

P1 光催化研究方法

光催化材料的物相结构分析

- X射线衍射分析 XRD

- 物相结构与晶相结构判断
- 晶格常数和晶胞参数分析
- 晶面间距分析
- 有序介孔结构研究
- 晶粒大小分析
- 掺杂结构分析 (XRD)

- 电子衍射 ED

- 微区物相和晶相结构;
- 晶面和晶格参数
- 纳米尺度晶相结构

- 拉曼光谱

- 物相结构;
- 晶粒大小;
- 薄膜分析

结构分析信息

- 物相分析 (XRD, LRS, ED)
- 晶格常数分析 (XRD)
- 掺杂结构分析 (XRD)
- 介孔结构研究 (XRD)
- 晶粒大小分析 (XRD, LRS)
- 微区结构分析 (ED)
- 纳米尺度微结构分析 (微衍射)

X射线衍射分析 XRD的信息抽取

- 晶相结构分析

1. 晶相结构鉴定：确定光催化剂的晶相结构
2. 晶相含量测定：确定每种晶相的含量

- 晶格参数测定

1. 晶面间距：从衍射角确定晶面间距
2. 晶胞参数：从衍射角确定晶胞参数
3. 晶面取向：从衍射角的强度比了解晶面优势生长
4. 掺杂状态：从晶面间距的扩张和收缩确定晶胞间隙掺杂或晶格位点掺杂

- 晶粒度的测定

1. 晶粒大小：从衍射角的宽化，计算特定晶面方向的长程有序长度；

- 小角衍射分析

1. 多层膜结构：小角衍射峰，确定有序多层膜的厚度；
2. 有序介孔结构的测定：小角衍射峰确定有序介孔结构孔径大小和有序度；

XRD测量纳米材料晶粒大小的原理

- 基于衍射线的宽度与材料晶粒大小有关这一现象。
- 适用条件：当晶粒大于100nm以上，其衍射峰的宽度随晶粒大小的变化就不敏感了；一般测量晶粒大小在300纳米以下的材料；
- 晶粒大小可采用Scherrer公式进行计算
- 本质：某个晶面的周期重复数；

$$D_{hkl} = N d_{hkl} = \frac{0.89 \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}$$

- λ 是入射X射线的波长
- θ 是衍射hkl的布拉格角
- β_{hkl} 是衍射hkl的半峰宽，单位为弧度。
- 使用Scherrer公式测定晶粒度大小的适用范围是5 nm ~ 300 nm。

小角X射线衍射测定有序多层膜和介孔结构

周期性多层薄膜的研究:

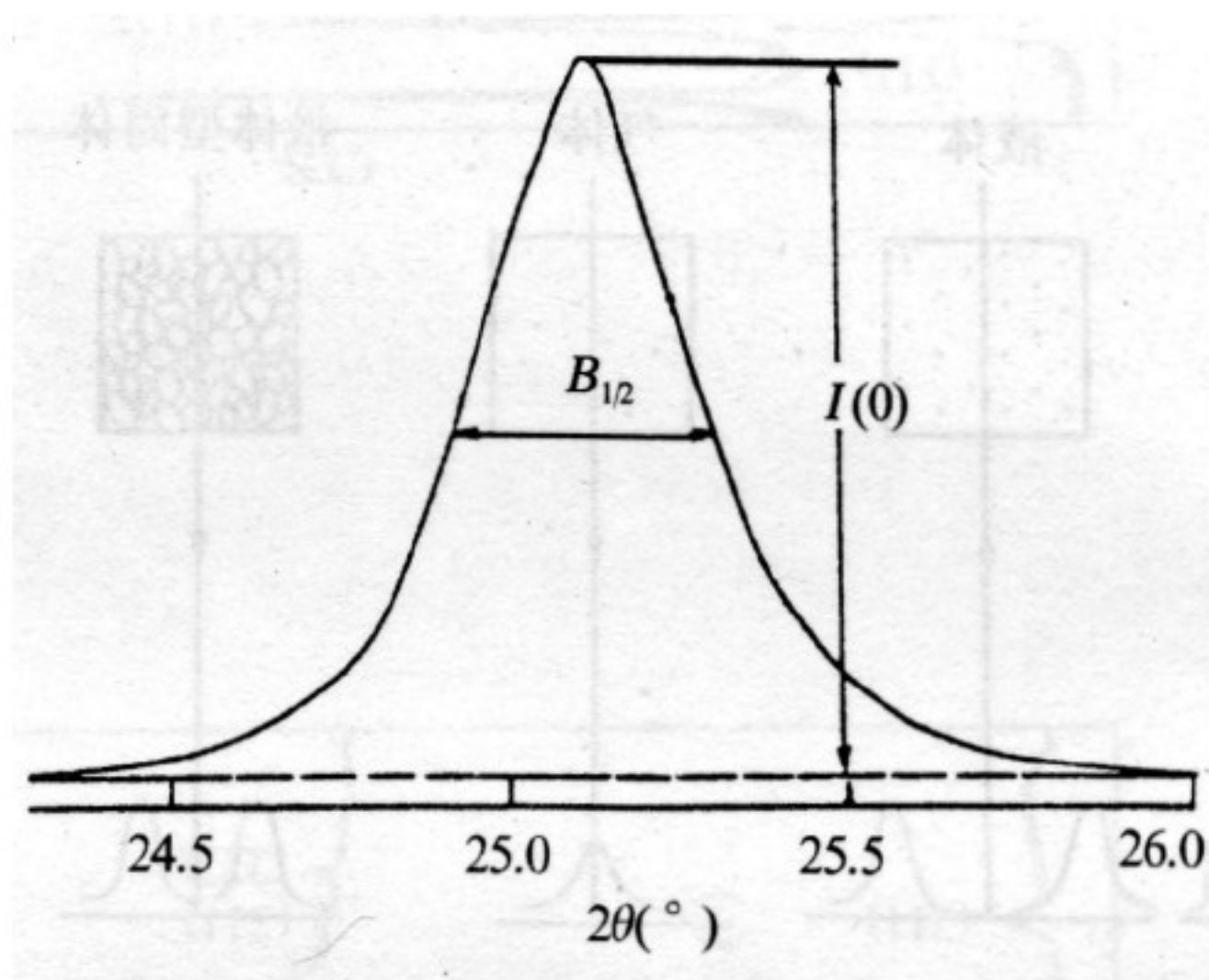
- 在纳米多层膜材料中，两薄膜层材料反复重叠，形成调制界面。当X射线入射时，周期良好的调制界面会与平行于薄膜表面的晶面一样，在满足布拉格方程时，产生相干衍射。
- 由于多层膜的调制周期比一般金属和小分子化合物的最大晶面间距大得多，所以只有小周期多层膜调制界面产生的X射线衍射峰可以在小角度区域中观察到。
- 对制备良好的小周期纳米多层膜可以用小角度XRD方法测定其调制周期。

有序介孔结构的研究:

- 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。这是目前测定有序纳米介孔材料结构最有效的方法之一。
- 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。
- 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。

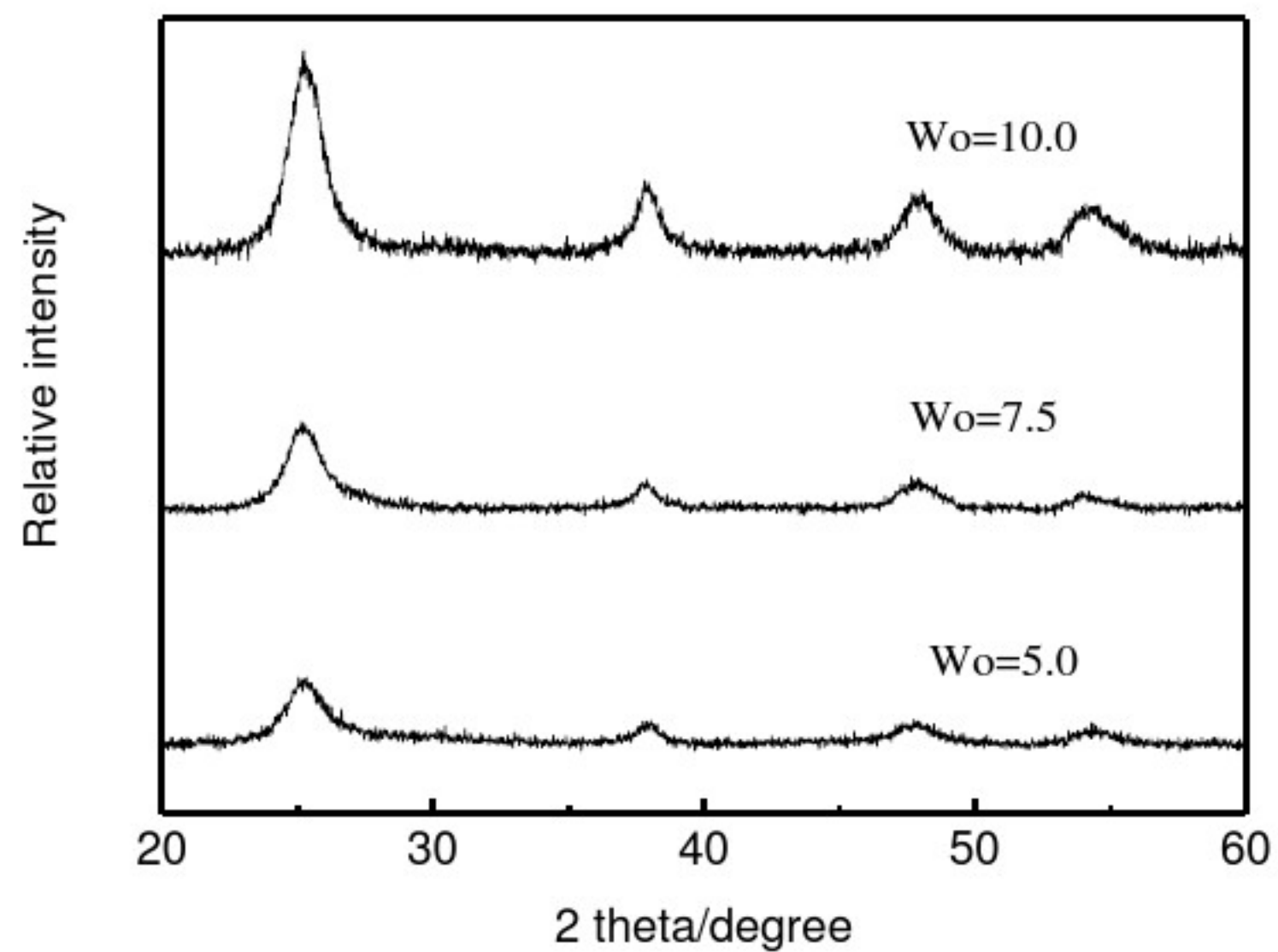
光催化材料晶粒大小测定-XRD分析

- TiO₂纳米材料晶粒大小测定



1. 对于TiO₂纳米粉体，衍射峰 2θ 为 21.5° ，为101晶面。
2. 当采用CuK α ，波长为0.154nm，衍射角的 2θ 为 25.30° ，半高宽为 0.375° ，一般Scherrer常数取0.89。
3. 根据Scherrer公式，可以计算获得晶粒的尺寸。
4. $D_{101} = K\lambda / B_{1/2} \cos\theta = 0.89 \times 0.154 \times 57.3 / (0.375 \times 0.976) = 21.5 \text{ nm}$ 。

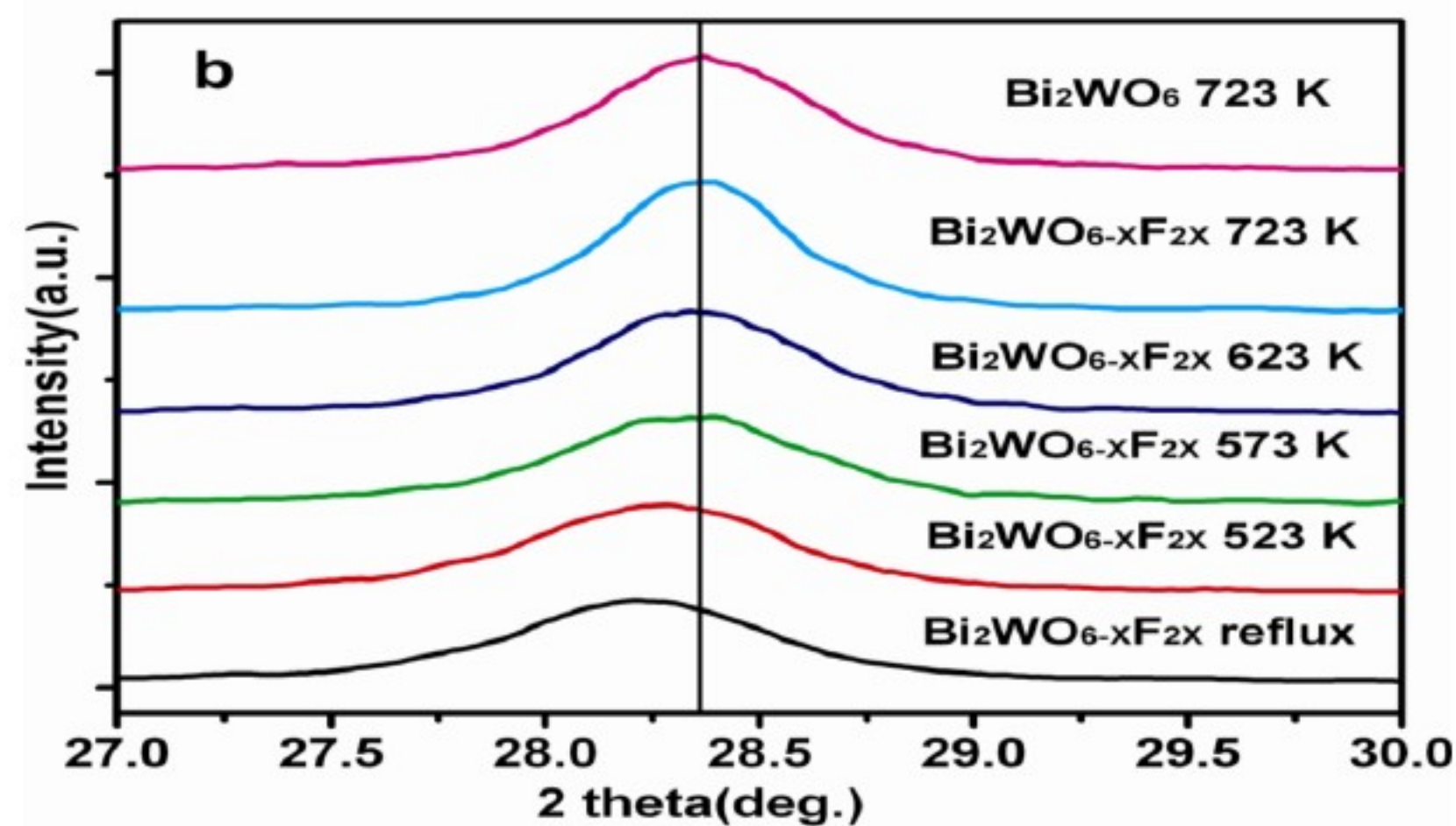
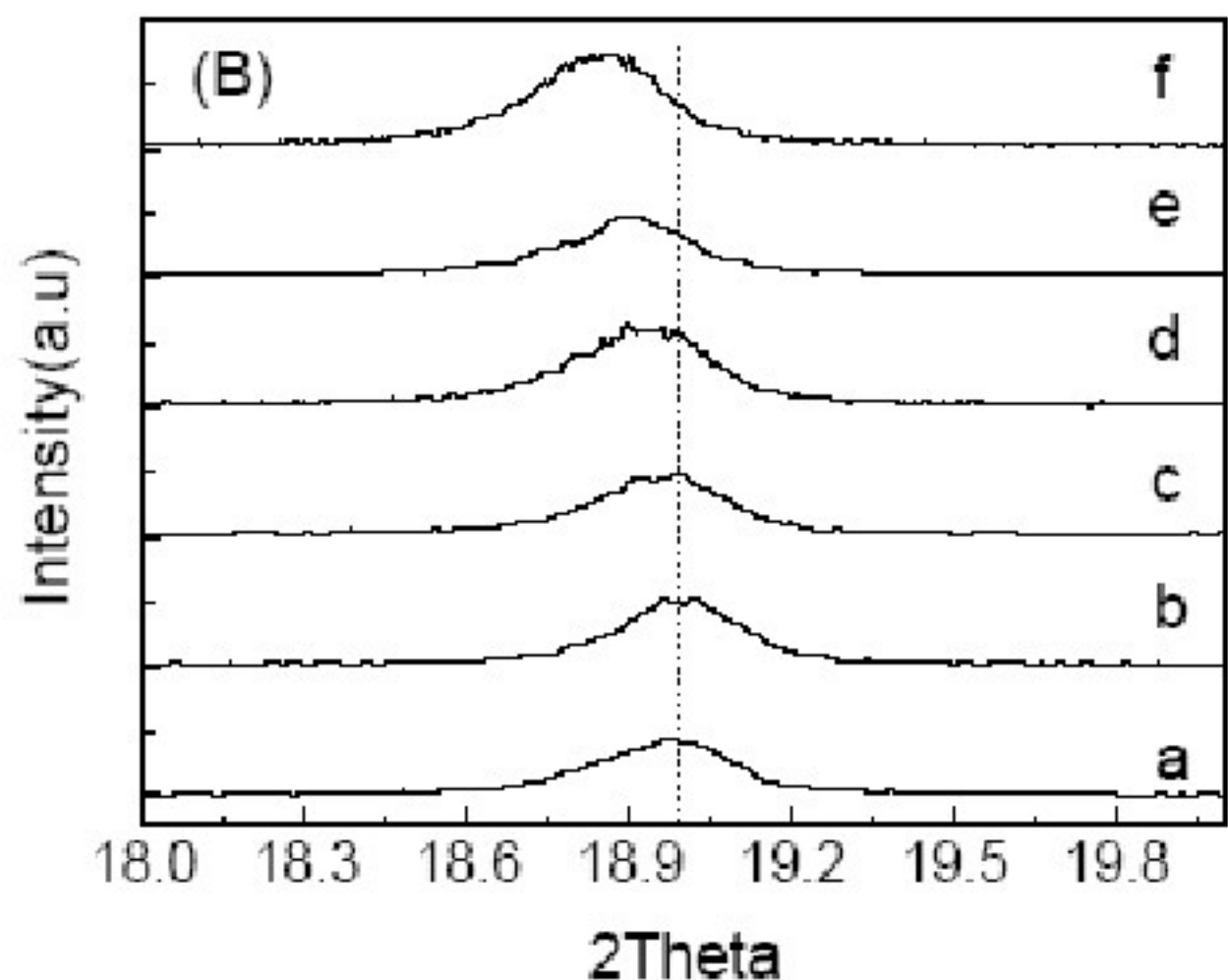
TiO₂纳米晶粒大小的测定



W₀
5.0
7.5
10.0

particle size (nm)
4.8
5.3
5.8

XRD研究晶胞掺杂和晶格掺杂



钨酸铋纳米片的晶胞F掺杂和晶格F取代掺杂的XRD谱

- 晶胞间隙掺杂，晶面间距增大，低角方向移动
- 晶格O位置取代，晶面间距变小，高角方向移动

拉曼光谱提供的晶相结构信息

- 晶相结构判断;
利用晶体结构引起的晶格振动的不同
- 晶粒大小测定;
利用晶粒度对LRS散射效应导致的位移效应, 还可以研究晶粒度的信息
- 短程有序材料也可分析;
- 检测灵敏度比XRD高

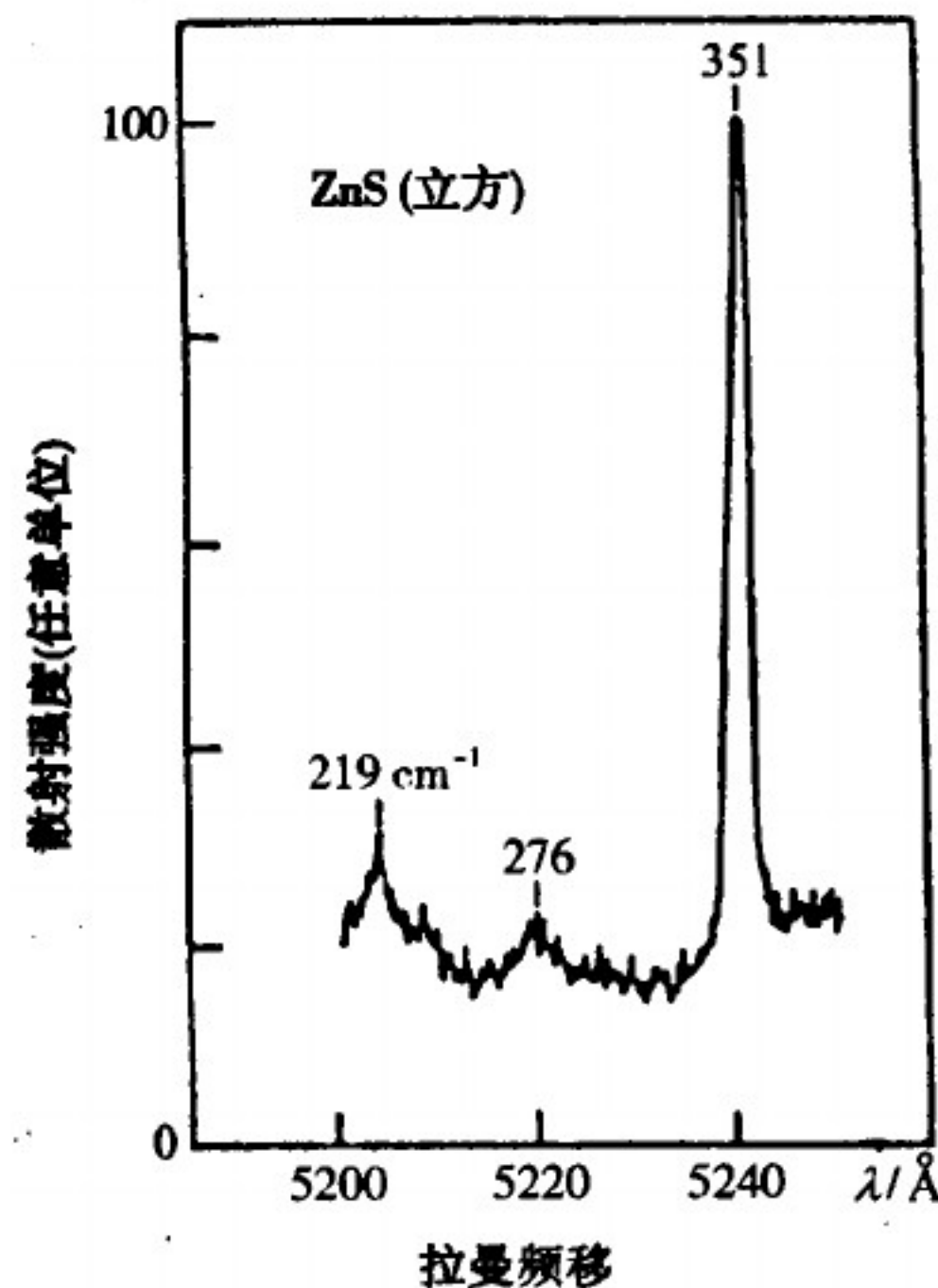


图 2.12 室温下 514.5nm 氩离子激光线激发立方闪锌矿的拉曼谱

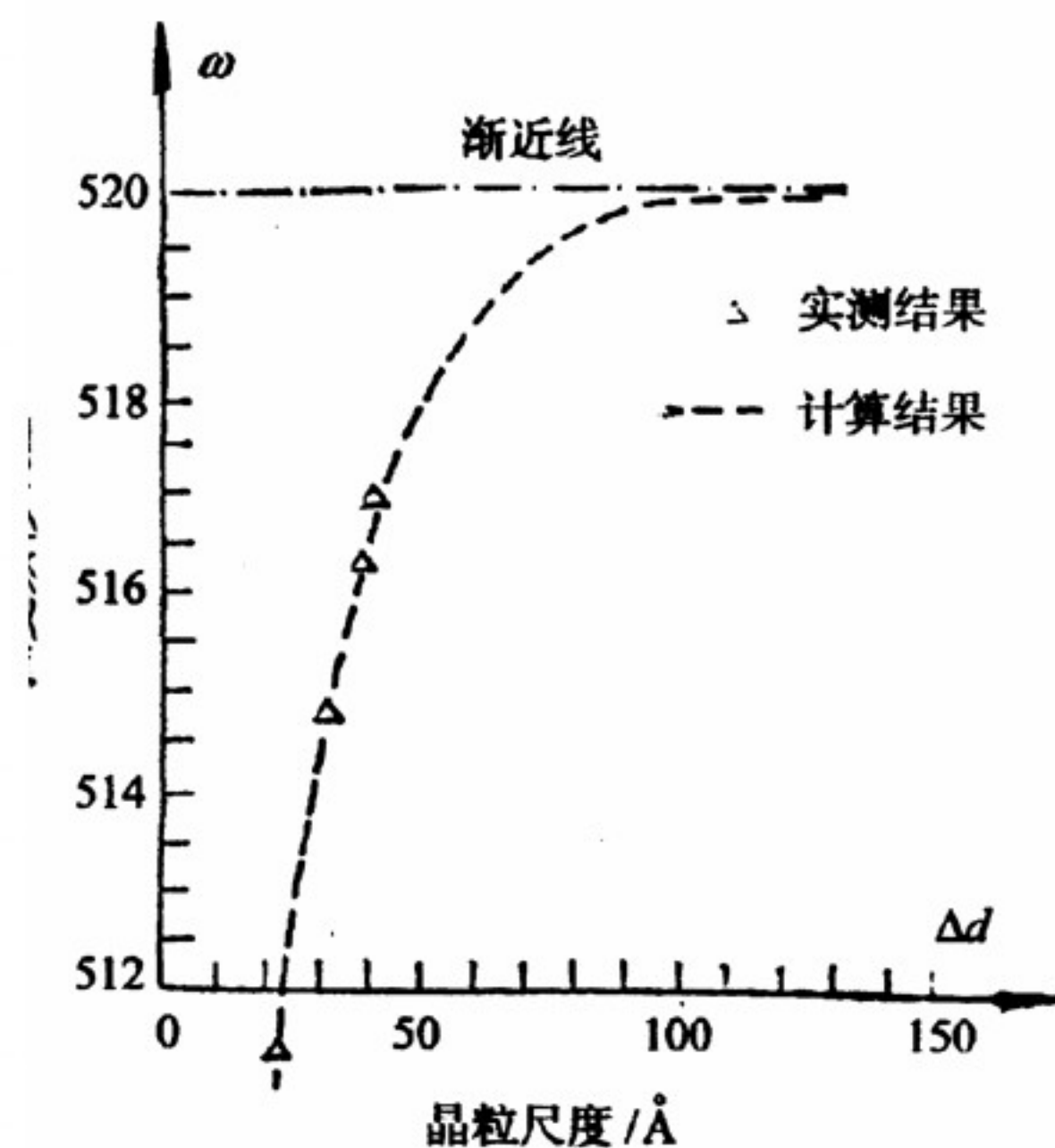
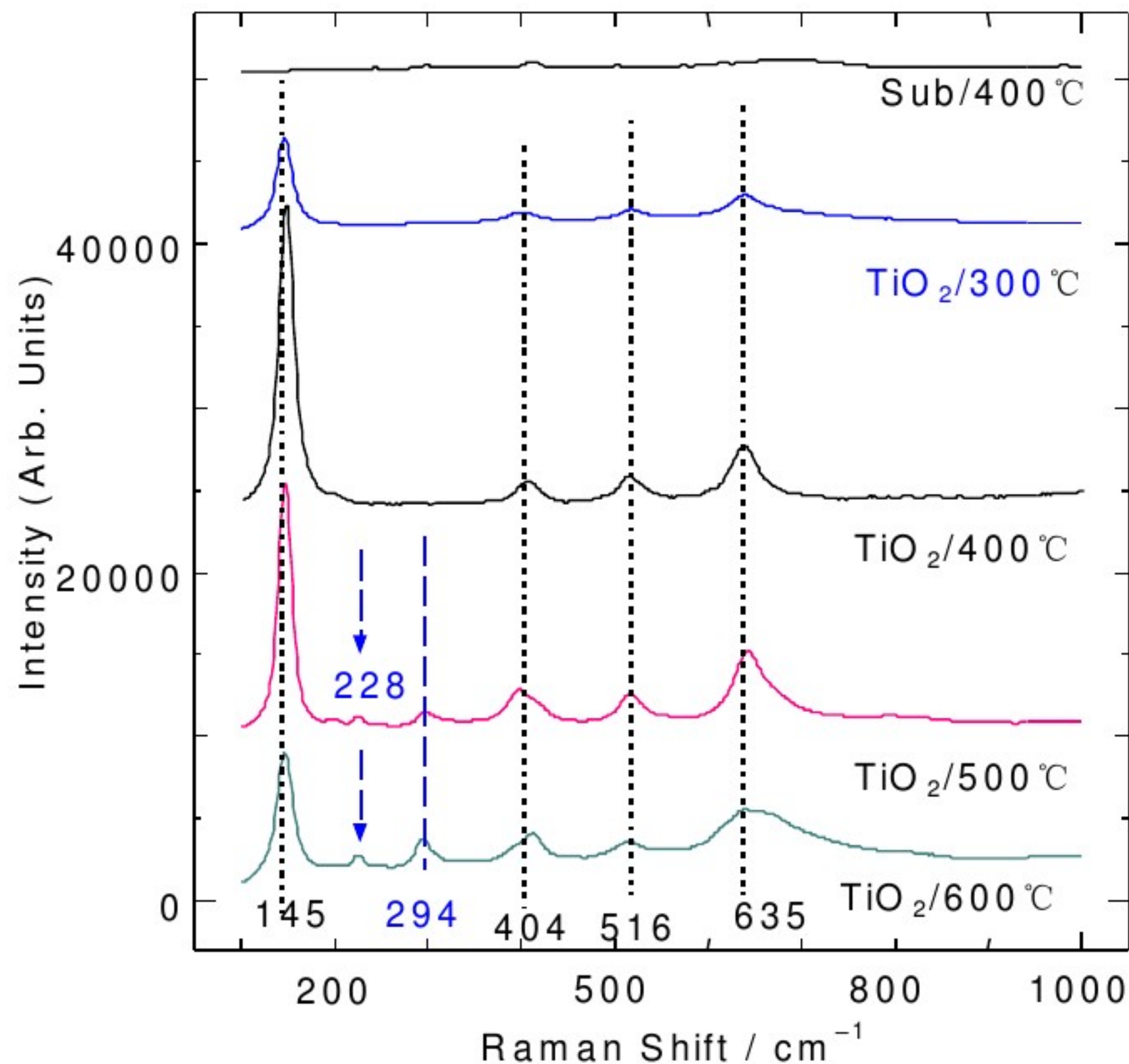


图 4.122 布里渊区 $k \approx 0$ 处 TO 模频率与晶粒尺度的关系

金属丝网负载薄膜光催化剂研究实例

TiO₂薄膜晶体结构

1. 145 cm⁻¹, 404 cm⁻¹, 516 cm⁻¹, 635 cm⁻¹ 是锐钛矿的Raman峰;
2. 228 cm⁻¹, 294 cm⁻¹ 是金红石的Raman峰;
3. 在超过400°C 后, 有金红石相出现;

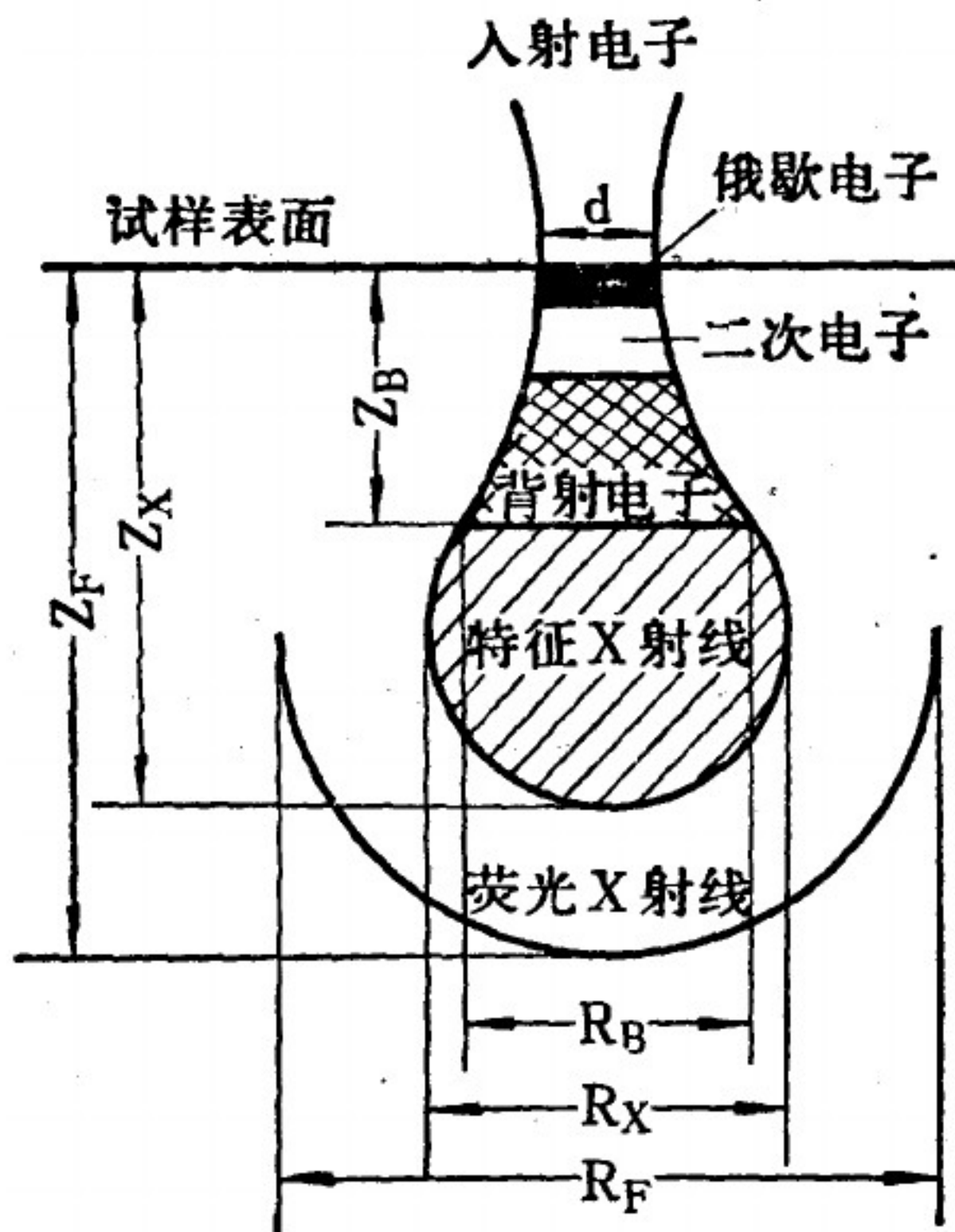


材料的形貌结构分析

- 外观形貌的直接观察
SEM、TEM、AFM
 - 晶格结构的研究
HRTEM
 - 粗糙度和厚度的研究
AFM
 - 颗粒大小的研究
SEM、TEM、AFM
 - 形貌结构对性能有重要影响
 1. 晶面取向
 2. 三维尺度影响电荷的迁移
 3. 比表面积
- 形貌分析方法：
 1. 扫描电子显微镜 SEM
 2. 透射电子显微镜 TEM
 3. 原子力显微镜 AFM

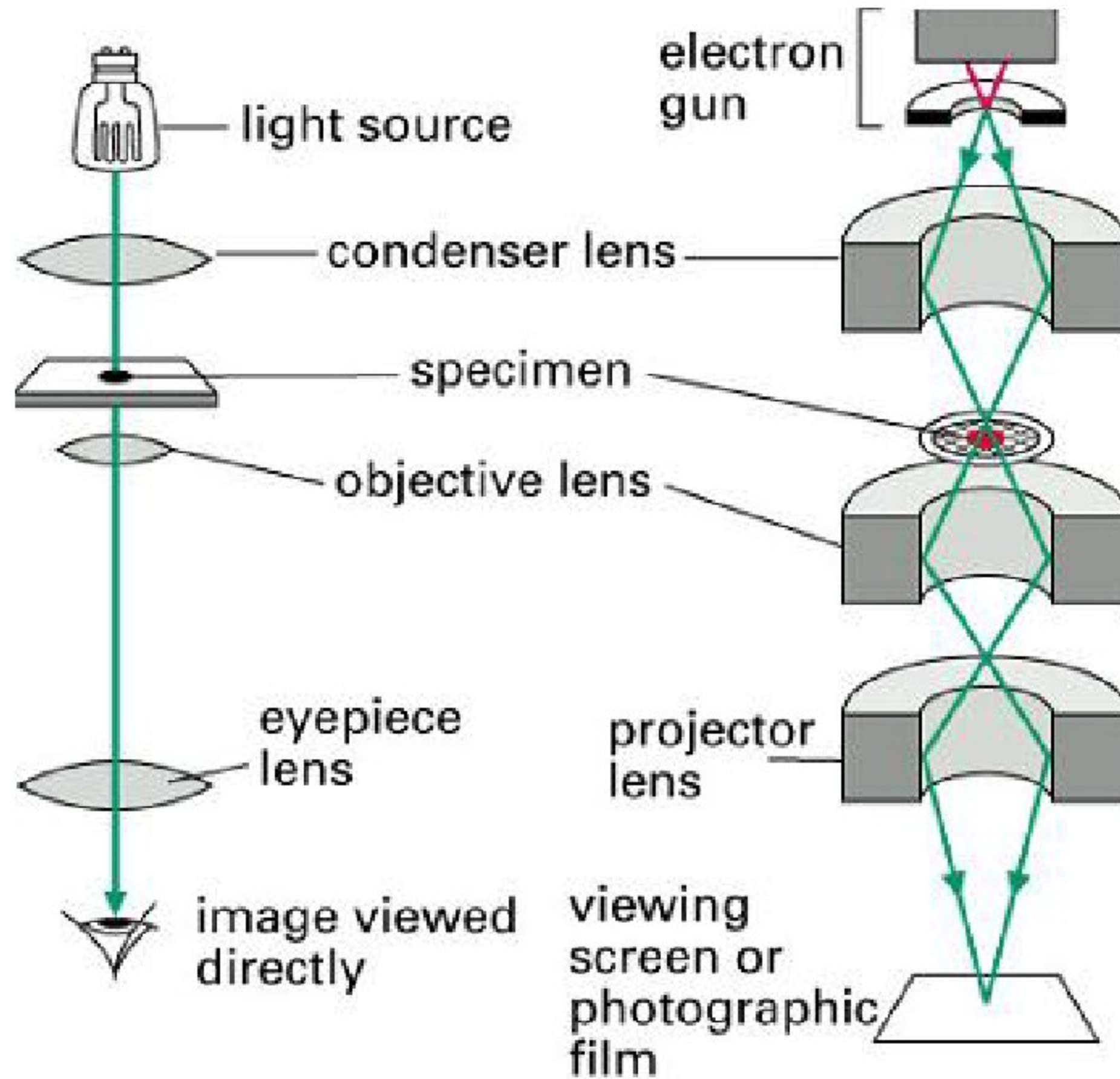
SEM形貌分析信息特点

- SEM空间分辨率：场发射0.5nm，六硼化镧灯丝：3nm，钨灯丝：6nm
- 视野：从纳米到毫米量级均可观察；很大的景深，视野大，成像富有立体感，可直接观察各种试样凹凸不平表面的细微结构
- 信息：
 - 几何形貌；
 - 几何尺寸；
 - 分散状态；
 - 微区成分：特定形貌区域的元素组成。



- 二次电子象
0.5 纳米
- 背散射电子象
40 纳米
- EDS分析
0.2~0.5微米

透射电子显微镜



TEM形貌分析特点

- 透射电镜具有很高的空间分辨能力，可放大150万倍，晶格像分辨率0.1nm；
- 样品使用量少，适合纳米粉体的分析，颗粒大小应小于300nm，对块体样品的分析，透射电镜一般需要对样品进行减薄处理。
- 不仅可以获得样品的形貌，颗粒大小，分布以还可以获得特定区域的元素组成及物相结构信息。
- 球差和色差是分辨率的主要限制因素

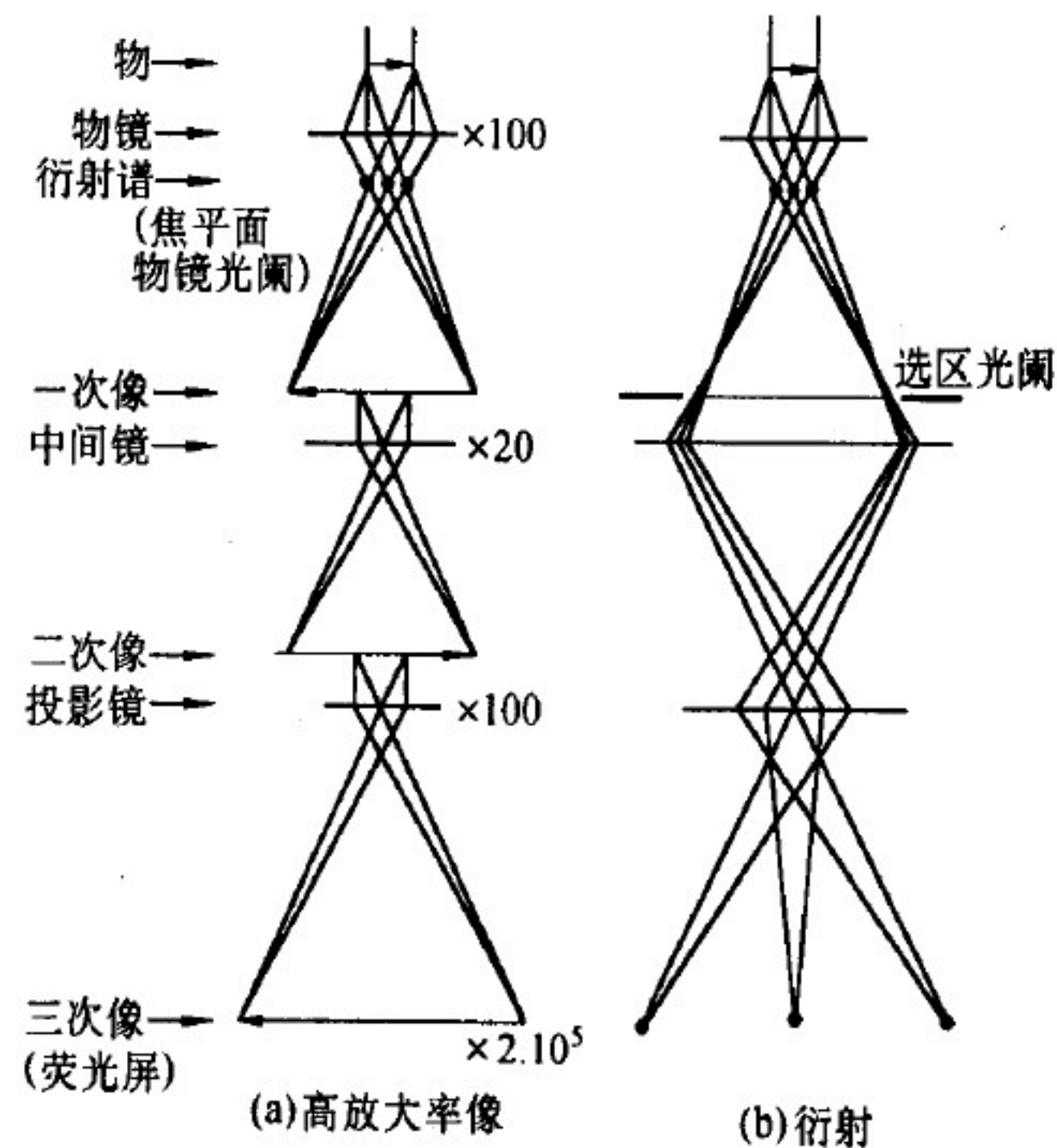


图 13-4 三次放大成像

高分辨显微像

- **高分辨显微像**：是由透射波与衍射波的合成波相位差所形成的衬度像。
- 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。
- **信息特点**：晶格条纹像、一维结构像、二维晶格像和单原子像

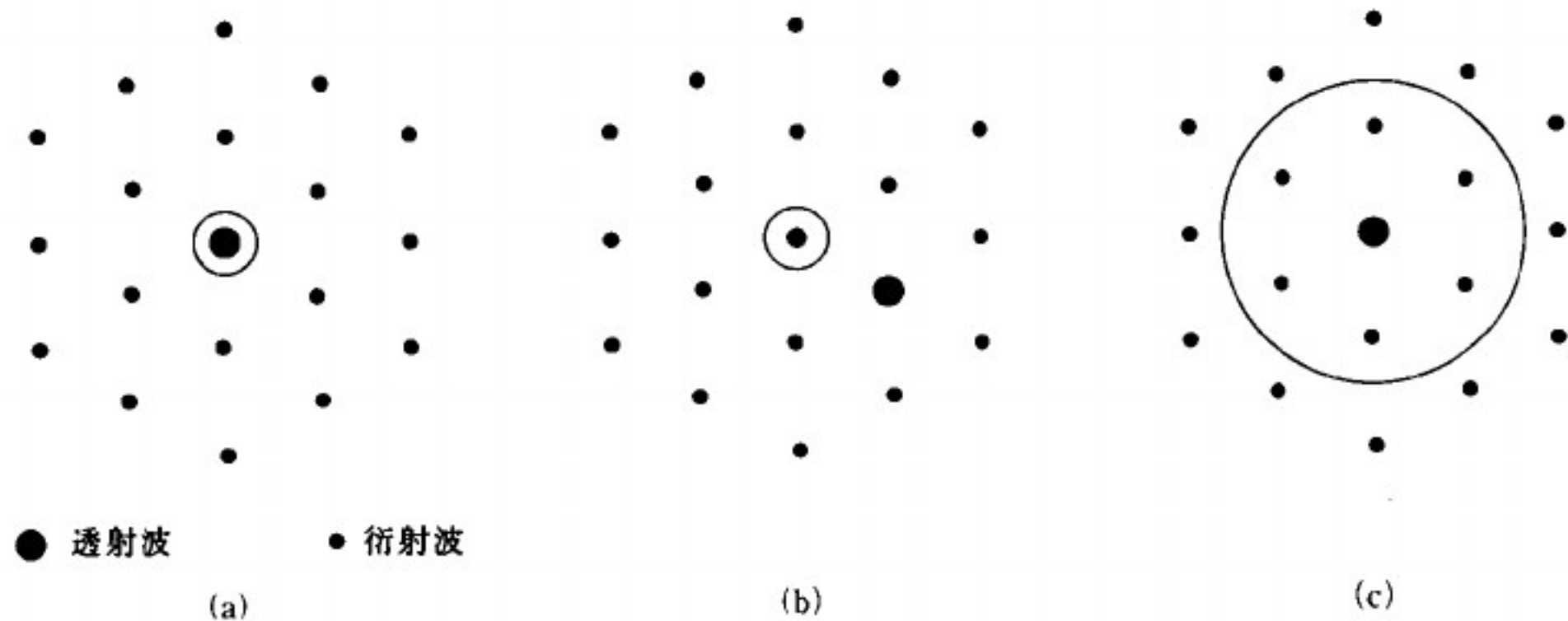


图 1.2 各种电子显微观察方法中物镜光阑插入的模式

(使圆形的物镜光阑中心与透镜的光轴一致)

(a) 明场方法；(b) 暗场方法；(c) 高分辨电子显微方法 (轴向照明法)

- 用物镜光阑选择透射波，观察到的象为明场象；
- 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象，即高分辨电子显微像

光催化材料的表面分析

表面分析信息

- 表面元素分析
- 表面元素的化学状态
- 表面与界面的半定量分析
- 元素与化学态沿深度方向的分布分析
- 样品表面的选点分析
- 样品表面的线扫描分析
- 样品表面的元素面分布
- 价态电子结构分析

表面分析的特点:

- 表面性
表面只占体相的很小部分， 10^{-10} 倍
- 表面单分子层的电离截面很小。
要求有很高的灵敏度
- 表面上存在大量悬挂化学键
其化学状态可能与体相不同
- X射线光电子能谱(XPS)
- 俄歇电子能谱 (AES)
- 二次离子质谱 (SIMS)

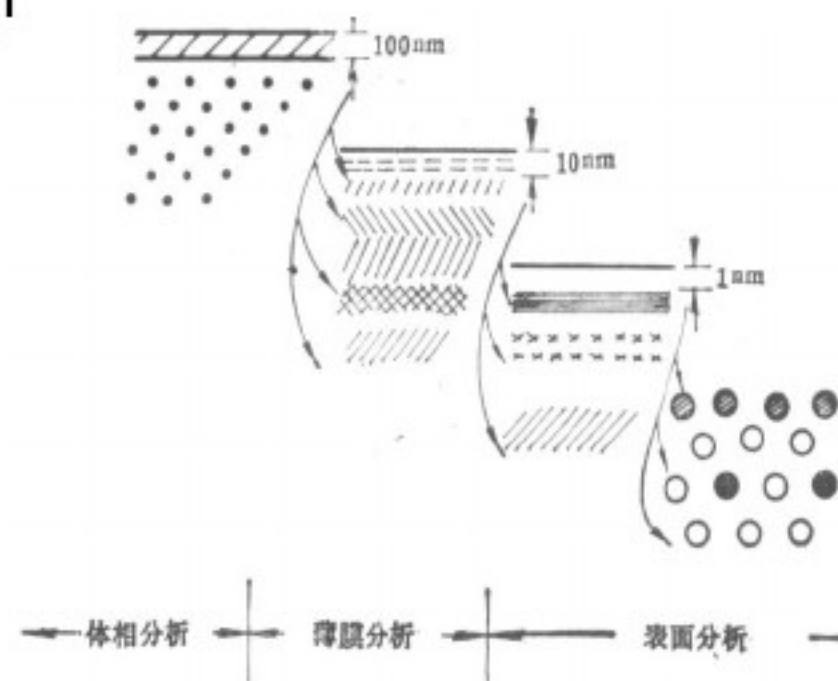


图1-4 表面分析、薄膜分析及体相分析的划分

XPS 的信息

- **表面特性:** XPS是一种表面灵敏的分析方法,具有很高的表面检测灵敏度,可达到 10^{-3} 原子单层,但体相检测灵敏度仅为0.1%左右。其表面采样深度为2.0~5.0 nm
- **结合能:** XPS的结合能仅与元素的种类和所电离激发的原子轨道有关。可以利用结合能进行表面元素的定性分析;
- **半定量分析:** X射线激发出的光电子的强度是与样品中该原子的浓度有线性关系,可以进行表面元素的半定量分析。由于影响强度的因素很多如光电子的平均自由程、样品的表面光洁度,元素所处的化学状态, X射线源强度以及仪器的状态有关;不能给出所分析元素的绝对含量,仅能提供各元素的相对含量。
- **化学效应:** XPS的结合能会受元素所处环境的变化而发生微小的变化,化学位移可以分析元素在该物种中的化学价态和存在形式
- **深度分析:** 通过角分辨和离子束溅射技术,可以分析元素和价态沿深度方向的分布。

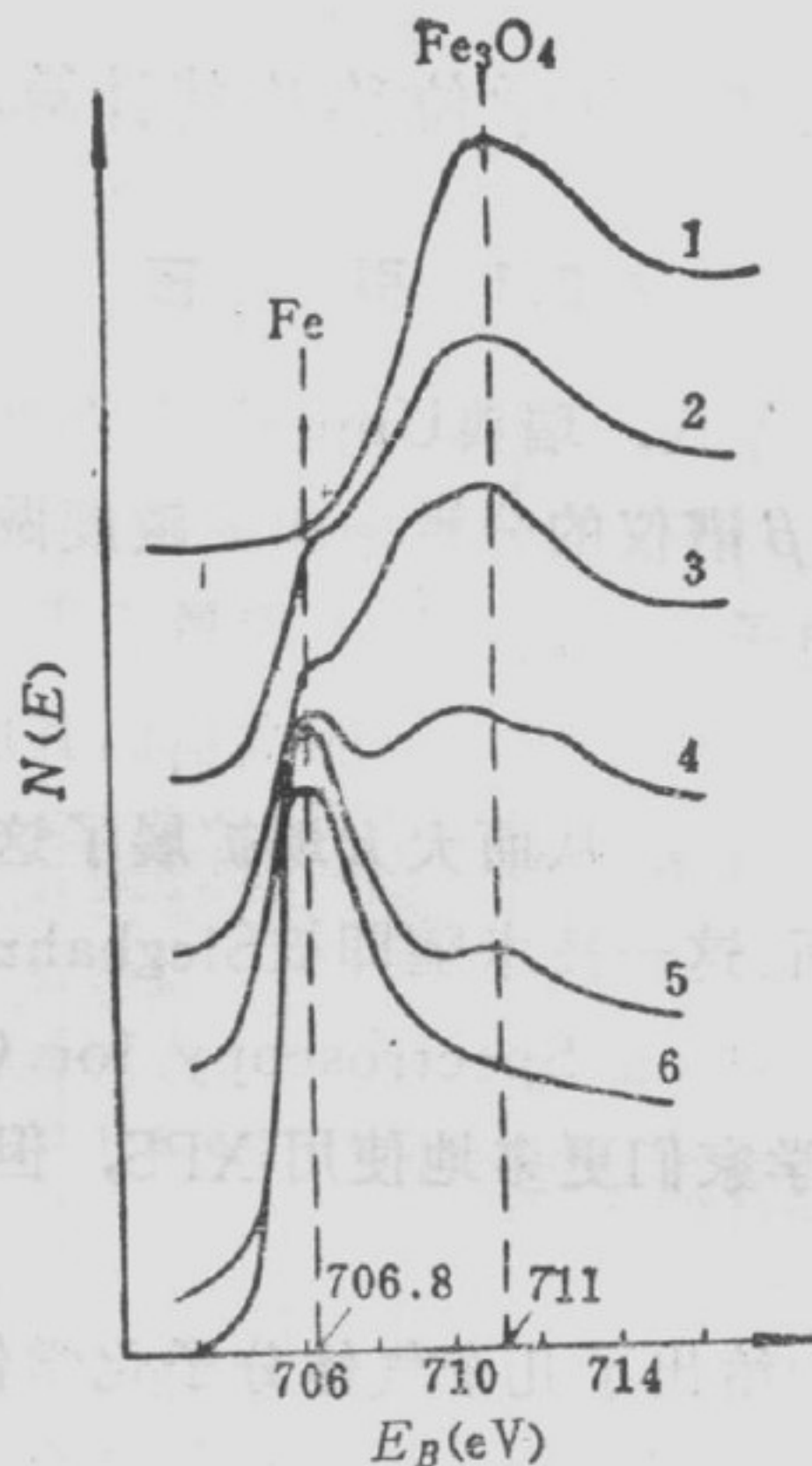


图2-8 NH₃合成反应催化剂的Fe2P_{3/2}谱随还原程度的变化
1—全部氧化; 6—全部还原。

指纹峰信息

• 自旋-轨道分裂

当一个处于基态的闭壳层分子发生光电离后，在生成的离子中必有一个未成对电子。当该未成对电子的角量子数 $l>0$ 时，必然会产生自旋-轨道间的偶合作用，发生能级的分裂，产生自旋裂分峰。

• 多重裂分

当一个体系的价壳层有未成对电子存在时，则内层芯能级电离后会发生分裂。

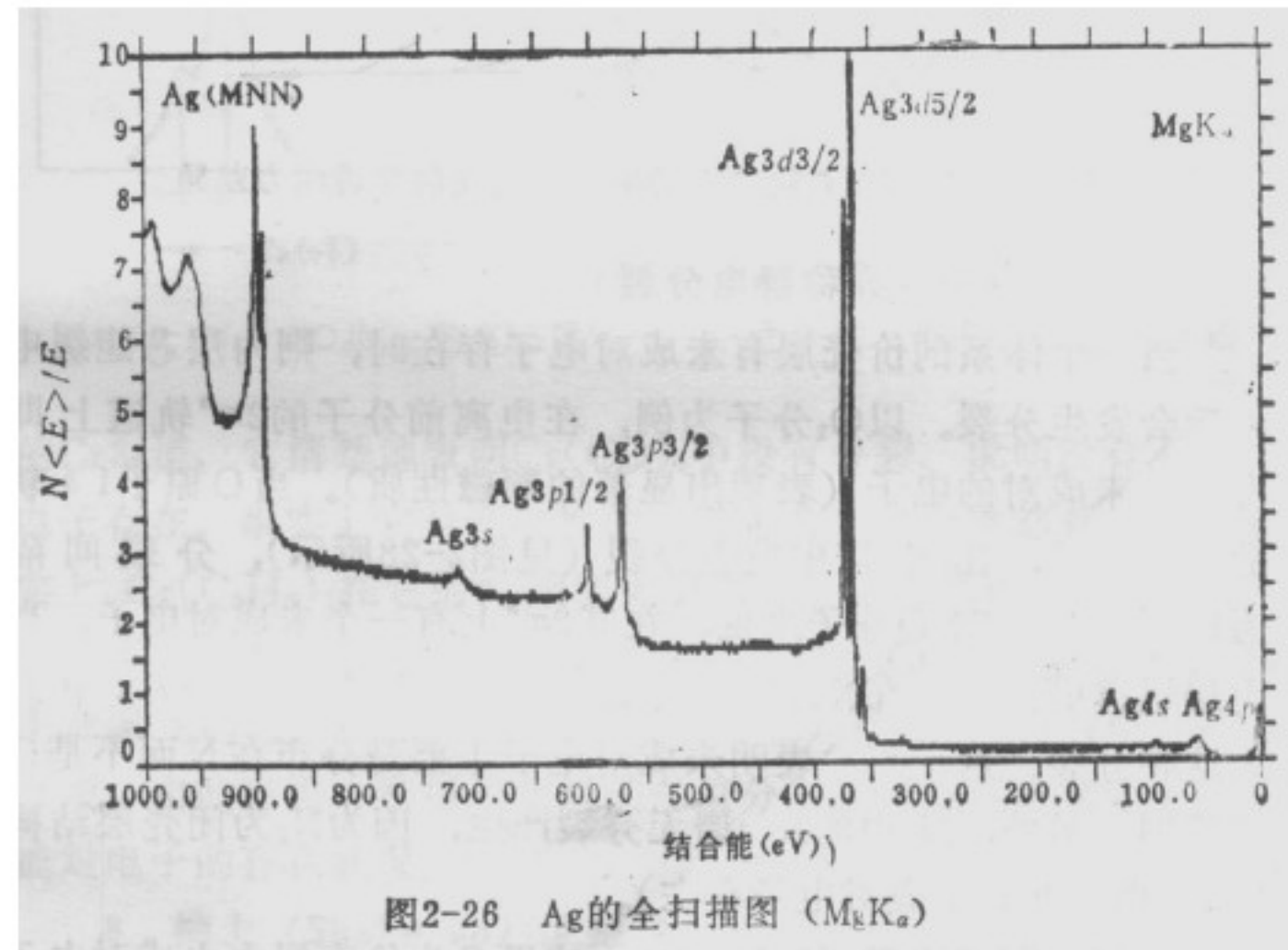


图2-26 Ag的全扫描图 (MgK α)

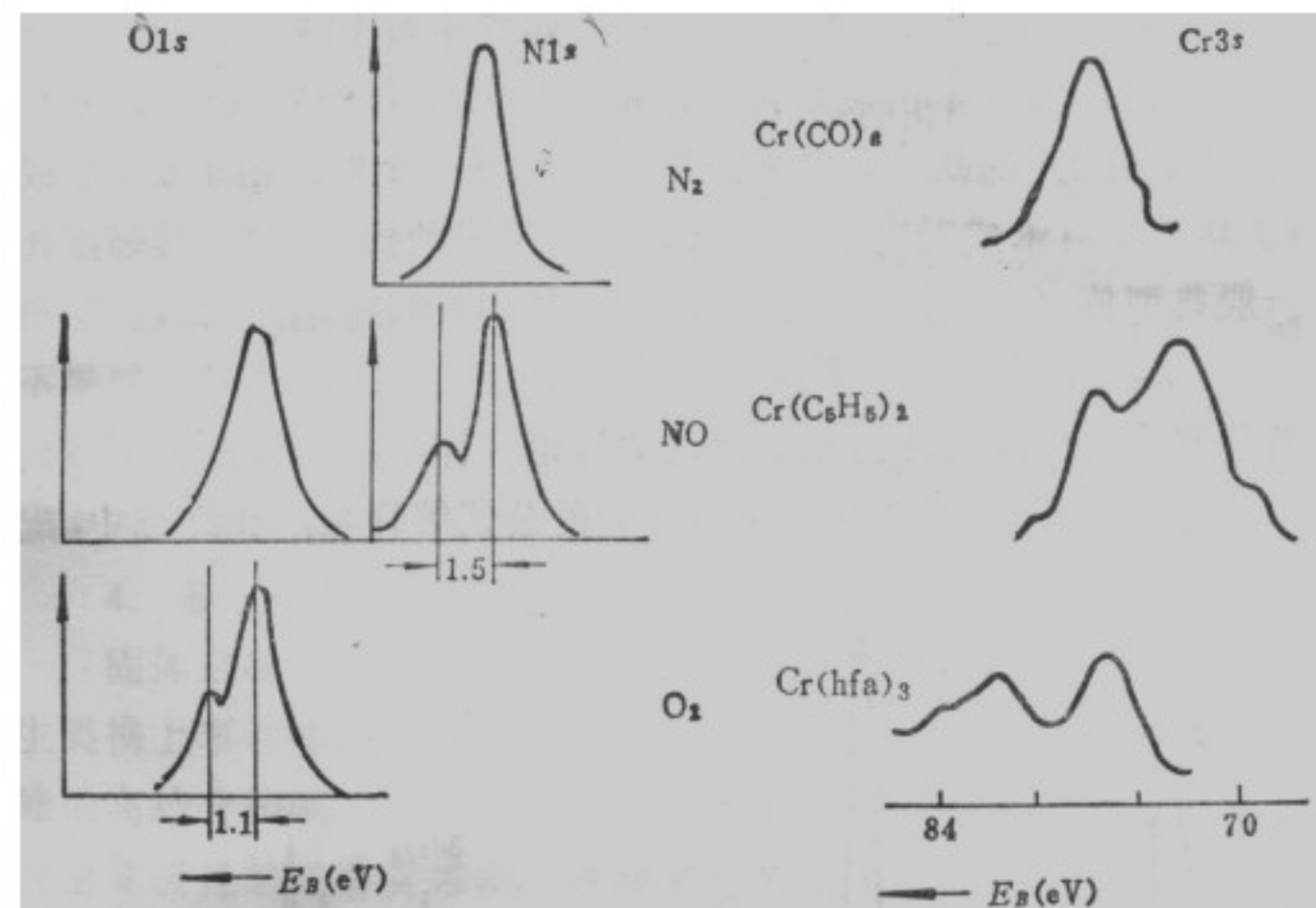


图2-28 N_2 、NO及 O_2 的XPS谱^[2]

图2-29 铬配合物的 $Cr3s$ 谱

指纹峰

• 携上峰 (shake-up)

光电离时发射出一个光电子后，对外层价电子来说，相当于增加了一个核电荷。由此引起的弛豫过程会使价电子产生重排。使价电子中的一个由原来占据的轨道（HOMO）向较高的，尚未被占据（LUMO）的轨道跃迁。结果在主峰的高结合能端出现一个能量损失峰（shake-up）

• 价带谱

XPS的价带谱反映了电子在价带上的密度分布，是研究光催化材料价带结构的工具。

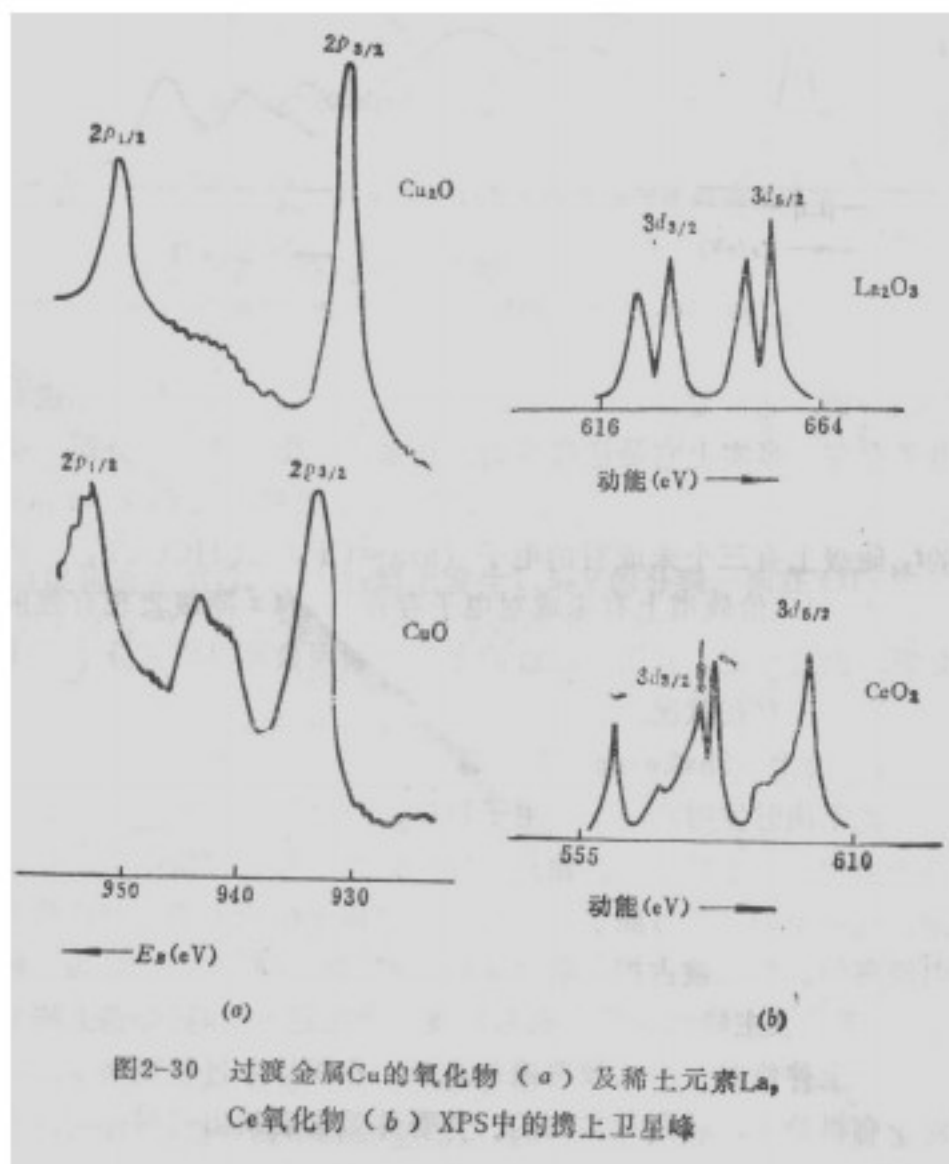


图2-30 过渡金属Cu的氧化物 (a) 及稀土元素La, Ce氧化物 (b) XPS中的携上卫星峰

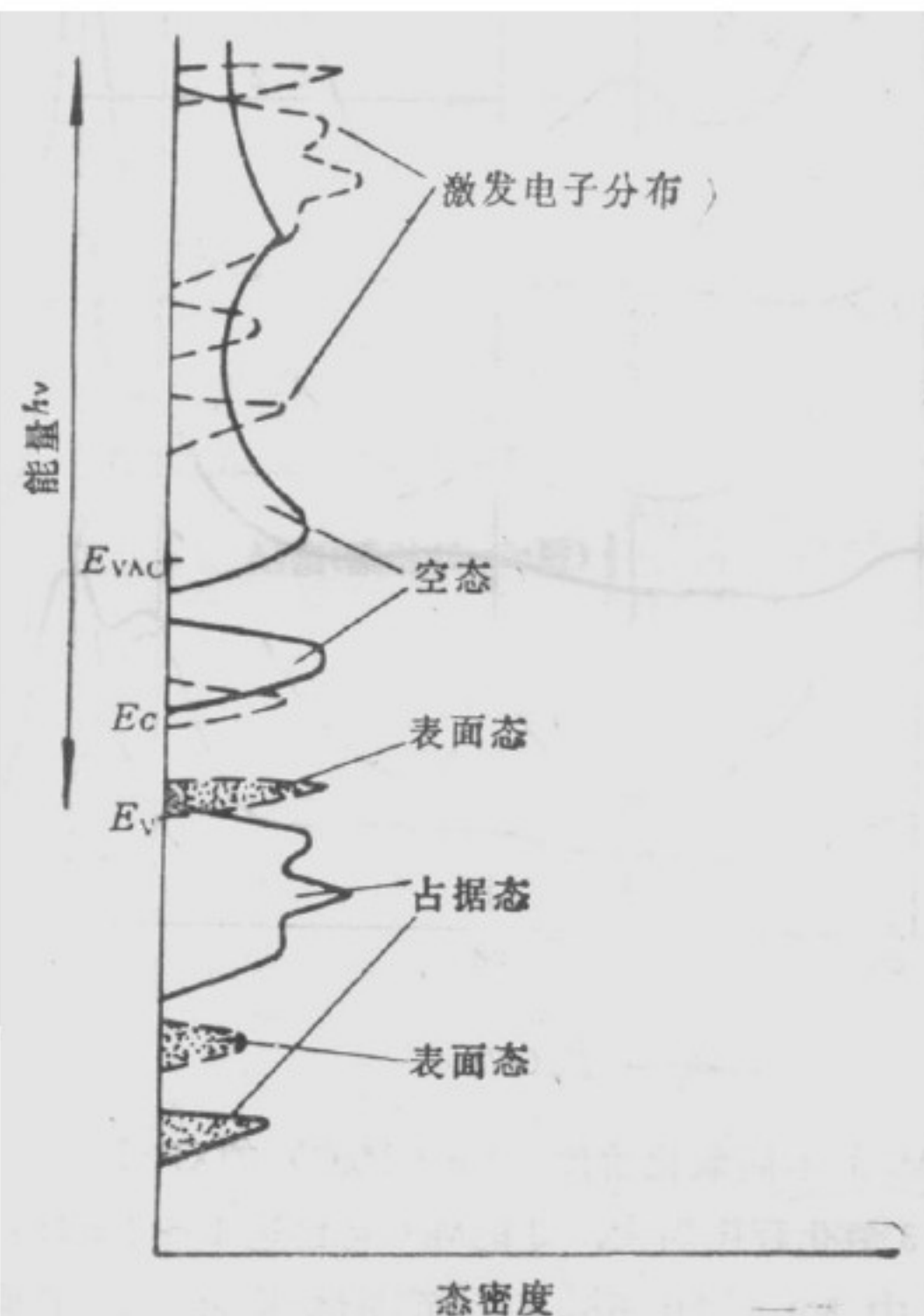
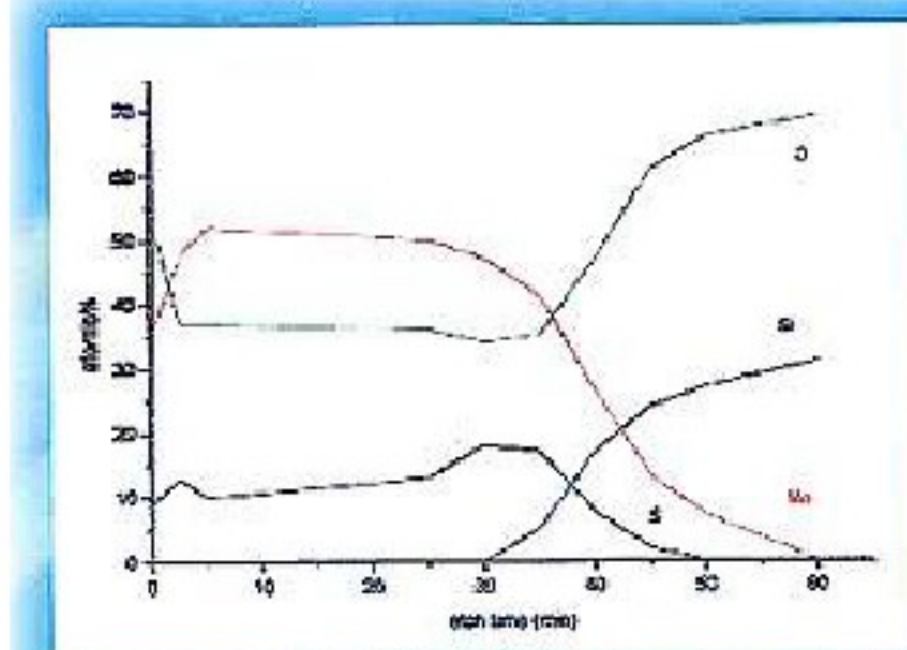
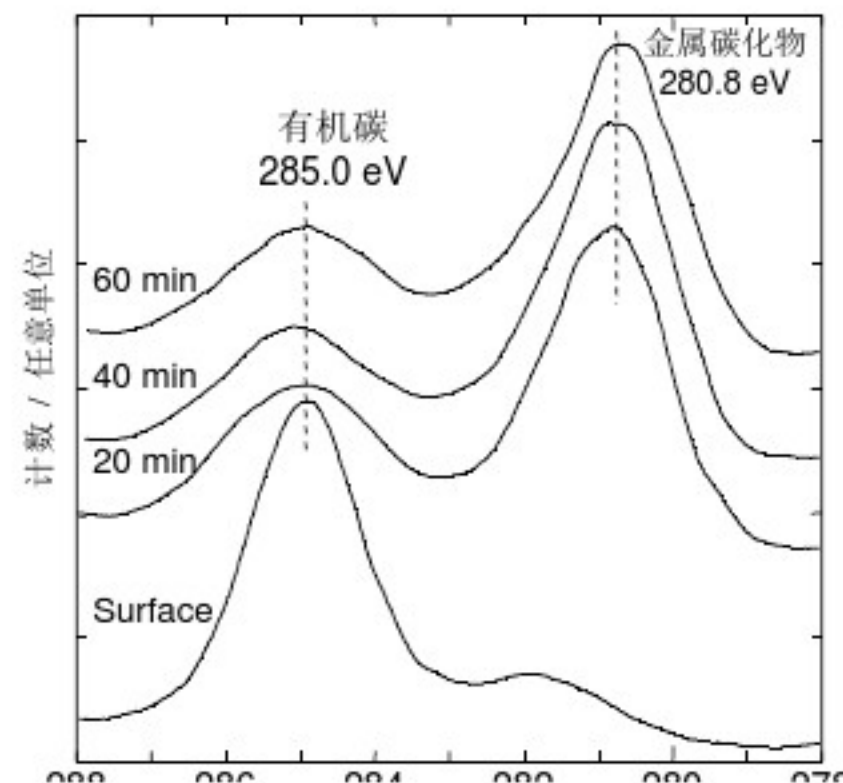
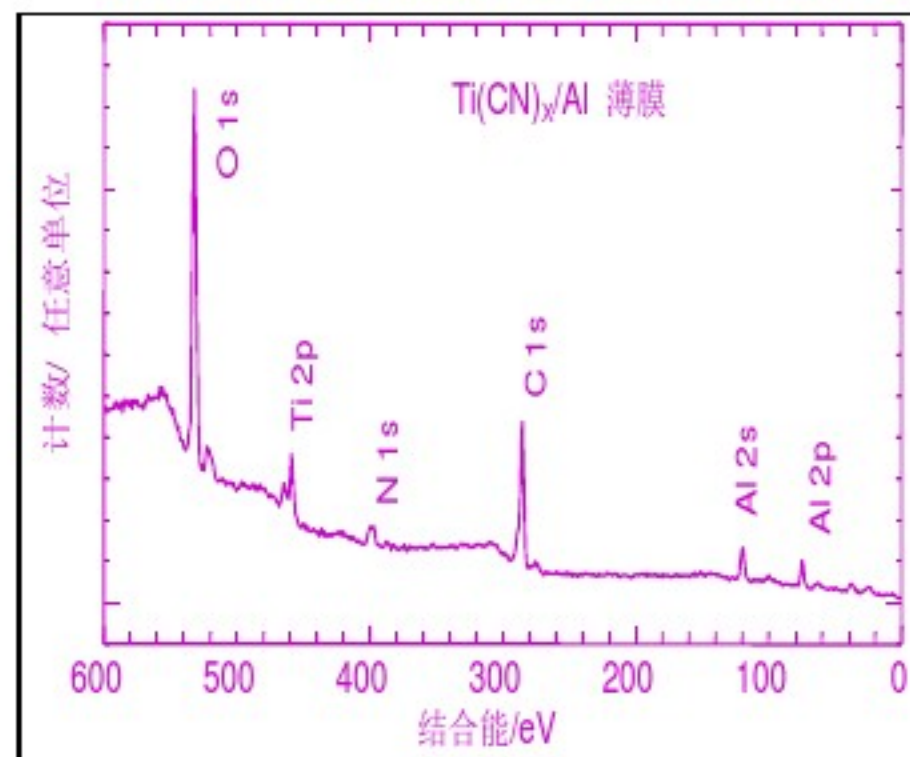
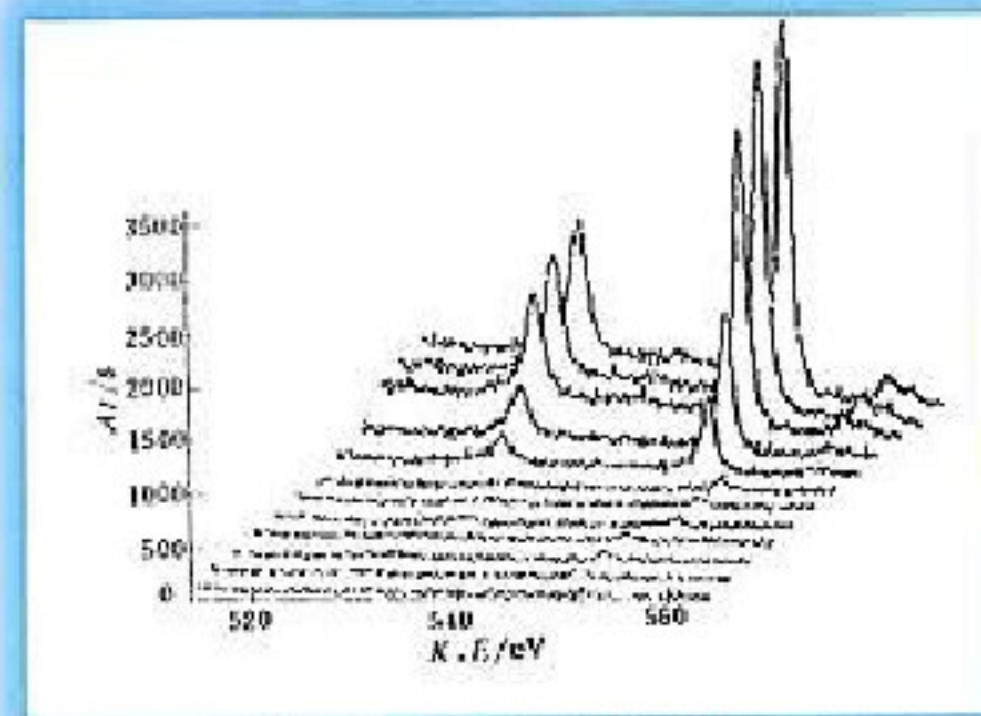
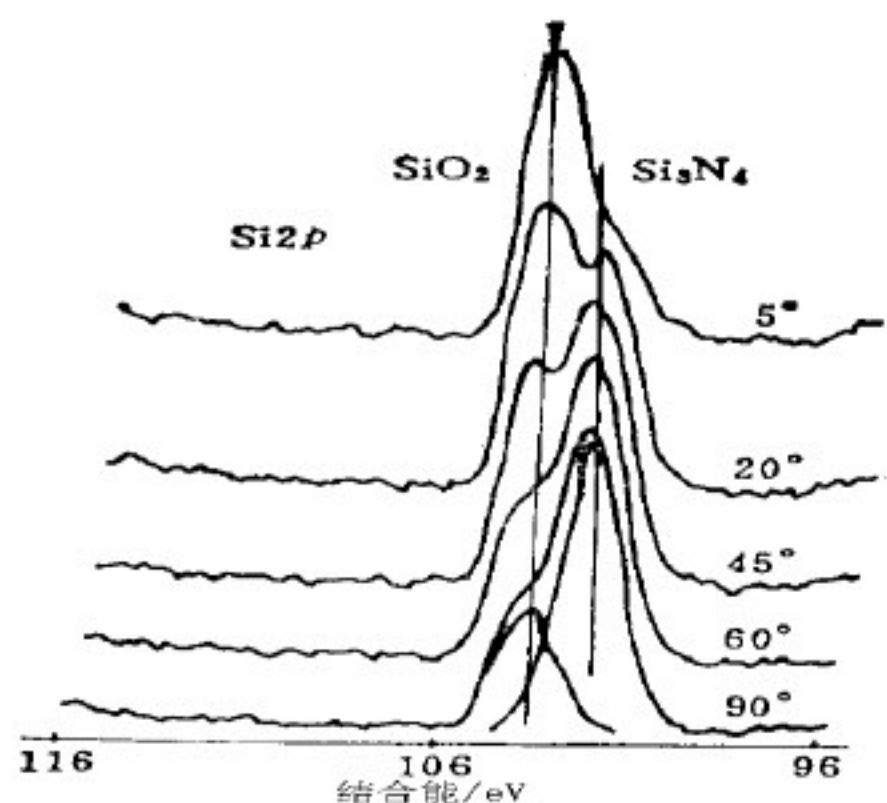
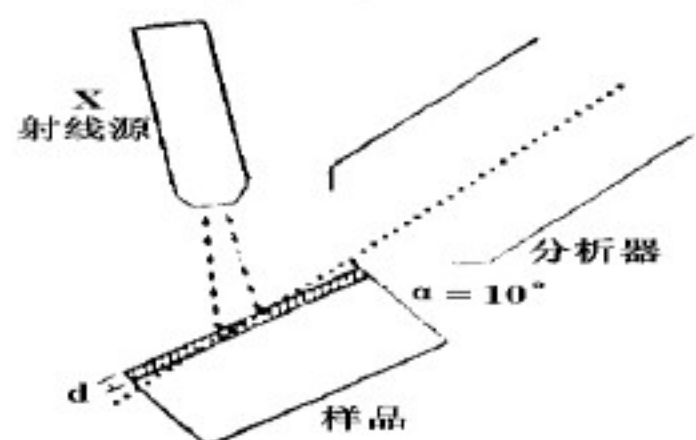
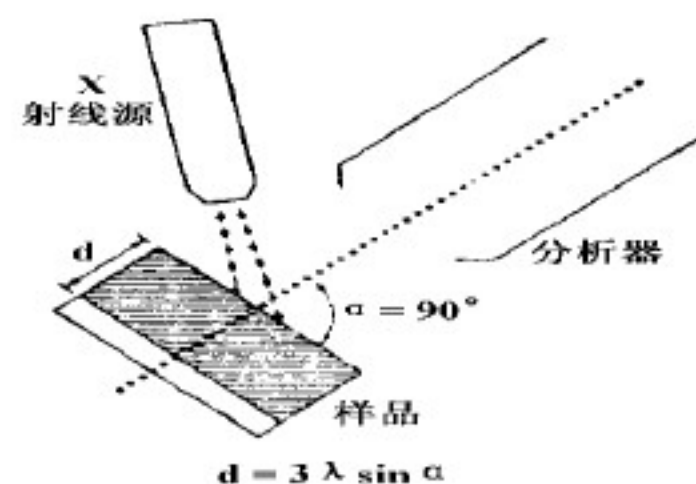


图2-34 光激发后的可能能态 (带)

XPS的深度分析信息



深度浓度分布



Cu2p深度分布

红外和拉曼光谱研究价键结构的比较

- 共性：分子结构测定，同属振动光谱
- 各自特色

中红外光谱

生物、有机材料为主
对极性键敏感

需简单制样

光谱范围：400~4000cm⁻¹

局限：含水样品

拉曼光谱

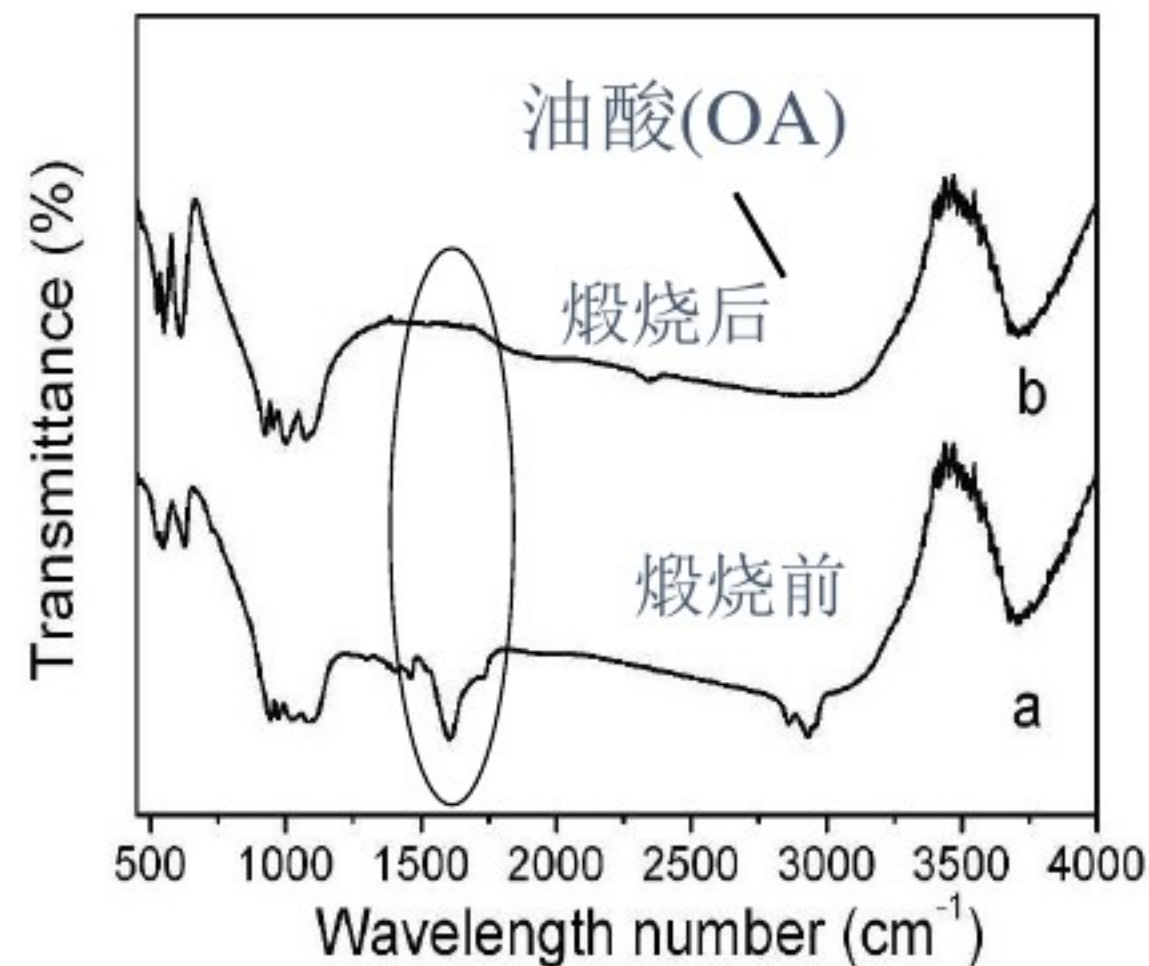
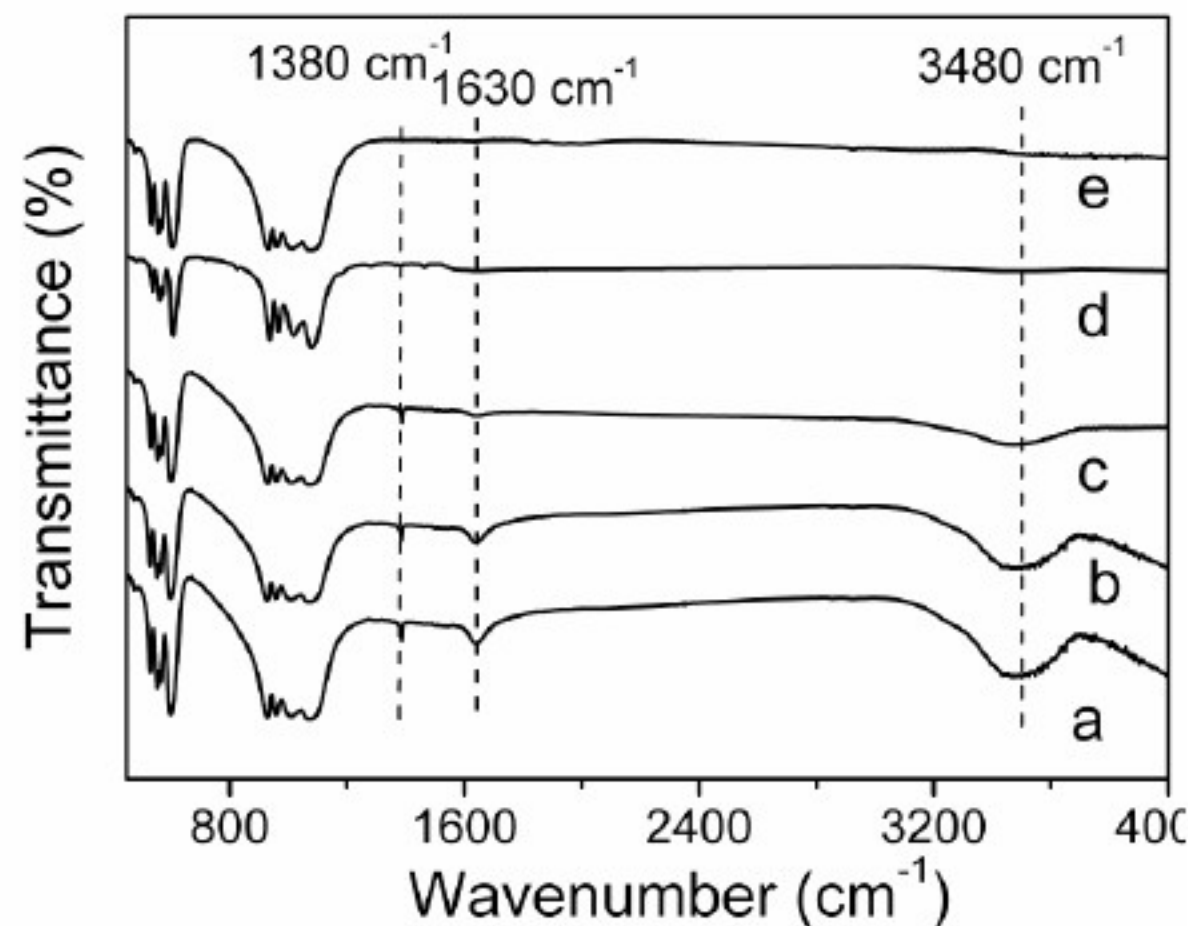
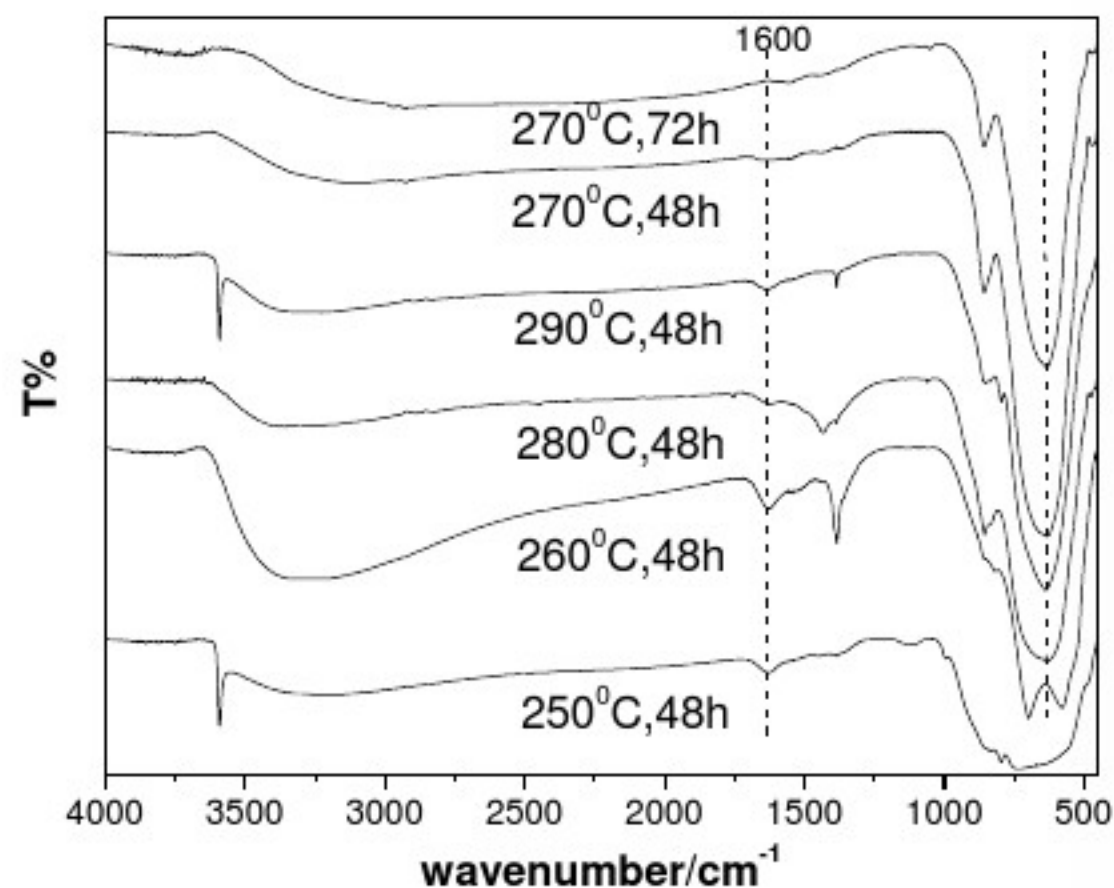
无机、有机、生物材料
对非极性键敏感

无需制样

光谱范围：50~3500cm⁻¹

局限：有荧光样品

水热光催化剂的羟基缺陷研究



红外光谱研究BaTa₂O₆ 和磷酸铋纳米棒的羟基缺陷

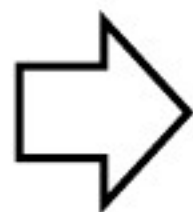
磷酸铋纳米表面的油酸基团

1. 500-750 cm^{-1} 是Ta-O 和Ta-O-Ta伸缩振动
2. 1620 和3300-3600 cm^{-1} 的宽峰是 OH 振动峰;
3. 250, 290 度样品的3600 cm^{-1} 是自由羟基峰
4. 3600 and 1620 cm^{-1} 峰表明BaTa₂O₆纳米棒中存在羟基缺陷

Raman光谱可获得的信息

- 激发光源的波长可以不同，但不会影响其拉曼散射的位移。但对荧光以及某些激发线会产生不同的结果。
- 适合原位研究,含水体系研究；

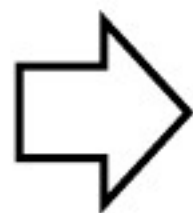
Raman
特征频率



材料的组成

MoS₂, MoO₃

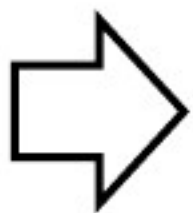
Raman
谱峰的改变



加压/拉伸状态

每1%的应变, Si产生
1 cm⁻¹ Raman 位移

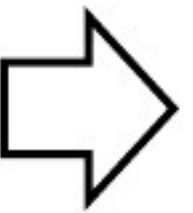
Raman
偏振峰



晶体的对称性和
取向

用CVD法得到金
刚石颗粒的取向

Raman
峰宽



晶体的质量

塑性变形的量

光催化材料的性能研究

1. 光催化材料光电性能
2. 光催化材料的缺陷结构
3. 光催化活性增强机理
4. 光催化降解活性机理
5. 光催化材料的活性评价

光催化的基本过程

1、光催化剂吸收光子：吸收效率问题

摩尔消光系数，材料的反射率，表面粗糙度，光散射等有关；

材料本身性质，结构和形状等有关；

2、光子激发产生激子过程：激发几率问题

光子能量，半导体的能带间隙，材料本征性质

3、电荷－空穴的分离过程：分离效率问题

材料的本身特性，材料的结构，材料的微观尺度有关；

4、电子空穴的迁移过程：迁移效率问题

复合中心（捕获几率）；晶粒大小（迁移寿命）

电荷的平均自由程：无机材料100纳米，有机材料10nm左右

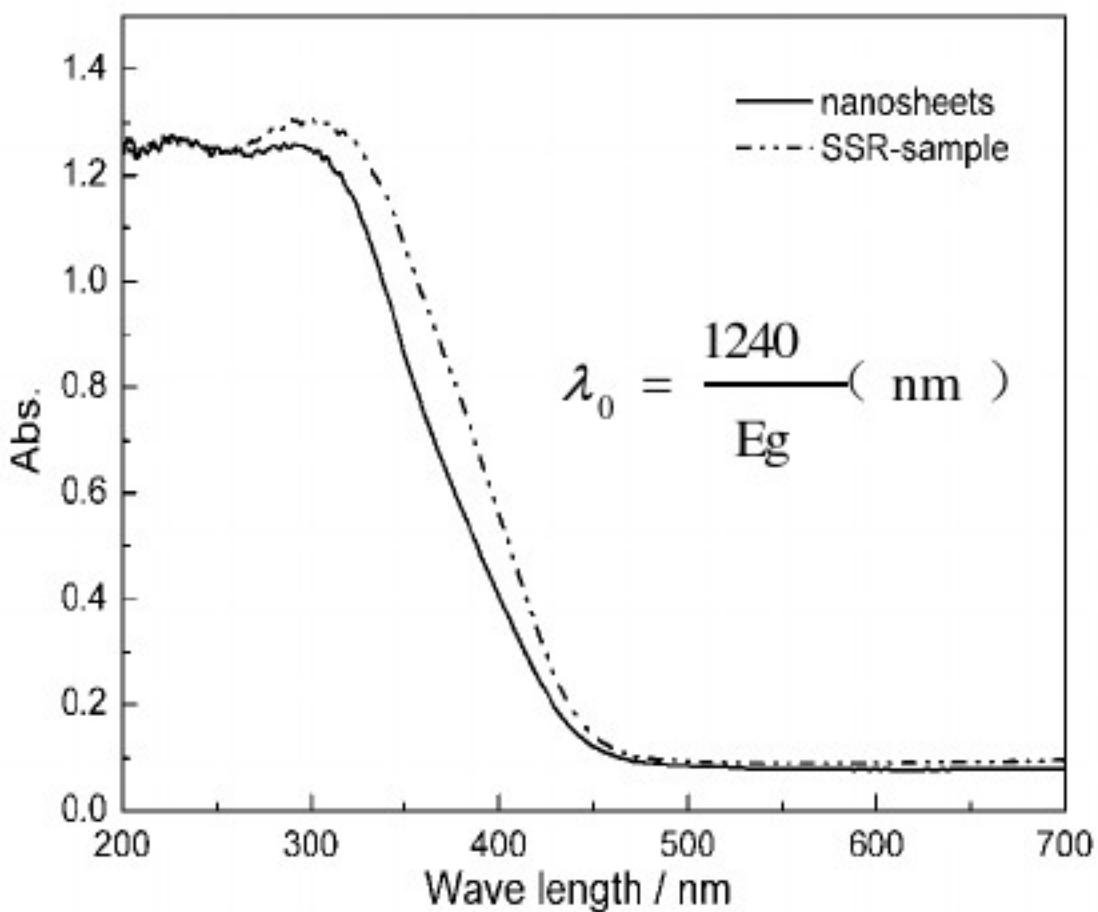
材料本身特性，杂质，缺陷，大小

5、活性空穴电荷与底物的作用几率：碰撞几率问题

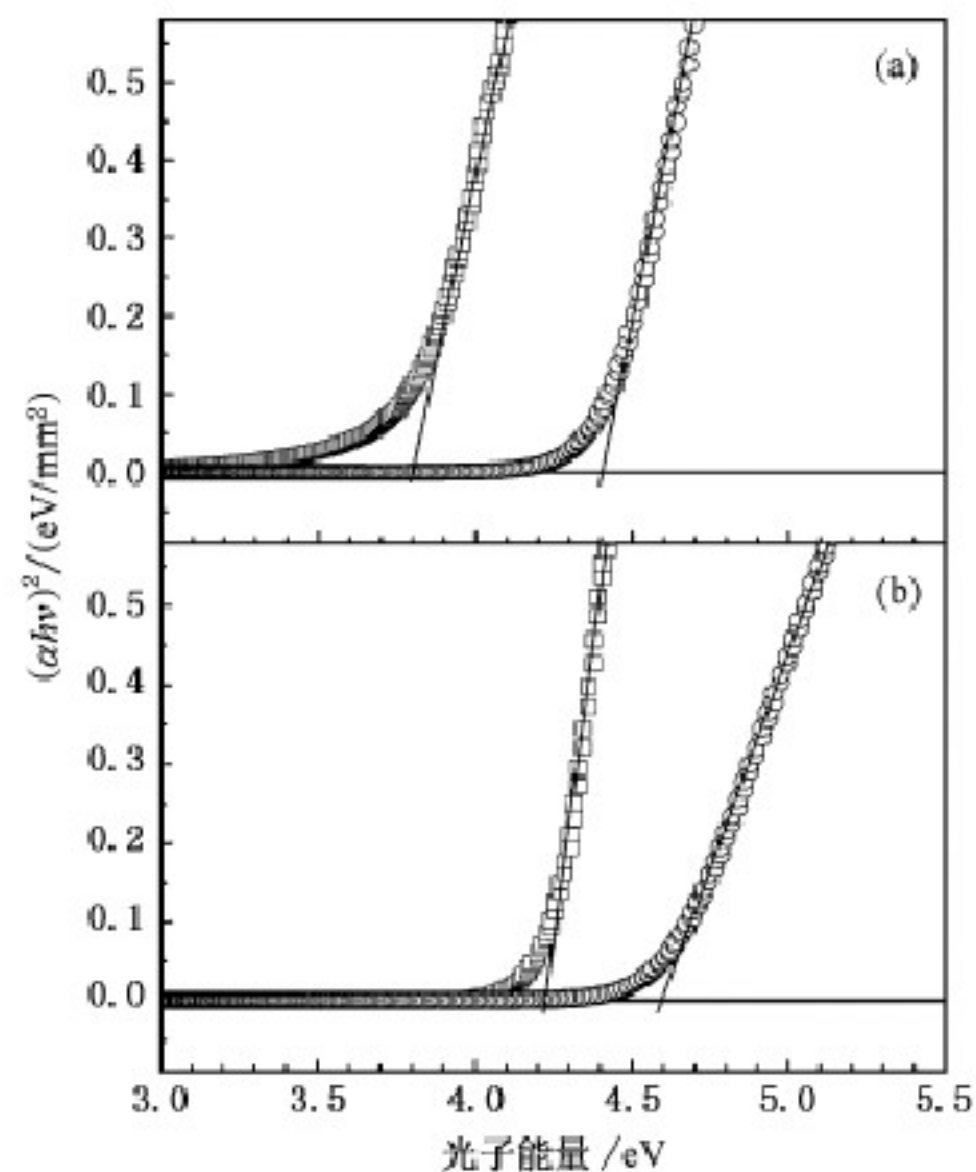
底物浓度，吸附状态，底电极性能，界面状态等

紫外漫反射光谱研究光吸收和能带间歇

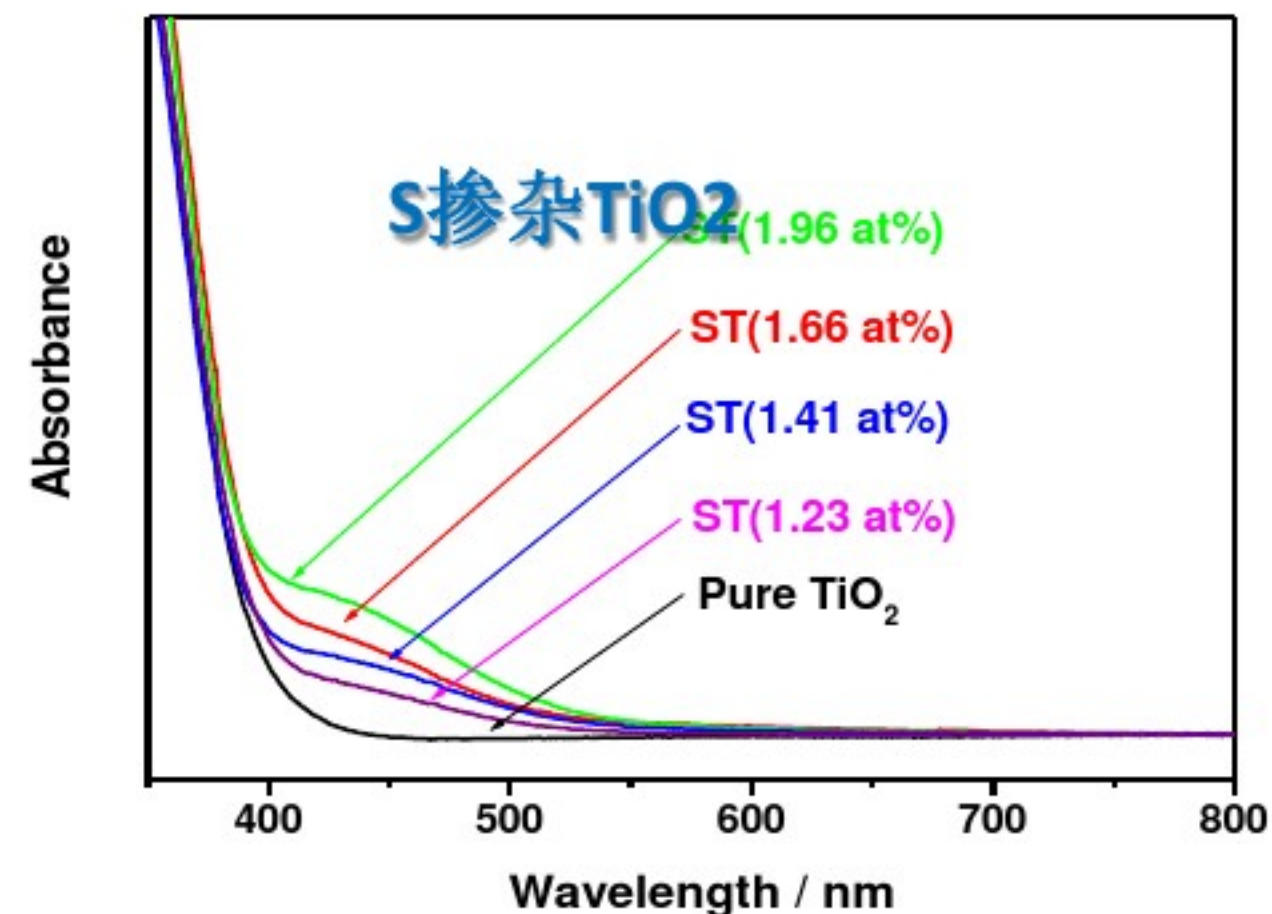
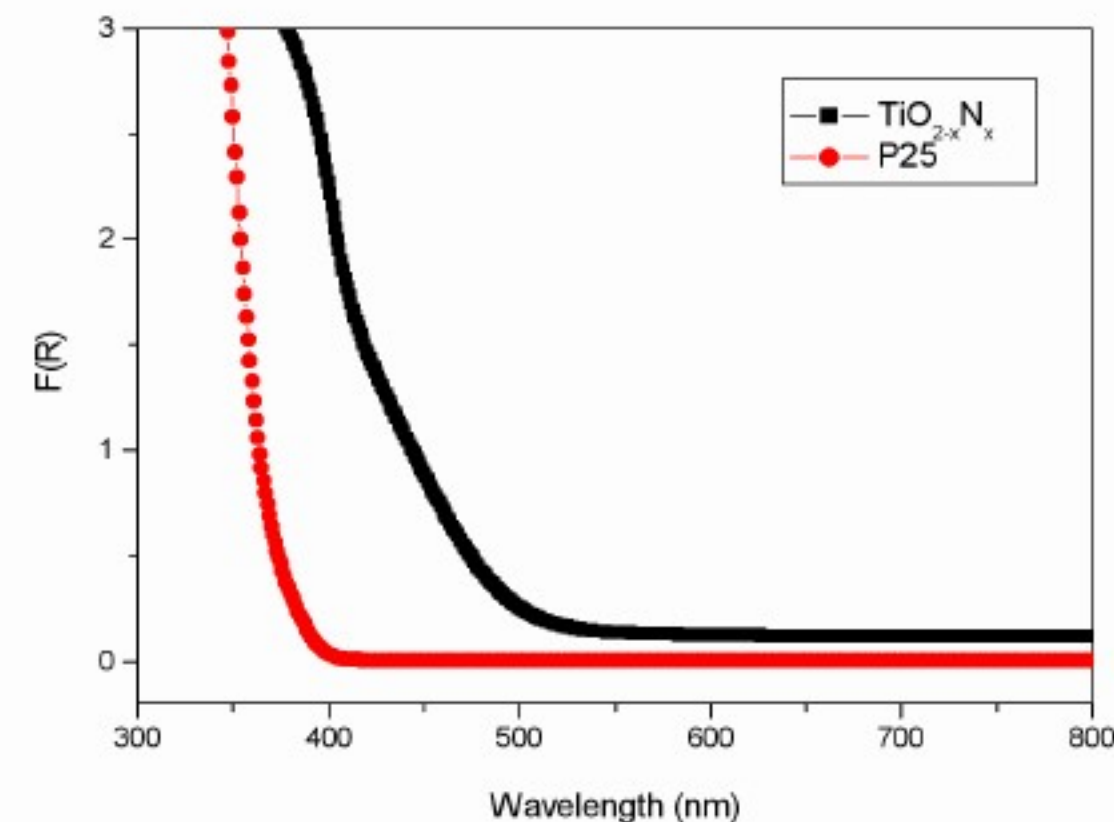
在半导体材料吸收光谱中，吸光度曲线短波端陡峻地上升标志着材料本征吸收的开始，可以根据半导体材料不同的禁带宽度可以计算出相应的本征吸收长波限



Bi_2WO_6 纳米片与体相样品的紫外-可见漫反射吸收光谱



半导体材料禁带宽度作图法计算



P2 半导体材料

半导体材料的分类

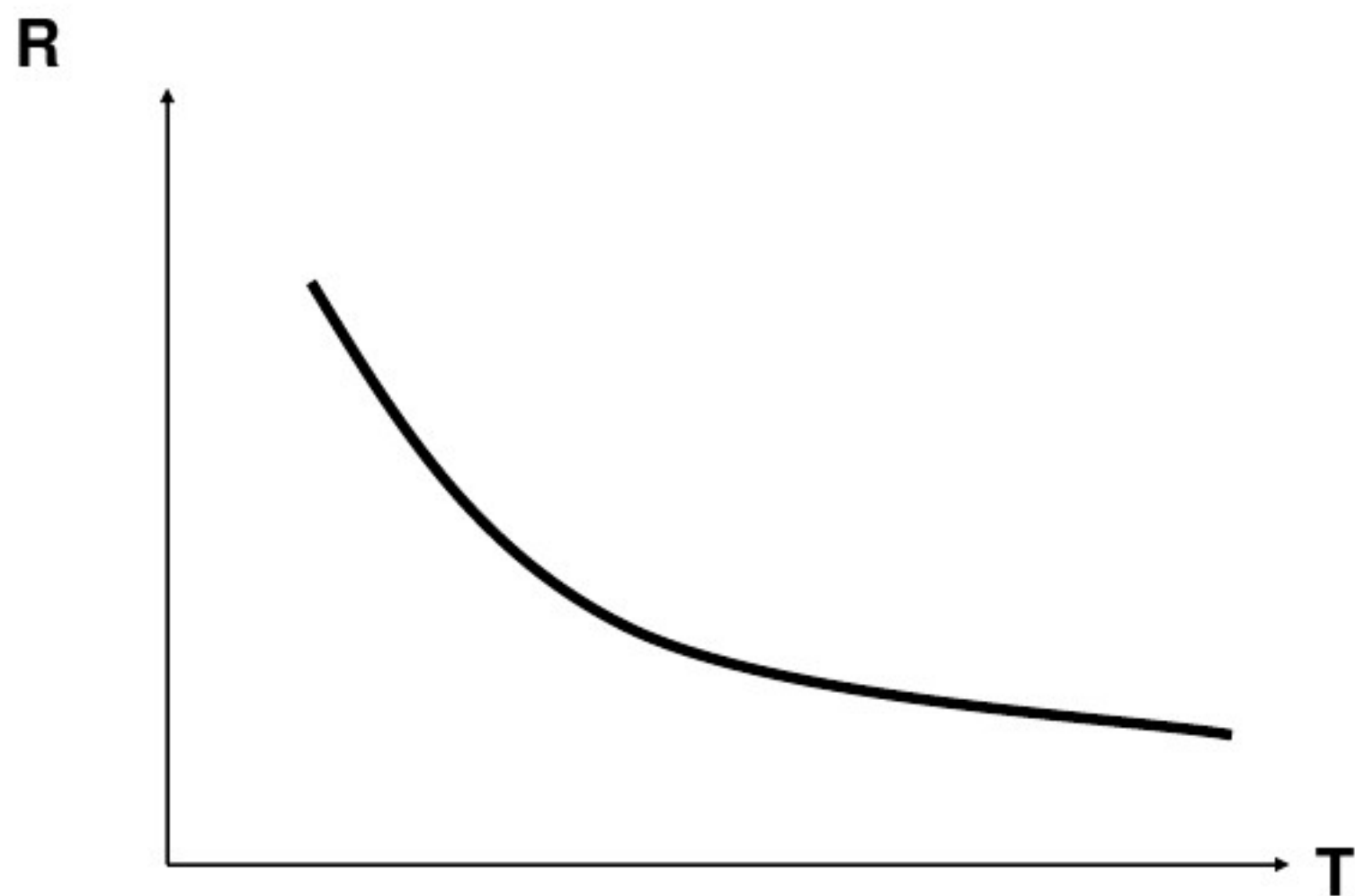
- 1. **禁带宽度**的不同，又可分为：
窄带隙半导体材料：Si, Ge
宽带隙半导体材料：GaN, ZnO, SiC, AlN
- 2. **化学组分和结构**的不同，又可分为：
元素半导体、化合物半导体、固溶体半导体、非晶半导体、微结构半导体、有机半导体和稀磁半导体等
- 3. **使用功能**的不同，可分为：
电子材料、光电材料、传感材料、热电致冷材料等

半导体的特有性质—负电阻温度系数

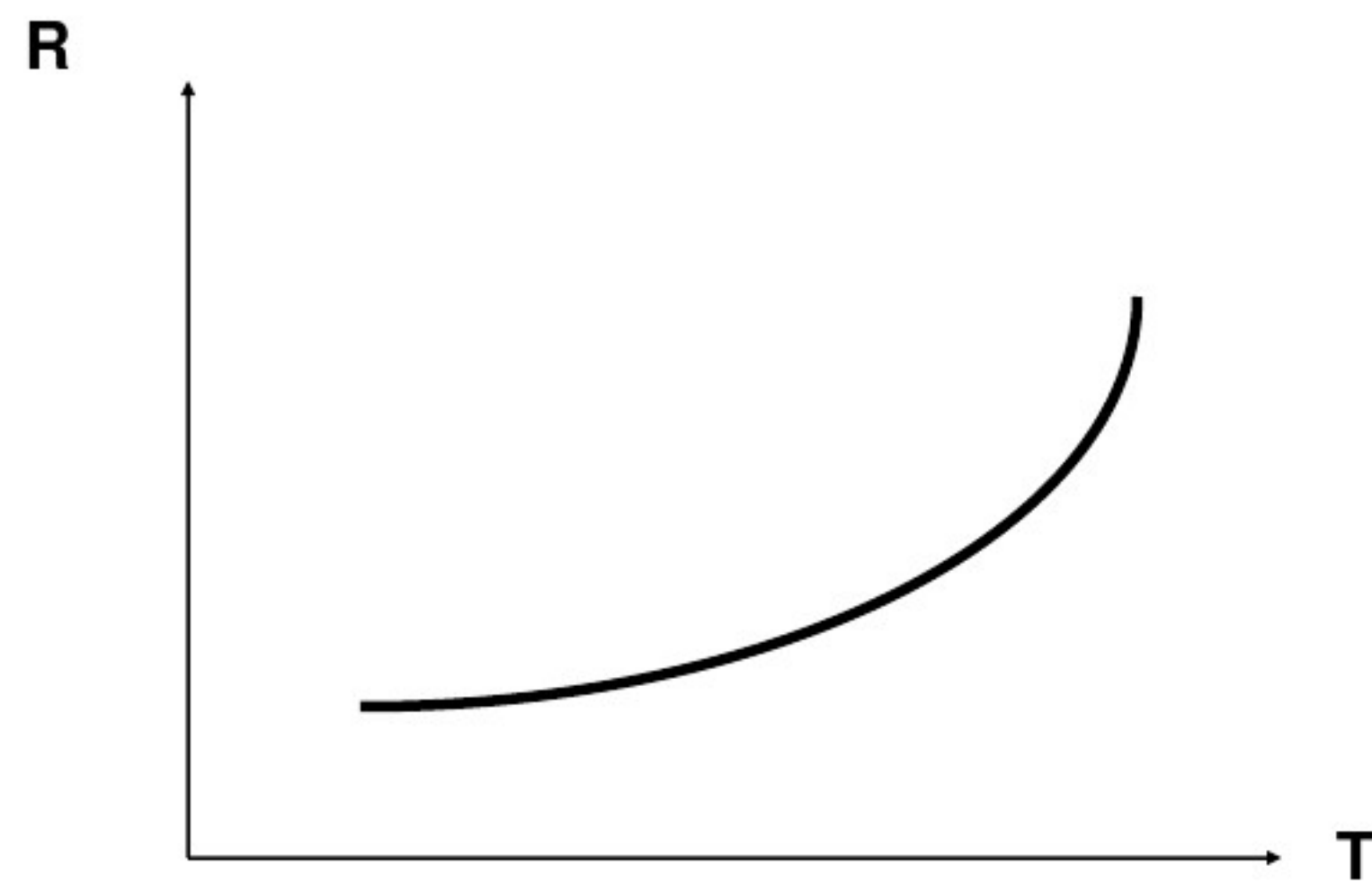
- 法拉第 (1791~1867)，英国物理学家、化学家，现代电工科学的奠基者之一。
- 电容的单位法（拉）即为纪念他而命名。
- 法拉第发明了第一台电动机，另外法拉第的电磁感应定律是他的一项最伟大的贡献。
- 1833年，法拉第就开始研究 Ag_2S 半导体材料，发现了负的电阻温度系数，即随着温度的升高，电阻值下降。
- 负电阻温度系数是半导体材料的特有性质之一。



正、负电阻温度系数



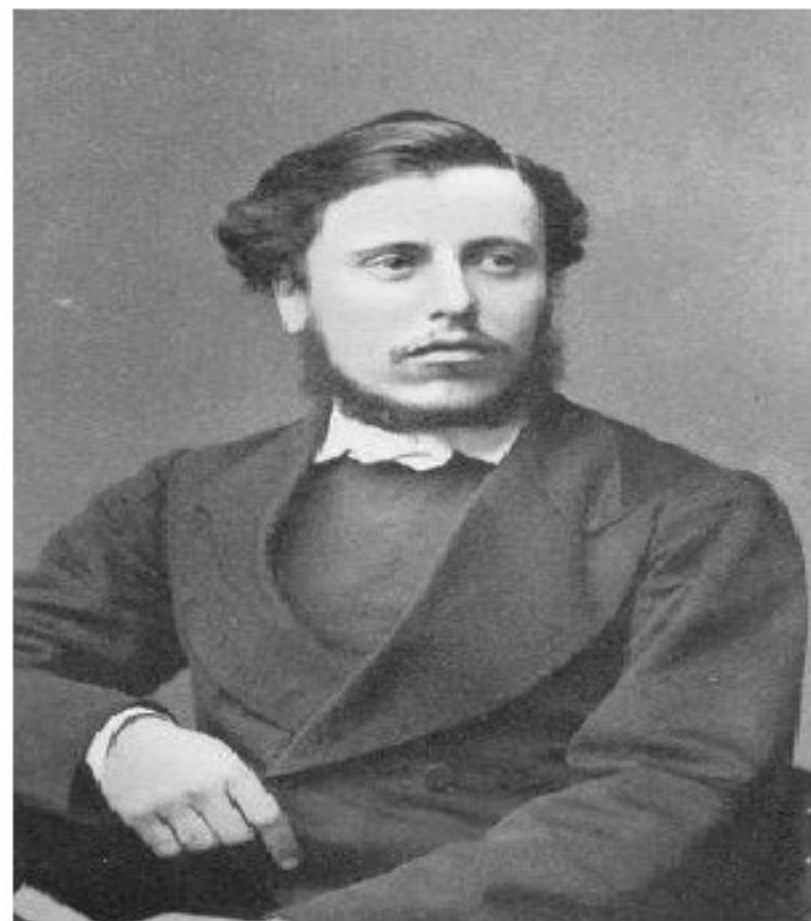
负电阻温度系数



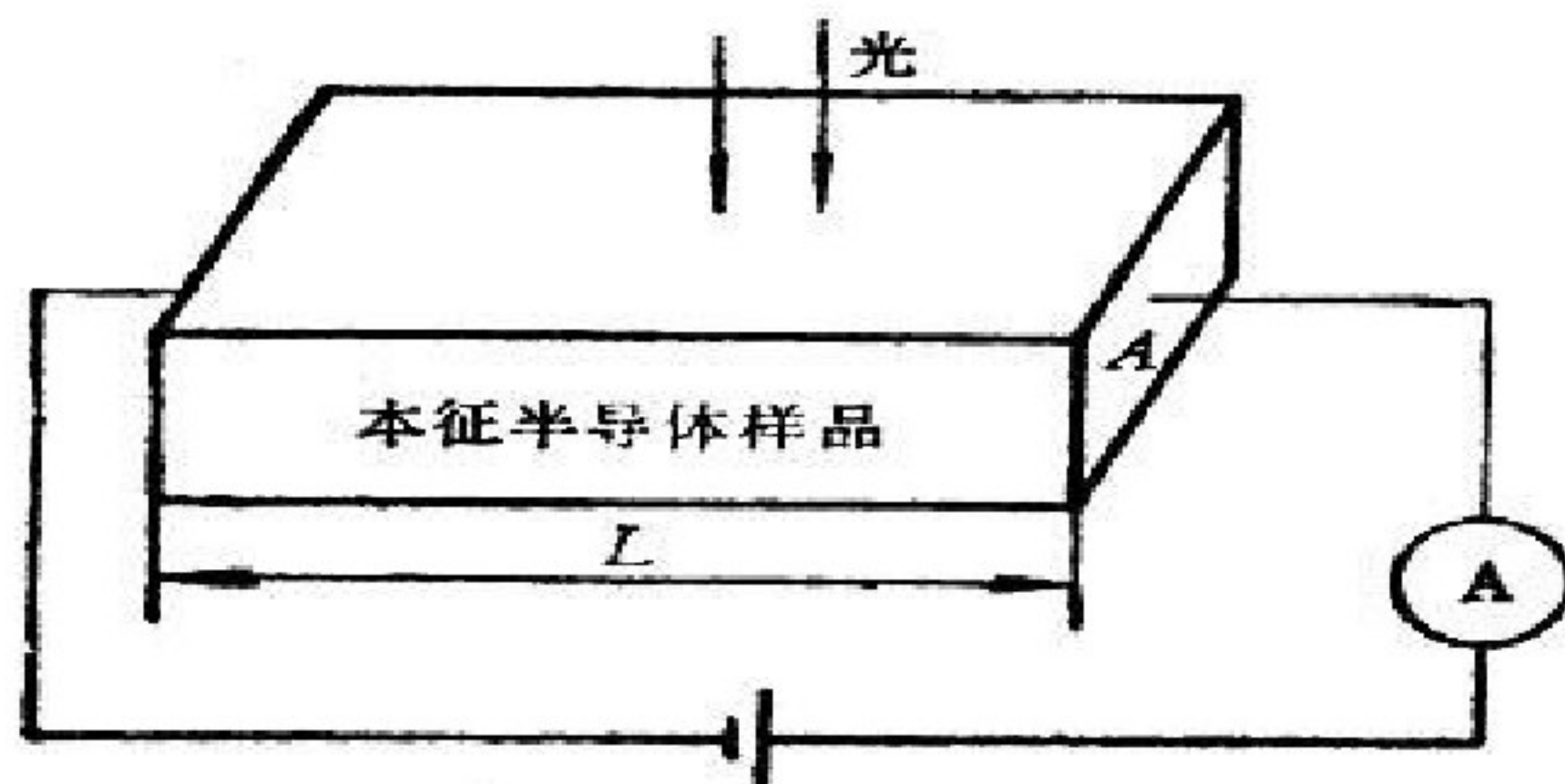
正电阻温度系数

半导体的特有性质—光电导效应

- 1873年，英国史密斯用光照在硒的表面，发现了硒的光电导效应，它开创了半导体研究和开发的先河。
- 光电导效应，是指由辐射引起被照射材料电导率改变的一种物理现象。
- 光电导探测器在军事和国民经济的各个领域有广泛用途。
- 光电导效应是半导体材料的特有性质之二。



光电导示意图



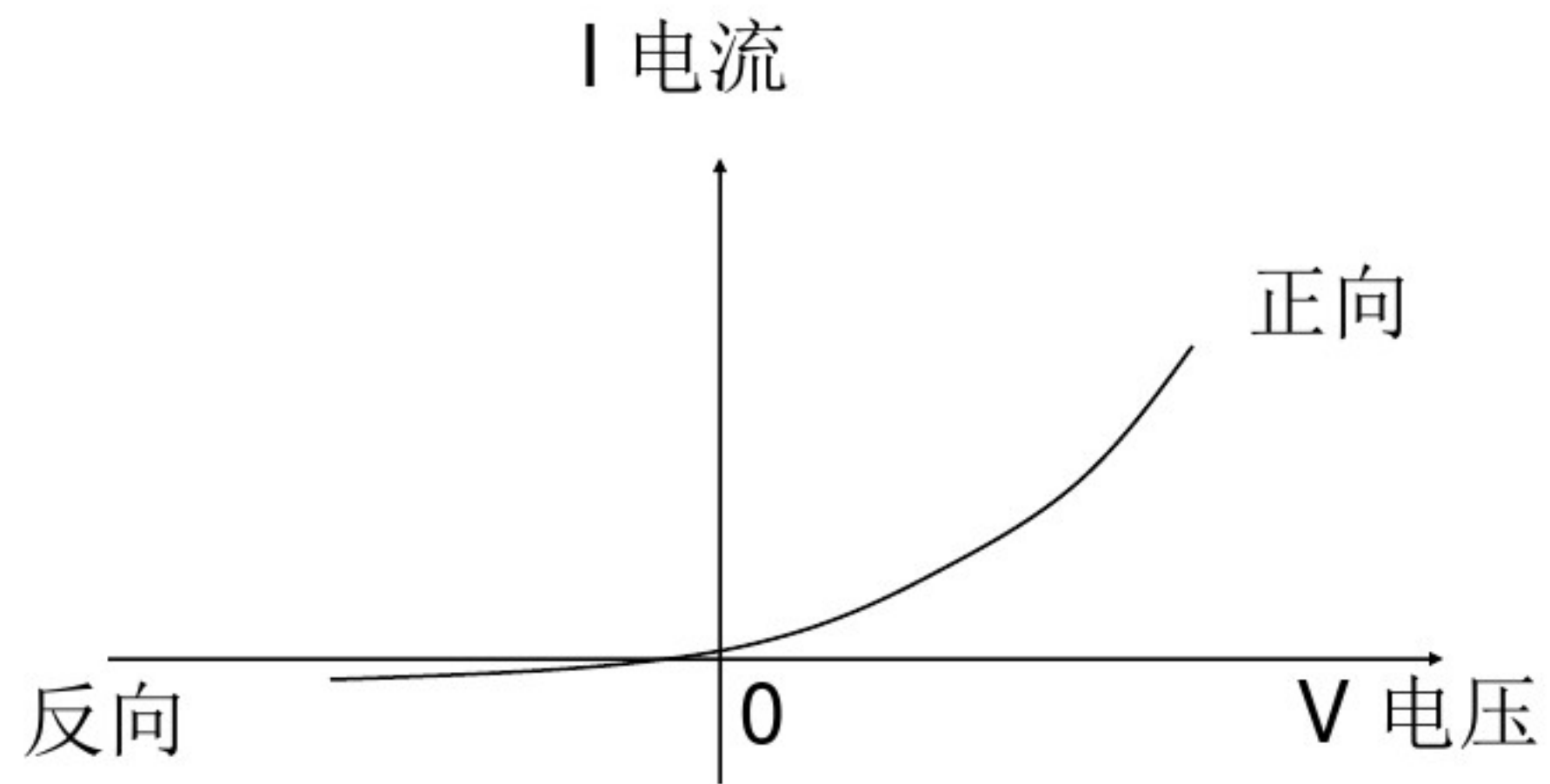
半导体的特有性质—整流效应

- 布劳恩 (1850~1918)，德国物理学家。
- 布劳恩与马可尼共同获得1909年度诺贝尔奖金物理学奖。
- 1874年，他观察到某些硫化物的电导与所加电场的方向有关，在它两端加一个正向电压，它是导通的；如果把电压极性反过来，它就不导通，这就是半导体的整流效应。
- 整流效应是半导体材料的特有性质之三



2024/1

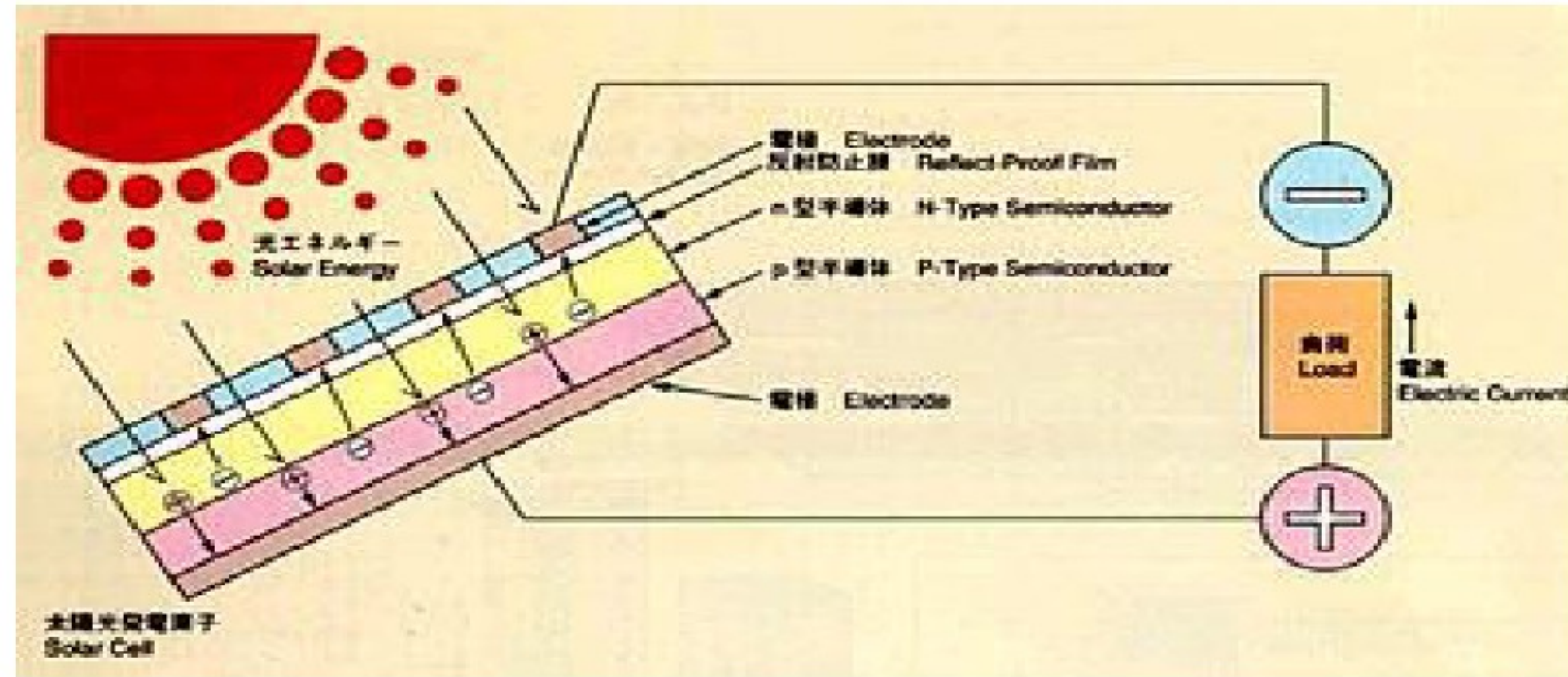
伏安特性



半导体特有性质—光生伏特效应

- 1876年，英国物理学家亚当斯发现晶体硒和金属接触在光照射下产生了电动势，这就是半导体光生伏特效应。
- 光生伏特效应最重要的应用就是把太阳能直接转换成电能，称为太阳能电池。
- 1954年美国贝尔实验室制成了世界上第一个实用的太阳能电池，效率为4%。
- 光生伏特效应是半导体材料的特有性质之四。

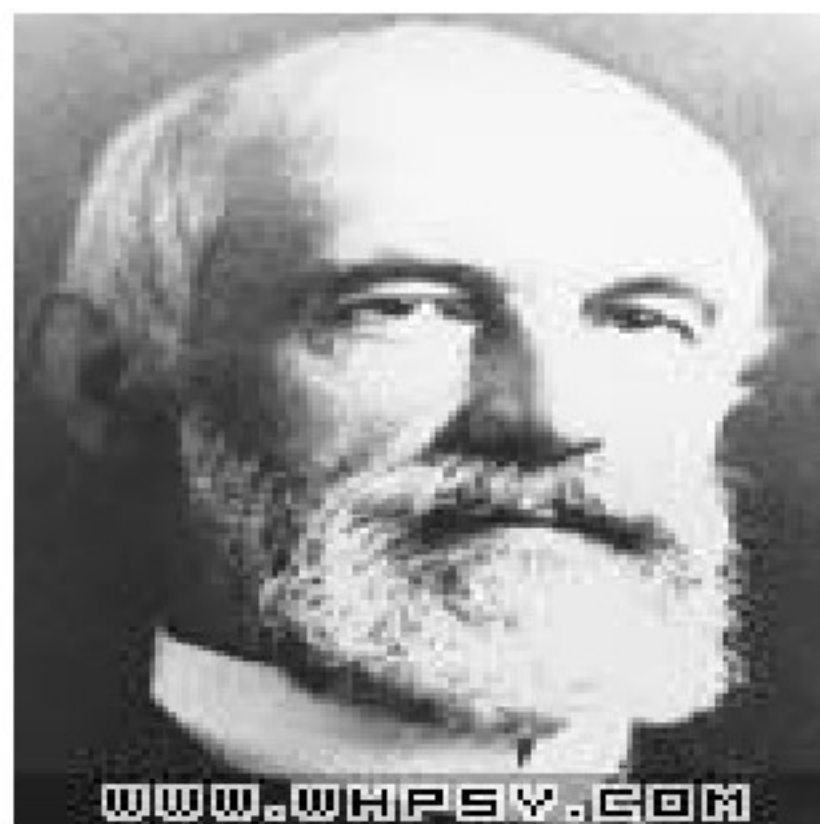
照片



在半导体P-N结及其附近区域吸收能量足够大的光子后，在结区及结附近释放出少数载流子，它们在结区附近靠扩散进入结区，而在结区内则受内建电场的作用，电子漂移到N区，空穴漂移到P区，如果P-N结开路，则两端会产生电压。这种现象为光生伏特效应

半导体的特有性质—霍尔效应

- 1879年，霍尔在研究通有电流的导体在磁场中受力，发现在垂直于磁场和电流的方向上产生了电动势，这个电磁效应称为“霍尔效应”。
- “霍尔效应”就是为纪念霍尔而命名的。
- 利用“霍尔效应”可以测量半导体材料的载流子浓度、迁移率、电阻率、霍尔系数等重要参数。
- 霍尔效应是半导体材料的特有性质之五。



照片

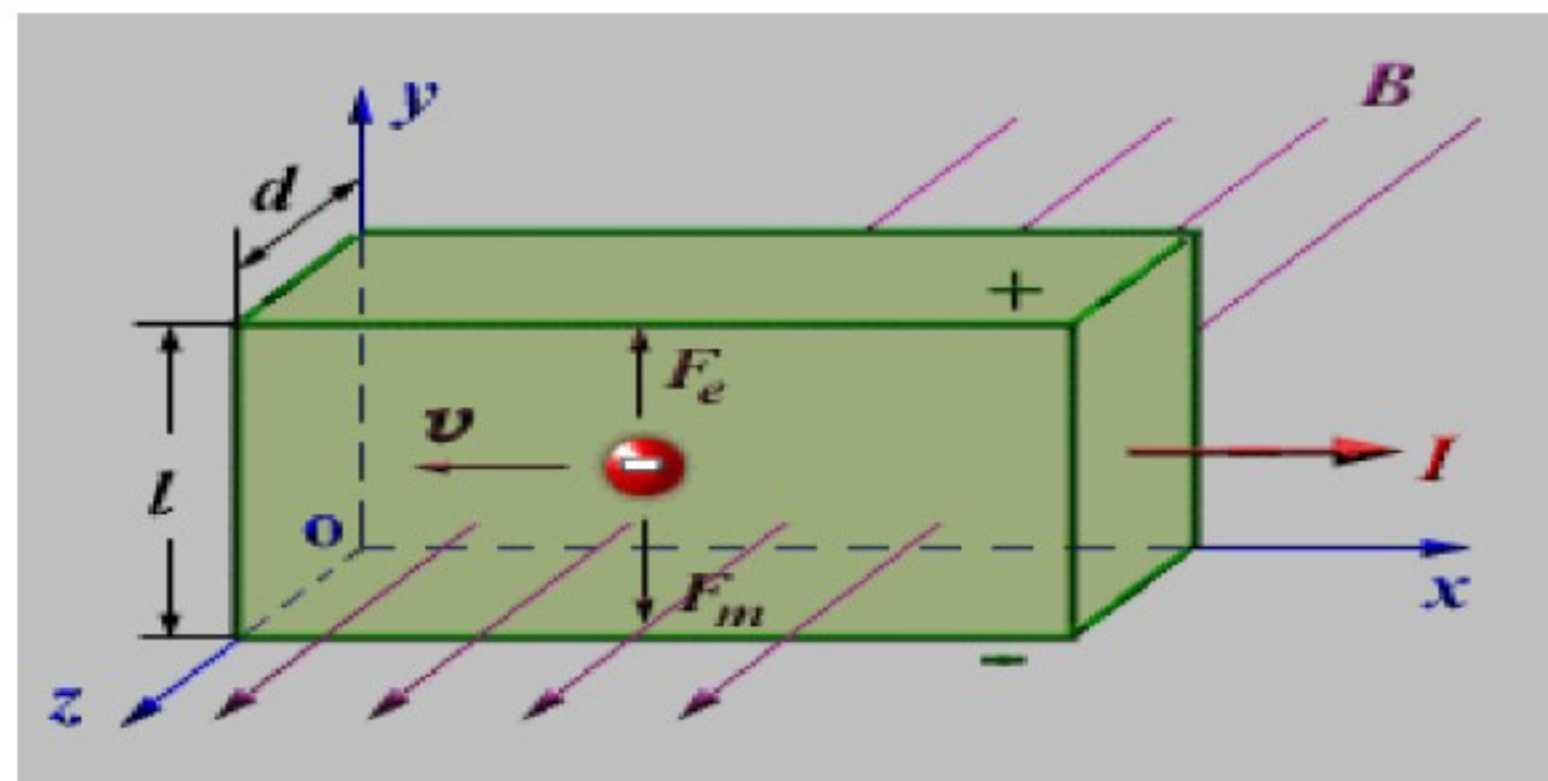


图 2.10 霍尔效应原理示意图

实验测定，霍尔电势差的大小，和电流 I 及磁感强度 B 成正比,而与板的厚度 d 成反比。即霍尔电势差 $U_H = R_H IB/d$

达到这种稳恒状态时， $eU_H/b = evB$

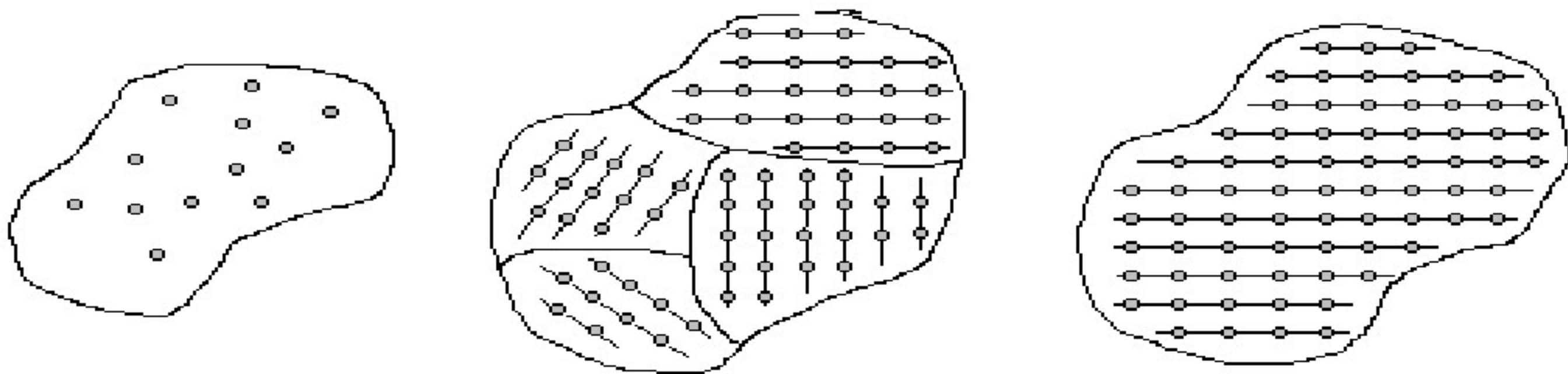
$R_H = -1/en$ 霍尔元件的霍尔系数， R_H 由霍尔元件材料决定

第一节 半导体材料基础

一、材料的晶体结构

固体中原子在结合形成固体时，**排列形式不同**，分成：

- **单晶**：原子排列具有三维长程有序
- **多晶**：在局域空间有序排列，在不同区域晶粒间无序排列
- **非晶**：不具有长程有序，但有短程有序



1. 晶体的晶格结构

2. 晶体的周期性

- 周期性是晶体的最基本特征
- 构成晶体的最小周期重复单元为原胞。可取一个以结点为顶点，边长等于该方向的周期的平行六面体为重复单元
- 原胞的选取不是惟一的，但它们的体积都相等

3. 晶体的对称性

- 能反映晶体对称性的最小晶体结构单元，称为晶胞。
- 晶胞的体积可能与原胞相同，也可不同。
- 晶胞的选择与原胞不同，是有确定性的。
- 晶体的对称分：平移对称和点对称。

4. 晶体的方向性

- 晶体的方向通常用晶向和晶面来表征。
- 晶体的物理化学性质随晶格的方向不同而有差异。

二、结合键

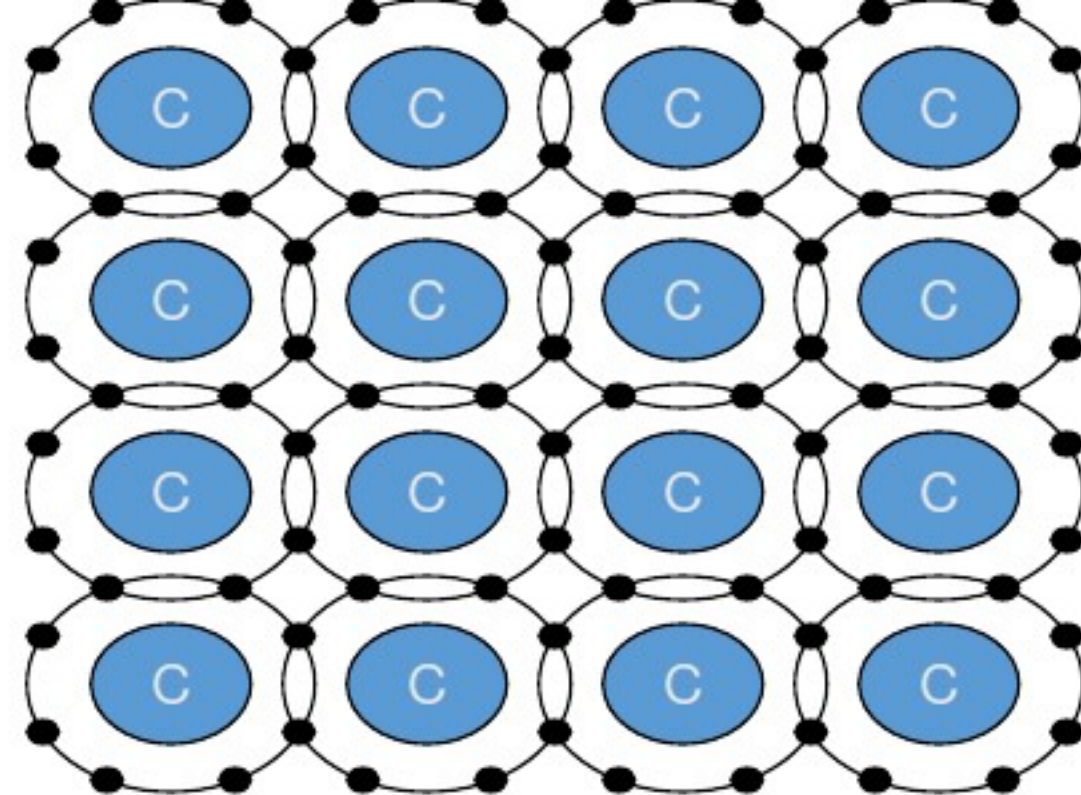
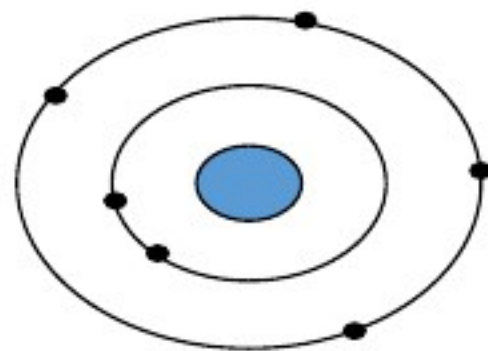
原子间的依靠一定的相互作用力结合在一起形成固体，能够使原子结合形成固体的相互作用称为化学键。根据不同的原子结合结合方式，

化学键可分为：

- 共价键
- 离子键
- 金属键
- 范德瓦尔斯键（分子键）

1: 共价键

Carbon: 4 valence electrons



共价键的实质就是原子间通过**共用电子对产生与原子实之间的相互吸引作用**而形成的化学键。

共价键键合的基本特点是**饱和性**（只能由不配对的价电子形成），**方向性**（价电子密度最大）。

共用电子对的轨道具有方向性，使得共价晶体中的化学键有特定键角。

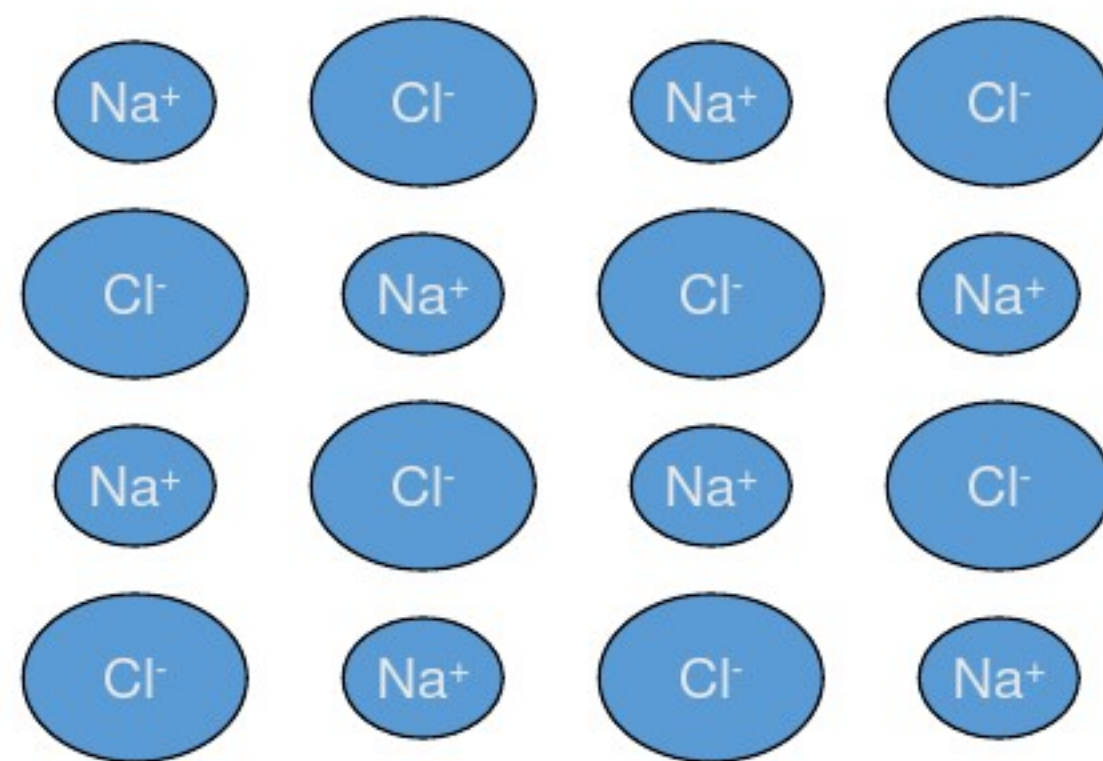
共价键的结合极为牢固，故共价晶体具有结构稳定、熔点高、质硬脆等特点。共价形成的材料一般是绝缘体，其导电性能差。

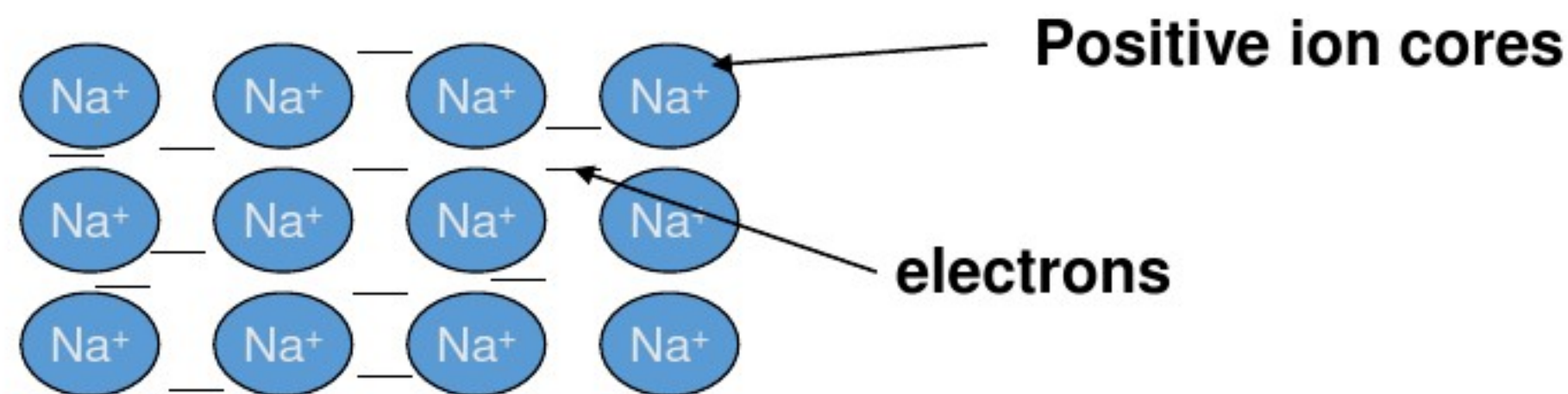
{ **极性键 (Polar bonding): 共用电子对偏于某成键原子**
非极性键 (Nonpolar bonding): 位于两成键原子中间

2: 离子键

- 离子键通过正负离子间的库仑相互作用结合在一起。
- 大多数盐类、碱类和金属氧化物主要以离子键的方式结合。
- 一般离子晶体中正负离子静电引力较强，结合牢固。故其熔点和硬度均较高。另外在离子晶体中很难产生自由运动的电子，因此，它们都是良好的绝缘体。

但当处在高温熔融状态时，正负离子在外电场作用下可以自由运动，即呈现离子导电性





3: 金属键

- 通过 分布在整个晶体的**电子云和带正电的原子实**之间的相互吸引作用结合起来的化学键为金属键。
- 金属键是带正电的离子实浸泡在自由电子组成的电子云之间，通过库仑力形成的化学键。
- 金属键的键能较弱，价键无饱和性又无方向性。
- 金属熔点低，硬度小，可塑性强，延展性好。
- 由于自由电子的存在，金属一般都具有良好的导电和导热性能。

4: 范德瓦尔斯键（分子键）

- ✓ 通过原子或分子极化偶极子的瞬间偶极矩之间产生的相互吸引作用（范氏力）形成的化学键。
- ✓ 组成晶体的原子或分子的价键已饱和，故分子键的键能低、无方向性、无饱和性。
- ✓ 由于键能较低，故此类晶体通常低熔点、低硬度、易于压缩。
- ✓ 分子晶体中价电子被局限在稳定的单元或分子内，参与分子内的键合，电子难以在晶体中自由运动。这类晶体均为绝缘体。

与四种键型相联系的物理性质和结构性质

性质	离子键	共价键	金属键	范德华力
结构	无方向性、得到高配位数的结构	有空间分布方向性和配位数的限制，得到低配位、低密度的结构	无方向性、得到很高的配位数和高密度的结构	形式上类似于金属键
力学	强、得到硬晶体	强、得到硬晶体	可变强度、常发生滑移	弱、得到软晶体
热学	熔点相当高，膨胀系数小，熔融态是离子	熔点高，膨胀系数小，熔融态是分子	熔点可以变化，液态区间长	熔点低，膨胀系数大
电学	中等的绝缘体，在熔融态由离子导电	固态和熔融态都是绝缘体	导电，由电子流动导电	绝缘体
光学和磁学	吸收，其他性质主要是个别离子的性质，与溶液中性质相似	高折射指数，光的吸收与在溶液中或气态时的吸收很不相同	不透明，和液态的性质相似	各种性质来源于独立的分子，与液态或气态的性质相似

二、 晶体中的缺陷

晶体的主要特征是其中原子（或分子）的规则排列， 但实际晶体中的原子排列会由于各种原因或多或少地偏离严格的周期性， 形成了晶体的缺陷， 晶体中缺陷的种类很多， 它影响着晶体的力学、 热学、 电学、 光学等各方面的性质。

晶体的缺陷表征对晶体理想的周期结构的任何形式的偏离。

- 点缺陷
- 线缺陷
- 面缺陷
- 体缺陷

晶体缺陷的存在，破坏了完美晶体的有序性，引起晶体内能和熵增加。

按缺陷在空间的几何构型可将缺陷分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷，它们分别取决于缺陷的延伸范围是零维、一维、二维还是三维来近似描述。

每一类缺陷都会对晶体的性能产生很大影响，例如点缺陷会影响晶体的电学、光学和机械性能，线缺陷会严重影响晶体的强度、电性能等。

1. 点缺陷

由于晶体中出现填隙原子和杂质原子等等，它们引起晶格周期性的破坏发生在一个或几个晶格常数的限度范围内，这类缺陷统称为点缺陷。这些空位和填隙原子是由热起伏原因所产生的，因此又称为热缺陷。

