

[日]R. Uyeda 著

金属烟粒子 结晶学

金寿日 赵新洛 译



西南师范大学出版社

〔日〕 R. Uyeda 著

金属烟粒子结晶学

金寿日 赵新洛 译

西南师范大学出版社

(川) 新登字 019 号

责任编辑: 黄发仁

封面设计: 赵新洛

金属烟粒子结晶学
金寿日 赵新洛 译

西南师范大学出版社 出版、发行

(重庆 北碚)

沈阳工业大学印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 4.25 字数: 107 千

1994 年 5 月 第一版 1994 年 5 月 第一次印刷

印数: 1—1000

ISBN 7-5621-0918-4/ TG·1

定价: 6.90 元

内 容 提 要

这是一部首次比较完整地记述金属超微粒子形态的著作。本书系统地论述了用气体蒸发法(Gas Evaporation Method)生成的hcp金属、fcc金属、bcc金属、IV族元素、VA族元素、VIA族元素、具有相变的金属等三十多种元素的超微粒子的晶体惯态(Crystal habit)和结构,讨论了微粒子烟中粒子大小、成长方式、晶体特点及平衡形状等问题。本书可供从事超微粒子科学及相关学科的研究工作者、大专院校的教师、学生和研究生参考。

译 者 说 明

本书是根据日本著名电子显微镜专家、超微粒子科学的创始人 R·Uyeda (上田良二) 的著作《Crystallography of Metal Smoke Particles》(Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, 1987) 译出的。作者于 1990 年 10 月访问沈阳工业大学期间曾以本书内容为基础作了精彩的讲演, 深受欢迎。本书系统地论述了作者及其在名古屋大学、名城大学的合作者二十多年来关于金属超微粒子结晶学方面的研究成果。超微粒子 (ultra-fine particle) 一词是由 R·Uyeda 最先使用的^{*)}, 用来指利用电子显微镜才能看见的直径 $1\mu\text{m}$ 以下的物质粒子, 对应于含有 3×10^{10} —1 个原子的广泛范围内的粒子。但本书所讨论的大多数超微粒子是直径大于 10nm 的表面能、熔点等宏观概念可以适用的粒子, 未涉及团簇。作者曾概括自己的金属超微粒子的研究作为“金属超微粒子博物学”。作者及其合作者用电子显微术和博物学的方法, 在大量观察来知超微粒子世界的基础上, 记述了三十多种金属和半金属超微粒子的各种形态及其特点。书中展示的二百多张电子显微镜照片是作者从数万张照片中精心挑选的, 它们不仅有科学意义, 在某种程度上也有艺术价值。

这是一部首次比较完整地论述金属超微粒子形态的著作, 不仅为超微粒子的实验研究, 而且为超微粒子的理论研究提供非常宝贵的资料。

本书中讨论的金属超微粒子是用所谓气体蒸发法 (Gas Evaporation Method) 制备的, 即在纯净的非活性气体中, 通过蒸发、凝聚制备金属超微粒子。用这种方法生成的超微粒子在生成室内形成宏观形状稳定的金属烟 (书第 3 部分), 粒子的大小、形态及成长方式与金属烟的宏观特征、粒子在烟中的生成位置

·) R. Uyeda, バリディ V01.02, No.04, 1987—04

(烟区)有密切的关系。本书起名为金属烟粒子结晶学反映了这一点。本书第4部分反其以后的内容是结合烟的宏观特征论述的。

本书的主要内容为金属超微粒子的晶体惯态和结构(书第4部分)。作者将所观测的三十多种元素,按hcp金属、fcc金属、bcc金属、IV族元素、VA族元素、VIA族元素和具有相变的金属等七大类元素,分别给出晶体惯态的具体类型。这是作者出色的功绩。本书第2部分早期实验结果可以使读者对超微粒子的丰富多彩的形态有初步的了解,而第5部分介绍了研究超微粒子磁畴结构中有用的洛仑兹显微术和干涉显微术,可以作为对第4部分的补充。

本书的另一重要内容是有关金属烟中微晶成长的讨论(书第6部分)。作者讨论了金属烟中粒子大小、成长方式、微晶特点及平衡形状等重要而有趣的问题,精辟地阐述了他本人的观点。

本书第2至6各部分内容都由引言、插图和插图说明构成。引用大量插图,并对每一插图作出详细的注解和论说,这是本书写法上的特点。为了便于读者阅读,译本对原书的引言和插图的次序作了适当的变动。另外,原书中图18是彩色照片,译本是用黑白照片代替了原照片。

本书由而南师范大学邓昭镜教授主审,并提出许多宝贵的修改意见,在此深表谢意。

由于水平有限,译本中难免出现不妥之处,恳请读者批评指正。

译者
于沈阳工业大学
1993年3月



玻璃罩内的典型金属烟。由于白热状态的钨加热器发射的光被金属烟散射，能够清楚地看到烟的形状。支撑杆顶部由于它阻挡直接从加热器射来的光，在烟底部中心处形成黑色影子。更详细情况见本书第3部分。

目 录

译者说明

1. 前言	1
2. 早期的实验	3
3. 金属烟的宏观特征.....	19
4. 各种金属的晶体惯态和晶体结构.....	28
4.1 六角密堆金属.....	29
4.2 面心立方金属.....	44
4.3 体心立方金属.....	58
4.4 IV 族元素	66
4.5 VA 族元素和 VIA 族元素	75
4.6 具有相变的金属.....	81
5. 微粒子的洛仑兹显微术和干涉显微术.....	98
6. 金属烟中晶体的成长	108
6.1 粒子大小的一般倾向	108
6.2 聚结成长和蒸气成长	109
6.3 每个区中微晶的特征	109
6.4 三个区域的形成	110
6.5 三个区域中晶体特点的解释	111
6.6 平衡形状的讨论	111
6.7 多重孪晶粒子和 A—15 粒子	112
6.8 非活性气体中杂质的影响	112
6.9 熔点和蒸气压	113
7. 结束语	119
参考文献.....	120

1. 前 言

这本书主要收集了用所谓气体蒸发法 (Gas Evaporation Method) 技术制备的金属微晶的电子显微镜照片。关于这个论题, 作者^{1,2)}和 Kimoto³⁾曾发表过几篇评论文章。

这个论题的历史很长。早在第二次世界大战期间, 日本陆军曾计划发展一种能命中红外辐射源如战船的烟筒的导弹。探测器的红外辐射吸收剂, 当时用了减压空气中蒸发制备的锌黑⁴⁾。探测器刚微出来时效果很好, 但过了约一个星期后就变质。为了弄清楚变质的原因, 我按要求用电子衍射方法考察这个现象。于是我的实验室里的 K. Kimoto 开始了这个问题的实验工作。他的实验首先发现, 所谓的锌黑实际上是一个复杂的材料, 是由锌金属及其氧化物和来自钨加热器的钨氧化物所组成。为了纯化材料, 他把锌金属在氮气中加热蒸发, 并得到了纯锌黑。通过分析德拜衍射环的宽度发现, 降低氮气压力可以得到小子 100 Å 的粒子。然而, 在这期间战争结束了, Kimoto 也未发表他的发现而改变了研究方向。

约过十五年之后 (1962), 我在偶然的机遇遇见了日本理论物理大师 R. Kubo 教授, 他提到⁵⁾在金属微粒子理论中发现了一个很有趣的结果⁶⁾。当时我回想起 Kimoto 从前所微的实验结果, 并立刻在我的技术员 Nonoyama 的协助下开始了蒸发实验。在新的实验中我们用氩气代替了氮气, 并用电子显微技术和电子衍射方法考察了生成物。当我们发现镁、铬、铁等金属的多而体微晶时非常兴奋, 完全为它们的漂亮的形状着了迷, 从此我们致力于金属烟粒子的结晶学研究。本书第 2 部分收编了这

*) Kubo (久保亮五) 的理论指出, 由于金属微粒子中电子能级的不连续性, 在低温下, 即当费密能级附近的平均能级间隔 $\delta > kT$ (T 是热力学温度, k 是玻耳兹曼常致) 时, 金属微粒子显示与块状物质不同的热性质。人们把与 Kubo 的这个预言有关的物理效应称为久保效应。——译者注

些早期的实验结果。

一年之后，我把精力转到高压电子显微镜的设计，暂时放下了这个迷人的实验，并把当时已经得到的资料交给完成早期实验的 Kimoto，建议发表。他答应了我的要求，发表了我们的第一篇论文⁶⁾，而且 Kimoto 和 Nishida 合作继续进行了这方面的研究工作。本书第 4 部分收编了他们的若干出色的研究结果。

完成高压电子显微镜之后，我重新投入到金属烟粒子实验，在许多研究生的合作下研究了最常见金属超微粒子的结晶形态和结构。新的实验系列是从金属烟（参见第 3 部分）的宏观研究开始的，本书第 4 部分收编了我们和其他一些工作者关于每种金属的晶体惯态 (habit) 和晶体结构的研究结果。本书第 5 部分给出用洛仑兹 (Lorentz) 显微术取得的若干图片，而在第 6 部分讨论了金属烟中晶体的成长问题。

虽然我们所微的工作和 Kubo 原先的思想并没有什么联系，但在我们最初的研究基础上，在日本发展了微粒子物理学及其应用（凝结成核机理、电和磁的性质、晶格振动、光学性质、催化和星际尘埃等）的研究。这些研究结果分别在 1975 年和 1984 年出版的《固体物理》杂志的增刊“超微粒子”专辑中已作了详细介绍。

本书中的所有照片都是从原始照片复制的。为了表达对最初得到这些照片的工作者的谢意，在各个图的注释中表出了他们的姓名，姓名后的年度表示得到照片的时间或发表的时间。

借此机会我向本书的编辑 Ichiro Sunagawa 教授表示感谢，因为他在早些时候和我进行了有益的讨论，鼓励我继续搞这一方面的研究。

名古屋大学的许多同事们，特别是已故 Mr. M. Nonoyama，理学部的 Dr. N. Wada，教养部的 K. Kimoto 教授、Dr. I. Nishida 和 Dr. Y. Fukano 以及应用物理学部的 K. Mihama 教授和 Dr. T. Arii，对我的工作给予了热情的合作，对他们表示感谢。

我还向随我一起工作的名古屋大学应用物理学部的各届研究生表示谢意，他们对本工作微出了贡献，其中有 Dr. S. Yatsuya

(1970-75), Mr. K. Uyeda (1971-73), Mr. S. Kasukabe (1972-74), Mr. T. Ohno (1973-75), Mr. T. Hayashi (1974-76), Dr. Y. Saito (1975-80) 和 Mr. K. Kobayashi (1977-79)。

我也向东京日立中心实验室的 Dr. A. Tonomura 表示衷心感谢, 他为我拍摄了磁粒子的干涉图, 还向现在名城大学跟我一起工作的 Mr. T. Okazaki 表示忠心感谢。

最后向出色地为这份原稿打字的 Miss E. Yamaguchi 表示感谢。

2. 早期的实验 (图 1—14)

早期的实验 (1962—63) 中, 金属是在自制的真空容器 (图 1) 中蒸发的。真空室抽气之后导入 1—50Torr 压力的氩气, 然后象通常的真空蒸发那样, 用钨丝篮蒸发了金属。在气体中通过蒸发、凝聚产生的金属蒸气形成金属烟 (图 1), 然后象煤烟子沉积于真空室内壁上。在钨丝篮上方或下方位置上预先放置电子显微术用格网, 以收集金属烟粒子样品。早期实验中所研究的金属有 Mg、Al、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Cd、Sn、Au、Pb 和 Bi。

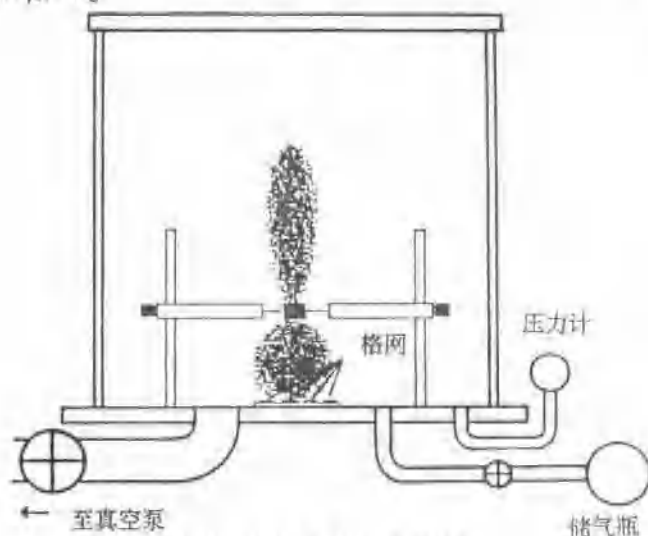
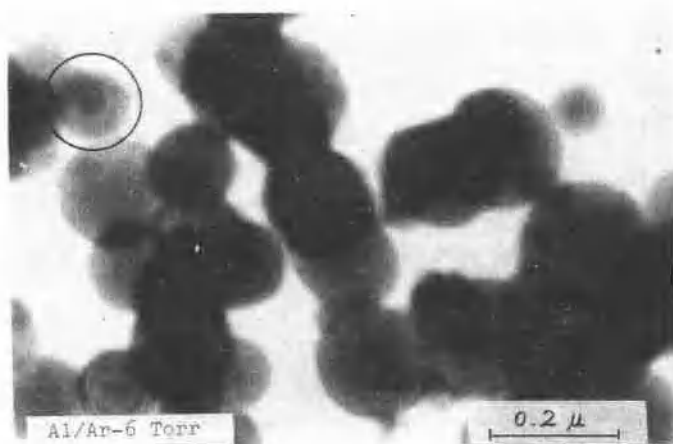
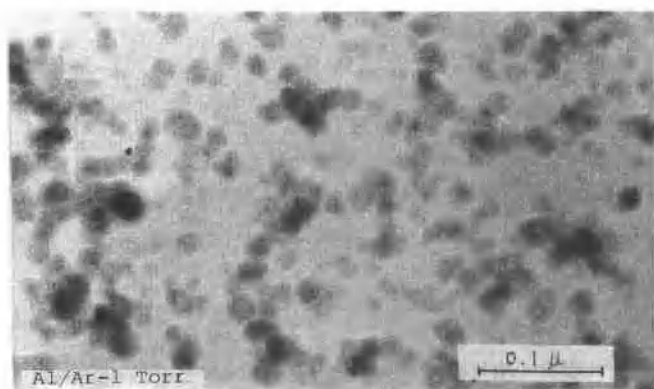


图 1. 早期实验中所用的蒸发室⁶⁾

(a)



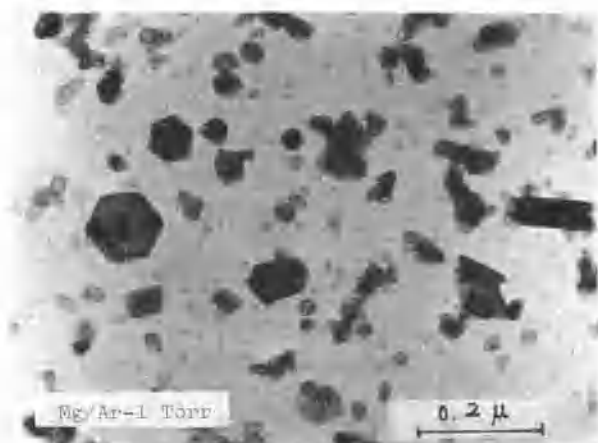
(b)



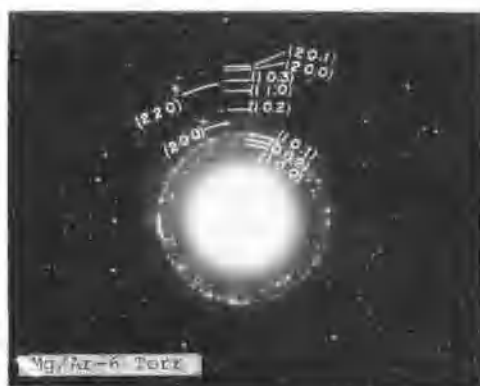
(c)



图 2. 铝⁽⁵⁾: M. Nonoyama and R. Uyeda, 1962. 早期实验中的铝粒子一般是园球形。粒子随氩气压力降低而变小, 在 6Torr 压力下, 粒子大于 100nm (a)), 在 1Torr 压力下则小于 20nm (b))。粒子大小随压力降低而变小是所有金属共同的规律。在非常低的压力下, 和真空蒸发一样形成膜, 在高于 50Torr 时不产生好的烟。(a) 中用圆圈表示的洋葱形状的条纹是消光轮廓, 是晶体样品电子显微照片特有的。这证明每个粒子是单晶。虽然在衍射花样 (c) 中没有出现氧化物环, 但知道样品暴露于空气中之后, 每个粒子表面都生成厚为几十 Å 的非晶态氧化物层。



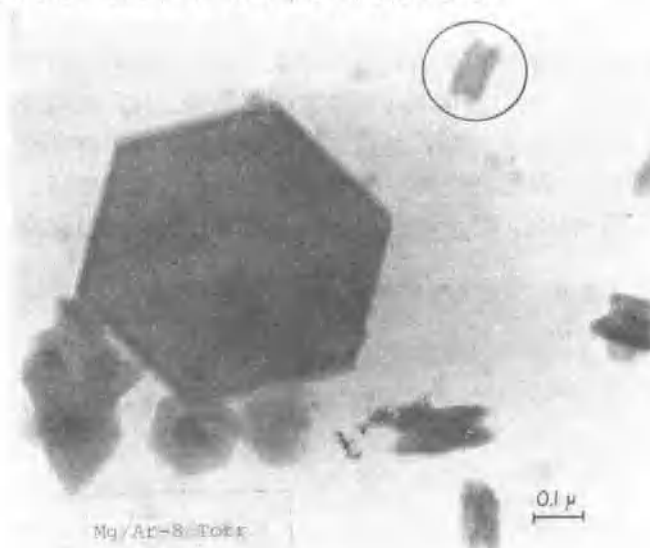
(a)



(b)

图 3. 镁⁽⁵⁾: M. Nonoyama and R. Uyeda, 1962. 镁显示六角形板状, 如图中 (a) 所示。衍射花样给出对应于氧化物的环 (b) 中用星号

表示) 和金属环。氧化物可能是在样品暴露于空气时产生的。氧化物环是弱而扩展的, 表示粒子表面上的氧化物层很薄。



(a)



(b)

图 4. 镁⁽⁸⁾; M. Nonoyama and R. Uyeda, 1962. (a) 中大的六角形板通过选区衍射花样 (b) 证明是金属镁的单晶体。在 (a) 中除了六角

板外还有若干棒状微晶，用圆圈表示了其中一个例子。最初认为它们是棒，端部像葡萄酒瓶底。但后来弄清它们是等边六角形板，竖立立在支持膜上。详细细节见图 28。

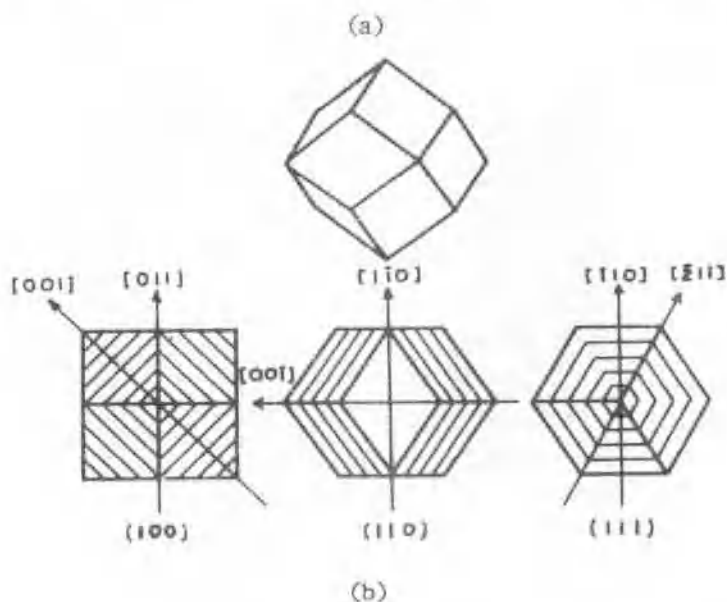
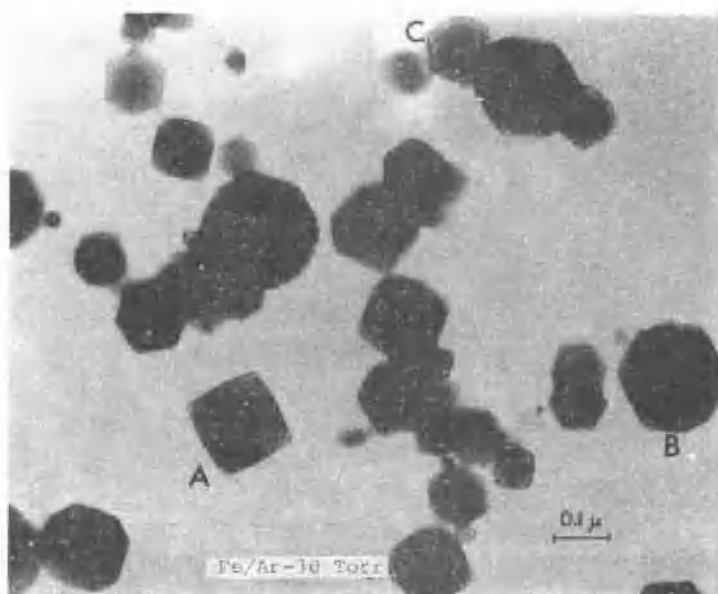
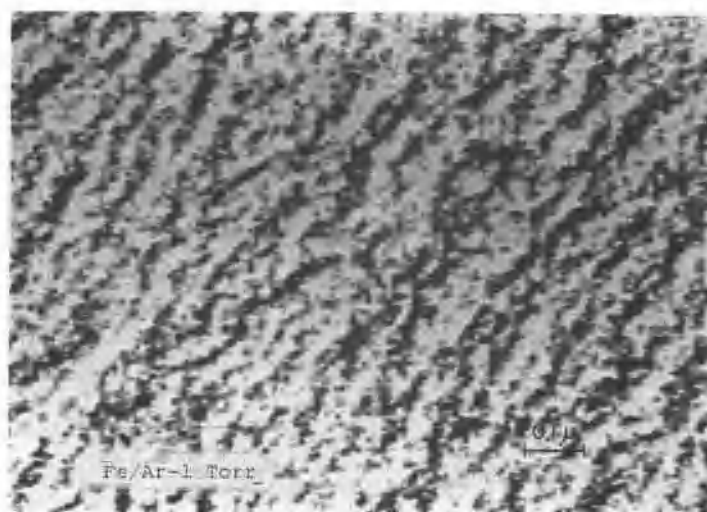
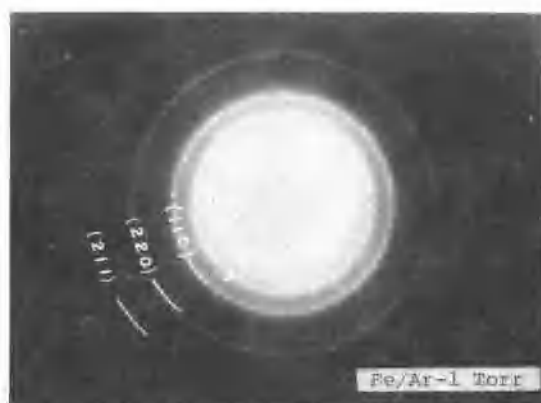


图 5. 铁⁶¹: (a) M. Nonoyama and R. Uyeda, 1963. (b) M. Kogiso and K. Fujita, 1964. (a) 中看到的不同的多面体晶体只有在高纯材料时才出现。多面体形状是如 (b) 所示的菱形十二面体, 这是在第一篇论文发表一年后由 Kogiso 和 Fujita 画出的 (见文献 3)). 照片 (a) 中 A、B 和 C 分别对应 (b) 中 (100)、(110) 和 (111) 投影。



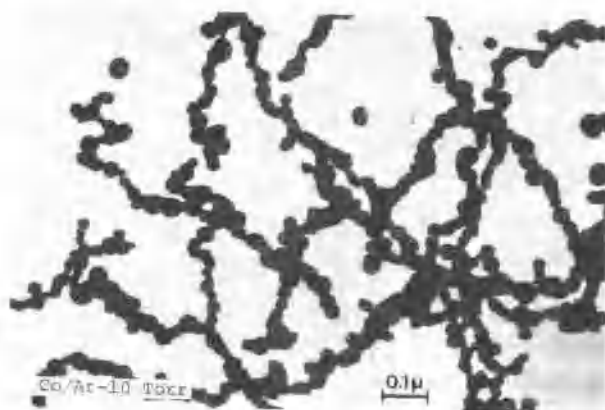
(a)



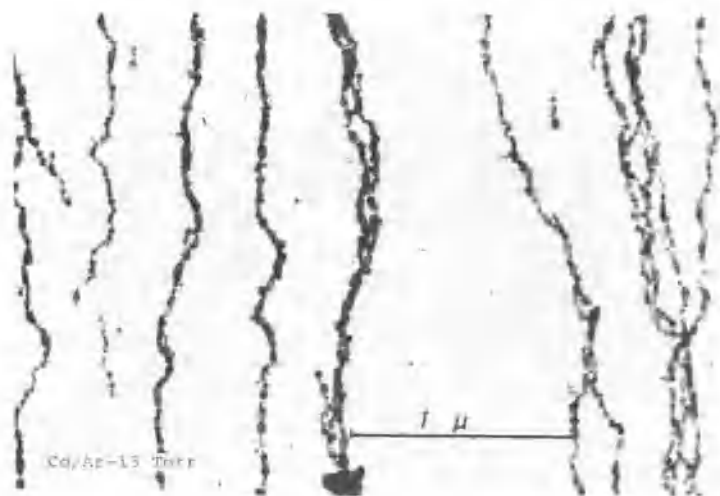
(b)

图 6. 铁⁶¹: M. Nonoyama and R. Uyeda, 1963. 显微照片 (a) 表示在 1 Torr Ar 气体中生成的小的铁粒子, 平均直径略小于 10 nm。样品

是在马蹄形磁铁的两极间收集的，因此粒子平行排列。下面 Co 的显微照片中将会看到更明显的平行排列的例子。在衍射花样 (b) 中，除了最里面的用 a 表示的环之外，所有强环都由铁生成。最里面的强环可能是 Fe_3O_4 的最强环 311，表明粒子由 Fe_3O_4 薄层复盖表面。我们知道，用化学方法生成的 Fe 的微粒子一遇空气就燃烧。但是用气体蒸发法制备的铁微粒子不自动燃烧，即使将样品在干燥器中保存一年之后，衍射花样仍然保持不变。



(a)



(b)