

# 超 细 颗 粒

Chikara Hayashi

自从十九世纪六十年代胶体化学建立以来,科学家们一直在对处于1—100nm范围内的颗粒进行研究。然而只是在最近的25年中,人们的研究才得以深入到单个颗粒,并发现这些颗粒具有与大大小小的原子或分子集团不同的性质。它有着广泛的应用前景,例如可用作催化剂、过滤器、光吸收体、医用工具、磁介质和新型材料等。

## 一、超细颗粒研究的历史

颗粒尺寸为1—100nm的弥散系统属于胶体。1900年前后,一些物理学家对胶体的性质有所研究,当时的主要实验仪器是粘度计、电位计、渗透膜和用于观察散射的光学显微镜。二十世纪三十年代,人们相继发明了用于蛋白质和其它生物胶体研究的精密电迁移装置和用于表面化学研究的Langmuir-Blodgett方法。

六十年代,人们发现金属超细颗粒中的电子情况特殊,这是因为颗粒中总电子数少而不服从费米统计分布。Kubo等人发现,当颗粒尺寸小于10nm时,从颗粒上移走或增加一个电子是非常困难的,因而颗粒趋向于保持电中性。这对其比热、磁性和超导电性行为有所影响,这种影响称为Kubo效应。法国、日本和美国的科学家们用核磁共振谱的方法,对此进行了研究并得到了有趣的结果。同一时期内,科学家们用电子显微镜和电子衍射方法确定出单个金属或金属化合物颗粒的形态和晶体结构,并用气体蒸发法(即在惰性气体中蒸发凝结)制备出较纯的超细颗粒。

八十年代初期,有人将超细颗粒系统看作

是Anderson局域态的一个例子,并进行了实验,但当时的超细颗粒样品在尺寸、成分和空间排列上都不够均匀。另外,人们还开始对由100个以上原子组成的或尺寸小于1nm的颗粒(即原子团)进行研究。由于质量分析方面的进步,大型计算机的应用和用激光进行能量分析,使人们可以分出已知原子数的原子团,并确定其平均能量,但还不能直接观察原子团中的原子排列。利用电子显微镜可得到尺寸大于2nm的金属或金属化合物颗粒晶体结构的清晰图象,但还没有出现能够用于分析单个颗粒能量的技术。有关超细颗粒研究进展的几本书籍已经出版。

在工业上很早就将超细颗粒用于染料、颜料、粘接剂和催化剂。六十年代,人们发展了各种制作超细颗粒的技术,并应用于制造工具、陶瓷和耐热材料。弥散的超细颗粒可使合金及塑料硬化;胶乳超细颗粒通常用于药物工业和其它领域中的生物或化学处理过程;气溶胶可用于农业、林业、军工技术和医学。七十年代,日本研制出30nm的磁性合金超细颗粒,用于磁带生产。

超细颗粒对科学的发展有着重要贡献,例如用超细银颗粒制成的热交换器用于 $He^3$ - $He^4$ 稀释制冷机,可使最低制冷温度从30mk降至2mk。又如,日本一研究小组发现,用极高质量的电子显微镜观察超细颗粒可直接得到有关超细颗粒“准固体”态的物理及有关表面的物理、化学的重要信息。七十年代还发现,表面覆盖一层厚度小于1nm的氧化膜的超细铁颗粒的材料性能稳定,可在常温下抗大气腐蚀。这一性质使人们确信,超细金属颗粒将会产生新一代的工业材料。

## 二、超细颗粒研究的进展

超细颗粒的研究受到普遍重视。以日本为例,1981年至1986年,由日本政府资助的一个研究项目对超细颗粒的物理、化学和生物性质进行了研究,测量了其电磁学、结晶学、光学、热学和催化剂特性,并研究了其结核和生长机制,研究工作分为基础性质,物理应用,生物和化学应用等方面。研究中所用的大部分超细颗粒是用气体蒸发的方法制备的。从原理上讲,用这种方法可以制备任何尺寸和任何材料的超细颗粒,且不易被污染。

### 1. 基础性质方面的研究

研究人员使用特殊设计的高分辨率电镜,它装有以60帧/s速度工作的快速录相系统,可观察样品的瞬间变化,还可将超细颗粒直接送往电镜样品台,使污染减小到最小程度。这种高分辨率电镜加上高质量的超细颗粒样品,可给出有关科学和技术方面的重要信息。准固态的发现便是一个例子:对直径约2nm的金颗粒进行录相,结果表明,这些颗粒没有固定的形状,它们自动地形成各种形状,如立方八面体、单孪晶、二十面体多孪晶以及截角十面体多孪晶等。除了形态上的变化,颗粒内部金原子的排列也发生变化。这些变化发生在几分之一秒内,并非来源于温度的改变。把金颗粒放在直径较大的(约几十nm)、表面镀有 $\text{SiO}_2$ 薄膜的超细颗粒上,金颗粒在 $\text{SiO}_2$ 薄膜上移动时改变形状,而且一些金颗粒合并形成大颗粒。

用高分辨率显微镜得到的另一结果是利用透射电镜切向入射电子束得到金颗粒的边缘图象。记录的图象上显示(111)面原子层不随时间改变,而(100)面原子层是连续变化着的。电子束带给金颗粒的能量耗散在(100)面上。对于这种小颗粒,重构现象发生于整个颗粒内。在观察超细颗粒表面原子排列变化的同时,可观察到颗粒内部的变化。由于颗粒的直径常常等于或小于固体内部电子的波长或平均自由程,因此可将颗粒看作是几乎透明的。另外还

发现,超细颗粒所处的气体环境及其所附着的衬底对它们的行为也有影响,例如 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 衬底上颗粒的行为不同于 $\text{Si-SiO}_2$ 衬底上的。用高分辨电镜直接观察直径约大于20nm的颗粒的淀积、溅射、吸附和催化作用等现象,应该能够测出环境的作用。

总之,自1971年用高分辨电镜第一次观察到超细颗粒的晶体结构以来,这方面的工作已有很大进展。1983年发表了超细金颗粒边缘的观察结果;1984年发表了单个 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 边缘以及附着于铈原子团上的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 边缘的观察结果;1987年发表了在液氮冷却样品室和超高真空条件下的实验结果。

### 2. 物理应用方面的研究

常采用高速颗粒淀积的方法制备样品,这是用高速气流夹带超细颗粒,使其打在金属、玻璃、陶瓷或塑料上。所制出的薄层材料有一些使物理学家感兴趣的结果。例如,10nm厚的气体淀积镍薄膜电导的温度系数的正负取决于淀积方式。实验表明,如果固体表面温度远低于颗粒蒸发温度,则冲撞在其表面上的超细颗粒几乎百分之百地附着良好,这说明颗粒的动能在冲击点上有效地转化成附着能,且切向力通常可以忽略。用气体淀积法可以制造出由不同比重材料构成的密实的混合物。例如,可制造超导体和微电子器件。但这种方法也受到一定的限制,即气体喷管的直径要大于运载超细颗粒气体的平均自由程。工作的进一步发展,应该有可能利用重力分凝在低温下得到新的化合物材料,其颗粒的尺寸在地球上迄今为止还没有过。

有人尝试过将超细颗粒非常有序地排列在Si上,以用作微电子器件,如存储器。首先用窄电子束在Si薄片上形成方的碳网络,将网络元素作为容器或势垒,使金或KCl超细颗粒落在其中,这种岛状的颗粒构成一规则的格子。对于大规模集成块,这种方法比微加工更为方便,但其准确性可能较差。如果可精确地制出这种图形,则基于尺寸效应有可能设计出量子阱器件,但这需要采用比制备二维超晶格要求

更高的新技术。

另一个将来要研究的项目是用于制造半导体器件的“超原子”。这些超细颗粒应由两种半导体材料分别构成核与壳层，以模仿原子的核与电子壳层的功能，但其先决条件是要能制出具有精确尺寸的超细颗粒。

### 3. 生物和化学应用方面的研究

超细颗粒的特征涨落能为  $0.01-0.001\text{eV}$ ，这是生物现象的能量范围。事实上，用装有录相系统的高倍光学显微镜发现，被称为 J-774 和 BHK 的巨噬细胞——吞食外来物的大细胞——确实吞食各种超细颗粒。人们发现，巨噬细胞尽量避免“吞噬”或吃掉铁、镍和铜的超细颗粒。那些吃掉了上述颗粒的巨噬细胞会较快地死亡。

还有证据表明，有生命的有机物可以通过磁性超细颗粒来利用地磁场。某种淡水细菌在其内部产生十多个小于  $50\text{nm}$  的超细磁性颗粒而使之具有沿磁通线移动的能力。另外还发展了一种技术，就是利用气体蒸发法制备尺寸为  $20-30\text{nm}$ 、连接成直链的 Fe, Fe-Ni-Co 以及其它磁性合金的超细颗粒。由于它们不是球形的，因此磁偶极矩明显增强。通过非均匀磁场控制下的运动，这些直链超细颗粒可用作微生物的外科工具。对这类生物学方面的应用，可在超细颗粒表面镀上一层适当的有机聚合物

薄膜，以防止发生化学反应；也可在薄膜中加入生物活性点。有人设法用带有配体的超细铁素体颗粒在非均匀磁场中分离特定的桥环气泡，这种方法也许会成为微生物学的有力工具。

用气体蒸发法可以较容易地得到  $10\text{nm}$  的有机聚合物的超细颗粒。将具有疏水性的大块有机聚合物制成超细颗粒后，可使其变为亲水性的，这从药物应用的观点上看，是非常有意义的。最后还要提到，用气体蒸发法制出的超细镍颗粒具有有趣的催化性质。普通的催化反应与颗粒直径的关系是，当颗粒直径大于  $10\text{nm}$  时，活化程度很小以致不起作用。然而，如果催化剂的选择性是由相对小的能量差决定，则较大的超细颗粒也可用作催化剂（生物催化剂酶就是一种高选择性的催化剂）。

总之，在基本粒子、原子核、原子、分子、大块材料、行星、恒星及银河系这一体系中，超细颗粒处于微观世界与宏观世界的过渡区，这是一个重要的领域，在这个领域中存在着许多生物活动。据说麦克斯韦在解释气体的运动时，曾得益于他在统计局从事的工作。对超细颗粒的研究也许会帮助理论物理学家了解生物统计学。

(陈翔根据 Physics Today 1987 年第12期第44页编译,原文附有20篇文献)

(上接第524页)

2. 三基彩色像素在印刷、喷涂上需要严格控制,同时染料本身的吸收峰要很窄,以免电视失真。

3. 精确控制厚度。测量厚度应有仪器监控至  $0.1\mu\text{m}$  水平,生产中必须控制其厚度均匀。

4. 大面积液晶盒灌注、封接的均匀性、严密性。

液晶电视采用先进的显示原理和工艺技术,具有良好的显示效果,目前已成为世界电视机发展的新动向,同时它在屏幕、计算机终端显示、TV 立体声收录组合机及其它音象组合商品中亦正在扩大其应用。

- [1] 赵静安、童寿生、阮亮,电子学报,11-2(1983),99.
- [2] 佐佐木昭夫等著,赵静安等译,液晶电子学基础和应  
用,科学出版社(1985),171.
- [3] 小口幸一,电子材料,25-2(1986),36.
- [4] S. Morozumi et al., 1984 SID International Symp,  
Digest of Technical Paper, N. Y. Winner, (1984),  
316.
- [5] M. J. Bradshaw, E. P. Raynes., Mol. Cryst. Liq. Cryst.,  
138-1-4(1986), 307.
- [6] P. M. Alt et al., IEEE Trans. Electro Devices, ED-  
21-2(1974), 146.
- [7] M. Schadt et al., IEEE International Display Research  
Conf. The Institute of Electrical and Electronics Eng-  
ineers Inc., (1985), 231.
- [8] J. Duchene, Display (January), 7-1(1986), 3.
- [9] T. J. Scheffer, J. Nehring, Appl. Phys. Lett, 45-10  
(1984), 1021.
- [10] 岩佐浩二,电子材料,25-2(1986),3.
- [11] 松下电器产业,电子材料,25-2(1986),44.
- [12] 野口 今朝男,电子材料,25-2(1986),66.