

超 微 粒 子 物 理

解 思 深

(中国科学院物理研究所)

本文总结了近期来超微粒子技术和物理的发展概况。描述了量子尺寸效应对超微粒子体系的物理特性的影响,并简明地叙述了超微粒子的制造技术、超微粒子结构、晶格动力学的特点以及超微粒子的各种物理特性。

超微粒子是几何尺寸小于10nm,大于1nm的金属、合金、半导体、氧化物以及各种化合物的粒子或粒子的集合体。随着粒子尺度减小,粒子内所包含的原子数目也减少,当原子数目少至 10^4 以下时,表面原子占原子总数的20%以上。这时,粒子表现出与块材不同的物理性能,体现了以表面效应为主的特点。当粒子尺度进一步减少,粒子内只含有 10^3 个原子时,虽然表面原子数目已达总数的50%左右,但是粒子显示出以量子尺寸效应为主的特点,并在物理性能上表现出种种异常。本文的主要目的在于描述由于量子尺寸效应所产生的物理性能的种种变化,而对于粒子尺寸小于1nm的粒子——离子簇,本文限于篇幅不再叙述,有兴趣的读者可参考有关文献[1—3]。

超微粒子技术和物理的发展已有20多年的历史^[1]。在1962年到1982年间,日本曾组织了一批科学家对超微粒子的合成方法、基本性质和应用进行了协作性研究。1975年日本出版的《超微粒子物理特集》(《固体物理》,1984年)和《化学总说》48卷(1984)两书是对这一时期工作的总结。在这一时期久保提出的能级离散模型奠定了超微粒子的统计物理基础^[4];而同时开发出700Å尺寸的Ag粒子作为稀释放冷机热交换剂已作为商品进入国际市场。1982年日本又将超微粒子技术列为材料科学的四大研究任务之一。1984年在柏林召开的第二届国际超微粒子和离子簇会议[参看*Surface Science*, 156-June (1985)],使超微粒子技术

和物理的发展成为世界性的热点之一。人们普遍认为,超微粒子技术将成为下一世纪的新材料的基础,而超微粒子物理作为低维物理的重要内容之一和纳米电子学的基础之一将日益受到重视。据报道,欧洲共同体已将该项技术作为重点研究课题之一。在这一崭新的领域内,我国科学家也已开展了一些研究工作,但是尚不够深入和系统,与国际水平尚有一定差距。

一、超微粒子制备方法简介

目前已发展了各种制备方法以获得不同种类、不同性质和尺寸的超微粒子。按照物质的原始状态分类,超微粒子制备方法可分为固相法、液相法和气相法。合适的制备方法必须能生产出成分均匀,粒子半径一致,有特定的组织形态的粒子。实际上,粒子尺寸一般服从高斯分布[见图1(a)],其统计平均值反映出粒子的平均尺寸,而半高宽是粒子尺寸分布的范围。

由实验得知,平均尺寸和半高宽对工艺是非常敏感的,特别是在稀有气体压力升高时,一般粒子的平均尺寸相应也增加,见图1(b)。制备、传输和贮存粒子过程产生的表面污染会改变粒子的表面状态,从而改变粒子的物理特性。例如,400Å的Mg粒子在具有新鲜、未污染的表面时,它的磁导率(χ)在很宽的温度范围内显示出金属性,即 χ 为常数;而轻微污染(如氧化)后,在低温段 χ 值急剧上升。在ESR的测量中,有新鲜表面的Mg粒子的ESR信号很弱,

而表面轻微氧化的 Mg 粒子给出很强的 ESR 信号。

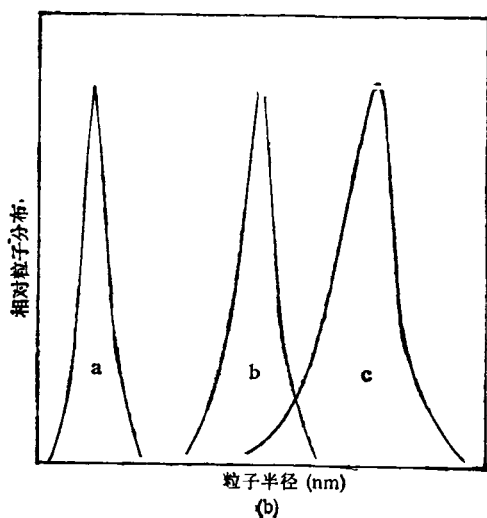
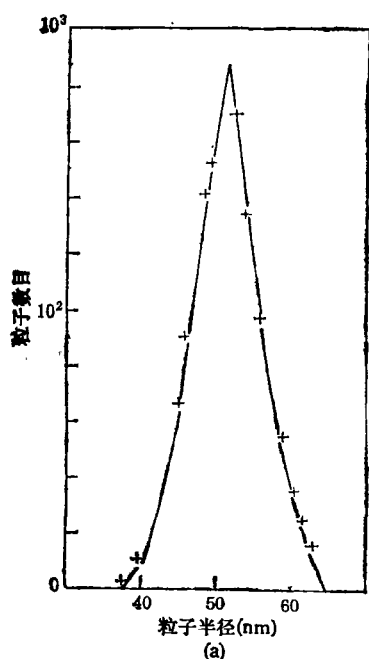


图 1

(a) Fe-Co 合金超微粒子的粒子半径分布曲线;
(b) Mg 超微粒子的尺寸分布和稀有气体压力的关系 (a, b, c 表示压力增加次序)

在制备过程中粒子的外形和粒子集合体的形态受到各种因素的影响。首先,粒子的外形与粒子的尺寸有关。一般说来,当粒子的尺寸处在 30—100 Å 之间时,粒子为球状或椭球状 (random);而粒子尺寸在 200—1000 Å 之间时,

粒子具有不规则的晶体学惯习面 (irregular);当粒子尺寸大于 1000 Å 时,它具有明显的惯习面 (regular)。第二,杂质和表面氧化也可改变粒子的形状。例如,在超高真空或超纯稀有气体中粒子易生成有明显惯习面的多面体,而微量的氧气存在会使粒子变成球状。应该指出,不同外形的粒子的集合遵从不同的统计规律,具有不同的物理性能——形状效应。第三,不同的稀有气体或不同的冷却速度也可以改变粒子的外形和结晶学状态。例如,在 Ar 气氛中,Fe 粒子一般为体心立方的 α 相,取菱形十二面体的外形;而在 Xe 气氛中,往往得到针状的 γ-Fe 粒子。当冷却速度过快时,粒子往往为非晶态或不同的亚稳相状态。第四,粒子的外形和其本身的化学组成有关。所有的超微粒子都易于聚集成不同的形态,常见的有链状和网络状。制备工艺和粒子的化学组成、外形等因素都会改变粒子的聚集行为。

制备过程中的粒子生长动力学问题是十分复杂的,它与制备工艺密切相关。一般而言,成核长大过程受表面能的影响更大,其临界核的长大速率可表示为

$$I = I_0 \sigma^{v^*} (p/T)^2 \exp \left[- \frac{16\pi^2 \sigma^3 v^{*2}}{3k^3 T^3 \ln^2(p/p_0)} \right],$$

其中 σ 为表面能, p 为蒸气压, v^* 为临界体积, p_0 为饱和蒸气压。

超微粒子制备过程中的一个特殊问题是粒子的凝聚(或聚集)。产生聚集的原因很多,例如粒子间的静电力(点电荷或偶极子)、范德瓦耳斯力、磁力和它们之间的化学反应,使得粒子集合体具有千姿百态的外观。

二、超微粒子的结构

人们很容易想象超微粒子都应当是理想的单晶体,其实不然。在大多数情况下,粒子是理想的单晶,然而在粒子尺寸增大到一定程度时(一般为几十个纳米),在同一个粒子内,常发现存在各种缺陷(如孪晶界、层错、位错),甚至还观察到不同的亚稳相共存。当粒子尺寸减少时,

在几纳米范围内存在不同组分的亚稳相, 甚至存在非晶态。即使在理想单晶的情况下, 超微粒子也表现出与大块样品不同的结构特点。第一, 粒子具有所谓壳层结构。由于表面原子数目约占 50%, 表面层占有很大的比重, 在这一表面层内, 原子排列既无长程序, 又无短程序。人们称它为非晶层、组织变质层或残留应力层。可以认为, 粒子表面层的实际状态更接近气态。另外, 粒子表面原子的活性大, 易于吸附气体分子, 形成吸附层。反过来, 吸附层的存在也会影响表面层的结构。在粒子的心部, 存在结晶完好、周期排列的原子, 心部的结构也和大块样品的晶体结构略有不同。

用不同的衍射方法研究得到的结果均指出, 粒子内晶体结构的点阵常数与粒子的半径成反比, 随着粒子半径的减小, 晶体点阵也相应收缩。实验结果还指出, 热膨胀系数与粒子半径无关, 而表面应力系数一般为大块样品的 1.5 倍。粒子内的点阵收缩还表现在原子间距离减少, EXAFS 已经证实了这一点。

超微粒子的非稳结构是十分有趣的。有人在电子显微镜下观察到 20 Å 的金粒子的外形随时间的变化。Au 粒子的外形可以从八面体自发地转变成双晶十二面体, 同时也观察到此转变也是可逆的。

三、晶格动力学

粒子的晶格振动不同于大块样品是显而易见的。主要原因是: 粒子内只存在有限个晶胞, 周期性条件不再存在; 表面原子的表面振动的模式占有很大的比重。用计算机模拟粒子的晶格振动时往往采用两种模型: 连续弹性体近似模型(包括了表面波的作用)和有限点阵模型。有人用 429 个原子组成面心立方点阵, 其外形取为立方体或平板等。所有计算机模拟的结果都表明表面非调和项的振动模式有较大的比重和存在高频声子软化(参看图 2)。

在实验上还观察到声子的比热与温度的关系也不同于大块样品。一般在较高的温度下观

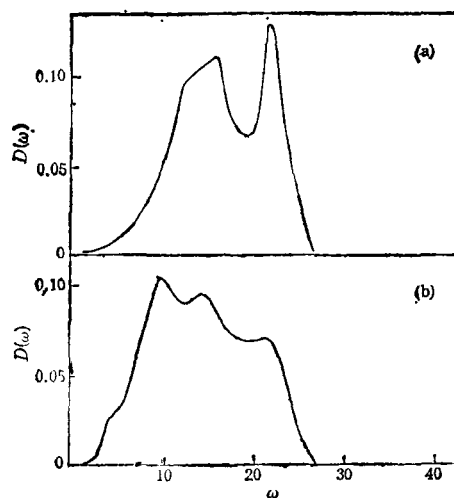


图 2 用 Lennard-Jones 势表示原子间相互作用, 面心立方点阵的振动模数和频率关系的计算机模拟结果 (a) 为大块样品; (b) 为超微粒子 (429 个原子)

察到比热的 T^3 关系; 同时还看到 Θ_D (德拜温度) 随粒子尺寸的减小而下降。表面原子的热振动远比内部原子的振动激烈。均方位移的关系为

$$\langle u^2 \rangle_{\text{表面层}} \approx 1.5 \langle u^2 \rangle_{\text{大块}}$$

因为存在表面熔融层, 所以粒子的熔点远低于大块样品的熔点。

四、超微粒子的电子结构

粒子的电子结构的最主要的特点是由于量子尺寸效应造成的电子能级的不连续分布。众所周知, 在大块金属样品中, 电子能级分布是连续的。当电子数目减少到 10^3 — 10^4 时, 电子能级表现为不连续的离散分布。以碱金属 Na 为例, 可以估算能级的离散性。在此情况下, 每个原子只提供一个电子, 其中绝大部分自由电子分布在费米能级以下。Na 的化学势约为 3.1 eV, 在 $d = 100 \text{ \AA}$ 的立方体内, 含有 2.5×10^4 个原子, 电子的平均能级间隔为

$$\delta N = 1.5 \times 10^{-4} \text{ eV} = 1.3 \text{ K},$$

所以在这一温度范围内应该观察到能级离散的效应。久保 (Kubo) 于 1962 年提出了能级离散性条件。设单个粒子内所含电子数目不变, 每个粒子为一自由电子体系(电中性条件)。假

设电子处在方位阱内运动, 考虑到不同的边界条件, 由简单的计算可知, 在能量 E 处的态密度 $D(E)$ 为

$$D(E) = 3/4 \cdot N \cdot E^{1/2} / E_F^{3/2}$$

所有能级的平均间隔

$$\delta_N = D^{-1}(E_F) = 4/3(E_F/N).$$

当 $\delta_N > kT$ 时, 满足离散性条件, 并可以观察到量子尺寸效应。根据久保理论, 在费米面附近, 奇、偶数个电子分布的状态不同, 从而得出粒子具有奇、偶性的结论 (见图 3)。

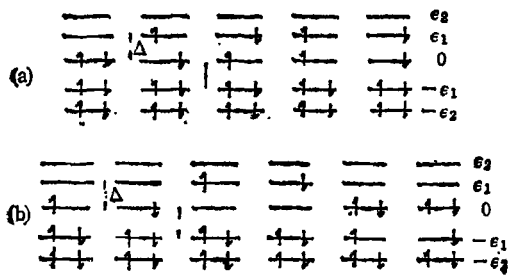


图 3 超微粒子中电子能级分布示例
(a) 偶电子数; (b) 奇电子数

久保还提出, 在具有量子尺寸效应的超微粒子的集合体内, 能级之间的能量间隔处于 Δ 和 $\Delta + d\Delta$ 内的概率

$$P(\Delta) = \delta^{-1} e^{-\Delta/\delta}$$

是熟知的泊松分布^[4]。

在久保的理论提出以后, 有人 (Gor'kov, Elishaberg, Brody 等人) 提出, 考虑到处在同一轨道上不同自旋电子的轨道运动之间的排斥势, 能级处于 $E + s$ 和 $E + s + ds$ 之间的几率 $P(s)$ 应满足 Wigner 分布^[5]:

$$P(s) = \left(\frac{\pi s}{2D^2} \right) \exp(-\pi s^2/4D^2), s \geq 0.$$

近来 Tanaka 等人又考虑了粒子形状的影响, 认为能级分布应为 Brody 型分布:

$$P_B(\rho, s) = \rho \cdot \kappa(\rho) \cdot s^{\rho-1} \cdot \exp[-\kappa(\rho) \cdot s^\rho],$$

其中 $\kappa(\rho) = [\Gamma(\rho + 1)/\rho \cdot \delta]$, $\Gamma(s)$ 为伽马函数, ρ 为粒子的形状因子, s 为粒子的费米能级附近的能级间隔, δ 为久保平均能隙。

Tanaka 提出有关形状因子的经验表达式

$$\text{为 } \rho = 2 - C/R^{1.7},$$

其中 C 为一常数, R 为粒子外形的无规参数。

当 $\rho = 0$ 时, 该分布对应于大块金属的费米-狄拉克分布;

当 $\rho = 1$ 时, 该分布对应于超微粒子的泊松分布;

当 $\rho = 2$ 时, 该分布为超微粒子的 Wigner 分布;

当 $\rho = \infty$ 时, 该分布不再成立, 对应于完全相同的分子的情况。

五、超微粒子的物理性能

超微粒子的尺寸大小各异、粒子集合体的形态(离散态、链状、网络状、聚合状)迥然不同, 而承载粒子的载体亦有千百种, 载体与粒子的界面也变化多端。以上种种因素导致粒子的物理性能变化十分多样。

1. 热学性质

一般认为, 超微粒子和块材的热学性质的区别来源于表面效应或量子尺寸效应。通常, 粒子的熔点均低于同种材质的块状样品的熔点。例如, 大小为 2nm 的 Au 粒子的熔点 $T_m = 600K \approx 0.5T_m^*$, 其熔点差别

$$\Delta T = (0.1 \sim 0.5) T_m^*,$$

具体数值取决于粒子半径、密度、表面能和溶解潜热等。

超微粒子的热导有奇异的特性。多孔状超微粒子集合体在低温或超低温下的热阻几乎为零, 如 700 Å 的银粒子在 mK 温度下, 热阻极小。

超微粒子的比热, 特别是低温下的电子比热与温度的关系与大块样品截然不同。众所周知, 大块样品的电子比热与温度的变化呈线性关系; 而超微粒子的电子比热与温度的关系为

$$c_p \propto T^{n+1} \quad (n = 0, 1, 2, 4).$$

实验还表明超微粒子的比热比块状样品的低。比热的区别是量子尺寸效应的证据之一。

2. 电子自旋顺磁性

当 $kT < \delta$ 时, 粒子的自旋顺磁性呈现出

奇偶性。也就是说,含偶数个电子的粒子(偶粒子)与含奇数个电子的粒子(奇粒子)具有不同的行为。前者的 χ 值随温度下降趋向零;而后者的 χ 值却在低温下以温度的倒数发散。如果说大块样品的 χ 值是不随温度改变的常数,那末可以说 χ 值的区别是量子尺寸效应的最好的证据之一。

在轨道自旋耦合较强的场合下,偶粒子的 χ 值在低温下不趋于零而趋向一个有限值,奇粒子的 χ 值的发散速度亦相应减缓。相对磁导率 χ/χ_p 与温度的关系的典型曲线可参看图4,其中 χ_p 为大块样品的泡利顺磁率。

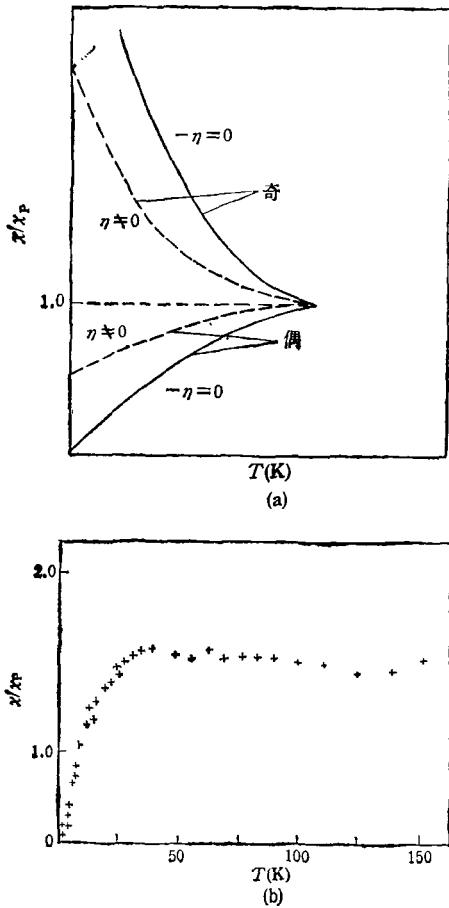


图4 (a) 久保理论计算的 χ/χ_p-T 的关系曲线(其中 η 为s-p相互作用参数); (b) Mg粒子的 χ/χ_p-T 的关系曲线

按修正的久保理论计算出奇、偶粒子的 χ 值为

$$\chi_{\text{偶粒子}} = 3.177 \mu_B^2 D(E_F)$$

和

$$\chi_{\text{奇粒子}} = \mu_B^2 / kT.$$

将它们和大块样品的结果相比较,则知它们完全不同于 χ_p^* 。

3. 碱金属、碱土金属粒子的核磁共振弛豫时间的变化

核磁共振的弛豫时间 T_1 反映出自旋和晶格相互作用强度。实验指出对大多数金属粒子, T_1 远大于大块样品的相应值。例如,15 Å的金粒子的 T_1 值约为大块样品的40倍。另外,超微粒子的 T_1 值随温度变化呈指数形式,而对大块样品, T_1 与温度的乘积为一恒量。

4. 传导电子的自旋共振(CESR)

传导电子自旋共振可以揭示传导电子的自旋与周围环境的相互作用。粒子的CESR曲线一般包含了不同线宽的两条曲线。分析表明,宽线与大块样品的曲线相同,它对应于正常态的传导电子;而窄线的强度随粒子的尺寸减少而增加,其线宽与共振频率成正比,它的产生机制比较复杂。

5. 过渡金属和铁磁性超微粒子的磁性

铁磁粒子的磁性行为十分复杂,它随元素种类不同而表现出不同的行为。一般说来,尺寸较小的铁磁粒子往往呈现出单畴结构的磁化特性,而粒子表面的电子态的急剧变化亦导致不同的磁化特性。这里我们只选择几个典型例子说明其特点和复杂性。第一,Ni粒子的表面磁矩为零,而铁粒子的表面磁矩呈无序分布;与此相反,V粒子的表面磁矩特别大。第二,存在铁磁性到超顺磁性的转变。当粒子半径减少到一定程度之前,矫顽力随粒子的平均尺寸 \bar{D} 下降而上升;当平均尺寸达到临界值时,发生超顺磁转变,矫顽力随之下降。第三,当布洛赫壁的尺寸与粒子尺寸相当时,布洛赫定理适宜于较高的温度。第四,居里温度一般与粒子尺寸无关。

6. Knight 位移的变化

NMR中的奈特位移的变化不仅与粒子尺寸有关,而且呈现出奇偶性。相对大块样品的

奈特位移,偶粒子有较小的位移,而奇粒子的位移较大,一般有15%左右的偏离。另外,从超微粒子的NMR曲线也可以推算出粒子半径的分布。

7. 光学性质

金属超微粒子一般呈黑色,说明了它们对光的完全吸收。这一吸收来自于三个方面:个别粒子、粒子与载体的界面和粒子的集体行为。在粒子的光吸收过程中,表面等离子体元激发了重要的作用。吸收系数 η 在表面Mie频率处发生共振。实验表明, η 在某些频率(2—3eV)处有尖锐的峰,这一峰的位置和峰的半高宽都与粒子半径的倒数有关。

在粒子的光吸收过程中还要考虑到能级分离的量子尺寸效应和粒子与界面上的电荷分布。由于粒子中的传导电子往往凝聚成很窄的能带,因而造成窄的吸收带。

对于红外吸收,粒子表现出更为灵敏的量子尺寸效应。粒子越小,越分散,共振吸收的峰越锐。理论计算和实验结果都表明吸收主要来自磁偶极子共振吸收(一般比电偶极子高三个数量级)。

(上接第604页)

着血缘关系。今天它与其它学科有机地结合,又显示出了年轻的生命。

与发光密切相关的和以CRT为主导的高清晰度终端显示器和电视(HDTV),在90年代中后期将会在世界掀起一个热潮。它的发展和将直接促进广播电视、微电子技术、医疗电子仪器和国防军事指挥等高技术的发展,并获取巨大的经济和社会效益。单晶薄膜高分辨新型CRT和电致发光薄膜屏组成的平板显示技术在90年代也会有所突破。在高清晰度显示显象技术的发展方面,我国已落后了很大距离,应引起重视。

高效耐温度猝灭的荧光粉将为节能灯光源的发展作出贡献。

高能核物理和计算机断层分析扫描仪(CT)要求余辉短、响应速度快、灵敏度高的闪烁体。一些稀土化合物单晶和陶瓷以及碳酸铅

8. 表面特性

粒子的表面活性大,表面电磁场大大地不同于块状样品。实验表明,20Å的Ag粒子的表面光场增大了100倍,其Raman吸收增强了 10^6 倍。峰的红移反映了高频声子的软化。

粒子表面的特殊状态导致光电子发射和脱出功的变化,一般功函数都下降几百毫伏。

9. 超导电性

粒子的超导电性早就引起人们的关注。实验表明,由于磁场穿透效应,使抗磁性随粒子尺寸减少而下降。在 $T = T_c$ 附近, χ/χ_{bulk} 满足施恩伯格方程:

$$\chi/\chi_{\text{bulk}} \propto \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right].$$

粒子尺寸减小还使在 $T = T_c$ 时所有物理量的变化被展宽。临界磁场随粒子半径减少而上升。

- [1] 王广厚等,物理学进展,7-1(1987),1.
- [2] W. A. DeHeri et al., *Solid State Phys.*, 40(1987) 94.
- [3] C. Aajashi, 物理, 17(1985),525.
- [4] R. Kubo, *Phys. Letters*, 1(1962), 49.
- [5] T. A. Brody et al., *Rev. Mod. Phys.*, 53(1981), 385.

晶体将成为下一代闪烁体。

今天,人们正根据现代科学发展的要求,充分利用发光物理中的各种现象如激子形成、量子阱效应、激光烧孔现象以及离子间(特别是稀土离子)的无辐射能量传递机理,来指导新材料的合成。加上一些高技术如金属有机化合物气相化学沉积(MOCVD)、分子束外延(MBE)、L-B薄膜、飞秒激光光谱学等在发光中应用,必将使固体发光在国民经济各领域作出更大贡献。

- [1] 刘行仁,稀土, No. 4 (1989), 36.
- [2] K.H. Butler, *Fluorescent Lamp Phosphors*, Pennsylvania State University Press, (1980), 125, 161.
- [3] 刘行仁,发光学报, 10(1989), 243.
- [4] M.Oberhofer and A. Scharmann, *Applied Thermoluminescence Dosimetry*, Adam Hilger Ltd, Bristol, (1981), 271—355.
- [5] L.H. Brixner, *Mat. Chem. Phys.*, 16(1987),253.