

学校编号：10384

分类号：

密级：

学号：200025003

UDC：

厦门大学硕士学位论文

气相辉光和液相电弧法制备硒、镍、二氧化锡  
纳米材料的研究

王春芳

指导教师：郑兰荪 教授

谢素原 副教授

专业名称：无机化学

申请学位级别：硕士

论文提交日期：2003 年 6 月

论文答辩日期：2003 年 6 月

学位授予单位：厦门大学

学位授予日期：

答辩委员会主席：田中群 教授

评阅人：林深 教授 谢兆雄 教授

2003 年 6 月

A Master Dissertation

**Synthesis of Selenium, Nickel and Tin Oxide  
Nanomaterials by Gas-phase Glow Discharge and  
Liquid-phase Arc Discharge**

Chun-Fang Wang

Supervised by

Prof. Lan-Sun Zheng & Prof. Su-Yuan Xie

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2003

## 目 录

摘要.....	
Abstract.....	
<b>第一章 绪论</b>	
1.1 纳米材料.....	1
1.2 纳米材料的性质.....	2
1.3 纳米材料的制备.....	5
1.3.1 纳米颗粒的制备方法.....	6
1.3.2 气相沉积法制备一维纳米材料.....	6
1.3.2.1 气相沉积法的分类.....	6
1.3.2.2 气相沉积法的生长机制.....	6
1.3.3 硬模板法制备一维纳米材料.....	8
1.4 本论文的工作.....	11
参考文献.....	12
<b>第二章 气相辉光放电合成硒微球及其在乙醇中向纳米棒的自发转化</b>	
2.1 概述.....	17
2.2 实验部分.....	18
2.2.1 原料.....	18
2.2.2 辉光反应装置及参数.....	18
2.2.3 合成.....	18
2.2.4 实验仪器.....	19
2.3 结果与讨论.....	19
2.3.1 扫描电镜与透射电镜表征.....	19

2.3.2 X-射线粉末衍射分析.....	24
2.3.3 拉曼光谱表征.....	24
2.3.4 硒纳米棒生长机制的探讨.....	25
2.3.4.1 t-Se 的各向异性晶体结构.....	26
2.3.4.2 硒纳米棒的生长机制.....	26
2.4 小结.....	27
参考文献.....	27
 <b>第三章 以多孔硅为模板的气相辉光放电法制备 SnO<sub>2</sub> 纳米线和纳米锥</b>	
3.1 概述.....	29
3.2 实验部分.....	30
3.2.1 原料.....	30
3.2.2 辉光反应装置及参数.....	30
3.2.3 合成.....	31
3.2.4 实验仪器.....	31
3.3 结果与讨论.....	32
3.3.1 SnO <sub>2</sub> 纳米线.....	32
3.3.1.1 扫描电镜表征.....	32
3.3.1.2 X-射线粉末衍射分析.....	35
3.3.1.3 透射电镜表征.....	35
3.3.1.4 高分辨透射电镜表征.....	36
3.3.1.5 拉曼光谱表征.....	37
3.3.2 SnO <sub>2</sub> 纳米锥.....	37
3.3.2.1 扫描电镜表征.....	37
3.3.2.2 透射电镜表征.....	38
3.3.2.3 高分辨透射电镜表征.....	39

3.3.3 产物形态的影响因素.....	40
3.3.3.1 温度对产物形态的影响.....	40
3.3.3.2 体系真空度对产物形态的影响.....	40
3.3.3.3 衬底类型对产物形态的影响.....	40
3.3.3.4 气体流速对产物形态的影响.....	42
3.3.4 SnO <sub>2</sub> 纳米线与纳米锥生长机制的探讨.....	43
3.4 小结.....	46
参考文献.....	46
<b>第四章 液相电弧法制备 Ni 纳米微粒</b>	
4.1 概述.....	49
4.2 实验部分.....	50
4.2.1 液相电弧装置及参数.....	50
4.2.2 合成.....	51
4.2.3 实验仪器.....	51
4.3 结果与讨论.....	51
4.3.1 透射电镜表征.....	51
4.3.2 扫描电镜表征.....	53
4.3.3 X-射线粉末衍射分析.....	53
4.3.4 Ni 纳米球形成机制的探讨.....	54
4.3.5 液相电弧法制备金属纳米微粒的特点.....	54
4.4 小结.....	55
参考文献.....	55
<b>致谢</b> .....	57

## 摘要

纳米材料是指在三维空间至少有一维处于纳米量级 (1~100 nm), 或由它们作为基本单元构成的材料。由于其具有显著的量子尺寸效应、表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应等基本性质, 纳米材料表现出奇异的光学、电学、磁学、力学、热学及化学特性, 在生产及高科技领域有着广阔的应用前景。纳米材料的制备技术在当前纳米材料科学研究中占据极为重要的地位。本论文即从纳米材料的制备入手, 并就其中的一些基本问题做了初步的探讨。研究结果可以概括为以下几方面:

利用辉光等离子体化学气相沉积法与溶液法相结合的手段制备了 Se 一维纳米棒。利用化学反应生成  $H_2Se$  气体, 通过新生成的  $H_2Se$  气体的辉光放电法制备了 Se 微球, 这种微球为单斜态 Se(m-Se)与三方态 Se(t-Se)的混合物。在乙醇溶液中刻蚀一段时间后, 微米球经过富含纳米棒的多孔球中间体后完全转变成三方态的纳米棒, 纳米棒是从微米球的内部生长出来的。这种固相-液相-固相(SLS)的生长机制, 与 SEM、TEM、XRD 及 Raman 表征结果完全吻合。

利用辉光等离子体化学气相沉积与多孔硅模板相结合的方法合成了  $SnO_2$  一维纳米材料。通过  $SnH_4$  气体的辉光放电法在多孔硅衬底上制备了  $SnO_2$  纳米线与纳米锥, 并对影响产物形态的几个因素进行了研究。 $SnO_2$  纳米线与纳米锥的生长属气-液-固(VLS)机制。实验表明, 制备  $SnO_2$  一维纳米结构时采用多孔硅作衬底是一种行之有效的办法, 其中  $SnO_2$  纳米线的产率在 90%以上。

采用液相电弧法以消耗电极的方式制备了 Ni 纳米微粒。在一定的条件下, 将高频高压电施加于液相介质(液氮)中两个相互靠近的金属电极时, 电极间将形成电弧, 使放电区的电极材料被蒸发出来, 从电极逃逸出来的原子团簇很快为周围液相介质冷却而无法继续生长, 形成小的纳米微粒析出。通过这种方法可以制备一些具有特殊结构或性能的纳米材料。

关键词: 辉光放电 液相电弧放电 多孔硅 纳米材料 Se  $SnO_2$  Ni

**ABSTRACT**

The structures of nanomaterials are defined as having at least one dimension of 1-100 nm. Nanomaterials have many special mechanical, optical, electrical, magnetic, thermotic and chemical properties which differ from the corresponding bulk material due to their size effect, surface effect and quantum effect, thereby making them attractive for many new applications in many industry as well as technique fields. In this paper, focusing on the preparation of nanomaterials, some basic questions of nanomaterials have been primarily investigated as follows:

The Se nanorods were prepared by glow discharge in combination with solution process. In ethanol solution, Se micro-balls produced in a glow discharge of  $H_2Se$ , comprising trigonal and monoclinic mixture phase, were spontaneously converted to pure trigonal Se nano-rods. This solid-liquid-solid process, with high yield and low cost, may be extendable to manufacture of one-dimensional nano-material from its allotrope several hundred times larger than its volume.

A novel glow discharge technique has been developed to synthesize  $SnO_2$  1D nanomaterials.  $SnO_2$  nanowires and nanocones with the rutile structure have been successfully synthesized in large scale via glow discharge of  $SnH_4$  gas on Au-patterned porous silicon substrates. The shapes of products are sensitive to system temperature, system vacuum, gas flow rate and substrate type. The growth of nanowires and nanocones are controlled by VLS mechanism and this method could be extended to growing other semiconductor nanowires from the corresponding hydride.

The technique of liquid arc discharge has been applied to synthesize metallic nanoparticles. Ni nanoparticles were produced in liquid nitrogen arc discharge from nickel wires electrodes. This method might be applied as a new road to prepare

nanoparticles in the future.

Keywords: gas-phase glow discharge, liquid-phase arc discharge, porous silicon, nanomaterials, Se, SnO<sub>2</sub>, Ni.



## 第一章 绪论

### 1.1 纳米材料<sup>[1-4]</sup>

当某物质尺度减少至引起其物理现象突变的临界尺寸之下时，该物质会出现许多新性质。纳米科学技术正是研究这个尺度下的各种科学现象和产生的技术问题的。纳米科学与技术（Nano-ST）是 20 世纪 80 年代后发展起来的新科技，它是研究由尺寸在 1~100 nm 之间的物质组成的体系的运动规律和相互作用以及可能的实际应用中的技术问题的科学技术。纳米科技主要包括：纳米材料学；纳米化学；纳米体系物理学；纳米生物学；纳米电子学；纳米力学；纳米加工学。

纳米材料学是纳米科技领域最富有活力、研究内涵十分丰富的科学分支。纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本结构单元构成的材料。纳米材料的基本单元按维数可以分为三类：零维，指在空间三维尺度均在纳米尺度，如纳米尺度颗粒、原子团簇、人造超原子、纳米尺寸的孔洞等；一维，指在空间有两维处于纳米尺度，如纳米丝、纳米棒、纳米管等；二维，指在三维空间中有一维在纳米尺度，如超薄膜、多层膜、超晶格等。因为这些单元往往具有量子性质，所以零维、一维和二维基本单元又分别有量子点、量子线和量子阱之称。纳米材料大致可以分为纳米粉末（零维）、纳米纤维（一维）、纳米膜（二维）、纳米块体（三维）、纳米复合材料、纳米结构等六类。

纵观纳米材料发展的历史，大致可以划分为三个阶段，第一阶段（1990 年以前）主要是在实验室探索利用各种手段制备各种材料的纳米颗粒粉体，合成块体（包括薄膜），研究评估表征的方法，探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能。第二阶段（1994 年以前）人们关注的热点是如何利用纳米材料已挖掘出来的奇特物理、化学和力学性能，设计纳米复合材料，通常采用纳米微粒与纳米微粒复合（0-0 复合），

纳米微粒和常规块体复合(0-3复合)及发展复合纳米薄膜(0-2复合),这一阶段纳米复合材料的合成及物性的探索一度成为纳米材料研究的主导方向。第三阶段(从1994年以来)纳米组装体系、人工组装合成的纳米结构的材料体系越来越受到人们的关注,它的基本内涵是以纳米颗粒以及它们组成的纳米丝、管为基本单元在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系,其中包括纳米阵列体系、介孔组装体系、薄膜嵌镶体系。纳米颗粒、丝、管可以是有序的排列。如果说第一阶段和第二阶段的研究在某种程度上带有一定的随机性,那么这一阶段研究的特点更强调按人们的意愿设计、组装、创造新的体系,更有目的地使该体系具有人们所希望的特性。

## 1.2 纳米材料的性质

纳米材料的尺度处于原子簇和宏观物体交界的过渡区域,是介于宏观物质与微观原子或分子间的过渡亚稳态物质,它能够产生不同于传统固体材料的显著的表面与介面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,并且表现出奇异的力学、电学、磁学、光学、热学等特性。

### 量子尺寸效应<sup>[5]</sup>

当粒子尺寸下降到某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象和纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级,能隙变宽现象称为量子尺寸效应。这一效应可使纳米粒子具有高的光学非线性、特异催化性和光催化性质等。久保等<sup>[6,7]</sup>采用一电子模型求得金属超微粒子的能级间距  $\Delta E = 4E_F/3N$ , 其中  $E_F$  为费米能级,  $N$  为微粒中的总原子数。显然, 当  $N \rightarrow \infty$  时,  $\Delta E \rightarrow 0$ , 即对大粒子或宏观物体, 能级间距几乎为 0; 而对于纳米微粒, 由于  $N$  为有限值,  $\Delta E$  就有一定的值, 即能级间发生了分裂。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时, 就必须考虑量子尺寸效应, 这会导致纳米微粒磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观特性都有显著的不同。

### 表面效应<sup>[8]</sup>

表面效应是指纳米粒子表面原子与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大后引起的性质上的变化。研究表明，固体表面原子与内部原子所处的环境不同，前者的周围缺少相邻的原子，有许多悬空键，具有不饱和性质，易与其它原子结合而稳定下来。当粒子直径逐渐接近原子直径时，表面原子占总原子的百分数急剧增加，其作用就显得异常明显，故具有很大的化学活性，纳米粒子表面积、表面能及表面结合能都迅速增大。

### 小尺寸效应<sup>[9]</sup>

当纳米颗粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时，晶体周期性的边界条件将被破坏，非晶态纳米颗粒表面层附近原子密度减小，声光电磁热力学等物质特性呈现显著变化，如光吸收显著增加，并产生吸收峰的等离子共振频移；磁有序态向磁无序态、超导相向正常相的转变，声子谱发生改变等，这种现象称为小尺寸效应。

### 宏观量子隧道效应<sup>[10]</sup>

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来，人们发现一些宏观量，如超微粒的磁化强度，量子相干器件中的磁通量以及电荷等也具有隧道效应，它们可以穿越宏观系统的势垒而发生变化，故称为宏观量子隧道效应。

上述的量子尺寸效应、表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应都是纳米微粒与纳米固体的基本特性，它使纳米微粒和纳米固体呈现出许多奇异的物理、化学性质<sup>[1,3]</sup>，使它与一般材料相比，具有许多特殊的性能。

### 光学性质<sup>[11]</sup>

当金属材料的晶粒尺寸减小到纳米量级时，其颜色大都变成黑色，且粒径越小，颜色越深，表明纳米粒子的吸光能力很强。纳米材料的吸光过程还受其能级分离的

量子尺寸效应和晶粒及其表面上电荷分布的影响，由于晶粒中的传导电子能级往往凝聚成很窄的能带，因而造成窄的吸收带。纳米氮化物、纳米氧化物和纳米半导体材料的红外吸收研究是近年来比较活跃的领域，纳米材料的拉曼光谱研究也引起了人们的广泛关注。纳米材料光学性能研究的另一方面为非线性光学效应。最典型的如 CdS 纳米材料，由于能带结构的变化，导致载流子的迁移、跃迁和复合过程不同于其粗晶材料，因而呈现出不同的非线性光学效应。

### 电磁性质<sup>[12-13]</sup>

金属材料中的原子间距会随粒径的减小而变小，因此，当金属晶粒处于纳米范畴时，其密度随之增加。这样，金属中自由电子的平均自由程将会减小，导致电导率的降低，由于电导率按  $d^3$  ( $d$  为粒径) 规律急剧下降，因此原来的金属良导体实际上已完全转变为绝缘体，这种现象称之为尺寸诱导的金属-绝缘体转变。

纳米材料与粗晶材料在磁结构上也有很大的差异，通常磁性材料的磁结构是由许多磁畴构成的，畴间由畴壁分隔开，通过畴壁运动实现磁化。而在纳米材料中，当粒径小于某一临界值时，每个晶粒都呈现单磁畴结构，而矫顽力显著增长。随着纳米晶粒尺寸的减小，磁性材料的磁有序状态也将发生根本的改变，粗晶状态下为铁磁性的材料，当粒径小于某一临界值时可以转变为超顺磁状态。由铁磁性和非磁性金属材料组成的纳米结构多层膜表现出巨磁电阻效应。纳米材料的这些磁学特性是其成为永久性磁铁材料、磁流体和磁记录材料的基本依据。

### 力学性质<sup>[14]</sup>

常规多晶试样的屈服应力  $H$  (或硬度) 与晶粒尺寸  $d$  符合 Hall-Petch 关系，即： $H_0 = H_{v0} + Kd^{1/2}$  (其中  $H_{v0}$  为一常数， $K$  为一正常数)，而纳米晶体材料的超细及多晶界面特征使它具有高的强度与硬度，表现为正常的 Hall-Petch 关系，也有反常的 Hall-Petch 关系，也有偏离 Hall-Petch 关系，即强度和硬度与晶粒尺寸不呈线性关系。纳米材料不仅具有高强度和硬度，而且还具有良好的塑性和韧性，且由于界

面的高延展性而表现出超塑性现象。

### 热性质<sup>[15]</sup>

纳米微粒的熔点、开始烧结温度和晶化温度都比常规粉体的低得多。由于纳米微粒比表面积大，表面能高，以至于活性大、体积远小于块体材料的纳米微粒熔化时所需增加的内能小，熔点急剧下降；纳米微粒压制成块材后的界面具有高能量，在烧结中的界面能成为原子运动的驱动力，有利于界面中的孔洞收缩，在较低的温度下烧结就能达到致密化的目的。

纳米材料所具有的这些特殊的性能，使其在国防、电子、化工、冶金、航空、轻工、通讯、仪表、传感器、生物、核技术、医疗保健等领域有着广阔的应用前景，被科学家誉为“21世纪最有前途的材料”。

## 1.3 纳米材料的制备

### 1.3.1 纳米颗粒的制备方法

纳米材料的制备技术在当前纳米材料科学研究中占据极为重要的地位。其中纳米颗粒制备的关键是控制颗粒的大小和获得较窄的粒度分布，所需的设备也尽可能结构简单，易于操作。制备要求一般要达到表面洁净，粒子的形状及粒径、粒度分布可控（防止粒子团聚），易于收集，有较好的热稳定性，产率高等几个方面。

目前纳米颗粒的制备有多种方法，主要有气体中蒸发法、化学气相反应法、溅射法、沉淀法、喷雾法、溶剂热法、蒸发溶剂热解法、乳液法、辐射化学合成法、溶胶-凝胶法、电化学法、压淬法、火花放电法、高能球磨法等<sup>[16-27]</sup>。

作为纳米材料的成员之一，一维纳米线或棒因其优异的光学性能、电学性能及力学性能等特性而引起了凝聚态物理界、化学界及材料科学界科学家们的关注，近年来成为纳米材料研究的热点。目前一维纳米线或棒的制备方法主要有气相沉积法、模板法、水热（或溶剂热）法、电化学法等等。本论文的工作主要涉及辉光等离子

体化学气相沉积，并结合多孔硅模板法等制备一维纳米线或棒。所以下面我们将主要介绍气相沉积法和硬模板法制备一维纳米材料。

### 1.3.2 气相沉积法制备一维纳米材料

#### 1.3.2.1 气相沉积法的分类

利用高温物理蒸发或各种化合物的气相反应，通过气体传输，可使反应物沉积到低温衬底上并生长不同的纳米结构的方法，统称为气相沉积法。根据气化过程所采用的热源不同又派生出不同的合成方法，例如，激光烧蚀法、电弧放电法、等离子体法等等。根据气化过程中是否发生化学变化，还可以把气相沉积法分为物理气相沉积法 (physical vapor deposition, 简称 PVD) 和化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, 简称 CVD)。其中，化学气相沉积法又是化学合成中最常用的方法之一。总的来说，气相沉积法一般都要经历一个三步过程——气化-成核-生长。

#### 1.3.2.2 气相沉积法的生长机制

##### 气-液-固 (vapor-liquid-solid, VLS) 生长机制

通过 VLS 机理合成纳米材料,是一种比较传统的方法。该生长机理由 Wagner 和 Ellis 于 1964 年提出,以解释硅晶须的形成<sup>[28]</sup>。在该机理中,含有催化剂金属与纳米线材料的液态低共熔合金液滴首先在反应体系中形成,该液滴成为一个吸收气相反应物的优先点,并导致晶核的形成。液滴中反应物过饱和时纳米线开始生长,只要合金液滴未固化,还有反应物,纳米线就可以继续生长。在纳米线的生长过程中,催化剂合金决定纳米线的直径和生长方向。

如图 1.1 所示, P.D. Yang 等<sup>[29]</sup>在透射电镜下直接观察到金-锗体系中锗纳米线的气-液-固生长的三个阶段: 1) 合金化, 如果锗蒸气没有冷凝, 金团簇在 900°C 时仍保持固体状态; 随着锗蒸气冷凝和溶解量的增加, 金和锗形成合金并液化。2) 晶核形成, 当锗的重量百分比为 50-60% 时, 晶核开始形成。这一含量要比从相图计算所得的锗结晶析出时的含量 (40%, 800°C) 高, 说明成核确实发生在过饱和的液态合

金中。3) 轴向生长，一旦在液/固表面形成锗纳米晶核，进一步冷凝的锗蒸气增加了锗从合金中析出的晶体量，而新增加的锗倾向于在已有的固/液表面聚集、扩散、析出，从而形成纳米线，系统冷却后，合金液滴固化在纳米线的顶端。

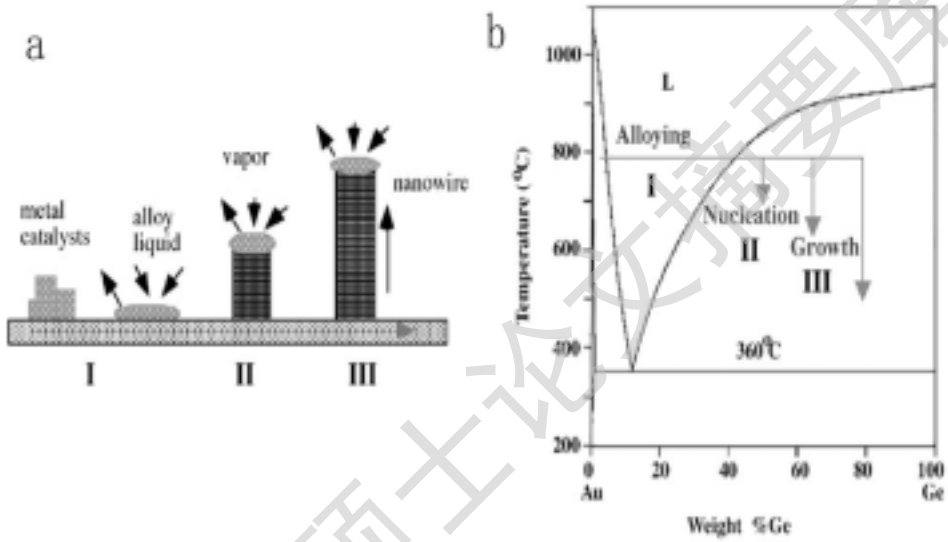


Fig. 1.1 (a) Schematic illustration of vapor-liquid-solid nanowire growth mechanism including three stages (I) alloying, (II) nucleation, and (III) axial growth. The three stages are projected onto the conventional Au-Ge binary phase diagram (b) to show the compositional and phase evolution during the nanowire growth process.

气-液-固生长机制已被广泛用于一维纳米结构材料，如单质半导体、化合物半导体和氧化物纳米线的合成。例如以硅烷为硅源，金为催化剂，硅为衬底，在 320-600°C 时可以制得直径为几十纳米的硅纳米线<sup>[30]</sup>；以  $\text{SiCl}_4$  为硅源，镍为催化剂也可制得硅纳米线<sup>[31]</sup>；以锗和碘化锗为起始原料，喷金的硅片为沉积衬底，控制加热区温度为 1000-1100 ，沉积区温度为 100-200 ，通过体系内部的化学反应和气相传输，可以制得锗纳米线<sup>[32]</sup>等等。

#### 气-固 (vapor-solid, VS) 生长机制

VLS 机制中，有一个突出的特点就是合金相的生成。小的合金团簇充当了一维

纳米结构的引发点,在此基础上成核并进一步生长得到一维纳米结构。与 VLS 机制相比,VS 机制没有金属催化剂加入,一维纳米结构的生长依赖基底上纳米尺寸的凹坑或蚀丘的纳米限域作用,或者通过控制反应条件,在晶核形成后使之沿着某一方向上优先生长,进而生成一维纳米结构材料。虽然使用气-固方法制备纳米材料非常普遍,但是气-固生长机制的研究远没有 VLS 生长机制深入,获得的实验证据也较少。一般认为在生长过程中控制低的过饱和度有利于纳米结构材料的生成。Sears 在大量实验的基础上提出了基于轴向螺旋位错的假设,他认为该方法生成的一维纳米材料具有轴向的螺旋位错可以吸引反应物原子到表面然后向尖端迁移生长。这个假设虽然可以在动力学上解释一维纳米结构的生长,但是由于至今为止并没有观察到他所说的“螺旋位错”而无法证实。虽然如此,该方法生成的一维纳米结构材料还是可以观察到圆锥形的尖端,这一尖端结构在生长动力学上是有利的。

哈佛大学的 Yang 等<sup>[33]</sup>用改进的晶体气-固生长法制备了定向排列的 MgO 纳米丝。方法如下:用 1:3 质量比混合的 MgO 粉(200 目)和碳粉(300 目)作为原料,在高纯 Ar 气的保护下放入管式炉中加热到 1200℃,生成的 Mg 蒸气被流动的 Ar 气传输到远离混合粉末的纳米“生长区”,在生长区放置了 MgO(001)衬底材料。该衬底预先经过处理,在其表面形成了许多的纳米尺度的凹坑或蚀丘。Mg 蒸气到达这里后,首先在纳米级凹坑或蚀丘上成核,再按气-固生长机制在衬底上垂直于表面生长,形成了直径为 7-40 nm、高度达 1-3 μm 的 MgO 纳米丝“微型森林”。需要指出的是,凹坑或蚀丘为纳米线生长提供了成核位置,并且它的尺寸限定了 MgO 纳米丝的临界成核直径,从而使 MgO 生长成直径为纳米级的丝。

### 1.3.3 硬模板法制备一维纳米材料

模板法制备纳米材料可以追溯到 1970 年。G. E. Possin<sup>[34]</sup>在用高能离子轰击云母形成的孔中制备出了直径只有 40 nm 的多种金属线;W. D. Williams 和 N. Giordano<sup>[35]</sup>改进了这一方法制备出直径小于 10 nm 的 Ag 线。在此之后,模板法得到了迅速发展。近十年来,“模板合成”技术越来越引起人们的关注。其合成原理



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库