

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B32B 5/16 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480011167.2

[43] 公开日 2006 年 5 月 31 日

[11] 公开号 CN 1780729A

[22] 申请日 2004.2.18

[21] 申请号 200480011167.2

[30] 优先权

[32] 2003.2.25 [33] US [31] 60/450,131

[86] 国际申请 PCT/US2004/004785 2004.2.18

[87] 国际公布 WO2004/077453 英 2004.9.10

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.25

[71] 申请人 曼弗雷德·R·库赫奈利

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 曼弗雷德·R·库赫奈利

赫尔曼·斯塔兹

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 6 页 说明书 22 页 附图 22 页

[54] 发明名称

吸收电磁能量的包覆纳米颗粒

[57] 摘要

这项发明揭示能用来阻挡选定波长范围的辐射或提供非常纯净的颜色的复合材料。这些材料包括呈现光学谐振行为从而导致实质上大于颗粒几何截面的辐射吸收截面的颗粒分散体。所述颗粒优选被制成均匀一致的纳米级包覆球体，而且被均匀地分散在载体材料里面。所述颗粒的内部核心部分或外部包壳包含在预期的光谱带中呈现等离子体振子(Froehlich)谐振的导电材料。大的吸收截面保证少量的颗粒将使所述的复合材料变成对谐振波长的入射辐射完全不透明的(或几乎如此)，从而阻断有害的辐射或产生非常纯正的颜色。本发明的材料能用于制造有预期的色彩特性的墨水、油漆、护肤液、凝胶、薄膜、纺织品和其它的固体。本发明的材料能用于有诸如纸张之类的反射物质或诸如塑料膜或玻璃膜之类透明的支撑物的系统。所述颗粒能

被进一步镶嵌在透明的塑料珠或玻璃珠中，以保证颗粒之间的最小距离。

1. 一种吸收电磁辐射的颗粒，其中包括：

- (a)核心部分；以及

- (b)包壳，

- 其中所述的包壳包覆所述的核心部分；而且

- 其中所述的核心部分或包壳包含传导性材料，所述的材料在预定的光谱带有负的介电常数实部；而且

- 其中要么(i)所述的核心部分包含第一种传导性材料，而所述的包壳包含与第一种传导性材料不同的第二种传导性材料；

- 要么(ii)所述的核心部分或包壳包含折射指数大于大约 1.8 的折射材料。

2. 根据权利要求 1 的颗粒，其中所述的颗粒在预定的光谱带呈现大于 1 的吸收截面。
3. 根据权利要求 1 的颗粒，其中所述颗粒实质上是球形的。
4. 根据权利要求 3 的颗粒，其中所述颗粒有从大约 1 nm 到大约 300 nm 的直径。
5. 根据权利要求 3 的颗粒，其中所述颗粒有从大约 10 nm 到大约 50 nm 的直径。
6. 根据权利要求 1 的颗粒，其中所述包壳厚度从大约 0.1 nm 到大约 20 nm。

7. 根据权利要求1的颗粒，其中所述的核心部分或包壳材料选自 Ag、Al、Mg、Cu、Ni、Cr、TiN、ZrN、HfN、Si、ZrO₂ 和 TiO₂。
8. 根据权利要求1的颗粒，其中所述的核心部分和包壳包含传导性材料，而且所述核心部分和所述包壳的材料是这样选择的，以致所述颗粒在从大约 350 nm 到大约 450 nm 的波长范围中呈现吸收峰。
9. 根据权利要求1的颗粒，其中所述的核心部分和包壳包含传导性材料，而且所述的核心部分和包壳的材料是这样选择的，以致所述颗粒在从大约 450 nm 到大约 500 nm 的波长范围中呈现吸收峰。
10. 根据权利要求1的颗粒，其中所述的核心部分和包壳包含传导性材料，而且所述的核心部分和包壳的材料是这样选择的，以致所述颗粒在从大约 450 nm 到大约 500 nm 的波长范围中呈现吸收峰。
11. 根据权利要求1的颗粒，其中所述的核心部分和包壳包含传导性材料，而且所述的核心部分和包壳的材料是这样选择，以致所述颗粒在从大约 500 nm 到大约 550 nm 的波长范围中呈现吸收峰。
12. 根据权利要求1的颗粒，其中所述的核心部分和包壳包含传导性材料，而且所述的核心部分和包壳的材料是这样选择，以致所述颗粒在从大约 550 nm 到大约 600 nm 的波长范围中呈现吸收峰。

13. 根据权利要求1的颗粒，其中所述的核心部分和包壳包含传导性材料，而且所述的核心部分和包壳的材料是这样选择，以致所述颗粒在从大约 600 nm 到大约 650 nm 的波长范围中呈现吸收峰。
14. 根据权利要求1的颗粒，其中所述的核心部分和包壳包含传导性材料，而且所述的核心部分和包壳的材料是这样选择，以致所述颗粒在从大约 650 nm 到大约 700 nm 的波长范围中呈现吸收峰。
15. 根据权利要求1的颗粒，其中所述的核心部分或包壳包含折射指数大于大约 1.8 的折射材料，而且所述包壳的厚度和/或所述核心部分的大小是这样独立调整的，以致所述颗粒在从大约 350 nm 到大约 450 nm 的波长范围中呈现吸收峰。
16. 根据权利要求1的颗粒，其中所述的核心部分或包壳包含折射指数大于大约 1.8 的折射材料，而且所述包壳的厚度和/或所述核心部分的大小是这样独立调整的，以致所述颗粒在从大约 450 nm 到大约 500 nm 的波长范围中呈现吸收峰。
17. 根据权利要求1的颗粒，其中所述的核心部分或包壳包含折射指数大于大约 1.8 的折射材料，而且所述包壳的厚度和/或所述核心部分的大小是这样独立调整的，以致所述颗粒在从大约 500 nm 到大约 550 nm 的波长范围中呈现吸收峰。
18. 根据权利要求1的颗粒，其中所述的核心部分或包壳包含折射指数大于大约 1.8 的折射材料，而且所述包壳的厚度和/或所述核心部分的大小是这样独立调整的，以致所述颗粒在从大约 550 nm 到大约 600 nm 波长范围中呈现吸收峰。

19. 根据权利要求 1 的颗粒，其中所述的核心部分或包壳包含折射指数大于大约 1.8 的折射材料，而且所述包壳的厚度和/或所述核心部分的大小是这样独立调整的，以致所述颗粒在从大约 600 nm 到大约 650 nm 的波长范围中呈现吸收峰。
20. 根据权利要求 1 的颗粒，其中所述的核心部分或包壳包含折射指数大于大约 1.8 的折射材料，而且所述包壳的厚度和/或所述核心部分的大小是这样独立调整的，以致所述颗粒在从大约 650 nm 到大约 700 nm 的波长范围中呈现吸收峰。
21. 一种制造吸收特定范围的辐射的颗粒的方法，该方法包括用包壳包覆核心部分的步骤，其中所述的核心部分或包壳包含传导性材料，所述材料在预定的光谱带有负的介电常数实部；而且其中：要么
- (i)所述核心部分包含第一种传导性材料，而所述包壳包含与第一种传导性材料不同的第二种传导性材料；要么
- (ii)所述的的核心部分或包壳包含折射指数大于大约 1.8 的折射材料。
22. 根据权利要求 21 的方法，其中所述核心部分包含第一种传导性材料，而所述包壳包含与所述第一种传导性材料不同的第二种传导性材料，而且所述的第一和第二导电材料是这样选择的，以致所述颗粒在预期的光谱带中呈现吸收峰。
23. 根据权利要求 21 的方法，其中所述的核心部分或包壳包含折射指数大于大约 1.8 的折射材料，而且所述包壳的厚度是这样选择的，以致所述颗粒在预期的光谱带中呈现吸收峰。

24. 一种用来实质上阻挡选定光谱带的辐射通过的电磁辐射吸收性材料, 其中包括:

(a) 载体材料;以及

(b) 分散在所述载体材料中的颗粒材料, 主要的颗粒包含核心部分和包覆所述核心部分的包壳, 而且其中所述的核心部分或包壳包含传导性材料, 所述材料在预定的光谱带中有负的介电常数实部;而且其中要么

(i)所述核心部分包含第一种传导性材料, 而所述包壳包含与第一种传导性材料不同的第二种传导性材料;要么

(ii)所述的核心部分或包壳包含折射指数大于大约 1.8 的折射材料。

25. 根据权利要求 24 的材料, 其中所述载体选自玻璃、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯和它们的共聚物。

26. 根据权利要求 24 的材料, 进一步包含一种或多种截然不同的颗粒材料。

27. 根据权利要求 24 的材料, 其中所述材料是墨水。

28. 根据权利要求 24 的材料, 其中所述材料是油漆。

29. 根据权利要求 24 的材料, 其中所述材料是护肤液。

30. 根据权利要求 24 的材料, 其中所述材料是凝胶。

31. 根据权利要求 24 的材料, 其中所述材料是薄膜。

32. 根据权利要求 24 的材料, 其中所述材料是固体。

-
33. 根据权利要求 24 的材料，其中所述的主要颗粒通过共价键附着到选自肽、核酸、糖类，类脂类和小分子的分子上。
34. 根据权利要求 24 的材料，其中所述的主要颗粒被进一步镶嵌在珠子中。
35. 根据权利要求 34 的材料，其中所述的主要颗粒被个别地镶嵌在实质上球形的珠子中。

吸收电磁能量的包覆纳米颗粒

相关的专利申请

这份申请要求 2003 年 2 月 25 日申请的美国专利临时申请第 60/450,131 号的利益。上述申请的全部教导在此通过引证被并入。

本发明的现有技术

本发明涉及小颗粒的电磁辐射选择性吸收，更具体地说，涉及在电磁谱的选定的预定部分里面强烈地吸收而在这个区域以外实质上保持透明的固体和液体复合材料。

诸如玻璃、塑料、凝胶和粘性护肤液之类的透明和半透明的材料多年来已与改变它们的光学传输性质的着色剂结合。诸如染料和颜料之类的制剂在某个特性光谱区域里面吸收辐射并且把这种性质赋予它们被溶解或分散在其中的材料。选择适当的吸收性制剂有利于生产阻挡频率不受欢迎的光线的传输的复合材料。

例如，啤酒瓶子包含赋予绿色或褐色的颜色的添加剂以防止它们所装之物分解。在玻璃瓶子的情况下，这些添加剂包括二价铁(II)和三价铁(III)的氧化物，而多种染料之中的任何一种都能用在塑料容器中。这些添加剂的浓度(在相对于周围载体材料的重量百分比)通常非常高，在 1-5% 的范围中。这导致分散在载体里面费用高和需要使用特殊的混合技术来制止强烈的结块趋势。

诸如油漆和墨水之类的应用着色剂被用来把预期的外表赋予各种不同的介质，而且是通过把颜料或染料溶解或分散在适当的载体中制备的。这些材料也倾向于需要高浓度的颜料或染料，而且存在长期暴露在诸如日光之类的强辐射下易于降解的弱点。传统颜料的有限的吸收和不均匀一致的颗粒形态倾向于即使没有降解也限制色纯度。

商业上最有用的着色剂在某个频率范围吸收；它们的频谱通常以从最大吸收峰的波长（即 $\lambda_{\max}$ ）稳定减少为特色。当混入主载体的时候，这样的材料倾向于产生总传输性质有限的相当缺乏光泽的复合介质，因为吸收不能精确地被“调谐”成不受欢迎的频率。例如，如果作为容器使用，这样的介质为观察者提供比较低劣的内容物可见性。

形成可以充当着色剂的传统方法时常由于结块使可靠地维持颗粒尺寸的均匀一致失败和在产生颗粒期间和/或之后引起沉降。结块问题在非常小的颗粒直径变得特别敏锐，在这种场合表面积与体积之比变成非常大而且粘附力能量减少的机制支持结块。在适合于辐射吸收是不精确的而且与颗粒的大小或形态学相当无关的传统用途的时候，不均匀一致的颗粒不能被用在尺寸对性能有直接影响的比较复杂的应用中。

选定的导电材料的某些辐射-吸收性质（被称为 Froehlich 或等离子体振子谐振）能被用来在均匀一致的球形纳米级颗粒中产生非常有利的光学性质。例如，见美国专利第 5,756,197 号。我们所展示的这些颗粒可以作为光学透射-反射“控制剂”被用于要求在高吸收和低吸收的区域之间敏锐地转换（即，在一些场合该材料相当透明而在另一些场合它相当不透明）的多种产品。许多适当的纳米级球形颗粒的主要物理特征是“光学谐振”，它引起特性波长的辐射与颗粒相互作用以便在特定的光谱区域中产

生大于 1 的“吸收截面”;换句话说,颗粒能吸收的辐射比几何学上实际落在颗粒的最大横截面积上的辐射更多。传统的颜料提供仅仅能渐近地接近但从不超过数值 1 的吸收截面,然而谐振颗粒能充分地呈现超过它们的实际直径(例如, 3-5 倍)的截面。这样的着色剂

不幸,大多数适合制造这样的谐振颗粒的材料的物理性质导致吸收峰位于不受欢迎的光谱带中。例如,许多金属在电磁光谱的紫外线区域中呈现等离子体振子谐振,因此使这些材料在可见光范围变得无法使用。要么改变载体的折射性质要么改变颗粒的大小可以引进吸收峰的变化。然而,这两种方法都将产生不受欢迎的效果,例如,颗粒过度的散射或载体的吸收。

所以,需要用于制造有相同的大小、相同的形状和相同的化学组成的而且将考虑到调整通过预期的光谱带的谐振吸收峰的光学谐振的响应频带狭窄的纳米颗粒的组合物和方法。

本发明的概述

在优选的实施方案中,本发明是包含由外部的包壳和内部的核心部分构成的颗粒的吸收辐射的材料,其中所述的核心部分或包壳包含传导性材料。该传导性材料在预定的光谱带中有负的介电常数实部。此外,要么(i)所述的核心部分包含第一种传导性材料,而所述的包壳包含与第一种传导性材料不同的第二种传导性材料;要么(ii)所述的核心部分或包壳包含折射指数大于大约 1.8 的折射材料。在其它的实施方案中,给定特定的材料,而且对于固定的内部核心部分直径,选择特定的包壳厚度考虑到横过光谱改变谐振峰,并因此改变吸收峰。

包含上述的辐射吸收材料的有预期的色彩性质的墨水、油漆、护肤液、凝胶、薄膜、纺织品和其它固体可以被制造。

在更进一步的实施方案中，本发明的颗粒可以附着到抗体、肽、核酸、糖类、类脂类和其它生物聚合物以及小分子上。这样的集合可以被用于医学的、生物工艺学的、化学的检测之类的应用。

附图简要说明

本发明的上述的和其它的目的、特征和优点从下面关于用相似的参考符号在不同的视图中处处表示相同的部份的附图所举例说明的本发明的优选实施方案的更具体的描述将变得明显。这些图画不必依比例绘制，而是强调举例说明本发明的原则。

图 1 是 TiN, HfN 和 ZrN 的介电常数的实部随波长变化的曲线。

图 2 是展示 ZrN 球体的吸收截面随半径和波长两者变化的三维曲线。

图 3 是展示指定量的 TiN 球体的吸收随半径和波长两者变化的三维曲线。

图 4 是在有不同的折射指数的三种不同的介质中 TiN 球体的吸收截面的曲线。

图 5 是有银核心部分和二氧化钛包壳的球体的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)的曲线。

图 6 是有二氧化钛核心部分和银包壳的球体的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)的曲线。

图 7 是有氮化钛核心部分和银包壳的球体的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)的曲线。

图 8 是有氮化钛核心部分和银包壳的球体的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)的曲线。

图 9 是有铝核心部分和氮化锆包壳的球体的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)的曲线。

图 10 是有 ZrN 核心部分和 Si 包壳的球体的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)的曲线。

图 11 是有 ZrN 核心部分和二氧化钛包壳的球体的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)的曲线。

图 12 是有 ZrN 核心部分和银包壳的球体的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)的曲线。

图 13 是有 ZrN 核心部分和铝包壳的球体的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)的曲线。

图 14 是有 TiN 核心部分和硅包壳的球体的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)的曲线。

图 15 是有 TiN 核心部分和二氧化钛包壳的球体的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)的曲线。

图 16 是有铝核心部分和硅包壳的球体的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)的曲线。

图 17 是有银核心部分和硅包壳的球体的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)的曲线。

图 18 是有镁的核心部分和硅包壳的球体的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)的曲线。

图 19 是有铬的核心部分和 ZrN 包壳的球体的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)的曲线。

图 20 是能用来生产本发明的颗粒的制造工艺的示意表达。

图 21 展示纳米颗粒生产系统的详细的示意图。

图 22 描绘颗粒形成步骤。

本发明的详细描述

在讨论本发明的优选实施方案的细节之前，在此使用的某些术语被定义如下：

电导体是电流以小的电阻流过它的物质。固体(例如，晶体)中的电子和其它的自由电荷载体只能持有确定的被允许的能量值。这些数值形成电荷载体能谱的能级。在晶体中，这些能级形成被称为能带的群体。电子和其它的自由电荷载体有能量，或在一些能带中占据某些能级。当电压被加到固体上的时候，电荷载体倾向于加速并因此获得较高的能量。然而，为了实际上增加它的能量，诸如电子之类的电荷载体必须有可供它用的较高的能级。在金属之类的电导体中，最高的能带仅仅被电子部份地填满。

这允许电子通过占据最高的能带中较高的能级获得的较高能量值并因此自由地移动。纯的半导体有它们被填充的最高的能带。半导体通过从满的最高能带拿走一些电子或把一些电子贡献给第一空能带的杂质变成导体。金属的例子是银、铝和镁。半导体的例子是 Si、Ge、InSb 和 GaAs。

半导体是用称之为带隙的能量距离把其中的空的能带与满的能带分开的物质。为了比较，在金属中，在被占领的能带上方没有带隙。在典型的半导体中，带隙不超过大约 3.5 电子伏。在半导体中，导电性能通过添加非常少量的称之为掺杂物的杂质受到数量级的控制。掺杂物的选择控制自由电荷载体的类型。一些掺杂物的电子可能能够通过使用最高能带的能级获得能量。一些掺杂物提供必不可少的空闲能级，因此允许固体原子中的电子获得较高的能级。在这样的半导体中，自由电荷载体是带正电荷的“空穴”，而不是带负电荷的电子。半导体的性质是用 IV 族的元素和包括 II、III、V 和 VI 族的元素的化合物显示的。例子是 Si、AlP 和 InSb。

介电材料是缺乏电导体并因此可以充当电绝缘体的物质。在电介质中，导带完全是空的，而且带隙是如此大，以致电子不能获得较高的能级。所以，如果有也只存在微不足道的自由电荷载体。在典型的电介质中，导带是借助大于大约 4 电子伏的带隙与价电子带分开的。例子包括瓷制品(陶制品)、云母、玻璃、塑料和各种不同金属的氧化物，例如 TiO_2 。电介体的重要性质是有时介电常数的数值比较高。

介电常数是决定将在那种材料中传播的电信号、电流或光波的相对速度的材料性质。电流或波的速度大体上与介电常数的平方根成反比。低的介电常数将导致高的传播速度，而高的介电常数将导致慢得多的传播速度。(在许多方面，介电常数就像是水

的粘度。)一般地说,介电常数是复数,实部给出反射表面性质,而虚部提供无线电吸收系数,一个决定电磁波进入介质的渗透深度的数值。

折射是在从一种介质向传播速度不同的另一种介质传播时法线向正在传播的波的波阵面的弯曲。折射是棱镜把白光分成它的成份色的原因。这是因为不同颜色(即,不同频率或波长)的光以不同的速度在棱镜中传播从而导致就不同的颜色而言波阵面的偏斜量不同造成的。折射的数量能用称之为折射指数的量来表征。折射指数与介电常数的平方根直接成比例。

全内反射。在折射指数不同的两种透明介质(玻璃和水)之间的界面,来自折射指数比较高的一边的光被部分地反射和部分地折射。在特定的临界入射角以上,没有光在界面上被折射,于是观察到全内反射。

等离子体振子(Froehlich)谐振。如同在此使用的那样,等离子体振子(Froehlich)谐振是当光在诸如本发明的颗粒之类的导电材料的表面上入射的时候发生的一种现象。当谐振条件得到满足的时候,颗粒里面的光强比外面大得多。因为诸如金属或金属氮化物之类的电导体强烈地吸收电磁辐射,所以在或接近特定波长的光波通过谐振被吸收。因为吸收是由在电磁波和众多被称为等离子体振子的自由电荷载体之间的谐振能量转移造成的,所以这种现象叫做等离子体振子谐振。谐振条件受导电材料的组成影响。

关于等离子体振子 (Froehlich)谐振的入门信息。

在此重要的性质是在许多导体中介电常数的实部对于紫外频率和光频是负的这一事实。这种效应的起源是已知的:自由传

导电子在高频电场中呈现振荡运动。对于已获自由的电子，这种电子运动与电场有 180 度的相位差。这种现象在许多谐振器中（甚至在简单的机械谐振器中）是广为人知的。机械的例子是借助用弱的橡皮筋附着到手上快速来回移动的网球的运动提供的。当手在想象的 x-轴上处于它的最大正向摆幅的时候，网球将在相同的轴上处于它的最大负向摆幅，反之亦然。

束缚弱的或已自由的电子在高频电场中基本上以同样的方式行动。所以，电子极化作用（即，电子对外部电磁场的反应能力的度量）是负的。因为在初步的静电学中已知这种极化作用与 $\epsilon - 1$ 成正比，其中 ϵ 是所谓的“介电常数”（实际上，外部电磁场的波长或频率的函数），它遵循 ϵ 必须小于 1，事实上它甚至可以是负的。

如上所述，介电常数是和折射指数成比例的复数。在金属的光学常数表中，人们通常能找到作为波长的函数列成表的折射指数的实部和虚部， N 和 K 。介电常数是折射指数的平方，或

$$\epsilon_{\text{实}} + j \epsilon_{\text{虚}} = (N + jK)^2 = N^2 - K^2 + 2jNK$$

$$\epsilon_{\text{实}} = N^2 - K^2$$

$$\epsilon_{\text{虚}} = 2NK$$

并因此人们可以看到当 K 大于 N 的时候 $\epsilon_{\text{实}}$ 是负的。看一下前面间接提到的表格将发现这个条件的确时常得到满足。

用静电近似估计电介质小球里面的电场也是可能的。考虑入射电磁波的波长比球体半径大得多的情况。在这种情况下，球体被在球体的各个维度上近似恒定不变的电场包围着。从初步的静电学我们获得球体内部的场强：

$$E_{\text{inside}} = E_{\text{outside}}(3 \varepsilon_{\text{outside}} / (2 \varepsilon_{\text{outside}} + \varepsilon_{\text{inside}}))$$

其中： E_{outside} 是周围的电场， E_{inside} 是球体里面的电场， $\varepsilon_{\text{inside}}$ 和 $\varepsilon_{\text{outside}}$ 分别是在球体里面和在周围介质中的相对介电常数。依据上面的等式，如果条件 $2 \varepsilon_{\text{outside}} + \varepsilon_{\text{inside}} = 0$ 得到满足，球体里面的电场将变成无限大是明显的。因为介电常数不是实数，所以所述的电场将变成大的但不是无限的。

假使振荡电场作为光波的一部份，当然大的电场也将相应地导致金属大的吸收。这种场的增强是在金属纳米球中产生强吸收峰的原因。考虑到复数的介电常数，只要介电常数的虚部很小，人们就能计算近似的吸收截面。省去几个步骤，人们对截面 Q_{abs} 作出有利的判断：

$$Q_{\text{abs}} = 2x \varepsilon_{\text{medium}} \varepsilon_{\text{imag}} / [(\varepsilon_{\text{real}} + 2 \varepsilon_{\text{medium}})^2 + \varepsilon_{\text{imag}}^2]$$

在上面的等式中 $\varepsilon_{\text{medium}}$ 是介质的介电常数， $\varepsilon_{\text{real}}$ 和 $\varepsilon_{\text{imag}}$ 是金属球体的介电常数的实部和虚部。量 x 是用下式给出的：

$$x = 2 \pi r N_{\text{medium}} / \lambda$$

其中 r 是球体半径， λ 是波长。再者，当小括号中那个分母部份变为零的时候，最大的吸收是预期的。对于有截然不同的被清楚地勾出轮廓的吸收区域的大的吸收值， $\varepsilon_{\text{imag}}$ 应该仍然很小。人们能看到，当介质的介电常数改变的时候，最大吸收波长随之改变。这是针对给定的导体微调颜色的途径之一。

因为， $\varepsilon_{\text{real}}$ 对于不同的材料是不同的函数，所以由于等离子体振子效应造成的谐振吸收发生在不同的波长，如图 1 所示。图 1 展示三种呈现等离子体振子(Froehlich)谐振的金属氮化物的介

电常数实部。等离子体振子(Froehlich)谐振频率是用 ε (实部)曲线与标明 “ -2ε (介质)” 的直线相交的位置决定的。

颗粒的形状和大小

颗粒形状是重要的。相对于那个颗粒外面的电场，扁平颗粒（例如盘片）内部的电场非常不同于球形颗粒内部的电场。如果盘片垂直于场线的方向，那么

$$E_{\text{inside}} = (\varepsilon_{\text{outside}} / \varepsilon_{\text{inside}}) E_{\text{outside}}$$

在这里有大的吸收的谐振将发生在这样波长，即 $\varepsilon_{\text{inside}} = 0$ 。如果盘片是薄的并且与场排成一行，那么 $E_{\text{inside}} = E_{\text{outside}}$ 而且将全然没有奇点并因此没有谐振发生。一般地说，为了避免各向异性的吸收效果，颗粒的形状优选实质上是球形的。

在吸收波长方面有来自颗粒尺寸的小的偏移。当颗粒变得比较大的时候，上述的简单假定失效。无需证明，增加颗粒尺寸使吸收峰向红色（即较长的波长）略微偏移。颗粒越大，作为吸收体，效率越低，因为占据球体的内心部分的材料从未见到它们可能吸收的光，因为外层已经吸收了入射的谐振辐射。对于较大的球体，谐振特性逐渐地消失。吸收和消光截面随着球体尺寸增长开始变得不那么显著。吸收，尤其是消光，也较多地向红色（即较长的波长）偏移。

为了进一步举例说明吸收截面的行为，见图 2 中的三维曲线，它展示 ZrN 的吸收截面对半径和波长绘制的三维曲线。为了实际确定最佳的颗粒尺寸，把透射、吸收和消光都画成曲线是最好的。尽管就小颗粒而言吸收截面减少，但是每单位重量的小颗粒比大颗粒多许多。有趣的是，看来给定总质量的小颗粒差不多与总质

量相同的略微大一些的颗粒一样吸收。最重要的是小颗粒没有散射。这些要点是针对 TiN 用图 3 举例说明的，该图展示悬浮在 1 cm^3 指数 $N = 1.33$ 的溶液中的 1 克 TiN 球体的吸收系数。小颗粒给出最好的吸收，而且在大约 0.025 微米的临界半径以下，它不管颗粒是多么小。

介质的效应

也有取决于携带本发明的颗粒的介质的介电常数的吸收偏移。Drude 理论给出按照下式改变的介电常数实部的近似值：

$$\epsilon_{\text{real}} = 1 - v_{\text{plasma}}^2 / v^2$$

其中 v_{plasma} 是所谓的等离子体频率，而 v 是光波的频率。等离子体频率通常在光谱的紫外部分之某处。金球体有接近 5200 埃的吸收峰。看起来也呈金色的 TiN、ZrN 和 HfN 在较短的和较长的波长下有峰，如同我们将在下面展示的那样。TiN 胶体由于绿色和红色的吸收而呈现蓝色。

介电常数的上述行为允许我们估计当介质的介电常数改变的时候吸收峰偏移多少。使用上述表达式的简单泰勒级数的一阶展开，我们获得：

$$\Delta \lambda = \lambda_0 \Delta \epsilon_{\text{medium}} / 3$$

如果吸收最大值发生在 6000 埃，而且我们把介质的介电常数增加 0.25，那么吸收峰向上偏移 500 埃到 6500 埃。如果我们减少介电常数，那么吸收向较短的波长偏移。这个要点是在图 4 中举例说明的，该图展示在折射指数（1、1.33 和 1.6）不同的三种介质中半径 50 nm 的 TiN 球体的吸收截面。

本发明的优选实施方案

本发明涉及能够有选择地在电磁谱中选定的预定频段之内吸收电磁辐射同时在这个频段以外实质上保持透明的复合材料。更明确地说，在优选的实施方案中，本发明提供小的颗粒，所述的颗粒有内部的核心部分和外部的包壳，所述包壳包覆核心部分，而且所述的核心部分或包壳包含传导性材料。该传导性材料优选在预定的光谱带有负的介电常数实部。此外，要么(i)核心部分包含第一种传导性材料，而包壳包含与第一种传导性材料不同的第二种传导性材料，要么(ii)所述的核心部分或包壳包含有近似大于大约 1.8 的大折射指数的折射材料。

例如，在一个实施方案中，本发明的颗粒包含用导电材料制成的核心部分和包含高折射指数材料的包壳。在另一个实施方案中，颗粒包含高折射指数材料的核心部分和传导性材料的包壳。在又一个实施方案中，本发明的颗粒包含由第一种导电材料组成的核心部分和由第二种导电材料组成的包壳，其中第二种传导性材料不同于第一种导电材料。

在一个优选实施方案中，所述颗粒在预定的光谱带中呈现大于 1 的吸收截面。在另一个实施方案中，所述颗粒是球形的或实质上球形的，有从大约 1 nm 到大约 300 nm 的直径。优选的包壳厚度从大约 0.1 nm 到大约 20 nm。

任何折射指数大于大约 1.8 的材料和任何在预期的光谱带中有负的介电常数实部的材料都可以用来实践本发明。在优选的实施方案中，这些材料包括 Ag、Al、Mg、Cu、Ni、Cr、TiN、ZrN、HfN、Si、TiO₂、ZrO₂ 和其它。

在预定的光谱带上谐振吸收的偏移是这样实现的，在一个实施方案中，通过改变包壳的厚度，而在另一个实施方案中，通过改变包壳和/或核心部分的材料。在又一个实施方案中，两者都可以改变。

在另一个实施方案中，所述颗粒的总直径保持不变，而包壳的厚度和核心部分的直径是为实现预期的谐振而被选定的。在包含传导性的核心部分和高折射指数的包壳的颗粒中，包壳的厚度可以被这样调整以使吸收峰在紫外线或可见光的光谱带上向“红”色偏移。这是在图 5 中举例说明的，该图展示用厚度可变的(1、5 和 10 nm)高折射材料(二氧化钛)涂布的半径不变(20 nm)的金属(银)核心部分的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)。

如上所述，大多数金属有它们在紫外线频段的等离子体振子谐振频率。这使在包含高折射指数的核心部分和传导性的包壳的颗粒中调整包壳的厚度并因此使吸收峰跨过可见光进入紫外线频带变成可能的。这是在图 6 中举例说明的，该图展示用厚度从 1 nm 变化到 6 nm 的银包壳包覆的固定半径为 40 nm 的 TiO_2 核心部分的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)。

如果采用两种导电材料，一种在核心部分中而另一种在包壳中，那么所述颗粒将在每种导电材料的峰之间的某个波长有谐振吸收。这使得通过选择核心部分的材料和包壳的材料和/或通过调整包壳厚度与核心部分直径之比使吸收峰在可见光和紫外线两个频带上沿着两个方向之一偏移变成可能的。例如，当 TiN 在可见光范围有它的谐振峰的时候，银在紫外线频带呈现谐振吸收。如同在展示用 1 nm 或 2 nm 厚的银包壳包覆的半径为 20 nm 的 TiN 球体的吸收截面(实线)和消光截面(虚线)的图 7 中举例说明的那样，调整银包壳的厚度使所述的峰向较短的波长偏移。

图 8 展示相反的效应,在那里吸收截面(实线)和消光截面(虚线)当把银包壳的厚度保持在 2 nm 不变的时候通过调整 TiN 核心部分的半径(40 nm, 60 nm 或 80 nm)都向较长的波长偏移。

图 9 展示包含铝核心部分和 ZrN 包壳的颗粒的吸收截面(实线)和消光截面(虚线),而且举例说明在保持颗粒的总直径不变的时候能怎样通过改变包壳厚度与核心部分直径之比获得吸收峰的偏移。铝的核心部分在 ZrN 的包壳有 8 nm 或 12 nm 厚度的同时有 15 nm 或 11 nm 半径。

在下面描述的图中,实线表示吸收,而虚线表示消光。

图 10 展示用硅包壳包覆的半径为 22 nm 的 ZrN 核心部分的谐振吸收峰能发生取决于包壳厚度变化的偏移。所述包壳是 0、1、2、3 和 4 nm 厚。

图 11 展示用二氧化钛包壳包覆的半径为 22 nm 的 ZrN 核心部分的谐振吸收峰能发生取决于包壳厚度变化的偏移。所述包壳是 0 nm、5 nm 和 10 nm 厚。介质的折射指数是 1.33。

图 12 展示用银包壳包覆的半径为 22 nm 的 ZrN 核心部分的谐振吸收峰能发生偏移,取决于包壳厚度的变化。偏移是向较短的波长偏移。所述包壳是 0 nm、1 nm 和 2 nm 厚。

图 13 展示用铝包壳包覆的半径为 22 nm 的 ZrN 核心部分的谐振吸收峰能发生偏移,取决于包壳厚度的变化。偏移是向较短的波长偏移。所述包壳是 0 nm、1 nm 和 2 nm 厚。

图 14 展示用硅包壳包覆的半径为 20 nm 的 TiN 核心部分的谐振吸收峰能发生偏移,取决于包壳厚度的变化。所述包壳是 0 nm、1 nm、2 nm、3 nm 厚。

图 15 展示用二氧化钛包壳包覆的半径为 20 nm 的 TiN 核心部分的谐振吸收峰能发生偏移，取决于包壳厚度的变化。所述包壳是 0 nm、1 nm、3 nm、5 nm 厚。

图 16 展示用硅包壳包覆的半径为 22 nm 的铝核心部分的谐振吸收峰能发生偏移，取决于包壳厚度的变化。所述包壳是 2 nm、4 nm、8 nm、12 nm、18 nm 厚。

图 17 展示用硅包壳包覆的半径为 22 nm 的银核心部分的谐振吸收峰能发生偏移，取决于包壳厚度的变化。所述包壳是 0 nm、2 nm、4 nm、6 nm、10 nm 厚。

图 18 展示金属铬的谐振能通过用 ZrN 包覆它偏移 to 可见光频带中。Cr 球体有半径 20 nm，包壳是 6 nm 或 10 nm 厚。介质折射是 $N = 1.33$ ，粗糙的虚线除外，在那里 $N = 1.5$ 。

图 19 展示有结晶硅涂层的 22 nm 半径的镁球体在可见光光谱给出吸收峰。包壳是 2 nm、4 nm、6 nm、10 nm 和 14 nm 厚。介质折射是 $N = 1.33$ ，粗糙的虚线除外，在那里 $N = 1.5$ 。

应用

本发明能用于各式各样的应用，包括 UV 阻断器、滤色镜、墨水、油漆、护肤液、凝胶、薄膜和固体材料。

人们应该注意到本发明颗粒的辐射吸收的谐振性质将导致(a)吸收截面大于 1 和(b)窄带频率响应。这些性质导致颗粒的“光学尺寸”大于它的实际尺寸，这允许减少着色剂的装载系数。小尺寸依次有助于减少不受欢迎的辐射散射。低的装载系数对使用的经济性有影响。窄带频率响应考虑到质量上好的滤色镜和选择性的阻断器。以本发明的颗粒为基础的颜料不遭受紫外线诱发的降

解，是耐光的、无毒的、耐化学药品的、在高温下稳定的，而且是非致癌的。

本发明的颗粒能用来阻断广谱辐射：从紫外线(UV)频段（在此被定义为波长在 200 nm 和 400 nm 之间的辐射）到可见光(VIS)频段（在此被定义为波长在大约 400 nm 和大约 700 nm 之间的辐射）。作为非限制性的例子，本发明的颗粒能被分散在诸如玻璃、聚乙烯或聚丙烯之类别的透明载体中。由此产生的吸收辐射的材料将吸收 UV 辐射，同时在可见光频段中保留好的透明度。用这样的吸收辐射的材料制造的容器可以用于，例如，储藏对 UV 敏感的材料、化合物或食品。

包含金属的核心部分和包壳能用来生产在 UV 频带中吸收的颗粒。作为替代，用吸收辐射的材料制造的薄膜能作为涂层使用。

有强的特定波长的吸收性质的颗粒制造供墨水和油漆组合物使用的优质颜料。当白光经过或从有选择地吸收窄带频率的材料反射的时候，产生颜色。因此，包含诸如 TiN、HfN 和 ZrN 之类导电性极好的材料以及其它的金属和高折射指数的电介体材料的核心部分和包壳能用来生产吸收可见光并因此作为颜料有用的颗粒。表 1 提供能使用本发明的颗粒实现的颜色的非极限性例子。

表 1

核心部分材料	直径(nm)	包覆材料	厚度 (nm)	颜色
ZrN	30-80	0	0	红紫色
ZrN	100-120	0	0	红紫色到 蓝色/绿色
ZrN	44	Si	1 或 2	红紫色
ZrN	44	Si	3 或 4	蓝色/绿色
ZrN	44	TiO ₂	5	红紫色
ZrN	44	TiO ₂	10	蓝色/绿色
ZrN	44	Ag	1	黄色
ZrN	44	Ag	2	黄色
ZrN	44	Al	1	黄色
ZrN	44	Al	2	黄色
TiN	40	0	0	蓝色/绿色
TiN	70-100	0	0	蓝色/绿色
TiN	40	Si	1	蓝色/绿色
TiN	40	Si	2	蓝色/绿色
TiN	40	Si	3	蓝色/绿色
TiN	20	Ag	1 或 2	微黄色
TiN	40	Ag	2	微黄色
TiN	60	Ag	2	红紫色
TiN	80	Ag	2	红紫色

TiN	40	TiO ₂	1 到 5	蓝色/绿色
Al	44	Si	4	微黄色
Al	44	Si	8	微黄色
Al	44	Si	12	红紫色
Al	44	Si	18	红紫色
Ag	44	Si	1 或 2	黄色
Ag	44	Si	4	红紫色
Ag	44	Si	10	绿色/蓝色
Ag	40	TiO ₂	1	黄色
Ag	40	TiO ₂	5 或 6	红紫色

对于本发明的颗粒适当的载体包括聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯和它们的共聚物。包含上述的墨水或油漆的薄膜或凝胶受到本发明的注视。

本发明的颗粒可以被进一步镶嵌在珠子中以保证颗粒之间的距离最小。优选的是，所述的珠子被个别地镶嵌在透明的球形塑料珠或玻璃珠中。然后，包含个别颗粒的珠子可以被分散在适当的载体材料中。

本发明的颗粒也能作为非常有效的滤色镜使用。传统的滤色镜时常有“软肩”光谱吸收的缺点，因此不想要的频带有相当大的比例与想要的频带一起被吸收。本发明的颗粒依靠谐振吸收提供用来实现选择性吸收的极好的机制。滤色镜能通过把本发明的颗粒分散在诸如玻璃或塑料之类适当的载体中或通过用包含本发明的颗粒的薄膜涂覆预期的材料被制造出来。

把不同类型的颗粒组合在同一载体材料之内也受到本发明的注视。

本发明的颗粒能用作在生物医学应用（例如，细胞着色，免疫诊断和竞争性结合化验）使用的产生信号的实体。作为非限制性例子，颗粒能通过共价键附着到抗体上。这样的组合物能用来接触组织样品并且用白色光照明。颗粒在预定的频带的吸收所产生的可视信号能用技术上已知的标准技术（例如，显微镜）检测。熟悉这项技术的人将认识到除了抗体之外其它的实体也能通过共价键附着到本发明的颗粒上。肽、核酸、糖类、类脂类和小分子都受到注视，是可附着到本发明的颗粒上的。

虽然适合在上述应用中使用的颗粒能通过若干商业程序来生产，但是我们已经设计了优选的适合汽相生成的制造方法。这种方法是在美国专利第 5,879,518 号和美国专利临时申请第 60/427,088 号中描述的。

在图 20 中示意地举例说明的这种方法使用真空室，在该真空室中用来制造核心部分材料被蒸发成球体而且在被低温冻结到稍后被收集的冰块之中之前被包覆。用来实现精确化学计算的单分散(统一尺寸的)颗粒和精确的包覆厚度的控制方法与层流速度、温度、气体速度、压力、从来源的膨胀和气体混合物的百分比组成有关。

参照图 21，在优选的实施方案中，钛的储备可以作为例子使用。钛或其它的金属材料借助入射 CO_2 激光束在其表面被蒸发以产生金属蒸汽小滴。这些小滴的形成能通过供应峰值幅度递增的机械能量在熔体表面上建立促进释放蒸汽小滴的音频表面波得到适合较狭窄的尺寸控制的帮助。

储备棒在它的表面层被用光产生蒸汽小滴的时候稳定地向前推进。蒸汽小滴是用引入的氮气(N_2)扫掉的,该氮气在中央的蒸发区域借助射频(RF)电场(在大约 13.6MHz 下大约 2 仟伏)离子化。原子氮的核素“ N^+ ”与金属蒸汽小滴反应并且把它们变成 TiN 或其它的金属氮化物,例如, ZrN 或 HfN,取决于储备棒的材料。

由于在锥形圆孔中的真空压差和同时发生的径向气流,颗粒在有最小的碰撞的情况下进入上游的氩气到达几个“冻干”和凝固气体的更替低温泵形成把颗粒镶嵌在其中的冰块。

颗粒形成的步骤被展示在图 22 中。在这里我们从用金属蒸汽加原子氮气开始形成金属氮化物。通过把临时电荷赋予颗粒,我们能在开始围绕着氮化物核心部分生长薄壳的时候使它们保持分开状态并因此避免碰撞。作为非限制性的例子,硅或 TiO_2 能被采用,其中包壳的厚度是分别用硅烷气体(SiH_4)或 $TiCl_4$ /氧气混合物的供应速率控制的。

在后面的通道区域,硅烷气体或 $TiCl_4/O_2$ 混合物在仍然灼热的纳米颗粒上冷凝在每个个别颗粒周围形成 SiO_2 或 TiO_2 的球形包壳。

如果需要,诸如六甲基二硅氧烷(HMDS)之类的表面活性剂的位阻层可以沉积在珠子上以保持颗粒均匀地分散在选定的载体(例如,油或聚合物)之中。其它的表面活性剂能在水悬浮液中使用。

采用这种制造方法,多种包覆的纳米颗粒能被大量地生产出来,从而在单一的处理步骤中产生预期的谐振吸收颗粒而且保证它们的收集能力和它们均匀一致的尺寸。

尽管这项发明已参照其优选的实施方案予以具体地展示和描述，但是熟悉这项技术的人将会理解在形式和细节方面各种不同的改变可以在不脱离权利要求书所囊括的本发明的范围的情况下得以完成。

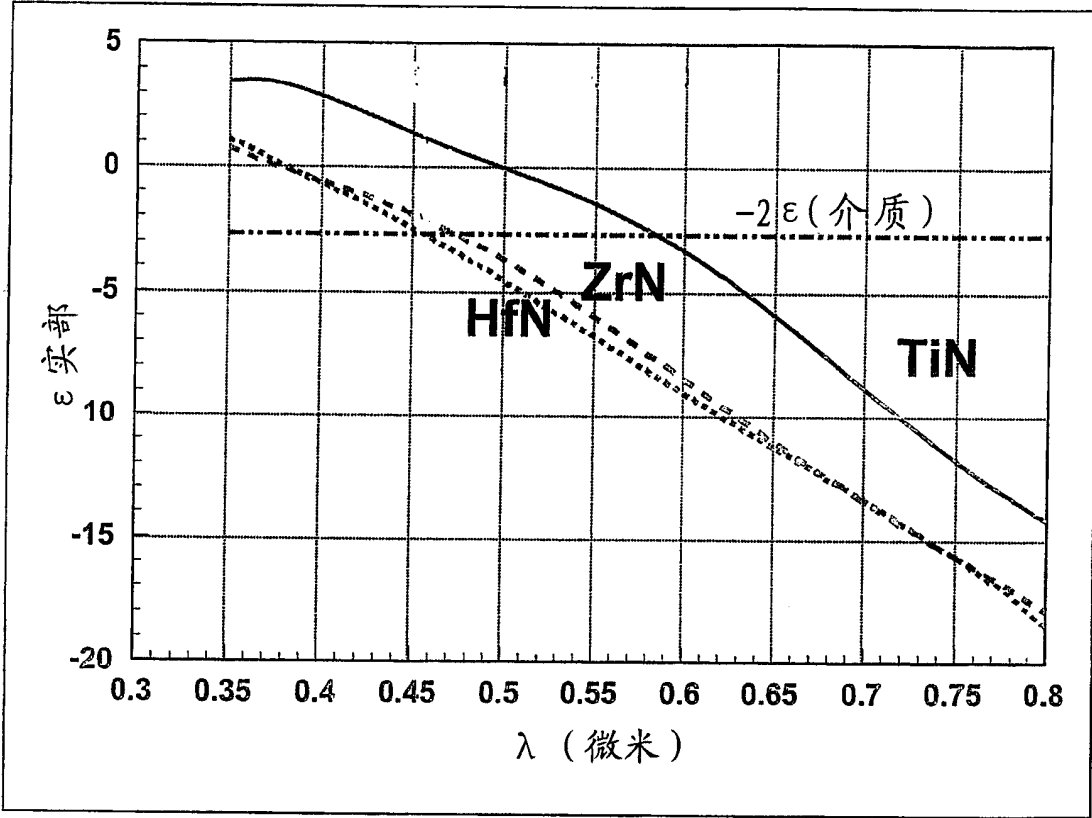


图 1

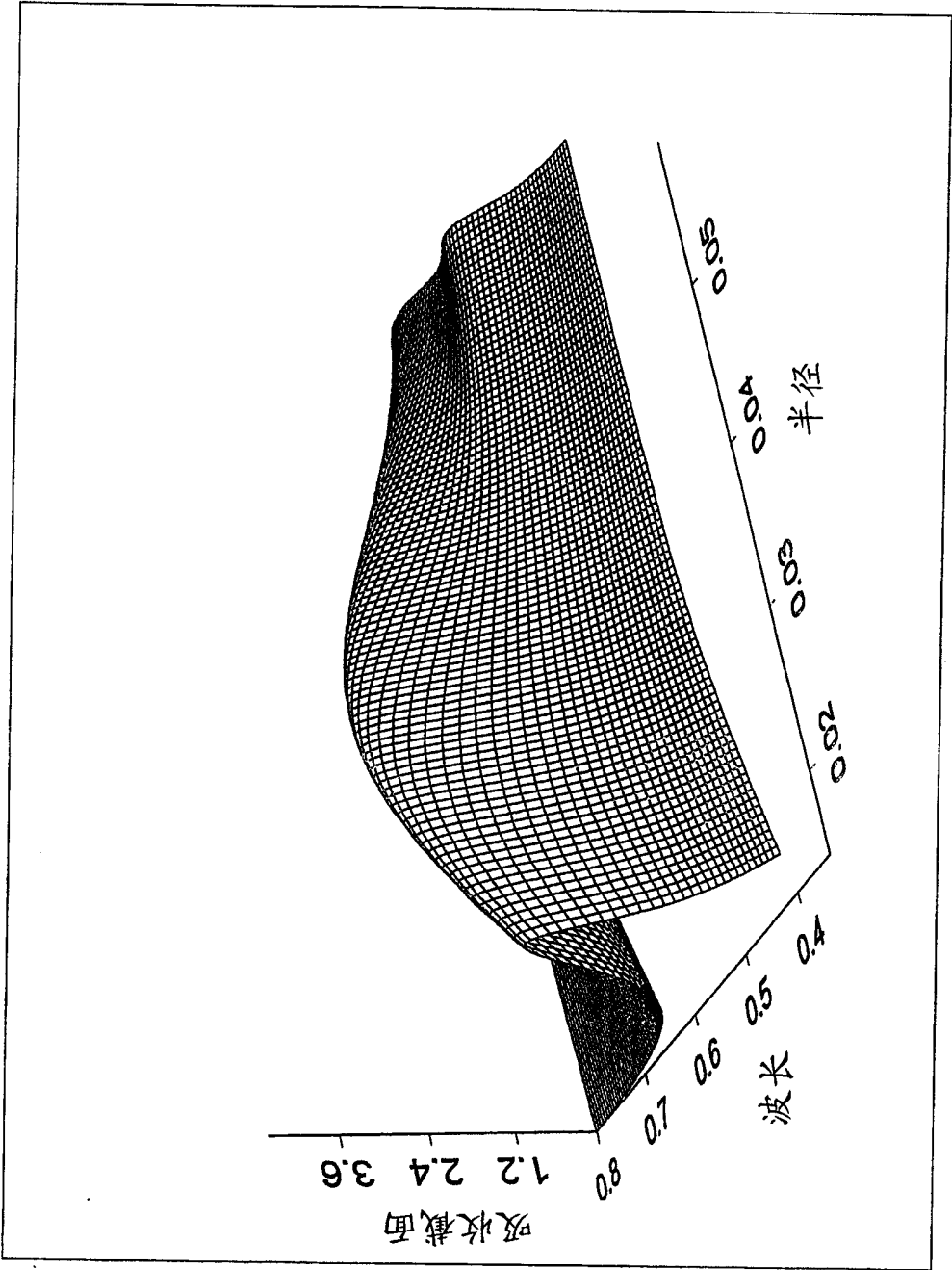


图 2

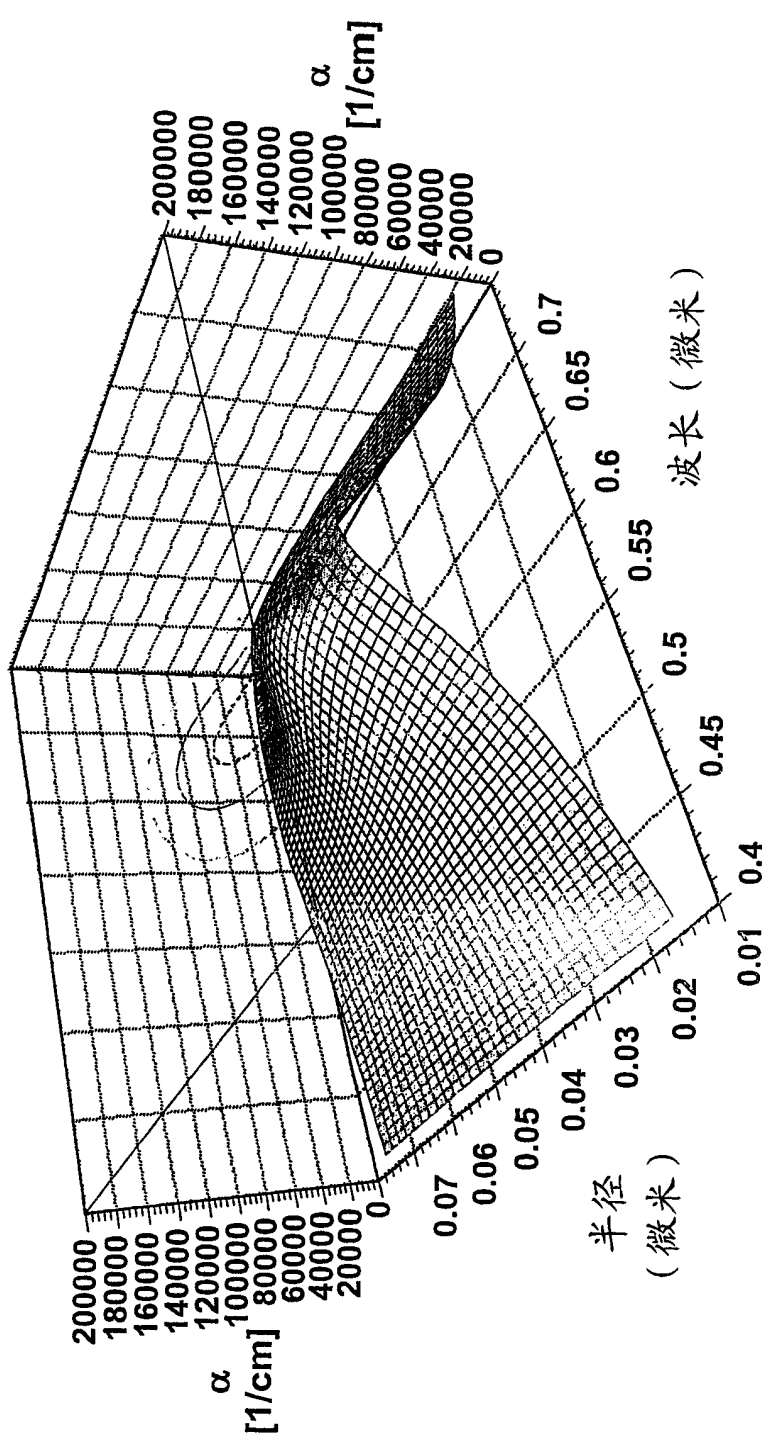


图 3

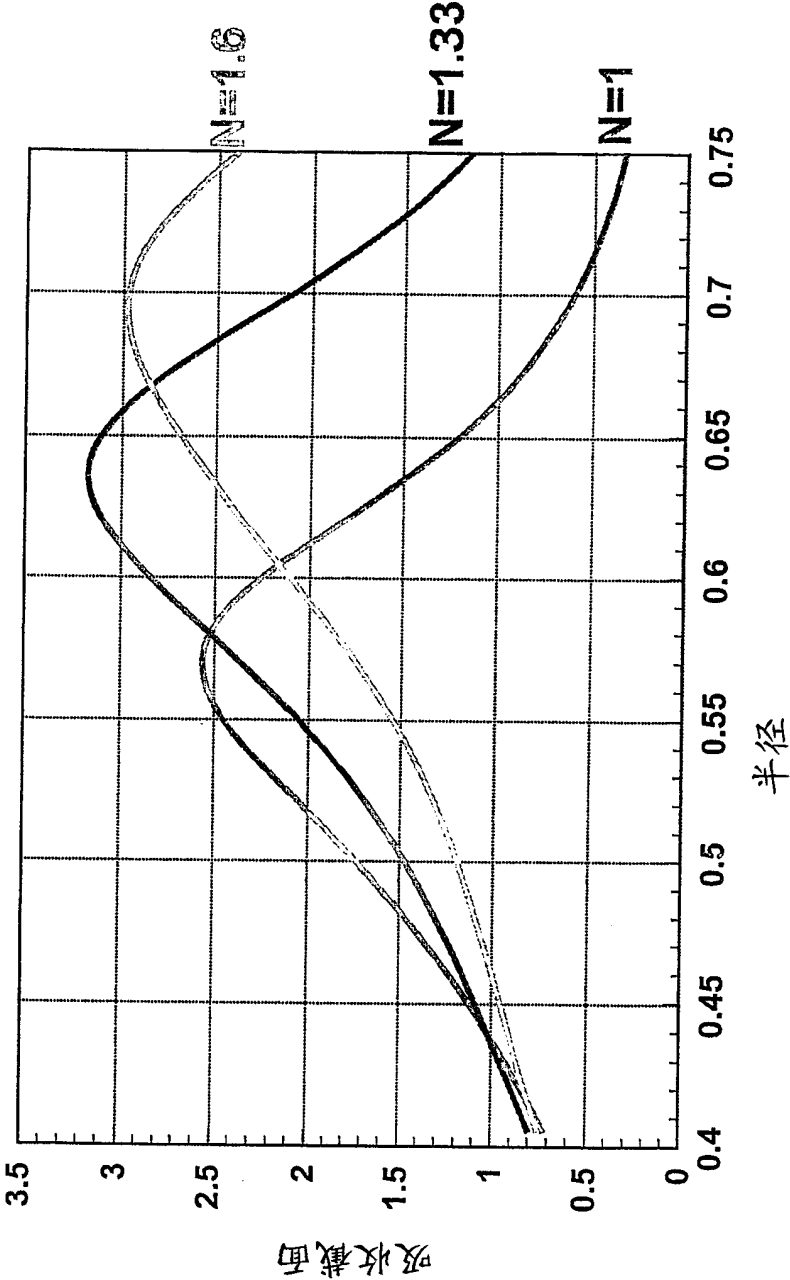


图 4

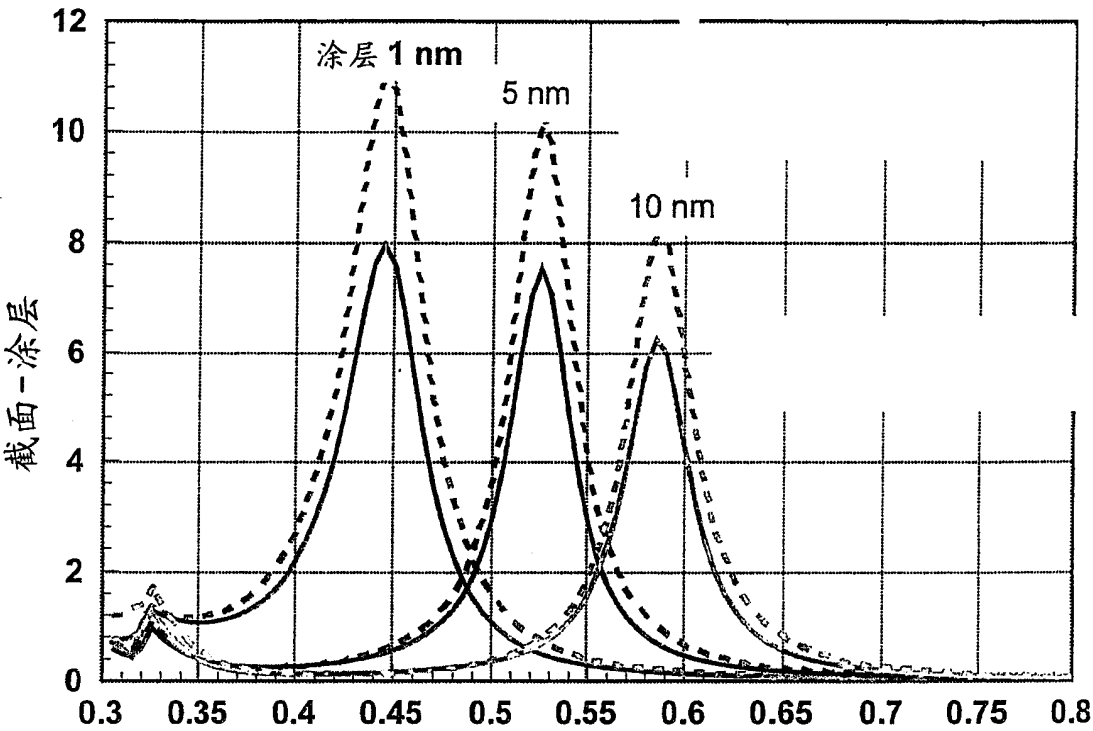


图 5

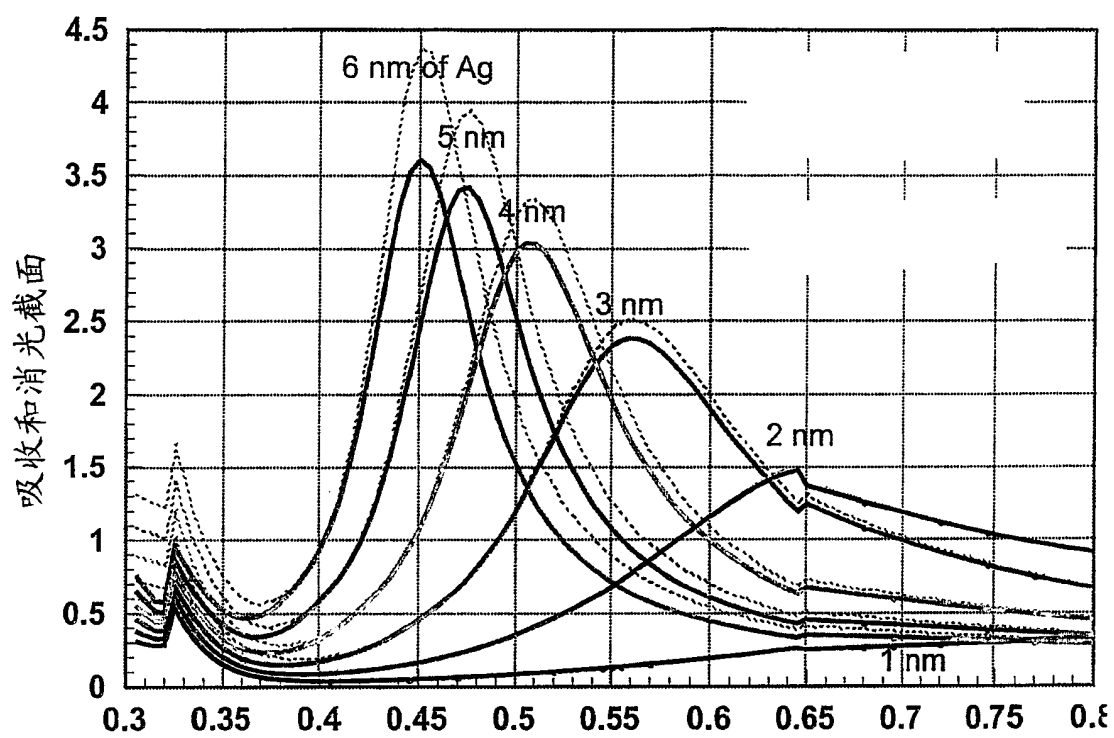


图 6

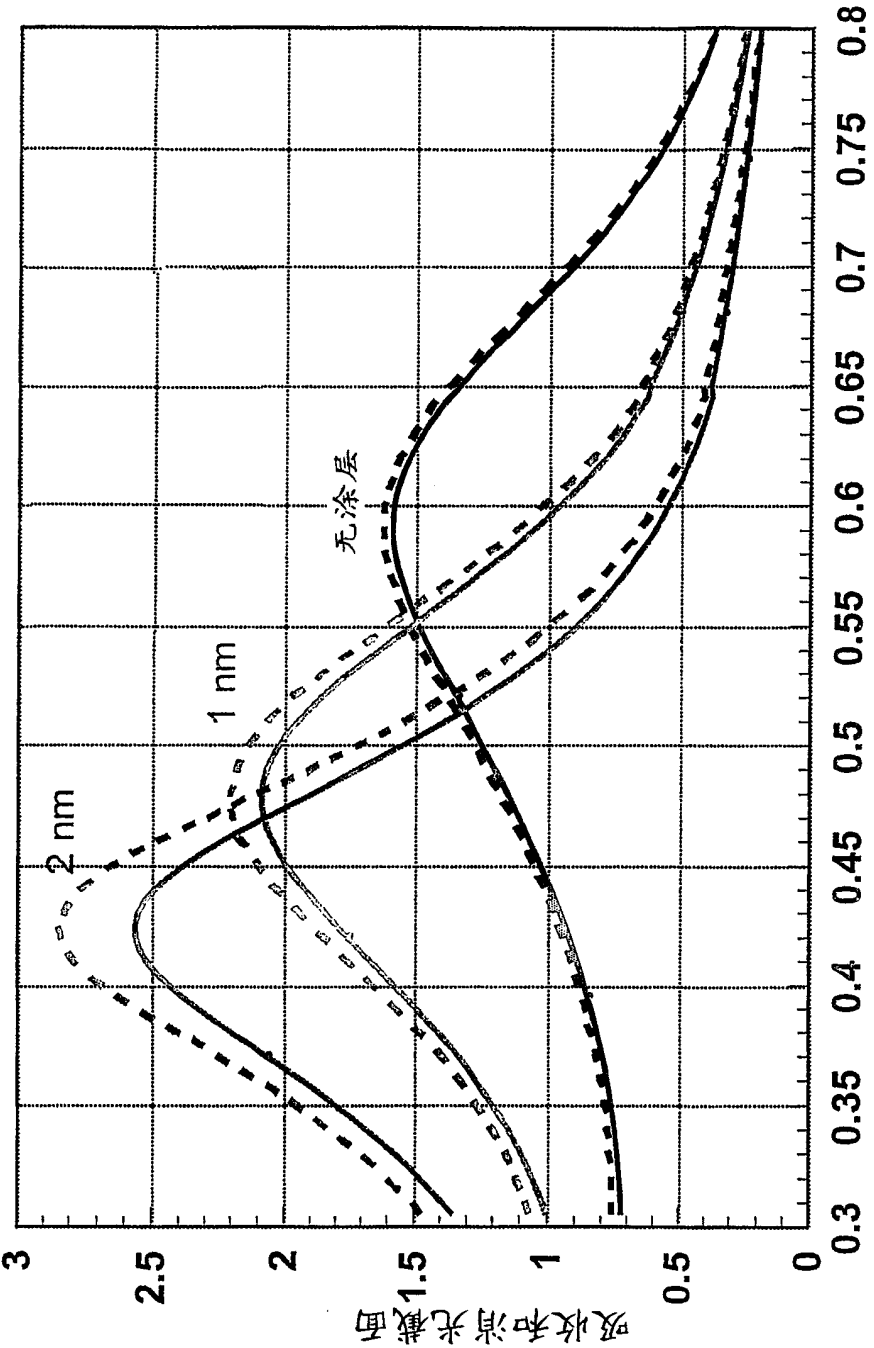


图 7

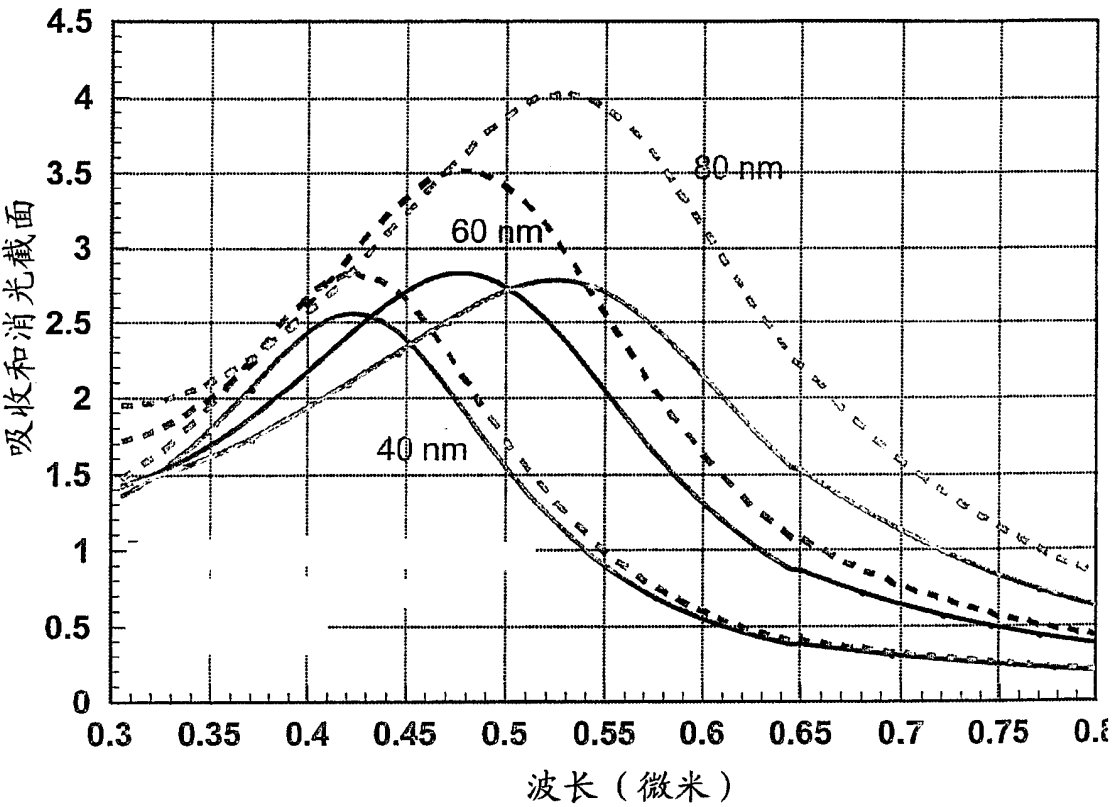


图 8

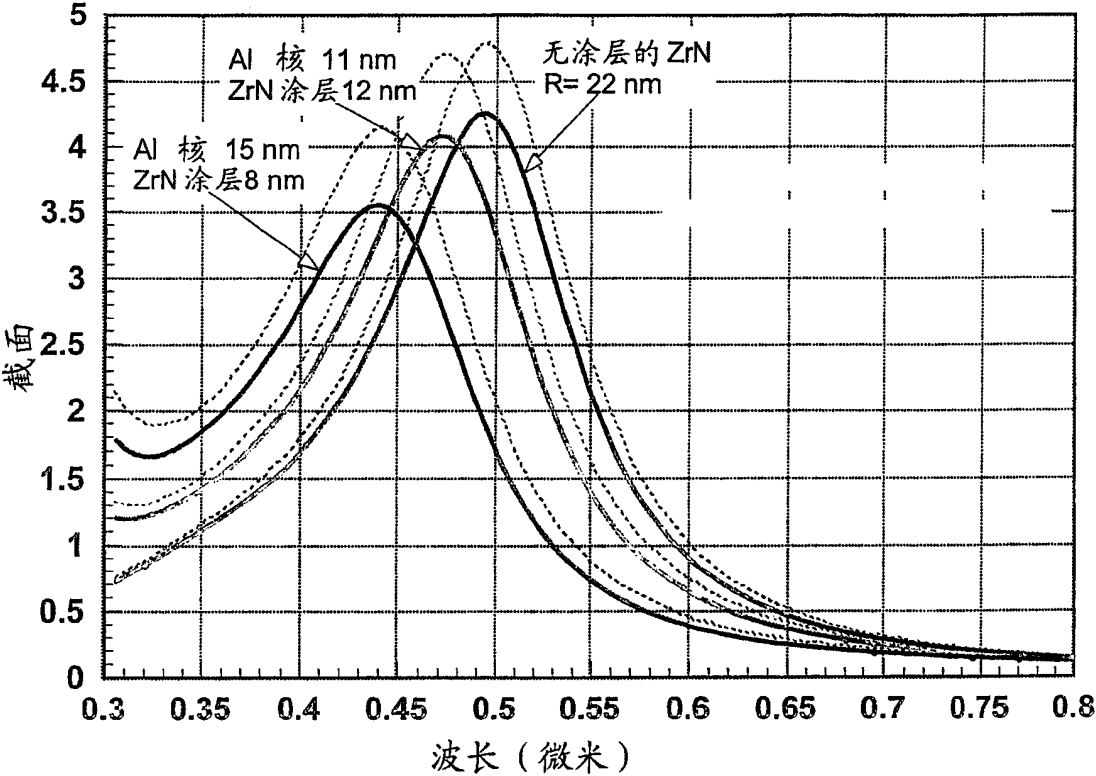


图 9

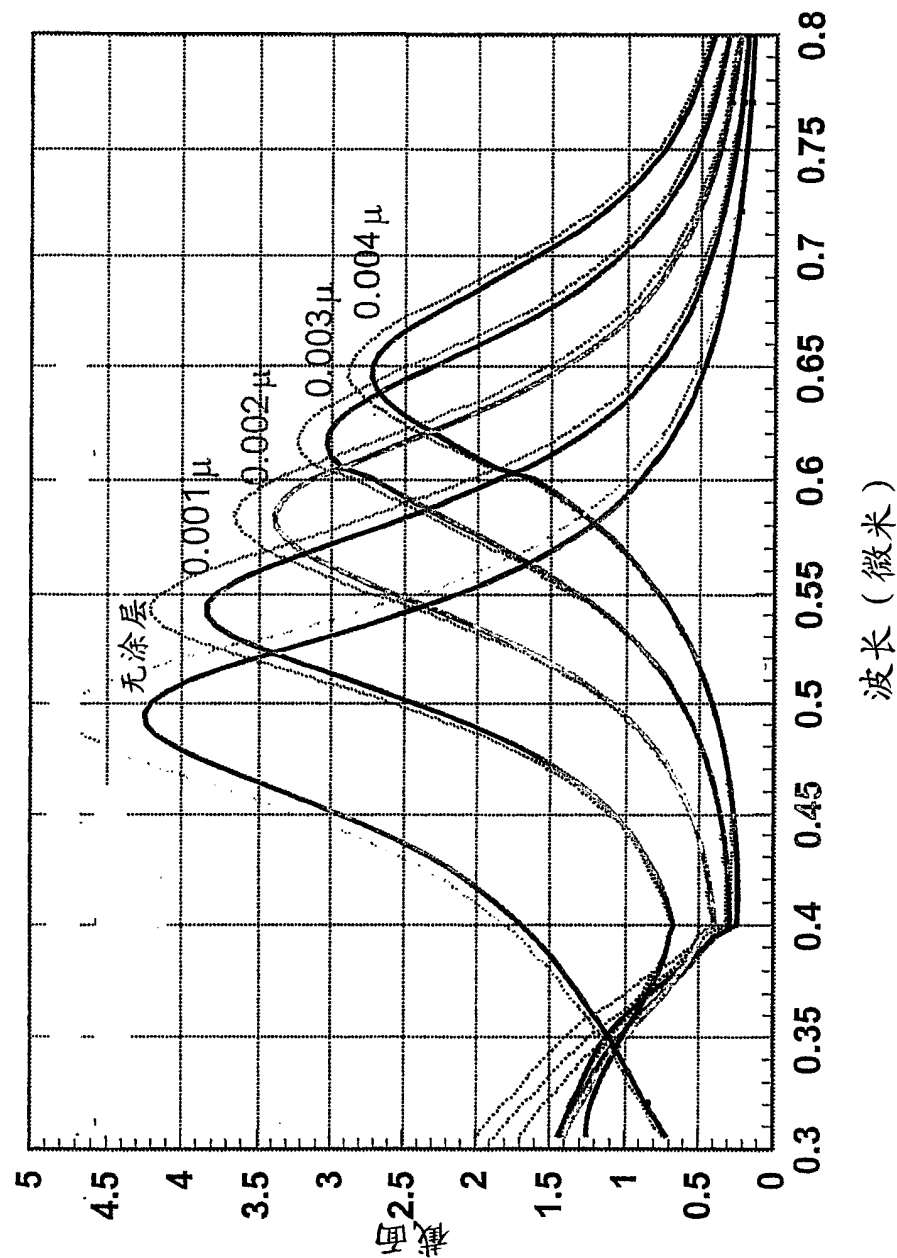


图10

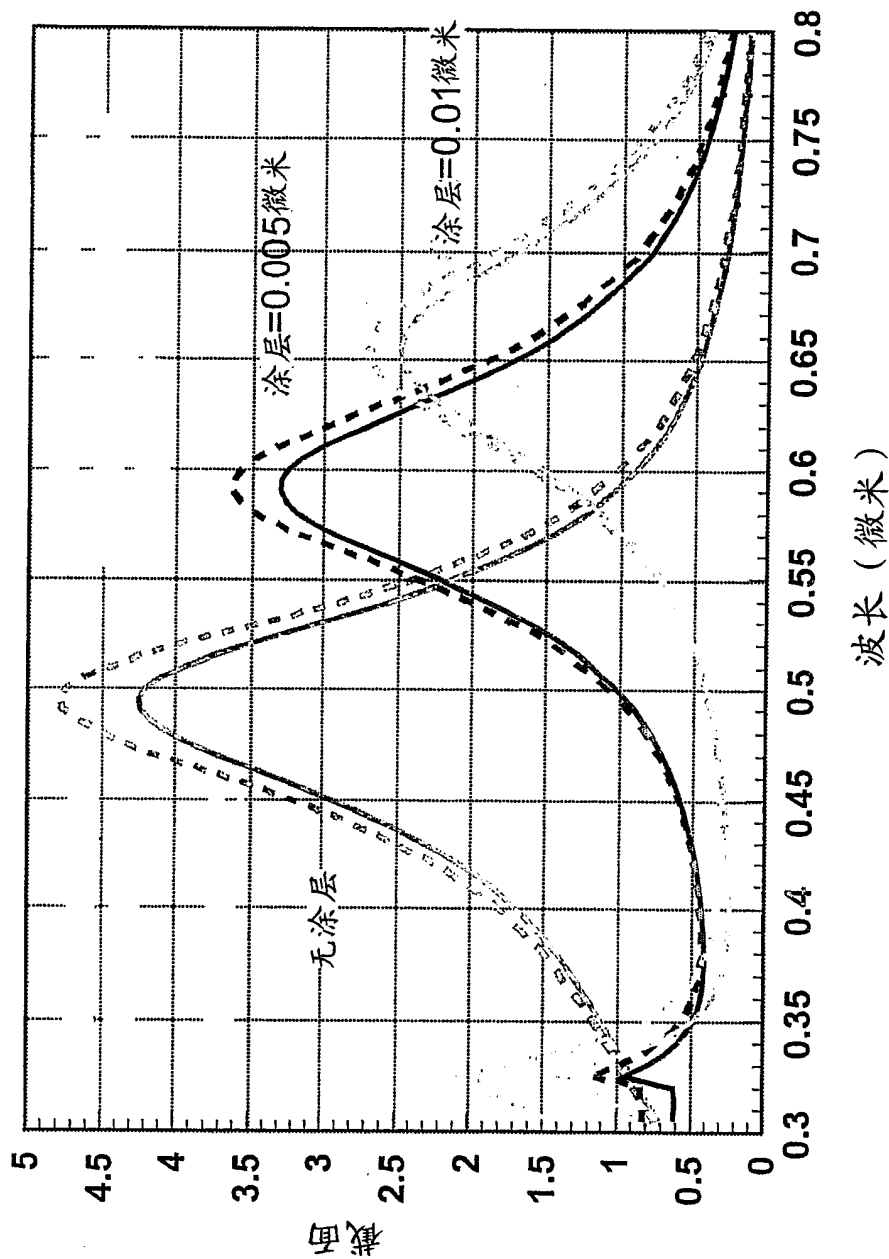


图11

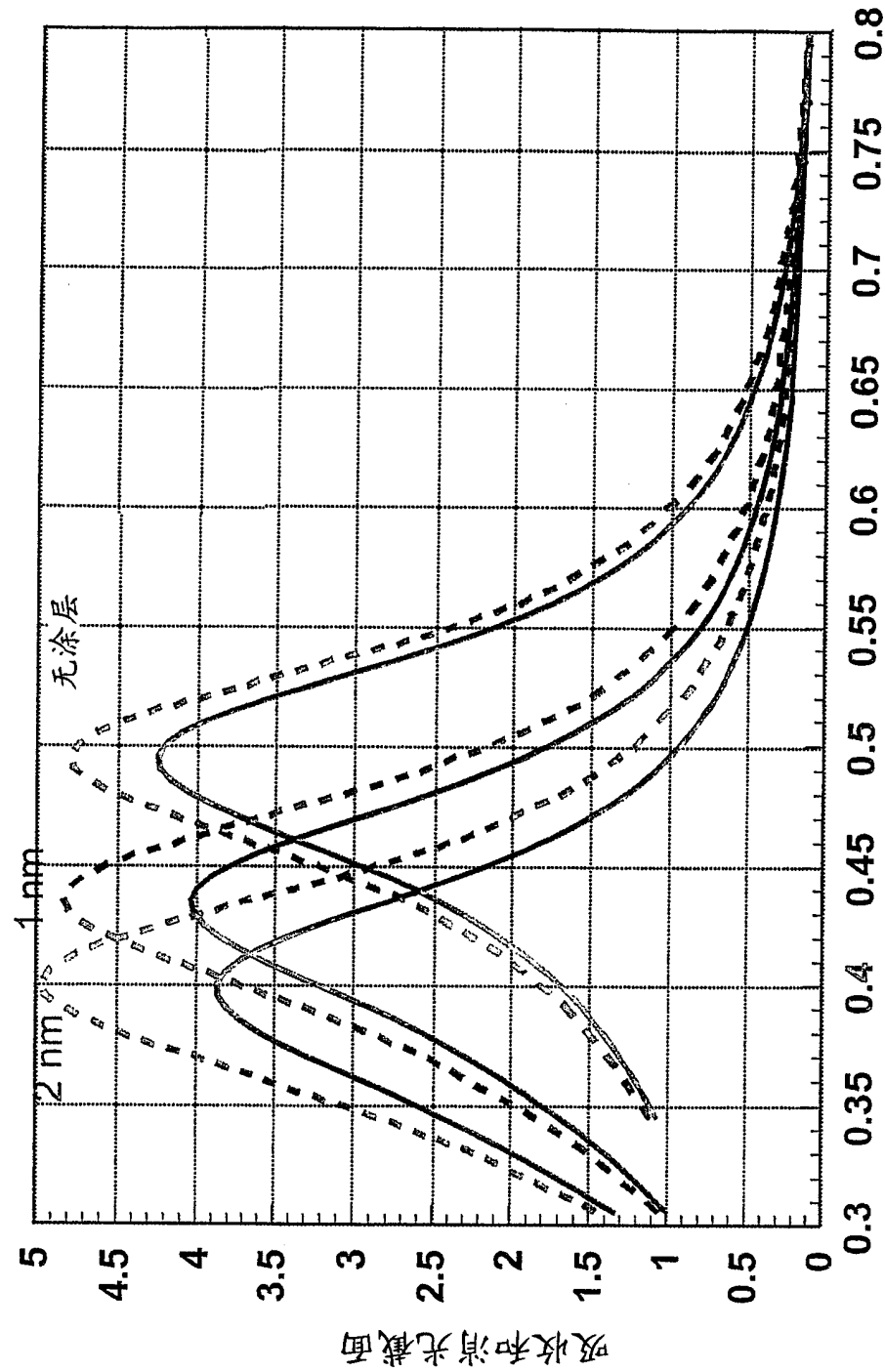


图12

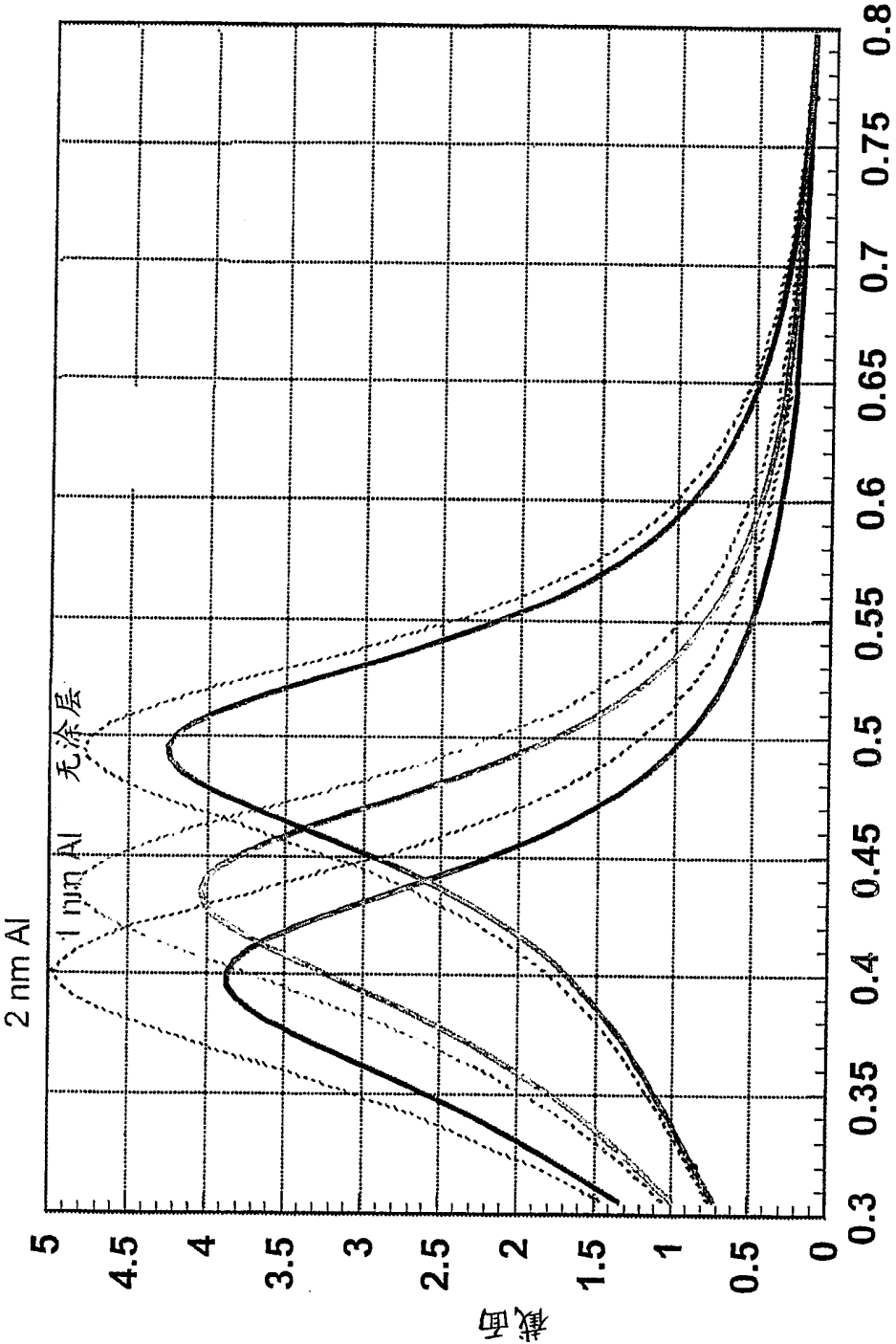


图13

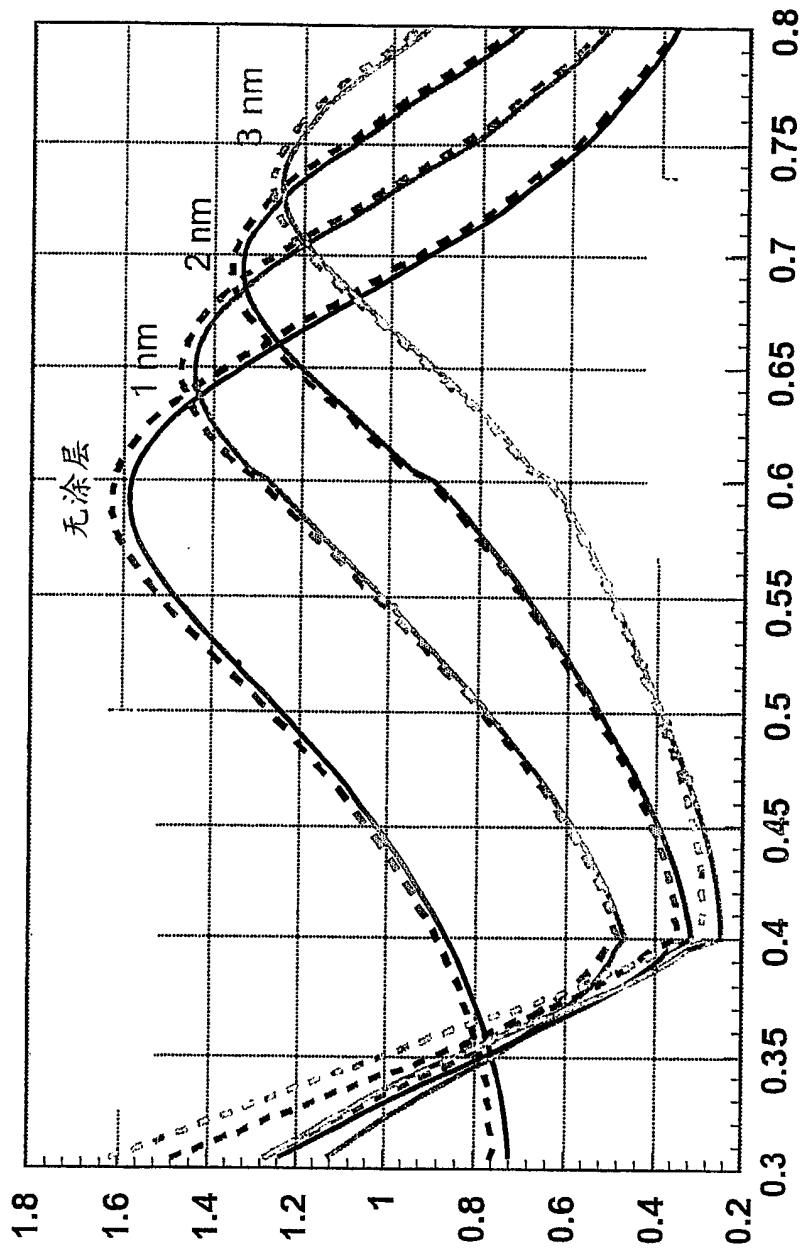


图14

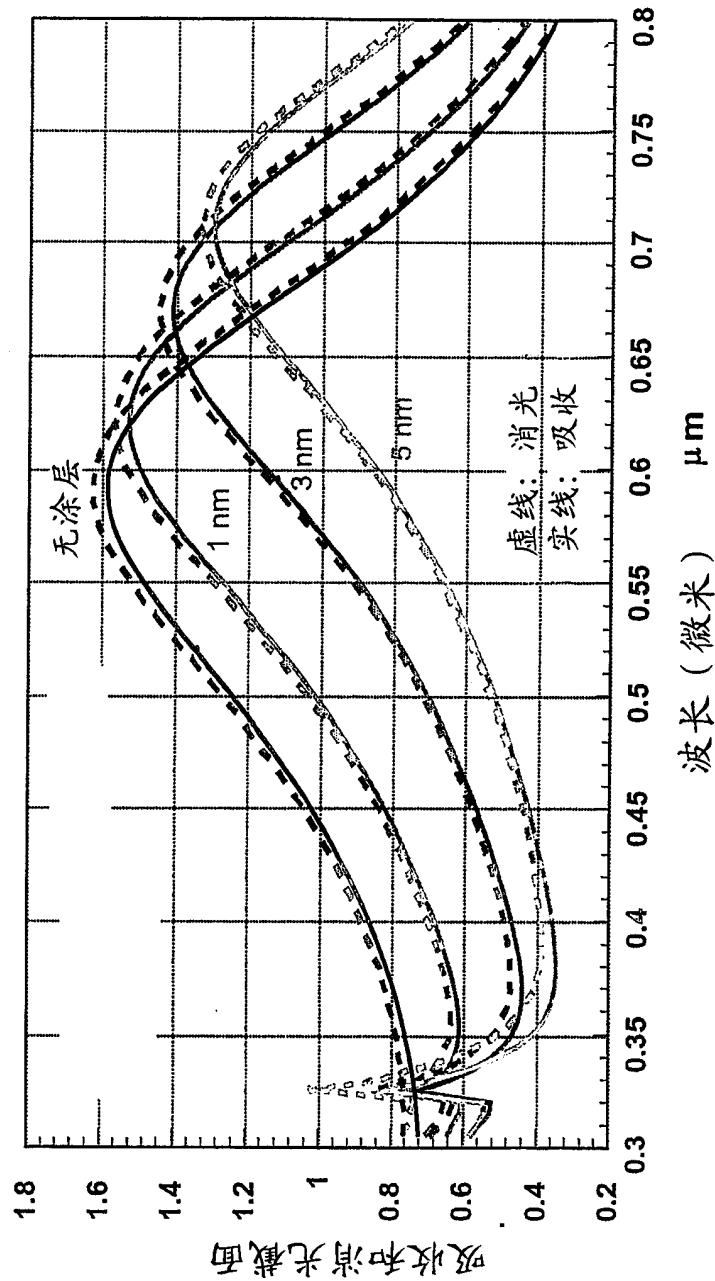


图15

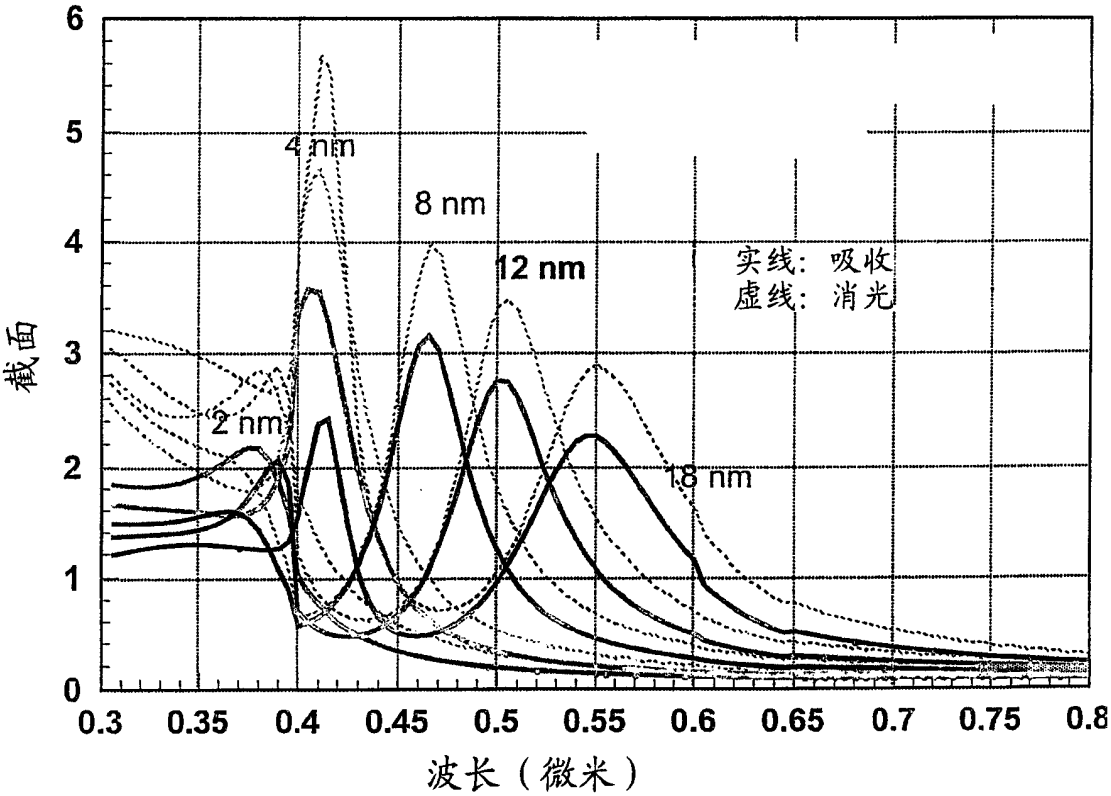


图16

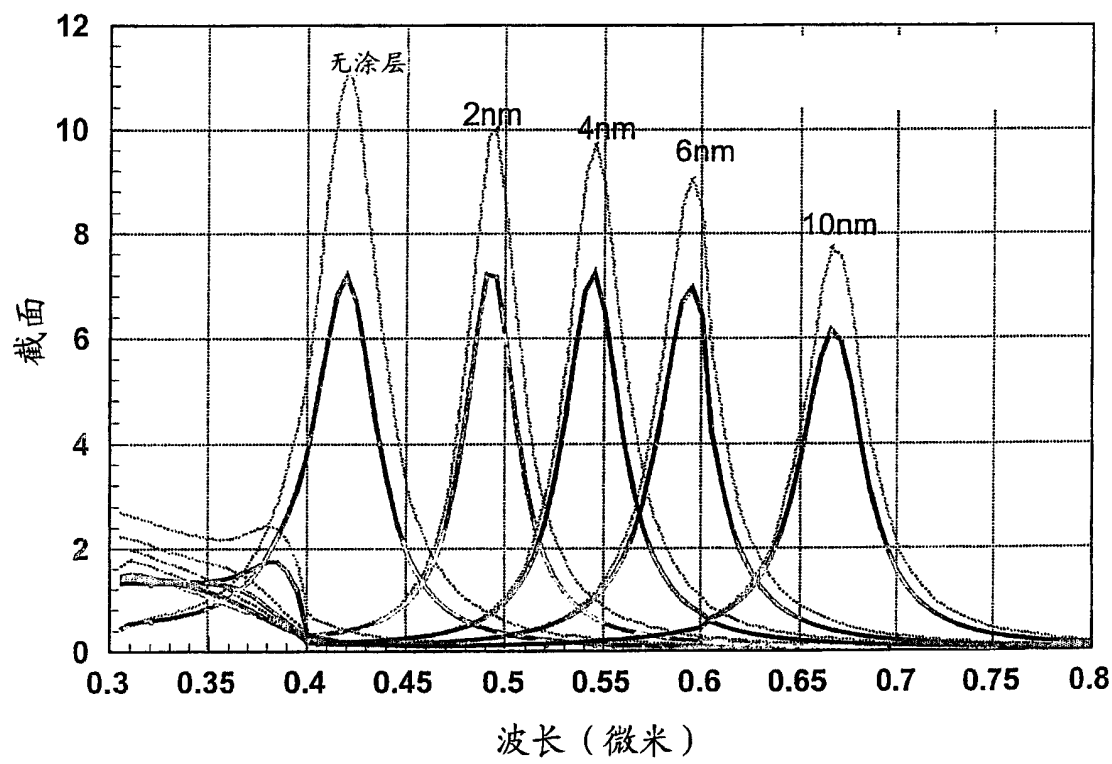


图 17

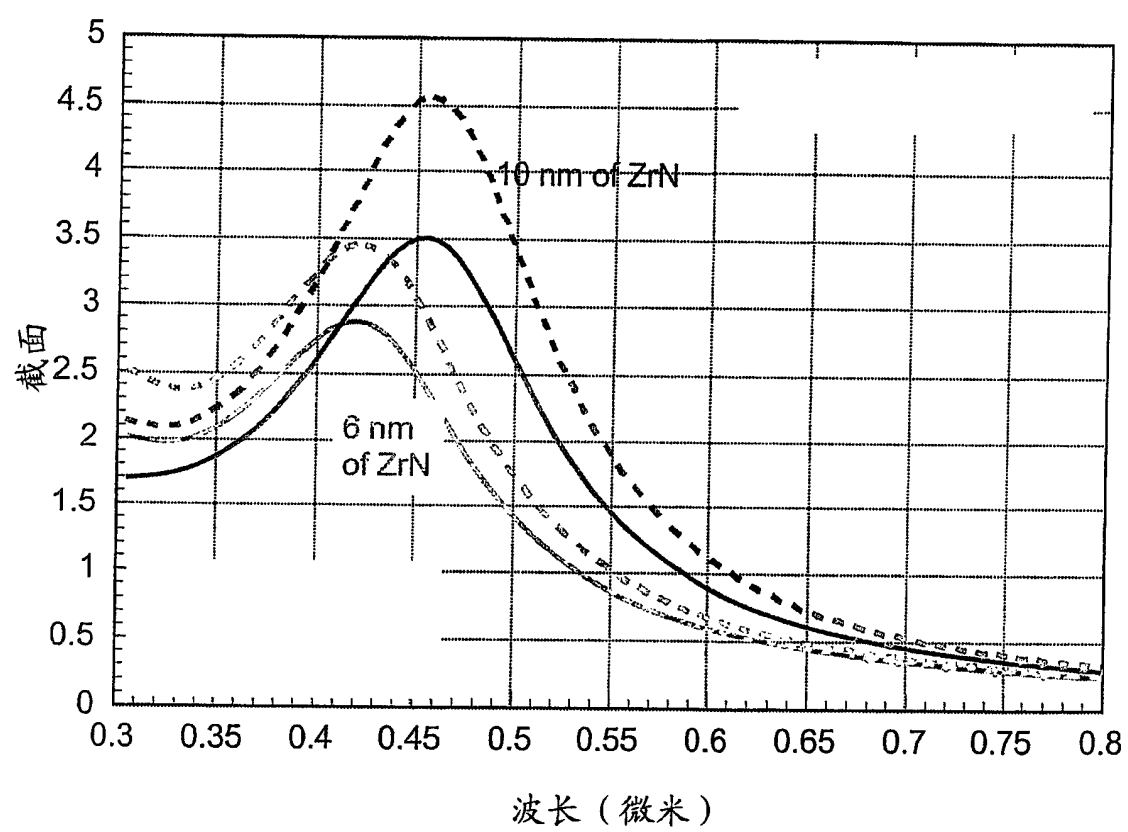


图 18

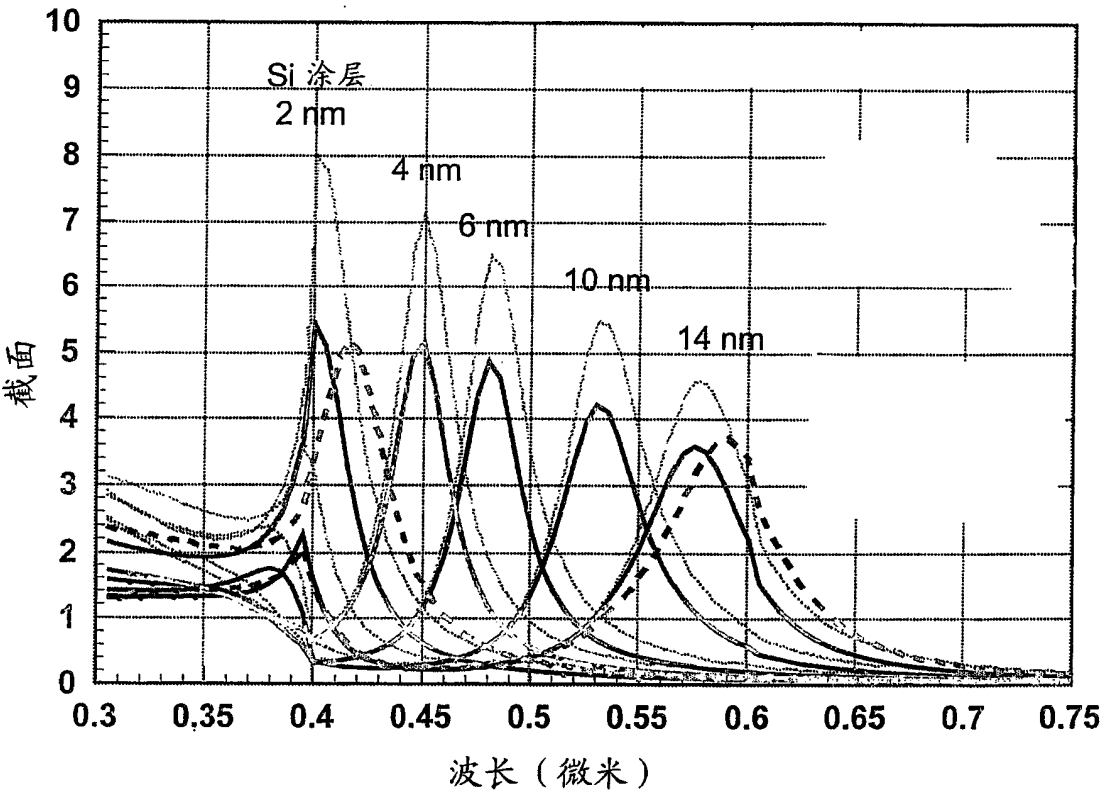


图 19

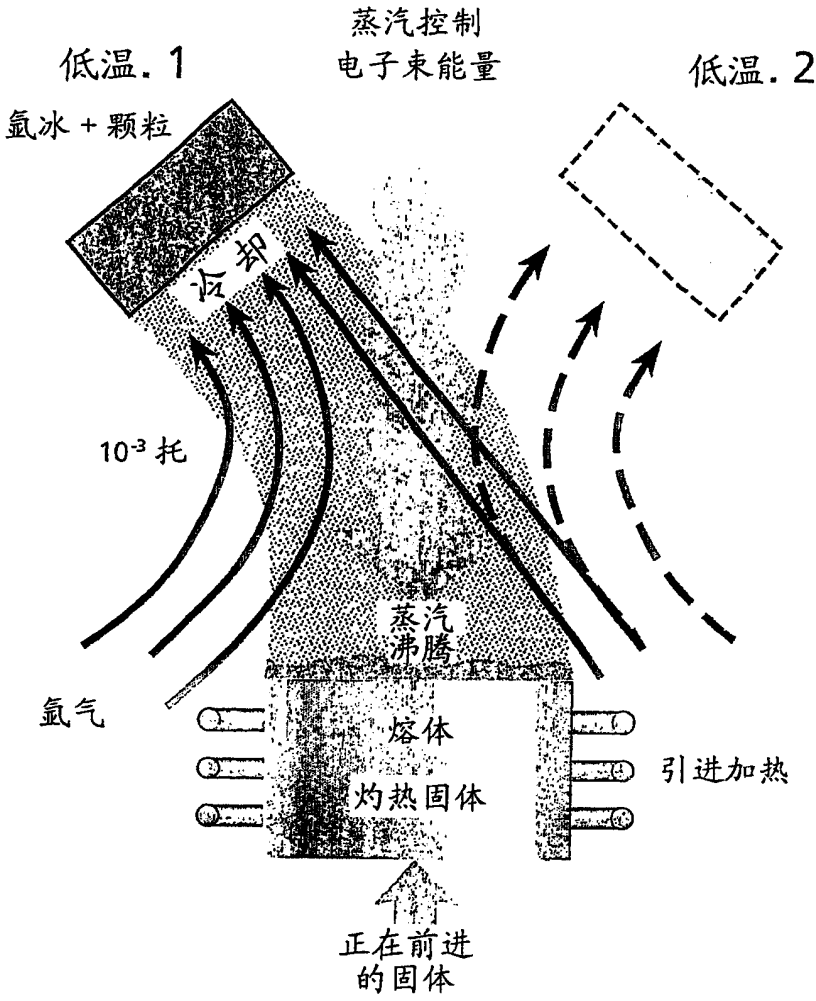


图 20

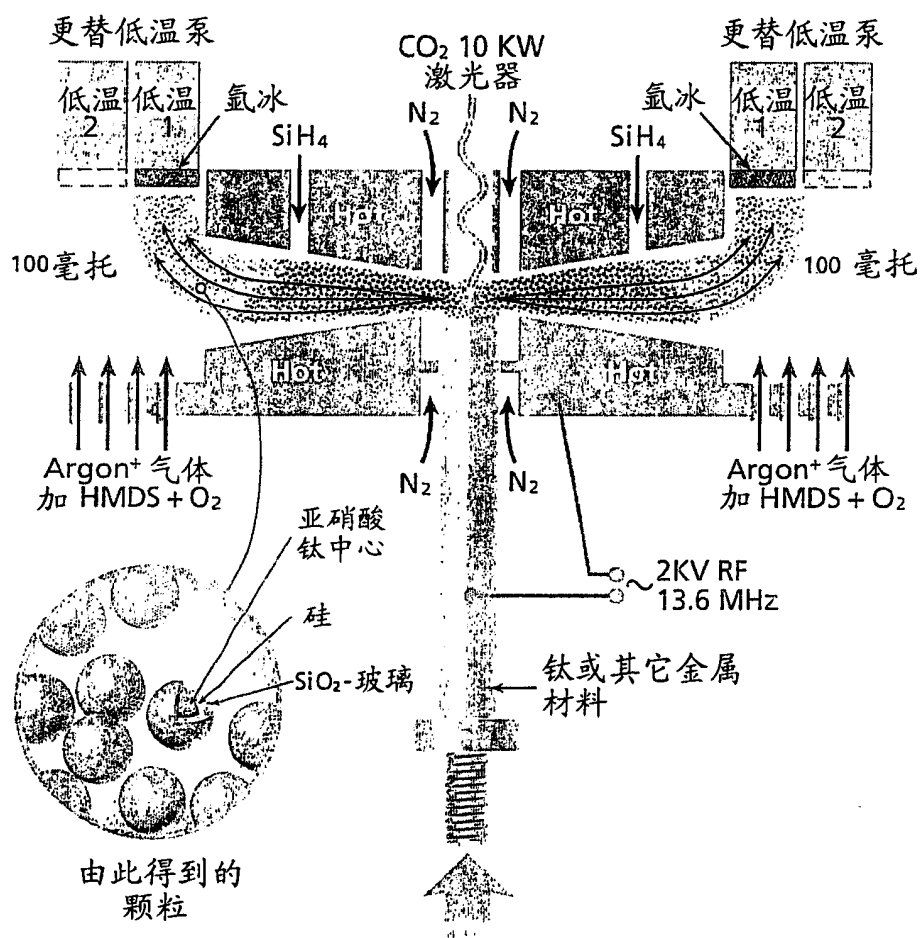


图 21

颗粒形成示意图

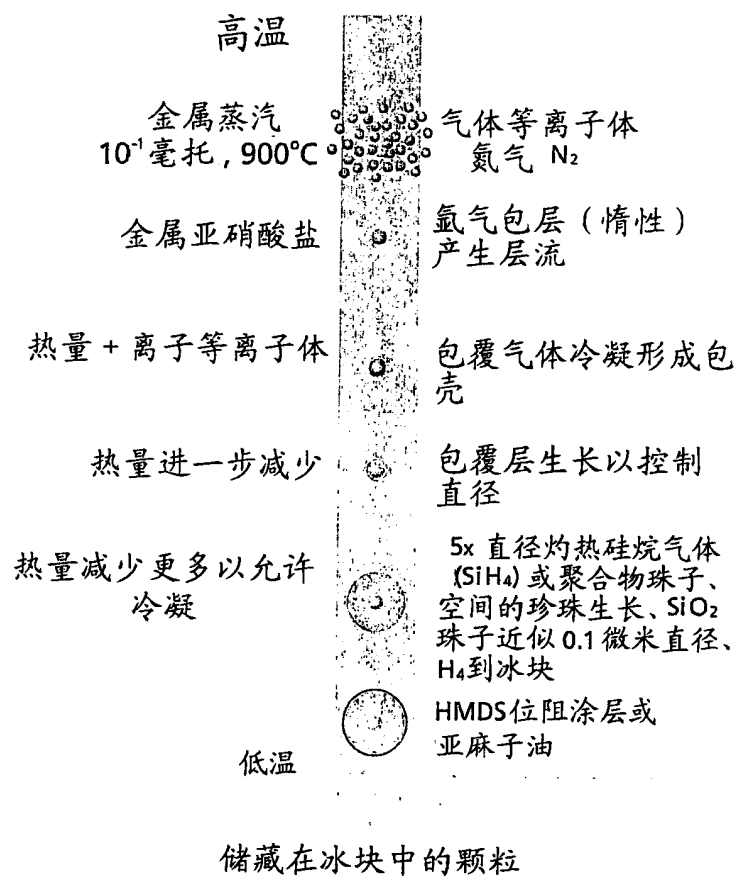


图 22