

# 介观尺度的材料设计、制备与组装技术研究进展

## Progress in Design, Preparation and Assembly of Material at Mesoscale

北京航空材料研究院钢与稀贵金属研究所 刘大博 祁洪飞 滕乐金 罗飞 田野

**[摘要]** 结合本专业组的工作,对近年来介观尺度的材料设计、制备与组装技术进行了综述,着重阐述了反点阵列和核壳结构的制备与组装技术,以及结构的设计与控制。在此基础上,分析了其发展前景和今后的研究方向。

**关键词:** 介观尺度 材料 设计 组装

**[ABSTRACT]** The recent research development on design, preparation and assembly of materials at mesoscale is reviewed combined with previous work of our research team. Preparation and assembly technology of antidot array and core/shell structures are analyzed in detail. In addition, the design and control of microstructure is also discussed. Finally, the forecast to the future developments of this research field is investigated.

**Keywords:** Mesoscale Materials Design Assembly

介观尺度的材料设计及其制备技术是当前世界科技领域中最重要的前沿方向之一。介观尺度是指材料的特征结构尺寸在纳米量级(1~100 nm),在该尺度范围内,材料的性能往往发生突变,表现出过去不曾为人们所理解的特殊性能<sup>[1]</sup>。例如,纳米粒子与光存在复杂的交互作用,而包括矫顽力、饱和磁化强度、磁导率等在内的磁学性能均存在特异变化<sup>[2-3]</sup>。此类新奇效应既不能采取适用于宏观尺度上的传统物理论解释,也不能挪用微观尺度上的原子和分子理论进行处理。介观领域是介于宏观和微观领域的过渡区域,是人类研究自然的盲点之一<sup>[4]</sup>。介观尺度材料具有远大于常规体系的表面积,大界面和高活性是其重要的共同特征。例如,体系总体积为1cm<sup>3</sup>的直径为10nm的球形颗粒,具有高达600m<sup>2</sup>的表面积。因此,如何抑制颗粒间的自发团聚以及提高体系的稳定性始终是介观尺度材料研究领域亟待解决的重要科学问题<sup>[5-6]</sup>。

对介观尺度材料的尺寸、结构和形状进行设计和控制是提高体系稳定性的有效途径,尤以反点阵列结构和核壳结构最为典型<sup>[7-8]</sup>。它具有设计的自由度大和可控性高等特点,并且结构上具有相同规则的外形,可将纳米微粒严格限制在一个很窄的尺度范围内,从而实现对其

其准确定位和精确控制。但介观尺度领域的研究不像宏观和微观层次的研究已有较完善的理论体系,仍然具有很大挑战,其研究方法和理论尚处于探索阶段。本文结合专业组在介观尺度的材料设计、制备与组装技术领域开展的一些研究工作,着重阐述了国内外在该领域的一些重要进展和前沿动态,并对该领域的发展做了展望。

### 1 反点阵列

#### 1.1 设计

反点阵列是相对于点阵列而言的,是其相应点阵列结构的反向或负性复制,也称之为反蛋白石<sup>[9-10]</sup>。其特点是在二维或三维空间具有周期排列的孔结构,如图1所示。由于中空部分占有绝大部分体积,因此可将骨架材料在孔间隙中进行可控组装和精确定位。

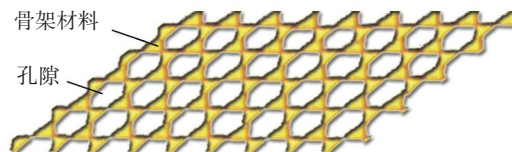


图1 反点阵列结构示意图  
Fig.1 Diagram of antidot array materials

该结构中,通过对孔尺寸和形貌的调制可实现骨架材料的尺寸在介观尺度内的高度可控且连续可调。骨架由纳米粒子构成,即可由单组份金属及金属氧化物组成,又可由多组分组成的晶体或固溶体、有机-无机杂化物、高聚物等组成,具有优异的兼容性,可兼具材料特性与结构特性,易于构建出具有新奇物理化学特性的介观尺度材料。反点阵列具有较高的热稳定性、耐水解性和大比表面积,在吸附材料、新型催化剂、新型药物载体、膜材料、光子晶体等众多领域有广阔的应用前景<sup>[11-12]</sup>。此外,介观尺度周期结构还是基础物理研究的理想模板,其周期结构与光存在诸多复杂的作用,诸如色散、颜射、散射、干涉等许多传输性质将发生改变,产生异常透射增强及等离子体共振效应等新奇的物理现象<sup>[13-14]</sup>。

#### 1.2 制备与组装

目前,反点阵列结构的制备方法主要包括:发泡法、

取代法和模板法<sup>[15-18]</sup>。其中,以模板法最为有效,其利用具有特定的微观有序结构作为模板,在模板适当的空隙部分填充骨架,将模板去除后形成介观尺度的反点阵列结构。模板法主要包括胶晶模板法和生物模板法。

### 1.2.1 胶晶模板法

胶晶模板法涉及单分散胶体微球的制备、胶晶模板的组装、骨架的填充以及模板的去除。常用的胶体微球主要有聚苯乙烯(PS)微球<sup>[19]</sup>、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球<sup>[20]</sup>和SiO<sub>2</sub>乳胶球<sup>[21]</sup>。其均具有高度均一的大小、形状化学组成、内部结构及表面性能,且室温稳定,不易变形。胶晶模板的制备通常采用自组装方法,常见的有沉降法<sup>[22]</sup>、垂直沉积法<sup>[23]</sup>、蒸发法<sup>[24]</sup>和电泳法<sup>[25]</sup>等。组装的蛋白石结构通常有26%的空隙率,随后采用适当的前驱体在微球空隙间进行填充和固化,填充中使用较多的是以醇盐为基础的溶胶-凝胶方法,溶胶浓度对填充过程及骨架形貌有重要影响。最后通过化学溶剂溶解或热处理去除模板得到反点阵列结构。

与其他方法相比,胶晶模板法具有可控性高、可操作性强及可重复性高等优点,因此备受关注成为研究的热点。Tessier等<sup>[26]</sup>利用粒径约630nm的乳胶球组装了胶体晶体模板,制备了Au反点阵列,骨架宽度为60~80nm,如图2所示。并研究了其周期结构与光的相互作用,发现了类似于表面增强拉曼散射的光谱红移现象。Zhang等<sup>[27]</sup>制备了孔径5nm~1μm的反点阵列结构催化剂,用以提高重油组分接近活性中心的能力,从而提高了重油的裂解效率。Cheng<sup>[28]</sup>等制备了介观尺度的Fe/Ni/Fe反点阵列结构,采用MFM研究了其磁畴分布,认为其本身的形状各向异性可提高其磁学性能,该结果有望在数据存储领域取得应用。

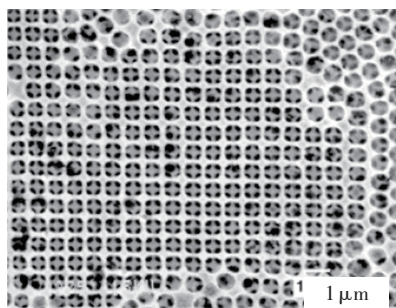


图2 Au反点阵列结构的SEM照片  
Fig.2 SEM images of Au antidot array

本专业组在介观尺度反点阵列的设计、制备与组装领域做了一些前沿性的探索工作,并研究了其光电特性及磁学性能。在光电领域,制备了透明导电性能优良的Ni反点阵列,研究了其光电性能与微结构的关系,发现随孔径增大其透过率逐渐降低,导电性能逐渐增强,可

见光透过率最高可达到86%,在紫外波段透过率均超过88%,方阻最小达到8.6Ω/□<sup>[29]</sup>。设计并制备了尺寸参数在介观尺度内连续可调的Pt、Pd、Au及Ag的反点阵列,骨架宽度由20~100nm可连续变化,典型结构如图3所示。考察了其在光催化领域的应用,发现反点阵列的孔径、壁宽等微结构尺寸对光催化性能有较大影响,反点阵列结构可显著提高催化性能<sup>[30]</sup>。在磁学领域,设计并制备了微结构参数可连续变化的Co反点阵列结构,考察了制备工艺及模板尺寸对反点阵列形貌和磁性的影响<sup>[31-32]</sup>。发现孔径及孔间距等结构参数对矫顽力和剩磁比有较为显著的影响,远高于其相应的薄膜结构。反点阵列的形状各向异性是其取得优良磁性的物理本质。

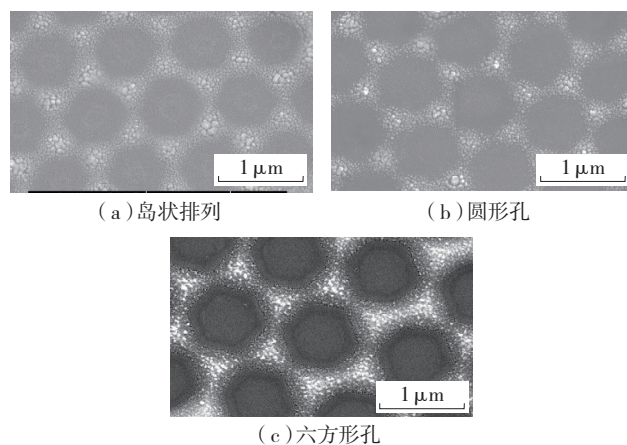


图3 反点阵列结构的SEM照片

Fig.3 SEM images of antidot array with different microstructures

### 1.2.2 生物模板方法

自然界经过长期的发展进化,形成了诸多优秀的天然有序结构。许多自然进化产生的动植物组织及微生物具有丰富的组织形态和长程有序结构,因此成为制备有序孔材料的天然模板。生物模板具有来源广泛、复杂多样等特点,为反点阵列的设计、制备与组装提供了丰富而廉价的素材,对研究结构与性能的关系有重要意义。Seshadri等用海胆骨骼作为模板制备了Au的有序孔结构。其将孔径15μm的海胆骨骼浸入到金溶胶中,经过热处理、去除模板等工艺,复制了海胆骨骼的有序排列,其可填充空隙达到50%,孔连通性较高,如图4所示<sup>[33]</sup>。Aichmayer等<sup>[34]</sup>以球形芽孢杆菌的表面层为模板,制备了Pd纳米有序结构,并利用X-ray小角散射研究了Pd颗粒在蛋白质模板上的吸附及成型过程。

此外,介孔分子筛及天然沸石也是反点阵列设计、制备与组装的理想载体。Naydenov等<sup>[35]</sup>以(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub>为前驱体,采用溶胶-凝胶方法以沸石为载体,制备了吸附性能优良的Pd孔结构。Krawiec<sup>[36]</sup>采用浸

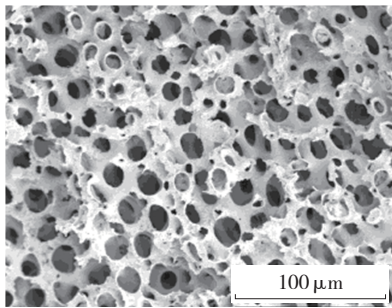


图4 生物模板法制备的反点阵列的SEM照片

Fig.4 SEM images of antidot arrays prepared by biotemplating

渍法将介孔分子筛 MCM-41 浸入  $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  前驱体中,制备了 Pt 有序结构,并研究了其催化肉桂酸加氢反应,发现该体系的催化性能远高于已商业化的 Pd/carbon 催化剂。

## 2 核壳结构

### 2.1 设计

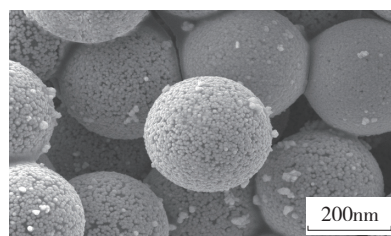
核壳结构一般由中心的核以及包覆在外部的壳组成的一种多相复合结构,核壳之间通过物理或化学作用互相连接,可将材料的固有特性与结构特性有机结合,展现出核壳单一组分所不具有的新性能。广义上的核壳结构还包括空心球和微胶囊等纳米复合材料。核壳结构的设计包括结构设计和材料设计,材料上包括无机@有机、无机@无机、有机@有机和有机@无机4种类型。结构上通过对核壳结构尺寸、核颗粒粒径以及壳层厚度的调制,来调整核壳结构的表面特性及复合性能,改变其表面电荷密度、表面活性、反应性能及催化性能等。核壳结构在化学催化、材料科学、化学组装以及基于表面增强效应的荧光工程学等领域具有广阔的应用前景<sup>[37-38]</sup>。

### 2.2 制备与组装

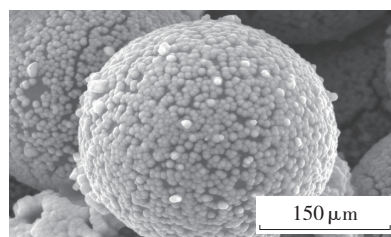
#### 2.2.1 有机@无机

有机@无机结构可兼具有机相的易加工性和韧性,并且结构稳定,可实现组元材料的优势互补甚至增强。有机@无机结构中,聚苯乙烯(PS)微球和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球是最为常见的核层材料,壳层材料主要包括金属及金属氧化物。Džunuzović<sup>[39]</sup>等针对因为  $\text{TiO}_2$  前驱体反应活性高,难以控制其沉淀过程,易成核聚集的问题,通过四没食子酸酯对  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒进行表面改性,在 MMA 溶液中采用原位自由基聚合制备了  $\text{PMMA}@\text{TiO}_2$  核壳结构。发现增加没食子酸中脂肪链的长度可有效抑制  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的团聚行为。Ma 等<sup>[40]</sup>通过改良的化学镀工艺制备了粒径为  $3\mu\text{m}$  的  $\text{PS}@\text{Ag}$  核壳材料,为避免团聚,先将改性 PS 微球浸入 Pt 的胶体溶液中,在其表面负载了带负电的 Pt 胶( $\xi=-$

$25.28\text{mV}$ ),继而在 PS 颗粒表面包覆了 Ag。发现  $\text{PS}@\text{Ag}$  核壳粒子的单分散性能优良,电导率随 Ag 镀层厚度的增大而增大,最高可达  $3.57 \times 10^4\text{S/m}$ 。本专业组在核壳结构的设计、制备与组装领域做了一些探索工作。研究了化学镀工艺对壳层结构和质量的影响,采用适当的工艺,先后合成了粒径由纳米量级至微米量级可连续变化的  $\text{PS}@\text{Ag}$ 、 $\text{PS}@\text{Au}$  和  $\text{PS}@\text{Pt}$  等核壳结构,实现了对包括粒径和壳层厚度在内的结构参数的精确可控。并将其作为高效催化剂,研究了粒径及壳层厚度对催化性能的影响。所制备的  $\text{PS}@\text{Au}$  催化剂,催化性能优良, Au 纳米颗粒层结构致密,粒径约为  $16\text{nm}$  且尺寸均一,如图 5 所示<sup>[41]</sup>。



(a) 形貌



(b) 局部放大

图5  $\text{PS}@\text{Au}$ 结构的SEM照片

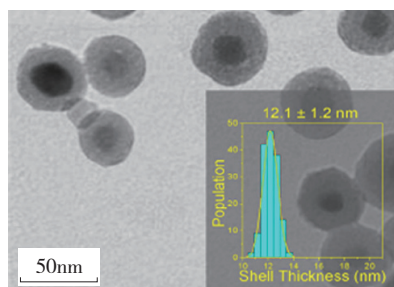
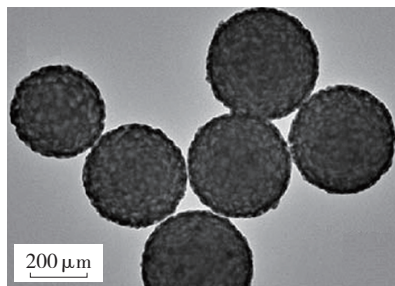
Fig.5 SEM images of  $\text{PS}@\text{Au}$  structure

#### 2.2.2 无机@有机

无机@有机结构可有效防止无机粒子的团聚及外界环境对其作用和干扰,同时可在整体上发挥出有机材料的可塑性和易加工性。该结构中,  $\text{SiO}_2$  微球是常用的核层材料之一。Weng<sup>[42]</sup>等为获得高质量的防静电和耐腐蚀涂层,首先以正硅酸乙酯和 N-[ (3-三甲氧基甲基)丙基]苯胺为原料,采用溶胶-凝胶方法制备了苯胺连接氧化硅(AS)微球,继而以过硫酸铵为氧化剂,以苯胺为单体,通过化学氧化聚合方法制备了  $\text{SiO}_2@\text{PANI}$  微球,核层厚度均匀,无团聚。此外,磁性材料也是该结构中常用的核层材料。Sun<sup>[43]</sup>等结合乙酰丙酮铁热分解及油酸表面改性的方法制备了粒径约为  $10\text{nm}$  的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米颗粒,随后以苯胺为单体,十二烷基苯磺酸钠为表面活性剂,过硫酸铵为氧化剂,通过微乳液聚合制备了  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PANI}$  微球。油酸改性可使  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的单分散性大幅提高,  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PANI}$  微球具有优良的超顺磁性能。

#### 2.2.3 无机@无机

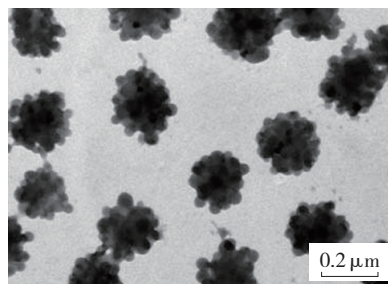
通过表面沉积或自组装等方法,可在无机物颗粒表面包覆不同种类的无机物壳层,其中尤以二氧化硅、金属硫化物、二氧化钛及贵金属等最为多见。Wang<sup>[44]</sup>等通过将钼酸钠溶液加入十六烷基聚氧乙烯醚与环己烷形成的透明溶液中,制备了反相微乳液,随后在体系中以一定间隔依次加入氯化钡、氢氧化铵和正硅酸乙酯,引发 SiO<sub>2</sub> 的包覆反应,2h 后加入异丙醇溶液进行反乳化作用,最后依次经过超声、离心、异丙醇洗涤、干燥和煅烧合成了 BaMoO<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子,可达 16nm,表现出了量子尺寸效应,如图 6 (a)所示。Zhang 等<sup>[45]</sup>以氯金酸为金源,在粒径为 227nm 的 SiO<sub>2</sub> 微球表面包覆了 Au 纳米颗粒,并研究了制备工艺对 Au 负载质量的影响。结果表明,适当减少氯金酸和柠檬酸钠的用量会增加 Au 包覆的致密度。Wang 等<sup>[46]</sup>首先将正硅酸乙酯加入乙醇、水和铵的混合溶液中,采用 Stöber 方法合成了 SiO<sub>2</sub> 微球,随后将微球分散到由无水乙二醇、Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 组成的混合溶液中,依次在体系中加入聚乙烯吡咯烷酮、硫脲的乙醇溶液,并缓慢加入 NaOH 溶液作为沉淀剂。搅拌 30min 后,将混合溶液转移至热压罐中,采用溶剂热的方法将 Eu<sup>3+</sup> 掺杂 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体包覆至 SiO<sub>2</sub> 表面。所制备 SiO<sub>2</sub>@Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 微球无团聚,单分散性能优良,壳层厚度约为 20nm,如图 6 (b)所示。

(a) BaMoO<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>(b) SiO<sub>2</sub>@Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>图6 TEM照片  
Fig.6 TEM images

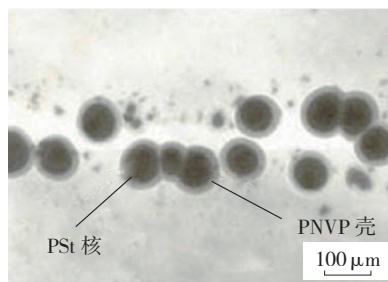
#### 2.2.4 有机@有机

将具有特殊性能的高分子材料包覆在核层高分子微球表面,不仅有效控制功能层的形貌和微结构,还能

赋予核层新奇性能。Zhao<sup>[47]</sup>等将聚磷酸铵和苯乙烯同时加入至分散剂聚乙烯吡咯烷酮和分散介质乙醇组成的溶液中,搅拌均匀后,缓慢加入偶氮二异丁氰和乙醇组成的引发剂溶液,通过原位自由基聚合反应 5h,在聚磷酸铵(APP)微球表面包覆了聚苯乙烯,获得了耐水性能优良的 APP@PS 微球。Zhang<sup>[48]</sup>等采用多段聚合法制备了草莓型 PNIPAM@PS 核壳结构,如图 7 (a)所示。研究发现,草莓形状是由于聚苯乙烯在聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)微球表面的不均匀成核引起的。通过改变苯乙烯的引入速度可获得不同为微结构的草莓型核壳结构。liu<sup>[49]</sup>等将过氧化氢异丙苯和苯乙烯溶解在正己烷中形成混合溶液,分别以聚氧乙烯失水山梨醇油酸酯和正丁醇为表面活性剂和辅助表面活性剂对混合溶液进行乳化,当温度达到 35℃后,在微乳液中一次性加入 N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)和四乙烯五胺的水溶液,聚合反应 12h 后,可获得分散性优良的 PS@PNVP 纳米微球,如图 7 (b)所示。



(a) PNIPAM@PS



(b) PS@PNVP

图7 TEM照片  
Fig.7 TEM images

### 3 结束语

介观尺度材料具有诱人的尺寸效应、表面及界面效应和量子隧道效应,使材料的诸多性能发生突变,例如力学、电学、光学、磁学性能等<sup>[1]</sup>。随着对此类效应研究的深入,一个瓶颈技术问题日益彰显,即如何增强介观尺度的可实现性和可控制性。介观尺度的设计、制备与组装,是从材料的结构控制着手,通过“自下而上”、“从微观到宏观”的思想、理念和方法,使介观尺度材料的

可实现性、可控性、可复现性得以实现,并赋予人们更高的自由度按照性能需要对材料进行设计和组装,将介观尺度的研究提升到了新的层次。该领域的研究需要材料科学、物理、化学及生命科学等多学科的密切配合与协作。以下方面将成为研究重点:(1)深入探究介观尺度材料的各种物理化学性质与其介观结构的内在联系。发现新现象,认识新规律,提出新概念,建立新理论,为构筑介观尺度材料科学体系新框架奠定基础,丰富该领域的研究内涵。(2)不断探索精确控制介观尺度结构的方法,完善其工业化制备技术,并通过结构控制开拓其新功能,拓宽其应用领域。

### 参考文献

- [1] 林左鸣. 纳米材料特性形成机理的微观探析. 前沿科学, 2014, 8(1): 4-12.
- [2] Pokroy B, Kang S H, Mahadevan L, et al. Self-Organization of a mesoscale bristle into ordered, hierarchical helical assemblies. *Science*, 2009, 323(9): 237-240.
- [3] Yamamoto M, Kramer B. A three-terminal spin filter induced by spin-orbit interaction in the presence of an antidot. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(12): 123703.
- [4] Chaturvedi S, Dave P N. Design process for nanomaterials. *Journal of Materials Science*, 2013, 48 (10): 3605-3622.
- [5] Lig, Shin S, Mu S, et al. Study of Te nanoprecipitates in CdZnTe crystals. *Journal of Materials Research*, 2010, 25(7): 1298-1303.
- [6] Mandel K, Hutter F, Gellermann, C, et al. Stabilisation effects of superparamagnetic nanoparticles on clustering in nanocomposite microparticles and on magnetic behaviour. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, 331: 269-275.
- [7] Jehng J M, Liu W J, Pan T C, et al. Preparation of Pt nanoparticles on different carbonaceous structure and their applications to methanol electro-oxidation. *Applied Surface Science*, 2013, 268: 425-431.
- [8] Lee J H, Chune Y W, Hon M H, et al. Fabrication of tunable pore size of nickel membranes by electrodeposition on colloidal monolayer template. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(23): 6528-6531.
- [9] Blanford C F, Carter C B, SEIN A, et al. A method of determining void arrangements in inverse opals. *Journal of Microscopy*, 2004, 216(3): 263-287.
- [10] Yang L Y, Liao W B. Chemical synthesis of polyaniline inverse opals by templating colloidal crystals in the presence of dodecylbenzenesulfonic acid. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2007, 208(9): 994-1001.
- [11] Holland B T, Blanford C F, STEIN A. Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids. *Science*, 1998, 281: 538-539.
- [12] Chang B, Tian Y, Shi W, et al. SO<sub>3</sub>H-functionalized mesoporous carbon/silica composite with a spherical morphology and its excellent catalytic performance for biodiesel production. *Journal of Porous Materials*, 2013, 20(6): 1423-1431.
- [13] Sun M, Tian J, Ham S Z, et al. Effect of subwavelength holes symmetry on the enhanced optical transmission through metallic films. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(2): 024320.
- [14] Li J Y, Li Z Y, Yang H F, et al. Scanning near-field optical microscopy study of metallic square hole array nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(11): 114303.
- [15] Pečanac G, Foghmoes S, Lipińska-Chwalek M, et al. Strength degradation and failure limits of dense and porous ceramic membrane materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(13-14): 2689-2698.
- [16] Francis A A, Abdel Rahman M K, Daoud A. Processing, structures and compressive properties of porous glass-ceramic composites prepared from secondary by-product materials. *Ceramics International*, 2013, 39(6): 7089-7095.
- [17] Spowage A C, Shacklock A P, Malcolm A A, et al. Development of characterisation methodologies for macroporous materials. *Journal of Porous Materials*, 2006, 13(3-4): 431-438.
- [18] Nugent P, Belmabkhout Y, Burd S D, et al. Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO<sub>2</sub> separation. *Nature*, 2013, 495(7439): 80-84.
- [19] Li S, Zheng J, Zhao Y, et al. Preparation of a three-dimensional ordered macroporous titanium dioxide material with polystyrene colloid crystal as a template. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107(6): 3903-3908.
- [20] Kuo C W, Shiu J Y, Cho Y H, et al. Fabrication of large-area periodic nanopillar arrays for nanoimprint lithography using polymer colloid masks. *Advanced Materials*, 2003, 15(13): 1065-1068.
- [21] Kuai S, Badilescu S, Bader G, et al. Preparation of large-Area 3D ordered macroporous titanic films by silica colloidal crystal templating. *Advanced Materials*, 2003, 15(1): 73-75.
- [22] Orlin D V, Abraham M L. Colloidal crystals as templates for porous materials. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2000, 5(1-2): 56-63.
- [23] Dimitrov A S, Nagayama K. Colloidal crystals growth under oscillatory shear. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(50): 15589-15598.
- [24] Tessier P M, Velev O D, Kalamur A T, et al. Structured metallic films for optical and spectroscopic applications via colloidal crystals templating. *Advanced Materials*, 2001, 13(6): 396-400.
- [25] Hologado M, Santanmaria F G, Blanco A, et al. Electrophoretic deposition to control artificial opal growth. *Langmuir*, 1999, 15(1): 266-273.
- [26] Tessier P M, Velev O D, Kalamur A T, et al. Structured metallic films for optical and spectroscopic applications via colloidal crystal templating. *Advanced Materials*, 2001, 13(6): 396-400.
- [27] Zhang P Y, Dong D, Chen X H, et al. Preparation and properties of electroless Ni-P-SiO<sub>2</sub> composite coatings. *Applied Surface Science*, 2009, 255(15): 7051-7055.
- [28] Cheng R, Rosenberg A, Mellroy D N, et al. The domain formation in Fe/Ni/Fe nanoscale magnetic antidot arrays. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(6): 063902.

本文共有参考文献 49 篇,因篇幅有限,未能一一列出,如有需要,请向本刊编辑部索取。

(责编 小城)