

液相法制备金属纳米粒子*

杨海涛 申承民 高鸿钧[†]

(中国科学院物理研究所纳米物理与器件实验室 北京 100080)

摘要 液相法是在均相溶液中,利用各种途径引发化学反应,通过均相或异相成核及随后的扩散生长而制备出粒径分布窄且表面功能化的纳米尺度材料.介绍了液-液两相法、反相胶束、高温液相法等制备单分散金属纳米粒子的方法和高温液相法制备金属纳米粒子的影响因素,以及近年来在金属纳米粒子的制备和性能研究上的进展,尤其是Co等多种磁性纳米粒子的制备、磁性研究.

关键词 液相法,制备,金属纳米粒子

Solution-phase synthesis of metal nanoparticles

YANG Hai-Tao SHEN Cheng-Min GAO Hong-Jun[†]

(Nanoscale Physics & Devices Laboratory, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Solution-phase synthesis can synthesize nanometer-sized materials with narrow size distributions and functional surfaces, enabling both the formation of order arrays and the controlled tethering of nanometer-sized materials to solid substrates by chemical reaction in homogeneous solution which leads to homogeneous or heterogeneous nucleation and diffusion growth. The two-phase reduction method, reverse micelle method, and high-temperature solution-phase synthesis are described as well as the influence factor of high-temperature solution-phase in the preparation of monodisperse metal nanoparticles. Recent progress in the synthesis of metal nanoparticles, especially magnetic nanoparticles, and potential applications are discussed.

Key words solution phase, synthesis, metal nanoparticles

1 引言

纳米尺度的金属材料由于量子尺寸效应而具有不同于块体材料和单个原子或分子的新的电学、光学、磁学和化学性能,进而通过“自下而上”的构建模式,可以制备出光学、电子、磁学器件,可应用于光电子材料、超高密度磁存储材料、磁流体材料、高效催化剂等领域.按维数来划分,纳米尺度材料可分为零维、一维、二维三类,构成零维纳米尺度材料的基本单元有原子团簇、量子点和纳米微晶.原子团簇指具有确定数目的几个至几百个原子的聚集体,粒径小于或等于1nm,量子点和纳米微晶,相当于 10^2 到 10^7 个原子的集合,粒径一般在1—100nm之间.为论述方便,本文将三者统称为纳米粒子.为研究这些

特殊的性能和制备可用的器件,就需要制备出分散性好的稳定的金属纳米粒子,有多种方法可以制备金属纳米粒子,包括溅射、金属蒸发、机械研磨和膜板制备等方法,但往往受到产品质量低、粒度均匀性差和技术要求较高的限制.液相法,一般指在含有可溶性的或悬浮盐的均相溶液中,利用各种途径(如添加还原剂、射线辐照、加热分解等)引发化学反应,通过均相或异相成核及随后的扩散生长,生成一定形状和大小的,不仅具有窄的尺寸分布而且表面功能化的纳米粒子,从而可以使纳米粒子形成有序阵列和可控地附着到基底上.高温液相法、液-液两相法、反相胶束法以及声化学法等都属于液相合成

* 国家自然科学基金(批准号 90206028 90101025)资助项目

2002-12-02 收到初稿 2003-03-04 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: hjgao@aphy.iphy.ac.cn

方法.液相法制备金属微粒的历史已有近一个世纪,但液相法制备粒径可控且单分散的金属纳米粒子直到20世纪80年代才开始得到广泛地研究.尽管液相法还有副产物多、制备过程存在污染等问题,但由于可以在原子分子水平上进行物质装配与控制,可以更好地控制纳米粒子的形状、粒径、粒径分布和组分,还具有通用性、可操作性和相对简单等优点,特别适合单分散金属及其合金纳米粒子的制备,引起了人们更多的关注.

2 金属纳米粒子的液相制备

根据反应时溶液的温度,将液相法简单地分为常温液相法和高温液相法.

2.1 常温液相法

液-液两相法、反相胶束法以及声化学法都在室温条件下进行反应,已广泛地应用在金属纳米粒子的制备中,另外电化学沉积法和冷冻干燥法主要应用于半导体和金属氧化物纳米粒子的制备,可在一定程度上改善分子水平的均一性,近来也被用来制备金属纳米粒子,如以甲基氰和四辛基溴化胺的四氢呋喃溶液作为电解液,在 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下,电解得到平均粒径为 4.8nm 的Pd纳米粒子^[1].但由于这两种方法目前在制备单分散金属纳米粒子的领域并没有广泛应用,故不作详细讨论.

Brust等首先用液-液两相的方法制备出硫醇包裹的金纳米粒子^[2].通常,水相金属盐(如 HAuCl_4 、 AgNO_3 、 AgClO_4)与含有长链烷基胺(表面活性剂)的甲苯有机溶液混合,从而形成一个两相体系,然后剧烈搅拌若干小时,使水相中的金属盐转移到有机相中,随后分离,保留有机相,将一定量的包覆剂(典型的是长链硫醇)在剧烈搅拌的同时加到溶液中,然后再快速加入还原剂(如硼氢化物、胂)以成核形成纳米粒子.反相胶束法从80年代后期就被用来制备Pt、Pd等金属纳米粒子.在非极性溶液中,当 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{表面活性剂}]$ 浓度比达到其临界胶束浓度(CMC)时,某一两亲物分子的极性基团向内而形成的团聚称为反相胶束,由于它们的质点大小或聚集分子层的厚度均接近纳米量级,从而为纳米粒子的制备提供了微反应器.声化学分解过渡金属的羰基化合物是一个行之有效的制备纳米过渡金属的方法.超声波和微波都可以用来作为引发化学反应的声源.在不含捕获剂的链烷中,这些原子团聚产生不同的多孔纳米结构材料,如无定形的金

属和合金等,若采用适当的方法或加入某种试剂,就可以在空穴化过程中阻止粒子的团聚并可以分离出稳定的纳米粒子.

液-液两相法和反相胶束法都是在室温条件下进行反应,因而制备的纳米粒子的结晶度并不是很好,且需要较长的反应时间,声化学法的反应过程不容易控制,制备的纳米粒子的粒径分布较宽,而高温液相法由于是在高的溶液温度($150\text{—}300^\circ\text{C}$)中进行反应,所以纳米粒子的结晶度较好,且反应时间较短($10\text{—}30\text{min}$),几乎不用选择性沉淀就可得到较窄的粒径分布,近来在磁性金属纳米粒子的制备中取得了相当好的结果,因此下面重点介绍高温液相法.

2.2 高温液相法

高温液相法可分为高温液相合成法和高温液相分解法.

高温液相合成法就是快速将反应物添加到盛有热的配位溶剂的反应容器中,实验装置如图1所示.足够高的溶液温度($200\text{—}300^\circ\text{C}$)使反应物形成一个超过成核极限值的饱和溶液,发生剧烈的成核过程,而在成核过程中,溶液中反应物的浓度会降低到成核的极限浓度以下,之后反应物只能加到已形成的核上.在稳定剂存在的条件下高温还原金属盐,可制得单分散的过渡金属纳米粒子,如Co、Ni等.一般的试验方案是,将金属氯化物或醋酸盐溶解在高沸点的情性溶剂如辛醚、二苯基醚,并加入 R_3P 与长链羧酸(如油酸)混合均匀,在剧烈搅拌的同时将所得金属盐与稳定剂的混合溶液加热到 $200\text{—}250^\circ\text{C}$ 左右,然后将强还原剂溶液(如硼氢化物、奈基金属等)注射到反应容器中,金属纳米粒子开始成核并长大直至反应物耗尽.高温液相分解法是在稳定剂存在的条件下高温热分解过渡金属的羰基化合物(如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$),这是一种制备过渡金属纳米粒子的“干净”的路线,因为过渡金属元素是惟一不挥发的产物.这种方法多用在制备Co、Fe、Ni、CoPt以及其他的磁性纳米粒子.

时间和温度、浓度、反应物和表面活性剂的化学性质等都对金属纳米粒子的制备有一定影响,系统调节这些参数可用来控制金属纳米粒子的尺寸和形状,进而制备出一系列的金属纳米粒子样品.

2.2.1 时间和温度对制备金属纳米粒子的影响

La Mer和Dinegar的研究表明,用高温液相制备单分散的纳米粒子通常都需要一个短暂的成核和缓慢的长大过程^[3].一般来说,反应时间越长,加到

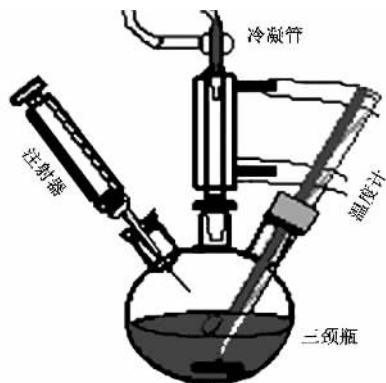


图1 高温液相合成法的装置示意图

(还原剂或有机金属前驱体通过注射器快速注入到反应容器中)

纳米粒子表面的物质就越多,温度越高,反应物增加到核上的速度越快,最后得到的纳米粒子尺寸也越大.许多体系存在明显的二次生长阶段,称为奥斯瓦德成熟,即高的表面能促使较小的纳米粒子分解并生长到较大的纳米粒子上.纳米粒子的平均尺寸随时间的增加而变大,纳米粒子的数量却下降了.较高的溶液温度加剧了奥斯瓦德成熟,导致较大的纳米粒子平均尺寸,图2形象地描述了这一过程.成核过程的长短由临界浓度所决定,而在长大过程中伴随有奥斯瓦德成熟.当纳米粒子达到所需的粒径,通过冷却可阻止其进一步长大.用此法制备的纳米粒子的粒径标准偏差 σ 一般不大于10%,通过选择性沉淀可进一步窄化到 $\sigma \leq 5\%$.

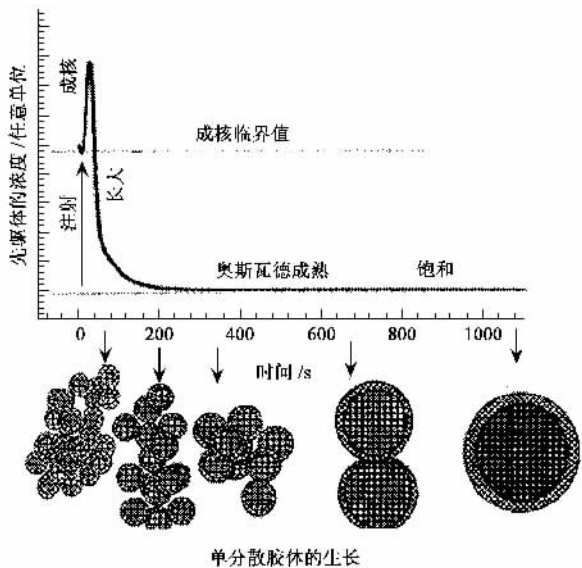


图2 La Mer模型所示意短暂的成核和缓慢的长大过程

Alivisatos等^[4]将三辛基氧化磷(TOPO)和油酸加入到邻二氯苯溶液中,于182℃回流,然后注入Co

羰基化合物的邻二氯苯溶液,反应不同时间后冷却,可得到 ϵ -Co纳米棒,如果延长反应时间,能量较高的六角密堆棒状粒子消失,生成单分散的球状的 ϵ -钴纳米粒子,并组装成2D或3D纳米有序阵列及纳米棒的带状物(见图3所示).

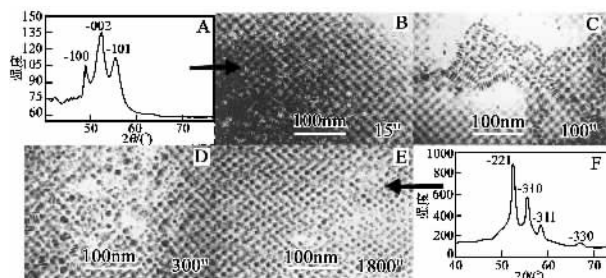


图3 反应时间对Co纳米粒子形状、结构和粒径的影响

(a)反应15s后得到hcp结构Co纳米粒子的XRD图;(b)15s,(c)100s,(d)300s,(e)1800s后的TEM像;(f)反应1800s后得到的 ϵ -Co纳米粒子的XRD图

2.2.2 浓度对制备金属纳米粒子的影响

调节反应物浓度与表面活性剂浓度的比例也可控制纳米粒子的尺寸,由于大的稳定剂/反应物浓度有利于更多的初始小晶核的形成,从而得到较小的纳米粒子粒径.另外,控制反应物的加入,使原料以几乎相等的速度增加到所有的纳米粒子上,也能很好地窄化或集中纳米粒子的粒径分布.表1列出油酸和三苯基磷不同浓度所得到的Co纳米粒子的粒径^[5,6].

表1 不同前驱体及表面活性剂浓度对钴金属纳米粒子粒径的影响

样品编号	反应物的摩尔数/mmol			粒径 /nm
	金属前驱体	油酸	三丁基磷 三辛基磷	
1	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2$	2	1	6—8
2	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2$	4	2	3—6
3	$\text{CoCl}_2 \cdot 1$	1	3	7—11
4	$\text{CoCl}_2 \cdot 1$	1	5	6—9
5	$\text{CoCl}_2 \cdot 1$	1	7	5—9
6	$\text{Co}(\text{CO})_8 \cdot 2$	2	2	8—10
7*	$\text{Co}(\text{CO})_8 \cdot 2$	4	2	3—5
8*	$\text{Co}(\text{CO})_8 \cdot 2$	2	4	7—9

* 样品7、8为本文作者所制备

2.2.3 表面活性剂的化学性质对制备金属纳米粒子的影响

表面活性剂的化学特性也可用来控制纳米粒子的尺寸和形状,在纳米粒子生长阶段,溶液中的表面

活性剂可逆地吸附在纳米粒子的表面,形成一个动态的有机壳(包覆层),使溶液中的纳米粒子稳定并调节它们的生长.由于表面活性剂在纳米粒子的表面较紧密的缠绕或者大分子提供的较大空间位阻使物质增加到纳米粒子表面的速度降低,进而形成较小的纳米粒子平均粒径.一个有效的手段是用一对表面活性剂,一个紧密的缠绕在纳米粒子的表面,阻碍其生长,而另一个阻碍较弱允许其快速生长.例如,在用高温液相合成法制备 Co 纳米粒子时,用油酸(紧密结合)和烷基磷(弱键合)来作表面活性剂,摩尔比例相同时,使用三辛基磷(TOP)可得到 2—6nm 的 Co 纳米粒子,使用三甲基磷(TBP)时,得到的是 7—11nm 的 Co 纳米粒子;当用三辛基磷(TOP)和三辛基氨(TOA)取代三甲基磷(TBP)和三甲基氨(TBA)时,Ni 纳米粒子的粒径由 12—13nm 减小到 8—10nm^[5];使用三辛基氧化磷(TOPO)和油酸的混合物作为表面活性剂可以调节纳米粒子不同晶面的生长速率,从而得到纳米棒状物^[4].

3 液相法制备金属纳米粒子的研究进展

3.1 贵金属纳米粒子

Brust 等首先采用液-液两相法制备出硫醇分子稳定的 Au、Ag 纳米粒子^[2],类似于在气相中合成后再用含有 1-十二烷硫醇的有机溶剂气雾钝化的纳米粒子.之后,用线性聚合物作为稳定剂,硼氢化物还原 Au 盐分别制备出不同粒径的 Au 纳米粒子.由于液-液两相法需要萃取水相,操作比较繁琐,因此根据液-液两相法的基本原理,又在单一有机相中成功合成了平均粒径约为 3nm 的硫醇稳定的单分散的 Pt 纳米粒子和 1.3—3.9nm 的 Pd 纳米粒子等贵金属纳米粒子^[7-8].

中国科学院物理研究所纳米物理与器件实验室采用液-液两相方法成功地合成了单分散、粒径均一、稳定的 Au、Ag 及 Au/Ag 合金纳米粒子,并将其自组织成二维和三维高度有序阵列(见图 4、图 5),并系统研究了这些纳米粒子的光学、电学等性能,如 Au/Ag 合金纳米粒子的组分调制特性等^[9,10].而 Wu 等^[11]用反相胶束的方法制备出平均粒径为 3nm 的 Au/Pd 合金纳米粒子,并探讨了其成核机理.

在纳米金属合金方面,用液-液两相法、反相胶束法等先制备出小粒径的“种子”,将这些“种子”作为晶核,采用不同的液相制备方法可制备出单分散的同相或多相的纳米金属粒子.种子生长法由于可

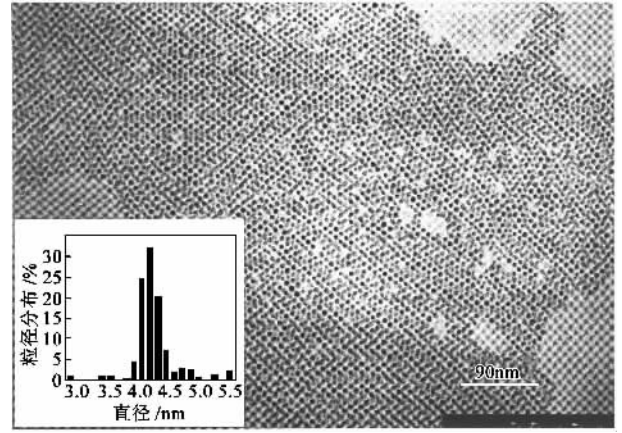


图 4 硫醇包覆的 Ag 纳米粒子的二维有序阵列 TEM 像(左下角的插图为粒径分布直方图)

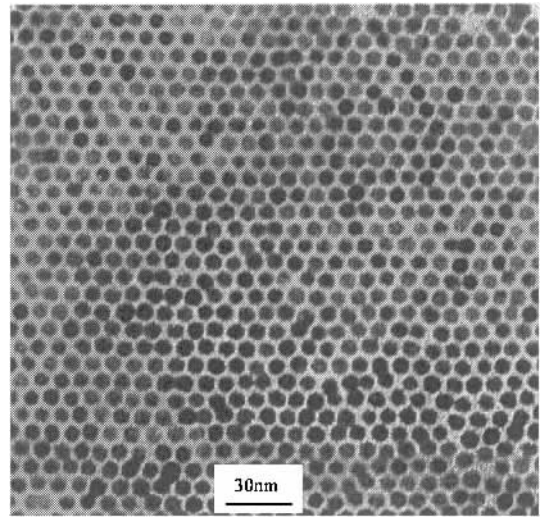


图 5 Au/Ag 合金纳米粒子的二维有序阵列 TEM 像

以制备不同组分、大范围粒径的单分散金属或合金(同相或核-壳)纳米粒子而近来倍受关注. Mallick 等^[12]用紫外光激发 Au 盐和还原剂的方法制备出 15—20nm 的金纳米粒子作为“种子”,进而制备出粒径为 20—80nm 的金纳米粒子. Jana 等^[13]用种子生长法制备出粒径范围为 5—40nm 的单分散 Au 纳米粒子,随后研究了种子生长法得到的 Au 纳米尺度的扁球体在氰化钾溶液中的溶解前后形状的变化,以及在过硫酸铵水溶液中的热稳定性,认为纳米粒子的稳定性和反应活性依赖于粒子的纵横比.

通过配体交换在 Au、Ag 等贵金属纳米粒子表面结合不同的分子,如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、硫羟富勒烯(C₆₀-thiol)、β-硫羟环糊精(β-SH-CD)等,不仅同样可以阻止纳米粒子的团聚,得到单分散的金属纳米粒子,而且使纳米粒子具有可调的电学、化学性能,为纳米粒子的应用提供了更多的手段.近

来一些新颖的研究是将 DNA 分子作为纳米粒子修饰单元,制备出单分散的金纳米粒子,使金属纳米粒子的应用向生物领域拓展. Milrin 等成功的合成了 2D 和 3D 混合的 Au 粒子 - DNA 聚集体,两份纳米粒子用含有互补碱基序列的低聚核苷酸包覆,混合两份粒子后,没有发生包覆分子的识别,因此金粒子没有发生团聚,见图 6(a)^[14]、6(b)和 6(c)所示^[15].

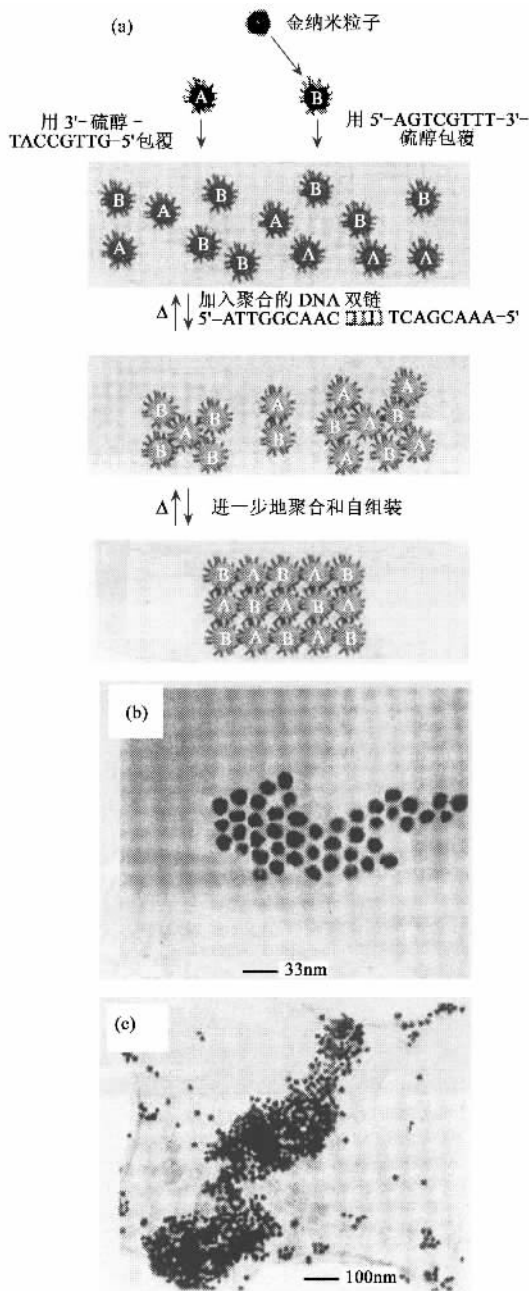


图 6 (a)用含有互补碱基序列的 DNA 片段修饰的 Au 纳米粒子组装示意图;(b),(c)为用图(a)所示的方法得到的二维自组装结构的 TEM 像

3.2 磁性金属纳米粒子

早在 1964 年,Thomas 就用高温液相法制备出平均粒径为 20nm 的 Co 磁性纳米粒子^[16],由于在制备磁性金属纳米粒子时,存在易氧化和团聚等问题,因此有关这方面的报道很少.直到 20 世纪 90 年代,液相法制备磁性纳米粒子才被广泛关注.一些研究者相继用声化学、高温液相分解 Fe、Co 等金属的羰基化合物,在反相胶束中还原 Co、Fe 和 Cu 盐的方法,制备出 Fe、Co 及 Fe-Cu-B 合金等磁性纳米粒子.随后,对磁性纳米粒子的结构、磁性作了深入研究.对用高温液相分解 Co 羰基化合物制得的 Co 纳米粒子的晶体结构作了详细的分析,认为其具有类似于 β -Mn 结构的 ϵ -Co 亚稳相结构,不同于已知的立方和六方相^[17].

而法国的 Pileni 研究组、美国加利福尼亚大学伯克利分校的 Alivisatos 研究组和 IBM 的 Murray 研究组最近在制备单分散的过渡金属纳米粒子上都取得了相当大的进步. Pileni 等^[18]用反相胶束的方法制备出平均粒径小于 10nm 的 Co 纳米粒子,对其进行磁性测试表明,Co 纳米粒子的核具有一个大的磁矩,而壳是超顺磁性的,壳的存在导致各向异性和磁化的增强.对 Co 纳米粒子分散在吡啶中和组装成二维有序阵列的磁性进行了对比研究,发现由于二维组装而表现出集合效应. Alivisatos 等^[4,19]用三辛基氧化磷(TOPO)和油酸混合物来控制 Co 纳米粒子不同方向的生长速率,得到了纵横比不同的 Co 纳米材料.最初他们认为是 Co 的纳米棒,之后他们研究了多种烷基胺对 Co 纳米粒子生长的影响,确认是六方的 Co 纳米碟状物,图 7、图 8 为 Co 纳米碟的 TEM 像. Sun 和 Murray 等近年来运用高温液相合成的方法,先后制备出 Co、Fe、FePt 等磁性纳米粒子,最近又用种子生长法合成出不同粒径的 Fe_3O_4 磁性纳米粒.对纳米粒子的形状控制和粒径窄化,以及纳米粒子自组装成 2D 或 3D 纳米有序阵列作了大量的研究,得到了很好的结果(图 9 所示,有望应用于超高密度磁存储技术),研究了不同粒径 Co 磁性纳米粒子的磁滞回线,如图 10 所示.它表明随着粒径的减小磁滞回线的宽度降低,表明粒子的各向异性能(kV)降低.还研究了 $Fe_{48}Pt_{52}$ 合金纳米粒子组装成的铁磁薄膜的反向磁化性能(图 11),对磁性纳米粒子在超高密度磁记录材料的应用作了探讨^[5,20,21].

3.3 其他金属纳米粒子

利用反相胶束的方法,已制备出 Cu、Bi、Rh 和

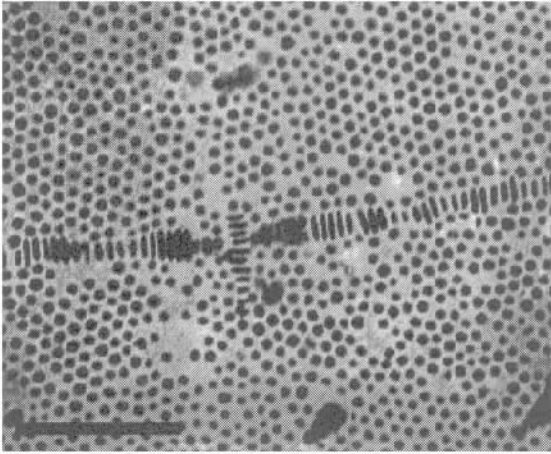


图7 在油酸和八葵胺存在的条件下合成的 Co 纳米粒子的 TEM 照片

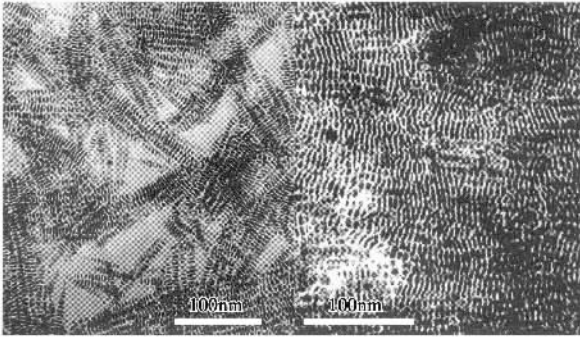


图8 六方的 Co 纳米碟状物的自组装(左图)以及在磁场(1T)作用下沉积(右图)的 TEM 照片

Ir 等金属纳米粒子^[22-25], 其中发现 Bi 纳米粒子具有在室温下增强的热电性能. Yu 等用粒径为 1.5nm 的 Au 纳米粒子作为种子, 用高温液相分解法制备出单分散的 Bi、Sn 和 In 纳米粒子^[26].

4 应用及展望

尽管金属纳米粒子在电学、光学、磁学和化学性能上都表现出新的不同于块体以及原子、分子的性能, 有着巨大的应用前景, 但在近期最有可能在单电子隧穿、高密度磁性存储材料、隧穿磁阻器件、有机反应的催化、纳米管、线的催化合成等研究上取得进展.

微电子工业的快速发展离不开器件的微型化, 随着纳米尺度的芯片和电路的研究进展, 发展单电子器件的一个重要任务是理解电子在分子和电极之间的传输规律, 即单电子隧穿效应. 液相法合成金属纳米粒子及纳米组装技术提供了一条研究单电子隧穿的有效途径. 包覆了有机分子的金属纳米粒子,

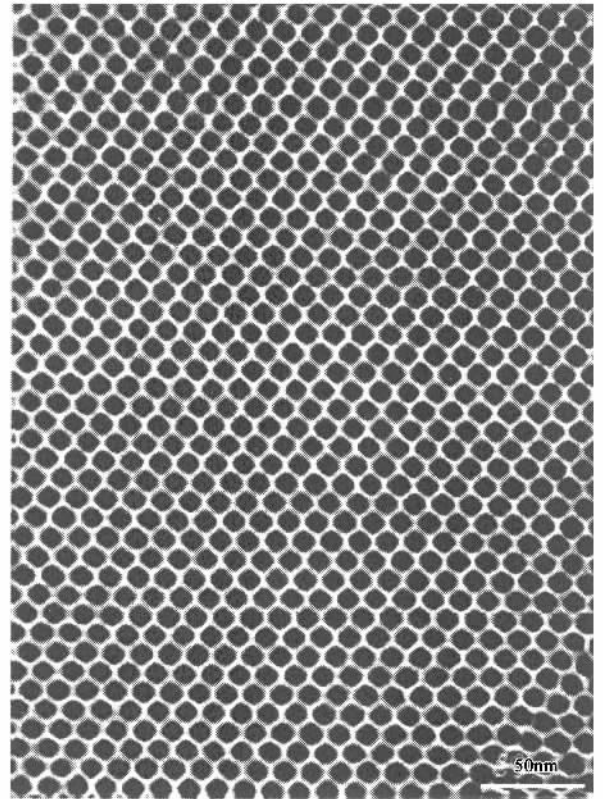


图9 平均粒径为 11nm 的 Co 纳米粒子高度有序阵列的 HR-TEM 像

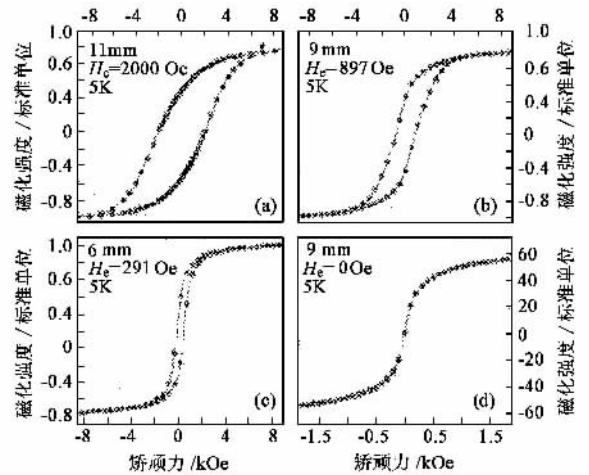


图10 在 5K 时, 11nm (a)、9nm (b)、6nm (c) 及 290K 时 9nm (d) 的 Co 纳米粒子的磁滞回线, 9nm 的钴纳米粒子在 290K 时 (d) 由 5K 时 (b) 的铁磁性转变为超顺磁性

尤其是 Au 纳米粒子, 不仅具有单电子特性, 用液相法可以合成粒径从 0.8nm 到 200nm 的粒子, 粒子的表面可以用多种有机分子修饰, 而且通过简单的自组装方法可以形成可控的高度有序结构, 因而用来进行单电子现象研究的理想材料. Gittins 等^[27]研究了 Au 纳米粒子的单电子隧穿现象, 通过测定隧

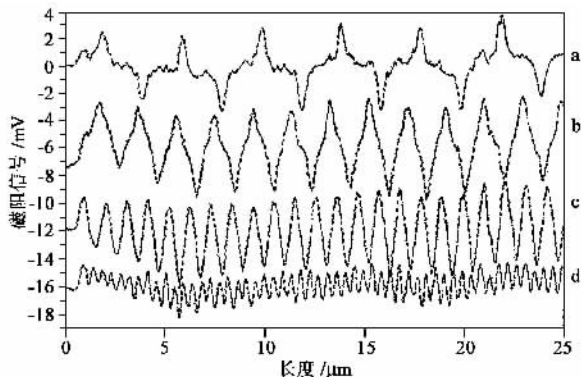


图 11 4nm 的 $\text{Fe}_{48}\text{Pt}_{52}$ 合金纳米粒子组装成的铁磁薄膜(厚度为 120nm)在数据再生时,在不同线记录密度(单位:每毫米磁通翻转数) (a) 500、(b) 1040、(c) 2140、(d) 5000 上磁致电阻磁头读出的磁化反转电压信号

道电流的衰减常数来确定有机基团(bipyridinium)的还原性对隧道结性能的影响,由公式 $\ln I/ds = -2\kappa$ 计算出衰减常数(其中 I 代表电流, s 表示针尖和纳米粒子间的距离, κ 是隧道电流的衰减常数的倒数),发现 bipy^{2+} 还原为 bipy^+ 时,隧道电流的衰减常数从 bipy^{2+} 的 $16 \pm 1 \text{ nm}^{-1}$ 急剧变到 bipy^+ 的 $7 \pm 1 \text{ nm}^{-1}$,认为是电荷流入氧化还原开关而导致这种剧烈的变化. Murray 等^[28]将有不同链长($\text{C}_8, \text{C}_{12}, \text{C}_{16}$)的烷基硫醇修饰的金纳米粒子组装成叉指阵列电极,再进行电学性质的测量,发现有机分子烷基链长的改变将会直接影响 $I-V$ 曲线的非线性特性.

磁性金属纳米粒子主要特性有超顺磁性、高的矫顽力、较低的居里温度等. Néel 和 Brown 认为当各向异性减少到与热能相近时,磁化方向就不再固定在一个易磁化方向,易磁化方向作无规律变化,产生顺磁性,只有当温度降到某一临界值时,才会“冻结”自旋态间的热激发跳跃. 尽管超顺磁的动力学机理研究仍欠深入,但热激发自旋翻转一直是争论的核心. 近来,磁力显微镜(MFM)、超导量子干涉仪(SQUID)和 Lorentz 显微镜被大量运用到研究单个粒子的动力学机制,认为 Néel - Brown 模型不足以解释单畴磁性纳米粒子的特性,进而提出超顺磁纳米粒子的自旋态量子隧穿机理. 在单畴纳米粒子中,纳米粒子的体相和表面间的交换耦合作用导致更复杂的自旋排列,表面结构和表面电性能对纳米粒子磁性能具有显著的影响.

制备高质量的单畴的纳米粒子可用来制备高密度存储器件,比如对于单轴的 Co 合金,若粒子的粒径为 8nm,阵列中粒子的间距为 10nm,那么相应的磁记录密度可达到 6000 Gbit/in^2 . 但在高密度磁记

录器件中,需要解决超顺磁、热稳定性等问题. 故对磁性纳米粒子的制备、组装控制和物性的研究需要更加深入,进一步提高磁性粒子组装成的有序阵列的临界温度和确定应用在超高密度信息存储中磁性纳米粒子的良好矫顽力是今后努力的方向. 另外,利用磁性纳米粒子的与自旋有关的隧穿可以制成隧穿磁阻器件,在图 12 所示的装置中^[29],带有磁矩的纳米粒子分散在两个铁磁性电极间的绝缘薄膜层中,通过隧道结的电流取决于两个电极间的磁化方向,当粒子的磁矩和电极的方向平行时,隧穿电阻相应降低,有电流通过. 在这样一个器件中,还存在库仑阻塞作用. 由于隧穿磁阻具有低饱和磁场和对外加磁场的高敏感性,因此这一系统有望制成新颖的磁头或磁传感器,还可利用各向异性磁阻设计磁阻随机访问存储器(MRAM), MRAM 与半导体存储器(DRAM 或 SRAM)相比,最大的特点是非易失、抗辐射、寿命长及结构简单,在计算机的 BIOS 芯片、军事、航天中具有良好的应用前景.

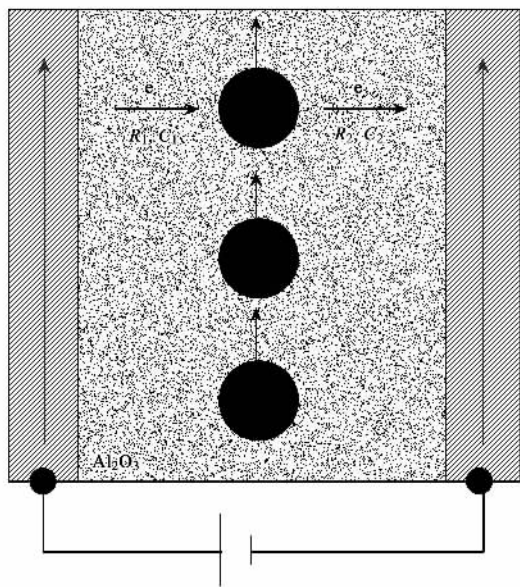


图 12 一个简单的磁阻隧穿结
(金属纳米粒子嵌在 Al_2O_3 层中,然后夹在两个铁磁性电极间,其中 R_1, C_1 和 R_2, C_2 分别为隧穿结两端的电阻和电容, e 为隧穿电子)

许多金属都有良好的催化性能,如 Pd、Pt、Rh 以及 Fe、Co、Ni 等,金属纳米粒子具有很大的比表面积,化学反应活性大大增加,在有机反应(如加氢催化、烯烃裂解等)和纳米管、线的生长中起到催化剂的作用. 在纳米管、线的生长制备中,一般认为,纳米管、线的直径与催化剂的粒径有密切联系,疏松多孔的基底更有利于

催化粒子的粘结,可以提供更大的空间促进气源的分解和阵列的形成,同时如果用液相法制备出的单分散纳米粒子作为催化剂,就能充分利用其粒径均匀这一优势进行纳米管、线的催化合成。

总之,制备形状和尺寸可控的金属纳米粒子、组装有序的纳米阵列、开展结构表征和纳米粒子系统的动力学模拟以及下一代纳米电子器件的制备是纳米金属粒子今后发展的关键所在。我们有理由相信,随着新的金属纳米粒子的不断出现,其组装、表征技术的不断成熟,纳米金属粒子的各种奇异功能必将得到更充分的发挥和利用。

参 考 文 献

- [1] Manfred T R , Wolfgang H . J. Am. Chem. Soc. , 1994 , 116 : 7401
- [2] Brust M , Walker M , Bethell D J *et al.* . J. Chem. Soc. , Chem. Commun. , 1994 , 801
- [3] La Mer V K , Dineger R H . J. Am. Chem. Soc. , 1950 , 72 : 4847
- [4] Puentes V F , Krishnan K M , Paullivisatos A . Science , 2001 , 291 : 2115
- [5] Murray C B , Sun S H , Hugh Doyle *et al.* MRS BULLETIN , 2001 , 12 : 985
- [6] Su Y K , Shen C M , Yang H T *et al.* In : The 8th IUMRS International Conference on Electronic Materials. Xi'an , China , 2002. 389
- [7] Chanel Yee *et al.* Langmuir , 1999 , 15 : 4314
- [8] Ignacio Quiros , Mami Yamada , Kenya Kubo *et al.* Langmuir , 2002 , 18 : 1413
- [9] He S T *et al.* Langmuir , 2001 , 17 : 1571
- [10] He S T *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2002 , 81 : 150
- [11] Wu M L , Chen D H , Huang T C . Langmuir , 2001 , 17 : 3877
- [12] Kaushik Mallick , Wang Z L , Tarasankar P . J. Photochem. and Photobio. A : Chemistry , 2001 , 140 : 75
- [13] Nikhil R Jana , Latha Gearheart , Sherine O Obare *et al.* . Langmuir , 2002 , 18 : 922
- [14] Mirkin C A . Inorg. Chem. , 2000 , 39 : 2258
- [15] Mirkin C A , Letsinger R L , Mucic R C *et al.* Nature , 1996 , 382 : 607
- [16] Thomas J R . J. Appl. Phys. , 1966 , 37 : 2914
- [17] Dinega D P , Bawendi M G . Angew. Chem. Int. Ed. , 1999 , 38 : 1788
- [18] Petit C , Taleb A . Pileni M P . J. Phys. Chem. B , 1999 , 103 : 1805
- [19] Puentes V F , Daniela Zanchet , Erdonmez C K *et al.* . J. Am. Chem. Soc. , 2002 , 124 : 12874
- [20] Sun S , Murray C B , Weller D *et al.* Science , 2000 , 287 : 1989
- [21] Sun S , Zeng H . J. Am. Chem. Soc. , 2002 , 124 : 8204
- [22] Bsnin U , Cao Y W , Katz D . Nature , 1999 , 400 : 542
- [23] Millo O , Katz D , Cao Y . Phys. Rev. Lett. , 2000 , 68 : 631
- [24] Edward E F , Rhonda M S , Alan D B . J. Am. Chem. Soc. , 2000 , 122 : 7114
- [25] Aiken J D III , Richard G F . J. Am. Chem. Soc. , 1999 , 121 : 8803
- [26] Yu H , Patrick C G , Kelton K F . J. Am. Chem. Soc. , 2001 , 123 : 9198
- [27] David I Gittins *et al.* . Nature , 2000 , 408 : 67
- [28] Green S J *et al.* . J. Phys. Chem. B , 1997 , 101 : 2663
- [29] Mitani S , Takahashi S , Takanashi K *et al.* . Phys. Rev. Lett. , 1998 , 81 : 2799

· 物理新闻与动态 ·

文艺复兴时期的纳米装饰技术

意大利的物理学家发现文艺复兴时期的陶器上,一些闪亮的金色和红色来自于这些陶器釉层中的金属纳米颗粒和铜离子。这种带有光泽的妆饰广泛地用于文艺复兴时期。在意大利的德鲁塔和古比奥发现的著名的陶器上就可见到这种妆饰。两年前,科学家们发现这种妆饰是由含有银和铜纳米颗粒的金属玻璃层组成的。这些纳米颗粒的直径在 5—100nm 之间,能产生明亮的金色和红色反射光。虽然关于这些陶器的历史有很多记载,但是对于这种闪光妆饰技术本身却没有什么科学资料可循。

意大利佩鲁贾大学的 Bruno Brunetti 与他在佩鲁贾、帕多瓦和威尼斯大学以及法国格勒诺布尔的欧洲同步辐射装置(ESFR)实验室的同事们使用非破坏性技术,包括卢瑟福背散射谱学、光吸收谱学和 X 射线荧光分析,研究了原始的翁布里陶器样品。在欧洲同步辐射装置的 GILDA 束流线上进行了大范围的 X 射线吸收谱精细结构的测量。

科学家们发现,金色来自分布在 60—120nm 深的薄层中的银纳米颗粒和铜离子,按重量说,银和铜的浓度分别为 ~20% 和 1%—3%。红色则是由 60—180nm 深的薄层中浓度约 8% 的铜纳米颗粒和离子产生的。他们认为文艺复兴时期的这种闪光妆饰中银和铜的沉积方法与现代制造金属玻璃复合材料的方法惊人的相似。这一发现不仅增加了我们关于文艺复兴时期艺术的知识,而且对于开发光电子学玻璃基器件也很重要。研究成果已发表在 J. Appl. Phys. , 2003 , 93 : 10058。

(树华 编译自 Physics Web , 11 June 2003)