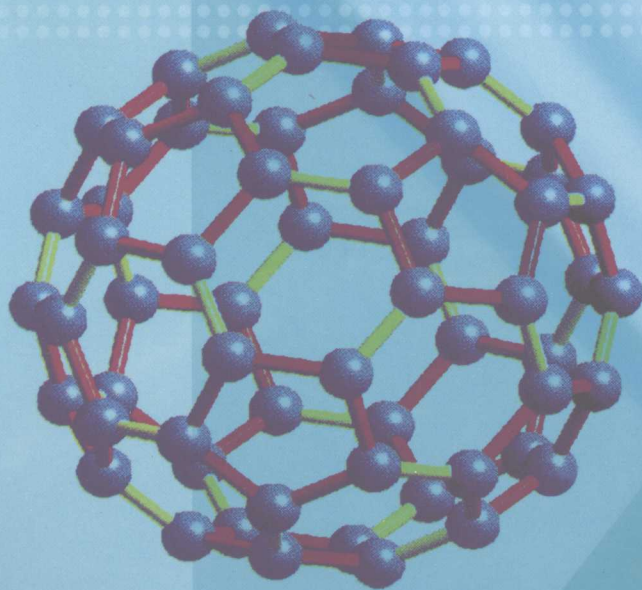


“十一五”国家重点图书
上海紧缺人才培养工程

纳米材料测试技术

NAMI CAILIAO CESHI JISHU

蓝闽波 等编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

TP388

“十一五”国家重点图书
上海紧缺人才培训工程

纳米材料测试技术

蓝闽波 等编

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料测试技术 / 蓝闽波等编. - 上海: 华东理工大学出版社, 2009. 4

ISBN 978-7-5628-2221-9

I. 纳... II. 蓝... III. 纳米材料-测试技术
IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 180927 号

上海紧缺人才培养工程

纳米材料测试技术

蓝闽波 等编

.....

责任编辑 / 周永斌

责任校对 / 李 晔

封面设计 / 陆丽君

出版发行 / 华东理工大学出版社

地 址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电 话: (021) 64250306 (营销部)

传 真: (021) 64252707

网 址: www.hdlgpress.com.cn

印 刷 / 上海敬民实业有限公司长阳印刷厂

开 本 / 787 mm × 960 mm 1/16

印 张 / 15

字 数 / 277 千字

版 次 / 2009 年 4 月第 1 版

印 次 / 2009 年 4 月第 1 次

印 数 / 1 - 5050 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2221-9 / TB · 26

定 价 / 28.00 元

(本书如有印装质量问题, 请到出版社营销部调换。)

纳米科技发展的战略地位和商机已日渐为各国政府及人们所认识,当人们都把目光聚焦在占领纳米科技制高点和改造传统产业、培育经济增长点以带动国民经济实现跨跃式发展时,对其发展起支撑作用的人才供需及人才综合素养的矛盾就显得愈加突出。据预测,随着我国纳米材料技术行业的发展,近期就至少需要 10 000 名复合型科研人员。就纳米科技与产业发展的整体来说,其人才需求总量则更大,至 2010 年可能需要数十万名科研技术人员。培养造就一支高水准的纳米科技人才队伍,将是实施纳米科技发展战略的一个基础工作和重要步骤。

为此,上海紧缺人才培训工程联席会议办公室、上海市纳米科技与产业发展促进中心推出“纳米科技与应用能力”紧缺人才培训考核项目,旨在通过短期强化培训,提升纳米科技人员、高校学生及纳米科普人员的前沿学科知识水平和实验应用能力,造就一支具有创新、探索能力的纳米科技队伍,为纳米科技与产业的发展提供人才支撑。

“纳米科技与应用能力”培训分为六个系列,即“纳米科技基础”、“纳米测试”、“纳米材料”、“纳米加工”、“纳米生物医药”和“纳米电子”。

由蓝闽波教授等编写的《纳米材料测试技术》一书为纳米科技培训系列指定教材。该书以突出上海市在纳米材料领域取得的科研成果和应用实践为主,结合国内外在相关领域的研究进展,内容丰富而翔实。相信这本书的出版将有助于人们全面理解和掌握纳米材料测试技术的基本知识并能从中得到启迪,拓展功能纳米材料在众多领域的应用。

钮晓鸣

2009年3月

前言

鉴于纳米科技对高新技术产业的重要影响,各国掀起了研究纳米技术的热潮,纷纷制订了各自的纳米技术战略研究计划,争取抢占21世纪科技战略新一轮制高点。分析国内外纳米科技发展现状,可以认为,纳米科技的发展大致有以下几个方面的发展趋势:纳米技术将对材料制备产生根本变革,利于研制多功能的智能器件、发展绿色能源和环境处理技术、减少污染和恢复被损坏的环境以及利用纳米器件进行医学诊断和药物在体内输运提供新的方式和路线。所有这些新的发展和创新,都与纳米检测技术的发展密切相关。

纳米检测是纳米技术中的一个重要组成部分,已受到纳米科技工作者的极大关注。通常纳米检测技术采用的结构表征仪器中,大部分是属于理化性能测试的通用仪器,如X射线衍射、电子显微镜及粒度分析和比表面分析仪等;其他是以具有应用功能的仪器,如扫描探针显微镜(Scanning Probe Microscope, SPM)和力学测试仪等。其中,SPM不仅能使人们直接观测样品表面纳米尺度的结构,观察原子、分子的排列和取向,还可以用于操纵单个原子、分子,对物质表面进行可控的局域加工或进行局部的化学反应。同时,与纳米材料和结构的制备过程及纳米器件性能的检测相结合的多种新型纳米检测技术的研究和开发也受到广泛重视,如激光镊子技术、聚焦粒子束加工技术等。由于新型纳米检测技术的进步与完善,纳米科技的最

终目标——制造纳米产品的梦想正在逐步变为现实。

本书是由上海市纳米科技与应用考核办公室组织编写,作为目前从事纳米检测工作的科技人员以及即将从事纳米检测工作的人员进行培训时采用的教材。本书重点介绍了纳米领域常用检测仪器的基本原理,试验方法和各项应用技术,每一部分增加了应用实例,以帮助人们了解仪器的使用。本书绪论的作者为蓝闽波教授(华东理工大学),第一章作者为盛克平高级工程师(上海计量测试技术研究院),第二章的作者为吴晓京教授(复旦大学),第三章的作者为周丽绘博士、蓝闽波教授(华东理工大学),第四章的作者为李慧琴老师和路庆华教授(上海交通大学),第五章的作者为黄家桢教授、蓝闽波教授(华东理工大学),第六章、第八章的作者为吴立敏高级工程师(上海计量测试技术研究院),第七章的作者为金承钰老师(上海交通大学),第九章的作者为王秀芳博士、史弼博士和宋洪伟博士(上海宝钢技术研究院),第十章的作者为冯洁博士(上海交通大学)。华东理工大学的袁慧慧博士和赵红莉博士、上海市纳米科技与产业发展促进中心的沈纯同志对本书的有关部分进行了校订和其他编务工作。本书讲义材料经一期学员培训,收到良好效果,在听取同学和老师的意见基础上,修改后正式出版。全书由蓝闽波教授进行统稿。

本书可供从事纳米研究的科技工作者和研究生使用。尤其是初次接触纳米科技领域的人员,可以较好地利用书中的实例为科研工作提供帮助。由于纳米技术涉及较多的新技术和新知识,书中难免有不妥之处,敬请读者不吝指正。

编 者

2009 年 1 月

内 容 提 要

全书共分十章,主要介绍了纳米材料常用测试技术的原理、方法、仪器,主要包括理化性能测试的通用仪器,如 X 射线衍射仪、电子显微镜及粒度分析仪、比表面分析仪、扫描探针显微镜(SPM)和力学测试仪等,还简单介绍了新型纳米检测技术,如激光镊子技术、聚焦粒子束加工技术等。为了方便学习,全书采用大量实例说明各种仪器的使用方法。

作为上海市紧缺人才培训工程“纳米科技与应用能力”项目指定教材,本书有利于提升纳米科技人员和科普人员的前沿学科知识和实验能力,亦可作为材料类相关专业本科生及研究生教材。

目录

绪论	1
----------	---

第一章 计量和标准的基础知识

1.1 计量	6
1.1.1 基本概念	6
1.1.2 测量方法及其分类	9
1.1.3 测量的实施	12
1.1.4 不确定度与误差的概念	16
1.1.5 纳米计量	19
1.2 标准(标准化)	20
1.2.1 基本概念	20
1.2.2 标准的种类	20
1.2.3 纳米检测涉及的标准	23
1.2.4 标准的查阅	24
1.2.5 标准在促进社会发展的重要性和挑战	25
1.3 标准物质	25
1.3.1 标准物质的定义	25
1.3.2 标准物质的基本要求	26
1.3.3 标准物质的级别	27
1.3.4 标准物质的用途	28
1.3.5 有证标准物质的使用	29

第二章 透射电子显微镜

2.1 基本原理	34
2.1.1 主要结构及功能	35
2.1.2 电子光源	39
2.1.3 主要性能指标	40

2.1.4	像差及其起源	43
2.1.5	电子束与物质相互作用的机制与产生的信息	46
2.1.6	几种成像模式	50
2.1.7	像衬理论	51
2.1.8	常用样品制备技术	56
2.1.9	常用附件	57
2.2	TEM的应用领域.....	59
2.2.1	TEM应用领域	59
2.2.2	TEM使用中的问题	62
2.3	TEM的应用实例.....	63
2.3.1	碳纳米管	63
2.3.2	薄膜材料、器件	65
2.3.3	调制结构	67

第三章 扫描电子显微镜

3.1	基本原理	71
3.1.1	扫描电镜的工作原理	71
3.1.2	电子束与固体样品相互作用时产生的信号	72
3.1.3	扫描电镜的构造	74
3.1.4	扫描电镜的成像原理	77
3.1.5	扫描电镜的性能和特点	80
3.1.6	扫描电镜的试样制备	82
3.1.7	能谱仪	83
3.2	用途	88
3.2.1	表面形貌观察	88
3.2.2	组织结构观察	89
3.2.3	颗粒大小分析	89
3.2.4	断口性质分析	90
3.2.5	微区成分分析	91
3.3	应用领域.....	91

第四章 扫描探针显微镜

4.1	扫描隧道显微镜(STM)	95
-----	--------------------	----

4.1.1	STM 工作原理	95
4.1.2	STM 针尖概述	97
4.1.3	STM 的应用	97
4.2	原子力显微镜(AFM)	98
4.2.1	AFM 的基本原理	98
4.2.2	AFM 的工作模式	99
4.2.3	AFM 应用中的关键技术	100
4.3	摩擦力显微镜(LFM)	103
4.4	磁力显微镜(MFM)和静电力显微镜(EFM)	104
4.5	化学力显微镜(CFM)	105
4.6	扫描探针显微镜发展与展望	105

第五章 X 射线衍射分析

5.1	基本原理	108
5.1.1	X 射线物理学基础	108
5.1.2	晶体学基础	110
5.1.3	晶体对 X 射线的衍射	112
5.1.4	X 射线衍射仪	112
5.2	用途	113
5.2.1	物相定性分析	113
5.2.2	物相定量分析	117
5.2.3	晶粒度测定	120
5.2.4	结晶度测定	121
5.2.5	点阵参数精密测定	122
5.2.6	宏观残余应力测定	123
5.2.7	织构测定	123
5.2.8	高温原位反应、物质结构变化的测定和在线分析	123
5.3	在纳米材料中的实际应用	123
5.3.1	纳米材料的晶态物相组成定性定量分析	123
5.3.2	纳米材料的平均晶粒尺寸大小的测定	124
5.3.3	介孔材料的孔结构(晶型和大小)测定	125

5.3.4 高温原位反应在研究纳米碳纤维中的应用	126
--------------------------------	-----

第六章 粒度分析

6.1 基本概念	128
6.1.1 颗粒与颗粒系	128
6.1.2 各类平均粒径的定义	129
6.1.3 常见粒度测量方法及其粒径的表征	130
6.1.4 粒度测量结果的表示方法	131
6.2 颗粒在液体中的分散过程和样品的制备	
方法	133
6.2.1 颗粒在液体中的分散过程	133
6.2.2 样品制备	133
6.3 激光衍射法粒度测量	136
6.3.1 测量原理	136
6.3.2 测量装置	143
6.3.3 仪器的校准与检验	144
6.3.4 样品的制备	146
6.3.5 测量过程	147
6.3.6 应用实例	147
6.4 光子相关法粒度分析	151
6.4.1 测量原理	151
6.4.2 测量装置	155
6.4.3 仪器的校准与检验	155
6.4.4 样品的制备	156
6.4.5 测量过程	157
6.4.6 影响测量准确度的几个因素	158
6.4.7 应用实例	159

第七章 纳米薄膜测量

7.1 纳米级薄膜测量仪器简介	163
7.2 椭圆偏振仪	163
7.2.1 椭圆偏振仪的基本工作原理及其结构分类	165
7.2.2 椭圆偏振仪的测量与分析	171

7.2.3 椭圆偏振仪的主要应用与举例	174
7.3 台阶仪	177
7.3.1 台阶仪的定义及其分类	177
7.3.2 台阶仪的主要影响因素	178
7.4 椭圆偏振仪和台阶仪在纳米薄膜测量中的分析、比对和展望	179

第八章 BET 氮吸附法测量比表面积

8.1 基本概念	182
8.2 测量原理	184
8.3 计算方法	185
8.3.1 多点法(Multi-point)测量	185
8.3.2 单点法(Single-point)测量	186
8.4 测量方法	186
8.4.1 容积法	186
8.4.2 重量法	187
8.4.3 载气法	187
8.5 样品制备	188
8.6 测量过程	189
8.7 对测量结果的影响因素	190
8.8 应用实例	190

第九章 纳米力学测试仪

9.1 纳米压痕技术及其应用	193
9.1.1 纳米压痕实验的基本原理	193
9.1.2 纳米压痕实验技术	198
9.1.3 纳米压痕技术应用	200
9.2 纳米刻划技术及其应用	206
9.2.1 纳米刻划技术	206
9.2.2 纳米刻划技术应用	208

第十章 纳米薄膜及多层膜厚度测量方法及实例

10.1	纳米薄膜厚度测量的必要性及常用的方法	215
10.2	样品制备及测量	216
10.2.1	样品的制备	216
10.2.2	纳米多层膜的厚度测量	217
10.2.3	纳米薄膜的厚度测量及误差分析	223

绪 论

纳米技术是近几十年来伴随着现代科技的发展而成长起来的一门新兴的学科。

诺贝尔奖获得者、物理学家费曼曾预言：“当科学家懂得如何在很小尺寸上控制物质的排列时，他们将会得到各种新奇性能的材料。”1990年，美国IBM公司的艾格勒(Eigler)博士，用扫描隧道显微镜首次实现了单原子操纵，用35个氩原子在镍晶体的(110)晶面上组成了“IBM”图案使费曼的预言变成了现实。^[1]1990年7月在美国巴尔的摩召开了首届国际纳米科学技术会议(Nano-ST)，这次会议标志着材料科学发展到一个新的层次——纳米材料问世，也标志着纳米科学技术的正式诞生。

当物质结构尺度在纳米(1~100 nm)范畴时，其材料特性有两点显著变化：其一纳米材料具有较之于常规材料大得多的比表面积，它将极大改变纳米材料的化学活性进而改变其力学和电学等物性；其二纳米材料可以具有显著的量子限制效应，其影响到材料的光学、电学和磁学性质。由于纳米科学是由物质大小尺度界定，因而它具有鲜明的多学科交叉的特点。纳米科技对这种学科交叉的促进是前所未有的，它促进了物理、化学、生物、医学以及工程制造等不同学科领域专家、研究者的合作和对知识、工具和技术的共享。纳米科技发展至今已在纳米材料和纳米加工、纳米表征和检测、信息领域新型纳米器件、纳米生物医药和纳米结构环境效应四个方向上形成各自的研究特点和风格。其中纳米表征和检测技术的发展和突破对纳米科技的发展尤为重要。这是因为纳米科技及其产业化的快速发展需要有相应的纳米检测技术作保障。纳米测量技术的内涵涉及纳米尺度的评价、成分、微结构和物性的纳米尺度测量。

纳米计量技术是纳米科技的一个重要分支。计量技术与工业生产技术互相促进、相互提高，纳米科技的飞速发展对纳米计量提出了越来越高的要求。所谓纳米计量技术，就是以纳米级不确定度来研究纳米尺度上物体尺寸或特征的相关测量方法，研制和校准相应的标准样本及仪器。纳米计量不是传统计量技术的简单拓展，由于纳米尺度接近原子极限，它的测量方法和仪器都有自己的独特性。首先，纳米计量必须提供纳米级甚至亚纳米级测量精度。其次，纳米计量必

须保证在纳米尺度上有相对稳定的复现性,所以它的测量和校正方法与传统计量方法既有相似性又有自己的独特性。此外,实现纳米计量往往对环境要求很高,需要严格控制温度、湿度和振动等非理想因素。^[2]

一般来说,纳米检测仪器应具有以下特性^[3]:

- (1) 具有溯源性,对于几何量计量意味着其量值应溯源到光波波长;
- (2) 由计量系统构成的参考坐标系;
- (3) 产生可重复的相对于参考坐标系的运动并能由计量仪器对其测量;
- (4) 通过探测系统将被测物与参考坐标系联系起来。

这表明纳米计量仪器可以分为位移系统、计量系统和探测系统三个部分。

1. 纳米检测技术的发展

纳米科技包含纳米材料、纳米器件和对它们的检测与表征等应用性很强的研究和技术领域。通常说的纳米检测和表征是指在纳米尺度上分析纳米结构材料和器件的组成、构造,并且进一步探索新现象,作为发展新的器件和功能材料的手段。纳米测试技术就是对纳米尺度内的原子分子进行成像、识别的一门实验技术。尽管它仅是纳米技术中的一门子技术,但它却是其他纳米子技术发展的一个关键,它的作用就好比是打穿了紧裹着纳米技术甚至纳米尺度内一切规律的那层隔离墙,从而使得支配纳米尺度的规律不断展现于人们面前。

纳米检测技术包括了对纳米尺度范围的检测和在纳米尺度上表现出来的物性的检测。纳米技术研究微观尺度的物体和现象,因此纳米测量技术也是指纳米尺度和精度的测量技术。在纳米领域中,如何观测得到纳米级上材料的细微特征,是纳米测量的基础所在。

人的眼睛的空间分辨率约为 0.1 mm,现在经过特殊努力,在近场情况下,空间分辨已经能够达到 2 nm。为了观测更微小的物体,必须利用波长更短的波作光源。例如用 X 射线衍射方法测量各种晶体的结构;用电子波制作电子显微镜。电子显微镜自 1933 年鲁斯卡(N. Ruska)首先研制成功以来,目前空间分辨已做到了 0.2 nm。但是以上两种都是利用衍射手段,故都不是对样品的实空间进行直接观测,它只能从衍射信息反推间接地得到样品的结构。

1937 年 E. W. Muller 发明了场电子显微镜(FEM),1951 年,他又在场电子显微镜的基础上利用场电离原理研制成功场离子显微镜(FIM),使空间分辨率达到原子级水平。但是 FEM 和 FIM 具有几大缺点:一是样品必须制成针形状;二是样品表面会受强静电拉力,可能使针尖被拉断、样品原子离开表面;三是不具有捕获功能,即无法将研究目标集中到某个确定的原子上。而探测成像作为单原子测控中的一环,不仅要能观测到单个的原子分子,而且要能捕获它们,这样才能进一步进行识别和操纵等。真正的纳米成像技术出现在 1981 年,IBM

公司苏黎世实验室的科学家 G. Binnig 和 H. Rohrer 发明了纳米研究的重要工具——扫描隧道显微镜(Scanning Tunnel Microscopy, STM),揭示了一个可见的原子、分子世界,对纳米科技的发展产生了积极的促进作用^[4]。根据扫描隧道显微镜的基本原理,随后又发展了具有纳米级准确度的扫描探针显微镜(Scanning Probe Microscope, SPM),如原子力显微镜、激光力显微镜、磁力显微镜、静电力显微镜、扫描电容显微镜、扫描离子显微技术、扫描热显微镜、光子扫描隧道显微镜、近场光学显微镜等。这一系列的由微悬臂及探针、压电扫描器和计算机控制与数据采集系统构成的扫描探针显微镜家族,使人类第一次能在实空间实时观测单原子在固体表面的排列状态和与表面电子行为有关的物理、化学性质^[5]。

2. 纳米检测方法特点及分类

纳米技术和微系统技术的产生和发展对测量技术提出了新的挑战。微零件和微结构的微小尺寸以及它们在结构上的特点使得许多原先在宏观领域广泛应用的测量技术不再适用于纳米技术领域。另外,当物体尺寸缩小到一定程度,物体的物理现象和宏观领域的现象有很大的不同。为此纳米测量并非传统测量技术的简单拓展。由于纳米尺度接近原子极限,它的测量技术与传统的测量技术相比,具有如下特点^[6]:

(1) 纳米测量必须提供纳米级甚至亚纳米级测量精度,为此纳米测量涉及并利用了多种学科,特别是物理学中的某些基本理论和基本现象,以非接触测量手段为主。如光干涉原理、隧道效应及晶体衍射理论等等。

(2) 纳米测量必须保证在纳米尺度上有相对稳定的复现性,所以它的测量方法与传统测量方法既有相似性又有自己的独特性。

(3) 由于纳米测量实现度量的精度高、难度大。所以纳米测量仪器的造价及维护费用普遍很高。

(4) 实现纳米测量往往对环境要求很高,需要严格控制环境湿度、温度及振动等因素。

目前,国内外发展的纳米测量方法种类很多,主要分两大类^[7-8]。一类是以扫描探针显微术(SPM)为代表的非光学测量方法,如 SPM、电容测微法、电感测微法等,这些新型的显微镜技术都是利用探针与样品表面不同相互作用来探测表面的纳米尺度上表现出来的物理和化学性质,所以被称为扫描探针显微技术。这种方法的测量误差纵向(垂直)可以达到 0.01 nm,横向为 0.1 nm,是一种比较重要的纳米测量方法。另一类是以各种激光干涉仪为代表的光学测量方法,其中包括 X 射线干涉仪、双频激光干涉仪、激光偏振干涉仪、光栅干涉测量、F-P 干涉仪等。在光学纳米测量方法中,主要为激光干涉的方法,采用光程倍增技