

特约专栏

同步辐射原位 X 射线散射技术在纳米与能源材料中的应用

乔 治, 陈 刚

(上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210)

摘 要: 同步辐射原位 X 射线散射技术可以实现对材料结构进行多尺度的、无损的、高时间空间分辨率的表征, 动态地揭示材料微观结构在不同外界环境下的演变过程。X 射线散射基础理论已经相对成熟。第三代同步辐射光源大幅提高了 X 射线散射技术的时空分辨率, 进一步拓宽 X 射线散射技术的应用场景。当前同步辐射原位 X 射线散射技术的难点主要集中于实验装置设计和大数据处理。概述了 X 射线散射技术的主要分类和基本的实验方法, 主要介绍了不同分类的同步辐射原位 X 射线散射技术在纳米材料(纳米颗粒生长和纳米颗粒自组装)与能源材料(以钙钛矿薄膜材料为代表)研究中的应用。最后结合当前国内外先进同步辐射光源的发展现状, 展望了同步辐射原位 X 射线散射技术未来发展的方向和应用前景。

关键词: 同步辐射; X 射线散射; 材料表征; 多尺度表征; 原位应用

中图分类号: O434.1; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)02-0105-06

Application of Synchrotron Radiation *In-Situ* X-ray Scattering Technology in Nano and Energy Materials Research

QIAO Zhi, CHEN Gang

(School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

Abstract: Synchrotron radiation *in-situ* X-ray scattering technology can realize the multi-scale, non-destructive and high temporal and spatial resolution characterization of material structure, and dynamically reveal the evolution process of the material microstructure in different external environments. The basic theory of X-ray scattering is relatively mature. The third-generation synchrotron radiation source greatly improves the temporal and spatial resolution of X-ray scattering technology, thus further broadens the application scenarios of X-ray scattering technology. The difficulty of the current synchrotron radiation *in-situ* X-ray scattering technology is mainly manifested in the design of experimental equipment and big data processing. This article summarized the primary classification and basic experimental methods of X-ray scattering technology and introduced the application of synchrotron radiation *in-situ* X-ray scattering technology in the research of various nanomaterials, including the growth and self-assembly of nanoparticles, and energy materials, represented by perovskite thin films as examples. Finally, combined with the current development status of advanced light sources at home and abroad, the future development direction and application prospects of synchrotron radiation *in-situ* X-ray scattering technology were prospected.

Key words: synchrotron radiation; X-ray scattering; material characterization; multi-scale characterization; *in-situ* application

1 前 言

材料的微观结构对于材料的性质有着重要的影响。

由于材料的结构变化丰富且复杂, 且其对外界环境的变化十分敏感, 因此实时地原位观测材料的结构变化往往能对材料的结构控制提供关键的信息。

X 射线散射是一种在多领域广泛适用的倒空间成像技术。尽管近年来以透射电子显微镜(TEM)为代表的纳米尺度实空间成像技术也开始有了原位应用^[1, 2], 但是其制样难度大的问题限制了其普适性。同时由于 TEM 等实空间成像技术探测区域较小, 其结果缺乏统计性。相比之下, 利用 X 射线波长短、穿透性强的性质, 通过合

收稿日期: 2020-09-19 修回日期: 2021-01-23
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1632265, 11375256)
第一作者: 乔 治, 男, 1995 年生, 博士研究生
通讯作者: 陈 刚, 男, 1976 年生, 研究员, 博士生导师,
Email: gchen@shanghaitech.edu.cn
DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202009026

理地设计实验装置,可以对包括液体、粉末、块体、薄膜在内的多种样品在各种复杂的状态下进行具有统计性的原位研究。近年来,同步辐射光源发展迅速,我国也建造了自己的第三代同步辐射光源——上海同步辐射光源(Shanghai synchrotron radiation facility, SSRF)^[3]。第三代同步辐射光源的建成大大增强了 X 射线光源的光通量,拓宽了其能量可调范围。与此同时探测器技术也有所革新,提高了响应速率,降低了背景噪音^[4]。这些技术的进步扩展了 X 射线散射技术的应用范围,也使得利用 X 射线对不同空间尺度的样品进行高时间分辨率的原位研究成为可能。但是,相比实空间成像技术所给出的直观结果,作为倒空间技术的 X 射线散射的信号往往需要通过合适的模型分析^[5]来获取其中的结构信息。现在已经有一些软件用以针对不同类型的数据处理需求,如二维数据转化为一维数据^[6]、一维数据拟合^[7, 8]以及二维数据拟合^[9-11]等。本文将综述 X 射线散射的基本类型,结合实例对其在材料研究领域中的应用进行介绍。

2 X 射线散射技术的主要分类

X 射线散射信号主要来源于材料中的电子对 X 射线的散射作用。通过调节探测器到样品的距离和 X 射线的波长可以改变收集到的散射信号的出射角度,不同出射角度对应的散射矢量不同,进而可以反映出不同尺度的结构信息。散射矢量(Q)、出射角度(2θ)和波长(λ)的关系如式(1):

$$|Q| = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin \theta \quad (1)$$

由此可以将 X 射线散射分为小角 X 射线散射(small angle X-ray scattering, SAXS)^[12]和广角 X 射线散射(wide angle X-ray scattering, WAXS)两类,广角 X 射线散射有时也被记为 XRD。不同大小的散射矢量处的散射信号反映了不同尺度信息, SAXS 主要用于表征数纳米至数百纳米的结构,而 WAXS 则用于原子晶格的表征。对 SAXS 结果的分析相对复杂,虽然也有一些不需要基于模型的方法可以直接给出纳米粒子的回转半径等信息,但是建立合适的模型进行数据模拟往往能获得更为丰富的信息,例如颗粒形状、分散度、粒子浓度等^[13, 14]。图 1 为 Fleury 等测量的金纳米颗粒的 SAXS 和 WAXS 散射信号^[15],不同于单独对 SAXS 或者 WAXS 信号进行拟合,他们通过同时对整体散射信号的拟合,证明了溶液中的金纳米颗粒 74% 为二十面体、26% 为十面体,而几乎没有截角正八面体的存在。

在正式测量开始前,需要对样品到探测器的距离进行校正,这一般通过选择合适的标样来进行,如山俞酸银、二氧化铈等。对于 SAXS 测试,一般还需要对空气

背景和溶液背景进行测试,用于后期的背景扣除^[16]。如果希望得到绝对散射强度以进一步分析溶液浓度等信息,还需要选择一种具有已知散射强度的样品进行参照测量,如水或玻璃碳等^[17]。

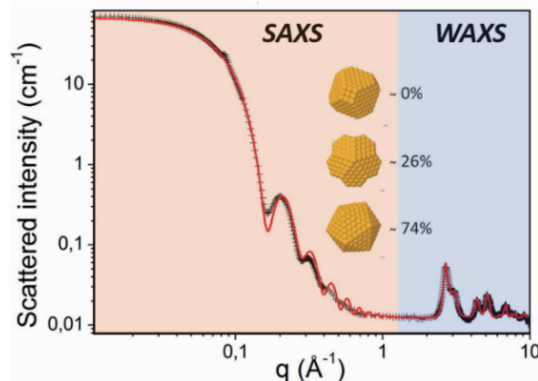


图 1 金纳米颗粒 SAXS 和 WAXS 信号的拟合曲线(红线)^[15]

Fig. 1 Fit curve of the SAXS and WAXS spectrum of Au nanoparticles (the red line)^[15]

另外,在研究薄膜材料时,为了获取表层信息,常常会使用掠入射模式。当入射角 α_i 接近于材料的全反射角 α_c 时,反射信号将被大大增强^[18]。而由于 X 射线的能量较高,材料的全反射角 α_c 趋近于 0° ,即入射角也接近 0° ,X 射线几乎水平地掠过薄膜表面,因此称这一模式为掠入射模式。同时,掠入射模式下 X 射线在薄膜表面的投影面积增大。相比于透射模式,掠入射模式下散射信号将被放大 3 个数量级。根据探测器距离的不同,可以进一步分为掠入射小角 X 射线散射(grazing incidence small angle X-ray scattering, GISAXS)和掠入射广角 X 射线散射(grazing incidence wide angle X-ray scattering, GI-WAXS),掠入射广角 X 射线散射有时也记为 GIXRD。

3 原位研究实例

3.1 薄膜材料生长机理的研究

薄膜材料在很多领域均有广泛的应用,薄膜材料生长受到很多因素的调节。Meng 等通过同步辐射 GIXRD 对 MAPbI₃ 钙钛矿薄膜从中间态加合物到钙钛矿相的形成过程进行了原位研究^[19]。实验使用了可控温控湿的原位加热台(图 2a)。研究发现,相较于氮气气氛和劣溶剂(如氯苯 CB 和二乙醚 DE)气氛,在良溶剂(如二甲基亚砜 DMSO 和二甲基甲酰胺 DMF)气氛下钙钛矿薄膜晶粒尺寸会明显增加。图 2b 为在不同气氛下退火时,中间体加合物相(A)、钙钛矿相(B)和再生加合物相(C)的原位变化。结果表明,DMF 和 DMSO 分子作为配位分子存在于中间相加合物薄膜中,会延长从中间相到钙钛矿相的过程。而且相比之下,DMSO 生成的加合物稳定

性更好,且占据主导地位。基于原位观察,通过系统优化前驱体中的DMSO含量,可使得其制备的钙钛矿太阳能电池效率被提高到19.13%。

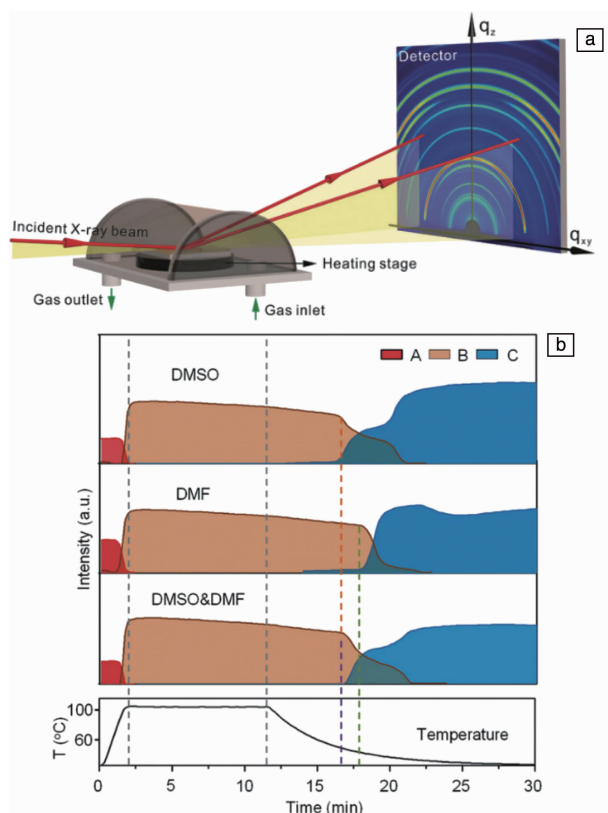


图2 控温控湿的原位GIXRD装置示意图(a);在不同气氛下退火时,中间体加合物相A、钙钛矿相B和再生加合物相C的原位变化(b)^[19]

Fig. 2 Schematic illustration of the *in-situ* GIXRD experimental setup with temperature and humidity control (a); the *in-situ* changes of the intermediate adduct phase A, perovskite phase B and regeneration adduct phase C during annealing under different atmospheres (b)^[19]

得益于二维探测器的使用,GIXRD还能用于薄膜的取向性表征。Li等将一种有机阳离子 PTA^+ 应用于二维钙钛矿薄膜的制备中,并利用同步辐射GIXRD对二维钙钛矿在不同 Cl^- 含量下的取向性进行了表征(图3)^[20]。当 Cl^- 添加量为 I^- 含量的0.05倍时,钙钛矿薄膜在垂直方向上表现为高度取向性。而随着 Cl^- 含量的增加,在 q_z (垂直于薄膜平面)方向上出现了大量的共线衍射点,这表明钙钛矿晶体中出现了平行于薄膜平面的晶体。平行取向的钙钛矿不利于电子传输,会降低钙钛矿太阳能电池的器件效率。在根据GIXRD数据优化了 Cl^- 含量后,这种二维钙钛矿太阳能器件的效率可达11.53%。

从上面的例子可以看出,同步辐射GIXRD可以原位地对薄膜的组成成分、晶体取向、晶粒大小等信息进行

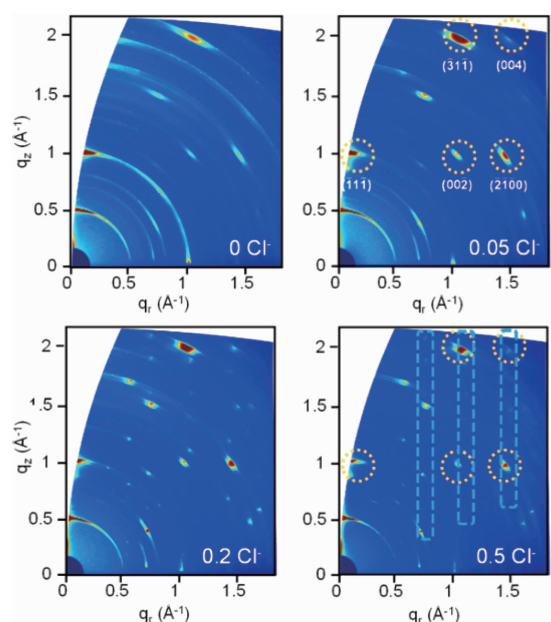


图3 不同 Cl^- 浓度下 $(\text{PTA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ 薄膜的二维GIXRD图谱^[20]

Fig. 3 Two-dimensional GIXRD patterns of $(\text{PTA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ films at different Cl^- concentrations^[20]

分析。除此之外,通过调整入射角的大小,可以获取不同深度的样品信息,是一种非常有力的薄膜材料研究方法^[18],能够为薄膜材料的制备提供指导性的帮助。

3.2 纳米颗粒自组装机理的研究

除了薄膜材料,纳米颗粒也是材料领域的研究热点。Shen等结合TEM和基于同步辐射的SAXS对DNA修饰的纳米金颗粒等离子体结构的生长机制进行了原位探究^[21]。实验发现该生长过程可以分为5个连续的阶段,如图4所示,通过对形状因子的拟合原位得到了纳米金颗粒由花瓣状向球形连续演变的过程,这一形貌演变过程可以半定量地解释金纳米颗粒的等离子体性质的变化。该研究为调控金纳米颗粒的等离子体性质提供了指导。

和原子晶体类似,纳米颗粒在一定条件下也可以形成长程有序的“超晶体”结构^[22],这一类材料在能源、印刷和光学等领域有着广泛的用途。纳米颗粒自发组成超晶格的过程被称为自组装过程,自组装过程往往伴随着复杂的晶体结构变化,例如结晶、晶格常数变化和相转变等。了解这些变化发生的时间和条件对于控制自组装的结果至关重要。Zhang等利用基于同步辐射的SAXS对烟草花叶病毒(TMVCP)在不同热力学条件下的自组装过程进行了观察^[23],通过对形状因子的拟合确认了其空心圆柱的结构,并进一步通过对结构因子的拟合,观察到T103C-TMV1,3cys蛋白在低温下会缓慢形成亚稳态的三斜结构(图5a),而T103C-TMV4his外壳蛋白被金属离

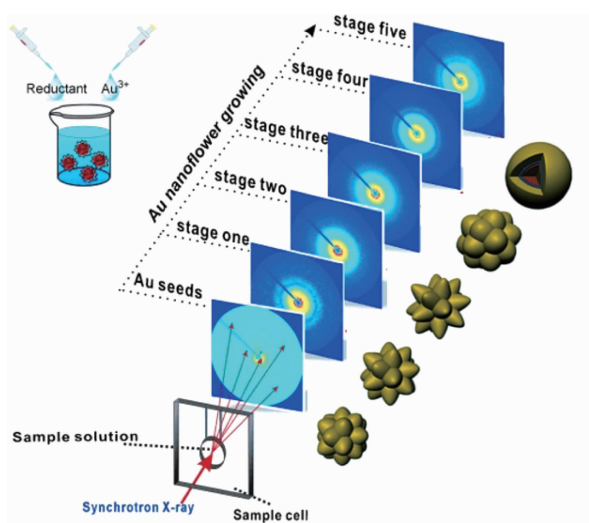


图 4 金纳米颗粒原位生长实验结果, 沿着箭头往后为典型的 SAXS 二维数据及其对应的拟合出的金纳米颗粒的形状^[21]

Fig. 4 Results of *in-situ* gold nanoparticle growth experiment, in the direction of the arrow listed the typical two-dimensional SAXS data and corresponding fitted gold nanoparticle shape^[21]

子整合驱动会快速形成六角密排结构(HCP)(图 5b)。这种高度有序且可以调节的超晶格结构的发现为制备新的生物功能材料提供了模板。

Wang 等利用基于同步辐射的 SAXS, 通过设计、使用恒温恒湿液滴蒸发装置(图 6a), 对含聚苯乙烯纳米球的液滴在液-固相转变过程中的结构演化和蒸发动力学过程进行了原位探究^[24]。如图 6b 所示, 通过对 SAXS 信号差分和数据模拟, 他们发现随着蒸发过程的进行, 胶体粒子的体积分数逐渐增加, 胶体粒子组装体依次出现了面心立方、随机六角密排和完全随机密排结构。而在蒸发后期去浸润的过程中, 水的蒸发造成的对比度的变化使得这些相再次以相反的顺序出现。另外结合以上结论和基于 Onsager 原理的蒸发动力学模拟与扫描电镜分析结果, 还可以完整地解释非均匀相结晶和转变以及液滴内部空腔形成的过程。

除了用于研究体相结构, SAXS 还能用于研究液面的动态过程。Wu 等结合基于同步辐射的 GISAXS 和 Langmuir-Blodgett 仪器, 对聚苯乙烯小球在气液界面随表面张力变化形成单层膜的自组装行为进行了原位探究^[25]。

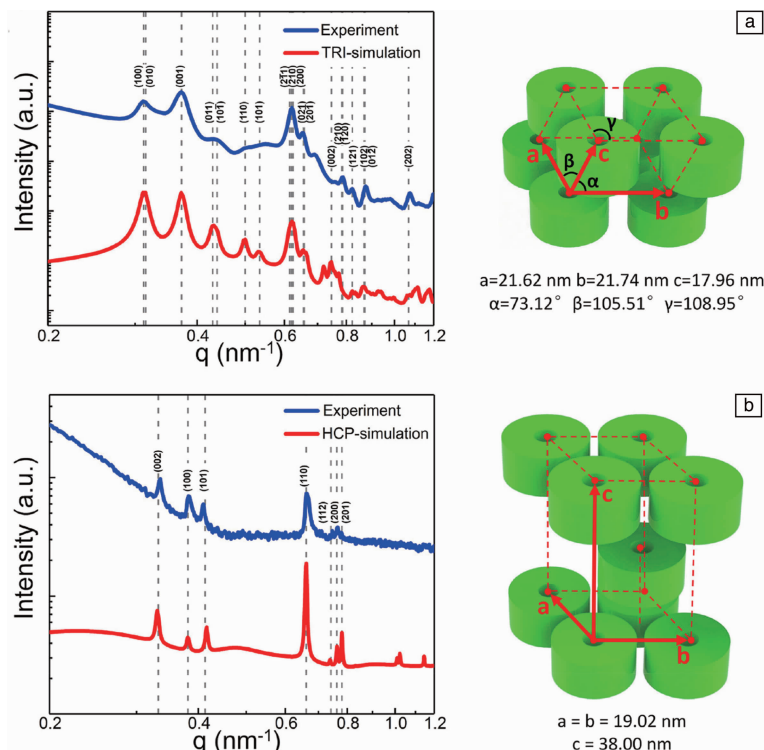


图 5 组装的 TMV 晶体的 SAXS 表征: (a)T103C-TMV1, 3cys 和(b)T103C-TMV4his 外壳蛋白在溶液中形成晶体的实验、模拟 SAXS 曲线(左侧)和对应的晶体结构及晶胞参数示意图(右侧)^[23]

Fig. 5 SAXS characterization of the assembled TMV crystals; the experimental and simulated SAXS curves (left side) and corresponding crystal structures and unit cell parameters diagram (right side) of the crystals in solution formed by T103C-TMV1, 3cys (a) and T103C-TMV4his CP (b)^[23]

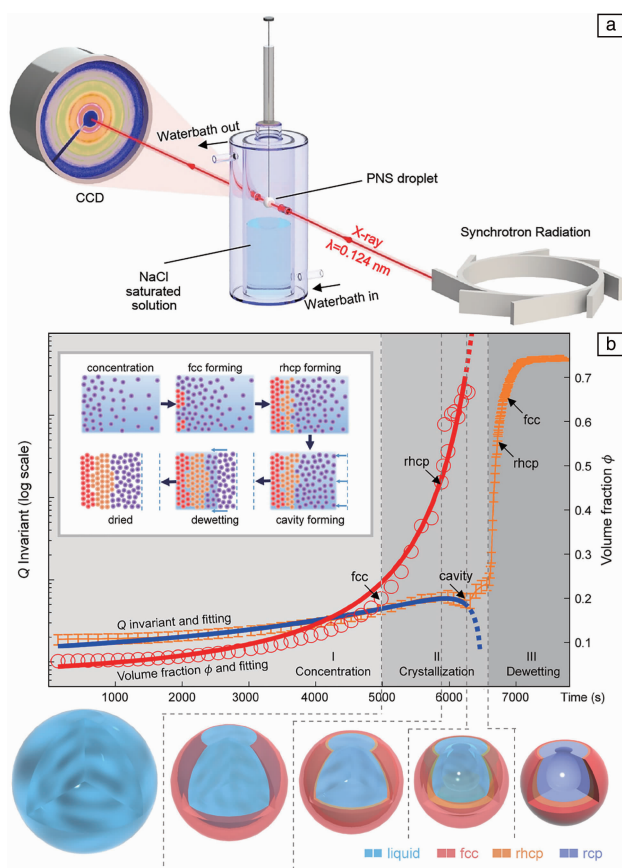


图6 液滴蒸发实验原位 SAXS 实验装置示意图(a), 结合实验数据和模拟给出的液滴蒸发过程中的液体组成变化和聚苯乙烯纳米小球的超结构演变过程(b)^[24]

Fig. 6 Schematic diagram of *in-situ* SAXS experiment for droplet evaporation experiment (a), combining experimental data and simulations, the liquid composition change during droplet evaporation and the evolution of the superstructure of the PS nanoparticles are given(b)^[24]

基于畸变波恩近似(DWBA)对 GISAXS 信号进行建模分析^[26], 详细描述了单层膜的形成过程中胶体粒子在液面形成超结构和表面张力的关系(图7)。另一方面, 由于 X 射线散射主要来源于 X 射线与电子的相互作用, 聚苯乙烯小球在水中的衬度远低于其在空气中的衬度, 因此 GISAXS 信号会受到聚苯乙烯小球浸润深度的影响, 作者由此发现胶体粒子的浸润深度会随着粒子间距的减小而减小, 并进一步指出, 这种现象是源于胶体粒子间的库仑相互作用力。这一过程机理的发现解释了在非受限界面形成亚稳态相的现象^[27]。

综上, 通过设计合适的原位装置, X 射线散射能够动态地揭示纳米颗粒在多种复杂环境条件下的自组装行为。除此之外, 通过设置多探测器实现原位 WAXS 联用测试^[28], 以及结合分子动力学模拟^[29]、

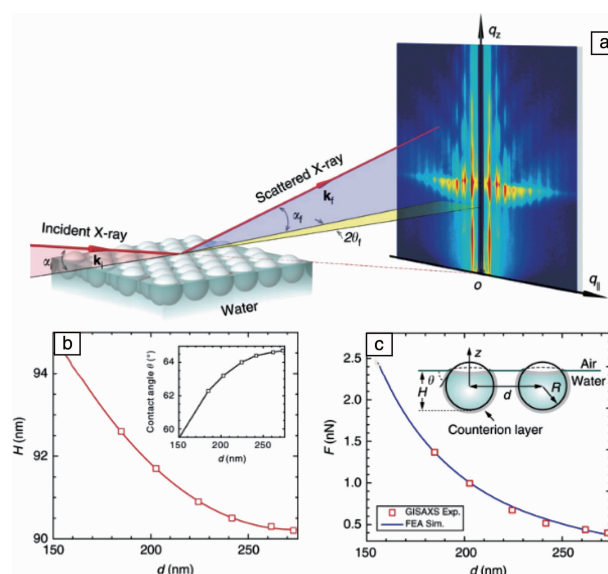


图7 GISAXS 实验原理示意图(a), 拟合给出的浸润深度 H 和接触角 θ 与颗粒间距 d 之间的关系(b), 静电力的面外分量的大小随着颗粒间距 d 的变化(c)^[25]

Fig. 7 Schematic illustration of the GISAXS experimental geometry (a), the immersion depth H and contact angle θ (inset) plotted as a function of the interparticle distance d (b), the magnitude of the out-of-plane component of the electrostatic force plotted as a function of d (c)^[25]

蒙特卡洛模拟^[30, 31]等先进的计算机模拟方法, X 射线散射还能用于原位研究纳米颗粒本身的演化过程, 这对于化学、材料等领域都有着非凡的意义。Sun 等结合原位 SAXS-WAXS 联用技术和大尺度反应分子动力学模拟^[29], 定量地表征了铁纳米颗粒在溶液中的氧化行为, 揭示了从铁纳米颗粒到氧化铁空壳的 kirkendall 过程。

4 结 语

以上介绍了同步辐射 X 射线散射在不同尺度和条件下的应用案例。虽然 X 射线散射的基础理论已经相对完善, 但对同步辐射 X 射线散射领域的研究仍方兴未艾, 世界上越来越多的同步辐射光源建成, 我国的硬 X 射线自由电子激光和第四代同步辐射装置也在建造之中。如何在各种复杂的环境条件下实现基于同步辐射的原位观测成为了亟待解决的问题。另外光源的升级和探测器的升级都大大提升了同步辐射的数据产出效率, 单条线站一天的数据产出即可达 TB 量级, 设计新的算法和程序来快速地处理大体量的数据也成为了新的研究热点^[32, 33]。这些问题的解决都将进一步推动同步辐射原位 X 射线散射技术在材料领域的应用。

参考文献 References

- [1] ZHENG H, SMITH R K, JUN Y W, *et al.* Science[J], 2009, 324(5932): 1309–1312.
- [2] KASHIN A S, ANANIKOV V P. Nature Reviews Chemistry[J], 2019, 3(11): 624–637.
- [3] JIANG M, YANG X, XU H, *et al.* Chinese Science Bulletin[J], 2009, 54(22): 4171–4181.
- [4] BROENNIMANN C H, EIKENBERRY E F, HENRICH B, *et al.* Journal of Synchrotron Radiation[J], 2006, 13(2): 120–130.
- [5] PEDERSEN J S. Advances in Colloid and Interface Science[J], 1997, 70: 171–210.
- [6] HAMMERSLEY A P. Journal of Applied Crystallography[J], 2016, 49(2): 646–652.
- [7] BRESSLER I, KOHLBRECHER J, THÜNEMANN A F. Journal of Applied Crystallography[J], 2015, 48(5): 1587–1598.
- [8] ILAVSKY J, JEMIAN P R. Journal of Applied Crystallography[J], 2009, 42(2): 347–353.
- [9] FÖRSTER S, APOSTOL L, BRAS W. Journal of Applied Crystallography[J], 2010, 43(3): 639–646.
- [10] POSPELOV G, VAN HERCK W, BURLE J, *et al.* Journal of Applied Crystallography[J], 2020, 53(1): 262–276.
- [11] LAZZARI R. Journal of Applied Crystallography[J], 2002, 35(4): 406–421.
- [12] LI T, SENESI A J, LEE B. Chemical Reviews[J], 2016, 116(18): 11128–11180.
- [13] SENESI A J, LEE B. Journal of Applied Crystallography[J], 2015, 48(4): 1172–1182.
- [14] YAGER K G, ZHANG Y, LU F, *et al.* Journal of Applied Crystallography[J], 2014, 47(1): 118–129.
- [15] FLEURY B, CORTES-HUERTO R, TACHÉ O, *et al.* Nano Letters[J], 2015, 15(9): 6088–6094.
- [16] MAES J, CASTRO N, DE NOLF K, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2018, 30(12): 3952–3962.
- [17] DREISS C A, JACK K S, PARKER A P. Journal of Applied Crystallography[J], 2006, 39(1): 32–38.
- [18] RENAUD G, LAZZARI R, LEROY F. Surface Science Reports[J], 2009, 64(8): 255–380.
- [19] MENG K, WU L, LIU Z, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(11): 1706401.
- [20] LI Z, LIU N, MENG K, *et al.* Nano Letters[J], 2019, 19(8): 5237–5245.
- [21] SHEN J, XU L, WANG C, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2014, 53(32): 8338–8342.
- [22] PUSEY P N, VAN MEGEN W, BARTLETT P, *et al.* Physical Review Letters[J], 1989, 63(25): 2753–2756.
- [23] ZHANG J, WANG X, ZHOU K, *et al.* ACS Nano[J], 2018, 12(2): 1673–1679.
- [24] WANG X, WU L, WANG G, *et al.* Nano Letters[J], 2019, 19(11): 8225–8233.
- [25] WU L, WANG X, WANG G, *et al.* Nature Communications[J], 2018, 9(1): 1335.
- [26] RAUSCHER M, SALDITT T, SPOHN H. Physical Review B[J], 1995, 52(23): 16855–16863.
- [27] PIERANSKI P. Physical Review Letters[J], 1980, 45(7): 569–572.
- [28] TIAN F, LI X H, WANG Y Z, *et al.* Nuclear Science and Techniques[J], 2015, 26(3): 030101.
- [29] SUN Y, ZUO X, SANKARANARAYANAN S K R S, *et al.* Science[J], 2017, 356(6335): 303–307.
- [30] BRESSLER I, PAUW B R, THÜNEMANN A F. Journal of Applied Crystallography[J], 2015, 48(3): 962–969.
- [31] ABÉCASSIS B, BOUET C, GARNERO C, *et al.* Nano Letters[J], 2015, 15(4): 2620–2626.
- [32] CHOUROU S T, SARJE A, LI X S, *et al.* Journal of Applied Crystallography[J], 2013, 46(6): 1781–1795.
- [33] HE H, LIU C, LIU H. iScience[J], 2020, 23(3): 100906.

(编辑 吴 锐)