

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C03C 17/00 (2006.01)

C04B 41/80 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02818806.3

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1297505C

[22] 申请日 2002.7.25 [21] 申请号 02818806.3

[30] 优先权

[32] 2001. 7.25 [33] FR [31] 01/09901

[86] 国际申请 PCT/FR2002/002673 2002.7.25

[87] 国际公布 WO2003/010103 法 2003.2.6

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.25

[73] 专利权人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 C·贾奎奥德 J·-M·伯奎尔

S·贝森 J·-P·博伊洛特

C·里科勒奥 T·加科恩

[56] 参考文献

US5645891A 1997.7.8 B05D3/02

US6027666A 2000.2.22 C09K11/56

WO0037374A1 2000.6.29 C03C17/00

CN1243888A 2000.2.9 C23C18/31

WO0132558A1 2001.5.10 C01B37/00

审查员 俞可嘉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 段晓玲

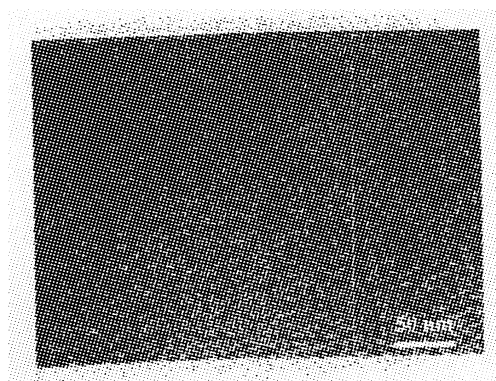
权利要求书 4 页 说明书 14 页 附图 3 页

[54] 发明名称

涂有复合薄膜的基体,其制备方法和应用

[57] 摘要

此基体涂布有基于含纳米颗粒的中孔无机层的复合薄膜,该纳米颗粒是在该层内部就地形成的。该复合薄膜在其厚度的大部分或有纳米颗粒存在的部分具有周期性晶格结构,在该结构中纳米颗粒周期性地排列,在薄膜厚度中具有至少 4 个周期的区域规模。可以由具有至少 4 个孔周期区域规模的周期性结构的中孔无机层得到此结构,通过如下的方法在基体上形成薄层:在基质层的孔中沉积至少一种前体;和使来自该前体的颗粒生长,通过基质孔的结构控制其空间分布和尺寸。在用于电子学、非线性光学、磁学材料方面的应用。



1. 涂有基于中孔无机层复合薄膜的基体, 该层含有在其内部就地形成的纳米颗粒, 该基体的特征在于, 该复合薄膜在其存在有纳米颗粒的大部分厚度上具有周期性晶格结构, 在其中以周期性方式排列纳米颗粒的结构中, 其周期的形式是, 在薄膜的厚度中, 具有至少 4 个周期的区域规模, 其中该基体由选自玻璃、二氧化硅、陶瓷的无机材料或选自塑料物质的有机材料构成。

2. 如权利要求 1 的涂布的基体, 其特征不在于, 该周期性晶格至少是二维的。

3. 如权利要求 1 的涂布的基体, 其特征不在于, 由具有至少 4 个孔周期区域规模周期结构的中孔无机层得到复合薄膜的周期结构, 通过如下的方法, 在基体上形成基质:

- 在基质层的孔中沉积至少一种前体; 以及
- 使来自前体的颗粒生长, 通过基质孔的结构控制空间分布和尺寸。

4. 如权利要求 2 的涂布的基体, 其特征不在于, 由具有至少 4 个孔周期区域规模周期结构的中孔无机层得到复合薄膜的周期结构, 通过如下的方法, 在基体上形成基质:

- 在基质层的孔中沉积至少一种前体; 以及
- 使来自前体的颗粒生长, 通过基质孔的结构控制空间分布和尺寸。

5. 如权利要求 3 的涂布的基体, 其特征不在于, 通过用含有至少一种前体和液体载体的液体组合物浸渍基质层和控制来自前体的颗粒生长得到复合薄膜的周期性结构。

6. 如权利要求 1~5 中任何一项的涂布的基体, 其特征不在于, 该复合薄膜的厚度为 10nm~10 μ m。

7. 如权利要求 6 中任何一项的涂布的基体, 其特征不在于, 该复合薄膜的厚度为 50nm~5 μ m。

8. 如权利要求 1-5 中任何一项的涂布的基体, 其特征不在于, 该中孔无机层基于至少一种金属氧化物。

9. 如权利要求 8 的涂布的基体, 其特征不在于, 该中孔无机层通过下面的步骤得到:

●使基体与含有至少一种氧化物前体和至少一种有机试剂的液体组合物接触；以及

●使氧化物在结构剂周围沉淀和进行缩聚。

10. 如权利要求 8 或 9 的涂布的基体，其特征在于，该中孔无机层具有三维对称的孔晶格结构。

11. 如权利要求 1-5 中任何一项的涂布的基体，其特征在于，该纳米颗粒含有选自金属、硫族化物、氧化物、卤化物、磷化物和有机化合物的各种化合物。

12. 如权利要求 1-5 中任何一项的涂布的基体，其特征在于，该纳米颗粒是复合颗粒，由核和周边物质组成。

13. 如权利要求 1-5 中任何一项的涂布的基体，其特征在于，在一种或多种被组织的区域中被纳米颗粒占据的体积分数是该区域体积的 10~70vol%。

14. 如前面各项权利要求中任何一项的涂布的基体的制造方法，其特征在于，该方法包括如下的步骤：

(1) 在基体表面上沉积中孔无机层；

(2) 使该无机层与含有至少一种纳米颗粒前体和液体载体的液体组合物接触；和

(3) 给前体浸渍的层施加能量，或者施加辐照作用，或者施加至少一种液体或气体反应剂的作用。

15. 如权利要求 14 的方法，其特征在于，沉积中孔层的步骤 (1) 相继包括：

●制备含有至少一种构成中孔层的物质的前体和至少一种有机结构剂的液体组合物；

●在基体上涂布此组合物；

●使前体在有机结构剂周围沉淀，并使来自前体的分子生长；

●除去有机结构剂。

16. 如权利要求 15 的方法，其特征在于，制备液体组合物包括：

●在稀酒精的液相中制备氧化物前体的溶胶；

●使溶胶熟化，然后

●与结构剂混合。

17. 如权利要求 16 的方法，其特征在于，该氧化物前体是可水解

的化合物，其特征还在于，该结构剂选自阳离子表面活性剂，或者是非离子型表面活性剂，包括共聚物。

18. 如权利要求 17 的方法，其特征在于，其中该氧化物前体是卤化物或烃氧化物。

19. 如权利要求 17 的方法，其特征在于，其中该阳离子表面活性剂是季铵型的表面活性剂。

20. 如权利要求 17 的方法，其特征在于，其中该共聚物是聚氧亚烷基型共聚物。

21. 如权利要求 17 的方法，其特征在于，该前体是二氧化硅前体，该结构剂是季铵型阳离子表面活性剂，结构剂与硅的摩尔比是 10^{-4} - 0.5。

22. 如权利要求 21 的方法，其特征在于，按照 1:1 ~ 1:30 的体积比，用醇稀释该混合物，以涂布 100 ~ 400nm 的薄层。

23. 如权利要求 22 的方法，其特征在于，按照 1:1 ~ 1:5 的体积比，用醇稀释该混合物，以涂布 100 ~ 400nm 的薄层。

24. 如权利要求 13 ~ 23 中任何一项的方法，其特征在于，该纳米颗粒的前体是可溶于液体载体的金属盐或金属络合物。

25. 如权利要求 13 ~ 23 中任何一项的方法，其特征在于，该浸渍液体组合物是基于水的，具有被调节的 pH 值以优化前体和中孔层的相互作用。

26. 如权利要求 13 ~ 23 中任何一项的方法，其特征在于，该方法包括一个中间步骤 (1')，在该步骤中对中孔无机层进行处理，以增加孔对一种或多种前体的活性。

27. 如权利要求 13 ~ 23 中任何一项的方法，其特征在于，在浸渍步骤 (2) 的后面接着漂洗步骤 (2')。

28. 如权利要求 13 ~ 23 中任何一项的方法，其特征在于，该反应剂选自基于硫族元素或卤素的气体、还原气体和氧化气体。

29. 如权利要求 13 ~ 23 中任何一项的方法，其特征在于，在低于或等于 300°C 的温度下处理被浸渍的层。

30. 如权利要求 13 ~ 23 中任何一项的方法，其特征在于，重复浸渍步骤 (2) 和反应步骤 (3)。

31. 如权利要求 1 ~ 13 中任何一项的涂布的基体在实现特别用于光

电电池的日光聚集器、量子盒、非线性光学材料或磁性材料方面的应用。

涂有复合薄膜的基体，其制备方法和应用

本发明涉及能够被涂布在基体上成为薄层材料领域，用来赋予该基体以不同的功能或性能，特别是光学、电学、磁学、物理或化学的功能或性能。

本发明更具体涉及涂布了基于含有纳米颗粒中孔无机层的复合薄膜的基体。

术语“纳米颗粒”指的是纳米尺寸的固体颗粒，即大约几个纳米或几十个纳米的固体颗粒。这样的颗粒在如下方面引起特别的兴趣，它具有明显不同于大块物质的性能，特别是光学和电学性能。比如，对于纳米尺度的颗粒，观察到特殊的物理性能，比如，对于金属增强的场效应、对于半导体的量子约束（confinement quantique）和对于磁性化合物的超顺磁性。

得到能够在空间按照希望的排列顺序分布的确定尺寸的颗粒，在特别是光电子学的、非线性光学的领域中具有极重要的意义。

某些作者报道了一些著作，其中使用中孔材料作为纳米晶体（nanocristaux）的成长载体。“中孔”指的是一种多孔的材料，其孔的尺寸为2~50nm。当孔小于2nm时，规定为微孔，而大于50nm时，称为大孔。

大多数的著作基于粉末状的中孔材料，比如M41s系列：这涉及到与沸石很接近的（铝）硅酸盐材料，而且像沸石一样，其特征在于孔的周期性晶格，更经常是二向（bi-continu）连续的六角形或立方形的，这里的孔具有完全确定的2~10nm的尺寸。呈孔的周期性晶格（réseau périodique）状的多孔材料的结构与合成的技术有关，此技术包括在有机结构剂存在下使硅酸盐无机材料缩合，这些结构剂组织成胶束并成为晶体相。在除去结构剂的处理以后，就得到其孔是有机片段（espèces organiques）完全复制品的多孔材料。

与比如氧化硅凝胶的非结构化中孔固体相比，孔晶格的沟路（tortuosité）弯曲比较小，展开的表面是很容易到达的。这就使得把这类材料看做是颗粒的载体宿主。

但是同样，在这些结构化的材料中，合成的颗粒一般在多孔的基

质中以随机的方式分布，而且它们的尺寸也没有很好地受到控制。

放置在基体上的薄层的领域中，特别是为了光学的应用，也进行了工作。

Tang 等人在 *Thin Solid Films*, 1998, 321, 76~80 中报道了通过由合成 M41s 的方式启发的方法，在硅基体上放置的二氧化硅中孔薄膜中渗透 SiGe 颗粒的方法。

使用用分子喷射法外延的技术（用缩写 MBE 表示分子束外延），在中孔二氧化硅薄膜的表面上放置 SiGe 或 Ge 层并使之增长，使其厚度达到 6~70nm，增长的速度是 $0.1\text{\AA}/\text{s}$ ，据认为这使得原子扩散到中孔的开口中。光致发光的测量使得鉴别出位于中孔层中颗粒的存在，其尺寸相当于二氧化硅基质孔的尺寸。但是，在该层中渗入的厚度没有被表征。特别是，使用的方法基于在中孔二氧化硅层中的金属原子由 SiGe 或 Ge 的表面层向二氧化硅/基体界面的扩散，当靠近二氧化硅/Ge 或 SiGe 界面处的孔被填满时，就不再允许扩散进行（不管适当选择的生长速度）。另外，含有不同尺寸颗粒的表面层的存在是有妨碍的。

另一方面，Plyuto 等人在 *Chem. Commun.*, 1999, 1653~1654 中叙述了通过化学途经，由与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 进行离子交换，然后进行还原处理的方法，在 Pyrex 薄片上放置的中孔二氧化硅薄膜中合成银的纳米颗粒的方法。通过把离子 Ag^+ 还原为原子 Ag^0 开始形成颗粒，后者在中孔二氧化硅基体中迁移并逐渐聚积。在所述的条件下，形成的纳米颗粒随机地分布在中孔基体中，其尺寸是不均匀的。

在形成纳米颗粒时的这些不规律性，对于的在基体表面上产生均匀的效果或性能研究方面的应用具有严重的缺陷，特别是当这些性能与物质的量、颗粒的尺寸或形状，或者其排列有关时，而光学性能就特别是这样的情况。

本发明的目的是克服这些缺点，提供一种含有规则结构纳米颗粒的层状材料。

使用涂有基于含纳米颗粒中孔无机层的复合薄膜的基体就达到了此目的，此纳米颗粒是在该层的内部就地形成的，其特征不在于，该复合薄膜在其存在有纳米颗粒的大部分厚度上具有周期晶格结构，该结构中纳米颗粒的周期性排列方式是，在薄膜的厚度中在至少 4 个周期

的区域规模 (échelle de domaines)。

“在其整个厚度上具有周期性晶格结构的复合薄膜”的说法表示，纳米颗粒和围绕着它的无机物，按照周期性重复的几何花样 (motif)，排列在存在有那些颗粒的大部分薄膜厚度上，优选在其整个厚度上。

此周期性晶格优选至少是二维的，即重复的几何花样是二维或者三维的。优选该膜的周期性晶格是三维的，尤其是六角形的、立方形的或四边形的。

这个重复可以是在材料的整个体积中相同取向，其结构可以近似地看做是单晶，或可以在至少 4 个周期的区域内（一般为至少大约 20nm）是相同取向，其整体的结构可以看做是多晶。

该颗粒有利地以在每个区域中至少 5 个，优选至少 10 个周期的方式排列。根据颗粒的尺寸不同，周期结构区域的大小可以宽一些也可以窄一些。作为一种指示性的指标，这些区域在至少一个方向上具有至少 20nm 的尺寸。

按照有利的方式，由具有至少 4 个孔周期区域规模（一般至少约 20nm）的周期性结构的中孔无机层得到这种复合薄膜的周期性结构，通过如下的方法，在基体上形成基质：

- 在基质层的孔中沉积至少一种前体；以及
- 使源于该前体的颗粒生长，通过基质孔的结构控制其空间分布和尺寸。

由此，本发明显示出，中孔薄膜整齐的 (ordonnée) 结构能够在所需的整个厚度上和在整个体积中容纳纳米颗粒成长，赋予该颗粒以规则的形状和尺度，以及在空间中周期性的排列，以再现构成该薄膜的孔的特征。

按照此实施方案，一个主要的要素在于由一种前体在孔的内部产生颗粒，该前体就地受到化学改性，转变为该颗粒的构成材料。与基于在孔内融合或聚积的材料本身进行扩散的技术相比，避免了靠近扩散源处的孔发生闭塞的问题，这限制了颗粒渗入到中孔层厚度的中心处。

与 Plyuto 等人能够观察到的相反，本发明人显示出，周期性结构的中孔层可能是颗粒有序成长的场所，它受到孔尺寸的限制，本发明

人意外地得到了周期性结构的复合薄膜。

按照一个优选的特征，该复合薄膜的周期性结构是通过用含有至少一种前体和液体载体的液体组合物浸渍基质层，并且控制来自前体的颗粒的成长而得到的。对于在孔内沉积一种或多种前体来说，实际上液体途径似乎是最好的方法，能够均匀地达到所需的整个体积，特别是达到中孔底层的厚度，这使得在后面的步骤中颗粒能够和谐而规则地成长。

按照本发明，涂层的载体基体可以由各种类型的无机型材料，比如玻璃、二氧化硅、陶瓷或者玻璃陶瓷、金属或有机型材料，比如塑料组成。对于在光学领域的某些应用，基体的透明性是希望的。

作为玻璃材料的例子，可以举出传统钠-钙成份的浮法玻璃（或浮法玻璃（verre flotté）），它们可任选通过热途经或化学途经进行硬化或淬火硅硼酸铝或硅硼酸钠。作为塑料的例子，可以举出聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚乙烯醇缩丁醛（polyvinylbutyral）（PVB）、聚碳酸酯（PC）或聚氨酯（PU）、热塑性乙烯/醋酸乙烯共聚物（EVA）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚碳酸酯/聚酯共聚物、乙烯/降冰片烯或乙烯/环戊二烯环烯型共聚物，离聚物树脂，比如被多胺中和的乙烯/（甲基）丙烯酸共聚物、热固性树脂或热交联型树脂，比如聚氨酯、不饱和聚酯（UPE）、乙烯/醋酸乙烯共聚物等。

该基体一般表现出实质上平的形状，或者具有变化轮廓的二维形状，比如平板或者薄片状，但是也可以呈现出由实质上平的表面组装构成的立体的形状或三维形状，比如立方体或平行六面体的形状，或不是，例如呈纤维的形状。

可以在一个或几个面上涂布复合薄膜。

按照本发明的复合薄膜，其厚度有利地为 $10\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ （这些边界值是被包含其内的），特别是 $50\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ 。对于 $100 \sim 500\text{nm}$ 的薄膜厚度，制造出高质量的薄膜结构。

形成复合薄膜底的中孔无机层具有区域规模至少 4 个周期的周期性结构。如上所述，这表明该层包括在其内部按照至少 4 次重复的同样重复花样组织了孔的一个或几个区域，各个区域花样特征轴线的方向可以是互不相同的。这些区域的特征尺寸（一般至少大约 20nm ）相

当于衍射相干区域的尺度,可以由 Scherrer 公式由 X 射线衍射图的主峰宽度,按照已知的方式推导出来。

中孔底的晶格的周期性具有比较大的规模,其优点在于颗粒能够以其彼此的距离(中心到中心)有序的方式分布,这个距离相当于具有优选方向,比如与基体表面垂直或平行的重复花样的间距(pas)。

优选的层组织具有大约 100nm,有利地是具有 200~300nm 区域规模的周期结构。

在中孔薄膜底中可以有多种化学元素:作为主要的组成材料,这包括至少一种如下元素的至少一种化合物:Si、W、Sb、Ti、Zr、Ta、V、Pb、Mg、Al、Mn、Co、Ni、Sn、Zn、Ce。

中孔无机层优选基于至少一种氧化物,比如氧化硅、氧化钛等。对于在光学领域中的应用可以对该层的构成材料进行选择,使得在某些波长,特别是在可见光的范围内是透明的。

按照一个有利的实施方案,中孔无机层通过下面的方法得到:

- 将基体与含有至少一种氧化物前体和至少一种有机试剂的液体组合物接触;以及

- 使氧化物在结构剂的周围沉淀,并进行缩聚。

可以用如上所述的溶胶-凝胶(sol-gel)法把金属氧化物沉积为薄膜,能够按照一般尺寸是单分散的不同结构控制孔隙率,即在其中孔的尺寸(直径或当量直径)被确定为中孔区域中的确定值:特别能够指出具有堆积为六角形模式的直管形孔道的二维(2D)六角形对称的、具有堆积为六角形模式实质上球形孔的三维(3D)六角形对称的和任选变形的三维立方体对称的孔晶格结构。这些三维的结构可用于确立复合薄膜的各向同性,而二维的结构则给出在非线性光学或滤光器领域中特别具有用途的各向异性。一旦该层被颗粒充满,得到的复合薄膜就具有了保持同样对称性周期性晶格结构。

所有这些结构都是使用如上所述的方法,通过改变涂层的组成,特别是选择结构剂而获得的。此方法将成为在下面要更详细叙述的对象。

可以包括在按照本发明的基体复合薄膜中的纳米颗粒,可以含有特别选自下面的化合物:

- 金属,比如银、金、铜、钴、镍等,其中可以利用它们的光学

性能和磁性能;

- 一种或几种金属, 比如锌、铅、镉、锰的硫族元素化合物, 特别是硫或硒的化合物, 特别是 ZnS 、 PbS 、 $(\text{CdMn})\text{S}$ 、 $(\text{CdZn})\text{S}$ 、 CdSe 、 ZnSe , 可利用它们的光致发光或半导体性能;

- 一种或几种元素的氧化物, 比如硅、锌、锆、铈的衍生物, 它们可赋予表面层改善的机械性能;

- 一种或几种金属的卤化物, 特别是氯化物, 特别是具有光致变色性能的氯化银, 或者吸收紫外线的氯化铜;

- 磷化物;

- 还有有机物。

颗粒可以由单一的前体或者相互反应形成新化合物的多种前体得到的单一的物质构成, 或者由相互反应或不反应, 形成复合颗粒的多种前体得到的物质组合而构成。按照一个特殊的实施方案, 纳米颗粒由一个核 (*noyau*) 构成, 在其周边上存在着呈离散颗粒形状, 比如微晶或连续外壳 (*enveloppe continue*) 的第二种物质, 在此, 周边的物质在中孔物质的孔的内部, 从相应物质的前体在核上生长。核的物质可以是各种类型的有机物或无机物, 周边的物质有利地选自如上所述的化合物。

除了颗粒能够在基体表面上有序地分布以外, 本发明还能够优化沉积在基体上颗粒的量, 更具体说, 使此量最大, 但又不引起颗粒的聚积。在复合薄膜中纳米颗粒所占的体积分数 (*fraction*) 可以为被组织化 (*organisé*) 区域体积的大约 10~70%, 特别是大约 50%。

本发明的另一个目的是如上所述的基体的制造方法, 该方法包括如下的步骤:

- (1) 在基体表面上沉积中孔无机层;

- (2) 使该无机层与含有至少一种纳米颗粒前体和液体载体的液体组合物接触;

- (3) 给前体浸渍的层施加能量, 或者施加辐照作用, 或者施加至少一种液体或气体反应剂的作用。

按照一个优选的模式, 沉积中孔层的步骤 (1) 相继包括:

- 制备含有至少一种构成中孔层的物质的前体和至少一种有机结构剂的液体组合物;

- 在基体上涂布此组合物；
- 使前体在有机结构剂周围沉淀，并使来自前体的分子生长；
- 除去有机结构剂。

为了制造氧化物的中孔层，制备该液体组合物有利地包括：

- 在稀酒精 (hydroalcoolique) 的液相中制备氧化物前体的溶胶；

- 使溶胶熟化，然后
- 与结构剂 (agent structurant) 混合。

实际上，溶胶的熟化使得氧化物前体发生预缩合，这有利于在基体上缩合的氧化物层结构化为大尺寸的区域。有利的熟化条件包括在 40 ~ 60°C 的温度下，将溶胶保持 30min ~ 24h，温度越高，熟化的时间就越短。

在此情况下，氧化物前体有利地是可水解的化合物，比如卤化物或烷氧化物 (alcoxyde)，结构剂有利地选自阳离子表面活性剂，优选是季铵型的表面活性剂，或者是非离子型表面活性剂，其中优选是基于聚氧亚烷基 (polyoxyde d'alkylène) 共聚物，特别是基于比如环氧乙烷或环氧丙烷二嵌段的或三嵌段的共聚物。

用来合成二氧化硅中孔层的本发明的方法的特别优选的一个实施模式在于，有机结构剂由阳离子表面活性分子的胶束组成，中孔材料的前体是硅的烷氧化物，呈溶液状，任选呈水解状。

按照特别有利的方式，阳离子表面活性剂是鲸蜡基三甲基溴化铵，中孔材料的前体是部分或完全水解的硅的烷氧化物。

在溶胶中，有机结构剂和硅的摩尔比大约为 10^{-4} ~ 0.5，优选为 10^{-3} ~ 0.5，有利地是 0.01 ~ 0.1。

对于季铵型阳离子结构剂，结构剂与硅的摩尔比优选是大约 0.1，对于共聚物型非离子结构剂，结构剂与硅的摩尔比优选是大约 0.01。

可以按照可变的厚度涂布此溶胶，特别是通过稀释溶胶的浓度使之合适。优选是醇类的稀释剂的存在，加剧了与溶剂蒸发有关的对涂层均匀结构化 (texturation) 的有利的影响。在一个优化的实施方案中，对于二氧化硅中孔层，用醇稀释混合物，对于大约 100 ~ 400nm 的薄层的涂布，其体积比为 1:1 ~ 1:30，优选是 1:1 ~ 1:5，特别是 1:1 ~ 1:3。

在沉积溶胶以后，一般在流动的空气或氮气中将基体干燥，在此过程中，在结构剂的周围发生了氧化物晶格的聚合。

然后就可以通过比如烧结、用溶剂萃取或者臭氧分解（氧气和紫外线 C 结合的作用）除去结构剂。当基体是有机的比如塑料时，优选非热的处理。

按照本发明的步骤（2）在于用含有至少一种纳米颗粒前体的液体组合物浸渍中孔底层。

按照一个特殊的实施方案，纳米颗粒前体是可溶于液体载体的金属盐或金属络合物：金属离子渗入底层孔的内部，能够被不同类型的相互作用比如极性的相互作用或者通过与孔的表面的离子交换将其固定在那里。

液体组合物可含有络合剂，用来避免金属，特别是呈氢氧化物形式的金属在含水介质中沉淀。氨、胺或羧酸盐可被用作络合剂。

浸渍组合物要适合于不引起中孔无机基质的破坏。

对于水性组合物，重要的参数是浸渍组合物的 pH 值。

实际上，当中孔基质基于金属或其他元素的氧化物时，碱性太强的组合物可能会由于溶解孔壁而有损多孔的结构。

浸渍液体组合物优选具有低于或等于 10 的 pH 值。

另一方面，可以调节组合物的 pH 值，以优化前体与中孔层的相互作用，特别是能够将其调节到有利于前体类物质被吸附到孔壁上的范围。

对抗衡离子（contre-ions）或配位体要进行选择，以得到在优选的 pH 值范围内可溶的物质。

可通过把基体浸入或浸泡到液体组合物中或者把液体涂布到固体上的各种其他方法来进行浸渍。

为了增大浸渍步骤的产率，特别是在前体对于中孔无机层的亲合性弱的情况下，此方法可包括一个中间步骤（1'），在此步骤中，要对中孔无机层进行处理，以增加孔对一种或多种前体的活性，特别是在孔的表面上接枝上活性基团，以化学或静电的方式与一种或多种前体发生相互作用。

比如，在此中间处理步骤中，可以在孔的表面上接枝能够对前体进行络合的基团。这样的处理可以通过液体或气体的途经进行。

在无机氧化物中孔层的情况下，此处理可将该层与烃氧化物反应，特别是与通过活性基团而官能化的硅的烃氧化物反应，或者与通过活性基团而官能化的氧化铝前体反应。

在浸渍步骤(2)之后可以是漂洗步骤(2')，以除去过量的物质，特别用来避免前体聚积在薄膜-空气界面上，这样将把表面的孔完全堵塞。

一般说来，尽管有漂洗，对于把前体保持在孔中，在孔壁上的官能团与前体，特别是与金属阳离子之间的作用还是足够强的。

步骤(3)是使前体在孔中就地反应，这可以通过提供热能或者辐射作用，比如紫外线，或者使用液体或气体试剂。

在这些试剂当中，优选使用气体试剂，因为这通常保证能够即时渗入材料的所有孔中，能够使前体转变，使在中孔基质的整个体积中颗粒同时生长，这避免的物质的扩散和孔堵塞等问题。

为了形成如上所述材料的颗粒，气体试剂可选自基于硫族元素的气体，比如基于硫、硒、碲的气体，像 H_2S 和 H_2Se ，基于卤素，特别是基于氯的气体，比如 HCl 、 Cl_2 、还原性气体，比如 H_2 和氧化性气体，比如 O_2 ，特别是 O_2 、 N_2 的混合物。

在一个优选的实施模式中，在低于或等于 $300^\circ C$ ，尤其是在 $200^\circ C$ ，特别是在 $150^\circ C$ 下进行被浸渍层的处理。适中的温度避免了颗粒的扩散和聚积，保证了在试剂处理的过程中中孔结构的稳定性。优选在环境温度下进行试剂处理。

在颗粒前体的转变反应过程中，形成的化学物质一般不与孔的表面发生同样的相互作用，前体在孔中的结合点是自由的，只要颗粒还没有完全占据孔的体积，它能够接纳新的前体分子。

因此，可以重复进行浸渍步骤(2)和反应步骤(3)，以达到所需的填充度，在必要时，直至中孔无机层达到饱和。

可通过各种方法来监测中孔层填充的进程，特别是特别分光光度测定法或X射线衍射法来进行。

在一定次数的浸渍-反应循环以后，观察到得到的复合薄膜的性能不再变化，这表示中孔层已经完全被颗粒饱和了。

已经证实，颗粒的生长受到底层中孔度(mésoporosité)的控制，而且，形成的颗粒尺寸受到孔的尺寸的限制，这就是说，在每个循环

中，颗粒一直生长到相当于孔的尺度的最大尺寸。

在某些情况下，可以观察到中孔层的某种收缩，或者相反，膨胀，结果复合薄膜结构的尺寸参数与初始中孔无机层的结构尺寸参数相比有了一点点变化（缩小或增大），但晶格的重复花样的几何形状没有变化。

按照颗粒的性质不同，按照本发明的基体可具有许多用途。

在此方面，本发明还有一个目的就是如上所述的基体在实现特别是用于光电电池的日光聚集器（concentrateur solaires）、量子盒（boîte quantiques）、非线性光学材料或磁性材料方面的应用。为此，此材料可以被处理或涂布附加的一层或几层保护层或功能层。

下面的实施例说明本发明。

实施例 1

此实施例叙述在 Pyrex 玻璃基体上载有硫化镉纳米颗粒的氧化硅层的制造方法。

首先通过把通式为 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 的四乙氧基原硅酸盐 TEOS（或四乙氧基硅烷）与用盐酸酸化到 pH 值=1.25 的水和乙醇（摩尔比是 1:5:3.8）混合制备二氧化硅溶胶。将此混合物在 60°C 下熟化 1h。（二氧化硅溶胶的优化熟化范围一般是在 60°C 下 30min~1h，或者相同的方式在 40°C 下 2~6h）。

然后在主要由硅酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和 $(\text{SiO})_n$ 的低分子量低聚物组成的无色透明的溶胶中加入季铵型阳离子表面活性剂，硅酸是 TEOS 的水解产物。

选用的表面活性剂是鲸蜡基三甲基溴化铵（CTAB），其加入的量使得 CTAB:Si 的摩尔比等于 0.1。考虑到其两亲的性质，此表面活性剂形成了胶束超分子结构。为了得到形成周期性结构排列方式的胶束结构，CTAB:Si 的摩尔比为 0.1 是优选的。

以 1:1 的体积比用乙醇稀释得到的溶液。

通过离心，或者说“旋涂法”把此溶液涂布在 2.5cm×2.5cm 的 Pyrex 板上：按照此技术，在沉淀的过程中，试样要快速地旋转，此旋涂操作的特征在于，速度为 3000 转/分钟，旋涂时间大约为 100s。

然后通过以 10°C/h 的温度上升，在 450°C 的管式炉的空气中进行烧结，从每个试样薄膜中除去 CTAB。如此形成的薄膜是透明的和中孔

的，由轮廓仪测定的厚度是大约 300nm。

通过用不同的稀释因子，能够改变中孔二氧化硅薄膜的厚度。比如选择 2:1 ~ 1:4 的体积比能够得到大约 400 ~ 100nm 的层厚。

孔的晶格相当于除去 CTAB 胶束留下空缺的体积，还要考虑到在加热/烧结的操作过程中彼此可能产生的收缩。与薄膜的总体积相比，此层的孔体积是 55%。

通过 X 射线衍射、低入射角 X 射线散射和透射电子显微镜来测定孔晶格的特征。这些分析指出了三维的六角形结构（具有垂直于基体平面的六角形对称轴的 $P6_3/mmc$ 空间组）。孔实质上是球形的，具有大约 3.5nm 的均匀的直径。

图 1 和图 2 分别是横切面和平面的透射电子显微镜影像。

在图 1 上显示出，中孔层 2 在其从与基体 1 的界面到与空气 3 的界面的整个厚度上都具有周期性晶格结构。孔 4 是平行于基体表面排列的。

图 2 指出在平面的各个方向上有尺度大于 200nm 的大体积的区域 5、6、7 存在。在每个区域的内部，在几十个周期的范围内，孔是按照六角形晶格的重复花样排列的，但是在基体平面 (a) 上重复轴线的方向，从区域 5 到邻近的区域 6 或 7 是变化的。从一个区域到另一个区域，六角形的对称轴 (c) 的方向是不变的，总是垂直于基体表面。

这种结构类似于多晶物质的结构，在那里所有的晶种都具有相对于基体共同的取向。

可以说，在 200nm 的区域规模上，此中孔层被结构化为周期性的晶格，而且在尺寸上是单分散的。

还可以通过在二氧化硅中浸泡并从中拉出（或“浸涂 (dipcoating)”）来得到这样的结构。

制备基于硝酸镉的浸渍溶液。在 0.1M 的硝酸镉水溶液中加入 1 当量的氨和 1 当量的柠檬酸钠，再添加氨把 pH 值调节到 9.5。NH₃ 和柠檬酸盐起着配位体的作用，它们将硝酸镉络合，制止氢氧化镉沉淀。

9.5 的 pH 值是优化的，因为 pH 值超过 9 时镉离子在氧化硅上的吸附是优化的，而在 pH 超过 10 时，就达到了氧化硅壁溶解的临界点。

把涂布了二氧化硅中孔层的 Pyrex 基体浸入到浸渍溶液中大约 1min，然后用去离子水萃取和洗涤，以除去特别是靠近表面处过量的

阳离子。在此操作的过程中，通过二氧化硅表面硅烷醇的 SiO^- 基团，阳离子被固定在二氧化硅孔的表面上。 SiO/Cd 的相互作用能够耐受水洗的操作。

然后把试样放在初等真空下的容器中，在其中缓慢地注入气体硫化氢 H_2S ，直至在环境温度下达到大气压。通过硫与 Cd 络合物之间的反应得到的硫化镉颗粒 CdS 沉淀同时局部发生在所有孔的孔腔芯部。硫化物沉淀造成产生 SiO^- 再生位置 (régénération des sites) 点。

将浸渍和与 H_2S 反应的步骤重复多次。

浸渍了 Cd^{2+} 的薄膜是无色的。在与 H_2S 反应以后，它稍带黄色，随着处理循环的增加，颜色的强度加深。

用次级粒子 (ions secondaire) 质谱 (SIMS) 对基体进行的分析表明，在层的深度上 CdS 的分布是均匀的。

由吸收分光光谱仪监测填充的进程，这可由图 3 的光谱来说明：随着循环数增大，吸收在增加，直至在第八次循环到达顶点。(曲线 a 表示在镉溶液中第一次浸泡以后得到的光谱；曲线 b 表示在第一次用 H_2S 处理以后得到的光谱；曲线 c、d、e、f、g 分别表示在第 2、3、4、5、7 次循环以后得到的光谱；曲线 h 表示在重叠的第 8 次和第 9 次循环以后得到的光谱)。

在第 9 次循环以后，吸收率不再变化，这表明，在层中存在的 CdS 不比前面的循环中更多。因此，中孔层被 CdS 饱和了。

借助于能量转变的能量，可以由吸收光谱的校正曲线确定聚积体的尺寸。得出的结论是，颗粒尺寸的分布是很窄的，它以 3.5nm 为中心。

X 射线衍射的特征确认，保持了三维的六角形结构。

在由显示了截面影像的图 4 的影像说明的透射电子显微镜的观察证实了这一点。证实了中孔层完全被 CdS 纳米颗粒所充满，这些颗粒遵循着原始层的孔的排列方式。如此得到含有大约 50vol % CdS 颗粒的复合薄膜。

实施例 2

对实施例 1 做如下的改变，在基体上制造类似结构的在二氧化硅层中的 ZnS 纳米颗粒结构。

首先如在实施例 1，在基体上涂布同样的二氧化硅中孔层。

此次的浸渍溶液含有浓度 0.1M 的硝酸锌水溶液，在其中加入 1 摩尔当量的柠檬酸钠。然后加入氨将 pH 值调节到 7.5。一般说来，在 pH 值超过 7 的范围内，锌离子的吸附是优化的。放在 7~10 的范围内是有利的，中和到 7~8 是优选的，对于二氧化硅，不会受到孔壁溶解的影响。

如实施例 1 进行浸渍和 H_2S 处理的步骤，同时由紫外-可见光分光光谱监测 ZnS 颗粒的生长，一直进行到两次相继的吸收光谱不再能区分为止。

在 7 次浸渍/处理循环以后得到的复合薄膜在二氧化硅层的整个厚度上都具有同样的六角形层叠颗粒周期性晶格结构。

实施例 3

此实施例叙述了 CdS 聚积体在另外的二氧化硅中孔层中生长的情况。

如在实施例 1 中那样，将 TEOS 与酸性水和乙醇以 1:5:3.8 的摩尔比进行混合，制备二氧化硅溶胶。混合物在 60°C 熟化 1h。

结构剂是由聚氧化乙烯-聚氧化丙烯-聚氧化乙烯型的三嵌段共聚物组成的非离子表面活性剂。选择了通式为 $EO_{73}PO_{28}EO_{73}$ 的 Pluronic 公司的产品 PE6800 (EO 表示环氧乙烷，PO 表示环氧丙烷)。加入到二氧化硅溶胶中的共聚物:Si 的摩尔比是 0.01。

然后用乙醇稀释溶液，体积比是 1:2。涂布和烧结步骤都和实施例 1 同样。

得到厚度为 200nm 的中孔二氧化硅层。对于这种结构剂，可以选择 1:1~1:2 的稀释体积比以得到厚度为大约 400~200nm 的二氧化硅层。

孔晶格相当于除去 Pluronic 胶束以后空出的体积，它也具有三维的尺寸单分散孔的结构。

图 5 是横切面的透射电子显微镜影像，它说明了孔的周期性分布。

将这种中孔二氧化硅层涂布的基体用硝酸镉溶液进行如实施例 1 同样的浸渍操作和 H_2S 处理。在 5 次浸渍/处理循环后得到被 CdS 纳米颗粒饱和的层。

实施例 4

此实施例叙述了银纳米颗粒在三维六角形结构的二氧化硅中孔层

中的生长情况。

制备基于硝酸银的浸渍溶液。在 0.1M 的硝酸银水溶液中加入等摩尔的柠檬酸盐；出现柠檬酸银的白色沉淀。然后加入氨，调节到使沉淀溶解 ($\text{pH}=9.5$)。 pH 值为 9.5 是优化的，因为当 pH 值超过 9 时，银离子在二氧化硅上的吸附是优化的，而 pH 值超过 10 就到达了氧化硅壁溶解的临界点。

将涂布在基体上的中孔氧化硅薄膜在此溶液中浸渍 1min，如实施例 1 一样进行漂洗和干燥。

然后进行六甲基二硅氮烷 (hexaméthylidisilazane) (HMDS, 通式为 $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-NH-Si-(CH}_3)_3$) 的接枝。此分子能够限制在随后银⁽¹⁾还原的过程中银离子的扩散，如此就避免了形成粗颗粒。

把被浸渍的基体放入装有 200 μL HMDS 的小室中，将该小室置于真空下并严紧地密闭，然后在大约 70°C 的温度下加热大约 5min。然后吹小室，除去过量的 HMDS。

最后进行离子 Ag^+ 的还原，这可以在氨气和氢气气氛下，在 100°C 进行 4h，或者在纯氢气气氛下进行 1h。

用透射电子显微镜来表征最终产物，在此，横截面的影像展现了充满纳米颗粒的薄膜。此影像显示出，此颗粒具有窄尺寸的分布，并且表现出颗粒对齐。尺寸分布是窄的，其平均值是 3.4nm，均方根偏差 (écart) 是 0.64。影像的衍射表明，颗粒是按照 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ 空间组 3D 六角形结构分布的。

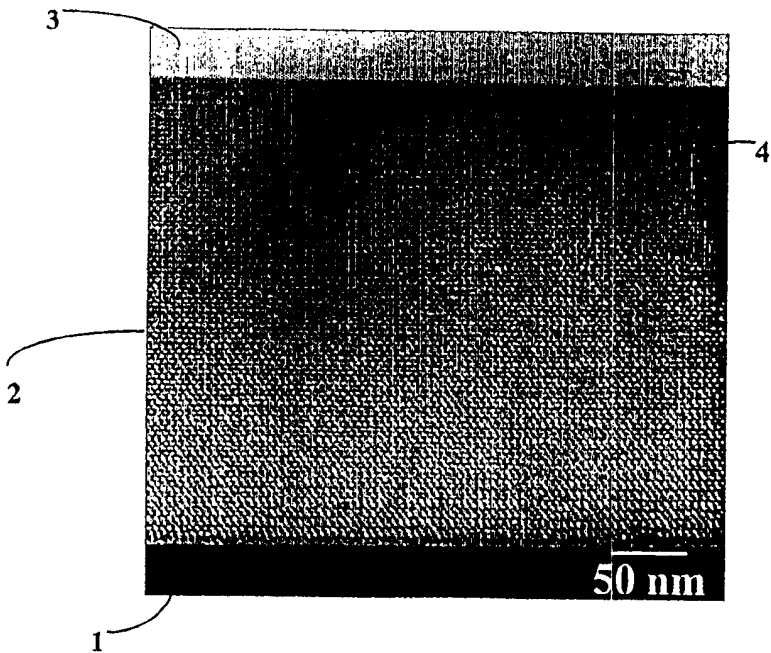


图 1

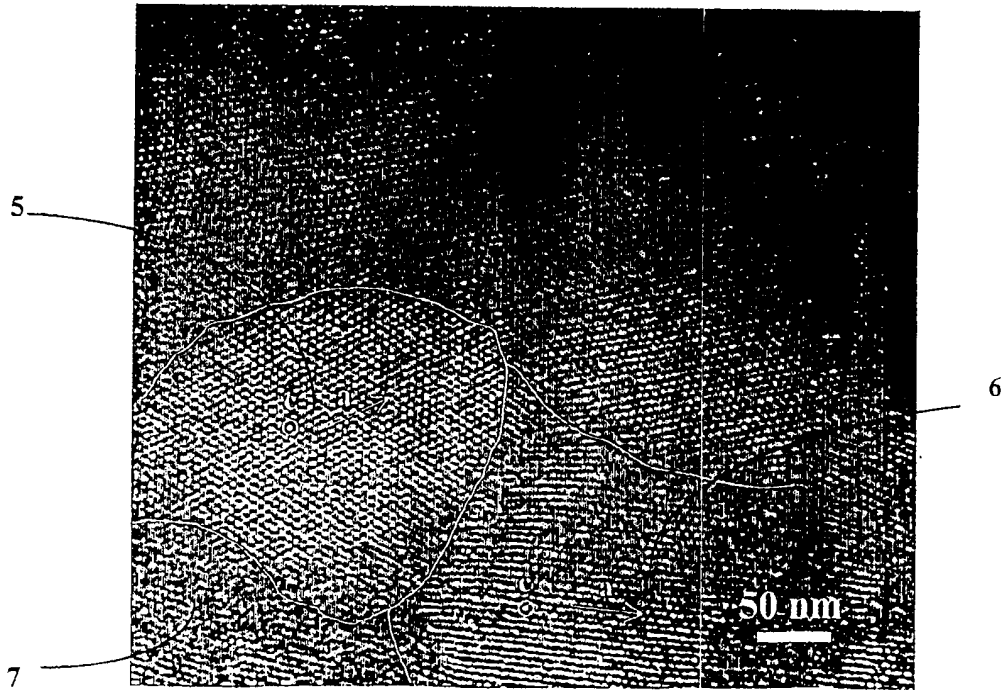


图 2

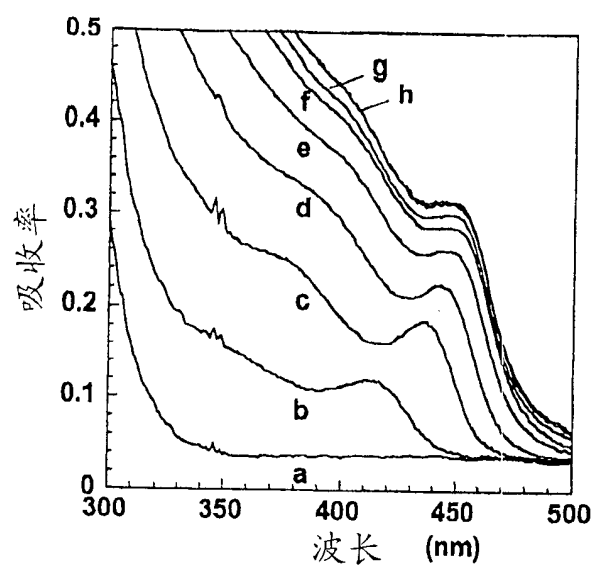


图 3

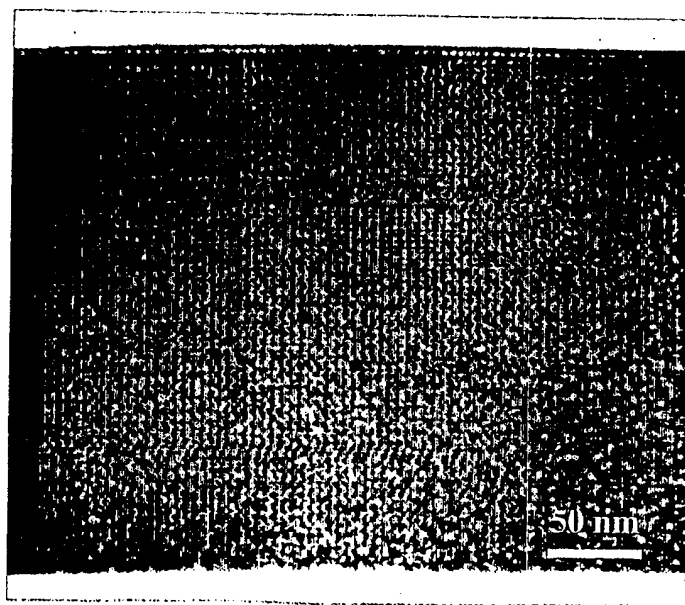


图 4

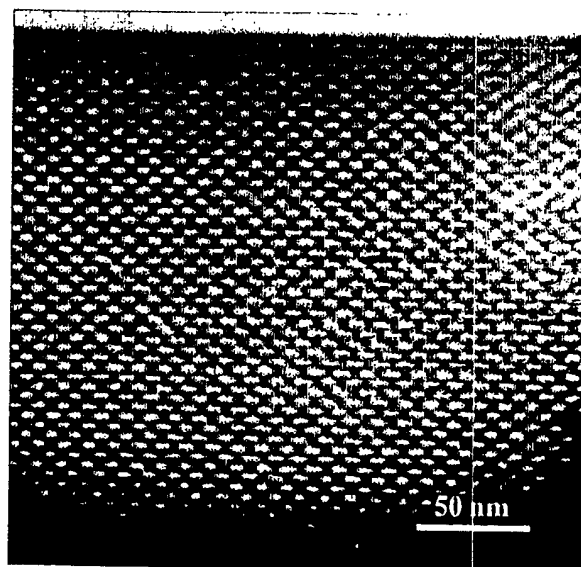


图 5