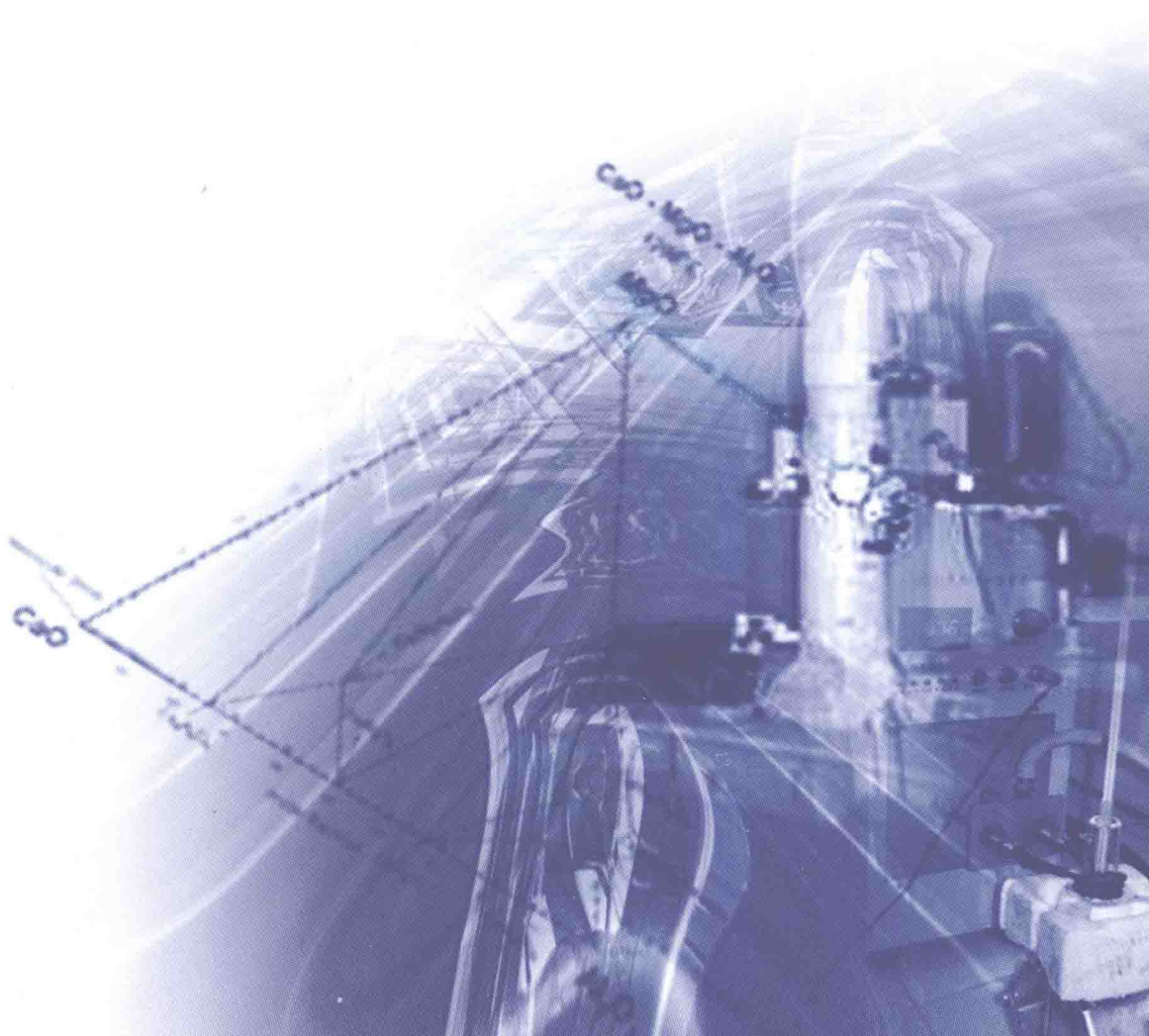


• 德格吉呼 韩明梅 编著

无机非金属材料的研究



无机非金属材料性能研究

德格吉呼 韩明梅 编著

内蒙古大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机非金属材料性能研究/德格吉呼, 韩明梅编著.
—呼和浩特: 内蒙古大学出版社, 2013. 3

ISBN 978-7-5665-0352-7

I. ①无… II. ①德… ②韩… III. ①无机非金属材料—性能—研究 IV. ①TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 052936 号

无机非金属材料性能研究

德格吉呼 韩明梅 编著

内蒙古大学出版社出版发行

(呼和浩特市昭乌达路 88 号)

责任编辑 张 志 封面设计 徐爱东

内蒙古军区印刷厂印刷

开本: 787×1092/16 印张: 12.5 字数: 304 千

2013 年 3 月第 1 版

2013 年 3 月第 1 次印刷

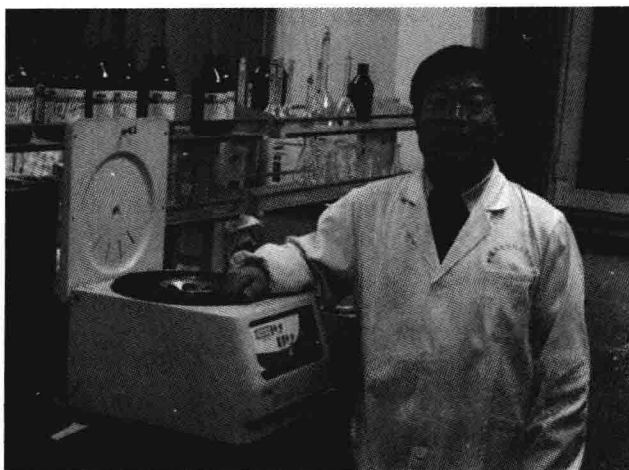
印数: 1—200

ISBN 978-7-5665-0352-7

定价: 28.00 元

作者简介

德格吉呼 副教授，硕士生导师，出生于 1965 年 1 月 29 日，蒙古族，1988 年 7 月毕业于内蒙古师范大学化学系。随后分配到赤峰市阿鲁科尔沁旗天山二中任教 12 年。2003 年 6 月东北师范大学化学学院硕士学位研究生毕业，2006 年 6 月中国科学院长春光机与物理所博士毕业。2006 年 7 月来内蒙古师范大学化学与环境科学学院，任教无机化学、材料化学、半导体材料、材料结构分析方法、发光材料和无机化学实验等课程。主要研究方向为稀土发光和半导体发光材料。曾主持完成过“内蒙古师范大学 2008 和 2012 材料化学专业人才培养方案”两项、主持完成了内蒙自然科学基金项目“短波激光纳米材料的研制”一项（项目编号 20080404MS0806）和国家自然科学基金项目“纳米激光薄膜材料的紫外上转换发光特性研究”一项（项目编号 20863005）。2007 年 12 月荣获内蒙古师范大学第六届青年教师教学技能大赛三等奖。2009 年度获得“内蒙古自然科学奖”二等奖一次（奖励编号 2008-Z-016-2-04-R1）。2010 年度被评为内蒙古师范大学“优秀共产党员”一次。2011 年度获得内蒙古师范大学“第十届科研成果奖科学技术奖”二等奖一次。2008、2010 和 2011 年度考核成绩优秀。目前正主持着“国家自然科学基金项目”（项目编号为 21261016）和“内蒙自然科学基金项目”（项目编号为 2012MS0209），项目研究进展良好。



韩明梅同志担任了 15、16、17、18 章内容的编著工作，约承担了六分之一的工作。

本著作的编写过程中受到了“国家自然科学基金委基金项目”（项目编号为 20863005 和 21261016），“内蒙自然科学基金项目”（项目编号为 20080404MS0806 和 2012MS0209）的鼎力支持，同时受到了内蒙古师范大学化学与环境科学学院的老教师的大力支持，在此表示衷心的感谢。

目 录

第一篇 稀土掺杂纳米材料的发光性能研究.....	1
第1章 引 言	3
§1-1 纳米科学技术的提出	3
§1-2 纳米材料的研究历史和发展趋势	3
§1-3 纳米材料的研究方法	6
§1-3-1 电子显微镜法.....	6
§1-3-2 拉曼散射方法.....	8
§1-3-3 X-射线方法(谢乐公式)	8
§1-4 纳米固体的概念及其物理化学特性	8
§1-5 纳米材料的合成	11
§1-6 参考文献	12
第2章 纳米材料的制备和评价方法	19
§2-1 一维纳米结构的制备方案	19
§2-2 材料评价的高分辨电子显微方法	20
§2-2-1 透射电子显微镜的工作原理	21
§2-2-2 Bragg 定律和 Ewald 构型.....	22
§2-2-3 电子衍射方法.....	23
§2-3 参考文献	24
第3章 稀土离子的发光与光谱理论	25
§3-1 多电子原子的状态和光谱项符号	27
§3-2 三价稀土离子的能级和跃迁	30
§3-2-1 三价稀土离子的基态光谱支项和 $4f^N$ 组态的能级结构	30
§3-2-2 稀土离子电偶极跃迁的 Judd-Ofelt 理论	34
§3-2-3 三价稀土离子的跃迁选择定则	36
§3-3 光谱测量方法	36
§3-3-1 吸收光谱和发射光谱	36
§3-3-2 激光选择激发	38
§3-3-3 衰减时间和时间分辨光谱	38
§3-4 参考文献	40
第4章 与稀土离子上转换发光有关的理论	41
§4-1 Judd-Ofelt 理论	41

§4-1-1	J-O 理论	41
§4-1-2	三参量 J-O 公式	42
§4-1-3	J-O 参数的应用	43
§4-2	稀土离子能量传递理论	45
§4-3	描述速率方程的“转移函数”理论	49
§4-3-1	线性系统的响应函数和转移函数	49
§4-3-2	无辐射跃迁	51
§4-3-3	上升	51
§4-4	参考文献	55
第 5 章	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺的 Y_2O_3 纳米结构及其上转换发光特性	56
§5-1	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺的 Y_2O_3 纳米结构材料的合成	56
§5-2	样品的测试	57
§5-3	结果与讨论	57
§5-4	本章小结	62
§5-5	参考文献	63
第 6 章	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺 LaF_3 纳米晶的合成及其上转换发光特性	65
§6-1	$\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的合成	65
§6-2	样品的测试	65
§6-3	结果与讨论	66
§6-4	本章小结	67
§6-5	参考文献	68
第 7 章	$\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 $\text{La}(\text{Y})\text{F}_3$ 纳米结构及其红外至紫外上转换发光特性	70
§7-1	$\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 LaF_3 纳米结构的合成	70
§7-2	$\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺 YF_3 纳米片的合成	71
§7-3	样品的测试	71
§7-4	结果与讨论	71
§7-4	本章小结	76
§7-5	参考文献	76
第 8 章	$\text{BaF}_2:\text{Eu}$ 微米棒和纳米棒的自组装及其光致发光特性	79
§8-1	$\text{BaF}_2:\text{Eu}$ 微米棒和纳米棒的合成	79

§8-2 样品的测试	80
§8-3 结果与讨论	80
§8-4 本章小结	83
§8-5 参考文献	84
第 9 章 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米材料的制备及其上转换发光特性	87
§ 9-1 实验部分	87
§ 9-1-1 试剂和仪器	87
§ 9-1-2 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的制备	87
§ 9-2 结果与讨论	87
§ 9-2-1 样品的 XRD 谱图分析	87
§ 9-2-2 样品的扫描电镜分析	88
§ 9-2-3 样品的生长机理	89
§ 9-2-4 样品的光谱分析及发光原理	89
§ 9-3 结论	91
§ 9-4 参考文献	91
第 10 章 纳米立方 $\text{La}_{0.789}\text{Yb}_{0.20}\text{Ho}_{0.001}\text{Tm}_{0.01}\text{F}_3$ 的溶剂热合成及其白色上转换发光研究	94
§ 10-1 实验部分	94
§ 10-1-1 试剂与仪器	94
§ 10-1-2 实验过程	94
§ 10-2 结果与讨论	95
§ 10-2-1 X-射线衍射分析	95
§ 10-2-2 透射电镜和能谱分析	96
§ 10-3 光谱分析	96
§10-4 白色上转换发光机制分析	99
§ 10-5 结论	99
§ 10-6 参考文献	100
第 11 章 $\beta\text{-NaGd}_{0.794}\text{Yb}_{0.20}\text{Ho}_{0.001}\text{Tm}_{0.005}\text{F}_4$ 纳米颗粒的白色上转换发光性质研究	102
§11-1 实验	102
§ 11-1-1 材料的制备	102
§11-1-2 分析测试	103
§11-2 结果与讨论	103
§11-2-1 XRD 分析	103

§11-2-2	TEM 和 EDS 分析	104
§ 11-2-3	光谱分析	105
§ 11-2-4	发光机制分析	107
§ 11-3	结论	108
§ 11-4	参考文献	108
第 12 章	稀土掺杂 YF_3 纳米颗粒的合成及其白色上转换发光性质	110
§12-1	实验部分	110
§12-1-1	试剂与实验设备	110
§12-1-2	实验过程(样品制备)	110
§ 12-3	结果与讨论	111
§12-3-1	X-射线衍射分析	111
§12-3-2	透射电镜和能谱分析	112
§12-3-3	光谱分析	112
§12-4	结论	115
§12-5	参考文献	115
第 13 章	$\text{YF}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}(\text{Tm}^{3+})$ 纳米结构的可见上转换发光性能	118
§13-1	实验部分	118
§13-1-1	试剂和仪器	118
§13-1-2	$\text{YF}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米晶的制备	118
§13-2	结果与讨论	119
§13-2-1	样品的结构与形貌	119
§13-2-2	上转换发光性质	122
§13-2-3	上转换发光机制分析	124
§13-3	结论	124
§13-4	参考文献	125
第 14 章	稀土配合物/ SiO_2 微球复合结构的制备及光物理性质	127
§14-1	稀土配合物/ SiO_2 微球的制备及结构表征	127
§14-2	$\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}/\text{SiO}_2$ 复合微球的发光	130
§14-3	$\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{SiO}_2$ 复合微球的激光选择激发	132
§14-4	介电限域效应对自发辐射速率的影响	135
§14-5	小 结	137
§14-6	参考文献	137

第二篇 多金属氧酸盐及其性能研究	139
第 15 章 多金属氧酸盐的孔材料	141
§15-1 多酸微孔材料	141
§15-2 水热合成	142
§15-2-1 水热合成	142
§15-2-2 水热合成的介质和矿化剂	142
§15-2-3 水热合成中使用的设备及操作技术	142
§15-2-4 水热合成方法的特点	142
§15-3 磷钒氧体系多酸微孔材料	143
§15-3-1 有机配体作抗衡阳离子	143
§15-3-2 有机配体直接连接在钒氧骨架上	144
§15-3-3 配体键合到杂金属中心上	145
§15-4 砷氧体系多酸微孔材料	146
§15-5 硒钒氧多酸微孔材料	149
§15-6 参考文献	151
第 16 章 $[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{V}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{V}}_4\text{As}^{\text{V}}_2\text{O}_{19}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的水热合成及结构表征	154
§16-1 $[\text{Cu}(\text{phen})]_2[\text{V}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{V}}_4\text{As}^{\text{V}}_2\text{O}_{19}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (1) 的合成	154
§16-2 结构	154
§16-2-1 X-射线晶体学衍射数据	154
§16-2-2 化合物(1)的晶体结构	156
§16-3 表征	158
§16-3-1 IR 光谱	158
§16-3-2 XPS 谱	159
§16-3-3 ESR 谱	160
§16-3-4 TG 分析	160
§16-3-5 磁学性质	161
§16-4 讨论	162
§16-5 参考文献	163
第 17 章 $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{V}_3\text{Se}_3\text{O}_{14}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ 的水热合成及结构表征	165
§17-1 化合物 $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{V}_3\text{Se}_3\text{O}_{14}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ 合成	165
§17-2 化合物 2 的晶体结构	165
§17-2-1 X-射线晶体学衍射数据	165

§17-2-2 结构.....	168
§17-3 表征.....	171
§17-3-1 IR 光谱.....	171
§17-3-2 XPS 谱.....	171
§17-3-3 ESR 谱.....	172
§17-3-4 TG 分析.....	172
§17-3-5 磁学性质.....	173
§17-4 讨论.....	173
§17-5 参考文献.....	174
第 18 章 $[\{\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Ophen})_2\} \text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的水热合成及表征.....	176
§18-1 单晶的合成.....	176
§18-2 晶体结构.....	176
§18-2-1 X-射线晶体学衍射数据.....	176
§18-2-2 晶体结构.....	178
§18-3 表征.....	179
§18-3-1 红外光谱.....	179
§18-3-2 ESR 谱.....	179
§18-3-3 TG 分析.....	180
§18-4 小结.....	180
§18-5 参考文献.....	180
发光领域的中英文对照.....	182

第一篇

稀土掺杂纳米材料的发光性能研究

第1章 引言

§1-1 纳米科学技术的提出

纳米科学技术(Nano Science and Technology, Nano ST)被认为是21世纪最重要的科学技术之一。利用纳米科学技术可以改变许多材料的特性并促进材料制备工艺的重大变革,因此有人预言,纳米科学技术有可能引起新世纪的一场工业革命。纳米(nm)是长度单位,1 nm是十亿分之一米,即 $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ 。对纳米科技的含义国内外有多种说法。一般认为,纳米科学是研究纳米材料和结构的形成、演化及其物理、化学性质变化规律的科学。通常人们所说的纳米材料是指材料的形貌尺寸或组成结构至少在某一个空间维度上为纳米尺寸,即 $< 10^2 \text{ nm}$;而在同样尺度范围内对纳米材料进行制备、操纵和加工的技术则为纳米技术。纳米科技的深刻意义不仅是尺度的纳米“化”,还在于纳米科技使人类迈入一个崭新的微观世界,并发现和认识到了在纳米尺度内物质运动具有完全不同的物理规律,以及量子效应、纳米尺寸效应变得尤为突出。

纳米概念的提出可以追溯到1959年。当年的12月29日, Richard P. Feynman (1964年的诺贝尔物理奖得主)在美国加州理工学院发表了一篇演说,题目是“*There is a plenty of rooms at the bottom*”。他提出“为什么我们不能把24卷大英百科全书写到一个针尖上去呢?”经过很简单的计算可以知道,如果真是把这24卷大英百科全书的全部页面都印刷到一个针尖上面,那么书里面最小的一个句点,都可以分到1 000个原子的面积来表示,这已经是够宽敞的了。如果用 $5 \times 5 \times 5$ 个原子表示一个 bit 的信息,再把全世界所有书籍里面的信息都通过编码转化为以 bit 为单位的形式,那么一颗 $1/200$ 英寸大小的点就足以存储下全部的信息了。当时的纳米之火花随着科学的发展和技术的进步,在今天已显出了燎原之势。1974年,日本学者 Taniguchi 提出了“*Nanotechnology*”一词。1981年,德国科学家、纳米材料的先驱者 H. Gleiter 提出了“*nanostucture of solids*”的概念,并制备了与体材料完全不同性质的 Fe 纳米微晶块体^[1]。

正如 Feynman 的预言,纳米科学技术在几十年后兴起并迅速发展。在新的世纪内,信息科学和生命科学是科学技术发展的主流,科学家普遍认为,纳米科学技术是信息和生命科学能够进一步发展的共同基础。

§1-2 纳米材料的研究历史和发展趋势

19世纪,随着胶体化学的建立,科学家们开始了对于直径为 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的粒子系统即所谓胶体的研究,但是当时的化学家也没有意识到这样的一个尺寸范围是人们认识世界的一个新层次。1962年, Kubo 及其合作者提出了针对金属超微颗粒的量子限域理论,即著名的 Kubo 理论^[2],从而推动实验物理学延伸到了纳米尺度。70年代初, Esaki 和 Tsu 提出了半导体量子阱及超晶格的概念^[3-5],这是迄今为止在材料科学和凝聚态物理学中最有价值的概念之一,它开创了人工设计低维量子结构材料并对其能带结构进行人工剪裁的先例,量子阱和超晶格的研究成为半导体物理学最热门的领域。1990年7月在美国的巴尔的摩召开了国际

第一届纳米科学技术学术会议，正式把纳米材料科学作为材料科学的一个分支公布于世，标志着纳米材料科学作为一个相对独立学科的诞生。此后，纳米材料引起世界各国科学家的极大兴趣和广泛重视，成为材料科学和凝聚态物理研究的前沿热点。

根据纳米材料的研究内涵和特点，其发展历史大致可划分为三个阶段^[6]：第一阶段(1990年以前)主要是在实验室探索用各种手段制备各种材料的纳米颗粒粉体，合成块体(包括薄膜)，研究评估表征的方法，探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能。对纳米颗粒和纳米块体材料结构的研究在 80 年代末期一度形成热潮。研究的对象一般局限在单一材料和单相材料，国际上通常把这类纳米材料称纳米晶或纳米相材料。第二阶段(1990~1994)人们关注的热点是如何利用纳米材料已挖掘出来的奇特物理、化学和力学性能，设计纳米复合材料，通常采用纳米微粒与纳米微粒复合，纳米微粒与常规块体复合及发展复合材料的合成及物性的探索一度成为纳米材料研究的主导方向。第三阶段(1994 年到现在)纳米组装体系、人工组装合成的纳米结构的材料体系越来越受到人们的关注，正在成为纳米材料研究的新的热点。它的基本内涵是以纳米颗粒、纳米丝和纳米管为基本单元在一维、二维和三维空间组装排列成具有一定结构的体系，其中包括纳米阵列体系、介孔组装体系、薄膜嵌镶体系。纳米颗粒、丝、管可以是有序或无序地进行排列。国际上，把这类材料称为纳米组装材料体系或者称为纳米尺度的图案材料。如果说第一阶段和第二阶段的研究在某种程度上带有一定的随机性，那么现阶段研究的特点更强调按人们的意愿设计、组装、创造新的体系，更有目的地使该体系具有人们所希望的特性。

纳米材料的发展趋势：纳米材料展现了异常的力学、电学、磁学、光学特性、敏感特性和催化以及光活性，为新材料的发展开辟了一个崭新的研究和应用领域。纳米材料向国民经济和高技术各个领域的渗透以及对人类社会进步的影响是难以估计的。然而，纳米材料毕竟是一种新兴的材料，要使纳米材料得到广泛的应用，还必须进行深入的理论研究和攻克相应的技术难关。这就要求人们改进纳米材料的合成方法以便于有效控制纳米材料的形貌和尺寸，同时用更先进的手段来表征纳米材料，以及从新的角度更深入地理解纳米结构与性能之间的关系。纳米科技的发展趋势至少包括以下三个方面：1. 探索和发现纳米材料的新现象、新性质。这是纳米材料研究的长期任务和方向，也是纳米材料研究领域的生命力所在。2. 根据需要设计纳米材料，研究新的合成和制备方法以及可行的工业化生产技术。根据指定的性能设计所需的材料，不仅是纳米材料的发展趋势，也是所有材料设计的目标。纳米材料的性能取决于其组成单元的尺寸，是由尺寸决定的性能 (Size-dependent Properties)，具有尺寸效应。因此纳米材料的许多性能都具有临界尺寸。当组成单元的尺寸小于或相当于这一临界尺寸时，决定材料性能的物理基础发生变化，从而引起材料性能的改变或突变。因此，根据指定的性能设计纳米材料的关键之一是确定对应于该性能的临界尺寸。纳米材料的合成与制备是保证材料性能的基础。因此，纳米材料的发展与进步在很大程度上取决于合成与制备方法的发展与进步，其中工业化的生产方法和技术的发展和进步尤为重要。可以认为，纳米材料、结构和器件只有实现了工业化生产，才能真正造福于人类。3. 深入研究有关纳米材料的基本理论。目前，人们还不能很好地理解许多在纳米材料中出现的新现象。例如人们不能很好地理解或解释纳米材料的宏观变形与断裂机制。因此，需要大量的理论工作以指导关键性的实验和优化材料的性能，此外还需要计算机模拟。随着计算机科学的进步，人们能通过计算机模拟，利用分子动力学模拟指导进行纳米结构的合成与研究。可以认为，只有在有关纳米

材料的基本理论取得长足的进步后, 纳米材料的研究和开发才能迈上新的台阶和实现新的突破。美国加州大学 Lawrence Berkeley 国家实验室的科学家在 *Nature* 及 *Science* 上发表了众多论文^[7-11], 指出纳米尺度的图案材料是现代材料化学和物理学的重要前沿课题, 纳米结构的组装体系将成为纳米材料研究的主导方向。

通常指的纳米结构有零、一、二、三维结构: (i) 零维, 其三维空间尺寸均在纳米尺度, 如核—壳型纳米微粒; (ii) 一维, 在空间中有两维处于纳米尺度, 如纳米线、纳米带、纳米管; (iii) 二维, 在三维空间中有一维处于纳米尺度, 如超薄膜、带和片等。

对于零维纳米结构, 众多研究组在尺寸的控制合成方面开展了卓有成效的工作, 改进或发展了一系列物理化学方法以实现尺寸的可控生长, 研究其基本的物理性质随尺寸的变化规律。如 Yi Guangshun^[12] 和 Markus Haase^[13] 等人领导的研究组报道了通过调节反应物浓度的方法控制产物的尺寸, 以及尺寸对上转换发射强度的影响的工作。

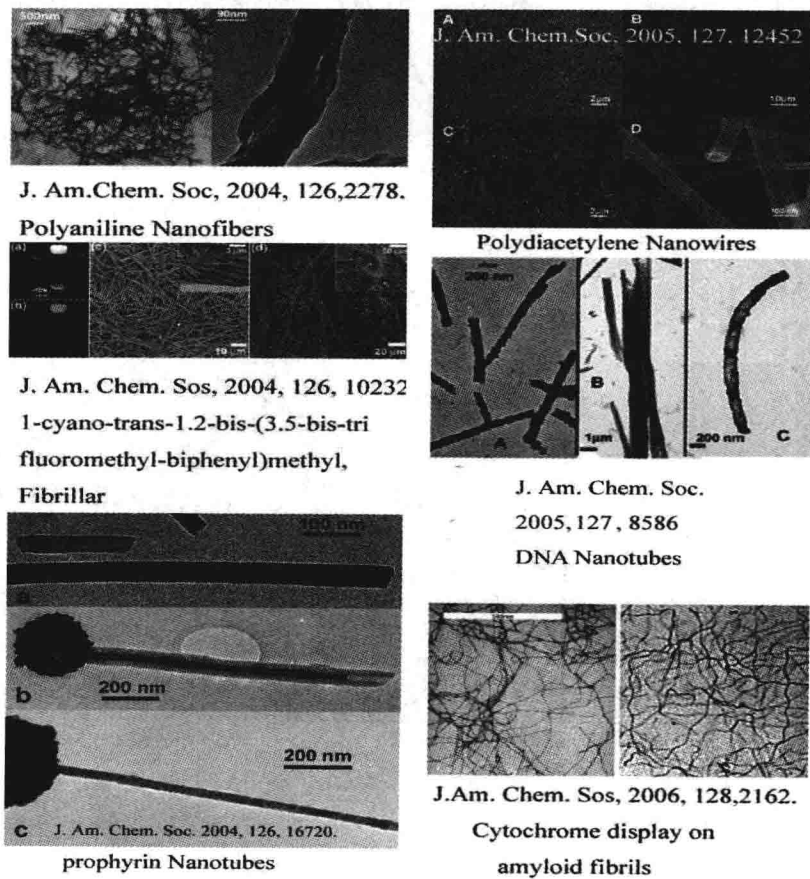


图 1-1 有机一维纳米结构材料

1991 年, 日本 NEC 实验室的 Injima 在 *Nature* 首次报道了碳纳米管的发现, 立刻引起了全世界许多科研领域专家们的极大关注^[11]。因为一维纳米材料在介观领域和纳米器件研制方面起着不可替代的作用, 它可以作为扫描隧道显微镜的针尖、纳米器件和超大集成电路的连线等等。最初, Injima 用石墨棒做电极进行直流电弧放电得到的碳纳米管是由几个到几十个

单壁碳管同轴嵌套而成的多壁碳管。随后，科研人员陆续报道了金属氧化物、金属硫化物、金属氮化物、磷化物、硒化物、碲化物的一维纳米结构材料。如今的纳米结构材料，一方面朝着有机物低维纳米结构方向发展。如图 1-1 所示，聚苯胺手性纳米光线、1,2-二(3,5-二氟甲基联苯)乙烯纳米光线、卟啉纳米管、聚二乙炔纳米线、DNA 纳米管和胶化纤维素纳米光线等等。

另一方面，朝着把一维纳米结构材料组装成三维纳米结构材料的方向发展。如图 1-2 所示，(a)为在金纳米线上生长的硅纳米线阵列；(b)为在硅衬底上用电子束平板印刷技术制备的光子晶体；(c)和(d)为用水热法合成的氧化锰和氧化锌的三维纳米结构。如图 1-3 A,B,C,D 所示，他们利用简单溶解方法制备了三维纳米结构锌卟啉，E 为聚苯乙烯光子晶体。

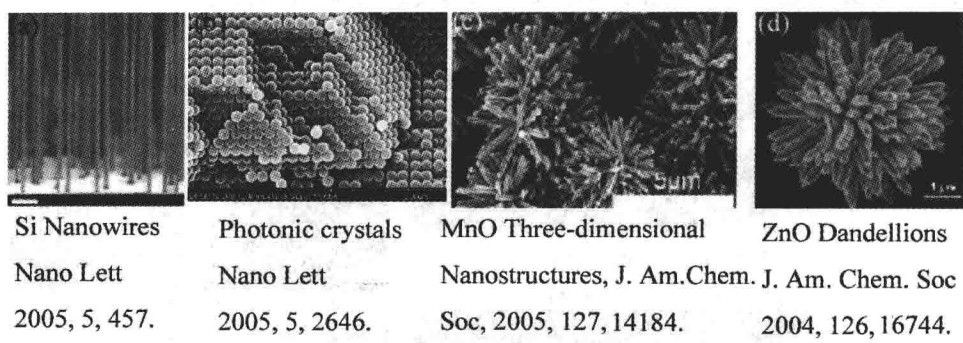


图 1-2 无机三维纳米结构材料

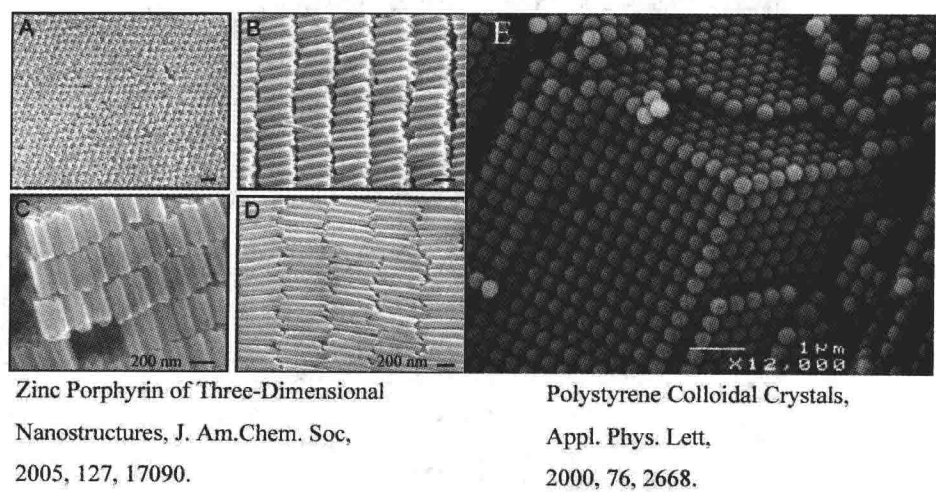


图 1-3 有机三维纳米结构材料

§1-3 纳米材料的研究方法

§1-3-1 电子显微镜法

具有原子分辨率的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)、扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 等手段，能直接给出纳米微粒和纳米固体的结构特征^[3]。

(1) 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)

HRTEM 空间分辨率可达 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm}$, 可以观察纳米微粒的结构图像, 甚至直接看到原子像, 还可以分析几十个纳米区域的成分, 20 多年来, 它一直是精细结构研究的重要手段。1984 年, 日本名古屋大学上田良二教授给纳米粒子下了一个定义: 用电子显微镜 (TEM) 能看到的微粒称为纳米微粒, 也适用金属、非金属矿物各种尺寸级别的研究, 如硅酸盐矿物、金属硫化物和胶体矿物研究。

(2) 扫描隧道显微镜 (STM)

STM 具有原子级的空间分辨率, 基本原理是量子隧道效应和扫描, 主要用来描绘表面三维的原子结构图及对表面的纳米加工包括对原子、分子的操纵和对表面的刻蚀。

根据量子力学原理, 当两块导体 (或半导体) 间距小到几个纳米量级时, 相邻原子的电子云将发生重叠。如在其间施以电场, 就会产生隧道电流。STM 的工作原理是: 将原子线度的极细探针和样品表面作为两个电极, 当其间距小到 1 nm 时, 根据隧道效应原理, 外加电场下的探针和样品的隧道电流 I 可表示为:

$$I \propto V_b \exp(-A\phi^{1/2}S)$$

式中 V_b 为外加电压, A 为常数, ϕ 为平均功函数, S 为探针与样品之间的距离。在恒定 V_b 的情况下, I 的变化反映了 ϕ 的变化。由上式计算表明, S 变化 0.1 nm , I 将变化一个数量级。

STM 的关键是利用压电动作机构以小于 1 nm 的精度在三维方向操纵物体的运动, 以及装配在压电动作机构上的导电原子探针其尖端可能只有一个原子。当探针在样品表面扫描时, 通过反馈回路, 可以在恒定偏压下维持探针与样品间的隧道电流恒定, 从而保持探针与样品表面的间距恒定。此时记录下加在垂直方向动作的压电材料两端的电压的波形, 就反映了样品表面的形貌。通过计算机处理, 可以得到原子尺寸的表面拓扑图像。STM 主要用于导电纳米微粒矿物原子级的空间分辨研究, 如金属氧化物。

(3) 原子力显微镜 (AFM)

以 STM 为基础发展起来的 AFM 能探测针尖和样品之间的相互作用力, 达到纳米量级的空间分辨率。AFM 也可以作为纳米的制造手段。

由于 STM 依赖隧道电流工作, 因此只适用于导电样品。为了获得绝缘材料原子图像, 在 STM 的基础上, 又出现了原子力显微镜。它的基本原理是: 当探针接近样品表面时, 由于原子间相互作用力, 使得装配探针的悬臂发生微小弯曲, 根据检测到微弯曲的情况, 就能得到表面和探针间的原子力大小的信息。探针沿表面扫描时, 保持尖端与表面原子力恒定时所需施加于压电材料两端的电压波形, 就反映了表面形貌。

AFM 成像的关键是悬臂弯曲状况测量。由于原子间作用力极小 (约为 10^{-11} N 量级), 臂的弯曲度微小。主要有三种方法测量臂的变化: ①隧道电流法, 即测量臂和另一探针间的隧道电流; ②电容法, 测量臂和电极间的电容; ③光反射法, 即让一束激光射到悬臂上, 检测其反射光。由于反射光法可靠灵敏, 是目前用得最多的办法。AFM 主要用于非导电纳米微粒矿物原子级的空间分辨研究, 如硅酸盐矿物和胶体矿物研究。