第二章 纳米材料的表征方法

2.1 纳米材料分析的特点

当粒子的尺寸减小到纳米量级，将导致声、光、电、磁、热性能呈现新的特性。比方说：被广泛研究的 II-VI 族半导体硫化镉，其吸收带边界和发光光谱的峰的位置会随着晶粒尺寸减小而显著蓝移。按照这一原理，可以通过控制晶粒尺寸来得到不同能隙的硫化镉，这将大大丰富材料的研究内容和可望得到新的用途。我们知道物质的种类是有限的，微米和纳米的硫化镉都是由硫和镉元素组成的，但通过控制制备条件，可以得到带隙和发光性质不同的材料。也就是说，通过纳米技术得到了全新的材料。纳米颗粒往往具有很大的比表面积，每克这种固体的比表面积能达到几百甚至上千平方米，这使得它们可作为高活性的吸附剂和催化剂，在氢气贮存、有机合成和环境保护等领域有着重要的应用前景。对纳米材料，我们可以用“更轻、更高、更强”这六个字来概括。“更轻”是指借助于纳米材料和技术，我们可以制备体积更小性能不变甚至更好的器件，减小器件的体积，使其更轻盈。第一台计算机需要三间房子来存放，正是借助与微米级的半导体制造技术，才实现了其小型化，并普及了计算机。

无论从能量和资源利用来看，这种“小型化”的效益都是十分惊人的。“更高”是指纳米材料可望有着更高的光、电、磁、热性能。“更强”是指纳米材料有着更强的力学性能(如强度和韧性等)，对纳米陶瓷来说，纳米化可望解决陶瓷的脆性问题，并可能表现出与金属等材料类似的塑性。

纳米材料具有许多优良的特性诸如高比表面、高电导、高硬度、高磁化率等；

2.2 纳米材料的成分分析

2.2.1 成分分析的重要性

以二氧化钛光催化反应为例，当使用纯二氧化钛作为纳米催化剂时，光降解所需要的波长位于紫外区，但是在二氧化钛中掺杂其他元素后光降解所需的波长

则可能发生红移，进入可见光区。例如，日本学者曾报道在二氧化钛中掺杂少量钴后不仅提高了紫外光降解的效率，还使降解所需波长提高到了 400 nm 以上。另一个例子是有文献报道双掺杂比单一元素掺杂的二氧化钛对可见光降解有更好的效果，研究者发现在二氧化钛中同时存在铬和锑时，光催化的效率比仅存在铬元素有了显著提高。研究还发现，这类掺杂元素的浓度和价态对光催化的效率有显著影响。

因此，确定纳米材料的元素组成，测定纳米材料中杂质的种类和浓度，是纳米材料分析的重要内容之一，本章的目的是介绍目前常用的纳米材料的成分的测试方法。

2.2.2 成分分析的方法和范围

2.2.2.1 表面与微区成份分析

体相元素成分分析能够提供形成纳米材料的基本元素组成，例如确定纳米级 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$(x=0.05,0.1,0.6)中各元素的比例。表面成分分析则可以确定纳米薄膜乃至纳米粒子表面的元素分布状态及其含量，在自组装形成的多层单分子薄膜上进行表面及剥层分析，对一解自组装膜的性能有重要意义。当研究表面催化中心或发光中间体时，则需要对材料进行微区成分分析。

（1）原子吸收光谱法

原子吸收光谱仪由光源、原子化器、分光器：检测器等部件组成，基本构造如图 2.1。在原子吸收光谱分析中，试样中被测元素的原子化是整个分析过程的关键环节。实现原子化的方法。最常用的有两种：一种是火焰原子化法，另一种是非火始原子化法，其中应用最广的是石墨炉电热原子化法。

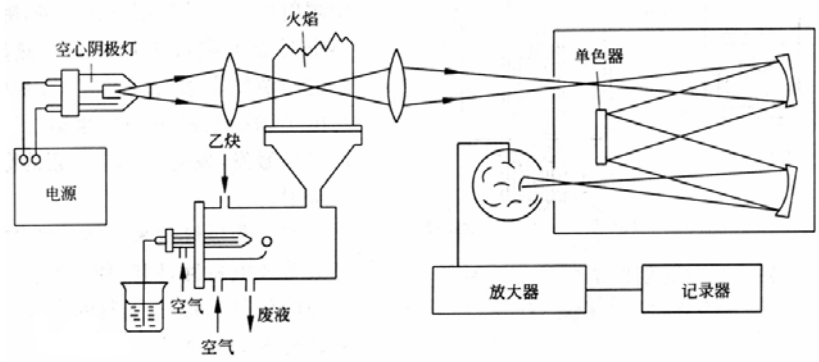

图 2.1 原子吸收光谱仪基本构造示意图

火焰原子化法是将样品溶液直按引入雾化器雾化，使之形成直径为微米级的气溶胶，并让气溶胶进入燃烧器燃烧。由于燃烧器火焰的温度足够高，能有效地蒸发和分解试样，并使被测元素原子化，因此可以进行原子吸收测量。对纳米材料而言，分散在溶液中的纳米粒子原理上可以不需溶解，直接喷雾进入火焰原子化，但是，由于技术限制，目前的测定仍需要首先将纳米粒子溶解后，再以溶液的形式喷雾进入火焰进行原子化。

石墨炉电热原子化法是将样品引入石墨管后电加热产生高温而使待测元素原子化的方法，石墨炉最高温度可达到 3000 ℃，因此原子化效率很高。引入的样品通常是溶液样品，需要 1 uL 左右。但是，有些厂家的产品也允许直接引入粉末样品，适合纳米粒子的成分分析。石墨炉原子化器的操作分为干燥、灰化、原子化和净化四步，由微机控制实行程序升温，以有效地除去在干燥和灰化过程中产生的基体蒸气，提高原子吸收测量的选择性。图 2.2 为石墨炉原子化器。

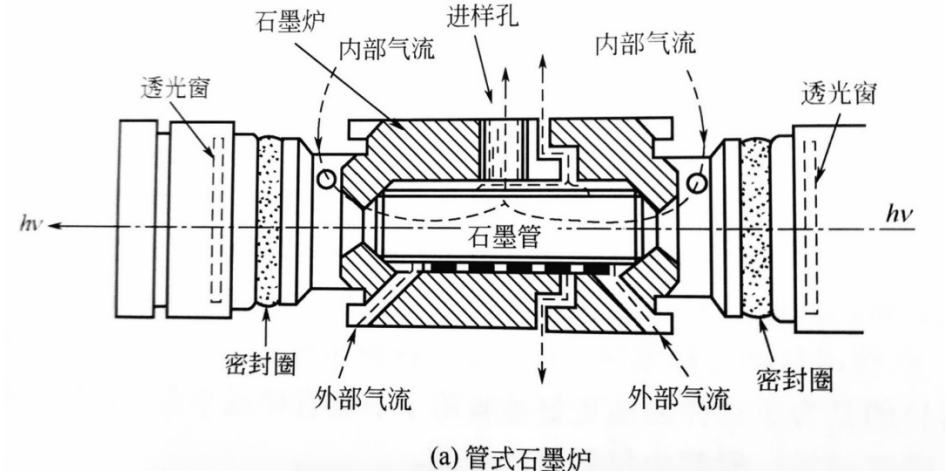

图 2.2 石墨炉原子化器

（2）电感耦合等离子体发射光谱法 ICP

如上所述，电感耦合等离子体发射光谱法最主要的特点是可以进行多元素同时分析，当采用半定量扫描方式时，电感耦合等离子体发射光谱法通常可在数分钟内获得近 70 种元素的存在状况。但是，和原子吸收光谱分析方法相同。这一方法对一些非金属测定的灵敏度还不令人满意，固体纳米颗粒的直接进样问题也尚待解决。此外，由于氩气流量大，运行成本较高。

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)与原子吸收法相比的主要特点是能够进行多元素的同时分析，但是这种技术的灵敏度没有石墨炉原子吸收法高，对多

数元素测定的检出限在 10 ng/ml 左右。此外，由于固体进样比较困难，因此目前在纳米材料成分分析中，仍多采用将材料溶解后再进行测定的方式，使用不够方便。

（3）X-射线荧光光谱分析法

在原子吸收和原子发射测试中一个共同的特点是需要对纳米材料溶解后再引入仪器进行测定，因此在操作上比较麻烦，此外，由于溶解过程可能会破坏纳米材料的结构，也不利于进一步研究。X 射线荧光光谱分析法(XFS)是一种非破坏性的分析方法，可以对固体样品直接测定，因此在纳米材料成分分析中具有较大的优势。

XFS 测量的基本原理是：当样品中的待测元素原子接受 X 射线辐照时，由于 X 射线的能量高于原子内层电子结合能，因而驱逐一个内层电子而出现一个空穴，使整个原子体系处于不稳定的激发态。然后，较外层的电子跃迁到空穴并释放出能量，使原子重新回到能量较低的稳定能态。当较外层的电子跃入内层空穴所释放的能量不在原子内被吸收，而是以辐射形式放出，便产生 X 射线荧光，其能量等于两能级之间的能量差。因此，X 射线荧光的能量或波长是特征性的，与元素有一一对应的关系。因此，只要测出荧光 X 射线的波长，就可以知道元素的种类，这就是荧光 X 射线定性分析的基础。此外，荧光 X 射线的强度与相应元素的含量有一定的关系，据此，可以进行元素定量分析。

用 X 射线照射试样时，试样可以被激发出各种波长的荧光 X 射线，需要把混合的 X 射线按波长(或能量)分开，分别测量不同波长(或能量)的 X 射线的强度，以进行定性和定量分析，为此使用的仪器叫 X 射线荧光光谱仪。由于 X 射线具有一定波长，同时又有一定能量，因此，X 射线荧光光谱仪有两种基本类型：波长色散型和能量色散型。

进行 X 射线荧光光谱分析的样品，可以是固态，也可以是溶液。无论什么样品，样品制备的情况对测定误差影响很大。对于粉末状的纳米材料样品，要将团聚的粒子研磨后压成圆片进行测定，也可以直接放入样品槽中测定。对于纳米粒子的悬浮液样品可以滴在滤纸上，用红外灯装干水分后测定，也可以密封在样品槽中测定。对于纳米薄膜样品则可以直接测定。

X 射线荧光光谱定量分析的依据是元素的荧光 X 射线强度 I 与试样中该元

素的含量 W 成正比：

$$I = I_s W \tag{2-1}$$

式中，I_s 为 W=100%时，该元素的荧光 X 射线的强度。测量可以采用标准曲线法、增量法、内标法等。但是这些方法都要使标准样品的组成与试样的组成尽可能相同或相似，否则试样的基体效应或共存元素的影响会给测定结果造成很大的偏差。所谓基体效应是指样品的基本化学组成和物理化学状态的变化对 X 射线荧光强度所造成的影响。化学组成的变化，会影响样品对一次 X 射线和 X 射线荧光的吸收，也会改变荧光增强效应。例如，在测定合金材料中的 Fe 和 Ni 等元素时，由于一次 X 射线的激发会产生 $Ni_{K\alpha}$ 荧光 X 射线，$Ni_{K\alpha}$ 在样品中可能被 Fe 吸收，使 Fe 激发产生 $Fe_{K\alpha}$，测定 Ni 时，因为 Fe 的吸收效应使结果偏低，测定 Fe 时，由于荧光增强效应使结果偏高。但是，配置相同的基体又几乎是不可能的。为克服这个问题，目前 X 射线荧光光谱定量方法一般采用基本参数法。该办法是在考虑各元素之间的吸收和增强效应的基础上，用标样或纯物质计算出元素荧光 X 射线理论强度，并测其荧光 X 射线的强度。将实测强度与理论强度比较，求出该元素的灵敏度系数，测未知样品时，先测定试样的荧光 X 射线强度，根据实测强度和灵敏度系数设定初始浓度值，再由该浓度计算理论强度。将测定强度与理论强度比较，使两者达到某一预定精度，否则要再次修正，该法要测定和计算试样中所有的元素，并且要考虑这些元素间相互干扰效应，计算十分复杂。因此，必须依靠计算机进行计算。该方法可以认为是无标样定量分析。当欲测样品含量大于 1%时，其相对标准偏差可小于 1%。

2.2.2.2 表面与微区成份分析

（1）电子能谱分析方法

电子能谱分析方法的主要包括 X 射线光电子能谱和俄歇电子能谱分析方法。两种方法的共同特点是基于材料表面被激发出的电子所具有的特征能量分布（能湾）而对材料表面元素进行分析的方法。两者的主要区别是所采用的激发源不同，X 射线光电子能谱用 X 射线作为激发源，而俄歇电子能谱则采用电子束作为激发源。

由于一次电子束能量远高于原子内层轨道的能量，可以激发出多个内层电子，会产生多种俄歇跃迁，因此，在俄歇电子能谱图上会有多组俄歇峰，虽然使定性

分析变得复杂，但依靠多个俄歇峰，会使得定性分析准确度很高，可以进行除氢、氦之外的多元素一次定性分析。同时，还可以利用俄歇电子的强度和样品中原子浓度的线性关系，进行元素的半定量分析，俄歇电子能谱法是一种灵敏度很高的表面分析方法。其信息深度为 1.0～3.0 nm，绝对灵敏度可达到 10^{-3} 个单原子层。是一种很有用的分析方法。

（2）电子探针分析方法

电于探针分析法从仪器的设计上可以分为波长色散型和能量色散型两种。波长色散型仪器利用分光晶体对不同的 X 射线分开并进行检测，这种方式的优点是波长分辨率高，缺点是 X 射线利用率低，不适于在低束流和弱 X 射线的情况下使用，当将其与扫描电子显微镜联用时，不能在观察二次电子像的同时进行元素分析。

能量色散型仪器是将样品激发出的 X 射线照射到 Si(Li)检测器上，使 Si 原子电离产生大量的电子孔穴对，电子孔穴对的数量与特征 X 射线的能量成正比。收集电子孔穴对，经放大器将其转换成电流脉冲，因电流脉冲高度与 X 射线的能量相对应，因此能够区别不同能量的 X 射线。与波长色散法相比，能量色散法分析速度快、效率高，可以在观察电子显微镜的图像时同时进行成分分析。但是因为 Si(Li）检测器一般要放在液氮中，给仪器维护带来不便。

（3）电镜-能谱分析方法

此外，微区分析还能够用于研究材料夹杂物、析出相、晶界偏析等微观现象，因此十分有用。目前商品透射电子显微镜和扫描电子显微镜多带有能谱附件，因此可以方便地进行微区分析（图 2.3 和图 2.4）。但是在一些老式的仪器上，有可能没有配备能谱附件，需要在使用时加以选择。

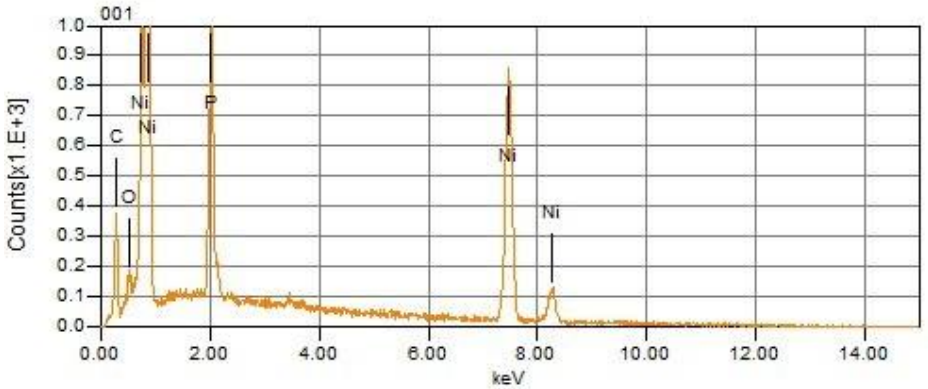

图 2.3 利用电镜-能谱的点分析方法对材料某点成分分析的示意图

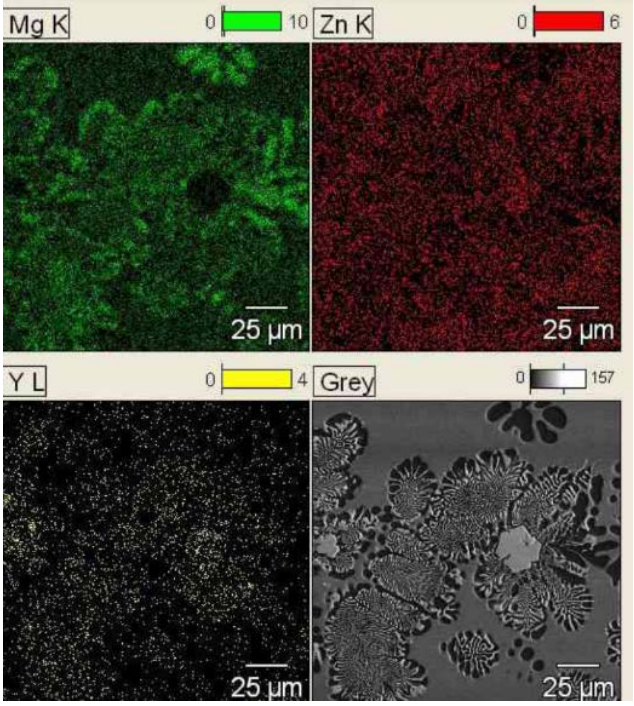

图 2.4 几种元素的面分布

在结合电镜和能谱进行微区分析时，微区成分分析的最小区域不仅与电子束直径有关，也与 X 射线激发和发射范围有关，通常此区域的范围约为 1 um,对特殊样品，如在透射电镜中，当样品很薄时，微区范围可以小到几十个纳米。由于分析体积很小，故绝对灵敏度要求很高。对能谱来说，相对灵敏度约在万分之一数量级，如 10^{-4} g/g。对分析体积为 10 um^3 的样品，若密度为 1 ug/um^3，则绝对灵敏度约在 10^{-9} g 左右。

2.3 纳米材料的结构分析

2.3.1 结构分析的重要性

自 20 世纪 80 年代起，具有广泛应用背景的纳米技术得到了迅速的发展。通过纳米技术制造出来的纳米材料，其物理，化学特性既不同于微观的原子、分子，也不同于宏观物体，具体表现在力学、热力学、光学、电学、磁学以及超导、催化、传感等多个方面。纳米材料的尺寸量级为 1~100 nm。根据纳米材料结构的不同，大体上可以把纳米材料分为四类，即：纳米结构晶体或三维纳米结构(如等轴微晶)，二维纳米结构(如纳米薄膜)；一维纳米结构(如纳米碳管)；以及零维原子簇或簇组装(如粒径不大于 2 nm 的纳米粒子)。纳米材料包括晶体、赝晶体、无

定形金属、陶瓷和化合物等。纳米材料有以下性质。

（1）小尺寸效应 当纳米微粒尺寸与光波的波长、传导电子的德布罗意波长以及超导态的相干长度或穿透深度等物理特征尺寸相当时，晶体周期性的边界条件将被破坏，声、光、力、热、电、磁、内压、化学活性等与普通粒子相比均有很大变化，这就是纳米粒子的小尺寸效应(也称体积效应)。如纳米微粒的熔点可以远低于块状金属，强磁性纳米颗粒(Fe-Co 合金等)为单畴临界尺寸时，具有高矫顽力等。

（2）表面与界面效应 纳米微粒由于尺寸小、表面积大、表面能高、位于表面的原子处于严重的缺位状态，因此其活性极高，很不稳定，遇见其他原子时很快结合，这种活性就是表面效应。表面原子配位不足和界面上大量缺陷的存在能够导致显著的晶格收缩，使得晶格常数变小。纳米材料的表面与界面效应不但引起表观原子的输运和构型变化，而且可引起自旋构象和电子能谱的变化。

（3）量子尺寸效应 当微晶尺寸与德布罗意波长相当时，粒子中的电子运动在三个方向上均受到限制，电子的连续能带被分裂至接近分子轨道能级，纳米微粒的声、光、电、磁、热以及超导电性等与宏观特性有着显著的不同，称为量子尺寸效应。对于多数金属纳米微粒，其吸收光谱恰好处于可见光波段，从而成为光吸收黑体，对于半导体纳米材料，可观察到光谱线随微粒尺寸减小而产生光谱线蓝移的现象，同时具有光学非线性效应。

（4）介电限域效应 当半导体超微粒表面被修饰以某种介电常数较小的材料时，由于比表面积随微粒尺寸的减小不断增大，显著影响了其性质。被包覆的超微粒子中电荷载体的电力线更容易穿过包覆膜，导致屏蔽效应减弱及带电粒子间的库仑作用、激子的结合能和振子强度的增强。

（5）宏观量子隧道效应 隧道效应是指微观粒子具有贯穿势垒的能力，后来人们发现一些宏观量，如磁化强度、量子干涉器件中的磁通量等也具有隧道效应，称之为宏观量子隧道效应。纳米粒子具有与微观粒子相似的能够贯穿势垒的隧道效应，该效应也被称为宏观量子隧道效应。

有关纳米晶粒内部的微观结构的研究表明，纳米材料的微观结构与传统的晶体结构基本一致，但是由于每个晶粒仅包含着有限个晶胞，晶格点阵必然会发生一定程度的弹性畸变。不同的纳米晶体材料表现出不同的晶格畸变效应，与样品

的制备过程、热稳定性、微孔隙等诸多因素相关，因此纳米晶体中晶格畸变的本质原因及其对纳米晶体材料性能的影响还需要进一步深入研究。另外，尽管每个纳米晶粒都非常小，但与传统粗晶材料类似，其内部同样会存在着各种缺陷，如点缺陷、位错、孪晶界等。在纳米材料中，点缺陷及位错等低维缺陷很不稳定，经充分弛豫后可以消除，而面缺陷则相对比较稳定；即使在纳米微粒中也可以有孪晶界存在。在纳米材料中，界面原子占极大此例(晶界原子达 15%~50%)，纳米微晶中晶界上的原子排列极为复杂，其原子几乎是自由的、孤立的，其量子力学状态和原子、电子结构已非传统固体物理、晶体理论所能解释。纳米材料的性能与它们的界面结构密切相关，但由于界面原子的排列方式、键合形式以及配位状态等方面都随物质种类、制备方式和外界系件的不同而有很大的差异。所以，人们论今为止未能对纳米材料中的界面结构和状态给出一个清晰的物理模型和统一的理论描述，对纳米晶粒和晶界的结构分析已成为制约纳米技术发展和纳米材料应用的突出问题，因此确定纳米粒子的精密结构，从理论上阐明其结构特征与特异性能的关系以及由少量原子或分子组合成纳米粒子时的规律，应是当今纳米科学界主要的研究内容之一。各种先进检测手段的出现，从深层次上为探索纳米材料的微观结构提供了有利条件。

2.3.2 结构分析的种类和适用范围

材料结构的表征方法相当多，适用于纳米材料结构分析的仪器也不止上面介绍的几种，而且新的表征方法不断出现。如高分辨电子显微镜已经能够以原子级的分辨率显示原子的排列和化学成分，隧道扫描显微镜能够测定材料表面和近表面原子的排列和电子结构，低能电子显微镜可用于显示表面缺陷结构等。

X 射线吸收精细结构谱(XAFS)是近 20 年来迅速发展起来的研究物质原子近邻结构的一种有效手段，同步辐射光源的利用及发展则为 XAFS 实验注入了强大的生命力，大大地推动了 XAFS 的研究及应用。20 世纪 60 年代，XAFS 现象就已经被发现，但直到 70 年代才由 Stern、Lytle 等人给出了正确的理论解释，认为样品中吸收原子的出射电子波受到近邻原子的散射而形成散射电子波，出射波与散射波在吸收原子处相互干涉，当两者相位相同时出现干涉极大，当两者相位相反时，出现干涉极小，使吸收系数发生变化，从而形成谱的振荡结构。XAFS

中的有用信息(吸收系数的振荡部分)，只相应于吸收高度的百分之几，因而要求有尽量强且稳定的 X 射线源才能得到高信噪比的数据。同步辐射 X 射线是由电子储存环或同步加速器产生的，它具有辐射强度高、光谱广阔平滑连续、稳定性高等一系列常规光源无可比拟的优点，因此说同步辐射的出现才使 XAFS 方法成为实用的结构分析工具。同步辐射光源 X 射线吸收精细结构谱学(XAFS)是研究物质中特定原子近邻结构的最有效的方法，它可以在 0.002 pm 量级内精确地提供吸收原子附近的局域结构信息。因此，这一方法必将成为研究纳米材料空间结构、表面和界面结构、表面吸收分子的取向及化学键、界面的结构重组等最有效的方法之一。我国中科院高能所同步辐射室对纳米颗粒 ZnO、NiO、Fe_2O_3、CeO_2、TiO_2 等进行一系列深入的结构和性能研究，得到了纳米相与体相的不同电子结构和轨道杂化信息。同时开展了对纳米线、纳米管和纳米颗粒原子和电子结构、结构与性能的关系等方面的基础性研究，在对碳纳米管的研究工作中，成功观测到在 286 ev 附近 sp^2 杂化及剩余制备原材料与纳米管之间的成键结构，为纳米管材料的研究与结构表征开辟了一个新的领域。

单就拉曼光谱这种技术而言，它也处于不断的发展之中。从 1928 年拉曼光谱的发现起，至今已有 70 余年的历史，期间激光技术的兴起使拉曼光谱成为激光分析中最活跃的研究领域之一，激光拉曼和红外光谱相辅相成，成为进行分子振动和分子结构鉴定的有利工具，被广泛应用于包括纳米材料在内的多种材料的结构分析中。但传统拉曼光谱仪信号弱，灵敏度低，应用范围受到限制。为了提高激光拉曼光谱的信号强度，人们进行了大量卓有成效的研究工作，提出了新的激光拉曼分析技术区方法，如傅里叶变换拉曼光谱、表面增强拉曼光谱、激光共振拉曼光谱、高温激光拉曼光谱、激光拉曼显微及激光拉曼遥测技术等。

随着分析仪器和技术的不断发展，纳米材料结构研究所能够采用的试验仪器越来越多，包括高分辨透射电镜(HRTEM)，扫描探针显微镜(SPM)，扫描隧道显微镜(STM)，原子力显微镜(AFM)，场离子显微镜(FIM)，X 射线衍射仪(XRD)，扩展 X 射线吸收精细结构测定仪(EXAFS)，穆斯堡尔谱仪(MS)，拉曼散射仪(RS)，正电子湮灭仪(PA)，中子衍射仪以及原子吸收光谱仪、质谱仪、电子能谱仪、俄歇电子谱仪、表面力仪、摩擦力显微镜等。可以认为，纳米结构的研究方法几乎已经涉及全部物质结构分析测试的仪器。

由以上所述可以看出，纳米材料内晶粒和晶界结构的分析还处于初步阶段，在此基础上的纳米理论尚未完整确立，很多方面还有争议；尤其利用结构分析和理论研究成果解释纳米材料的特异性能，为纳米材料和技术的持续发展提供新知识方面还有很多科学问题尚需进一步解决。然而通过发挥多种学科的综合优势，对纳米材料关键问题进行研究，将基础研究和应用研究很好地衔接起来，相信通过在纳米尺度上进行原子和分子的重新安排和组合，将会开发出更多新型纳米材料。

人们已经了解到，不仅纳米材料的成分和形貌对其性能有重要影响，纳米材料的物相结构和晶体结构对材料的性能也有着重要的作用。因此，对纳米材料的物相结构分析也是材料分析的重要内容之一。物相结构分析的目的是为了精确表征以下亚微观特征：①晶粒的尺寸、分布和形貌；②晶界和相界面的本质；③晶体的完整性和晶间缺陷；④跨晶粒和跨晶界的组成和分布；⑤微晶及晶界中杂质的剖析。除此之外，分析的目的还在于测定纳米材料的结构特性，为解释材料结构与性能的关系提供实验依据。目前，常用的物相分析方法有 X 射线衍射分析、激光拉曼分析以及微区电子衍射分析等 XRD (X-Ray Diffraction)物相分析是基于多晶样品对 X 射线的衍射效应，对样品中各组分的存在形态进行分析测定的方法。测定的内容包括各组分的结晶情况、所属的晶相、晶体的结构以及各种元素在晶体中的价态、成键状态等。XRD 物相分析的不足之处是灵敏度较低，一般只能测定样品中含量在 1%以上的物相，同时，定量测定的准确度也不高，一般在 1%的数量级。另外，进行 XRD 物相分析所需要的样品量较大，一般需要几十至几百毫克的样品，才能得到比较准确的结果。由于非晶态的样品不会对 X 射线产生衍射，所以一般不能用此法对非晶样品进行分析。

当一束激发光的光子与作为散射中心的分子发生相互作用时，大部分光子仅是改变了方向，发生瑞利散射。还有很微量的光子不仅改变了光的传播方向，而且也改变了光波的频率，这种散射称为拉曼散射。拉曼散射的产生原因是光子与分子之间发生了能量交换，改变了光子的能量。拉曼光谱的光散射频率位移与分子的能级跃迁有关，因此，拉曼光谱技术与分子结构有着密切的关系，是分子价键结构分析的重要手段，可以利用拉曼光谱研究无机键的振动方式，确定结构。在固体材料中拉曼激活的机制很多，反映的范围也很广：如分子振动，各种元激

发(电子、声子、等离子体等)，杂质，缺陷等。激光拉曼光谱以其信息丰富、制样简单、水的干扰小等优点，广泛应用于生物分子、高聚物、半导体、陶瓷、药物等分析。

由于原子在品体中有规则的排列，晶体可以看作一个光栅，电子束入射后会产生衍射现象。与 X 射线一样，电子衍射也遵循布拉格方程。如果对电子衍射所形成斑点的位置、形状、强度以及它们所依赖的参数进行分析，就可以推断晶体的周期性结构，还可以研究晶体表面的缺陷结构。电子衍射比之 X 射线衍射主要有以下突出优点：

①电子源成本低，不需要大尺寸的加速器；

②电子束的准直和聚焦比较简单；

③并且其单色性(带宽 0.0001nm)也比 X 射线(带宽 0.01nm)要好；

物质对电子的散射强，约为 X 射线的一百万倍，这就是电子衍射特别适用于微晶、表面和薄膜的晶体结构的研究。而且由于电子衍射强度大，测试所需曝光时间很短(仅几秒钟)。

电子衍射的不足之处主要有：

①散射强度高，导致电子穿透能力有限、要求试样薄，这就使样品制备工作较 X 射线复杂；

②空间电荷效应造成精度方面远比 X 射线低。

电子束衍射的角度小，测量精度差，主要用于确定物相以及它们与基体的取向关系，研究金属、非金属以及有机固体的内部结构和表面结构，研究材料中的结构缺陷等。电子衍射分析多在透射电子显微镜上进行，与 X 射线衍射分析相比，选区电子衍射可实现晶体样品的形貌特征和微区晶体结构相对应，并且能进行样品内部成相的位向关系及晶体缺陷的分析。而以能量为 100~1000eV 的电子束照射样品表面的低能电子衍射，能给出样品表面 15 个原子层的结构信息，成为分析晶体表面结构的重要方法，已应用于表面吸附、腐蚀、催化、外延生长、表面处理等领域。

2.3.2.1 X 射线衍射结构分析

XRD (X-ray diffraction)物相分析是基于多晶样品对 X 射线的衍射效应，对样品中各组分的存在形态进行分析测定的方法。测定的内容包括各组分的结晶情况、

所属的晶相、晶体的结构、各种元素在晶体中的价态．成键状态等。物相分析与一般的元素分析有所不同，它在测定了各种元素在样品中含量的基础上，还要进一步确定各种晶态组分的结构和含量。例如：石英的化学成分是 SiO_2，它既可以是非晶态的石英玻璃，也可以是晶态的石英晶体。同样是石英晶体，还可能有六种不同的晶体结构(三斜相、单斜相、正交相、四方相、六方相和立方相)。通过 XRD 物相分析可以测定样品中各种不同的石英晶相的含量。另外，当待测样品中同时含有氯化钾和硫酸钠时，一般的分析方法只能测定样品中 Na^+、K^+、Cl^-和 SO_4^{2-}的含量，而 XRD 物相分析则可以分别测定氯化钾和硫酸钠在样品中的含量。当然，XRD 物相分析也有其不足之处，首先是灵敏度较低，一般只能测定样品中含量在 1%以上的物相，同时，定量测定的准确度也不高，一般在 1%的数量级。另外，进行 XRD 物相分析所需要的样品量较大，一般需要几十至几百毫克的样品，才能得到比较准确的结果。当然，由于非晶态的样品不会对 X 射线产生衍射，所以一般不能用此法对非晶样品进行分析。

(1）X 射线衍射分析基础

①X 衍射分析历史 1894 年，德国物理学家伦琴发现了具有特别强的穿透力的新型的 X 射线。1912 年德国物理学家芬厄发现了 X 射线通过晶体时产生衍射现象，证明了 X 射线的波动性和晶体内部结构的周期性。1912 年，小布拉格(W. L. Brege)，提出了著名的布拉格方程：$n\lambda=2d\sin\theta$，成功地解释了劳厄的实验事实以及清楚地解释了 X 射线晶体衍射形成。这一结果为 X 射线分析晶体结构提供了理论基础。1913 年老布拉格设计出第一台 X 射线分光计，并发现了特征 X 射线。小布拉格利用特征 X 射线分析了一些碱金属卤化物以及金刚石的晶体结构。X 射线衍射用于分析晶体结构的有效性，使其开始为物理学家和化学家普遍接受。X 射线被广泛应用于晶体结构的分析等领城，对于促进 20 世纪的物理学以至整个科学技术的发展产生了巨大而深远的影响。同样，X 射线分析在纳米材料的研究上也具有重要的应用前景。

②X 射线的产生 X 射线是一种波长很短的电磁波，波长范围是 0.05~0.25nm，具有很强的穿透力。在实际应用中，X 射线通常是利用一种类似热阴极二极管装置获得的。X 射线管由阳极靶和阴极灯丝组成，两者之间加有高电压，并置于玻璃金属管壳内。当高速运动的热电子碰撞到阳极靶上突然动能消失时，电子动能

将转化成 X 射线，一般仅有 1%的能量转换为 X 射线。常用的阳极靶的材料有：Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ag、W 等高熔点金属。对于一些需要大功率 X 射线的装置，一般采用旋转阳极靶，功率可以达到几十千瓦。

③X 射线谱 由 X 射线装置发射出来的 X 射线一般由连续谱 X 射线（白色 X 射线）和特征谱 X 射线组成。连续谱 X 射线是由高速电子与阳极靶的原子碰撞时，电子失去动能所发射出的光子所形成的。特征 X 射线的产生机理与阳极物质的原子内部结构是紧密相关的，可以用量子理论进行解释。当高速电子与原子发生碰撞时，电子就可以将原子核内区层上的一个电子击出并产生空穴，此时原子就处于高能的不稳定激发状态。在向稳态过渡的退激发过程中，位于次外层具有较高能量的 L 层电子可以跃迁到 K 层，并释放出能量。该能量差 $\Delta E=E_L-E_K=h\nu$ 将以 X 射线的形式发射出去，其波长 $\lambda=h/\Delta E$ 仅仅取决于原子序数的常数。这种由 L→K 的跃迁产生的 X 射线我们称为 K_α 辐射，同理还有 K_β 辐射。不过离开原子核越远的轨道产生跃迁的概率越小，所以高次辐射的强度也将越来越小。特征 X 射线的波长仅取决于阳极靶材料的原子结构，与其他外在因素无关，它是物质的固有特性，可以用莫塞莱定律来描述。在 X 射线多晶衍射工作中，主要利用 K 系辐射，它相当于一束单色 X 射线。

④X 射线衍射理论基础 X 射线是 1895 年由德国物理学家伦琴发现的一种波长范围在 0.001~100 nm 的电磁波，介于 γ 射线和紫外线之间。不同波长的 X 射线适用于不同的领域，适用于衍射分析的 X 射线波长为 0.05~0.25 nm。因为这个波长范围与品体点阵面的间距大致相当，而且，波长大于 0.25 nm 时，样品和空气对 X 射线的吸收太大；波长小于 0.05 nm 时，则样品的衍射线会过分地集中在低角度区，不易分辨。

a. 衍射的概念 波的重要特性包括叠加性、干涉现象、衍射现象等：当多于一列的同类波在空间相遇并共存时，总的波是各个分波的矢量和，而各个分波相互并不影响，分开后仍然保持各自的性质不变，这就是波的叠加性。由于波的叠加作用，当两列或两列以上具有相同频率、固定相位差的同类波在空间共存时，会形成振幅相互加强或相互减弱的现象，称为干涉。波在空间传播，遇到障碍物或是孔隙时，会绕过障碍物或孔隙的边缘在障碍物或孔隙的后面展衍，而使波的传播路径产生弯曲的现象称为波的衍射。障碍物和孔隙对波的衍射能力与其自身

的尺寸及入射波的波长有关，波长越长、障碍物或孔隙越小，衍射效应就越强。例如：可见光波在通过小孔之后会产生明暗相间的衍射花样。

光线照射到物体边沿后通过散射继续在空间发射的现象称为光的衍射。如果采用单色平行光，则衍射后将产生干涉结果。相干波在空间某处相遇后，因位相不同，相互之间产生干涉作用，引起相互加强或减弱的物理现象。1913 年，劳厄利用晶体中的原子的规则排列作为 X 射线的三维衍射光栅，进行了 X 射线的衍射实验。由于 X 射线波长的数量级是 0.01 nm，这与固体中的原子间距大致相同。获得了晶体的衍射斑点，这就是最早的 X 射线衍射。显然，在一定 X 射线的情况下，根据衍射的花样可以分析晶体的性质。但为此必须事先建立 X 射线衍射的方向和强度与晶体结构之间的对应关系。

b. X 射线衍射方向 衍射方向问题实际上就是衍射条件问题。波长为 λ 的入射束分别照射到处于相邻晶面的两原子上，晶面间距为 d，在与入射角相等的反射方向产生其散射线。当光程差 δ 等于波长的整数倍 nλ 时，光线就可以出现于涉加强，即发生衍射。因此，其衍射条件可用布拉格方程描述：

$$2d\sin\theta=n\lambda \tag{2-2}$$

X 射线在晶体中的衍射实质上是晶体中各原子散射波之间的干涉结果，只是由于衍射线的方向恰好等于原子面对入射线的反射，所以才借用镜面反射规律来描述又射线的衍射几何。必须注意，X 射线的原子面反射和可见光的镜面反射不同。一束可见光以任意角度透射到镜面上都可以产生反射，而原子面对 X 射线的反射并不是任意的，只有当 λ、θ 和 d 三者之间满足布拉格方程时才能发生反射，所以将 X 射线的这种反射称为选择反射。

晶体是由原子(或离子、分子）在三维空间周期性地排列而构成的固体物质。当 X 射线照射到晶体时，每个原子就成为一个散射入射 X 射线的次生 X 射线源，其频率与入射波频率相同，而相位差则取决于原子在晶体中的排列方式。一个原子对于 X 射线的散射是微不足道的，但是，如果千千万万个原子的散射在空间某一个方向上互相叠加就可能达到可以被检出的强度。用各种仪器测得的晶体衍射花样就是晶体内部原子散射波互相干涉的结果，它反映了晶体在三维空间中的周期性结构。事实上，晶体产生衍射的方向取决于晶胞的大小和形状，即晶体结构在三维空间中的周期性；而各条衍射线的强度则取决于每个原子在晶胞中的坐

标位置。

如果把晶胞内的相关内容(原子、离子或分子)抽象成一个几何点，则无数个周围环境完全相同的这种点的集合就构成空间点阵。空间点阵的特征可以用一个平行六面体来描述，这样的平行六面体就是所谓的晶胞，它的大小和形状是用平行六面体的三条不相平行的边长及其夹角(a,b,c,α,β,γ)来描述的，根据这些边长和夹角之间的关系可以把晶体分成七种晶系、十四种布拉维格子。

在空间点阵中选定某一个点阵点作为坐标原点，就可以按照确定的平行六面体对空间点阵进行划分，使点阵中每一个点阵点都可以用一定的指标标记出它的坐标位置(如图 2.5 所示)。相应地，点阵中的每一组互相平行的直线点阵或是平面点阵也可以用一定的指标标记其确定的指向。

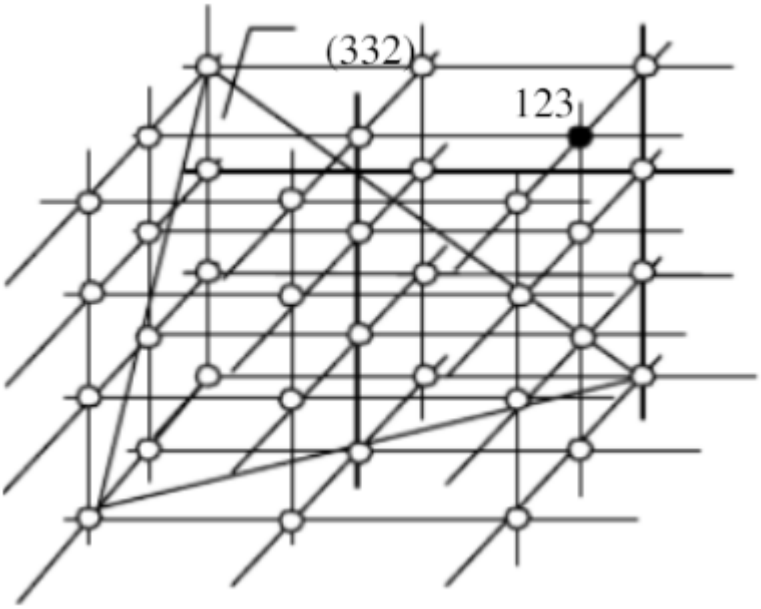

图 2.5 点阵点和点阵平面在点阵中的位置

过点阵中任意三个不共线的点阵点可以确定一个点阵平面，通过全部点阵点的一族平行的点阵平面，是一族等间距、周围环境相同的点阵平面。在这族平面中每个点阵平面和三个坐标轴(X，Y，Z)相交，若三个截距的倒数之比为 h、k、l，且 h、k、l 是没有公因子的互质整数，则(hkl)称为这一族平面的指标(如图 2.6 所示)或者称为晶面指标。晶面指标反映了晶面在空间中的指向。采用截距的倒数比是为了避免在晶面指标中出现∞，例如：平行于 YZ 平面的晶面指标是(100)，平行于 XZ 平面的晶面指标是(010)，而平行于 XY 平面的晶面指标是(001)。

c. XRD 衍射强度 当一束波长为 λ 的平行 X 射线照射在一个点阵平面上时，

如果入射 X 射线与点阵平面的交角为 θ，而散射线在相当于镜面反射的方向上，即散射线与点阵平面的交角也是 θ 时。则射到每个点阵点上的入射线和散射线所经过的光程完全相等，根据光的干涉原理，它们能够互相加强，产生衍射。对于互相平行且间距为 $d_{(hkl)}$的整个平面点阵平面上时，当一束波长为 λ 的平行 X 射线以入射角 θ 照射到相邻的点阵平面上时，入射线和散射线在相邻的两个点阵平面上光程差为 $2d_{(hkl)}\sin\theta$。根据衍射条件，光程差必须为波长 λ 的整数倍时，散射波才能互相加强，产生衍射。这样就得到 X 射线衍射的基本公式-布拉格公式。

$$2d_{(hkl)}\sin\theta=n\lambda \tag{2-3}$$

式中，n 为整数，称为衍射级数。若 n=1，晶体的衍射称为一级衍射，n=2 则称为二级衍射，依此类推。布拉格方程把晶体周期性的特点 d、X 射线的本质 λ 与衍射规律 θ 结合起来，利用衍射实验只要知道其中两个，就可以计算出第三个。在实际工作中有两种使用此方程的方法。已知 λ，在实验中测定 θ，计算 d 可以确定晶体的周期结构，这是所谓的晶体结构分析。已知 d，在实验中测定 θ，计算出 λ，可以研究所产生 X 射线的特征波长，从而确定该物质是由何种元素组成的、含量多少等，这种方法称为 X 射线波谱分析。

在 X 射线晶体学中通用的布拉格公式为：

$$2d_{(hkl)}\sin\theta_{hkl}=\lambda \tag{2-4}$$

式中，hkl 为衍射指标。一般衍射指标不加括号，而平面点阵指标带有括号；衍射指标不要求互质，可以有公因子，平面点阵指标要求互质，不能有公因子。当衍射指标中带有公因子 n 时，所对应的平面点阵族中相邻两平面的间距 d_{nhnknl} 与平面点阵族(hkl)中相邻两平面的间距 d(hkl)的关系为：

$$D_{nhnknl}=\frac{1}{n}d_{(nkl)} \tag{2-5}$$

由于在布拉格公式中入射角等于衍射角，这一点与镜面反射相似，所以在有些书和论文中用反射代替衍射。但必须注意，X 射线的晶面反射和可见光的镜面反射不同。一束可见光以任意角度照射到镜面上都可以产生反射，而晶面对 X 射线的反射并不是任意的，只有当 λ、θ 和 d 三者之间满足布拉格方程时才能发生反射，所以将晶面对 X 射线的这种反射称为选择反射。

从方程式中可以看出，由于 sinθ 不能大于 1，因此 $n\lambda/(2d)=\sin d\leqq 1$，即 $n\lambda<2d$。对衍射而言，n 的最小值为 1(n=0 相当于透射方向上的衍射线束，无法观测)，所

以在任何可观测的衍射角下，产生行射的条件为λ＜2d。这就是说，能够被晶体衍射的电磁波的波长必须小于参加反射的晶体中最大面间距的 2 倍，否则不会产生衍射。当 X 射线的波长一定时，晶体中有可能参加反射的晶面族也是有限的，它们必须满足 d＞λ/2，即只有晶面间距大于入射 X 射线波长一半的晶面才能发生衍射。因此可以用这个关系来判断一定条件下所能出现的衍射数目的多少。

根据布拉格方程，在 λ 一定后，对于一定晶体而言，θ 与 d 有一一对应关系。在研究衍射方向时，是把晶体看作理想完整的，但实际晶体并非如此。即使一个小的单晶体也会有亚结构存在，它们是由许多位相差很小的亚晶块组成。另外，实际 X 射线也并非严格单色，也不严格平行，使得晶体中稍有位相差的各个亚晶块有机会满足衍射条件，在 θ±Δθ 范围内发生衍射，从而使衍射强度并不集中于布拉格角 θ 处，而是有一定的角分布。因此，衡量晶体衍射强度要用积分强度的概念。多晶体中某一晶面的衍射强度取决于很多因素，测试时条件必须保持相对一致，否则会产生很大误差。

(2）X 射线衍射仪结构

20 世纪 50 年代以前的 X 射线衍射分析，绝大多数是利用感光胶片来记录衍射花样的(即照相法)，但近几十年来，用各种辐射探测器来记录衍射花样已日趋普遍(即衍射仪法)。X 射线衍射仪具有方便快速、准确等优点，它是当前晶体结构分析的主要设备。近年来由于衍射仪与电子计算机的结合，从操作、测量到数据处理上都已实现了自动化和计算机化。

目前的 X 射线衍射仪主要由 X 射线源、测角器、检测器以及控制计算机组成。根据 X 射线衍射理论，衍射仪主要由 X 光管、样品台、测角仪以及检测器等部件组成。同时使 X 光管和探测器做圆周同向转动，但探测器的角速度是光管的 2 倍，这样可使两者永远保持 1：2 的角度关系。探测器的作用是使 X 射线的强度转变为相应的电信号，一般采用的是正比计数管由探测器得到电压脉冲包含了大量的杂乱信号，如果不加以处理，会使输出图像的背底很高，有时甚至会把有用信号湮没掉。为此，在探测器之后还要进行一些电信号的处理，如用脉冲高度分析器将杂乱信号进行过滤、用定标器进行脉冲计数等。通过这些处理最终得到“衍射强度 2θ”的衍射曲线。

①X 射线源 X 射线源一般由 X 射线管、高压发生器和控制电路所组成。在

可拆卸式的 X 射线源中还会包括一套真空系统。

封闭式 X 射线管是一支高真空的三极管。当灯丝加上电压(低电压)时，就会在灯丝周围产生热电子，这些电子在高电压的加速之下，以高速度撞击在阳极靶上。运动电子的能量大约只有 1%左右转变为 X 射线，其余绝大部分转变为热能，因此要求用导热性能良好、熔点高的金属，如：Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ag 和 W 等作为阳极靶材料，同时通冷却水至阳极靶，使热量及时传走。高速电子撞击阳极靶面所产生的 X 射线，其强度的分布以和靶面约为 6°角处为最强，所以通常按此角度在 X 射线管上开一个窗，让 X 射线射出，供衍射仪使用。

用这种方法得到的 X 射线一般由连续谱 X 射线(白色 X 射线)和特征谱 X 射线组成。连续谱的产生可以用经典理论加以解释：在 X 射线管中高能电子在轰击阳极靶时，产生不同的负加速度，因而发射各种波长的连续电磁波。由于电子的能量高，发射的电磁波是波长较短的 X 射线。电子与阳极靶面碰撞，产生很高的负加速度而发射连续 X 射线谱的现象，也称为韧致辐射。

特征 X 射线的产生机理与阳极物质的原子内部结构是紧密相关的，可以用量子理论进行解释。当高速电子与原子发生碰撞时，电子就可以将原子的内层电子激发到激发态，此时原子处于高能的不稳定状态。在向稳态过渡的退激发过程中，具有较高能量的电子可以跃迁到低能级的状态，并以发射 X 射线的形式释放出能量，其波长 $\lambda=h/\Delta E$。外层电子跃迁到 K 层而产生的 X 射线称为 K 辐射，相应地，既迁到 L 层、M 层而产生的辐射分别称为 L 辐射、M 辐射。不过离开原子核越远的轨道产生跃迁的概率越小，所以原子的特征辐射中最强的都是 K 系辐射。特征 X 射线的波长仅取决于阳极靶材料的原子结构，与其他外在因素无关，它是物质的固有特性。

在 X 射线多晶衍射工作中，经常使用的 Cu 靶 K 系辐射，包括了波长分别是 0.139217 nm、0.154050 nm 和 0.154434 nm 的 K_β、$K_{\alpha1}$ 和 $K_{\alpha2}$ 辐射。K_β 辐射一般可用 Ni 滤色片或石墨单色器滤除，而 $K_{\alpha1}$ 和 $K_{\alpha2}$ 辐射则很难用简单的方法分离，所以在大部分 X 射线衍射实验中使用的并非是单色光，而是 $K_{\alpha1}$ 和 $K_{\alpha2}$ 的混合辐射。$K_{\alpha1}$ 辐射的强度约为 $K_{\alpha2}$ 辐射强度的 2 倍，在分辨率较高的衍射仪上，使用质量较好的晶体样品，在 2θ 约为 30°时，即可观察到由 $K_{\alpha2}$ 辐射引起的衍射肩峰。目前，许多衍射图谱的处理软件中都带有根据理论值扣除 $K_{\alpha2}$ 衍射的功能。

由于样品的衍射强度与入射 X 射线的强度成正比，所以提高 X 射线源的强度是提高衍射实验数据信噪比的一条有效途径。受阳极靶面冷却能力的限制，一般封闭式 X 射线管的功率为 2～3 kW 之间。采用旋转阳极靶的技术，使得靶面上受电子轰击的部分不停地变更，就可以有效地提高冷却效果，增加 X 射线源的强度。目前，采用这种技术的可拆卸式旋转阳极靶 X 射线源的最大功率可达 100 kW。

目前，最亮的 X 射线源是同步加速器运行时发射的同步辐射光源。同步辐射 X 射线源的主要特点是：a.强度高，同步辐射的强度约为常规 X 射线源的 10^3～10^4 倍；b.辐射连续可调，电子同步加速器发射的是连续辐射。如：中科院北京高能所的同步辐射装置就可以提供从真空紫外直到硬 X 射线光源，可以根据实验需要选择适当波长的辐射；c.准直性好，以接近光速的速度作圆周运动的电子发射的同步辐射是集中向它的切线方向一个很小的立体角内发射的，所以可以得到非常好的平行光。

②测角器 测角器是 X 射线衍射仪的核心部件、由光源臂、检测器臂、样品台和狭缝系统所组成。根据测角器的衍射仪取向，可将测角器分为垂直式和水平式。在垂直式测角器上，样品水平放置，一般保持不动或在接近于水平的角度范围内转动，因此对于样品的制备要求较低，一些无法研磨得很细的样品，特别是块状样品比较容易处理，而且不会因为粉末样品脱落而污染样品台，所以比较受到用户的欢迎。但在制造方面，垂直式测角器对于光源臂和检测器臂所用材料的要求较高，光源和检测器的重力对测角精度的影响较大，而且不易用简单的方法给予校正。因而，较早的仪器中使用水平式测角器的居多，而最近几年生产的商品仪器则大多配置垂直式测角器。

根据光源、试样和检测器运动模式的不同，测角器可以分为θ-θ型和θ-2θ型。θ-θ 型测角器在记录样品的衍射图谱时，样品保持不动，光源和检测器以相同的速度同步转动，使 X 射线的入射角始终等于衍射角。θ-2θ 型测角器在记录样品的衍射图谱时，光源保持不动，检测器的转动速度是样品转动速度的 2 倍，使检测器的角度读数始终是 X 射线的入射角读数的 2 倍。对样品而言，仍是 X 射线的入射角始终等于衍射角。两者均可记录多晶样品满足布拉格方程的衍射图谱。垂直式测角器一般采用 θ-θ 模式，而水平式测角器则往往采用 θ-2θ 模式。由于光

源一般比较笨重，所以 θ-θ 型测角器的价格较贵，但在一些特殊场合，如：使用不希望样品合转动的附件或是测试液体样品时，垂直式 θ-θ 型测角器有其优点，如图 2.6 所示。

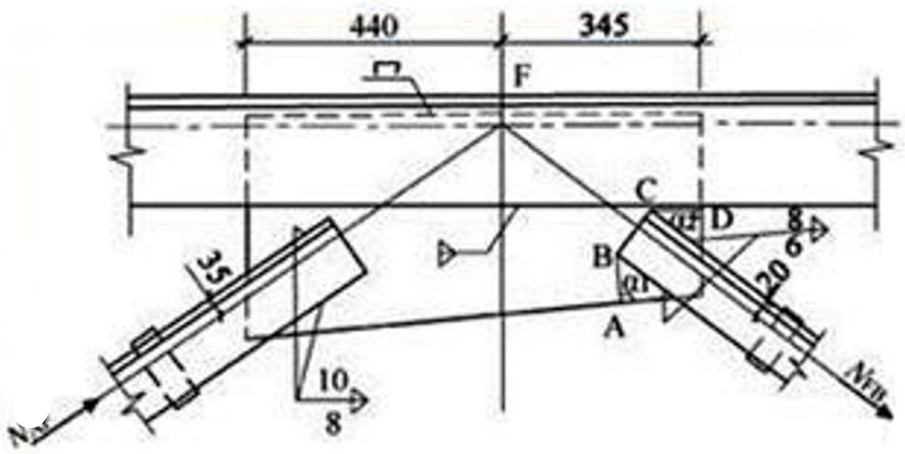

图 2.6 水平式测角器狭缝系统的示意图

索拉狭缝用于控制 X 射线在垂直方向上的平行度，由一组平行的金属片所组成，所得到的平行光束的发散度由金属片的间距和长度所决定，金属片的间距越小，长度越长，则所获得的平行光束的发散度就越小。发散狭缝、防散射狭缝和接收狭缝则用于控制 叉射线在垂直方向上的平行度，并决定测角器的角度分辨率。一般发散狭缝和防散射狭缝应该是对称的，即狭缝的大小相同。

③检测器 目前在 X 射线衍射仪上常用的检测器有闪烁计数器，正比计数器等以及一些二维检测器，如：CCD (charge-coupled device)和 IP (image plate)等。图 2.7 是闪烁计数器的结构示意图。

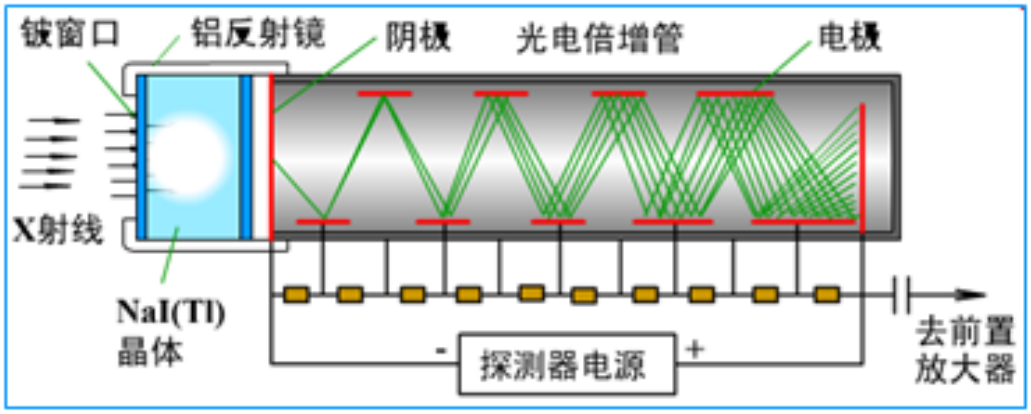

图 2.7 闪烁计数器的结构示意图

闪烁计数器是由闪烁晶体和光电倍增管组合而成的 X 射线检测器。当入射

的 X 射线光子被闪烁晶体所吸收时，便产生若干数量的可见光光子，可见光光子轰击光电倍增管的光敏阴极时，即引起电子发射，这些电子再依次轰击光电倍增管的各个打拿极，产生更多的电子。因此每个被吸收的入射 X 射线光子能在光电倍增管的输出端形成经多次放大的电脉冲，其幅度与入射 X 射线光子的能量成正比。光电倍增管输出的电脉冲一般还很小，不宜于作稍长距离的传输，为此，紧接光电倍增管的阳极要装一个前置放大器或射极输出器，把此脉冲线性放大，然后再输往后续的单道分析器和定标器。单道分析器通过对脉冲高度设置上、下阈值可滤除不同波长杂散光引起的噪声。定标器可把预定时间内通过单道的脉冲数记录下来，从而得到衍射线的强度。闪烁计数器对高能 X 射线具有较高的检测效率，但其能量分辨率则低于正比计数器。

(3）XRD 结构分析方法. 材料的成分和组织结构是决定其性能的基本因素，化学分析能给出材料的成分，形貌分析能揭示材料的显微形貌，而 X 射线衍射分析则可给出材料中物相的结构及元素的存在状态信息。通常的 XRD 物相分析包括定性分析和定量分析两部分。此外，还涉及到 XRD 在一些特殊信息分析方面如晶粒度测定、介孔结构测定等。

利用多晶样品对 X 射线的衍射效应，记录样品的 X 射线衍射图谱，可以得到一套数据，即衍射峰的衍射角和衍射峰的峰形及强度。从衍射峰的角度值可以根据布拉格方程算出晶面间距 d 值，通过将实测 d 值与数据库中的标准值相比较，可以对试样进行物相签定。确定样品的 d 值对标准值的偏移可了解试样中存在的宏观应力。当测得的 d 值足够多时，还可能测定在数据库中尚未收录的新晶体在三维空间的重复周期，即晶胞参数 a、b、c、α、β、γ，以及晶体所属的布拉维格子和空间群。通过衍射峰的峰形分析，可以确定微晶的晶粒度，了解由于晶格缺陷、掺杂等原因而引起的微观应力。根据衍射峰的强度，可以进行物相定量分析。将实测的衍射强度与数据库中的标准值相比较，可以了解试样的择优取向（又称织构)。在具备了适当的条件时，通过衍射峰的强度甚至可以测定晶胞中每个原子的分数坐标，从而得到试样的分子结构和晶体结构、原子之间的键长和键角，研究分子之间的相互作用力和氢键等。在常规的 X 射线衍射仪上，一般是将粉末试样压入样品板的四槽或透孔来制备样品，此时，样品的颗粒度对 X 射线的衍射强度以及重现性有很大的影响，进而对物相分析的定性和定量结果产生

决定性的影响。要使样品在空间能形成连续均匀的衍射环，就要求试样中所含的晶粒为无限多，每粒晶粒指向空间各个方向的概率是完全相等的。一般样品的颗粒越大，相应地所含晶粒数就越少，指向空间各个方向的晶粒数就会不均匀，引起样品衍射环的不连续，在这种情况下，因为衍射仪只是截取衍射环上的一个方向记录样品的衍射图谱，所以同时制备的平行样品的重现性好坏将会是随机的。试样的颗粒度大，还会产生消光效应，也会使得强度的重现性较差。为了达到样品重现性的要求，一般要求粉体样品的颗粒度大小在 0.1~10 um 范围。此外，当样品的吸收系数增大时，由于 X 射线的透射能力减弱，参加衍射的晶粒数会减少，也会使重现性变差。因此在选择参比物质时，尽可能选择结晶完好，晶粒小于 5 um、吸收系数小的样品，如 MgO、Al_2O_3、SiO_2 等。

利用衍射仪测试试样的各条衍射线的相对强度，或定量比较不同样品中同一条衍射线的强度时，要求入射 X 射线照射在试样上的面积必须小于试样本身的面积，而且试样的厚度要大于 X 射线透射的深度。否则，由于衍射线的强度与参与衍射的晶胞数成正比，各条衍射线的强度之间就不具有可比性。对于粉末样品，一般要求所制备的样品厚度是样品对 X 射线的线性吸收系数的 3 倍以上。

对于薄膜样品，特别要注意其厚度。由于 X 射线的穿透能力很强，一般在几百微米的数量级，所以适合于比较厚的薄膜样品的分析。在薄膜样品制备时，要求样品具有足够大的面积，薄膜比较平整以及表面粗糙度要小，这样获得的结果才具有代表性。

对于样品量比较少的粉体样品，一般可买用分散在胶带纸上黏结或分散在石蜡油中形成石蜡糊的方法进行分析。要求尽可能分散均匀以及每次分散量控制相同，这样才能保证测量结果的重复性。

对于一些本身具有解理面，或是生成时主要以某一晶面为外表面的晶体试样，在压制样品时，往往使这些晶面大量平行于样品板表面，造成择优取向，从而使这些晶面的衍射强度大大高于理论强度。一般可以通过以下方法来解决这类问题：研磨样品，增加其他晶面形成晶粒外表面的机会，在样品中混入球形或不规则形状的其他晶体粉末，或用颗粒度适当的砂纸代替玻璃垫在下面用透孔试样板压样，用与砂纸接触的一面作为测试面，都可以增加待测晶粒在空间随机取向的机会。

表面粗糙的样品对入射光的散射能力更强，特别是在此较小的角度范围内，

会引起较大的背景噪声，所以应尽可能使用表面光洁度较高的样品。

①样品的制备 正确地制备试样是获得准确衍射信息(衍射峰的角度峰形和强度）的先决条件。在样品的制备过程中，应该注意的问题包括：晶粒大小，试样的大小和厚度、择优取向、加工应变、表面平整度等。如图 2.8 所示，就多晶试样中的每一粒小晶体而言，当入射光与某一晶面族之间的夹角 θ 满足布拉格方程时，则在衍射角 2θ 处产生衍射，可在与入射光垂直的胶片上感光，显示出一个衍射点。由于多晶样品中含有无数个小晶粒，它们杂乱无章、取向随机地聚集在一起，当单色 X 射线照射到多晶样品上时，同一晶面族可形成分布在张角为 4θ 的圆锥方向上的衍射。

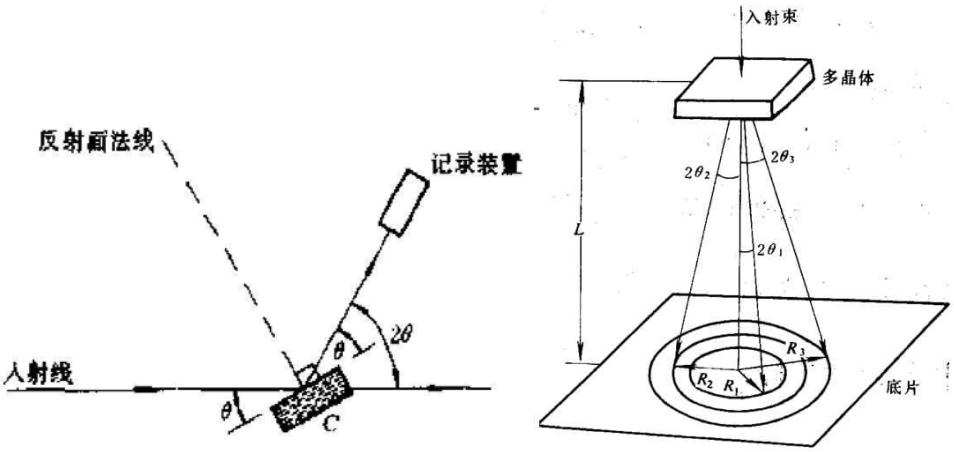

图 2.8 单晶和多晶样品的 X 射线衍射线分布

a.粉体样品的制备 由于样品的颗粒度对 X 射线的衍射强度以及重现性有很大的影响，因此制样方式对物相的定量也存在较大的影响。一般样品的颗粒越大，则参与衍射的晶粒数就越少，并还会产生初级消光效应，使得强度的重现性较差。为了达到样品重现性的要求，一般要求粉体样品的颗粒度大小在 0.1~10 um 范围。此外，吸收系数大的样品，参加衍射的晶粒数减少，也会使重现性变差。因此在选择参比物质时，尽可能选择结晶完好，晶粒小于 5 um，吸收系数小的样品，如 MgO、Al_2O_3、SiO_2 等，一般可以采用压片，胶带粘以及石蜡分散的方法进行制样。由于 X 射线的吸收与其质量密度有关，因此要求样品制备均匀，否则会严重影响定量结果的重现性。

b.薄膜样品的制备 对于薄膜样品，需要注意的是薄膜的厚度。由于 XRD 分析中 X 射线的穿透能力很强，一般在几百微米的数量级，所以适合比较厚的薄

膜样品的分析。表面粗糙的样品对入射光的散射能力更强，特别是在比较小的角度范国内，会引起较大的背景噪声，所以应尽可能使用表面光洁度较高的样品。因此，在薄膜样品制备时，要求样品具有比较大的面积，薄膜比较平整以及表面粗糙度要小，这样获得的结果才具有代表性。当然，通过一些特殊手段也可以获得有用的信息，如：把 X 射线的入射角固定在一个极小的角度上，只做检测器扫描，记录薄膜的衍射图谱，这样可充分利用样品的面积增强薄膜的衍射信号。

c.特殊样品的制备 对于样品量比较少的粉体样品，一般可采用分散在胶带纸上黏结或者分散在石蜡油中形成石蜡糊的方法进行分析。使用胶带时应注意选用本身对 X 射线不产生衍射的胶带纸。制样过程中要求样品尽可能分散均匀，每次分析中样品的分散量尽量控制相同，这样才能保证测量结果的重复性

②XRD 物相定性分析 每一种物相都有其各自的“指纹”图谱，而混合物的衍射图则是组成该混合物各个物相衍射图的叠加，所以将实测衍射图的特征与数据库中纯相的标准图谱进行比对，就可以签定样品中存在的物相。目前，最全的多晶衍射数据库是由 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffrac-tion Standards)编辑的《粉末衍射卡片集》(PDF 卡片，powder diffraction files)，到 2002 年为止，已经收集了超过 14 万张多晶衍射标准卡片(其中约有 10 万种无机化合物，4 万种有机化合物)，并出版有光盘版，可以利用各种索引，对实测多晶衍射图谱自动进行物相鉴定。

虽然计算机可以用多种不同的方法将实测图谱与数据库中的标准谱作比对，并对样品的物相作出鉴定，但最基本的一种还是手工检索时最常用的强线法。所谓强线法是从数据库中选出最强衍射线的衍射角与实测图谱中最强线的衍射角之差在误差范围之内的所有可能的卡片，再从这些卡片中选出两者的次强线衍射角之差在误差范围之内的卡片，再进一步比对两者的其他 6 条强线的衍射角是否匹配，粗选出强线匹配的卡片，然后根据元素分析的结果和实验条件进行筛选，选出最合理的结果。如果试样是数据库收录的单相纯物质，一般都能给出满意的结果。当试样是二到三相物质的混合物时，由于次强线未必与最强线属于同一物相，检索起来就会困难一些，不过计算机可以很快地对比较强的衍射线组合后分别进行检索，并列出可能的结果供分析者选择。最终的结果由分析者根据已经掌握的信息，如样品的来源、化学组成、实验条件等综合考虑后给出合理的解释。

物相定性分析的目的是利用 XRD 衍射角的位置以及衍射线的强度等来鉴定未知样品是由哪些物相所组成的。X 射线衍射分析用于物相分析的原理是：由各衍射峰的角度位置所确定的晶面间距 d 以及它们的相对强度 I/I_1 是物质的固有特性。每种物质都有特定的晶体结构和晶胞尺寸，而这些又都与衍射角和衍射强度有着对应关系，因此，可以根据衍射数据来监别晶体结构。通过将未知物相的衍射花样与已知物相的衍射花样相比较，可以逐一鉴定出样品中的各种物相。目前，可以利用粉末衍射卡片(PDF)进行直接比对。也可以通过计算机数据库直接进行检索。

计算机技术和数据库的发展使得物相分析逐渐进入了自动化检素阶段。计算机自动检素的原理是利用庞大的数据库，尽可能地储存全部物相分析卡片资料，并将资料按行业分成若干分库，然后将实验测得的衍射数据输入计算机，根据三强线原则，与计算机中所存数据一一对照，粗选出三强线匹配的卡片 50~100 张，然后根据其他查线的吻合情况进行筛选，最后根据试样中已知的元素进行筛选，一般就可给出确定的结果。在一般情况下，由于计算机容错能力较强，对于其给出的结果还需要进行人工校对，才能得到正确的结果。

③介孔结构分析 小角度的 X 射线衍射峰可以用来研究纳米介孔材料的介孔结构。由于介孔材料可以形成很规整的孔，所以可以把它看做周期性结构，样品在小角区的衍射峰反映了孔洞周期的大小。这是目前测定纳米介孔材料结构最有效的方法之一。例如，当使用 CuK_α 辐射作为入射辐射时，测定样品在 2θ 为 1.5°~10° 区域内的衍射谱图，反映了约为 1~6 nm 的周期性结构。当然样品中具有长周期结构并不是一定具有大孔结构，因为在一个周期中包括了孔壁和孔洞，只有当孔壁足够薄时，才可能具有大孔。或者说，在小角度区域出现衍射峰只是具有规整的介孔结构的必要条件，而非充分条件。另外，对于孔排列不规整的介孔材料，此方法不能获得其孔径周期的信息。

④薄膜厚度和界面结构测定 随着纳米材料的高速发展，纳米薄膜的研究也变得越来越重要。利用 XRD 研究薄膜的厚度以及界面结构也是 XRD 发展的一个重要方向。通过二维 XRD 衍射还可以获得物相的纵向深度剖析结果，也可以获得界面物相分布的结果。

⑤物质状态的鉴别 不同的物质状态对 X 射线的衍射作用是不相同的，因此

可以利用 X 射线衍射谱来区别晶态和非晶态。图 2.9 为不同材料状态以及相应的 XRD 谱示意图。一般非晶态物质的 XRD 谱为一条直线，平时所遇到的在低 2θ 角出现的漫散型峰的 XRD 一般是由液体型固体和气体型固体所构成。晶态物质又可以分为微晶和晶态。微晶态具有晶体的特征，但由于晶粒小会产生衍射峰的宽化弥散，而结晶好的晶态物质会产生尖锐的衍射峰。

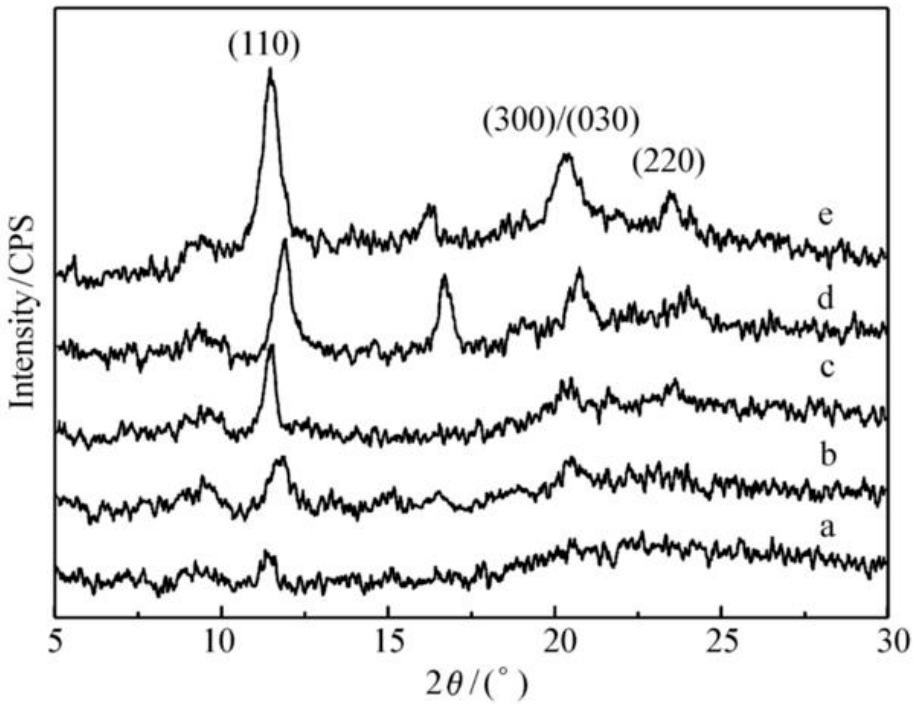

图 2.9 不同材料状态以及相应的 XRD 谱示意图

2.3.2.2 介孔结构测定

小角度的 X 射线衍射峰可以用来研究纳米介孔材料的介孔结构。由于介孔材料可以形成很规整的孔，所以可以把它看做周期性结构，样品在小角区的衍射峰反映了孔洞周期的大小。这是目前测定纳米介孔材料结构最有效的方法之一。例如，当使用 CuK_{α} 辐射作为入射辐射时，测定样品在 2θ 为 1.5°~10°区域内的衍射谱图，反映了约为 1~6 nm 的周期性结构。当然样品中具有长周期结构并不是一定具有大孔结构，因为在一个周期中包括了孔壁和孔洞，只有当孔壁足够薄时，才可能具有大孔。或者说，在小角度区域出现衍射峰只是具有规整的介孔结构的必要条件，而非充分条件。另外，对于孔排列不规整的介孔材料，此方法不能获得其孔径周期的信息。

2.3.2.3 激光拉曼物相分析

1923 年 Smekal 从理论上预测，当入射光经试样散射后，散射光中应含有频率为 v_0+v 的辐射。印度物理学家拉曼(C.V.Raman)于 1928 年发现了这一有趣的现象：在光散射过程中，除了与入射光频率 v_0 相同的瑞利光外，还有一系列其他频率的光，这些散射光对称地分布在瑞利散射光的两侧，但其强度比瑞利散射光弱得多，通常只为瑞利光强度的 10^{-9}~10^{-6}。这种频率发生改变的散射被命名为拉曼散射，这种效应被称为拉曼散射效应。几乎在同时，前苏联物理学家兰斯别尔格和曼捷斯塔姆在研究石英的光散射时也发现了相同的效应，而法国学者罗卡德和卡巴尼斯则是在研究气体的光散射时观察到了这种效应。拉曼谱线的频率虽然随入射光频率而变化，但拉曼散射光的频率和瑞利散射光频率之差却基本上不随入射光频率变化，而与样品分子的振动和转动能级有关，在此基础上建立了拉曼光谱分析法。最初拉曼光谱的光源一般用高压汞弧灯，由于拉曼散射强度很弱，因此摄谱时间很长，样品用量很大，只限于无色液体样品。1953 年出现了第一合商品化的拉曼光谱仪，但未能普及使用。一直到 20 世纪 60 年代，随着激光光源的发展，拉曼光谱分析才逐渐成为分子光谱分析的重要分支。特别是近年来高质量的双、三单色仪以及高灵敏的探测器的研制成功，使激光拉曼光谱的发展在广度和深度方面都有了很大的飞跃。激光拉曼光谱以其信息丰富、制样简单、水的干扰小等优点，广泛应用于生物分子、高聚物、半导体、陶瓷以及药物等的分析。

(1) 激光拉曼光谱基础

①拉曼光谱的基本理论

a.拉曼散射的经典理论 根据电磁辐射的经典理论，可以赋于光散射现象这样的经典解释：频率为 v_0 的入射辐射电磁场使分子的电子云移动，在散射系统中感生出振荡的电磁多极子，这样的多极子又产生电磁辐射。如果发出的电磁辐射频率与入射辐射频率 v_0 相同，这就是瑞利散射。如果发出的电磁辐射频率与入射辐射频率 v_0 不同，而为以 $v_0 \pm v_m$，其中 v_m 为分子的振动频率，这就是拉曼散射。因此拉曼效应是在外电场的作用下，产生的感生电偶极矩被分子中的振动运动调制而产生的。

c.拉曼活性 并不是所有的分子结构都具有拉曼活性。分子振动是否出现拉曼活性主要取决于分子在运动过程时某一固定方向上的极化率的变化。对于分子振动和转动来说，拉曼活性都是根据极化率是否改变来判断的。对于全对称振动

模式的分子，在激发光子的作用下，肯定会发生分子极化，产生拉曼活性，而且活性很强，而对于离子键的化合物，由于没有分子变形发生，不能产生拉曼活性。

d.拉曼光谱和红外光谱的比较 拉曼光谱和红外光谱一样，都起源于分子的振动和转动，但两种光谱的产生机制和试验技术等都有本质的差别。红外光谱是分子对红外光的吸收所产生的光谱，而拉曼光谱则是分子对光的散射所产生的光谱。拉曼光谱的光散射频率位移与分子的能级跃迁有关，因此，拉曼光谱技术同样与分子结构有着密切的关系，是分子价键结构分析的重要手段。

拉曼光谱和红外光谱均是研究分子振动的重要手段，同属分子光谱。一般，分子的非对称性振动和极性基团的振动，都会引起分子偶极矩的变化，因而这类振动是红外活性的；而分子对称性振动和非极性基团振动，会使分子变形，极化率随之变化，具有拉曼活性。因此，拉曼光谱适合同原子的非极性键的振动。如C—C，S—S，N—N 键等对称性骨架振动，均可从拉曼光谱中获得丰富的信息。而不同原子的极性键，如 C=O、C—H、N—H 和 O—H 等，在红外光谱上有反映。相反，分子对称骨架振动在红外光谱上几乎看不到。可见，拉曼光谱和红外光谱是相互补充的。

对任何分子可以粗略地用下面的原则来判断其拉曼或红外活性：

相互排斥规则：凡具有对称中心的分子，若其分子振动对拉曼是活性的，则其红外就是非活性的。反之，若对红外是活性的，则对拉曼就是非活性的。

相互允许规则：凡是没有对称中心的分子，若其分子振动对拉曼是活性的，则其红外也是活性的。

相互禁阻规则：对于少数分子振动，其红外和拉曼光谱都是非活性的。如乙烯分子的扭曲振动，既没有偶极矩变化也没有极化率的变化。

拉曼光谱与红外光谱的简单比较见表 2.1 所列。

表 2.1

项目	拉曼光谱	红外光谱
分子结构测定	适于分子骨架的测定	适于分子端基的测定
测试范围和对象	对粉末样品、气体、液体、单晶测试方便	对单晶、金属测试不便，测试荧光物质方便
水溶液测试	不受水的干扰	有一定的限制

光谱形式	散射光谱	吸收光谱
谱库规模	数量较少	数量为几十万
样器制备	无需制样	一般要制样
定量分析	有些不便	可以定量

② 激光拉曼光谱仪的组成激光拉曼光谱仪主要由激光光源、样品室、光学系统、光电检测器以及计算机系统组成，其原理如图 2.10。

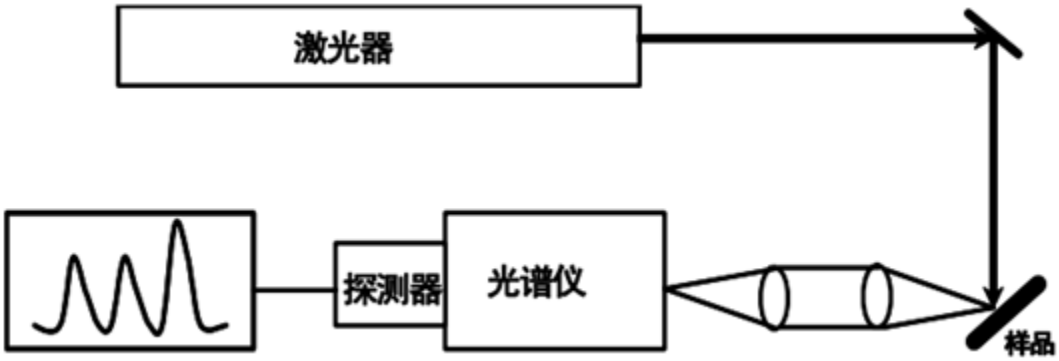

图 2.10 激光拉曼光谱仪的设计原理图

当激光光源经反射镜照射到样品时，通常是在同入射光成 90°的方向收集散射光。为了抑制杂散光的影响，常采用双光栅单色器，以获得高质量的拉曼光谱图。散射信号经分光后进入检测器。由于拉曼散射信号十分微弱，需经过光电倍增管将微弱信号转换为电信号，再经放大检测。

a.激光器 激光是拉曼光谱仪的理想光源。近几年来，可调谐激光器的研制成功促进了共振拉曼光谱和相干反斯托克斯技术的发展。锁模激光器和激光全息技术的成功应用分别使时间分辨光谱和傅里叶变换拉激光曼光谱得以实现。目前用于产生激光的激光器种类繁多，并且新的激光器还在不断出现。迄今为止，已发现数百种材料可以用于制造激光器。根据所用的材料不同大致可把激光器分为气体激光器、固体激光器、半导体激光器和燃料激光器等四大类。气体激光器的类型最多，在拉曼光谱仪中的应用也最广泛。它包括原子气体激光器、离子气体激光器、分子气体激光器以及准分子激光器。例如在拉曼光谱中最经常使用的氩离子激光器，其激发波长为 514.5 nm 和 488.0 nm，单线输出功率可达 2 W。激发光源的波长可以不同，但不会影响拉曼散射的位移。

b.样品室 由于在可见光区域内，拉曼散射不会被玻璃吸收，因此拉曼光谱的一大优点是样品可放在玻璃制成的各种样品池中，这给样品的拉曼测试带来很大

便利。样品池可以根据实验要求和样品的形状和数量而设计成不同的形状。为了适应固体、液体和气体多种形态样品的分析，样品室一般装置有三维可调的样品平台以及各种样品架。在一些特殊情况下，还可以配备样品温控系统。

c.光学系统(单色仪)经样品散射的光，其绝大部分为瑞利散射光，拉曼散射光强度仅为瑞利散射光强度的 10^{-9}～10^{-6}，散射光由外光路系统收集进入单色仪。单色仪是色散型拉曼光谱仪的心脏部分，它应具有杂散光小、色散度高等特点。为了降低瑞利散射光对检测强度较弱的拉曼散射光的影响，通常采用双单色仪(通过两个单色仪的串联，形成双单色仪)，有时甚至采用三单色仪来进一步降低杂散光，提高分辨率。但光栅的反射率一般小于 100%，使用多光栅必然要降低光通量，另外，由于多光栅的分光系统不可避免地采用多个反射镜，也会使光通量降低，特别在紫外区镜子的反射率往往不容易达到 90%以上的，故光反射损失较严重。

d.光电检测器 激光拉曼光谱仪中一般采用光电倍增管对光信号进行放大检测。由于拉曼散射强度很弱，这就要求光电倍增管要有高的量子效率和尽可能低的热离子暗电流。近年来液氮冷却的 CCD 型电子偶合器件探测器的使用，大大提高了探测器的灵敏度。由探测器输出的信号必须经过放大，然后由记录仪记录，或者将结果输出到计算机上。

③ 拉曼光谱仪的分类 拉曼光谱仪根据光学系统的不同可以分为两大类，一类为色散型激光拉曼光谱仪，另一类为傅里叶变换拉曼光谱仪。

色散型激光拉曼光谱仪主要由以下几个部分组成：激光光源→样品室（显微平台）→色散系统（单色仪）→检测器→数据处理系统。根据检测器的不同可将激光拉曼光谱仪分为单道和多道激光拉曼光谱仪。单道激光拉曼光谱仪的主要特点是由光电倍增管、直流放大器等组成单道探测器，它的优点是仪器分辨率好，精密度高；缺点为扫描时间长。多道激光拉曼光谱仪与单道激光拉曼光谱仪的不同之处是：由三极管阵列、像增强管等组成多道探测器。这类仪器具有收集散射光效率高，分析速度快，灵敏度高等优点；其缺点是仪器分辨率差。

傅里叶变换拉曼光谱仪主要有以下几个部分组成：激光光源→样品室→相干滤波器→迈克尔逊干涉仪→检测器→计算机处理数据(进行傅里叶变换)。它采用傅里叶变换技术对信号进行收集，多次累加来提高信噪比，并用近红外激光照射

样品，大大减弱了荧光背景，因而在化学、生物学和生物医学样品的非破坏性结构分析方面显示出了巨大的生命力。

④ 拉曼光谱联用技术及拓展

a.激光共焦显微拉曼光谱仪 激光共焦显微拉曼光谱仪成功地把拉曼谱仪和显微镜耦合，保留了显微镜的目镜，使观察样品更容易，空间分辨率小于 1 um，纵向分辨率达 2 um。该光谱仪把入射激光通过显微镜聚焦到样品上，从而可以在不受周围物质干扰的情况下，精确获得所照样品微区的有关化学成分、晶体结构、分子相互作用以及分子取向等各种拉曼光谱信息。显微拉曼分析技术在一些物品的鉴定上具有一系列优点：1 显微拉曼是一种微区分析，它的分辨率为 2um，这不仅能使它测试物质的主要成分，而且还能够鉴定其中的微量杂质或掺杂物，并且在进行光谱测试的同时，可以在显微镜下观察形貌；2 分析的物态不限于固体，同样能分析熔体、液体和气体；3 显微拉曼也是一种非破坏的方法，只需很少的样品，不需要特殊处理，可以直接测试，并对物体没有任何损伤。无论是液体、薄膜还是粉体，测定其拉曼光谱时都不需要特殊的样品制备，均可以直接测定。

而对于一些不均匀的样品，如陶瓷的晶粒与晶界的组成、断裂材料的端面组成等以及一些不便于直接取样的样品分析，利用显微拉曼具有很强的优势。一般利用光学显微镜将激光会聚到样品的微小部位(直径小于几微米)，采用摄像系统可以把图像放大，并通过计算机把激光点对准待测样品的某一区域，经光束转换装置即可将微区的拉曼散射信号聚焦到单色仪上，获得微区部位的拉曼光谱图。该仪器使用的局限性主要是测试含荧光的样品需选用不同的激发波长以避开激光。显微拉曼分析的最大特点是无损分析，在常温、常压下操作，同时直接测得样品的放大图像和拉曼谱图，因而广泛应用于高聚物、生物活性组织、陶瓷材料以及矿物等分析中。

b.拉曼光谱仪与气相和液相色谱联用 拉曼光谱作为一种提供分子结构信息的分析手段，具有广泛的应用前景，但对于结构极其相似的分子直接进行分析不易作出准确的判断。气相和液相色谱作为有效的分离手段应用面极广。早在 20 世纪 80 年代末 90 年代初，已有 Raman-液相色谱联用的报道，目前此方面的研究仍不断深入，进一步拓宽了拉曼光谱分析的应用范围。

c.光导纤维技术与拉曼光谱仪的联用 若在光路中采用光导纤维，可以对远距离、特殊环境样品的正常拉曼散射进行原位遥感探测。光导纤维的引入，使拉曼光谱仪用于工业在线分析以及现场遥测分析成为可能。Huy 等使用两个 10 m 长、100 um 直径的光纤，激光波长为 514.5 nm，对苯/庚烷混合物进行分析，获得非常好的结果。Benoit 等将光导纤维传感器用于拉曼光谱仪，使得液体样品的拉曼信号增强了 50 倍。Cooney 等人则比较了单个光纤与多个光纤应用于拉曼光谱仪的结果，发现光纤的应用将改善收集拉曼光的有效性。

d.衰减全反射装置(ATR)的应用将 ATR 用于拉曼光谱，改善了金属表面吸收物质的拉曼光谱强度，提高了方法的灵敏度。此方法的优点是通过改变内反射晶体的材料和光线的入射角来改变透射深度，以研究不同深度的结构情况。

e.近场拉曼分析技术 扫描近场光学显微镜与光谱仪的结合所形成的近场光谱仪，使光谱仪在分辨本领上发生了革命性的变化。用显微拉曼光谱仪可得到微米量级分辨率的常规光谱，但用近场拉曼光谱仪，光谱的空间分辨率则可达到纳米量级，从而可以对纳米尺度的物体诸如单个生物大分子和低维纳米材料等进行个体性的研究

(2)激光拉曼物相分析原理和方法

拉曼位移取决于分子振动能级的变化，不同的化学键或基态有不同的振动方式，决定了其能级间的能量变化。因此，与之对应的拉曼位移是特征的。这是拉曼光谱进行分子结构定性分析的理论依据。

①物相定量 利用拉曼光谱进行复合物成分的定量分析是令分析工作者关注的问题之一。拉曼信号在特定的条件下与待测样品浓度的关系为

$$I = K\Phi^0 C \int_0^b e^{-(ln10)(k_0+k)z} h_{(z)}\, dz \qquad (2\text{-}6)$$

式中，I 为样品表面被光学系统所接收到的拉曼信号强度；K 为拉曼散射截面积；Φ°为样品表面的激光入射功率；C 为样品中产生拉曼散射的物质浓度；k_0 和 k 分别为所用入射光和散射光的吸收系数；z 为入射光和散射光所通过的距离；h(z)为光学系统的传输函数；b 为样品池的宽度。

可以看出，在特定的工作条件下其拉曼散射光强度与样品中产生拉曼信号的待测物质浓度成正比，这正是拉曼光谱进行定量检测的依据。

在复合成分的定量分析中，主要采用以下两种方法：一是内标法，就是在被

测样品中不加其他基准物质而以样品溶液中一种稳定的波峰作为标准；二是外标法，它是在样品中加入一定的基准物，以基准物的特征峰作为标准进行定量分析。

② 晶粒大小分析 Raman 散射法可测量纳米晶晶粒的平均粒径，粒径由下式计算：

$$D = 2\pi\ (B/\Delta\omega)^{1/2} \tag{2-7}$$

式中，B 为一常数；Δω 为纳米晶拉曼谱中某一晶峰的峰位相对于同样材料的常规晶粒的对应晶峰峰位的偏移量。因此只要分别测量出纳米晶粒和大块晶粒的拉曼位移，利用两者的差值，即可计算出纳米晶粒的大小。

③ 介孔结构分析．沸石型分子筛和分子筛型无机微孔材料等介孔结构材料在催化、吸附和离子交换等领域中有广泛的应用。Angel 等于 1973 年第一次将拉曼光谱用于分子筛骨架研究。分子筛拉曼光谱的最强峰一般出现在 300~600 cm^{-1}，该峰被归属于氧原子在面内垂直于 T-O-T 键(T 指 Si 或 Al)的运动。人们通过对各种不同分子筛的研究，总结出了 $v_{T\text{-}O\text{-}T}$ 的频率，只含有偶数环的分子筛该谱峰出现在 500 cm^{-1} 处，含有五元环的分子筛 $v_{T\text{-}O\text{-}T}$ 的谱峰出现在 390～469 cm^{-1}，具体位置取次于分子筛的环的种类。因而通过拉曼光谱可以判断所合成的纳米介孔材料的结构。

2.3.2.4 电子衍射分析

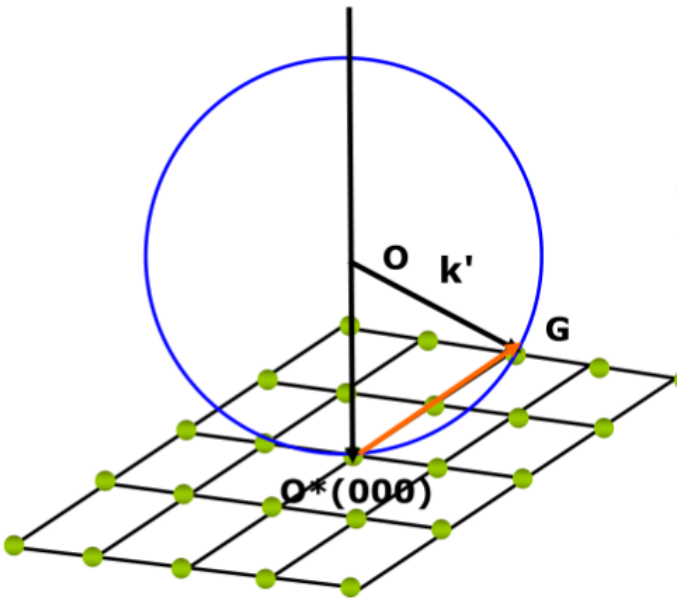

图 2.11 爱瓦尔德球图解

可以想像，AO'为入射电子束方向，它照射到位于 O 点处的晶体上，一部分

透射出去，一部分使晶面间距为 d 的晶面发生衍射，在 OG 方向产生衍射束。由于该表示方法首先由爱瓦尔德(Ewald)提出，故亦称为爱瓦尔德球(如图 2.11)。

如果我们要想判断一个特定的晶面能量产生衍射，或者衍射的方向如何，可以假想将这个晶面放在球心 O 处，沿其法线方向从 O^*点出发，射出一长度为 1/d 的射线，其与球面相交处若能满足布拉格关系(入射角等于反射角)，则说明其衍射成立；反之，说明不满足衍射条件。显然这种比较太不方便，如果能构造一种特殊的晶体点阵，它的每一节点都能代表一定晶面间距和晶面法向，则只要将这样的特殊点阵原点放在爱德瓦尔德球的 O^*点，并根据节点是否恰好位于球面上就能判断衍射是否发生和衍射线的方向，从而大大简化了衍射分析过程。

这种特殊的晶体点阵有两个基本性质：点阵矢量的大小等于正常晶面的面间距的倒数，点阵矢量的方向就是正常晶面的法向。我们将这个特殊的点阵命名为倒易点阵，上述规则称为倒易变换。显然任何正空间的点阵都能变为倒易点阵，或者说任何一个倒易点阵都有相应的正点阵存在(只要有耐心进行变换即可)，因而以后我们就直接用倒易点阵进行分析。将爱瓦尔德球与倒易点阵结合起来，就使衍射结果形象化了(如图 2.11)。

当电子束照射在单晶体薄膜上时，透射束穿过薄膜到达感光相纸上形成中间亮斑；衍射束则偏离透射束形成有规则的衍射斑点。这样就解释了单晶体电子衍射谱图的形成原因。对于多晶体而言，由于晶粒数目极大且晶面位向在空间任意分布，多晶体的倒易点阵将变成倒易球。倒易球与爱瓦尔德球相交后在相纸上的投影将成为一个个同心圆。显然，电子衍射结果实际上是得到了被测晶体的倒易点阵花样，对它们进行倒易反变换从理论上讲就可知道其正点阵的情况，这就是电子衍射花样的标定。

电子衍射主要研究金属、非金属以及有机固体的内部结构和表面结构，所用的电子束能量在 10^2~10^6 eV 的范围内。电子衍射与 X 射线一样，也遵循布拉格方程。电子束衍射的角度小，测量精度差。因此，主要用于确定物相及它们与基体的取向关系以及材料中的结构缺陷等。图 2.12 是单晶体电子衍射花样形成示意图。衍射过程遵循方程 $Rd=L\lambda$。其中 R 为衍射斑点与透射斑点的距离，d 为晶面的晶面间距；λ 为入射电子波的波长；L 为样品到底片的距离。该方程也可以用于相机常数的测定，一般用金来进行标定。

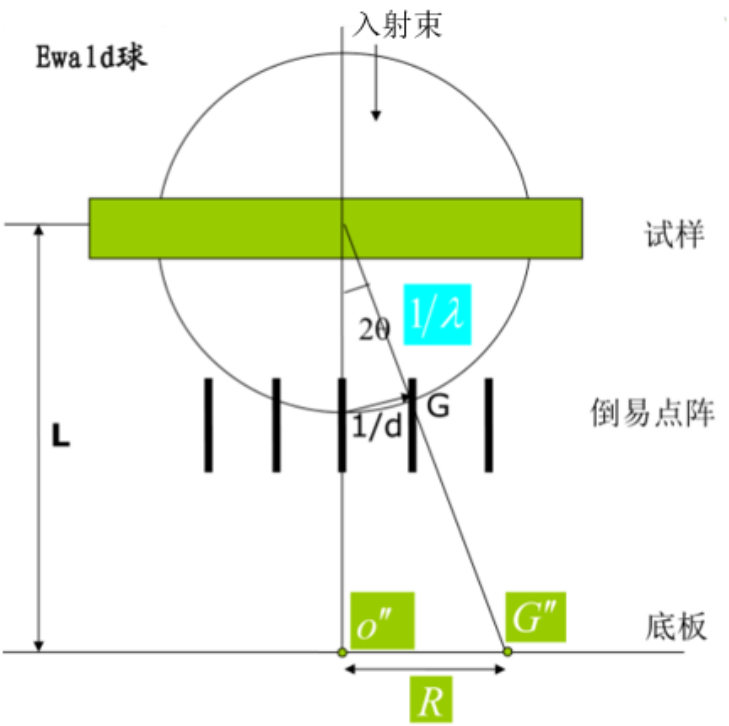

图 2.12 单晶体电子衍射花样形成示意图

电子衍射仪器

电子衍射工作是在透射电镜上进行的。自从 1927 年发现电子衍射现象，1931 年 Ruska 制成第一台电子显微镜以后，直到 40 年代末 50 年代初，由于透射式电子显微镜的结构和电子光学系统还不够完善，电子衍射工作主要在专门的电子衍射仪上进行。50 年代以后，电镜的电子光学系统日臻完善，特别是高压电源的改善提高了电子穿透能力，电子衍射工作开始在电镜上进行。在电镜上进行电子衍射工作的突出优点，是能够把对物相的形貌观察和结构分析结合起来。在这以前，由于只能进行复型观察，人们还只是把电镜当做高倍金相显微镜来使用。自从电子衍射工作搬上电镜以后，电子显微镜就已经是一种十分有力的由表及里的分析仪器了。

电子衍射分析方法

（1）选区电子衍射 通过在物镜像平面处插入一个孔径可变化的选区光阑，让光阑的孔只套住人们感兴趣的那个微区，那么光阑以后的成像电子束将被挡住，只有该微区的成像电子束才能通过光阑进入中间镜和投影镜参与成像。当把成像操作变换为衍射操作后，就可以获得选区的电子衍射花样。图 2.13 位选区电子衍射成像的原理图。

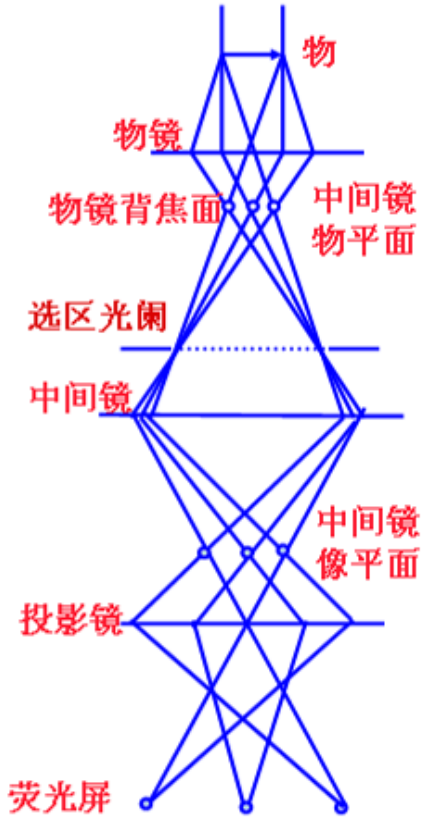

图 2.13 选区电子衍射成像

(2）会聚束电子衍射 透射电子显微镜中的会聚束电子衍射(Cover-sent-Beam Electron Diffraction，简称 CBED)，最早是由 Kosset 和 Mollenst-edt 实现的。传统电子衍射是以近乎平行的电子束射入试样，其透射束和衍射束在物镜后焦平面处分别构成透射斑点与衍射斑点，而会聚束电子衍射则是以具有足够大会聚角的电子束射到试样上，其透射束和衍射束分别会聚成一个盘而不是点，其盘内仍有强度分布，从而比一般电子衍射图含有更多的信息。随着仪器水平和实验技术的不断改进，人们对会聚束衍射花样中强度分布的了解越来越深刻，至今会聚束电子衍射已成为高分辨分析电子显微学的一个重要分支。从会聚束电子衍射花样可得到如下的信息：①可以从衍射花样强度分布的对称性确定晶体的点群、空间群，因为会聚束衍射花样的对称性依赖于所研究晶体的自身对称性；②会聚束衍射花样的清晰程度和完整性取决于照明区域是否有缺陷、样品的厚薄以及平整性，因此可利用会聚束衍射花样图得到有关样品厚度的测定、缺陷位的确定以及微区点阵参数的精确测定；③根据衍射花样可确定材料的应变大小、成分含量等；④可根据会聚束衍射花样，精确测定晶体的取向关系等。

会聚束电子衍射(CBED)技术是研究材料中纳米级微小区域结构特征的重要方法，在材料、物理、晶体学等学科有广泛的应用，特别是应变异质材料性能的一种极为重要的研究技术。

(3）能量过滤电子衍射能量过滤电子衍射分析方法利用常规透射电子显微镜技术，实验操作方便，且可通过电磁透镜聚焦，因而产生弹性散射的区域较小，可以考察样品微米级大小区域的结构。实验所需样品的厚度为 10～200 nm，也接近实际使用的薄膜厚度。实验中使用波长较短的电子束，可以测到较大的散射矢量，正空间分辨率高。此外能量过滤电子衍射利用计算机控制和电子能量损失谱仪计数，数据采集迅速方便，数据处理简捷。

(4）电子衍射花样的标定 由于单晶电子衍射谱直接反映晶体的倒易阵点配置，衍射花样简单，可以通过计算获得晶体对称性、相变、晶面间距以及点阵类型等晶体学数据。具体指标化过程可以通过计算机完成。

多晶衍射花样：由于样品是由取向混乱的小晶粒构成，因此多晶体的晶面间距的倒数为半径的倒易球面，其衍射花样为一系列的同心圆环，可以用类似粉末 X 射线的方法来处理，通过计算获得各衍射环所对应的晶面间距。由此可以分析此相的晶体结构或点阵类型，也可以由晶面指数和晶面间距获得点阵常数，可以和 X 射线衍射分析的数据对照。

多次衍射花样：由于衍射束的强度很大，几乎与投射束的强度相当，因此，可以产生二次衍射或多次衍射，使得衍射花样复杂化。

2.4 纳米材料的粒度分析

2.4.1 粒度分析的重要性

在纳米材料分析和研究中，经常遇到的纳米颗粒通常是指颗粒尺寸为纳米量级(1~100 nm)的超细微粒。由于该类材料的颗粒尺寸为纳米量级，本身具有小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应，因此具有许多常规材料所不具备的特性，在催化、非线性光学、磁性材料、医药及新材料等方面具有广阔的应用前景。因为纳米材料的粒度大小、分布、在介质中的分散性能以及二次粒子的聚集形态等对纳米材料的性能具有重要影响，所以，纳米材料的粒度分析

是纳米材料研究的一个重要方面。同样由于纳米材料的特性和重要性，促进了粒度分析和表征的方法和技术的发展，纳米材料的粒度分析已经发展成为现代粒度分析的一个重要领域。

2.4.2 粒度分析的方法和适用范围

(1）显微镜法

近年来采用综合性图像分析系统可以快速而准确地完成显微镜法中的测量和分析统计工作。综合性的图像分析系统可对颗粒粒度进行自动测量并自动分析统计。显微镜对被测颗粒进行成像，然后通过计算机图像处理技术完成颗粒粒度的测定。图像分析技术因其测量的随机性、统计性和直观性被公认为是测定结果与实际粒度分布吻合最好的测试技术。其优点是可以直接观察颗粒形状，可以直接观察颗粒是否团聚。缺点是取样的代表性差，实验结果的重复性差，测量速度慢。

（2）光散射法

激光粒度分析法是目前最为主要的纳米材料体系粒度分析方法，针对不同被测体系粒度范面，又可具体划分为激光衍射式和激光动态光散射式粒度分析方法。当一束波长为λ的激光照射在一定粒度的球形小颗粒上时，会发生衍射和散射两种现象，通常当颗粒粒径大于 10 λ时，以衍射现象为主；当粒径小于 10 λ时，则以散射现象为主。一般，激光衍射式粒度仪仅对粒度在 5 um 以上的样品分析较准确；而动态光散射粒度仪则对粒度在 5 um 以下的纳米、亚微米颗粒样品分析准确。缺点是这种粒度分析方法对样品的浓度有较大限制，不能分析高浓度体系的粒度及粒度分布，分析过程中需要稀释，从而带来一定的误差。在利用激光粒度仪对体系进行粒度分析时，必须对被分析体系的粒度范围事先有所了解，否则分析结果将不会准确。目前的激光粒度仪多以 500~700 nm 波长的激光作为光源，因此，衍射式粒度仪对粒径在 5 um 以上的颗粒分析结果比较准确，而对于粒径小于 5 um 的颗粒则采用了一种数学上的米氏修正。因此，它对亚微米和纳米级颗粒的测量有一定的误差，甚至难以准确测量。而对于散射式激光粒度仪，则直接对采集的散射光信息进行处理，因此，它能够准确测定亚微米、纳米级颗粒，而对粒径大于 5 um 的颗粒来说，散射式激光粒度仪则无法得出准确的测量结果。

激光光散射法可以测量 20～3500 nm 的粒度分布，获得的是等效球体积分布，测量准确，速度快，代表性强，重复性好，适合混合物料的测量。缺点是对于检测器的要求高，各仪器测量结果对比差。利用光子相关光谱方法可以测量 1~3000 nm 范围的粒度分布，特别适合超细纳米材料的粒度分析研究。测量体积分布，准确性高，测量速度快，动态范围宽，可以研究分散体系的稳定性。其缺点是不适用于粒度分布宽的样品测定。

(3)其他颗粒粒度测量方法

①基于颗粒布朗运动的粒度测定方法布朗运动是悬浮于介质(气体或液体)中的微小颗粒与介质分子相互作用产生连续不断的无规则运动。尽管布朗运动看起来复杂而无规则，但是，科学家们对其的深入研究还是揭示了布朗运动的某些统计规律，即在一定条件下和在一定时间内，颗粒所移动的平均位移均具有一定的数值，并且平均位移的平方与颗粒粒径成反比。对基于颗粒布朗运动位移的中心轨迹法和基于颗粒布朗运动速度的光缝法已进行了可行性论证。基于颗粒布朗运动的粒度测定方法为精确测量超细微粒的粒径分布开拓了新的技术领域。

②电泳法(clectrophoresis) 在电场力作用下，带电颗粒在悬浮体系中定向迁移，颗粒迁移率的大小与气颗粒粒度有关，通过测量其迁移率可以计算颗粒粒度。电泳法可以测量小于 1 un 的颗粒粒径，但只能获得平均粒度，难以进行粒度分布的测量。

③费氏法(fisher method)，费氏法属于稳流(层流)状态下的气体透过法。在恒定压力下，空气先透过被测颗粒堆积体，然后通过可调节的针形阀流向大气。根据空气透过颗粒堆积体时所产生的阻力和流量可以求得颗粒的此表面积及平均粒度。费氏法是一种相对测量方法，测得的粒度称为费氏平均粒度，不能精确地反映颗粒的真实粒度，也不能和其他粒度测量方法所得结果进行比较，仅用来控制工艺过程和产品质量。典型产品有美国的费歇尔亚筛级粉末测定仪。

④质谱法(mass spectrometry)

颗粒束质谱仪主要用于测量气溶胶中微小颗粒的粒度。目前，国外已有几个科研小组从事质谱法测定颗粒质量和粒度的研究，并且研究方法和技术路线各不相同。但是，其基本原理都是测定颗粒动能和所带电荷的比率 $mU^2/(2Ze)$颗粒速度 U 和电荷数 Z，从而获得颗粒质量 m，结合颗粒形状和密度则可求得颗粒粒

度。气溶胶样品首先在入口处形成颗粒束，再经差动加压系统进入高真空区，在高真空区中用高速电子流将颗粒束离子化，然后用静电能量分析仪检测离子化颗粒动能和电荷之比，用速度分析仪测定颗粒速度，最后颗粒束进入颗粒检测器，通过分析计算获得气溶胶中微小颗粒的质量和粒度分布。质谱法测定颗粒的粒度范围一般为 1~50 nm。

2.5 纳米材料形貌分析

2.5.1 扫描电镜

(1)扫描电镜(SEM)新进展。目前，扫描电镜主要朝着低压扫描电镜和环境扫描电镜方向发展。低压扫描电镜有较好的分辨率，而环境扫描电镜则可以在环境反应气氛下进行图像观察。

(2)低压扫描电镜 当加速电压低到 1 keV 时，用扫描电镜观察绝缘体样品就不会产生荷电效应，因此，在低加速电压下可以直接观察绝缘样品的表面形貌。一般采用场发射电子枪，加速电压为 500~7000 V，在 1000 V 时，其分辨率可以达到 10 nm。

(3)环境扫描电镜 环境扫描电镜(environmental scanning clectron mi-croscope, ESEM)是近年发展起来的新型扫描电镜，它与常规扫描电镜(SEM)的主要区别在样品室：常规扫描电镜样品室真空度必须低于 10^{-3} Pa，绝缘样品需要表面金属化；而 ESEM 的样品室通入气体处于低真空的“环境”状态，根据气体电离及放大原理，非导体及含水样品可以不经表面喷涂处理(喷金或喷碳)就能直接观察，ESEM 扩大了 SEM 的应用领域。如图 2.14 为环境扫描电镜。

图 2.14 环境扫描电镜

ESEM 成像原理及电子探测器的机理可以简单地描述为由电子枪发射的高能入射电子束穿过压差光阑进入样品室，射向被测定的样品，从样品表面激发出信号电子：二次电子-SE 和背散射电子-BSE。由于样品室内有气体存在，入射电子和信号电子与气体分子碰撞，使之电离产生电子和离子。如果在样品和电极板之间加上个稳定电场，电离产生的电子和离子会被分别引往与各自极性相反的电极方向，其中电子在途中被电场加速到足够高的能量时，会电离更多的气体分子，从而产生更多的电子，如此反复倍增。ESEM 探测器正是利用此原理来增强信号的，这又称为气体放大原理，但是样品室中气体分子的存在对手 SEM 的成像也有着副作用，由于气体分子对入射电子的散射使部分电子改变方向，不落在聚集点上，从而产生图像的背底噪声，同时入射电子使气体分子电离，产生电子和离子，也会加大图像的背底噪声，因而偏压电场的电压、方向区电极板的形状，气体状态（种类、压力等）和入射电子路径在等因素都会对图像的分辨率产生影响，必须选择适当的参数才能使分辨率的降低保持在最小的限度。

用常规的扫描电镜对非导体样品进行观察，观察前必须对非导体的表面进行金属化处理(镀金或镀碳)。采用环境扫描电镜进行观察时，样品室中的环境气体在入射电子和信号电子的碰撞下产生大量的电子和正离子，这些正离子会与样品

表面积累的电子迅速作用，消除充放电现象，使不导电的样品不经表面处理而直接观察成为可能，对于含水的样品来说，在足够的气压下，水的蒸发速度降低，潮湿样品不会很快地失去水分和变形，能够不经冷冻制样而直接观察其原来的自然形貌。高温环境扫描电镜可以进行化学反应的实时跟踪观测、材料的形成过程观察、生物细胞生长过程的观察以及含水样品的观测。

(4）扫描隧道显微镜(STM)的新进展 基于 STM 的基本原理，目前已发展起来的扫描探针显微镜(SPM)有原子力显微镜(AFM)、磁力显微镜(MFM)、弹道电子发射显微镜(BEEM)、光子扫描隧道显微镜(PSTM)、扫描电容显微镜(SCAM)、扫描近场光学显微镜(SNOM)、扫描近场声显微镜、扫描近场热显微镜、扫描电化学显微镜等。这些显微技术都是利用探针与样品的不同相互作用来探测表面或界面在纳米尺度上表现出的物理性质和化学性质，各有其适用范围和优势。例如 STM 是基于量子理论中的隧道效应原理研制而成。STM 图像不仅包括材料表面的形貌信息，而且包含样品表面电子态密度信息。它的分辨率能达到原子级，然而它只限于直接观测导体或半导体的表面结构。对于非导体材料须在其表面覆盖一层导电膜，导电膜的存在往往掩盖了表面的结构细节，而使 STM 失去了能在原子尺度上研究表面结构这一优势。AFM 探测的是针尖和样品之间的短程的原子间相互作用力。从理论上讲，由于原子力的等高图比态密度的等高图更忠实于真实的表面形貌，原子力显微镜所观察的图像比 STM 像更易于解释。由于它分辨率高，而且不受样品导电性的影响，其研究对象几乎不受什么局限，因此得到了广泛的应用。不仅如此，它还可直接观察记录在溶液体系中液-固界面的一些生物或化学反应过程。因此，最近几年，它在生命科学、材料科学等方面的应用不断增加，已成为普遍关注的热点。作为由 AFM 发展起来的 MFM，是研究磁性物质的一种很新的实验技术。与 AFM 不同的是，MFM 采用的探针是一磁性探针，通过检测针尖离开样品表面 10~20 nm 范围内磁力这一长程作用力的变化而得到样品表面磁畴结构的信息。它具有高分辨率、不破坏样品及样品无需特别制备等特点。近年来，在研究磁记录体系、磁性薄膜磁畴结构以及铁磁学基本现象等方面，MFM 越来越显示出其重要性和优越性。而利用 MFM 对有机铁磁体以及生物分于磁性的研究也逐渐引起广泛重视。

化学反应一般发生在溶液中。当 STM 工作在溶液中时，由于法拉第电流的

产生、样品表面水分子和其他离子的影响，使 STM 的成像变得非常困难，甚至不可能。电化学 STM 因解决了控制系统和针尖封装等关键技术问题而产生：20 世纪 90 年代美国、德国、日本等国的几个研究小组在溶液中用 STM 观察固体表面结构金属的欠电位沉积及生物体系取得了很好的研究结果；90 年代后期在溶液环境下，高清晰度、高分辨率观察分子获得成功。最近几年其研究领城不断扩大，已扩展到化学、物理、生物、电子、材料等众多领域，尤其在纳米科技研究方面取得了令人鼓舞的成果。运用电化学 SPM 技术，改进和提高实验技术，研究固液界面的微观结构，在溶液中进行原子、分子层次上的化学反应研究以区分原子、分子加工，构筑纳米结构，发现与利用单个分子的性质，揭示物质间反应的本质。

扫描近场光学显微镜(scanning near field optical microscope, NOM)是 20 世纪 80 年代以来发展起来的新型光学显微仪器。SNOM 不仅继承了传统远场光学显微镜的优势，而且突破了光的衍射效应的限制，使分辨率拓展到光波长的几分之一甚至十几分之一，即纳米尺度，实现了在纳米尺度上的光学显微成像。SNOM 得到的是样品的光学图像，而不仅仅是表面形貌图。因此，根据不同的衬度机制，采用不同的工作模式，可以获得样品更为丰富的信息。例如，利用样品的折射率、透射率以及反射率的差别可以考察样品的光学形貌；利用光谱衬度可以进行单分子成像并研究单分子光谱；利用样品的旋光衬度可以读出纳米磁畴结构，从而进行超高密度磁光存储。它在物理、化学、材料、信息及生物等领域具有广阔的应用前景。

2.5.2 透射电镜

在发展光纤探针制备和探针与样品近场间距非光学控制等关键技术基础上，研制成功的能与倒置光学显微镜联合使用的扫描切变力/近场光学显微镜，具有反射和透射等工作模式以及能在溶液环境中工作。利用这套系统，获得了多种样品的表面形貌和近场光学图像以及细胞内的荧光光谱。

电子显微镜的发展历史可概括如下。1924 年得布罗意(de Broglie)提出波粒二象性假说。1926 年布什(Busch)发现不均匀的波场可以聚焦电子束。1933 年柏林大学的克诺尔(Knoll)和卢斯卡(Ruska)研制出第一台电镜(点分辨率达到 50 nm）。

1939 年德国西门子公司生产出第一批商用透射电镜(点分辨率 10 nm)。1950 年开始生产高压电镜(点分辨率优于 0.3 nm，晶格条线分辨率优于 0.14 nm)。1956 年门特(Menter)发明了多束电子成像方法，开创了高分辨电子显微术。

电子显微镜的诞生，首先在医学生物上得到应用，随后用于金属材料研究。1949 年海登莱西(Heidenreich)第一个用透射电镜观察了用电解减薄的铝试样；20 世纪 50 年代开始，电镜直接观察到位错层错等以前只能在理论上描述的物理现象；1970 年日本学者首次用透射电镜直接观察到重金属的原子近程有序排列，实现了人类两千年来直接观察原子的夙愿。近年随着纳米材料的发展，利用电镜进行纳米材料的形貌分析已经是电镜的主要分析工作了（如图 2.15 所示）。

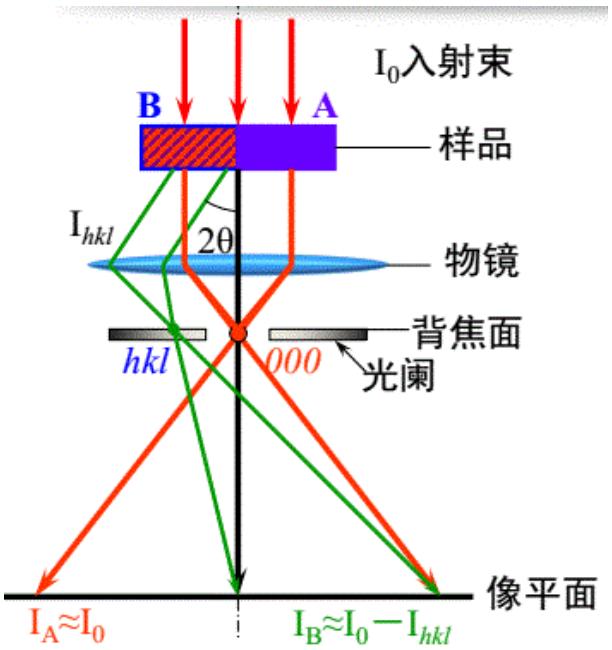

图 2.15 电子衍射成像原理

透射电子显微镜中，物镜、中间镜、透镜是以积木方式成像，即上一透镜的像就是下一透镜成像时的物，也就是说，上一透镜的像平面就是下一透镜的物平面，这样才能保证经过连续放大的最终像是一个清晰的像。在这种成像方式中，如果电子显微镜是三级成像，那么总的放大倍数就是各个透镜倍率的乘积。

$$M=M_0 \cdot M_i \cdot M_p \qquad (2\text{-}8)$$

式中，M_0 为物镜放大倍率，数值在 50～100 范围；M 为中间镜放大倍率，数值在 0~20 范围；M_p 为投影镜放大倍率，数值在 100~150 范围，总的放大倍率 M 在 1000~200000 倍内连续变化。

成像原理如下所述。

用物镜光阑选择透射波，观察到的像为明场像；用物镜光阑选择一个衍射波，观察到的是暗场像；在后焦平面上插上大的物镜光阑可以获得合成像，即高分辨电子显微像。高分辨显微像的衬度是由合成的透射波与衍射波的相位差所形成的。入射电子与原子发生碰撞作用后，会使入射电子波发生相位的变化。透射波和衍射波的作用所产生的衬度与晶体中原子的晶体势有对应关系。重原子具有较大的势，像强度弱。

高分辨像主要有晶格条纹像、一维结构像、二维晶格像（单胞尺度的像）、二维结构像（原子尺度的像与晶体结构像）和特殊像等种类。

①晶格条纹像如果用物镜光阑选择后焦平面上的两个波来成像，由于两个波的干涉，得到一维方向上强度呈周期变化的条纹花样，就是晶格条纹像。不要求电子束准确平行于晶格平面。常用于微晶和析出物的观察，可以揭示微晶的存在以及形状，但不能获得结构信息。但可通过衍射环的直径和晶格条纹间距来获得。

②一维结构像如果倾斜晶体，使电子束平行于某一晶面入射，就可以获得一维衍射条件的花样。使用这种衍射花样，在最佳聚焦条件下拍摄的高分辨率电子显微像不同于晶格条纹像，含有晶体结构的信息。即将观察像与模拟像对照，就可以获得像的衬度与原子排列的对应关系。

③二维晶格像：如果电子束平行于某晶带轴入射，就可以满足二维衍射条件的衍射花样。在透射波附近出现反映晶体单胞的衍射波。在衍射波和透射波干涉生成的二维像中，能观察到显示单胞的二维晶格像。该像虽然含有单胞尺度的信息，但不含原子尺度的信息，称为晶格像。

④二维结构像：在分辨率允许的范围内，尽可能多用衍射波成像，就可以使获得的像中含有单胞内原子排列的信息。一般结构像只有在比较薄的区域才能观察到，但对于轻元素在较厚的区域也可以观察到结构像。

2.5.2.1 透射电子显微镜的构造

透射电子显微镜由电子光学系统、真空系统和供电控制系统三大部分组成。主要框架结构由照明系统、样品室、成像系统、图像观察和记录系统组成。其中照明系统主要由电子枪和聚光镜组成。其中，真空系统是为了保证电子在整个狭长的通道中不与空气分子碰撞而改变原有轨迹而设计的，供电系统则是为提供稳

定加速电压和电磁透镜电流而设计的，它们是电子显微镜的两个辅助系统。

电子光学系统，又称镜筒，是电子显微镜的主体。最上部是照明系统，由钨丝阴极在加热状态下发射电子。经过电场加速形成一个直径 50 um 大小的电子源（相当于光学显微镜的光源）。

经过双聚焦镜，发散的电子束被聚焦在样品上（电子束斑直径仅有 3~5 um)。穿过样品的电子束经过物镜，在其像平面上形成第一幅高质量的样品形貌放大像，然后再经过中间镜和投影镜的两次放大，最终形成三级放大像而显示在荧光屏上，或当荧光屏竖起来时就被记录在照相底片上。

样品室是电子光学系统中的重要组成部分，位于聚光镜和物镜之间，其作用是通过沿平台承载样品，并能使样品平移、倾斜或旋转，以选择感兴趣的样品区域或位向进行观察分析。在特殊情况下，样品室内还可分别装有加热、冷却或拉伸等各种功能的侧插式样品座，供相变、形变等过程的动态观察。

电子显微镜对电子枪的要求是：能够提供足够数目的电子，发射电子越多，成像越亮；发射电子的区域要小，电子束越细，像差越小，分辨本领越好；电子速度要大，动能越大，成像越亮。普通热阴极电子枪主要由发夹式钨丝组成，当加热到高温时，钨丝发射出电子。六硼化镧灯丝以及场发射灯丝。

聚光镜主要可以起到增强电子束密度和将一次发散电子会聚起来的功能。一般分辨本领在 2～5 nm 的电镜均采用单聚光镜，可以将来自电子枪的直径为 100 um 的电子束会聚成直径为 50 um 的电子束。而对于分辨本领在 0.5 nm 的电镜均采用双聚光镜，可以得到一束直径为 0.4~1.5 um 的电子束。使用双聚光镜可以使照射到样品表面的电子束截面减小，不易使试样过热；减少了照明孔径角，使电子束接近轴照明；电子束强度高，具有较强的亮度；减少荷电效应；衍射效果明显。

电子与光子不同，是一种带电粒子，不能通过光学透镜的方式进行聚焦成像。但可以利用电场和磁场的作用使电子会聚成像。一般把利用静电场原理的透镜称为静电透镜；利用磁场原理的透镜称为磁透镜。电子束通过两端的离轴作用力和中间的向轴作用力的作用，使得电子束产生会聚。其焦距由电场分布来控制，一般的单透镜的焦距为 3~5 mm。磁透镜与静电透镜相比具有以下优点：磁场强度的改变要比电场强度的改变容易；在磁透镜中采用低电压（60~100 V），不存在

击穿的问题，而静电透镜需要上万伏的高压；磁透镜的像差较小，具有更好的分辨率。目前，在电镜中使用的主要是磁透镜。

成像部分主要由样品室、物镜、中间镜和投影镜等装置组成。样品室位于照明部分和物镜之间，一般还可以配置加热、冷却和形变装置。物镜是电镜最关键部分，是获得第一幅具有一定分辨本领、放大电子像的电子透镜。透射电镜分辨本领的好坏在很大程度上取决于物镜的优劣。物镜的最短焦距可达 1 mm，放大倍率约 300 倍，最佳理论分辨率可达 0.1 nm，实际分辨率可达 0.2 nm。加在物镜前的光阑称为物镜光阑，主要是起缩小物镜孔径角的作用。加在物镜后的光阑称为衬度光阑，可以提高振幅衬度作用。此外在物镜附近还装各有消像散器和防污染装置。中间镜和投影镜和物镜相似，但焦距较长，主要是将来自物镜的电子像继续放大。

①图像观察和记录系统 主要由荧光屏、照相机、数据显示等部件组成。

②真空系统 为了保证电子运动，减少与空气分子的碰撞，因此所有装置必须置于真空系统中，一般真空度为 10^{-4}~10^{-2} Pa。利用场发射电子枪时，其真空度应在 10^{-8}~10^{-6} Pa 左右。可采用机械泵、油扩散泵、分子泵等来实现。目的是延长电子枪的寿命、增加电子的自由程、减少电子与残余气体分子碰撞所引起的散射以及减少样品污染。

2.5.2.2 透射电子显微镜的样品制备

透射电子显微镜利用穿透样品的电子束成像，这就要求被观察的样品对入射电子束是“透明”的。电子束穿透固体样品的能力主要取决于加速电压和样品的物质原子序数。一般来说，加速电压越高，样品原子序数越低，电子束可以穿透样品的厚度就越大。对于透射电镜常用的加速电压为 100 kV，如果样品是金属，其平均原子序数在 Cr 的原子附近，因此适宜的样品厚度约 200 nm。显然要制备这样薄的金属样品不是一件轻而易举的事。因此当透射电镜诞生后，首先被用于观察医学生物样品，而金属样品遇到的困难就是样品制备问题。为了观察样品的表面形貌可以通过复型的方式把样品的形貌复制到中间媒体上如碳以及塑料薄膜上。利用透射电镜的质厚衬度效应，通过对中间媒体的形貌观察获得材料的表面形貌的方法。复型样品是一种间接制样的方式。一般有两种复型方法，分别是塑

料-碳二级复型技术和萃取复型技术。除此外，样品减薄技术也是目前常用一种透射电子显微镜的样品制备方法。

(1)表面复型技术 所调复型技术就是把金相样品表面经侵蚀后产生的显微组织浮雕复制到一种很薄的膜上，然后把复制膜(叫做“复型”)放到透射电镜中去观察分析。这样才使透射电镜应用于显示金属材料的显微组织有了实际的可能。常用的复型材料是塑料和真空蒸发沉积碳膜，碳复型比塑料复型要好。常见的复型是塑料一级复型、碳一级复型：塑料碳二级复型、萃取复型。

用于制备复型的材料必须满足以下特点：

a 本身必领是“无结构”的（或“非晶体”的），也就是说，为了不干扰对复制表面形貌的观察，要求复型材料即使在高倍（如十万倍）成像时，也不显示其本身的任何结构细节；

b.必须对电子束足够透明（物质原子序数低）；

c.必须具有足够的强度和刚度，在复制过程中不致破裂或畸变；

d 必须具有良好的导电性，耐电子束轰击；

e.最好是分子尺寸较小的物质-分辨率较高。

1 塑料-碳二级复型技术 塑料-碳二级复型技术是复型制备中最稳定和应用最广泛的一种技术。特点是在样品制备过程中不损坏样品表面、重复性好、导热性好。具体制备方法如下。a．在样品表面滴上一滴丙酮，然后用 AC 纸贴在样品表面，不留气泡，待干后取下。反复多次清除样品表面的腐蚀物以及污染物。最后一张 AC 纸就是需要的塑料一级复型。b.把复型纸的复型面朝上固定在衬纸上。利用真空镀膜的方法蒸镀上重金属，最后再蒸镀上二层碳，获得复合复型。c. 将复合复型剪成直径 3mm 的小片，放置到丙酮溶液中，待醋酸纤维素溶解后，用铜网将碳膜捞起，经干燥后，样品就可以进行分析了。

2 萃取复型技术 其目的是如实地复制样品表面的形貌，同时又把细小的第二相颗粒（如金属间化合物、碳化物和非金属夹杂物等）从腐蚀的金属表面萃取出来，被萃取出的细小颗粒的分布与它们原来在样品中的分布完全相同，因而复型材料就提供了一个与基本结构一样的复制品。萃取出来的颗粒具有相当好的衬度，还可以在电镜下做电子衍射分析。萃取复型的方法很多，最常用的是碳萃取复型和火棉胶-碳二次萃取复型方法。

(2)样品减薄技术

复型技术只能对样品表面形貌进行复制，不能揭示晶体内部组织结构信息，受复型材料本身尺寸的限制，电镜的高分辨率本领不能得到充分发挥，萃取复型虽然能对萃取物相作结构分析，但对基体组织仍是表面形貌的复制。而固体样品直接分析需要对电子束透明，样品制备过程不影响其原有的结构，样品不能太厚，应该尽量减少非弹性散射所造成的影响，如色差、衬度的降低等。一般应采用离子减薄的方法把所分析区域减到合适的厚度。

在这种情况下，样品减薄技术具有许多特点：可以最有效地发挥电镜的高分辨率本领；能够观察金属及其合金的内部结构和晶体缺陷，并能对同一微区进行衍衬成像及电子衍射研究，把形貌信息与结构信息联系起来，能够进行动态观察，研究在变温情况下相变的生核长大过程以及位错等晶体缺陷在引力下的运动与交互作用。

用于透射电镜观察试样的要求是．它的上下底面应该大致平行厚度应在50~500 nm，表面清洁。由大块试样制备薄膜一般需要经历以下三个步骤：①利用砂轮片、金属丝或用电火花切割方法切取厚度小于 0.5 mm 的薄块。②用金相砂纸研磨，把薄块减薄到 0.1~0.05 mm 左右的薄片。这种方法可能会严重发热或形成应力使样品受到影响，为此可采用化学抛光法，它的特点是可用于陶瓷等不导电的样品。③用电解抛光的方法进行最终减薄，在孔洞边缘获得厚度小于 500 nm 的薄膜。

2.6 纳米材料的界面分析

2.6.1 界面分析的重要性

扫描探针显微镜 (Scanning Probe Microscopes，简称 SPM)包括扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)、激光力显微镜(LFM)、磁力显微镜(MFM)、静电力显微镜以及扫描热显微镜等，是一类完全新型的显微镜。

它们通过尖端粗细只有一个原子大小的探针在非常近的距离上探索物体表面的情况，可以分辨出其他显微镜所无法分辨的极小尺度上的表面细节与特征。由于采用了扫描探针技术，轻而易举地克服了光学显微镜所受的 Abbe 囿限，能

够以相当高分辨率探测原子与分子的形状，确定物体的电、磁与机械特性，甚至能确定温度变化的影响。在使用这种显微镜时无需精确制样，在物理学、化学、生物、化学、生物、微电子学与材料科学等领域获得了极为广泛的应用，人们逐渐认识到：这类显微镜的问世不仅仅是显微技术的长足发展，而且标志着一个科技新纪元-纳米科技时代的开始。

1982 年，国际商业机器公司苏黎世实验室的葛•宾尼(Gerd Binnig)博士和海•罗雷尔(Heinrich Rohrer)博士及其同事们共同研制成功世界第一台扫描隧道显微镜（Scanning Tunneling Mioroscope，以下简称 STM)。它的出现，使人类第一次能够实时地观察单个原子在物质表面的排列状态和表面电子行为有关的物理、化学性质，在表面科学、材料科学、生命科学等领域的研究中有着重大的意义和广阔的应用前景，被国际科学界公认为 20 世纪 80 年代世界十大科技感就之一。为表彰 STM 的发明者们对科学研究的杰出贡献，1986 年宾尼和罗雷尔被授予诺贝尔物理学奖。

在 STM 出现以后，又陆续发展了一系列工作原理相似的新型显微技术，包括原子力显微镜（Atomic Force Microscope，以下简称 AFM)、横向力显微镜(Lateral Force Microscope，以下简称 LFM)等，这类基于探针对被测样品进行扫描成像的显微镜统称为扫描探针显微镜。

扫描探针显微镜以其分辨率极高（原子级分辨率），实时、实空间、原位成像，对样品无特殊要求（不受其导电性、干燥度、形状、硬度、纯度等限制），可在大气、常温环境甚至溶液中成像，同时具备纳米操纵及加工功能，系统及配套相对简单，廉价等优点广泛被材料科学应用于纳米科技、物理、化学和生命科学等领域，并取得许多重要成果。

扫描探针显微镜的基本原理是：控制探针在被检测样品的表面进行扫描，同时记录下扫描过程中探针尖端和样品表面的相互作用，就能得到样品表面的相关信息。利用这种方法得到被测样品表面信息的分辨率取决于控制扫描的定位精度和探针作用尖端的大小。

SPM 具有的独特优点：SPM 所具有的独特优点可归纳为以下五条。①原子级高分辨率。如 STM 在平行和垂直于样品表面方向的分辨率分别可达 0.1 nm 和 0.01 nm，即具有可以分辨出单个原子，具有原子级的分辨率。②可实时地得到实

空间中表面的三维图像，可用于具有周期性或不具备周期性的表面结构研究。这种可实时观测的性能可用于表面扩散等动态过程的研究。③可以观察单个原子层的局部表面结构，而不是体相或整个表面的平均性质，因而可直接观察到表面缺陷、表面重构、表面吸附体的形态和位置以及由吸附体引起的表面重构等。④可在真空、大气、常温等不同环境下工作，甚至可将样品设在水和其他溶液中，不需要特别的制样技术，并且探测过程对样品无损伤。这些特点适用于研究生物样品和在不同试验条件下对样品表面的评价，例如对于生相催化机理、超导机制、电化学反应过程中电饭表面空化的监测等，⑤配合扫描隧道谱 STS(Scaraming Tunneling Spectroscopy)可以得到有关表面结构的信息，例如表面不同层次的态密度、表面电子阱、电荷密度波、表面势垒的变化和能隙结构等。

此外，在技术本身，SPM 具有设备相对简单、体积小、价格便宜、对安装环境要求较低、对样品无特殊要求、制样容易、检测快捷、操作简便等特点，同时 SPM 的日常维护和运行费用也十分低廉，因此，SPM 技术一经发明，就带动纳米科技快速发展，并在很短的时间内得到广泛应用。

2.6.2 界面分析的种类和适用范围

2.6.2.1 扫描隧道显微镜

1982 年第一台扫描隧道显微镜(STM)问世。它的问世，使人们第一次能够实时地观察到原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物理化学性质，对表面科学、材料科学，生命科学和微电子技术的研究有着重大的意义和广阔的应用背景，被科学界公认是表面科学和表面现象分析的一次革命。1983 年，利用扫描隧道显微镜(STM)在实空间观察到 Si(111)的 7×7 结构。STM 可以解决每一种导电的固体表面在原子尺度上的局域电子结构，因而可以获得局域原子结构。原子力显微镜(AFM)可以获得绝缘体表面的局域原子结构。STM 和 AFM 具有在不同环境下成像的能力，且具有对样品无损伤等优点，可以用来进行过程的观察。

(1)STM 原理 扫描隧道显微镜(STM)的基本原理是利用量子理论中的隧道效应，将原子线度的极细探针和被研究物质的表面作为两个电极，当样品与针尖的距离非常接近时(通常小于 1 nm)，在外加电场的作用下，电子会穿越两个电极之

间的势垒流向另一个电极，这种效应即是隧道效应。隧道电流的强度对针尖与样品表面之同的距离非常敏感，如果距离减小 0.1 nm，隧道电流将增加一个数量级，因此利用电子线路控制隧道电流的恒定，并用压电陶瓷材料控制针尖在样品表面的扫描，则探针在垂直于样品方向上高低的变化就反映出了样品表面的起伏，将针尖在样品表面扫描运动时的轨迹直接在荧光屏或记录纸上显示出来，就得到了样品表面态密度的分布或原子排列的情况。表面结构可以用恒定电流模式画出，这时记录的是受反馈控制的针尖的上下运动，而在每一个 x-y 位置上，隧道电流恒定不变，也可以用恒定高度模式画出，这时记录的是隧道电流随位置的变化，而针尖在表面之上保持恒定高度。恒高模式在高速扫描时使用，但要求表面很光滑时才能使用。对于粗糙表面的形貌，需要采用恒流模式。

(2）STM 信息

STM 通常被认为是测量表面原子结构的工具，具有直接测量原子间距的分辨率。但必须考虑电子结构的影响，否则容易产生错误的信息。其实，在考虑了隧穿过程以及样品表面与针尖的电子态的性质后，STM 代表的应该是表面的局部电子结构和隧穿势垒的空间变化。

①隧道效应和隧道电流隧道扫描显微镜的基本原理是基于量子力学的隧道效应。根据量子力学理论的计算和科学实验的证明，当具有电位势差的两个导体之间的距离小到一定程度时，电子将存在一定的概率穿透两导体之间的势垒从一端向另一端跃迁，这种电子跃迁的现象在量子力学中被称为隧道效应，而跃迁形成的电流叫做隧道电流，之所以称为隧道，是指好像在导体之间的势垒中开了个电流隧道一样。在 STM 中将原子线度的极细针尖和被研究物质的表面作为两个电极，当样品与针尖的距离非常接近时(通常小于 1 nm)，在外加电场的作用下，电子会穿过两个电极之间的绝缘层流向另一个电极，形成隧道效应。隧道电流强度与针尖与样品表面之间的距离非常敏感，如果距离小于 0.1 nm，电流将增加一个数量级。遂穿电阻与针尖垂直移动距离的关系：

②偏压极性的影响 隧道电流的电子是从满态（或能带）过渡到未占态（或能带）的。隧道电压的方向决定了电子是从样品流向针尖还是从针尖流向样品。由于接收隧道电子的局域原子轨道不同，正偏压像与负偏压像发生了位移。

③电子结构和 STM 像 STM 通常被认为是测量表面原子结构的工具，具有

直接测量原子间距的分辨率。但必须考虑电子结构的影响，否则容易产生错误的信息。其实，在考虑了隧穿过程以及样品表面与针尖的电子态的性质后，STM 代表的应该是表面的局部电子结构和隧穿势垒的空间变化。

④态密度效应 电极的态密度对隧道谱和隧道像有重要的影响。隧道电流等值图表明电流局域于吸附原子，并由于吸附原子比衬底突出，而得到大大的增强。此外，隧道电流随 E_F 附近的态密度的增加而增加。计算发现 s 和 p 电子态的贡献最大，而 d 电子态几乎没有贡献。

⑤扫描隧道谱 电荷密度的分布反映了原子的起伏。通过在每一原子位置改变偏压，用 STM 记录 I-V 关系，就是扫描隧道谱(STS)方法。STS 可以测量表面上局部位置的能级，经过处理可以绘出单个表面电子态的位置。STS 可以用于半导体材料的表面与界面研究。

⑥从隧穿到点接触模式的过渡 在密接的针尖-表面距离内，除隧穿效应外，还存在两种传导模式：电子接触和点接触。电子接触是指当针尖接近样品到充分近的距离，以致影响了各自的波函数，导致在 E_F 以上出现针尖诱发的亚能带。点接触是指由于在 E_F 以下产生亚能带，随着弹道输运起动，能量势垒崩塌。

(3）STM 成像过程 一个原子级锐利的针尖，相对于样品加一偏压，并位于样品表面 1 nm 处。由于穿过缝隙区域的真空势垒产生电子隧穿，在样品和针尖之间产生一个纳安级的电流。该电流随狭缝间距的增加，以指数形式降低。针尖的运动由在三个方向上的压电传感器控制，通过在传感器上加一定的电场，使之发生变形来推动针尖的移动。基本上每增加 1 V 就可以产生 1 nm 左右的膨账和收缩，从而使针尖在纳米量级移动。假定电子态局域在每一个原子的位置上，则测量在表面上扫描的针尖的信号就可以给出表面原子结构。结构可以用恒定电流模式画出，这时记录的是受馈控制的针尖的上下运动，而在每一个 x-y 位置上，隧道电流恒定不变。结构也可以用恒定高度模式画出，这时记录的是隧道电流随位置的变化，而针尖在表面之上保持恒定高度。恒高模式在高速扫描时使用，但要求表面很光滑时才能使用。对于粗糙表面的形貌，需要采用恒流模式。STM 要求扫描的范围从 10 nm~1 um 以上，可以用来观察原子水平的样品形貌。

①工作模式 通过监测样品上每点的电流，样品表面的电子图形就被实时保存下来。当针尖与样品间距保持不变时，每点上的电流值就被记录，我们把这种

操作称为恒高模式(CHM)；相应的，扫描样品时如果隧道电流保持不变的话，此模式为恒流模式(CCM)。每种模式都有它自己的优势，恒高模式主要用来研究样品的电特性(光谱学)，而恒流模式是最普通的一种，它可以复制样品的表面图像。对于这两种模式，图像都是那种灰色图片，亮点对应高电流值或样品上的“山峰”，而暗点则表示低电流或“山谷”。

②仪器构造 STM 是近场成像仪器，它基于原子级锐利的探针和样品表面之间的隧穿原理而运作。通过隧穿过程中针尖在表面上横向扫描，以恒流或恒高模式得到表面的像。这就要求仪器具有准确稳定的隧道结构、很高的机械稳定性、抗振动和抗冲击的隔离性能以及具有热漂移补偿功能。主要利用压电器件进行细调节，可以从 0.5 nm 到几十微米。为了保证 0.01 nm 的扫描精度，扫描电压的精度必须在 3 mV 以上。

③针尖 STM 能达到的横向分排率直接与针尖所具有的原子级的锐度有关。表面起伏不平的振幅由下式给出：Δ 正比于 $\exp(-\beta(R+d))$；d 为间隙距离；R 为针尖半径；β 为逆衰减长度。针尖表面的材料很重要，因为对谱的分析依赖于针尖和样品之间的联合态密度。Pt、Pt-Ir、W 等材料。STM 探针的最尖端非常尖锐，通常只有一两个原子。只有原子级锐度的针尖才能得到原子级分辨率的图像，好比只有刻度精确的尺子才能测量得到精确的尺度一样。STM 探针通常是用电化学的方法制作的。日前也有人用剪切的简单方法得到尖锐的针尖。

④位置调控 STM 的另一个重要器件是压电陶瓷，压电陶瓷是一种性能奇特的材料，当在压电陶瓷对称的两个端面加上电压时，压电陶瓷会按特定的方向伸长或缩短，而伸长或缩短的尺寸与所加的电压的大小呈线形关系。也就是说，可以通过改变电压来控制压电陶瓷的微小伸缩。把三个分别代表 X、Y、Z 方向的压电陶瓷块组成三角架的形状，通过控制 X、Y 方向伸缩达到驱动探针在样品表面扫描的目的，通过控制 Z 方向压电陶瓷的伸缩达到控制探针与样品之间距离的目的。

⑤样品制备 在 STM 研究中，要求样品表面光滑和清洁，此外还需要很好的导电性能。人们发现即使这些材料本质上是非导体，但是当它们被置于一个导电培养基上的薄膜时，微弱的隧道电流出现了。在培养基上得到图片的原理还不甚清楚，但是有人认为培养基和上面的分子形成了一种混合状态，该状态是活泼的

能量态和可以映射被吸附物的分子几何图像的电子分布状态的合成。在 STM 的实验中，用于培养基的最普通的材料是石墨，其他的层状物质如 MoS_2、WSe_2 等也可被轻易地制备用来进行 STM 研究。

(4)STM 图像解释 STM 图像反映的是样品表面局域电子结构和隧穿势垒的空间变化，与表面原子核的位置没有直接关系，并不能将观察到的表面高低起伏简单地归纳为原子的排布结构。

在 STM 图像解释应注意下面的几个问题。

①STM 像并不直接反映表面原子核的位置。它反映的是样品表面波函数的起伏。在不同的偏压下，探测到的是不同的表面波函数，要么反映费米能级的具体位置。要么反映费米能级以下的表面电子结构，而不是原子核的具体位置。

②针尖电子态的影响。在解释 STM 图像时，有时需考虑针尖电子态的影响。严格讲，电流由样品电子态和针尖电子态的卷积决定。因此，STM 图像并非单纯地反映样品表面的局域电子态性质，针尖电子态也会影响成像结果。

③STM 成像的倒易原理。在针尖与样品之间存在根本的微观对称性：在观测中把针尖与样品中“起作用的”电子态加以交换，其像应该相同。换言之，微观尺度的成像可以解释为或者是用针尖态来探测样品态。STM 成像的倒易原理可以很好地解释金属表面大的 STM 图像起伏。

(5)STM 的特点 与其他表面分析技术相比，STM 有许多优点。它由于原子级分辨率，平行和垂直于表面方向的分辨率分别高达 0.1 nm 和 0.01 nm，即可分辨出单个原子。它可以得到单原子层表面的局部结构，可以直接观测到局部的表面缺陷、表面重构、表面吸附的形态和位置以及由吸附体引起的表面重构等。在获得样品表面形貌的同时，也可得到扫描隧道谱，可用于研究表面的电子结构等。STM 可实时地得到在实空间中表面的三维图像，可用于研究具有周期性或不具备周期性的表面结构，非常有利于对表面反应、扩散等动态过程的研究。

(6)STM 应用 高分辨率的 STM 的应用范围不只局限在操纵物质，最近，在生命系统（被誉为生物导体）中的应用吸引了众人的目光，某些材料已经得到观测，这些材料包括规则的单层体（液晶)、多肽物质、导电聚合体、生物材料等。

①纳米加工技术 基于扫描探针显微镜的纳米加工技术，包括了一种纳米刻蚀技术(nanolithgraphy)。这种技术可以实现在纳米尺度上制备产品。目前刻蚀图

形的线宽约为 10 nm。日本 NEC 公司已研制出超高密度记录技术，其记录密度为目前磁盘的 3000 倍。若将 STM 刻蚀技术与分子束外延薄膜生产技术相结合，即可用于制造三维尺寸均匀的纳米级的量子器件。例如利用砷镓和砷铝镓多层分子束外延薄膜材料加上纳米刻蚀，即可构成电或光的量子器件。这将对微电子、激光技术和光电技术带来革命性的影响。

②原子操纵 扫描探针显微镜所提供的单个原子、分子的操纵手段还可能导致原子级的计算机开关器件的诞生。相当方便地移走材料表面的某一种原子和搬来另一种原子，从而形成一种新材料。这一切在数分钟内就可以完成。这种显微镜最激动人心的用途就是用于制造“原子尺寸”的计算机和毫微芯片。

③金属和半导体表面的 STM 研究 STM 是又一新型、先进的表面分析技术，它能在多种实验环境(真空、大气、溶液、低温等)下高分辨地实时观察导体和半导体表面的表面结构，提供其他表面分析技术不能提供的新信息。STM 的出现，使得金属、半导体表面几何结构和电子结构的研究进入了一个新的层次。

从理论上讲，某些金属的表面结构可以根据晶体的结构推断，但实际上许多表面为了达到能量最低往往发生重构，化学吸附引起的表面重构，用 STM 研究有独特的优点。它不仅能实现实时观察具有或不具有周期性结构的金属表面，而且通过比较具有不同气体覆盖度的金属表面 STM 图，可以研究化学吸附诱导金属表面重构的成核和生长等微观机理。

STM 图像反映的是表面局域态密度的形貌，就清洁金属表面而言，这些形貌通常正好反映了表面势垒的形状，表面势垒的形状与表面原子的位置密切相关，因此用 STM 图像直接反映金属表面的几何结构。在某些情况下，STM 能分辨出具有密堆积结构的金属表面的单原子，通常能实时观察到金属表面的主要特征，如台阶、平台以及平整度等微观结构。

氧化学吸附常常诱导金属表面发生复杂的重构，金属铜就是其中的一例，当在 100 ℃时，把 Cu(110)表面暴露在 0.1~1 L(1L=1.33^{-4} Pa•s)的氧气中，STM 观察发现沿着(001)方向形成了孤立的 Cu-O-Cu 原子链，而且链的最小尺寸是 6 nm×0.36 nm，当把 Cu(110)表面暴露在 1-2 L 的氧气中，发现表面有 Cu-O-Cu 原子链构成的岛，它们的单位网络在(110)方向有两倍周期性。

STM 在半导体材料科学领域中应用的另一个重要方面是，研究半导体表面

的电荷密度波，它能同时直接观察原子晶格和电荷密度波相有关的电荷密度调制，由此获得电荷密度波的振幅、相位、取向相转移以及电荷密度液相种类与温度的关系等微观结构信息。

④表面吸附质的结构与表面研究 STM 的研究不仅仅是观察表面的物理性质，另一个重要方面是研究表面上发生的物理与化学过程。例如观察金属膜与半导体硅化物形成的初始阶段，进而研究 Schottky 势垒的形成及晶体取向生长的性质；通过观察半导体样品表面的能隙状态来研究费米能级；研究表面化学反应的原子级细节；对原子簇化合物进行深入研究，以寻求更新更多的特种催化剂。

利用 STM 在表面有序动力学方面已有人进行了细致的研究，首先从三维有序角度出发，观察了 Si 在(100)表面的有序过程，对有序过程的观察由三维扩展到三维，在对相邻 Si(111)面台阶成束过程的观察中，可以看到平衡的晶相转变，其后又观察到 Si 在(001)上的次单层生长，看到了各向异性的岛状物。

在金属薄膜及高温超导薄膜的研究方面，也有人进行过一些初步的研究，目前在室温下已经获得真空沉积在 MoS_2 表面的金薄膜的 STM 图像，通过对面积为 40nm×30nm 的区域扫描，观察到了由几个原子层构成的准二维生长的金岛，其形状为扁球状，同时也观察到了反映 Au(111)面的原子态密度起伏，在观察过程中发现随着针尖的扫描，吸附岛在不断移动并改变形状。

利用 STM 在原子级细节上研究表面化学反应，现阶段主要是通过比较清洁的、有明显特征的表面与一定量的反应性气体接触前后的 STM 图像来进行的。在研究表面扩散过程的微观细节方面，STM 同样是一种有效的实验工具，以金属表面电子扩散为例，在清洁的、退过火的 Au(111)表面上看到了室温下 Au 原子表面扩散的效果，STM 有足够高的分辨率用以监测扩散过程中连续变化的金属表面形貌，还能看到单原子台阶水平的表面形貌特征。

在研究表面电子结构方面。STM 能够以谱图的方式显示表面状态的能量和空间位置通过 STM 观察 HOPG（高定向石墨）表面上的单层金属岛状吸附的局域原子结构，发现晶格是长方形的，而不是密堆积，与体相的情形不同，有人在室温下获得了真空沉积在 MoS_2 表面的金薄膜 STM 图像，观察到了由几个原子层构成的准二维生长的金岛，其形状为扁球状，同时也观察到了反映 Au(111)的原子态密度起伏。

⑤STM 在生命科学研究领域的应用 STM 在核酸结构、蛋白质和酶的结构、生物膜结构以及超分子水平的生命结构的研究中取得了一系列的成果。STM 能够在较高的分辨率水平上观察样品的实三维表面结构，可适用于不同的探测环境，可改变观测范围，为研究各种不同层次的生命结构提供了可能，能在接近原子水平、分子水平、超分子水平、亚细胞水平等全面地研究生物样品的结构。对裸露的I型胶原蛋白进行的 STM 获得了高分辨率的图像，能够看到单个胶原蛋白链上约 9 nm 的周期性峰，研究者认为这一周期反映了胶原蛋白单体链的周期性。在对细胞骨架的 STM 研究中，已经分别获得了微管蛋白和中等纤维的图像。

⑥STM 十分适合于表面手性问题的研究 近年来，借助 STM、LEED、TPD 等多种先进表面表征技术，科学家在表面手性这一领域进行了多方面的探索，建立了研究二维手性现象的方法学。

表面分子的手性识别除了对吸附（或反应）于表面的手性分子对映异构体绝对手性的识别和确认，还包括对吸附于表面的前手性分子的识别。利用 STM 等先进的表界面分析技术，人们对于在表面发生的手性现象的研究取得了新的进展。从对于分子手性的判断、手性分子堆积形成的组装结构，到分子吸附引起的特殊表面结构的研究获得了许多重要成果，这些结果对于不同手性异构体的分离、催化不对称合成的机理研究以及对于手性起源的探索都具有十分重要的价值。手性修饰的表面最直接的应用价值在子对不对称异相催化机理的理解和新型催化剂的探素。另外，由于具有特定结构的手性分子能够自发形成手性分离的二维晶畴，利用 STM 进行外消旋体的分离和拆分是可能的。

在超高真空或溶液中，利用 STM 技术对芳香化合物的研究已经取得了很大的进展。对许多芳香烃类化合物，已经在不同的条件如低温和室温、物理吸附和化学吸附、低覆盖度和饱和覆盖度、不同的隧道电压和电流参数下，成功地得到了高分辨率的 STM 图像。通过苯与 CO 在 Rh(111)上的共吸附，使人们第一次得到了有机分子的高分辨率 STM 图像。同时，芳香化合物由于其结构简单，含有大的 π 共轭体系等优点，被广泛用于 STM 成像机理的研究。通过理论计算，成功地模拟了苯分子的 STM 图像，解释了三圆瓣结构，并把不同类型的 STM 图像与苯在不同吸附位上的吸附联系起来。另外，芳香烃类化合物主要通过元共轭体系与基底发生作用，对苯、萘等系列芳香化合物的比较研究中可以看出，芳香化

合物与基底的作用随着环的增加而增加。

STM 不仅仅是被动地观测表面结构的工具，现在正越来越多地被用来主动地诱导表面发生局部的物理或化学性质的变化，以对表面进行纳米尺度的加工，构建新一代的纳米电子器件，或者发展新一代的超高密度信息存储器件。自 20 世纪 90 年代以来，许多研究人员探索利用 STM 进行超高密度的数据存储。

2.6.2.2 原子力显微镜

尽管 STM 有许多其他现代表面分析技术无法相比的优点，仪器本身因为原理所造成的局限也很多：只能对导体和半导体进行研究，不能直接研究绝缘体和有较厚氧化层的样品：为了弥补 STM 的这一缺陷，1836 年由 Binmg、Qusie 和 Gerber 发明了原子力显微镜(AFM)．或者称为扫描力显微镜(SFM)，跟所有的扫描探针显微镜一样，AFM 使用一个极细的探针在样品表面进行光栅扫描，探针是位于悬臂的末端顶部，该悬臂可对针尖和样品间的作用力作出反应。AFM 提供一种使锐利的针尖直接接触样品表面而成像的方法。绝缘的样品和有机样品均可以成像，并可以获得原子分辨率的图像。AFM 的应用范国比 STM 更为广阔，AFM 实验可以在大气、超高真空、溶液以及反应性气氛等各种环境中进行，除了可以对各种材料的表面结构研究外，还可以研究材料的硬度，弹性、塑性等力学性能以及表面微区摩擦性质，也可以用于操纵分子、原子进行纳米尺度的结构加工和超高密度信息存储。

仪器结构和工作原理

如图 2.15 所示，三极管激光器（laser diode）发出的激光束经过光学系统聚焦在微悬臂(cantilever）背面，并从微悬臂背面反射到由光电二极管构成的光斑位置检测器(PSD)。在样品扫描时，由于样品表面的原子与微悬臂探针尖端的原子间的相互作用力，微悬臂将随样品表面形貌而弯曲起伏，反射光束也将随之偏移，因而，通过光电二极管检测光斑位置的变化，就能获得被测样品表面形貌的信息。

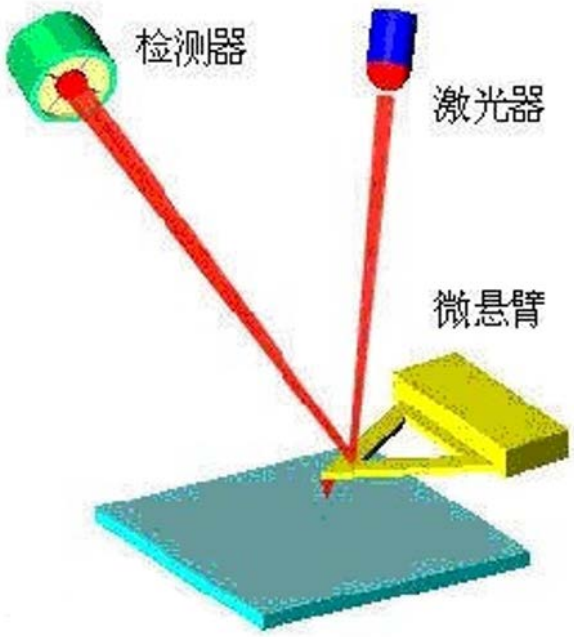

图 2.15 激光检测原子力显微镜工作原理示意图

(1)仪器结构 扫描探针显微镜系统可分为探头、电子控制系统、计算机系统和光学显微镜系统四个子系统。探头主要包括探针、样品扫描和逼近、前置放大器，实现自动进入工作状态、信号采集及放大等功能。电子控制系统一方面自动识别探头类型并将其送入的相应信号进行各种运算和处理，提供给计算机系统；另一方面，将计算机系统输出的扫描信号进行高压放大，驱动样品扫描器工作。光学显微镜系统包括光学显微镜、CCD 和视频采集卡，是一个数字化的样品-探针监测系统。

跟所有的扫描探针显微镜一样，AFM 使用一个极细的探针在样品表面进行光栅扫描，探针是位于悬臂的末端顶部，该悬臂可对针尖和样品间的作用力作出反应。

图 2.16 展示了 AFM 是如何工作的；当悬臂弯曲时，激光器发出的光将被反射到分裂的光二极管上，通过测量不同的信号，在悬臂上的弯曲变化值就可以得到了。因为悬臂在小位移范围内符合库克定律，在针尖和样品间的作用力可以得到测量。针尖和样品的相对运动需要一种极为精确的定位系统来控制，这种设备是用多表现为扫描管的压电陶瓷制成的，扫描管可以在 X、Y、Z 方向上精确定位到亚埃级，Z 轴通常是垂直于样品的。

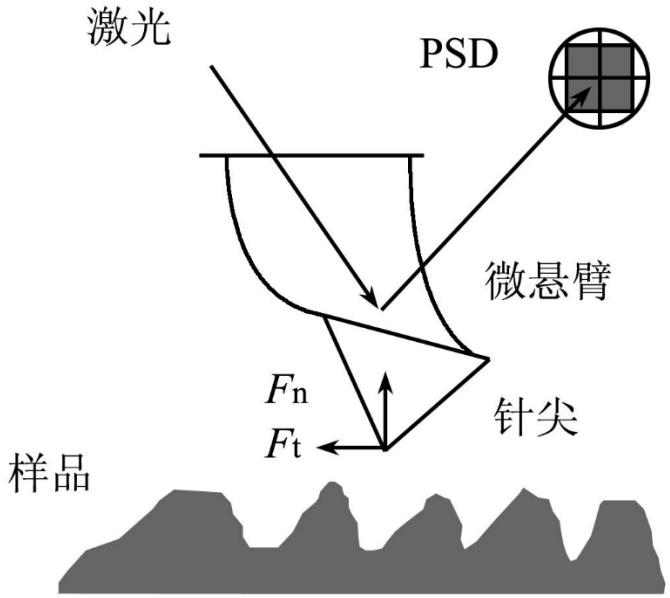

图 2.16 AFM 的工作原理示意图

(2)工作模式 AFM 可以按照两种模式工作：有反馈控制和无反馈控制。如果电子反馈开始工作，可使样品（或针尖）上下运动的定位压电器就开始对检测到的作用的变化作出反应，并改变针尖和样品间的距离，从而根据预定值记下力的大小。这种工作模式被称为恒力模式，通常可以得到相当可靠的图像（因此还有另外一个名字：恒高模式）。

如果电子反馈不工作，显微镜将要以恒高或偏转模式运行，当样品非常平坦时这种模式可以保证获得高分辨率的图像。如果再加上少量的反馈增进，就可以避免温度起伏或由于样品粗糙破坏针尖和/或悬臂等问题的出现，这种模式被称为误差信号模式。误差信号模式也可以在电子反馈工作时运行，这样，拓扑图像滤去微小的变形，而突出了样品图像的边缘。

(3)针尖-样品的相互作用 图像的对比度可以通过多种方式获得，针尖样品的相互作用主要有三种：接触模式、点击模式和非接触模式。接触模式是 AFM 工作的最普通模式，正如其名，在扫描中针尖和样品保持近距离的接触，以排斥模式可得到分子作用力曲线(图 2.17)。X 轴上部的曲线表示排斥区城，保持与样品的接触带来一个缺点，就是当针尖在样品表面“拖”行的时候，存在很大的侧面摩擦力：

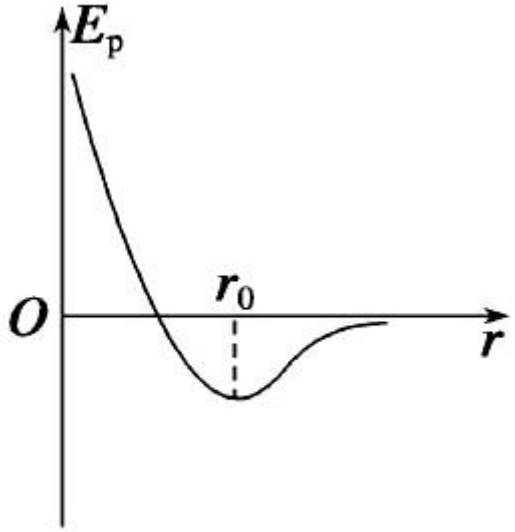

图 2.17 分子作用力曲线示意图

4）点击模式 点击模式是 AFM 工作的又一普通模式，当需要在大气中或其他气体中工作时，悬臂在达到它共振频率（经常是数百千赫）时会振动，并被置于样品表面。同接触模式一样这也需要接触样品，但是接触时间非常短暂，这时针尖在样品表面扫描时侧面摩擦力极大地减少了。当图像很难稳定下来或样品很软时，点击模式是比接触模式好的一种选择。

获得图像对比的其他方式同样对点击模式有效。在恒力模式中，反馈回路开始调整，从而悬臂的振动振幅保持近似不变。通过这个振幅信号，就可以形成图像。但是这个振动振幅还有微小的变化，这主要是因为电子学控制部分不能对样品表面的变化迅速作出反应。最近，人们对相位图像关注很多。它是通过测量在驱动电压所致的悬臂振动和检测到的振动间的相位变化来工作的。图像对比会随着样品的硬度和黏度的不同而有所变化。非接触模式是 AFM 工作的另一种模式。悬臂必须在样品表面上部振动，针尖和样品的距离不再属于分子作用力曲线的排斥模式，对于 AFM 而言这是在一般环境下极难进行的一种工作模式。样品表面存在的一层水雾将在针尖和样品间不断形成一毛细桥，这导致针尖从非接触式转为“接触式”’。即使在液体中和真空中，这种转变也是极为可能出现的，而使用点击模式可能更好。一种与以往不同的几何学有可能会应用在剪应力显微镜上，所以真正意义上的非接触式模式也是可能的。

（5）提点模式 AFM 的几种技术有赖于从一些信号中滤去拓扑图形信息。磁力显像和电子静位力显像是沿着扫描线先决定拓扑图形，然后针尖再沿着样品

表面的等高线，同时与样品保持一预定距离并重新开始扫描。以这种方式扫描，针尖-样品的距离可以不被拓扑图形所影响，图像记录的是较长的力相互作用而发生的变化，诸如磁力。

(6)图像展示 AFM 提供的高度图像数据是三维的，通常表现这些数据的方法是对高度数据提供一有色的映射，例如低的地方用黑色，高的地方用白色。

(7)针尖影响 影响 AFM 分辨率的最重要的因素之一是探针的尖度。AFM 的发明者最初使用的针尖是在几张铝箔上镶上钻石制成的，如今使用的是制造成本较低的探针，最好的针尖的曲率半径可能只有 5 nm。对针尖的需求通常由于“针尖打卷”而引起的，这种说法经常使用（虽然不十分精确），来表示针尖对样品图像的许多影响。主要的影响如下：增宽、压缩、相互作用以及纵横比。当针尖的曲率半径与样品相当或者较大时，针尖的增宽作用就会增大：当针尖在样品表面扫描时，针尖的尖端将要和样品接触，针尖与样品顶部接触时，显微镜开始对高低作出反应。

当针尖在样品上时压缩就会产生，很难说明这种影响有多大，但是在对一些软的生物分子（如 DNA）的研究表明 DNA 分子的明显变宽就是因为针尖在用力的存在。虽然针尖和样品间的作用力只有几纳牛顿，而压强却有数倍的。针尖和样品间的作用力是 AFM 图像对比的原因。当然，被认为是决定拓扑图形的一些变化可能取决于作用力的变化。由于材料的问题，对特殊针尖的选择同样非常重要，化学表面样品需要特殊处理的针尖，这是 SPM 领域研究中的另一个重要课题。

当样品具有陡峭的表面时，特殊针尖的纵横比（或圆锥角）是至关重要的。电子束沉淀针尖已经用于扫描表面陡峭的样品，这比金字塔形的针尖更好，在酶对淀粉颗粒进行降解的 AFM 实验中这种性能得以明显展现。

(8)侧面力显微镜 早期在对悬臂弯曲的讨论主要针对激光器和分裂光二极管。侧面力显微镜(LFM)使用一根 4 段（或象限）光三极管来测量悬臂的扭转。当悬臂在样品表面扫描时（悬臂现在以与快速扫描方向垂直的长轴进行扫描），样品和针尖的摩擦力变化可使针尖在扫描期间轻扫样品，从而悬臂发生扭转。化学力显微镜结合了 LFM 和处理过的针尖，从而可以控制针尖和样品间的作用力。

AFM 的样品制备

AFM 技术可以在大气、高真空、液体等环境中检测导体、半导体、绝缘体样品以及生物样品的形貌、尺寸以及力学性能等材料的特性，使用的范围很广。AFM 的样品制备简单，一般要求如下。

纳米粉体材料应尽量以单层或亚单层形式分散并固定在基片上，应该注意以下三点：①选择合适的溶剂和分散剂将粉体材料制成稀溶液，必要时采用超声分散以减少纳米离子的团聚，以便均匀地分布在基片上；②根据纳米粒子的亲水、疏水特性，表面化学特性等选择合适的基片，常用的有云母、高序热解石墨(HOPG)、单晶硅片、玻璃、石英等，如果要详细地研究粉体材料的尺寸、形状等性质，要尽量选择表面原子级平整的云母、HOPG 等作为基片；③样品尽量牢固地固定到基片上，必要时采用化学键合、化学特定吸附或静电相互作用等方法，如金纳米粒子，采用双硫醇分子作为连接层可以将其固定到镀金基片上。在 350 ℃时烧结也可以把金纳米粒子有效地固定在半导体材料表面上。

生物样品也需要固定到基片上，原则与粉体材料基本相同，只是大多数时候都需要保持生物样品的活性，所以大多在溶液中进行，如成像、测定力曲线以及研究其构型、构象转变等特性，所以应该选择合适的方法在比较牢固固定生物样品的同时仍保持其生物活性。

纳米薄膜材料，如金属、金属氧化物薄膜、高聚物薄膜、有机-无机复合薄膜、自组装单分子膜等一般都有基片支持，可以直接用于 AFM 研究。

纳米材料的 AFM 形貌研究

AFM 除了可以用来表征导体、半导体的形貌以外，还可以直接用于绝缘体样品研究，现在已经获得了许多材料的原子级分辨图像。除了观察样品表面的原子分辨图像以外，近年来 AFM 技术对纳米材料的表征和研究也越来越普遍，其中纳米颗粒、纳米薄膜、纳米管是目前研究最多的几类材料。

AFM 对层状材料、高子晶体、有机分子膜等材料的成像可以达到原子级的分辨率，人们已经获得了云母、石墨、LiF 晶体、PbS 晶体以及有机分子 LB 膜等材料的原子或分子分辨图像。但是由于原子尺度上的反差机理还难以解决，所以原子分辨图像的获得很困难。

2.6.2.3 透射电子显微镜

透射电子显微镜(TEM)只能在横向尺度上测量纳米粒子、纳米结构的尺寸，而对纵深方向上尺寸的检测无能为力。AFM 在三个维度上均可以检测纳米粒子尺寸的大小，纵向分辨率可以达到 0.01 nm。在横向分辨上由于针尖放大效应常常造成检测尺寸偏大，一般可以结合 TEM 和 AFM 或 STM 对纳米结构进行研究。除金纳米粒子以外，硫化物半导体材料是研究比较深入的一类典型体系。Coury 先把 ZnS 纳米粒子用硫醇进行表面修饰，使末端的化学基团带有极性，金或云母基底也作相应的处理，通过静电力把 ZnS 纳米粒子固定在基底上，进行 AFM 表征得到粒径分布，并且对单个纳米粒子进行压缩实验。

随着仪器和生物样品制备方法的改进以及成像条件的优化，AFM 不仅可以对生物分子进行高分辨成像，而且可以对生物分子进行操纵，对生物膜可以获得 0.5~1 nm 的横向分辨率和 0.1~0.2 nm 的高分辨纵向分辨率。

2.6.2.4 扫描探针显微镜

扫描探针显微镜在微电子学中的应用如下。

扫描探针显微镜是为寻求微电子器件制造过程中的生产质量管理新方法而诞生的。在过去一段时期内扫描电子显微镜(SEM)曾是微电子学的标准研究工具，它可以分辨出小至几个纳米的细节。但是这种显微镜要求试样涂覆金属并在真空中成像，且其三维分辨能力很差，此外，它发射的高能电子可能会损害甚至摧毁半导体器件，这就大大降低了扫描电子显微镜在控制生产质量方面的价值。扫描探针显微镜作为一种简单、直接而强有力的观察工具，一经问世立即被用于微电子器件的制造过程中。光其是扫描探针显微镜中的激光力显微镜，它能在不接触表面的情况下绘制出电子元件表面图像，不论这些元件的组成成分如何，这对监督和改进亚微米集成电路的工艺具有突出的作用。

基于扫描探针显微镜的纳米加工技术，包括了一种纳米刻蚀技术(nanolithgraphy）。这种技术可以实现在纳米尺度上制备产品。目前，微电子技术中最细的刻线为几分之一微米，而利用 STM 中针尖与表面的相互作用可以进行纳米级的刻蚀。目前刻蚀图形的线宽约为 10 nm。这种纳米刻蚀技术应用于微电

子的工作介质上就有可能制造出高密度的存储器。日本 NEC 公司已研制出超高密度记录技术，其记录密度为目前磁盘的约 3000 倍。若将 STM 刻蚀技术与分子束外延薄膜生产技术相结合，即可用于制造三维尺寸均为纳米级的量子器件。例如利用砷镓和砷铝镓多层分子束外延薄膜材料加上纳米刻蚀，即可构成电或光的量子器件。将对微电子、激光技术和光电技术带来革命性的影响。

扫描探针显微镜所提供的单个原子、分子的操纵手段还可能导致原子级的计算机开关器件的诞生。1991 年，IBM 公司的科学家 O.Eigler 利用 STM 能快速重复地在镍表面同一位置“拾”起或“放”下一个氙原子，原则上创造了一个单原子双向开关，日前更为专用的操纵原子的“原子加工显微镜”已由美国科学家研制成功，这种显微镜可相当方便地移走材料表面的某一种原子和搬来另一种原子，从而形成一种新材料。这一切在数分钟内就可以完成。这种显微镜最激动人心的用途就是用于制造“原子尺寸”的计算机和毫微芯片。

扫描探针显微镜在光盘、磁盘的表面结构分析中也获得了广泛的应用。此外，扫描探针显微镜还可以用于修整材料缺陷、改变材料特性，或是修整电子器件，以而使材料和电子器件的特性达到最佳化。美国能源部实验室的科学家卡兹墨斯基借助于原子加工显微镜在材料表面掺杂后，使 n 型材料变成了 p 型材料。