。

[0025] 图 16 说明了 Au NPs 的 HRTEM 图像 : (a) 具有多个晶畴的 8nm 直径的粒子, (插图) 2nm 的单个晶体粒子 ;(b) 具有清楚分辨的 {111} 晶面的 3nm 的立方八面体 ;(c) 具有多个晶畴、尺寸在 5-9nm 范围内的几个 NPs。背景反差来自碳支持膜。

[0026] 图 17 说明了 Au 纳米粒子涂覆的 GaN 纳米线在真空中以及暴露于 Ar、N₂ 和甲烷中的电流电压 (I-V) 曲线。

[0027] 图 18 说明了通过流动炉 (flow furnace) 技术制备的 SiO₂ 纳米线的 SEM 图像。

[0028] 图 19 说明了通过流动炉技术制备的 SiO₂ 纳米弹簧的 SEM 图像。

[0029] 发明详述

[0030] 这里描述了一种新的纳米结构表面涂层及其制备方法。这里描述了一种使用流动炉技术在各种基底上合成纳米结构的新化学气相沉积 (CVD) 法。合成温度可以低至 300℃, 从而与当前集成电路技术兼容, 并且提供多种基底材料。此外, 我们证明, 可以使用该技术制备图案化的纳米结构毡。这些纳米结构毡具有非常高的表面积 ($\sim 500-1000\text{m}^2/\text{g}$)。总体上, 这些纳米结构合成的发展开启了它们在许多新兴技术中应用的大门, 在此高表面积材料可以提供提高的功能属性。

[0031] 用于合成纳米弹簧和纳米线 (这里统称为“纳米结构”) 的常规方法包括用催化材料预处理表面。典型地, 这种催化材料为以纳米级直径的微滴的形式沉积在基底上的金属或金属合金。这些微滴是与基底上的其它催化剂微滴分开的, 结果, 表现出相对于相同组成的块体材料降低的熔点。一旦微滴沉积在材料上, 就在具有前体纳米结构材料的室中将预处理的基底加热至足以产生前体材料的持续蒸气压的温度 (典型地, $> 900^\circ\text{C}$)。气态前体扩散到液体金属微滴中, 直至达到临界浓度, 此时, 纳米结构开始生长。

[0032] 常规方法在许多方面受到限制。首先, 纳米结构仅在已沉积金属微滴处生长, 由于微滴相互分开, 因此结果是纳米结构稀疏分布在基底表面上。其次, 这种稀疏分布也是造成纳米结构材料的低收率的原因 (由于催化剂仅覆盖小部分表面, 并且前体材料的持续蒸气压必须充满整个室, 因此浪费许多材料)。第三, 与生成足够的前体材料蒸气压有关的高温限制了潜在的基底材料的范围。这些常规方法的属性充分限制了在实际应用中利用这些纳米结构的能力。

[0033] 本发明包括一种用于生产玻璃 (例如, SiO₂)、陶瓷 (例如, SiC、BN、B₄C、Si₃N₄)、陶瓷氧化物 (例如, Al₂O₃、ZrO₂)、元素 (例如, Si、Al、C、Ge) 或半导体 (例如, GaN、GaAs、InP、InN) 纳米弹簧和 / 或纳米线毡 (这里统称为“纳米结构”和“纳米结构毡”) 的方法, 其中通过沉积催化材料的薄膜预处理基底材料, 随后将其与气态、液体和 / 或固体纳米结构前体材料共同加热一定的时间, 然后在恒定的气流下缓慢冷却至室温。在图 11 的流程图中提供了这种方法的概括性纵览。

[0034] 沉积温度可以低至 300℃, 并且根据前体材料, 可以在 300℃ -1000℃ 的范围内。纳米结构毡的厚度可以在 1 μm 至 100 μm 的范围内。根据需要的毡厚度, 生长时间可以在 30-60 分钟的范围内。该方法还允许纳米弹簧毡以预定的图案形式选择性生长。该方法是廉价的、100% 可重复的, 并且容易规模化。

[0035] 纳米弹簧被附着到基底上, 因而不需要粘合剂。如将在以下更详细描述, 纳米结构和纳米结构毡可以经过进一步的处理, 以被金属的、金属合金或磁性纳米粒子涂覆。

[0036] 纳米弹簧毡显示出优异的梯状覆盖率 (step coverage)。即, 纳米弹簧毡可以被沉积在不平坦表面上, 并且容易地遵循表面轮廓。图 1 为二氧化硅纳米弹簧毡的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。如在图 1 中所见, 纳米弹簧遵循基底的表面轮廓。

[0037] 本发明考虑了能够经受纳米结构生长条件的任何基底材料。即, 本技术可以使用

具有高于纳米结构生长所需温度的熔点的任何基底。典型地,操作者基于附加纳米结构的表面的预期应用审慎地选择基底材料。具体实例包括但不限于:玻璃、金属、金属合金、有机聚合物、陶瓷和半导体。而且,基底可以不仅仅是平坦的材料,它可以包含某些拓扑特征、折痕、孔穴和/或通道。

[0038] 具体实施方案包括通过沉积催化涂层(例如,包括但不限于 Au、Ag、Fe、FeB、NiB、Fe₃B、Ni₃Si 的金属或金属合金)的表面层(薄膜)预处理基底材料。该预处理包括使用下述多种不同技术以催化材料涂覆基底材料,其中可以可控地调节催化涂层的厚度和密度。与常规方法相比,可以在表面上沉积均匀分布的催化剂,从而有利于纳米结构在基底表面上的均匀生长。由于在表面附近的生长是基本上均匀的,因此形成了纳米结构的毡或连续区域(这种连续区域在此称为“纳米结构毡”)。这种方法还允许另一种水平的控制,即催化涂层的厚度可以在 5 和 200nm 之间变化。该催化薄膜的厚度将调节得到的纳米毡的性质(例如,纳米弹簧/纳米线的密度、厚度)。

[0039] 如上面指出,对于本领域技术人员,许多用于表面预处理(薄膜沉积)的潜在技术是可用的,包括但不限于电镀、化学气相沉积、等离子体增强化学气相沉积、热蒸发、分子束外延、电子束蒸发、脉冲激光沉积、溅射和反应溅射,以及它们的各种组合。

[0040] 利用催化剂薄膜的另外的特定优点在于,这种方法允许在沉积催化薄膜以前将基底材料掩蔽或图案化。这有利于使用纳米结构毡将表面图案化。纳米结构体将仅在催化剂沉积处生长。可以用可去除的材料或物质选择性覆盖来实现掩蔽,所述可去除的材料或物质可以在纳米结构合成之前或之后被去除。可以通过防止催化材料的沉积的表面性质改性(化学的、光化学的或其它)将表面图案化,从而防止纳米结构生长。备选地,还可以通过在纳米结构毡的合成以后使用的平印法来实现纳米结构毡的图案化。在具体的实施方案中,可以在纳米结构生长以后去除掩蔽。

[0041] 一旦完成表面预处理和薄膜沉积,就将纳米结构前体材料以气体形式引入该材料中。气态前体扩散到液体薄膜中,并且一旦在催化薄膜中达到临界浓度,纳米结构生长就开始。

[0042] 在常规实施方案中,高温对于产生前体的持续蒸气压是必需的。在本实施方案中,使用以气体或低沸点材料的形式天然存在的分子或元素前体。结果,温度限制仅涉及薄膜催化剂变为液体时的温度,以及分子前体分解为其组成组分时的温度。

[0043] 前体材料的引入可以依次或同时进行,或可以只涉及一种前体。另外,可以利用引入的前体材料的稀释或浓度变化和暴露的持续时间来调节得到的纳米结构毡的性质(例如,厚度)。

[0044] 对于一种或多种前体的引入存在许多潜在的变化,以下提供一些潜在的实施方案的简要描述。

[0045] 实施方案 1.

[0046] 该实施方案包括:在容纳有预处理的基底材料的室中,将气态或低沸点分子(实例包括但不限于 SiH₄、SiH(CH₃)₃、SiCl₄、Si(CH₃)₄、GeH₄、GeCl₄、SbH₃、Al(R)₃(R=烃))或元素(例如,C、Si、Ga、Hg、Rb、Cs、B、Al、Zr、In)的纳米结构前体加热至足以产生纳米结构前体元素的持续蒸气压的温度;以及在整个纳米结构生长过程中保持该温度相对恒定。

[0047] 实施方案 2.

[0048] 该实施方案包括：在容纳有预处理的基底材料的室中，将固体元素纳米结构（例如，C、Si、Ga、B、Al、Zr、In）前体加热至足以产生纳米结构前体元素的持续蒸气压的温度；以及保持该温度相对恒定，同时加入（通过包括但不限于引入流、将室充满至静压的方法）处于气态分子（例如，CO₂、CO、NO、NO₂）或元素形式（例如，O₂、N₂、Cl₂）的第二纳米结构前体。

[0049] 实施方案 3.

[0050] 该实施方案包括：在容纳有预处理的基底材料的室中，将固体元素纳米结构前体（例如，C、Si、Ga、B、Al、Zr、In）加热至足以产生纳米结构前体元素的持续蒸气压的温度；以及在整个纳米结构生长过程中保持该温度相对恒定。

[0051] 实施方案 4.

[0052] 该实施方案包括：将容纳有基底材料的室加热到至少 100℃ 的温度，其中在加热过程中，通过气流将分子纳米结构前体（实例包括但不限于 SiH₄、SiH(CH₃)₃、SiCl₄、Si(CH₃)₄、GeH₄、GeCl₄、SbH₃、Al(R)₃（R = 烃）、CO₂、CO、NO、NO₂、N₂、O₂、Cl₂）引入该室中，并且一旦该室达到预定温度，就使第二分子纳米结构前体（实例包括但不限于 SiH₄、SiH(CH₃)₃、SiCl₄、Si(CH₃)₄、GeH₄、GeCl₄、SbH₃、Al(R)₃（R = 烃）、CO₂、CO、NO、NO₂、N₂、O₂、Cl₂）流过该室，同时保持该温度恒定。

[0053] 得到的纳米结构材料可以进一步通过将金属或金属合金纳米粒子沉积到该纳米结构的表面上来改性。附着到纳米结构上的纳米粒子可以是金属的，具有一种或多种类型的金属、金属合金或磁性纳米粒子。为方便起见，这里将这些不同的组分称为纳米粒子 (NPs)。本发明不限于这里描述的 NPs 的具体实例。

[0054] 可以通过包括但不限于在溶液中的化学合成（水性前体的还原）、化学气相沉积和激光烧蚀的多种方法沉积 NPs。可以通过附着活性化学或生物化合物将这些 NPs 进一步改性，以下更详细地描述金属化处理的实例。

[0055] 纳米结构材料提供高表面积基底，所述基底具有在储氢（例如，SiO₂ 纳米弹簧毡）到光学（例如，来自涂覆有 NPs 的纳米结构的表面增强拉曼响应，所述 NPs 附有环境响应性小分子）或化学（例如，使金属粒子附有分子识别成分 (element) 例如 DNA 或 RNA 序列、氨基酸或其它小分子）传感器的范围内的广泛适用性。由在此所述的材料和方法所提供的形式和功能的多面性有利于纳米结构在许多另外的实施方案中利用。示例性应用包括但不限于储氢（或任何其它的化学品）、催化处理（酶或化学的）、燃料电池、化学分离的载体 (substrates)、电子传感（半导体纳米结构）、光传感、环境监测、用于生产微机电 (MEM) 器件的隔体或支架 (scaffolds)。

[0056] 一种纳米结构气体传感器，其包含：纳米毡结构；附着在该纳米毡结构上的金属或金属合金粒子，所述金属粒子在该纳米毡结构上具有粒径和粒子分布；和多个电触点，所述电触点在操作上连接到该纳米毡结构上，以在气体存在下允许多个触点中的触点之间的电压或电流的变化。该传感器材料由在 GaN 纳米结构上的 Au 粒子组成。

[0057] 一种纳米结构光学传感器，其包含：纳米毡结构；附着在该纳米毡结构上的金属或金属合金粒子；附于金属粒子的表面的分子识别成分。通过暴露于识别目标中，产生在光学上可检测的变化。

[0058] 一种纳米结构分子传感器，其包含：纳米毡结构；附着在该纳米毡结构上的金属

或金属合金粒子；附于该金属粒子的表面的分子识别成分。通过暴露于识别目标中，产生可检测的变化。

[0059] 一种纳米结构储氢器件，其包含： SiO_2 纳米结构毡。氢气分子直接与该 SiO_2 纳米结构相互作用。

[0060] 一种纳米结构催化转化器，其包含： SiO_2 纳米结构；和附着在纳米毡结构上的 NiPt 粒子，所述 NiPt 粒子在纳米毡结构上具有选择的粒径和粒径分布以提供催化的结合位置。

[0061] 一种纳米结构催化转化器，其包含：纳米结构；和附着在纳米毡结构上的金属粒子，其中所述金属粒子起着催化转化目标分子的作用。

[0062] 一种纳米结构催化转化器，其包含：纳米结构；和附着在纳米毡结构上的金属粒子；以及附于该金属粒子的表面的分子或酶催化剂。

[0063] 本发明还提供以下实施方案：

[0064] 一种用于合成纳米结构的方法，所述方法包括：

[0065] 使用催化剂材料的薄膜涂覆基底材料；和

[0066] 在第一前体材料分解为其组成组分时的温度下，使所述催化剂材料的薄膜暴露于第一前体材料中，从而允许所述前体材料在所述催化剂表面上组装为纳米结构的毡，其中所述纳米结构的毡各个包括纳米弹簧毡。

[0067] 在上述方法的一个优选实施方案中，涂覆所述基底包括用所述催化剂材料将所述基底涂覆至所述催化剂材料的预定厚度。

[0068] 在上述方法的一个优选实施方案中，所述各个纳米结构的厚度和所述纳米结构的毡的密度由所述催化剂材料的厚度决定。

[0069] 在上述方法的一个优选实施方案中，涂覆所述基底包括控制温度，由此所述催化剂材料形成薄膜。

[0070] 在上述方法的一个优选实施方案中，所述方法还包括在用所述催化剂材料涂覆所述基底之前，掩蔽所述基底。

[0071] 在上述方法的一个优选实施方案中，其中通过涂覆方法进行使用所述催化剂材料的薄膜涂覆，所述涂覆方法选自包括下列的涂覆方法的组：电镀、化学气相沉积、等离子体增强化学气相沉积、热蒸发、分子束外延、电子束蒸发、脉冲激光沉积、溅射、以及它们的组合。

[0072] 在上述方法的一个优选实施方案中，其中第一前体材料分解时的温度在 300°C – 600°C 之间。

[0073] 在上述方法的一个优选实施方案中，所述方法还包括使所述催化剂材料暴露于第二前体材料中，所述第二前体材料以气体或低沸点材料形式天然存在。

[0074] 在上述方法的一个优选实施方案中，使所述催化剂材料暴露于第二前体材料中发生在使所述催化剂材料暴露于第一前体材料中之后。

[0075] 在上述方法的一个优选实施方案中，使所述催化剂材料暴露于第二前体材料中发生在使所述催化剂材料暴露于第一前体材料中的同时。

[0076] 在上述方法的一个优选实施方案中，所述方法还包括通过使基本上均匀的直径的金属纳米粒子附着到所述纳米结构上使所述纳米结构金属化。

- [0077] 本发明还提供一种用于合成纳米结构的方法,所述方法包括:
- [0078] 掩蔽基底以在其上形成图案;
- [0079] 使用所述掩蔽图案以催化剂材料涂覆基底材料;和
- [0080] 在 300 和 600°C 之间的温度下,使所述催化剂材料暴露于第一前体材料中,以根据所述掩蔽图案允许所述前体材料在所述催化剂表面上组装为纳米结构,从而形成包括纳米弹簧毡的纳米毡结构。
- [0081] 本发明还提供一种器件,所述器件包含:
- [0082] 具有表面的基底;和
- [0083] 涂覆所述基底的所述表面的纳米结构的毡,其中所述纳米结构的毡包括纳米弹簧毡。
- [0084] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述基底包括多种基底材料。
- [0085] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述纳米弹簧毡包含基本上均匀的螺旋结构的纳米弹簧。
- [0086] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述基底表面是平坦的。
- [0087] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述纳米弹簧毡形成至少覆盖所述表面的一部分的图案。
- [0088] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述纳米弹簧毡位于第一和第二接触表面之间以在第一和第二接触表面之间形成连接。
- [0089] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述纳米弹簧包含玻璃材料。
- [0090] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述玻璃材料为 SiO_2 。
- [0091] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述 SiO_2 是无定形的。
- [0092] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述纳米弹簧包含半导体材料。
- [0093] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述纳米弹簧包含陶瓷材料。
- [0094] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述金属为过渡金属。
- [0095] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述金属选自 Au、Pt、Pd、Ni 和它们的合金。
- [0096] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述金属纳米粒子具有基本上均匀的直径。
- [0097] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述识别成分通过目标结合而产生在物理上可检测的表面性质变化。
- [0098] 本发明还提供一种器件,所述器件包含:
- [0099] 具有表面的基底;
- [0100] 涂覆所述基底表面的纳米结构的毡,其中所述纳米结构的毡包括纳米弹簧毡;和
- [0101] 存在于所述纳米结构的毡的表面上的金属纳米粒子。
- [0102] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述基底包括多种基底材料。
- [0103] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述基底表面基本上是平坦的。
- [0104] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述基底表面是不平坦的。
- [0105] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述纳米结构的毡形成至少覆盖所述表面的一部分的图案。
- [0106] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述纳米结构的毡位于第一和第二接触表面之间以在第一和第二接触表面之间形成连接。

- [0107] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述纳米结构的毡包含玻璃材料。
- [0108] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述纳米结构的毡包含半导体材料。
- [0109] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述纳米结构的毡包含陶瓷材料。
- [0110] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述金属为过渡金属。
- [0111] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述识别成分通过目标结合而产生在物理上可检测的表面性质变化。
- [0112] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述金属选自 Au、Pt、Pd、Ni 和它们的合金。
- [0113] 在上述器件的一个优选实施方案中,所述金属纳米粒子具有基本上均匀的直径。
- [0114] 因为各种更改对于本领域技术人员是显而易见的,所以在此具体实施方案是以说明的形式提供的,并且并不意在限制本发明的范围。

[0115] 实施例 1

[0116] 纳米结构生长

[0117] A:表面预处理

[0118] 催化剂为金 (Au),并且以 15-90nm 的厚度范围被溅射到支持基底上。将溅射室在 60 毫托的压力下操作,并且 Au 沉积速率约为 10nm/ 分钟。在沉积过程中,保持恒定的 O₂ 流速。合成时间约为 30 分钟。为了证实平印能力,在 Au 催化剂的溅射以前使用带将基底掩蔽,所述带在纳米弹簧合成以前被除去。图案是约 500 μm 宽的线。

[0119] B:纳米线生长 (实施方案 2)

[0120] 在其中陶瓷舟皿容纳 Ga 的粒料的流动炉中生长 GaN 纳米线。将该炉升高至在 850°C 和 1050°C 之间的温度。在加热过程中,用氮气吹扫系统。

[0121] 当达到温度时,将氮气关闭,并且将氨引入该流动炉中。流速从 1 至 100 标准升 / 分钟 (slm) 变化。从此点开始,可以使用两种方法。第一种是将系统维持在此温度,并且流动 15-60 分钟。第二种方法是关闭气流,并且用静压约为大气压或更高的氨耗尽 (exhaust) (即,密封该炉),历时 15-30 分钟。在两种情况下,为了冷却,将氨关闭,然后使氮气流动,直至达到室温。

[0122] C:纳米弹簧生长 (实施方案 4)

[0123] 用 Au 涂层制备基底。该涂层的厚度可以等于或高于 15nm。该基底必须能够维持高于 350°C 的温度。将 Au 涂覆的基底放置到流动炉中,并且处理在 350°C 至 1050°C 并且在需要时的更高温度进行。在加热过程中,将 1-100slm 的三甲基硅烷流引入到该流动炉中,历时 10 秒至 3 分钟,然后关闭。在关闭三甲基硅烷流以后,立即使纯氧气以 1-100slm 的速率流过该炉。将系统维持在此温度,并且氧气流动 15 至 60 分钟。

[0124] 合成装置由在大气压下操作的标准管状流动炉组成。此炉的普遍原理在本领域中是已知的。在 McIlroy D, Alkhateeb A, Zhang D, Aston D, Marcy A 和 Norton M G 2004 J. Phys. :Condens. Matter. 16R415 中详细讨论了适宜的装置的实例。对于二氧化硅纳米弹簧的合成,将炉在 100-1000°C 的温度范围内操作。

[0125] 实施例 2

[0126] 纳米弹簧表征

[0127] 通过在 15kV 使用的 AMRAY 1830 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 的扫描电子显微术 (SEM) 表征纳米弹簧毡,并且通过使用在 200kV 操作的 Philips CM200 透射电子显微镜

(TEM) 的透射电子显微术 (SEM) 表征单独的纳米弹簧。纳米弹簧的化学组成通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 测定。XPS 数据是在基准压力为 5×10^{-10} 托的真空室中获得的, 所述真空室配备有 Mg K α 发射谱线 (1253eV) 和能量分辨率为 0.025eV 的半球形能量分析器。XPS 测量是对支持在 Si 基底上的纳米弹簧进行的。在 XPS 测量过程中, 纳米弹簧样品与低能量 (500eV) 的电子束中和, 以消除样品的寄生荷电 (spurious charging)。如果不利用纳米弹簧的电子中和, 则观察到高达 10eV 的芯能级态的结合能位移。二氧化硅纳米弹簧毡的光反射率光谱通过使用光谱范围为 300–1750nm 的 VASE 型光谱椭圆偏振仪 (J. A. Woollam Co., Inc) 测量。

[0128] 图 2 中显示的是在 300°C、650°C 和 1000°C 下使用 30nm 的金催化剂层生长的纳米弹簧毡的典型 SEM 图像。图 2 表明, 纳米弹簧可以在大的温度范围下生长, 而没有观察到它们的几何形状或尺寸的变化。图 2(d) 是图 2(c) 的放大图, 说明了大多数纳米弹簧具有的非常均匀的螺旋状结构。图 3 是在 Si 基底上生长的纳米弹簧毡的 XPS。已经相应地标记了 O、C 和 Si 的峰。主峰是 Si 和 O, 即已生长的纳米弹簧的主要组分。值得注意的是, 对于全部的 O、C 和 Si 芯能级态, 都观察到小的假峰。这些假峰相对于实际的芯能级态总处于更低的结合能, 并且是归因于使用电子泛射枪 (electron flooding gun) 中和样品表面的正电荷的人为因素。Si 2p 芯能级的结合能为 100.5eV, 即在未氧化的硅的 Si0 的结合能 (98.7eV) 和 SiO₂ 的 Si⁴⁺ 的结合能 (103.3eV) 之间。Wagner C, NISTX 射线光电子能谱 (XPS) 数据库。这表明在纳米弹簧中的 Si 的电荷状态约在 0 至 +4 之间。O 1s 芯能级具有 530eV, 即比 SiO₂ 的结合能低约 2 至 3eV 的结合能。Wagner C, NISTX 射线光电子能谱 (XPS) 数据库。这表明相对 SiO₂, 二氧化硅纳米弹簧的 Si 至 O 的电荷转移更大。C 1s 的结合能为 281eV, 即在碳化物的结合能范围内。Shen D, Chen D, Tang K, Qian Y 和 Zhang S 2003 Chem. Phys. Lett. 375177。这表明纳米弹簧的表面化学计量为 SiO_{2-x}C_x, 其中 x 通过 XPS 结果的定量分析确定。每一种元素的原子浓度是对于 Si 为 $43.2 \pm 1.3\%$ 、对于 O 为 $44.4 \pm 0.6\%$, 并且对于 C 为 $12.7 \pm 2.6\%$ 。上述值导致 x 值为 0.38 ± 0.03 。然而, 尽管 O 对 Si 的相对浓度保持恒定, 但是 C 的相对浓度可以在样品内以及在样品至样品之间变化。这表明与次表面相反, C 存在于纳米弹簧的表面。所述碳可能源自环境或含有一些碳源的 Si 前体。

[0129] 图 4 中显示的是以 (a) 相对于基底的表面法线的掠射角; 和 (b) 沿表面法线在硅基底上已生长的纳米弹簧的照片。在掠射角 (图 4(a)), 毡看来像是发出 (diffuse with) 微红 – 橙色调。当沿着表面法线观察 (图 4b) 时, 毡是半透明的。图 4(b) 中的反射是在上面的荧光的反射。对于全部样品, 始终观察到这种视觉性状。

[0130] 对于 15、30 和 60nm 的金催化剂厚度, 纳米结构毡的反射率光谱示于图 5 中。对于 60nm 的 Au 催化剂层, 在 540nm 观察到 Au 表面等离子激元。是 Au 表面等离子激元的吸收赋予纳米弹簧毡以在上面对图 4 描述的微红 – 橙色调。Shen D, Chen D, Tang K, Qian Y 和 Zhang S 2003 Chem. Phys. Lett. 375177。减少 Au 催化剂层的厚度的影响是等离子激元吸收线平坦化以及向较短波长略微位移。毡的整个颜色从对 60nm 催化剂层的微红 – 橙色变成对 30nm 催化剂层的微红色, 再到对 15nm 催化剂层的略呈紫色。

[0131] 在纳米弹簧末端的 Au 催化剂的尺寸的测试表明, 平均 Au 纳米粒子尺寸随催化剂层的降低而降低。用 30nm Au 催化剂层生长的二氧化硅纳米弹簧毡的典型 SEM 图像示于图 6 中。亮点是处于纳米弹簧末端的 Au 催化剂。此图像和其它图像表明, 二氧化硅

纳米弹簧通过 VLS 机理生长。使用 SEM 照片测定平均催化剂尺寸。重要的是注意催化剂的形状是不对称的（参见图 6 中的插图）。对于 60nm 催化剂层，催化剂的平均尺寸为 $200\text{nm}(\pm 38\text{nm}) \times 135\text{nm}(\pm 27\text{nm})$ ，不对称性为 1.47 : 1。对于 30nm 催化剂层，催化剂的平均尺寸为 $117\text{nm}(\pm 15\text{nm}) \times 81\text{nm}(\pm 18\text{nm})$ ，不对称性为 1.44 : 1。对于 15nm 催化剂层，催化剂的平均尺寸为 $90(\pm 10\text{nm}) \times 51\text{nm}(\pm 14\text{nm})$ ，不对称性为 1.76 : 1。催化剂尺寸的平均值降低与纳米弹簧毡的颜色变化一致（即，随着催化剂尺寸的降低，向 Au 等离子激元的较短波长位移）。Dalacu D 和 Martinu L 2000J. Appl. Phys. 87228。Dalacu D 和 Martinu L 2000Appl. Phys. Lett. 774283。更薄的 Au 催化剂层导致了更薄的纳米弹簧毡，转而导致更小的催化剂粒子，并且最终导致形成纳米弹簧的更小直径的纳米线。

[0132] 因而，基底上纳米结构的密度通过在纳米结构生长以前沉积在基底上的薄膜催化剂层的厚度调节。如果催化剂层厚，则纳米结构非常密集地堆积，其中纳米结构生长成各个纳米结构之间的距离约为 0nm 的缠结的弹簧束。在另一种极端，薄层 (file) 催化剂层可以是非常薄的，从而导致实际上相互分开的纳米结构。在本示例性实施方案中，纳米结构间距可以大至 $5\mu\text{m}$ 。

[0133] 还可以改变纳米结构的长度。在示例性实施方案中，纳米结构在约 1nm 至 $10\mu\text{m}$ 的范围内。

[0134] 透射电子显微镜已经揭示，在此方法中形成两种类型的纳米弹簧。与关于 BC 和 SiC 纳米弹簧的报道相类似，第一种类型的二氧化硅纳米弹簧由单根纳米线形成。McIlroy D, Zhang D 和 Kranov Y 2001Appl. Phys. Lett. 79 1540。Zhang H, Wang C 和 Wang L, 2003Nano Lett. 3577。Zhang D, Alkhateeb A, Han H, Mahmood H 和 McIlroy 2003Nano Lett. 3983。第二种类型的二氧化硅纳米弹簧是由多根缠结的纳米线形成的。所述两种类型的纳米弹簧的实例示于图 7 中。在图 7(a) 和 7(b) 中是常规类型的由单根纳米线组成的纳米弹簧，其中所述纳米线的直径分别为 72 纳米和 50nm，而它们的螺距分别为 82nm 和 54nm。由多根纳米线形成的纳米弹簧示于图 7(c) 和 7(d) 中。示于图 7(c) 中的纳米弹簧大约由平均直径为 18nm 的 5 根纳米线形成，其中纳米弹簧的直径为 182nm，以及螺距为 136nm。图 7(d) 中的纳米弹簧大约由平均直径为 25nm 的 8 根纳米线形成，其中纳米弹簧的直径为 153nm，以及螺距为 218nm。对于使用 Au 纳米粒子作为催化剂的 Ge 纳米线观察到类似的现象，Okamoto H 和 Massalski T, 1983Bull. Alloy Phase Diagrams 42。在直径和螺距方面，多纳米线的纳米弹簧显著大于由单根纳米线形成的纳米弹簧。然而，形成多纳米线的纳米弹簧的纳米线的直径小 2 至 3 倍。对于两种类型的纳米弹簧，形成纳米弹簧的纳米线是无定形的，与下列纳米弹簧形成的早期报道一致：McIlroy D, Zhang D 和 Kranov Y 2001Appl. Phys. Lett. 791540。Zhang H, Wang C 和 Wang L, 2003 Nano Lett. 3577。Zhang D, Alkhateeb A, Han H, Mahmood H 和 McIlroy 2003Nano Lett. 3983。McIlroy D, Alkhateeb A, Zhang D, Aston D, Marcy A 和 Norton M G 2004J. Phys. :Condens. Matter. 16R415。

[0135] 在螺旋生长例如碳纳米管或纳米弹簧的全部情况下，必须存在将不对称性引入生长机理的机理。在由单根无定形纳米线形成的纳米弹簧的情况下，在纳米线和引入不对称性的催化剂之间的界面存在接触角各向异性 (CAA)。McIlroy D, Zhang D 和 Kranov Y 2001Appl. Phys. Lett. 79。McIlroy D, Alkhateeb A, Zhang D, Aston D, Marcy A 和 Norton M G 2004J. Phys. :Condens. Matter. 16R415, 1540。对于图 7(c) 和 7(d) 中的多纳米线的纳

米弹簧,CAA 不可能是驱动不对称生长的机理。多纳米线的纳米弹簧生长的备选模式必须考虑到产生聚集特性的间接相互作用。因此,提出在不对称性之后的机理是在形成多纳米线的纳米弹簧的纳米线之间的竞争。应当指出,由于形成纳米弹簧的纳米线有效地独立生长,因此必须通过催化剂调节它们之间的相互作用。有效地,对于包含在催化剂中的 Si 和 O,各个纳米线处于相互竞争中。作为此竞争的结果,一些纳米线相对于纳米弹簧中的其它纳米线具有更快的生长速率。纳米弹簧的纳米线之间的生长速率的差别产生在催化剂上的扭矩,转而产生螺旋状轨线。此外,该竞争不可能总是产生粘结的相互作用,从而生成图 7(c) 中的良好形成的多纳米线的纳米弹簧类型。

[0136] 图 8 中显示的是图 7(c) 和 7(d) 的放大图,说明形成纳米弹簧的纳米线之间的不同粘结度。示于图 8(a) 中的纳米弹簧是被称为粘结的多纳米线纳米弹簧的纳米弹簧的一个实例。在此纳米弹簧中的纳米线在纳米线相互追随而不是缠结处保持高的粘结度。纳米弹簧直径与螺距的比率为 1.34。从图 8(b) 中的纳米弹簧的测试可以看出,纳米线是半粘结式缠结的,并且假定相对于粘结的纳米弹簧,界限分明的粘结的缺乏导致纳米弹簧直径与螺距的更小比率。对于图 8(b) 中的纳米弹簧,此比例为 0.70。可猜想到为了保持高水平的粘结,相对于半不粘结的纳米弹簧,直径和螺距将更大。

[0137] 此时,对于多根纳米线由单个催化剂形成的原因,还没有明确的解释。一种可能的解释是,在低的形成温度 (300–600°C),Au 催化剂并非处于液态而是保持固态,因此形成小平面 (faceted),在此独立的纳米线形成于各个小平面上。如果假定在生长期间催化剂主要为 Au 和 Si 的合金,则当催化剂实际上为固体时,将发生低于低共熔温度 (363°C) 的纳米线生长。Okamoto H 和 Massalski T,1983Bull. Alloy Phase Diagrams 42。由于 Au 催化剂是以膜的形式沉积在基底上的,因此难以合理说明在没有处于液态的催化剂的情况下,Au 催化剂和基底的粘附破裂的机理。不能将在图 6 中观察到的纳米弹簧的末端的 Au 粒子的小平面化 (faceting) 认作催化剂在纳米弹簧形成期间处于固相的证据,因为一旦系统返回至室温,就可能发生再结晶。

[0138] 实施例 3

[0139] 表面图案化

[0140] 示于图 9 中的是纳米弹簧毡的图案化的 SEM 图像。图 9(a) 是约 500 μm 宽的纳米弹簧毡的线。在将图案化的基底插入流动炉中之前,除使用遮蔽掩模放置 Au 催化剂 (60nm) 以外,没有另外的步骤。粗糙的边缘反映 (reflect) 了用作遮蔽掩模的粘合带的边缘。沉积被限制在以 Au 为晶种的区域。纳米弹簧毡的边缘的放大 SEM 图像示于图 9(b) 中。边缘的均方根 (rms) 粗糙度约为 15 μm ,这可能是带的 rms 粗糙度和由纳米弹簧的横向生长导致的图案的渗出 (bleeding) 的组合结果。这种初期试验表明,可以利用最简单的平印技术来将纳米弹簧毡图案化。由于使用这种方法可以获得的低处理温度 ($\sim 300^\circ\text{C}$),将发生最少的催化剂渗出,从而允许更大地控制选择区域生长。平印实验的下一个阶段将利用催化剂图案化用的匀称平印掩模,以确定与催化剂厚度的关系形式得到的最小特征尺寸。从这些研究所收集的信息将有助于限定可以用纳米弹簧毡构建的器件的几何规格,转而将提供这种方法对新兴纳米技术的潜在影响的量度 (measure)。

[0141] 实施例 4

[0142] 氢气相互作用

[0143] 在图 10 中给出了 X 射线光电子能谱数据与在室温和低温下的硅 2p 和 2s 的氢气吸附的关系。随着在 H₂ 中暴露的增加的化学位移表明,与纳米弹簧结合是与表面上的 Si 位置结合,并且是与化学吸附相反的物理吸附。

[0144] 以上已经描述了用于纳米结构的合成的多个实施方案。另外,已经描述了这些纳米结构的应用的不同实施例。由于其与常规的薄膜材料相比增加的表面积,从而导致更多的反应位置,因此金属 NPs 的最重要领域之一是在催化方面。已经为此具体应用而研究的两种金属是镍 (Ni) 和铂 (Pt)。铂 NPs 在烃、一氧化碳和甲醇的氧化方面具有潜在的应用。镍 NPs 典型地用于苯的氢化 (Boudjahem 等,2002)、酮和醛还原和肼的分解。

[0145] 为了允许大的表面积并且产生用于催化具体反应的最佳尺寸,控制粒径对于许多催化剂是必需的。最大催化活性是粒径的函数。Haruta, M. Size-and Support-Dependency in the Catalysis of Gold. *Catal. Today*. 36, 153 (1997)。例如,通过由碱土金属氢氧化物支持的金 (Au) NPs 氧化一氧化碳 (CO) 需要直径 < 2.0 纳米 (nm) 的粒子。使用在 TiO₂ 上支持的 Au NPs 的光催化氢气生产在粒子直径约为 5.0 nm 时是最有效率的。因而,能够预测、控制和制备需要尺寸的 NPs 就变得非常重要。使 NP 尺寸与选择的基底材料适合将提供催化剂体系的最大效率。

[0146] 从汽车排放的大部分污染是在发动机运转的最初 5 分钟内产生的,并且是当前 Pt 或 Pd 基催化剂在低于 473K 的失活的直接结果。Campbell, CT. The Active Site in Nanoparticle Gold Catalysis. *Science* 306, 234 (2004)。由现有催化剂材料所表现的局限性的一种可能的解决方案是使用 Au-基催化剂。在块体形态中,金是非常惰性的。然而,当金粒子的直径 < 10.0 nm 时,活性和选择性就变得在结构上非常敏感,从而使得 Au 纳米粒子 (NPs) 可用于许多催化反应。Haruta, M. Size-and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal. Today*. 36, 153 (1997)。

[0147] 已经表明,对于使用 Au NPs 的有效催化,需要不同的载体。例如当将 Co₃O₄ 用作载体时,CH₄ 的完全氧化是最有效的 (Haruta 1997)。对于二噁英的分解,优选 Fe₂O₃ 作为载体材料 (Haruta 2003)。能够在单个系统装置中制备在不同载体上的 NPs 的技术对于制备催化材料是有效和经济的方法。

[0148] 作为对 Au NPs 增加的兴趣的结果,已经研究了多种技术用于它们的生产。表 1 概述了已经报道制备 AuNPs 的大部分技术。在一些方法中,将 Au NP 均匀地分散在特定类型的纳米结构之上,而其它方法在平坦的基底上制备沉积物。在各种技术之间,沉淀质量有着巨大的变化,并且仅提出了有限数量的系统研究来提供调节粒径的手段。Hostetler, M. J., J. E. Wingate, C-J Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans 和 R. W. Murray. Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm: Core and monolayer properties as a function of core size. *Langmuir* 14, 17 (1998)。Compagnini, G., A. A. Scalisi, O. Puglisi 和 C. Spinella. Synthesis of gold colloids by laser ablation in thiol-alkane solutions. *J. Mater. Res.* 19, 2795 (2004)。

[0149]

技术	粒径(nm)	参考文献
沉积-沉淀	1-7	Satishkumar 等 1996
	10	Jiang 和 Gao 2003
	1	Panigrahi 等 2004
	4	Taubert 等 2003
	2-7	Schimpf 等 2002
分子组装	2-5	Han 等 2004
	12	Wang 等 1998
	1-5	Gutierrez-Wing 等 1998
声化学	5	Pol 等 2003
化学镀	3-4	Ma 等 2005
离子注入	5-10	Guczi 等 2003
直接阳极交换	1-20	Ivanova 等 2004
气溶胶	20	Magnusson 等 1999
CVD	2-7	Okumura 等 1998

[0150] 表 1 用于制备金 NPs 的各种技术的概括

[0151] 如将在以下所述的,这里描述的金属化技术提供金属粒子在纳米结构上的较均匀分布,并且允许控制粒子直径。纳米结构的金属化包括在纳米线的表面上形成金属纳米粒子。尽管纳米线可以通过上述技术合成,但是本领域技术人员应该理解,在此描述的金属化方法可以用于不论是否通过这里所述的技术合成的任何纳米结构。例如,通过本领域中已知的等离子体增强化学气相沉积 (PECVP) 技术制备 SiC 纳米线。Zhang, D., D. N. McIlroy, Y. Geng 和 M. G. Norton. Growth and characterization of Boron Carbide Nanowires. J. Mater. Sci. Letters 18, 349 (1999)。McIlroy, D. N., D. Zhang, R. M. Cohen, J. Wharton, Y. Geng, M. G. Norton, G. De Stasio, B. Gilbert, L. Perfetti, J. H. Streiff, B. Broocks 和 J. L. McHale. Electronic and dynamic studies of boron carbide nanowires. Phys. Rev. B 60, 4874 (1999)。SiC 纳米线生长在 Si 基底上,并且具有尺寸在 40-140nm 范围内的直径。SiO₂ 和 GaN 纳米线载体 (substrate) 通过使用已知装置的流动炉技术制备。Zhang, H-F., C-M. Wang, E. C. Buck 和 L-S. Wang. Synthesis, characterization, and manipulation of helical SiO₂ nanosprings. Nano Lett. 3, 577 (2003)。这里制备的纳米线生长在单晶 (single crystal) Si 基底上,并且具有尺寸在 30-180nm 范围内的直径。因而,这里所述的金属化方法适用于通过常规技术或通过这里所述的催化涂覆方法生产的纳米线。

[0152] 金属化的 NPs 是在 13.56MHz 下操作的平行板 PECVD 室中制备的。室容积约为 1m³。该平行板的直径为 3" 并且间隔为 1.5"。喷嘴在引入前体 / 载气混合物处从阳极的中心突出,并且样品支架 / 加热器作为接地板。将氩气用作载体和背景气。纳米线样品被安放

在加热的样品支架上。通过在氩气流中加热至 343° K, 将前体化合物传输到沉积室中。将基底加热至高达 873° K 的温度。室压可以变化, 并且研究的范围为 17 至 67Pa。

[0153] 使用下列前体化合物 (获自 Strem Chemicals, Inc) :

[0154] 镍 : (双 (环戊二烯基) 镍 $[\text{Ni}-(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$)

[0155] 铂 : (三甲基) 甲基环戊二烯基铂 $[(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Pt}]$

[0156] 金 : 二甲基 (乙酰丙酮 (acetylacetonate)) 金 (III)

[0157] 然而, 已经确定的是, 实际上可以将含有具有蒸汽压的配体的任何金属用于金属化方法。

[0158] 结果

[0159] PECVD 的使用大大增加了完成金属化的速度。纳米弹簧或纳米毡的使用增加了活性表面积。在金属化以后, 这些纳米结构可用于许多的应用, 例如气体或水性传感器、储氢结构、催化转化器等。另外, 已经将许多不同的金属成功用于不同的纳米结构类型的金属化。具体而言, 已经使用这里所述的技术成功地合成了 SiO_2 、 SiC 和 GaN 的纳米结构。另外, 已经将 Au 粒子成功地附着到 SiO_2 和 GaN 纳米结构上。另外, 已经将 Ni 粒子和 Pt 粒子成功地附着到 SiO_2 和 SiC 纳米结构上。本领域技术人员应该理解, 还可以合成其它的金属和其它的纳米结构。

[0160] 可以将金属化粒子和纳米结构的组合选择用于特定的应用。例如, Au 粒子对于作为催化转化器的操作是特别有用的。已经发现在 GaN 纳米结构上的 Au 粒子对于气体检测是有用的。

[0161] 图 12(a)-(c) 中显示的是在 SiO_2 纳米线上形成的 Ni NPs 的透射电子显微镜 (TEM) 图像。图 12(a) 中的纳米线的直径为 100nm, 并且 Ni 沉积物是在基底被加热至 573° K 的同时在 17Pa 的总室压下制备的。发现此沉积物的平均 NP 尺寸是 2nm, 标准偏差为 0.5nm。图 12(a) 的插图为显示粒子的 {111} 面和单晶性质的 5nm NP 的高分辨 TEM (HRTEM) 图像。图 12(b) 中显示的 NPs 具有标准偏差为 1nm 的 4nm 的平均尺寸, 并且是在 873° K 和 67Pa 下, 在直径为 70nm 的纳米线上制备的。图 12(b) 中的插入衍射图的清晰环证实 Ni NPs 是晶体的, 并且它们在基底表面上是任意取向的。图 12(c) 显示了直径在 20-40nm 范围内的几根纳米线。在此情况下的沉积条件是 42Pa 的室压和 873° K 的基底温度, 从而产生 6nm 的平均 Ni NP 尺寸, 标准偏差为 1nm。图 12(d) 显示了在 873K 和 67Pa 的室压下所沉积的 Ni NPs 的粒径测量的柱状图。从其中平均 NP 尺寸为约 4nm 的沉积物中, 总表面积为 168m²/g。

[0162] 图 13 为在 SiO_2 纳米线载体上的 Pt NPs 的 TEM 图像的剪辑。显示于图 13(a) 中的 NPs 的沉积条件是 17Pa 的室压和 573° K 的基底温度。图 13(b) 的插图是具有单个晶畴的 4nm 粒子的 HRTEM 图像, 所述晶畴具有相应于 {111} 面的晶格条纹。图 13(b) 中的 NPs 是在 42Pa 和 723K 下, 在直径为 70nm 的纳米线上制备的。图 13(b) 中的插入衍射图的清晰环表明 Pt NPs 的结晶性质。图 13(c) 中显示的沉积物是在 67Pa 和 873° K 下, 在直径为 35nm 的纳米线上制成的。图 13(d) 显示了在 723° K、42Pa 的室压下所沉积的 Pt NPs 的粒径测量的柱状图。全部 Pt 沉积物的平均粒径接近 3nm, 对应 95m²/g 的表面积。

[0163] 在纳米线基底上形成的 Au NPs 的 TEM 图像示于图 14 中。图 14(a) 中的插入衍射图的清晰环表明了该 NPs 的结晶性质。如由清楚的衍射最大值的缺乏所证明的, SiO_2 纳米线是无定形的。图 14(a) 中的 NPs 在直径为 130nm 的线上的沉积条件是 573° K 的基底

温度和 17Pa 的总室压。测定的此沉积物的平均 NP 尺寸是 5nm, 标准偏差为 1nm。示于图 14(b) 中的 NPs 的直径是 7nm, 标准偏差为 2nm。这些 NPs 是在 723° K 和 42Pa 下, 在直径为约 100nm 的纳米线上制备的。图 14(c) 显示了直径为 80nm 的纳米线, 沉积条件为 873° K 和 17Pa, 从而导致 9nm 的粒径, 标准偏差为 13nm。图 14(b) 和图 14(c) 中图像的接近观测揭示在每一根纳米线上存在两种不同 NP 尺寸。在图 14(b) 中, 最小的粒子具有 2nm 的平均尺寸, 而在图 14(c) 中, 最小的粒子具有 13nm 的尺寸。

[0164] 压力和温度对粒径影响的总趋势被测定并且示于图 15 中。在图 15(a) 中可以看出, 随着压力达到 142Pa 的最大值, 粒径增加。在此最大值以后, 总室压的连续增加引起粒径的减小。在图 15(a) 中还显示的是, 随着温度增加, 存在粒径的全面增加。这种趋势在图 15(b) 中是非常明显的, 该图 15(b) 表明随着基底温度增加, 存在粒径的相应增加。

[0165] 图 16 中显示的是在 723° K 和 42Pa 下, 沉积在 SiO₂ 纳米线上的 Au

[0166] NPs 的 HRTEM 图像。图 16(a) 显示了直径为约 8nm 的 Au NP, 插图为来自附近位置的直径为 2nm 的 Au NP。图 16(b) 显示了直径为 3nm 的有小平面的 Au NP。将此图像中的晶格条纹间距测量为 0.23nm, 对应 Au 的 {111} 面。图 16(c) 中所示的粒子具有在 15-9nm 范围内的直径。对于 NPs, 显著大的一部分原子占据了表面位置。并非全部的表面位置对于特定反应都是相同活性的。Schimpf, S., M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerck, A. Brückner, J. Radnik, H. Hofmeister 和 P. Claus. Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions. Catal. Today 72, 63 (2002)。例如, C=O 基团优选在 {111} 表面上活化, 而 C=C 基团可以在拐角和边缘位置活化。图 16(b) 中所示的 3nm AuNP 具有在本研究中所看到的许多最小粒子的立方八面体的形状特征。对于这种 NP, 在拐角、(100) 面、边缘和 (111) 面的位置上的原子的相对频率分别为 0.05、0.10、0.25 和 0.60。

[0167] 可以将金属涂覆的纳米线形成为水性或气体传感器。传感是通过吸附在纳米线的表面上的物种的化学反应实现的。可以通过电学或光学测量, 或电学和光学传感的同时使用来实现传感。这些传感器对于气体或液体环境中的化学传感是理想的。例如, 这些传感器对于在汽车排气系统或水安全中的超高传感可以是理想的。

[0168] 已经对作为气体传感器的 Au 纳米粒子涂覆的 GaN 纳米线进行了初步研究。气体传感器由简单的 4 触点结构 (design) 组成, 所述触点结构允许不依赖于施加的电压进行的电流测量。传感器响应是相对于真空测量的。图 17 中显示的是在真空、Ar、N₂ 和甲烷中的纳米线传感器的 I-V 曲线。对于 Ar, 即不应产生响应的稀有气体, 没有观察到 I-V 曲线的变化, 这表明任何相应并非归因于压力变化, 而是归因于化学传感。传感器对 N₂ 响应, 这可能是由于纳米线为 GaN 的事实。最大的响应是对于甲烷, 这是被预期的。该过程是可逆的! 这意味着在测量之间不必将传感器再生。

[0169] 相对于真空, 响应在 20% 至 50% 的范围内。进行中的研究是研究传感器的灵敏度和它们对环境气氛中操作的能力。检测 N₂ 的能力对于农业和水业界 (community) 都是有价值的。

[0170] 使用氢气基燃料电池技术的主要局限性是氢气的储藏。已经提出了碳纳米管的使用, 但是这些均遭受低的氢气释放温度之苦。Dillon, A. C., K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Klang, D. S. Bethune 和 M. J. Heben. Storage of hydrogen in single-walled carbon

nanotubes. Nature (London) 386, 377 (1997)。Chen, P., X. Wu, J. Lin 和 K. L. Tan. High H_2 uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. Science 285, 91 (1999)。

[0171] 也已经提出了氧化硼。使用氧化硼的问题是它与水反应,这改变了表面。Jhi, S-H. 和 Y-K. Kwon. Glassy materials as a hydrogen storage medium: Density functional calculations, Phys. Rev. B. 71, 035408 (2005)。

[0172] 通过流动炉技术制备的 SiO_2 纳米线可能是一条克服这种局限性的途径。最近的理论研究表明,具有显著大一部分的离子键合的无定形材料是用于氢气的附着和释放的理想例子。Jhi, S-H. 和 Y-K. Kwon. Glassy materials as a hydrogen storage medium: Density functional calculations, Phys. Rev. B. 71, 035408 (2005)。如图 18 中所示,我们已经证实,我们可以制备具有非常大的总表面积的二氧化硅纳米线。表面积对于有效率的储氢是一个重要的必要条件,并且需要几千 m^2/g 的值。

[0173] 二氧化硅纳米线的结构是无定形的,并且在二氧化硅中发现的 Si-O 键具有约 50% 的离子特性。二氧化硅还是一种具有高温稳定性的材料,并且在各种恶劣环境中是化学稳定的。这种性质的组合可以使二氧化硅纳米线成为储氢应用的理想材料。现在,我们已经表明我们可以形成大量的二氧化硅纳米弹簧。这种形貌又进一步增加了总表面积。纳米弹簧相对于纳米线的表面积增加约为一个数量级。图 19 中显示的是纳米弹簧样品的 SEM 图像。

[0174] 本公开证实了一种纳米弹簧的有效收率为 100% 的经济、通用的技术。可以将此技术用于在实际上任何表面或几何形状上生长 SiO_2 纳米弹簧,条件是基底可以承受处理温度。

[0175] 生长高收率的纳米弹簧样品的能力使得该方法对于商业化,并且容易集成到例如催化转化器或储氢的结构中是可行的。纳米弹簧可以生长在板上,从而可以堆积以制备非常高密度的储氢器件。由于它们是与基底物理接触的,因此可以开发控制方法例如电极电位诱导的氢脱附,以控制氢传输的速率。相对于平坦表面,纳米粒子在纳米弹簧的表面上生长将产生另外的 4 倍催化面积。基于应用选择基底、纳米结构材料和附着在纳米结构上的金属纳米粒子的特定组合。例如,催化转化器可以使用在 SiO_2 上的 NiPt 粒子,而气体传感器可以使用在 GaN 纳米结构上的 Au 金属纳米粒子。

[0176] 前述实施方案描述了包含于不同的其它组分中,或与其连接的不同组分。应该理解,这些描述的构造仅是示例性的,并且实际上可以获得相同功能的许多其它构造。在概念的意义下,获得相同功能的组分的任何布置 (arrangement) 有效“关联”以获得需要的功能。因此,可以将在此组合以获得特定的功能的任何两种组分视作相互“关联”,以获得需要的功能,而不考虑构造或中间组分。同样地,还可以将如此结合的任意两种组分视作相互“可操作地连接”或“可操作地连结”以实现需要的功能。

[0177] 虽然已经显示并且描述了本发明的具体实施方案,但是对于本领域技术人员将显而易见的是,基于这里的教导,在不偏离本发明及其更宽方面的情况下,可以进行变化和更改,因此,后附权利要求在其范围内包括在本发明的真实精神和范围内的所有这些变化和更改。此外,应当理解,本发明只由后附权利要求所限定。本领域技术人员应当理解,一般而言,这里使用的术语,并且尤其是在后附权利要求 (例如,后附权利要求的实体) 中使用

的术语通常意指为“开放式”术语（例如，术语“包括”应当被解释为：“包括但不限于”，术语“具有”应当被解释为“至少具有”，术语“包含”应当被解释为“包含但不限于”，等）。本领域技术人员应该进一步理解，如果意指引出的权利要求的复述物（recitation）的具体数目，则将在权利要求中明确地复述这种含义，并且在没有这种复述物的情况下，不存在这种含义。例如，作为理解的帮助，随后附加的权利要求可以包含引出性短语“至少一个”和“一个或多个”的用法以引出权利要求复述物。然而，这些短语的使用应该不被解释为暗示通过不定冠词“a”或“an”引出权利要求复述物将含有这种引出的权利要求复述物的任何特定权利要求限制到只含有一个这种复述物的发明，即使在同一权利要求包括引出性短语“一个或多个”或“至少一个”和不定冠词例如“a”或“an”时（例如，“a”和 / 或“an”应当通常被解释为指“至少一个”或“一个或多个”）；对用于引出权利要求复述物的定冠词的使用，同样成立。另外，即使明确地复述了引出的权利要求复述物的具体数目，本领域技术人员也应该认识到，这种复述物应当通常被解释为至少指所复述的数目（例如，在没有其它修饰语的情况下，“两个复述物”的无修饰复述物通常至少指两个复述物，或两个或更多个复述物）。

[0178] 因此，除受到后附权利要求的限制以外，本发明不受限制。

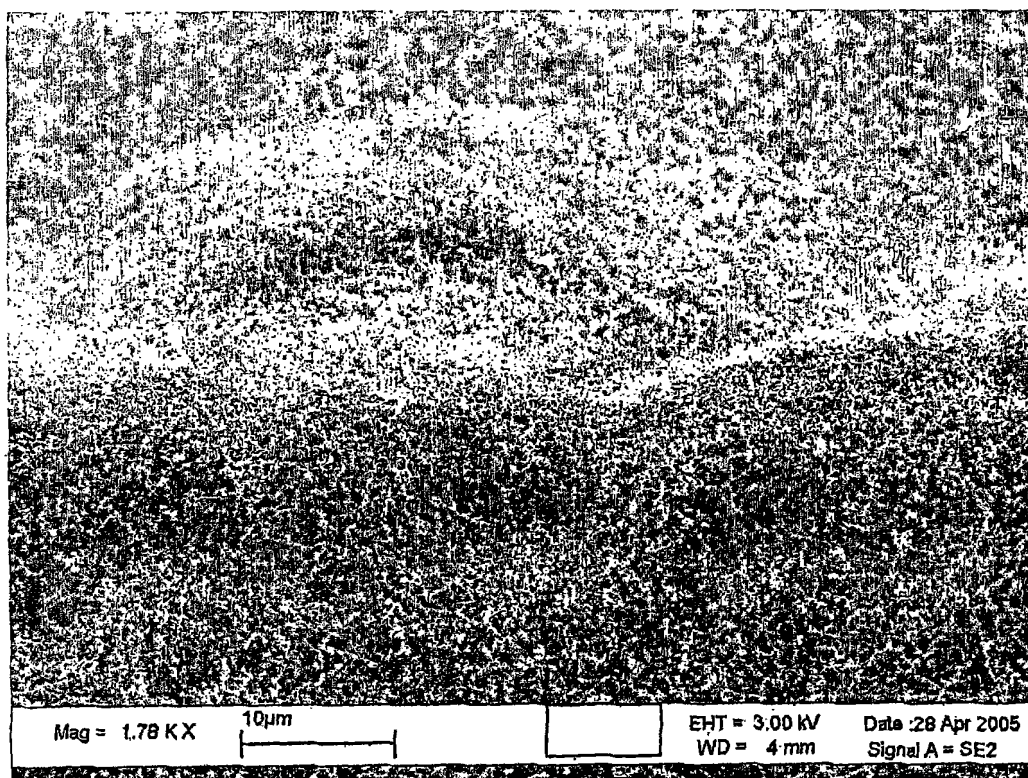


图 1

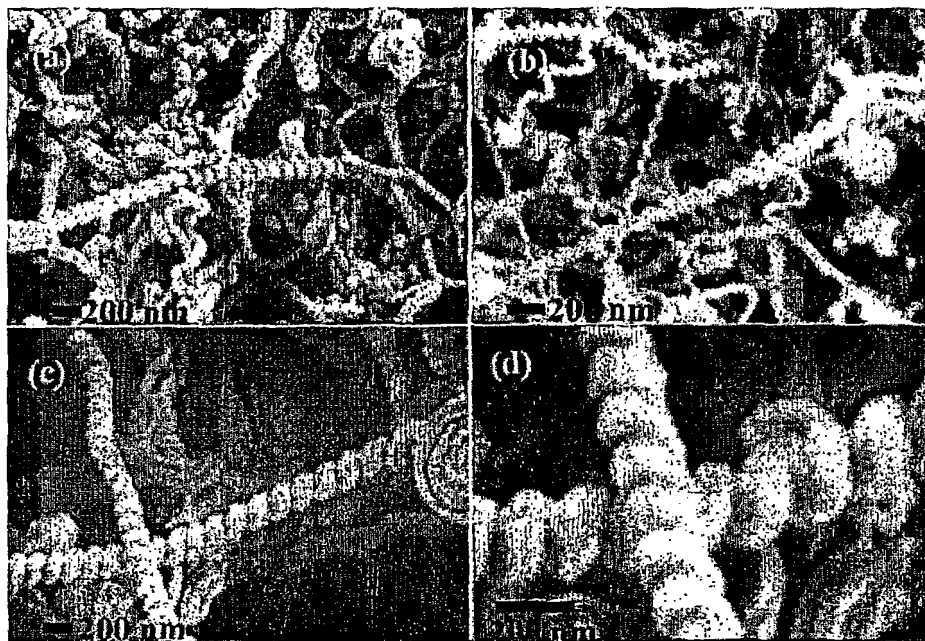


图 2

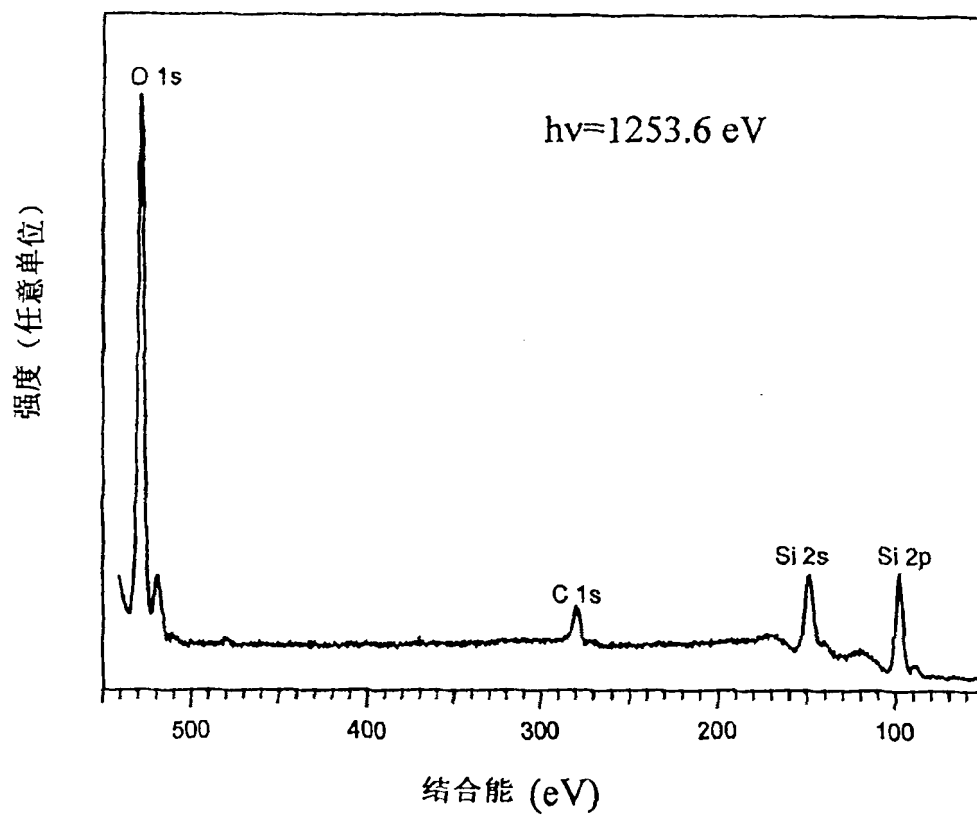


图 3

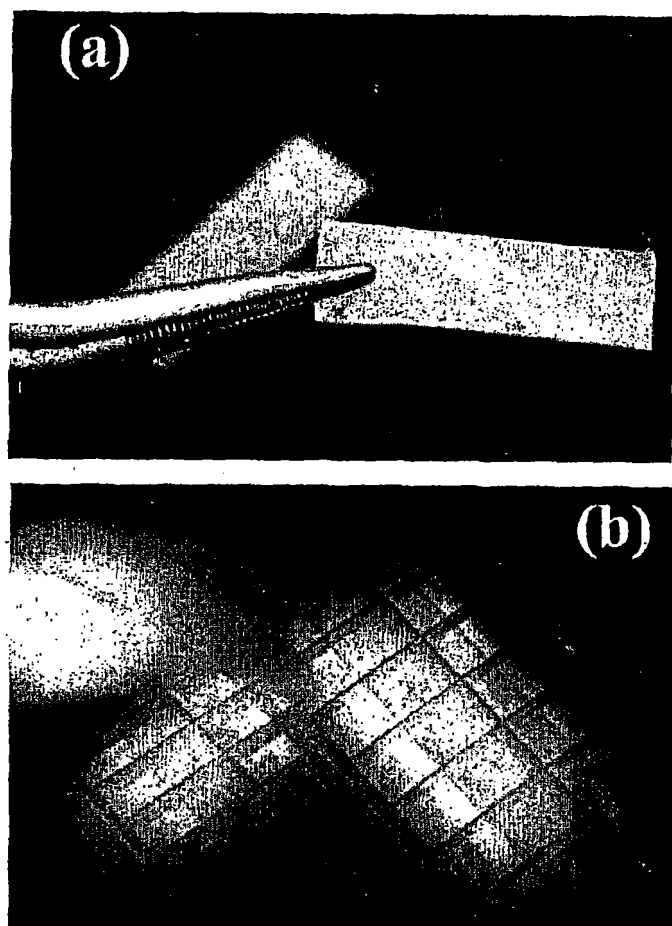


图 4

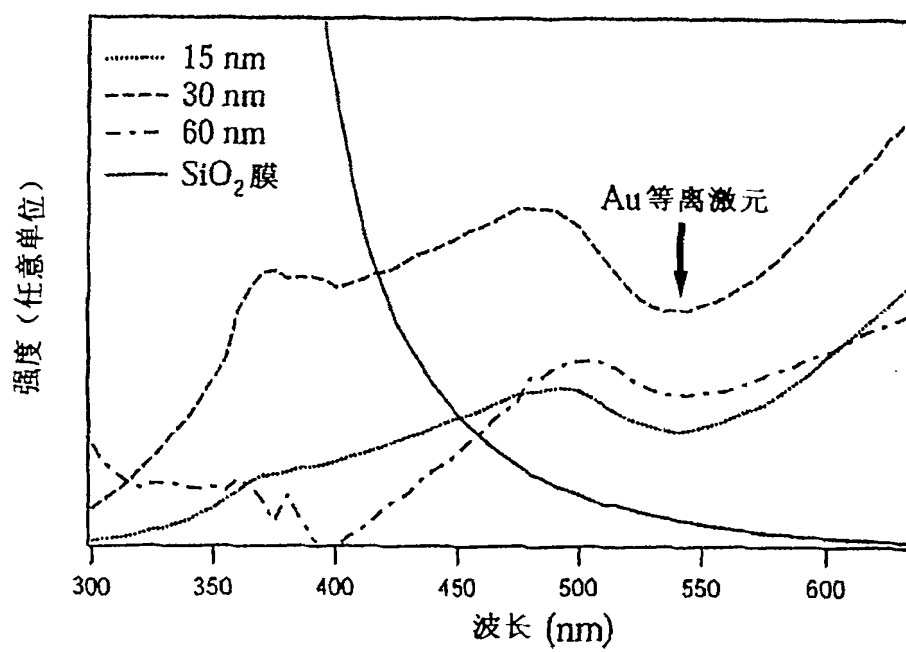


图 5



图 6

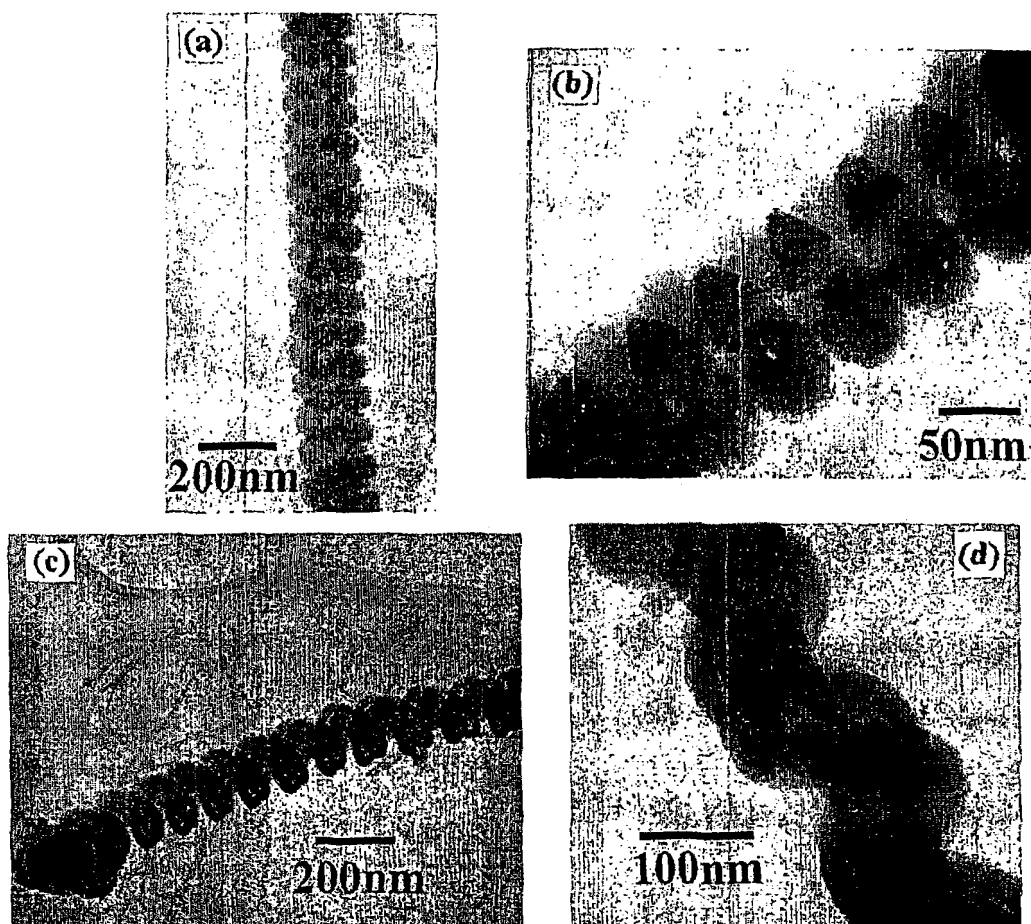


图 7

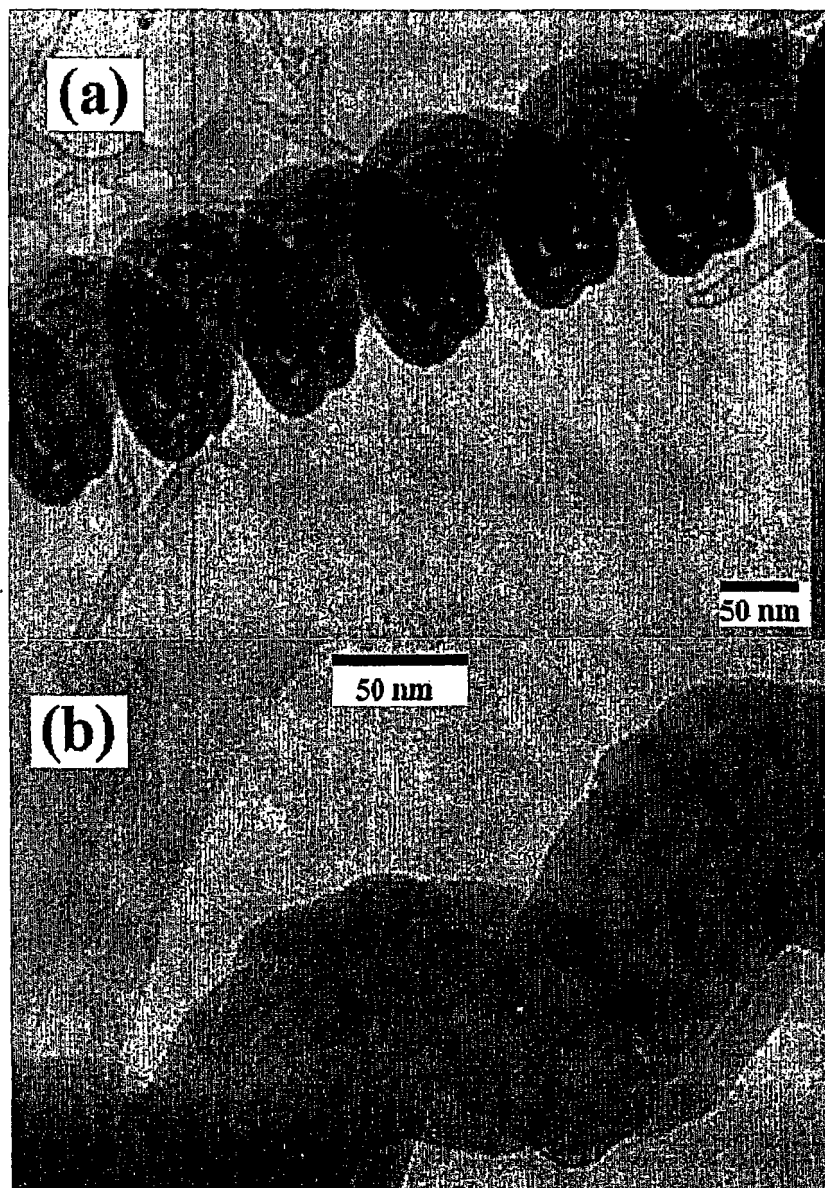


图 8

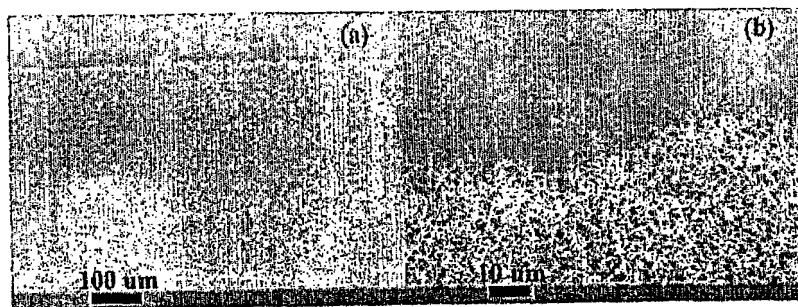


图 9

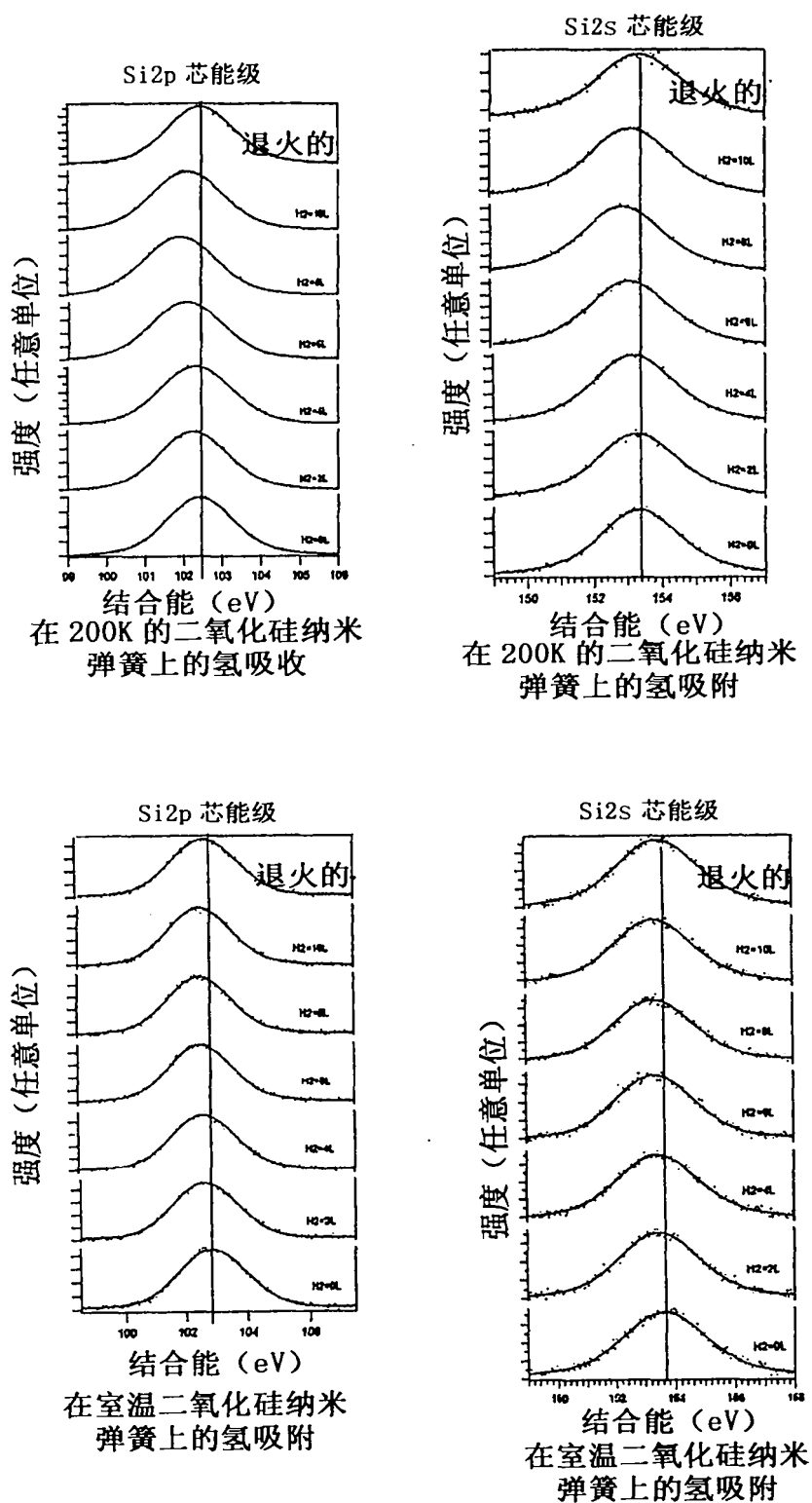


图 10

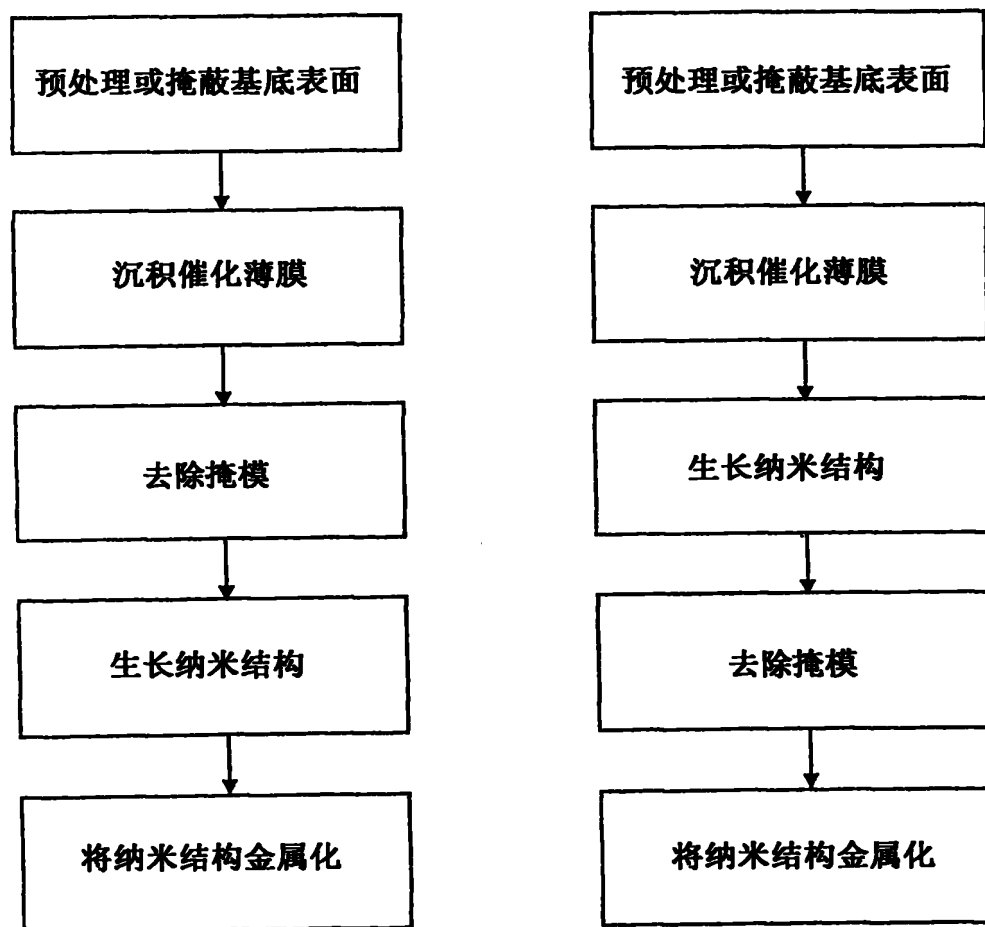


图 11

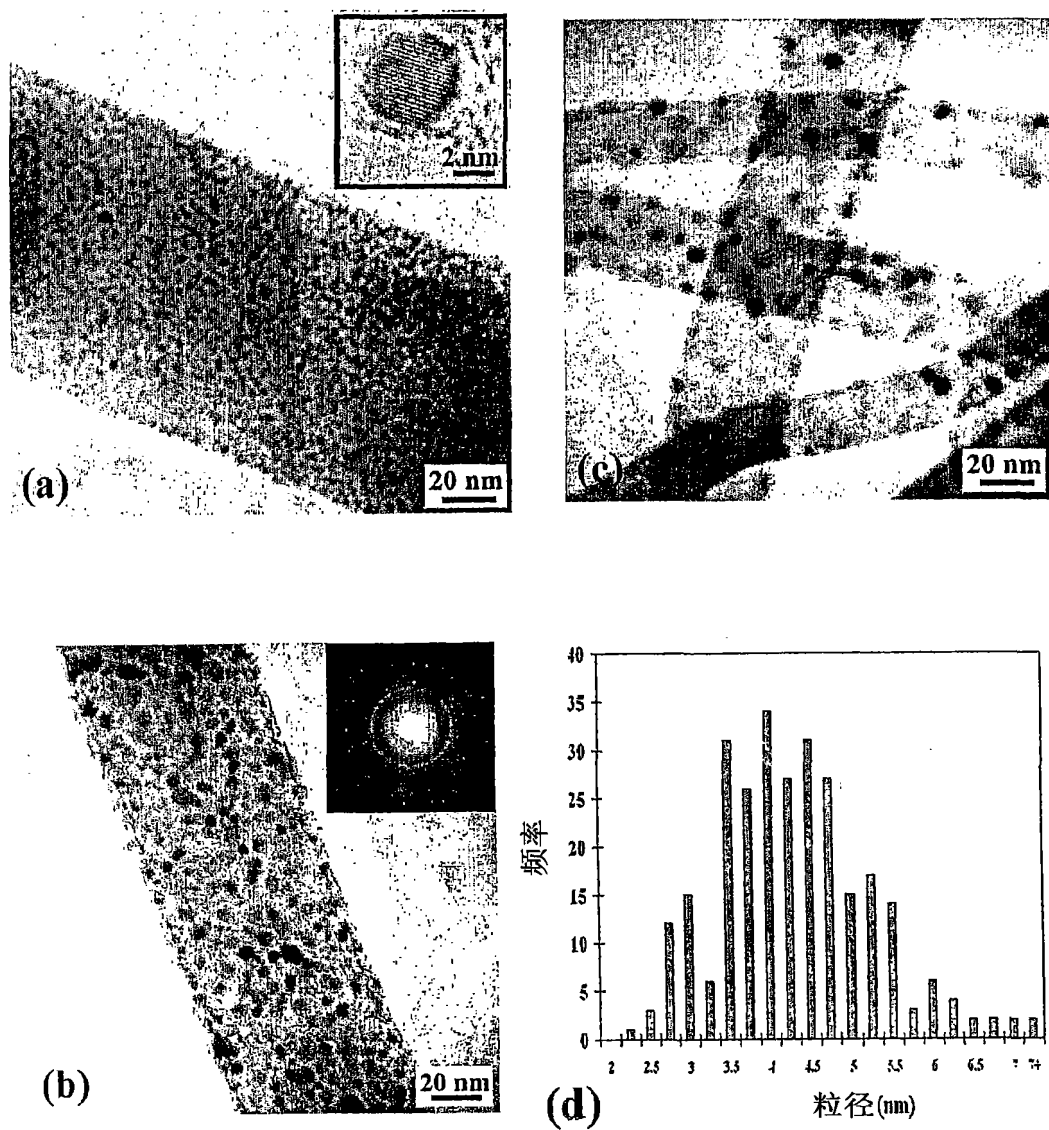


图 12

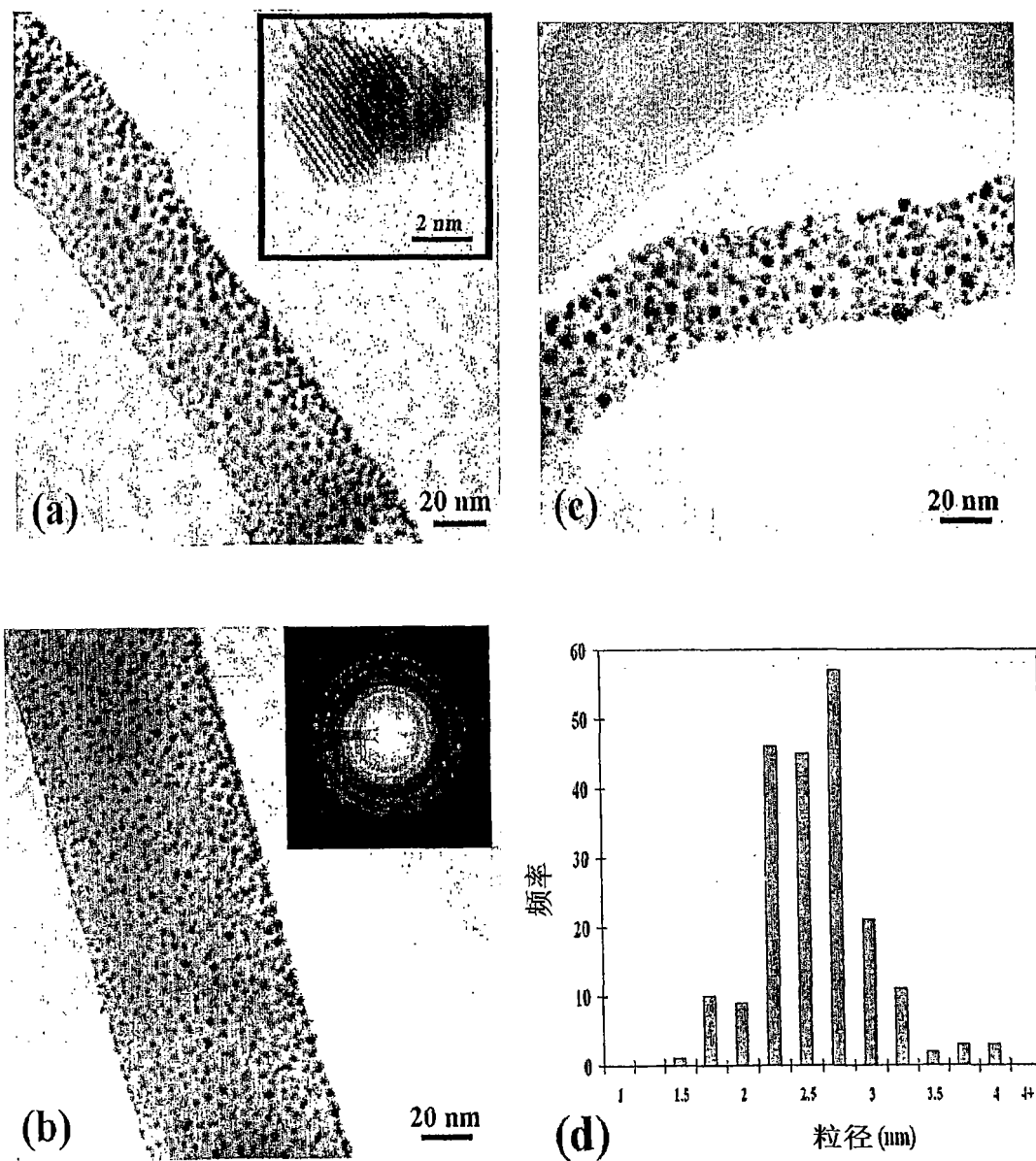


图 13

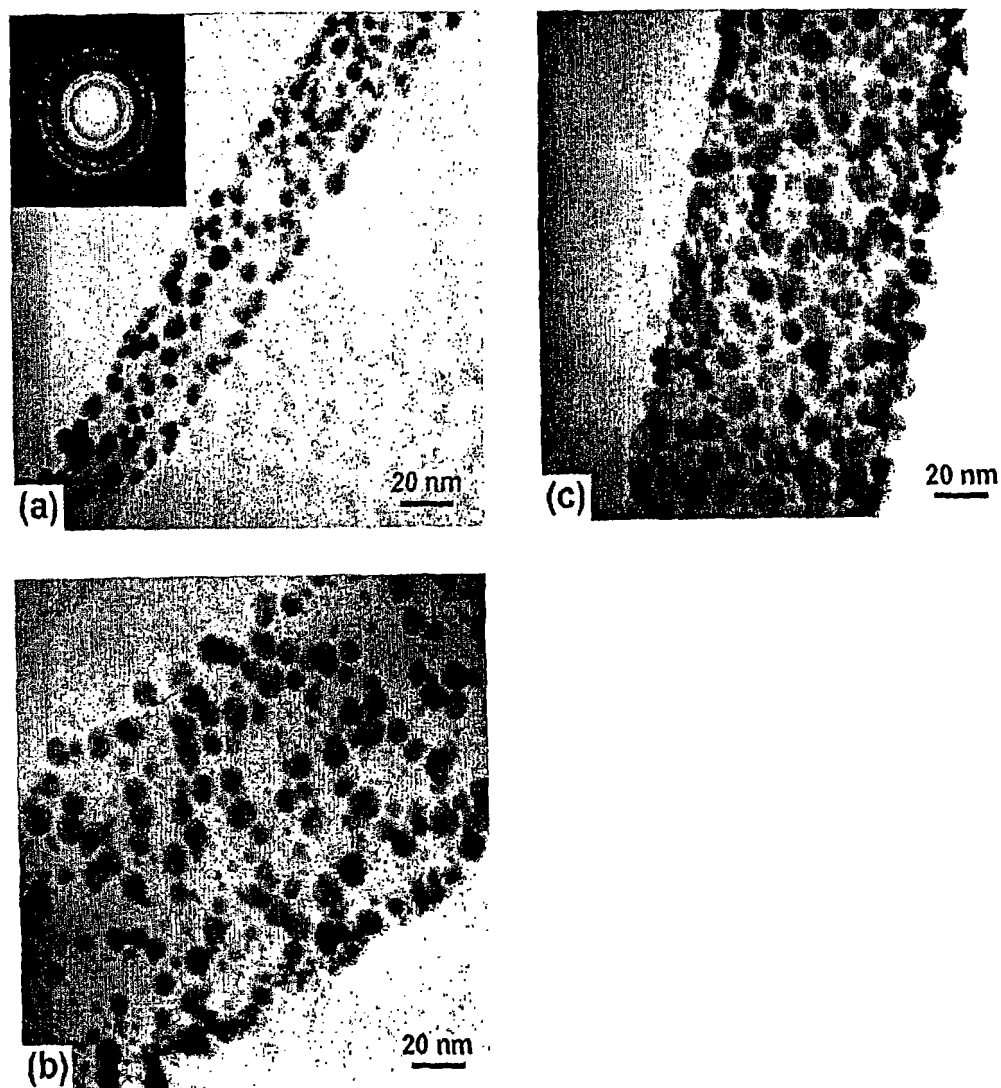


图 14

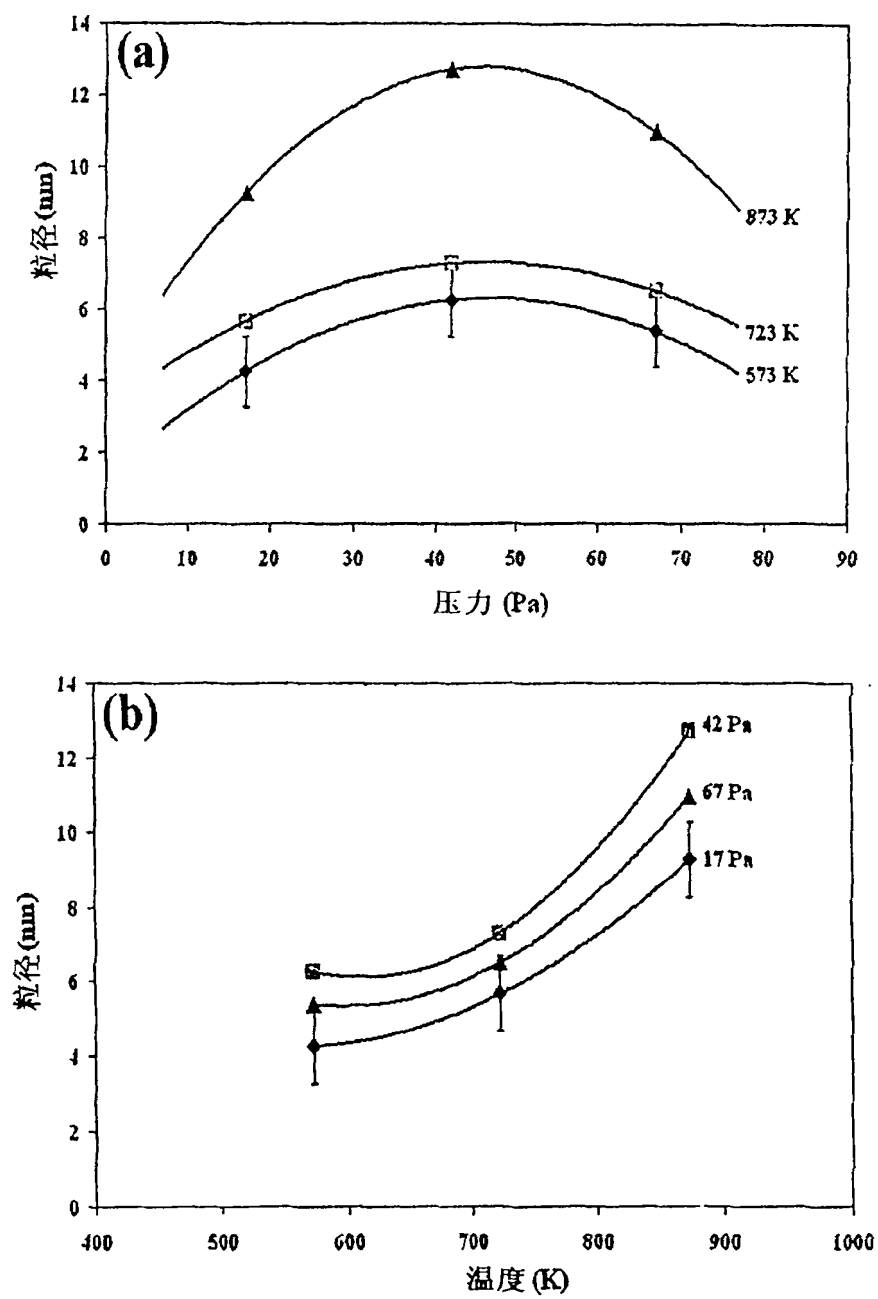


图 15

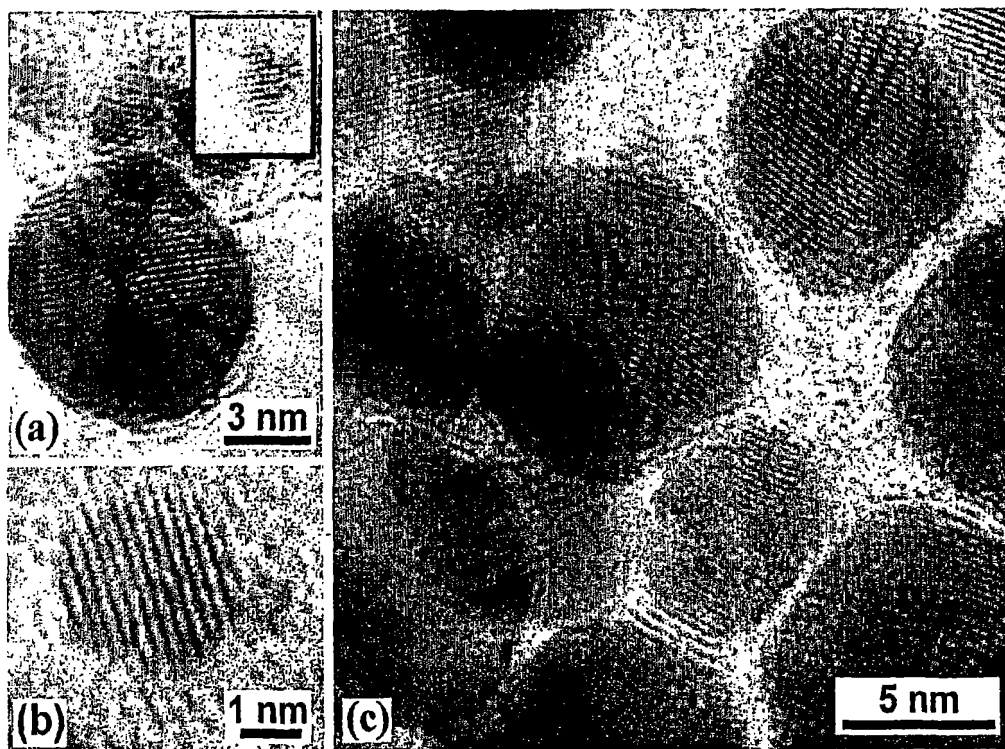


图 16

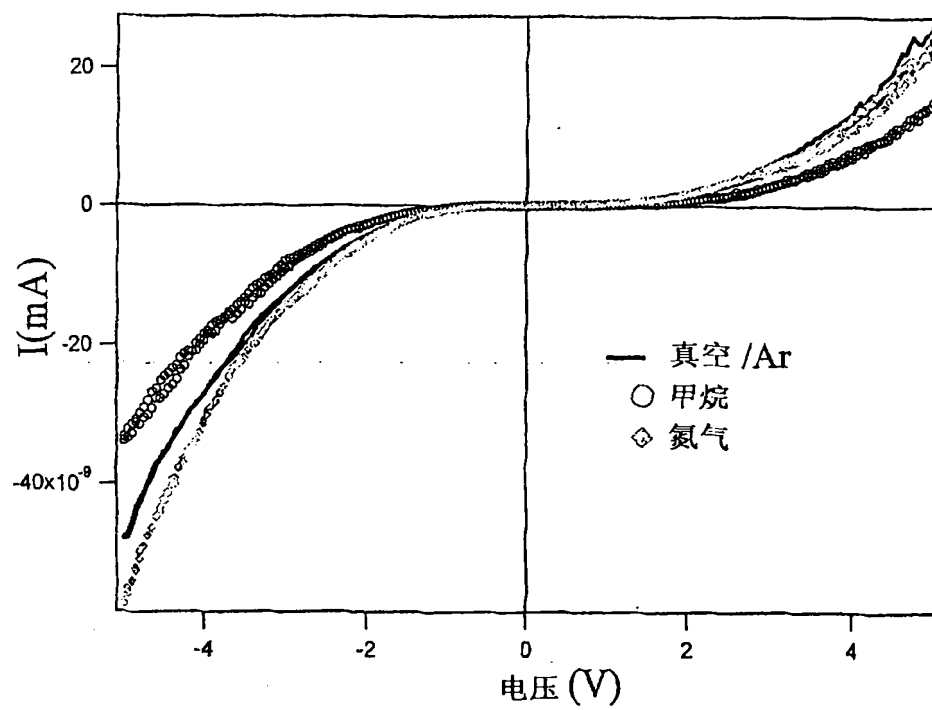


图 17

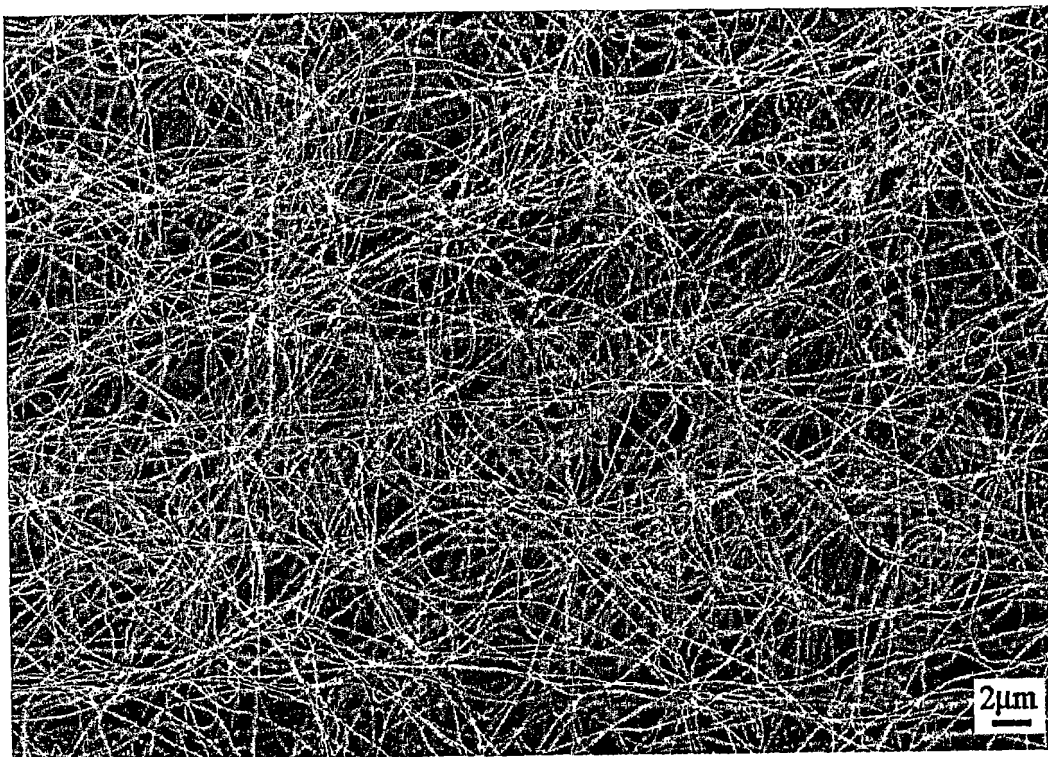


图 18

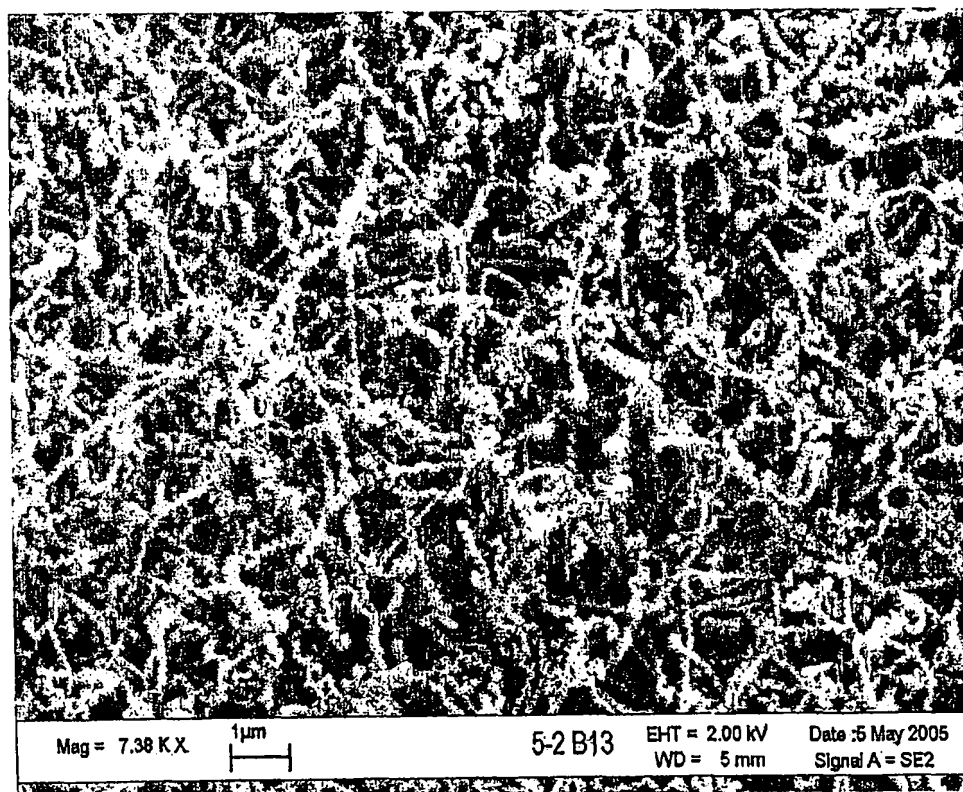


图 19