

纳米材料的同步辐射研究^{*}

钟俊[†] 孙旭辉^{††}

(苏州大学功能纳米与软物质研究院 江苏省碳基功能材料与器件重点实验室 苏州 215123)

摘要 近年来,科学家们在纳米材料的生长及应用研究等诸多方面取得了巨大的进展.然而,由于受到表征手段的限制,纳米科技领域的许多关键科学问题至今仍未得到清楚的解答.同步辐射具有多种独特优点,随着国内第三代同步辐射光源的逐步发展,基于同步辐射的各种实验技术将为实时、原位、动态地表征纳米结构提供功能强大的研究平台.文章简单介绍了基于同步辐射的一些新型纳米结构表征技术,并根据作者的研究举例说明了同步辐射技术在纳米材料研究方面的一些优势.

关键词 纳米材料,同步辐射技术,X射线吸收精细结构,扫描透射X射线显微术,X射线激发发光光谱

Investigation of nanomaterials with synchrotron radiation-based techniques

ZHONG Jun[†] SUN Xu-Hui^{††}

(Institute of Functional Nano and Soft Materials, Soochow University,
Jiangsu Key Laboratory for Carbon-Based Functional Materials and Devices, Suzhou 215123, China)

Abstract The synthesis and applications of nanomaterials have seen great progress in recent years. However, with the limitation of effective characterization techniques, our understanding of many key issues in nanotechnology is still restricted. Synchrotron radiation based techniques provide many advantages in nanomaterial characterization due to their energy tunability, high brightness, polarization, time structure, coherence, and so forth. With the development of the third generation of synchrotron radiation facilities in China, these techniques will offer unique opportunities to investigate nanomaterials and obtain real time, in_situ and dynamic information. Here we will describe recent developments of some new synchrotron radiation-based techniques for nanomaterial studies, illustrated by various examples.

Keywords nanomaterials, synchrotron radiation-based techniques, X-ray absorption fine structure(XAFS), scanning transmission X-ray microscopy(STXM), X-ray excited optical luminescence(XEOL)

1 引言

纳米材料由于其量子效应、表面效应等而具有明显不同于其相应块体材料的独特结构和新颖特性.诸多研究结果表明,纳米体系的性能在很大程度上取决于其尺寸大小,表面和界面的结构^[1].尽管近十多年来科学家们在纳米结构的制备,表面和界面结构观察,性能测试等诸多领域取得了长足的进步,但很多纳米结构的成核和生长机理并不清楚.这就使得纳米结构的生长不易得到控制;纳米体系表面和界面的结构观察和性能测试方法仍需进一步完善和创新;影响纳米体系的性能和稳定性的原因需

更清楚、更准确地得到阐明;甚至一些专门适用于纳米材料和纳米器件的新概念需要创立.这些问题都是纳米材料领域中极其重要、且带有普遍性的关键科学问题,也是当今科学家们在研究纳米结构时所遇到的严峻挑战^[2,3].人们在利用局限于常规实验室中常用的纳米结构表征和性能测试手段研究纳米体系时,遇到了越来越多的困难,且有些困难仅靠改

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号:2010CB934500)、国家自然科学基金(批准号:51072127;10125523)、江苏高等学校优势学科建设工程资助项目

2011-04-27 收到

[†] Email: jzhong@suda.edu.cn

^{††} Email: xhsun@suda.edu.cn

进和完善现有常规实验室的纳米体系的表征手段是难以解决的. 由于纳米材料尺寸小, 其单体产生的测量信号不足(或信噪比差), 并且纳米材料往往不像块体材料那样具有良好的长程有序性, 所以某些常规实验室用于表征块体材料的手段在表征纳米体系时可能失效. 因而发展完全不同于常规实验室的新颖、高分辨率和高灵敏度的纳米结构表征手段(特别是原位、实时和动态的表征手段)成为当务之急^[3-5]. 同步辐射技术可以在纳米体系的结构和性能表征方面发挥重要作用, 原因是:

(1) 第三代先进的同步辐射光源是高强度、宽频谱(从红外到硬 X 射线)和相干性好的光源, 能够彻底解决由于纳米结构尺寸小、检测信号弱和信噪比差而造成的难以用常规实验室手段进行表征的难题;

(2) 与电子束比较, X 射线同物质相互作用较弱, 而且 X 射线在表征纳米结构(尤其是分子间相互作用较弱的有机纳米结构)时对其结构的干扰甚至损伤小, 因而用同步辐射表征技术得到的结构和性能信息更可靠;

(3) 同步辐射技术本身也提供一些常规实验室不能提供的特有的材料结构表征和性能测试手段, 而且这些特有的材料结构表征和性能测试手段不再要求样品具有良好的长程有序性, 如利用 X 射线吸收谱(XAFS)测量样品的电子结构和化学键时, 即便是对短程有序的纳米材料也能得到相当有用的相关信息;

(4) 基于超强的第三代同步辐射光源的极佳的信噪比, 很多依赖常规实验室设备需要高真空的能谱测量, 用同步辐射光源可在大气环境下进行, 这为许多纳米粉体材料、分散于液体中的纳米材料以及生物材料样品提供了特有的研究平台;

(5) 一些典型的同步辐射测试手段, 如同步辐射小角 X 射线散射谱(SAXS), 特别适用于研究尺寸为 0.1—100nm 的物质结构, 这恰与纳米材料的尺寸一致;

(6) 超强的第三代同步辐射光源和 X 射线微聚焦技术(如上海光源软 X 射线谱学显微线站已实现空间分辨好于 30nm, 硬 X 射线微聚焦线站现阶段可将 X 射线聚焦至小于 $2\mu\text{m}$, 即将实现 100nm) 使更精细地表征纳米材料, 甚至是分析单个纳米粒子的结构、化学态, 以及得到纳米单体表面和界面的相关信息成为可能;

(7) 超强的第三代同步辐射光源能在极短的时间得到足够多的测量信号, 从而获得各种时间分辨

的快速同步辐射光谱, 使原位实时跟踪纳米材料的结构和性能变化成为可能, 并进而为研究纳米材料的结构演化和性能稳定性提供了必要的手段.

鉴于上述同步辐射实验技术在纳米材料结构表征和性能测试方面的优势和潜力, 它正成为研究纳米材料的一种强有力的工具.

2 基于同步辐射光源的新型纳米结构表征技术

近十多年来, 科学家们运用常规的实验室表征手段对纳米结构进行了广泛的研究, 取得了众多的进展. 然而, 由于纳米结构的小尺寸和复杂性, 科学家们在对纳米结构的表征上仍然面临许多挑战, 尤其是对纳米结构动力学过程(如纳米结构的成核与生长过程、结构演化过程等)的表征. 随着同步辐射光源, 特别是第三代先进光源的出现, 人们在研究纳米结构时又多了一种极其重要的研究手段, 其中许多表征方法还是同步辐射光源所特有的. 如何利用第三代先进光源发展针对纳米结构的新型同步辐射表征技术, 在国际上已经成为广受关注的课题. 下面就基于同步辐射光源的部分新型纳米结构表征技术简述如下:

2.1 快速 X 射线吸收谱

X 射线吸收精细结构(XAFS)谱学方法包括 X 射线近边吸收谱(XANES 或 NEXAFS)和扩展边 X 射线吸收谱(EXAFS), 是一种功能强大的表征纳米体系原子/分子结构、晶体结构、电子结构和化学态的方法. 此外, XAFS 还能用于估算纳米体系的平均颗粒尺寸. 利用 XAFS 对纳米体系的结构进行测定, 可以给出纳米体系的电学、磁学、光学以及化学活性等一系列信息^[3,4]. 例如, XAFS 给出的关于电子结构与物理性质方面的信息, 极大地促进了磁光器件的发展; 而 XAFS 给出的关于近邻结构方面的信息, 为纳米陶瓷的性能提高作出了贡献. 常规的 XAFS 是纳米结构研究中的一种重要工具^[5,6], 但是常规的 XAFS 无法原位、动态地测量纳米体系的结构变化. 同步辐射快速 X 射线吸收精细结构(QXAFS)谱学方法是近 20 年新发展起来的一种实验技术, 具有高时间分辨的特征. QXAFS 不仅具备 XAFS 在纳米结构研究中的优势, 而且由于高时间分辨的特征, 极大地扩展了 XAFS 在纳米结构研究中的应用. 因此, 利用 QXAFS 并结合原位实验技术可以原

位、实时、动态地表征纳米体系的结构,从而大大扩展纳米领域的研究范围。

利用 QXAFS 的时间分辨特性,并结合原位检测技术,QXAFS 能够应用于以下一些纳米结构研究:(1)物理化学变化的动力学过程研究,如纳米颗粒的成核与生长、薄膜制备;(2)在压力和温度变化下的相变研究,如纳米相催化剂催化过程研究;(3)随温度和表面环境变化的表面结构演化研究,如纳米表面功能修饰所引起的表面/界面电子结构变化的研究;(4)中心原子的化合价变化研究。事实上,国际上已有一些利用 QXAFS 研究纳米体系的报道,如科学家们利用 QXAFS 方法研究了纳米尺度的钴铝尖晶石的结晶化^[7],Ni-Au 纳米粒子催化剂的结构和反应性^[8],水热条件下 CoAPO-5 分子筛的结晶机理^[9],纳米颗粒在溶液中的生长^[10]等。

2.2 时间分辨的 X 射线激发发光光谱 (XEOL)

XEOL 是一种用同步辐射 X 射线激发发光样品,然后测量样品发光光谱的实验手段。由于同步辐射 X 射线的能量连续可变,可以通过改变 X 射线的能量,选择性地激发样品中不同的元素、不同的相,从而确定发光样品的发光中心^[11]。并且结合发光模式的 XAFS,还可确定发光材料中发光体的结构^[12]。由于同步辐射光源为脉冲光源,结合第三代光源的高亮度,样品经过一个脉冲激发后,可以在不同的时间窗口测量样品的发光光谱以及各发光带随时间的衰减行为。结合由发光模式的 XAFS 所测定的电子结构,可深入地理解发光材料的发光行为。纳米材料由于其尺寸效应和表面效应,其发光性能不同于块体材料。时间分辨的 XEOL 有助于科学家们研究纳米材料的尺寸效应和表面对发光材料发光性能的影响^[13-15]。目前,人们对很多纳米发光材料光谱中各发光带所对应的物理过程,以及纳米结构表面态在发光过程中所起到的作用还知之甚少,时间分辨的 X 射线激发发光光谱将有助于这些问题的解决。

2.3 X 射线纳米探针技术

X 射线是探测物质微观世界,研究物质特性的强有力工具。由于高亮度的第三代同步辐射光源和先进 X 射线聚焦装置的发展,科学家们已经能够实现尺寸小于 100nm 的高强度 X 射线光束。结合谱学分析与空间聚焦的 X 射线纳米探针,使科学家们能够在纳米尺度下获得丰富的物质结构与性能信息,例如得到生物细胞中的元素和化合物含量,以及空间分布的扫描成像^[16];得到纳米材料单体的晶体结

构和电子结构等^[17]。

目前空间分辨高于 100nm 的硬 X 射线微探针已经在 ESRF^[16]、APS^[17] 和 Spring-8 等同步辐射光源上得到广泛应用,在 APS 同步辐射光源上的美国纳米材料中心 (Center of Nanoscale Material) 的纳米探针装置是目前空间分辨最高的硬 X 射线纳米探针装置^[18],其空间分辨率好于 30nm,还结合了 X 射线谱学和 X 射线全场成像等多种实验手段。近几年来,由于研究纳米结构的需要,在国际上的第三代同步辐射光源上,X 射线纳米探针已成为发展热点。在 Diamond 光源、法国 Soleil 光源、瑞士光源、澳大利亚光源、加拿大光源等中能量同步辐射光源上都在发展空间分辨好于 100nm 的 X 射线纳米探针装置,APS、ESRF 等同步辐射光源则把发展 10nm 级纳米探针作为装置升级改造的重点之一,正在筹建的美国 NSLS II 同步辐射光源则把高分辨纳米探针作为要发展的关键技术,它的目标是 1nm 空间分辨^[19]。除了空间分辨能力以外,与多种 X 射线分析手段相结合和提高检测灵敏度也是 X 射线纳米探针的重要发展方向。在分析手段方面,目前 X 射线纳米探针的分析手段已经从单一的微束 X 射线荧光分析和微束 X 射线衍射发展到可以用荧光、吸收谱、衍射和小角散射等多种方法对同一样品进行分析^[20],甚至尝试将 X 射线纳米探针装置与常规实验室的高分辨显微手段(如扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 等)在线结合。在检测灵敏度方面,目前先进的硬 X 射线纳米探针装置对金属元素的绝对检测灵敏度能够达到 10^{-18} g (几个原子),随着空间分辨率的提高和检测技术的改进,硬 X 射线纳米探针的绝对探测灵敏度可望达到 100 个原子以下。在我国上海光源 X 射线微聚焦光束线站上建立小于 100nm 空间分辨的 X 射线纳米探针技术,将为纳米材料单体的结构和性能表征提供广阔的平台。

3 应用举例

目前,基于同步辐射技术的纳米结构研究最常见的是运用 XAFS 研究纳米材料的结构与性能^[3,4]。具体研究内容包括纳米颗粒的尺寸效应、表面效应和纳米颗粒的合成等。对于纳米颗粒的尺寸效应,人们主要通过制备尺寸均匀的纳米颗粒,运用 XAFS 和其他常规实验室技术,研究纳米颗粒的相变、熔点温度、晶格收缩和纳米颗粒合金化等^[21-24]。

纳米结构的表面效应比较复杂,一方面需要考虑自身表面原子对电子结构的影响^[25];另一方面还需要考虑表面化学基团对其结构和性能的影响^[26-28].必须指出的是,上述研究都是针对纳米颗粒的集合体,因此得到的都是集合体的统计平均结果.近年来,已有一些研究小组运用同步辐射原位、动态的表征技术研究纳米颗粒的成核与生长机制.如 Leisner^[29]等人运用 QXAFS 技术研究 Ag 纳米颗粒的合成过程,提出 Ag 离子先吸附在 Ag 纳米颗粒上再还原; Meneau^[30]等人运用高时间分辨的 XAFS 和 SAXS 谱学技术原位研究 CdS 和 ZnS 纳米颗粒的化学合成过程,观察到纳米颗粒合成过程中的成核与生长的两个阶段;Rothe^[31]等人在原位研究 Cu 纳米颗粒的化学合成过程中,观察到中间产物的形成.到目前为止,对于纳米结构仍有许多关键科学问题(如纳米结构的成核与生长机制、表面/界面结构、表面/界面结构与性能之间的内在关系等)尚待解答,而同步辐射将为这些难题的解决提供有力的工具.下面我们将用几个典型的例子来说明同步辐射技术在纳米材料研究中的应用.

3.1 同步辐射近边 X 射线吸收精细结构谱综合表征碳纳米管及其表面修饰结构

碳纳米管具有重要应用前景,而构筑基于碳纳米管及其修饰结构的性能优异的纳米器件必须综合理解它们的结构信息,因此发展一种既可以表征碳纳米管表面功能团的结构,又能表征碳纳米管本身的结构及其电子性质,并且还可以定量了解碳纳米管的定向情况等的综合表征技术就显得非常重要.传统的谱学和电子显微镜技术却无法同时满足以上要求(见表 1)^[32],而基于同步辐射光源的 NEXAFS 技术却能很好地完成以上任务. NEXAFS 技术区别于显微和其他谱学技术,其优势在于可以同时提供纳米样品的化学态、结构和取向信息.对于碳纳米管来说, NEXAFS 可以在不损伤样品的情况下同时检测样品的化学键、电子结构、表面化学结构以及碳纳米管取向.例如 NEXAFS 可以测量分子中特定的键(如 C=C, C-C, 和 C-O 键)和特定分子轨道的角度依赖性.在碳 K 边详细的谱图共振提供了碳原子的键环境,例如鉴别表面功能团和化学吸附物.另外,利用 σ 键共振位置可以测量分子间键长,更低能量的 π^* 共振的位置和强度可以鉴别键的杂化态,并且利用同步辐射的极化光源可以测量键的方向,并确定碳纳米管的取向. NEXAFS 还可以进一步发展原位技术检测碳纳米管及其他纳米材料的掺杂和化学修

饰过程,以及定量表征其他定向纳米体系的取向.

表 1 与同步辐射表征技术比较,常规表征技术在碳纳米管结构与性能表征中的特点与不足

| 表征技术 | 优势 | 劣势 |
|------------------|---------------------|-------------------------------------|
| 红外光谱 (IR) | 碳纳米管表面的化学结构,分析表面基团 | 碳纳米管高对称结构造成多数的功能团红外非活性 |
| 拉曼光谱 (Raman) | 碳纳米管电子结构、结构取向、表面功能化 | 很难检测功能团自身的信号,无序 D 峰强度的分散性且依赖激光的激发波长 |
| X 射线光电子能谱 (XPS) | 区分且量化碳纳米管表面功能团 | 无法得到取向信息 |
| X 射线衍射 (XRD) | 碳纳米管取向 | 碳纳米管催化剂杂质散射严重干扰数据分析 |
| 电镜技术 (SEM 和 TEM) | 局域结构和形貌 | 无法详细、量化理解大宗样品的性质 |

X 射线近边吸收谱在含碳材料的结构表征研究中有着广泛的应用.在 J. Stöhr 的 *NEXAFS Spectroscopy* 一书中^[33], X 射线近边吸收谱被广泛应用于各种有机分子和含碳材料的结构分析.2001 年, Kuznetsova 等人^[34]用 X 射线近边吸收谱研究了单壁碳纳米管.实验发现,经过强酸纯化处理后的碳纳米管表面含有许多氧化物基团,这种氧化物基团与碳的成键作用表现在碳的吸收谱上介于 π^* 峰和 σ^* 峰之间的位置,当对样品进行真空退火时,这些氧化物基团将按成键的强弱在不同的温度下被消除.这是关于单壁碳纳米管的 X 射线近边吸收谱研究的重要文献,它第一次报道了存在于碳纳米管表面的氧化物基团在碳的吸收谱上的位置,并估算了其含量,同时对不同制备方法得到的单壁碳纳米管的杂质基团含量进行了比较.我们在接下来的研究中,对传统的层间类自由电子态和碳纳米管表面的杂质基团形成的峰进行了明确区分,指出通常情况下 π^* 峰和 σ^* 峰之间的小峰是由于纯化过程中引入的氧化物基团或空气中吸附的氧造成的,这些峰经过退火处理后可消除,证明在这些位置上不存在所谓的层间类自由电子态^[35]. Tang 等人^[36,37]用 X 射线近边吸收谱研究了无定形碳纳米纤维,与这种由纤维转变而来的多壁碳纳米管的吸收谱进行了比较,实验还证明碳纳米管的吸收谱与入射光的角度无关. Chiou 等人^[38]用角度分辨的 X 射线近边吸收谱和价带谱研究了多壁碳纳米管阵列管尖端处与管中部的电子结构区别,发现管尖端具有较大的电荷密度,从而解释了碳纳米管所具有的优良的场发射性能. Wong 课题组首次用 X 射线近边吸收谱研究了

碳纳米管在经过外部化学修饰后的结构变化. 他们用各种氧化剂(如双氧水和臭氧)去处理单壁碳纳米管^[39],发现经处理后的碳纳米管电子结构发生极大变化;在接下来的工作中,他们又用 X 射线近边吸收谱和拉曼光谱研究了经氧化处理后的多壁碳纳米管并分析了氧化过程中碳纳米管的电子结构和官能团变化^[40]. 继 Wong 等人对碳纳米管氧化过程进行的研究之后,我们用 X 射线近边吸收谱研究了经 HBr 溶液处理后的单壁碳纳米管的电子结构变化^[41],将 X 射线吸收谱研究的碳纳米管化学修饰过程从单一的氧化处理拓展到普适的化学处理过程(如溴化反应). 此外,我们还用 X 射线近边吸收谱研究了碳纳米管与生物蛋白分子之间的界面相互作用^[42]. 将吸收谱与原位装置相结合,可以得到许多新的信息;我们利用自行设计的新实验装置,进行了气体环境下原位 X 射线近边吸收谱实验,得到了碳纳米管在气体环境下的电子结构变化信息,实验发现,随着气体的压强增加,碳纳米管的吸收谱出现了峰强和峰位的有序变化,这种变化趋势证明碳纳米管在气体分子的作用下发生了形变,从而验证了气体分子与碳纳米管之间的碰撞机制^[43](见图 1). 此外,将 X 射线近边吸收谱与发射谱结合,还可以同时得到价带与导带的信息,从而可以很好地研究材料体系中的整体电子结构变化情况,我们利用这两种方法研究了碳纳米管的量子限域效应及化学处理引起的深层价带电子结构变化,发掘出了新的信息^[44,45]. 在碳纳米管的应用过程中, Nikitin 等人^[46]还用 X 射线近边吸收谱和 X 射线光电子能谱(XPS)研究了氢原子在单壁碳纳米管上的化学吸附,发现这种氢吸附的量非常大,可以达到 5% wt 左右,已经接近于美国能源部的要求. 总之,同步辐射近边 X 射线吸收精细结构谱目前在综合表征碳纳米材料方面有着许多优势,并且已经得到了广泛的应用.

3.2 扫描透射 X 射线显微术(STXM)用于纳米材料研究

扫描透射 X 射线显微术是一种结合了软 X 射线吸收谱和空间显微术的新型研究手段^[47-49]. 它的空间分辨率达到 30nm,可以在这个尺度上进行样品空间上的扫描,采集每一个点上的透射 X 射线吸收谱,得到样品局域价态信息;也可以进行光子能量的扫描,通过多道探测器探测整个样品特定元素的分布. 这是一种直观而有效的表征手段,可以得到 30nm 大小的局域结构价态和成键信息,并且通过

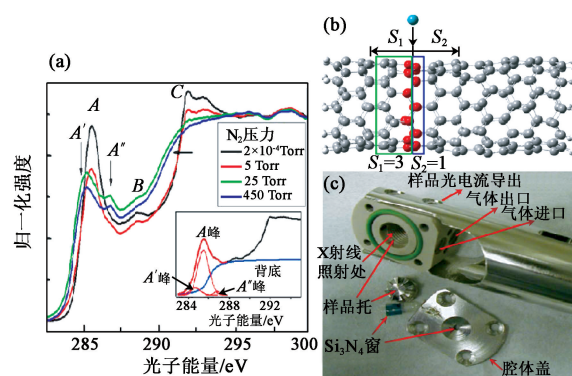


图 1 软 X 射线谱学气体原位装置用于碳纳米管与气体的相互作用研究^[43] (a)不同氮气压力下碳纳米管的碳边吸收谱;(b)气体原子与碳纳米管的碰撞理论模型;(c)软 X 射线谱学原位装置图

元素成像得到整个样品的形貌^[49]. 它与透射电镜或扫描电镜等表征手段相结合,能得到样品更加全面的信息,非常适合探测纳米材料的电子结构.

Braun 等人^[50]比较了 TEM-EELS(透射电子显微镜-电子能量损失谱)的组合和 STXM-XANES(扫描透射 X 射线显微术-X 射线近边吸收谱)的组合以及常规的 XANES 三种探测手段在研究碳材料中的优劣,发现 X 射线吸收谱能够探测一些表面结构如羧基和碳氢键等,而 EELS 则很难给出相应信息. 在长期研究和发展 STXM 技术的基础上, Felten 等人用这种实验手段研究了空间分辨的碳纳米管的电子结构^[47]. 他们用透射电子显微镜(TEM)首先确定研究区域的大致形貌,再结合 STXM 的元素成像功能找到相应区域,以 30nm 左右的空间分辨率得到了单根多壁碳纳米管的 X 射线近边吸收谱(见图 2). 实验发现,碳纳米管的电子结构和其周围无定形碳纳米颗粒的电子结构有极大的差别. 这种 TEM-STXM-XANES 方法能够有选择性地对 30nm 左右大小的区域进行吸收谱分析,可以单独地对所需要的目标进行分析,而不同于以往得到的不同物质的混合物,这对于制备过程中多种结构混杂在一起的碳纳米管的研究是非常有意义的. 在随后的研究中^[48,51],他们利用这种研究单根碳纳米管的优势,分析了不同制备方法得到的碳纳米管在电子结构上的不同,并利用同步辐射光的偏振性研究了碳纳米管的多种性质. Zhou 等人利用 STXM 研究了掺 N 的碳纳米管的电子结构^[49],并发现在制备过程中多壁碳纳米管管腔内封装了部分氮气,实验很好地展现了 STXM 在结合了空间分辨和谱学分析后的强大性能,清晰地观察到了碳纳米管管腔内封装的氮气和管壁上掺 N 的部分的不同,并

且以 30nm 的分辨率得到了这些不同成分在空间上的分布. 此外, STXM 在研究碳纳米管与纳米颗粒的相互作用方面也有很好的作用^[52], 我们利用 STXM 研究了碳纳米管表面覆盖的碳碎片结构, 并系统地探测了不同纳米颗粒与碳纳米管的相互作用形式和强弱, 图 3 是我们得到的碳纳米管氧化与未氧化部分的成像和吸收谱图. 最近的文献已经发展了应用于 STXM 的原位装置, 可进行原位高温通气体的纳米催化剂动态过程研究, 结果发表在 *Nature* 等杂志上^[53].

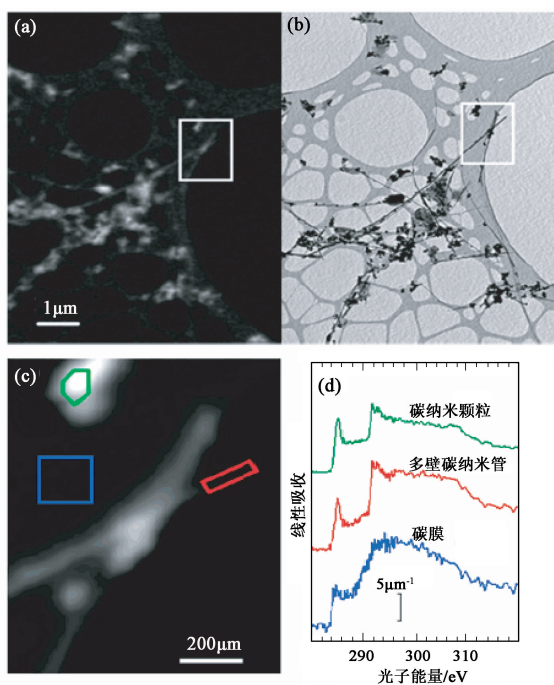


图 2 STXM 用于单根碳纳米管的电子结构研究^[47] (a) 碳纳米管样品的 STXM 图; (b) 为与 (a) 图同区域的样品的 TEM 图; (c) 为图 (a), (b) 中所示方框内样品在碳吸收边的 STXM 图; (d) 为图 (c) 中不同颜色标注区域的碳吸收边吸收谱, 颜色与区域一一对应 (见《物理》网刊彩图, 下同)

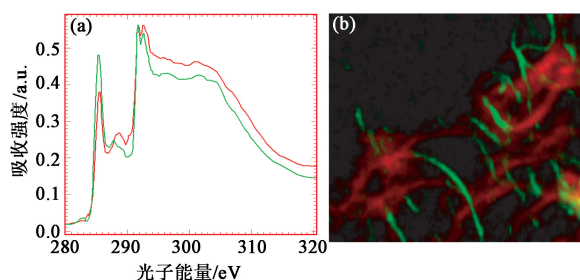


图 3 利用 STXM 对碳纳米管的成像 (b) 与相对应的吸收谱 (a) (其中红色代表氧化后的碳纳米管, 绿色代表未氧化的碳纳米管. 图中碳纳米管束直径尺寸约为 100nm)

3.3 同步辐射 X 射线激发发光光谱研究纳米发光材料的发光机理

基于同步辐射光源的 X 射线激发发光光谱

(XEOL) 是一种用同步辐射 X 射线激发样品, 然后测量样品发光光谱的谱学实验手段. 由于同步辐射 X 射线的能量连续可变, XEOL 技术可以通过改变 X 射线的能量, 选择性地激发样品中不同的元素、相同元素的不同价态、不同激发通道以及样品中的不同结构 (例如位相等), 从而确定发光样品的发光中心及发光机理. 结合 X 射线精细结构谱 (XAFS) 等其他谱学方法, 还可确定发光材料中发光体的结构.

阐明纳米发光材料的机理是理解纳米发光材料结构与发光性能关系的基础, 而与传统实验室研究手段相比较, XEOL 技术在研究纳米发光材料机理方面具有明显优势. 普通光学发光光谱的光源通常是紫外可见区域的普通光源 (如氙灯) 和普通的激光光源. 与普通光学发光光谱相比, XEOL 具有如下优势: (1) 普通氙灯光源虽然波段连续可调, 但是能量很低, 只能激发分子轨道至分子轨道, 能带至能带跃迁引导的荧光或者磷光发光, 而同步辐射光源能量可以激发内层轨道电子至价带或准价带以及内层电子至连续态的跃迁, 诱导产生的激发态能通过多种方式发光; (2) 普通的激光光源虽然可以做到能量高, 但是往往激发波段固定, 而同步辐射激发能够做到在很宽的波长范围内自由可调, 从红外到 X 射线范围, 几乎覆盖所有元素的吸收边. 除了高的能量分辨率以外, 同步辐射的光源对不同化学态或者同一元素的不同类型的原子都很敏感, 可以做到通过不同的渠道选择性激发. 另外, 相应的 XEOL 有时还可以提供其他的化学特异性. 因此, XEOL 是研究发光材料的一个功能非常强大的工具. 例如, T. K. Sham 教授研究组运用 XEOL 研究了化学气相沉积 (CVD) 法制备的纳米金刚石薄膜的发光起源, 用实验验证了 CVD 纳米金刚石薄膜的发光源自于金刚石相本身, 而不是许多文献提出的发光源自于薄膜中 sp^2 杂化的非金刚石相, 从而解决了纳米金刚石薄膜的发光机制这一科学难题^[54]. 我们利用 XEOL 研究了不同形态对材料发光性能的影响. 图 4 是不同形态 (粉末、纳米线、纳米颗粒和纳米针) 的 ZnO 纳米材料的 XEOL 谱图^[14], 图中不同形态 ZnO 材料的禁带 (380nm) 和绿光激发峰 (420nm 和 520nm) 强度有极大的差别, 其中 ZnO 纳米针具有非常强的禁带激发, 而其绿光激发仅仅在可见光区; ZnO 纳米线则与之相反, 具有很强的绿光激发峰和较弱的禁带激发. 这种现象证明材料的发光性质是与晶体结构密切相关的.

由于同步辐射光源为脉冲光源, 样品经一个脉

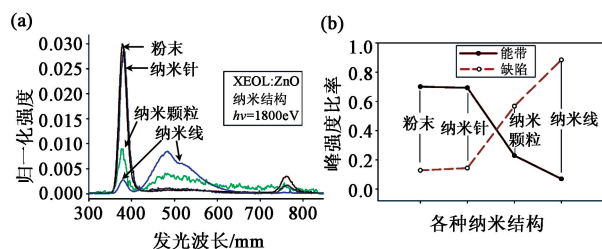


图4 (a)不同形态(粉末、纳米线、纳米颗粒和纳米针)的ZnO纳米材料的XEOL谱图;(b)不同形态的ZnO纳米材料XEOL谱中两个峰(从左到右,两个峰分别代表能带跃迁发光和缺陷发光)强度的变化

冲激发后,可以在不同的时间窗口测量样品的发光光谱以及各发光谱峰随时间的衰减行为,近年来在此基础上发展了基于同步辐射光源的时间分辨XEOL技术(time resolved XEOL, TRXEOL).结合由发光产额(全时间或不同时间窗口的发光产额)的XAFS所测定的电子结构,可深入理解发光材料的发光行为,进一步区分检测发光材料的发光途径,大大提高了对复杂发光体系的研究能力.利用TRXEOL可以检测物质在吸收同步辐射X射线脉冲光后发光强度随时间衰减的特性.从衰减曲线上可以得到激发态的寿命,并设置一个指定的时间窗口进行发光光谱的测试.通常,设置一个短的和一个长的时间窗口(比如:分别是0—5ns和5—150ns),仅测量落在时间窗口里的发光,这样就可以了解短寿命和长寿命的发光物质种类对各种发光特征的相对贡献.对于没有缺陷的半导体纳米结构,发光光谱通常包括一个短寿命的很尖锐的激子峰,能量稍稍低于半导体的带宽.缺陷经常表现出的特点是峰很宽,寿命比较长,而且能量比较低.因此通过TRXEOL可以探索发光中心的本质.值得一提的是,尽管选择时间窗口方法在所有的时间分辨光谱仪器中很常见,但是很宽范围内的可调激发波长与激发位置特异性使TRXEOL具有更强的研究能力,尤其对研究一些复杂的异质结的纳米结构.例如,我们与合作者一起详细研究了一维CdSe—Si异质结构纳米线的发光性能,并阐明了纳米异质结构的发光中心和通道^[55,56].如图5(a)所示,我们利用热蒸发法合成了大量Si—CdSe异质结构的纳米线,并利用TRXEOL研究了其发光性质.图5(b)中黑色曲线为纳米线在X射线(1000eV)激发下的发光谱,谱图具有两个峰:一个宽峰在530nm处,而另一个尖峰在637nm处.当我们只采集0—20ns时间窗口的发光谱时,得到图中绿色谱线,主要为637nm的峰;而当我们只采集20—150ns窗口的发光谱时,只得到在530nm

处的宽峰.我们可以立即指认637nm(1.93eV)的峰归属于CdSe的带隙发光,它是一个快速发光过程,能量近似为CdSe的禁带宽度1.67eV,蓝移是由于CdSe的纳米尺寸效应引起的.而530nm的发光则属于Si纳米结构的发光,我们在这之前的研究表明,硅纳米线在X射线激发下由于大量缺陷引起在530nm左右发光^[57,58],且发光寿命较长.为了进一步证明发光谱峰的归属,我们利用发光产额谱(PLY)来采集Se L边的XANES.图5(c)是将不同时间区间的PLY与全电子产额谱(TEY)相比较.可以看到,在短时间窗口(0—20ns)获得的PLY谱线与TEY谱线非常相似,而长时间窗口(20—150ns)的PLY在Se L边能量激发范围内却没有任何信号,这就充分说明短时间窗口内的发光是由CdSe带来的,而长时间窗口内的发光则与CdSe无关.另外,我们还可以利用单色器选定某个波长段的发光来作为PLY采集XANES谱,从而确定某个波长段的发光与材料元素及结构之间的关系,确定其发光中心.图5(d)是选定530nm和637nm两个峰波长段的发光PLY在Se L边的XANES谱.我们可以看到,637nm波段的PLY与TEY匹配得非常好,而530nm波段的PLY则无任何吸收峰.这也进一步确认了我们之前的指认.

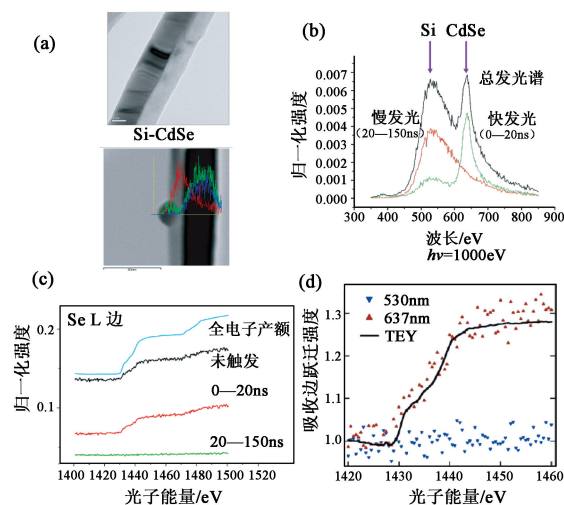


图5 (a)一维Si—CdSe纳米异质结构的电镜照片;(b)一维Si—CdSe纳米异质结构的时间分辨XEOL谱图;(c)Se L边的XANES;不同时间窗口的PLY和TEY比较的XEOL谱图;(d)Se L边的XANES;不同波长段的PLY与TEY比较的XEOL谱图

由上面的研究例子可以看出,同步辐射XEOL在研究发光材料,特别是在研究具有复杂结构的发光材料(例如纳米半导体材料^[55—58]、有机电致发光材料(OLED)^[59,60]、纳米稀土磷光材料、分子指示剂(生物研究中的光学标记和其他的软物质)等^[61]方

面,具有非常强大而有效的作用.这些材料在光电器件、传感、平板显示、医学标记等很多领域都有广泛的应用.自从20世纪80年代开始发展同步辐射 XEOL 技术以来,由于受到同步辐射光源特殊性的影响,目前世界上只有北美、欧洲、日本等少数几个研究小组利用同步辐射 XEOL 开展了研究工作.但是由于近年来 XEOL 特别是 TRXEOL 技术的发展,XEOL 技术对发光材料性质及机理研究的重要性已经被逐步认识,世界上很多同步辐射光源线站都有了固定的 XEOL 装置,例如美国 APS 4-ID-C 线站、PNC-XOR 线站,加拿大光源 CLS 的 SGM 线站、PGM 线站、SXRMB 线站,日本 SPring-8 BL29XURIKEN 线站,以及欧洲 ESRF 光源等,APS、ESRF 和 CLS 光源还搭建了时间分辨 XEOL. 纳米材料由于其尺寸效应和表面效应,其发光性能不同于块体材料.目前,人们对很多纳米发光材料光谱中各发光带所对应的物理过程以及纳米结构缺陷态、表面态在发光过程中所起到的作用还知之甚少,特别是纳米材料在外部环境变化作用下(例如温度、压力、外场等)的发光性质和机制信息.同步辐射 XEOL 和 TRXEOL 将有助于人们研究清楚纳米材料的尺寸效应和表面效应对发光材料发光性能的影响,增进理解纳米材料的发光性能和机理.

4 结论

同步辐射技术在纳米材料的研究方面有着独特的优势.文中我们介绍了一些基于同步辐射的新型纳米材料表征手段,简单分析了纳米材料的同步辐射研究现状,并基于我们的研究举例说明了 X 射线近边吸收谱、扫描透射 X 射线显微术以及同步辐射 X 射线激发发光光谱在研究各种纳米材料中的优势.随着国内第三代同步辐射光源的逐步发展,可以预见未来同步辐射将越来越多地应用于纳米科学的各个领域.

致谢 作者感谢上海同步辐射光源、北京同步辐射光源、合肥同步辐射光源的一贯支持.感谢加拿大的 CLS,美国的 ALS 及 APS,日本的 UVSOR 等同步辐射光源的长期有效合作.

参考文献

[1] Xia Y N, Yang P D, Sun Y G *et al.* *Adv. Mater.*, 2003, 15: 353
 [2] Lee S T, Wang N, Zhang Y F *et al.* *MRS Bulletin*, 1999, 24: 836
 [3] Sham T K. *Int. J. Nanotechnol.*, 2008, 5: 1194

[4] Modrow H. *Appl. Spectroscopy Rev.*, 2004, 39: 183
 [5] Zhou X T, Sham T K, Zhang W J *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2007, 101: 013710
 [6] Sun X H, Wong N B, Li C P *et al.* *Chem. Mater.*, 2004, 16: 1143
 [7] Beale A M, Sankar G. *Chem. Mater.*, 2006, 18: 263
 [8] Molenbroek A M, Nørskov J K. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105: 5450
 [9] Calvin S, Carpenter E E, Cestone V. *Rev. Sci. Instruments*, 2005, 76: 016103
 [10] Lloyd J R, Sole V A, Van Praagh C V G. *Appl. Environ. Microbio.*, 2000, 66: 3743
 [11] Sham T K, Jiang D T, Coulthard I *et al.* *Nature (London)*, 1993, 363: 331
 [12] Rogalev A, Goulon J. *Chemical Applications of Synchrotron Radiation*. Singapore: World Scientific, 2002. Part II, p. 707
 [13] Sun X H, Tang Y H, Zhang P *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2001, 90: 6379
 [14] Sun X H, Lam S, Sham T K *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 3120
 [15] Zhou X T, Sham T K, Shan Y Y *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2005, 97: 104315
 [16] Ortega R, Cloetens P, Devès G *et al.* *PLoS ONE*, 2007, 9: 925
 [17] Xiao Y, Cai Z, Lai B. *Nanotechnology*, 2005, 16: 1754
 [18] Ablett J, Ackerman A, Alforque R *et al.* <http://nano.anl.gov/research/nanoprobe.html>
 [19] Ablett J, Ackerman A, Alforque R *et al.* *A Hard X-Ray Nanoprobe Beamline. NSLS-II Conceptual Design Report*, 2006. Chapter 11. 4
 [20] Somogyi A. *J. Synchrotron Rad.*, 2005, 12: 208
 [21] Zhang P, Sham T K. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90: 245502
 [22] Shrivastava K N. *Nano Lett.*, 2002, 2: 519
 [23] Schmidt M, Donges J, Hippler Th *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90: 103401
 [24] Shibata T, Bunker B A, Zhang Z *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 11989
 [25] Kucheyev S O, Baumann T F, Sterne P A *et al.* *Phys. Rev. B*, 2005, 72: 035404
 [26] Diamant Y, Chen S G, Melamed O *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 1977
 [27] Rajh T, Chen L X, Lukas K *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 10543
 [28] Rabani E, Hetenyi B, Berne B *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1999, 110: 5355
 [29] Leisner T, Rosche C, Wolf S *et al.* *Surf. Rev. Lett.*, 1996, 3: 1105
 [30] Meneau F, Sankar G, Morgante N *et al.* *Faraday Discuss.*, 2003, 122: 203
 [31] Rothe J, Hormes J, Bönnemann H *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 6019
 [32] Hemraj-Benny T, Banerjee S, Sambasivan S *et al.* *Small*, 2006, 2: 26
 [33] Stöhr J. *NEXAFS Spectroscopy*. Berlin: Springer-Verlag, 1992
 [34] Kuznetsova A, Popova I, Yates J T *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 10699

- [35] Abbas M, Wu Z Y, Zhong J *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2005,87: 051923
- [36] Tang Y H, Zhang P, Kim P S *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2001, 79:3773
- [37] Tang Y H, Sham T K, Hu Y F *et al.* Chem. Phys. Lett. , 2002,366:636
- [38] Chiou J W, Yueh C L, Jan J C *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2002, 81:4189
- [39] Banerjee S, Hemraj-Benn T, Balasubramanian M *et al.* Chem. Commun. ,2004,7:772
- [40] Banerjee S, Hemraj-Benny T, Balasubramanian M *et al.* Chem. Phys. Chem. ,2004,5:1416
- [41] Zhong J, Song L, Wu Z Y *et al.* Carbon,2006,44:866
- [42] Zhong J, Song L, Meng J *et al.* Carbon,2009,47:967
- [43] Zhong J, Guo J, Gao B *et al.* Carbon,2010,48:1970
- [44] Zhong J, Chiou J, Dong C *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2008,93: 023107
- [45] Zhong J, Song L, Chiou J *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2010,96: 213112
- [46] Nikitin A, Ogasawara H, Mann D *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2005, 95:225507
- [47] Felten A, Bittencourt C, Pireaux J J *et al.* Nano. Lett. ,2007, 7:2435
- [48] Najafi E, Hernandez D, Obst M *et al.* Small,2008,4:2279
- [49] Zhou J, Wang J, Fang H *et al.* Chem. Comm. ,2010,46:2778
- [50] Braun A, Huggins F E, Shah N *et al.* Carbon,2005,43:117
- [51] Najafi E, Wang J, Hitchcock A P *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2010,132:9020
- [52] Zhou J, Wang J, Liu H *et al.* J. Phys. Chem. Lett. ,2010,1:1709
- [53] Smit E D, Swart I, Creemer J F *et al.* Nature,2008,456:222
- [54] Zhou X T, Sham T K, Wu Y *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,2007, 129:1476
- [55] Sun X H, Sham T K, Rosenberg R A *et al.* J. Phys. Chem. C, 2007,111:8475
- [56] Rosenberg R A, Shenoy G K, Sun X H *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2006,89:243102
- [57] Sun X H, Wong N B, Li C P *et al.* J. Appl. Phys. ,2004,96: 3447
- [58] Sham T K, Naftel S J, Kim P S G *et al.* Phys. Rev. B,2004, 70:045313
- [59] Naftel S J, Kim P S G, Sham T K *et al.* J. Appl. Phys. ,2003, 93:5191
- [60] Heigl F, Lam S, Regier T *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,2006,128: 3906
- [61] Kim P S G, Hu Y F, Petersen N O *et al.* Chem. Phys. Lett. , 2004,392:44