



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104183630 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201410235930. 5

(22) 申请日 2014. 05. 29

(71) 申请人 中国石油大学(北京)

地址 102249 北京市昌平区府学路 18 号

(72) 发明人 相文峰 贺卓 董佳丽 岳义

赵昆

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 姚亮

(51) Int. Cl.

H01L 29/12(2006. 01)

H01L 21/02(2006. 01)

B82Y 40/00(2011. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

B82Y 10/00(2011. 01)

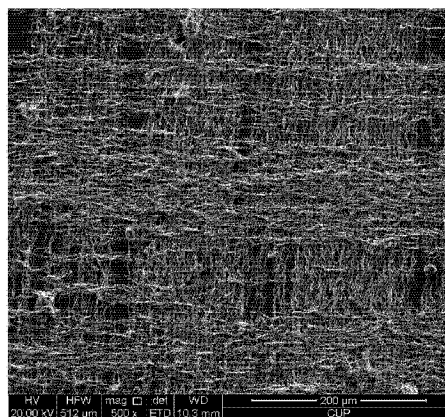
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种表面排列有磁性纳米线的基片及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种表面排列有磁性纳米线的基片及其制备方法。该基片的表面具有有序排列的磁性纳米线。该基片的制备方法包括将磁性纳米线分散于分散溶液中,然后采用磁场使磁性纳米线形成有序排列,并沉积于基片表面的步骤。本发明利用纳米线材料的自身磁性,在磁场作用下,可以实现定向排列,能够实现大面积的、多种角度、多种方式、多种层次的可控的纳米材料排列,且操作简单,这些材料的大面积制备和排列,将极大地促进半导体器件规模化、集成化生产的发展。



1. 一种表面排列有磁性纳米线的基片,其中,该基片的表面具有有序排列的磁性纳米线。

2. 根据权利要求 1 所述的基片,其中,该基片的整个表面具有一层按照同一方向有序排列的磁性纳米线;或者,

该基片的表面具有两层及以上的磁性纳米线,每一层的磁性纳米线按照同一方向有序排列,不同层的磁性纳米线按照不同的方向排列;或者,

该基片的表面具有分块阵列有序排列的磁性纳米线。

3. 根据权利要求 1 所述的基片,其中,所述磁性纳米线为 Ni 基纳米线,优选的,所述 Ni 基纳米线包括 Ni 纳米线、Ni/(金属或金属氧化物)/Ni 复合纳米线或 NiO 纳米线;其中,所述金属包括 Ni、Au、Cu 中的一种或两种,所述金属氧化物包括 NiO、ZnO、TiO₂ 等中的一种或两种,不限于所列出的几种材料。

4. 根据权利要求 2 所述的基片,其中,每一层中、与纳米线垂直的方向上所述磁性纳米线的分布密度为 1-5 根/ μm 。

5. 一种权利要求 1-4 任一项所述的表面排列有磁性纳米线的基片的制备方法,其包括将磁性纳米线分散于分散溶液中,然后采用磁场使磁性纳米线形成有序排列,并沉积于基片表面的步骤。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其中,该方法包括以下步骤:

将磁性纳米线分散于乙醇溶液中,将基片放入该分散有磁性纳米线的乙醇溶液中,然后将该乙醇溶液置于均匀磁场中进行加热静置或室温放置;

待乙醇溶液挥发完后,取出基片,清洗基片表面,得到整个表面具有一层按照同一方向有序排列的磁性纳米线的基片;

或者,

将磁性纳米线分散于乙醇溶液中,将基片放入该分散有磁性纳米线的乙醇溶液中,然后将该乙醇溶液置于均匀磁场中进行加热静置或室温放置;

待乙醇溶液挥发完后,取出基片,清洗基片表面,得到整个表面具有一层按照同一方向有序排列的磁性纳米线的基片,然后将该基片再次放入分散有磁性纳米线的乙醇溶液中,然后将该乙醇溶液置于不同磁场方向的均匀磁场中重复进行加热静置或室温放置、乙醇溶液挥发、清洗基片表面的步骤,直到得到表面具有两层以上的磁性纳米线的基片;

或者,

将磁性纳米线分散于乙醇溶液中,将基片放入该分散有磁性纳米线的乙醇溶液中,然后将该乙醇溶液置于均匀磁场中进行加热静置或室温放置;

待乙醇溶液挥发完后,取出基片,清洗基片表面,得到整个表面具有一层按照同一方向有序排列的磁性纳米线的基片,然后在基片的表面涂上光刻胶,利用掩膜技术,将基片表面的光刻胶部分曝光,使基片表面的光刻胶分块、裸露出部分基片表面的纳米线;将裸露出的纳米线超声清洗干净;清洗去除基片表面剩余部分的光刻胶,得到表面具有分块阵列有序排列的磁性纳米线的基片;

或者,

将磁性纳米线分散于乙醇溶液中,将基片放入该分散有磁性纳米线的乙醇溶液中,然后将该乙醇溶液置于均匀磁场中进行加热静置或室温放置;

待乙醇溶液挥发完后,取出基片,清洗基片表面,在基片表面整体涂上光刻胶,利用掩膜技术使基片表面的光刻胶部分曝光,曝光基片的部分区域,裸露出该区域的纳米线,超声处理将露出的纳米线清洗干净;

将该清洗后的基片再次放入分散有相同或不同种类的磁性纳米线的乙醇溶液中,然后将该乙醇溶液置于不同磁场方向的均匀磁场中重复进行加热静置或室温放置;

待乙醇溶液挥发干后,取出基片,清洗基片表面;将该基片放入丙酮溶液中去掉基片表面未曝光部分残留的光刻胶,得到表面具有分块阵列、相同或不不同种类磁性纳米线、不同排列方向的纳米线的基片。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的制备方法,其中,该制备方法还包括以下步骤:

在模板中附着生长得到磁性纳米线;

将附着生长有磁性纳米线的模板放入 NaOH 溶液中浸泡溶解,释放得到磁性纳米线,优选地,所述 NaOH 溶液的浓度为 1mol/L-5mol/L,浸泡溶解的时间为 5min-20min;

将磁性纳米线用磁铁吸住并进行清洗。

8. 根据权利要求 5-7 任一项所述的制备方法,其中,所述磁性纳米线是采用电化学沉积、溶胶-凝胶或者电泳沉积在背面镀有金属膜的阳极氧化铝模板中生长得到的磁性纳米线;优选地,所述阳极氧化铝模板上的孔的孔径为 200nm,长度为 50 μm 。

9. 根据权利要求 8 所述的制备方法,其中,所述电化学沉积包括以下步骤:

向含有 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 的反应溶液中加入稀硫酸,将 pH 值调节至 3,在所述反应溶液中, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 的摩尔浓度均为 0.1mol/L-1mol/L;

将模板置于反应溶液中,以 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ - $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒流电流进行 2min 的反应,接着将电流密度减半,以 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ - $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒流电流进行 30min-3h 的反应,得到磁性纳米线。

10. 根据权利要求 7 所述的制备方法,其中,该方法还包括在用 NaOH 溶液溶解前,对附着生长有磁性纳米线的模板用王水进行浸泡,去除金属膜的步骤,浸泡的时间为 5min-10min。

一种表面排列有磁性纳米线的基片及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种表面排列有磁性纳米线的基片及其制备方法,属于半导体材料制备技术领域。

背景技术

[0002] 现有技术中,纳米材料的制备方法(也就是生长、排列纳米线的方法)大多采用化学方法,主要包括溶胶-凝胶法、水热及溶剂热合成法、化学沉淀法、模板法等。但溶胶-凝胶法原材料价格昂贵,凝胶颗粒之间烧结性差;水热及化学沉淀法制备的纳米线分散在溶液当中,不能形成有序阵列;模板法所采用的设备简单,易于操作,常温常压即可进行,生产成本低,易于实现工业化生产,尤其使用阳极氧化铝(Anodic Aluminum Oxide,AAO)模板法,其孔径可控,且大小一致,柱状孔垂直于膜面,孔与孔之间独立,孔洞呈有序的柱状排列,其合成的材料易于收集,虽然模板法可实现垂直于膜面的纳米线排列,但有序排列的纳米线不能独立存在,将模板洗掉之后,所制备的有序排列的纳米线将变得分布杂乱,这限制了模板法制备纳米材料的进一步应用。

[0003] 而且,上述的方法并不能实现大面积地排列纳米线,也不能实现纳米线的多种方式、多个层次的复合排列,不适应半导体器件规模化、集成化生产的发展需要。

发明内容

[0004] 鉴于上述现有技术存在的缺陷,本发明的目的是提出一种表面排列有磁性纳米线的基片及其制备方法,该基片的表面具有大面积地有序排列的磁性纳米线。

[0005] 本发明的目的还在于提供上述表面排列有磁性纳米线的基片的制备方法。

[0006] 为达到上述目的,本发明提供了一种表面排列有磁性纳米线的基片,其中,该基片的表面具有有序排列的磁性纳米线。

[0007] 根据本发明的具体实施方案,优选地,上述基片表面的磁性纳米线可以具有以下几种不同的排列方式:

[0008] 基片的整个表面具有一层按照同一方向有序排列的磁性纳米线,可以称为一维排列;或者,

[0009] 基片的表面具有两层以上的磁性纳米线,每一层的磁性纳米线按照同一方向有序排列,不同层的磁性纳米线按照不同的方向排列,可以称为多角度分层排列;或者,

[0010] 基片的表面具有分块阵列有序排列的磁性纳米线,可以称为分块阵列排列,在该基片的表面,所有同一区块同一层的磁性纳米线均为同一方向排列,同一区块可以有一层或多层多角度的磁性纳米线,不同区块之间通过空白区域分隔,不同区块的磁性纳米线的排列方向可以不同、所排列的纳米线的种类也可以不同。

[0011] 根据本发明的具体实施方案,优选地,所述磁性纳米线为Ni基纳米线,更优选地,所述Ni基纳米线包括Ni纳米线、Ni/(金属或金属氧化物)/Ni复合纳米线或NiO纳米线;其中,所述金属包括Ni、Au、Cu等材料中的一种或两种,所述金属氧化物包括NiO、ZnO、TiO₂

等材料中的一种或两种,所述金属或金属氧化物还包括其他的类似材料,并不限于已列出的几种。

[0012] 上述的 Ni/(金属或金属氧化物)/Ni 复合纳米线是分三段的纳米线,中间段是金属或金属氧化物,两端是 Ni 纳米线,本发明即是利用两端 Ni 帽(Ni 纳米线)的磁性来排列纳米线的;上述的 NiO 纳米线是整根的 NiO 纳米线,是将已经排列好的 Ni 纳米线氧化形成的。

[0013] 根据本发明的具体实施方案,优选地,每一层中、与纳米线垂直的方向上所述磁性纳米线的分布密度为 1-5 根/ μm 。

[0014] 根据本发明的具体实施方案,所采用的基片可以为本领域常用的基片,例如硅片、有机玻璃片等,上述的硅片也可以是镀有 SiO_2 薄膜的单抛硅片,但不限于此。

[0015] 本发明还提供了上述表面排列有磁性纳米线的基片的制备方法,其包括将磁性纳米线分散于分散溶液中,然后采用磁场使磁性纳米线形成有序排列,并沉积于基片表面的步骤。根据所需要的排列方式的不同,可以采取不同的制备步骤。

[0016] 根据本发明的具体实施方案,优选地,上述方法包括以下步骤:

[0017] 将磁性纳米线分散于乙醇溶液中,将基片放入该分散有磁性纳米线的乙醇溶液中,然后将该乙醇溶液置于均匀磁场中进行加热静置或室温放置;

[0018] 待乙醇溶液挥发完后,取出基片,清洗基片表面,得到整个表面具有一层按照同一方向有序排列的磁性纳米线的基片;

[0019] 或者,

[0020] 将磁性纳米线分散于乙醇溶液中,将基片放入该分散有磁性纳米线的乙醇溶液中,然后将该乙醇溶液置于均匀磁场中进行加热静置或室温放置;

[0021] 待乙醇溶液挥发完后,取出基片,清洗基片表面,得到整个表面具有一层按照同一方向有序排列的磁性纳米线的基片,然后将该基片再次放入分散有磁性纳米线的乙醇溶液中,然后将该乙醇溶液置于不同磁场方向的均匀磁场中重复进行加热静置或室温放置(以使所沉积的后一层的磁性纳米线与前一层的磁性纳米线具有不同的方向)、乙醇溶液挥发、清洗基片表面的步骤,直到得到表面具有两层以上的磁性纳米线的基片;

[0022] 或者,

[0023] 将磁性纳米线分散于乙醇溶液中,将基片放入该分散有磁性纳米线的乙醇溶液中,然后将该乙醇溶液置于均匀磁场中进行加热静置或室温放置;

[0024] 待乙醇溶液挥发完后,取出基片,清洗基片表面,得到整个表面具有一层按照同一方向有序排列的磁性纳米线的基片,然后在该基片的表面涂上光刻胶,利用掩膜技术,将基片表面的光刻胶部分曝光,使基片表面的光刻胶分块、裸露出部分基片表面的纳米线;将裸露出的纳米线超声清洗干净;清洗去除基片表面剩余部分的光刻胶,得到表面具有分块阵列有序排列的磁性纳米线的基片;

[0025] 或者,

[0026] 将磁性纳米线分散于乙醇溶液中,将基片放入该分散有磁性纳米线的乙醇溶液中,然后将该乙醇溶液置于均匀磁场中进行加热静置或室温放置;

[0027] 待乙醇溶液挥发完后,取出基片,清洗基片表面,在基片表面整体涂上光刻胶,利用掩膜技术使基片表面的光刻胶部分曝光,曝光基片的部分区域,裸露出该区域的纳米线,

超声处理将露出的纳米线清洗干净；

[0028] 将该清洗后的基片再次放入分散有相同或不同种类的磁性纳米线的乙醇溶液中，然后将该乙醇溶液置于不同磁场方向的均匀磁场中重复进行加热静置或室温放置；

[0029] 待乙醇溶液挥发干后，取出基片，清洗基片表面；将该基片放入丙酮溶液中去掉基片表面未曝光部分残留的光刻胶，得到表面具有分块阵列、相同或不相关种类磁性纳米线、不同排列方向的纳米线的基片。

[0030] 上述的表面具有分块阵列、相同或不相关种类磁性纳米线、不同排列方向的纳米线的基片是指：基片表面的纳米线分区块排列，不同的区块的纳米线可以是同一种材料的纳米线、也可以是不同材料的纳米线，不同区块中的纳米线的排列方向可以相同也可以不同方向，彼此间可以成一定角度排列。

[0031] 根据本发明的具体实施方案，优选地，上述制备方法还包括以下步骤：

[0032] 在模板中附着生长得到磁性纳米线；

[0033] 将附着生长有磁性纳米线的模板放入 NaOH 溶液中浸泡溶解，释放得到磁性纳米线，优选地，NaOH 溶液的浓度为 1mol/L-5mol/L，浸泡溶解的时间为 5min-20min；

[0034] 将磁性纳米线用磁铁吸住并进行清洗。

[0035] 上述的制备方法中，更优选的，溶解释放磁性纳米线的 NaOH 溶液的浓度为 3mol/L，浸泡溶解的时间为 10min。

[0036] 在上述制备方法中，所采用的磁性纳米线可以是常规方法制备得到的，优选是采用电化学沉积、溶胶-凝胶或者电泳沉积在背面镀有金属膜的阳极氧化铝模板中生长得到的磁性纳米线；更优选地，所采用的阳极氧化铝模板上的孔的孔径为 200nm，长度为 50 μm。采用这种孔径和深度的孔的模板可以制备出直径为 200nm、长度为 5 μm-50 μm 的磁性纳米线。

[0037] 上述的阳极氧化铝模板的背面镀金属膜作电极，该金属膜可以为镀金、银、铜等的金属膜。

[0038] 根据本发明的具体实施方案，优选地，当采用电化学沉积制备磁性纳米线时，其可以包括以下步骤：

[0039] 向含有 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 的反应溶液中加入稀硫酸，将 pH 值调节至 3，在所述反应溶液中， $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 的摩尔浓度均为 0.1mol/L-1mol/L；

[0040] 将模板置于反应溶液中，以 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ - $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒流电流进行 2min 的反应，接着将电流密度减半，以 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ - $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒流电流进行 30min-3h 的反应，得到磁性纳米线（此处得到的是 Ni 纳米线）。

[0041] 根据本发明的具体实施方案，更优选地，当采用电化学沉积制备磁性纳米线时，其可以包括以下步骤：

[0042] 向含有 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 的反应溶液中加入稀硫酸，将 pH 值调节至 3，在所述反应溶液中， $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 溶液分别为 0.4mol/L 和 0.6mol/L；

[0043] 将模板置于反应溶液中，以 $6\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒流电流进行 2min 的反应，接着以 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒流电流进行 30min-3h 的反应，得到磁性纳米线（此处得到的是 Ni 纳米线）。

[0044] 上述的电化学沉积法中如需制备“Ni/金属/Ni 纳米线”或“Ni/金属氧化物/Ni 纳米线”，需要先用 Ni 纳米线，在电镀完 Ni 纳米线部分后，将电解液换为对应金属离子溶

液,再用电化学沉积方法沉积金属离子纳米线,最后再更换电解液电镀 Ni 纳米线;或者在电镀完 Ni 纳米线部分后,将电解液换为对应金属氧化物的带电粒子溶液,再用电泳沉积法沉积金属氧化物纳米线,最后再更换电解液电镀 Ni 纳米线;这里以两端的 Ni 纳米线封帽,实现外加磁场的控制。如需制备 NiO 纳米线,则在制备 Ni 纳米线后,将 Ni 纳米线高温氧化为 NiO 纳米线即可。

[0045] 根据本发明的具体实施方案,优选地,在上述电化学沉积中,还可以包括在用 NaOH 溶液溶解前,对附着生长有磁性纳米线的模板用王水进行浸泡,去除金属膜的步骤,浸泡的时间为 5min-10min。

[0046] 上述的制备方法中,将磁性纳米线分散于分散溶液(例如乙醇溶液)中的步骤可以通过超声分散实现,超声分散的时间优选为 1 分钟,对磁性纳米线进行清洗时可以使用去离子水和乙醇各自分别清洗两至三次。

[0047] 上述的制备方法中,优选的,在磁场中进行加热静置时的温度控制为低于乙醇的沸腾温度。

[0048] 本发明所提供的技术方案利用纳米线材料的自身磁性,在磁场作用下,实现定向排列,能够实现大面积的、多种角度、多种方式、多种层次的可控的纳米材料排列,且操作简单。本发明所提供的基片上的磁性纳米材料,主要是与 Ni 相关的一维磁性纳米材料,利用 Ni 材料的强磁性,可以实现 Ni 相关材料的制备和排列,如 Ni/(金属或金属氧化物)/Ni 复合纳米线、NiO 纳米线等,这些材料的大面积制备和多种方式、多个层次的有序排列的实现,将极大地促进半导体器件规模化、集成化生产的发展。

附图说明

[0049] 图 1 为实施例 1 的 Si 基片上大面积排列 Ni 基纳米线的 SEM 图;

[0050] 图 2a 为实施例 5 的 Si 基片上多角度多层排列 Ni 基纳米线 SEM 图;

[0051] 图 2b 为图 2a 的局部放大图;

[0052] 图 3 为实施例 1、2、3、4 的 Si 基片上大面积排列 Ni 基纳米线的示意图;

[0053] 图 4 为实施例 5 的 Si 基片上多角度多层排列 Ni 基纳米线的示意图;

[0054] 图 5 为实施例 6 的 Si 基片上分块排列 Ni 基纳米线的示意图;

[0055] 图 6 为实施例 7 的 Si 基片上左右排列不同种类 Ni 及纳米线的示意图。

具体实施方式

[0056] 下面通过具体实施例对本发明的方法进行说明,以使本发明技术方案更易于理解、掌握,但本发明并不局限于此。下述实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0057] 实施例 1

[0058] 本实施例提供一种表面排列有纳米线的基片及其制备方法,该基片为表面具有大面积有序排列的 Ni 纳米线的 Si 基片(镀有 SiO₂ 层),该制备方法包括如下步骤:

[0059] 用电化学沉积法在阳极氧化铝模板中直接生长 Ni 纳米线:电镀前,先在模板的背面镀一层金膜作电极;

[0060] 向反应液(含浓度为 0.4mol/L 的 NiSO₄·6H₂O 和 0.6mol/L 的 H₃BO₃) 中加入稀硫

酸溶液, pH 值调节至 3;

[0061] 将模板置于反应液中, 以 $6\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒流进行 2min 的反应, 然后保持 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒流进行 3h 的反应, 得到 $50\ \mu\text{m}$ 长的纳米线;

[0062] 将附着生长有纳米线材料的模板放入现配的王水中, 浸泡 5-10min, 溶解模板背面的金膜;

[0063] 将溶解去金膜的模板放入浓度为 $3\text{mol}/\text{L}$ 的 NaOH 溶液中, 溶解释放出 Ni 纳米线, 并用去离子水、乙醇溶液清洗纳米线;

[0064] 将清洗干净的 Ni 纳米线浸泡在乙醇溶液 (分析纯, 无水乙醇) 中, 超声分散 1min, 将 Si 基片放入分散有 Ni 纳米线的乙醇溶液中, 并在盛溶液的烧杯两侧加上均匀磁场;

[0065] 静置加磁场的排列装置, 待乙醇溶液挥发完后, 取出基片, 用去离子水、乙醇清洗表面, 得到表面具有大面积有序排列的 Ni 纳米线的 Si 基片, 其 SEM 图如图 1 所示, 排列示意图如图 3 所示, 所得的 Si 基片上, Ni 纳米线呈单一方向、单层、大面积有序排布。

[0066] 实施例 2

[0067] 本实施例提供一种表面排列有纳米线的基片及其制备方法, 该基片为表面具有大面积有序排列的 NiO 纳米线的 Si 基片 (镀有 SiO_2 层), 该制备方法包括如下步骤:

[0068] 用电化学沉积法在阳极氧化铝模板中直接生长 Ni 纳米线: 电镀前, 先在模板的背面镀一层金膜作电极;

[0069] 向反应液 (含浓度为 $0.4\text{mol}/\text{L}$ 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.6\text{mol}/\text{L}$ 的 H_3BO_3) 中加入稀硫酸溶液, pH 值调节至 3;

[0070] 将模板置于反应液中, 以 $6\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒流进行 2min 的反应, 保持 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒流进行 3h 的反应, 得到 $50\ \mu\text{m}$ 长的纳米线;

[0071] 将附着生长有纳米线材料的模板放入现配的王水中, 浸泡 5-10min, 溶解模板背面的金膜;

[0072] 将溶解去金膜的模板放入浓度为 $3\text{mol}/\text{L}$ 的 NaOH 溶液中, 溶解释放出 Ni 纳米线, 并用去离子水、乙醇溶液清洗纳米线;

[0073] 将清洗干净的 Ni 纳米线浸泡在乙醇溶液中, 超声分散 1min, 将 Si 基片放入分散有 Ni 纳米线的乙醇溶液中, 并在盛溶液的烧杯两侧加上均匀磁场;

[0074] 静置加磁场的排列装置, 待乙醇溶液挥发完后, 取出基片, 用去离子水、乙醇清洗表面, 得到表面具有大面积平行排列的 Ni 纳米线的基片;

[0075] 将表面具有大面积平行排列的 Ni 纳米线的基片的 Ni 纳米线高温氧化为 NiO 纳米线, 高温氧化 Ni 纳米线的优化条件为: 在管式炉内保持氧气气氛高温氧化, 根据需保持 $400\text{--}800^\circ\text{C}$, 氧化 2-8h, 得到表面具有大面积排列的 NiO 纳米线的 Si 基片, 其排列示意图如图 3 所示, 呈单一方向、大面积有序排布。

[0076] 实施例 3

[0077] 本实施例提供一种表面排列有纳米线的基片及其制备方法, 该基片为表面具有大面积有序排列的 Ni/金属/Ni 复合纳米线的 Si 基片 (镀有 SiO_2 层), 该制备方法包括如下步骤:

[0078] 用电化学沉积法在阳极氧化铝模板中直接生长 Ni 纳米线: 电镀前, 先在模板的背面镀一层金膜作电极;

[0079] 向反应液（含浓度为 0.4mol/L 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和浓度为 0.6mol/L 的 H_3BO_3 ）中加入稀硫酸溶液，pH 值调节至 3；

[0080] 将模板置于反应液中，以 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒流电流进行 1h 的反应，得到 $5\mu\text{m}$ 长的 Ni 纳米线；

[0081] 将电解液换为 Cu 离子溶液（ CuSO_4 的稀硫酸溶液），用稀硫酸调节 PH 值至 3，电化学沉积法得到 Cu 纳米线，再次将电解液更换为制备 Ni 纳米线的电解液，用电化学沉积法沉积 Ni 纳米线，形成 $50\mu\text{m}$ 的 Ni/Cu/Ni 三段纳米线；

[0082] 将附着生长有纳米线材料的模板放入现配的王水中，浸泡 5-10min，溶解模板背面的金膜；

[0083] 将溶解去金膜的模板放入浓度为 3mol/L 的 NaOH 溶液中，溶解释放出 Ni/Cu/Ni 纳米线，并用去离子水、乙醇溶液清洗纳米线；

[0084] 将清洗干净的 Ni/Cu/Ni 纳米线浸泡在乙醇溶液中，超声分散 1min，将 Si 基片放入分散有 Ni/Cu/Ni 纳米线的乙醇溶液中，并在盛溶液的烧杯两侧加上均匀磁场；

[0085] 静置加磁场的排列装置，待乙醇溶液挥发完后，取出基片，用去离子水、乙醇清洗表面，得到表面具有大面积有序排列的 Ni/金属/Ni 复合纳米线的 Si 基片，其排列示意图如图 3 所示，呈单一方向、大面积有序排布。

[0086] 实施例 4

[0087] 本实施例提供一种表面排列有纳米线的基片及其制备方法，该基片为表面具有大面积有序排列的 Ni/金属氧化物/Ni 复合纳米线的 Si 基片（镀有 SiO_2 层），该制备方法包括如下步骤：

[0088] 用电化学沉积法在阳极氧化铝模板中直接生长 Ni 纳米线：电镀前，先在模板的背面镀一层金膜作电极；

[0089] 向反应液（含浓度为 0.4mol/L 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和浓度为 0.6mol/L 的 H_3BO_3 ）中加入稀硫酸溶液，pH 值调节至 3；

[0090] 将模板置于反应液中，以 $6\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒流电流进行 2min 的反应，然后保持 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒流进行 1h 的反应，得到 $5\mu\text{m}$ 长的镍纳米线；

[0091] 将电解液换为 TiO_2 溶胶，电泳沉积法得到 TiO_2 纳米线，再次将电解液更换为制备 Ni 纳米线的电解液，用电化学沉积法沉积 Ni 纳米线，形成 $50\mu\text{m}$ 的 Ni/ TiO_2 /Ni 三段纳米线；

[0092] 将附着生长有纳米线材料的模板放入现配的王水中，浸泡 5-10min，溶解模板背面的金膜；

[0093] 将溶解去金膜的模板放入浓度为 3mol/L 的 NaOH 溶液中，溶解释放出 Ni/ TiO_2 /Ni 纳米线，并用去离子水、乙醇溶液清洗纳米线；

[0094] 将清洗干净的 Ni/ TiO_2 /Ni 纳米线浸泡在乙醇溶液中，超声分散 1min，将 Si 基片放入分散有 Ni/ TiO_2 /Ni 纳米线的乙醇溶液中，并在盛溶液的烧杯两侧加上均匀磁场；

[0095] 静置加磁场的排列装置，待乙醇溶液挥发完后，取出基片，用去离子水、乙醇清洗表面，得到表面具有大面积有序排列的 Ni/金属氧化物/Ni 复合纳米线的 Si 基片，其排列示意图如图 3 所示，呈单一方向、大面积有序排布。

[0096] 实施例 5

[0097] 本实施例提供一种表面排列有纳米线的基片及其制备方法,该基片为表面具有多角度分层有序排列的 Ni 纳米线的 Si 基片(镀有 SiO₂ 层),包括如下步骤:

[0098] 用电化学沉积法在阳极氧化铝模板中直接生长 Ni 纳米线:电镀前,先在模板的背面镀一层金膜作电极;

[0099] 向反应液(含浓度为 0.4mol/L 的 NiSO₄·6H₂O 和 0.6mol/L 的 H₃BO₃) 中加入稀硫酸溶液,pH 值调节至 3;

[0100] 将模板置于反应液中,以 6mA/cm² 的恒流进行 2min 的反应,然后保持 3mA/cm² 恒流进行 3h 的反应,得到 50 μ m 长的纳米线;

[0101] 将附着生长有纳米线材料的模板放入现配的王水中,浸泡 5-10min,溶解模板背面的金膜;

[0102] 将溶解去金膜的模板放入浓度为 3mol/L 的 NaOH 溶液中,溶解释放出 Ni 纳米线,并用去离子水、乙醇溶液清洗纳米线;

[0103] 将清洗干净的 Ni 纳米线浸泡在乙醇溶液中,超声分散 1min,将 Si 基片放入分散有 Ni 纳米线的乙醇溶液中,并在盛溶液的烧杯两侧加上均匀磁场;

[0104] 静置加磁场的排列装置,待乙醇溶液挥发完后,取出基片,用去离子水、乙醇清洗表面,得到表面平行排列有大面积的 Ni 纳米线的基片;

[0105] 将排列好纳米线的基片再次放入浸泡有纳米线的乙醇溶液中,并在盛溶液的烧杯两侧加上均匀磁场,本次所加磁场与第一次所加磁场成一定角度,本实施例取 90°;

[0106] 静置加磁场的排列装置,待乙醇溶液挥发完后,取出基片,用去离子水、乙醇清洗表面,如此操作,得到表面具有多角度分层有序排列的 Ni 纳米线的 Si 基片,其 SEM 图如图 2a、2b 所示,其排列示意图如图 4 所示,呈双层、垂直方向、大面积有序排布。

[0107] 实施例 6

[0108] 本实施例提供一种表面排列有纳米线的基片及其制备方法,该基片为表面分块排列 Ni 纳米线的 Si 基片(镀有 SiO₂ 层),包括如下步骤:

[0109] 用电化学沉积法在阳极氧化铝模板中直接生长 Ni 纳米线:电镀前,先在模板的背面镀一层金膜作电极;

[0110] 向反应液(含浓度为 0.4mol/L 的 NiSO₄·6H₂O 和 0.6mol/L 的 H₃BO₃) 中加入稀硫酸溶液,pH 值调节至 3;

[0111] 将模板置于反应液中,以 6mA/cm² 的恒流进行 2min 的反应,然后保持 3mA/cm² 恒流进行 3h 的反应,得到 50 μ m 长的纳米线;

[0112] 将附着生长有纳米线材料的模板放入现配的王水中,浸泡 5-10min,溶解模板背面的金膜;

[0113] 将溶解去金膜的模板放入浓度为 3mol/L 的 NaOH 溶液中,溶解释放出 Ni 纳米线,并用去离子水、乙醇溶液清洗纳米线;

[0114] 将清洗干净的 Ni 纳米线浸泡在乙醇溶液中,超声分散 1min,将 Si 基片放入分散有 Ni 纳米线的乙醇溶液中,并在盛溶液的烧杯两侧加上均匀磁场;

[0115] 静置加磁场的排列装置,待乙醇溶液挥发完后,取出基片,用去离子水、乙醇清洗表面,得到平行排列于基片表面的大面积的 Ni 纳米线;

[0116] 用光刻胶技术将基片上排列的大面积的 Ni 纳米线分割为多块,形成 Ni 纳米线的

分块排列阵列,具体步骤为:1) 在排列有大面积的 Ni 纳米线的基片表面整体涂上光刻胶; 2) 利用光刻胶和掩膜技术,将基片表面的光刻胶部分曝光,使基片表面的光刻胶分块,从而裸露出部分基片表面的纳米线;3) 将裸露出的纳米线用超声法清洗干净;4) 用丙酮溶液清洗基片表面剩余部分的光刻胶;

[0117] 将基片放入去离子水、乙醇溶液中清洗,得到表面分块排列 Ni 纳米线的 Si 基片,其排列示意图如图 5 所示。

[0118] 实施例 7

[0119] 本实施例提供一种表面排列有纳米线的基片及其制备方法,该基片为表面左右两部分排列不同种类纳米线的 Si 基片(镀有 SiO_2 层),如左边排列 Ni 纳米线、右边排列 Ni/Cu/Ni 纳米线,且左右两种纳米线排列方向相垂直。

[0120] 将实施例 1 中制备好的 Ni 纳米线溶解在乙醇溶液中,加磁场排列在基片上,待溶液挥发干后,取出基片,清洗干净;

[0121] 在基片表面整体涂上光刻胶,利用掩模板使基片表面的光刻胶部分曝光,曝光基片右半部分,裸露出右半部分的 Ni 纳米线,超声处理将露出的纳米线清洗干净;

[0122] 将实施例 2 中制备好的 Ni/Cu/Ni 复合纳米线溶解在乙醇溶液中,加与排列 Ni 纳米线方向垂直的磁场,将 Ni/Cu/Ni 复合纳米线排列在上述左半部分有光刻胶覆盖的基片上,待溶液挥发干后,取出基片,清洗干净;

[0123] 将基片放入丙酮溶液中去掉基片表面左半部分残留的光刻胶,即可得到左边为 Ni 纳米线,右边为 Ni/Cu/Ni 纳米线的基片,左右两种纳米线排列相垂直,其排列示意图如图 6。

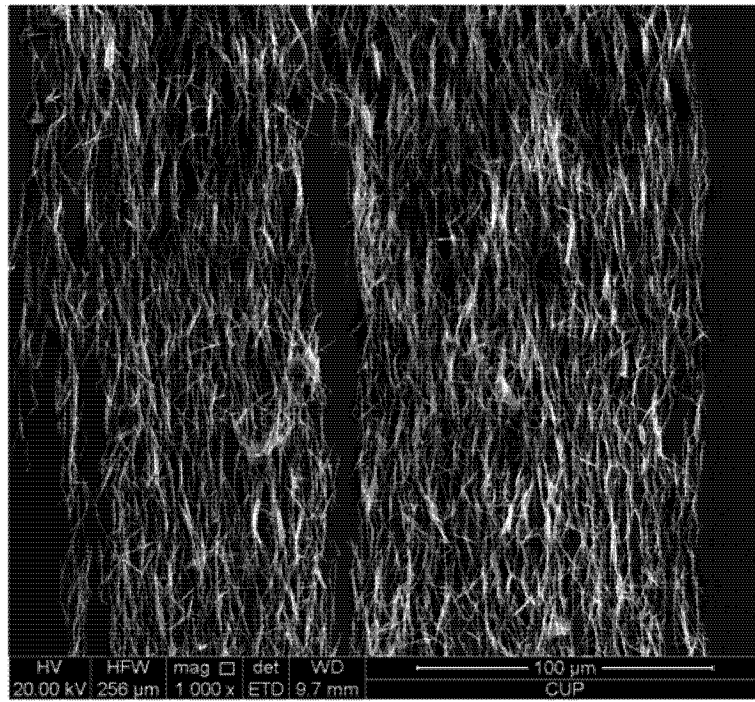


图 1

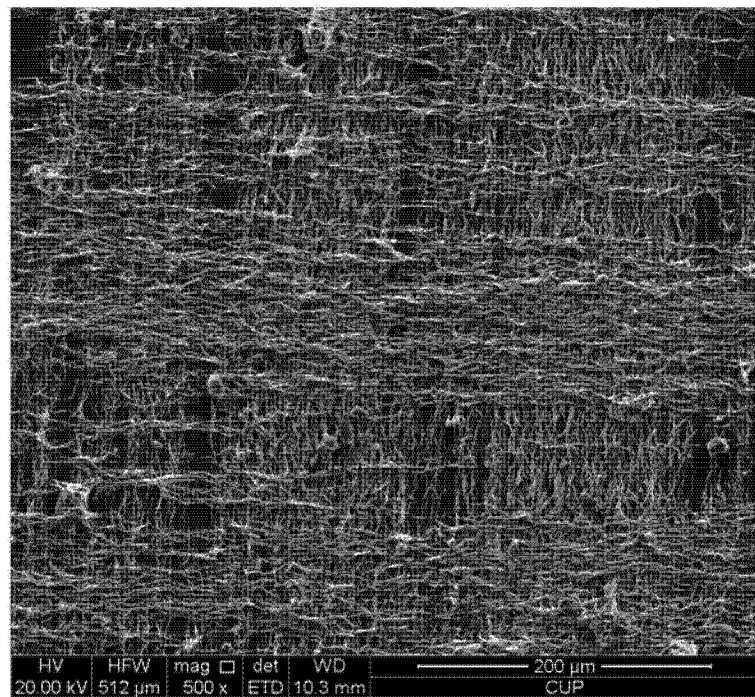


图 2a

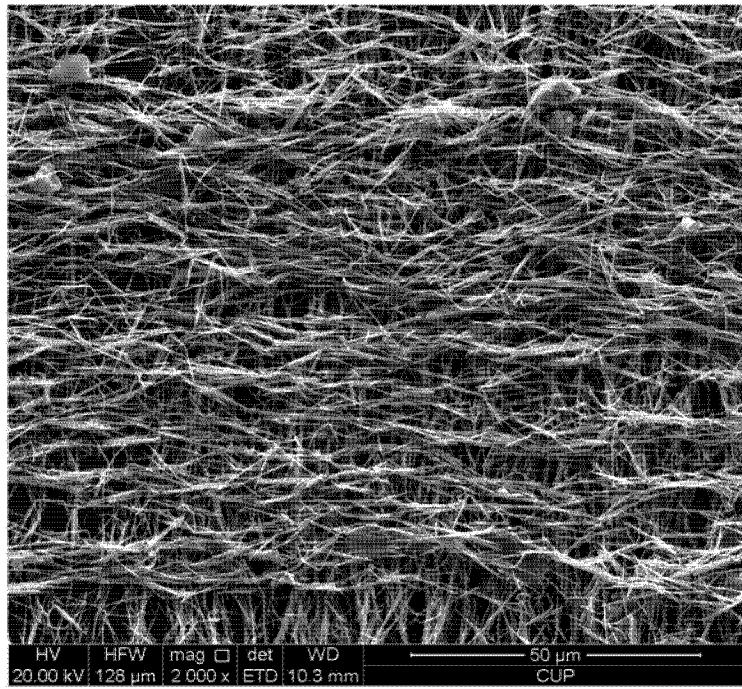


图 2b

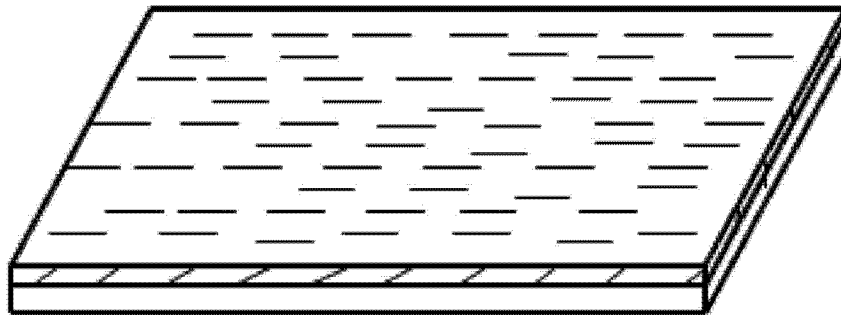


图 3

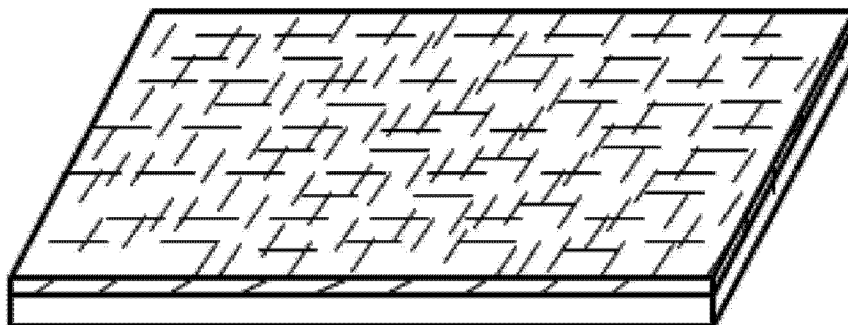


图 4

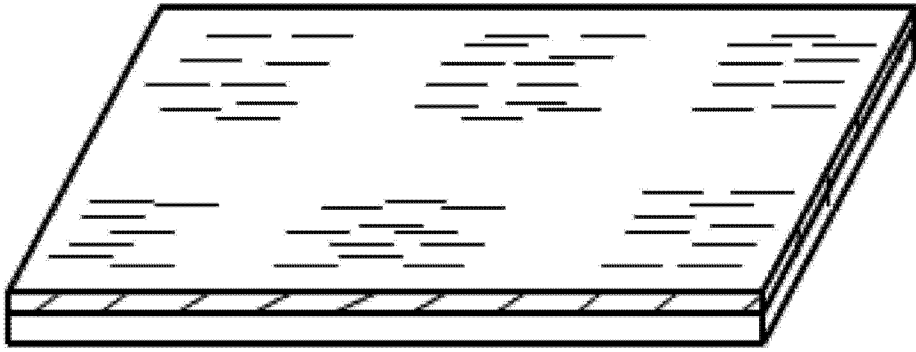


图 5

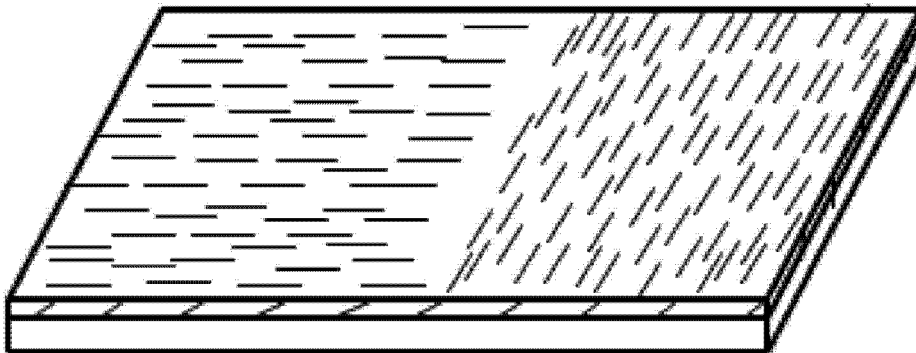


图 6