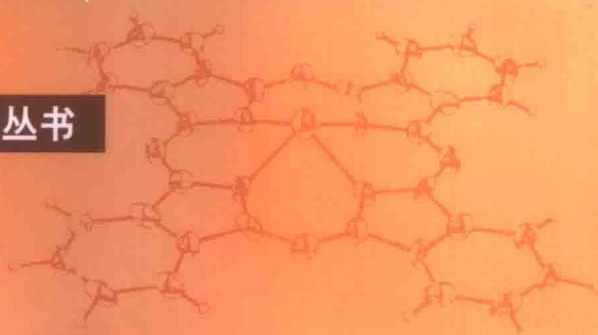




分析科学现代方法丛书

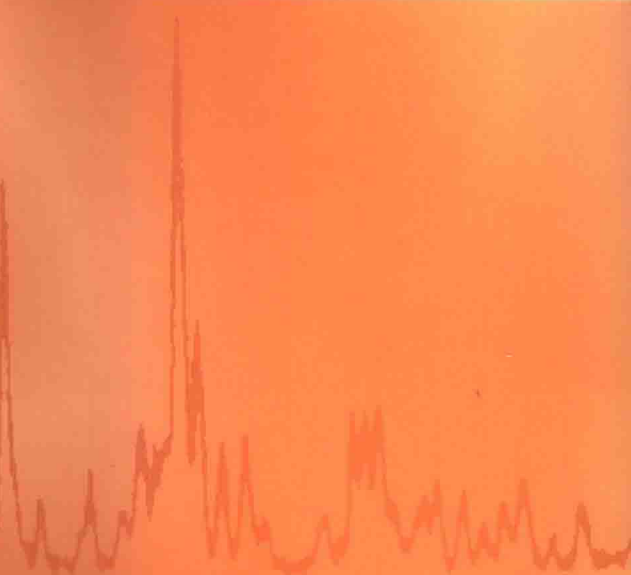


纳米材料分析

● 黄惠忠 等编著



化学工业出版社



分析科学现代方法丛书

纳米材料分析

黄惠忠 等编著

化学工业出版社

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米材料分析/黄惠忠等编著. —北京: 化学工业出版社, 2003. 1

(分析科学现代方法丛书)

ISBN 7-5025-4097-0

I. 纳… II. 黄… III. 纳米材料-性能分析
IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 000942 号

分析科学现代方法丛书

纳米材料分析

黄惠忠 等编著

责任编辑: 任惠敏

文字编辑: 靳星瑞

责任校对: 凌亚男

封面设计: 于兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京彩桥印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 11 $\frac{1}{4}$ 字数 309 千字

2003 年 3 月第 1 版 2003 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4097-0/TQ·1616

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

《分析科学现代方法丛书》编辑委员会

顾 问	汪尔康	周同惠	
主 编	费 伦		
副主编	潘甦民	胡继明	王敬尊
编 委	(以姓氏笔画为序)		
	王敬尊	毛希安	朱 静
	马礼敦	刘忠敏	汪正范
	林少凡	黄惠忠	张玉奎
	胡继明	费 伦	袁 谷
	董绍俊	潘甦民	

序

与读者见面的这一作品是《分析科学现代方法丛书》中的一本，这套丛书将介绍这个领域的各个侧面，希望大家喜爱它。

在刚刚过去的 100 年中，世界经历了人类历史上空前剧烈和深刻的变化，展望未来，仍将处于飞速的变化中；这种变化在很大程度上是科学技术进步所推动的。比如，计算机技术的广泛应用和通讯的快速发展，正使经济、政治和文化真正具有全球性。社会生产与财富积累方式发生根本性的变化，地域人均 GNP 与财富分布的分散性迅速扩大；同时，人造物品的广泛应用，改变甚而破坏了自我生存环境。要理解和预测未来所展示的可能性，就需要系统地研究这些关键性变化，以及正在使生活改变面貌的各种趋势。变化的基础是知识——知识的发现、它的迅速传播以及利用这种知识所需要的教育。获得并运用知识是经济进步的钥匙。分析科学现代方法正是人类知识宝库中最重要、最活跃的领域之一，它不仅是研究的对象，同时又是观察和探索世界，特别是微观世界的手段，各行各业都离不开它。以 1996 年底的我国国家标准为例，其中分析方法国家标准占国家标准总数 1.7 万多个的 16.5% 左右。可以毫不夸张地说，没有分析科学、分析方法和分析仪器就没有现代工业，没有现代科学技术。

随着社会的变化发展，分析科学现代方法的应用，不断向纵深拓展延伸，同时，又经常面临新需求的挑战，要求改进和发展新分析方法、新分析技术和新概念，提高其灵敏度、准确度和可靠性，从中提取更多的信息，提高测试质量、效率和经济性。特别是材料科学、环境科学和生命科学等的发展，要求从分子、原子和电子等的角度了解物质的结构、组成和功能间的关系，其范围包括从无机到有机、从常量到微量、从成分到结构、从宏观到微观、从静态到

动态等测量和表征物质的属性。发现需求并理解其普遍意义，就成为关键性的环节。需求是其发展的基本推动力，推动其广泛地从科学知识和科学方法中、前沿科研最新成果中及实践经验中，吸取营养，引发启迪，研究运用，寻找解答的途径，达到更高层次的概括，扩大并加深其无止境的疆界。

在建设有中国特色的社会主义社会的实践中，各行各业建立了许多分析测试中心和分析实验室；广大分析测试工作者活跃在国民经济和国防建设的各条战线上，做出了自己的努力、自己的贡献，发表了大量学术论文，积累了丰富的实践经验。在这样的背景下，有必要总结和推广经验，交流成果，不断提高分析测试队伍的业务水平，开阔视野，以适应分析科学与技术的飞速发展和国家需要。为此，在原教委所属高校分析测试中心会议前期准备的基础上，于1996年，中国分析测试协会决定主办并编辑出版这套《分析科学现代方法丛书》，调整了编委会和出版计划，并确定突出实用性、综合性及新颖性作为该丛书编辑的主导思想，以反映国内分析科学的新水平。我们欢迎有兴趣的专家学者，从自己实践的侧面或自己概括的角度，积极参加丛书的撰写工作，丰富其内容，扩延其疆界。

丛书的编辑出版工作得到各界人士、专家学者及中国分析测试协会领导的热情关注和支持，在此谨致衷心感谢，同时亦真诚地欢迎读者的关注和批评指正。

潘甦民

前 言

通常所说的“纳米科技”是指在纳米尺度（0.1~100nm 范围， $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ）上研究物质的特性和相互作用以及利用这些特性开发新产品的一门科学和技术。纳米科技是包含纳米材料、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。常说的纳米检测与表征是指在纳米尺度上分析具纳米结构材料和器件的组成、构造，进一步探索新现象、并作为发展新的器件和功能材料的手段。这包括在纳米尺度上原位研究各种纳米结构的电、磁、光、热、力学等特性；纳米空间的化学过程、物理运输过程以及原子、分子的排列、组装与奇异物性的关系，同时必须与纳米材料和器件的制备过程相结合，研究和开发多种新型纳米检测技术。

在纳米科技研究和开发正得到越来越重视的今天，中国分析测试协会适时地组织一些在纳米材料、纳米器件和纳米材料分析领域多年从事研究并有所成就的专家和学者，在整理总结他们各自工作经验的基础上，撰写了本书，并作为《分析科学现代方法丛书》之一奉献给读者。

本书的第一章作者为王远（北京大学化学与分子工程学院、分子动态与稳态结构国家重点实验室），撰写了纳米材料分析的意义、研究内容和新趋势。第二章、第三章、第四章的作者为刘忠范和杨延莲（北京大学纳米科学与技术研究中心、北京大学化学与分子工程学院）。第二章和第三章先后介绍了扫描隧道显微术（STM）和原子力显微术（AFM）的工作原理、操作要点、分析对象及其在纳米材料分析中的应用举例和展望。第四章“针尖化学”颇具特点。撰写了利用化学手段对扫描探针显微镜（SPM）针尖施以能动的功能化设计，使其具有化学识别功能、化学响应功能、化学“透镜”功能等，拓展了 SPM 在纳米化学领域的应用。随着应用

理论和实验技术的发展，常用的表面分析技术及其组合在纳米材料和器件的组成、结构与性能分析中也是不可缺的。第五章至第八章撰写了 X 射线光电子能谱 (XPS) 及与其他技术组合、紫外光电子能谱 (UPS) 和飞行时间二次离子质谱术 (TOF - SIMS)、电子能量损失谱 (EELS)、表面扩展 X 射线吸收精细结构谱 (SEX-AFS) 以及俄歇电子能谱 (AES) 等在纳米材料分析中的应用举例。等五章、第六章、第七章的作者为黄惠忠 (北京大学化学与分子工程学院、分子动态与稳态结构国家重点实验室、北京大学与日本岛津公司联合电子能谱实验室)。第八章、第九章、第十章的作者为朱永发 (清华大学化学系)，其中 8.6.12 节由沈电洪 (中国科学院物理研究所、表面物理国家重点实验室) 与 Eberhard Nold (德国卡斯鲁厄研究中心材料研究一所) 合作撰写。第九章、第十章撰写了 X 射线结构分析技术 (XRD) 和颗粒度分析的原理、方法、操作要点及其在纳米材料分析中的应用举例。第十一章作者为章晓中 (清华大学材料科学与工程系，先进材料教育部重点实验室)。此章撰写了透射电子显微术 (TEM)、扫描电子显微术 (SEM)、X 射线能谱 (EDS) 和电子能量损失谱 (EELS) 的工作原理、分析方法、操作要点及其在纳米材料分析中的应用内容。第十二章作者为张锦 (北京大学纳米科学与技术研究中心、北京大学化学与分子工程学院)。此章着重撰写了几种红外光谱 (IR) 和拉曼 (Raman) 光谱技术在纳米材料分析中的典型应用。

本书可供从事纳米材料、纳米器件和纳米材料分析工作者及学习纳米科技的本科生和研究生参考。

如果本书能引起广大读者的兴趣，促进纳米科技工作的进展，作者将感到莫大的欣慰。

借本书出版之机，作者向鼓励、关心和支持本书出版的所有朋友和有关人员，表示衷心的感谢。

本书的印刷出版，得到了岛津 (Shimadzu) (香港) 有限公司的资助，在此谨致谢意。

由于“纳米科技”的迅猛发展，加之作者工作领域所限，本书会有许多不足之处甚至错误，恳请读者批评指正。

内 容 提 要

“纳米科技”是指在纳米尺度(0.1~100nm)上研究物质的特性和相互作用以及利用这些特性开发新产品的科学与技术。本书内容是纳米科技的重要方面之一——纳米检测与表征的方法与技术。书中介绍了在纳米尺度上原位研究各种纳米结构的电、磁、光、热、力学等特性；纳米空间的化学过程、物理运输过程；以及纳米空间的原子、分子的排列、组装与其奇异的物性的关系的研究方法。包括了全部的纳米材料现代检测技术，详述了方法原理与检测技术，并有具体实例。

本书可供从事纳米材料研究与器件开发的科技人员学习参考，亦可作为相关领域的研究生教材。

目 录

第一章 绪论	1
1.1 尺寸效应	2
1.1.1 量子尺寸效应	2
1.1.2 表界面效应	3
1.2 纳米结构功能材料与器件的分子工程研究	4
1.3 纳米结构分析器件	5
1.3.1 金属纳米簇的锚定与 DNA 检测生物芯片	5
1.3.2 纳米结构化学传感器	7
参考文献	7
第二章 扫描隧道显微术	9
2.1 STM 基础知识	9
2.1.1 隧道效应	9
2.1.2 STM 工作原理	12
2.1.3 STM 仪器结构	13
2.1.3.1 三维扫描控制	14
2.1.3.2 振动隔离系统	15
2.1.3.3 针尖-样品位置粗调	17
2.1.3.4 控制电子学	18
2.2 STM 实验方法	19
2.2.1 STM 针尖的制备与处理方法	19
2.2.1.1 针尖材料	20
2.2.1.2 针尖制备方法	20
2.2.1.3 常用针尖处理方法	22
2.2.2 样品制备	25
2.2.2.1 金属样品	25
2.2.2.2 半金属	27
2.2.2.3 半导体	27
2.2.2.4 绝缘体	28

2.2.2.5 生物样品	29
2.2.3 STM 图像解释	30
2.3 STM 应用举例	34
2.3.1 表面结构观测	35
2.3.2 表面化学反应研究	36
2.3.3 STM 信息存储	39
参考文献	40
第三章 原子力显微术	42
3.1 AFM 基础知识	43
3.1.1 工作原理	43
3.1.2 微悬臂形变的检测方法	44
3.1.2.1 隧道电流检测法	44
3.1.2.2 电容检测法	45
3.1.2.3 光学检测法	45
3.1.2.4 压敏电阻检测法	48
3.1.3 微悬臂的设计、制备及力常数的测定	49
3.1.3.1 微悬臂的设计	49
3.1.3.2 微悬臂的制作	51
3.1.3.3 微悬臂力常数的测定	53
3.2 AFM 的不同操作模式	54
3.2.1 成像模式	54
3.2.1.1 接触模式	54
3.2.1.2 非接触模式	55
3.2.1.3 轻敲模式	56
3.2.1.4 插行扫描 (Interleave) 模式	57
3.2.1.5 力调制模式	59
3.2.1.6 影响成像测定和分辨率的因素	59
3.2.2 力曲线模式	60
3.2.2.1 接触式力曲线	60
3.2.2.2 轻敲式力曲线	62
3.2.2.3 力分布成像 (Force Volume Imaging)	63
3.2.2.4 影响力曲线测定的因素	64
3.3 纳米材料研究中的 AFM	64

3.3.1	AFM 的样品制备	64
3.3.2	纳米材料的形貌测定	65
3.3.3	纳米尺度的物性测量	67
3.3.3.1	纳米尺度电学性质的研究	67
3.3.3.2	纳米尺度的机械性质	68
3.3.4	生物材料研究	70
3.3.5	纳米结构加工	71
3.3.5.1	原子分子操纵	71
3.3.5.2	机械加工制备纳米结构	72
3.3.6	针尖放大效应	72
	参考文献	74
第四章	针尖化学	76
4.1	针尖化学的概念	76
4.2	针尖的化学修饰方法	77
4.2.1	胶体粒子修饰针尖	77
4.2.2	金属薄膜修饰针尖	78
4.2.3	自组装单分子膜修饰针尖	78
4.2.4	生物分子修饰针尖	78
4.2.5	碳纳米管修饰针尖	79
4.3	分子间力与表面力	80
4.4	化学力滴定	84
4.5	表面化学识别	87
4.6	表面化学反应的监测	88
4.7	键能与键强度的测定	90
4.8	化学反应的限域	91
4.8.1	针尖直接诱导表面化学反应	92
4.8.2	针尖诱导局域化学气相沉积	92
4.8.3	针尖诱导局域电化学反应	93
4.8.4	局域氧化法制备纳米结构	93
4.8.5	表面抗蚀层化学反应	95
4.8.6	蘸笔纳米刻蚀技术 (Dip-Pen Nanolithography)	96
4.9	单分子性质测定	97
4.9.1	单分子力谱	97

4.9.2	单分子反应性质	99
4.9.3	单原子与单分子操纵	100
4.9.4	单分子研究展望	102
	参考文献	103
第五章	XPS 及与其他技术组合在纳米材料分析中的应用	107
5.1	XPS 对 Au (111) 上 4-巯基氢化肉桂酸自组装膜的表征	107
5.2	XPS 与高分辨透射与扫描电镜组合对纳米线和纳米电缆的 表征	109
5.3	XPS 等研究 pH 对纳米结晶 WO_3 膜结构和光致变色 特性的影响	110
5.4	角分解 XPS (Angle-Resolved XPS, ARXPS) 对自组装单 层 (Self-Assembled Monolayers, SAMs) 的分析	112
5.5	XPS 等对在引发剂修饰的 SAMs 上进行聚 (CN-异丙 基丙烯酸胺) 合成的分析	116
5.6	烷基胺和烷基硫醇对小 Pt 纳米原子团簇的表面修饰: XPS 研究有机配体对小 Pt 纳米原子团簇结合能的影响	117
5.7	用 XPS 峰形分析测定表面纳米结构	119
5.8	XPS 和近边 X 射线吸收精细结构对 Au 和 Ag 上含硫芳香族 自组装单层结构的分析	123
5.9	X 射线光电子衍射 (X-ray Photoelectron Diffraction, XPD) 对 SiC 和 AlN 外延膜多种类型和极化性的研究	128
	参考文献	131
第六章	紫外光电子能谱在纳米材料分析中的应用	133
6.1	第一排过渡金属和 C_3 原子团簇的振动分辨光电子 能谱: MC_3^- ($M=Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co$ 和 Ni)	133
6.2	UPS 等对自组装有机/无机半导体界面上酞菁铅 电子结构的分析	138
6.3	光电发射谱对单壁碳纳米管束的分析	143
6.4	角分解光电子发射分析准一维导体 Nb_3Te_4	147
6.5	角分解光电子能谱 (ARPES) 和 STM 等分析半导体 表面上自组织的量子线	151
	参考文献	153
第七章	飞行时间二次离子质谱术、电子能量损失谱和表面扩展 X 射线	

吸收精细结构等在纳米材料分析中的应用	155
7.1 飞行时间二次离子质谱术对自组装单层的分析	155
7.1.1 自组装膜	155
7.1.2 自组装单层 (SAMs)	156
7.1.3 自组装单层对高聚物和蛋白质的阳离子化效应	159
7.2 电子能量损失谱在纳米材料分析中的应用	161
7.2.1 单根纳米管的电子能量损失谱	161
7.2.2 线扫描模式的 TEM (Transmission Electron Microscope, 透射电镜) -EELS 研究纳米尺度多层	164
7.2.3 EELS 对激光烧蚀合成 Y-Ba-Cu-O 纳米杆的分析	167
7.2.4 EELS 分析共轴纳米电缆: 用氮化硼和碳包覆氧化硅和 碳化硅	169
7.2.5 EELS 等技术对纳米粒子和具明确分层 BN 和 C 纳米管合成的分析	172
7.2.6 模板合成 BN: C 纳米盒的分析	176
7.3 表面扩展 X 射线吸收精细结构谱等对 Cu(100) 上自组装纳米 尺度 Fe 岛结构和磁性的分析	179
7.4 近边 X 射线吸收精细结构谱 (NEXAFS) 等对氧化硅纳米 原子团的形态、光致发光和电子结构的分析	183
7.5 XPS 等对 Si 纳米线中表面结构、光致发光和激发的比较 研究	186
参考文献	189
第八章 俄歇电子能谱在纳米材料分析中的应用	190
8.1 引言	190
8.2 俄歇电子能谱原理	191
8.2.1 俄歇电子产生过程	191
8.2.2 俄歇跃迁过程定义及标记	192
8.2.3 俄歇电子动能	192
8.2.4 俄歇电子强度	193
8.2.4.1 电离截面	193
8.2.4.2 俄歇跃迁几率与 X 射线荧光几率	194
8.2.4.3 平均自由程与平均逃逸深度	195
8.3 俄歇电子能谱仪的结构	196

8.3.1	AES 谱仪的基本结构	196
8.3.2	电子束源	196
8.4	俄歇电子能谱的实验技术	196
8.4.1	样品制备技术	196
8.4.1.1	含有挥发性物质和表面污染的样品	197
8.4.1.2	带有微弱磁性的样品	197
8.4.2	离子束溅射技术	197
8.4.3	样品荷电问题	198
8.4.4	俄歇电子能谱采样深度	198
8.5	俄歇电子能谱图的分析技术	199
8.5.1	俄歇电子能谱的定性分析	199
8.5.2	表面元素的半定量分析	201
8.5.3	表面元素的化学价态分析	202
8.5.4	元素深度分布分析	202
8.5.5	微区分析	204
8.5.5.1	选点分析	204
8.5.5.2	线扫描分析	206
8.5.5.3	元素面分布分析	207
8.6	俄歇电子能谱在纳米材料研究上的应用	208
8.6.1	纳米薄膜表面清洁程度的测定	209
8.6.2	表面吸附和化学反应的研究	209
8.6.3	纳米薄膜厚度测定	211
8.6.4	纳米薄膜的界面扩散反应研究	211
8.6.5	固体表面离子注入分布及化学状态的研究	214
8.6.6	纳米薄膜制备的研究	217
8.6.7	纳米薄膜化学反应研究	219
8.6.8	纳米薄膜表面扩散研究	222
8.6.9	薄膜催化剂的研究	222
8.6.10	MoO ₃ 的表面单层扩散研究	225
8.6.11	金属负载纳米薄膜光催化剂的研究	226
8.6.12	纳米尺度多层膜的俄歇电子能谱分析	230
8.6.12.1	纳米尺度的多层膜分析	230
8.6.12.2	元素的俄歇电子像和二次电子像	234

参考文献	234
第九章 X射线结构分析技术	236
9.1 X射线衍射分析基础	236
9.1.1 X衍射分析历史	236
9.1.2 X射线的产生	236
9.1.3 X射线谱	237
9.2 X射线衍射的基本理论	237
9.2.1 衍射的概念	237
9.2.2 X射线衍射方向	238
9.2.3 X射线的衍射强度	239
9.3 X射线衍射装置和实验	239
9.3.1 X射线衍射的方法	239
9.3.2 样品制备	240
9.4 X射线衍射分析	240
9.4.1 XRD物相定性分析	241
9.4.2 物相定量分析	241
9.4.3 晶粒大小的测定原理	243
9.4.4 小角X射线衍射	245
9.4.5 应力的测定	246
9.4.6 薄膜厚度和界面结构测定	247
9.4.7 物质状态的鉴别	248
9.5 纳米材料研究中的XRD分析	248
9.5.1 纳米材料合成中的物相结构分析	248
9.5.2 纳米材料晶粒度的分析	253
9.5.3 纳米介孔结构的测定	254
9.5.4 纳米薄膜分析	257
9.5.4.1 TiO ₂ 薄膜的晶相结构和薄膜结构	257
9.5.4.2 煅烧过程对TiO ₂ 薄膜光催化剂晶型结构的影响	259
9.5.5 纳米催化剂中毒研究	260
9.5.6 XRD物相定量分析研究纳米催化剂的单层分散	261
参考文献	262
第十章 纳米材料的颗粒度分析	263
10.1 基础知识	263

10.2	粒度分析方法	263
10.2.1	电镜观察法	264
10.2.2	激光粒度分析法	264
10.2.2.1	激光粒度分析原理	264
10.2.2.2	激光粒度分析仪装置	265
10.2.3	沉降法粒度分析	266
10.2.4	电超声粒度分析法	267
10.3	粒度分析的样品制备	268
10.4	粒度分析在纳米材料中的应用	269
10.4.1	电镜观察法研究高分子纳米球	269
10.4.2	TiO ₂ 纳米光催化剂颗粒分布研究	269
10.4.3	石墨颗粒的粒度分析	272
10.4.4	炭黑粒度分析	272
10.4.5	多酸淀粉复合物的纳米颗粒	274
10.4.6	光子相关光谱技术分析纳米颗粒	274
	参考文献	276
第十一章	电子显微分析技术	277
11.1	透射电镜 (TEM) 基础知识	278
11.1.1	透射电镜构造	278
11.1.1.1	电子光学部分	278
11.1.1.2	真空部分	280
11.1.1.3	电子学部分和其他	280
11.1.1.4	样品台	280
11.1.1.5	透射电镜的合轴调整	280
11.1.2	透射电镜成像原理	281
11.1.3	电子衍射	282
11.1.4	衍射衬度像	284
11.1.5	高分辨电子显微术 (HREM)	285
11.1.6	会聚束衍射 (CBED)	287
11.1.7	微衍射 (NED)	287
11.1.8	X 射线能谱仪 (EDS)	288
11.1.8.1	能谱仪原理	289
11.1.8.2	EDS 性能	289