

文章编号:1673-9981(2008)02-0103-04

纳米材料现代分析技术综述

张小琴¹, 唐维学¹, 谭镜明²

(1. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510650; 2. 广州珠江化工集团有限公司, 广东 广州 510385)

摘要: 主要介绍了 X 射线衍射技术、扫描隧道显微技术、原子力显微技术、扫描探针显微技术和原子力光子扫描隧道组合显微镜技术等的工作原理及其在纳米粒子结构和性能分析上的应用和进展。

关键词: 纳米材料; 现代分析技术; 组分与结构表征; 性能研究

中图分类号: O59; O65

文献标识码: A

纳米材料分析技术包括组分与结构表征和性能研究两个方面。纳米材料结构的表征是指纳米体系相结构形态的表征, 包括粒子初级结构、聚集态结构(纳米粒子自身结构特征、粒子形状、粒子尺寸及其分布、粒子间距分布等)及纳米粒子间或纳米粒子与基体间的界面结构和作用。纳米材料性能研究包括纳米涂层的结合强度、耐磨性和边缘抗剥落性及纳米材料的接触疲劳、抗断裂和抗冲击性等方面的研究^[1]。

1 主要分析技术

1.1 X 射线衍射(XRD)技术

成分和组织结构是决定材料性能的基本因素。通过化学分析可知道材料的成分, 通过形貌分析可揭示材料的显微形貌, 而通过 XRD 可给出材料的物相结构及元素存在状态的信息。用 XRD 不仅可进行定性和定量分析, 而且还可进行特殊信息的分析, 如晶粒度测定、应力测定、薄膜厚度及介孔结构测定等。测定晶粒度, 可先测出衍射线宽度, 再通过 XRD 谱图及 Scherrer 公式可计算出纳米材料的晶粒大小^[2]。

1.2 扫描隧道显微(STM)技术

STM 是利用隧道电流对材料的表面形貌及表

面电子结构进行研究。STM 可在大气、真空、溶液、低温和高温等环境下工作, 这一特点给各种表面化学的研究提供了极大方便, 如: 原位研究表面化学反应、表面吸附、表面催化及直接在溶液中考察电化学沉积和电化学腐蚀过程等^[1]。

利用 STM 的空间分辨能力, 可测量单个分子、单个纳米颗粒、单根纳米线和纳米管的电学、力学及化学特性。这样催生了单分子科学这个新的研究领域, 促进了对新一代纳米电子学器件和分子电子学器件研究工作的开展^[3]。

STM 越来越广泛地被用于诱导材料表面局域物理或化学性质的变化, 以开发出新一代纳米电子器件或超高密度信息存储器件。STM 存储技术的最大优势是其超高存储密度(原理上讲, 存储单元尺寸可小至单个原子)。虽然 STM 存储器件存在数据存取速度慢等缺点, 但是它仍不失为信息存储领域的一大发展方向。如热化学烧孔存储技术^[1]是指通过 STM 针尖产生高度局域化的隧道电流焦耳热, 诱导电荷转移到复合物表面发生局部热化学气化解分解反应, 从而形成纳米尺度的信息孔阵。

1.3 原子力显微(AFM)技术

AFM 技术是利用对力敏感的探针来探测针尖与样品之间的相互作用力, 以实现表面成像。在扫描过程中利用反馈回路保持针尖和样品间的作用力恒

收稿日期: 2006-08-21

作者简介: 张小琴(1980—), 女, 江苏溧水人, 硕士。

定,针尖随表面起伏上下移动,通过记录针尖上下运动的轨迹即可获得表面形貌的信息. AFM可在大气、高真空、液体等环境中检测各类样品的形貌、尺寸及力学性能等材料特性^[4].

采用透射电子显微镜(TEM)技术只能测量纳米粒子及其结构的横向尺寸,而不能测量纵向尺寸. AFM可在3个维度测量纳米粒子的尺寸,其中纵向分辨率达 $0.01\ \mu\text{m}$. 由于AFM针尖在横向上的放大效应常造成测量的尺寸偏大,因此,一般可结合TEM或STM技术来研究纳米粒子. 采用AFM技术不仅可研究各种材料表面的结构,而且可研究材料的硬度、弹性、塑性等力学性能及表面微区摩擦性质^[5].

近年来,采用AFM技术对纳米材料进行研究越来越普遍. 如利用导电AFM可研究纳米材料的电学特性,还可操纵原子、分子、纳米粒子和纳米管. Dai等人利用导电AFM发现,结构完整的碳纳米管的电阻小,结构缺陷会导致碳纳米管的电阻明显升高;碳纳米管在AFM针尖作用下形变时电阻会变化2个数量级^[6].

1.4 扫描探针显微(SPM)技术

自SPM被发明以来,该技术被广泛用于机械学、材料学、电子学及原子分子操纵和表面科学等领域. 用SPM可表征材料表面的超微结构,也可表征表面的三维形貌及定量研究表面粗糙度、孔径大小及其分布和颗粒尺寸^[7].

通过对SPM针尖进行功能化设计,可以开展诸多富有化学特色的研究工作. 经过设计的针尖具有化学识别功能和化学响应功能,可以用来对样品表面的化学组分进行成像,或跟踪表面上发生的化学反应,以给出局部的化学反应性质. 将特定的分子(如生物分子)分别修饰在针尖和样品表面,可定量研究分子之间的相互作用^[8-9].

功能化SPM针尖可起到化学反应的“透镜”作用,能将化学反应限制在纳米尺度的空间内. 这样既能研究有限分子体系的反应特性,也可对材料表面实施纳米的化学修饰与加工. 如利用SPM技术局域氧化钛膜制成了世界首个室温工作的单电子晶体管:先在硅/二氧化硅绝缘基底沉积一层15 nm厚的钛膜,然后利用SPM和导电AFM针尖对钛膜进行局域化学氧化,在空气中水分的作用下,针尖与针尖之间形成纳米小电解池. 这就是单电子晶体管的

基本结构^[1].

1.5 X射线光电子能谱(XPS)技术

XPS是应用最广泛的表面分析技术之一,可定性分析样品的组成(除H和He外所有元素)和化学价态等,也可半定量分析样品中原子数之比. 用XPS检测材料的表面深度时,对无机物的检测深度约为2 nm,对有机物和高聚物的检测深度约为10 nm. 表面检测的灵敏度不大于 10^{-2} 单层^[10].

1.6 紫外光电子能谱(UPS)技术^[1]

紫外光电子能谱(UPS)又称“光电子发射能谱(PES)”. 即用具有紫外能量16~40 eV的光子激发样品原子的外层电子,以分析样品外壳层的轨道结构、能带结构、空态分布和表面态情况. 用UPS检测材料表面的深度,可达1 nm,检测灵敏度小于 10^{-3} 单层. 用UPS可分析自组装有机/无机半导体界面上酞菁铅的电子结构和单壁碳纳米管束.

1.7 俄歇电子能谱(AES)技术^[1]

在材料学领域,俄歇电子能谱(AES)主要用于材料组分的确定、纯度的检测及表面化学吸附和表面化学反应的研究. AES已成功用于纳米薄膜界面扩散反应的研究、纳米薄膜制备的研究、纳米薄膜催化剂的研究、金属负载纳米薄膜光催化剂的研究、纳米薄膜表面清洁度和厚度的测定及纳米多层薄膜的测定等.

1.8 激光检测技术

激光检测技术作为非接触式无损检测技术,具有操作简单、精确度高和易准直等优点. 材料(包括纳米材料)的热扩散率与自身热导率、比热和密度有关,是涉及力学和热力学的综合参数. 在1996年,王培吉等人用该技术很方便地测出纳米材料的力学和热学性能参数^[11].

1.9 激光散射技术^[1]

激光散射又称“动态光散射”、“准弹性光散射”或“光子相关光谱”. 它是以激光作光源,在入射光方向以外,借助检测散射光强度、频移及其角度依赖性等,获得粒子的重量、尺寸、分布及聚集态结构等信息的方法的统称. 该技术适用于纳米颗粒粒径及其分布的测定,以及纳米颗粒生成动力学过程和影响因素的研究,如由分子缔合、聚集、组装、胶束和微乳液等形成的纳米颗粒动力学过程的实时在线跟踪.

1.10 原子力光子扫描隧道组合显微镜(AF/PSTM)技术

我国自行研制的原子力光子扫描隧道组合显微镜(AF/PSTM)^[12]不仅具有纳米分辨功能,而且还具有原子力显微镜和光学显微镜的双重功能.其图像分解方法消除了过去光子扫描隧道显微镜中因样品表面倾角变化引起的假象,并从混合图象中分解出样品折射率变化的图象和样品表面形貌的图象.该技术能为纳米产品及其加工过程提供很好的检测手段,并给出光学图像和形貌图像,其特有的光学折射率图像是其他任何扫描探针纳米仪器无法实现的.该技术在分子生物学、医药学、纳米材料和集成光学等领域具有广阔的应用前景.

1.11 其他分析技术

飞行时间二次离子分析具有传输率高、分辨率高、能平行检测质荷比不同的离子、所测离子质量范围宽、表面灵敏度高及微区分析等优点.除了能得到有关元素和同位素信息外,还能直接得到分子结构的信息.如利用飞行时间二次离子质谱技术可分析自组装单层,并可进行自组装膜和自组装单层对高聚物和蛋白质的阳离子化效应.

电子显微镜中的电子能量损失谱仪(EELS)与线扫描模式的透射电镜组合,可进行纳米尺度多层结构的分析.EELS主要用于单根纳米管的分析、激光烧蚀合成 Y—Ba—Cu—O 纳米杆的组成和电子结构的分析及共轴(同轴)纳米电缆的分析等.

表面扩展 X 射线吸收精细结构谱(SEXAFS)可用于分析 Cu(100)自组装纳米 Fe 岛的结构和磁性.近边 X 射线吸收精细结构谱(NEXAFS)可用于分析氧化硅纳米原子团形态、光致发光和电子结构^[1].

除了上面介绍的分析技术外,还有许多分析方法被广泛用于纳米材料的分析,如光电子能谱、振动光谱、扩展的 X 射线吸收精细结构谱(EXAFS)、核磁共振(NMR)、质谱、超快激光光谱、差热与热重分析、液相色谱、磁学和电学分析系统等.

2 结 语

纳米材料分析中遇到的主要问题是尺寸与结构不均匀及对单个小尺寸材料可控操作上的困难.针对不同体系,需选择适用结构分析与性能研究的方法.目前,对纳米基元本征性质的研究仍是极富挑战性的研究课题,要在此领域有较大的突破性进展,微加工和定向合成技术的提高是不可缺少的前提条件.

参考文献:

- [1] 黄惠忠,费伦,胡继明,等.纳米材料分析[M].北京:化学工业出版社,2003:1-2.
- [2] 李树棠.金属 X 射线衍射与电子显微分析技术[M].北京:冶金工业出版社,1980.
- [3] BONNELL D A. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy-theory[M]. New York: VCH Publishers Inc,1993.
- [4] 白春礼,田芳,罗克.扫描力显微术[M].北京:科学出版社,2000.
- [5] 白春礼.扫描隧道显微术及其应用[M].上海:上海科学技术出版社,1994.
- [6] 黄德欢.纳米技术与应用[M].上海:中国纺织大学出版社,2001.
- [7] 白春礼.来自微观世界的新概念——单分子科学与技术[M].北京:清华大学出版社,2000.
- [8] 刘忠范.针尖化学——化学家的新挑战[J].北京大学学报:自然科学版,1998,34(2):309.
- [9] 刘忠范,朱涛,张锦.大学化学[M].北京:高等教育出版社,2001,16(5):1.
- [10] 黄惠忠.论表面分析及其在材料研究中的应用[M].北京:科学技术文献出版社,2002:16-80.
- [11] 王培吉,范素华.激光检测技术在纳米材料中的应用[J].应用光学,1996,17(1):23-25.
- [12] 物石.我国研制的原子力光子扫描隧道组合显微镜达到国际领先水平[N].科学时报,2002-10-24.

Review of modern analytical technologies for nano-materials

ZHANG Xiao-qin¹, TANG Wei-xue¹, TAN Jing-ming²

(1. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China;

2. Guangzhou Pearl River Chemical Industry Group Ltd., Guangzhou 510385, China)

Abstract: The working principles of X-ray diffraction (XRD), scanning tunneling microscopy (STM), atomic force microscope (AFM), scanning probe microscopy (SPM) are introduced. The application and development of these technologies in the analysis of the structure and properties of nano-particles are also discussed.

Key words: nano-materials; modern analytical technology; composition and structure characterization; property study

广东省节能减排与环境友好新材料研讨会暨展示会通知

广东省节能减排与环境友好新材料研讨会暨展示会将于2008年7月27~29日在广州市召开。本次会议由广东省科学技术厅、广东省材料研究学会和广州有色金属研究院主办,广州大学承办,广东工业大学材料与能源学院、广东省环保产业协会和佛山陶瓷研究所协办,广东省发展和改革委员会、广东省经济贸易委员会、广东省科学技术协会和广州市科学技术局作为支持单位。会议邀请了国家科技部及工业领域节能减排总体专家组的专家、省科技厅等部门的相关领导作特邀专题报告。本次会议设4个专题论坛:A、节能减排的新技术新方法;B、废弃物综合处理与资源化材料循环利用;C、节能减排新材料;D、可持续能源材料。

大会组委会将努力把本届会议办成推进材料领域节能减排及新材料应用的一次高层次、专业化的盛会。欢迎我省材料领域产业界、学术界、教育界等科技工作者、管理者积极投稿,参会、参展。

1. 论文要求

论文篇幅限制在5000字以内(含图、表及参考文献),用Microsoft Word系统排版。在2008年7月25日前,将论文发至《材料研究与应用》编辑部邮箱gdys6108@163.net。

2. 会议时间及地点

报到时间:2008年7月27日10:00~22:00,广州大学国际会议中心大堂

大会报告:2008年7月28日,广州大学图书馆报告大厅

专题论坛:2008年7月29日,广州大学图书馆会议室

3. 会议秘书处

联系人:丁燕、张泽光(020-37239239,61086288),陈军(020-61086243,13808876747)

传真:020-37239239 E-mail:gdclxh@163.net

详情可登录www.gzrinm.com。