第22卷,第3期
2002年6月

光 谱 学 与 光 谱 分 析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 22, No. 3, pp504-510
June, 2002

纳米材料科学中的谱学研究

陈 卫, 孙世刚*

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 物化所 福建 厦门 361005

摘 要 谱学分析方法是研究纳米体系结构和性能的重要手段之一,对纳米材料进行深入研究离不开各种谱学方法的表征。本文综述了常用的谱学方法,如紫外可见光谱、红外光谱、拉曼光谱、穆斯堡尔谱、正电子湮没及光声光谱等在纳米材料研究中的最新进展。结合典型实例,对各种谱学方法的原理、特点以及在纳米体系研究中所能提供的重要信息进行了归纳和分析。展望了谱学分析方法在纳米科技研究中进一步的应用前景,以及在纳米材料研究中建立纳米尺度分辨的谱学检测方法和发展新的谱学技术等重要的发展方向。

主题词 谱学表征; 纳米材料; 应用
中图分类号:O657 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-0593(2002)03-0504-07

引 言

纳米材料广义上是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料[1]。从80年代末纳米科技诞生以来,纳米材料始终是纳米科技的一个重要研究领域。各国政府和相关公司都十分看好纳米材料的广阔前景,投入了大量的经费进行研究。由于纳米材料在光吸收、催化、敏感特性和磁学性能方面表现出许多新奇、特殊的物理和化学性质,科学家们预言纳米材料将是21世纪的材料,是材料的一次革命。

纳米材料的特殊性质与其微观结构有着密切的关系,搞清纳米材料的微结构对了解纳米材料的特性及其应用十分重要。因此,对纳米材料的结构和性能表征是纳米科技最重要的研究课题之一。在众多的表征手段中,谱学方法独树一帜,通过各种谱学技术,不仅可以探知其微观结构的信息,还可以了解纳米材料的许多性质,特别是光学方面的性质。纳米材料的表征方法很多,如AFM在纳米结构生物材料表面研究中的应用、拉曼光谱在碳纳米管研究中的应用以及STM在纳米结构研究中的应用等已有文献综述[2~4]。本文主要综述光学光谱方法在纳米材料科学研究中的应用与最新进展。

电磁波的范围从波长最短的γ-射线到波长达数米的无线电波。不同波段的电磁波其频率或能量不同,与物质发生不同的相互作用,其检测方法也不同。根据不同波段的电磁波段建立了多种谱学分析方法,如表1所示。

Tab. 1 Electromagnetic wave and spectral analysis methods

电磁波	波长范围[5]	跃迁类型	光谱分析方法
γ-射线	5×10^{-3}～0.14 nm	原子核跃迁	γ-射线光谱学,穆斯堡尔谱
X-射线	0.001～10 nm	内层电子跃迁	X-射线光谱学,X-射线荧光分析 X-射线吸收分析,X-射线散射法 X-射线光电子能谱
真空紫外线	10～200 nm	外层(价)电子	远紫外吸收光谱
紫外可见光	200～750 nm	外层(价)电子	紫外可见光谱和荧光光谱
红外线	0.75～1 000 μm	分子振动/转动	红外光谱和拉曼散射谱
微波	0.1～100 cm	分子转动	微波吸收谱
射频	1～1 000 m	电子自旋,核自旋	电子自旋共振波谱,核磁共振波谱

随着检测技术和计算机技术的发展,在每一个波段都可形成多种表征方法。除了以上较常用的光谱方法外,还有很多其他谱学分析方法,如光声光谱法,激光吸收光谱法,正电子湮没光谱,远红外光谱等。就目前用于纳米材料的谱学表征方法来看,基本上都在上述范围之内。下面结合一些典型的研究实例就一些基本的谱学方法在纳米材料科学中的应用

收稿日期:2001-11-12,**修订日期**:2002-02-23
基金项目:国家自然科学基金"九五"重点项目(29833060)和教育部科学技术重点研究项目(99177)资助
作者简介:陈 卫,1973年生,厦门大学化学系博士研究生 *通讯联系人

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

进行综述。

1　紫外-可见光(UV-Vis)谱

紫外-可见光谱是纳米材料谱学分析的基本手段。它分为吸收光谱、发射光谱和荧光光谱。

吸收光谱是指光子与基本粒子作用后,粒子从基态跃迁至激发态,选择性吸收某些频率的能量后所给出的光谱。通过 UV-Vis 谱中吸收峰位置的变化可以直接得到纳米材料的能级结构变化。通过对纳米材料光吸收的研究发现,与常规材料相比,出现了一些新的现象。如纳米 ZnS 半导体粒子的吸收谱显示它的吸收阈值与体相 ZnS 相比发生蓝移,颗粒尺寸越小,吸收波长越短[6]。在许多纳米体系中都有这种现象。如 GeO_2-SiO_2 纳米复合材料[7]、Al_2O_3 纳米粒子[8]等。另外,与常规材料相比,有些纳米体系会出现一些新的吸收谱带。如纳米 Al_2O_3 在 200～850 nm 波长范围有六个吸收带,与大块的 Al_2O_3 晶体有很大差别[8]。纳米材料的这种特性一方面归因于小尺寸效应,当半导体纳米粒子半径小于或等于激子半径时,会出现激子光吸收带;另一方面由界面效应引起,由于表面原子增多,使得界面存在大量的缺陷,有可能形成一些高浓度的色心,使纳米固体呈现新的吸收谱带。此外,人们利用吸收光谱表征了棒状 Au 纳米粒子随机分布和定向分布对光吸收性质的影响[9],以及制备长度与横截面积之比可控的棒状 Au 纳米粒子时,它的纵横比及颗粒大小对光吸收性质的影响[10]。

UV-Vis 吸收光谱是监测胶体纳米微粒形成过程最常用的方法之一。图 1 是用微波方法合成 Pt 纳米微粒时,微波辐照不同时间溶液的 UV-Vis 吸收光谱[11]。它的起始溶液为 PVP-H_2PtCl_6-甲醇-水,由图可见,开始的 $PtCl_6^{2-}$ 在 260 nm 处有一吸收峰,随着微波辐照时间的增加,此吸收峰负移,15 min 后完全消失,表明 $PtCl_6^{2-}$ 已完全还原为 Pt^0。图 2 为金属络合物高温水解法制备 Pt 纳米微粒时溶液的 UV-Vis 吸收光谱随时间的变化[12]。与图 1 有相似的变化过程。

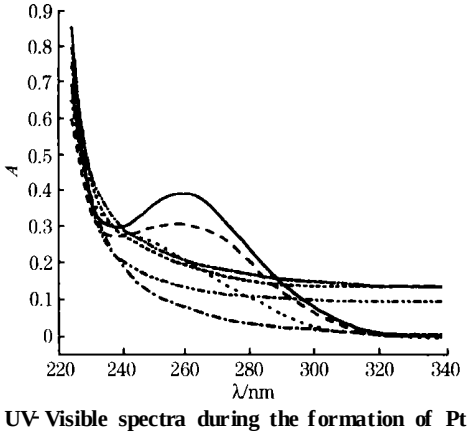


Fig. 1　UV-Visible spectra during the formation of Pt clusters in the PVP-H_2PtCl_6-CH_3OH-H_2O system after different irradiation time (after [11])

0 min　6 min　10 min　15 min　18 min　22 min　26 min

当离子处于高能态时很不稳定,在短时间内会从高能态跃回低能态,将吸收的能量以光的形式释放,即得到发射光谱。目前对纳米半导体发光性质的表征主要是通过 UV-Vis 光谱进行。通过对纳米体系的发射光谱研究发现,由于纳米的量子尺寸效应,随着粒子尺寸减小,结构发生了变化,从而对纳米晶体半导体的发光产生很大影响。例如半导体 Si 是一种间接带隙的半导体材料,在通常情况下,发光效率很低,但是,当硅晶粒尺寸减小到 5 nm 或更小时,能带结构发生变化,带边向高能态迁移,可观察到很强的可见光发射。Ge 纳米晶、CuCl 纳米晶、Mn 纳米晶等都具有这种发光显著增强的现象。另外通过发射光谱也发现一些纳米体系与常规材料相比,有新的发光带产生,如 TiO_2 纳米晶[13]、纳米非晶氮化硅[14]。其他如 Al_2O_3, SiO_2, SnO_2, CdS, CuCl, ZnO, Bi_2O_3, Fe_2O_3 以及 $CuSO_4$ 等,当尺寸减小到纳米量级时,同样观察到常规材料中不存在的发光现象。虽然通过发射光谱发现了纳米材料的上述特殊现象,但其根本原因仍不十分清楚,通常认为是由于电子跃迁定则、量子限域效应、缺陷能级和杂质能级等各种因素造成的。

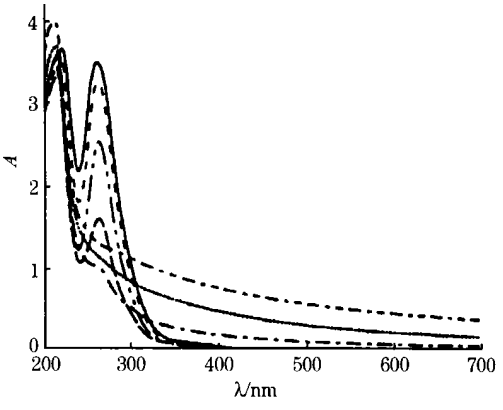


Fig. 2　UV-Visible spectra change during the reduction of H_2PtCl_6 in ethanol/water in the presence of PNVIBA (after [12])

t = 0　t = 5　t = 10　t = 12　t = 14　t = 16　t = 30

荧光光谱是指在激发下,电子跃迁至单重激发态,并以无辐射弛豫方式回到第一单重激发态的最低振动能级,由此再跃回基态或基态中的其他振动能级时所发出的光。荧光光谱主要用来对纳米材料特别是纳米发光材料的荧光性质进行表征。如用荧光光谱研究了平均尺寸为 4 nm 的 ZnS:Mn 晶体的荧光性质,发现荧光强度和荧光寿命与常规材料相比都有很大变化。发光寿命缩短 5 个数量级而荧光效率并不降低[15]。在其他体系如 Eu^{2+} 掺杂的碱土金属卤化物、Eu^{2+} 掺杂的硫属化物等也有这种现象[16],但这种效应仍处于争论之中。一些报道发现在 Mn:CdS 及 Mn:ZnS 中有重现性,而另一些报道则称在 Mn:CdS 中没有这种现象[17,18]。

UV-Vis 光谱除了用于以上光学性质的表征外,通过紫外可见光谱特别是与 Mie 理论计算结合,还能够获得关于粒子颗粒度、结构等方面的许多重要信息,亦是表征液相金属纳米粒子的最常用技术。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2 红外光谱

红外光谱可分为近红外(0.75～2.5 μm)、中红外(2.5～25 μm)和远红外(25～1 000 μm)三个区,但研究最多的是中红外光谱。红外光谱主要研究在振动中伴随有偶极矩变化的化合物,只有这种振动才具有红外活性。目前,最常用的是傅里叶变换红外光谱(FTIRS),主要集中研究纳米氧化物、氮化物和纳米半导体等材料[19～23]。在纳米材料研究中,红外光谱可提供纳米材料中的空位、间隙原子、位错、晶界和相界等方面的信息。在纳米粉末制备过程中,可以用 FTIRS 来表征结构的变化。例如在纳米 Si 材料中,H,O 的存在方式与结构的关系对纳米 Si 的发光机理有重要意义。红外吸收光谱可以作为纳米 Si 粉末制备过程中探测 Si 中 H,O 存在方式的手段。通过对纳米 Si 粉末中的 H 和表面氧化所引起的 O 的存在情况分析表明,由于纳米 Si 粉末中表面原子活性大,有氧化现象。存在 $(H_2\text{-}Si)_n$ 原子团和 HSiH 两种类型的硅氢结构。前者是一种不稳定结构,退火温度达 600 ℃时分解,红外吸收峰消失[24]。

FTIRS 还常用来研究纳米材料与一般材料表面性质的差别。利用有机小分子本身能给出较强的红外信号,又对所处的环境十分敏感的特点,通过它们在纳米材料和一般固体材料上吸附时,红外吸收频率和强度变化来探测它们表面性质的差异。通常认为晶体的形状并不会对它的化学性质有很大的影响,但是当晶体尺寸在 1～10 nm 时,形状会显著影响它们的化学性质。在不同气压下,对多面体纳米晶 CaO 和六方形的微米晶 CaO 对 NO_2 的吸附分别用 FTIRS 进行了研究[25]。从 IR 谱图可以看到,对于纳米晶 CaO,在较低的气压下,首先在 1 232 和 1 113 cm^{-1} 处有吸收峰,随着压力增加,1 232 cm^{-1} 的峰强度增大,然后在 1 452 cm^{-1} 处出现强峰。这表明,随着压力增大,CaO 对 NO_2 的吸附方式发生了变化。1 113和 1 452 cm^{-1} 归属于单齿配位吸附。在 1 320 和 1 232 cm^{-1} 的强吸收带归属于二齿配位吸附。对于微米晶,随压力改变并不会出现吸附方式的转变。孙世刚研究小组运用电化学原位 FTIRS 反射光谱于 1996 年首先发现 Pd,Pt,Rh,Ru 等铂族金属及其合金 PtPd,PtPu 等纳米膜材料具有异常红外效应,即 CO,SCN^-,CN^- 等物种吸附在由这些膜材料组成的电极表面给出异常的红外光谱特征(与吸附在相应的本体金属电极表面相比较):谱峰方向倒反,强度显著增强和半峰宽增大[26～31]。

图 3(a),(b)分别是吸附在本体 Pt 电极和 Pt 纳米薄膜电极(以玻碳为基底)上 CO 的多步阶跃傅里叶变换红外光谱图[26],可以看到,在本体 Pt 电极上,位于 2 075 cm^{-1} 附近的线型吸附态 CO_L 的吸收峰是向下的,但是在 Pt 纳米薄膜电极上,CO_L 的谱峰方向发生倒反(向上),且强度显著增大,半峰宽也增加,即表现出异常红外光谱效应。从目前的研究来看,这是一种纳米尺度效应,主要取决于纳米膜的组成、结构和厚度。有关异常红外效应的研究涉及材料、光谱学、表面化学和物理等多个领域,已成为当前热点之一[32]。

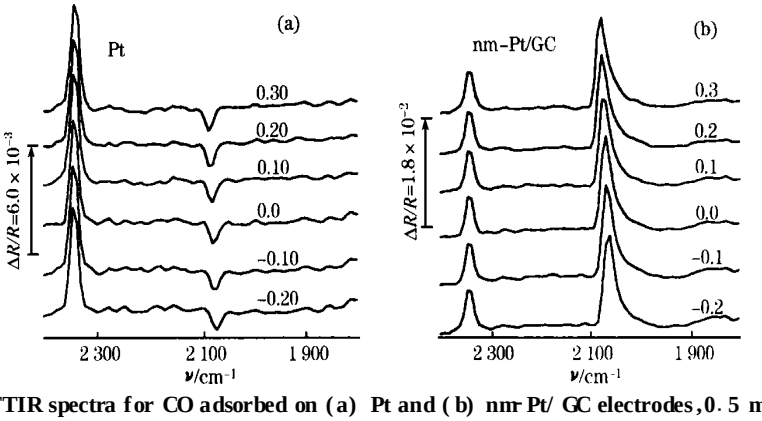


Fig. 3 MSFTIR spectra for CO adsorbed on (a) Pt and (b) nm-Pt/GC electrodes, 0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4, E_R = 0.7 V(SCE), E_S is indicated for each spectrum (after [26])

傅里叶变换远红外光谱(FT-far-IR)可用于检验金属离子与非金属离子成键、金属离子的配位等化学环境及变化。同时,远红外也是精细结构分析的一种有效手段。但目前应用并不是很多。

3 拉曼光谱

拉曼光谱是分子对可见单色光的散射所产生的光谱。当单色光被物质散射时,散射光中不仅存在与入射光同频率的谱线(瑞利散射光),还存在频率向正负方向发生相同位移且强度只有瑞利散射强度的 10^{-3}～10^{-6} 的谱线,称为拉曼散射光。拉曼光谱是一种研究物质结构的重要方法,特别是对于研究低维纳米材料,它已经成为首选方法之一。拉曼光谱具有灵敏度高、不破坏样品、方便快速等优点。拉曼光谱产生的条件是某一简谐振动对应于分子的感生极化率变化不为零。拉曼频移与物质分子的转动和振动能级有关,不同物质有不同的振动和转动能级,产生不同的拉曼频移。利用拉曼光谱可以对纳米材料进行分子结构分析、键态特征分析和定性鉴定等[33～37]。

纳米材料中的晶界结构比较复杂,与材料的成分、键合类型、制备方法、成型条件以及热处理过程等因素均有密切的关系,拉曼频率特征可提供有价值的结构信息。李颖等[38]对 2～40 nm 不同粒径的纳米锐钛矿、微米级锐钛矿和天然锐钛矿分别进行了拉曼光谱研究。结果表明,随着晶粒尺寸的减

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

小,谱带强度大幅降低,并发生蓝移;515 和 637 cm^{-1}处谱带蓝移达到一个最大值后,当粒度继续减小时却发生红移,但 396 cm^{-1}的谱带随粒度减小不发生明显位移,这些现象反映了纳米材料结构的复杂性。

另外,Zhang L D 等对纳米 TiO_2 的结构用拉曼光谱进行了详细的表征[39]。常规 TiO_2 的不同相结构即金红石结构和锐钛矿结构的拉曼活性振动模式具有较大差异。根据不同温度烧结的纳米 TiO_2 拉曼谱可以分析其相结构。图 4 为在不同烧结温度下纳米 TiO_2 块体的拉曼谱。由图可知随着烧结温度的升高,拉曼谱的谱线数目、位置、谱峰高度均有变化。通过纳米 TiO_2 与常规 TiO_2 拉曼谱的比较,可以得到纳米 TiO_2 结构的变化情况。当烧结温度小于 773 K 时,纳米 TiO_2 的相结构为金红石和锐钛矿的混合相,而温度达到 1 073 K 时,根据峰高变化和峰位的移动可以判断纳米 TiO_2 中存在的锐钛矿结构已完全转变成金红石结构。由此得到纳米 TiO_2 的相变温度为 1 073 K,而常规 TiO_2 相变温度为 1 273 K 左右,说明纳米尺度的相变温度一般比常规态的低得多。

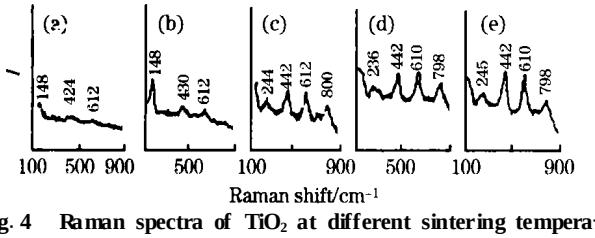


Fig. 4　Raman spectra of TiO_2 at different sintering temperature (a) 623 K; (b) 773 K; (c) 1 073 K; (d) 1 173 K; (e) 1 273 K (after [39])

4　穆斯堡尔(Mössbauer)谱

穆斯堡尔谱对应于原子核的跃迁。在固体中处于激发态的核回到基态时无反冲地放出光子,这种光子被处于基态的同种核(又称吸收体)无反冲地共振吸收给出的谱,称为穆斯堡尔谱。由于原子核与其核外环境(核外电子、近邻原子及晶体结构等)之间存在细微的相互作用,即超精细相互作用,因此穆斯堡尔谱是研究物质微观结构的有效手段,特别是对铁磁材料超精细相互作用的测定具有很高的分辨本领。在纳米材料研究中主要用于研究纳米尺寸的微晶、薄膜和块体材料表面及界面磁性。可提供的重要信息包括:材料中原子结构的排列、超精细场分布、磁结构、超顺磁性、超铁磁性和动力学效应等[40~45]。如 Kataby 等[46]用 Mössbauer 谱对 Fe 表面组装有表面活性剂的体系进行了研究,由于在自组装前后 Fe 磁性不同,因而它的 Mössbauer 谱线发生了变化,据此可以研究 Fe 与表面活性剂的成键情况。

穆斯堡尔谱在纳米材料中的一个重要应用是利用 Mössbauer 谱对结构的灵敏性,可用来分析纳米粉体相的组成。特别是对机械球磨法制备纳米粉体,可以用 Mössbauer 谱分析在球磨过程中,纳米结构的形成状况,如研究合金成份分布是否均匀;合金组分是否成为颗粒的一部分,还是只存在于颗粒的边缘等。文献[47]用穆斯堡尔谱研究了掺铁的 SnO_2 纳米粉体在各种处理温度下的物相组成的变化过程。图 5 给出 Fe 与 Sn 原子比为 38.5/100 样品的穆斯堡尔谱。可以看到经 80 ℃,350 ℃处理后,其 Mössbauer 谱只显示双吸收峰,表明样品中没有铁磁性 Fe 相或 Fe 化物,只有含 Fe 的 SnO_2 固溶体。600 ℃和 650 ℃的谱除了固溶体引发的双峰外,还出现了 α-Fe_2O_3 相的六指峰,表明此时已有部分 Fe 原子脱溶并被氧化为 α-Fe_2O_3,二组峰相对强度的消长反映了相变过程。而 850 ℃只出现 α-Fe_2O_3 的六指峰,表明固溶体中的 Fe 基本上脱溶并被氧化成 Fe_2O_3,样品由纯 SnO_2 相和 α-Fe_2O_3 组成。

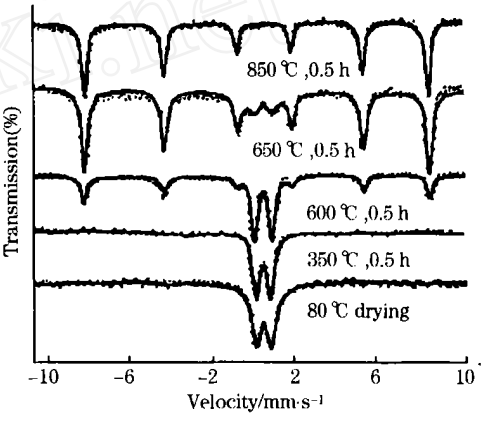


Fig. 5　Mössbauer spectra of 38.5/100 (Fe/Sn) sample heated at different temperatures (after [47])

5　正电子湮没谱

正电子湮没是指正电子射入凝聚态物质中,与周围达到热平衡后,与电子湮没,同时发射出 γ 射线。正电子湮没技术对原子尺度的缺陷十分敏感,因此,它是研究纳米微晶材料结构和缺陷的一种十分有效的手段。纳米材料中如果含有空位、位错或空洞等缺陷时,由于这些缺陷会强烈吸引正电子,使得正电子湮没产生一定的时间延迟(即正电子寿命),通过对正电子湮没图谱的分析可以知道正电子寿命,从而提供纳米材料的电子结构或者缺陷结构的一些有用信息。正电子湮没是研究纳米金属和纳米陶瓷界面结构的有力工具[48~51]。

Shek C H 等用正电子湮没技术对纳米 SnO_2 的界面缺陷进行了研究[52]。图 6 给出纳米 SnO_2 的正电子寿命 τ_1(短寿命)、τ_2(中等寿命)和两者含量之比 I_1/I_2 以及平均寿命 $\bar{\tau} = (\tau_1 I_1 + \tau_2 I_2)/(I_1 + I_2)$ 随热处理温度的变化。由图可以看出,纳米 SnO_2 各寿命值及含量的变化分为两个阶段。在晶粒慢速生长阶段(500 ℃以下),随着温度上升,τ_1,τ_2 都略有增大,I_1/I_2 基本不变,而 $\bar{\tau}$ 略有减小。在这一阶段,晶粒尺寸远小于正电子平均自由扩散长度,因此,入射到 SnO_2 的正电子几乎全部被界面缺陷湮没,造成界面上单空位尺寸的自由体积缺陷(对应短寿命 τ_1)和微空洞缺陷(对应中等寿命 τ_2)都稍有增加。第二阶段,在 500 ℃以上,τ_1,τ_2 及 $\bar{\tau}$ 都迅速下降,I_1/I_2 显著增大(从 0.5 增大到 4)。这些变化的原因是:晶粒长大使得界面原子重排,导致界面上空位大小缺陷的自由体积明显减少,数量明显增多;微空洞的尺寸和数量也发生类

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

似的变化,不过变化较为缓慢,从而使 I_1/I_2 明显增加,$\bar{\tau}$ 减小。温度升高后,SnO_2 的粒径逐渐接近甚至超过正电子平均自由扩散长度,有相当一部分正电子的晶粒内湮没,此时界面缺陷中的捕获态湮没和晶粒内部的自由湮没都会发生,τ_1 为两者的综合反映,致使 τ_1 迅速减小,大晶粒的数目增多,I_1 也就增大。同时,由于晶粒长大,晶界迁移,表、界面面积减小,微空洞的相对数目减小,其尺寸也变小,这些都造成了 τ_2,I_2 及 $\bar{\tau}$ 的下降。从而 I_1/I_2 增大。

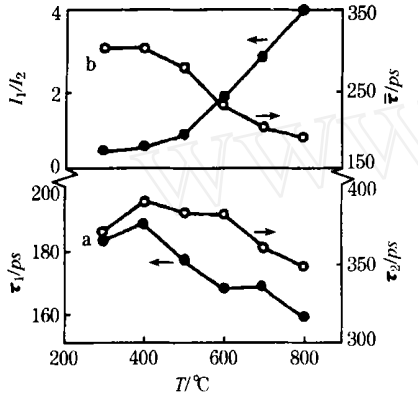


Fig. 6 Plots of positron lifetime parameters of nanocrystalline SnO_2 versus the annealing temperature (a) short lifetime τ_1 and intermediate lifetime τ_2. (b) content ratio (I_1/I_2) and mean positron lifetime $\bar{\tau}$ (after [52])

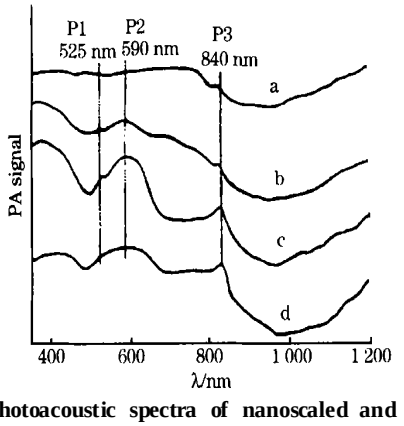


Fig. 7 Photoacoustic spectra of nanoscaled and microscaled $CoTiO_3$ (a :10 nm; b :20 nm; c :40 nm; d :rough crystal) (after [53])

6 光声光谱

以一定频率的光照射到样品上,产生同频的声波,由敏感元件(微音器或压电元件等)检测,通过微弱信号检测技术,就可以得到反映物质内部结构及成分含量的光声光谱。

光声光谱的信号由于受热辐射的影响很小,因此具有较高的灵敏度。不同尺寸 $CoTiO_3$ 的光声光谱如图 7 所示[53]。可以看到,10 nm 的 $CoTiO_3$ 在可见光区是平坦的,即在可见区的吸收是均匀的,随着尺寸的增加,出现了位于 525 nm 的肩峰 P1 和位于 590 nm 的一个宽吸收带 P2。当到 40 nm 时,这两个峰十分明显,同时都有轻微的红移。当尺寸达到微米级时,P1 基本消失,P2 宽化。位于近红外 840 nm 的峰 P3 随着尺寸减小而减小并且发生蓝移。很明显,纳米尺度 $CoTiO_3$ 的光声光谱的峰位,峰形及峰的强度都强烈地受尺寸的影响。P1,P2 和 P3 分别对应附加的自由激子和束缚激子以及缺陷能级的跃迁。谱峰的这些变化显示了纳米材料的小尺寸效应、量子尺寸效应、晶场效应、表面效应等特征。也反映了尺寸大小对纳米材料性质的影响。光声光谱的结果有助于我们对纳米材料内在物理性质的深入认识,同时也为纳米材料的应用提供一种理论基础。

傅里叶变换红外光声光谱是一种新的测量技术。它不受测试样品的形状和形态限制,因此它不需要稀释剂和压片处理。能保证纳米材料在原始状态下进行测试,可以直接表征纳米粉末的红外吸收谱。傅里叶变换红外光声吸收光谱反映了材料的吸收性质,原子的排布及振动模式,因此光声吸收可以研究界面微观机制,晶格结构,杂质缺陷态等,正在成为纳米材料表征的一个重要工具[54,55]。

7 展 望

除了以上常用的谱学表征方法外,还有其他一些重要的表征方法,如透射电子显微镜(TEM)、扫描探针显微镜、X-射线衍射、核磁共振、电子能谱等。目前对很多纳米体系的结构及性能研究都处于起步阶段,要想得到一种新型纳米材料的全面、可靠的结构、性能信息,往往需要多种表征手段结合起来进行分析。其中光谱方法是研究纳米材料的有力工具之一,是纳米科技中不可忽视的一个领域。但是就纳米材料的谱学表征来说,目前所用的方法基本上都是表征传统块体材料所用的方法。这些表征方法提供的是纳米颗粒的平均信息,很少能够检测到单个纳米颗粒的性质,这就限制了对纳米材料固有性质认识的深度。如要获得胶体颗粒的信息,若能直接测定悬浮液中纳米颗粒的尺寸、化学性质等得到的结果将更可靠,而现在一般采用间接的方法来表征,很容易受到颗粒团聚、表面性质变化等因素的影响,使表征结果与其真实性质有一定的偏差。从块体到纳米材料,由于研究对象发生了很大的变化,因此对表征方法、表征技术及表征工具都提出了新的要求。要在纳米尺度上研究材料的结构及其性能,应该建立纳米尺度上的谱学检测和表征手段,发展新的谱学表征方法,应用新的谱学技术。如原位研究纳米结构的光、磁、电等性质以及纳米尺度上的化学反应过程、纳米颗粒的形成过程等。目前的表征手段还远不能满足纳米材料科学研究工作的需要。人类对纳米材料的认识才刚刚起步,对其进行有效的表征显得尤其重要,表征技术的突破必将大大推动人类对纳米空间的认识过程。这也为光谱分析方法的发展提供了一次历史的机遇,只有不断地提高和发展谱学分析方法和技术,才能更好地为纳米科技提供有力的支持。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参　考　文　献

[1] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构(第一版),北京:科学出版社,2001.

[2] K D Jandt. *Surface Science*, 2001, **491**(3): 303.

[3] WANG Yu-fang, CAO Xue-wei, LAN Guo-xiang, et al(王玉芳,曹学伟,蓝国祥等). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2000, **20**(2): 180.

[4] S Ushioda. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2000, **109**: 169.

[5] 赵藻藩,周性尧,张悟铭,赵文宽. 仪器分析,北京:高等教育出版社,1990, 5.

[6] N Zhang, N Raman, J K Bailey, et al. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 9098.

[7] ZHOU Yan-huai, FENG Yu-ying, LU Hai-yan, et al(周延怀,冯玉英,陆海彦等). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2000, **20**(1): 23.

[8] C M Mo, L D Zhang, Z Yuan, et al. *Nanostructured Mater.*, 1995, **5**(1): 95.

[9] Bianca, M I Van der Zande, P Laurent, A M Rifat, et al. *J. Phys. Chem.* B, 1999, **103**: 5761.

[10] C A Foss, G L Hornyak, J A Stockert, et al. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 2963.

[11] W X Tu, H F Liu, et al. *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**: 2207.

[12] C W Chen, Takashi Takezako, Kazuya Yamamoto, et al. *Colloids and Surfaces* A, 2000, **169**: 107.

[13] De Haart L GJ, G Blasse. *J. Sol. Stat. Chemistry*, 1986, **61**: 135.

[14] C M Mo, L D Zhang, C Y Xie, et al. *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**(10): 5185.

[15] N Murase, R Jagannathan, Y Kanematsu, et al. *J. Phys. Chem.* B, 1999, **103**: 754.

[16] R L Fork, D W Taylor, et al. *Phys. Rev.* B, 1979, **19**: 3365.

[17] K Sooklal, B S Cullum, S M Angel. et al. *J. Phys. Chem.* **B**, 1996, **100**: 4551.

[18] M A Chamarro, V Voliotis, R Grousson, et al. *J. Cryst. Growth*, 1996, **159**: 853.

[19] X Yuan, L X Cao, H B Wan, et al. *Thin Solid Film*, 1998, **327—329**: 33.

[20] Y Zhu, H Wang, P P Ong. *Solid Stat Communications*, 2000, **116**: 427.

[21] P Madhu Kumar, S Badrinarayanan, Murali Sastry, et al. *Thin Solid Film*, 2000, **358**: 122.

[22] D Li, D H Wu, X Wang, et al. *Materials Research Bulletin*, 2001, **36**: 2437.

[23] Y S Kang, D K Lee, P Stroeve, et al. *Thin Solid Film*, 1998, **327—329**: 541.

[24] CAI Shu-zhi, ZHONG Hui-cai, WANG Ying, et al(蔡树芝,钟汇才,王　颖等). *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 1996, **41**(16): 1451.

[25] L Erik, D Shawn, K Abbas, et al. *Chemistry*, 2001, **7**(12): 2520.

[26] G Q Lu, S G Sun, S P Chen, et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **421**: 19.

[27] LU Guo-jiang, CAI Li-rong, SUN Shi-gang, et al(卢国强,蔡丽蓉,孙世刚等). *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 1999, **44**(11): 1165.

[28] G Q Lu, S G Sun, S P Chen, et al. *Langmuir*, 2000, **16**: 778.

[29] M S Zheng, S G Sun. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **500**: 223.

[30] M S Zheng, S G Sun. *J. Appl. Electrochem.*, 2001, **31**: 749.

[31] Z Chen, S G Sun, N Ding. *Chinese Sci. Bulletin*, 2001, **46**: 1439.

[32] S G Sun. Chapter in Catalysis and Electrocatalysis of Nanoparticles, E R Savinova, and C G Vayenas, A Wieckowski (Eds). New York: Marcel Dekker Inc., in press.

[33] K K Nanda, S N Sarangi, S N Sahu, et al. *Physica* B, 1999, **262**: 31.

[34] A A Sirenko, J R Fox, I A Akimov. *Solid State Communications*, 2000, **113**(10): 553.

[35] S W da Silva, M A G Soler, C Gansan, et al. *J. Magnetism and Magnetic Materials.*, 2001, **226—230** Part 2: 1890.

[36] W S Cho. *J. Phys. Chem. Solids*, 1998, **59**(5): 659.

[37] S Lefrant, I Baltog, M Lamy de La Chapelle, et al. *Synthetic Metals*, 1999, **101**: 184.

[38] LI Ying, DUAN Yu-ran, LI Wei-hua, et al(李　颖,段玉然,李维华等). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2000, **20**(5): 699.

[39] L D Zhang, B Q Li, C M Bo, et al. *Nanostructured Mater*, 1995, **5**(3): 299.

[40] I Fall, J Genin. *Metall. Mater. Trans.*, 1996, **27A**: 2160.

[41] M Biglaeri, C Brakman, E Mittemeijer, et al. *Metall Mater Trans.*, 1995, **26A**: 765.

[42] D C Cook, T h Kim, J C Rawers, et al. *Mater Sci. Forum*, 1996, **225—227**: 533.

[43] N Decristofaro, R Kaplow. *Metall Trans.*, 1997, **8A**: 35.

[44] Ahn Yangkyu, Choi Eun Jung, Kim Sehun, et al. *Mater Lett.*, 2001, **50**(1): 47.

[45] J M Le Breton, J Teillet, O Crisan, et al. *J. Alloys and Compounds*, 1997, **262—263**: 381.

[46] G Kataby, Y Koltypin, J Rothe, et al. *Thin Solid Film*, 1998, **333**: 41.

[47] WANG Yuan-sheng, YANG Yu-min, HUANG Zhao-xin, et al(王元生,杨裕民,黄兆新等). *Chinese J. Materials Research* (材料研究学报),

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1998 ,**12**(5) :531.
[48] R Wurschum ,W Greiner ,H E Schaefer. *Nanostruct. Mater* , 1993 ,**3** :55.
[49] R Wurschum ,G Soyer ,H E Schaefer. *Nanostruct. Mater* , 1993 ,**3** :225.
[50] P M G Nambissan ,P Sen. *Phys. Lett.* A ,2000 ,**262**(5 —6) :412.
[51] *H Peng ,S M Liu ,L Ma ,et al. J. Crystal Growth* , 2001 ,**224**(3 —4) :274.
[52] *H Shek ,J K L Lai ,G M Lin. J. Phys. Chem. Solids* , 1999 ,**60** :189.
[53] *L Zhou ,S Y Zhang ,J C Cheng ,et al. Mater. Sci. Engineering* , 1997 ,**B49** :117.
[54] LIU Fang-xin ,HU Ke-liang ,WANG Ying-sheng ,et al(**刘方新** ,**胡克良** ,**王寅生等**). *Acta Optica Sinica* (**光学学报**) ,1994 ,**14**(7) :692.
[55] WANG Wei-xiang ,LIU Song-hao(**王卫乡** ,**刘颂豪**). *J. South China Normal University* (*Natural Science*) (**华南师范大学学报(自然科学版)**) ,1996 ,**1** :28.

Spectral Analysis in Nanometer Material Science

CHEN Wei ,SUN Shi-gang
State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surf. ,Dept. of Chem. ,Institute of Phys. Chem. ,Xiamen University ,Xiamen 361005 , *China*

Abstract Spectral analysis is an important means in studies of nanometer scale systems ,and is essential for deep understanding the structure and properties of nanometer materials. This paper reviews the recent progresses made in studies of nanometer materials using spectral analysis methods such as UV-Visible spectroscopy ,FTIR spectroscopy ,Raman spectroscopy ,Mössbauer spectroscopy ,positron annihilation and photoacoustic spectroscopy. The principle ,characteristics and applications of most frequently employed spectral methods are introduced briefly and illustrated with typical examples. Future perspectives of spectral analysis in nanometer field are discussed. New directions of establishing spectral analysis methods at nanometer scale resolution and developing new spectroscopy technology in nanometer material studies are also emphasized.

Keywords Spectral analysis ;Nanometer materials ;Applications

(Received Nov. 12 ,2001 ;accepted Feb. 23 ,2002)

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net