

湿法刻蚀 Ag 纳米线阵列制备 SiO₂ 固态纳米孔薄膜

辛若晨^{1,3}, 李国华¹, 高俊华², 曹鸿涛³

(1. 浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014; 2. 西湖大学光电研究院, 杭州 311421;
3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

摘要 相比传统生物纳米孔薄膜, 固态纳米孔薄膜在化学、机械及热稳定性方面表现更优, 因此在生物探测和生命健康等领域具有广泛应用前景. 本文通过多靶磁控共溅射系统制备银(Ag)纳米线阵列-二氧化硅(SiO₂)复合超材料薄膜, 并采用化学湿法刻蚀技术, 利用过氧化氢(H₂O₂)刻蚀液选择性溶解 Ag 纳米线阵列, 成功制备了平均直径约为 5 nm 的 SiO₂ 固态纳米孔阵列薄膜. 通过 X 射线衍射、电感耦合等离子体发射光谱和椭圆偏振光谱等分析手段, 证实了 Ag 纳米线在 H₂O₂ 溶液中完全溶解, 并阐明了 Ag 纳米线与 H₂O₂ 的化学反应机理. 此外, 利用扫描电子显微镜和小角 X 射线散射仪对 SiO₂ 固态纳米孔阵列的形貌及微结构尺寸进行了表征. 本研究成功制备了直径小于 10 nm 的 SiO₂ 固态纳米孔阵列结构, 为高效制备 SiO₂ 固态纳米孔阵列提供了新的思路.

关键词 固态纳米孔; 化学湿法刻蚀; 银纳米线阵列; 溶解; 磁控溅射

中图分类号 O614; O645; TB333

文献标志码 A

doi: 10.7503/ejcu20250005

SiO₂ Solid-state Nanopore Films Prepared by Wet Etching Ag Nanowire Arrays

XIN Ruochen^{1,3}, LI Guohua¹, GAO Junhua^{2*}, CAO Hongtao^{3*}

(1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. Westlake Institute for Optoelectronics, Hangzhou 311421, China;

3. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract Solid-state nanopore films are used widely in biological detection, life and health, and other sectors because they are more chemically, mechanically, and thermally stable than traditional biological nanopore films. Using a multi-target magnetron co-sputtering system, silver (Ag) nanowire array-silicon dioxide (SiO₂) composite metamaterial films were created. The Ag nanowire arrays were selectively dissolved by hydrogen peroxide (H₂O₂) solution, and chemical wet etching produced SiO₂ solid nanopore array films with an average diameter of about 5 nm. X-ray diffraction, inductively coupled plasma optical emission spectroscopy and spectroscopic ellipsometry were used to confirm the complete dissolution of Ag nanowires in H₂O₂ solution, and the chemical reaction mechanism between Ag nanowires and H₂O₂ was clarified. In addition, scanning electron microscopy and small-angle X-ray scattering were used to characterize the morphology and microstructure size of SiO₂ solid state nanopore array. In this study, SiO₂ solid state nanopore arrays with a diameter of less than 10 nm were successfully fabricated, which provides a new idea for the efficient preparation of solid-state nanopore arrays.

收稿日期: 2025-01-08. 网络首发日期: 2025-03-18.

联系人简介: 曹鸿涛, 男, 博士, 研究员, 主要从事功能薄膜与器件方面的研究. E-mail: h_cao@nimte.ac.cn

高俊华, 男, 博士, 研究员, 主要从事纳米光子学薄膜方面的研究. E-mail: gaojunhua@wioe.westlake.edu.cn

基金项目: 浙江省尖兵科技计划项目(批准号: 2024C01243(SD2))和宁波市自然科学基金(批准号: 2021J201)资助.

Supported by the "Pioneer" and "Leading Goose" R&D Program of Zhejiang Province, China(No. 2024C01243(SD2)) and the Ningbo Natural Science Foundation, China(No. 2021J201).

Keywords Solid state nanopore; Chemical wet etching; Ag nanowire array; Dissolution; Magnetron sputtering

2001年, Li等^[1]通过聚焦离子束技术在Si₃N₄薄膜上成功制备出直径为61 nm的固态纳米孔. 基于其研究成果, 研究人员利用聚焦离子束或电子束技术在氧化物或氮化物等薄膜材料上制备了固态纳米孔, 目前已经开发出几种包括离子束或电子束光刻在内的有效且可重复的制造单个固态纳米孔的方法^[2,3]. 然而, 这些技术不仅需要昂贵的设备, 而且产率低(一次只能制造一个纳米孔), 难以快速加工制作固态纳米孔阵列. 固态纳米孔在生物分子检测中, 特别是在DNA和RNA测序^[4,5]中具有重要的应用, 而固态纳米孔阵列则可以在此基础上实现高通量物理检测, 提升检测效率, 并且在纳滤^[6]、超级电容器^[7]以及能量转换和存储^[8]等其它领域也具有广阔的应用前景. 在重大应用牵引下, 近年来科研人员着力探索更简单高效的纳米孔及纳米孔阵列制造方法, 例如掩模蚀刻^[9]、化学湿法蚀刻和各向异性湿法刻蚀等^[10,11]. Chen等^[12]使用纳米球颗粒作为掩膜, 经过化学刻蚀得到规则排列的直径为(245±5) nm的纳米孔阵列. Jia等^[13]使用阳极氧化铝模板法在铝板上制备了直径为50 nm的纳米孔阵列. Liu等^[14]使用一种改进的三步各向异性湿法刻蚀方法在Si₃N₄/SiO₂/Si/SiO₂/Si₃N₄叠层上实现可控开孔, 最小纳米孔尺寸为8.3 nm. 然而上述纳米孔和纳米孔阵列制造方法仍存在制备工艺复杂、孔加工可控性较差及孔阵列制备效率低等问题.

本文基于金属Ag纳米线阵列-SiO₂复合超材料薄膜, 利用过氧化氢(H₂O₂)溶液对金属Ag溶解的特异性和选择性(不溶解SiO₂), 成功制备出孔平均直径约为5 nm的固态纳米孔阵列, 并研究了固态纳米孔的微观结构形貌以及Ag与H₂O₂溶液发生反应的机理, 探索了Ag相去除前后复合薄膜光学性能的演变. 制备的固态纳米孔薄膜有望用于制备生物分析传感器.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

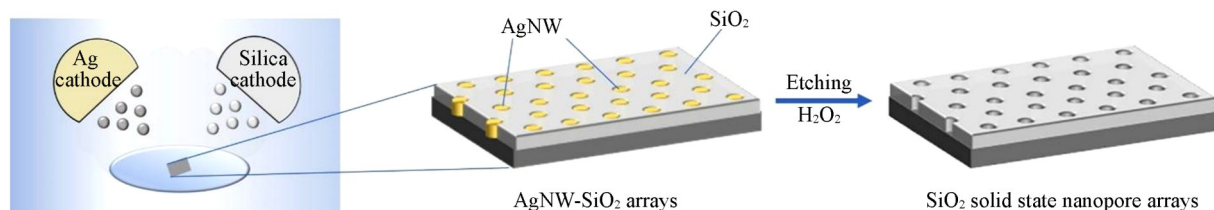
无水乙醇和丙酮, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 30%(质量分数)过氧化氢, 分析纯, 上海沃凯生物技术有限公司.

Jsputter 8000型高真空多靶磁控溅射系统, 日本Ulvac公司; Verios G4 UC型扫描电子显微镜(SEM), 美国Thermo Scientific公司; D8 Advance型X射线衍射仪(XRD), 德国Bruker公司; Xeuss 3.0 UHR型小角X射线散射仪(SAXS), 法国Xenocs Sas公司; M-200DI型光谱型椭偏仪(SE), 美国J. A. Woollam公司; Spectro Arcos型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES), 德国Spectro公司; ME204E型电子天平, 瑞士Mettler Toledo公司.

1.2 实验过程

1.2.1 AgNW-SiO₂复合超材料薄膜的制备 在沉积薄膜之前, 依次使用丙酮、乙醇和去离子水对衬底(包括硅片和石英玻璃)进行超声清洗15 min. 利用高真空多靶磁控溅射系统, 选取Ag金属靶材(纯度99.9%)和SiO₂陶瓷靶材, 采用射频共溅射方式制备, 共溅射过程中分别独立控制金属靶材与陶瓷靶材的溅射功率. 室温条件下, 当沉积室真空度低于2×10⁻⁴ Pa时, 同时开启Ag靶与SiO₂靶电源, 在基板上匀速旋转的衬底(不加热衬底)表面进行磁控共溅射沉积(基板转速为15 r/min), 获得金属Ag纳米线(Nano wire, NW)-SiO₂复合超材料薄膜. 溅射过程中, 通入Ar气, 使真空室的压力保持在0.22 Pa. 垂直AgNW阵列-SiO₂复合超材料薄膜的自组织生长机理可参见本研究团队的前期研究工作^[15,16], 制备过程如Scheme 1所示.

1.2.2 SiO₂固态纳米孔阵列薄膜的制备 将30% H₂O₂溶液与去离子水按照体积比1:30的比例配制成500 mL刻蚀液, 在室温条件下对AgNW-SiO₂复合超材料薄膜中的金属Ag相进行选择性刻蚀. 将AgNW-SiO₂复合超材料薄膜样品置于刻蚀液中进行刻蚀, 刻蚀时间为1 h. 刻蚀结束后, 用去离子水和乙醇对刻蚀后的样品进行超声清洗5 min, 再用氮气吹干, 即得到固态纳米孔阵列薄膜. 制备过程如Scheme 1所示.



Scheme 1 Schematic diagram of preparation process of solid state nanopore array film

2 结果与讨论

2.1 AgNW-SiO₂复合超材料薄膜与固态纳米孔薄膜的形貌

为表征 AgNW-SiO₂复合超材料薄膜和 SiO₂固态纳米孔的微观结构特征, 图 1(A)和 1(B)分别给出了 AgNW-SiO₂复合超材料薄膜和去除 Ag 纳米线的固态纳米孔薄膜的表面扫描电子显微镜(SEM)观察结果, 图 1(C)和 1(D)分别为 AgNW-SiO₂复合超材料薄膜中 Ag 纳米线和 SiO₂固态纳米孔的平均直径统计图, 平均直径约为 5 nm, 拟合方法均使用高斯拟合法. 图 1(A)中样品的 Ag 和 SiO₂靶的溅射功率分别为 4 和 90 W, 采用射频(Radio Frequency)电源基板偏置为 38 W, 镀膜时间为 150 min. 图 1(A)左上插图 of 高分辨率的 AgNW-SiO₂复合超材料薄膜表面 SEM 照片, 能够看出 Ag 纳米线与 SiO₂基质清晰分明, Ag 纳米线(黄色虚线圆圈内浅色区域)嵌入 SiO₂基质并且分布均匀, 平均直径约为 5 nm. 图 1(A)左下插图 of 金属 AgNW-SiO₂复合超材料薄膜的截面 SEM 照片, 可以明显看出 Ag 纳米线垂直排列在 SiO₂基质(黄色区域为 AgNW, 灰色区域为 SiO₂)中, Ag 纳米线的平均长度约为 113 nm, 周期约为 10 nm, 且具有沿垂直衬底方向有序排布的特点. 在磁控溅射制备复合薄膜的过程中: 一方面, 基于 Ag-SiO₂体系中两相不互溶及热力学主导的相分离特性, Ag 和 SiO₂两相间将自发分离生长; 另一方面, 在衬底偏压提供的外界高能粒子轰击辅助的生长条件下, 沉积吸附原子的表面迁移占主导地位, 且由于 Ag 原子在

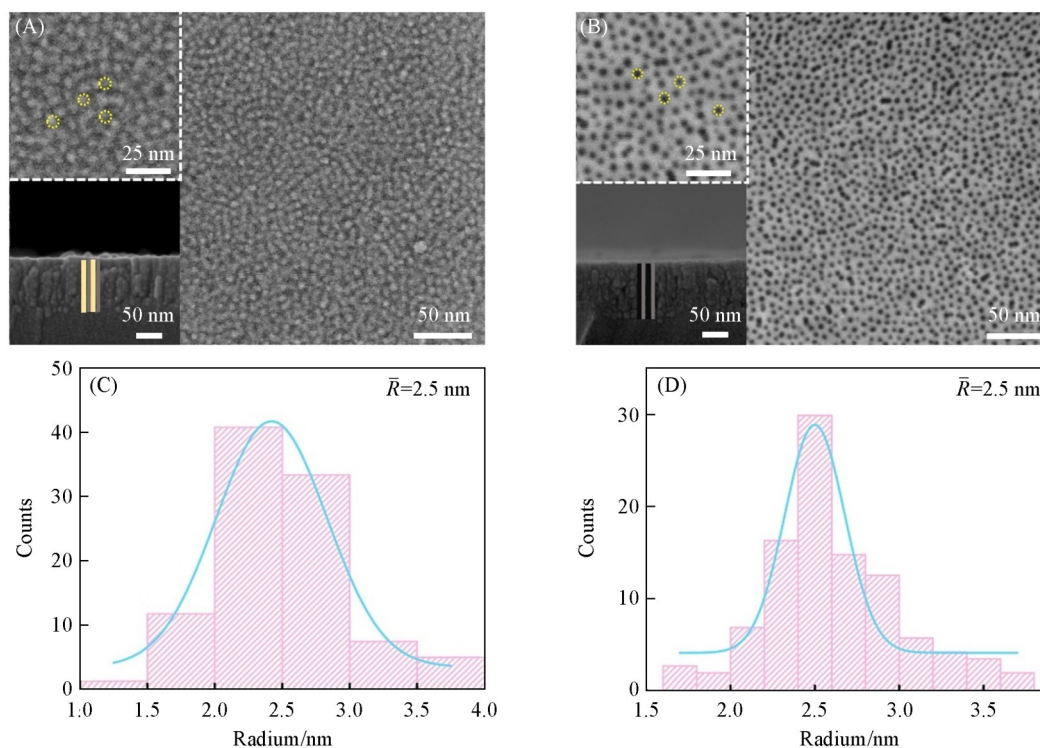


Fig. 1 SEM images of AgNW-SiO₂ metamaterial film(A) and SiO₂solid state nanopores film(B), and histograms of statistical diameter distribution of AgNW(C) and SiO₂solid state nanopores(D) in AgNW-SiO₂ metamaterial film

Insets: the high-magnification images and the cross-sectional images.

Ag 表面的吸附能大于 Ag 原子在非晶 SiO₂ 表面的吸附能, 使得生长过程中新加入的 Ag 原子倾向于在稳定的 Ag(111) 晶面(低能密排面)上排列并沿<111> 晶体学方向保持纳米线的垂直生长而非重新形核, 同理, SiO₂ 基团倾向于迁移到非晶 SiO₂ 基质表面吸附生长. 因此, 在上述热力学与动力学条件协同作用下, 成功实现了非晶 SiO₂ 基质中排列一致的垂直 Ag 纳米线阵列的可控制备^[15,16].

图 1(B) 中样品是与图 1(A) 同样的参数下制备的 AgNW-SiO₂ 复合超材料薄膜经过化学刻蚀去除金属相后得到的 SiO₂ 固态纳米孔薄膜. 图 1(B) 左上方为高分辨率的固态纳米孔薄膜表面 SEM 照片, 可以清楚地看到纳米孔(黄色虚线圆圈内深色区域)的密集排列, 纳米孔具有明显的亚 10 nm 的线间间隙、孔直径约为 5 nm、孔密度约为 5×10⁶ PPI(Pores per inch, 指单位英寸长度下孔的数量). 图 1(B) 左下方为固态纳米孔薄膜的截面 SEM 照片, 从根部到尖端纳米孔垂直排列(黑色区域为纳米孔, 灰色区域为 SiO₂). 由于化学刻蚀液仅选择性地刻蚀去除金属 Ag 相, 并不损伤 SiO₂ 相, 因此 SiO₂ 固态纳米孔的直径主要由 AgNW 的直径来决定. 值得注意的是, SiO₂ 固态纳米孔薄膜是在室温条件下直接进行化学刻蚀获得的, 即无需额外的局域高能微加工工艺, 不仅工艺简单、利于集成, 还可以大面积制备, 进一步提高了纳米孔的制备效率.

2.2 AgNW-SiO₂ 复合超材料薄膜中 Ag 溶解的机理

本研究中固态纳米孔的制备是通过化学刻蚀将金属 Ag 相去除得以实现的. Ag 是一种相对难溶的金属, 其溶解通常需要使用硝酸、王水等氧化性强的酸作为刻蚀液, 但在硝酸、王水等氧化性酸中 SiO₂ 基质也会发生溶解^[17], 从而难以实现 Ag 的选择性刻蚀去除. 想要刻蚀去除金属 Ag 的同时保留得到完好无损的 SiO₂ 基质, 即固态 SiO₂ 纳米孔阵列薄膜, 就要找到更佳的化学刻蚀液, 既能去除金属 Ag 相, 又不会破坏 SiO₂ 纳米孔阵列结构. 经过文献调研与尝试^[18,19], H₂O₂ 溶液能够顺利地解决这个问题.

具体来说, 是将 AgNW-SiO₂ 复合超材料薄膜浸没在 H₂O₂ 溶液中一段时间. 在该过程中, H₂O₂ 与 Ag 纳米线发生化学反应, 生成 H₂O 和 O₂, 同时 Ag 相由单质态转变为 Ag⁺ 离子. 得益于 Ag 纳米线超大的比表面积^[20], 蚀刻过程中会产生大量对 H₂O₂ 分解反应有利的位点, 进而加速反应的进行. 另一方面, 溶解过程中可以观察到样品表面产生大量的气泡^[21], 如图 2 所示. AgNW-SiO₂ 复合超材料薄膜在 H₂O₂ 溶液中参与 H₂O₂ 的分解反应, 产生 O₂, AgNW 溶解为 Ag⁺ 离子后, 只剩下孔洞的 SiO₂ 相[图 2(B)]. 起泡过程为溶解反应的速度加快和刻蚀过程的完整性及彻底性提供了良好的反应动力学条件.

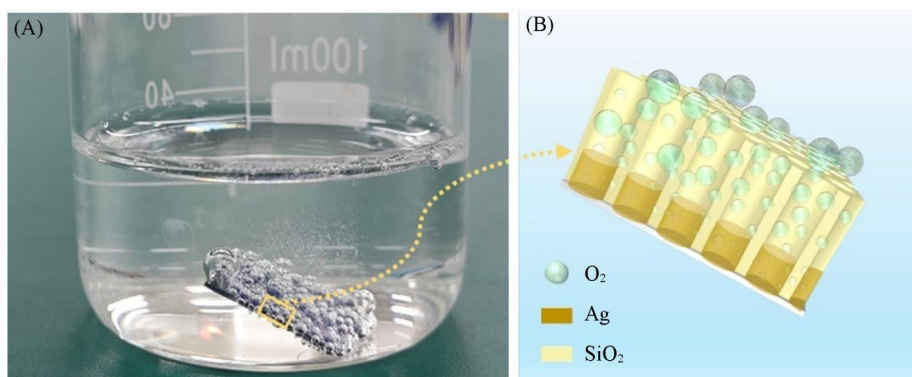


Fig. 2 Ag dissolution photos(A) and microstructure of the SiO₂ arrays(B)

H₂O₂ 分解的机制可以用 Haber-Weiss 反应^[22] 来解释, 具体反应如下:



在反应过程中会生成一些反应性中间体, 如羟基自由基和超氧阴离子, 这些反应中间体不稳定,

极易进行后续反应^[23]。同时,由于AgNW-SiO₂复合超材料薄膜刻蚀会形成独特的纳米孔道结构,其与H₂O₂间会产生局部限域相互作用,从而利于缩短AgNW的刻蚀时间。综上,AgNW-SiO₂薄膜内的Ag纳米线阵列与H₂O₂反应的热力学和动力学条件皆具备。

2.3 AgNW-SiO₂复合超材料薄膜与固态纳米孔薄膜的XRD分析

图3(A)为AgNW-SiO₂复合超材料薄膜和相应固态纳米孔薄膜的XRD谱图。AgNW-SiO₂薄膜的XRD谱中存在3个衍射峰,对应的衍射角分别为38.1°,44.3°以及64.4°,与Ag的标准PDF卡片(PDF#04-0783)进行对比发现,3个衍射峰分别与Ag的(111)、(200)以及(220)晶面相对应^[24],其中,(111)晶面的衍射峰最强,说明Ag纳米线呈现出明显的沿(111)晶面择优生长的特征;同时其衍射图谱中未出现SiO₂相的衍射峰,表明SiO₂相主要为非晶态。对比发现,SiO₂固态纳米孔薄膜样品的XRD谱图中不存在任何明显的衍射峰,刻蚀前后Ag晶体相的变化(从有到无)有力地证实了AgNW的选择性刻蚀以获得SiO₂纳米孔阵列结构的思路。同时AgNW的结构形状将决定SiO₂纳米孔的结构形状。

AgNW-SiO₂薄膜经过湿法刻蚀处理后,金属AgNW结构被完全去除。AgNW-SiO₂薄膜中的Ag被选择性去除,很有可能是由于AgNW直接溶解在H₂O₂溶液中。为进一步验证这一推测,对刻蚀液进行测试。通过刻蚀过程中的3组对照实验(采取相同样品及相同体积的刻蚀液按实验部分1.2.2节湿法刻蚀步骤进行实验),依次取刻蚀时间为10,20和55min的等量刻蚀液,经ICP-OES测试得到Ag含量数据。从图3(B)可以看出,20~55min时,溶液中Ag含量没有明显增加,这是由于复合超材料薄膜中大部分Ag已经被刻蚀并进入H₂O₂溶液中。在刻蚀过程中,H₂O₂刻蚀液的添加量远大于Ag的含量,同时为确保AgNW-SiO₂薄膜中的Ag被完全去除,选择刻蚀时间为1h。根据ICP-OES测试结果,可推测随着刻蚀时间的延长,复合超材料薄膜中Ag含量减少,Ag与H₂O₂溶液的反应速率减慢,随后Ag被完全刻蚀。综合上述分析可知,经H₂O₂溶液刻蚀后AgNW-SiO₂复合超材料薄膜中金属Ag相被完全去除,形成化学稳定性好的SiO₂固态纳米孔薄膜。

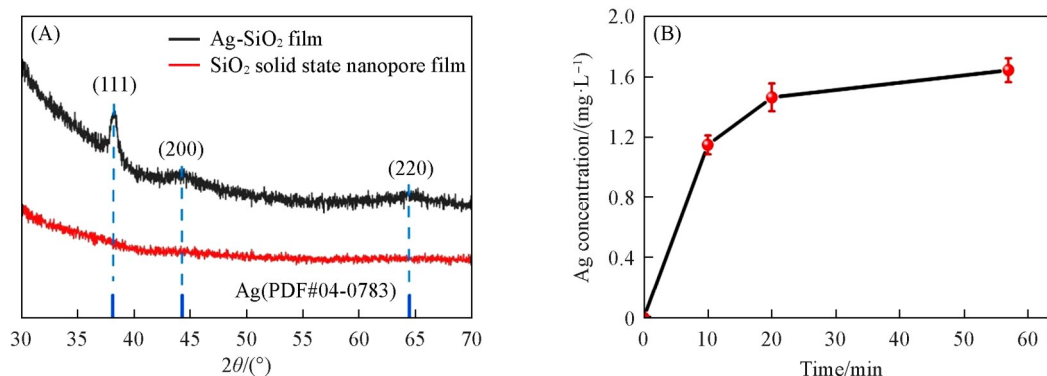


Fig. 3 XRD patterns of AgNW-SiO₂ film and solid state nanopore film(A) and Ag concentration-time curve of AgNW-SiO₂ film in H₂O₂ solution(B)

2.4 AgNW-SiO₂复合超材料薄膜与SiO₂固态纳米孔薄膜的光学性能及光学常数

通过光谱型椭偏仪测试,得到以石英玻璃为衬底的AgNW-SiO₂复合超材料薄膜与SiO₂固态纳米孔薄膜的透过光谱,如图4(A)所示。从图4(A)能够看出,AgNW-SiO₂薄膜在可见光波段(412 nm处)会产生一个明显的AgNW径向等离激元共振吸收峰,在近红外波段(1000~1200 nm)表现出高透过性。而去除金属Ag相的SiO₂固态纳米孔薄膜在可见至近红外波段均呈现出高透过性,透过光谱几乎与石英衬底的一致,甚至高于石英衬底。AgNW径向等离激元共振吸收的消失也间接证明了AgNW-SiO₂复合超材料薄膜中金属Ag相得到完全去除。同时,通过椭圆偏振光谱仪检测,并根据薄膜实际结构进行建模,拟合光谱得到AgNW-SiO₂复合超材料薄膜和SiO₂固态纳米孔薄膜的光学常数如图4(B)和(C)所示。在380~1200 nm波段,AgNW-SiO₂复合超材料薄膜去除Ag后得到的SiO₂固态纳米孔薄膜折射率(*n*)低于1.4(接近SiO₂的1.45),消光系数(*k*)为0,这些特点也可证明金属Ag相得到完全去除。拟合光谱结果如图4(D)和4(E)所示,建立的模型曲线(虚线)与测试曲线(实线)吻合得较好,证明椭偏拟合过

程合理, 所得到的光学常数可靠.

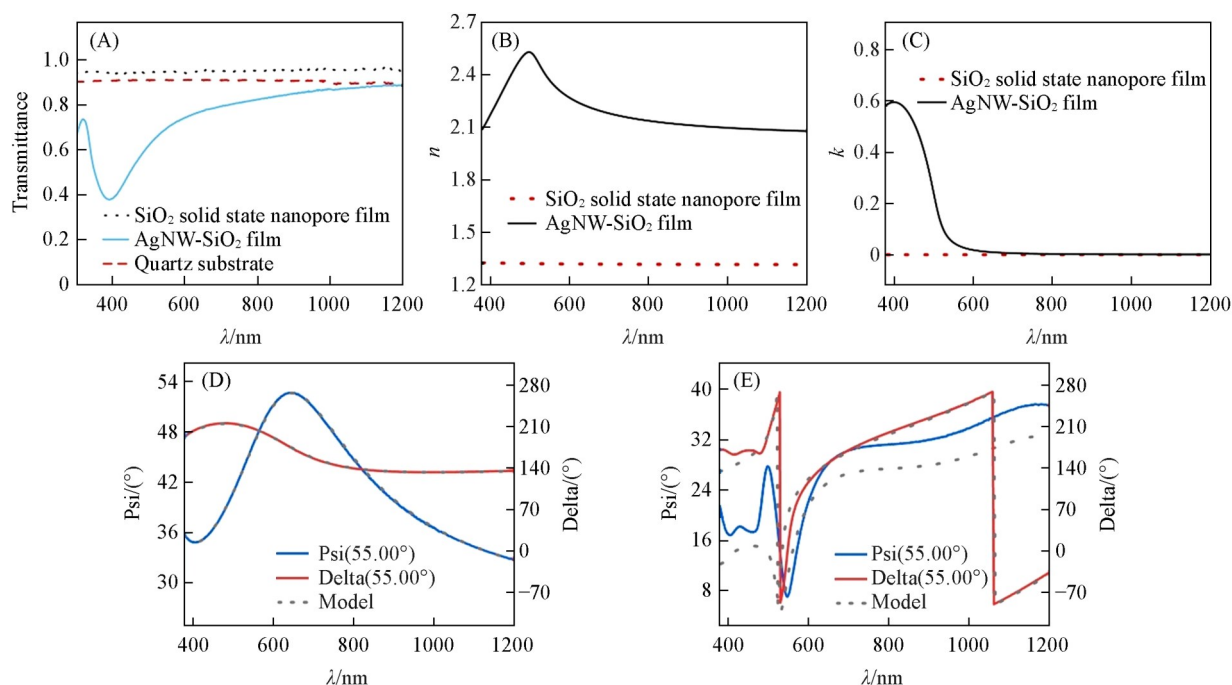


Fig. 4 Transmittance spectra(A), refractive index(B) and extinction coefficient(C) of AgNW-SiO₂ film and SiO₂ solid state nanopore film, the ellipsometry fitting results(dotted line) and the experimental spectra(solid lines) of SiO₂ solid state nanopore(D) and AgNW-SiO₂ film(E)

2.5 固态纳米孔的微结构特征

小角 X 射线散射(SAXS)可以用于探测物质或材料的微观结构, 包括微观结构的尺寸大小、形状、分布和结晶性等参数^[25,26]. SAXS 测试得到的信号强度来自于物质内部 1~100 nm 量级范围内电子密度的起伏, 由于 AgNW 阵列与 SiO₂ 基质间、空气与 SiO₂ 基质间均具有显著的电子密度差, SAXS 测试可以用来得到两种样品的微结构特征^[27]. 硅片衬底的全反射角为 0.18°^[28], 设置测试入射角为 0.2°, 入射 X 射线的波长为 0.154 nm, 样品到探测器的距离为 250 mm, 探测时间为 300 s. 图 5(A)和(B)分别为以硅片为衬底的 AgNW-SiO₂ 复合超材料薄膜和 SiO₂ 固态纳米孔薄膜的 2D SAXS 花样. 图 5(A)和(B)中长虚线标注的位置对应样品的特征峰即布拉格峰, 布拉格峰是周期性纳米结构产生的特征峰. 在两种样品中, AgNW/空气与 SiO₂ 基质在垂直方向均呈均匀间隔分布, 使得二维 SAXS 图中不仅有一级衍射峰, 还会产生二级散射峰(如图短虚线所示)^[29], 即 AgNW-SiO₂ 复合超材料薄膜和 SiO₂ 固态纳米孔薄膜均具有良好的周期性, SiO₂ 纳米孔结构形状与 AgNW 的结构形状一致. 图 5(C)为 AgNW-SiO₂ 复合超材料薄膜和 SiO₂ 固态纳米孔薄膜沿 q_z 方向不同 q_y 强度分布的 1D SAXS 图, 样品的周期可以根据下式计算:

$$S=2\pi/q_y \quad (6)$$

式中: q_y(nm⁻¹)为布拉格峰位置; S(nm)为样品的周期. 经过计算, AgNW-SiO₂ 复合超材料薄膜和 SiO₂ 固态纳米孔薄膜的周期约为 10 nm. 接下来, 可以根据下式获得样品的直径:

$$I(q) = I_c V^2 \rho_0^2 \frac{1}{2qH} \exp\left(\frac{-q^2 R^2}{4}\right) \quad (7)$$

式中: I(q)为粒子的散射强度分布; V=2πR²H(将粒子近似为圆柱体, nm³); ρ₀是体系中散射体(也可称为粒子)的电子密度; R(nm)为粒子的半径; H(nm)为粒子的高度. 由式(7)可知, lnI(q)与 q²成正比, 以 lnI(q)对 q²作图被称为 Guinier 近似图^[30,31]. 图 5(D)为 AgNW-SiO₂ 复合超材料薄膜和固态纳米孔薄膜的 Guinier 近似图, 曲线的斜率对应纳米线(纳米孔)的半径, 可以计算得到纳米线(纳米孔)的直径约为 5 nm. 经过对比发现, SAXS 测试的计算结果与 SEM 的观测结果一致.

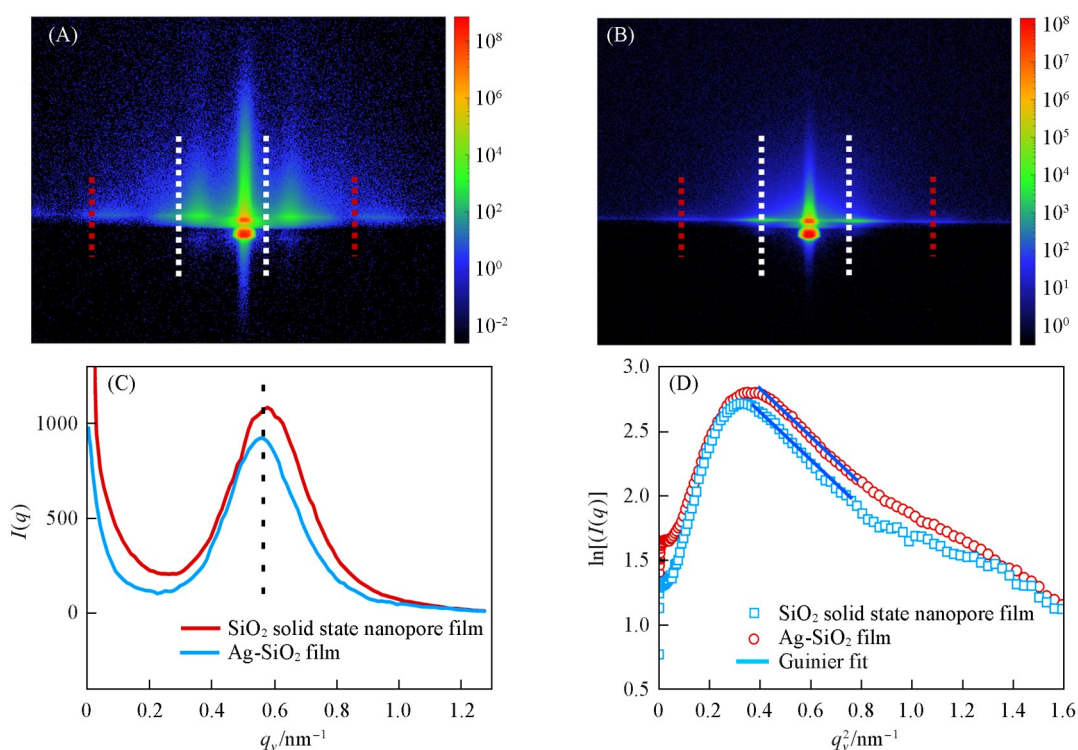


Fig. 5 2D SAXS patterns of the AgNW-SiO₂ samples(A) and SiO₂ solid state nanopores(B), 1D SAXS maps plotted along the q_y direction at different q_z locations(C) and the Guinier fits on the 1D SAXS intensity profiles(D) of AgNW-SiO₂ films and SiO₂ solid-state nanopore films

3 结 论

在AgNW-SiO₂复合超材料薄膜的基础上,采用不与SiO₂基质反应的H₂O₂作为刻蚀液,通过化学湿法刻蚀将Ag相溶解于H₂O₂溶液中.通过XRD,SEM,SE和SAXS等系列表征手段验证了Ag相的完全溶解并分析了SiO₂固态纳米孔的微结构特征.实验观察到H₂O₂与Ag相的化学反应速度很快,在1 h内即可把具有纳米级精细结构的Ag纳米线阵列完全溶解,SiO₂基质不与刻蚀液反应,借此成功制备了直径约为5 nm的SiO₂固态纳米孔阵列薄膜.与其它固态纳米孔和纳米孔阵列制备方法相比,本文的方案不仅工艺简单,而且所获纳米孔尺寸更小,且可高效制备固态纳米孔阵列结构,为固态纳米孔及其阵列结构的制备提供了新的思路.

参 考 文 献

- [1] Li J., Stein D., McMullan C., Branton D., Aziz M. J., Golovchenko J. A., *Nature*, **2001**, 412(6843), 166—169
- [2] Doan T. H. P., Fried J. P., Tang W. X., Hagness D. E., Yang Y., Wu Y. F., Tilley R. D., Gooding J. J., *Nano Lett.*, **2024**, 24(21), 6218—6224
- [3] Spende A., Sobel N., Lukas M., Zierold R., Riedl J. C., Gura L., Schubert I., Moreno J. M. M., Nielsch K., Stühn B., Hess C., Trautmann C., Toimil-Molares M. E., *Nanotechnology*, **2015**, 26(33), 335301
- [4] Chen S. C., Yan H., Tang P., Zhou S., Tian R., Yin Y. J., Liang L. Y., Wang D. Q., Weng T., *Micronanoelectronic Technology*, **2022**, 59(7), 702—709(陈山川, 闫汉, 唐鹏, 周硕, 田荣, 尹雅洁, 梁丽媛, 王德强, 翁婷. 微纳电子技术, **2022**, 59(7), 702—709)
- [5] Zhang X. J., Qi G. D., Yang M. S., Weng T., Liang L. Y., Wang D. Q., *Chinese J. Anal. Chem.*, **2023**, 12(51), 1867—1877(张晓君, 奇国栋, 杨森森, 翁婷, 梁丽媛, 王德强. 分析化学, **2023**, 12(51), 1867—1877)
- [6] Surwade S. P., Smirnov S. N., Vlassiuk I. V., Unocic R. R., Veith G. M., Dai S., Mahurin S. M., *Nat. Nanotechnol.*, **2015**, 10(5), 459—464
- [7] Zhao C. X., Liu J. N., Li B. Q., Ren D., Chen X., Yu J., Zhang Q., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(36), 2003619
- [8] Qiu J. J., Duan Y., Li S. Y., Zhao H. P., Ma W. H., Shi W. D., Lei Y., *Nano-Micro Lett.*, **2024**, 16(1), 130
- [9] Chen Y., Chen Y. H., Long J. Y., Shi D. C., Chen X., Hou M. X., Gao J., Liu H. L., He Y. B., Fan B., Wong C. P., Zhao N., *Int. J.*



- Extreme Manuf.*, **2021**, 3(3), 035104
- [10] Chen Q., Wang Y. F., Deng T., Liu Z. W., *Nanotechnology*, **2018**, 29(8), 085301
- [11] He M. M., Tu Y., Li Y. B., Zhang L., *J. Funct. Mater.*, **2018**, 49(5), 5156—5162(何苗苗, 涂英, 李玉宝, 张利. 功能材料, **2018**, 49(5), 5156—5162)
- [12] Chen Y., Li Z. J., Shi D. C., Dong S. K., Chen X., Gao J., *Mater. Today Commun.*, **2023**, 35, 105519
- [13] Jia H. P., Li Z. Y., Wang B. Z., Xing G. C., Wong Y. L., Ren H., Li M. J., Wong K. Y., Lei D. Y., Wong L. W., Zhao J., Zhang W. D., Sang S. B., Jian A. Q., Zhang X. M., *ACS Photonics*, **2022**, 9(2), 652—663
- [14] Hong H., Wei J. T., Lei X., Chen H. Y., Sarro P. M., Zhang G. Q., Liu Z. W., *Microsyst. Nanoeng.*, **2023**, 9(1), 63
- [15] Gao J. H., Wu X. Z., Li Q. W., Du S. Y., Huang F., Liang L. Y., Zhang H. L., Zhuge F., Cao H. T., Song Y. L., *Adv. Mater.*, **2017**, 29(16), 1605324
- [16] Hu H. B., Gao W. J., Zang R., Gao J. H., Tang S. W., Li X. Y., Liang L. Y., Zhang H. L., Cao H. T., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(32), 2002287
- [17] Zhu X. Z., Liang C. Z., Yao Y. W., *Chemical Reagents*, **1990**, 12(6), 374—375(朱效中, 梁灿忠, 姚英文. 化学试剂, **1990**, 12(6), 374—375)
- [18] Patra S., Munichandraiah N., *J. Chem. Sci.*, **2009**, 121(5), 675—683
- [19] Guo J. Z., Cui H., Zhou W., Wang W., *J. Photoch. Photobio. A*, **2008**, 193(2/3), 89—96
- [20] Flätgen G., Wasle S., Lübke M., Eickes C., Radhakrishnan G., Doblhofer K., Ertl G., *Electrochim. Acta*, **1999**, 44(25), 4499—4506
- [21] Weiss J., *Nature*, **1934**, 133(3365), 648—649
- [22] Devi G. N., Renjith R., Suresh G., Sornadurai D., Rajaraman R., Viswanath R. N., *Catal. Lett.*, **2023**, 153(1), 239—247
- [23] Aghamalyan M. A., Hunanyan A. A., Aroutiounian V. M., Aleksanyan M. S., Sayunts A. G., Zakaryan H. A., *J. Contemp. Phys.-Arme.* **2020**, 55(3), 235—239
- [24] Liu J. F., Zhao H. C., Liang F. N., You X. R., Zhou K., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(10), 20230009(刘建芳, 赵浩成, 梁芳楠, 尤雪瑞, 周琨. 高等学校化学学报, **2023**, 44(10), 20230009)
- [25] Fang T., Wang C. L., Yu H., *Acta Optica Sinica*, **2024**, 44(11), 324—331(方彤, 王成龙, 喻虹. 光学学报, **2024**, 44(11), 324—331)
- [26] Posselt D., Zhang J., Smilgies D. M., Berezkin A. V., Potemkin I. I., Papadakis C. M., *Prog. Polym. Sci.*, **2017**, 66, 80—115
- [27] Müller-Buschbaum P., *Eur. Polym. J.*, **2016**, 81, 470—493
- [28] Cansizoglu H., Cansizoglu M. F., Finckenor M., Karabacak T., *Adv. Opt. Mater.*, **2013**, 1(2), 158—166
- [29] Heitsch A. T., Patel R. N., Goodfellow B. W., Smilgies D. M., Korgel B. A., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114(34), 14427—14432
- [30] Yang C. M., Hong C. X., Zhou P., Miao X. R., Li X. Y., Li X. H., Bian F. G., *Materials China*, **2021**, 40(2), 112—119(杨春明, 洪春霞, 周平, 缪夏然, 李小芸, 李秀宏, 边风刚, 中国材料进展, **2021**, 40(2), 112—119)
- [31] Zhu Y. P., *Small Angle Scattering of X-Rays*, Chemical Industry Press, Beijing, **2008**, 21—45(朱育平. 小角X射线散射, 北京: 化学工业出版社, **2008**, 21—45)

(Ed.: X, V, K, M)