

中国科学技术大学
国家同步辐射实验室
2010年报

2010年7月11日

序 言

2010年，国家同步辐射实验室坚持创新发展工作思路和稳定运行、优质开放的宗旨，实验室全体职工解放思想、开拓创新、求真务实，扎扎实实开展各项工作，在运行开放研究、深化机制改革、科研项目申请、人才队伍建设等方面获得可喜进展。

一年来，有45所高校、30个科研院所161个课题组，665人次在我实验室完成课题358项（包括“973”、基金委重点、重大和面上项目等），用光机时达35387.5小时。

2010年，实验室瞄准国际前沿和国家需求，凝练科学目标和研究领域，围绕能源、纳米及功能材料、生物医学等领域，发展了同步辐射谱学和成像新理论、新方法和新技术，如变温和时间分辨原位谱学新方法、多吸收位点复杂体系谱学定量解析新理论、相位衬度成像新理论和新方法、真空紫外光电离质谱联用新技术、原位散射/衍射和红外成像新技术等；并在新型智能材料工作过程机理、能源纳米材料的合成过程机理、燃烧机理、纳米碳化硅复合材料的构效机理、磁纳米环的结构及磁性起源、高分子加工-结构-性能关系、金属蛋白结构与功能、生物组织三维结构成像、细胞三维结构成像等研究方面取得一大批重要成果。据不完全统计，发表了影响因子大于3或2区的论文84篇，一区论文28篇，包括Science(1)、PRL(1)、PNAS(1)、Angew. Chem. Int. Ed.(3)、JACS(2)、Nano Lett.(1)等国际顶级刊物。

合肥光源重大维修改造项目顺利进行。合肥光源重大维修改造后储存环的性能将大幅度提高；光束线站的改造方案同样突显了合肥光源在真空紫外及软X射线能区的优势。

最后，衷心感谢各级领导、专家和用户一年以来的大力支持，感谢为实验室的建设和发展付出努力的全体实验室工作人员。让我们携手奋进，将合肥光源打造成为世界一流的多学科交叉研究中心。

吴自玉



2011年07月03日

目 录

1、2010 年光源运行情况.....	1
2、2010 年用户开放情况.....	3
3、实验技术与方法的创新和发展.....	4
4、重要研究成果与进展.....	9
5、科技队伍、人才培养与科学研究	19
6、合作交流	20
7、大事记	24
8、用户论文列表	25
9、实验室科技论文列表	33
10、实验室专利汇总.....	40
11、用户报告.....	41

一、2010 年度光源运行情况

（一）机器运行的基本情况

合肥光源 2010 年度运行任务为积分流强 600 安培小时，计划运行时间 6394 小时，计划有效供光时间 4692 小时；全年实际运行时间已达 6832 小时，供光时间超过 5000 小时，实际年积分流强达到 736.93 安培小时。运行流强在 250mA 左右，光源系统运行稳定。

表 2010 年运行数据

项 目	时间（小时）	比例（%）
运行	6832.72	
供束	5933.63	86.84
机器调整	363.99	5.33
故障检修	259.95	3.80
外部影响	195.15	2.86
常规维护	80.00	1.17
积分流强	736.93AH	

（二）机器改造

合肥光源注入器的微波功率源系统改造于 2010 年 7 月 1 日—9 月 1 日安装完毕，并投入运行。与直线功率源配套的直线水系统改造同期完成。新功率源系统投入运行后，直线加速器稳定性和可靠性明显改善，为合肥光源高效率运行做出重要贡献，也为合肥光源的直线加速器升能项目奠定了基础。



图 1 新的调制器系统



图 2 光阴极电子枪组装图

(三) 实验与研究

光阴极电子枪研究：光阴极电子枪成功出束，出射电荷量可达 1 nC，束团横向归一化发射度优于 4.5 mm·mrad，正在进一步调试和优化参数。



图 3 电子枪出束



图 4 圆极化波荡器

闭轨反馈系统的研究：为克服局部凸轨造成的残余轨道畸变，闭轨反馈系统从三块校正铁局部凸轨改为全环所有校正铁参加，保证了局部凸轨不影响其它位置的轨道。

电子束极化测量研究：开展了测量电子束损失、电子束长度和电子束截面的测量，明显地看到了合肥储存环电子束极化建立过程。

圆极化波荡器积分磁场的垫补研究：对新安装的圆极化波荡器进行积分场的补偿研究，成功地补偿了波荡器的积分场，保证了新建 ARPES 光束线的正常工作和合肥光源的正常运行。

二、2010 年国家同步辐射实验室开放情况汇总

2010 年 1-12 月，来自 45 所高校、30 个科研院所共 161 个课题组，665 人次在我实验室完成用户课题 358 项，用光机时达 35387.5 小时。

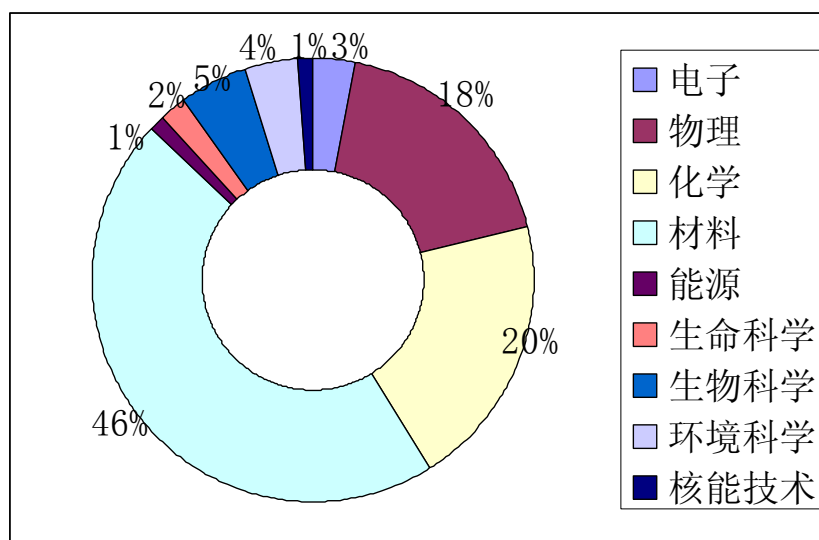
161 个课题组中 75 个课题组来自中国科学院，86 个课题组来自中国科学院外的高校和研究所。

其中来自海外的研究所和高校 7 个，分别为：法国南希德洛林国立综合理工学院、台北中央研究院物理所、美国夏威夷大学、科罗拉多大学博尔德分校、英国伦敦大学、新加坡南洋理工大学和香港科技大学。

机时和课数分析

	机时	机时比例	课题数	用户人数
国内	33426.5	94.63%	352	655
海外	1961	5.55%	6	10
院内	25025	70.85%	241	391
院外	10362.5	29.34%	117	274

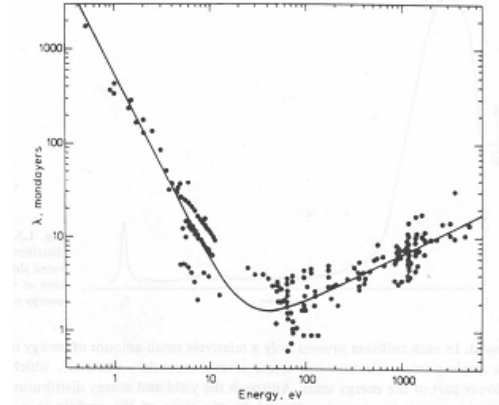
学科分布



三、实验技术与方法的创新和发展

(一) 新建 ARPES 线站及其性能测试

关联材料等重要而复杂体系的研究，对角分辨光电子能谱技术提出了更高的要求，需要达到接近毫电子伏特（meV）的水平能量分辨；同时，为了克服常规光电子能谱技术极端的表面敏感性，需要将激发光子能量可以到达10eV（相应光电子的动能接近3eV）以下，使光电子的逃逸深度超过10nm，从而获得材料体性质相关的光电子谱，如右图所示。目前只有采用同步辐射波荡器



固体中电子平均自由程随电子能量的变化
10-1000 eV: 表面灵敏, 特别是40-100 eV.

光源、配以高分辨光束线站，才能够满足要求。国际上，近年来一些同步辐射装置相继建成了这类光束线、实验站，在超导研究等前沿领域发挥了重要作用，例如，美国ALS建有能量范围10-150eV、能量分辨率接近1meV的光束线站，法国Soleil建立了5-40eV能量范围、能量分辨好于1meV的光束线，台湾光源建有10-100eV、能量分辨接近1meV的光束线站，日本UVSOR于2006年底刚建成能量范围5-40eV、能量分辨接近1meV的光束线站，等等。我国在关联电子学研究领域有较大的投入、较强的研究队伍，急需此类关键的测试平台。合肥光源高分辨ARPES实验平台的建设正是瞄准了这一目标。

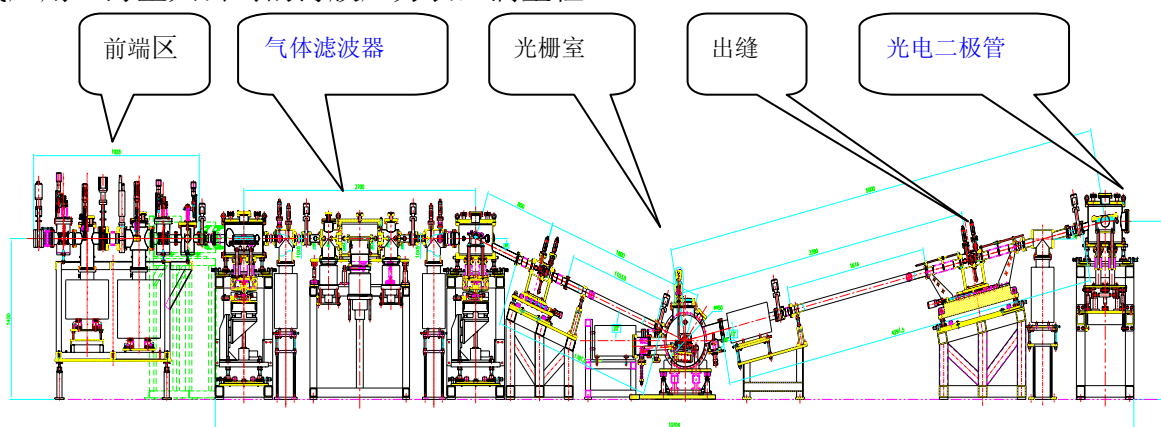
目前，该线站已完成调试，进行了初步的性能测试，并对用户开放试运行，获得了高质量实验数据。测试中波长的刻度和光谱分辨测试直接采用波荡器辐射作光源，用已知气体的吸收峰作标准来进行标定；光通量的测定采用美国IRD公司的AXUV-100型光电二极管探测器。

1. 设计指标

该线站激发光能量范围5-40eV，束线能量分辨好于1meV（8eV处），光通量大于 5×10^{10} ph/s，光斑尺寸小于 $0.5 \times 1\text{mm}^2$ ，实验站光电子能量分辨率好于5meV、样品姿态五轴可调、样品温度10K至室温可调、真空度好于 10^{-10} pa、剩磁小于5毫高斯。

2. 测量方法和仪器

由于光束线设置有气体滤波器，在本测试中直接利用其作为吸收池，测量特定气体的特征吸收谱来实现束线的标定。光束线的结构如下图所示，其中蓝色字体标明了气体滤波器及光电二极管的位置。采用KEITHLEY-6517A型数字电流表测量光电二极管的光电流。在每个数据点，光电流的取值为10次采集值的平均值。气体滤波器内被测气体的气压用上海正太公司的薄膜压力表，满量程200Pa。



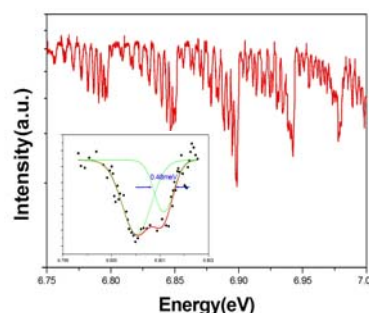
3.测试结果

3.1 束线能量分辨本领

将狭缝设置在30微米左右，对不同光栅测量特定气体的吸收光谱，寻找其中较窄谱线，测量或拟合得到半高宽，将此值作为光束线的能量分辨能力。

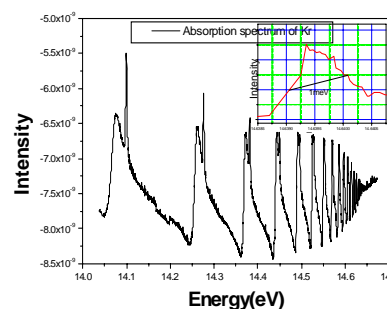
1) 300l/mm光栅 (法国JY公司)

右图为 300l/mm 光栅测量得 O₂ 的吸收谱，在 6.8eV 附近可得到 0.48meV 的能量分辨，分辨本领约 14000。



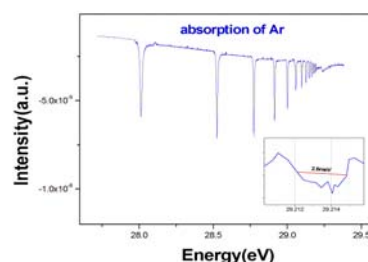
2) 600l/mm光栅 (法国JY公司)

右为600l/mm光栅，测量Kr的吸收谱，在14.6eV附近可得到1meV的能量分辨，分辨本领约14000。



3) 1200l/mm光栅 (ZEISS提供Si基底，合肥光源付绍军课题组制作光栅，表面不镀膜)

右图为1200l/mm光栅，测量Ar的吸收谱，在29.2eV附近可得到2.6meV的能量分辨，分辨本领约11000。



3.2 光通量

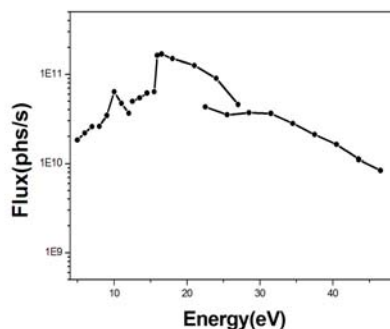
在与上述分辨率测试相同的条件下 (相同的狭缝

开度), 不通入气体, 改变波荡器的能量设置, 测定光电二极管的光电流。由于所使用的光电二极管没有做过量子效率定标, 在这里根据同批次二极管的光电响应量子效率曲线, 并将储存环流强做归一化为200mA, 估算得到束线的光通量。计算公式如下:

$$F(\text{phs/sec}/200\text{mA}) = \frac{1}{\alpha(E)} \frac{200}{A} \left(\frac{i}{e} \right)$$

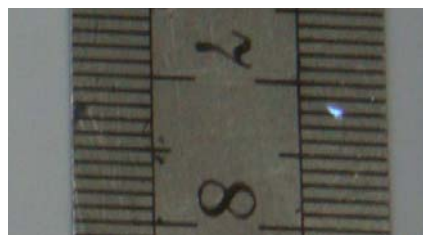
其中, A为储存环束流强度, i为二极管输出的光电流, e为电子电荷 1.6×10^{-19} 库伦, α 为光电二极管的量子效率。

束线的光通量分布如右图。在15eV处光通量达到 1.6×10^{11} ph/s。考虑到目前由于波荡器故障只能工作在垂直偏振模式, 使得束线光学元件的整体效率降低(理论估算将降低3倍以上), 可以认为, 束线的光通量已优于设计指标。



3.3 样品处光斑大小的测定

由于波荡器辐射是不可见的, 我们只能观察到弯铁辐射的零级光, 观察到的光斑略大于波荡器辐射的实际尺寸。把出射狭缝置于扫描范围的中间位置, 用水平仪直接观测零级光在样品处坐标纸上的成像, 由此测得实验样品处光斑的尺寸小于 $0.5(\text{v}) \times 1(\text{h}) \text{mm}^2$ 。同时, 使用相机拍摄样品位置零级光打在直尺上的像, 如右上图。



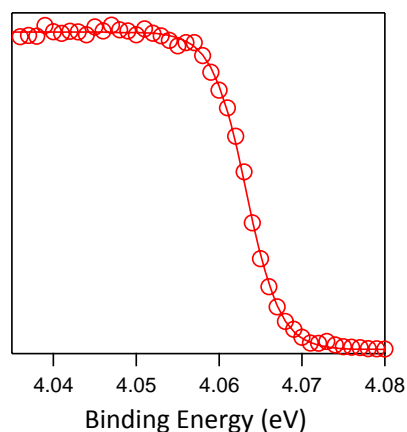
3.4 实验站性能

1) 实验站主要指标测试

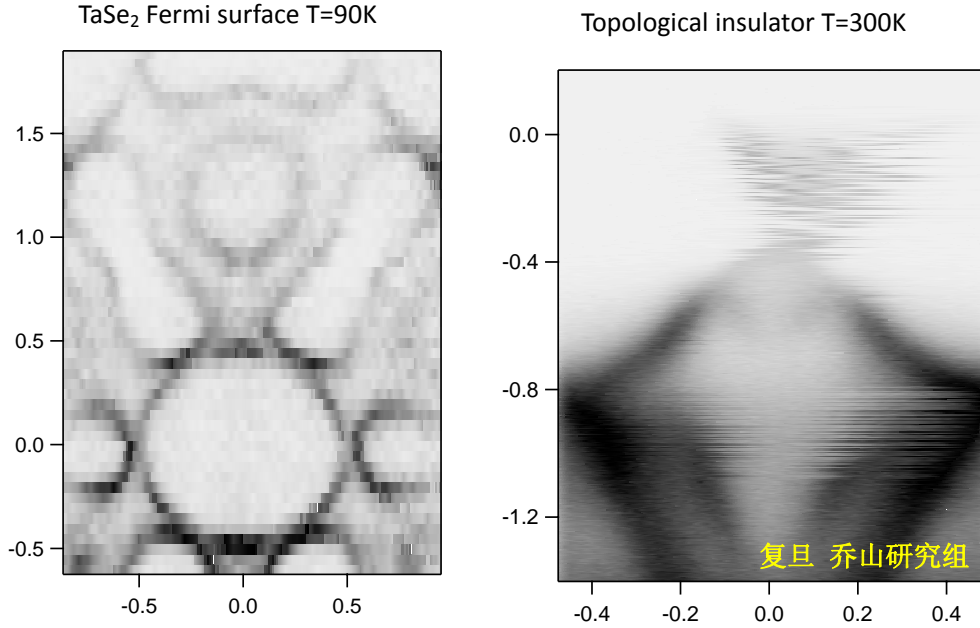
经测试, 实验站静态真空可达 6×10^{-11} Pa, 剩磁小于3毫高斯, 样品温度最低可达6K。束线及实验站总的仪器展宽为5meV(见右图, 金费米边测量结果)。

2) 典型实验结果

自2011年6月初开始, 该实验线站开始试运行, 获得了一些高质量的实验数据, 用户反映良好。下图是复旦大学乔山课题组的一个测试结果。



金费米边 (T=15K, 总展宽: 7meV; 温度贡献的展宽: 5meV; 实验仪器贡献的展宽: 5meV)



4. 小结

以上结果表明，ARPES束线分辨本领可达14000；在此分辨本领下，束线的光通量在全工作能量范围内满足设计要求；光斑尺寸优于设计值；实验站性能指标全部满足设计要求。ARPES束线的性能已全部达标。

与文献报道的若干国际高水平 ARPES 装置的束线性能比较见下表。可见，合肥光源 ARPES 线站与国际同类装置水平相当。

	Hisor	UVSOR	Elettra	ALS	NSRL
波荡器 周期数	17	38	32	43	10
分辨 本领	30000 (6.9eV) 12000 (29eV)	9000 (29eV)	69000 (21eV) (20 微米狭缝)	70000 (10 微米狭缝)	14000 (6.9eV) 11000 (29eV)
光通量	$>5 \times 10^9$ (200mA)	$>1 \times 10^{11}$ (300mA)	$>1 \times 10^{11}$ (200mA) 300 微米狭缝	10^{10} - 10^{11} (400mA) 50 微米狭缝	2×10^{10} - 10^{11} (200mA)

（二）时间分辨 XAFS 新方法

设计并建立原位时间分辨同步辐射 XAFS 实验装置，利用连续循环流动的思想实现了原位实时探测纳米材料液相生长动力学过程，已成功应用于 Au [J. Am. Chem. Soc. 132, 7696 (2010)]、Pt、Cu、Se、ZnSe 等纳米体系生长机理的研究中，这些结果丰富了人们对于金属纳米颗粒初期成核和生长机理的认识，并为其可控制备提供了理论和实验指导。

（三）高温和低温原位 XAFS/XRD 新方法

利用变温同步辐射 XAFS/XRD 实验技术(10-1200 K)原位研究了强关联复杂金属氧化物二氧化钒(VO_2)的金属-绝缘体相变过程[Phys. Rev. Lett. 105, 226405 (2010)]、新型智能功能材料 V_2O_3 的金属-绝缘体相变的物理机制、核壳双金属结构热扩散机理以及超导材料 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ 的电荷转移[Phys. Rev. B 82, 104518 (2010)]等，这些工作为强关联材料的相变研究提供了重要的实验依据。

（四）原位红外显微成像新方法

应用于球晶生长过程研究，发现在生长界面被包裹入晶格之前首先发生构象有序，为功能材料的性能设计制备提供理论基础[Macromolecules 43, 9859 (2010)]。

（五）红外-真空紫外联合新技术

建立了红外激光解吸与同步辐射真空紫外光电离质谱相结合的实验新技术，应用于不易挥发有机、生物小分子和较复杂混合物等方面的研究，取得一系列进展，在国际著名期刊 Int. Rev. Phys. Chem.发表邀请综述文章[Int. Rev. Phys. Chem. 29, 369 (2010)]。

四、重要研究成果与进展

2010年,实验室瞄准国际前沿和国家需求,凝练科学目标和研究领域,发展了一系列同步辐射谱学和成像新方法,在基础研究和应用研究方面取得了一系列重大成果。

(一) 能源研究

1. 变温原位新方法研究新型智能材料的工作过程机理

智能节能机敏材料二氧化钒(VO_2)具有对外界红外线进行感知和调控的特性,有望应用于建筑智能窗。自从上世纪50年代以来对 VO_2 相变机理的研究一直成为凝聚态物理的研究热点。为了解决这一极具挑战性的问题,迫切需要在外部温场驱动下,原位观察 VO_2 相变过程中的原子和电子结构变化的关联行为。

国家同步辐射实验室与中国科学技术大学微尺度国家实验室联合研究组发展并利用同步辐射变温X射线吸收精细结构谱学(XAFS)方法,原位研究了 VO_2 的金属-绝缘体相变机理,首次展示了 VO_2 在相变温度点(68°C)附近的原子结构和电子结构的变化,从原子结构层次提出晶体结构转变和电子关联性协同作用促使 VO_2 产生金属-绝缘体相变的微观机理。

该研究解决了长期以来对 VO_2 相变机理的争论,为设计基于钒氧化物的新型智能窗材料及其应用提供了理论基础 [Phys. Rev. Lett. 105, 226405 (2010)]。

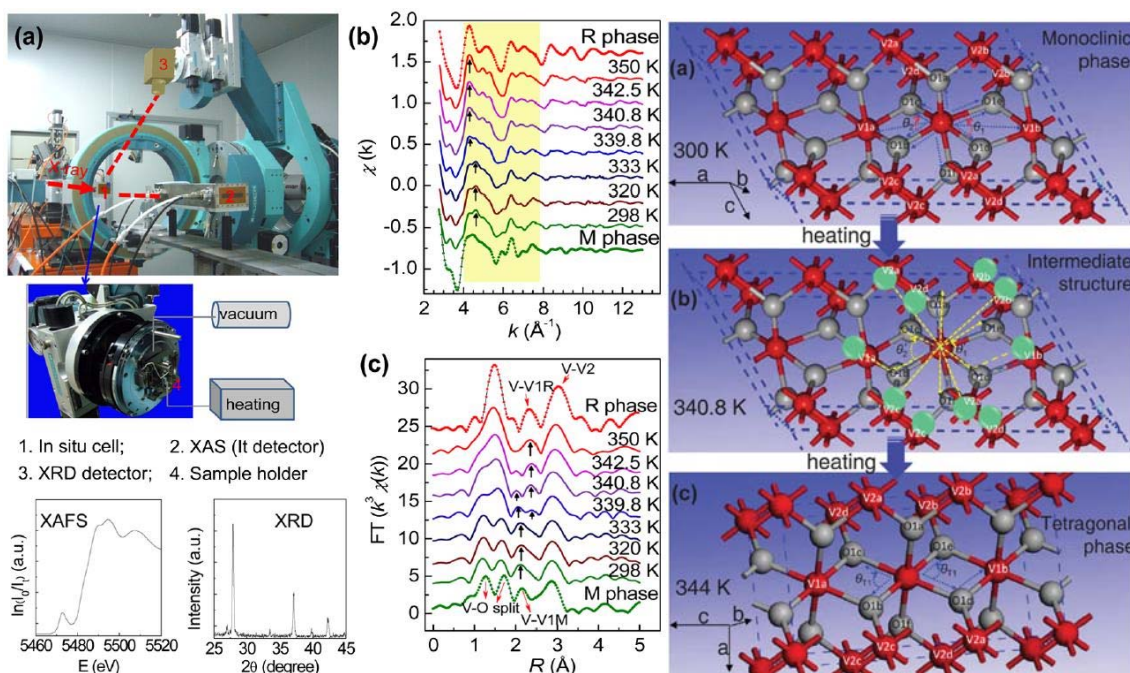


图 1. 高温原位 XAFS 实验装置以及 VO_2 金属绝缘体相变的原子空间结构变化规律示意图

2. 时间分辨新方法原位研究能源纳米材料的合成过程机理

美国能源部已将纳米科技列为未来能源发展的重要挑战之一。领域的重点问题之一是如何可控合成具有特定形状、尺寸、物理和化学性质的纳米材料体系。因此，深入研究纳米材料的生长动力学过程、尺寸和形貌的演变规律等将会极大促进人们对于纳米材料生长动力学机理的认识，由此指导发展和完善液相化学法以实现纳米材料性能和结构的精确设计。

国家同步辐射实验室谱学研究组建立了时间分辨原位 XAFS 方法，并利用该技术在国内外率先系统地研究了 Au 纳米颗粒（小于 1 nm）在化学液相合成过程中的初期反应动力学过程，填补了该领域研究的空白。研究发现，水溶液中 AuCl_4^- 离子在被柠檬酸还原的初期成核过程中，并没有被完全还原成零价的 Au 原子，而是两个 AuCl_4^- 离子被部分还原后形成 $\text{Cl}_3^- \text{Au}-\text{AuCl}_3^-$ 二聚体，然后再以这种二聚体作为母体聚集生长形成更复杂的 ' $\text{Au}_n \text{Cl}_{n+x}$ ' 团簇。研究组还提出了纳米颗粒的三步生长机理：① 相对较快速的初期成核；② 由于表面活性剂的包裹而呈现出缓慢的生长模式；③ 由于纳米颗粒之间的相互聚集效应，其尺寸进一步快速长大，形成最终的纳米颗粒。

这些发现丰富了对于纳米颗粒初期成核动力学和生长过程机理的认识，并为纳米材料的可控制备提供了理论和实验指导。相关研究成果发表在化学学科顶级刊物《美国化学会志》[J. Am. Chem. Soc. 132, 7696 (2010)]。

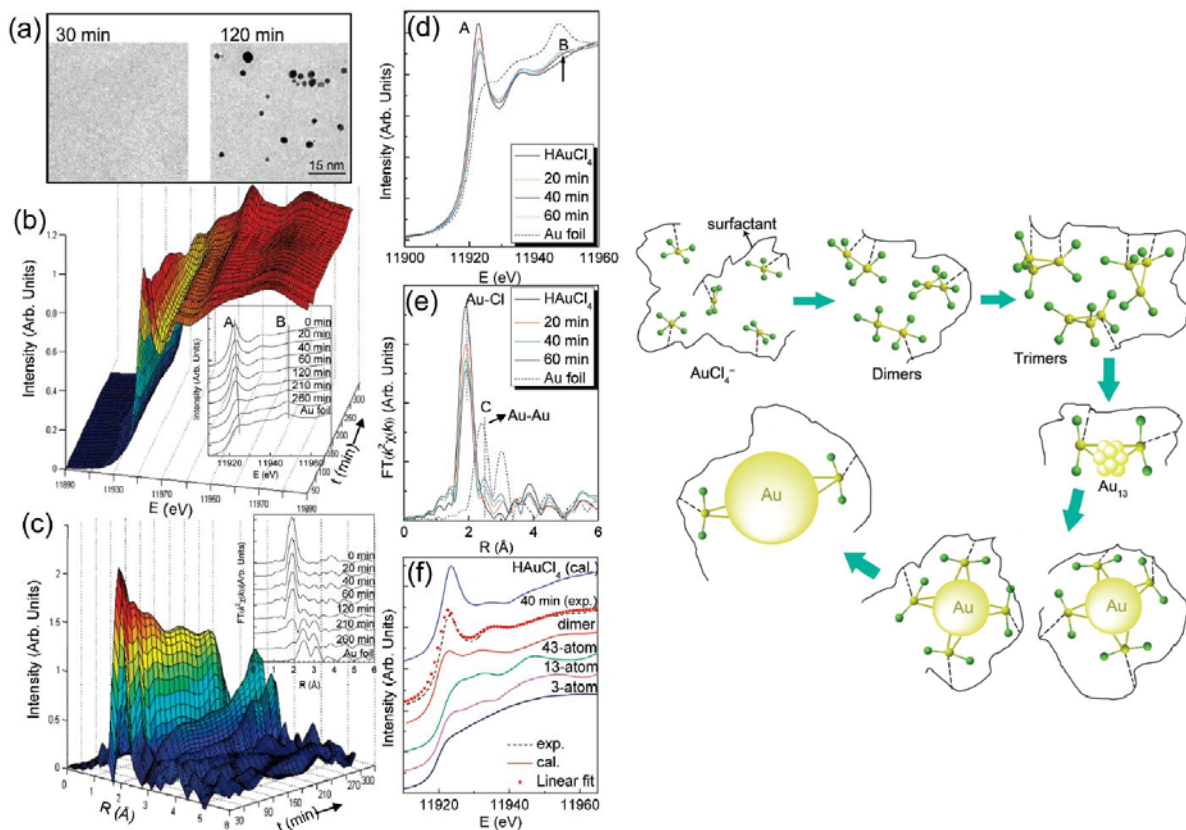


图 2. (左)电镜和 Au 纳米颗粒生长的原位 XAFS 结果；(右)Au 纳米颗粒生长过程的示意图。

3. 真空紫外光电离质谱技术研究能源材料合成和燃烧机理

中国科学技术大学微尺度国家实验室与国家同步辐射实验室联合研究组，提出利用限域空间燃烧新方法来合成纯度高、结晶好的智能材料单斜相 $\text{VO}_2(\text{M})$ 。利用真空紫外光电离质谱，在乙醇的氧化过程和活性中间体的形成阶段中探测到对钒氧化物呈现出惰性或还原性的中间体（如 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 HCHO 、 H_2 、 CO 等）。研究表明，通过燃烧乙醇可提供足够的热能以及还原性/惰性的气氛，既克服能垒形成稳定结构又能防止 V^{4+} 被氧化成 V^{5+} 氧化物结构，这两种协同作用有效地促进了热力学稳定物相四方金红石相 $\text{VO}_2(\text{R})$ 的形成，当体系温度下降到室温时便得到了 $\text{VO}_2(\text{M})$ 。该方法首次将 $\text{VO}_2(\text{M})$ 的合成带入快速、简便、绿色的常规实验室合成时代，为解决传统金属绝缘体相变理论机制提供了新的可能。该研究结果发表在 1 区杂志《德国应用化学》上[*Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 134(2010)]。

国家同步辐射实验室燃烧研究组将同步辐射真空紫外光电离质谱 (SVUV-PIMS) 技术广泛应用于层流预混火焰、流动反应器热解、同轴扩散火焰、催化辅助燃烧、等离子体诊断及等离子体辅助燃烧、多环芳烃 (PAH) 诊断等燃烧机理研究中，取得了系列进展，并在国际著名化学研究期刊 *Accounts Chem. Res.* 上发表综述文章[43, 68 (2010)]。研究组多年来与德国、美国等研究组合作，系统研究了醇类燃料的燃烧，如丁醇同分异构体燃料低压层流预混火焰物种的空间分布[*Combustion and Flame* 158, 2 (2010), “Feature Article”, 封面]，生物质燃料燃烧化学研究热点、未来发展趋势和应用前景展望[*Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 3572 (2010), 封面]等。

与法国 Nancy 大学合作，将同步辐射真空紫外光电离质谱技术与射流搅拌反应器结合，研究了系列碳氢化合物低温氧化过程，在丁烷低温氧化中探测到了多种过氧化物(烷基过氧化物和羰基过氧化物)，如过氧甲烷、过氧乙烷、过氧丁烷、 C_4 羰基过氧化物等，首次在实验上验证了碳氢化合物低温氧化机理中广泛应用 20 余年的重要假定——过氧化物的存在，验证了“冷火焰”和“负温度系数区”现象，进一步优化了燃料低温氧化模型，为含氧污染物的减排提供了理论指导。系列研究成果发表在国际著名期刊 *Angew. Chem. Int. Ed.*[49, 3169 (2010)]、*Proc. Combust. Inst.*[33, 325 (2010)]和 *Phys. Chem. Chem. Phys.*[13, 296 (2010)]上，并被 *Nature China* 作为研究亮点报道。

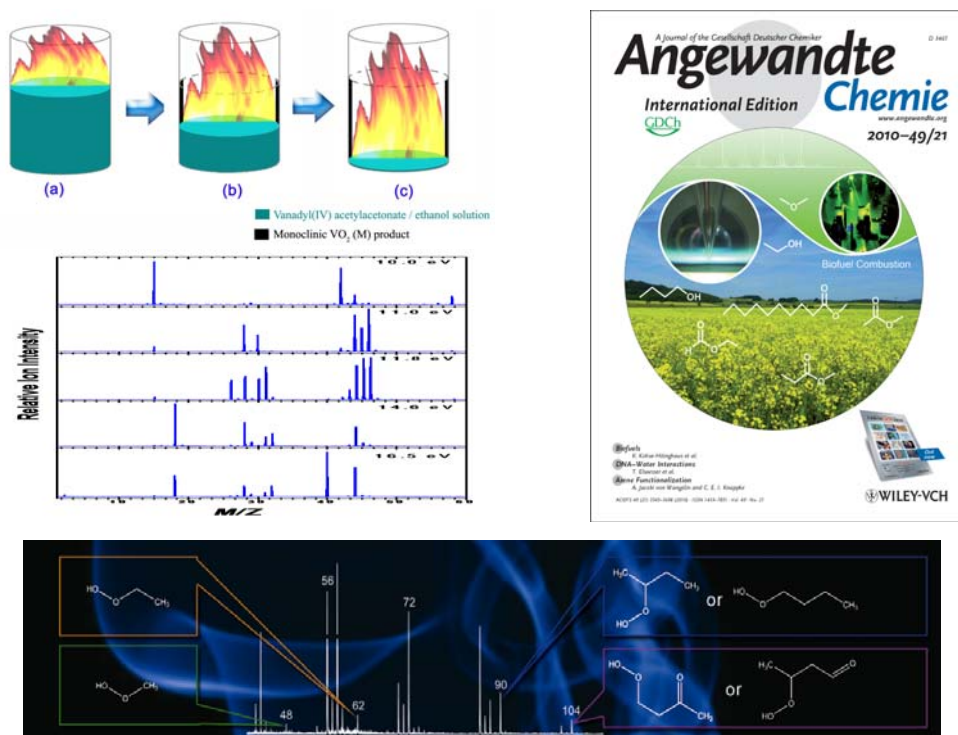


图 3. (左上)限域空间燃烧法合成 $\text{VO}_2(\text{M})$ 的流程示意图和真空紫外光电离质谱；(右上)生物质燃料燃烧机理；(下)碳氢化合物低温氧化过程机理。

(二) 纳米及功能材料研究

1. 软 X 射线谱学研究纳米碳化硅复合材料的构效机理

碳化硅作为第三代宽带隙半导体材料，因其具有优异的物理化学性能，在高温、高频、高压、大功率的电子器件、光电子器件、生物医学工程等领域中占有重要地位。

继 2009 年利用国家同步辐射实验室软 X 射线磁圆二色线站在纳米 SiC 材料与水复合体系界面机理研究取得重要进展后[Nano Lett. 9, 4053 (2009)], 南京大学微结构国家实验室研究组又在纳米 SiC 复合发光材料研究领域获得重要突破。利用软 X 射线谱学技术，对首次制备的具有宽光致发光谱（紫色至蓝绿色波段）、高发光亮度、性能稳定的碳化硅纳米晶表面与丙三醇分子的成键情况进行研究，测量了碳化硅薄膜样品的 O-K 边和 Si-L_{3,2} 边吸收谱，描绘了碳化硅纳米晶表面 Si-O-Si 中桥接 O 原子被-OR 基团取代的原子图像，从而在原子尺度上证明了材料表面存在 Si 与丙三醇的键合，揭示了产生可连续调制光致发光谱的机制。

该研究成果突破了碳化硅材料的蓝光限制，对全彩色显示技术的发展具有重要意义。该成果发表于国际纳米科学权威期刊上[Nano Letters 10, 1466 (2010)], 被 Nature Photonics 杂志评为研究亮点[Nature Photonics 4, 265 (2010)], 并获 2010 年中国科学院大科学装置优秀成果奖。

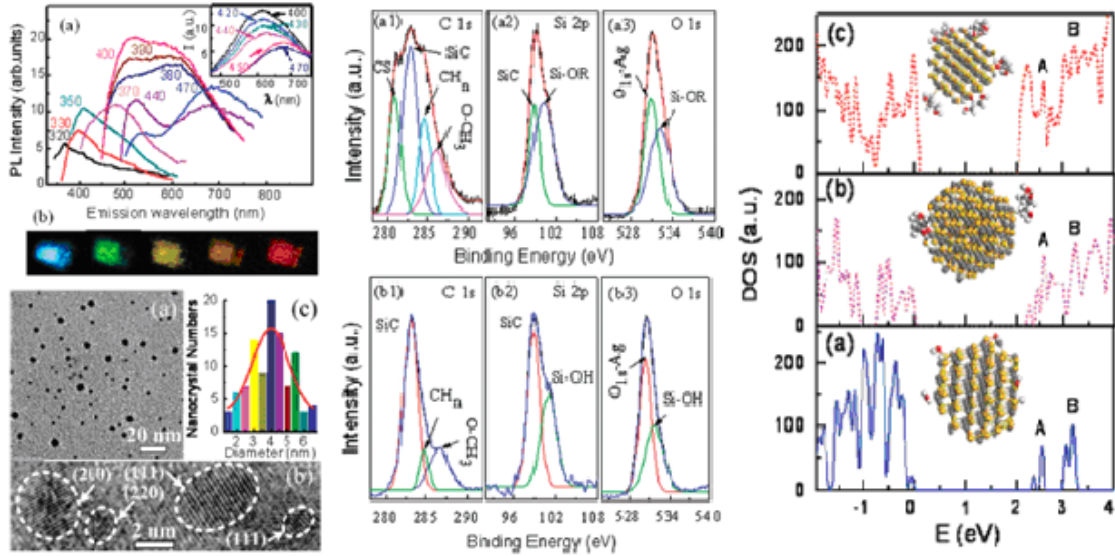


图 4. 纳米碳化硅复合材料的表征图谱

2. 成像和谱学技术研究磁性纳米环的形成机理及磁性起源

电子自旋态的环形排布能带来新奇磁电效应，这使得磁性纳米环结构受到特别关注。国家同步辐射实验室与中国科学技术大学微尺度国家实验室联合研究组利用 X 射线三维成像技术观察了具有室温铁磁性的 $\text{Ag}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ 纳米环结构和形成机理，发现晶体电荷极化引起的自发卷曲是形成完美纳米环几何形状的重要条件；同时，利用 XAFS 和密度泛函计算分析解释了 $\text{Ag}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ 纳米环结构的室温本征铁磁性的起源——Ag 4s 轨道和 V^{4+} 3d 轨道之间形成杂化从而促进了电子在 V^{4+} 3d 和 Ag 4s 之间转移。该研究工作 [Advanced Functional Materials 20, 3666 (2010)] 为理解新型磁性半导体材料的形成机理和磁性起源提供了理论指导，将推动其在自旋电子器件中的应用。

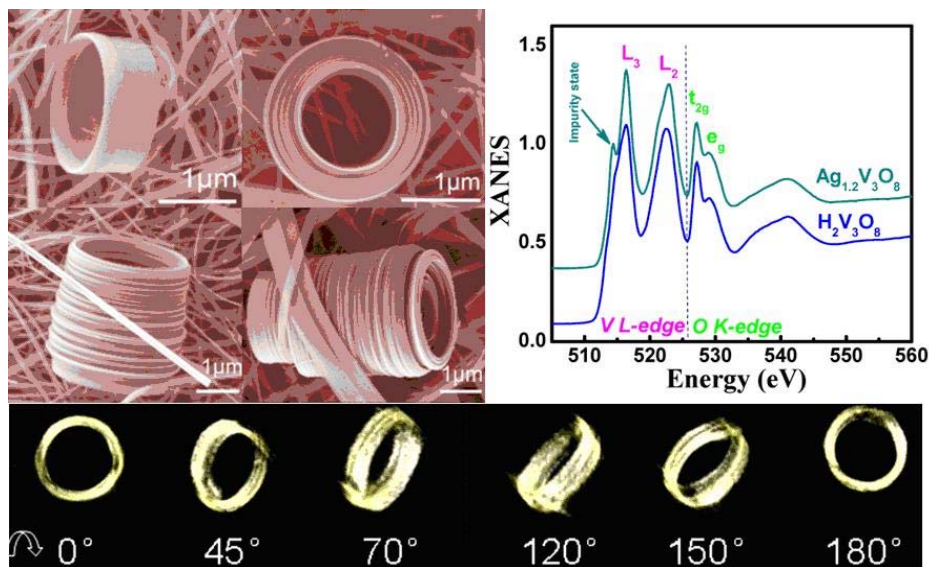


图 5. $\text{Ag}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ 的纳米环结构及 NEXAFS 谱图

3. 原位散射/衍射和红外成像技术研究高分子加工-结构-性能关系

高分子材料已被广泛应用于电器设备、机械部件以及交通器材等方面。目前，原位研究高分子材料多相多尺度复杂结构的形成动力学和结构与力学性能的关系对于高分子材料的设计和制备具有重要意义。

为此，国家同步辐射实验室软物质研究组自主研发了系列与同步辐射 X 射线衍射和散射、红外成像等联用的原位装置，在 高分子加工-结构-性能关系研究领域取得了一批重要成果。如，用同步辐射微聚焦 X 射线衍射技术原位研究高分子球晶在生长过程中的微区结构演变，结合同步辐射显微红外成像技术和自行研制的微型原位热台，进一步原位研究了球晶生长过程中的内部填充过程，发现球晶内部晶体形成之前存在分子“预有序”及其相对含量随着温度以及球晶位置的变化，从而建立了球晶生长的全新分子模型；设计研制了一台与同步辐射小角 X 射线散射联用的微型伸展流变装置，克服了 Keller 装置的瓶颈，能同时独立的改变应变速率和应变，直接描绘出流动场诱导结晶的分子图像，为流动场诱导成核分子模型的建立提供了重要实验数据；研制了一台可与不同结构检测设备联用的微型拉力装置，并结合同步辐射 X 射线散射原位检测了多种高分子材料形变过程中的微观结构演化，首次发现拉伸诱导了尼龙 12 产生一个来自于马氏体相变的非稳过渡相。

系列研究成果相继发表在 高分子领域的顶级刊物 *Macromolecules*[42, 4343 (2009); 43, 9859 (2010); 43, 602 (2010); 43, 2406 (2010)]和 *Polymer*[51, 5604 (2010)]上，并被国际同行一致认为“做出了非常重要的贡献”。

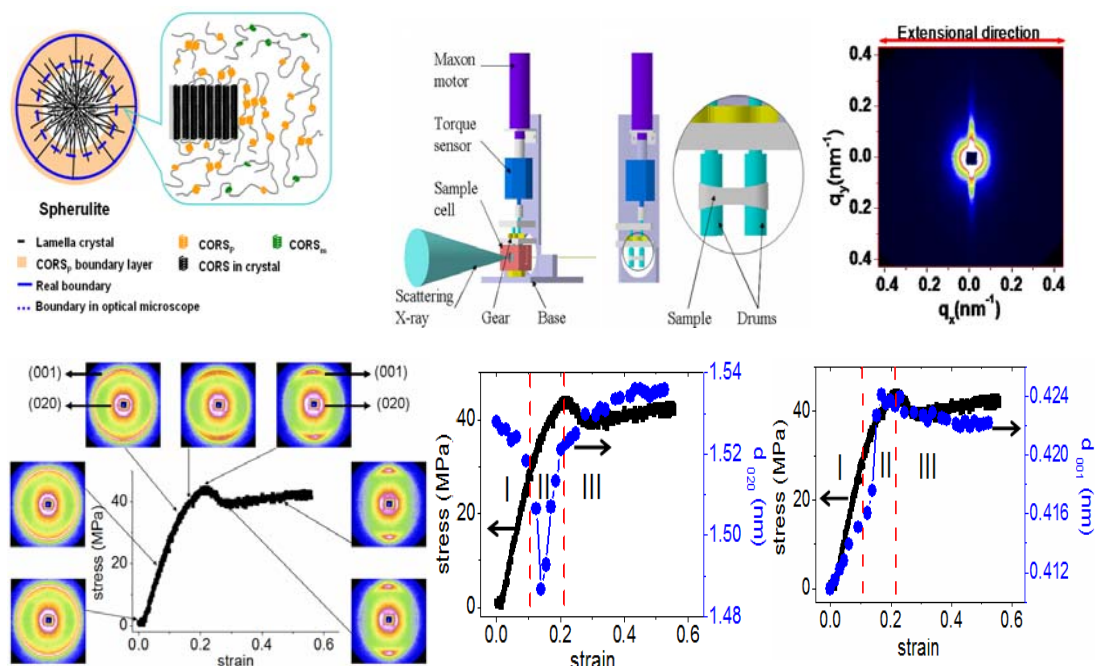


图 6. (上左) 新的球晶生长分子示意图; (上右) 伸展拉伸流变装置示意图及聚乙烯二维散射图案; (下) 尼龙 12 室温单轴拉伸下的工程应力-应变曲线及对应的二维宽角 X 射线衍射图和 (020) 面和 (001) 面晶面间距的随应变的变化规律。

（三）生物医学研究

1. 多吸收位点复杂体系谱学定量解析新理论及在金属蛋白研究领域的重大进展

原子结构的精确测量，是解释功能的基础和关键。对于要求高分辨率或非晶态体系的原子结构研究，谱学方法尤为重要。复杂体系的中心吸收原子往往占据了两个或多个位点，传统的单格点谱学解析方法难于获取精确的结构信息。为解决这个难题，国家同步辐射实验室与北京同步辐射装置谱学联合研究组集成多重散射理论、蒙特卡罗方法、分子动力学等，发展了基于内坐标系统和多格点的同步辐射谱学定量结构解析新理论和方法，建立了从头计算理论模型，发展了分析和计算软件工具，为多吸收位点复杂体系的谱学研究奠定了理论基础（如低浓度样品、溶液以及纳米体系合成过程中界面和表面的电子结构、相结构与纳米颗粒尺寸关系、纳米材料特性的形成机制等）。

应用这一新方法，与上海瑞金医院陈竺和陈赛娟院士领导的研究组合作，成功解析了多吸收位点复杂体系（三氧化二砷-癌蛋白 PML 端的“锌指”结构）的原子构象。发现在 As 取代 Zn 离子过程中，两个金属位点都各有一个配体远离金属中心，金属离子周围的局域结构趋向于三配位，使得该锌指蛋白局部的空间构象发生了变化，导致了该异常蛋白不能正常工作，失去了其作为锌指蛋白的活性，进而影响了其功能的发挥，从而实现了 As 离子的药理学作用[Science 328, 240 (2010)]。

这一研究成果的重要意义在于：为治疗白血病提供了结构信息——砷剂与癌蛋白结合过程中使其发生了原子结构变化并诱导白血病细胞分化凋亡，为肿瘤治疗提供了理论和实践依据；砷剂是一种具有 2000 多年历史记载的古老中药，首次用现代科学手段揭示中药的分子作用机制，将促进我国科学家对祖国传统医学宝库进行深入探索和挖掘；同时，这一研究成果是多学科交叉研究的结果，为临床科学研究开拓了新的途径。国际同行认为，该工作意义重大，加深了对砷剂治疗白血病过程机理的理解，其核心和基础是利用同步辐射谱学定量解析方法证明了 As^{3+} 直接结合在 PML 蛋白锌指环中，第一次论证了可以通过改变结构蛋白中配位金属离子的方式来使药物发生作用。该工作在短短几个月内即被 Science、Cancer Cell、Nature Reviews Cancer 等多篇重要文章引用。同期 Science[328, 184 (2010)]专门发表评论，指出砷剂治疗 PML 疾病的有效性依赖于 As 直接结合在病变蛋白上，而同步辐射谱学方法是阐明这一复杂原子构象的唯一手段。该工作获 2010 年度科技部“中国科学十大进展”和中国科学院大科学装置奖。

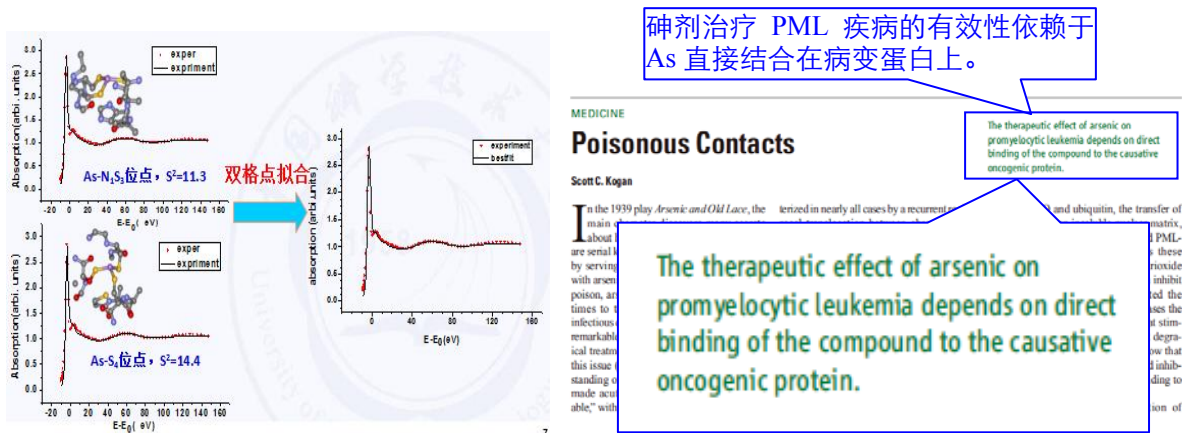


图 7. 多吸收位点复杂体系谱学定量解析新理论、应用与评述

2. 相位衬度成像新理论和新方法获得重大突破

X 射线相位衬度成像是世纪之交蓬勃发展起来新型成像技术，它弥补了传统 X 射线成像技术对轻元素材料不敏感的不足，为生命科学、材料科学、信息科学以及医疗诊断、安全检查和工业产品检测等展现了美好的应用前景。然而，迄今为止发展的 X 射线相位衬度成像方法太繁琐、曝光时间过长、辐射剂量过高，阻碍了这种新型成像技术的应用。

国家同步辐射实验室与北京同步辐射装置成像联合研究组将迭代算法引入折射率重建，使得对实验投影像的需求从 180 幅减小到 18 幅，这意味着可以大幅度降低曝光剂量，为生物样品相位衬度三维成像提供了理论基础 [Anal. Bioanal. Chem. 397, 2091 (2010); 397, 2137 (2010); 397, 2067 (2010)]。针对 X 射线吸收衬度 CT 方法难以对轻元素进行高衬度成像的国际性难题，利用 X 射线正面入射和反面入射的两张投影像中吸收衬度具有对称性而折射衬度具有反对称性的原理，创新性地提出了简便、快速和低辐射剂量的 X 射线相位衬度 CT 新方法，可以像传统 X 射线吸收衬度 CT 一样迅速完成数据采集，而探测灵敏度远远高于传统 X 射线吸收衬度 CT；和国际已有的相位衬度 CT 方法相比，在成像数据采集时间缩短为已有方法的五分之一、辐射剂量至少降低 50% 的条件下，获得了相同的成像质量，并且软组织（如骨髓、肌肉、血管、毛等）均清晰可辨，突破了传统成像方法的限制。[PNAS 107, 13576 (2010); 中国发明专利授权 ZL 200710304258.0; 欧洲发明专利即将授权(申请号: PCT/EP2010/051291)]，被国际同行誉为“近二十年来 X 射线成像的重大突破”。这项研究成果一经发表，立即受到国际同行的高度关注，被 2010 年 8 月举行的 X 射线显微术国际会议 (XRM 2010, Chicago) 邀请做特邀报告，获得国际多位著名 X 射线成像专家的高度评价，被认为是未来 X 射线成像最重要的发展方向之一，具有不可估量的应用前景。

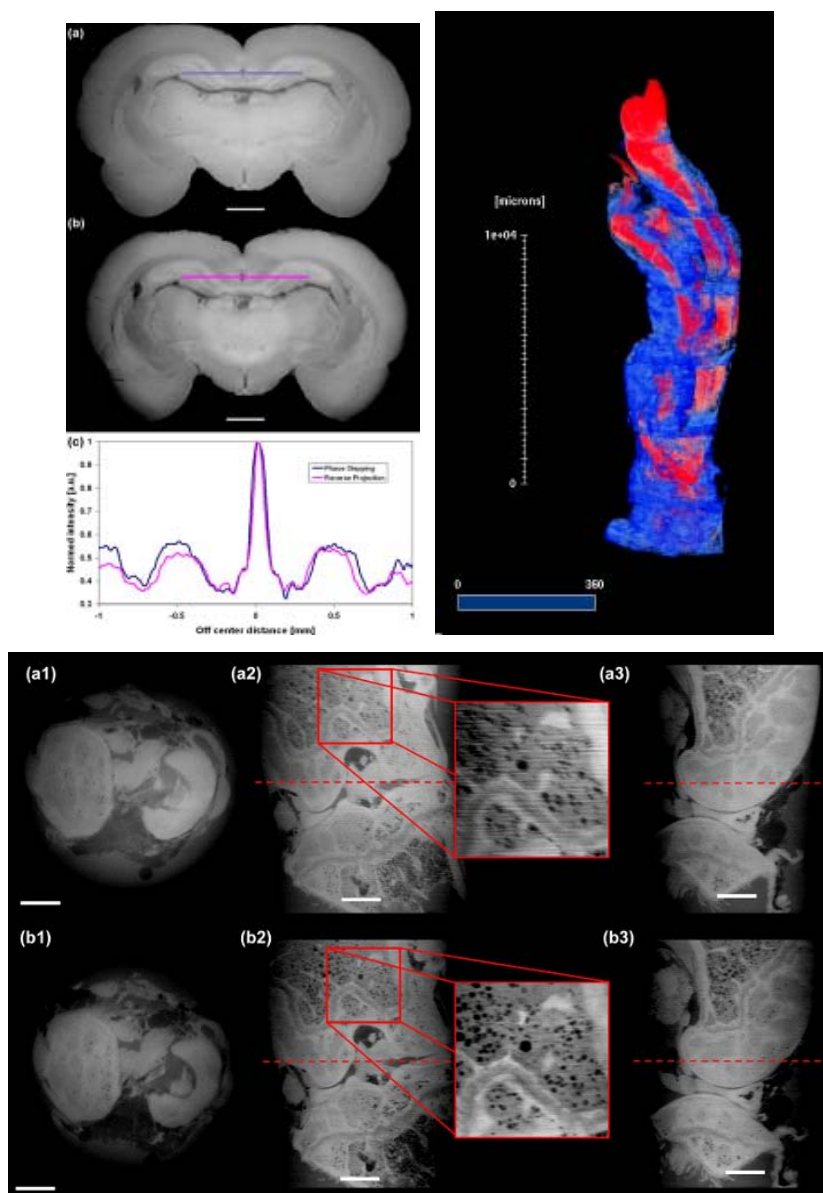


图 8. 相位衬度成像新理论和新方法在生物三维成像中的应用

3. 细胞三维结构成像研究

同步辐射高分辨率 X 射线成像技术具有比光学显微术高的分辨率和比电子显微术强的穿透性,可在细胞水平上观察处于自然状态下的细胞,与计算机断层成像技术(CT)的集成创新,能以几十纳米的分辨率观察细胞的三维内部结构。

国家同步辐射实验室成像研究组结合染色技术,首次在硬 X 射线波段实现了酵母细胞裂殖过程的三维结构成像,图像接近水窗软 X 射线显微术的水平。在数据重构过程中对不同细胞结构进行了分割,得到了各种细胞器和其他细胞结构的三维渲染图,清晰地揭示了细胞的形态结构和细胞器的结构组织(如细胞壁、液泡和线粒体等),并定量分析了在细胞生长期和停止期的细胞壁厚度分布和细胞内特定细胞器的变化(如空间形状、大小、数目以及在细胞内的空间分布)等信息。

相关研究成果发表在 *J. Microscopy.* [240, 14, (2010)]、*Anal. Bioanal. Chem.* [397, 2117, 2010]、XRM2010 等国际期刊和国际学术会议论文集上。

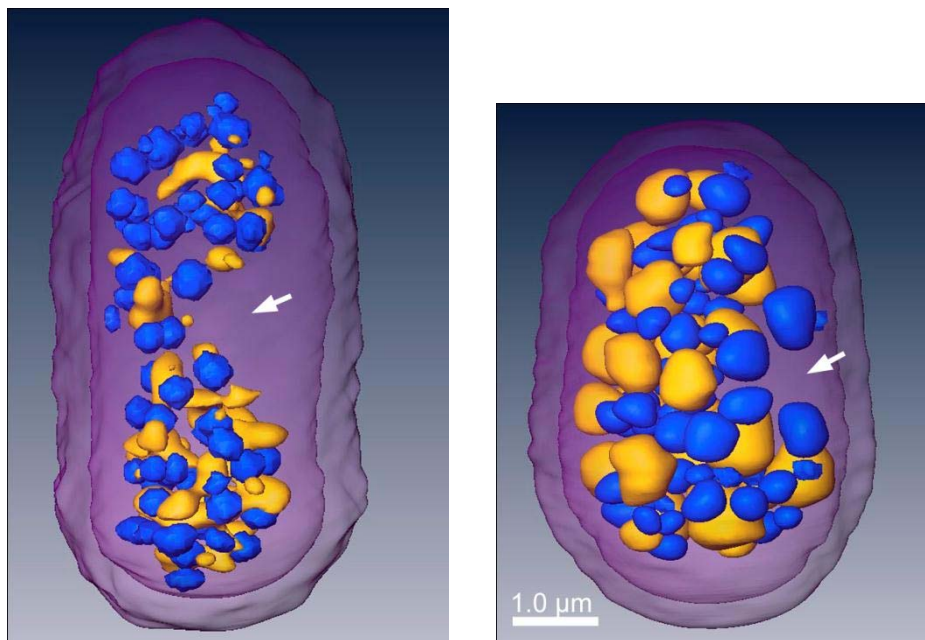


图 9. 不同细胞阶段酵母细胞的三维成像。左图为指数生长期，右图为静止期；其中蓝色为液泡，黄色为线粒体，白色箭头指示了细胞核的可能位置。

五、科技队伍、人才培养与科学研究

国家同步辐射实验室一直致力于建设一支稳定运行、优质开放的服务队伍，同时，根据科学技术发展的需要，着力打造高水平的国际化创新人才队伍，培育若干重点领域创新团队，以应对未来科学发展的重大挑战。

通过项目合作、国际会议，骨干研究人员出国研修等方式促进青年研究人员的培养，加强人才队伍建设；根据学校要求，成立实验室引进人才与服务办公室，建设相关学科领域优秀人才资源库，一方面加强对高层次人才的引进和服务，一方面深入开展现有人才的培训和稳定工作。

2010年合肥光源人员队伍

设施 人员 总数	按岗位分			按职称分			学生			在 站 博 士 后	引 进 人 才
	运行维 护人员	实验 研究 人员	其 他	高级 职称 人数	中级 职称 人数	其 他	毕业 博士	毕业 硕士	在读 研究 生		
155	120	15	20	60	32	63	14	18	250	15	3

2010年，实验室获批各类项目19项，其中国家科技重大专项1项，863计划3项，973计划1项，国家自然科学基金项目13项，安徽省青年基金1项，累计到款经费2218万元。

六、合作与交流

(一) 学术会议

NSRL 用户年会: 8 月 1-5 日, 国家同步辐射实验室 2010 年度用户年会在甘肃兰州召开。来自国内外高等学校和研究院所 39 家单位的 200 余位代表参加了会议, 会议介绍了合肥光源用户近期工作及取得的科研成果, 有效推动了用户间的学术交流, 促进了我国同步辐射装置之间的交流与合作, 共同探讨了国内外同步辐射发展趋势, 进一步凝练了合肥光源发展的科学目标。

NSRL 运行年会: 8 月 2-5 日, 国家同步辐射实验室 2010 年运行年会在甘肃兰州召开。来自北京正负电子对撞机、上海光源、兰州重离子加速器等国内大科学装置的 50 余名代表参加会议。会议充分交流了加速器物理及技术, 促进了国内加速器届同行之间的相互了解和技术交流。

第十一届全国 XAFS (X 射线吸收精细结构) 会议: 12 月 15-19 日, 第十一届全国 XAFS (X 射线吸收精细结构) 会议在国家同步辐射实验室召开。会议由中国物理学会同步辐射专业委员会主办, 中国科学技术大学国家同步辐射实验室、中科院上海应用物理研究所、中科院高能物理研究所承办, 130 余名代表参加了会议。会议交流了 XAFS 在物理、化学、材料、环境等科学领域的最新研究动态和进展, 探讨了 XAFS 实验技术及数据分析发放等内容。



图 1 第十一届全国 XAFS 会议

(二) 国际交流与合作

第三届同步辐射成像技术国际研讨会 (ITSR2010): 11 月 6-9 日, 第三届同步辐射成像技术国际研讨会在江苏苏州召开。同步辐射成像技术国际研讨会 (International Workshop on Imaging Techniques with Synchrotron Radiation) 是我国在同步辐射成像领域举办的一个高水平的国际学术会议。参加本届会议的 60 余名专家学者来自 12 个国家或地区, 其中境外专家 20 名。会议以学术报告、讨论、海报等形式交流了国际上同步辐射细胞 CT 的新理论、新方法和新技术, 并针对具体的研究课题共同探讨了实现合作的

可能性和途径。会议的成功举办积极促进了国内同行与国内外著名研究机构的交流与合作，推动了我国在这一领域相关理论、方法和技术的发展。



图 2 第三届同步辐射成像技术国际研讨会

第一届中意双边会议 (1st Bilateral Italian/Chinese Workshop): 11 月 10-11 日，第一届中意双边会议在上海召开。二十余名来自中国、意大利在同步辐射谱学理论和实验研究方面取得卓越成就专家学者参加了会议，会议讨论交流了关于 X-射线成像及其在交叉学科中的应用新进展、同步辐射谱学理论及软件新发展、金属蛋白研究 (Bio-X) 的新进展等，讨论进一步可能的国际合作与研究。



图 3 第一届中意双边会议

第 37 届真空紫外 (VUV) 与 X 射线物理国际会议 (VUVX-2010, 7 月, 温哥华): 吴自玉研究员带队参加并作大会邀请报告。会议期间，吴自玉再次当选为新一届国际顾问委员会委员，并主持了“Magnetism resolved in time and space”分会。我实验室代表就分子取向和电荷传输动力学、新型功能材料电子结构和磁学特性、VUV 电离有机气溶胶质谱、X 射线相称成像、各相异性体系 XAFS 分析、红外-X 射线集成技术、新型固体探测器等 12 个研究方向分别做了口头报告或海报展示。会上，实验室成功争取到下一届会议 VUVX-2013 的主办权。VUVX 国际会议是同步辐射领域的三大国际盛会之一，参加人数众多、影响范围广泛、研究领域前沿、报告内容新颖等特点，具有广泛的国际

影响力和科研推动力。

第十届 X 射线显微术国际会议 (XRM2010, 8 月, 芝加哥): 吴自玉研究员带队参加并做大会邀请报告, 会议期间, 吴自玉等应邀赴美国劳伦斯-伯克利国家实验室访问, 就同步辐射软 X 射线谱学等领域开展合作研究。

第一届欧洲清洁燃烧化学动力学年会 (9 月, 南希)、第 33 届国际燃烧会议上 (8 月, 北京): 齐飞研究员等参加并做大会特邀报告。在第 33 届国际燃烧会议上, 李玉阳博士和田振玉博士荣获由国际燃烧学会颁发的 Bernard Lewis 奖, 成为该奖于 1996 年设立以来首次由国内培养的获奖者。

聘请客座教授: 2010 年, 燃烧领域国际知名科学家, 南加州大学航空与机械工程系王海教授和欧盟清洁燃烧研究项目首席科学家、法国 CNRS 和南希大学 F. Battin-Leclerc 教授分别受聘我室客座教授。



图 4 王海教授受聘我室客座教授

学术交流: 德国柏林亥姆霍兹研究所功能材料与软物质实验室研究组负责人 Emad Flear Aziz 博士及 Kathrin M. Lange 博士应邀来我室进行学术交流访问, 与我室研究人员就如何发展同步辐射新方法、新技术, 研究复杂体系中的动力学问题进行了深入讨论, 探讨了将来科研合作及研究生联合培养等事项。美国劳伦斯-伯克利国家实验室终身研究员、ALS 同步辐射光源的束线科学家郭晶华博士来我室进行学术交流访问。

联合培养: 自 2007 年以来, 与美、德、法、日、新加坡等国 16 个大学或科研机构 (包括 ALS、SLAC、DESY、ESRF、Spring8 等国际著名装置) 联合培养核科学技术及应用、同步辐射及应用领域的博士生 29 名。

（三）其它

科普宣传：于2010年5月15日至21日全面展开科普宣传活动，期间共接待了来自政府机关、大中专院校、中小学等5824名参观者，其中团体参观达到73批次，占总人数50%以上。开放周期间，由研究生组成的科普讲解团通过多种形式为公众宣传、普及同步辐射知识，不仅为公众提供了一个接触前沿科技、体验科技活动的平台，同时也强化了人们的科技意识，切实起到了“让公众理解科学，让科学走进公众”的作用。



图 5 科技活动周接待参观

七、2010 年实验室大事记

1 月 29 日	召开合肥光源重大维修改造项目—实验线站改造研讨会
2 月 27 日	召开合肥光源重大维修改造项目—储存环部分专家研讨
5 月 15-21 日	开展科技活动周接待参观工作
7 月 2 日	召开合肥光源重大维修改造项目技术指导委员会第一次会议
8 月 1-5 日	2010 年度用户年会甘肃兰州召开
8 月 2-5 日	2010 年运行年会在甘肃兰州召开
5 月-11 月	国家发展和改革委员会高技术产业司委托山东省工程咨询院对国家同步辐射实验室二期工程进行后评价工作
9 月 14 日	中国科学院詹文龙副院长一行视察国家同步辐射实验室
11 月 6-9 日	成功举办第三届同步辐射成像技术国际研讨会
11 月 10-11 日	成功举办第一届中意双边会议
11 月 26 日	三项中国科学院知识创新工程重要方向性项目通过中国科学院验收
12 月 16-17 日	“储存环空调改造”等七个维修改造项目顺利通过中国科学院验收
12 月 15-19 日	成功举办第十一届全国 XAFS (X 射线吸收精细结构) 会议

八、国家同步辐射实验室用户论文

Lin, Hui; Zhang, Lichao ; Jin, Chunshui ; Zhou, Hongjun ; Huo, Tonglin, Fabrication and efficiency measurement of a multilayer-coated ion-beam-etched laminar grating for extreme ultraviolet region, *Chinese Optics Letters*, 2009,(3):180-182

Tongfei Shi, Yuqi Wang, Zhijun Yin, Yunpeng Zhang and Wenshen Yan, Study of the O K-edge XANES of Cobalt-doped ZnO diluted magnetic semiconductors, *EDISON 16 Journal of Physics:Conference Series*, 2009, **193**:(5pp)

Fang Fang, Shiyong Zheng, Guorong Chen, Ge Sang, Bo He, Shiqiang Wei, Dalin Sun, Formation of Na₃AlH₆ from a NaH/Al mixture and Ti-containing catalyst, *Acta Materialia*, 2009,**57**:1959–1965

刘晓芳, 龚维霖, 潘崇超, 杨松林, 贺博, 于荣海, 水热法制备的 Co 掺杂 SnO₂ 纳米棒的室温铁磁性, *稀有金属材料与工程*, 2009,**38**:987

A.N. Kravtsova, G.E. Yalovega, A.V. Soldatov, W.S. Yan, S.Q. Wei, The atomic structure of Fe_{100-x}Cu_x nanoalloys: X-ray absorption analysis, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009,**469**:42–49

Run Su, Zeqi Zhang, Xiang Gao, Yao Ge, Ke Wang, and Qiang Fu, Polypropylene Injection Molded Part with Novel Macroscopic Bamboo-like Bionic Structure, *J. Phys. Chem. B*, 2010,**114**:9994–10001

You-Peng Chen, Yue Zhao, Jian Chu, Shao-Yang Liu, Wen-Wei Li, Gang Liu, Yang-Chao Tian, Ying Xiong, Han-Qing Yu, Fabrication and characterization of an innovative integrated solid-state microelectrode, *Electrochimica Acta*, 2010,**55**:5984–5989

Xin Song, Li Wang, Qitang Fan, Yuyu Wu, Hongming Wang, Chunmei Liu, Nianhua Liu, Junfa Zhu, Dongchen Qi, Xingyu Gao, and Andrew T. S. Wee, Role of oxygen incorporation in electronic properties of rubrene films, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 2010,**97**:032106(3pp)

YiFei Wang, Xin Xu, LiangJun Yin, and LuYuan Hao, High Thermal Stability and Photoluminescence of Si–N-Codoped BaMgAl₁₀O₁₇:Eu₂₁ Phosphors, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010,**93**(6):1534–1536

Qingwei Li, Jiming Bian, Jingchang Sun, Hongwei Liang, Chongwen Zou, Yinglan Sun, Yingmin Luo, Effects of annealing ambience on ZnO:N films grown by MOCVD and the p-type doping mechanism of ZnO:N films investigated by XANES, *Applied Surface Science*, 2010,**257**:1634–1637

F. Battin-Leclerc, O. Herbinet, P.-A. Glaude, R. Fournet, Z. Y. Zhou, L. L. Deng, H. J. Guo, M. F. Xie, F. Qi, Experimental Confirmation of the Low-Temperature Oxidation Scheme of Alkanes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**(18):3169-3172

Naoufal Bahlawane, Peter Antony Premkumar, Zhenyu Tian, Xin Hong, Fei Qi, and Katharina Kohse-Höinghaus, Nickel and Nickel-Based Nanoalloy Thin Films from Alcohol-Assisted Chemical Vapor Deposition, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(18):92-100

Katharina Kohse-Höinghaus, Patrick, Terrill A. Cool, Tina Kasper, Nils Hansen, Fei Qi, Charles K. Westbrook und Phillip R. Westmoreland, Verbrennungschemie der Biokraftstoffe: von Ethanol bis Biodiesel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **122**:3652 – 3679

Huimin Shi, Chenguang Yu, and Jing He, On the Structure of Layered Double Hydroxides Intercalated with Titanium Tartrate Complex for Catalytic Asymmetric Sulfoxidation, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**:17819–17828

Xuxu Bai, Wanqi Jie, Gangqiang Zha, Wenhua Zhang, Junfa Zhu, Tao Wang, Yanyan Yuan, Yuanyuan Du, Yabin Wang, and Li Fu, Interface Dipole and Schottky Barrier Formation at Au/CdZnTe(111)A Interfaces, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**:16426–16429

Changzheng Wu, Haiou Zhu, Jun Dai, Wensheng Yan, Jinlong Yang, Yangchao Tian, Shiqiang Wei, and Yi Xie, Room-Temperature Ferromagnetic Silver Vanadium Oxide ($\text{Ag}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$): A Magnetic Semiconductor Nanoring Structure, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**:3666–3672

D.G. Liu, J.P. Tu, C.D. Gu, C.F. Hong, R. Chen, W.S. Yang, Synthesis, structure and mechanical properties of fullerene-like carbon nitride films deposited by DC magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology*, 2010, **205**:2474–2482

Le-Sheng Zhang, Xian-Qing Liang, Wei-Guo Song and Zi-Yu Wu, Identification of the nitrogen species on N-doped graphene layers and Pt/NG composite catalyst for direct methanol fuel cell, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**:12055–12059

Zizhong Zhang, Xuxu Wang, Jinlin Long, Quan Gu, Zhengxin Ding, Xianzhi Fu, Nitrogen-doped titanium dioxide visible light photocatalyst: Spectroscopic identification of photoactive centers, *Journal of Catalysis*, 2010, **276**:201–214

Zhang xia, Liu yu-zhen, Kang Chao-Yang, Xu peng-shou, Wang jia-ou, Kui ri-xi, Effects of Annealing Atmosphere and Temperature on the Structure and Photoluminescence of ZnO Films Prepared by Pulsed Laser Deposition, *发光学报*, 2010, **31**(5):613-618

Yuzhen Liu, Xia Zhang, Chao Chen, Guobin Zhang, Pengshou Xu, Dapeng Chen, Lijun Dong, The photoluminescence of SiCN thin films prepared by C⁺ implantation into α -SiN_x:H, *Thin Solid Films*, 2010, **518**:4363–4366

K. K. Meng, S. L. Wang, P. F. Xu, L. Chen, W. S. Yan, and J. H. Zhao, Magnetic properties of full-Heusler alloy $\text{Co}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$ films grown by molecular-beam epitaxy, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 2010,**97**:232506

S. L. Wang, L. Chen, K. K. Meng, P. F. Xu, H. J. Meng, J. Lu, W. S. Yan, and J. H. Zhao, Origin of ferromagnetism in self-assembled $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ quantum dots grown on Si, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 2010,**97**:242505

Min Sun, Feng Zhang, Zhong-Hua Tong, Guo-Ping Sheng, Yong-Zhen Chen, Yue Zhao, You-Peng Chen, Shi-Yue Zhou, Gang Liu, Yang-Chao Tian, Han-Qing Yu, A gold-sputtered carbon paper as an anode for improved electricity generation from a microbial fuel cell inoculated with *Shewanella oneidensis* MR-1, *Biosensors and Bioelectronics*, 2010,**26**:338–343

牛利华, 胡庆东, 李光武, 彭诗宇, 刘利茵, 吴问全, 田杨超, 重金属铬、铜、汞通过嗅觉通路神经毒性的实验研究, *现代预防医学*, 2010,**37**(17):3305-3312

J. Zhang, G. Zhuang, Z. J. Wang, Y. H. Ding, X. Q. Zhang, and Y. J. Tang, A new absolute extreme ultraviolet image system designed for studying the radiated power of the Joint Texas Experimental Tokamak discharges, *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS*, 2010,**81**:073509

张玉林, 邬宗芳, 陈博昊, 许令顺, 潘海斌, 马运生, 姜志全, 朱俊发, 黄伟新, Generating oxygen adatoms on Au(997) by thermal decomposition of NO_2 , *Chinese Sci Bull*, 2010,**55**(34):3889–3893

利用 NO_2 的分解在 Au(997)表面制备吸附氧原子, *科学通报*, 2010,**18**(55):1805-1809

WANG Jiao (王 娇), ZHANG Zhijun (张志军), GUO Xiangxin (郭向欣), ZHAO Jingtai (赵景泰), CHEN Haohong (陈昊鸿), YANG Xinxin (杨昕昕), High quality thin film phosphors of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ deposited via chemical bath deposition, *JOURNAL OF RARE EARTHS*, 2010,**28**(5):6844pp

L. Z. Liu, J. Wang, X. L. Wu, T. H. Li, and Paul K. Chu, Longitudinal optical phonon–plasmon coupling in luminescent 3C–SiC nanocrystal films, *OPTICS LETTERS*, 2010,**35**(23):4024–4027

Guang-Han Cao, Zhifeng Ma, Cao Wang, Yunlei Sun, Jinke Bao, Shuai Jiang, Yongkang Luo, Chunmu Feng, Yi Zhou, Zhi Xie, Fengchun Hu, Shiqiang Wei, I. Nowik, I. Felner, Lei Zhang, Self-doping effect and successive magnetic transitions in superconducting $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$, *PHYSICAL REVIEW B*, 2010,**82**:104518(5pp)

唐小锋, 牛铭理, 周晓国, 刘世林, 基于阈值光电子-光离子符合技术的分子离子光谱和解离动力学研究, *物理学报*, 2010,**59**(10):6940–6947

Shan Xi Tian, Yun-Feng Xu, Yong-Feng Wang, Qiang Feng, Liuli Chen, Jinda Sun, Fuyi Liu, Xiao-Bin Shan, Liusi Sheng, Ion-pair photodissociations of benzyl chloride through inner-valence electron excitations, *Chemical Physics Letters*, 2010, **496**:254–256

Baozhan Zheng, Minghui Zhang, Dan Xiao, Yong Jin, Martin M. F. Choi, FAST MICROWAVE SYNTHESIS OF Fe₃O₄ AND Fe₃O₄/Ag MAGNETIC NANOPARTICLES USING Fe²⁺ AS PRECURSOR, *НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ*, 2010, **46**(10):1225–1230

杨广峰, 姚春德, 庄远, 许汉君, 袁涛, 张奎文, 郭慧君, 利用同步辐射对乙醇和二甲醚低压预混火焰成分的研究, *燃烧科学与技术*, 2010, **16**(12):170-174

姚春德, 许汉君, 庄远等, 利用同步辐射验证正庚烷反应过程中的庚酮类物质, *燃烧科学与技术*, 2010, **16**(5):404-410

Liangliang Qu, Guangsu Huang, Peng Zhang, Yijing Nie, Gengsheng Weng and Jinrong Wu, Synergistic reinforcement of nanoclay and carbon black in natural rubber, *Polym Int*, 2010; **59**: 1397–1402

Hui Liu, Yan Wang, Yan Ma, Yu Wei, Guoqiang Pan, The microstructure of ferrihydrite and its catalytic reactivity, *Chemosphere*, 2010; **79**:802–806

HU Jun, XIE Zhi, HE Bo, SHENG GuoDong, CHEN ChangLun, LI JiaXing, CHEN YiXue WANG XiangKe, GMZ bentonite in the absence/presence of humic acid studied by batch and XAFS techniques, *Sci China Chem June*, 2010, **53**(6):1420-1428

胡君, 贺博, 谢治, 盛国栋, 陈长伦, 李家星, 陈义学, 王祥科, Sorption of Eu(III) on 静态法和 X 射线吸收精细结构光谱技术研究腐殖酸对 Eu(III)在高庙子膨润土上的吸附影响, *中国科学: 化学*, 2011, **40**(5):567-576

赵希磊, 梁勇, 张忠锁, 黄高鹏, 王科范, 退火条件对 Sn 量子点生长和红外光学性质的影响, *材料导报: 研究篇*, 2010; **24**(7):19–21

Ting Zhao, Wangsheng Chu, Haifeng Zhao, Xianqing Liang, Wei Xu, Meijuan Yu, Dingguo Xia, Ziyu Wu, XAS study of LiFePO₄ synthesized by solid state reactions and hydrothermal method, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2010; **619**:122–127

Ting Zhao, Wei Xu, Qing Ye, Jie Cheng, Haifeng Zhao, Ziyu Wu, Dingguo Xia and Wangsheng Chu, Local structure of vanadium in doped LiFePO₄, *J. Synchrotron Rad.*, 2010; **17**:584–589

YANG JIAN CHENG, FENBOYAN, FENG HUANG, WANG SHENG CHU, DAN MEI PAN, ZHI CHEN, JIN SHENG ZHENG, MEI JUAN YU, ZHANG LIN, AND ZI YU WU, Bioremediation of Cr(VI) and Immobilization as Cr(III) by *Ochrobactrum anthropi*, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**:6357–6363

Hongguang Zhang, Qi Li, Hao Liu, Lingshan Chen, Yuanyuan Chen, and Yongtao Li, Observation of Griffiths Phase in Polycrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ for $x \sim 0.20$, ***IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS***, 2010,**46**(6):1483-1486

Mingqiang Huan, Weijun Zhang, Liqing Hao, Zhenya Wang, Li Fang, Ruihong Kong, Xiaobin Shan, Fuyi Liu, Liusi Sheng, Experimental study of photooxidation products of ethylbenzene, ***Journal of Environmental Sciences***, 2010, **22**(10):1570-1575

陶玲, 黄明强, 张为俊, 王振亚, 方文正, 单晓斌, 刘付轶, 盛六四, 1,3,5-三甲苯的光电离的实验研究, ***化学学报***, 2010,**68**(20):2059-2062

陶玲, 黄明强, 郝立庆, 张为俊, 王振亚, 孔蕊, 单晓斌, 刘付轶, 盛六四, 乙苯光电离的实验研究, ***高等学校化学学报***, 2010,**31**(10):2063-2066

F. Zeng, B. Fan, Y. C. Yang, P. Y. Yang, J. T. Luo, C. Chen, and F. W. S. Yan, Metastable structure and magnetism of Cr-doped AlN in AlN/TiN multilayers, ***J. Vac. Sci. Technol. B***, 2010,**28**(1):62-65

Jian-Wei Liu, Jian-Hua Zhu, Chuan-Ling Zhang, Hai-Wei Liang, and Shu-Hong Yu, Mesostructured Assemblies of Ultrathin Superlong Tellurium Nanowires and Their Photoconductivity, ***J. AM. CHEM. SOC.***, 2010,**132**(26):8945-8952

Chun-Hua Cui, Hui-Hui Li, Jin-Wen Yu, Min-Rui Gao, and Shu-Hong Yu, Ternary Heterostructured Nanoparticle Tubes: A Dual Catalyst and Its Synergistic Enhancement Effects for $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ Reduction, ***Angew. Chem. Int. Ed.***, 2010,**49**:9149-9152

Jingtao Zhu, Sika Zhou, Haochuan Li, Qiushi Huang, Zhanshan Wang, Karine Le Guen, Min-Hui Hu, Jean-Michel André, and Philippe Jonnard, Comparison of Mg-based multilayers for solar He II radiation at 30.4 nm wavelength, ***APPLIED OPTICS***, 2010,**49**(20):3922-3924

Jian-Wei Liu, Fang Chen, Meng Zhang, Hao Qi, Chuan-Ling Zhang, and Shu-Hong Yu, Rapid Microwave-Assisted Synthesis of Uniform Ultralong Te Nanowires, Optical Property, and Chemical Stability, ***Langmuir***, 2010,**26**(13):11372-11377

程学瑞, 戚泽明, 张国斌, 李亭亭, 贺博, 尹民, HfO_2 栅介质薄膜的结构和介电性质研究, ***无机材料学报***, 2010,**25**(5):468-472

Y.C. Hu, D.L. Hou, W.X. Gao, Q. Zhang, L. Ma, C.M. Zhen, G.D. Tang, Study of the local micro-structure and magnetic and transport properties of $\text{Cr}_x\text{Ge}_{1-x}$ thin films, ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 2010,**322**:3902-3906

WANG Zhongzhi (王忠志), SHEN Leijun (沈雷军), LI Bo (李波), GAO Lele (高乐乐), ZHOU Yongbo (周永勃), ZHANG Guobin (张国斌), Luminescent properties of $\text{YVO}_{4-x}\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+}$, ***JOURNAL OF RARE EARTHS***, 2010,**28**:262-264

陈朝阳 卫立夏, 黄佐华, 袁涛, 李玉阳, 田振玉, 二甲醚/氧气/氩气低压层流预混燃烧研究, *工程热物理学报*, 2010,**31(1)**:149–152

YiFei Wang, Xin Xu, z LiangJun Yin, and LuYuan Hao, High Photoluminescence of Si–N–Co-Doped BaAl₁₂O₁₉:Mn²⁺ Green Phosphors, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010,**13(10)**:J119–J121

WANG YiFei (王义飞), XU Xin (徐 鑫), QIN Han (秦 瀚), YIN Liangjun (尹良君), HAO Luyuan (郝绿原), Optimization of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ phosphors by the substitution of Si–N bonds for Al–O bonds, *JOURNAL OF RARE EARTHS*, 2010,**28(10)**:281–285

Hongguang Zhang, Yongtao Li, Lingshan Chen, Hao Liu, Yuanyuan Chen, Kai Chen, Xueguang Dong, Qi Li, Magnetization and electronic structure of polycrystalline La_{1-x}Ca_xMnO₃ (x=0.19, 0.17), *IVESC 2010 and NANOCARBON*, 2010, p:597–598

Yuanyuan Chen, Hao Liu, Hongguang Zhang, Yongtao Li, Lingshan Chen, Kai Chen, Xueguang Dong, and Qi Li, Local Structure around Co in (Zn, Co)O Nanoparticles, *Proceedings 8th International Vacuum Electron Sources Conference and Nanocarbon (2010 IVESC)*, 2010, p:595–6

Hao Liu, , Yongtao Li, Hongguang Zhang, Yuanyuan Chen, Lingshan Chen, Xueguang Dong, Kai Chen, and Qi Li, The role of disorders in sodium doped LaMnO₃, *Proceedings 8th International Vacuum Electron Sources Conference and Nanocarbon (2010 IVESC)*, 2010, p:593–4

Yongtao Li, Qi Li, Hao Liu, Hongguang Zhang, Qingyu Xu, Bo He and Shiqiang Wei, Local structure and magnetic properties study of Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃ ceramics, *Proceedings 8th International Vacuum Electron Sources Conference and Nanocarbon (2010 IVESC)*, 2010, p:601–2

REN Yuying, SHI Ying, ZHOU Ding, XIE Jianjun,, EXAFS investigation and luminescent properties of nanosized Tb:Lu₂O₃ phosphors, , *JOURNAL OF RARE EARTHS*, 2010,**28(6)**:883–887

乔媛媛, 肖正国, 曹先存, 郭浩民, 史同飞, 王玉琦, X 射线吸收谱对 Ga_{0.946}Mn_{0.054}As 薄膜中缺陷的研究, *物理学报*, 2011,**60(1)**:426–431

L. Yang, L. Zhen n, C.Y. Xu, X.Y. Sun, W.Z. Shao, Effects of proton irradiation on structure of NdFeB permanent magnets studied by X-ray diffraction and X-ray absorption fine structure, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011,**323**:4–6

Chen Li, WendongWang, NingZhao, YuanxuLiu, BoHe, FengchunHu, ChushengChen, Structure properties and catalytic performance in methane combustion of double perovskites Sr₂Mg_{1-x}Mn_xMoO₆₋₁, *Applied CatalysisB:Environmental*, 2011,**102**:78–84

Kun Qian, Wenhua Zhang, Huaxing Sun, Jun Fang, Bo He, Yunsheng Ma, Zhiquan Jiang, Shiqiang Wei, Jinlong Yang, Weixin Huang, Hydroxyls-induced oxygen activation on “inert” Au nanoparticles for low-temperature CO oxidation, *Journal of Catalysis*, 2011, **277**:95–103

Huilian Liu, **Jinghai Yang**, Zhong Hua, Yang Liu, Lili Yang, Yongjun Zhang, Jian Cao, Cu-doping effect on structure and magnetic properties of Fe-doped ZnO powders, *Materials Chemistry and Physics*, 2011, **125**(6): 656–659

F. Zeng, C. Chen, B. Fan, Y.C. Yang, P.Y. Yang, J.T. Luo, F. Pan, W.S. Yan, Effect of carbon doping on microstructure, electronic and magnetic properties of Cr:AlN films, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**:440–446

Yuanyuan Cao, Xing Wei, Peng Cai, Qiaoyun Huang, Xinming Rong, Wei Liang, Preferential adsorption of extracellular polymeric substances from bacteria on clay minerals and iron oxide, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, **83**:122–127

塔西买提·玉苏甫, 阿吉木·阿不来, 克尤木·尼亚孜, 苏宗才, 艾尔肯·斯地克, Tm³⁺激活无水芒硝在真空紫外光激发下的发光性质, *光谱学与光谱分析*, 2011, **31**(2):1–4

Z L Liu, Z X Mei, R Wang, J M Zhao, H L Liang, Y Guo, A Yu Kuznetsov and X L Du, Alloy-fluctuation-induced exciton localization in high-Mg-content (0.27 x 0.55) wurtzite Mg_xZn_{1-x}O epilayers, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, **43**:285402 (5pp)

任玉英, 周鼎, 郭婧, 施鹰, 谢建军, 谢治, 贺博, Lu₂O₃ 纳米粉体和透明陶瓷中掺杂 Nd³⁺ 局域结构研究, *高等学校化学学报*, 2011, **32**(1):32–37

Le Xin Song, Jing Yang, Lei Bai, Fang Yun Du, Jie Chen, and Mang Wang, Molecule-Ion Interaction and Its Effect on Electrostatic Interaction in the System of Copper Chloride and β-Cyclodextrin, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**:1682–1688

Hongbin Liang, Huihong Lin, Guobin Zhang, Pieter Dorenbos, Qiang Su, Luminescence of Ce³⁺ and Pr³⁺ doped Sr₂Mg(BO₃)₂ under VUV–UV and X-ray excitation, *Journal of Luminescence*, 2010, **131**:194–198

Hongbin Liang, Zifeng Tian, Huihong Lin, Mubiao Xie, Guobin Zhang, Pieter Dorenbos, Qiang Su, Photoluminescence and radioluminescence of pure and Ce³⁺ activated Na₃Gd(PO₄)₂, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, **33**:618–622

梁宏斌, 田梓峰, 钟玖平, 潘国强, 张国斌, 石军岩, 苏 锵, Ce³⁺离子激活的(氟)磷酸盐基质发光材料的光谱特性, *Journal of Luminescence*, 2011, **32**(5):411–416

Linchuan Fang, Chen Zhou, Peng Cai, Wenli Chen, Xingmin Rong, Ke Dai, Wei Liang, Ji-Dong Gu, Qiaoyun Huang, Binding characteristics of copper and cadmium by cyanobacterium *Spirulina platensis*, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**:810–815

Xiaofeng Tang, Xiaoguo Zhou, Mingli Niu, Shilin Liu, and Liusi Sheng, Dissociation of Vibrational State-Selected O_2^+ Ions in the $B^2\Sigma_g^h$ State Using Threshold Photoelectron Photoion Coincidence Velocity Imaging, *J. Phys. Chem. A*, 2011,**115**:6339–6346

Xiaofeng Tang, Mingli Niu, Xiaoguo Zhou, Shilin Liu, Fuyi Liu, Xiaobin Shan, and Liusi Sheng, NO^+ formation pathways in dissociation of N_2O^+ ions at the C^{2+} state revealed from threshold photoelectron–photoion coincidence velocity imaging, *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 2011,**134**:054312

Liu-Li Chen, Yun-Feng Xu, Qiang Feng, Shan Xi Tian, Fu-Yi Liu, Xiao-Bin Shan, and Liu-Si Sheng, Vacuum Ultraviolet Negative Photoion Spectroscopy of Chloroform, *J. Phys. Chem. A*, 2011,**115**:4248–4254

Ruo-yu Cai; Wen-lou Wang; Heng Jiang; Lei Shi; Bo He; Shi-qiang Wei, Effects of Size and Microstructures on Infrared Spectra of Pyrolusites, *Chin. J. Chem. Phys.*, 2011,**24**(2):181-188

Yue Zhao, Jian Chua, Shu-Hong Li, Yong Chen, Guo-Ping Sheng, You-Peng Chen, Wen-Wei Li, Gang Liu, Yang-Chao Tian, Ying Xiong, Han-Qing Yu, Preparation of Pt– Fe_2O_3 nano-electrode array on gold nano-wires and its application to the catalytic degradation of methyl orange, *Chemical Engineering Journal*, 2011,**170**: 440–444

You-Peng Chen, Yue Zhao, Ke-Qiang Qiu, Jian Chu, Rui Lu, Min Sun, Xian-Wei Liu, Guo-Ping Sheng, Han-Qing Yu, Jie Chen, Wen-Jie Li, Gang Liu, Yang-Chao Tian, Ying Xiong, An innovative miniature microbial fuel cell fabricated using photolithography, *Biosensors and Bioelectronics*, 2011,**26**:2841–2846

Fangfang Pan, Xueyang Chen, Hongju Li, Xiaodong Xin, Qinqin Chang, Kangning Jiang, Wen-lou Wang, Influence of carbon coating porosity on the electrochemical performance of $LiFePO_4$ cathode, *Electrochemistry Communications*, 2011,**13**:726–729

九、国家同步辐射实验室科研论文

Q. Luo, B.G. Sun, J. Fang, D.H. He, Cold Test of S-band Re-entrant Cavity BPM for HLS, *Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan*, MOPE029/1032-1034

J. Fang , B.G. Sun, P. Lu, Q. Luo, X.H. Wang, Analysis and Calculation of Beam Energy Spread Monitor for HLS LINAC, *Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan*, MOPE028/1029-1031

L.L. Tang, B.G. Sun, J.G. Wang, P. Lu, L.M. Gu, X.H. Wang, T.J. Ma, Application of the Gige Vision Digital Camera for Beam Diagnostics in HLS, *Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan*, MOPE032/1041-1043

T.J. Ma, B.G. Sun, Y.L. Yang , P. Lu, C. Li, L.L. Tang, W.B. Li, Bunch-by-bunch Beam Current Monitor for HLS, *Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan*, MOPE030/1035-1037

Feng Guangyao, Zhang Shancai, Wang Lin, Li Weimin, Xu Hongliang, Gao Weiwei, Fan Wei,, Conceptual Design Of Injection System For Hefei Light Source (HLS) Upgrade Project, *Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan*, TUPEC030/1785-1787

Feng Guangyao, Wang Lin, Zhang Shancai, Li Weimin, Xu Hongliang, Gao Weiwei, Fan Wei, Lattice Design And Beam Lifetime Study For HLS Storage Ring Upgrade Project, *Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan*, WEPEA042/2585-2587

Zhang Shancai, Wang Lin, Feng Guangyao, Li Weimin, Xu Hongliang, Gao Weiwei, Fan Wei, He Zhigang, Geng Huiping, CLOSED ORBIT CORRECTION OF HEFEI LIGHT SOURCE(HLS) UPGRADING STORAGE RING, *Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan*, THPE006/4521-4523

Zhang Shancai#, Li Weimin, Feng Guangyao, Wang Lin, Gao Weiwei, Xu Hongliang, Fan Wei,, THE UPGRADE OF HEFEI LIGHT SOURCE(HLS) TRANSPORT LINE, *Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan*, THPE007/4524-4526

Jia Qika, , Undulator harmonic field enhancement analysis, *Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan*, WEPD033/3165-3167

Jia Qika, Li Tinghe, The Parameter Study for the Enhanced High Gain Harmonic Generation Scheme, *Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan*, TUPE036/2221-2223

He Zhigang, Jia Qika, Drive Laser and Optical Transport Line for Photoinjector, *Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan*, TUPEA035/1405-1407

Guangchao Liu, Cong-Feng Wu, Wang Lin, Fan Hao, Guangyao Feng, Shancai Zhang, Weimin Li, Calculations and Design of A Third Harmonic Cavity for Increasing the Beam Lifetime*, *ICMMT 2010 Proceedings*, 2010:724-727

Cong-Feng Wu, Lin Wang, Weimin Li, Hao Fan, Guangchao Liu, Yunin Zhao, Guangyao Feng, Shancai Zhang, Kai Jin, Weiwei Gao, Wei Fan, PRELIMINARY STUDY OF THE HIGHER-HARMONIC CAVITY FOR HLS-II*, *Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan*, TUPEA028/3741-3743

杨永良,王筠华,孙葆根,陈园博,周泽然, 数字锁相检测在合肥光源逐圈测量系统的应用, *强激光与粒子束*, 2010,22(9):2143-2146

张波,王勇,尉伟,范乐,王建平,张玉方,李为民, 合肥光源真空室内壁镀 TiZrV 吸气剂薄膜的研究, *真空*, 2010,47(4):39-42

张波,王勇,尉伟,范乐,王建平,张玉方,李为民, 直流磁控溅射法在管道内壁镀 TiZrV 薄膜, *强激光与粒子束*, 2010,22(9):2124-2128

王宝云,孙葆根,王季刚,徐宏亮,卢平,马天骥, 合肥光源谐波法束团长度测量系统研制, *原子能科学技术*, 2010,44(9):1109-1113

李和廷,贾启卡, Echo-enabled 谐波放大自由电子激光参数, *强激光与粒子束*, 2010,22(11):2703-2708

方佳,孙葆根,卢平,杨永良,王晓辉,邹俊颖,马天骥, 合肥光源注入器条带检测器的设计与计算, *原子能科学技术*, 2010,44(增刊):511-516

马天骥,孙葆根,杨永良,卢平,方佳,邹俊颖, 合肥光源纽扣型束流位置检测器的设计计算, *原子能科学技术*, 2010,44(增刊):517-521

汪涛,贾启卡, 脉冲线积分场测量系统的研制, *强激光与粒子束*, 2010,22(10):2421-2424

李川,宣科,王季刚,鲍循,金正方,张海燕,李为民, HLS 电子储存环新校正铁控制系统, *核电子学与探测技术*, 2010,30(4):487-489

黄贵荣,初晨,金凯,王金祥,贾大春,贺正,孙永惠,李云敏, 合肥光源 40KV 高频固态发射机的研制进展, *强激光与粒子束*, 2010,22(10):2417-2420

Hao Fan, Cong-Feng Wu, Guangchao Liu, Simulations for the Advanced Photonic Band Gap Accelerating Structure*, *ICMMT 2010 Proceedings*, 2010:1687-1689

顾黎明,孙葆根,申超波,卢平,王季刚,王晓辉,唐雷雷,肖云云, 基于四象限光位置检测器的同步光位置测量系统, *强激光与粒子束*, 2010,22(12):2964-2968

王季刚,孙葆根,卢平,王宝云,王晓辉,顾黎明,唐雷雷, 合肥光源光开关系统的研制, *强激光与粒子束*, 2011,23(1):201-204

商静,李为民, 电子束辐射装置屏蔽体预埋管道处的辐射场技术, *核技术*, 2011,34(5):372-376

何志刚,贾启卡, SPATIAL AND TEMPORAL SHAPING OF PICOSECONDS DRIVE LASER IN PHOTOCATHODE RF GUN, *Proceedings of 2011 Particle Accelerator Conference, New York, NY, USA*, TUP200/1-3

-
- 耿会平,贾启卡,波荡器谐波场增强效应对电子自发辐射谱的影响, *强激光与粒子束*, 2011,23(4):1047-1050
-
- 耿会平, 贾启卡, 李和廷, 交叉型波荡器软轭射线自由电子激光极化控制的影响因素, *强激光与粒子束*, 2011,23(3):765-769
-
- 何志刚,贾启卡,激光斜入射光阴极对束流质量的影响及其优化, *强激光与粒子束*, 2011,23(4):1043-1046
-
- 吴爱林,贾启卡, PRELIMINARY STUDY OF TERAHERTZ FREE-ELECTRON LASER OSCILLATOR BASED ON ELECTROSTATIC ACCELERATOR, *Proceedings of 2011 Particle Accelerator Conference, New York, NY, USA*, THP146/1-3
-
- 贾启卡, Effect of undulator harmonics field on free-electron laser harmonic generation, *PHYSICAL REVIEW SPECIAL TOPICS - ACCELERATORS AND BEAMS*, 2011,14:060702:1-5
-
- 孟鸣,王筠华,杨永良,周泽然,陈园博, 逐圈测量系统在合肥光源数字反馈调试中的应用, *强激光与粒子束*, 2011,23(4):1051-1055
-
- 孙玉聪, 蓝杰钦, 张剑锋, 徐宏亮, 孙葆根, 合肥光源托歇克效应损失电子的探测, *强激光与粒子束*, 2011,23(3):770-774
-
- 唐军,刘忠良,任鹏,姚涛,闫文盛,徐彭寿,韦世强*, Mn 掺杂 SiC 磁性薄膜的结构表征, *物理学报*, 2010,59(7):4774-4780
-
- 周洪军,王冠军,郑津津,霍同林,邱克强, 5~40nm 波段高次谐波的定量研究, *光学学报*, 2010,30(9):2753-2756
-
- Zhou Hongjun, Wang Guanjun, Zheng Jinjin, Hou Tonglin, Qiu Keqiang, Higher order harmonics contribution and suppression in metrology beamline, *Proc. of SPIE*, 2010,7544754405/1-6
-
- 许璐,柏莲桂,颜廷姿,王玉柱,王劼,李良彬*, 同步辐射小角和广角 X 射线散射在材料研究中的应用, *高分子通报*, 2010,(10):1-26
-
- 王寅宁,赵佰金,李良彬*, 利用原位 X 射线散射研究神经酰胺 E 与海藻糖的相互作用, *应用化学*, 2010,27(10):1149-1155
-
- 李中亮,康乐,赵飞云,程显超,徐朝银*, 大曲率弧矢弯曲复合晶体研制, *光学精密工程*, 2010,18(9):1930-1935
-
- 李忠亮,康乐,凤良杰,赵飞云,徐朝银*, Optimization of Cylindrical Bent Crystals with Small Radius, *The 10th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation*, 2010:697-700
-
- 陈香存, 李锐鹏, 刘科, 吴利徽, 盛六四, 潘国强, 基于 NSRL 衍射和散射站的单次反射毛细管聚焦研究, *核电子学与探测技术*, 2010,30(9):1150-1155
-

康乐,李忠亮,凤良杰,董晓浩,路雷,赵飞云,徐朝银*, Development of the Channel Cut Monochromator with Curved Reflecting Surfaces at NSRL, *The 10th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation*, 2010:693-696

Shengnan He, Ying Liu *, Keqiang Qiu, Hongjun Zhou, Tonglin Huo, and Shaojun Fu, Efficiency measurement of optical components in 45–110 nm range at beamline U27, *CHINESE OPTICS LETTERS*, 2010,8(12):1131-1134

Shengnan He, Ying Liu, Huoyao Chen, Keqiang Qiu, Shaojun Fu*, Design of Multilayer Grating in VUV Spectrum by Rigorous Coupled-Wave Method, *Proceedings of SPIE*, 2010,7655:76551O/1-8

Shangbi Chen, Bin Sheng, Xiangdong Xu and Shaojun Fu*, Wet-cleaning of contaminants on the surface of multilayer dielectric pulse compressor gratings by the Piranha solution, *Proceedings of SPIE*, 2010,7655:765522/1-7

Xiaojun Li, Xudi Wang, Jian Jin, Xin Li, Yangchao Tian, Shaojun Fu*, Soft substrate as a sacrificial layer for fabrication free-standing SU-8-based nanofluidic system, *Proceedings of SPIE*, 2010,7657 76570Z/1-7

Xiaowei Zhou, Xiao Wang, Zhengkun Liu, Xiangdong Xu, Shaojun Fu*, A new System for Measuring the Diffraction Efficiency of Large Aperture Gratings, *Proceedings of SPIE*, 2010,7657:76571E/1-7

Yong Guan, Wenjie Li, Yunhui Gong, Gang Liu, Jeff Gelb, Xiaobo Zhang, Ying Xiong, Yangchao Tiana* and Haiqian Wang*, The study of the reconstructed three-dimensional structure of a solid-oxide fuel-cell cathode by X-ray nanotomography, *Journal of Synchrotron Radiation*, 2010,17:782–785

Yuanhua Cong, Zhihua Hong, Zeming Qi, Weiming Zhou, Hailong Li, Hao Liu, Wei Chen, Xiao Wang, and Liangbin Li*, Conformational Ordering in Growing Spherulites of Isotactic Polypropylene, *Macromolecules*, 2010,43(23):9859–9864

Lei Gong, Wenzheng Fang, Fuyi Liu, Xiaobin Shan, Liusi Sheng*, Zhenya Wang, Dissociative photoionization of l-menthone: An experimental and theoretical study, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2010,182:134–140

J.Cheng,W.S.Chu,*G.Wu,H.F.Zhao,W.Xu,J.Zhou,L.J.Zhang,X.H.Chenc,Z.Y.Wua,* Potassium doping effect on the lattice softening and electronic structure of $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ probed by X-ray absorption spectroscopy, *Journal of Synchrotron Radiation*, 2010,17:730–736

吴问全, 李伟, 李文杰, 关勇, 杨云昊, 陈洁, 周杰, 俞希跃, 宋香霞, 田扬超, 陈初升,, 基于 Nano-CT 技术研究多孔陶瓷材料的三维结构, *核技术*, 2010,33(4):241-245

Yong Guana, Wenjie Li , Yunhui Gong, Gang Liua,, Xiaobo Zhang, Jie Chen, Jeff Gelb, Wenbing Yun, Ying Xiong, Yangchao Tian,*, Haiqian Wang,**, Analysis of the three-dimensional microstructure of a solid-oxide fuel cell anode using nano X-ray tomography, *Journal of Power Sources*, 2011,196:1915–1919

Xin Wanga,b, Zeming Qi a,↑, Shengyi Wangc, Meicong Hu b, Gang Liu a, Yangchao Tian a, ↑, A study of the single SGC7901 and GES1 cell using synchrotron infrared microspectroscopy and imaging, *Journal of Molecular Structure*, 2011,994:360–363

Jie Zhou • Gang Liu • Xiaobo Zhang •, A method of gap control based on the principle of equal thickness interference for HARNIS fabrication, *Microsyst Technologies*, 2011,17:101–107

康朝阳,唐军,李利民,潘海斌,闫文盛,徐彭寿,韦世强,陈秀芳,徐现刚, 不同极性远匀酞杂蚤悦表面石墨烯的制备及其电子结构的研究, *物理学报*, 2011,(4):047302/1-7

Yanhua Peng, Jingfu He, Qinghua Liu, Zhihu Sun, Wensheng Yan, Zhiyun Pan, Yanfei Wu, Suzhen Liang, Weiren Cheng, and Shiqiang Wei*, Impurity Concentration Dependence of Optical Absorption for Phosphorus-Doped Anatase TiO₂, *Journal of Physical Chemistry C*, 2011,115,8184–8188

Fengchun Hu, Qinghua Liu,a) Zhihu Sun, Tao Yao, Zhiyun Pan, Yuanyuan Li, Jingfu He, Bo He, Zhi Xie, Wensheng Yan, and Shiqiang We, Cu and Co codoping effects on room-temperature ferromagnetism of (Co,Cu):ZnO dilute magnetic semiconductors, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 2011,109:103705/1-4

Mingfeng Xie, Zhongyue Zhou, Zhandong Wang, Dongna Chen, Fei Qi*, Determination of absolute photoionization cross-sections of nitrogenous compounds, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011,303:137–146

Yuyang Li , Jianghuai Cai , Lidong Zhang , Tao Yuan ,Kuiwen Zhang , Fei Qi ,* Investigation on chemical structures of premixed toluene flames at low pressure, *Proceedings of the Combustion Institute* , 2011,33:593–600

Yuyang Li,Jianghuai Cai,Lidong Zhang, Jiuzhong Yang,Zhandong Wang ,Fei Qi*, Experimental and modeling investigation on premixed ethylbenzene flames at low pressure, *Proceedings of the Combustion Institute* , 2011,33:617–624

Kuiwen Zhang, Yuyang Li , Tao Yuan , Jianghuai Cai , Peter Glarborg ,* Fei Qi *, An experimental and kinetic modeling study of premixed nitromethane flames at low pressure, *Proceedings of the Combustion Institute* , 2011,33:407–414

J. Tang, C.Y. Kang, L.M. Li, W.S. Yan, S.Q. Wei, P.S. Xu , Graphene films grown on Si substrate via direct deposition of solid-state carbon atoms, *Physica E* , 2011,43:1415–1418

-
- Zhandong Wang , Arnas Lucassen , Lidong Zhang , Jiuzhong Yang , Katharina Kohse-Hoöninghaus ,* Fei Qi * , Experimental and theoretical studies on decomposition of pyrrolidine, *Proceedings of the Combustion Institute* , 2011,33:415–423
-
- Dongna Chen, Hanfeng Jin, Zhandong Wang, Lidong Zhang,* , and Fei Qi, Unimolecular Decomposition of Ethyl Hydroperoxide: Ab Initio/ Rice-Ramsperger–Kassel–Marcus Theoretical Prediction of Rate Constants, *Journal of Physical Chemistry A*, 2011,115:602–611
-
- Tao Yuan, Lidong Zhang,* , Zhongyue Zhou, Mingfeng Xie, Lili Ye, and Fei Qi*, Pyrolysis of n-Heptane: Experimental and Theoretical Study, *Journal of Physical Chemistry A*, 2011,115:1593–1601
-
- Shao-bo Lia ; Hui-jun Guoa; Li-dong Zhanga; Fei Qia * , Dissociation Pathway Analysis of Thymine under Low Energy VUV Photon Excitation, *CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 2011,24(3):275-283
-
- Shengnan He, Ying Liu,* Jingtao Zhu, Haochuan Li, Qiushi Huang, Hongjun Zhou, Tonglin Hu, Zhanshan Wang, and Shaojun Fu, SiC/W/Ir multilayer-coated grating for enhanced efficiency in 50–100 nm wavelength range in Seya–Namioka mount, *OPTICS LETTERS*, 2011,36(2):163-165
-
- C. W. Zou, X. D. Yan, R. Q. Chen, Z. Y. Wu, A. Alyamani, and W. Gao, Effect of annealing on the microstructure and optical properties of ZnO/V₂O₅ composite, *APPLIED PHYSICS LETTERS* , 2011,98:111904/1-3
-
- C. W. Zou,*X. D. Yan, R. Q. Chen, A. Alyamani, Z. Y. Wu, and W. Gao*, The Annealing Effect on the Microstructures and Phase Transformation of the TiO₂ Layer in ZnO/TiO₂ Core-Shell Nanostructures, *Crystal Growth & Design*, 2011,11:367–371
-
- Dandan Kong, Guodong Wang, Yonghe Pan, Shanwei Hu, Jianbo Hou, Haibin Pan, Charles T. Campbell, and Junfa Zhu*, Growth, Structure, and Stability of Ag on CeO₂(111): Synchrotron Radiation Photoemission Studies, *Journal of Physical Chemistry C*, 2011,115:6715–6725
-
- Yonghe Pan, Yan Gao, Guodong Wang, Dandan Kong, Liang Zhang, Jianbo Hou, Shanwei Hu, Haibin Pan,, Growth, Structure, and Stability of Au on Ordered ZrO₂(111) Thin Films, *Journal of Physical Chemistry C*, 2011,115:10744–10751
-
- Yuanjun Yang, Z. L. Luo, Haoliang Huang, Yachun Gao, J. Bao, X. G. Li, Sen Zhang, Y. G. Zhao, Xiangcun Chen, Guoqiang Pan, and C. Gao¹., Electric-field-control of resistance and magnetization switching in multiferroic Zn_{0.4}Fe_{2.6}O₄ /0.7Pb_{0.3}Mg_{2/3}Nb_{1/3}...O₃–0.3PbTiO₃ epitaxial heterostructures, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 2011,98:153509/1-3
-

GAO Yan, ZHANG Liang, PAN YongHe, WANG GuoDong, XU Yang, ZHANG WenHua , ZHU JunFa*, Epitaxial growth of ultrathin ZrO₂(111) films on Pt(111), *Chinese Science Bulletin*, 2011,56(6):

李利民,唐军,康朝阳,潘国强,闫文盛,韦世强,徐彭寿, Si(111)衬底上多层石墨烯薄膜的外延生长, *无机材料学报*, 2011,(5):472-476

Song Sun,Jianjun Ding,Jun Bao,Zhenlin Luo,Chen Gao*, Application of Parallel Synthesis and High Throughput Characterization in Photocatalyst Discovery, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 2011,14:160-172

SUN Song,BAO Jun*,GAO Chen*,DING Jianjun, Photocatalytic degradation of gaseous o-xylene over M-TiO₂ (M=Ag, Fe, Cu, Co) in different humidity levels under visible-light irradiation: Activity and kinetic study, *RARE METALS*, 2011,30:147-152

十、2010 年度职务专利情况汇总

（一）专利授权项目

专利名称	发明人或设计人	类型	专利号	授权日
光栅离子束刻蚀的光学在线检测装置及检测方法	刘颖、徐向东、洪义麟、徐德权、付绍军	发明	ZL200710020220.0	20100224
位相型郎奇光栅槽深的光学检测方法	刘颖、付绍军、刘正坤、徐向东、洪义麟	发明	ZL200810021578.X	20101124
柱面变栅距光栅的制备方法	刘振坤、徐向东、刘颖、洪义麟、付绍军	发明	ZL200810196752.4	20101117
具有刻蚀深度在线检测机构的衍射光学元件扫描刻蚀装置	徐作冬、刘颖、徐向东、徐德权、洪义麟、付绍军	发明	ZL200810025255.8	20100126
新型红外激光解吸/真空紫外单光子电离质谱分析装置	齐飞、潘洋、张泰昌、张允武、高辉、盛六四	实用新型	ZL200720130224.X	20081119

（二）专利申请项目

专利名称	发明人或设计人	申请类型	申请号	发文日期
外置阴极独立调谐微波电子枪	裴元吉、庞健、冯光耀、卢盛宽、尚雷、金凯、洪义麟、黄贵荣、贾大春、樊明武	发明	201010105277.2	20100205

用户报告

目 录

基于微加工技术制备新型微型微生物燃料电池.....	赵跃等(44)
紫外光刻结合电化学手段制备 SERS 基底.....	褚健等(48)
X 射线螺旋波带片制备技术.....	高南等(52)
Origin of ferromagnetism in self-assembled Ga _{1-x} Mn _x As quantum dots grown on Si	王思亮等(57)
Experimental determination of the valence band offset of ZnO/PbSe(111) heterojunction by photoelectron spectroscopy	蔡春锋等(63)
In-situ SRPES Study on Band Alignment of (0001)CdS/CdTe Interface	高俊宁等(71)
煤低中温氧化的原位漫反射红外光谱分析.....	战婧等(78)
(1-x) BaMoO _{4-x} TiO ₂ 复合陶瓷的红外介电响应.....	郭靖等(85)
应用红外显微谱学成像技术研究低剂量 α 离子作用于茵米根霉的生物学效应	刘京华等(89)
非对称电荷传递导致的分子手性.....	刘拉程等(95)
Insight into the speciation of Copper(II) on aerobic sludge microorganism by a multi-technique approach	罗宏伟等(101)
锦州湾沉积物砷形态研究.....	王少锋等(106)
Sr 掺杂双钙钛矿 La ₂ NiMnO ₆ 的同步辐射研究.....	郭宇桥等(111)
Fe 离子注入 Si _{1-x} Ge _x 薄膜的结构及磁性研究.....	王丽等(116)
Tb ³⁺ 离子在 4f ⁷ 5d 激发下 ⁵ D ₄ 发射增强的研究.....	时秋峰等(122)
铈离子掺杂镨铝石榴石 (Ce:Lu ₃ Al ₅ O ₁₂) 多晶闪烁材料的真空紫外光谱特性	许健等(130)

Ce ³⁺ 激活的 Na ₃ Gd(PO ₄) ₂ 和 Sr ₂ Mg(BO ₃) ₂ 的真空紫外发光性质研究	林惠红等(135)
铈离子掺杂硅酸镧 (Lu ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺) 多晶闪烁材料的真空紫外光谱特性	许志斌等(138)
纺丝线上张力变化对以离子液体为溶剂的再生纤维素纤维结构和性能的影响	蒋冠森等(144)
Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃ 无铅压电晶体准同型相界附近结构本质研究的阶段总结	孙仁兵等(150)
利用广角 X-射线衍射研究聚酯工业丝晶态结构与纤维性能的关系	汪潇等(154)
NO ⁺ formation pathways in dissociation of N ₂ O ⁺ ions at the C ² Σ ⁺ state revealed from threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging	唐小锋等(162)
同步辐射 VUV 波段的多原子分子正负离子对解离动力学研究进展	徐云峰等(168)

基于微加工技术制备新型微型微生物燃料电池

赵跃, 陈猷鹏, 褚健, 李术洪, 俞汉青^{1*}, 刘刚, 田扬超

安徽合肥中国科学技术大学化学系环境工程实验室, 同步辐射实验室, 邮编: 230026

摘要

微生物燃料电池(MFC)近年来备受环境和能源领域的关注。在各种新型MFC构型当中, 微型微生物燃料电池(m-MFC)因其体积小功率密度高等优点在医药, 通讯等领域有巨大应用前景。本文利用微细加工技术制备单室体积25 μL 的微型微生物燃料电池。试验证明m-MFC的平板型阳极电化学活性高于条纹型阳极电极, 且希瓦氏细菌能在电极表面形成生物膜; m-MFC的最大输出功率密度为29 mW/m^2 , 最大电流密度为2148 mA/m^2 。

关键词: 金阳极、微生物燃料电池、微型、光刻、希瓦氏细菌。

简介

微生物燃料电池作为近年来科学界研究的热点之一被广泛关注^[1-2]。大量的工作更多的关注于通过优化燃料电池构型和选取合适电极材料来提高微生物电池能量密度。而目前获得的进展无法满足实际应用要求。微型微生物燃料电池由于其体积小、底物消耗少, 有望应用于医药, 通讯, 且对于评价微生物电化学活性和筛选合适的电池阴极、阳极材料也有良好的应用前景。各种微型微生物电池, 如: 高功率密度微生物燃料电池, 生物膜增强微生物燃料电池, 芯片微生物燃料电池和微生物燃料电池阵列, 已被成功制备。然而这些微生物燃料电池由于制备工艺耗时、复杂, 且组装/拆解、清洗/重新使用等操作复杂, 更由于其产电功率密度低无法满足实际应用要求。因此提高微型微生物燃料电池功率密度成为当前迫切需求。

本文通过溅射沉积金属、紫外光刻和Ar离子束刻蚀等微细加工技术制备一种新型单室微生物燃料电池。由于碳材料(石墨, 碳纸)与微细加工技术工艺不符, 选取高导电活性的Au作为阳极材料。并对微型微生物燃料电池的产电能力进行评估。

1. 实验部分

微型微生物燃料电池制备

本文用负载Au阳极的玻璃作为微型微生物燃料电池(m-MFC)阳极支撑材料, 将打孔后的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为m-MFC腔体, 并与m-MFC阳极支撑材料粘合一起。m-MFC阳极制备和腔体结构如图1和图2A中所示, 具体步骤制备过程如下:

玻璃板(6 × 6 × 2 mm)依次用去污粉、去离子水、丙酮清洗, 然后在热台上110 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤30分钟去除水汽。清洗后的玻璃板放入镀膜机中依次溅射沉积10 nm Cr层和200 nm Au层(图1a), 沉积金属层后的玻璃板, 旋涂一层正型光刻胶瑞红(图1b); 经烘胶后, 通过紫外曝光, 将电极图形转移到正型光刻胶上, 显影后得到阳极电极图形(图1c); 而后将玻璃基底放入Ar离子束刻蚀机中, 经Ar离子束刻蚀, 没有被光刻胶保护的Au层被刻蚀掉, 从而阳极电极图形转移到Au层上(图1d)。最后将Au层上残余光刻胶用丙酮洗掉得到m-MFC Au阳极(图1e)。图1f为阳极的具体结构, 上部分为m-MFC Au阳极活性表面, 下部分为外电路连接部分, 灰色为玻璃基底。

图2A为m-MFC腔体结构图, 尺度为60 mm X 30 mm X 2 mm, 腔体材料为PMMA, 中心8个直径为4 mm孔为m-MFC腔体壁, 侧壁两个直径为1 mm小孔为微生物和底物输出输入管道。m-MFC单个腔体体积为25 μL 。2 mm厚的PMMA腔体作为支撑材料位于Au阳极和附带阴极

基金: 国家同步辐射实验室“教育部创新计划”同步辐射研究生创新基金资助、NSFC(50625825,50878203)和CAS(KZCX2-YW-QN504,KJCX2-YW-H21-01),

1) .hgyu@ustc.edu.cn

Pt/C 材料的 nafion 膜之间 (图 2B)。使用之前, 将 PMMA 阳极腔体和 Au 阳极玻璃基底用 AB 胶 (3-Ton clear, Alteco Co., Japan) 粘在一起。用导电银胶将铜线粘结到阳极连接处, 并用硅橡胶进行绝缘处理。1 mm 不锈钢针头作为微生物和底物输入输出管道。最后用特制金属板将 m-MFC 组装起来。

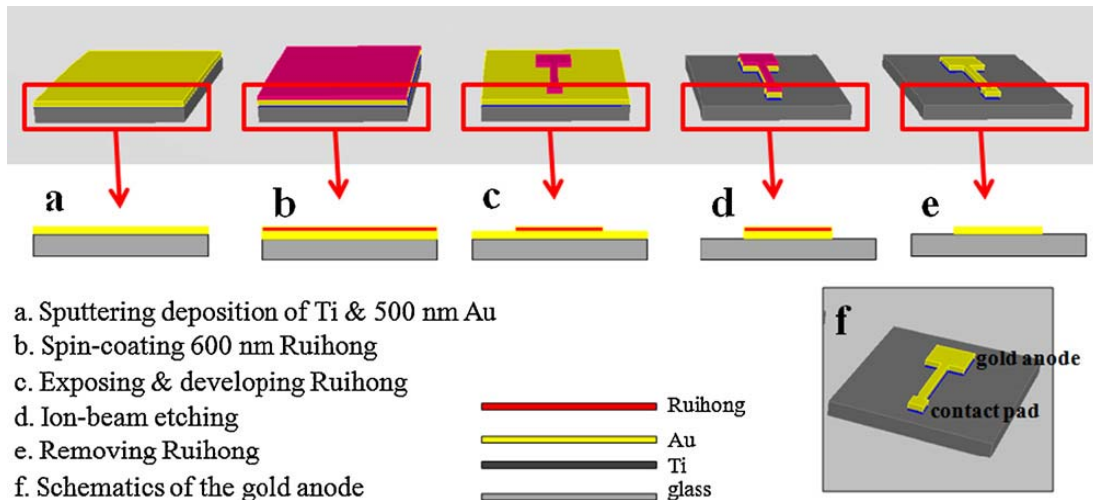


图 1 m-MFC 阳极制备工艺路线图。

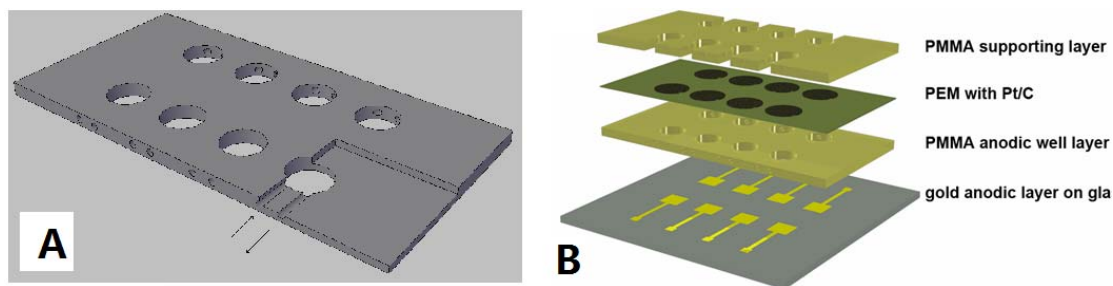


图 2 PMMA 腔体结构图 (A) 和 m-MFC 结构图 (B)。

2. 结果和讨论

2.1 微生物膜表征

m-MFC 经 24h 运行后, 在 m-MFC 阳极上发现大量希瓦氏菌形成的生物膜 (图 3)。生物膜的形成缩短了微生物和 Au 阳极之间物理接触利于微生物和电极之间的电子传递, 从而提高了 m-MFC 产电能力。利用 Au 阳极不仅利于微生物膜形成, 而且提高微生物产电能力。

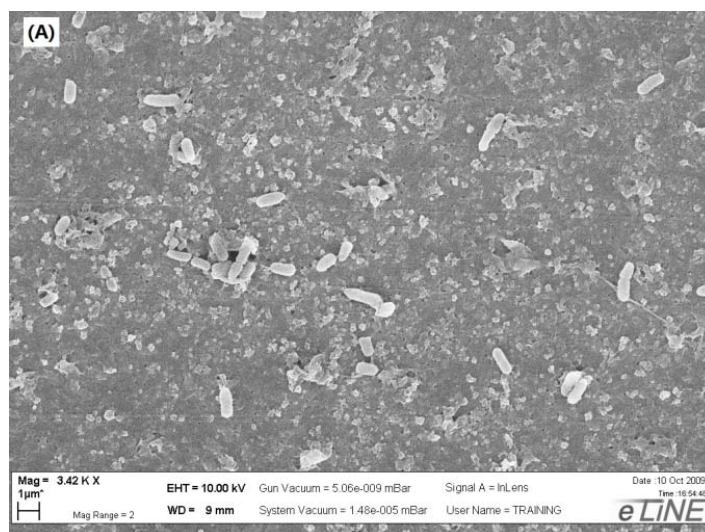


图 3 生物膜电镜图

2.2 不同类型阳极产电能力对比

计时电流法用来分析两种 m-MFC 阳极形状产电能力特性。希瓦氏 MR-1 菌种用作阳极微生物，乳酸作为电子供体，通过施加 0 V vs.Ag/AgCl 电压测定电流随时间变化。如图 4 所示，平板电极稳态电流为 1.1×10^{-4} A，条纹电极稳态电流为 1.4×10^{-5} A，平板电极有很好产电能力。结果表明平板电极电化学活性高于条纹电极。

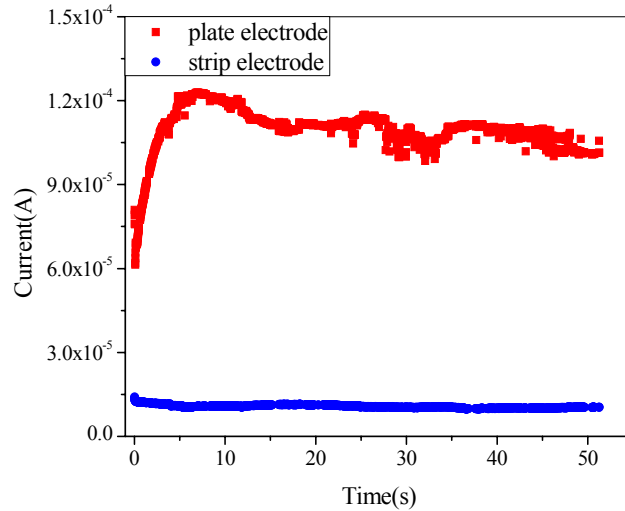


图 4 两种不同形状 m-MFC 阳极产电图

2.3 m-MFC 产电能力评估

本文对 m-MFC 产电能力进行评估。如图 5A 所示，单个 m-MFC 最大输出功率密度为 29 mW/m^2 ，极化曲线中电压随着电流增加到 1.6 微安过程中电压对电流关系为近似直线。此结果和大多数的 m-MFC 报道相符^[3]。

总内阻为 $0.61 \text{ M}\Omega$ ，与极化曲线的拟合斜率一直。和大体积的 MFC 相比，m-MFC 由于阳极和阴极之间接触体积小、空气和质子膜的影响，因此内阻很大。高内阻影响 m-MFC 的最大输出功率同时影响微生物活性。制造具有大比表面积的纳米结构阳极为提高微生物产电能力提供一种方法。

接种微生物引入 m-MFC 之前，在 500 mL 传统的 MFC 中培养一段时间。输出电流密度对时间的关系如图 5B 所示。电流密度在最初的 20 h 内维持在 700 mA/m^2 。40 h 后增加到了 2000 mA/m^2 并维持了 10 h。然后电流密度突然降到初始电流密度值。此 m-MFC 最大电流密度值达到 2148 mA/m^2 ，为其他组报道的最大电流密度值 14 倍^[4]。在我们的工作中，阳极制备方法简单且容易实现。m-MFC 阳极在制作过程中阳极容易被有机物污染，而我们的 m-MFC 阳极活性部分没有观察到被有机物污染。可能是因为我们的 m-MFC 制作方法简单，使用化学物质较少。

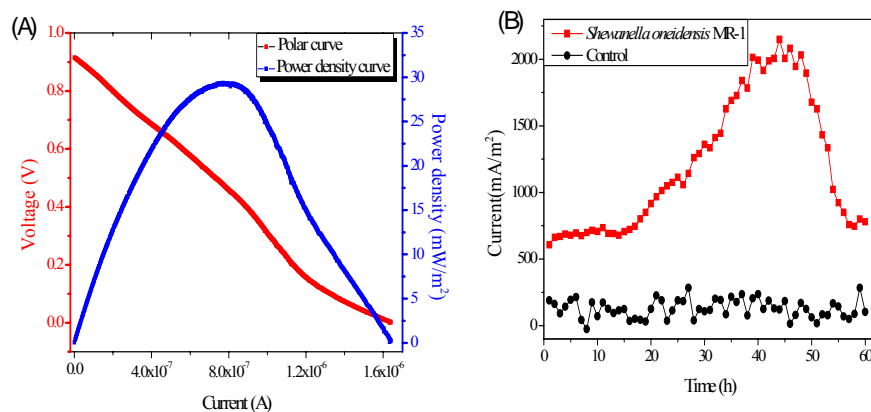


图 5 . m-MFC 极化曲线（红）和功率密度曲线（蓝）(A)；m-MFC 电流密度能力曲线 (B)。

3. 结论

制备和加工一种新型的m-MFC阵列，并对m-MFC的产电能力进行评估。与文献中的m-MFC相比，由于此文中采用的加工方法、构型设计和使用的空气阴极，从而本文中制作的m-MFC具有更高的功率密度 29 mW/m^2 ，和最大电流密度 2148 mA/m^2 。

参考文献

- (1) Logan, B.E., 2009. *Nat. Rev. Microbiol.* 7, 375 - 381.
- (2) Kim, B.H., Chang, I.S., Gadd, G.M., 2007. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 76, 485 - 494.
- (3) Fan, Y.Z., Sharbrough, E., Liu, H., 2008. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8101 - 8107.
- (4) Chiao, M., Lam, K.B., Lin, L.W.J., 2006. *Micromech. Microeng.* 16, 2547 - 2553.

An innovative miniature microbial fuel cell fabricated using photolithography

Yue Zhao, You-Peng Chen, Jian Chu, Shu-Hong Li, Guo-Ping Sheng, Han-Qing Yu,*

Gang Liu, Yang-Chao Tian, Ying Xiong

Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, National Synchrotron Radiation Laboratory, Hefei, 230026, China.

Abstract

Recently microbial fuel cells (MFCs) have attracted increasing interests in both environmental and energy fields. Among the various MFC configurations, miniature microbial fuel cell (mini-MFC) has a great potential for the application in medical, communication and other areas because of its miniature volume and high output power density. In this work, a $25 \mu\text{L}$ single-chamber mini-MFC was fabricated using the photolithography technique. The plate-shaped gold anodic electrode in the mini-MFC showed a higher electrochemical activity than the stripe-shaped one. A biofilm of *Shewanella oneidensis* MR-1 was formed on the surface of gold electrode in this micro-liter-scale MFCs. As a result, a maximum power density of 29 mW/m^2 and a maximum current density of 2148 mA/m^2 were achieved by this single-chamber mini-MFC.

Key words: Gold anode, Microbial fuel cells (MFC) Miniature, Photolithography, *Shewanella oneidensis*.

紫外光刻结合电化学手段制备 SERS 基底

褚健, 赵跃, 李术洪, 陈猷鹏, 俞汉青^{1*}, 刘刚, 田扬超, 熊瑛

(中国科学技术大学化学系环境工程实验室, 同步辐射实验室 合肥 230026)

摘要

我们采用紫外光刻结合电化学沉积的方法制备了大面积(1cm×1cm)的微纳米尺度的花冠状银结构, 并用于表面增强拉曼的研究。实验表明这种花冠状银结构具有优良的拉曼增强效果以及出色的重现性。

关键词

紫外光刻、直流电沉积、花冠状银纳米结构、表面增强拉曼

介绍

拉曼光谱(Raman Spectroscopy, RS)具有样品用量少、前处理简便、无结构损伤、可直接在水中测量以及结构信息丰富等优点。最近, 随着激光、显微镜以及傅里叶变换技术的引入, 拉曼光谱向着快速、精确和高空间分辨的方向不断发展。

由于拉曼光相对于激发光的强度只有 10^{-6} , 通常也只有荧光的千分之一, 其灵敏度差强人意。在 20 世纪 70 年代, 电化学工作者首先在粗糙的 Ag 电极表面观测到了超过预期的拉曼散射增强, 之后表面增强拉曼(Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS)作为一种极具潜力的高灵敏和高选择性的分析手段, 引来了众多科研工作者的关注。在单分子检测, 治病微生物的快速检测与鉴定, 化学武器的检测以及环境监测等诸多领域都有大量的学术文章发表。

但是 SERS 的表现强烈的依赖于增强基底的性能。目前, 主流的增强基底采用在水溶液中化学还原的 Ag 或 Au 的溶胶, 可是这种化学还原法制备的溶胶难以在批次之间保持良好的重现性, 从而限制了 SERS 的推广应用。同时, 也有研究小组采用电子束刻蚀(Electron Beam Lithography, EBL)的方法制备规则的、高度重现性的增强基底。但是由于电子束刻蚀需要昂贵的仪器设备而且这种方法的生产率相对较低限制了它的应用。而普通的紫外光刻工艺又由于受衍射极限的限制, 很难实现数百纳米尺度内的精确图形制造。

本文, 我们以紫外光刻与电化学手段相结合的方式, 在镀金平板玻璃表面制备带有周期性孔洞的光刻胶图形, 并以此为模板进行电化学沉积, 制备了大面积(1cm×1cm)的微纳米尺度的花冠状银结构, 并用作 SERS 的增强基底。这种基底同时具有优良的拉曼增强效果和良好的重现性。

1 实验部分

1.1 花冠状银结构的制备

¹ 通讯作者: hqyu@ustc.edu.cn

玻璃板依次用去污粉、去离子水、丙酮清洗；清洗后的玻璃板在真空镀膜机中依次溅射沉积 10 nm Cr 层和 100nm Au 层；沉积金属层后的玻璃板，旋涂一层正型光刻胶瑞红；经烘胶后，通过紫外曝光，在瑞红上形成直径 $6\mu\text{m}$ 周期 $10\mu\text{m}$ 的周期性孔洞图形。

带有光刻胶图形的镀金玻璃板作为阴极，在银电解液中以钛网为阳极， -1.8V 电沉积 20s；最后用丙酮将光刻胶洗脱，得到生长在金表面的花冠状银结构。

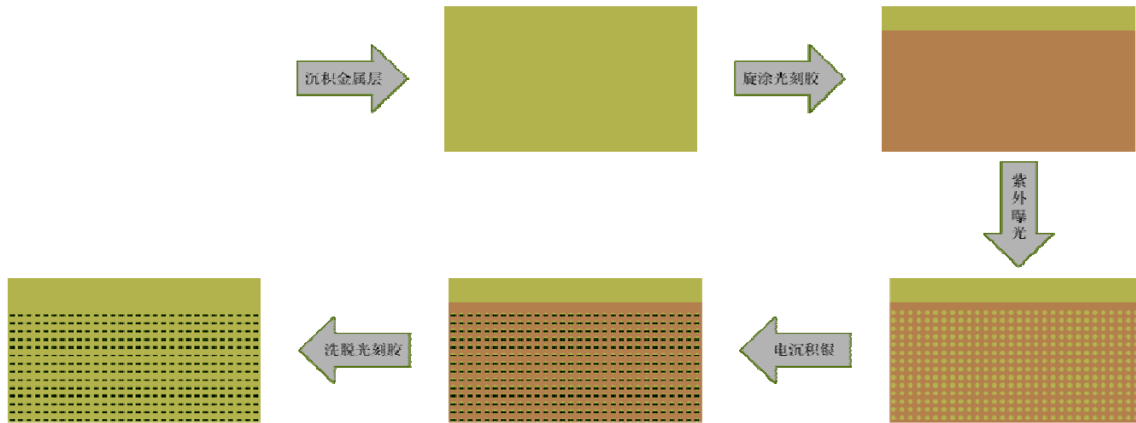


图 1 镀金玻璃板上制备花冠状银结构的过程示意图

1.2 对花冠状银结构的表征

我们使用扫描电子显微镜对这种结构进行了形貌表征，并采用结晶紫染料作为探针分子测试该结构的拉曼增强效果。

2 结果(阶段性)

紫外光光刻在光刻胶上形成周期性的孔洞，孔洞中暴露出底层的金。在后续的电沉积过程中，银就沉积在金的表面。

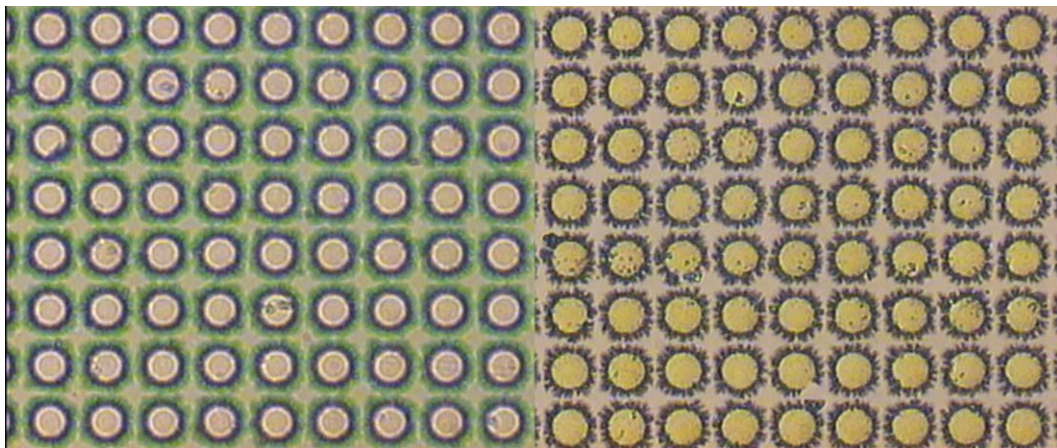


图 2 带有光刻胶模板的镀金玻璃板在 -1.8V 沉积 20s 后得到的花冠状银结构的显微镜照片(左)，去除光刻胶之后的银结构(右)。图中圆形区域直径 $6\mu\text{m}$ 周期 $10\mu\text{m}$ 。

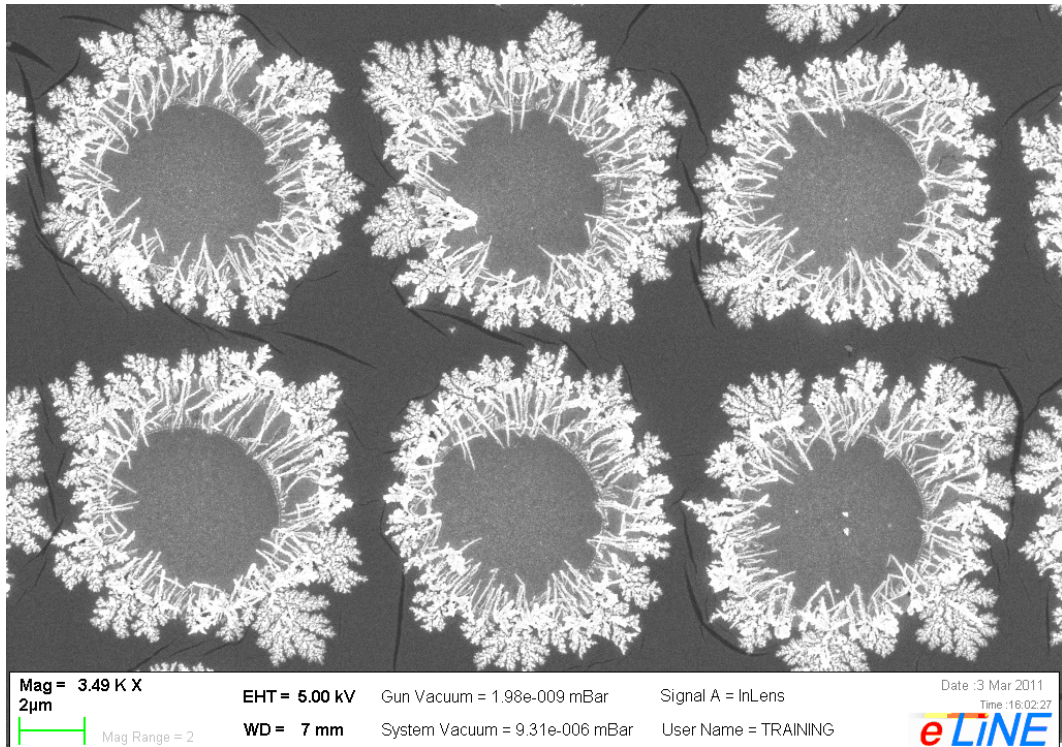


图 3 花冠状银结构的 SEM 照片

选择合适的电镀液成分以及电沉积方法，我们可以得到多种形貌的银结构。SEM 照片清晰的显示出银在金表面呈现为一种花冠状的结构。依据我们以往了知识这种结构应该具有较好的拉曼增强效果。

在以结晶紫为探针的拉曼测试中，这种花冠状的银结构确实表现出优秀的拉曼增强效果。因为紫外光刻所得到的光刻胶图形非常规整，后续的电沉积过程中得到的银结构也非常规则。

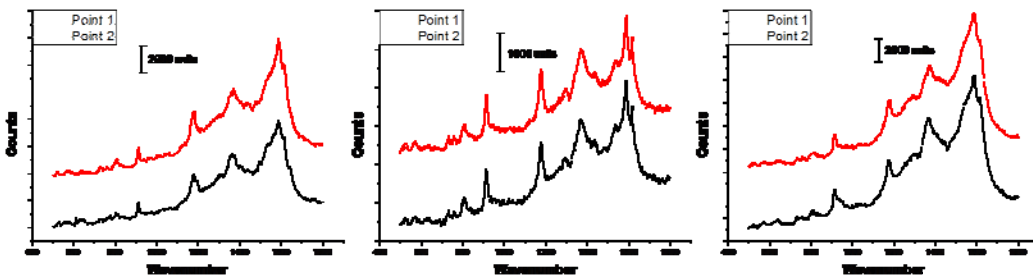


图 4 将结晶紫的溶液滴在具有花冠状银结构的镀金玻璃板表面并采集拉曼信号。实验参数：激发波长：514.5 nm，采集时间：10 s，工作物镜：50X，结晶紫浓度：0.3 ppm。上图为三次独立测试。

不同于以往使用的金/银溶胶，得益于花冠状银结构的规则性，该材料作为拉曼增强基底时的重现性要好很多。

3 结论

紫外光刻技术在制备大面积微米尺度规则图形方面具有稳定、廉价、高效等优势。电化学或者其他手段的引入可以进一步拓展这种传统光刻技术的应用范围。这份工作成功的证明了这两种加工

手段的结合可以用于制备 SERS 基底, 以及其他应用的可能性。

参考文献

1. Nie SM, Emery SR. 1997. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science* 275:1102–6
2. Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman LT, Itzkan I, et al. 1997. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.* 78:1667–70
3. Zhang X, Young MA, Lyandres O, Van Duyne RP. 2005. Rapid detection of an anthrax biomarker by surface-enhanced Raman spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 127:4484–89
4. Patel IS, Premasiri WR, Moir DT, Ziegler LD, 2008. Barcoding bacterial cells: a SERS-based methodology for pathogen identification. *J. Raman Spectrosc.* 39: 1660–1672
5. Stuart DA, Biggs KB, Van Duyne RP. 2006. Surface-enhanced Raman spectroscopy of half-mustard agent. *Analyst* 131:568–72
6. Stokes DL, Alarie JP, Ananthanarayanan V, Vo-Dinh T. 1999. Fiber optic SERS sensor for environmental monitoring. *Proc. SPIE.* 3534:647–54
7. Li K, Clime L, Tay L, Cui B, Geissler M, Veres T. 2008. Multiple surface plasma resonances and near-infrared field enhancement of gold nanowells. *Anal. Chem.* 80. 4945–4950

Fabrication of A Novel Crown-Like SERS Substrate via Photolithography and Electrochemical Deposition

Jian Chu, Yue Zhao, Shuhong Li, Youpeng Chen, Hanqing Yu*, Gang Liu, Yangchao Tian,

Ying Xiong

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China,
National Synchrotron Radiation Laboratory, Hefei, 230026, China.)

Abstract

A novel crown-like silver structure, serving as SERS substrates, has been fabricated through photolithography and electrochemical deposition. This substrates exhibits great effect on raman enhancement and excellence reproducibility.

Key words:

Photolithography, Electrochemical Deposition, Crown-Like Silver Structure, SERS

* E-mail: hqyu@ustc.edu.cn

X 射线螺旋波带片制备技术

高南¹⁾, 朱效立, 李海亮, 谢常青

(中国科学院微电子研究所, 纳米加工与新器件集成技术实验室 北京 100029)

摘要: 本文将电子束曝光和 X 射线曝光技术相结合以制造 X 射线波段螺旋波带片。用电子束曝光和微电镀技术在镂空薄膜上制备母波带片 X 射线掩模版, 用 X 射线曝光和微电镀技术小批量复制螺旋波带片。研制成可用于 1.24 nm 波长的螺旋波带片, 其最外环宽度为 200 nm, 金吸收体厚度为 700 nm, 占空比合理, 侧壁陡直, 结构优良。

关键词 螺旋波带片, 电子束光刻, X 射线光刻, X 射线成像

1 引言

螺旋波带片是一种新型衍射光学元件^[1,2], 用于聚焦或成像。作为聚焦元件, 其可将入射平面光聚为中心光强为零的空心光斑, 此性质的典型应用是粒子调控^[3-5]; 作为成像元件, 它可实现边缘增强成像, 提高成像的对比度, 为 X 射线成像提供新的思路和手段^[6-9]。

文献[6]报道了 X 射线波段螺旋波带片的制备及实验验证。作为 X 射线元件, 要求器件具有足够的吸收体和较为陡直的侧壁, 同时占空比误差要小。本文将电子束曝光和 X 射线曝光技术相结合, 研究 X 射线波段螺旋波带片制备的关键技术, 制备了 1.24 nm 波长的螺旋波带片。

2 螺旋波带片及其性质

螺旋波带片(图 1)能同时实现透镜和径向希尔伯特变换^[10], 具有特殊的聚焦和成像性质。径向希尔伯特变换, 是将函数 $g(x, y)$ 与卷积核 $h_p(r, \theta)$ 进行卷积。

$$g'(x, y) = g(x, y) * h_p(r, \theta)$$

其中, $h_p(r, \theta)$ 的傅立叶变换满足 $H_p(\rho, \varphi) = \exp(iP\varphi)$, P 为相应径向希尔伯特变换的阶数。径向希尔伯特变换的效果是边缘增强(图 2)。图 2(a) 为一个方形物体, 经过 1 阶径向希尔伯特变换后, 获得图 2(b) 的边缘增强图像。

透镜的孔径函数相当于成像系统的频域滤波函数^[11], 在透镜的透过函数 $\exp(-ikr^2/2f)$ 中加入函数 $\exp(iP\varphi)$ 时, 就相当于在此透镜中集成了径向希尔伯特变换, 此即螺旋波带片边缘增强成像的原理。波带片是一种二值器件, 须在此透镜的基础上进行二值化。完整的螺旋波带片的透过函数可表示为:

$$t(r, \theta) = \begin{cases} 1, & \text{if } \text{img}[\exp[kr^2/(2f) - P\theta]] > 0 \\ 0, & \text{if } \text{img}[\exp[kr^2/(2f) - P\theta]] \leq 0 \end{cases}$$

1) E-mail: gaonan@ime.ac.cn

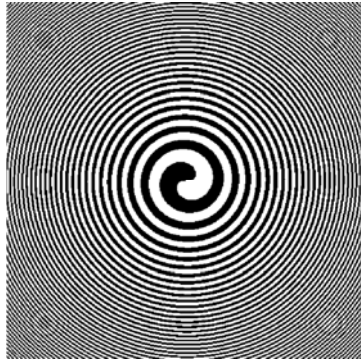


图 1 螺旋波带片示意图

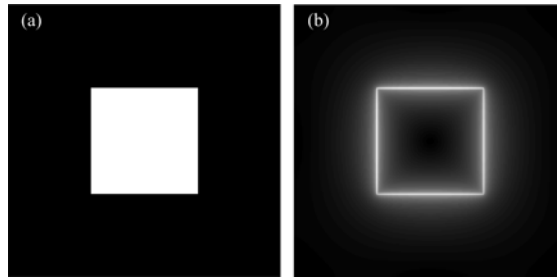


图 2 方形物体 (a) 及其径向希尔伯特变换后形成的边缘增强图像 (b)

3 螺旋波带片的制备技术

我们设计了一块用于 X 波段相衬成像的一阶螺旋波带片，工作波长为 1.24 nm，焦距为 100 mm，环带数为 387，最外环宽度为 200 nm，金吸收体厚度为 700 nm。

我们将电子束光刻和 X 射线光刻相结合来制备螺旋波带片。先用电子束光刻和微电镀获得螺旋波带片的母版，将其作为掩模进行 X 射线光刻。电子束光刻分辨率高、适用于任意复杂图形；X 射线光刻效率高、器件侧壁陡直，两者结合可批量制备优质的螺旋波带片。

3.1 螺旋波带片母版的制备流程

电子束光刻制作的螺旋波带片母版系在聚酰亚胺镂空薄膜上形成金的吸收体图形。制备步骤如图 3 所示。

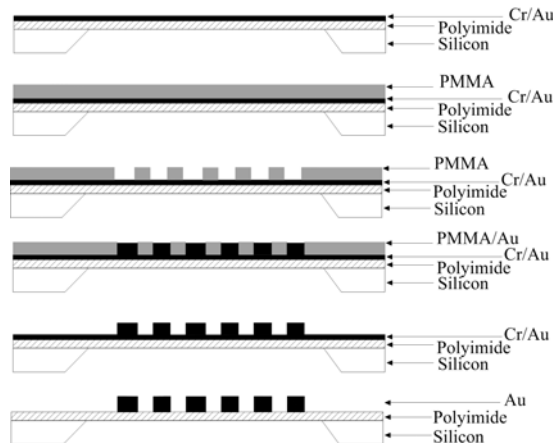


图 3 电子束光刻制备母版的工艺流程

在硅片上旋涂 3 μm 聚酰亚胺，经热处理后，用酸性腐蚀液腐蚀硅片，形成聚酰亚胺镂空薄膜。用电子束蒸发在薄膜上先后积淀 5 nm 的铬和 10 nm 的金，作为电镀的种子层。旋涂 400 nm 厚的 ZEP520A 光刻胶，在 JBX-6300FX 电子束曝光机上曝光，对二甲苯显影 40 s，异丙醇清洗后用氧反应离子刻蚀去除显影区域的残胶，在显影区域外形成电镀电极。用亚硫酸盐金电镀液进行电镀，将光刻图形转移到金层上，电镀厚度约为 380 nm。最后用甲基丙烯酸甲酯去除 ZEP520A 胶，用氩离子刻蚀去除电镀种子层，由此制备出螺旋波带片的母版。

图 4 所示是母版的扫描电镜照片，最外环金吸收体的宽度稍大于 200 nm，而透光部分则稍小于 200 nm，这是为了抵消在后续的 X 射线光刻中图形的展宽。

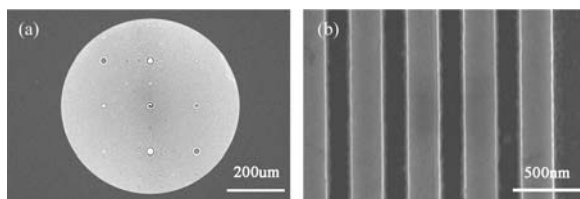


图 4 螺旋波带片母版的 SEM 图
(a) 整体照片，(b) 最外环结构照片

3.2 螺旋波带片的复制流程

X 射线复制类似于传统的接近式光学曝光，但光源为同步辐射源，掩模是前述母版。X 射线复制螺旋波带片的工艺流程如图 5 所示。在硅片上旋涂 1 μm 的聚酰亚胺并进行热处理，蒸上 5 nm 的铬和 10 nm 的金，再旋涂 800 nm 厚的 PMMA 光刻胶。用母版作掩模，对衬底进行 X 射线接触式曝光，用甲基异丁基甲酮与异丙醇体积比 1:3 的显影液显影 40 s，经异丙醇清洗，得到螺旋波带片的光刻胶图形。用氧反应离子刻蚀去除残胶，并形成电极，再进行亚硫酸盐金电镀液电镀，电镀厚度为 700 nm。用丙酮和无水乙醇去除 PMMA 胶，用氩离子刻蚀去除电镀种子层，用酸性腐蚀液将背面的体硅腐蚀掉，获得螺旋波带片成品。整个流程与母版的制作大致相同，区别在于：(1) PMMA 光刻胶成本较低，适于批量复制；(2) 对体硅的腐蚀在最后一步进行，以在 X 射线曝光中实现掩模和衬底更为紧密的接触，减小两者的间隙；(3) 旋涂聚酰亚胺的厚度为 1 μm ，因作为最终器件，在保证稳定支撑的前提下尽量减少镂空薄膜对光的吸收。

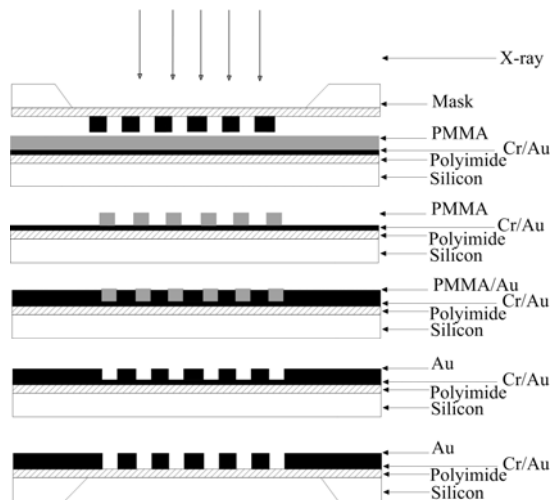


图 5 X 射线光刻复制螺旋波带片的工艺流程

图 6 为该螺旋波带片的 SEM 图。对图 6(c) 作多点测量，取平均，可得最外环的占空比为 1:1.1，误差在 10% 以内，器件的占空比控制较为理想。由图 6(d)，器件具有陡直的侧壁结构。

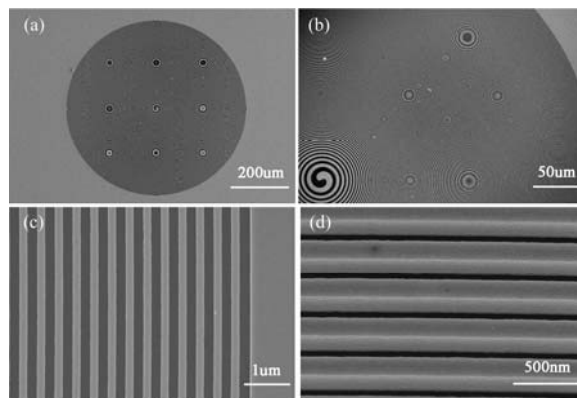


图 6 螺旋波带片的扫描电镜图
(a) 整体图，(b) 中心附近结构，
(c) 最外环结构，(d) 最外环附近的斜视图

3.3 占空比的控制

由于电子束光刻和 X 射线光刻的工艺步骤都不可避免地带来图形的展宽，从而对占空比造成较大的影响，由此我们采用了一定的补偿措施来尽量控制最终器件的占空比。

在 X 射线复制阶段，由于 X 射线在母版中传输具有波导效应，在离开母版到达衬底的传输过程中又具有衍射效应，同时在光刻胶中激发的二次电子会受到散射而发散开来，都将导致母版的图形不会 1:1 地转移到衬底上，曝光区域会有一定程度的展宽。

为了消除展宽，我们在母版制作中，通过实验来确定合适的电子束曝光剂量，使得显影电镀得到的母版的最外环金吸收体宽度比设计值 (200 nm) 大 30 nm 左右 (图 4b)。在 X 射线复制中，30 nm 的误差与 X 射线光刻固有的展宽相抵消，从而获得较理想的占空比结构 (图 6c)。

4 结论

应用电子束光刻与 X 射线光刻相结合的方法，批量制备了用于 1.24 nm 波长的螺旋波带片，最外环宽度为 200 nm，金吸收体厚度为 700 nm。在制备过程中，通过对母版占空比的修正，补偿了 X 射线光刻固有的展宽效应，获得了最外环占空比近似为 1:1 的图形结构。制备出的器件满足设计要求，具有优良的结构质量，可以应用于软 X 射线成像研究。

致谢

感谢中国工程物理研究院激光聚变研究中心易涛助理研究员在螺旋波带片的设计和测试方面的指导和协作。感谢合肥国家同步辐射实验室的刘刚教授、北京同步辐射实验室的伊福廷研究员和张菊芳工程师在 X 射线曝光方面给予的大力支持和帮助。

参考文献 (References)

- 1 Heckenberg N R, McDuff R, Smith C P, *et al.* Opt Lett, 1992, 17: 221–223
- 2 Cojoc D, Kaulich B, Carpentiero A, *et al.* Microelectron Eng, 2006, 83: 1360–1363

- 3 Grier D G. Nature, 2003, **424**: 810-816
- 4 Gahagan K T, Swartzlander G A Jr. Opt Lett, 1996, **21**: 827-829
- 5 Paterson L, MacDonald M P, Arlt J, *et al.* Science, 2001, **292**: 912-914
- 6 Sakdinawat A, Liu Y. Opt Lett, 2007, **32**: 2635-2637
- 7 易涛, 董建军, 朱效立, 等. 光学学报, 2010, **30**: 753-757
YI Tao, DONG Jianjun, ZHU Xiaoli, *et al.* Acta Optica Sinica, 2010, **30**: 753-757
- 8 易涛, 曹磊峰, 刘慎业, 等. 光电子·激光, 2010, **21**: 1089-1092
YI Tao, CAO Leifeng, LIU Shenyue, *et al.* Journal of Optoelectronics•Laser, 2010, **21**: 1089-1092
- 9 易涛, 曹磊峰, 杨国洪, 等. 强激光与粒子束, 2010, **22**: 2075-2078
YI Tao, CAO Leifeng, YANG Guohong, *et al.* High Power Laser and Particle Beams, 2010, **22**: 2075-2078
- 10 Davis J A, McNamara D E, Cottrell D M, *et al.* Opt Lett, 2000, **25**: 99-101
- 11 Goodman J W. Introduction To Fourier Optics, McGraw-Hill, 1996

Fabrication techniques of X-ray spiral zone plates

Gao Nan ¹⁾, Zhu Xiaoli, Li Hailiang, and Xie Changqing

(Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract The techniques to make X-ray spiral zone plates using electron beam and X-ray lithography were studied. A master mask was fabricated on polyimide membrane by E-beam lithography and micro-electroplating. Spiral zone plates were efficiently replicated by X-ray lithography and micro-electroplating. By combining the techniques, spiral zone plates at 1 keV energy were successfully fabricate. With an outermost zone width of the 200 nm, and the gold absorbers thickness of 700 nm, the high quality zone plates can be used for X-ray phase contrast microscopy.

Key words Spiral zone plate, Electron beam lithography, X-ray lithography, X-ray imaging

1) E-mail: gaonan@ime.ac.cn

Origin of ferromagnetism in self-assembled Ga_{1-x}Mn_xAs quantum dots grown on Si

S. L. Wang,¹ L. Chen,¹ K. K. Meng,¹ P. F. Xu,¹ H. J. Meng,¹ J. Lu,¹ W. S. Yan,² and
J. H. Zhao^{1,a)}

¹State Key Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, P.O. Box 912, Beijing 100083, China

²National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China

Abstract: Self-assembled Ga_{1-x}Mn_xAs magnetic semiconductor quantum dots have been grown on Si (001) substrates using droplet epitaxy by molecular-beam epitaxy. Structural characterization reveals that these dots possess a zinc-blende lattice. The Ga_{1-x}Mn_xAs quantum dots with 8% Mn content are ferromagnetically soft and slightly anisotropic at low temperature, and show the superparamagnetic behavior with a blocking temperature of 20 K in the in-plane direction. Moreover, the results of x-ray absorption near edge structure provide direct evidences for the substitutional Mn²⁺ ion with a half-filled *d*⁵ configuration for the Ga site, suggesting the hole-mediated ferromagnetism in zero-dimensional Ga_{1-x}Mn_xAs quantum dots.

Keywords: Ga_{1-x}Mn_xAs quantum dots; Spintronics; Droplet epitaxy; XANES

*Supported by National Natural Science Foundation of China under Grant Nos. 60836002, 10920101071.

*Electronic mail: jhzhao@red.semi.ac.cn

1 Introduction

Semiconductor spintronics demands for a new class of materials combining standard semiconductors with magnetic elements to manipulate spins as an additional degree of freedom.^{1,2} Because of the advantages of their extremely small size, low-dimensional characteristics and unique magnetic properties, semiconductor quantum dots (QDs) incorporating magnetic ions provide a promising way to apply spin-dependent functions to semiconductor microelectronics and nanotechnology.³⁻⁵ Theoretical calculations revealed that the ferromagnetism in magnetic semiconductor QDs may persist to higher temperature than in bulk structures due to the strong Coulomb interaction and quantum confinement effect.^{6,7} In addition, various experimental studies demonstrated that spin states in magnetic semiconductor QDs could be controlled by external fields, such as optical, electric, or magnetic fields.⁸⁻¹¹ In the past decades, great efforts have been devoted to growing III-V magnetic semiconductor QDs on GaAs substrates, such as Mn or Cr-doped InAs QDs.¹²⁻¹⁸ Recently, intensive attention has been focused on technologically significant group IV semiconductor based nanomagnets, especially Mn-doped Ge QDs.¹⁹ Most of these researches affirmed

that the prepared QDs exhibited clear macro-ferromagnetism at room temperature. However, specific mechanism of magnetism in magnetic semiconductor QDs is still lack of detailed studies.

On the other hand, since the pioneering work steered by Ohno *et al.*,²⁰ Ga_{1-x}Mn_xAs has been a typical material in the family of ferromagnetic semiconductors, which has a highest Curie temperature (T_C) up to 191 K to date.²¹ Following the progress of growing epitaxial layers, studies on the fabrication and magnetic properties of Ga_{1-x}Mn_xAs nanodots have been reported lately.^{22,23} Considering that Ga_{1-x}Mn_xAs is the most representative magnetic semiconductor and Si is the most widely used semiconductor in current integrated circuits, an investigation on the growth technique and magnetic characteristics of Ga_{1-x}Mn_xAs QDs on Si would be obviously useful and interesting.

In this letter, we present the first study of growing Ga_{1-x}Mn_xAs QDs on Si (001) substrates by self-assembled droplet epitaxy using molecular-beam epitaxy (MBE), and focus on one sample with 8% Mn content, providing insights into the origin of ferromagnetism in Ga_{1-x}Mn_xAs QDs by a comprehensive analysis of magnetic properties and lattice structure of the dots, as well as the electronic configuration of Mn impurities.

2 Experiments

We used droplet epitaxy to grow self-assembled Ga_{1-x}Mn_xAs QDs on unpatterned Si (001) substrates by MBE (V80 MARKI). After chemical cleaning and removal of surface oxides by 5% HF solution, Si substrates were introduced into the MBE chamber, and then thermal cleaned by a 600 °C annealing for 15 min in vacuum. Firstly, Ga droplets were deposited at the substrate temperature (T_s) of 300 °C with a Ga cell temperature of 868 °C and no As flux. In this stage, the background pressure was kept under 1×10^{-9} Torr and the total amount of supplied Ga was nominally 1.5 monolayers (MLs). Next, As₄ and Mn were codeposited at $T_s = 250$ °C to crystallize the Ga droplets and form Ga_{1-x}Mn_xAs QDs under the As flux of 5×10^{-6} Torr and As/Mn flux ratio of 200.

3 Results and discuss

Surface morphologies of the sample were extracted from atomic force microscope (AFM) analysis. Figure 1(a) shows a $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ two-dimensional AFM image. We can see that the Ga_{1-x}Mn_xAs dots are clearly formed on the surface of Si substrate. The grain size analysis indicates that the mean diameter and density of the QDs are 16.5 nm and $2.48 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, respectively. Fig. 1(b) is the height profile along the line in Fig. 1(a). The average height of QDs in this area of $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ is 5.27 nm.

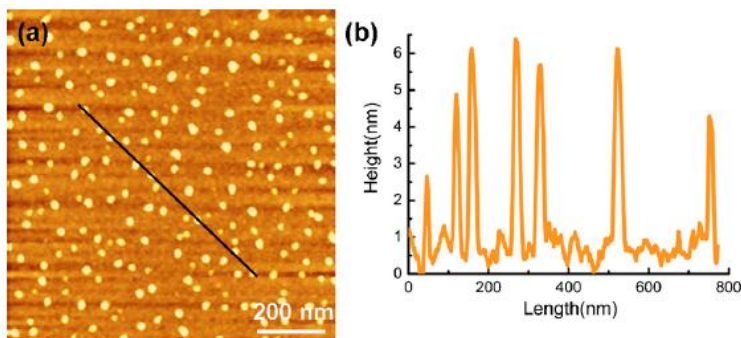


Fig. 1. AFM analysis of Ga_{1-x}Mn_xAs QDs on Si (001). (a) A typical $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ two-dimensional AFM image of the sample surface. (b) Height profile along the black line in (a).

The structural characteristics and Mn composition of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ QDs were determined by transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) in scanning TEM mode. Figure 2(a) is a typical cross-sectional TEM image and shows a large area morphology of the sample. From this picture, we can see that nanoscale QDs are visibly distributed on the surface of the substrate. High-resolution TEM (HRTEM) image in Fig. 2(b) shows that the dot with a dome shape is crystalline and its lattice structure is identical with that of the substrate, revealing that the dot possesses a zinc-blende structure. This point is also demonstrated by the same two-dimensional electron diffraction patterns of the substrate and dot obtained by fast Fourier transform (FTT) in the right of Fig. 1(a). Although some defects can be observed around the interface, which were probably caused by exchange interaction between Si and Ga droplet during the growing procedure, lattice orientation of the QD is uniform with the matrix, indicating the epitaxial growth of QDs on Si.

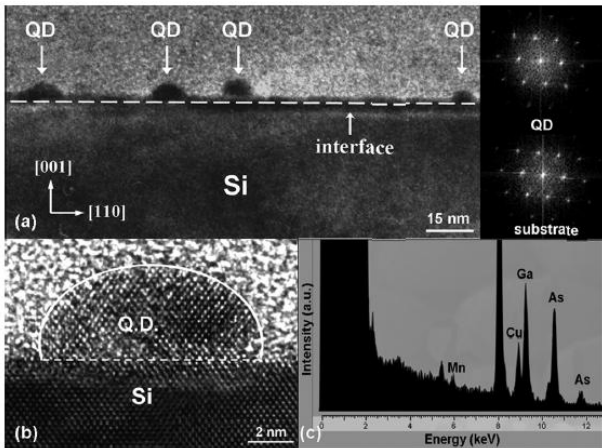


Fig 2. Cross-sectional TEM images of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ QDs grown on Si (001). (a) A large area image of the sample surface. (Right) The FFT patterns of the QD and Si substrate. (b) A HRTEM image of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ QD showing the detailed lattice structure. (c) EDS showing that Ga, Mn, As are present in the $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ QDs.

The result of EDS over QDs is shown in Fig. 2(c) where the Ga, As and Mn peaks can be distinctly observed. It reveals the Mn/Ga atomic ratio of about 3.8:49.0 and the average Mn concentration could be estimated to be approximately 8%. In previous studies on self-assembled magnetic QDs grown by the Stranski-Krastranow mode, the diffusion of doped Mn or Cr into the substrate was difficult to avoid.^{15,17,19} In this study, the EDS analysis over the substrate underneath the interface reveals that there is no Mn detectable in the Si substrate. This is mainly attributed to the growth way of droplet epitaxy. During the growing process, Ga was firstly supplied onto the substrate and formed into droplets, and when Mn deposited subsequently, Ga droplets could avaiably obstruct the diffusion of Mn into the substrate as a barrier.

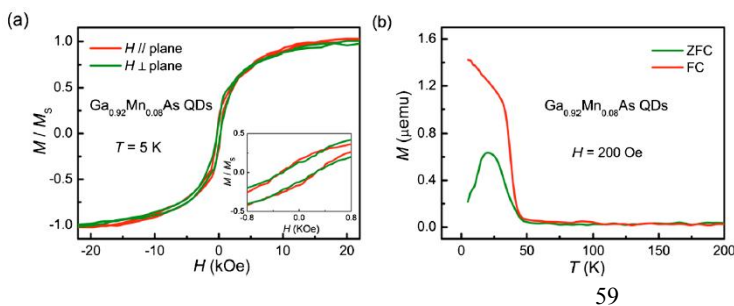


Fig. 3. (a) The normalized field-dependent magnetization (Inset) The low field range. (b) ZFC and FC curves measured with an 200 Oe in-plane magnetic field.

Magnetic properties of $\text{Ga}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{As}$ QDs were measured by a superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer. Figure 3(a) and its insets show the normalized field-dependent magnetization for different directions of the magnetic field. Magnetic hysteresis is observed at 5 K, indicating the dots are ferromagnetic at low temperature. The coercivity with the field parallel to the film plane is 268 Oe, and 252 Oe with the field perpendicular to the plane. Small coercivity in both directions features a soft ferromagnetism. Subtle differences between these two loops reflect a slight magnetic anisotropy. This is unlike that found in two-dimensional layers of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ epitaxial films usually exhibit distinct anisotropy due to the strong biaxial crystalline anisotropy of the strained $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layer on the slightly lattice mismatched substrate.²⁴ In this work, Ga droplets are first deposited on the substrate and relaxed, so the $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ lattice in the dots is not strongly affected by the strain of Si substrate, leading to the slightly anisotropic behavior.

Figure 3(b) shows the magnetization moments of $\text{Ga}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{As}$ QDs in zero-field cooled (ZFC) and field cooled (FC) conditions measured under an applied magnetic field of 200 Oe. From the two curves, we can see a significant dividing point at $T = 42$ K. Above $T = 42$ K, the magnetic moments in two curves are equivalent, while below this temperature, the ZFC moment is smaller than the FC moment. This behavior is ascribed to superparamagnetism, induced by thermal fluctuations destabilizing the magnetization direction in nanoscale ferromagnetic particles.²⁵ A ZFC peak is observed at around 20 K, corresponding to the maximum moment. This peak temperature is normally called the blocking temperature (T_B). It means that below T_B the spin systems are stable and the dots exhibit ferromagnetic behavior, as shown in Fig. 3(a). The T_C of $\text{Ga}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{As}$ QDs is around 50 K. Compared to common $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ films with equivalent Mn contents, it seems a little low. This may be caused by the defects and inhomogeneous distribution of Mn in QDs, and suggests that the growth condition of droplet epitaxy needs to be further improved.

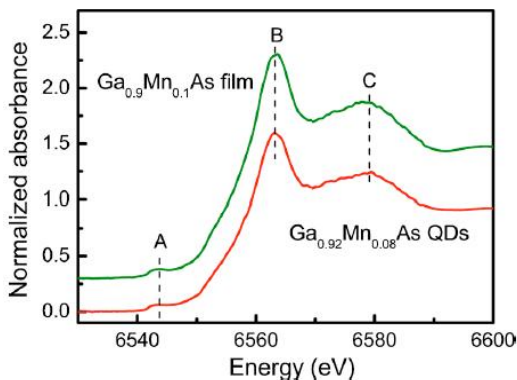


Fig. 4. Normalized Mn K -edge XANES spectra of $\text{Ga}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{As}$ QDs and $\text{Ga}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{As}$ film.

Since magnetic properties of diluted magnetic semiconductors (DMSs) are strongly dependent

on the electronic configuration of Mn dopants, we used X-ray absorption near edge structure (XANES) to obtain direct information about the electronic state of Mn element and the surrounding environment. Figure 4 shows the Mn *K*-edge XANES spectra of two samples, the Ga_{0.92}Mn_{0.08}As QDs in this study and a single-crystalline Ga_{0.9}Mn_{0.1}As film with zinc-blende structure as a reference sample. From the XANES spectra, the electronic structure and chemical bond of Mn atoms in Ga_{0.92}Mn_{0.08}As dots can be deduced as elaborated in the following: (a) Three visible peaks, the small pre-edge peak A at 6543 eV, the dominant main peak B at 6563 eV and the shoulder peak C at 6579 eV, are all at the same positions. Strong shape resemblances of the two spectra indicate the similar influence of the 1st coordination shell. This point is in good agreement with the HRTEM results that both Ga_{0.92}Mn_{0.08}As QDs and Ga_{0.9}Mn_{0.1}As film possess a zinc-blende lattice structure. That means when Mn substituting for the Ga site in GaAs host, one Mn atom is bound to four As atoms in a tetrahedral coordination. (b) The Mn absorption edge (peak B) on the two spectra is at a uniform position, suggesting the same valence state of Mn in the two surroundings. It is generally accepted that in Ga_{1-x}Mn_xAs films, the substitutional Mn (Mn_{Ga}) performs 2+ valence state and acts as an acceptor, so we affirmed that there are certain substitutional Mn²⁺ ions in the Ga_{0.92}Mn_{0.08}As QDs. (c) It is noteworthy that a single peak (peak A) is observed at the pre-edge region on each spectrum. This peak is mainly ascribed to the dipole transitions from Mn (1*s*) to Mn (3*d*/4*p*) states. These are not forbidden, because the Mn(4*p*) orbitals have the *t*₂ symmetry in the tetrahedral induced by the four ligands, and therefore a *p-d* hybridization of the Mn states can occur.²⁶ There is only one pre-edge peak present due to the *d*⁵ configuration with half-filled Mn(*d*) state of Mn_{Ga}.²⁷ Identical pre-edge feature containing only one single-peak, as a fingerprint for the Mn²⁺ state with *d*⁵ configuration, has been found earlier in the Mn *K*-edge XANES of Ga_{1-x}Mn_xAs, Zn_{1-x}Mn_xTe DMSs and MnTe with zinc-blende structure.²⁶⁻²⁹ Based on the analysis and deduction above, we conclude that the substitutional Mn²⁺ ion with a half-filled *d*⁵ local structure is confirmed as a predominantly detectable electronic configuration of Mn element in the Ga_{0.92}Mn_{0.08}As dots, and like Ga_{1-x}Mn_xAs DMS films, the long-range ferromagnetic order in zero-dimensional Ga_{1-x}Mn_xAs QDs is also probably mediated by holes provided by Mn_{Ga} that acts as an acceptor.

References

- ¹H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998).
- ²S. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- ³I. Žutić, Jaroslav Fabian and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
- ⁴S. C. Erwin, L. J. Zu, M. I. Hafler, A. L. Efros, T. A. Kennedy and D. J. Norris, *Nature (London)* **436**, 91 (2005).
- ⁵R. Beaulac, P. I. Archer, S. T. Ochsenbein, and D. R. Gamelin, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3873 (2008).
- ⁶P. Lyu and K. Moon, *Eur. Phys. J. B* **36**, 593 (2003).
- ⁷R. M. Abolfath, P. Hawrylak, I. Žutić, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 207203 (2007).
- ⁸M. Ouyang and D. D. Awschalom, *Science* **301**, 1074 (2003).

- ⁹S. Mackowski, T. Gurung, T. A. Nguyen, H. E. Jackson, and L. M. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3337 (2004).
- ¹⁰S. Chakrabarti, M. A. Holub, P. Bhattacharya, T. D. Mishima, M. B. Santos, M. B. Johnson, and D. A. Blom, *Nano Lett.* **5**, 209 (2005).
- ¹¹Y. Léger, L. Besombes, J. Fernández-Rossier, L. Maingault, and H. Mariette, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 107401 (2006).
- ¹²S. P. Guo, H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura and Y. Ohno, *Appl. Surf. Sci.* **130**, 797 (1998).
- ¹³Y. K. Zhou, H. Asahi, J. Asakura, S. Okumura, T. Tashima, J. Sato, K. Asami and S. Gonda, *Physica E* **7**, 1001 (2000).
- ¹⁴H. C. Jeon, Y. S. Jeong, T. W. Kang, T. W. Kim, K. J. Chung, K. J. Chung, W. Jhe and S.A. Song, *Advan. Mater.* **14**, 1725 (2002).
- ¹⁵M. Holub, S. Chakrabarti, S. Fathpour, P. Bhattacharya, Y. Lei, and S. Ghosh, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 973 (2004).
- ¹⁶Y. F. Chen, J. H. Huang, W. N. Lee, T. S. Chin, R. T. Huang, F. R. Chen, J. J. Kai and H. C. Ku, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 022505, (2007).
- ¹⁷Y. H. Zheng, J. H. Zhao, J. F. Bi, W. Z. Wang, Y. Ji, X. G. Wu and J. B. Xia, *Chin. Phys. Lett.* **24**, 2118 (2007).
- ¹⁸H. J. Meng, J. Lu, S. Yan, P.H. Tan, J.H. Zhao, *Europhys. Lett.* **84**, 58007 (2008).
- ¹⁹F. X. Xiu, Y. Wang, J. Y. Kim, A. Hong, J. S. Tang, A. P. Jacob, J. Zou and K. L. Wang, *Nat. Mater.* **9**, 337 (2010).
- ²⁰H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 363 (1996).
- ²¹L. Chen, S. Yan, P. F. Xu, J. Lu, W. Z. Wang, J. J. Deng, X. Qian, Y. Ji, and J. H. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 182505 (2009).
- ²²S. P. Bennett, L. Menon, and D. Heiman, *J. Appl. Phys.* **104**, 024309 (2008).
- ²³J.-P. Adam, S. Rohart, J. Ferré, A. Mougin, N. Vernier, L. Thevenard, A. Lemaître, G. Faini, and F. Glas, *Phys. Rev. B* **80**, 155313 (2009).
- ²⁴C. Gould, K. Pappert, G. Schmidt, and L. W. Molenkamp, *Adv. Mater.* **19**, 323 (2007).
- ²⁵W. F. Brown, *Phys. Rev.* **130**, 1677 (1963).
- ²⁶A. Titov, X. Biquard, D. Halley, S. Kuroda, E. Bellet-Amalric, H. Mariette, J. Cibert, A. E. Merad, G. Merad, M. B. Kanoun, E. Kulatov, and Yu. A. Uspenskii, *Phys. Rev. B* **72**, 115209 (2005).
- ²⁷A. Titov, E. Kulatov, Yu. A. Uspenskii, X. Biquard, D. Halley, S. Kuroda, E. Bellet-Amalric, H. Mariette and J. Cibert, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 144 (2006).
- ²⁸R. Bacewicz, A. Twaróg, A. Malinowska, T. Wojtowicz, X. Liu and J.K. Furdyna, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 2004 (2005).
- ²⁹R.J. Iwanowski, E. Welter and E. Janik, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 7183 (2008).

Experimental determination of the valence band offset of ZnO/PbSe(111) heterojunction by photoelectron spectroscopy

Cai Chunfeng¹, Zhang Binpo¹, Li Ruifeng¹, Wu Huizhen^{1*}, Xu Tianning², Zhu Junfa³

1 Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, People's Republic of China

2 Department of Physics, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang, [310014](#), People's republic of China

3. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui, 230029, China

The interface of ZnO/PbSe(111) heterostructure has been studied by synchrotron radiation photoelectron spectra (SRPES). The valence band offset (VBO) and conduction band offset (CBO) have been determined to be $2.36 \pm 0.12 \text{ eV}$ and $0.73 \pm 0.12 \text{ eV}$, respectively. The small CBO is benefit for the electrons transferring from PbSe layer to ZnO layer. The ZnO/PbSe heterosystems have potential applications in the mid-infrared detectors and high efficiency solar cells.

Key words: ZnO/PbSe heterojunction, valence band offset, synchrotron radiation photoelectron spectra.

INTRODUCTION

Recently, much more attentions have been paid on the PbSe, PbTe quantum dots due to its potential applications in the high quantum efficiency solar cells and high sensitive infrared detectors [1-4]. Some inspiring phenomena have been found in PbSe, PbTe quantum dots, such as efficient multiple electron generation effect (MEG)[1] and hot electron injection effect[5], which, as believed, will greatly increase the solar to electric power conversion efficiencies. For both MEG effect and hot electron injection effect, one of the main tasks is how to effectively capture and export the hot electrons to the outside electrode[6]. ZnO has already been widely used as the transparent electrodes in the solar cells, since it exhibits high optical transmittance and electron conduction and has low material cost[7]. ZnO is also a good electron acceptor due to its large band-gap and the PbSe nanocrystal combined with ZnO nanoparticles has been reported for the use of excitonic solar cells before[8]. Clearly, the band alignment at the interface is an essential parameter for a heterojunction, both experimentally and theoretically. Choi et al.[8] determined the interfacial energy alignment of PbSe QDs/ZnO with different size of PbSe QDs by cyclic voltammeter. They reported a threshold PbSe QD size of $\Phi=4.5 \text{ nm}$, above which electron injections from PbSe QDs to ZnO was energetically unfavorable, since conduction band level of ZnO is higher than the HOMO level of PbSe QDs. Timp et al[9] studied the energy alignment at the PbSe QDs/ZnO (10-10) interface using ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS). They concluded that, at the QD/ZnO (10-10) interface with hydrazine or EDT treatment, the QD HOMO position is nearly independent of QD size, which is interpreted in terms of strong electronic interaction between QD valence band and ZnO surface states, resulting in the pinning of QD HOMO level. However, in their research work, only valence band has

been measured for the determination of the energy alignment between PbSe QDs and ZnO (10-10) substrate, which might induce extra uncertainty, since the whole spectrum will drift due to the surface charger accumulation. Besides it is difficult to study the interface between PbSe colloid QDs and ZnO substrate directly, since the surface modification between QDs and ZnO substrates will greatly influence the results. Here we use the conventional PES method to study the interface of ZnO/PbSe heterostructure. The band offset at the ZnO/PbSe heterojunction has been determined.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

Three samples were prepared for the experiment: (1) a thick epitaxial PbSe sample grown on a BaF₂ (111) substrate; (2) a ZnO (2 nm)/PbSe (111) heterojunction sample; (3) a thick ZnO film sample. PbSe was grown by solid source molecular beam epitaxy directly on a freshly cleaved BaF₂ (111) substrate with extra Se flux. The growth temperature of PbSe is at 290 °C, and the film thickness is at about 1 μm. For sample 2, and sample 3, ZnO layer was deposited directly on the top of PbSe layer by electron beam evaporation [10]. ZnO layer was deposited at 200 °C after a degas process at a higher temperature. Carrier concentrations and Hall mobilities of PbSe and ZnO film are at low 10¹⁷cm⁻³, 500cm²V⁻¹s⁻¹, and low 10¹⁹cm⁻³, 20cm²V⁻¹s⁻¹, respectively.

For the measurement of UPS, once the samples were transferred to the analysis chamber, clean ZnO and PbTe (111) surfaces were obtained by argon ion (Ar⁺) sputtering at different operate volts from 2.5kv to 0.5kv, which alleviated damage to the samples. The cleanness was checked by subsequent XPS scans for inspection of the removal of oxygen by observing the O 5s and C 1s peaks. After sputtering, an annealing process at 200 °C was followed to alleviate the surface damage. The UPS measurements were carried out with the excitation of the beam line energy of 75 eV, at which the absorption cross sections of the Pb5d CLs and Zn 3d CLs reach maximums. Large value of the absorption cross section and intense beam line provided good sensitivity to both VBMs and CLs measurements. The UPS spectra were measured with an incident beam angle of 45° to the normal of the surface and normal emission geometry. The analyzer pass energy was set at 20 eV. All the spectra were carefully calibrated by the gold (Au) Fermi level. Indium contacts were made on the surface of the samples to the instrument to eliminate the surface charging effect.

RESULTS

The principle in determination of VBO (ΔE_V) for a heterojunction by using photoelectron spectrum technique has been fully described in reference[11]. The VBO for the ZnO/PbSe interface can be calculated from the following formula:

$$\Delta E_V = \Delta E_{CL} + (E_{Pb5d_{5/2}}^{PbSe} - E_{VBM}^{PbSe}) - (E_{Zn3d}^{ZnO} - E_{VBM}^{ZnO}) \quad (1)$$

where, $\Delta E_{CL} = E_{Zn3d}^{ZnO} - E_{Pb5d_{5/2}}^{PbSe}$ is the binding-energy difference between Pb5d_{5/2} CL of PbSe and Zn3d

of ZnO measured from the thin ZnO/PbSe heterojunction sample. $(E_{Pb5d_{5/2}}^{PbSe} - E_{VBM}^{PbSe})$ and

$(E_{Zn3d}^{ZnO} - E_{VBM}^{ZnO})$ are the binding-energy difference between CLs and VBMs measured from PbSe thick

film and ZnO thick film, respectively. Figure 1 shows the UPS spectra of PbSe thick film and ZnO thick film. The CL spectra were fitted to Voigt (mixed Lorentzian-Gaussian) line shape by employing a Shirley background. The VBM positions in the VB spectra were determined by linear extrapolation

of the leading edge of the VB spectra to the base lines in order to account for instrument resolution or interband defect states induced tail[12]. Since considerable accordance of the fitted line to the original measurement data has been obtained, the uncertainty of the CL position should be small, as evaluated by numerous fittings with different parameters. According to the deviation value obtained in the numerous fitting, the uncertainty is smaller than 0.02eV. For the determination of the VBM, it will bring more uncertainty than the CL positions. With changeable excitation energy (10-200eV), synchrotron radiation photoelectron spectra (SRPES) can provide with larger absorption cross sections on both VBM and core levels (CLs)[13]. The uncertainty of the value of the VBM is smaller than 0.05eV in the numerous fitting processes.

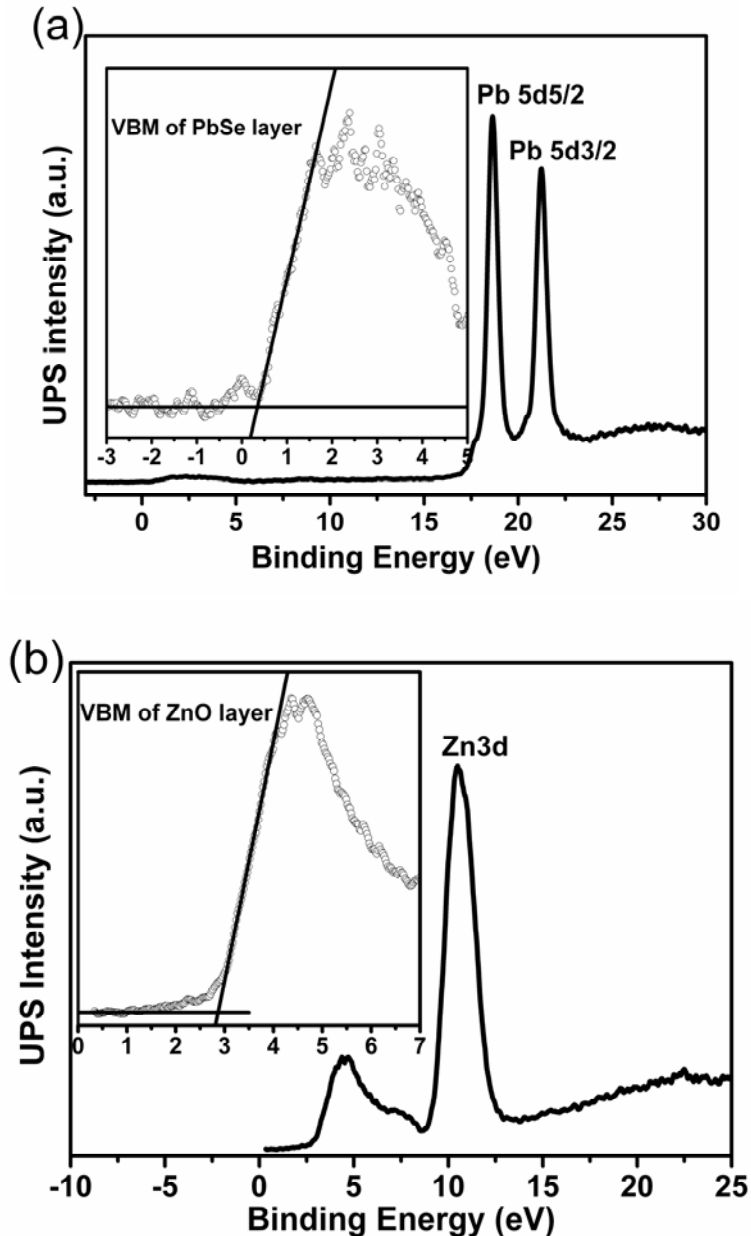


Figure 1. Core level and valence band spectra recorded on PbSe (a) and ZnO (b) samples. Inset shows the portions of the spectra near the valence band maximum region of the sample. All CL peaks have been fitted to voigt line shapes using a Shirley background, and the VBM values are determined by linear extrapolation of the leading edge to the base line.

The VB and CL spectra of PbSe are shown in figure 1a. The VBM of PbSe is located at $0.33\pm 0.05\text{eV}$ according to the Fermi level. The Pb $5d_{5/2}$ CL is located at $18.64\pm 0.02\text{eV}$, and the Pb $5d_{3/2}$ is located at $21.23\pm 0.02\text{eV}$, both of which are quite symmetric, indicating no oxidation existed and uniform bonding state of Pb-Se. The energy difference between VBM and the Pb $5d_{5/2}$ CL is $18.31\pm 0.05\text{eV}$. The results are in good agreement with the results reported by McFeely et al[14]. Figure 1b shows the VB spectra and Zn 3d spectra of the ZnO thick film sample. The VBM and the Zn 3d CL peak of ZnO are located at $2.85\pm 0.05\text{eV}$ and 10.63 ± 0.02 according to the Fermi level, respectively. Both the positions of Zn 3d and the VBM value are consistent to the results obtained by Chen et al[15]. The energy difference of the VBM and the Zn 3d CL is $7.78\pm 0.05\text{eV}$.

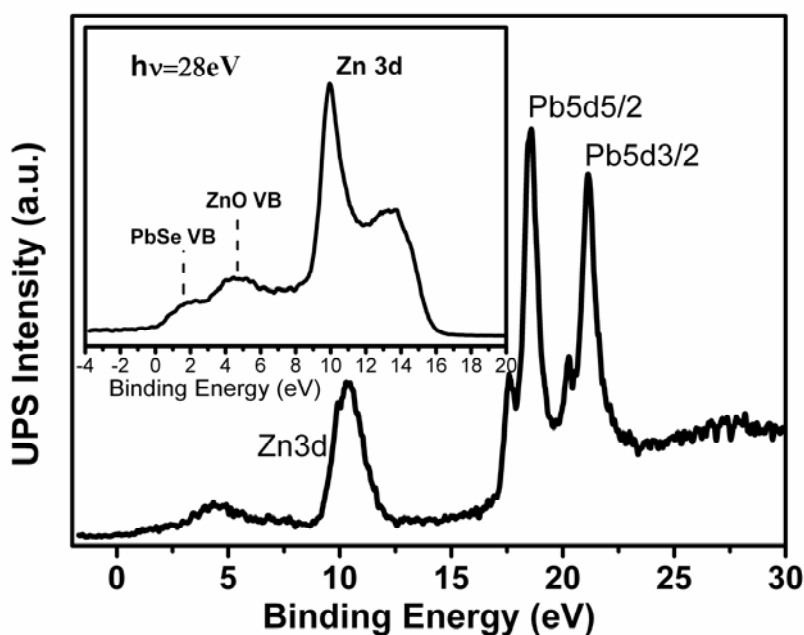


Figure 2. Core level and VB spectra recorded on ZnO/PbSe sample. To investigate more details at the VB region, photo energy of 28eV was used, as showed in the inset. Both VB spectra of ZnO and PbSe can be recognized clearly.

Figure 2 shows the VB and CL spectra of ZnO/PbSe(111) heterostructure sample. Photoelectron signals from ZnO layer and PbSe layer can be clearly distinguished. The Zn 3d CL peak is symmetric, indicating that except the Zn-O bond, no other Zn related bonding structure exists. The Zn 3d CL is located at $10.39\pm 0.02\text{eV}$, slightly smaller than the one obtained in the ZnO thick film, figure 1b. The Pb 5d CL peaks split into two components, a couple of small peaks existing at the low energy side. To identify these core level peaks, variance of scans are made with different sputtering depth. Figure 3 shows Pb 5d core level spectra as a function of sputtering time from ZnO/PbTe heterojunction sample. Though same results were obtained on the ZnO/PbSe heterojunction sample, the data recorded on the ZnO/PbTe sample is more explicit. The intensity of the Pb 5d core level peaks at the low energy side first become large and then become small with the sputtering depth, which indicates that this emission comes from the interface layer between ZnO and PbTe. The intensity of Pb5d core level at the higher energy side becomes large monotonously, which indicates that this emission comes from the underlying PbTe layer. The low energy side photoelectron emission should not come from the PbO compound, since in the PbO compound, the binding energies should increase[16-17]. We assumed a

PbO₂ layer or even more complex Pb-O compound is formed at the interface of ZnO/PbTe heterostructure. In PbO₂, the binding energy will shift to low binding energy on oxidation from PbO to PbO₂, which is at variance with the simple idea that binding energies should increase with increasing oxidation state[18]. No splits were found in both Zn 3d and Te 4d core levels, which means no Zn-Te or Te-O bonds exist in the ZnO/PbTe heterojunction. Same results were found in the ZnO/PbSe heterojunction sample. This may be due to the fact that the surfaces of our PbTe, PbSe sample were always Pb rich.

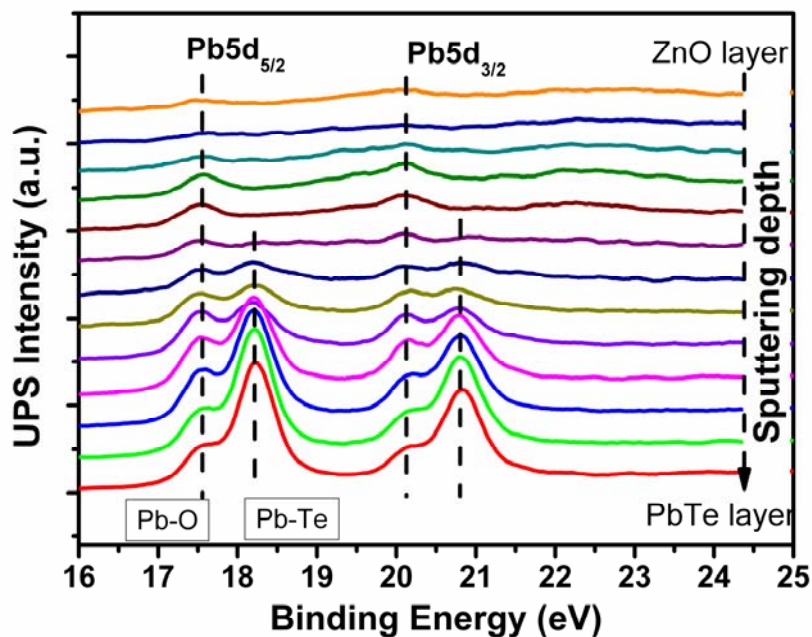


Figure. 3. The evolution of the photoemission results of Pb 5d CL peaks for ZnO/PbTe heterojunction interface as a function of the sputtering time. Pb 5d CL split into two components, corresponding to photoemission from Pb-O bond and Pb-Te bond, respectively. Positions of the peaks are indicated by broken lines to guide the eye. It is noted that the peak energies of Pb5d_{5/2} and Pb5d_{3/2} do not shift with the sputtering depth. Same results were obtained on the ZnO/PbSe heterojunction sample,

With careful Voigt fitting, these two components can be distinguished. For the Pb-O bond, the CL peak of Pb5d_{5/2} is located at $17.59 \pm 0.02 \text{ eV}$, and for the Pb-Te bond, the CL peak of Pb5d_{5/2} is located at $18.56 \pm 0.02 \text{ eV}$. The parameters needed in the determination of the VBO of ZnO/PbSe heterostructure are summarized in the Table 1 for clarity. The VBO value is calculated to be $2.36 \pm 0.12 \text{ eV}$ by substituting those values into Eq. (1). In the XPS/UPS measurements of the VBO, the band-bending effect is an important factor that is usually difficult to be quantitatively evaluated in the measurement of ΔE_{CL} . In our experiment, this effect does not have great impact on the determination of the ΔE_{CL} . As showed in the figure 3, the positions of Pb 5d CL peak are not changed in the spectra of different sputtering depth with the error smaller than 0.05 eV , which means the built-in electric field in the ZnO layer does not affect the photoelectron emission from the core levels of the PbSe layer. The reason of this may be that the thickness of ZnO layer in the ZnO/PbSe sample is much smaller ($< 2 \text{ nm}$) than the thickness of the space charge area in the ZnO/PbSe heterostructure, which caused a slow change of the built-in electric field. Another factor that may affect the measured value is the strain

existing in the ZnO layer, which induce a piezoelectric field. Here we do not concern this effect since the ZnO layer is polycrystalline due to the very larger crystal mismatch between ZnO and PbSe.

TABLE 1. UPS CL spectra fitting results by fitted to Voigt profile using a Shirley background and VBM positions obtained by linear extrapolation of the leading edge to the extended base line of the VB spectra.

Sample	state	Binding energy (eV)
ZnO	Zn 3d	10.63±0.02 (Zn-O)
	VBM	2.85±0.05
PbSe	Pb 5d _{5/2}	18.64±0.02 (Pb-Se)
	Pb 5d _{3/2}	21.23±0.02 (Pb-Se)
	VBM	0.33±0.05
ZnO/PbSe	Zn 3d	10.39±0.02 (Zn-O)
	Pb 5d _{5/2}	17.59±0.02 (Pb-O)
		18.56±0.02 (Pb-Se)
	Pb 5d _{3/2}	20.22±0.02 (Pb-O)
		21.15±0.02 (Pb-Se)

In the inset of figure 2 we showed the valence band structure of the ZnO/PbSe heterostructure using incident photo energy as 28eV. Both VBs of ZnO and PbSe can be recognized clearly. The VBM in the ZnO/PbSe heterostructure sample is closer to the Fermi level than the PbSe bulk one which may because that a very thin PbO₂ layer is formed at the interface between ZnO and PbSe as evidenced in the figure 3, which will greatly affect the VB spectra. PbO₂ is a metallic conductor[18], and will provide extra electrons.

DISCUSSION

Finally, the conduction band offset (ΔE_c) can be estimated by the formula $\Delta E_c = (E_g^{ZnO} - E_g^{PbSe}) - \Delta E_v$. Using the band gap values ($E_g^{ZnO} = 3.37\text{eV}$ and $E_g^{PbSe} = 0.28\text{eV}$), the conduction band offset ΔE_c is obtained to be $0.73 \pm 0.12\text{eV}$. The very larger ratio of VBO and CBO is consistent with other experimental results, and will benefit for the electron transport from PbSe to ZnO layer. In the literature[19], a type-II band alignment will be formed at the interface between PbSe QDs and ZnO substrates, since the highest occupied molecular orbital (HOMO) will shift to higher energy in the QDs. For our result, the threshold PbSe QD size is estimated to be 1.4nm with infinite ball potential approximation and symmetric shift for both HOMO and LUMO band in QDs. If the HOMO band is pinned at the surface of ZnO substrates, as concluded by Timp[9], the threshold QDs size is about 2.4nm.

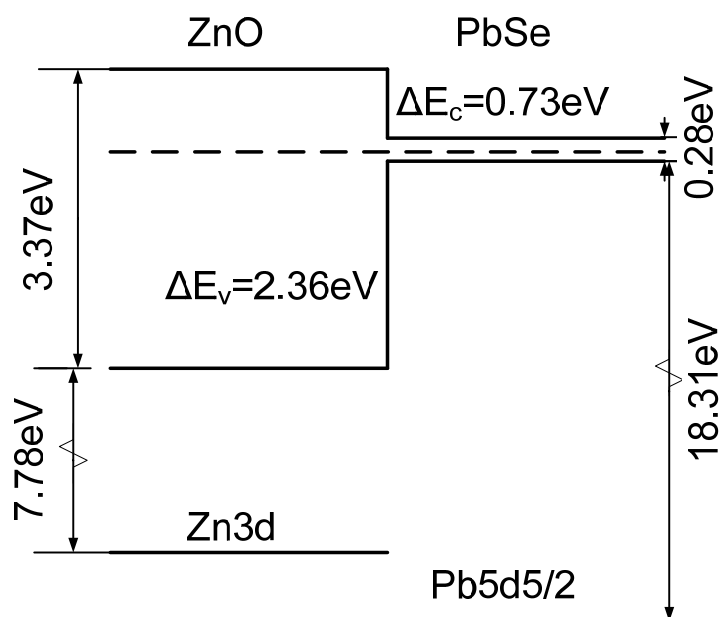


Figure. 4. Energy band diagram of ZnO/PbSe heterojunction. A type-I heterojunction is formed and the VBO is three times larger than the CBO.

CONCLUSION

The valence band offset of the ZnO/PbSe heterojunction has been measured by SRPES. A type-I band alignment with a valence band offset of $\Delta E_v = 2.36 \pm 0.12 \text{ eV}$ and conduction band offset of $\Delta E_c = 0.73 \pm 0.12 \text{ eV}$ is obtained. Small CBO is benefit for the electron transfer from PbSe layer to ZnO layer. The critical size of PbSe QDs that will achieve type II alignment is estimated to be 1.4nm, or 2.4nm if consider the HOMO band of PbSe QDs pinning effect. A PbO₂ compound is formed at the interface of ZnO/PbSe(PbTe) heterojunction, which may have some new effects on the heterosystem. The accurate determination of the band alignment of ZnO/PbSe is important for the application of ZnO and PbSe heterostructure based optoelectronic devices.

Reference

- ¹R. Schaller, V. Klimov, Phys. Rev. Lett, 92, 186601(2004).
- ²G. Konstantatos, I. Howard, A. Fisher, S. Hoogland, J. Clifford, E. Klem, L. Levina, E. Sargent, nat. lett, 442, 180(2006).
- ³D. Talapin and C. Murray, Sci, 310, 86(2005).
- ⁴R. Schaller, V. Agranovich, nat. phys, 1, 189(2005).
- ⁵W. Tisdale, K. Williams, B. Timp, D. Norris, E. Aydil, X. Zhu, Sci, 328, 1543(2010).
- ⁶K. Acharya, N. Hewa-Kasakarage, T. Alabi, I. Nemitz, E. Khon, B. Ullrich, P. Anzenbacher, M. Zamkov, J. Phys. Chem C, 114, 12496(2010).
- ⁷V. Bhosle, J. Prater, F. Yang, D. Burk, S. Forrest, J. Narayan, J. Appl. Phys, 102, 023501(2007).
- ⁸J. Choi, Y. Lim, M. Santiago-Berrios, M. Oh, B. Hyun, L. Sun, A. Bartnik, A. Goedhart, G. Malliaras, H. Abruña, F. Wise, T. Hanrath, Nano lett, 9, 3750(2009).
- ⁹B. Timp, X. Zhu, Surf. Sci, 604, 1335(2010).
- ¹⁰H. Wu, K. He, D. Qiu, D. Huang, J Crystal Growth, 217, 131(2000).
- ¹¹Kraut, R. Grant, J. Waldrop, and S. Kowalczyk, Phys. Rev. Lett, 44, 1620(1980).

- ¹²P. Zhang, X. Liu, R. Zhang, H. Fan, A. Yang, H. Wei, P. Jin, S. Yang, Q. Zhu, Z. Wang, Appl. Phys. Lett, 92, 012104(2008).
- ¹³C. Cai, H. Wu, J. Si, S. Jin, W. Zhang, Y. Xu, J. Zhu, Chin. Phys. B, 19, 077301(2010).
- ¹⁴F. McFeely, S. Kowalczyk, L. Ley, R. Pollak, D. Shirley, Phys. Rev. B, 7, 5228(1973).
- ¹⁵Q. Chen, M. Yang Y. Feng, J. Chai, Z. Zhang, J. Pan, S. Wang, Appl. Phys. Lett, 95, 162104(2009).
- ¹⁶F. Zhao, S. Mukherjee, J. Ma, D. Li, S. Elizondo, Z. Shi. Appl Phys. Lett, 92, 211110(2008).
- ¹⁷C. Gautier, M. Cambon-Muller, M. Averous, Appl. Surf. Sci, 141, 157(1999).
- ¹⁸D. Payne, R. Wgdell, H. Wang, J. Foord, A. Walsh, G. Watson, Chem. Phys. Lett, 411, 181(2005).
- ¹⁹K. Leschkies, T. Beatty, S. Moon, D. Norris. E. Aydil, ACSNANO, 3, 3638(2009).

利用光电子能谱确定 ZnO/PbSe(111)异质结结构的价带带阶

蔡春锋¹, 张兵坡¹, 黎瑞锋¹, 吴惠桢^{1*}, 徐天宁², 朱俊发³

¹浙江大学物理系, 杭州, 310027

²浙江工业大学物理系, 杭州, 310014

³中国科技大学国家同步辐射实验室, 合肥, 230029

摘要

利用同步辐射光电子能谱技术确定了 ZnO/PbSe(111) 异质结结构的能带排列参数。其价带带阶和导带带阶分别是 $2.36 \pm 0.12\text{eV}$ 和 $0.73 \pm 0.12\text{eV}$, 导带带阶远小于价带带阶。较小的导带带阶有利于电子从 PbSe 输运到 ZnO 层中。ZnO/PbSe 异质结在中红外探测器和高转化效率太阳能领域具有潜在的应用。

关键词: ZnO/PbSe 异质结, 价带带阶, 同步辐射光电子能谱。

In-situ SRPES Study on Band Alignment of (0001)CdS/CdTe Interface

Gao Jun-ning (高俊宁)^{a)}, Jie Wan-qi (介万奇)^{a)*}, Zha Gang-qiang (查钢强)^{a)}, Yuan Yan-yan (袁妍妍)^{a)}, Xu ling-yan (徐凌燕)^{a)}, Wu Heng (吴恒)^{a)}, Wang Tao (王涛)^{a)}, Tong Jun-li (仝俊利)^{a)}, Wang Ya-bin (王亚彬)^{a)}, Xie Yong (谢涌)^{a)},
and Zhu Jun-fa (朱俊发)^{b)}

^{a)}西北工业大学材料学院凝固技术国家重点实验室, 西安 710072

^{b)} 中国科学技术大学同步辐射国家实验室, 合肥 230029

Abstract

The band alignment of (0001)CdS/CdTe interface was investigated by in-situ synchrotron radiation photoemission spectroscopy (SRPES). The interface was formed through the stepwise deposition of CdTe film on the single crystalline wurtzite (0001)CdS substrate by MBE. A large upward band bending of 0.54 eV was recognized, which is believed to be induced by the heavily *p*-doped initial CdTe layer with the elemental Te atoms. The valence band offset, ΔE_V , was determined to be 0.38 eV, and the conduction band offset, ΔE_C , was thereby deduced to be 0.58 eV, indicating the type I band alignment. The relatively small ΔE_V is ascribed to the large band bending of the CdS substrate.

Keywords: CdS/CdTe, band offset, heterojunction, synchrotron UPS

1 Introduction

CdTe/CdS heterojunction solar cell is one of the most advanced thin film photovoltaic system with the record energy conversion efficiency of 16.5%,^[1, 2] which has attracted continuous intense study.^[3-5] The investigation of the heterojunction band discontinuities is important because the valence- and conduction-band offsets, ΔE_V and ΔE_C , determine the transport and confinement properties at the interface.^[6-8] A high efficient solar cell requires smooth non-equilibrium electrons transition from the *p*-type absorber to the *n*-type window layer,^[9] thus the conduction band offset should benefit the electrons to travel from the *p*- to the *n*-side, the ideal junction would be the conduction band minimum (CBM) of the *n*-type semiconductor lies lower than that of the *p*-type at the interface.

* This work was supported by the National Natural Science Foundations of China (No. 50872111, 50902113, 50902114) and the National Basic Research Program of China (No. 2011CB610406).

Email: gelsv@mail.nwpu.edu.cn

The band offsets at CdTe/CdS interfaces reported are mostly in the range of 0.58~1 eV.^[10-13] During in-situ studies, the interfaces are formed either through the deposition of CdS on CdTe substrates,^[10, 11] or the growth of CdTe on polycrystalline CdS.^[12] Band offsets are very sensitive to the sample preparation conditions, such as crystal orientation of the substrate, surface states and the interface formation sequence.^[6, 14, 15] Full-scale studies of the interfaces formed with different manners will bring insights into the understanding of the band alignment, and provide interpretation for the device performance and device failure in some occasion.

Here, we report on the band alignment of (0001)CdS/CdTe interface by in-situ SRPES and the attempt to understand the band alignment from the view of the growth process. CdTe powder was used as the source, which is the case for most of the laboratory studies and also the commercialized CdTe solar cells. To the most of our knowledge, no reports on the interface band alignment formed by the deposition of CdTe film on single crystalline wurtzite CdS substrate have been addressed. The goal of this paper is to gain a broader landscape of the band alignment at the CdS/CdTe interface.

2 Experimental

The preparation of the samples and SRPES measurements were performed at the Surface Physics Station of the National Synchrotron Radiation Laboratory (NSRL) of China. The system works under ultrahigh vacuum (UHV) better than 2×10^{-10} mbar. The beamline covers the energy range from 10 to 250 eV, and the energy resolution ($E/\Delta E$) is better than 1000. The analysis chamber is equipped with a VG ARUPS10 electron energy analyzer, a twin-anode X-ray gun, a retractable fourgrid optics for low energy electron diffraction (LEED), and an Ar⁺ sputter gun.

The undoped CdS (0001) single crystal wafer (size of $8 \times 8 \times 0.5$ mm³) purchased from a local vendor (Hefei Kejing Materials Technology Co.) was used as the substrate. After loaded into the analysis chamber, the wafer was cleaned by repeated Ar⁺ sputtering and annealing, until neither C 1s nor O 1s was detected by XPS and a sharp hexagonal symmetrical diffraction pattern was observed by LEED. For one circle of treatment, the wafer was bombarded heavily at 1.0 kV, 2.5 μ A, then gently at 0.5 kV, 1.0 μ A for 20 min, and then annealed at 200 °C for 30 min.

Afterwards, the wafer was transferred into MBE chamber for the subsequent CdTe deposition. The deposition of the CdTe film onto (0001)CdS substrate was conducted at the source temperature of 480 °C through the evaporation of the CdTe powders placed in a Knudsen-cell. The substrate was kept at 200 °C. The pressure during the deposition was maintained within 10^{-9} torr.

The valence band spectra and the ionization energy were taken with a photon energy of 28 eV. The ionization energy was determined according to the equation $E_i = h\nu - W$, where W is the spectra width (the energy difference between the secondary electron cutoff and the valence band maximum). During the ionization energy measurements, a -7 V bias was applied to the sample, which enabled all

photoelectrons with higher kinetic energy than the work function of the analyzer (about 6 eV) to be detected. Te 4*d* and Cd 4*d* core levels were recorded with a photon energy of 80 eV. All the binding energies in this work were referenced to the Au 4*f*_{7/2} (84.0 eV), which was acquired from an Au foil attached to the sample holder.

3 Results and discussion

The evolution of the valence band upon CdTe growth is displayed in Fig. 1. The valence band maximum (VBM) was determined from extrapolation of a linear fit to the leading edge of the spectrum, as shown in Fig. 1. The VBM of the sample shifts from 1.52 eV of the clean substrate surface to 0.82 eV after 40 s of CdTe deposition, if shifts towards lower binding energy further with the prolongation of the deposition, and locates at 0.60 eV after 140 s of deposition. Even though the VBMs locate at different energy positions, the spectra shape of the valence bands resemble each other, indicating that CdTe and CdS have a very similar density of states near VBM.

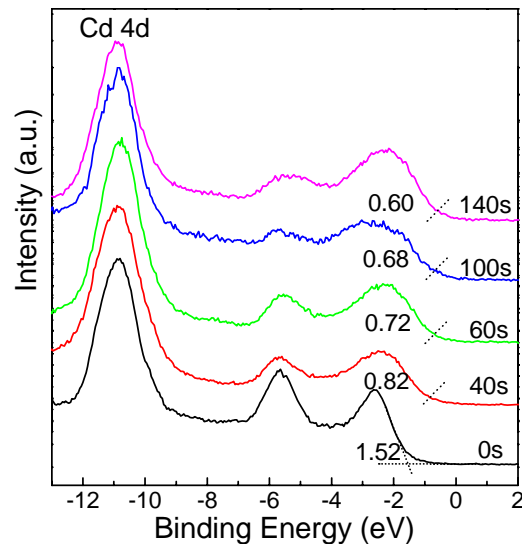


Fig. 1 The valence band evolution upon CdTe growth.

The S 2*p* core levels evolution upon CdTe growth is shown in Fig. 2. The initial peak position of S 2*p*_{3/2} for the clean CdS substrate is 162.15 eV. It becomes weaker and shifts toward lower binding energy upon CdTe deposition, locates at 161.61 eV after 60 s of deposition and keeps at this position after 100 s, indicating a 0.54 eV upward band bending. With further deposition, the peak is no longer observed.

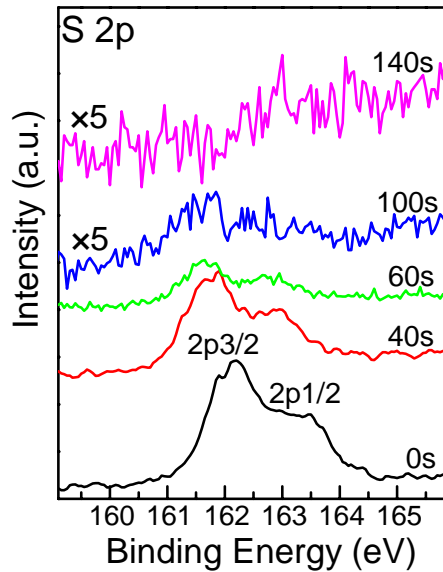


Fig. 2 The evolution of S 2p core levels upon CdTe growth.

The SRPES spectra of Te 4d core levels upon CdTe growth are shown in Fig. 3. The orbital splitting of Te 4d seems to be increasing upon CdTe growth, as shown in Fig. 3. As fitted by the specialized software XPS-peak, using a Shirley background and Voigt (mixed 80% Lorentzian and 20% Gaussian) line shape, it is found that the spectrum obtained after 40 s of CdTe growth contain two chemical states of Te, indicated by the two Te $4d_{5/2}$ core levels locate at 30.49 eV and 30.99 eV, respectively. The energy difference of 0.5 eV between these two peaks agrees with that between Te^{2-} in CdTe and the elemental Te.^[16] The peak featured Te^{2-} becomes stronger with CdTe growth, while that featured the elemental Te becomes weaker and eventually vanishes after 140 s growth. Te excess has been frequently observed during the physical vapor deposition of CdTe films from compound sources.^[1, 2] Te atoms act as *p*-type dopant in CdTe,^[17-19] thus the initial CdTe layer with a large amount of redundant Te is heavily *p*-doped. A steep depletion region will thereby be formed at the interface between CdTe and CdS. This may interpret the large upward band bending of 0.54 eV for CdS. No sensible shift of Te core levels were observed during CdTe growth

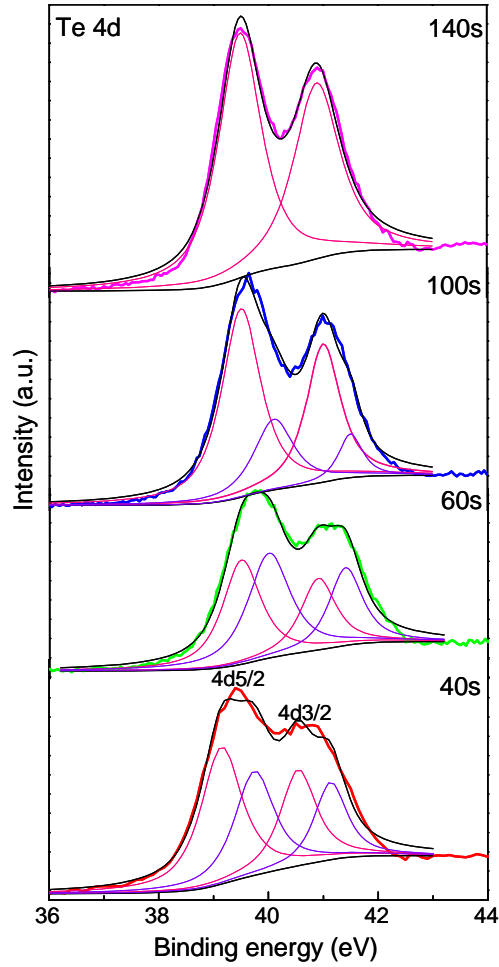


Fig. 3 The evolution of Te 4d core levels upon CdTe growth, the spectra are fitted with XPS-peak.

The SRPES spectra of Te 4d core levels upon CdTe growth are shown in Fig 4. The core levels of Cd 4d locate at 10.8 eV. No sensible shift of Cd 4d core levels were observed during CdTe growth.

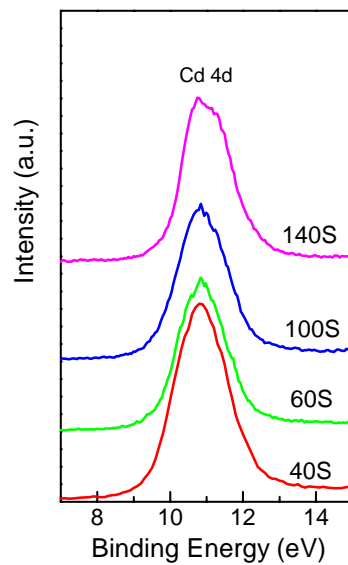


Fig. 4 The evolution of Cd 4d core levels upon CdTe growth.

The ionization energy, E_i , which is the difference between the VBM and the vacuum level, is 8.5 eV for the clean CdS surface, and is also shared by CdTe in this study.

The valence band offset, ΔE_V , is determined by the following equation:

$$\Delta E_V = E_{VBM}^{CdTe} - E_{VBM}^{CdS} - \Delta E_{S2p} - \Delta E_{Te4d} \quad (1)$$

where E_{VBM}^{CdS} and E_{VBM}^{CdTe} have been determined to be 1.52 eV and 0.60 eV, respectively, ΔE_{S2p} and ΔE_{Te4d} , which are band bending values derived from S 2p and Te 4d core level shifts, have been determined to be 0.54 eV and 0, respectively. Then ΔE_V is calculated to be 0.38 eV.

The conduction band offset, ΔE_C , can be deduced according to the following equation:

$$\Delta E_C = E_{g,CdS} - E_{g,CdTe} - \Delta E_V \quad (2)$$

where $E_{g,CdS}$ and $E_{g,CdTe}$, the band gaps, are taken 2.42 eV and 1.45 eV, respectively.^[15, 20] Then ΔE_C is calculated to be 0.58 eV.

Using E_i as the VBMs referenced to the vacuum levels, the E_g values, ΔE_C and ΔE_V , the band lineups for the (0001)CdS/CdTe interface is proposed in Fig. 4, which indicates the type I band alignment (defined as the VBM and CBM are both in the material with the smaller bandgap). A interface dipole of 0.38 eV is also recognized, which is featured as the energy difference between the vacuum levels of CdS and CdTe at the interface, as shown in Fig. 4. The interface dipole is induced by the interface states, which is beneficial for the electron injection from CdTe to CdS with its negative pole pointing toward CdTe and its positive pole toward CdS.^[21, 22] The large upward band bending of 0.54 eV for CdS makes its interfacial VBM located at 0.98 eV beneath the Fermi level, therefore inverts CdS from *n*-type conductive to *p*-type at the interface. It is also responsible for the large conduction band offset, learned from Fig. 4.

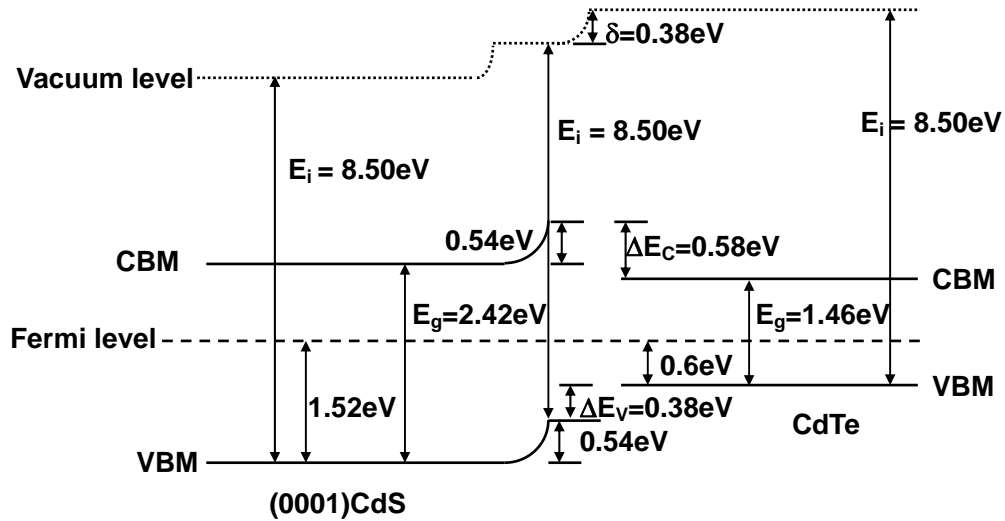


Fig. 4 The band line-up of (0001)CdS/CdTe interface. The valence band offset ΔE_V , conduction band offset ΔE_C , band bending, and the interface dipole δ , are presented.

4 Conclusions

The band discontinuity of (0001)CdS/CdTe interface was studied using in-situ SRPES. The interface was formed through the deposition of CdTe film on single crystalline wurtzite (0001)CdS substrate by MBE. An upward band bending of 0.54 eV upon interface formation is observed. The large upward band bending is believed to be induced by the heavily *p*-doped initial CdTe layer with elemental Te atoms, and it results in a small valence band offset of 0.38 eV. Hence a fairly large conduction band offset of 0.58 eV, indicating the type I band alignment. An interface dipole of 0.38 eV is also recognized.

References

- [1] Waag A., Wu Y. S., Bickne R. N., U-Tassius, Gonser-Buntrock C. and Landwehr G. 1990 J. Appl. Phys. 68 212-217
- [2] Wolak M. A., Gutmann S., Conrad M., Beerbom M. M., Ferekides C. and Schlaf R. 2011 J. Appl. Phys. 109 023701
- [3] Mitra M., Drayton J., Cooray M. L. C., Karpov V. G. and Shvydkac D. 2007 J. Appl. Phys. 102 034505
- [4] Böer K. W. 2010 J. Appl. Phys. 107 023701
- [5] Li J., Chen J. and Collins R. W. 2010 Appl. Phys. Lett. 97 181909
- [6] Cook T. E., Jr., Fulton C. C., Mecouch W. J., Davis R. F., Lucovsky G. and Nemanicha R. J. 2003 J. Appl. Phys. 94 3949-3954
- [7] Munoz A., Chetty N. and Martin R. M. 1990 Phys. Rev. B 41 2976-2983
- [8] Frey A., Bass U., Mahapatra S., Schumacher C., Geurts J. and Brunner K. 2010 Phys. Rev. B 82 195318
- [9] Hashimoto Y., Satoh T., Negami T., Takakura H. and Hamakawa Y. 2001 J. Appl. Phys. 89 8237-8240
- [10] Boieriu P., Sporkena R. and Sivananthan S. 2002 J. Vac. Sci. Technol. B 20 1777-1780

- [11] Niles D. W. and Hochst H. 1990 Phys. Rev. B 41 12710
- [12] Fritsche J., Schulmeyer T., Kraft D., Thißen A., Klein A. and Jaegermann W. 2002 Appl. Phys. Lett. 81 2292-2299
- [13] Nishi K., Ohyama H., Siuzuki T., Mitsuyu T. and Tomimasu T. 1997 Appl. Phys. Lett. 70 3585
- [14] Loher T., Tomm Y., Pettenkofer C., Klein A. and Jaegermann W. 2000 Semicond. Sci. Technol. 15 514
- [15] Fritsche J., Thißen A., Klein A. and Jaegermann W. 2001 Thin Solid Films 387 158-160
- [16] Ebert H., Knecht M., Muhler M., Helmer O. and Bensch W. 1995 J. Phys. Chem. 99 3326-3330
- [17] Windheim J. A. v. and Cocivera M. 1992 J. Phys. Chem. Solids 53 31-38
- [18] Wienecke M., Berger H. and Schenk M. 1993 Mater. Sci. Eng., B 16 219-222
- [19] Sebastian P. J. 1992 Thin Solid Films 221 233-238
- [20] Kuhaimi S. A. A. 2000 Energy 25 731-739
- [21] Franciosi A. and Walle C. G. V. d. 1996 Surf. Sci. Rep. 25 1-140
- [22] Crispin X., Geskin V., Crispin A., Cornil J., Lazzaroni R., Salaneck W. R. and Bredas J.-L. 2002 J. Am. Chem. Soc. 124 8131-8141

煤低中温氧化的原位漫反射红外光谱分析

战婧, 王海暉*, 朱凤, 韩见云, 王寅

(中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室, 合肥 230027)

摘要

本文利用原位漫散射红外光谱技术实时观测煤低中温氧化过程中的固相产物结构的变化, 探讨温度对氧化过程的影响, 认识煤氧化过程中的关键反应。不同气氛及温度条件下红外光谱结果的分析 and 比较表明, 原位漫反射红外光谱技术能够实时观察煤样的有机官能团随温度的变化。低温条件下的氧化现象基本表现为, 煤结构上的烃类物质吸附氧气被氧化成含 C=O 键的醛类、羧酸等。随着温度的升高, 酯类和酸酐等进一步的氧化产物含量明显增多。温度接近 400°C 时, 煤氧化的主导反应则由直接的 ‘burn-off’ 反应控制。

关键词: 煤、低中温氧化、固相产物、原位漫反射红外光谱分析

1. 引言

煤作为活性较强的有机质, 一旦曝露于空气中, 便将与氧气发生相互作用, 引发一系列的化学反应。这类反应多为放热反应, 通常会导致煤的自加热甚至自燃现象的发生 [1]。

煤体的氧化现象非常复杂。已确定的独立的氧化反应序列有两个: 一是化学吸附序列, 包括氧气的化学吸附、不稳定氧化产物(中间体)的形成和热解几个部分[1, 2]。此外, 还有一个被称之为 ‘burn-off’ 的反应序列。这是一种类似于燃烧的反应: 其中间过程相对较快, 通常可表达为直接形成 CO、CO₂ 和 H₂O 等气相产物 [1, 3, 4]。现有的研究主要集中在煤低中温氧化过程中化学吸附序列中的主要产物和对应的反应上, 具体氧化产物的形成及对应的反应步骤如何受温度影响的目前仍不清楚; 与此同时, 尽管已间接证明 ‘burn-off’ 反应在低温条件下 (< 90°C) 也存在 [1, 5, 6], 但是迄今为止对于该反应如何受温度控制以及其与吸附反应序列间的关系等仍有待进一步探索。

本文运用原位漫散射红外光谱技术, 实时观测煤低中温氧化过程中的固相产物结构的变化; 通过比较分析不同气氛和温度下的红外光谱结果, 跟踪温度对氧化过程的影响, 分析煤热氧化过程的主要反应, 深入认识煤氧化过程中的控制反应和作用机制。

2. 实验部分

2.1 实验原料

实验所用煤样来自山东兖矿集团南屯煤矿。破碎和研磨后置于 0°C 以下保存。由激光粒度分布测试仪 (JL-1177) 测试其粒径分布, 获得的体积平均粒径 ($D[v, 0.5]$) 为 1.61 μm 。煤样的工业分析和元素分析结果见表 1。

* E-mail: HHWang4@ustc.edu.cn

表 1 煤样的工业和元素分析

工业分析 (空干基)		元素分析 (干燥无灰基)	
水分 (%)	2.8	C (%)	83.5
灰分 (%)	13.1	H (%)	5.0
挥发分 (%)	32.5	N (%)	1.2
固定碳 (%)	51.1	S (%)	0.6
全硫 (%)	0.5	O (%)	9.7

2.3 实验方法和步骤

漫散射红外光谱测试过程中, 首先将干燥的 KBr 在红外灯下充分研磨, 然后将 KBr 均匀填满样品池, 并压平表面。测试不同气氛下的 KBr 红外谱图做背景。将煤粉放入红外光谱分析仪的样品池内后, 先在常温下通入实验气体 30 min, 以便将样品池内的空气充分除尽。随后控制样品在 4°C/min 升温速率下由常温升温至 400°C, 并在特定的温度下扫描获取样品的红外光谱图。实验扫描波数范围均为 4000~700 cm⁻¹, 样品扫描次数为 32 次, 光谱分辨率为 4 cm⁻¹。

3. 结果与讨论

3.1 煤样的红外光谱结果

运用原位漫反射红外光谱技术对空气气氛中不同温度下固相产物进行了跟踪, 其红外谱图结果见图1。观察到的主要吸收峰以及所对应的有机官能团已在图中标出[7, 8]。红外光谱图随温度呈现出明显的变化: 由室温升至150°C, 主要是O-H吸收峰强度减弱, 对应煤中水分被脱除; 温度继续升至275°C, C-H吸收峰强度大幅降低, 而1700 cm⁻¹左右出现了强的C=O吸收峰, 意味着大量含C-H键组分被氧化成含C=O键物质。温度进一步升高, C-H和C=O键的吸收峰强度分别出现持续的降低和升高。至400°C, 饱和C-H键基本消失。

为了更好地展示煤样热氧化过程中各个有机官能团的变化并了解温度对氧化过程的影响, 将不同温度间的红外谱图分别作差谱分析。图2中曲线a是氮气气氛中样品被加热至275°C时与室温条件下的差谱图, 主要出现了较强的ν O-H (3680-3100 cm⁻¹) 负吸收峰。此结果表明在惰性氛围中样品温度被提升后, 主要发生了水分等羟基组分的解吸附或热解。该差谱图的结果合理, 一方面确认了获取谱图的可靠性, 同时也验证了差谱方法的可靠性。

被氧化至 275°C 的样品与室温下样品的红外差谱图见曲线 b。由该差谱图得知, 氧化煤的红外光谱与原煤相比较主要吸收峰均有一定的变化。3680-3100 cm⁻¹ (ν O-H) 和 1050 cm⁻¹ (ν C-O) 出现较强的负吸收峰, 对应于煤中水分被脱除, 或含-OH 键组分的被热解与缩合。ν C-H (3050-2800 cm⁻¹) 和 δ C-H (1450 cm⁻¹) 的负吸收峰较强, 同时 1760 cm⁻¹ 附近出现强的 C=O 正吸收峰, 反映了空气氛围下大量烃类组分被氧化而转化为醛类、羧酸、酯类等含 C=O 键的产物。苯环的 ν C=C 出现正 (1560 cm⁻¹) 和负 (1500 cm⁻¹) 吸收峰并存的现象, 可归结为氧化反应的进行导致苯环取代基种类不断发生

变化。与惰性氛围中煤样的热解过程比较可知，当煤样由室温被氧化至 275°C 时，主要由于氧气的存在，烃类等组分吸附氧气被氧化为含 C=O 键的醛、羧酸等产物。

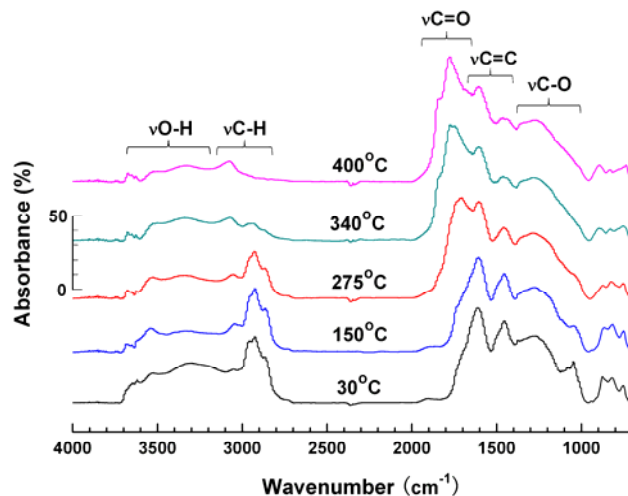


图1 空气条件下，煤样在不同温度下的红外光谱图

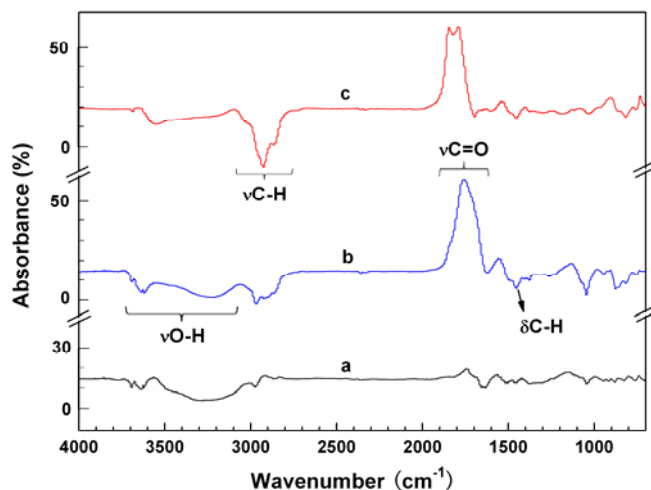


图2 氮气 (a) 和空气 (b) 条件下，煤样在 275°C 与室温下的红外差谱图；
空气条件下，煤样在 400°C 与 275°C 时的红外差谱图 (c)

图 2 中曲线 c 为空气条件下，样品加热至 400 与 275°C 的红外差谱图。随着温度的进一步升高，3630–3100 cm^{-1} 出现较强 -OH 负吸收峰，显示含羟基组分继续被氧化或热解；同时，C-H 键 (3100–2800 cm^{-1} , 1450 cm^{-1}) 的负吸收峰依然很强，表明较高温度下烃类物质的氧化反应加剧。强的 C=O 键 (2000–1720 cm^{-1}) 的正吸收峰出现在较高波数区域，主要对应于酯类、酸酐类等化合物；1720–1670 cm^{-1} 出现了较弱的 C=O 键负吸收峰，则主要来自于醛类、羧酸类化合物。较高温度下，由于烃类组分的氧化以及已有氧化产物的热解和缩合反应，使得体系中酯类和酸酐等进一步的氧化产物含量增多，同时引起部分 C=O 键的消除，即出现了 C=O 键负吸收峰。

曲线 c 与 b 相比，C-H 负吸收峰强度增大很多，然而 C=O 吸收峰强度却相近。这意味着高温条件

下更多烃类官能团的消失并不是通过吸附反应完成的，因为这类反应势必会导致含 C=O 键的氧化产物的含量增加。这是一个直接证据，表明煤结构上直接发生了 ‘burn-off’ 反应。正如在引言中所介绍的，‘burn-off’ 反应是一种类似燃烧的反应，其活性结构与氧气的相互作用以及随后的气相产物脱附过程均较快，可直接表达为形成 CO、CO₂ 和 H₂O 等气相产物 [1, 3, 4]。

3. 2 煤热氧化机理分析

对于处于氮气气氛下的样品来说，当样品由室温加热至 275°C，由于惰性气体的保护，主要发生了水分的脱除和-OH 的热解。然而在空气氛围中，由于氧化剂的介入，烃类组分吸附氧气被氧化为含 C=O 键的醛、羧酸等固相氧化产物。

温度升高至 400°C 期间，一方面各类氧化产物的热解和缩合反应速率迅速增加，体系中酯类和酸酐等进一步的氧化产物含量增加；另一方面更多的烃类组分未进入氧吸附反应序列，而是直接进行了 ‘burn-off’ 反应。温度对煤样热氧化过程的影响机制可由图 3 展示。

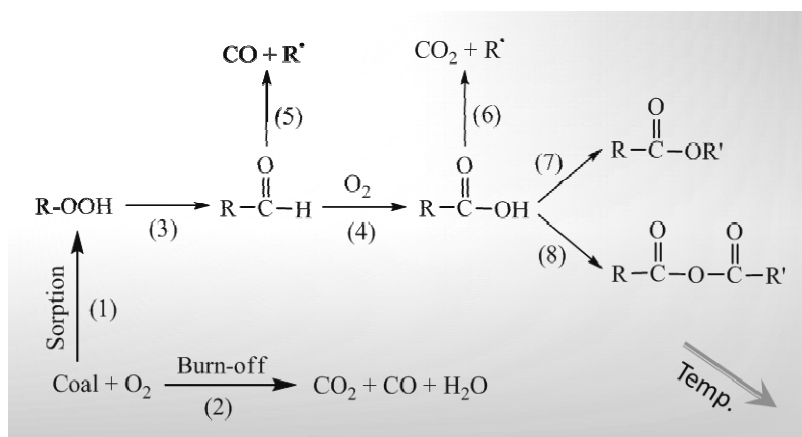


图 3 煤低中温氧化反应示意图

在氧化氛围中，煤样中含自由基的烃类组分首先吸收氧气形成过氧化物(反应 1)，不稳定的过氧化物发生键的断裂形成 C-O 自由基，并继续转化为含 C=O 键的醛类(反应 3) [1, 2]。在氧气的作用下，醛类物质可被进一步氧化为羧酸(反应 4)。上述现象的发生导致红外谱图上 C-H 和 C=O 键的吸收峰强度分别出现大幅减弱和增强。随着温度的升高，各类含 C=O 键的氧化产物的热解和缩合反应速率提高，释放出 CO 和 CO₂(反应 5 和 6)，并形成酯类和酸酐(反应 7 和 8)等进一步的氧化产物，从而使得红外光谱图上 C=O 键的吸收峰向高波数区域移动。当温度进一步升高，‘burn-off’ 反应(反应 2)逐渐介入氧化反应体系，表现为红外光谱图上 C-H 键吸收峰强度的显著降低。高温条件下，煤体的控制反应逐渐由氧吸附(反应 1)主导的氧化反应向直接的 ‘burn-off’ 反应(反应 2)转化。

相对而言，直接的 ‘burn-off’ 反应对温度的依赖性较强。这主要是由于其反应过程类似于普通的燃烧现象：尽管反应相对简捷、快速，但拥有较高反应活化能台阶[1, 5, 9]。在煤体发生低中温氧化时，该反应与氧吸附反应序列处于竞争状态，并随着温度的升高越发剧烈；与此同时，煤结构上原先可以走氧吸附反应序列的烃类物质因温度的提升而变得活跃，直接参与了 ‘burn-off’ 反应。这在红外光谱图上主要表现为，C-H 键的大量消失而没有导致含 C=O 键组分的明显增加。

结论

原位漫反射红外光谱技术能够较好地实时跟踪煤表面的有机官能团随温度的变化。

低温条件下的煤氧化，主要表现为烃类等活性基团吸附氧气并被氧化生成含 C=O 键的醛类、羧酸等产物；随着温度的升高，羧酸等不稳定氧化产物的热解和缩合反应速率不断提高，导致酯类、酸酐等进一步氧化产物的含量增加。在高温条件下，更多的烃类物质并未参与氧吸附序列反应，而是直接与氧气发生了‘burn-off’反应；相应地，煤体的控制反应则由氧吸附反应序列向直接的‘burn-off’反应过渡。

致谢

原位漫反射红外光谱测试所用仪器 Bruker IFS 66V/S 由国家同步辐射实验室（合肥）红外线站提供。感谢戚泽明和其同事在实验测试和结果分析方面给予的帮助。

参考文献

1. Wang H-H, Dlugogorski BZ, Kennedy EM. Coal oxidation at low temperatures: Oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modeling [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2003, 29:487–513.
2. Clemens AH, Matheson TW, Rogers DE. Low temperature oxidation studies of dried New Zealand coals [J]. *Fuel*, 1991, 70:215–221.
3. Kam AY, Hixson AN, Perlmutter DD. The oxidation of bituminous coal. I. Development of a mathematical model [J]. *Chemical Engineering Science*, 1976, 31: 815–819.
4. Karsner GG, Perlmutter DD. Model for coal oxidation kinetics. 2. An effectiveness factor interpretation [J]. *Fuel*, 1982, 61:35–43.
5. Wang H-H, Dlugogorski BZ, Kennedy EM. Kinetic modeling of low-temperature oxidation of coal [J]. *Combustion and Flame*, 2002, 131: 452–464.
6. Wang H-H, Dlugogorski BZ, Kennedy EM. Analysis of the mechanism of the low-temperature oxidation of coal [J]. *Combust and Flame*, 2003, 134:107–117.
7. Murakami K, Shirato H, Nishiyama Y. In situ infrared spectroscopic study of the effects of exchanged cations on thermal decomposition of a brown coal [J]. *Fuel*, 1997, 76:655–661.
8. Machnikowska H, Krzton A, Machnikowski J. The characterization of coal macerals by diffuse reflectance infrared spectroscopy [J]. *Fuel*, 2002, 81:245–252.
9. Krishnaswamy SK, Gunn RD, Agarwal PK. Low-temperature oxidation of coal. 2. An experimental and modeling investigation using a fixed-bed isothermal flow reactor [J]. *Fuel*, 1996, 75:344–352.

A Study of Coal Oxidation at Moderate Temperatures Using In Situ Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy

Jing Zhan, Hai-Hui Wang*, Feng Zhu, Jian-Yun Han, Yin Wang

(State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230027)

Abstract

The present paper studies the solid products formed on coal surfaces during the oxidation process at moderate temperatures, aiming at furthering the understanding on the phenomenon of coal oxidation. Using in situ diffuse reflectance infrared spectroscopic technique, the oxidation products formed on coal surface at different temperatures are monitored and compared. The analyses indicate that this infrared spectroscopic technique can well trace the real-time change in the organic functional groups on the surface of a coal sample during its exposure to an aerial heating environment. At temperatures below 275°C, the oxidation of the coal sample tends to follow the oxygen adsorption sequence by being converted into the oxygenated products containing C=O groups, including aldehydes and carboxylic acids. At a temperature close to 400°C, the oxidation process is then dominated by the direct 'burn-off' reaction.

Keywords: Coal, oxidation at moderate temperatures, solid products, in situ diffuse reflectance infrared spectroscopic technique

* Email: HHWang4@ustc.edu.cn

(1-x) BaMoO₄-xTiO₂复合陶瓷的红外介电响应

郭靖¹⁾, 周迪, 陈月花, 曾一, 向锋, 汪宏²⁾, 姚熹

(西安交通大学 西安 710049)

摘要

采用固相反应法合成(1-x)BaMoO₄+xTiO₂ (x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.66)复合陶瓷。在室温条件下、50-4500cm⁻¹波数范围内测量了样品的红外反射光谱。通过红外光谱可以模拟得到复介电函数谱, 将其拓展到微波频段, 发现模拟的微波介电常数及损耗与测量值保持一致。

关键词

红外光谱; 微波介电性能; (1-x) BaMoO₄+xTiO₂

1 引言

介电损耗主要包括本征损耗和非本征损耗。本征损耗主要决定于晶体的结构, 由极化光学声子和交流电场相互作用产生; 非本征损耗由多种因素导致, 主要和晶体的不完整性联系在一起, 如杂质、气孔、点缺陷、位错、晶粒尺寸和晶粒形貌等。利用红外光谱分析技术能够从晶格振动模式的角度对材料的本征损耗进行分析, 还可以预测材料在微波频段下的理论介电损耗^[1-3]。白钨矿结构的BaMoO₄是近些年开发出来的新型微波介质陶瓷, 具有优良的微波介电性能(介电常数为9.3, Qf值为37200GHz), 但其也具有较大的负谐振频率温度系数($\tau_f = -79.24\text{ppm}/^\circ\text{C}$)^[4]。之前的研究表明金红石结构的TiO₂(介电常数为100-105, Qf值为40000-50000GHz)是补偿Mo基微波介质陶瓷Bi₂MoO₆^[5]和ZnMoO₄^[6] τ_f 值的有效材料。故在本实验中选用TiO₂来调节BaMoO₄的 τ_f 值, 并利用红外光谱来研究(1-x) BaMoO₄+xTiO₂复合陶瓷的本征损耗。

2 实验

2.1 (1-x) BaMoO₄+xTiO₂的制备

将原材料BaCO₃和MoO₃按照分子式BaMoO₄配料, 加入酒精, 用行星式球磨机球磨4h。烘干过筛后在650°C下煅烧4h就得到BaMoO₄。然后, 按照(1-x) BaMoO₄+xTiO₂ (x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.66)化学剂量比配料, 二次球磨4h。烘干造粒后压成直径12mm高度5mm的圆柱。最后, 将样品在1150-1300°C烧结2h。

2.2 样品性能的测试

采用阿基米德排水法测量试样的密度, 用网络分析仪(8720ES, Agilent)和温箱(Delta 9023)测试样品的微波介电性能和温度稳定性。最后, 利用中国科学技术大学国家同步辐射实验室的Fourior变换红外(FTIR)光谱仪测试样品的红外(IR)反射光谱。

*国家973项目(2009CB623302)、NSFC项目(61025002, 109790365)、国际科技合作项目(2009DFA51820)基金资助

1) E-mail: j.gguo@stu.xjtu.edu.cn

2) E-mail: hwang@mail.xjtu.edu.cn

3 结果和讨论

BaMoO₄具有四方白钨矿结构，空间群为I4₁/a。其Γ点的晶格振动模式为^[7]：

$$\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5E_g + 5A_u + 3B_u + 5E_u \quad (1)$$

其中A_g、B_g和E_g为Raman活性模，4A_u和4E_u为红外活性模，1A_u和1E_u是声学振动模，B_u是非活性模。金红石TiO₂属四方晶系，空间群为P4₂/mm。它一共具有15个振动模式，其中1A_u和3E_u（E_u是二阶红外振动模）是红外活性模^[8]。

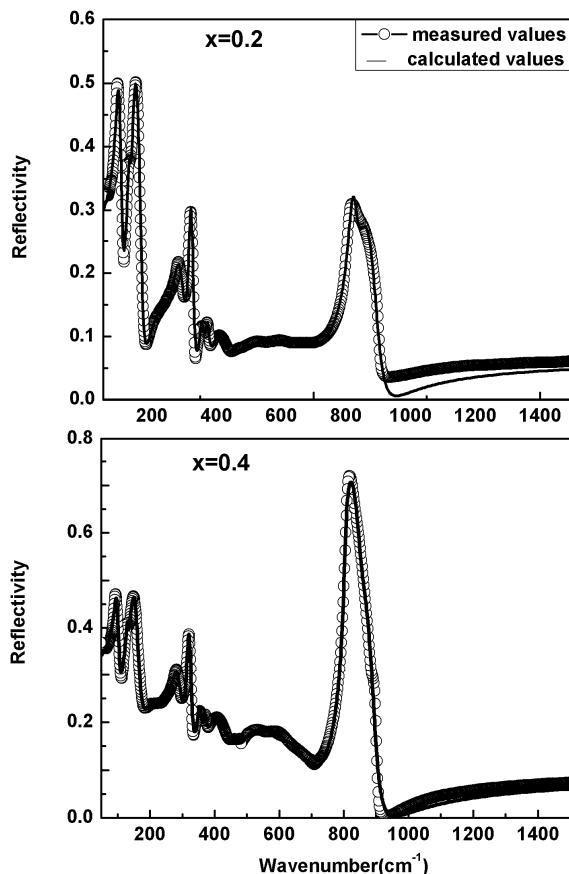


图1 (1-x) BaMoO₄-xTiO₂复合陶瓷的红外反射光谱

图1给出了(1-x) BaMoO₄+xTiO₂ (x=0.2, 0.4) 复合陶瓷的红外反射光谱。从光谱中可以看到13个反射峰, 其中6个属于金红石TiO₂, 另外7属于白钨矿BaMoO₄。根据洛伦兹模型(2)和菲涅尔公式(3)对所得光谱进行模拟^[9]。

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^n \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \quad (2)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{1 - \sqrt{\varepsilon^*(\omega)}}{1 + \sqrt{\varepsilon^*(\omega)}} \right|^2 \quad (3)$$

其中 $\varepsilon^*(\omega)$ 是复介电函数, ε_{∞} 是光频介电常数; γ_j 、 ω_{oj} 和 ω_{pj} 分别是第j个振动模式的阻尼系

数、特征频率及振子强度； $R(\omega)$ 为反射率。从图中可以看出拟合曲线与测量的光谱保持一致。通过拟合，可以得到以下推断： BaMoO_4 的红外振动模式位于 97–100, 147–151, 284–287, 321–323, 371–373, 807–823, 841–856 cm^{-1} 范围内，其它 6 个振动峰属于金红石 TiO_2 ；随着 x 从 0.2 增大到 0.4，属于 TiO_2 的反射峰振幅相应变大，这从侧面反映了 BaMoO_4 能够与 TiO_2 兼容，并且随着 TiO_2 含量的增加， TiO_2 对红外振动的贡献有所增加。

通过 Kramers–Kronig 计算公式可以得到样品的复介电函数谱，如图 2 所示。将 ϵ' 从红外频段拓展到微波频段可以发现模拟值跟实际测量的微波介电常数非常吻合，这说明 $(1-x)\text{BaMoO}_4-x\text{TiO}_2$ 陶瓷的微波介电性能主要由极化光学声子产生。本征损耗是构成红外介电损耗的主要因素。因此， ϵ'' 的模拟值要略小于测量值。图中所得数据验证了这一结论，从而也说明了 $(1-x)\text{BaMoO}_4-x\text{TiO}_2$ 陶瓷的微波介电损耗主要是本征损耗。

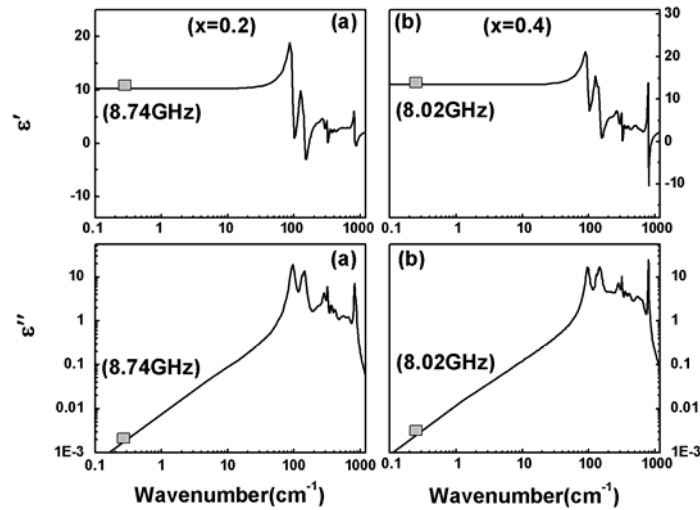


图2 $(1-x)\text{BaMoO}_4-x\text{TiO}_2$ 陶瓷的复介电响应（为实际测量值）

4 结论

BaMoO_4 和 TiO_2 具有较好的化学兼容性。采用固相反应法得到的 $0.6\text{BaMoO}_4+0.4\text{TiO}_2$ 陶瓷可以在 $1250\text{--}1300^\circ\text{C}$ 烧结成瓷，具有优良的微波介电性能。通过红外光谱模拟得到的复介电函数可以拓展到微波频段，模拟值与实际测量值保持一致。这说明了 $(1-x)\text{BaMoO}_4+x\text{TiO}_2$ 复合陶瓷在微波频段的介电性能主要由极化光学声子决定。

参考文献 (References)

- 1 J. Petzelt, and S. Kamba, "Submillimetre and Infrared Response of Microwave Materials: Extrapolation to Microwave Properties," *Mater. Chem. Phys.*, **79** [2-3] 175–80 (2003).
- 2 K. Wakino, M. Murata, and H. Tamura, "Far Infrared Reflection Spectra of $\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Ta})\text{O}_3\text{--BaZrO}_3$ Dielectric Resonator Material," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [1] 34–37 (1986).
- 3 H. Tamura, D. Sagala, and K. Wakino, "Lattice-Vibrations of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Crystal with Ordered Perovskite

- Structure,” *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1.*, **25** [6] 787–91 (1986).
- 4 G. K. Choi, J. R. Kim, S. H. Yoon, and K. S. Hong, “Microwave Dielectric Properties of Scheelite (A = Ca, Sr, Ba) and Wolframite (A = Mg, Zn, Mn) AMoO_4 Compounds,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** [8] 3063–67 (2007).
- 5 L. X. Pang, H. Wang, D. Zhou, and X. Yao, “A New Temperature Stable Microwave Dielectric with Low-Firing Temperature in $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-TiO}_2$ System,” *J. Alloy. Compd.*, **493** [1] 626–29 (2010).
- 6 J. Guo, D. Zhou, H. Wang, and X. Yao, “Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{ZnMoO}_4\text{-xTiO}_2$ composites ceramics” *J. Alloy. Compd.*, **509** [19] 5863–65 (2011)
- 7 T. T. Basiev, A. A. Sobol, Y. K. Voronko, and P. G. Zverev, “Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers,” *Opt. Mater.*, **15** [3] 205–16(2000).
- 8 G. A. Samara and P. S. Peercy, “Pressure and Temperature Dependence of the Static Dielectric Constants and Raman Spectra of TiO_2 (Rutile),” *Phys. Rev. B.*, **7** [3] 1131–48 (1973).
- 9 H. L. Liu, H. I. Chen, Y. T. Tzeng, C. T. Chia, K. C. Hsu, C. C. Chi, C. B. Chang, K. C. Leou, and I. N. Lin, “Effect of SnO_2 addition on the dielectric properties of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ceramics in the high-frequency regime,” *J. Appl. Phys.*, **100** [9] (2006).

Infrared dielectric response of $(1-x)\text{BaMoO}_4\text{-xTiO}_2$ composite ceramics

Jing Guo¹⁾, Di Zhou, Yuehua Chen, Yi Zeng, Feng Xiang, Hong Wang²⁾, Xi Yao

(Xi’ an Jiaotong University, Xi’ an, 710049)

Abstract: $(1-x)\text{BaMoO}_4\text{-xTiO}_2$ ($x=0.0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.66$) composite ceramics were synthesized by the mixed-oxides process. Infrared reflectivity spectra of $(1-x)\text{BaMoO}_4\text{-xTiO}_2$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$) composites were measured in the range of $50\text{-}4500\text{ cm}^{-1}$ at room temperature. Complex dielectric spectra gained from the infrared spectra were extrapolated down to microwave range, and they were in good agreement with the measured microwave permittivity and dielectric losses.

Key words: IR spectra; Microwave dielectric properties; $(1-x)\text{BaMoO}_4\text{-xTiO}_2$

* Supported by the National 973-project of China (2009CB623302), NSFC projects of China (61025002, 109790365) and National Project of International Science and Technology Collaboration (2009DFA51820)

1) E-mail: j.gguo@stu.xjtu.edu.cn

2) E-mail: hwang@mail.xjtu.edu.cn

应用红外显微谱学成像技术研究低剂量 α 离子作用于菌米根霉的生物学效应

刘京华¹, 戚泽明², 柯志刚¹, 方宇生³, 余增亮¹, 黄青^{1*}

1. 中科院离子束生物工程重点实验室, 技术生物与农业工程研究所, 中科院合肥物质科学研究院, 合肥 1138 信箱,

邮编 230031

2. 中国科学技术大学, 国家同步辐射实验室, 合肥, 邮编 230031

3. 中国科学技术大学, 核科学技术学院, 合肥, 邮编 230031

摘要 离子辐射引起丰富的生物学效应, 被成功应用于离子束微生物育种。但是, 对于离子辐射与微生物作用的过程及机理, 目前仍没有深入和统一的认识。当前的一个研究趋势利用各种成像技术对离子辐射引起生物体结构和组分变化的微观过程进行观测。我们利用高空间分辨的同步辐射红外显微谱学成像技术对单个真菌菌丝进行原位观测, 检测其中多糖、蛋白等各种细胞组分随辐射剂量、生长时间等因素的变化, 从光谱成像得到的信息对离子辐射诱导米根霉生物学效应进行了初步探讨。

关键词 米根霉 同步光源红外光谱 α 离子辐射 活性氧

1 引言

电离辐射能够引起细胞的凋亡和死亡, 它对活体细胞的破坏作用一个重要途径是通过活性氧自由基 (ROS), 如 O_2^- 、 $\cdot OH$ 、 H_2O_2 与生物体分子反应[1], 这些自由基能够引起DNA双链的断裂、脂质的过氧化、蛋白的修饰等最终将导致细胞的死亡[2]。

丝状真菌 (filamentous fungi) 具有基因组小、生长繁殖速度快等优点, 尤其是丝状真菌独特的代谢特点——生长繁殖代谢所需要的底物来源广泛、价格低廉, 广泛用于工业产酶类、药物以及化学类产品常用生物反应器[3, 4]。而且它们的代谢特点与动物相似, 可以用来作为一种模式生物的研究。通过其遗传表性来看, 丝状真菌能够通过相关基因的协调表达来适应周围环境的变化[5]。

通过对微生物细胞进行红外扫描可以获得糖类、脂类、蛋白质、核酸等化学组分的光谱信息, 在检测过程中并不需要对微生物菌体染色, 并可以借助于显微技术进行原位检测[6]。与传统方法相比较红外具有简单、快速、需要样品量少、易操作和无损检测等优点[7]。利用同步辐射红外光源的高亮度优势, 可以在高的空间分辨率, 无损、实时在线观测菌体内的成分的变化, 解决了传统的组分分析方法如免疫组化技术、气质或液质联用不能同时解决精确地组分分析和空间分辨率的问题[5, 8]。

这里, 我们以米根霉作为研究丝状真菌电离辐射生物学效应的模式生物。单个米根霉菌丝的宽度只有约 10 μm , 利用传统红外源的显微谱学研究比较困难, 我们利用同步辐射红外显微谱学成像技术可以对单个真菌菌丝原位观察, 观测它在辐射作用下生长过程中的多糖、蛋白等各种组分空间分布的微观变化, 研究离子辐射对米根霉作用规律。

* Corresponding Author. Email: huangq@ipp.ac.cn; Tel & Fax:+86-551-5595261

2 材料与方方法

2.1 菌体及其培养

将接种后的斜面于37℃培养3—4天，长好的新鲜斜面，用15mL 无菌生理盐水洗下斜面孢子，用双层无菌纱布过滤得到无菌丝体孢子悬液，取2mL悬液接种于种子培养基进行36℃，180转/分钟的摇瓶培养。

2.2 样品的制备

将摇瓶发酵培养的米根霉菌体进行 32Gy 剂量的 α 离子辐照处理，离心洗涤 2 次去除培养基，取样 40uL 涂于 BaF₂ 红外基底然后-80℃冻存固定处理 1h，37℃烘干过夜。

2.3 同步辐射FTIR及成像

实验在国家同步辐射实验室 (NSRL) 红外光束线站(U4)进行。该实验站装备 Bruker 66v/s Fourier 变换光谱仪和 Bruker Hyperion 3000 显微镜，狭缝大小为 10 μ m。测量时扫描次数 128 次，测量范围 900–3800cm⁻¹，分辨率 4cm⁻¹，通过 Bruker Opus 软件进行数据的获取和处理分析。为了防止引入人为原因造成的误差不再做进一步的图谱处理（如基线校正、归一化、一阶二阶导数、傅里叶去卷积等）。各类成分基团的归属依据 Burattini 和 Szeghalmi 等人对于真菌细胞不同组分红外光谱峰位的划分[5, 9]。

2.4 细胞活力和ROS测量

通过菌体活力 MTT 法（吸收光谱：570 nm）测量 α 离子辐照菌体造成辐射损伤引起细胞活力下降。同时，辐射诱导细胞产生 ROS，其含量通过通过荧光染料 2',7'-二氯荧光素二乙酯进行测定（H2DCF-DA）进行荧光强度测定(490/521nm)。

3 结果与讨论

3.1 丝状真菌生长分化形态学结构模型

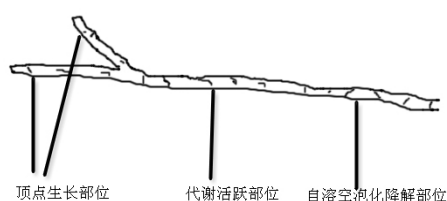


图 1 丝状真菌结构

在丝状真菌的生长代谢过程中可以将单一菌丝划分为以下几部分（图 1）：生长顶点位置，由代谢活跃部位生长分化而来，菌丝的延伸和生长发生在该处；代谢活跃部位，此处发生菌丝的分枝化以及大量代谢产物的合成分泌；自溶空泡化降解部位，产生大量的空泡，并在自身酶的催化下进行降解[11, 12, 13]。

3.2 液体发酵培养20h米根霉经过32Gy辐照前后的菌丝中蛋白和多糖的空间分布变化

实验用不同剂量辐照米根霉（孢子和菌体），根据 MTT 分析得到在各种剂量下的细胞活力如下

16Gy: 60%; 32Gy: 45%; 64Gy: 35%; 128Gy: 20%。实验对米根霉在不同生长时间下进行了红外显微光谱测量,发现米根霉在 14h 还没有分化形成空泡化结构,但是经过 20h 培养米根霉菌丝三个位置中的红外图谱明显不同,说明此时菌丝开始出现明显的分化,所以我们对辐射作用后培养 20h 后的米根霉进行红外显微谱学成像测量。图 2 是分别对单一菌丝中蛋白和多糖两类组分的特征吸收峰带进行积分得到的化学成像,其中蛋白以 Amide I 在 $1655 - 1590 \text{ cm}^{-1}$ 之间的区域进行积分,多糖在 $1048 - 1013 \text{ cm}^{-1}$ 之间的区域进行积分。由蛋白和多糖在整个菌丝中的空间分布状态可以看出,菌丝 II 部位蛋白和多糖红外峰值有所降低,经过辐照的菌丝中自溶空泡化位置两种组分含量明显降低,而且逐步在向菌丝中的代谢活跃部位延伸。这说明经过一定剂量的 α 离子辐照后的菌丝促进了由代谢活跃位置到自溶降解位置的转化。

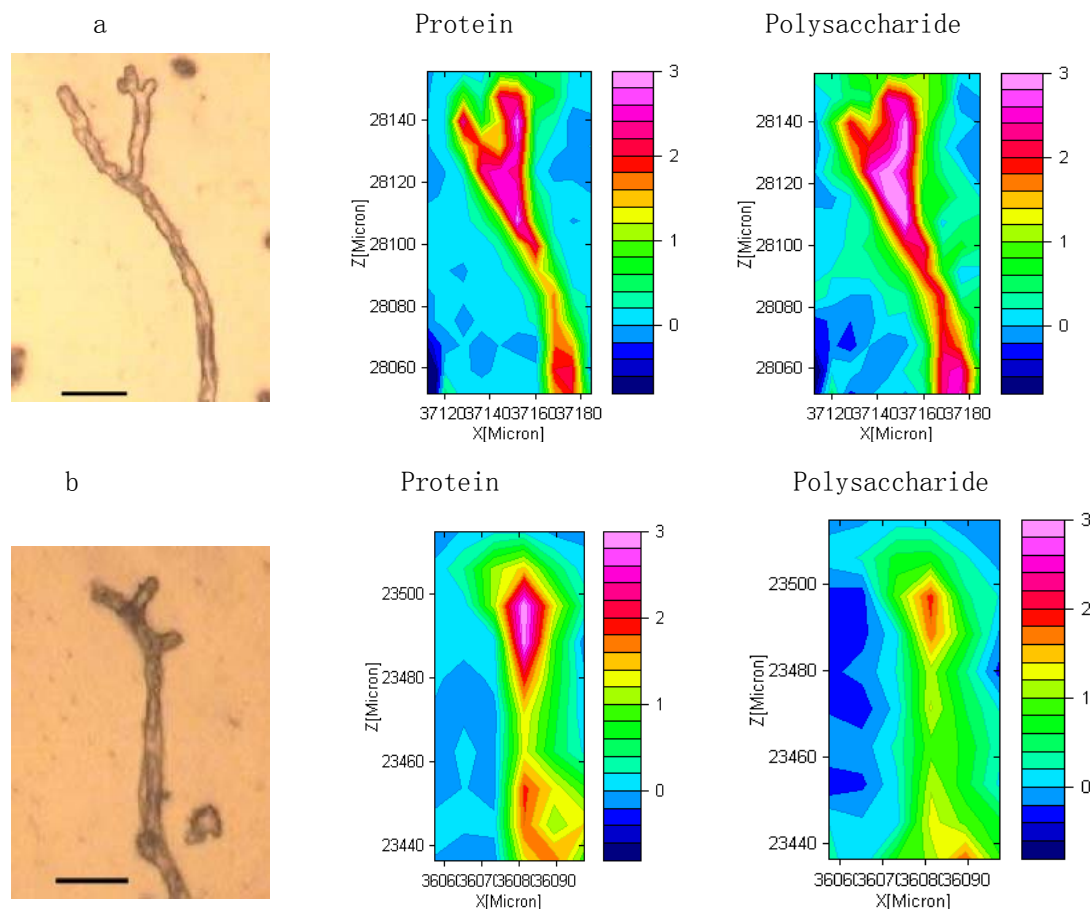


图 2 米根霉菌丝未经辐照 (图 a) 和经过辐照 (图 b) 蛋白和多糖在菌丝中的分布 (Scale bar $40 \mu\text{m}$)

此外,我们还对米根霉孢子用一定剂量辐照,观察孢子的萌发和菌丝的生长,发现米根霉生长出现明显的滞后现象,这与报道的其它丝状真菌辐射效应结果类似[13, 14]。未经辐照的米根霉孢子正常萌发生长,当培养至 72h 后形成成熟的孢子囊。经过 64Gy 剂量辐照后菌丝虽然有一定程度的生长但是不再产生孢子,当辐照剂量为 128Gy 时,孢子出现膨胀只进孢子的萌发管形成。蛋白质和多糖在菌丝生长点位置含量随辐射剂量增加而减少。多糖类成分主要为几丁质和壳聚糖为米根霉菌体的细胞壁的主要成分,它的含量的变化主要与菌丝生长过程中细胞壁的形成和自溶降解有关[5]。经过辐照后的米根霉孢子发育生长为菌丝体细胞壁的合成受阻同时较早的进入自溶降解过程。

3.3. 离子辐射引起ROS含量变化

从不同剂量 α 离子辐照米根霉的红外图谱变化可以看出, 经辐照后的米根霉菌体表现为脂质过氧化, 核酸的降解, 以及多糖的交联。这与电离辐射中产生的大量自由基引起的生物体细胞损伤效应有关。对此, 我们对电离辐射后细胞中自由基的含量进行测定, 发现经过辐照后米根霉菌体内的 ROS 的含量显著增加 (图 3)。这就验证了我们关于辐射剂量引起 ROS 进而损伤菌体引起各成分组分变化的观点。

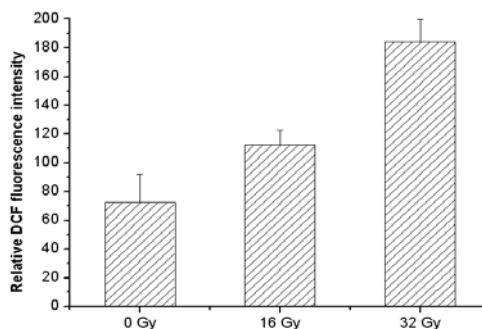


图 3: 细胞内 ROS 含量的测定。

4 结论

通过同步辐射红外显微谱学成像技术对细胞多组分进行有效快速的分析, 可以研究电离辐射作用于微生物引起生物学效应。以米根霉为例, 我们研究了它在 α 离子辐照作用后自由基损伤细菌引起各成分组分在空间微观上的变化以及菌体自溶空泡化的规律。

参考文献

- 1 David Ewing, Steven R. Jones (1987). Superoxide removal and radiation protection in bacteria. *Arch Biochem Biophys* 254, 53-62.
- 2 Jin Hyup Lee, In Youl Choi, In Sup Kil, Sun Yee Kim, Eun Sun Yang, Jeon-Woo Park (2001). Protective role of superoxide dismutases against ionizing radiation in yeast. *Biochimica et Biophysica Acta* 1526, 191-198.
- 3 Vera Meyer (2008). Genetic engineering of filamentous fungi — Progress, obstacles and future trends. *Biotechnology Advances* 26, 177 - 185.
- 4 Dong Gun Lee, Ikuko Nishimura Masuda, Akira Nakamura, Makoto Hidaka, Haruhiko Masaki, Takeshi Uozumi (2003). Overproduction of alpha-glucosidase in *Aspergillus niger* transformed with the cloned gene *aglA*. *J Gen Appl Microbiol* 44, 177 - 81.
- 5 Adriana Szeghalmi, Susan Kaminskyj, Kathleen M. Gough. (2006). A synchrotron FTIR microspectroscopy investigation of fungal hyphae grown under optimal and stressed conditions. *Anal Bioanal Chem.* 387(5), 1779-1789.
- 6 Michael Beekes, Peter Lasch, Dieter Naumann (2007). Analytical applications of Fourier

- transform-infrared (FT-IR) spectroscopy in microbiology and prion research. *Veterinary Microbiology* 123, 305 - 319.
- 7 Dieter Naumann, Dieter Helm, Harald Labischinski (1991). Microbiological characterizations by FT-IR spectroscopy. *Nature* 351: 81.
- 8 Konstantin Jilkine , Kathleen M. Gough, Robert Julian , Susan G.W. Kaminskyj (2008). A sensitive method for examining whole-cell biochemical composition in single cells of filamentous fungi using synchrotron FTIR spectromicroscopy. *Journal of Inorganic Biochemistry* 102, 540 - 546.
- 9 E. Burattini, M. Cavagna, R. Anna Dell, F. Campeggi, Malvezzi, F. Monti, F. Rossi, S. Torriani (2008). A FTIR microspectroscopy study of autolysis in cells of the wine yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Vibrational Spectroscopy* 47, 139 - 147.
- 10 J. Nielsen (1993). A simple morphologically structured model describing the growth of filamentous microorganisms. *Biotechnology and Bioengineering*, 41, 715 - 727.
- 11 T. Agger, et al (1998). Growth and product formation of *aspergillus oryzae* during submerged cultivations: verification of a morphologically structured model using fluorescent probes. *Biotechnology and Bioengineering* 57, 321-329.
- 12 G. C. Paul, C. R. Thomas (1996). A structured model for hyphal differentiation and Penicillin production using *Penicillium chrysogenum*. *Biotechnology and Bioengineering*, 51, 558-572.
- 13 Sigmund Berk (1953). The effects of ionizing radiations from polonium on the spores of *Aspergillus niger*. . *Mycologia*, 45 (4), 488-506.
- 14 Sigmund Berk (1952). Biological effects of ionizing radiations from radium and polonium on certain fungi. *Mycologia*, 44 (5), 587-598.

FTIR micro-spectroscopic imaging study of the biological effects of α -particle irradiation on *Rhizopus oryzae*

Jinghua Liu¹, Zeming Qi², Zhigang Ke¹, Yusheng Fang³, Zengliang Yu¹, Qing Huang^{1*}

1. Key Laboratory of Ion Beam Bio-engineering, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei, 230031
2. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei, 230031
3. School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei, 230031

Abstract Ion irradiation causes varied biological effects, for which the underlying mechanism is still elusive. A new trend is to investigate the changes of the compositions in irradiated cells at microscopic scale and in real time through microscopic imaging techniques. In this work, we utilized the high spatial resolution synchrotron FTIR microscopy to study the cellular changes of a single fungal hyphae by monitoring the fingerprint bands of cellular components such as carbohydrates, proteins and so on, and observed the corresponding changes in the spacial distribution. This works illustrates that FTIR-micro- spectroscopy is an effective and none-invasive tool to study the damage of fungal hyphae caused by ionizing radiation so that it facilitates the exploit of the mechanism for the interactions between the energetic ions and biological systems.

Keywords: *Rhizopus oryzae* synchrotron FTIR α -ionizing radiation ROS

* Corresponding Author. Email: huangq@ipp.ac.cn; Tel & Fax: +86-551-5595261

非对称电荷传递导致的分子手性*

刘拉程¹, 宋新¹, 陈烽¹, 欧阳洪萍¹, 刘鹃¹, 朱俊发², 潘海斌², 王立¹⁾

(1 南昌大学高等研究院、南昌大学物理系 江西南昌 330031;

2 中国科技大学国家同步辐射实验室 安徽合肥 230029)

摘要: 吸附在铜(100)表面上的有机分子酞菁锌, 展现出一种非几何结构导致的分子手性。本文利用扫描隧道显微镜和X射线光电子能谱等技术对这种手性的来源进行了研究, 揭示出这种分子手性来源于酞菁锌分子和铜衬底之间的非对称电荷传递。

关键词: 分子手性, 酞菁锌, 扫描隧道显微镜, X射线光电子能谱, 非对称电荷传递

1 前言

近年来, 固体表面的手性特性受到人们的广泛关注^{1,2}。非手性分子吸附在衬底表面形成的分子手性主要来源有: 分子在衬底表面的二维束缚³, 分子实际结构的发生改变^{4,5}, 分子与衬底间的化学作用⁶。最新的低温扫描隧道显微镜(STM)的研究显示了存在一种与分子几何结构无关的新型分子手性, 其来源尚不确定。对分子和衬底之间相互作用的研究可为理解该类新型分子手性的来源提供重要依据。

金属酞菁(MPc, 如: ZnPC、CuPc、MgPC)分子由于在电学方面有广泛的潜在应用价值, 而日益受到人们关注^{7,8,9}。低温扫描隧道显微镜(STM)研究表明, 非手性的酞菁铜(CuPc)分子吸附到Ag(100)衬底表面时, 却是具有手性, 而且酞菁铜的几何结构未发生扭曲¹⁰。本文选用与酞菁铜(CuPc)具有类似特性的酞菁锌(ZnPc)作为研究对象, 利用室温STM和光电子能谱(XPS)技术, 研究酞菁锌(ZnPc)分子在Cu(100)衬底上的手性特征, 以及分子和衬底间的相互作用和电荷传递行为。

2 实验

扫描隧道显微镜(STM)实验所使用的仪器是德国SPECS公司生产的多腔室室温超高真空扫描隧道显微镜系统。实验在腔体本底气压优于 2×10^{-10} mba的环境下进行, 以热蒸发的方式将酞菁锌(产自于Sigma-Aldrich公司, 纯度为99%)分子蒸发到清洁的Cu(100) (产自于中国合肥科晶)表面上。利用STM在室温下对样品进行原位观测, 获得单分子层次上清晰STM图像。X射线光电子能谱(XPS)测量在合肥同步辐射国家实验室的U20A光束线进行。采用镁靶激发光源(1253.6 eV)和半球形电子能量分析器(接收角为 8°)获得了样品的C1s、N1s、Zn2p和Cu2p芯能级谱。

* 基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 10804041, 10979015)

1) 联系人: 王立 教授 E-mail: liwang@ncu.edu.cn

3 结果分析

图1 是ZnPc分子吸附在Cu(100)表面的室温扫描隧道显微 (STM) 图像。如图1a所示, 酞菁锌分子在Cu(100)表面的覆盖率约为0.08ML, 每个“四瓣”形亮点代表一个酞菁锌分子, 酞菁锌分子是随机地分布在Cu(100)的台阶面上和台阶边缘。超高分辨率STM图像显示(如图1b所示), 单个酞菁锌分子吸附在铜表面上的取向只有两种, 而且这两种特定取向的分子是镜像对称的。从图1c和1d中, 可清楚的看到, 酞菁锌分子不是对称的十字架形, 而是类似风车状, 揭示出酞菁锌分子吸附在Cu(100)表面上后表现出手性特征, 我们分别定义为“L”手性(如图1c)和“R”手性(如图1d)。酞菁锌分子本身是非手性分子, 吸附到Cu(100)表面上后表现出了手性。这和A.Mugrza等人先前报道的酞菁铜(CuPc)分子吸附到Ag(100)衬底表面的结果非常类似¹⁰。

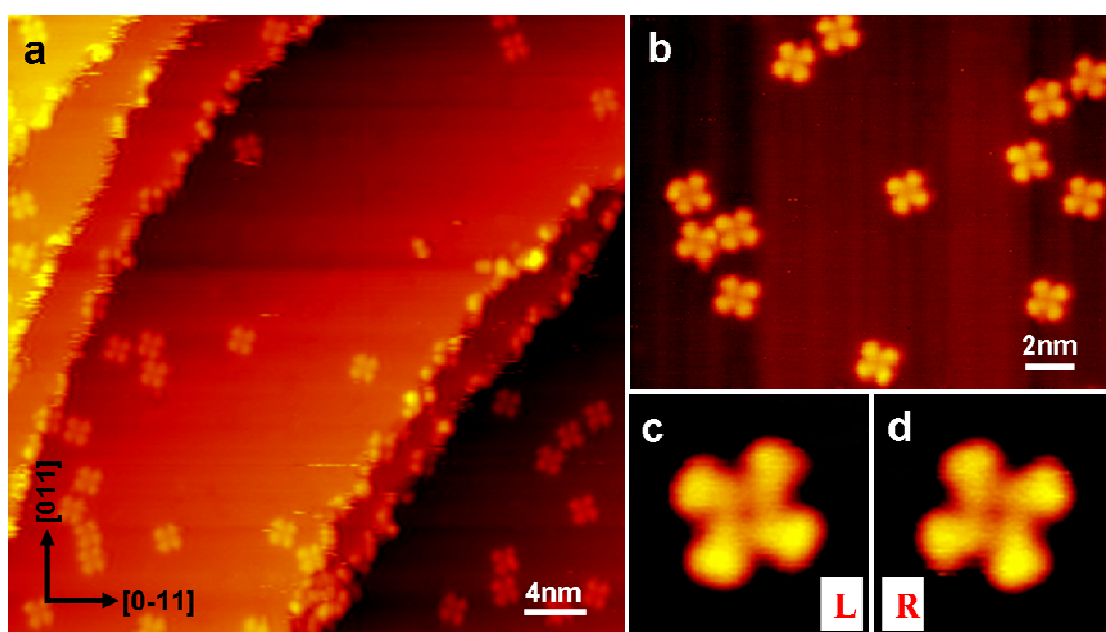


图1. 酞菁锌 (ZnPc) 分子吸附Cu(100)表面的室温STM图像。(a) 40nm x 40nm, $V_t=3.0V$, $I_t=0.04nA$;
(b) 20nm x 15nm $V_t=3.0V$, $I_t=0.04nA$; (c)和(d) 高分辨率STM图像, (c)为“L”手性, (d)为“R”手性。

图2 是不同覆盖率下酞菁锌分子中各元素的X射线光电子能谱图像。如图2a所示, 酞菁锌覆盖率为0.2-0.5ML时, C1s的X射线光电子能谱的主峰位于285ev附近, 而且随着覆盖率的增大该峰位向结合能增大的方向漂移。当覆盖率为1.3ML、1.8ML和大于3ML时, C1s光电子能谱的峰位没有发生明显的偏移。即: 低覆盖率时, 随着覆盖率的增加C1s的峰位向结合能增大的方向偏移; 覆盖率大于1ML时, 随着覆盖率的增加, C1s的峰位将不再偏移。类似地, 在N1s的光谱(如图2b)和Zn2p的光谱(如图2c)中, 也存在峰位漂移的现象。导致峰位偏移的主要原因是酞菁锌分子和衬底之间的电荷转移, 电子从衬底转移到酞菁锌分子上。为了进一步理解这种峰位的偏移现象, 我们对各元素的光谱进行高斯分峰拟合。

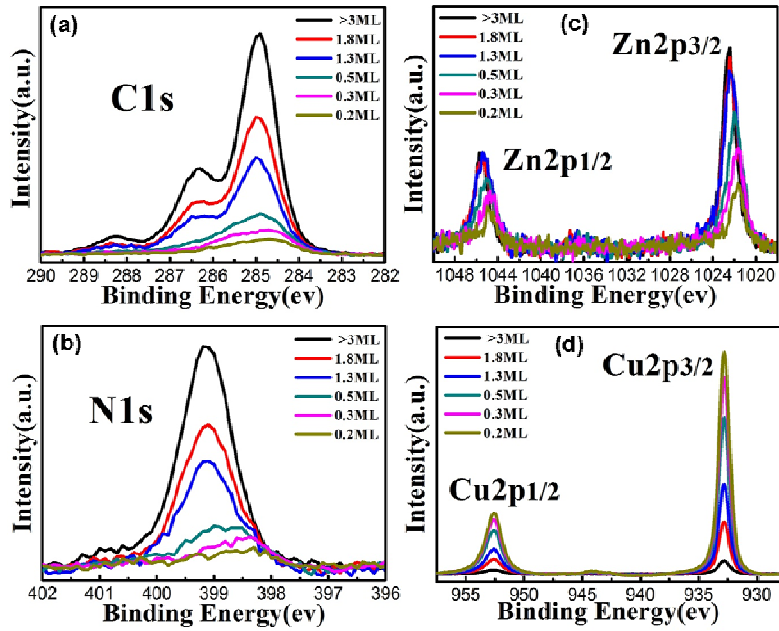


图2. 不同 ZnPc 覆盖率下, 各元素的X射线光电子能谱。(a) 不同覆盖率下, C1s 的X射线光电子能谱; (b) 不同覆盖率下, N1s 的X射线光电子能谱; (c) 不同覆盖率下, Zn2p 的X射线光电子能谱; (d) 不同覆盖率下, Cu2p 的X射线光电子能谱。

图3是不同覆盖率下, C1s光谱的高斯分峰拟合图像。C1s光谱有三个峰值¹¹, 其中C1表示酞菁锌分子四个顶角苯环上的芳香碳原子; 一个C2表示吡咯中的碳原子; 最后一个表示是伴峰, 标记为S。如图3a所示, 当覆盖率大于3ML时, 三个峰位分别为: C1(284.91eV)、C2(286.37)和S(288.23)。

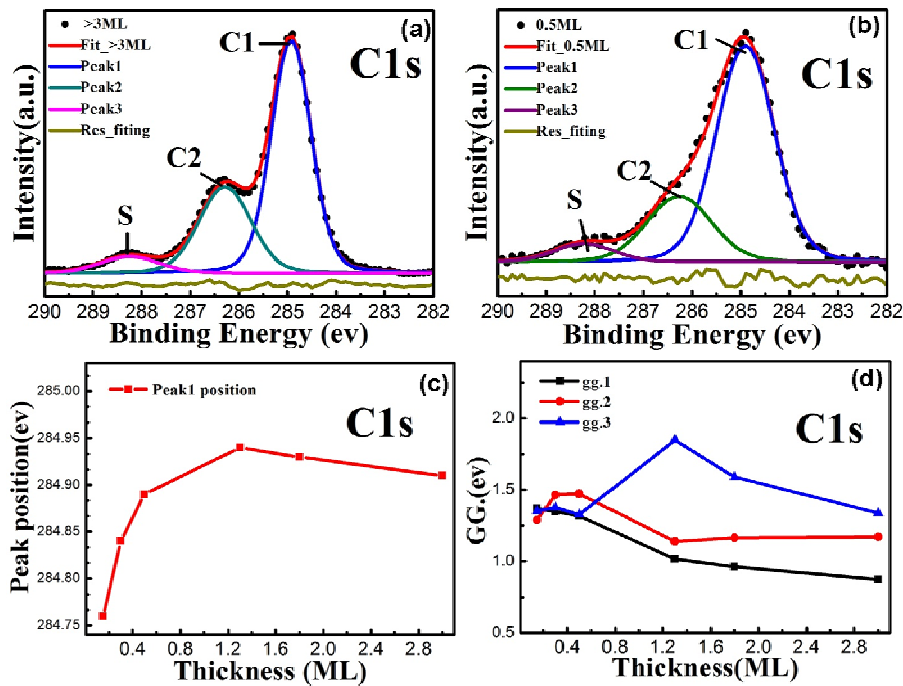


图3. 不同覆盖率下, C1s 光谱高斯拟合图像。(a) 覆盖率大于3ML时, C1s 光谱高斯拟合图像; (b) 覆盖率等于0.5ML时, C1s 光谱高斯拟合图像; (c) C1s 光谱第一个(结合能最小的)峰的峰位随覆盖率的变化曲线; (d) C1s 光谱三个峰的高斯峰宽随覆盖率的变化曲线。

图3b显示, 当酞菁锌分子覆盖率为0.5ML时, 三者对应的结合能为:C1(284.89)、C2(286.35)和S(288.21)。由于C1、C2和S三个峰位之间的间距是不变的, 在研究不同覆盖率下C1s峰位的偏移时, 只要比较C1的峰位即可。如图3c所示, 覆盖率为0.3ML、0.5ML、1.3ML、1.8ML以及大于M3L时, C1的峰位分别为284.84ev、284.89ev、284.94ev、284.93ev和284.91ev。相邻两者偏移量分别为0.05ev、0.05ev、0.01ev、-0.02ev。这也证实了图2中讨论的低覆盖率时C1s光谱峰位偏移的现象。然而对于不同覆盖率, C1、C2、S三个峰所占的比重基本不变。从图3d可以看出, 随着分子膜厚度的增加, C1s光谱的三个峰形的高斯宽度逐渐变窄。较低覆盖率时, 衬底表面吸附的分子较少, 分子薄膜的有序度较低, 峰形的高斯宽度相对较宽; 随着覆盖率的增加, 衬底表面吸附分子越来越密集, 薄膜的有序度也随之增大, 峰形的高斯宽度逐渐变窄¹²。

类似地, 我们对N1s光谱进行高斯拟合。图4a和图4b显示的分别是厚膜和低覆盖率时N1s光谱的高斯拟合图像。如图4c所示, 覆盖率为0.3ML、0.5ML、1.3ML、1.8ML以及大于M3L时, N1的峰位分别为398.65ev、398.86ev、399.09ev、399.10ev和399.12ev。相邻两者偏移量分别为0.21ev、0.23ev、0.01ev和0.02ev (后两者近似为零)。

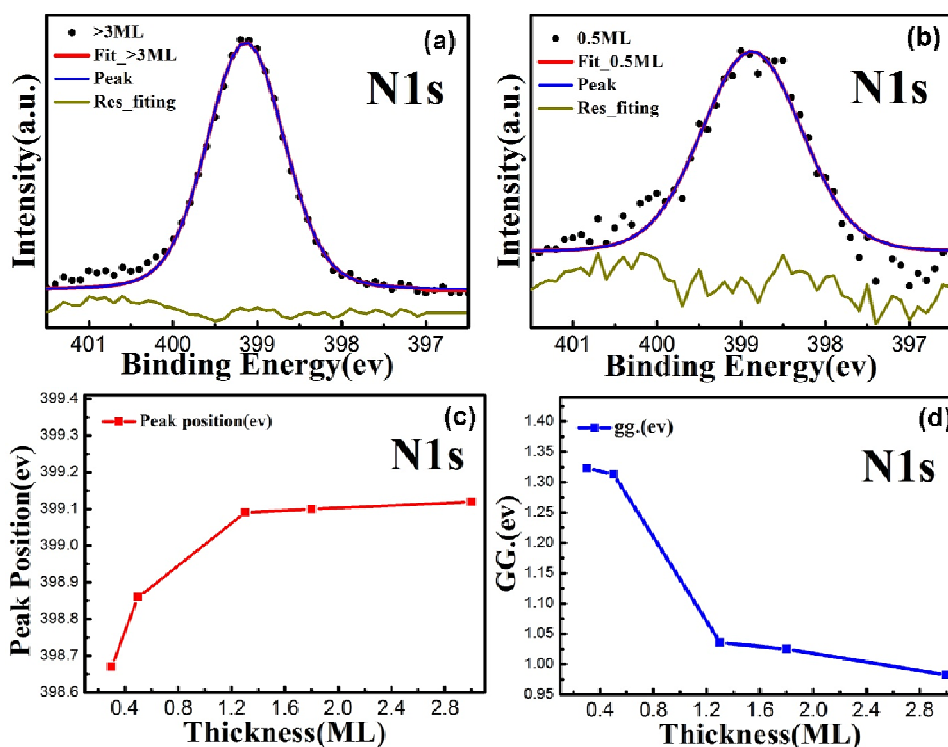


图4. 不同覆盖率下, N1s 光谱高斯拟合图像。(a) 覆盖率大于3ML时, N1s 光谱高斯拟合图像; (b) 覆盖率等于0.5ML时, N1s 光谱高斯拟合图像; (c) N1s 光谱第一个(结合能最小的)峰的峰位随覆盖率的变化曲线; (d) N1s 光谱三个峰的高斯峰宽随覆盖率的变化曲线。

从图4d可以看出, 与C1s的光谱相似, 随着膜厚(覆盖率)的增加, N1s光谱的峰形的高斯宽度逐渐变窄。此外, Zn2p和Cu2p的X射线光电子能谱的高斯拟合结果(本文未展示), 也存在随着膜的厚度的增加, 光谱峰形的高斯宽度逐渐变窄的现象。Zn2p的光谱也存在峰位漂移的现象, 而Cu2p光谱

的峰位没有发生明显的偏移。

上述光谱中都没有出现额外的组分,而且低覆盖率时光谱峰宽相对于厚膜的光谱峰宽略微展宽,因此可以排除酞菁锌和铜衬底之间存在化学作用的可能性¹¹。这证明了各元素光谱峰位发生漂移的原因是酞菁锌分子与铜衬底之间的电荷转移。从图3c和图4c可以看出,在覆盖率分别为0.3ML、0.5ML和1.3ML时,对于C1s光谱,相邻两者之间的峰位偏移量和N1s光谱对应的偏移量并不相等,而且Zn2p的光谱对应的峰位偏移量也与前两者不同。这说明,从铜衬底转移到酞菁锌分子的电子非均匀地分布在酞菁锌分子上,导致了酞菁锌分子电荷分布的非对称性。电荷分布的非对称性最终导致了酞菁锌分子从非手性到手性的转变。

4 结论

非手性的酞菁锌(ZnPc)分子吸附到Cu(100)表面上后表现出非几何结构导致的手性特征。X射线光电子能谱测量表明:低覆盖率时,随着覆盖率的增大,C1s、N1s和Zn2p的光谱峰位均向结合能增大的方向偏移;C1s、N1s和Zn2p对应相邻覆盖率间的光谱峰位偏移量并不相同。这说明从衬底转移到酞菁锌分子的电子分布存在着非对称性,这也是导致酞菁锌分子出现手性的原因。

参考文献 (References)

1. Ernst, K.-H. *Top. Curr. Chem.* 2006, 265, 209
2. Raval, R. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 707
3. France, C. B.; Parkinson, B. A.; *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 12712
4. Weigelt, S.; Busse, C.; Petersen, L., Rauls E.; Hammer, B.; Gothelf, K. V.; Besenbacher, F.; Linderoth, T. R. *Nature Mater.* 2006, 5, 112
5. Bombis, C.; Weigelt, S.; Knudsen, M. M.; Nørgaard, M.; Busse, C.; Lægsgaard, E.; Besenbacher, F.; Gothelf, K. V.; Linderoth, T. R. *ACS Nano* 2010, 4, 297
6. Lopinski, G. P.; Moffat, D. J.; Wayner, D. D. M.; Wolkow, R. A. *Nature.* 1998, 392, 909
7. Guo, Q; Qin, Z.; Zang, K.; Liu, C; Yu, Y.; Cao, G.; *Langumir.* 2010, 26, 11804
8. A. Ruocco, F. Evangelista, A. Attili, M.P. Donzello, M.G. Betti, L. Giovanelli, R. Gotter, *J. Electron. Spectr. Relat. Phenom.* 137–140 (2004) 165.
9. T. Schwieger, H. Peisert, M. Knupfer, *Chem. Phys. Lett.* 384 (2004) 197.
10. Mugarza, A.; Lorente, N.; Ordejón, P.; Krull, C.; Stepanow, S.; Bocquet, M. L.; Fraxedas, *Phys. Rev. Lett.* 2010, 105, 115702
11. Zhang, L.; Peisert, H.; Biswas, I.; Knupfer, M.; Batchelor, D.; Chassé, T *Surf. Sci.* 2005, 596, 98
12. H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, J.M. Auerhammer, M.S. Golden, J. Fink, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 4872.

Chirality Caused by Asymmetric Charge Transfer*

Liu Lacheng¹, Song Xin¹, Chen Feng¹, Ouyang Hongping¹, Liu Juan¹, Wang Li¹⁾
Zhu Junfa², Pan Haibin²

(1 Institute for Advanced Study and Department of Physics, Nanchang University, Nanchang 330031;

2 National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029)

Abstract: A new type of electronic chirality was observed on Zinc-phthalocyanine (ZnPc) adsorbed on Cu(100) surface by room temperature scanning tunneling microscopy. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements reveal that asymmetric charge transfer occurs from the copper surface to the molecules and causes the presence of the chirality of ZnPc on Cu(100).

Key words: Molecular chirality, Zinc-phthalocyanine, Scanning tunneling microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Asymmetric charge transfer

* Supported by NSFC (Grant Nos. 10804041 and 10979015)

1) E-mail: liwang@ncu.edu.cn

Insight into the speciation of Copper(II) on aerobic sludge microorganism by a multi-technique approach

Hong-Wei Luo¹, Guo-Ping Sheng¹, Jie-Jie Chen¹, Juan Xu¹, Long-Fei Wang¹, Ji-Hu Su²,
Feng-Chun Hu³, Shi-Qiang Wei³, Han-Qing Yu¹

1. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China
2. Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230027, China
3. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei, 230029, China

Abstract In this study, the biosorption of copper(II) onto aerobic granular sludge was studied as a function of metal concentration. The retention capacity of biomass was determined at pH 4.40 to be equal to 25.74 mg of copper/g of biomass (wet weight). The binding structure of Cu(II) on aerobic granular sludge surfaces revealed by XAFS experiment was compared to that predicted by EPR spectra. EPR results revealed that copper(II) ions are held in inner-sphere surface complexes in solid and outer-sphere in liquid samples at 298 K, but both inner-sphere at 40 K. This suggests that the process of dehydration or cooling can have an impact on the structural fate of the Cu(II) complex formed on the aerobic granular sludge surface. XAFS analysis indicated distorted inner-sphere coordinated octahedra containing four short equatorial bonds with a mean Cu-O_{eq} bond distance of 1.95 Å and two elongated axial bonds with Cu-O_{ax} bond distance of 2.43 Å. DFT calculations were carried out to optimize for structural geometry of Cu coordination compounds, which ground-state wave function and the splitting of energy levels were obtained simultaneously.

Keywords: Aerobic granular sludge; biosorption; EPR spectra; XAFS experiment; DFT calculation

Results and Discussion

XAFS Analysis The K-edge X-ray absorption spectra of Cu(II)-aerobic granular sludge system have been collected before and after the extraction of EPS under the condition of pH= 3, 5, 7.

The normalized K-edge XANES spectra for granular samples and standards are shown in Figure 1. Copper K-edge XANES spectral features are very sensitive to molecular coordination[1]. Thus, interpretation of the XANES spectra can be used to determine molecular structure of Cu in granular samples. The pre-edge peak at 8976 eV (Arrow 1) is due to the 1s to 3d dipole-forbidden electronic transition (probably hybridized by p orbitals of the ligands)[2], unfortunately, in our case this pre-edge peak cannot be observed in the XANES spectra; yet, there is a peak at 8981 eV (Arrow 2) in the derivative spectra results from the 1s to 4p_z electron transition in conjunction with a ligand to metal charge transfer[1]. So in all samples, the presence of a shoulder at 8981 eV in the Cu absorption edge spectrum

and the absence of a pre-edge from 8976 eV indicated the presence of Cu(I) oxidation in the sample. Tracking the size of this peak over sequential scans showed growth, suggesting that radiation-induced reduction of Cu(II) was occurring[3]. The following XANES features in the Cu K-edge spectra are the 1s to 4p main-edge electron transitions (Arrow 3 and Arrow 4 in Figure 6). The splitting of the derivative XANES spectra result from anisotropic square planar symmetry of Cu(II) compounds (Jahn–Teller distortion), or can be referred to the tetragonal distortion of the CuO₆ octahedron caused by the Jahn-Teller effect. These inflections provided information on the 3D geometry and coordination environment of Cu. Indeed, The Peak 3 and Peak 4 correspond respectively to the 1s → 4p and 1s → continuum transitions for Cu(II) compounds in octahedral symmetry[1,4]. The energy gap between the Peak 3 and 4 is equal to 5.0 eV attributed to the distortion of 4p_z orbit in metallic center. The value obtained is similar to those found for copper compounds in slightly tetragonally distorted octahedral environments, which is in accordance with the EPR analysis. Moreover, the Peak 3 intensity is influenced by the degree of axial distortion and by the covalence of the equatorial ligands bonded to the Cu(II). The diminished Peak 3 in comparison with Peak 4 suggests that aerobic granular sludge is sterically hindered due to their three-dimensional structure.

To gain more insight into the molecular structure of the Cu in aerobic granular sludge, the EXAFS spectrum was fit. The first-shell fit of the EXAFS spectrum of the Cu-granules system and its corresponding radial structure function (RSF), derived from Fourier transformations, are presented in Figure 2. The position of the peaks in the RSF corresponds to relative distances (uncorrected for phase shift) between Cu(II) and atoms in local coordination shells. The strongest peak, which appears between 1.44 and 1.50 Å in Figure 2a, corresponds to first-shell O atoms. Within the framework of the single scattering approach, the Cu-aerobic granular sludge first-shell EXAFS signal fits well (Figure 2b) and indicates that Cu(II) ions are surrounded by four equatorial oxygen atoms and two axial oxygen atoms. The average Cu-O_{eq} bond length is 1.95 Å, and the Cu-O_{ax} one is equal to 2.43 Å. These data are consistent with those obtained from EPR results and the XANES spectra, distorted octahedra containing four short equatorial bonds and two elongated axial bonds. Bond distance for Cu-O_{ax} first shell has been reported to range between 1.92 and 1.97 Å[5,6,7]; while second shell Cu-O/N 2.29 and 2.41 Å[8]. The Levenberg-Marquardt fitting of Cu K-edge bulk XAS analysis under different conditions is listed in Table 1, which exhibits the differences between EPS-covered and EPS-free samples.

Supported by Associates Fund of National Synchrotron Radiation Laboratory, USTC.

E-mail: lhw0106@mail.ustc.edu.cn

TABLE 1. Levenberg-Marquardt fitting of Cu K-edge Bulk XAS Analysis

first shell (Cu-O _{eq})							second shell (Cu-O _{ax})	
pH	Cu Sample	R(Å)	CN	E ₀ shift(eV)	σ ² (Å ²)×10 ²	relative error(%)	R(Å)	CN
3	EPS-covered	1.93±0.01	4.0±0.3	3.4±0.9	6.9±0.5	5.7	2.40±0.20	1.5±0.9
3	EPS-free	1.94±0.01	4.0±0.5	6.3±1.4	7.9±0.8	9.5	2.43±0.50	1.7±0.5
5	EPS-covered	1.94±0.01	4.0±0.2	5.8±0.6	6.6±0.4	3.3	2.43±0.10	1.7±0.6
5	EPS-free	1.95±0.02	4.0±0.3	5.1±1.0	6.9±0.6	5.3	2.50±0.10	1.8±0.6
7	EPS-covered	1.95±0.01	4.0±0.4	7.8±1.1	7.9±0.7	7.3	2.47±0.30	1.7±0.7
7	EPS-free	1.94±0.01	4.0±0.3	5.0±0.9	7.6±0.3	2.8	2.41±0.20	1.6±0.7

R: Interatomic distance (Å)

CN: Coordination number

E₀ shift: edge energy (eV)

σ²: Debye-Waller factor (Å²)

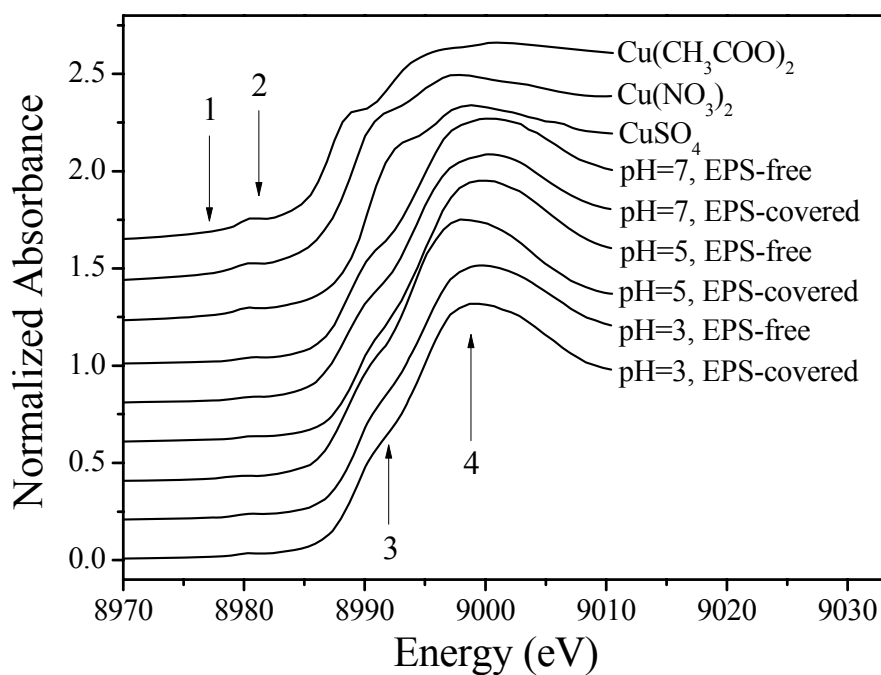
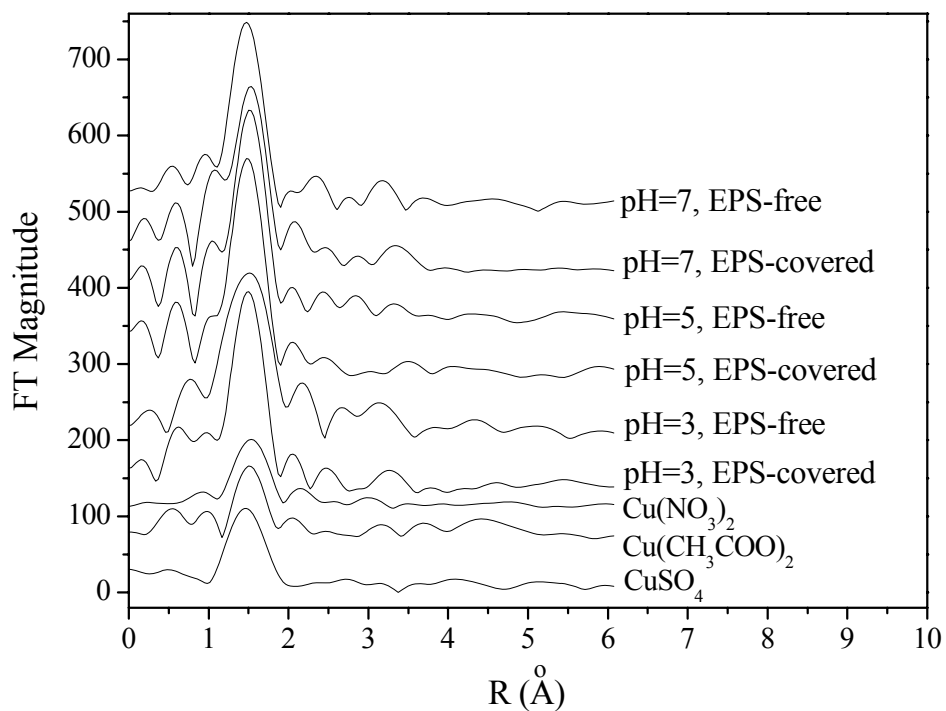
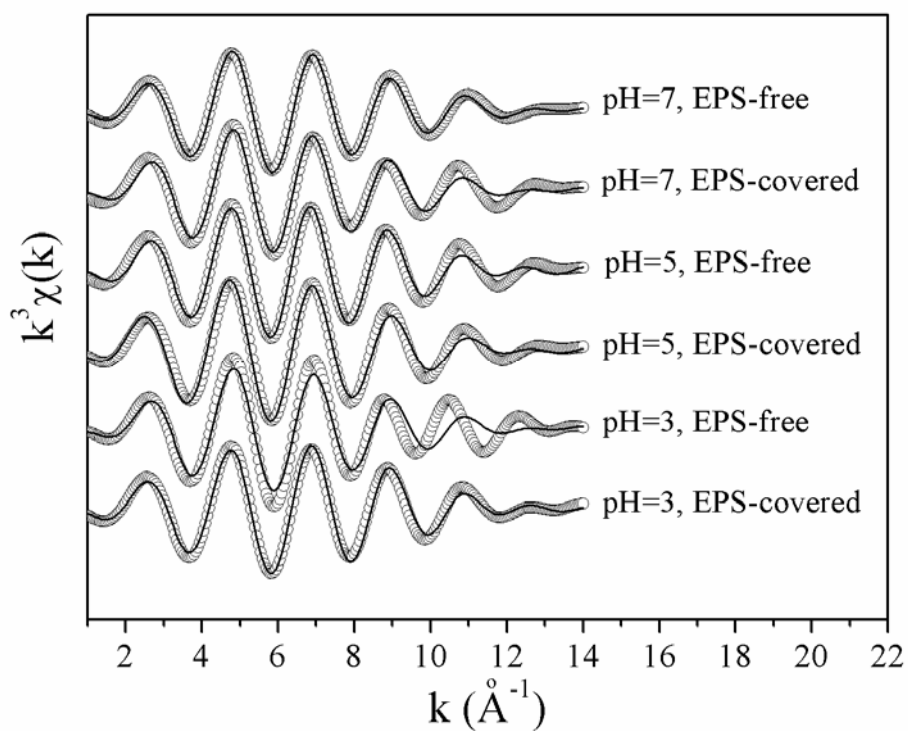


Figure 1. X-ray absorption near-edge structure of reference compounds and Cu-aerobic sludge system in different condition.



(a)



(b)

Figure 2. Radial structure function (RSF) obtained by Fourier transformation of the EXAFS spectrum (a); first-shell fit of the EXAFS function of the Cu(II)-aerobic sludge system, nonlinear least-squares fits (solid lines) and experimental data (open circles) (b).

References

1. Furnare, L. J.; Vailionis, A.; Strawn, D. G. Polarized XANES and EXAFS spectroscopic investigation into copper(II) complexes on vermiculite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **2005**, *69* (22), 5219-5231.
2. Frenkel, A. I.; Korshin, G. V.; Ankudinov, A. L. XANES study of Cu²⁺-binding sites in aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34* (11), 2138-2142.
3. Strawn, D. G.; Baker, L. L. Speciation of Cu in a contaminated agricultural soil measured by XAFS, μ -XAFS, and μ -XRF. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (1), 37-42.
4. Choy, J. H.; Yoon, J. B.; Jung, H. Polarization-dependent X-ray absorption spectroscopic study of [Cu(cyclam)](2+)-intercalated saponite. *Journal of Physical Chemistry B*. **2002**, *106* (43), 11120-11126.
5. Karlsson, T.; Persson, P.; Skyllberg, U. Complexation of copper(II) in organic soils and in dissolved organic matter - EXAFS evidence for chelate ring structures. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (8), 2623-2628.
6. Hsiao, M. C.; Wang, H. P.; Yang, Y. W. EXAFS and XANES studies of copper in a solidified fly ash. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35* (12), 2532-2535.
7. Korshin, G. V.; Frenkel, A. I.; Stern, E. A. EXAFS study of the inner shell structure in copper(II) complexes with humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32* (18), 2699-2705.
8. Scheinost, A. C.; Abend, S.; Pandya, K. I.; Sparks, D. L. Kinetic controls on Cu and Pb sorption by ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35* (6), 1090-1096.

锦州湾沉积物砷形态研究

王少锋*, 贾永锋, 赵志西, 许丽英, 宋雨, 王新

(中国科学院沈阳应用生态研究所, 污染生态与环境工程重点实验室, 沈阳, 110016)

摘要

对锦州湾沉积物和孔隙水中砷的形态进行了研究。连续提取和XANES结果显示, 锦州湾沉积物中的砷超过70%以砷酸盐和亚砷酸盐的形态吸附或共沉淀于金属氧化物表面, 其余不到30%以AsS的形式存在。随着老化和迁移距离的增加, 沉积物中AsS的比例有所升高, 表面在成岩过程中AsS是沉积物中砷的重要归趋。而老化也导致了孔隙水中As(V)比例的升高, 这可能主要是由于Fe的水和氧化物结晶后表面积和表面活性位点减少造成的。

关键词

锦州湾, 砷, 形态, 迁移转化

1 绪论

砷是一种可致癌的有毒类金属元素。砷的毒性取决于其形态, 一般来说无机砷的毒性强于有机砷, 三价砷的毒性强于五价砷, 如砒霜 (As_2O_3)。进入环境的砷可经历多种界面过程, 如氧化/还原, 吸附/解吸、溶解/(共)沉淀等, 这些过程导致环境中的砷可以多种形式存在。在氧化环境中, 砷可通过吸附或共沉淀与金属氧化物结合, 而在还原环境中, 三价砷可与还原态硫形成硫化砷 (As_2S_3 或AsS)。砷赋存形态的多样性使其地球化学过程变的非常复杂, 因此, 弄清环境中砷的赋存形态对于理解其生物地球化学行为具有重要意义。

砷形态的分析包括化学提取和光谱技术。化学提取的基础是Tessier的化学连续提取方法^[1], 即通过不同的溶剂提取固相中不同结合强度的重金属元素, 进而将元素的赋存形态进行分类, 分类的结果通常根据提取剂的类型确定。早期的提取方法主要针对阳离子型重金属, 后期有学者采用Tessier的方法对砷进行研究, 但结果不尽如人意。近期, 一些学者通过改良提取剂对沉积物/土壤中的砷进行了形态研究, 如Keon等将固相中的砷分为8种形态, 这些形态能较好地描述砷的地球化学过程, 取得了一定的进展^[2]。化学提取对仪器的要求较低, 测定精度较高, 在研究砷(及其他重金属)的生物有效性及迁移性方面具有较强的优势, 大部分实验室均可开展研究。然而化学提取不能准确确定砷在环境中的微观形态, 在理解更为微观的地球化学过程中存在先天不足。光谱技术可确定固相中砷的分子形态、键合方式等, 具有微观研究的优势。如XRD、XPS、FTIR等传统光谱技术, 但这些技术灵敏度较低, 对环境样品的研究力不从心。经过多年的发展, X射线吸收光谱(同步辐射)在环境领域的应用越来越广泛^[3]。利用EXAFS和XANES可较好地研究较低含量(ppm)的环境样品中砷

* 本研究由973前期预演专项课题 (No. 2009CB426301)资助

1) E-mail: wangshaofeng@iae.ac.cn

的赋存形态和键合方式，为更加深入地研究砷的地球化学行为提供了直接的证据。光谱技术也有其不足，如不能直观地表现砷的迁移性和生物有效性。化学提取和光谱技术互有长短，通过二者的结合可更好地研究砷在环境中的赋存形态，进而理解其生物地球化学过程。

受有色金属冶炼影响，锦州湾已成为典型的重金属污染区。前期的研究发现锦州湾已呈现严重的Hg、Cd、Cu、Pb、Zn等重金属污染，但是对砷的研究尚未涉及。由于有色金属冶炼是砷的重要排放源，因此锦州湾的砷污染也是不可忽视的环境问题。本研究采用化学提取和XANES对锦州湾沉积物中砷的赋存形态进行了研究，试图理解砷在典型污染河口环境中的迁移转化过程与机理。

2 研究方法

于2009年11月对锦州沉积物进行了采集，利用重力采样器采集沉积物柱2根，长约40 cm，现场分割后放入50 mL理性管密封保存。沉积物样品带回实验室后用离心机在4000 rpm下分离孔隙水。取约0.3 g湿样置入50 mL离心管中，加入20 mL提取液进行化学连续提取，提取剂和形态见表1。孔隙水和提取液中砷含量采用原子荧光光谱测定。液相Fe、Mn采用火焰原子吸收光谱法测定，Ca采用ICP-AES测定，沉积物TOM采用亚铁滴定法测定。固相Fe、Mn、S、As采用X射线荧光测定。

表 1 沉积物砷连续提取步骤

步骤	赋存形态	提取剂	提取条件
Mg	离子交换态	1 M MgCl ₂	pH 8, 20 °C, 4 h, 避光
PO ₄	强吸附态	1 M KH ₂ PO ₄ + 0.1 M ascorbic acid	pH 5, 20 °C, 24 h, 避光
HCl	与 AVS、碳酸盐、Mn 氧化物、无定形水合 Fe 氧化物共沉淀态	1 N HCl	20 °C, 2 h, 避光
Oxalate	与无定形水合 Fe 氧化物共沉淀态	0.2 M ammonium oxalate/oxalic acid	pH 3, 20 °C, 2 h, 避光
Residual	残渣态	HNO ₃ + HClO ₄ + HF	加热至全部溶解

同步辐射测试在中国科学技术大学国家同步辐射中心完成。取一定沉积物样品冷冻干燥后制片，测定砷的XANES，采用Athena (Ifeffit) 对数据进行分峰分析。

3 结果

结果显示锦州湾已受到严重的砷污染，五里河口沉积物最高砷含量达3431 μg/g，超过国家海洋沉积物砷标准150倍以上，孔隙水中砷最高含量达1020 μg/L，远超国家饮用水砷标准（表2）。同时，锦州湾也显示出显著的Fe、Mn、S和有机碳的富集，表现为典型的高铁型硫化环境。两个采样点沉积物中总砷含量与铜含量表现出极高的相关关系（ $p < 0.01$ ），表明冶炼厂铜的生产是锦州湾砷的主要来源。

化学连续提取结果显示，沉积物中的砷以磷酸盐提取态为主（图1a, f）。磷酸盐提取态的砷主要为吸附态的砷，表明锦州湾沉积物中的砷主要吸附在固相表面。同时，我们发现与点W1相比，点W2中沉积物中残渣态砷比例显著升高，表明随着迁移距离的增加，沉积物中的砷更趋近于稳定态（图

1b, g)。

表2 锦州湾沉积物与孔隙水中砷及其他元素含量。数据为平均值±标准偏差（范围）

采样点	沉积物						孔隙水				
	As ($\mu\text{g/g}$)	Fe (mg/g)	Mn (mg/g)	S (mg/g)	TOM (%)	Ca (mg/g)	As(III) ($\mu\text{g/L}$)	As(V) ($\mu\text{g/L}$)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Ca (mg/L)
W1	1345 ± 811 (466 - 3431)	62 ± 11 (48 - 86)	0.71 ± 0.29 (0.34 - 1.38)	20.7 ± 6.0 (10.4 - 30.7)	4.6 ± 1.0 (2.5 - 5.9)	33 ± 15 (12 - 67)	570 ± 351 (46 - 1020)	47 ± 43 (0 - 126)	1.8 ± 0.9 (0.6 - 3.8)	8.2 ± 5.9 (2.6 - 23.8)	573 ± 149 (364 - 924)
W2	100 ± 48 (22 - 215)	44 ± 9.3 (31 - 64)	0.51 ± 0.12 (0.33 - 0.74)	9.6 ± 2.8 (5.6 - 17.7)	1.88 ± 0.47 (1.19 - 3.1)	21 ± 8 (8 - 46)	19.1 ± 12.0 (3.1 - 42.8)	13.4 ± 7.3 (2.7 - 36.6)	2.5 ± 2.0 (0.72 - 9)	4.7 ± 1.8 (3.2 - 8.7)	381 ± 21 (354 - 440)

XANES表征的结果显示，锦州湾沉积物中的砷主要有3种形态：亚砷酸盐（As(III)）、砷酸盐（As(V)）和硫化砷（图1d, i）。根据前人的研究^[3, 4]，沉积物中砷的硫化物可分为雌黄（As₂S₃）和雄黄（AsS）两种矿物形态。但是我们的拟合结果显示，沉积物中仅存在一种砷的硫化物形态。根据^[3]建立的反应途径模型，在高铁环境中，主要产生AsS。因此我们认为锦州湾沉积物中的硫化砷主要为雄黄。两个采样点沉积物中As(III)占总砷的比例接近，且从上到下波动较小。As(V)在W1点在表层的比例最高，从0 - 2cm表现出增加的趋势，而在3cm以下，As(V)占总砷的比例波动不大，AsS随着深度的增加表现出增加。而在点W2，As(III)的比例随深度有所降低，AsS的比例随深度有所升高，而As(V)则表现为无规律波动。

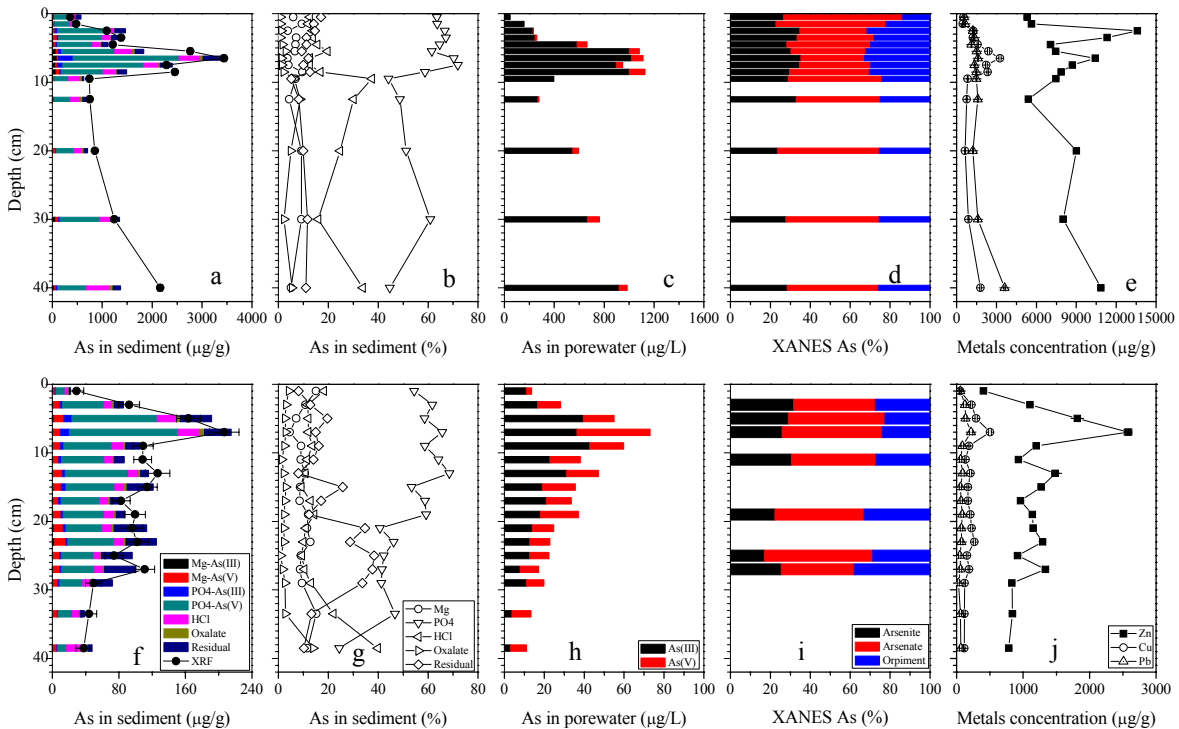


图1 锦州湾点W1（第一排）和点W2（第二排）沉积物中砷化学连续提取形态剖面分布，孔隙水中砷的含量及形态剖面变化，沉积物中As的XANES形态剖面变化及沉积物Zn、Cu、Pb含量剖面变化

图1 (c, h) 显示，孔隙水中总砷的剖面分布与沉积物总砷显著相关，表明沉积物释放是孔隙

水中砷的主要来源。同时，可以清楚地看到点W1孔隙水中As(V)仅占总砷的很小一部分，90%以上的砷以As(III)的形式存在。而在点W2，孔隙水中As(V)的比例显著高于点W1。且在两个采样点，随着深度的增加As(V)的比例呈增加趋势。

4 讨论

锦州湾沉积物中富集了大量的砷，化学连续提取和同步辐射（XANES）的结果显示这些砷大部分吸附在固相表面，无定形Fe水合氧化物可能是沉积物中砷的主要载体。XANES数据显示沉积物中的砷大部分被还原为As(III)，一部分As(III)以亚砷酸盐的形式存在，另一部分则以AsS的形式存在。显然，在偏氧化的环境中（W1点），表层沉积物中更难形成AsS，但随着沉积深度的增加，AsS的比例有所升高，但最高没有超过30%。而在偏还原的环境中（W2点），从表层到底层沉积物中，As(III)的比例表现为降低，而AsS的比例表现为升高的趋势，表明在成岩过程中As(III)会缓慢地转化为AsS。点W1中残渣态的比例显著低于AsS的比例，表明大部分AsS是以无定形的形态存在的，而在W2点，残渣态的比例略低于AsS的比例，表明大部分AsS已形成更为稳定的晶体结构，难溶于磷酸、稀盐酸等弱酸。这说明在成岩和迁移过程中无定形的AsS会逐步形成晶体而进入成岩过程。

进入沉积物中的砷在微生物等作用下可被活化，进而释放进入液相。锦州湾沉积物孔隙水中As含量较高，表明沉积物砷向液相的释放较为强烈。从沉积物孔隙水中砷的形态来看，As(III)占有较高的比例，这可能主要由不同形态砷与金属氧化物之间不同的亲合力造成的。XANES的数据证明沉积物中较高比例的砷被还原为As(III)。Fe的水和氧化物对As(V)和As(III)均有较强的亲合力，然而在Al和有机质存在的情况下，As(III)会强烈解吸释放到液相中，而As(V)则仍被吸附在金属氧化物表面，导致孔隙水中的As以As(III)为主。而随着成岩过程的延长和迁移距离的增加，沉积物中的无定形Fe氧化物会逐步转化为晶体，如针铁矿、磁铁矿、纤铁矿等，其比表面和表面活性点位也会随之减少，导致其对As(V)的固持能力降低，进而导致As(V)被释放到液相中，这可能是点W2孔隙水中As(V)的比例显著高于点W1的原因之一。同时，由于点W1沉积物中有机质含量显著高于点W2，因此其微生物还原作用也会较强，较强的还原环境会使孔隙水中As(V)被还原为As(III)，进而增加As(III)在孔隙水中的比例。

5 结论

锦州湾已受到严重的砷污染。输入锦州湾的砷主要在沉积物中富集。大部分砷吸附在金属氧化物表面，约25%的砷以硫化砷的形式存在。在成岩过程总AsS可能是砷的主要归趋之一。锦州湾沉积物中砷的再活化能力较强。主要原因是微生物的还原作用造成As(III)的强烈释放，而无定形水合氧化物的老化过程则加速了As(V)向液相的释放。

参考文献 (References)

1. Tessier, A., P.G.C. Campbell, and M. Bisson, *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*. Analytical Chemistry, 1979. **51**(7): p. 844-851.

2. Keon, N.E., et al., *Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments*. Environmental Science & Technology, 2001. **35**(13): p. 2778-2784.
3. O'day, P.A., et al., *The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2004. **101**(38): p. 13703-13708.
4. Bostick, B.C., C. Chen, and S. Fendorf, *Arsenite retention mechanisms within estuarine sediments of Pescadero, CA*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(12): p. 3299-3304.

Speciation and occurrence of As in sediments from the Bay of Jinzhou

Shaofeng Wang, Yongfeng Jia, Zhixi Zhao, Liying Xu, Yu Song, Xin Wang
Key Laboratory of Pollution Ecology and Environmental Engineering, Institute of Applied Ecology,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 110016

Abstract

We studied the occurrence and speciation of As in sediments from the Bay of Jinzhou using chemical sequential extraction and X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) as well as As in porewater. The results showed that the most fraction of As (> 70 %) was present in the form of arsenate and arsenite adsorbing or coprecipitated with metal (hydr)oxides while the rest occurred as arsenic sulfide (AsS). The proportion of AsS showed an increasing tendency with aging and migration distance, indicating that AsS was an important ultimate form in sediments in diagenetic process. Aging also led to significant increase in the ratio of As(V)/total As, the possible explanation for this is metal (hydr)oxides lost ability for As(V) retention due to the reduction of the surface area and reactive sites during the aging.

Key words

The Bay of Jinzhou, Arsenic, Speciation, Transport and transformation

* Supported by 973 program (No. 2009CB426301)

1) E-mail: wangshaofeng@iae.ac.cn

Sr 掺杂双钙钛矿 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 的同步辐射研究

郭宇桥¹ 石磊^{1, 2*} 周仕明¹ 韦世强²

(中国科学技术大学, 1 合肥微尺度物质科学国家实验室; 2 国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

摘要: 在本论文中, 通过测量 Sr 掺杂双钙钛矿 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 系列样品 ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiMnO}_6$, x 分别为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) XRD 谱和 Ni/Mn 的 K 边 X 射线吸收谱, 发现随着 Sr 掺杂量的增加, 样品晶格常数几乎保持不变; 而 Ni 的吸收边往高能量方向偏移, Mn 的吸收边在误差范围内保持不变。这一现象解释为随着三价 La 元素部分被二价 Sr 元素替代, 为了保持整体电中性, 等量部分的 Ni 元素由二价转变成三价, 而 Mn 元素价态保持不变。这一结论得到了 Raman 光谱实验证实。

关键词: 双钙钛矿, X 射线吸收谱, Raman 光谱

简介:

自 2005 年在双钙钛矿块材 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ (LNMO) 中发现大的磁介电和磁电阻效应以来, 这一系列材料受到了极大的关注和大量的研究。大部分研究主要关注两个问题: 一个是 B 位 Ni/Mn 离子占位序[1]。通过包括磁性能、中子衍射、Raman 光谱在内的大量实验室手段, 对不同制备条件下的 LNMO 多晶块状, 薄膜, 及单晶的研究表明, 在高温烧结 (1200 度以上) 的样品中, Ni/Mn 原子是高度有序的, 并以岩盐结构构型占据钙钛矿结构的 B 位。另一个问题集中在 Ni/Mn 价态, 存在两种争论的观点, 部分观点认为 Ni/Mn 是以 $\text{Ni}^{2+}-\text{Mn}^{4+}$ 的组合存在, 而另一观点则认为 $\text{Ni}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ 的组合 [2-5]。另一方面, 巨磁阻 Mn 氧化物首先是在钙钛矿 Mn 氧化物 LaMnO_3 母相中进行空穴掺杂的得到的 (如在 La 位掺杂 Ca、Sr、Ba) [6]。对于双钙钛矿 Mn 氧化物, 其空穴掺杂之后的性质变化也值得研究。2009 年 Kang 组研究了 $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiMnO}_6$ 体系里元素价态、自旋态性质, 并指出了 Sr 掺杂会导致金属-绝缘体转变[7]。但在他们研究中只有 Sr=0.2 掺杂一个样品, Sr 掺杂导致的很多系列变化规律并不能很好的得出。基于以上事实, 本研究制备并研究了随着 Sr 掺杂量变化的系列样品 ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiMnO}_6$, x 分别为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)。通过测量了系列样品中 Ni 和 Mn 的 X 射线吸收谱, 发现随着 Sr 掺杂量的增加, Ni 的吸收边往高能量方向偏移, 而 Mn 的吸收边在误差范围内保持不变。这一现象解释为随着三价 La 元素部分被二价 Sr 元素替代, 为了保持整体电中性, 相应的部分的 Ni 元素由二价转变成三价, 而 Mn 元素价态保持不变。这一结论得到了 XRD 谱算出的晶格常数和 Raman 光谱图中 Raman 位移的变化规律证实。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiMnO}_6$ 多晶样品是通过传统固相反应法合成。将化学计量比的 SrCO_3 、NiO、 MnO_2 、 La_2O_3 充分研磨并分别在 900 度, 1000 度烧结 24 小时, 将得到的粉末压成圆片后分别在 1200 度和 1300 度保温烧结 24 小时, 并缓慢降温到室温。样品晶体结构信息在 Rigaku TTRIII 多晶衍射仪上测量 XRD 谱图

*通信作者: 石磊 (shil@ustc.edu.cn)

实验过程:

得到, 其中测量条件为: 电压: 40KV, 电流: 200mA, 扫描范围: 10度到80度, 扫描步宽: 0.01度, 用Cu K α 射线源。Ni/Mn K边的X射线吸收谱是在中国科学技术大学国家同步辐射实验室XAFS实验站测量。实验中采用荧光法采集数据。Raman光谱实验是在LABRAM-HR Confocal Laser 微拉曼光谱仪上进行, 采用的是背散色技术。为了方便后面的描述中, 掺杂量分别为0.1, 0.2, 0.3, 0.4的样品分别标号为LSNMO-1, -2, -3, -4。

结果及讨论:

图 1 给出了四个样品的室温 XRD 谱图, 从图中可以看出在本实验的 Sr 掺范围内 ($x \leq 0.4$) 样品保持六方结构不变, 进一步的数据处理发现随着 Sr 掺杂量的变化, 样品的晶格常数变化很小。具体晶格常数列于表 1 中。

图 2 和图 3 中分别给出了四个样品中 Ni 和 Mn 元素的室温 K 边 X 射线吸收谱, 谱图用 NSRLXAFS 3.0 软件包进行了 μ -E 曲线和背景扣除处理。从图 2 中可以看到随着 Sr 掺杂量的增加, Ni 吸收边明显向高能方向移动。而图 3 显示的 Mn 的吸收边则在误差范围能基本没有移动。

图 4 给出了四个样品的室温 Raman 谱图, 从图中可以看出主要有两个峰, 一个是 680 cm^{-1} 附近的 Ni/Mn-O 八面体对称收缩模, 另一个是 540 cm^{-1} 附近的 Ni/Mn-O 八面体反对称收缩模。插图是从 Raman 谱图中得到的两个主要 Raman 峰的 Raman 位移随着 Sr 掺杂量的变化。从插图中可以看出, 随着 Sr 掺杂量的增大, 对称和反对称模都出现向高波数端移动现象。

以上实验数据表明, 随着三价 La 被二价 Sr 部分取代, 为了保持整个体系电中性, 有等量的 Ni 元素由二价变为三价, 而 Mn 价态在这一过程中基本保持不变。这通过 Ni/Mn K 吸收边移动规律可以得出。同时, 三价 La 离子半径为 1.36 埃, 取代它的二价 Sr 离子半径为 1.44 埃; 相应的, 二价 Ni 离子半径为 0.83 埃, 替代它的三价 Ni 离子半径为 0.74 埃, [8]也就是说部分 Ni 由二价变三价不仅补偿体系价态的改变, 同时也在一定程度上补偿了离子半径的改变; 使得样品整体上保持了晶体结构不随掺杂量改变。这体现在 XRD 图谱算出的晶格参数变化很小。同时, 随着部分 Ni 由二价变为三价, Ni 的平均离子半径减小, 这也就导致 Ni/Mn-O 八面体中 Ni/Mn-O 的平均键长变短, 从而导致了 Raman 峰向高波数端移动。

结论:

本论文中, 通过测量 Sr 掺杂双钙钛矿 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiMnO}_6$ 系列多晶样品 (x 分别为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) XRD 谱和 Ni 和 Mn 的 K 边 X 射线吸收谱, 发现随着 Sr 掺杂量的增加, 样品晶格常数几乎保持不变; 而 Ni 的吸收边往高能量方向偏移, Mn 的吸收边在误差范围内保持不变。这一现象解释为随着三价 La 元素部分被二价 Sr 元素替代, 为了保持整体电中性, 等量部分的 Ni 元素由二价转变成三价, 而 Mn 元素价态保持不变。这一结论得到了 Raman 光谱实验证实。

致谢: 石老师国自科基金, 同步辐射基金, 周师兄基金...

参考文献:

- [1] N. S. Rogado, J. Li, A. W. Sleight, and M. A. Subramanian, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **17**, 2225 (2005).
- [2] M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa, and M. Takano, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8889 (2005).
- [3] H. Guo, J. Burgess, S. Street, A. Gupta, T. G. Calvarese, and M. A. Subramanian, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 022509 (2006).
- [4] D. J. Singh, and Chul Hong Park, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 087601 (2008).
- [5] R. I. Dass, J.-Q. Yan, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **68**, 064415 (2003).
- [6] J. G. Lin, R. S. Liu, C. Y. Chang and C. Y. Huang, *Int. J. Mod. Phys. B* **12**, 1763 (1998).
- [7] J. -S. Kang, H. J. Lee, D. H. Kim, S. Kolesnik, B. Dabrowski, K. Świerczek, Jieun Lee, Bongjae Kim, and B. I. Min, *Phys. Rev. B* **80**, 045115 (2009).
- [8] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976)

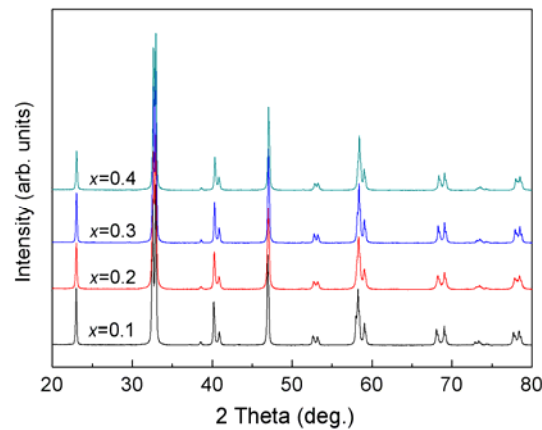


图 1. LSNMO-1,2,3,4 的室温 XRD 图

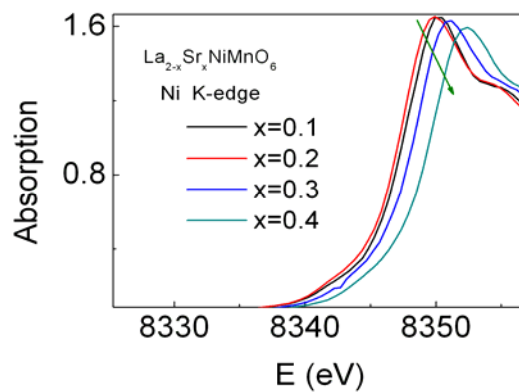


图 2. LSNMO-1,2,3,4 的室温 Ni K 边 X 射线吸收谱图。

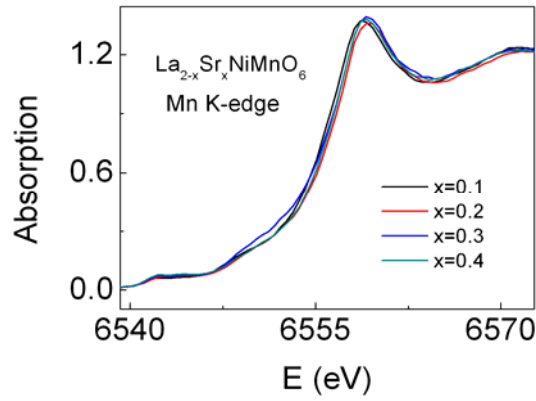


图 3. LSNMO-1,2,3,4 的室温 Mn K 边 X 射线吸收谱图。

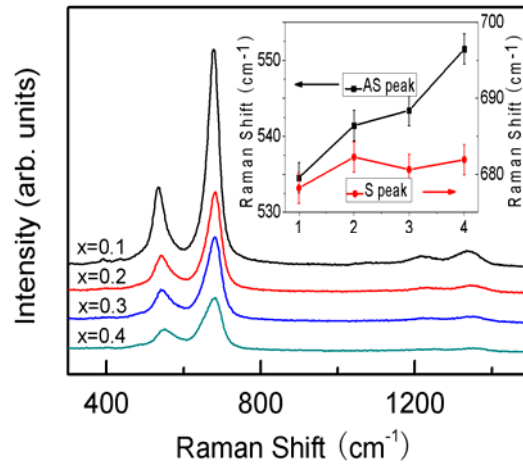


图 4. LSNMO-1,2,3,4 的室温 Raman 光谱图。插图为 Raman 位移随 Sr 掺杂量变化关系图。

表 1 LSNMO-1,2,3,4 的晶格常数表

	LSNMO-1	LSNMO-2	LSNMO-3	LSNMO-4
a (Å)	5.508(0)	5.494(7)	5.494(3)	5.486(9)
c (Å)	13.248(3)	13.247(7)	13.247(8)	13.253(4)
V (Å ³)	348.078(8)	346.391(6)	346.334(4)	345.553(1)

XAS study of Sr-doped double perovskite

Yuqiao Guo, Lei Shi*, Shiming Zhou

(Hefei National Laboratory for Physical Science at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026)

Abstract: The X-ray diffraction (XRD) and X-ray absorption spectrum (XAS) of the polycrystalline $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiMnO}_6$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) were measured. It is found that the crystal structure and lattice parameters of the samples are not influenced much by the Sr-doping. The absorption edge of Ni K-edge moved to high energy side, while Mn K-edge keeps unchanged. This result suggests that the decreased average valence state of A site (as La was partly replaced by Sr) is compensated by the increase in the Ni valence state from Ni^{2+} to Ni^{3+} while Mn keeps unchanged in valence state. The evolution of Raman shift on Raman spectroscopy data further confirmed the conclusion.

Key words: double perovskite, X-ray absorption spectrum, Raman spectroscopy.

Acknowledgement: supported by...

* E-mail: shil@ustc.edu.cn

Fe离子注入Si_{1-x}Ge_x薄膜的结构及磁性研究*

王丽¹⁾, 侯登录

(河北师范大学 石家庄 050016)

摘要: 利用离子束溅射与金属蒸发真空弧技术制备了不同注入剂量的 Fe 离子注入到 Si_{1-x}Ge_x (x=0.848、0.591、0.382、0.209、0.064) 薄膜的五系列样品。X 射线吸收精细结构分析可知 Fe: Si_{0.152}Ge_{0.848} 注入剂量不大于 200*10¹⁴n/cm² 的样品退火后大部分 Fe 离子在 Si_{0.152}Ge_{0.848} 母体中替代了 Ge 位, 而高注入剂量样品中大部分的 Fe 离子形成了反铁磁 Fe₆Ge₅ 杂相。Fe 离子注入剂量增大到 700*10¹⁴n/cm² 和 1000*10¹⁴n/cm² 时五个系列的注入样品与退火样品均有大量的反铁磁相产生, 使得样品的铁磁性很弱甚至完全消失。比较剂量小于 700*10¹⁴n/cm² 的 Fe 离子注入 Si_{1-x}Ge_x 薄膜的五系列注入样品与退火样品中, Ge 含量最多的第一系列样品铁磁性最强。随着 Ge 含量的减少, 铁磁性越来越弱。Ge 多 Si 少系列注入样品退火后 Ms 增加了, 因为退火修复了注入过程中所带来的缺陷, 增加了处于替代位的 Fe 离子的数量, 从而导致退火后 Ms 增大。Ge 少 Si 多系列注入样品因为退火后更多反铁磁杂相形成了, 所以退火后铁磁性更差了。样品的铁磁性来源于 Si_{1-x}Ge_x 母体与处于替代 Ge 位的 Fe 离子间的 s, p-d 交换相互作用, 铁磁性是由电子载流子传递的, 属于样品的本征铁磁性。

关键词: Si_{1-x}Ge_x 薄膜、Fe 离子注入、微观结构、铁磁性

1. 引言

Si 一直是传统半导体工业中最基础的研究材料, 过渡族元素掺杂 IV 族基半导体可以与现有的 Si 基微电子器件相集成, 因此 Si 和 Ge 基稀磁半导体 (DMS) 对于现代半导体工业的研究和集成具有更广泛的使用价值。如果将 Ge 元素与 Si 元素相结合, 生成的 Si_{1-x}Ge_x 材料性能将会有了很大的改善, 因为 Si 和 Ge 完全互溶, Si_{1-x}Ge_x 合金具有载流子迁移率高、能带可调、禁带宽度可容易地通过改变 Si、Ge 的含量加以精确调节等许多独特的物理性质, 而且具有重要的应用价值, 有“第二代硅微电子材料”之称^[1]。关于 Si_{1-x}Ge_x 半导体掺杂系统的实验研究工作还十分匮乏, 很有必要对其深入研究。到目前为止, 科研工作者对 Mn 掺杂 Si_{1-x}Ge_x 体系在理论与实验上展开了些许研究^[2-6], 而对 Fe 掺杂 Si_{1-x}Ge_x DMS 的研究尚未报道。于是本论文对 Fe 掺杂 Si_{1-x}Ge_x 薄膜的结构及磁性展开了深入研究, 为了正确地评价铁磁性, 借助于中国科学技术大学国家同步辐射实验室的 X 射线吸收精细结构实验站得以确定 Fe 离子在 Si_{1-x}Ge_x 体系中的存在状态。

2. 实验方法

样品制备之前, 先将洗干净的 n 型 Si (100) 基底在 10% 的 HF 中浸泡 10min 以去掉 Si 基底表面的氧化层, 随后分别在去离子水与高纯乙醇中用超声波清洗 8min。用离子束溅射设备在清洗好的 Si 基底上溅射五系列的 Si_{1-x}Ge_x 薄膜。再用金属蒸发真空弧 (MEVVA) 技术注入不同剂量的 Fe 离

* 国家自然科学基金 (No. 10774037 和 No. 10804026) 和河北省自然科学基金 (No. E2010000429) 资助
1) E-mail: wangli198312@126.com

子，注入剂量分别为 $50 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$ 、 $200 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$ 、 $500 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$ 、 $700 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$ 、 $1000 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$ ，为方便起见，按注入剂量从小到大将样品依次标记为 1、2、3、4、5 号样品。引出电压为 45KV，基底温度为 293K。最后将每种样品一分为二，其中一份在氮气氛围中 800°C 下快速退火 5 分钟。

主要通过以下几种方法对样品进行了表征：X 射线衍射仪（XRD）、X 射线吸收精细结构（XAFS）、物理性能测试仪（Physical Property Measurement System）及其 Hall 测量附件。

3. 结果与讨论

循环溅射 Si 靶和 Ge 靶，改变 Si、Ge 的溅射时间以得到 Si、Ge 不同含量的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜。溅射每小时 Si 薄膜与 Ge 薄膜的厚度分别为 100nm、70nm。那么对于溅射的具体 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜中的 Ge 的厚度就可以计算出来了。Ge 的密度与摩尔质量的比值再乘以其厚度就可以得到单位面积上的物质的量。Si 在单位面积上的物质的量用同样方法计算可得。于是五系列 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜分别求得为：

$\text{Si}_{0.152}\text{Ge}_{0.848}$ 、 $\text{Si}_{0.409}\text{Ge}_{0.591}$ 、 $\text{Si}_{0.618}\text{Ge}_{0.382}$ 、 $\text{Si}_{0.791}\text{Ge}_{0.209}$ 、 $\text{Si}_{0.936}\text{Ge}_{0.064}$ 。

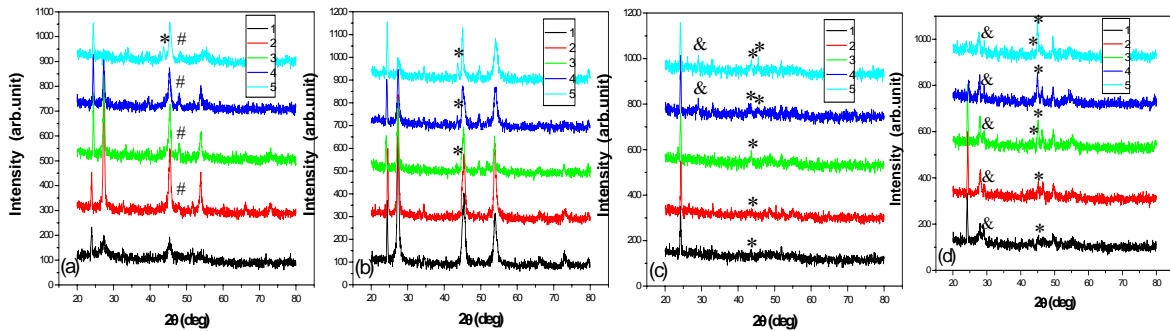


图 1 不同注入剂量的 Fe 离子注入到 (a) $\text{Si}_{0.152}\text{Ge}_{0.848}$ 、(c) $\text{Si}_{0.791}\text{Ge}_{0.209}$ 薄膜的 XRD 图谱，(b)、(d) 分别为对应的 800°C 下退火样品的 XRD 图谱，其中“#”代表 FeGe_2 相，“*”代表 Fe_6Ge_5 相，“&”代表 FeSi_2 相。

图 1 (a)、(b) 分别是具有代表性的 Fe 离子注入到 Ge 多 Si 少薄膜的一系列注入样品及退火样品的 XRD 图，各样品的主相均为 $\text{Si}_{0.152}\text{Ge}_{0.848}$ 薄膜的立方结构。随着 Fe 注入剂量的增加，有更多的反铁磁杂相形成。Ge 多 Si 少薄膜样品退火后较退火前杂相的含量变化不大。(c)、(d) 分别是具有代表性的 Fe 离子注入到 Ge 少 Si 多薄膜的一系列注入样品及退火样品的 XRD 图。Fe 离子注入到 Ge 少 Si 多薄膜的杂相含量明显多于 Ge 多 Si 少两个系列，退火后有更多的 Fe 离子形成了杂相。

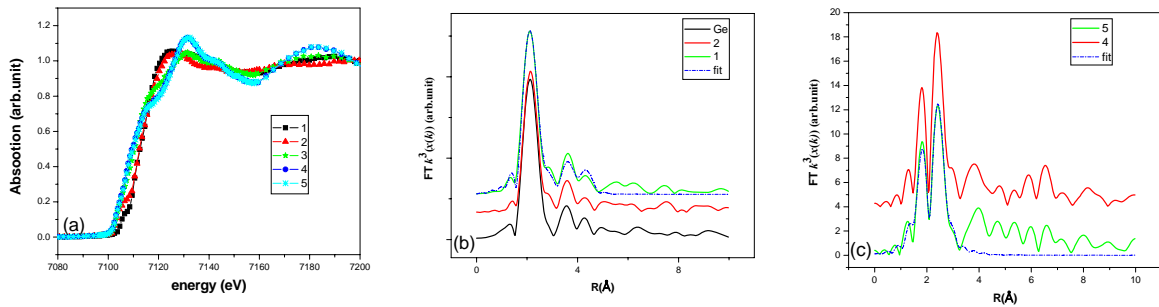


图 2 Fe: $\text{Si}_{0.152}\text{Ge}_{0.848}$ 退火样品的 Fe 元素 K 边 XANES 谱 (a)，1、2 号退火样品的 Fe K 边与 $\text{Si}_{0.152}\text{Ge}_{0.848}$ 薄膜的 Ge K 边 (b) 及 4、5 号退火样品的 Fe K 边 (c) EXAFS 函数 $k^3\chi(k)$ 经傅里叶变换得到的径向结构函数图。(b)、(c) 两图中的虚线分别是利用 FEFF7 软件计算的 Fe 在 $\text{Si}_{0.152}\text{Ge}_{0.848}$ 薄膜中替代 Ge 位时与形成 Fe_6Ge_5 时的拟合谱

为了准确地评价铁磁性，进一步了解薄膜样品中 Fe 原子的局域微结构十分关键。我们在荧光模式下测试了 Fe: Si_{0.152}Ge_{0.848} 退火样品的 X 射线吸收精细结构谱(XAFS)。图 2 (a) 为样品的 Fe 元素的 K 边 X 射线吸收近边精细结构(XANES)谱。在 1 号、2 号样品中，7106.12 eV 处有边前峰的出现，随着注入剂量增加到 3 号样品而消失。边前峰的存在表明吸收 X 射线的过渡金属元素处于四面体环境之中^[7,8]，与 Fe 离子位于立方结构的 Si_{0.152}Ge_{0.848} 母体的替代位的局域环境相一致。另外边前峰也表明金属和配位体在非中心对称局域环境下的杂化^[9]。可见对于 1、2 号样品，边前峰的出现是由于注入的大部分 Fe 离子占据了立方 Si_{0.152}Ge_{0.848} 母体的替代位，Fe、Si、Ge 间可能存在 s,p-d 杂化。随着注入剂量的增加，边前峰的消失表明 3、4、5 号样品中大部分 Fe 离子不再处于母体的替代位。图 2 (b) 为 1、2 号退火样品 Fe K 边的 RSF 图及 Si_{0.152}Ge_{0.848} 薄膜的 Ge K 边的 RSF 图。比较图谱可发现，样品 Fe K 边的 RSF 图与 Si_{0.152}Ge_{0.848} 薄膜的 Ge K 边的 RSF 图非常相似，都在 2.11 Å 处出现了主峰(其峰对应于第一近邻 Fe-Ge 配位和 Fe-Si 配位的混合峰，配位数 N=4，键长 R=2.48Å)，这表明大部分 Fe 离子在 Si_{0.152}Ge_{0.848} 母体中替代了 Ge 位。虚线为 1 号退火样品的拟合曲线，是利用 FEFF7 软件计算的 Fe 在 Si_{0.152}Ge_{0.848} 薄膜中替代 Ge 位时的拟合谱，与样品的 RSF 谱图符合的很好，这进一步说明了 Fe 替代了 Ge 位。随着注入剂量的增大，4、5 号退火样品 Fe K 边的 RSF 图明显不同于 1、2 号退火样品，如图 2 (c) 所示。通过 XRD 测试有 Fe₆Ge₅ 相存在，所以在这里我们 FEFF 计算了 Fe₆Ge₅，虚线即为拟合曲线，与样品的曲线符合很好。可见高注入剂量的样品，大部分的 Fe 离子形成了反铁磁 Fe₆Ge₅ 相。

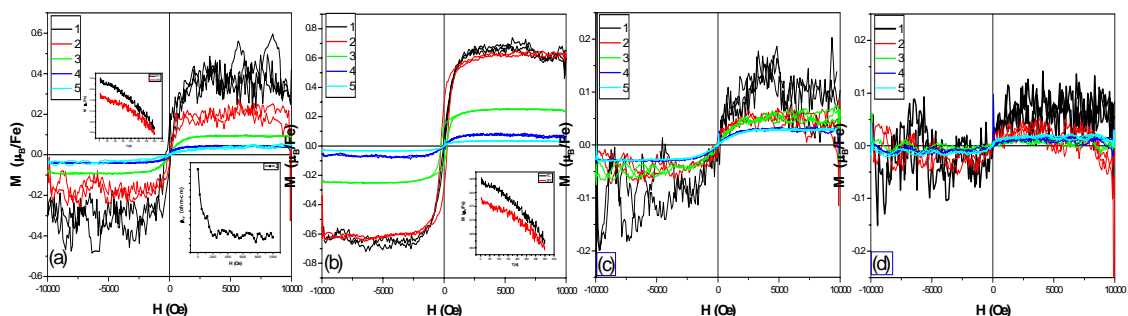


图 3 在 300K 下测量的不同注入剂量的 Fe 离子注入到 (a) Si_{0.152}Ge_{0.848}、(c) Si_{0.791}Ge_{0.209} 薄膜的 M-H 图线，(b)、(d) 分别为对应的 800°C 下退火样品的 M-H 图线。(a) 插图为在 300K 下测量的 Fe: Si_{0.152}Ge_{0.848} 注入样品的 2 号样品的霍尔电阻率与外加磁场的关系曲线。(b) 插图为 Fe: Si_{0.152}Ge_{0.848} 退火样品的 1 号样品的 FC-ZFC 曲线。

样品的磁学性质用物理性质测量仪 (PPMS) 测试。图 3 (a)、(b) 分别是具有代表性的 Fe 离子注入到 Ge 多 Si 少薄膜的一系列注入样品与退火样品磁化强度和磁场的关系 (M-H) 曲线。从图中可看到注入剂量最小的 1 号样品饱和磁化强度约为 0.43 μ_B/Fe，随着 Fe 注入剂量的增加，饱和磁化强度 (M_s) 减小，这是因为随着 Fe 注入剂量的增加，有更多的反铁磁杂相形成。退火后 1、2、3 号样品的 M_s 显著增大，1 号样品的场冷却 (FC) 和零场冷却 (ZFC) 磁化强度曲线如图 (b) 插图所示，直到 350K，FC 和 ZFC 曲线还没有重合，暗示了样品的居里温度高于 350K，而 Shuto 等人用分子束外延法制备的 Fe_xGe_{1-x} 薄膜最大的居里温度仅为 170 K^[10]；Gao 等人用磁控溅射法制备的 Fe_xGe_{1-x} 薄膜样品 M_s 最大仅为 0.047 μ_B/Fe^[11]，远小于我们样品的 M_s，这说明 Fe: Si_{0.152}Ge_{0.848} 的铁磁性远远强于 Fe: Ge 薄膜。据报道，退火可以使空位缺陷被杂质离子俘获，使杂质处于替代位^[12]。

Fe 离子在注入过程中会给母体引入大量缺陷，形成 Si 空位、Ge 空位、Fe 间隙等，退火可修复注入所带来的缺陷，使间隙 Fe 占据了母体空位，成为替代杂质（与 XAFS 测试结果 1、2 号样品中大部分 Fe 离子在母体中占据替代位相一致，Fe 替代了 Ge 位），增加了处于替代 Ge 位的 Fe 离子的数量。退火后 M_s 增加说明了处于替代 Ge 位的 Fe 离子与样品的铁磁性有关。随着 Fe 剂量的增加，4、5 号样品通过 XRD 和 XAFS 测试可知大部分 Fe 离子形成了反铁磁杂相，所以退火后 M_s 并没有增加。具有代表性的 Fe 离子注入到 Ge 少 Si 多薄膜的一系列注入样品与退火样品的情况如图 3 (c)、(d) 所示,比较图谱可发现，Ge 少 Si 多系列的注入样品与退火样品的铁磁性均比 Ge 多 Si 少的情况减弱了，且退火后较退火前铁磁性更差了，这是因为通过 XRD 我们发现这三个系列注入样品的反铁磁杂相含量明显多于 Ge 多 Si 少两个系列，并且退火后有更多的反铁磁杂相形成了。注入剂量增大到 4、5 号样品即 Fe 注入剂量为 $700 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$ 和 $1000 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$ 时五个系列的注入样品与退火样品均有大量的反铁磁相产生，使得样品的铁磁性很弱甚至完全消失。综上分析，比较剂量小于 $700 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$ 的 Fe 离子注入 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜的五系列注入样品与退火样品，可发现 Ge 含量最多的第一系列样品铁磁性最强。随着 Ge 含量的减少，铁磁性越来越弱。Ge 多 Si 少系列注入样品退火后 M_s 增加了，因为退火修复了缺陷，增加了处于替代位的 Fe 离子的数量，从而导致退火后 M_s 增大。Ge 少 Si 多系列注入样品因为退火后更多反铁磁杂相形成了，所以退火后铁磁性更差了。

样品的输运性质由 PPMS-9 的附件——四端法霍尔效应测量。图 3 (a) 插图是在 300K 下测量的 Fe: $\text{Si}_{0.152}\text{Ge}_{0.848}$ 注入样品的 2 号样品的霍尔电阻率与外加磁场的关系 (ρ_{xy} -H) 曲线。高场下 ρ_{xy} -H 曲线的负斜率表明样品的载流子类型为 n 型，明显的反常霍尔效应表明样品的铁磁性是由电子载流子传递的。

4. 结论

利用离子束溅射与 MEVVA 技术制备了 Fe 离子注入 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜的系列样品。结构与磁性分析表明 Fe: $\text{Si}_{0.152}\text{Ge}_{0.848}$ 注入剂量不大于 $200 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$ 的样品退火后大部分 Fe 离子在 $\text{Si}_{0.152}\text{Ge}_{0.848}$ 母体中替代了 Ge 位，而高注入剂量样品中大部分的 Fe 离子形成了反铁磁 Fe_6Ge_5 相。Fe 离子注入到 Ge 多 Si 少薄膜的系列样品退火后杂相的含量变化不大，而 Fe 离子注入到 Ge 少 Si 多薄膜的系列样品退火后有更多的反铁磁杂相形成了。当注入剂量增大到 4、5 号样品即 Fe 注入剂量为 $700 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$ 和 $1000 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$ 时五个系列的注入样品与退火样品均有大量的反铁磁相产生，使得样品的铁磁性很弱甚至完全消失。比较剂量小于 $700 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$ 的 Fe 离子注入 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜的五系列注入样品与退火样品，可发现 Ge 含量最多的第一系列样品铁磁性最强。随着 Ge 含量的减少，铁磁性越来越弱。Ge 多 Si 少系列注入样品退火后 M_s 增加了，因为退火修复了缺陷，增加了处于替代位的 Fe 离子的数量，从而导致退火后 M_s 增大。Ge 少 Si 多系列注入样品因为退火后更多反铁磁杂相形成了，所以退火后铁磁性更差了。样品的铁磁性来源于 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 母体与处于替代 Ge 位的 Fe 离子间的 s,p-d 交换相互作用，铁磁性是由电子载流子传递的，属于样品的本征铁磁性。

参考文献:

- [1]黄靖云、叶志镇..材料科学与工程[J],1997;3:34
- [2] S. Picozzi, F. Antoniella, A. Continenza, A. Moscaconte, A. Debernardi, M. Peressi, Stabilization of half metallicity in Mn-doped silicon upon Ge alloying [J]. Phys. Rev. B 70 (2004) 165205.
- [3] M. Peressi, A. Debernardi, S. Picozzi, F. Antoniella, A. Continenza, Half-metallic Mn-doped Si(x)Ge(1-x) alloys: a first principles study [J]. Computational Materials Science 33 (2005) 125–131
- [4] X.B. Liu, Z. Altounian, Magnetocaloric effect in $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ pseudobinary compounds [J]. J. Appl. Phys. 99 (2006) 08Q101.
- [5] Sang Soo Yu, Young Mi Cho, Young Eon Ihm, Dojin Kim, Magnetic and electrical properties of MBE-grown $(Ge_{1-x}Si_x)_{1-y}Mn_y$ thin films [J]. Current Applied Physics 6 (2006) 478–481
- [6] Y.H. Kwon, T.W. Kang, Y. Shon, H.Y. Cho, H.C. Jeon, Y.S. Park, D.U. Lee, T.W. Kim, Magnetic properties of Mn⁺-implanted and annealed Si_{1-x}Ge_x thin films grown on p-Si (100) substrates [J]. Solid State Communications 147 (2008) 161–164.
- [7]Wong J, Lytle F W, Messmer R P, and Maylotte D H. K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds[J]. Phys Rev B, 1984, 30: 5596-5610.
- [8]Yang Y C, Zhong C F, Wang X H, He B, Wei S Q, Zeng F, and Pan F. Room temperature multiferroic behavior of Cr-doped ZnO films[J]. J Appl Phys, 2008, 104: 064102.
- [9]Westre T E, Kennepohl P, DeWitt J G, Hedman B, Hodgson K O and Solomon E I. A multiplet analysis of Fe K-edge 1s → 3d pre-edge features of iron complexes[J]. J Am Chem Soc, 1997, 119: 6297-6314.
- [10] Yusuke Shuto, Masaaki Tanaka, Satoshi Sugahara. Structural and magnetic properties of epitaxially grown Ge_{1-x}Fe_x thin films: Fe concentration dependence[J]. Appl Phys Lett, 2007,90: 132512.
- [11] Gao W X, Hou D L, Hu Y C, Wei S Q. Structure and magnetic properties of Fe_xGe_{1-x} films[J]. Solid State Communications, 2009, 149: 1924-1927.
- [12] R. A. Brown, O. Kononchuk, and G. A. Rozgonyi. Impurity gettering to secondary defects created by MeV ion implantation in silicon [J]. J Appl Phys, 1998, 84: 2459-2465

Study on the structural and magnetic properties of Fe-ions implanted Si_{1-x}Ge_x thin films*

Wang Li¹⁾, Hou Denglu

* Supported by National Science Foundation of China No.10774037 and No.10804026, Natural Science Foundation of Hebei Province No. E2010000429.

1) E-mail: wangli198312@126.com

(Hebei Normal University , Shijiazhuang, 050016)

Abstract: A total of five series of Fe-ions implanted $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0.848$ 、 0.591 、 0.382 、 0.209 、 0.064) thin films were prepared by ion beam sputtering and the metal vapor vacuum arc technique. X-ray absorption fine structure analysis showed that for post-annealed samples of Fe-ions implanted $\text{Si}_{0.152}\text{Ge}_{0.848}$ thin films, Fe ions existed in the $\text{Si}_{0.152}\text{Ge}_{0.848}$ matrix at substitution site and occupied Ge sites when the Fe-ions implanted dose was not more than $200 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$, while in the high dose samples, the majority of Fe-ions exist as the antiferromagnetic Fe_6Si_5 phase. In the all series of as-implanted samples and post-annealed samples, when the Fe-ions implanted dose increases to $700 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$ and $1000 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$ a mass of antiferromagnetic phase formed, which resulted in the observed decrease or even disappears in ferromagnetism. For as-implanted samples and post-annealed samples of five series of Fe-ions implanted $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ thin films with the implanted doses of not more than $700 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$, the first series of samples with high Ge concentration showed stronger ferromagnetism. The ferromagnetism weaken with the decrease of the Ge concentration. The saturated magnetization increased after annealing for Ge much Si less series of samples. Annealing can repair defects in the samples that arises from the implantation process and make the number of the substituted Fe ions increase, which resulted in the observed increase in the saturated magnetization. While Ge less Si much series of samples were worse ferromagnetism after annealing, because more antiferromagnetic phase formed. We think that the ferromagnetism originated from the s , p-d exchange interactions between $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ matrix and substituted Fe ions and ferromagnetism was mediated by charge carriers.

Key word: $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ thin films, Fe-ions implantation, microstructure, ferromagnetism

Tb³⁺离子在 4f⁷5d 激发下 ⁵D₄ 发射增强的研究*

时秋峰¹⁾, 由芳田^{1)*}, 黄世华¹⁾, 彭洪尚¹⁾, 石军岩²⁾

1) 北京交通大学 光电子技术研究所 北京 100044

2) 中国科技大学 国家同步辐射实验室 合肥 230029

摘要

本文选择 Tb³⁺掺杂的 GdPO₄ 作为研究对象, 测试了其在真空紫外波段的激发光谱和发射光谱, 发现相对于激发 Gd³⁺和基质而言, 在 Tb³⁺ 4f⁷5d 激发下, Tb³⁺ ⁵D₄ 发射产生了增强。结合在 Tb³⁺ 4f⁷5d 和 Gd³⁺ ⁶I₇ 激发下, Tb³⁺ 离子 ⁵D₃ 和 ⁵D₄ 能级的衰减曲线, 发现在 Tb³⁺ 4f⁷5d 激发下, 由于激发光穿透深度较小, 大部分表面离子被激发, 表面的 Tb³⁺ ⁵D₃ 能级到 ⁵D₄ 能级的无辐射驰豫速率大于在 Gd³⁺ ⁶I₇ 激发下, 导致 ⁵D₄ 发光增强。

关键词

真空紫外, 能量传递, 衰减曲线

1. 前言

量子剪裁是把一个高能光子转换为两个或多个可见光子。量子剪裁可以提高用于无汞荧光灯和等离子显示器中真空紫外(VUV, $\lambda < 200$ nm) 荧光粉发光效率, 理论上内量子效率可以达到 200%。近十年来做了大量的工作。对于绿色荧光材料, Tb³⁺离子是非常重要的激活离子, 为了提高其在VUV波段的发光效率, 近两年来有不少研究报道, 例如: K₂GdF₅:Tb³⁺¹, BaGdF₅:Tb³⁺, GdPO₄:Tb³⁺², Sr₃Gd(PO₄)₃:Tb³⁺³, Li(Y, Gd)(PO₃)₄:Tb³⁺⁴ and Ca₆Ln₂Na₂(PO₄)₆F₂:Tb³⁺ (Ln=Gd, La)⁵。Tb³⁺离子在以上几种材料中的共同特点是在Tb³⁺ 4f⁷5d激发下, Tb³⁺ ⁵D₄ 发射均有加强, 文献中均给出了量子剪裁的解释。

本文选择 GdPO₄:Tb³⁺为研究对象, 测试了发射和激发光谱, 同时得到了在不同能级激发下的 Tb³⁺ 离子 ⁵D_{3,4} 的瞬态过程。通过了理论分析和衰减曲线的拟合, 我们给出了更为合理的模型来解释在 Tb³⁺ 4f⁷5d 激发下 ⁵D₄ 的发光增强。

2. 实验

2.1. 材料制备

以 Gd₂O₃ (4N), Tb₄O₇ (4N) 和 (NH₄)₂HPO₄ (A.R.)为原料, 通过高温固相法制备了 GdPO₄:1%。首先称量一定化学计量的原材料, 充分研磨均匀, 将原材料放入刚玉坩埚中在 1150 度下烧 6 个

* 国家自然科学基金资助项目 (10979009 和 10874014); 中国科学技术大学同步辐射博士生创新基金 (20090147S)
1) E-mail: ftyou@bjtu.edu.cn

小时，然后在 CO 作为还原气氛下，850 度煅烧 5 小时，最终得到白色粉末。通过 X 射线衍射仪（Bruker D8 X-ray Diffractometer）分析，得到的产物为纯相 GdPO_4 ，与标准卡片一致。

2.2. 光谱测试

VUV 光谱在中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室和中国科技大学国家同射实验室测量，其中发射光谱由 ARC-275 型和 ARC-308 型单色仪测得；激发光谱由 ARC-502 型单色仪测得；Hamamatsu H5920-01 光子计数器和 H7421-50 光电倍增管用于记录信号。激发波长范围为 120 nm-360 nm，激发光谱通过水杨酸钠进行了光谱矫正。测试条件在室温和低温下，最低温度可达到 14 K。

2.3. 衰减寿命测试

利用 ArF 气准分子激光器（193 nm, PXS-100）作为激发光源，脉冲宽度为 10 ns, 脉冲频率为 10 Hz, 光电倍增管型号为 Hamamatsu R928，光电流由型号为 Tektronix4104 的示波器收集，进行了寿命测试。在 273 nm 激发下的衰减曲线利用时间分辨单光子计数方法测试，其中激发光源为 60 W 的闪光灯，脉冲宽度为 1.5-3 μs , 脉冲频率为 1 kHz。

3. 结果和讨论

3.1. $\text{GdPO}_4:1\%\text{Tb}^{3+}$ 的 VUV-UV 激发光谱和发射光谱

图 1 给出了监测 Tb^{3+} 543 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) 发射的激发光谱。在 250 nm, 273 nm 和 311 nm 的激发峰分别是 Gd^{3+} 离子从基态 $^8\text{S}_{7/2}$ 到 $^6\text{D}_J$, $^6\text{I}_J$ 和 $^6\text{P}_J$ 的跃迁。160 nm 到 230 nm 的宽带激发峰属于 Tb^{3+} 的 $4\text{f}^8-4\text{f}^75\text{d}$ 跃迁。在 157 nm 处的激发峰是与 PO_4^{3+} 有关的基质吸收带⁶。

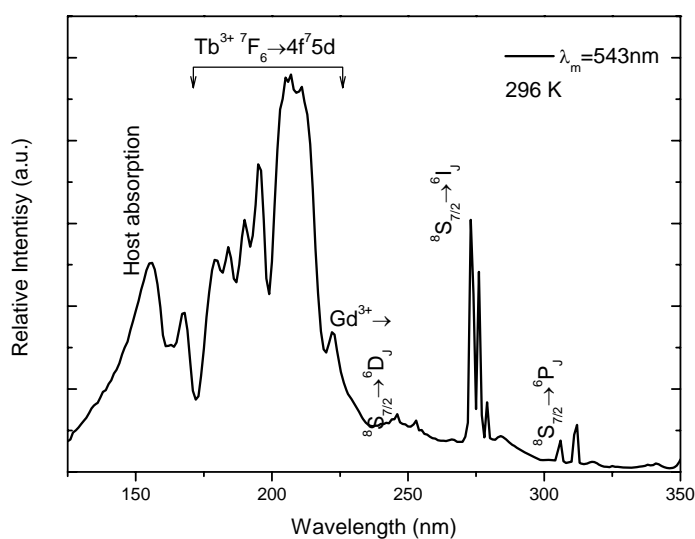


图 1. 室温下， $\text{GdPO}_4:1\%\text{Tb}^{3+}$ 在监测 Tb^{3+} 543 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) 的激发光谱。

图 2 为室温下 $\text{GdPO}_4:1\%\text{Tb}^{3+}$ 在不同激发波长 (1) 273 nm ($\text{Gd}^{3+} \ ^8\text{S}_{7/2} \rightarrow \ ^6\text{I}_J$), (2) 206 nm ($\text{Tb}^{3+} \ ^7\text{F}_6 \rightarrow 4\text{f}^75\text{d}$), (3) 157 nm (基质激发) 下的发射光谱, 在 381 nm (对应于 $\text{Tb}^{3+} \ ^5\text{D}_3 \rightarrow \ ^7\text{F}_6$) 发射峰处做了归一化处理。从图中可以看出在 273 nm 和 157 nm 激发下 $^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_J$ 发射峰强度相近; 而在 206 nm 激发下, $^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_J$ 的发射增强。图 3 是 $\text{GdPO}_4:1\%\text{Tb}^{3+}$ 在 14 K 条件下在不同激发波长 (1) 273 nm ($\text{Gd}^{3+} \ ^8\text{S}_{7/2} \rightarrow \ ^6\text{I}_J$), (2) 206 nm ($\text{Tb}^{3+} \ ^7\text{F}_6 \rightarrow 4\text{f}^75\text{d}$), (3) 157 nm (基质激发) 下的发射光谱, 同样在 381 nm 发射峰处做了归一化处理。与室温下的测试结果相似, 在 206 nm 即 $\text{Tb}^{3+} \ ^7\text{F}_6 \rightarrow 4\text{f}^75\text{d}$ 激发下, $\text{Tb}^{3+} \ ^5\text{D}_4$ 发射也有所增强。

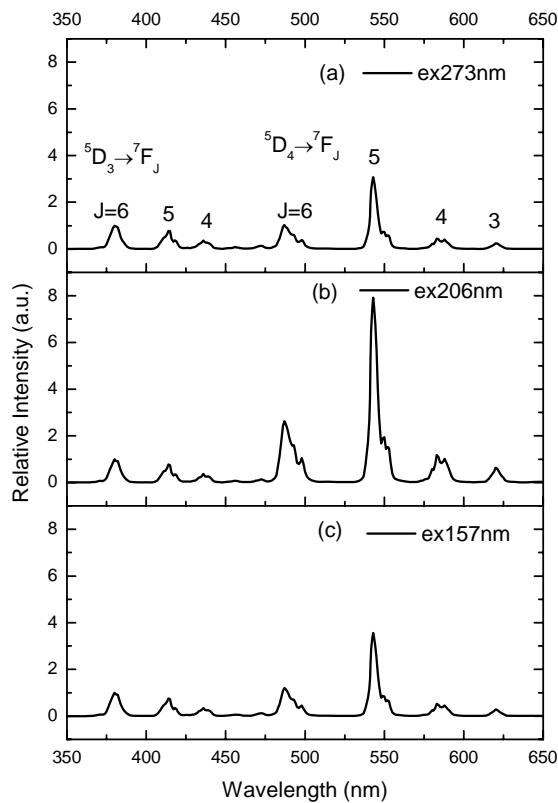


图 2. 室温下, $\text{GdPO}_4:1\%\text{Tb}^{3+}$ 在 (1) 273 nm ($\text{Gd}^{3+} \ ^8\text{S}_{7/2} \rightarrow \ ^6\text{I}_J$), (2) 206 nm ($\text{Tb}^{3+} \ ^7\text{F}_6 \rightarrow 4\text{f}^75\text{d}$), (3) 157 nm (基质激发) 激发下的发射光谱。以 381 nm 处的发射峰强度做了归一。

在图 1 监测 Tb^{3+} 发射的激发光谱中出现 Gd^{3+} 的激发带; 在图 2 和图 3 中, 激发 Gd^{3+} 离子观察到 Tb^{3+} 离子的特征发射, 表明 Gd^{3+} 离子将 $^6\text{I}_J$ 的激发能传递给了 Tb^{3+} 离子。在 $\text{Tb}^{3+} \ 4\text{f}^75\text{d}$ 激发下, $^5\text{D}_4$ 的发射有加强, 表明电子被激发到 $4\text{f}^75\text{d}$ 态后, 与在 273 nm 和基质激发下电子驰豫过程不同, 有其它不经过 $^5\text{D}_3$ 能级直接使 $^5\text{D}_4$ 布局数增加的过程或者在不同波长激发下 $^5\text{D}_3/\ ^5\text{D}_4$ 发射强度比是不同的。前面提到的文献中提出了交叉驰豫能量传递的方式来解释 $^5\text{D}_4$ 增强, 产生了量子剪裁现象。众所周知, 稀土离子 $4\text{f}^{n-1}5\text{d}$ 跃迁属于宇称允许的跃迁, 发光寿命在 ns 量级⁷。到目前为止在文献中没有关于 $\text{Tb}^{3+} \ 4\text{f}^75\text{d}$ 发射的报道, 是因为 Tb^{3+} 离子 $4\text{f}^75\text{d}$ 能级与 4f^8 能级有较大的重叠, 一般电子从基态激发到 $4\text{f}^75\text{d}$ 态后, 电子很快通过无辐射驰豫到 4f^8 能级, 那么电子无辐射驰豫的速

率在 1/ps 量级。式 (1) 是能量传递效率的公式:

$$\eta = \gamma_{ET} / (\gamma_{ET} + \gamma_{NR}) \quad (1)$$

其中 γ_{ET} 是交叉弛豫能量传递的速率, γ_{NR} 是 $4f^75d$ 能级电子无辐射弛豫的速率。上面已经提到无辐射弛豫的速率在 10^{12} 量级, 如果交叉弛豫能量传递的效率达到 50%, 那么传递速率必须高达 10^{12} 量级, 对于掺杂浓度只有 1% 的 Tb^{3+} 离子来讲, 如此高的传递速率很难达到。图 2 中低温下测得的光谱中, 5D_4 的加强与常温下几乎相同, 说明此过程受温度的影响很小。如果是发射声子的过程, 在很大温度范围内无辐射衰减速率几乎为恒定值。

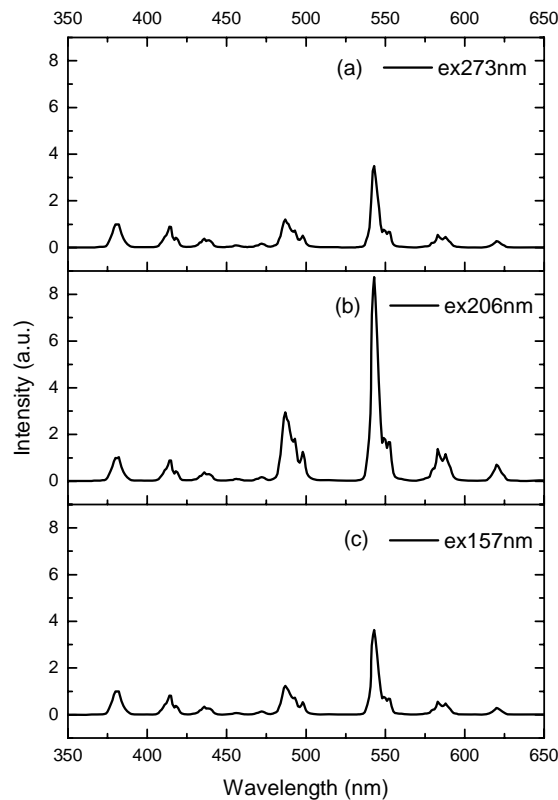


图 3. 14 K 下, $GdPO_4:1\%Tb^{3+}$ 在 (1) 273 nm ($Gd^{3+} \ ^8S_{7/2} \rightarrow \ ^6I_1$), (2) 206 nm ($Tb^{3+} \ ^7F_6 \rightarrow \ 4f^75d$), (3) 157 nm (基质激发) 激发下的发射光谱。以 381 nm 处的发射峰强度做了归一。

3.2. 衰减曲线

图 4 是常温下在 273 nm ($Gd^{3+} \ ^8S_{7/2} \rightarrow \ ^6I_1$) 激发下, Tb^{3+} 离子 (a) 5D_3 和 (b) 5D_4 能级的衰减曲线。从图 2 (a) 中, 在 273 nm 激发下, 有 Tb^{3+} 的发光, 说明 Gd^{3+} 离子将激发能量传递给了 Tb^{3+} 离子。因此建立动力学方程, 得到 5D_3 的衰减方程 (2)

$$I(t) = A * (\exp(-t/t_1) - R * \exp(-t/t_2)) \quad (2)$$

方程中 t_1 为 5D_3 能级的衰减常数, t_2 为发光过程的上升时间常数, R 为上升过程在整个衰减过程中

所占的比重。图 4 (a) 中红色曲线是根据方程拟合的曲线, $Tb^{3+} {}^5D_3$ 能级发光过程中的衰减时间常数为 1.271 ms, 上升时间常数为 0.143 ms。 5D_3 能级发光的上升时间常数对应于 Gd^{3+} 到 Tb^{3+} 离子能量传递的能级, 而在 273 nm 激发下, Gd^{3+} 离子 ${}^6P_{7/2}$ 能级的寿命在 1 ms 左右, 因此 Gd^{3+} 离子传递给 Tb^{3+} 的能量大部分是通过 6I_1 能级传递的。 6P_J 与 6I_1 的能级间距大约在 2500 cm^{-1} 左右, 而 $GdPO_4$ 的最大声子能量为 1100 cm^{-1} , 所以会有部分电子通过无辐射从 6I_1 弛豫到 6P_J 能级⁸。从激发光谱图 1 中可以看出 6P_J 能级也可以将能量传递给 Tb^{3+} 离子。将能量传递给 Tb^{3+} 离子后, 由于 Tb^{3+} 的上能级间距非常小, 电子通过无辐射弛豫到 5D_3 能级, 然后产生辐射跃迁或者无辐射弛豫到下能级 5D_4 。因此根据能量传递的过程建立了 5D_4 能级衰减的动力学方程 (3)

$$I(t)=A*\exp(-t/t_1)+B*\exp(t/t_2)+C*\exp(t/t_3) \quad (3)$$

其中, A, B, C 为衰减参数, t_1, t_2, t_3 为时间常数。图 4 (b) 中红色曲线为拟合曲线。拟合参数见表 1。其中 t_1 为 3.28 ms, 是 5D_4 能级的衰减常数, t_2 为 1.28 ms, 是 5D_4 能级的上升时间常数, 与 5D_3 的衰减常数对应。

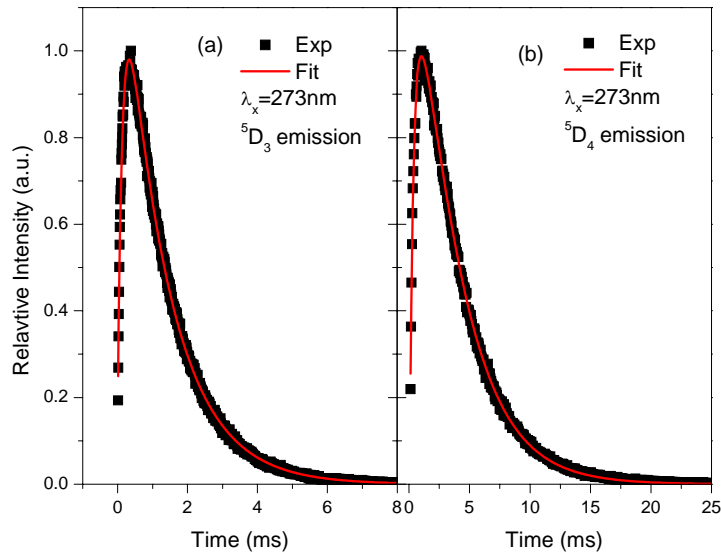


图 4. 常温下, 在 273 nm($Gd^{3+} {}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_1$)激发下, Tb^{3+} 离子(a) 5D_3 和 (b) 5D_4 能级的衰减曲线。

图 5 是在 193 nm ($Tb^{3+} {}^7F_6 \rightarrow 4f^7 5d$)激发下得到的衰减曲线, 193 nm 激发与 206 nm 激发过程一致, ${}^5D_3, {}^5D_4$ 能级的衰减同样根据在 273 nm 激发下的动力学方程拟合。得到的拟合参数见表 1。对比两个波长激发下的拟合参数, 在 193 nm 激发下 5D_3 的衰减和上升时间常数比 273 nm 激发下要短。在 193 nm 激发下, 是宇称允许的跃迁, 因此吸收系数较大, 激发光在材料表面的穿透深度小于 100 nm ⁹, 因此大部分表面 Tb^{3+} 离子被激发。而在 273 nm 激发下, 是宇称禁戒的跃迁, 激发光的穿透深度在几百个微米量级, 因此激发的表面离子只占很少的一部分。表面离子由于受到表面缺陷和吸附的氢氧根离子影响, 增大了 $Tb^{3+} {}^5D_3$ 和 $Gd^{3+} {}^6I_1$ 能级无辐射弛豫的速率¹⁰, 由于 5D_4 到下能级的能量间距很大, 无辐射弛豫速率可认为是零。在 273 nm 和 193 nm 激发下, Tb^{3+} 离子

5D_4 的衰减速率近似相等（见表 1）。另外，在 273 nm 和 193 nm 激发下， Tb^{3+} 离子 5D_4 发光中的上升中都有一个快的过程，初步认识是缺陷能级到 5D_4 能级的能量传递引起的。

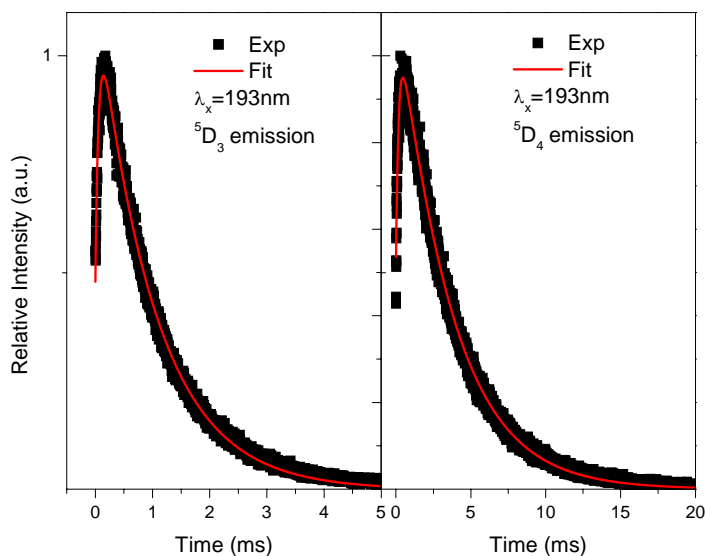


图 5. 常温下，在 193 nm($Tb^{3+} 4f^7 \rightarrow 4f^7 5d$)激发下， Tb^{3+} 离子(a) 5D_3 和 (b) 5D_4 能级的衰减曲线。

表 1 动力学方程拟合参数

激发 波长	发光 能级	参数（时间单位：ms）					
		A	R	t_1	t_2		
273nm	5D_3	A	R	t_1	t_2		
		1.431 ± 0.01	0.867 ± 0.003	1.271 ± 0.003	0.143 ± 0.001		
	5D_4	A	B	C	t_1	t_2	t_3
		1.90 ± 0.01	-0.80 ± 0.03	-1.26 ± 0.01	3.28 ± 0.01	1.28	0.301 ± 0.005
193nm	5D_3	A	R	t_1	t_2		
		1.165 ± 0.002	0.588 ± 0.005	1.002 ± 0.002	0.057		
	5D_4	A	B	C	t_1	t_2	t_3
		1.238 ± 0.004	-0.148 ± 0.008	0.593 ± 0.005	3.401 ± 0.008	1	0.167 ± 0.003

3.3. 激发能在 Gd-Tb 体系中传递过程的分析

如图 6 所示是能量在 Gd-Tb 体系中传递过程示意图。在 273 nm 激发下， Gd^{3+} 将能量传递给 Tb^{3+} 离子（过程 (1)）。电子还有可能无辐射弛豫到 6P_J 能级，然后将部分能量传递给 Tb^{3+} 离子（过程 (2)），同时产生辐射跃迁，发射波长为 311 nm。 Gd^{3+} 离子将能量传递给 Tb^{3+} 高的 $4f^8$ 能级后，由于 $4f^8$ 组态的上能级间距很小，电子通过无辐射方式弛豫到 5D_3 能级。 5D_3 能级的电子通过两种途径来实现去激发，分别是 5D_3 能级的辐射跃迁和 5D_3 到下能级 5D_4 的无辐射弛豫过程。由于 Tb^{3+} 离子的掺杂浓度为 1%，在本体中没有观察到 5D_3 到 5D_4 与 7F_6 到 7F_0 的交叉弛豫过程。如果产生交叉弛豫，由于 Tb^{3+} 的随机分布， 5D_3 能级的衰减应非单指数形式，而实验结果显示 5D_3 呈单指数衰减。 5D_4 能级发光的上升过程中，有一个快的过程，说明有其它途径把能量传递给 Tb^{3+} 离子，可能是缺陷能级导致（过程 (3)）。

由于 Tb^{3+} 离子 $4f^75d$ 能级与 $4f^8$ 能级有较大的重叠，在 $4f^75d$ 激发下，电子通过无辐射弛豫到 $4f^8$ 能级。从发射光谱中可知，在 Tb^{3+} 离子 $4f^75d$ 激发下，出现了 Gd^{3+} 离子 ${}^6P_{7/2}$ 能级的发射，说明 Tb^{3+} 离子到 Gd^{3+} 离子有能量传递。可能通过 $4f^8$ 能级传递到 Gd^{3+} 6D_J 能级。 6D_J 能级的电子通过无辐射弛豫到 6I_J 能级，接下来能量传递的过程与在 273 nm 激发下相似。不同点是在 193 nm 激发下，大部分表面离子被激发， 6I_J 和 5D_3 能级的衰减更快。

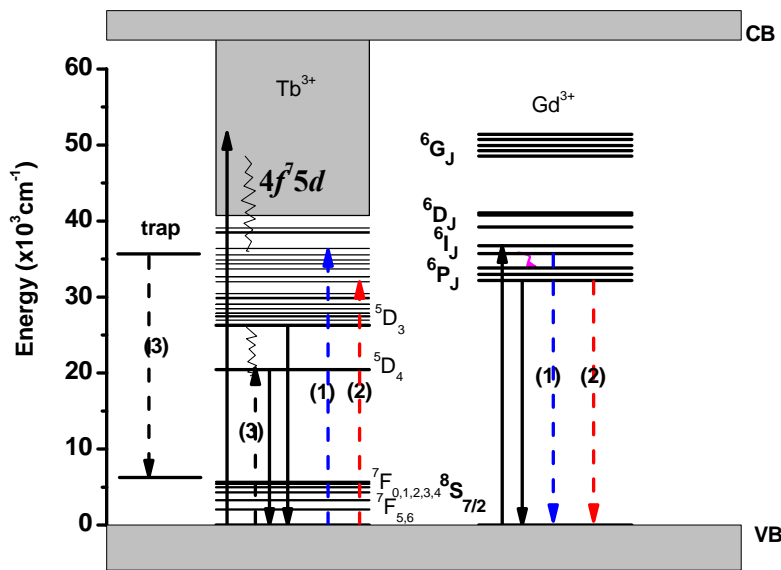


图 6. Gd-Tb 体系能量传递的能级示意图。

4. 结论

在 Tb^{3+} $4f^75d$ 激发下，由于激发光穿透深度很小，大部分表面离子被激发，而表面的 Tb^{3+} 5D_3 能级到 5D_4 能级的无辐射弛豫速率大于内层的 Tb^{3+} 离子，因此引起 5D_4 发射的增强，另外有缺陷能级到 5D_4 能级的能量传递。

参考文献 (References)

1. Lee, T. J.; Luo, L. Y.; Diau, E. W. G.; Chen, T. M.; Cheng, B. M.; Tung, C. Y., Visible quantum cutting through downconversion in green-emitting KGdF: Tb phosphors. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 131121.
2. Wang, D.; Kodama, N., Visible quantum cutting through downconversion in GdPO₄: Tb³⁺ and Sr₃Gd(PO₄)₃: Tb³⁺. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182* (8), 2219-2224.
3. Tzeng, H. Y.; Cheng, B. M.; Chen, T. M., Visible quantum cutting in green-emitting BaGdF₅: Tb³⁺ phosphors via downconversion. *J. Lumin.* **2007**, *122*, 917-920.
4. Han, B.; Liang, H. B.; Huang, Y.; Tao, Y.; Su, Q., Vacuum Ultraviolet-Visible Spectroscopic Properties of Tb³⁺ in Li(Y, Gd)(PO₃)₄: Tunable Emission, Quantum Cutting, and Energy Transfer. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (14), 6770-6777.
5. XIE, M.; TAO, Y.; HUANG, Y.; LIANG, H.; SU, Q., The Quantum Cutting of Tb³⁺ in Ca₆Ln₂Na₂(PO₄)₆F₂ (Ln= Gd, La) under VUV-UV Excitation: with and without Gd³⁺. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (24), 11317-11324.
6. Nakazawa, E.; Shiga, F., Vacuum ultraviolet luminescence-excitation spectra of RPO₄: Eu³⁺ (R= Y, La, Gd and Lu). *J. Lumin.* **1977**, *15* (3), 255-259.
7. Blasse, G.; Grabmaier, B. C., *Luminescent materials*. Springer-Verlag: 1994.
8. Riseberg, L. A.; Moos, H., Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals. *Physical Review* **1968**, *174* (2), 429.
9. Moine, B.; Bizarri, G., Why the quest of new rare earth doped phosphors deserves to go on. *Opt. Mater.* **2006**, *28* (1-2), 58-63.
10. Huang, S.; You, F., Influence of surface quenching on luminescence dynamics of ion centers in nanocrystals. *J. Lumin.* **2009**, *129* (12), 1692-1694.

The enhancement of Tb³⁺ ⁵D₄ emissions under 4f⁷5d excitation*

Qiufeng Shi¹⁾, Fangtian You^{1)*}, Shihua Huang¹⁾, Hongshang Peng¹⁾, Junyan Shi²⁾

1) Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044

2) National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

Abstract

The excitation and emission spectra of GdPO₄:1%Tb³⁺ in the VUV-Vis range were investigated. Compared with other excitations, the emissions of Tb³⁺ ⁵D₄ are enhanced under 4f⁷5d excitation. According to the decay curves, we propose that most of surface Tb³⁺ ions are excited for the short penetration depth of VUV light. The nonradiation rate of Tb³⁺ ⁵D₃ state on the surface is larger than that of the internal Tb³⁺ ions which are responsible for the enhancement of Tb³⁺ ⁵D₄ emissions.

Key words

Vacuum ultraviolet, Energy transfer, Decay curve

* Supported by the National Natural Science Foundation of China(10979009 and 10874014) and Synchrotron Radiation Doctoral Innovative Foundation of University of Science and Technology of China(20090147S)

1) Email: ftyou@bjtu.edu.cn

铈离子掺杂镨铝石榴石 (Ce:Lu₃Al₅O₁₂) 多晶闪烁材料的真空紫外光谱特性

许健 范灵聪 施鹰¹⁾ 谢建军

(上海大学材料科学与工程学院电子信息材料系 上海 200072)

摘要: 本文对铈离子掺杂镨铝石榴石 (Ce:Lu₃Al₅O₁₂, Ce:LuAG) 多晶粉体和陶瓷的真空紫外光谱进行了表征。发现采用共沉淀法经1000℃煅烧合成的0.5at%Ce掺杂LuAG粉体具有较好的光谱特性,在VUV激发下Ce:LuAG粉体的发射峰呈现为400nm–650nm宽带状发光峰,峰值位于509nm,较普通紫外激发条件下发生了明显的蓝移。在还原气氛下对Ce:LuAG粉体进行退火处理可以增加Ce³⁺的相对含量从而提高发光强度。在真空条件下烧结得到的Ce:LuAG透明陶瓷与粉体相比较在200nm–250nm区域的激发峰明显增强,在波长为226nm的激发光激发下,发射峰位置较粉体发生了红移。

关键词: 镨铝石榴石 (LuAG); 闪烁材料; 多晶材料; 真空紫外光谱 (VUV)

1 引言

近年来,随着X-CT、PET和心血管造影术(DSA)等医用成像技术的发展与普及对新型高密度、高光输出、快衰减无机闪烁体提出了日益迫切的需求。Ce掺杂的闪烁体材料集众多优点(如阻止本领大、衰减速度快、光产额高)于一身,其中Ce掺杂的镨基闪烁体如LuAlO₃(LuAP)^[1]、Lu₃Al₅O₁₂(LuAG)、Lu₂SiO₅(LSO)^[2]都属于极有前途的快发光闪烁晶体。由于在镧系元素离子中Ce³⁺具有4f¹电子组态,它的发光性质不同于其他的三价稀土离子,属于4f–5d电偶极跃迁,其荧光寿命非常短^[3],因此可以满足目前新型成像探测技术对新型无机闪烁材料的性能要求。

镨铝石榴石(Lu₃Al₅O₁₂, LuAG)具有稳定的立方晶格结构和优良的物理化学性质,是一种性能优异的发光基体材料,然而LuAG单晶几乎全部通过直拉法在Ir坩埚中慢速生长得到,很难有效地控制Ce³⁺在基质中的均匀有效掺杂、成本高、周期长。上海硅酸盐研究所的李会利^[4]采用湿化学方法成功制备出了性能与单晶相当的Ce:LuAG多晶闪烁透明陶瓷,从而为LuAG闪烁体开辟了新的材料形态和制备途径。为了获得高透明性的LuAG多晶陶瓷来取代单晶,需要首先制备无团聚或极少团聚的超细粉体,共沉淀法作为一种湿化学法可以很方便地合成高烧结活性的LuAG陶瓷粉体。

本文利用合肥国家同步辐射光源真空紫外光谱线站表征了多晶粉体Ce:LuAG及其透明陶瓷的室温VUV光谱,对Ce³⁺离子的真空紫外激发和发射光谱做了细致分析。研究了合成气氛条件对于Ce:LuAG闪烁粉体真空紫外光谱特性的影响,并与普通紫外光源测试下的粉体光谱特性进行了对比。

2 实验

Ce:LuAG多晶粉体采用共沉淀法制备,以碳酸氢铵作为沉淀剂,与Ce离子和Lu离子的硝酸盐溶液混合后得到Ce:LuAG粉末前驱体,通过不同温度下煅烧沉淀前驱体得到超细、分散性良好的Ce:LuAG粉体,粉体中Ce³⁺的掺杂浓度分别为0.1mol%、0.5mol%和1mol%,粉体合成温度为1000℃–1200℃。粉体经干压等静压成型后,在真空环境下(真空度小于1.0×10⁻³Pa)经过1800℃保温10h后制备成透明陶瓷,陶瓷中Ce³⁺的掺杂浓度为0.5mol%。

*本论文得到国家自然科学基金大科学装置联合基金面上项目(编号:11079026/A0804),上海市基础重点研究项目(编号:09JC1406500),上海市重点学科(编号:S30107)资助。

1) E-mail: yshi@shu.edu.cn

不同样品的真空紫外激发-发射光谱在中国科技大学国家同步辐射实验室 U24 真空紫外光谱线站完成测试。NSRL 储能环的运行能量为 800MeV, 循环束流为 160mA, 特征波长 24Å。光束线所用同步辐射 X 射线光源是从 6Tesla 超导扭摆器(Wiggler)引出, 能量分辨率(dE/E)为 3×10^{-4} 。通过硅(111)平面双晶单色器转动, 即调节光束入射角度, 可以连续改变单色光的波长。真空紫外光谱线站 U24 采用的是 Seya-Namioka 型真空紫外单色器对同步辐射光进行单色化, 使用型号为 Hamamatsu H5920-01 的封闭式光电倍增管进行信号探测。线站覆盖的光谱范围是 50-700nm; 设备对于波长分辨率小于 $\pm 0.2\text{nm}$; 测试期间样品处光斑尺寸为 $0.3 \times 3\text{mm}^2$; 样品室真空度可达到小于 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$; 脉冲宽度为 700ps 左右; 激发光脉冲间隔在单束团运行模式下为 220ns。

3 结果与讨论

3.1 Ce^{3+} 掺杂LuAG多晶粉体的紫外激发-发射光谱

图1为掺杂不同浓度Ce离子的LuAG荧光粉经1100°C合成煅烧2h后的激发和发射光谱图。其中图(a)为 $\lambda_{\text{ex}}=350\text{nm}$ 波长激发下的发射谱, 其中位于530nm的宽峰主发射带源于 Ce^{3+} 离子的5d-4f跃迁, 图(b)为 $\lambda_{\text{em}}=530\text{nm}$ 波长监测下的激发光谱, 可观察到两个位于351和449nm的主要激发峰, 通过比较三个不同掺杂浓度下的激发和发射谱图可知, 掺杂0.5mol%Ce的LuAG荧光粉具有最强的荧光发射, 当 Ce^{3+} 浓度由0.1mol%增加至0.5mol%时, 其发光强度显著提高, 继续提高掺杂量至1mol%时, 发光强度反而大幅度下降, 表明在这一浓度范围发生了 Ce^{3+} 的浓度猝灭现象。

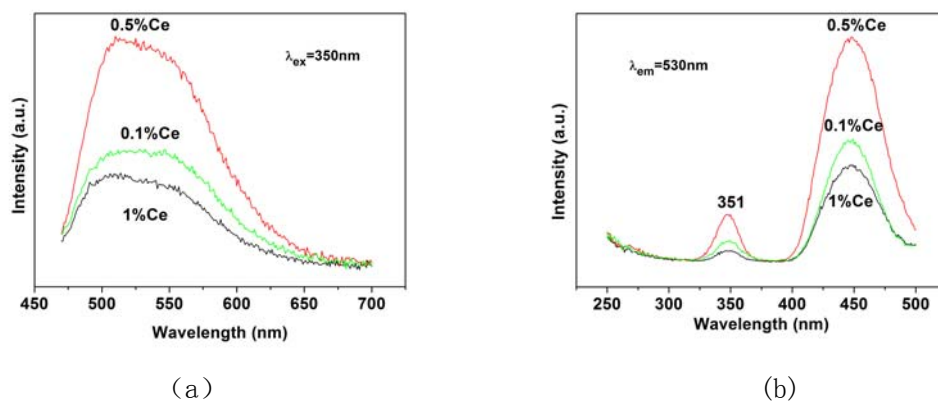


图1 不同 Ce^{3+} 掺杂浓度的 LuAG 荧光粉 (1100°C/2h)的 (a) 紫外发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=350\text{nm}$)
(b) 紫外激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=530\text{nm}$)

为了考察煅烧合成温度对于Ce:LuAG荧光粉光谱性能的影响, 粉体在1000°C、1100°C、1200°C三个不同煅烧温度下进行了合成。图2为掺杂0.1mol%Ce经不同温度合成得到LuAG荧光粉的激发发射谱图, 可以看出随着煅烧温度由1000°C提升至1200°C, 荧光发射强度逐渐降低, 1000°C煅烧的荧光粉具有最强的荧光发射而激发谱也表现出同样的变化规律。这是因为 Ce^{3+} 在氧化气氛中热处理很容易被氧化为 Ce^{4+} , 而+4价态的Ce离子则对发光无贡献^[5], 因此在空气氛及其氧化气氛中煅烧LuAG粉体时, 提高煅烧温度反而会导致其发光强度的降低。

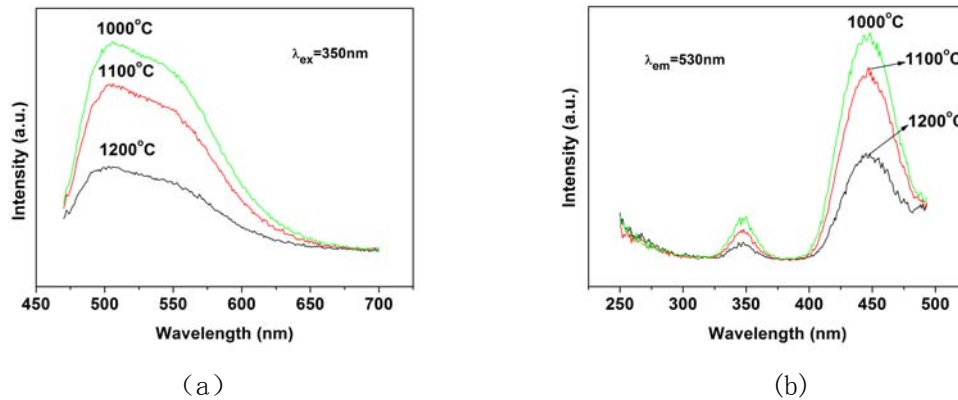


图2 不同温度煅烧 2h 后获得的 0.1%Ce:LuAG 荧光粉的 (a) 紫外发射光谱 ($\lambda_{ex}=350\text{nm}$)
(b) 紫外激发光谱 ($\lambda_{em}=530\text{nm}$)

3.2 Ce:LuAG多晶粉体和闪烁陶瓷的VUV光谱特性

图 3(a) 和(b) 分别是在空气中 1100°C煅烧合成的 0.5%Ce:LuAG 粉末经还原 H_2 气氛退火前后的真空紫外激发发射光谱。两个激发光谱中波长小于 150nm 激发峰对应于 LuAG 基质的吸收(对应于 LuAG 的禁带宽度 $E_g=8.2\text{eV}$) [6]；在粉末 a 的激发光谱中均观察到一个中心位于 172nm 的激发峰，它被认为是反位缺陷 Lu_{Al} 的吸收 [7]，该缺陷在高温煅烧合成过程中生成。由于 Ce^{3+} 离子的 5d 能级在晶体场作用下产生劈裂，导致 5d-4f 跃迁位于 200nm-400nm 之间，粉体 a 的 5d-4f 激发峰值分别位于 226nm 和 349nm 处；粉体 b 的激发峰值位于 229nm 和 343nm。在氢气中 1100°C退火处理的纳米粉体 b 的 5d-4f 激发峰峰强较处理前有所增加，这与 Ce:LuAG 粉体在还原气氛退火从而使 Ce^{3+} 增多有关。在 VUV 激发下 LuAG 粉末的发射峰呈现为 400nm-650nm 宽带状发射峰，中心峰值位于 509nm，较紫外激发条件下明显发生了蓝移。

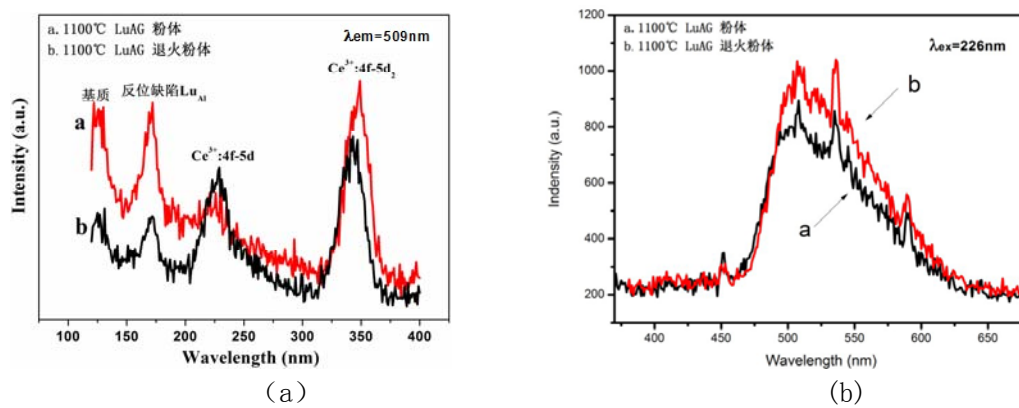


图3 0.5%Ce:LuAG 粉末 a 和经过 H_2 气氛退火处理前后的 (a) 真空紫外激发谱 ($\lambda_{em}=509\text{nm}$) 和 (b) 真空紫外发射谱 ($\lambda_{ex}=226\text{nm}$)

图 4 是室温下的 0.5%Ce:LuAG 透明陶瓷的真空紫外激发-发射光谱。可观察到在多晶 LuAG 陶瓷中 Ce^{3+} 的激发谱 (a) 中包括 3 个分离的激发峰 127nm、171nm 和 226nm，还包括 340nm 附近的一个强度较弱的激发宽带，与粉体相比较在 200nm-250nm 区域的激发峰明显增强。127nm 处的激发峰归因于 LuAG 基质的吸收；峰值 171nm 处的激发峰与粉体类似，是高温处理过程中的反位缺陷 Lu_{Al} 的吸收；峰值 226nm 和 340nm 处的弱激发带源于 Ce^{3+} 吸收能量导致电子的 4f-5d 跃迁。两者的相对强度

与粉体相比差异较大,说明陶瓷中 4f-5d 的激发较强。Ce:LuAG 透明陶瓷表现出 226nm 激发波长,特征发射谱为 450-650nm 的带状谱,中心峰值位于 514nm 处,发射谱经高斯拟合发现 Ce^{3+} 的荧光发射谱由两个带叠加而成,中心分别位于 508nm 和 546nm。发射谱是由 Ce^{3+} 的 5d 能级受到晶体场作用发生能级劈裂,较低的 $5d_0$ 电子跃迁至基态 $2F_{5/2}$, $2F_{7/2}$ 造成的,室温下这两个发射带相互叠加形成了带状谱。对比粉末与陶瓷的发射谱峰位置,发现当纳米级 LuAG 粉体经高温烧结成陶瓷之后,其晶粒尺寸可达数微米,比粉体中晶粒尺寸提高了 2-3 个数量级,结构完整性较粉体有了极大的提高。表现在透明陶瓷发射峰位置较粉体发生了红移。

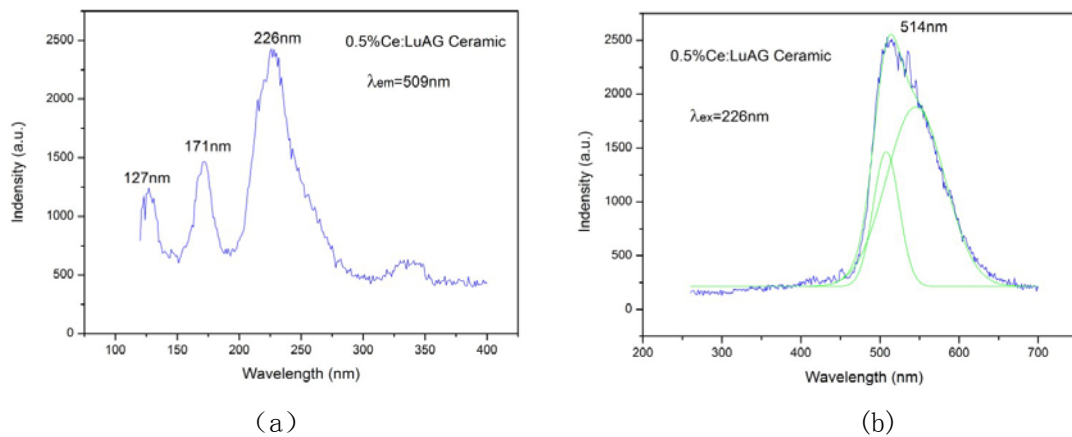


图 4 0.5%Ce:LuAG 多晶陶瓷样品的 (a) 真空紫外激发谱 ($\lambda_{em}=509nm$) 和 (b) 真空紫外发射谱 ($\lambda_{ex}=226nm$)

4 结论

(1) 在相同的波长监测下的紫外激发-发射光谱表明,掺杂浓度为 0.5at%, 煅烧温度 1000°C 下合成的 Ce:LuAG 粉体具有最强的发射光谱。这主要是由于掺杂浓度升高会导致 Ce^{3+} 发生浓度猝灭现象,降低发光强度,同时提高粉体在空气气氛下的煅烧温度会使 Ce^{3+} 在氧化气氛中很容易被氧化为 Ce^{4+} , 而 +4 价态的 Ce 离子对发光无贡献,因此在氧化气氛煅烧时,提高煅烧温度反而会导致 Ce:LuAG 样品发光强度的降低。

(2) 在高温还原气氛下进行退火处理后的粉体较未退火之前其发光强度有所增加,原因是一部分在空气气氛下煅烧过程中被氧化成 +4 价态的 Ce 离子在还原气氛下又重新变为 +3 价态,从而提高了发光性能。在 VUV 激发下 LuAG 粉末的发射峰呈现为 400nm-650nm 宽带状发射峰,中心峰值位于 509nm,较紫外激发条件下明显发生了蓝移。

(3) Ce^{3+} 在掺杂浓度为 0.5at% 的 Ce:LuAG 多晶陶瓷的激发谱包括 3 个分离的激发峰 127nm, 171nm 和 226nm,还包括 340nm 附近的一个强度较弱的激发宽带。与粉体相比较在 200nm-250nm 区域的激发峰明显增强。在波长为 226nm 的激发光激发下,发射谱特征为 450-650nm 的带状谱,峰值位于 509nm 处,发射谱经高斯拟合发现 Ce^{3+} 的荧光发射谱由两个带叠加而成,中心分别位于 500nm 和 534nm,发射峰位置较粉体发生了红移。

参考文献 (References)

[1] W. W. Moses, S. E. Derenzo, A. Fyodorov, *et al.*, LuAlO₃-Ce-a high density, high-speed scintillator for γ -detection, IEEE

Trans. Nucl. Sci., 1995,**42(4)**:275-9

[2] C. L. Melcher, J. S. Schweitzer, A promising new scintillator: cerium-doped lutetium oxyorthosilicate. Nucl. Instrum. Meth. A, 1992,**314**:212-4

[3] Nikl M, Mihokova E, Mares J A, *et al.* Phys. Stat. Sol. (a), 2000,**181**:R10-R12

[4] Hui-Li Li, Xue-Jian Liu, Li-Ping Huang, Fabrication of transparent cerium-doped lutetium aluminum garnet ceramics by co-precipitation routes, J. Am. Ceram. Soc., 2006,**89(7)**:2356-8

[5] Lipavsky. B, Kalisky. Y, Burshtein, Some optical properties of Cr⁴⁺ doped crystals, Optical Materials, 1999, **12(1)**:117-127

[6] M. Nikl, E. Mihokova, J. A. Mares, *et al.*, Traps and timing characteristics of LuAG:Ce³⁺ scintillator, Phys. Stat. Sol. (a), 2000,**181**:R10-2

[7] M. Nikl, E. Mihokova, J. Pejchal, *et al.*, The antisite Lu_{Al} defect-related trap in Lu₃Al₅O₁₂:Ce single crystal, Phy. Stat. Sol.(b), 2005, **242(14)**: R119-21

Vacuum ultraviolet spectroscopy characteristics of Cerium doped lutetium aluminum garnet (Ce:Lu₃Al₅O₁₂) polycrystalline materials

Jian Xu Ling-Cong Fan Ying Shi¹⁾ Jian-Jun Xie

Department of Electronic and Information Materials, School of Material Science and Engineering
University, Shanghai 200072, P.R.China

Shanghai

Abstract: Vacuum ultraviolet spectroscopy characteristics of cerium doped lutetium aluminum garnet (Ce:Lu₃Al₅O₁₂) polycrystalline powders and ceramics were investigated in this paper. It is shown that the 0.5at% Ce doped LuAG powder which was calcined at 1000°C by co-precipitation method has better spectral characteristics. While the emission peak of Ce:LuAG powders excited by the VUV renders as a 400nm-650nm broadband-like peak area, the peak is at 509nm which presents an obvious blue shift compared with ordinary UV excitation conditions. After annealed under reducing atmosphere the powder exhibited the enhancing of luminescent intensity due to the increasing number of Ce³⁺. Sintered in vacuum conditions, the excitation peak area of Ce: LuAG transparent ceramics increased significantly in the 200nm-250nm compared with the powder while excited by the wavelength of 226nm, the emission peak presents a little red shift compared with the powder.

Keywords:

Lutetium aluminum garnet (LuAG); Scintillation materials; Polycrystalline materials; vacuum UV (VUV)

*Supported by National Science Foundation of China (No.11079026/A0804), Basic Research Key Project of Shanghai Municipal (No.09JC1406500) and Shanghai Leading Academic Disciplines (No.S30107).

1) E-mail: yshi@shu.edu.cn

Ce³⁺激活的 Na₃Gd(PO₄)₂ 和 Sr₂Mg(BO₃)₂ 的真空紫外发光性质研究

林惠红 田梓峰 梁宏斌* 苏翎

中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275

张国斌

中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230026

摘要 研究了 Ce³⁺离子掺杂的 Na₃Gd(PO₄)₂ 和 Sr₂Mg(BO₃)₂ 的真空紫外光谱性质, 通过对真空紫外光谱的分析确定了 Ce³⁺离子在两种体系中的 5d 能级分布情况, 并研究了光谱与格位占据的关系。

关键词 Na₃Gd(PO₄)₂ Sr₂Mg(BO₃)₂ Ce³⁺ 真空紫外

1 前言

Ce³⁺离子的基态电子组态为 4f¹, 激发态为 5d¹, 处于外层的 5d 轨道受配位环境的影响较大, 在晶体场的作用下 5d 轨道最多可以劈裂成 5 个。利用 Ce³⁺离子的 5d 能级位置可以推断出其它稀土离子在同种基质中 5d 能级位置; 此外, Ce³⁺激活的发光材料已在照明、射线探测等领域获得实际应用。因而, Ce³⁺离子在各种基质中的光谱性质对于基础研究和实际应用有重要意义。

2 结果与讨论

2.1 Ce³⁺掺杂的 Na₃Gd(PO₄)₂ 的发光性质^[1]

图 1 是 25 K 时 Na₃Gd_{0.99}Ce_{0.01}(PO₄)₂ 样品的 VUV 激发光谱和 VUV-UV 光激发下的发射光谱。HA(~164 nm)为基质的吸收带, 180-350 nm 的宽带可以看到有 5 个分裂的峰, 这 5 个峰的位置, 通过高斯拟合估计为 A(~321 nm), B(~292 nm), C(~260 nm), D(~246 nm), E(~205 nm), 对应于基质中 Ce³⁺的 4f 能级到在晶体场的作用下劈裂成的 5 个 5d 能级的跃迁吸收。实验观察到的 210 nm 激发下的发射双峰位置, 通过高斯拟合推测在 341 nm 和 365 nm, 能量差为 1928 cm⁻¹, 接近 2000 cm⁻¹, 表明可能来自同一种 Ce³⁺发光中心。

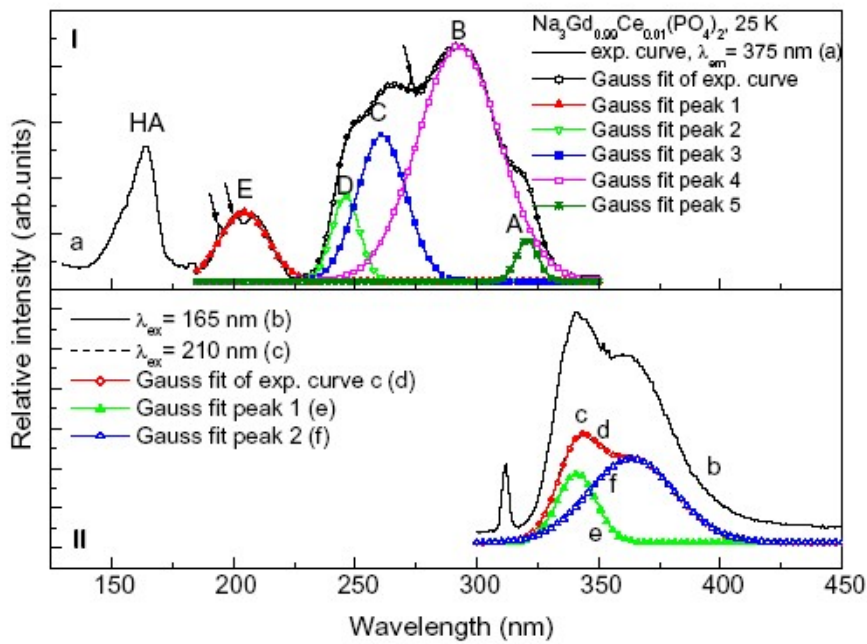


图 1. 25 K 时 $\text{Na}_3\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}(\text{PO}_4)_2$ 在 130-350 nm 范围内的激发光谱 (I) 和 165, 210 nm 激发下的发射光谱 (II)

2.2 Ce^{3+} 掺杂的 $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ 的发光性质^[2]

图 2 为 $\text{Sr}_{1.86}\text{Ce}_{0.07}\text{Na}_{0.07}\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ 样品的 VUV-UV 激发和发射光谱, 20 K 时 172 nm 激发下的发射光谱为中心分别在 387 nm 和 415 nm 的发射峰, 归属为同一种 Ce^{3+} 发光中心的发射。激发光谱中宽带 H 为基质的吸收带, 五个宽带 C($\sim 29762 \text{ cm}^{-1}$), D($\sim 38314 \text{ cm}^{-1}$), E($\sim 41667 \text{ cm}^{-1}$), F($\sim 44643 \text{ cm}^{-1}$), G($\sim 46729 \text{ cm}^{-1}$) 为基质中 Ce^{3+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁吸收带。

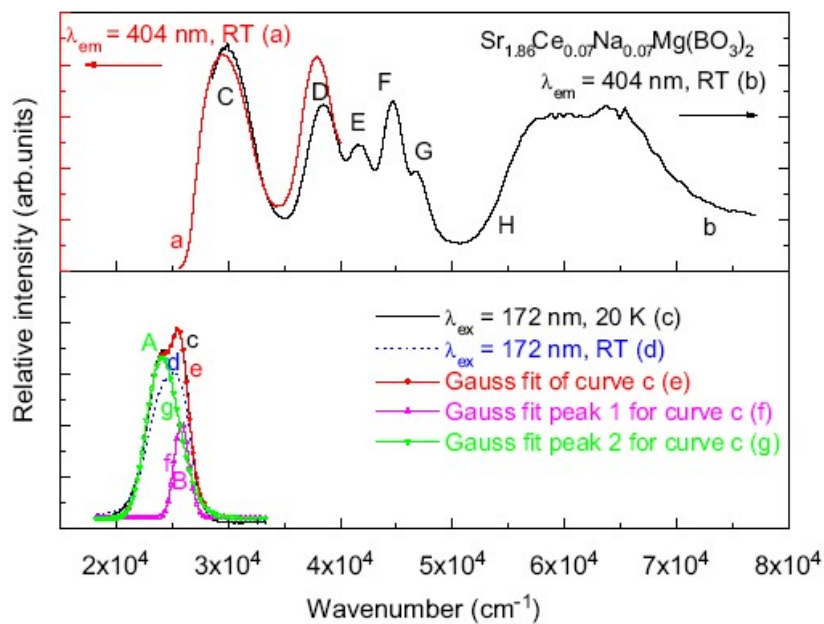


图 2. $\text{Sr}_{1.86}\text{Ce}_{0.07}\text{Na}_{0.07}\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ 样品的 VUV-UV 激发和发射光谱

3 结论

Ce³⁺离子掺杂的 Na₃Gd(PO₄)₂, Sr₂Mg(BO₃)₂ 荧光粉在真空紫外区均有较好的吸收, 并通过真空紫外光谱讨论了两种基质中 Ce³⁺的发光性质, 这对于其它稀土离子的发光性质研究有一定的指导作用。

参考文献 (References)

- 1 Hongbin Liang, Zifeng Tian, Huihong Lin, Mubian Xie, Guobin Zhang, Pieter Dorenbos, Qiang Su. Photoluminescence and radioluminescence of pure and Ce³⁺ activated Na₃Gd(PO₄)₂. *Optical Materials*, 2011, 33: 618-622.
- 2 Hongbin Liang, Huihong Lin, Guobin Zhang, Pieter Dorenbos, Qiang Su. *Journal of Luminescence*, 2011, 131: 194-198.

VUV-Vis Luminescence Properties of Ce³⁺ activated Na₃Gd(PO₄)₂ and Sr₂Mg(BO₃)₂

Huihong Lin, Zifeng Tian, Hongbin Liang*, Qiang Su

School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275

Guobin Zhang

National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

Abstract: The luminescence properties of Na₃Gd(PO₄)₂ and Sr₂Mg(BO₃)₂ doped with Ce³⁺ were investigated from vacuum-ultraviolet to visible range. The 5d energy levels of Ce³⁺ in the host lattice were discussed according to the VUV excitation spectra.

Keywords: Na₃Gd(PO₄)₂ Sr₂Mg(BO₃)₂ Ce³⁺ VUV

* Supported by NSFC (20871121, 10979027).

1) E-mail: cesbin@mail.sysu.edu.cn

铈离子掺杂硅酸镧 ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$) 多晶闪烁材料的真空紫外光谱特性

许志斌, 任玉英, 沈思情, 郭婧, 范灵聪, 施鹰¹⁾, 谢建军,

(上海大学材料科学与工程学院 电子信息材料系 上海 200072)

摘要: 本文对铈离子掺杂硅酸镧 ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$) 多晶粉体、陶瓷和薄膜的真空紫外光谱特性进行了研究。结果表明: $\text{LSO}:\text{Ce}^{3+}$ 多晶粉体的激发谱中的最强激发峰在156nm处, 发射谱中在390nm-500nm范围有以396nm为中心的宽发射峰, 而且其发射峰强度具有很强的浓度依赖性。当 $\text{LSO}:\text{Ce}^{3+}$ 多晶粉体经压片形成多晶陶瓷后, $\text{LSO}:\text{Ce}^{3+}$ 多晶陶瓷的激发谱具有五个分立的激发峰, 较粉体有了明显变化, 其中以188nm处为最强激发峰。 $\text{LSO}:\text{Ce}^{3+}$ 多晶薄膜的发射谱中发射峰的位置与 Ce^{3+} 的掺杂浓度相关, 这是由于 Ce^{3+} 浓度变化时, 位于Ce1格位和Ce2格位 Ce^{3+} 的比例不一样所致。

关键词: 硅酸镧; VUV; 闪烁材料; Ce^{3+}

1 引言

一系列 Ce^{3+} 掺杂的稀土硅酸盐、铝酸盐材料相继被证明是具有高吸收、快衰减、高亮度且物理化学性质稳定的新型闪烁体, 而硅酸镧($\text{LSO}:\text{Ce}^{3+}$)则是其中综合性能的佼佼者。铈掺杂硅酸镧具有蓝光波段的高光输出(相当于 NaI(Tl) 单晶的76%), 快速衰减(40ns), 高密度($7.4\text{g}/\text{cm}^3$)等优点, 被认为是最有应用前景的高性能闪烁材料。因此对其真空紫外光谱进行研究对于阐明 Ce^{3+} 离子的发光机理, 优化 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 多晶材料光谱性能具有重要意义。加州大学的Suzuki等^[1]曾详细研究了Ce掺杂YSO和GSO的荧光光谱, 阐明了由于 Ce^{3+} 双格位分布所造成的双成分发光发现, Ce1与Ce2的发光效率和衰减行为与温度相关, 但其激发光波长都大于240nm。H.Suzuki等^[2]最先观察到LSO晶体的双成分发光, 并将其解释为 Ce^{3+} 离子占据 Lu^{3+} 两个不同的结晶学格位所致。Yonghu Chen等^[3]人研究了 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 单晶和多晶粉体的真空紫外低温光谱效应, 发现Ce2在低温时的发光行为与温度有很大的相关性。普通实验用紫外光谱仪的激发源波段都大于200nm、无法提供短波长高能量的激发源, 也无法实现波长连续可调, 限制了 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 多晶闪烁材料光谱的深入研究。

本文在表征 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 多晶粉体、多晶陶瓷和薄膜的室温真空紫外激发-发射(VUV)光谱的基础上, 运用能级跃迁理论等探讨 Ce^{3+} 的VUV发光机理, 分析了发光强度与激发波长、基质和掺杂浓度之间的关系, 并对于三种不同结构形态的 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 多晶闪烁材料的VUV光谱特性差异进行了探讨。

2 实验方法

$\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 多晶粉体和薄膜均采用溶胶凝胶法制备, 其合成煅烧条件为 $1100^\circ\text{C}/2\text{hr}$, 其中多晶粉体中 Ce^{3+} 的浓度分别为0.2mol%、0.5mol%和1mol%, 陶瓷中 Ce^{3+} 的浓度为0.5mol%, 薄膜中 Ce^{3+} 的浓度分别为0.5mol%、1mol%、1.5mol%和2mol%。 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 多晶陶瓷是利用多晶粉体经干压成型

*国家自然科学基金大科学装置联合基金面上项目(编号:11079026/A0804)和上海市基础重点研究项目(编号:09JC1406500)资助。

1) E-mail: yshi@shu.edu.cn

后在还原气氛下无压烧结方法制得。不同样品的真空紫外激发-发射光谱在中国科技大学国家同步辐射实验室U24真空紫外光谱线站测试。NSRL储能环的运行能量为800MeV,循环束流为160mA,特征波长24Å。光束线所用同步辐射X射线光源由6Tesla超导扭摆器(Wiggler)引出,能量分辨率(dE/E)为 3×10^{-4} 。通过硅(111)平面双晶单色器转动,调节光束入射角度,可以连续改变单色光的波长。

真空紫外光谱线站U24采用Seya-Namioka型真空紫外单色器对同步辐射光进行单色化,使用Hamamatsu H5920-01型封闭式光电倍增管进行信号探测。线站覆盖的光谱范围是50-700nm;波长分辨率小于0.2nm;测试期间样品处光斑尺寸为 $0.3 \times 3 \text{mm}^2$;样品室真空度小于 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$;脉冲宽度为700ps左右;激发光脉冲间隔在单束团运行模式下为220ns。

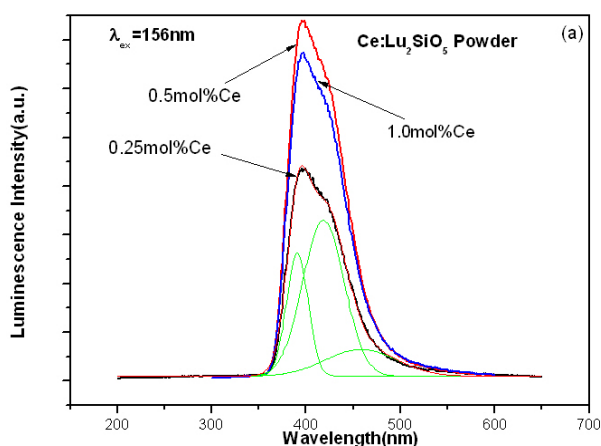
测试使用的紫铜样品架长约8cm,宽度约1.5cm,单个粉末样品槽宽约0.7cm。每次制样前应使用无水乙醇和去离子水反复洗涤样品架并晾干。对于粉末样品,先取适量粉末平铺放置在宽度为0.7cm的样品槽内,然后滴入少量无水乙醇。将粉末润湿,依次按照以上方法将7个样品槽样品安放完毕后,待滴入样品的酒精稍干,将样品架竖直安放在真空样品室的样品架支架上。样品架保持与入射光成 45° 角。对于块体材料,是在样品架背面与粉末样品槽长度相等的位置安放样品,利用无荧光胶带将块体样品依次黏贴在样品架上。

3 结果与讨论

3.1 Ce^{3+} 掺杂 Lu_2SiO_5 多晶粉体的VUV光谱性能

图1(a)是 Ce^{3+} 掺杂浓度为0.25mol%、0.5mol%和1mol%的 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 粉体的室温真空紫外发射光谱。当激发波长为156nm,发射谱在390-500nm范围内出现一个明显的特征发射宽峰,中心位于396nm处,该峰是源于Ce离子的5d-4f跃迁^[4],由于5d轨道裸露在外壳层,极易受到外界基质晶体场的影响,使5d轨道不再是分离的能级,几乎成为能带,这就造成了 Ce^{3+} 的宽带发射而不是线谱。在156nm波长激发下,能量由LSO基质传递给 Ce^{3+} ,发射谱的波长覆盖范围说明该谱中包含Ce1和Ce2两种格位发光中心的发射^[4]。同时还观察到发射谱的峰强具有强烈的浓度依赖性,发射光谱强度随着 Ce^{3+} 掺杂浓度的提高而增强。当 Ce^{3+} 掺杂浓度达到1mol%时,发射谱强度反而比0.5mol%的小。这个可能是由于1mol%的掺杂浓度已经达到了 Ce^{3+} 的淬灭浓度。

图1(b)为 Ce^{3+} 掺杂浓度为0.25mol%、0.5mol%和1mol%的LSO粉体真空紫外激发光谱,选用的监测波长为396nm。由图可见,激发谱图中表现出一个150nm-200nm范围的最强激发峰,对应于带间跃迁激发带,反映了LSO基质的能量吸收。粉体的激发光谱依赖于掺杂离子 Ce^{3+} 的浓度,Ce浓度为0.5mol%时,激发光谱最强, Ce^{3+} 掺杂浓度为1mol%的强度比0.25mol%的强度大。和发射谱一样,可能是由于1mol%的掺杂浓度已经达到了 Ce^{3+} 的淬灭浓度。



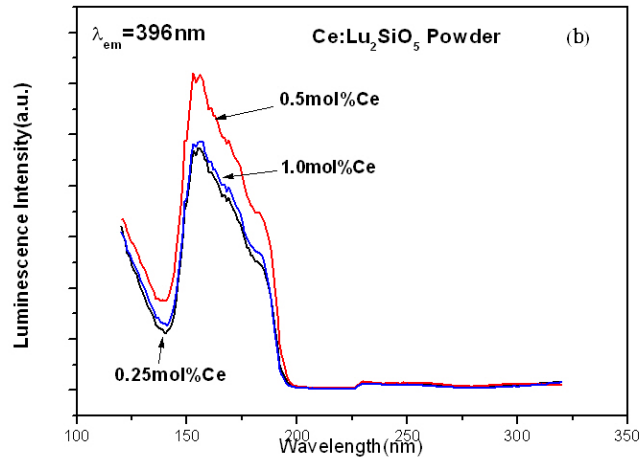


图 1(a)不同掺杂浓度的 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 多晶粉末的真空紫外发射光谱和(b)真空紫外激发光谱

3.2 Ce^{3+} 掺杂 Lu_2SiO_5 多晶陶瓷的VUV光谱性能

图2(a)中0.5mol% $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 闪烁陶瓷在室温下发射光谱是一个以405nm为中心的宽谱带发光，源于 Ce^{3+} 离子的 $5d_1-4f$ 宽带跃迁发射。对比选择激发波长188nm和264nm的发射谱可见，发射峰位置基本保持不变，188nm激发条件下发射强度是264nm激发时的3倍，说明在陶瓷状态中 Ce^{3+} 的发光以能量传递的间接激发方式为主。发射谱通过高斯拟合可得图2(a)中405nm处的主发射峰可分为位于400nm，425nm和469nm三个峰。由LSO的晶体结构， Ce^{3+} 掺杂在LSO中有两种占位，分别是替代6配位Lu1和7配位的Lu2格位，其中400nm和425nm两个位置的发射峰源于Ce1格位中 Ce^{3+} 发射，这是因为5d电子在向4f能级跃迁时，由于4f能级存在2种电子状态($2F_{5/2}$ 和 $2F_{7/2}$)导致两种不同的发射；469nm位置的发射峰是Ce2发射引起。

图2(b)为0.5mol% $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 多晶陶瓷在室温条件下真空紫外激发光谱。激发光谱测试选定的监测波长为405nm。激发光谱中存在5个分立的激发峰，其中心分别位于124nm，188nm，262nm，296nm和352nm；其中188nm处激发峰强度最高，这对应于LSO基质禁带宽度 $E_g=6.6\text{eV}$ (即188nm)的吸收^[5]；262nm，296nm和352nm三个激发带源于 Ce^{3+} 的简并5d能级产生劈裂， Ce^{3+} 的激发态 $5d_1$ 与晶体场相互作用劈裂为5个组分后，4f基态向5d亚能级发生多级电子跃迁造成的。

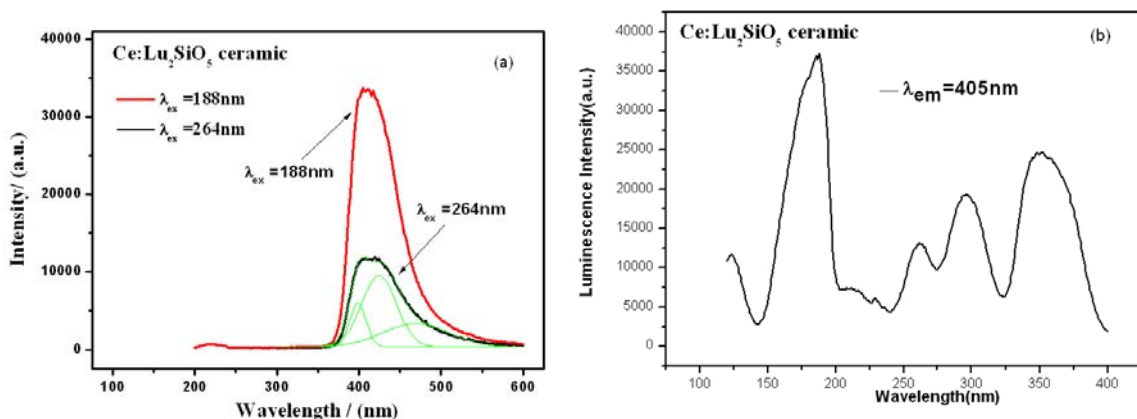


图 2(a) $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 多晶陶瓷样品的真空紫外发射光谱和(b) $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 多晶陶瓷样品的真空紫外激发光谱。

3.3 Ce^{3+} 掺杂 Lu_2SiO_5 多晶薄膜的VUV光谱性能

图3是0.5% $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 薄膜样品的发射谱与激发谱，激发谱图3(b)中可观察到一个150nm-200nm

范围的最强激发峰，与多晶陶瓷中最强激发峰类似。在120nm-150nm区域具有次强峰，对应于带间跃迁激发带，反映了LSO基质的能量吸收，除此之外，在230nm和348nm左右也具有较弱的激发峰，是由于 Ce^{3+} 离子4f-5d跃迁的结果。这说明在真空紫外条件下， $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$ 薄膜发光方式主要是基质吸收同步辐射光源能量，然后与 Ce^{3+} 离子能量传递使得 Ce^{3+} 受激， Ce^{3+} 直接激发对发光的贡献较小，而在普通的紫外激发下，主要是由 Ce^{3+} 离子激发来发光。从发射谱图3(a)可以发现，其发射峰主要是一个350nm-500nm间的宽带峰，其宽峰中心是在402nm处，经高斯拟合可以获得391nm，413nm和436nm三个分立峰，其中391nm和413nm是由Ce1位置激发产生的，而436nm则是由于Ce2位置产生^[4]。

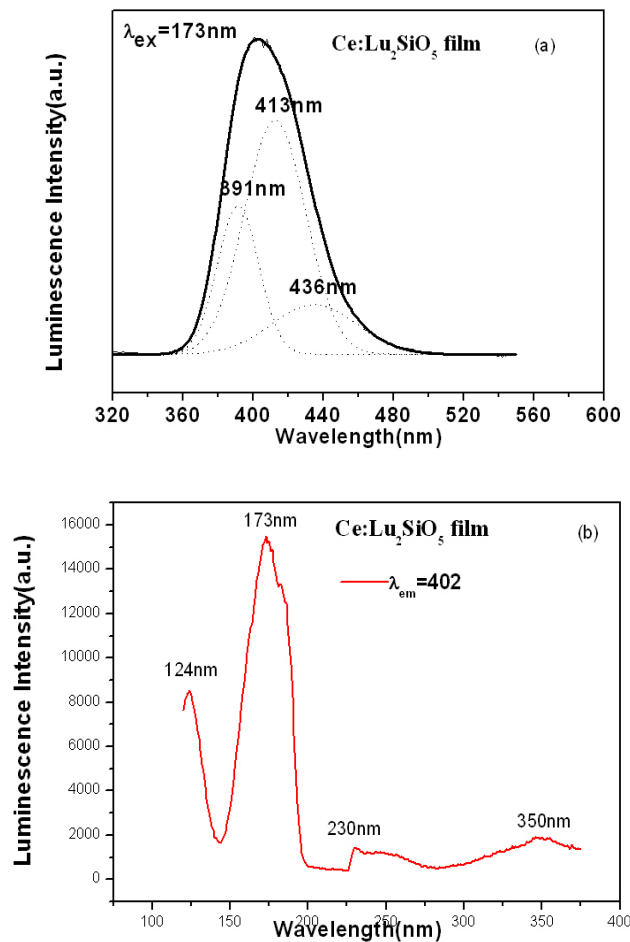


图3 0.5mol% $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$ 多晶薄膜的真空紫外发射谱(a)与激发谱(b)

图4是不同 Ce^{3+} 掺杂浓度的LSO多晶薄膜的真空紫外发射光谱，在160nm波长激发下，发射谱特征是在350nm-500nm范围内出现一个发射宽峰，该宽峰是源于Ce离子的5d-4f跃迁。Ce的真空紫外发射谱具有强烈的掺杂浓度依赖性，以0.5%Ce掺杂的强度最高，发射光谱强度随着Ce掺杂浓度的提高而降低。宽峰中心随着 Ce^{3+} 掺杂浓度的不同也有所变化，当以0.5%Ce掺杂时，宽峰中心位置为402nm，而以1.0%Ce掺杂时，宽峰位置为393nm，这可能是由于随着 Ce^{3+} 浓度的增加，占据Ce1格位的离子的比例增大，Ce1发射光强增大从而使主峰位置向短波方向移动。当 Ce^{3+} 浓度继续增加时，Ce1格位的 Ce^{3+} 达到饱和状态，占据Ce2格位的 Ce^{3+} 的比例增大，Ce2发射光强增大，最终导致主峰位置向长波方向移动。

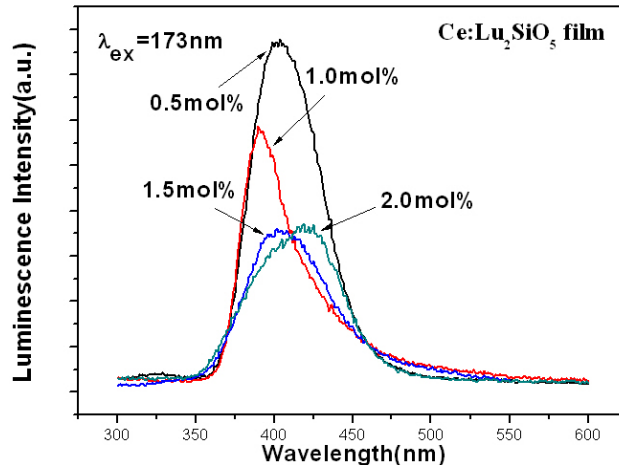


图4 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 薄膜在不同浓度下的发射谱

4 结论

1. $\text{LSO}:\text{Ce}^{3+}$ 多晶粉体的最强激发峰位于156nm处。发射谱特征是在370nm-550nm范围内出现一个发射宽峰；激发谱具有一个150nm-185nm的强峰，对应于LSO基质禁带宽度激发，说明在真空紫外条件下， $\text{LSO}:\text{Ce}^{3+}$ 粉体发光主要是基质吸收与 Ce^{3+} 能量传递的间接激发方式完成，真空紫外激发-发射光谱强度依赖于掺杂 Ce^{3+} 离子浓度。

2. 0.5mol.% $\text{LSO}:\text{Ce}^{3+}$ 多晶闪烁陶瓷激发谱具有五个分立的激发峰分别位于124nm, 188nm, 262nm, 296nm和352nm处，较粉体有了明显变化，其中以188nm处为最强激发峰，证明陶瓷中 Ce^{3+} 的发光是VUV间接激发和UV直接激发以及不同格位离子间能量传递等多个发光过程共同作用的结果。而其真空紫外发射谱则是一个以405nm为中心的宽谱带发光，归因于 Ce^{3+} 离子的 $5d_1-4f$ 宽带跃迁发射。

3. 0.5mol% $\text{LSO}:\text{Ce}^{3+}$ 多晶薄膜样品激发谱表现为一个150nm-200nm范围的强激发峰，其激发特征与多晶陶瓷相比，发射谱则是一个以405nm为中心的宽峰。在对不同 Ce^{3+} 掺杂浓度的 $\text{LSO}:\text{Ce}^{3+}$ 多晶薄膜样品的发射谱研究时，发现随着 Ce^{3+} 掺杂浓度变化，其对应的发射峰中心位置也发生变化，可能与不同掺杂浓度条件下位于Ce1格位和Ce2格位上 Ce^{3+} 的比例发生变化有关。

致谢：感谢中国科学技术大学国家同步辐射实验室对本课题的支持，感谢真空紫外线站的石军岩老师在同步辐射过程中给予细心指导。

参考文献 (References)

- 1 H. Suzuki; T. A. Tombrello; C. L. Melcher and J. S. Schweitzer. [Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment](#). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. 15, 320 (1992)
- 2 Suzuki, H.; Tombrello, T. A.; Melcher, C. L.; Schweitzer, J. S.; Light emission mechanism of $\text{Lu}_2(\text{SiO}_4)_0:\text{Ce}$. *Nuclear Science*, 4, 40 (1993) 380-383.
- 3 Yonghu Chen, Bo Liu, Chaoshu Shi, Guohao Ren, Georg Zimmerer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 537 (2005) 31-35.
- 4 Ren G H, Qin L S, Lu S and Li H L. Scintillation characteristics of lutetium oxyorthosilicate ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$) crystals doped with cerium ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2004, 531: 560.

5 秦来顺, 硅酸锶晶体生长与闪烁性能研究[D], 中国科学院上海硅酸盐所博士学位论文, 2006.

VUV spectroscopic characteristics of Cerium-doped Lu_2SiO_5

Polycrystalline Scintillant Materials

Xu Zhibin, Ren Yuying, Shen Siqing, Guo Jing, Fan Lincong, Shi Ying¹⁾, Xie Jianjun,
(Department of Electrical Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, 200072)

Abstract: The Vacuum Ultraviolet (VUV) spectroscopic characteristics of cerium-doped Lu_2SiO_5 polycrystalline powders, ceramics and films were investigated through synchrotron radiation. The results show that The strongest excitation peak of $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ powders were located at 156 nm in excitation spectra, and under excitation of 156 nm a broad emission peak with a centric wavelength of 396 nm is located at around 390 nm~500 nm in the emission. Moreover, the emission intensity has a strong concentration dependence. The excitation spectrum of $\text{LSO}:\text{Ce}^{3+}$ polycrystalline ceramics has five discrete excitation peak, and the strongest excitation peak locates at 188nm. Compared with powder, there is a marked change. The position of the emission peak of $\text{LSO}:\text{Ce}^{3+}$ polycrystalline films in emission spectra is related Ce^{3+} doping concentration, which is due to Ce^{3+} concentration changes, the proportion of Ce^{3+} in Ce1 and Ce2 is different.

Key words: Lu_2SiO_5 ; VUV; Scintillation Materials; Ce^{3+}

* Supported by National Science Foundation of China (No.11079026/A0804), Basic Research Key Project of Shanghai Municipal (No.09JC1406500).

1) E-mail: yshi@shu.edu.cn

纺丝线上张力变化对以离子液体为溶剂的再生纤维素纤维结构和性能的影响*

蒋冠森, 汪 潇, 丁 璇, 殷学敏, 张玉梅¹⁾, 王华平

(纤维材料改性国家重点实验室, 东华大学, 上海, 201620)

摘要: 本文通过提高纺丝速率提高纺丝线上的张力, 研究了以1-丁基-3-甲基咪唑氯化物([BMIM]Cl)为溶剂所制备的再生纤维素纤维的结构和性能变化。主要利用同步辐射WAXD/SAXS分析了纤维素纤维的结晶结构和微孔的变化, 结果表明, 在相同的牵伸倍率下, 提高纺丝速度, 纺丝线上丝条所受的张力增大, 致使再生纤维素纤维的结晶度和微晶尺寸增加、晶区取向程度增大, 纤维中微孔沿轴向尺寸增大但径向尺寸减小、取向程度增大, 纤维强度增大, 伸长略有减小, 这意味着通过提高纺丝速度不仅可以提高纺丝效率而且可以提高纤维强度。

关键词: 纤维素纤维, 离子液体, 结构, 张力, 纺丝速度

1 前言

自 Swatloski^[1]报道离子液体可以作为纤维素的直接溶剂以来, 以离子液体为溶剂的纤维素溶解和成形研究引起了广泛的兴趣^[2]。2005年, Laus等^[3]根据 Lyocell 的纺丝工艺, 研究了纤维素在两种离子液体中的溶解和纺丝, 制备了强度达到 4.29 cN/dtex 的再生纤维素纤维。2008年, Kosan等^[4]研究了多种离子液体对纤维素的溶解和纺丝成形的影响, 并与 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)溶剂进行了对比, 结果表明通过干喷湿法获得的再生纤维素纤维的断裂强度超过 Lyocell 纤维。2011年, Cai等^[5]对比研究了以[BMIM]Cl 为溶剂的纤维素纤维和 Lyocell 纤维的结构和力学性能。由纤维素/[BMIM]Cl 溶液经过干喷湿法获得的纤维素纤维具有和 Lyocell 类似的光滑表面和密实的截面, 染色和抗原纤化程度和 Lyocell 相近, 增加牵伸倍率有助于提高再生纤维素纤维的晶区和非晶区取向及结晶度, 强度和模量增大, 但断裂伸长率随之降低。

离子液体作为纤维素的溶剂, 尽管其工业化进程中还存在许多急需解决的问题, 如离子液体的有效回收利用技术还在开发过程中, 但是离子液体作为纤维素的直接溶剂在溶液特性、纺丝工艺和纤维性能上的独特之处, 值得我们进一步深入探讨与工业化紧密相关的效率等问题, 为将来的工程化提供可靠的技术支撑。众所周知, 对于溶液纺丝工艺, 提高纺丝溶液浓度和纺丝速率是提高生产效率的有效途径; 然而, 提高纺丝液浓度意味着在同样纺丝条件下, 溶液粘度增大, 这会带来溶解时间延长、纺丝液过滤困难、脱泡输送困难、组件压力升高等诸多工程问题, 特别是纤维素/离子液体溶液粘度^[4], 这一问题就更加突出。而且研究已发现, 提高纺丝速度不仅可以提高纺丝效率, 而且还在一定程度上可以改善纤维的结构和性能。孟志芬^[6,7]在研究 Lyocell 纤维成形过程中发现, 提高纺丝速度, Lyocell 纤维的结晶度、晶区取向、双折射及无定形取向增大, 纤维的初始模量增加,

*国家自然科学基金(50873025)资助

1) E-mail: zhangym@dhu.edu.cn

断裂伸长率减小。但当纺丝速度达到 50m/min 时, 纤维的双折射和无定形取向都达到最大值, 纺丝速度继续提高, 纤维的双折射维持恒定不变, 无定形取向反而下降, 纤维强度反而有所降低。

因此, 基于以离子液体为溶剂的纤维素纺丝成形的效率问题, 主要研究由纺丝速率所引起的纺丝线上张力的变化及其对纤维结构和性能的影响, 探讨通过提高纺丝速率的方法提高纺丝效率的可行性。

2 实验方法

2.1 样品制备

表1 再生纤维素纤维纺丝成形条件

样品	挤出速度 (m/min)	v_I (m/min)/ 牵伸比 _I	v_{II} (m/min)/ 牵伸比 _{II}	速度梯度
C1	7.7	38.5/5.0	50.0/6.5	30.8
C2	10.0	50.0/5.0	65.0/6.5	40.0
C3	12.3	61.5/5.0	80.0/6.5	49.0

[BMIM]Cl为实验室自制; 纤维素棉浆粕(DP=514)由山东海龙股份有限公司提供, 溶解温度90℃, 浓度为5%。再生纤维素纤维利用实验室自制的纺丝设备采用干喷湿法获得。纺丝温度为90℃, 气隙长度为40mm, 凝固剂为去离子水, 凝固浴温度为5℃, 凝固浴长为100cm, 纤维素纤维的不同工艺参数如表1所示。

2.2 力学性能

采用XQ-1型强伸度仪(东华大学)测试纤维的力学性能。试样长度20mm, 拉伸速度为20mm/min, 记录纤维的应力—应变曲线, 然后计算纤维的断裂强度、断裂伸长率和初始模量。

2.3 WAXD

将一束纤维于垂直X线束方向固定在试样架上, 在国家同步辐射实验室(NSRL)的U7B光束站(波长0.15418nm)利用成像板(Mar345)收集二维WAXD数据, 所有数据用FIT2D软件处理。

2.4 SAXS

将一束纤维垂直于X射线方向固定在试样架上, 在上海光源的16B1光束站(波长0.12418nm)利用CCD X射线探测器(Mar CCD 165)收集二维SAXS数据, 所有数据用FIT2D软件处理。

3 结果与讨论

3.1 纺丝线上张力分析

干喷湿纺的基本工艺流程为:

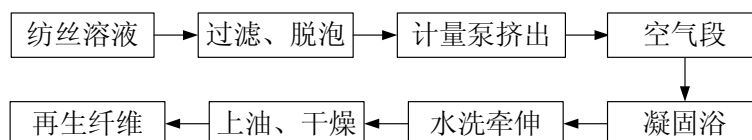


图1 干喷湿纺基本工艺流程图

在这一过程中, 纺丝线上的张力($F_r(X)$)可以表示为^[9]:

$$F_r(X) = F_r(0) + F_s + F_i + F_f - F_g \quad (1)$$

$F_t(0)$ 为溶液流体在喷丝孔出口处作轴向拉伸流动时所克服的流变阻力； F_s 为纺丝线在纺程中需克服的表面张力； F_i 为使纺丝线作轴向加速运动所需克服的惯性力； F_f 为介质对运动着的纺丝线表面所产生的摩擦阻力； F_g 为重力场对纺丝线的作用力。在干喷湿法纺丝过程中， F_g 和 F_s 的值很小，因此可以完全忽略。其中惯性力与牵伸速度和挤出速度的差值成正比关系，即速度的绝对值相差越大，惯性力越大。此外，纺丝速度和凝固浴作用在丝条表面的剪切应力与纺丝速度的平方成正比，因此增大纺丝速度将大大增加丝条所受的摩擦力。丝条所受到的流变阻力和喷丝孔出口处的轴向速度梯度(dv_x/dx)成正比关系，如表1所示，相同牵伸比，提高纺丝速度，速度梯度增加，丝条所受到的流变阻力越大，即丝条所受张力同时增大。

综上所述，在相同的牵伸倍率下，提高纺丝速度意味着增大了纤维的在凝固浴阶段的速度梯度，并引起丝条轴向拉伸时的惯性力、凝固浴作用在丝条表面的摩擦力和流变阻力增大，即丝条所受张力增大。

由此可知，纺丝速度提高，纺丝线上张力增大，结果导致再生纤维素纤维的断裂强度和初始模量升高，但是断裂伸长率略有降低如表2和图2所示。

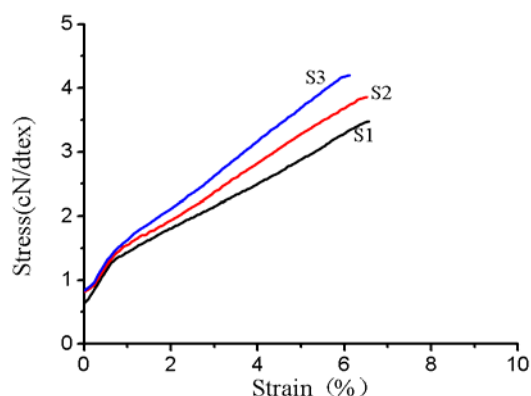


图2 再生纤维素纤维的应力-应变曲线

表2 不同纺丝工艺得到的再生纤维素纤维的力学性能

样品	C1	C2	C3
纤度(dtex)	2.22	2.22	2.22
初始拉伸模量 (0.5-0.9%) (cN/dtex)	63.8	71.2	72.5
干态断裂伸长率 (%)	6.6	6.5	6.2
干态断裂强度 (cN/dtex)	3.51	3.88	4.21

3.2 纺丝线上张力变化对纤维微孔结构的影响

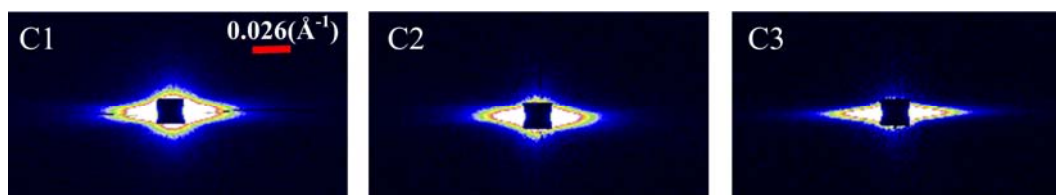


图3 再生纤维素纤维的 SAXS: (C1) 50m/min, (C2) 65m/min, (C3) 80m/min

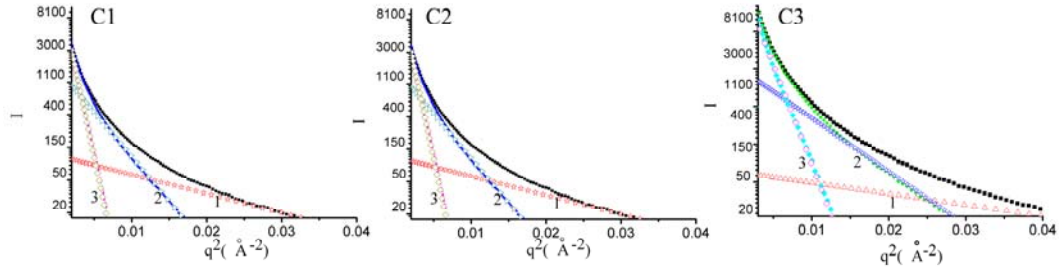


图4 再生纤维素纤维的Guinier曲线: (C1) 50m/min, (C2) 65m/min, (C3) 80m/min

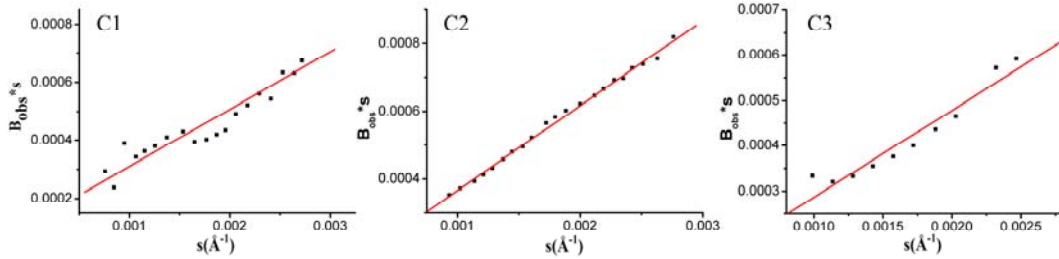


图5 再生纤维素纤维的Ruland曲线拟合结果: (C1) 50m/min, (C2) 65m/min, (C3) 80m/min

表3 再生纤维素纤维的微孔结构参数

样品	$R_1(\text{Å})$	$R_2(\text{Å})$	$R_3(\text{Å})$	微孔长度 $L(\text{Å})$	微孔取向偏离程度 $B_s(^{\circ})$
C1	17.1	36.9	73.9	4040	14.6
C2	12.9	28.4	53.3	4415	13.4
C3	12.1	26.6	51.5	5215	10.9

利用SAXS可以分析再生纤维素纤维的微孔结构^[9-13]。从图3可以看出，所有纤维都没有明显的周期性散射，但是随着纺丝速度的提高，再生纤维素纤维SAXS沿着赤道线方向的散射延长，表明纤维中微孔沿纤维轴向的取向程度增加。利用逐级切线法^[14]对SAXS图沿赤道线方向的线性扫描（如图4所示）发现，所制备的再生纤维素纤维中微孔呈典型的多级分布，表3中的计算结果表明提高纺丝速度有利于减小再生纤维素纤维中微孔的径向尺寸，说明在纤维横截面上的缺陷减少，所承受拉伸力的有效横截面积增大，纤维的断裂强度提高。对SAXS散射图作垂直于赤道线方向的方位角扫描，并利用Ruland^[15]方法（如图5所示）计算了纤维中沿轴向的微孔长度和取向偏离角度。结果发现提高纺丝速度，纤维所受到的张力增大，纤维中微孔的取向偏离程度减小，长度有所增大，取向程度的提高有效增加了纤维沿轴向排列的分子数目，这是提高纤维拉伸断裂应力的重要结构因素。

3.3 纺丝线上张力变化对纤维结晶结构的影响

利用 WAXD 分析了不同纺丝速度的再生纤维素纤维的结晶结构（图 6），对其晶胞尺寸、结晶度和晶区取向度进行了计算，并列入表 4。研究发现，纺丝速度增大，纤维所受到的张力增大，纤维素的晶粒尺寸没有明显变化，结晶度和晶区取向度增大，这也是提高纤维断裂强度的重要结构因素。

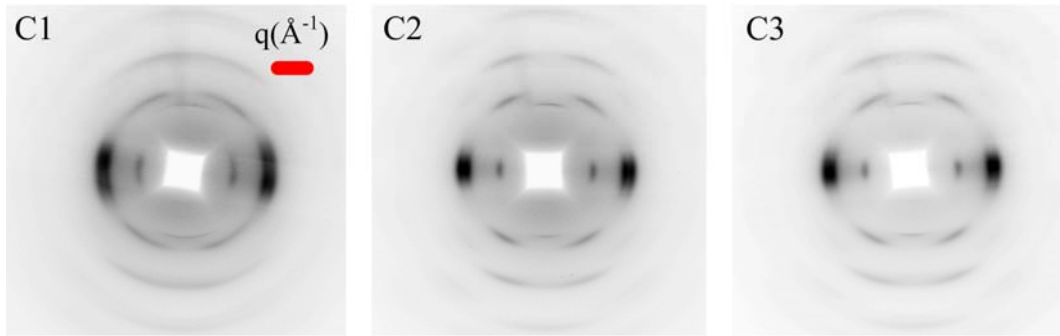


图 6 再生纤维素纤维的 WAXD: (C1) 50m/min, (C2) 65m/min, (C3) 80m/min

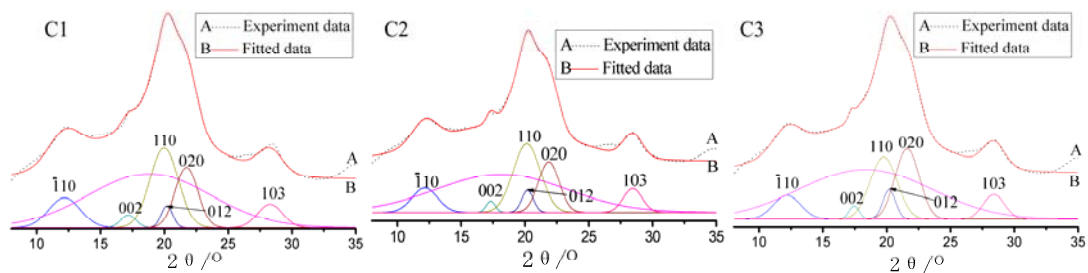


图 7 再生纤维素纤维的 WAXD 一维扫描图及分峰拟合结果

表4 再生纤维素纤维的结晶结构参数

样品	晶粒尺寸(Å)						结晶度/%	取向度 f_c /%
	110	002	110	012	020	103		
C1	35.3	35.1	35.4	35.5	34.3	35.5	67	92.5
C2	35.5	36.2	36.0	36.8	35.3	36.6	72	96.5
C3	37.3	37.2	37.1	37.3	36.2	36.8	73	96.7

4 结论

通过纺丝线上张力分析表明, 提高纺丝速度可有效增大纺丝线上的张力, 张力增大的结果直接导致纤维结晶度增大、晶区取向度增大, 而纤维中的微孔在径向上尺寸减小、轴向有所增大, 微孔沿纤维轴向的取向程度增大, 微观结构的变化导致纤维的断裂强度和初始模量增大、断裂伸长率略有减小。这说明提高纺丝速度不仅可以有效提高纺丝效率, 而且可以在一定程度上提高纤维的力学性能。

参考文献

- 1 Swatloski R., Spear S, Holbrey J., Rogers R. J Am Chem Soc 2002, 124, 4974-4975.
- 2 Hermanutz F., Meister F., Uerdingen E. Chem Fiber Int 2006, 6, 342.
- 3 Laus G, Bentivoglio G, Schottenberger H., Kahlenberg V., Kopacka H., Röder T., Sixta H., Lenzinger Berichte 2005, 84, 71.
- 4 Kosan B., Michels V., Meister F. Cellulose 2008, 15, 59.

- 5 Cai T., Zhang H., Guo Q., Shao H., Hu X. *J Appl Polym Sci* 2010, 115, 1047.
- 6 孟志芬, 胡学超, 章潭莉. *合成纤维* 1998, 27, 7.
- 7 孟志芬, 胡学超, *河南师范大学学报(自然科学版)* 2004, 32, 74.
- 8 沈新元. *高分子材料加工原理(第二版)*, 北京: 中国纺织出版社 2009, 137-140.
- 9 Chen X., Burger C., Fang D., Ruan D., Zhang L., Hsiao B., Chu B. *Polymer* 2006, 47, 2839.
- 10 Chen X., Burger C., Wan F., Zhang J., Rong L., Hsiao B., Chu B., Cai J., Zhang L. *Biomacromolecules* 2007, 8, 1918.
- 11 Crawshaw J., Cameron R. *Polymer* 2000, 41, 4691.
- 12 Statton, W. O. *J Polym Sci* 1956, 22, 385.
- 13 Vickers M., Briggs N., Ibbett R., Payne J., Smith S. *Polymer* 2001, 42, 8241.
- 14 Fischer E. W., Herchenroder P., Manley R. St., Stamm J. M. *Macromolecules* 1978, 11, 213-217.
- 15 Ruland W. J. *Polym. Sci. Part C.*, 1969, 28, 143.

Structure and Properties of Regenerated Cellulose Fibers with Ionic

Liquids as Solvent as Stress change on Spinning Line^{*}

Guansen Jiang, Xiao Wang, Xuan Ding, Xuemin Yin, Yumei Zhang¹⁾, Huaping Wang

State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China

Abstract: Regenerated cellulose fibers were prepared with 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl) as solvent by raising the stress on spinning line through increase spinning speeds, subsequently the structure and properties of regenerated cellulose fibers were analyzed. The crystalline structure and microvoids of regenerated cellulose fibers were investigated by synchrotron wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and small-angle X-ray scattering (SAXS), respectively. Results indicated that under the same stretching ratio the stress increased during spinning line with increasing of spinning speed, which not only caused the crystallinity, crystal size and degree of crystal orientation of regenerated cellulose fibers increased, but also lead to the microvoids size of fibers increased in the fiber direction and reduced in cross-section of fibers, moreover, the degree of microvoids orientation increased. Significantly, the regenerated cellulose fibers exhibit a higher tear strength as well as initial modulus, but the elongation slightly decreased. This reveals that increasing of spinning speed, which not only enhanced the efficiency of spinning, but also improved the mechanical properties of regenerated cellulose fibers.

Key words: Cellulose fibers; Ionic liquid; Structure; Strain; Spinning speed

^{*} Supported by a grant from National Natural Science Foundation of China (50873025)

1) E-mail: zhangym@dhu.edu.cn

Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ 无铅压电晶体准同型相界附近 结构本质研究的阶段总结

孙仁兵, 张海武, 罗豪甦

(中科院上海硅酸盐研究所, 上海, 201800)

摘要:利用同步辐射 X 射线衍射二维强度扫描,研究了 Mn 掺杂对 95NBT-5BT 晶体晶格畸变的影响,发现 Mn 掺杂使 95NBT-5BT 晶体中氧八面体扭转程度加强。利用同步辐射 X 射线衍射二维强度扫描,研究了极化对 95NBT-5BT 晶体晶格畸变的影响,发现 95NBT-5BT 无铅压电单晶准同型相界附近组分极化后可能存在单斜相过渡相。

关键词: 无铅压电单晶; 二维扫描; 晶格畸变; 单斜相

1、引言

性能优异的压电材料在压电换能器、驱动器、滤波器和传感器等领域中有广泛的应用,但目前市场上主要以 PZT 以及 PZT 为基的三元、四元陶瓷为主。PZT 含铅量高,严重危害了人类环境及身体健康。近几年来,随着人们对环境的关注,各国开始采取措施限制含铅电子元器件的使用,因此压电材料的无铅化成为国内外研究的热点。但目前无铅压电材料的性能相对于铅基材料仍有一段距离,而且对无铅压电材料的研究大多停留在大量重复制备与性能表征上。

弛豫铁电体中准同型相界附近高压电活性的本源、相结构及相变过程等基础问题自弛豫铁电体发现以来一直是研究的热点。近年来发表在 Nature 和 PRL^[1-2]上的论文报道了利用同步辐射 X 射线衍射在铅基弛豫铁电单晶铌镁酸铅-钛酸铅 (PMNT)、铌锌酸铅-钛酸铅 (PZNT) 准同型相界附近的固溶体中发现各种单斜相过渡相的存在,并提出了极化偏转理论,这些研究成果极大的推动了弛豫铁电体在准同型相界附近结构本质的研究。钛酸铋钠-钛酸钡(NBT-BT)固溶体系是目前研究最多的无铅压电材料之一,在其准同型相界附近组分晶体中是否也存在单斜相,与铅基压电材料在准同型相界附近的结构有什么异同点,这对无铅压电材料新体系的设计和制备有非常重要的意义。最近,我们小组已经利用顶部籽晶助溶剂提拉法生长出了大尺寸、高质量的 NBT-BT 单晶^[3],其压电系数 d_{33} 已经达到 480pC/N,机电耦合系数 k_t 达到 70%,已经超过商用 PZT-4 陶瓷的水平。单晶相对于陶瓷因为没有晶界在结构本质研究方面有不可比拟的优势,本次课题研究的主要目的是利用高分辨同步辐射 X 射线衍射倒易空间二维强度扫描,分析钛酸铋钠-钛酸钡(NBT-BT)无铅压电单晶准同型相界附近组分是否存在单斜相,与铅基压电材料在准同型相界附近的结构特点有什么相同点和不同点,另外也研究了 Mn 掺杂对 NBT-BT 晶体晶格畸变的影响。

2、实验过程

利用顶部籽晶提拉法获得 95NBT-5BT 和 Mn 掺杂的 95NBT-5BT 晶体后,利用单晶 X 射线衍射

仪定向、切割制备出主要平行面沿 (100) / (010) / (001)、尺寸为 5mm (长) * 5mm (宽) * 0.5mm (厚) 的 95NBT-5BT 单晶样品。然后在主面上蒸金电极。对其中 2-3 个片在 80℃、4kV/mm 条件下沿 [002] 方向极化后, 再用细的金刚石粉磨去电极。在合肥国家同步辐射中心 x 射线衍射与散射站利用 x 射线衍射对极化前后的 95NBT-5BT 晶片 (200) 面、(002) 面进行二维扫描, 对 Mn 掺杂的 95NBT-5BT 晶体 (200) 面进行二维强度扫描, 扫描范围 $\mu=45.5\sim 46.5$, $\psi=22.5\sim 23.5$, 并进行晶胞参数的计算。

3、实验结果与讨论

图 1 给出了 95NBT-5BT 晶体和 Mn 掺杂 95NBT-5BT 晶体 (002) 面 mapping。从图中可以看出, 95NBT-5BT 和 Mn 掺杂 95NBT-5BT 晶体均为纯三方相钙钛矿结构, 没有 (002) 衍射峰的分裂。Mn 掺杂后, 没有导致其他杂相的出现。二维 Mapping 的横轴反应应力的变化, 纵轴反应氧八面体的扭转与畸变。从图 1 中可以看出, 相对于 95NBT-5BT 晶体, Mn 掺杂 95NBT-5BT 晶体 (002) 衍射峰沿纵轴的弥散度增大, 说明掺 Mn 后 95NBT-5BT 晶体中氧八面体扭转程度增大, 这与文献报道的利用电子透射电镜研究的结果一致^[4]。

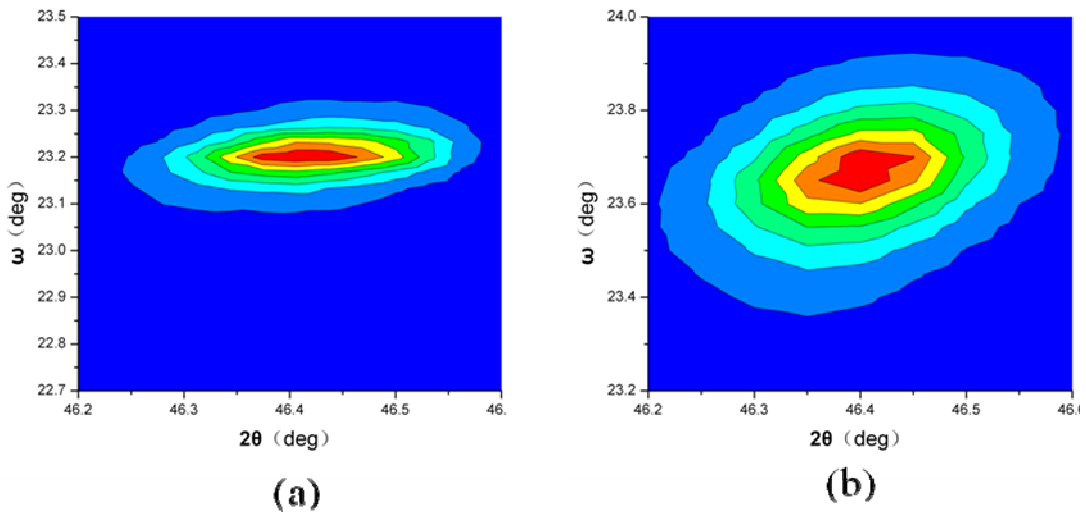


图 1 (a) NBT-5BT 晶体(002)面 mapping; (b) Mn 掺杂 NBT-5BT 晶体(002)面 mapping。

图 2 给出了极化前 95NBT-5BT 晶体 (002) 面的 mapping 以及极化后 95NBT-5BT 晶体 (002) 面和 (200) 面的 mapping。从图中可以看出极化前后 (002) 面都只出现了单个的峰, 说明在 (002) 面没有形成孪畴, 由此计算出极化前 95NBT-5BT 晶体晶胞参数 $a=3.8308\text{\AA}$, 极化后 $c=3.9408\text{\AA}$ 。对于 (200) 面极化后出现了峰的分裂, 说明极化后在 (200) 面形成了孪畴, 有可能有单斜相的存在, 但衍射强度较弱, 不能用来进行单斜相晶胞参数的计算。造成 (200) 峰衍射强度较弱的原因可能是样品厚度太薄, 因此还需要利用厚度更厚的样品重新重新对 (200) 面进行扫描以获取衍射值数据。

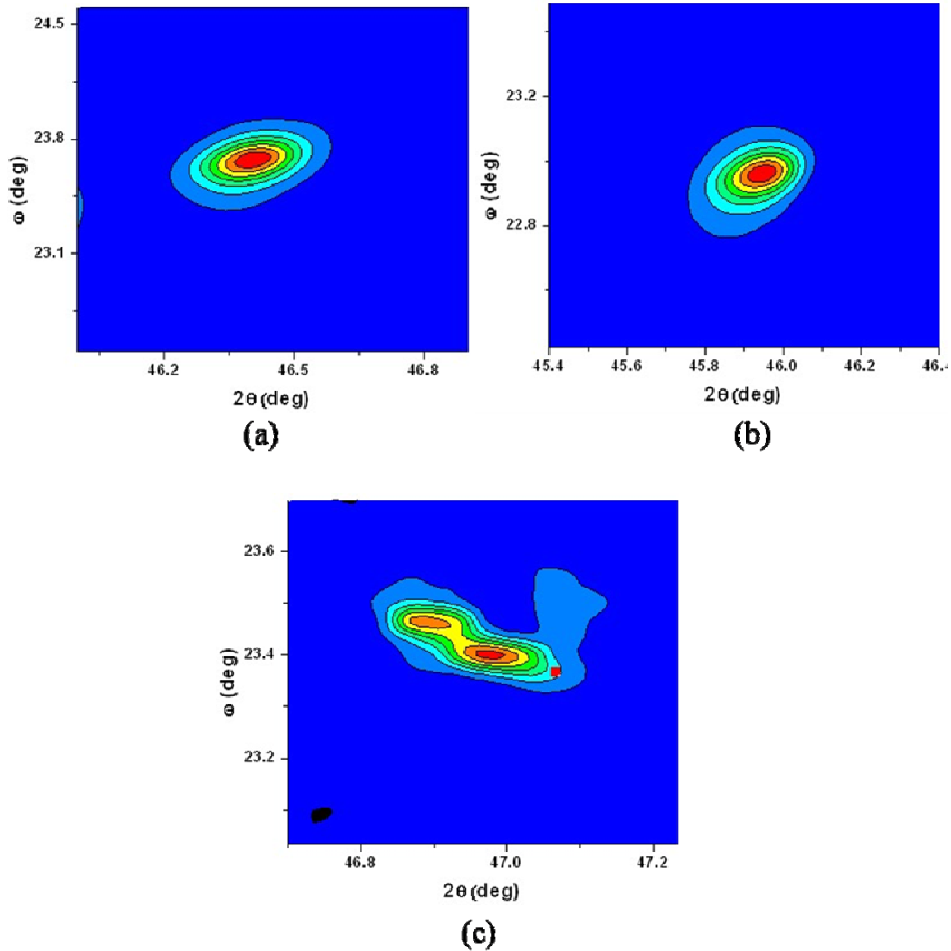


图 1 (a) 极化前 NBT-5BT 晶体(002)面的 mapping; (b) 极化后 NBT-5BT 晶体(002)面 mapping;
(c) 极化后 NBT-5BT 晶体(200)面的 mapping。

4、结论

利用同步辐射 X 射线衍射二维强度扫描,研究了 Mn 掺杂对 95NBT-5BT 晶体晶格畸变的影响,发现 Mn 掺杂使 95NBT-5BT 晶体中氧八面体扭转加强。利用同步辐射 X 射线衍射二维强度扫描,研究了极化对 95NBT-5BT 晶体晶格畸变的影响,发现 95NBT-5BT 无铅压电单晶准同型相界附近组分极化后可能存在单斜相过渡相,因为样品厚度较薄,得到的衍射数据强度较弱,进一步的确认需要制备厚一点的样品重新进行实验。

参考文献

1. B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, S.-E. Park, L. E. Cross, and Z. Zhong, Phys. Rev. Lett. **84**, 5423 (2000)
2. H. Fu & R.E. Cohen, Nature, **403**, 281 (2000).
3. Q.H. Zhang, Y.Y. Zhang, F.F. Wang, Yaojin Wang, D. Lin, H.S. Luo, Appl. Phys. Lett. **95**, 102904 (2009).
4. Jianjun Yao, Yaodong Yang, Niven Monsegue, H.S. Luo, Appl. Phys. Lett. **98**, 132903 (2011).

The investigation of the origin of high piezoelectricity of NBT-BT lead-free single crystal at MPB

Renbing Sun, Haiwu Zhang, Haosu Luo

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract

The influence of Mn doping on crystal lattice distortion of 95NBT-5BT single was investigated by synchrotron radiation under 2-D mapping, it was found that oxygen octahedron tilts were extended. And intermediate monoclinic phase maybe existed in 95NBT-5BT single crystal after poled, which composition was around MPB.

Key words: lead-free piezoelectric crystal; mapping; octahedron; monoclinic

利用广角 X-射线衍射研究聚酯工业丝晶态结构与纤维性能的关系

汪潇, 王云, 潘琪, 张玉梅², 王华平

(东华大学, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海, 201620)

摘要:本文采用广角 X-射线衍射 (WAXD) 方法分析了不同工艺条件下聚酯工业丝的结晶结构, 并结合声速取向的方法分析了聚酯工业丝非晶区分子的取向程度, 结果表明, 晶粒尺寸小、结晶完善程度好的聚酯工业丝, 其断裂强度大; 非晶区取向度高的工业丝, 其断裂伸长率低、模量高、Lase-5 大; 且结晶度高, 抗蠕变性能佳, 二者表现出尺寸稳定性好。结晶度高、晶粒尺寸大、非晶区取向度低的聚酯工业丝, 其热收缩率低, 高温下尺寸稳定性好。

关键词:聚酯工业丝, WAXD, 结晶结构, 取向, 力学性能

1. 前言

聚酯工业丝具有强度高、模量高、尺寸稳定性好的特性在轮胎帘子线、安全带、安全气囊、传送带和土工布等领域有着广泛的应用。聚酯工业丝因应用领域的不同对其性能有不同的要求, 因而已开发出高强型、高模型、低伸型和低缩型等不同类型的产品。研究发现, 不同性能的聚酯工业丝在微观结构上存在着显著差异。Murthy 等研究了经不同纺速、不同牵伸倍数制备的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 纤维的结晶度、取向度以及片晶结构。研究发现, 高速纺/低牵伸比制备的 PET 纤维的晶区取向度高, 长周期小, 片晶倾斜角小, 因而其断裂伸长率小、模量高、收缩率低、Lase-5 大, 纤维刚性好、不易变形。此外, Lv 等通过调整纺丝速度、牵伸倍数、冷却过程等来控制聚酯长丝的结构、性能。研究发现, 当无定形区弯曲大分子被拉直时, 其大分子的构象由旁式结构转变为反式, 主链共价键键长、键角发生变化, 模量开始上升。纤维的晶粒尺寸小, 则晶粒的表面就相对大, 各晶粒微区间的联结也多, 也可增加高分子链的刚性, 但是会降低晶区取向度, 使得纤维强度下降。随着牵伸温度的提高, 成品丝的强度、初始模量、Lase-5 都有所上升; 断裂伸长和干热收缩率则逐步下降。

上述研究说明, 聚酯工业丝在纺丝工艺上的细微变化即对其性能产生显著影响, 而这种性能变化的结果在很大程度上源自于纤维晶区和非晶区的形态结构变化。

对于聚酯工业丝的微观形态结构模型, 通常认为是包含晶区和非晶区的两相模型, 也有报道了包含晶区、非晶区和取向非晶区的三相模型。但是在定量处理时, 三相模型存在数据复杂且不确定因素较多的问题, 因而本文在讨论中依然采用经典的两相模型进行定量计算。

本文利用 X-射线衍射法分析了不同工艺制备的聚酯工业丝的晶粒尺寸、晶区取向因子和结晶指数, 结合声速取向、密度等测试, 分析了非晶区分子的取向程度, 讨论了聚酯工业丝超分子结构、特别是晶区结构与其力学性能的关系。

² E-mail: zhangym@dhu.edu.cn

2. 实验

2.1 原料

本文采用的三种聚酯工业丝的规格列于表 1。

表 1 聚酯工业丝的规格

	纤度/dtex/f	单丝纤度/dtex	单丝直径/ μm
高强型 (HT) ^①	1115/128	8.71	28.44
高模低缩型 (HMLS) ^①	1127/128	8.80	28.60
高强低伸型 (HTLE) ^②	1694/192	8.82	28.74

①: 骏马化纤股份有限公司; ②: 江苏恒力化纤有限公司

2.2 力学性能

力学性能测试采用 WDT-0.2 型电子万能试验机 (深圳市凯强利试验仪器有限公司), 夹持距离 250 mm, 拉伸速度 300 mm/min (GB T16604-2008)。模量是应变为 1 %时应力-应变曲线的斜率, Lase-5 是伸长率为 5 %时的应力。

2.3 密度

密度测试采用 UL TRAPYCNOMETER 1000(奥地利)型固体密度仪。使用小号样品池, 吹扫气体为氮气, 同一样品测量 5 次取平均值。

2.4 热收缩率

热收缩率测试根据 GB T16604-2008, 涤纶工业长丝。热处理温度 177 °C, 处理时间 10 min, 预加张力 0.05 cN/dtex, 试样长度 250 mm, 测量加热后试样长度的变化。

2.5 广角 X-射线衍射

广角 X-射线衍射 (WAXD) 测试在国家同步辐射实验室 U7B 线站进行, 波长为 0.15418 nm, 纤维束垂直于 X-射线方向放置于样品架, 样品到探测器 (Mar 345) 的距离为 102 mm, 图像采集时间为 60 s。利用 FIT2D 软件进行数据处理, 对 WAXD 图进行扣除空气散射后进行定量处理。

(1) 晶粒尺寸的计算:

利用 Peak Fit 软件对由粉末衍射曲线进行分峰拟合, 得到各晶面衍射峰的半高宽。晶粒尺寸由 Scherrer 公式计算:

$$L_{\text{nm}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

式中 K 是常数, 其值为 0.89; β 是半高宽; θ 是 Bragg 衍射角。

(2) 晶区取向因子:

$$f_o = \frac{3 \langle \cos^2 \varphi_{0z} \rangle - 1}{2} \quad (2)$$

$$\langle \cos^2 \varphi_{0z} \rangle = 1 - \langle \cos^2 \varphi_{10z} \rangle - \langle \cos^2 \varphi_{100z} \rangle \quad (3)$$

$$\langle \cos^2 \varphi_{010,Z} \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I_{010}(\varphi) \sin \varphi \cos^2 \varphi d\varphi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I_{010}(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (4)$$

$$\langle \cos^2 \varphi_{100,Z} \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I_{100}(\varphi) \sin \varphi \cos^2 \varphi d\varphi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I_{100}(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (5)$$

对赤道线方向的 (010) 和 (100) 晶面的衍射弧分别进行方位角扫描, 得到衍射强度曲线, 分别代入式 (4) 和式 (5) 进行计算, 获得 $\langle \cos^2 \varphi_{010,Z} \rangle$ 和 $\langle \cos^2 \varphi_{100,Z} \rangle$ 。

(3) 结晶指数:

利用 Peak Fit 软件对粉末样品的衍射曲线进行分峰拟合, 得到各晶面和无定形区衍射峰面积, 根据式 (6) 计算结晶指数。

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100\% \quad (6)$$

式中 I_c 表示晶区衍射峰面积的和, I_a 表示无定形区衍射峰的面积。

2.6 声速测试

声速取向测试采用 SCY-III 型纤维声速测试仪, 0.1 gf/dtex 张力。纤维声速取向因子由式 (7) 计算:

$$f_s = 1 - \frac{C_u^2}{C^2} \quad (7)$$

C_u 是无规 PET 纤维的声速值, 为 1.35 km/s。

结合式 (2) 计算非晶区取向因子:

$$f_a = \frac{(E_s - E_u) - X_c \cdot f_c \cdot E_s}{E_s(1 - X_c)} \quad (8)$$

声模量 $E=11.3C^2$, 式中 E_s 是晶区声模量, E_u 是非晶区声模量, X_c 是 X-射线衍射结晶指数, f_c 是晶区取向因子。

2.7 动态力学分析

动态力学分析 (DMA) 采用 TA 公司 Q800 测定, 使用薄膜夹具, 测试温度 30~250 °C, 升温速率 3 °C/min, 频率 1 Hz, 振幅 15 μm。

3. 结果与讨论

3.1 聚酯工业丝的晶区结构

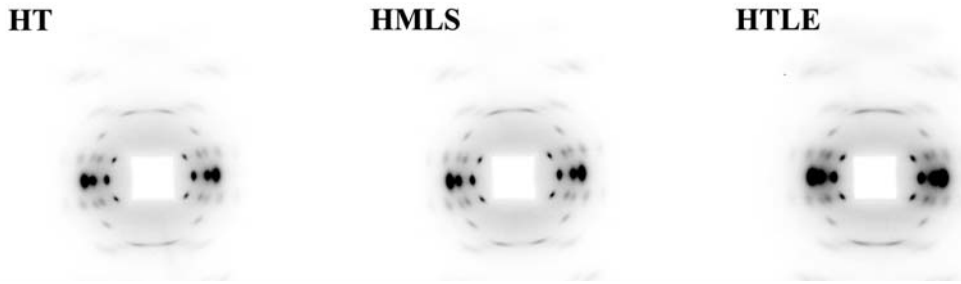


图 1 聚酯工业丝的 WAXD 图

由图 1 的 WAXD 可看出, 三种聚酯工业丝均为高度取向的半结晶结构。结晶结构属于三斜晶系, 由晶面间距计算可知, 晶胞参数为 $a=4.50 \text{ \AA}$, $b=5.90 \text{ \AA}$, $c=10.76 \text{ \AA}$; $\alpha=100^\circ$, $\beta=119^\circ$, $\gamma=111^\circ$, 其中沿赤道线方向 (即垂直于纤维轴向) 的 (010)、 $(\bar{1}10)$ 和 (100) 晶面为聚酯的特征衍射。

表 2 聚酯工业丝的聚集态结构参数

	XRD 结晶指数 / %	晶区取向因子/ f_c	声速取向因子/ f_s	非晶区取向因子/ f_a
HT	37.02	0.9941	0.92	0.88
HMLS	36.82	0.9950	0.90	0.84
HTLE	32.18	0.9884	0.94	0.91

表 3 聚酯工业丝纤维轴向的晶粒尺寸

	010 / nm	$\bar{1}10$ / nm	100 / nm
HT	7.16	7.53	6.55
HMLS	5.68	7.13	4.69
HTLE	4.88	5.12	5.43

由表 3 和表 4 的数据可以发现, 三种工业丝的晶区取向都接近于 100%, 而非晶区取向差别较大; 高强型 (HT) 聚酯工业丝的结晶度相对较高, 晶粒尺寸较大。

3.2 聚酯工业丝的性能

从应力-应变曲线 (图) 可以看出, HT 型的断裂强度最大, 而 HMLS 型的断裂强度最小。HTLE 型的断裂伸长率最小, 而 HMLS 型的断裂伸长率最大。HTLE 型的 Lase-5 值略大于其他两种。

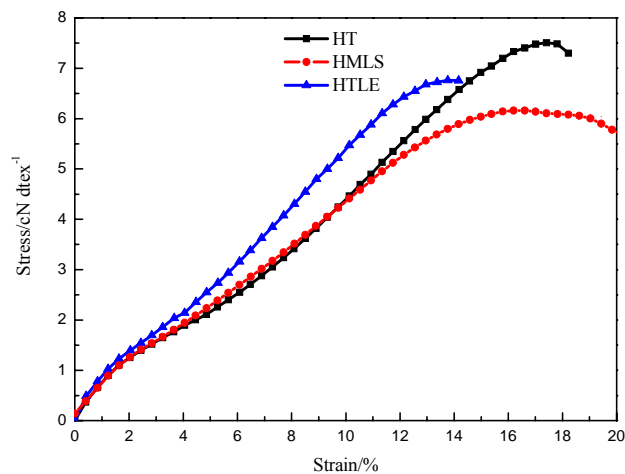


图 2 聚酯工业丝的应力-应变曲线

表 4 聚酯工业丝的性能

	密度/g cm ⁻³	热收缩 率*/%	断裂强度/cN dtex ⁻¹		断裂伸长/%		模量/cN dtex ⁻¹		Lase-5/cN dtex ⁻¹	
			A**	S***	A	S	A	S	A	S
HT	1.3714	6.2	7.36	0.32	16.98	1.46	61.65	8.57	2.26	0.09
HMLS	1.3703	3.7	5.81	0.39	19.63	2.61	57.48	6.36	2.34	0.11
HTLE	1.3599	12.4	6.90	0.41	13.83	0.84	74.11	5.61	2.64	0.09

*: 测试条件 0.5 cN/dtex 张力、177 °C 下 10 min, 根据 GB T16604-2008;

A: 表示平均值; *S: 表示标准方差

根据高聚物蠕变的性质, 瞬时回复主要是纤维分子链内部键长和键角变化引起的普弹形变的回复; 长时回复是分子链通过链段运动逐渐伸展发生高弹形变的回复; 剩余蠕变主要为不可回复的粘性流动形变。由表 5 可以看出, 在蠕变-回复试验中, 三种聚酯工业的塑性变形均较低, 能够瞬时回复的普弹形变占主要部分。HMLS型的粘流形变最低, 只占 3.8%; HT型的粘流形变最高, 为 7.1%, 且其高弹形变所占比例也最高, 达 13.6%。

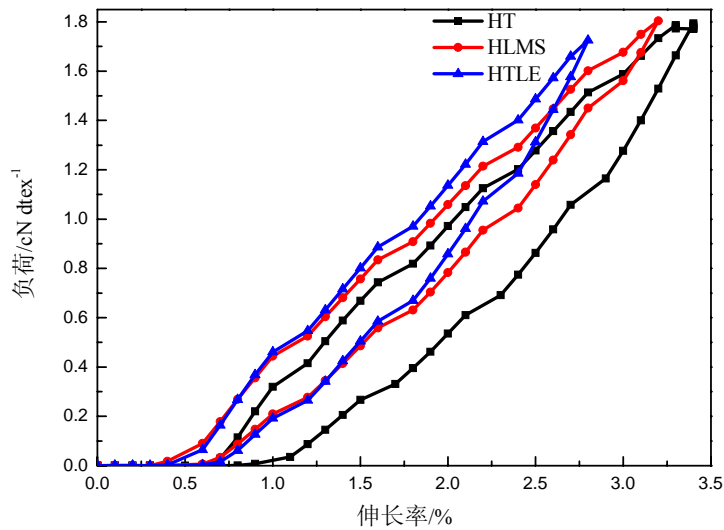


图 3 聚酯工业丝的蠕变-回复曲线

表 5 聚酯工业丝的粘弹性

	普弹形变/%	高弹形变/%	弹性回复率/%	粘流形变/%
HT	79.3	13.6	92.9	7.1
HMLS	89.1	7.1	96.2	3.8
HTLE	84.8	9.1	93.9	6.1

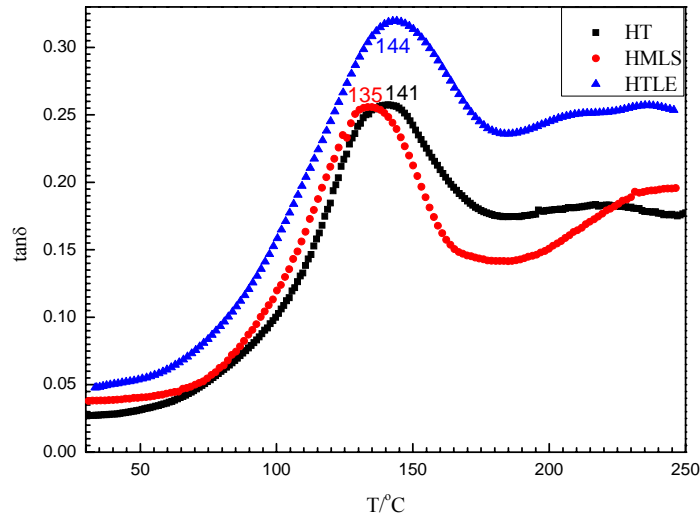


图 4 聚酯工业丝的 $\tan\delta$ -温度曲线

损耗角正切对温度的曲线如图 4 所示。主转变峰对应着聚酯纤维的 α 转变，即玻璃化转变温度 (T_g)。HTLE 型的 T_g 最高，为 144 °C，其峰更宽。HMLS 的曲线的峰则较窄，对应的温度更低，为 135 °C。

3.3 聚酯工业丝结构和性能的关系

表 6 聚酯工业丝的结构与性能比较

样品	断裂强度	断裂伸长率	初始模量	Lase-5	热收缩率	T_g	弹性回复率	密度	结晶度	晶粒尺寸	晶区取向	非晶区取向
HT	大	中	中	小	中	中	小	大	大	大	中	中
HMLS	小	大	小	中	小	小	大	中	中	中	大	小
HTLE	中	小	大	大	大	大	中	小	小	小	小	大

比较三种不同类型的聚酯工业丝，可以发现，高强（HT）型纤维，表现出断裂强度大的特点，所对应的纤维在结构上表现为密度大、结晶度大、晶粒尺寸大；而高模低缩（HMLS）型纤维最大的特点是热收缩率小，结构上的显著特点为非晶区取向小；高强低伸（HTLE）型纤维伸长小，密度、结晶度、晶粒尺寸、晶区取向度都较小，但非晶区取向较大，表现出结晶不完善的特点。

从以上结果可以看出，对于高倍拉伸的聚酯工业丝，共同的特点是晶区高度取向，接近 100%，非晶区的取向度也较高，在这种情况下，结晶度和晶粒尺寸成为纤维断裂强度的决定因素，而非晶区取向的完善程度决定着纤维的断裂伸长率和玻璃化转变温度 (T_g) 的大小。

4. 结论

- (1) 晶粒尺寸小、结晶完善程度好的聚酯工业丝，其强度高、模量高；
- (2) 非晶区取向度高的聚酯工业丝，其断裂伸长率低、模量高、Lase-5 大；而结晶度高，抗蠕变性能佳，二者表现出尺寸稳定性好的特点；

(3) 结晶度高、晶粒尺寸大、非晶区取向度低的聚酯工业丝，其热收缩率低，高温下尺寸稳定性好；

(4) 因此，为得到高强、高模、尺寸稳定、低收缩的聚酯工业丝，应当提高结晶度、提高结晶完善程度，控制适当的晶粒尺寸大小和非晶区取向程度，在力学性能与尺寸稳定性之间寻找平衡点。

Study on Relationship of Crystal Structure and Fiber Properties of Polyethylene Terephthalate Industrial Yarns by Means of Wide Angle X-ray Diffraction

Xiao Wang, Yun Wang, Qi Pan, Yumei Zhang³, Huaping Wang

(Donghua University, State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers

and Polymer Materials, Shanghai, 201620)

Abstract: In this paper, Wide Angle X-ray Diffraction (WAXD) was employed to characterize the crystal structure of Polyethylene Terephthalate (PET) industrial yarns from different process conditions. The analytical results demonstrated that the PET yarns which have smaller crystallite sizes lead to higher strength. And crystallization, bigger crystallite sizes and non-oriented amorphous region brought about a significant improvement in the dimensional stability and more remarkable creep behavior of PET yarns.

Keywords: PET Industrial Yarns, WAXD, Crystal Structure, Orientation, Mechanical Properties

³ E-mail: zhangym@dhu.edu.cn

NO⁺ formation pathways in dissociation of N₂O⁺ ions at the C²Σ⁺ state revealed from threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging

Xiaofeng Tang,¹ Mingli Niu,¹ Xiaoguo Zhou,^{1†} Shilin Liu,¹

Fuyi Liu,² Xiaobin Shan,² and Liusi Sheng²

¹ Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, P. R. China

² National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230029, P. R. China

Abstract

Using threshold photoelectron-photoion coincidence (TPEPICO) velocity imaging technique, the dissociative photoionization of N₂O molecule via the C²Σ⁺ ionic state was investigated. Four fragment ions, NO⁺, N₂⁺, O⁺ and N⁺, were observed respectively, and the NO⁺ and N⁺ ions were always dominant in the whole excitation energy range of the C²Σ⁺ ionic state. Subsequently, the TPEPICO 3-Dimension time-sliced velocity images of NO⁺ dissociated from the vibrational state-selected N₂O⁺(C²Σ⁺) ions were recorded. Thus the kinetic and internal energy distributions of the NO⁺ fragments were obtained directly, suggesting that the NO⁺ fragments were formed via both NO⁺(X¹Σ⁺) + N(²P) and NO⁺(X¹Σ⁺) + N(²D) dissociation channels. Almost the same vibrational population reversions were identified for both dissociation pathways. Interestingly, the obtained branching ratios of the two channels exhibited some dependence on the excited vibrational mode for N₂O⁺(C²Σ⁺), in which the excited asymmetrical stretching potentially promoted dissociation possibility along the NO⁺(X¹Σ⁺) + N(²D) pathway. In addition, the measured anisotropic parameters of NO⁺ were close to 0.5, indicating that the C²Σ⁺ state of N₂O⁺ was fully pedissociative indeed with a tendency of parallel dissociation, and therefore the corresponding predissociation mechanisms for the N₂O⁺(C²Σ⁺) ions were depicted.

I. Introduction

N₂O is a typical asymmetrical molecule with the valence electronic configuration of (1σ)²(2σ)²(3σ)²(4σ)²(5σ)²(6σ)²(1π)⁴(7σ)²(2π)⁴. Ejection of an electron from the outer orbitals leads to the formation of X²Π, A²Σ⁺, B²Π, and C²Σ⁺ states of N₂O⁺, respectively.^[1-2] Many experimental techniques, such as He I photoelectron spectroscopy (PES)^[2-6], threshold photoelectron spectroscopy (TPES)^[7-10], and pulsed field ionization photoelectron spectroscopy (PFI-PES)^[11-13], together with some theoretical investigations^[1, 14-17] have provided the detailed information of the vibronic structures of N₂O⁺. Consequently, the dissociation of N₂O⁺ at the lower electronic states has been explored by various experimental methods including electron ionization (EI)^[18-20], photofragment excitation (PHOFEX) spectroscopy^[21-24], photoionization mass spectroscopy (PIMS)^[25-26], fast-ion beam laser spectroscopy (FIBLAS)^[27-28], photoelectron-photoion coincidence (PEPICO)^[29-30], and threshold photoelectron-photoion

coincidence (TPEPICO) spectroscopy^[7-10].

In this work, a reinvestigation on DPI of the N₂O molecule via the C²Σ⁺ ionic state was performed using a recently developed TPEPICO velocity imaging technique^[31]. By using the ion velocity imaging of high energy resolution, the velocity distribution of NO⁺ fragments were measured. Based on the velocity distributions, the NO⁺ formation pathways were obtained, and the corresponding vibrational state distributions of NO⁺ were identified for every dissociation channels. Furthermore, the branching ratios of possible dissociation channels were observed dependent on the excitation vibrational modes of C²Σ⁺ from the recorded images of NO⁺ dissociating from vibrational state-selected N₂O⁺(C²Σ⁺) ions. Therefore, the potential predissociation mechanism of the N₂O⁺(C²Σ⁺) ion was finally proposed to interpret our observations, although the detailed potential energy surfaces of C²Σ⁺ is not clear.

II. Experimental

The present TPEPICO velocity imaging apparatus combines the TPEPICO^[32-33] and velocity map imaging (VMI)^[34] techniques to detect both threshold photoelectrons and photoions in experiments. All experiments were performed at the U14-A beam line of the National Synchrotron Radiation Laboratory (NSRL, Hefei, China). The apparatus and the beam line have been described in detail previously^[31,35], and so they was not given here. A continuous supersonic molecular beam (MB) of pure N₂O gas was introduced into photoionization region through a home-made 30 μm diameter nozzle with a stagnation pressure of 1.1 atm, collimated by a 0.5 mm diameter skimmer and then intersected by SR at 10 cm downstream from the nozzle.

III. Results and discussion

1. TPES for N₂O⁺(C²Σ⁺).

Figure 1 showed the measured TPES of N₂O⁺(C²Σ⁺) in the excitation energy range of 19.9-20.7 eV with an increment of 0.005 eV. The most spectral assignments was given as transitions from the ground X¹Σ⁺ state of N₂O molecule, e.g., the (1,0,0) band corresponds to the ionization transition of N₂O⁺(C²Σ⁺,1,0,0) ← N₂O(X¹Σ⁺,0,0,0).

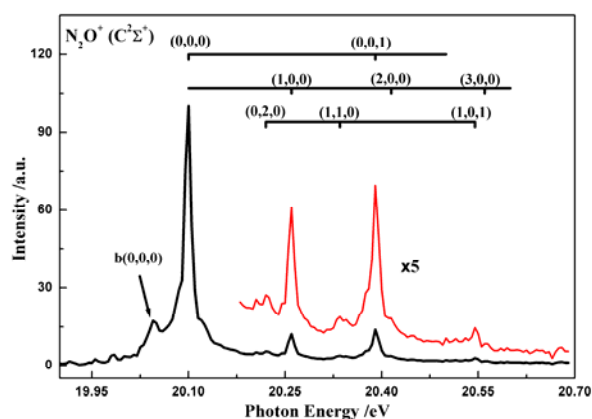


Figure 1 Threshold photoelectron spectrum for N₂O in the excitation energy range of 19.9-20.7 eV with an increment of 0.005 eV. The vibrational progressions of the C²Σ⁺ state were assigned, according to the reference^[13]

2. TPEPICO TOF-MS of N₂O⁺(C²Σ⁺)

When the excitation energies were fixed respectively at the b(0,0,0), C(0,0,0), C(1,0,0) and C(0,0,1) bands, the measured TPEPICO TOF-MS were presented in Figure 2, where the four ionic fragments could be clearly discerned. As only fragment ions were observed, the $C^2\Sigma^+$ state of N_2O^+ was fully predissociative indeed.

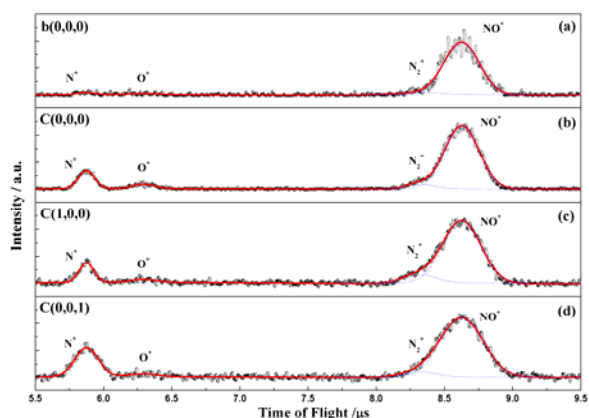
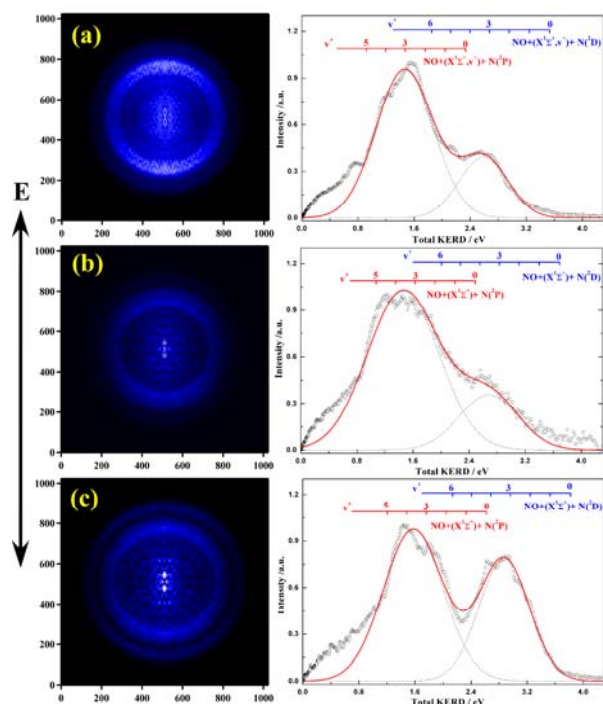


Figure 2 Vibrational state-selected TPEPICO TOF mass spectra for DPI process of N_2O . (a) b(0,0,0) state at 20.045 eV; (b) C(0,0,0) state at 20.100 eV; (c) C(1,0,0) state at 20.260 eV; (d) C(0,0,1) state at 20.390 eV.

3. Kinetic energy distribution of NO^+ fragments

3D time-sliced velocity images of NO^+ dissociated from various vibrational states, e.g. (0,0,0), (1,0,0) and (0,0,1) of $N_2O^+(C^2\Sigma^+)$ were presented in Figure 3. The unique formation pathway for the $NO^+(X^1\Sigma^+)$ corresponding to E_T of more than 2.4 eV was along the $NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^2D)$ dissociation channel. As assignments shown in Figure 3, the maximum population possibilities of the $NO^+(X^1\Sigma^+, v^+)$ fragment were centering at $v^+ = 3$ for the $N_2O^+(C^2\Sigma^+, 0,0,0)$ state. With the vibrational excitation of the $C^2\Sigma^+$ state, the most dominant populated vibrational states of the $NO^+(X^1\Sigma^+)$ fragment were slightly changed to $v^+ = 4$ for the



$N_2O^+(C^2\Sigma^+, 1,0,0)$ and $N_2O^+(C^2\Sigma^+, 0,0,1)$ states. On the other hand, along the other dissociation channel of $NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^2P)$, the $N_2O^+(C^2\Sigma^+)$ ions could also produce $NO^+(X^1\Sigma^+, v^+)$ fragment, and the most dominant populated vibrational states of $NO^+(X^1\Sigma^+)$ were very similar to those of the $NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^2D)$ dissociation channel.

Figure 3 3D time-sliced coincidence images and corresponding kinetic energy distributions of NO^+ fragments at different vibrational levels of $N_2O^+(C^2\Sigma^+)$ state. Figure (a) ~ (c) were recorded at 20.045, 20.100, 20.260 and 20.390 eV, respectively, and corresponding to the C(0,0,0), C(1,0,0) and C(0,0,1) vibronic levels.

4. Angular distribution of NO^+ fragments

The obtained β for NO^+ fragments from different dissociation channels and various vibrational bands of $\text{C}^2\Sigma^+$ were summarized in Figure 4. Obviously, all the anisotropic parameters were near 0.5, indicating that dissociation of the $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+)$ ion has a tendency of parallel dissociation. These angular distributions of NO^+ fragments confirmed that the $\text{C}^2\Sigma^+$ state of N_2O^+ is rapidly predissociative.

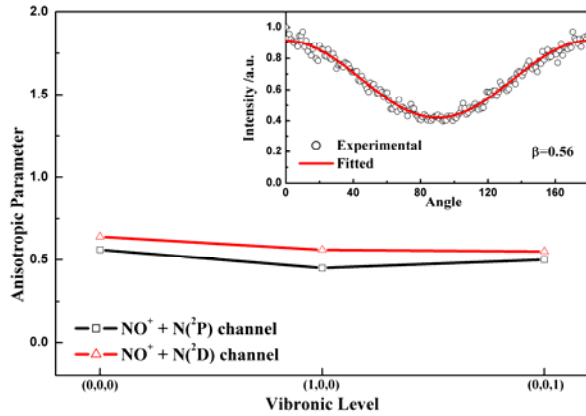


Figure 4 Anisotropic parameters of dissociation from the vibrational state-selected $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+)$ ions, where the red and black lines were corresponding to the $\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{N}(^2\text{D})$ and $\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{N}(^2\text{P})$ dissociation channels, respectively.

5. Predissociation mechanism of $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+)$.

The interaction between the $\text{B}^2\Pi$ and $\text{C}^2\Sigma^+$ states was the unique mechanism to cause the predissociation of $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+)$ to form $\text{N}(^2\text{P})$ and $\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ fragments. Specifically, the most possible way to form $\text{N}(^2\text{P})$ and $\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ fragments from the $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+)$ ions was a direct predissociation via the $\text{B}^2\Pi$ state, i.e., $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+) \rightarrow \text{N}_2\text{O}^+(\text{B}^2\Pi) \rightarrow \text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{N}(^2\text{P})$. Consequently, the $\text{N}(^2\text{D})$ formation was caused by an indirect predissociation, i.e., $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+) \rightarrow \text{N}_2\text{O}^+(\text{B}^2\Pi) \rightarrow \text{N}_2\text{O}^+(\text{}^2\Sigma^- \text{ or } ^2\Delta) \rightarrow \text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{N}(^2\text{D})$. In summary, the observed NO^+ formation pathways in dissociation of $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+)$ ions could be summarized as the following.

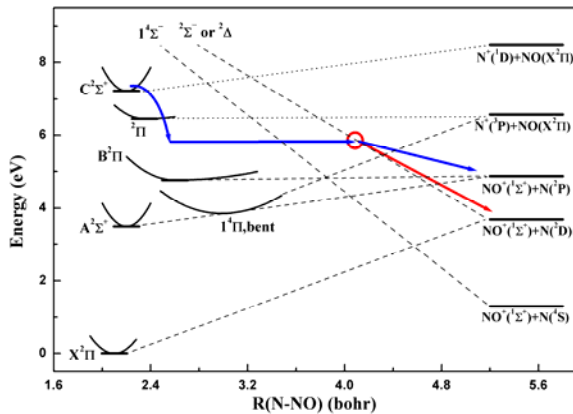
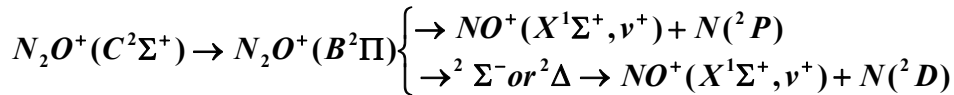


Figure 5 Schematic diagram of adiabatic correlation for the low-lying electronic states of N_2O^+ . The blue line represented a predissociation mechanism of the $\text{C}^2\Sigma^+$ state to produce $\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ and $\text{N}(^2\text{P})$ fragments, while the red cycle noted the crossing from the $\text{B}^2\Pi$ state to $^2\Sigma^-$ (or $^2\Delta$) state, and the red line showed the subsequent fragmentation process to form $\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ and $\text{N}(^2\text{D})$.

IV. Conclusion

Using synchrotron radiation as light source and TPEPICO velocity imaging technique, the DPI process

of the N_2O molecule in the excitation energy range of 19.9 ~ 21.0 eV was detailedly investigated. Four fragment ions, NO^+ , N_2^+ , O^+ and N^+ , were observed in the TPEPICO TOF-MS of $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+)$ state, respectively. Consequently, the branching ratios of different ions were estimated, and the NO^+ and N^+ were always dominant in the whole energy range.

TPEPICO 3D time-sliced velocity images were recorded for NO^+ fragment ions dissociated from various vibrational state-selected $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+)$ ions, e.g. (0,0,0), (1,0,0) and (0,0,1). The kinetic and internal energy distributions of NO^+ fragments were obtained directly from these images, suggesting that the NO^+ fragments were formed via both $\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{N}(\text{P})$ and $\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{N}(\text{D})$ dissociation channels. On the contrary, the lowest dissociation channel, $\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{N}(\text{S})$, was negligible in dissociation of the $\text{C}^2\Sigma^+$ state, which was totally different with the predissociation of the $\text{A}^2\Sigma^+$ state although both electronic states have the same symmetry and very similar geometries. With the aid of theoretical potential energy surfaces of the lower lying electronic states of N_2O^+ , the interaction between the $\text{B}^2\Pi$ and $\text{C}^2\Sigma^+$ states was the unique mechanism to cause the predissociation of $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+)$ to form $\text{N}(\text{P})$ and $\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ fragments. Consequently, the $\text{N}(\text{D})$ formation was caused by an indirect predissociation of $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+) \rightarrow \text{N}_2\text{O}^+(\text{B}^2\Pi) \rightarrow \text{N}_2\text{O}^+(\text{Z}^2\Sigma^- \text{ or } \text{Z}^2\Delta) \rightarrow \text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{N}(\text{D})$.

Based on the obtained KERD of NO^+ fragment, the very similar vibrational population reversions were identified for both dissociation pathways. Interestingly, the obtained distributions of NO^+ fragments for both dissociation channels exhibited some dependence on the excited vibrational mode of $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+)$, in which the excited ν_3^+ asymmetrical stretching vibration could effectively promote dissociation possibility along the $\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{N}(\text{D})$ pathway. In addition, all the anisotropic parameters of NO^+ dissociated from the $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+)$ ions have also been obtained to be close to 0.5. Therefore, the $\text{C}^2\Sigma^+$ state of N_2O^+ was fully predissociative indeed with a tendency of parallel dissociation, which was consistent with previous conclusions^[36].

References

- [1] J. C. Lorquet, C. Cadet, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **7**, 245 (1971).
- [2] C. R. Brundle, D. W. Turner, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **2**, 195 (1969).
- [3] D. W. Turner, D. P. May, *J. Chem. Phys.* **46**, 1156 (1967).
- [4] M. J. Weiss, *Chem. Phys. Lett.* **39**, 250 (1976).
- [5] P. M. Dehmer, J. L. Dehmer, W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **73**, 126 (1980).
- [6] R. Loch, G. Caprace, J. Momigny, *Chem. Phys. Lett.* **111**, 560 (1984).
- [7] I. Nenner, P. M. Guyon, T. Baer, et al, *J. Chem. Phys.* **72**, 6587 (1980).
- [8] M. Richard-Viard, A. Delboulbe, M. Vervloet, *Chem. Phys.* **209**, 159 (1996).
- [9] M. Richard-Viard, O. Atabek, O. Dutuit, et al, *J. Chem. Phys.* **93**, 8881 (1990).
- [10] S. Y. Chiang, C. I. Ma, *J. Phys. Chem. A* **104**, 1991 (2000).
- [11] R. T. Wiedmann, E. R. Grant, R. G. Tonkyn, et al, *J. Chem. Phys.* **95**, 746 (1991).
- [12] W. Kong, D. Rodgers, J. W. Hepburn, *Chem. Phys. Lett.* **221**, 301 (1994).
- [13] W. W. Chen, J. B. Liu, C. Y. Ng, *J. Phys. Chem. A* **107**, 8086 (2003).
- [14] G. Chambaud, H. Gritli, P. Rosmus, et al, *Mol. Phys.* **98**, 1793 (2000).

- [15] D. G. Hopper, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1019 (1978).
- [16] J. M. Hollas, Sutherle.Ta, *Chem. Phys. Lett.* **21**, 167 (1973).
- [17] H. Koppel, L. S. Cederbaum, W. Domcke, *Chem. Phys.* **69**, 175 (1982).
- [18] J. L. Olivier, R. Loch, J. Momigny, *Chem. Phys.* **68**, 201 (1982).
- [19] J. L. Olivier, R. Loch, J. Momigny, *Chem. Phys.* **84**, 295 (1984).
- [20] R. Loch, G. Hagenow, K. Hottmann, et al, *Chem. Phys.* **151**, 137 (1991).
- [21] H. F. Xu, Y. Guo, Q. F. Li, et al, *J. Chem. Phys.* **119**, 11609 (2003).
- [22] H. F. Xu, Y. Guo, Q. F. Li, et al, *J. Chem. Phys.* **121**, 3069 (2004).
- [23] H. F. Xu, Y. Guo, Q. F. Li, et al, *Acta Phys. Sin.* **53**, 1027 (2004).
- [24] H. Wang, X. G. Zhou, S. L. Liu, et al, *J. Chem. Phys.* **132**, 244309 (2010).
- [25] P. Coppens, J. Smets, M. G. Fishel, et al, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **14**, 57 (1974).
- [26] J. Berkowitz, J. H. D. Eland, *J. Chem. Phys.* **67**, 2740 (1977).
- [27] S. Abed, M. Broyer, M. Carre, et al, *Chem. Phys.* **74**, 97 (1983).
- [28] M. Larzilliere, C. Jungen, *Mol. Phys.* **67**, 807 (1989).
- [29] J. H. D. Eland, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **12**, 389 (1973).
- [30] E. Kinmond, J. H. D. Eland, L. Karlsson, *Int. J. Mass spectrom.* **187**, 437 (1999).
- [31] X. F. Tang, X. G. Zhou, M. L. Niu, et al, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 113101 (2009).
- [32] T. Baer, *Gas Phase Ion Chemistry*. New York, Academic 1979, p 153.
- [33] T. Baer, Y. Li, *Int. J. Mass spectrom.* **219**, 381 (2002).
- [34] A. Eppink, D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477 (1997).
- [35] S. S. Wang, R. H. Kong, X. B. Shan, et al, *J. Synchrotron Radiat.* **13**, 415 (2006).
- [36] M. Lebeck, J. C. Houver, D. Dowek, et al, *J. Chem. Phys.* **117**, 9248 (2002).

同步辐射 VUV 波段的多原子分子正负离子对解离 动力学研究进展

徐云峰¹, 陈刘利¹, 田善喜^{1*}, 储根柏², 陈军²,
刘付轶², 单晓斌², 盛六四²

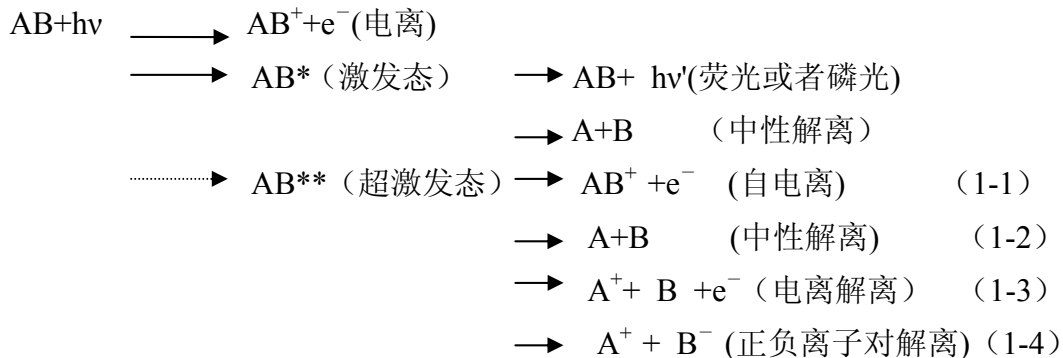
(1 微尺度国家实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026,
2 国家同步辐射实验室, 中国科学技术大学核学院, 合肥 230029)

摘要: 通过对进样系统和质谱的改进成功得到了高信噪比的负离子质谱。在过去的一年中我们先后得到了三氟一氟甲烷 (F11、CFC13), 二氟二氟甲烷 (F12、CF₂C12), 2-氯噻吩 (C₄H₃SCl), 3-氯噻吩 (C₄H₃SCl) 等分子的正负离子对解离效率谱。

关键词 真空紫外, 同步辐射, 离子对解离, 三氟一氟甲烷 (F11、CFC13), 二氟二氟甲烷 (F12、CF₂C12), 2-氯噻吩 (C₄H₃SCl), 3-氯噻吩 (C₄H₃SCl)

1 引言

光与分子作用, 以双原子分子为例, 会有以下反应过程:



当分子吸收的能量高于电离阈能时到达的激发态统称为超激发态。(1-4)所示的退激发过程被称为正负离子对解离, 所对应的超激发态被称为重里德堡态。重里德堡态不同于通过自由离(1-1)和中性解离(1-2)通道退激发的电子束缚的里德堡态, 它和分立的里德堡态以及价电子激发态有着强烈的耦合作用, 所以对对应能量下的反应截面会有所增大。B⁻离子效率谱提供了反映 AB 分子电子跃迁情况的丰富信息, 对分子正负离子对解离通道和反应动力学的研究提供了重要的数据。

正负离子对解离的反应截面特别是对于多原子分子来讲是相对较小的[1-2], 所以到目前为止虽然有一些双原子分子的正负离子对解离研究的文献[3-6], 但是对于多原子分子的正负离子对解离的研究却非常少[7-9]。此外分子正负离子对解离所需能量一般在紫外区域, 而激光所能提供的能量一般较低, 这也是此方向研究相对较少的一个重要原因。

同步辐射实验室提供能量范围广、连续可调的光源以及相对成熟的质谱技术为我们提供了有利的实验条件, 使得我们能够顺利开展正负离子对解离动力学的研究。本文简略介绍一下我们的工作, 报告一下过去一年我们所做的成

2 实验条件

2.1 实验装置及改进

实验是在国家同步辐射实验室原子分子物理实验站上进行的，详细的实验条件请参看文献[10-11]，在此做简略的介绍。我们所用腔体是实验站上现有的老腔体和新腔体，做实验的时候根据具体情况选择使用，均分为束源室、差分室和电离室。两个腔体唯一不同的是新腔体比老腔体小，更加容易抽真空。所用的质谱仪是实验站上现有的反射式飞行时间质谱，本来是用来测量正离子的。如图 2.1 所示，我们对所加的电压做了改动以能够测量负离子：排斥场、脉冲电压、小电压、加速电压、聚焦电压、反射电压、MCP 前极电压均改成相反电极，MCP 后极电压相应的增加到了 3200V 左右。

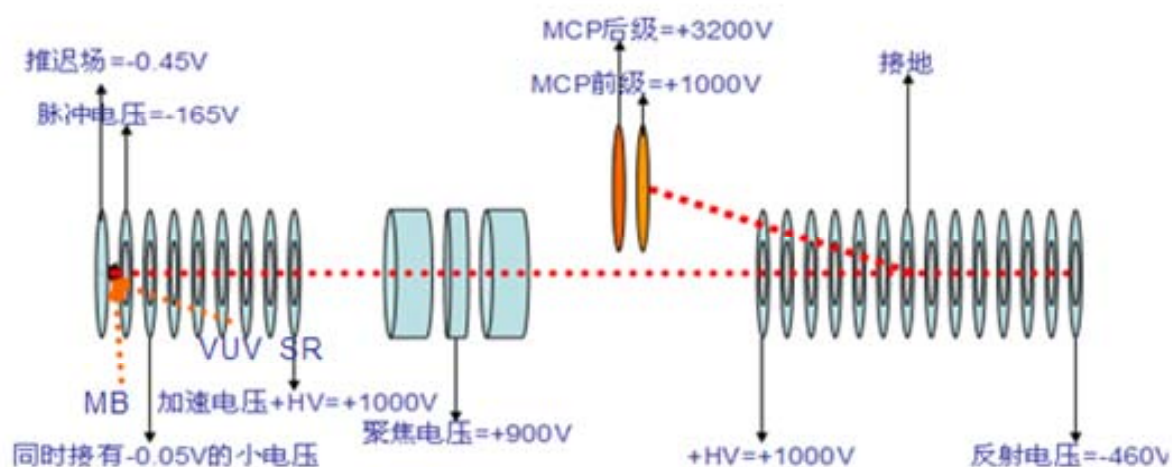
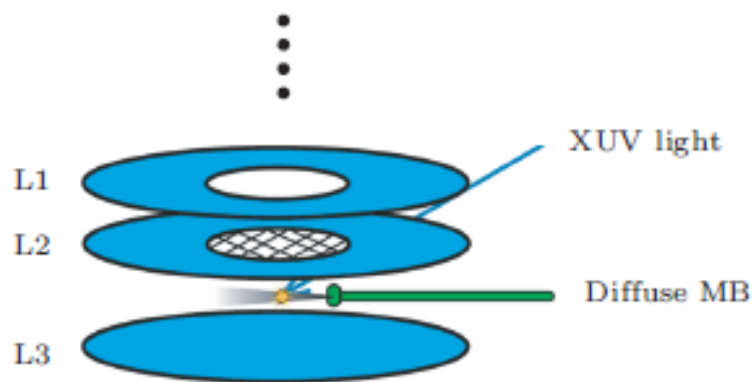


图 2.1 反射式飞行时间质谱探测负离子模式示意图。

在实验过程中发现超声分子束和同步辐射光作用产生的负离子信号比较弱，信噪比较差，所得到的数据并不能满足我们的要求。究其原因是腔体的精度不够，超声分子束的准直性较差。再者所要测量的负离子质量一般较小且成分相对单一，所以我们采用扩散束代替超声分子束来做这个实验。发现测到的负离子信号比原来好，信噪比有了很大的提高。（图 2.2 所示）



(a)

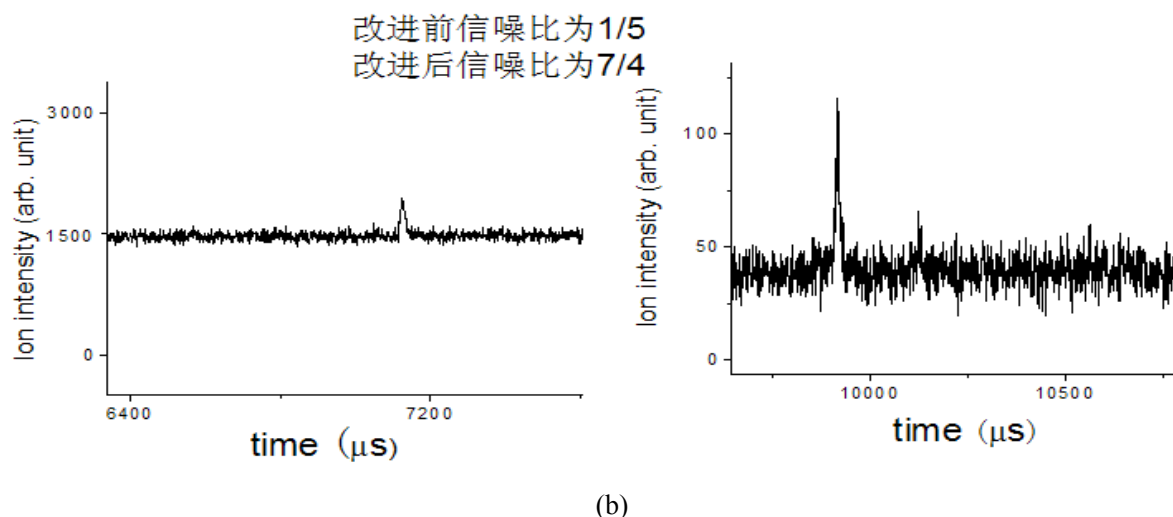


图 2.2 (a)把分子束改成了扩散束，L2 和 L3 之间是反应区，L3 加推斥电压，L2 加脉冲电压，L1 加小电压。(b)改进前后信噪比对比图。

2.2 实验过程

我们用的是原子分子物理实验线站的第一块光栅，能量范围是 7.5–22.5eV。样品在常温下为气体或者液体，样品气体或者蒸气经过微漏阀、内孔径为 0.5mm 的喷嘴后进入电离室，其中喷嘴出口和光斑距离为 2mm 左右。样品分子和同步辐射光在质谱的 L2 和 L3 之间作用（图 2.2(a)），产生的负离子被推斥场推进了 L1 和 L2 之间，然后脉冲场把负离子推进加速区，接着经过自由飞行区、反射区最后到达 MCP 被检测（图 2.1）。在每个能量下质谱采集时间为 30–200s，并且不断的逐步改变光能。这样就能得到类似于电离效率谱的负离子效率谱图。

3 实验结果和讨论

近一年来我们先后做了三氯一氟甲烷，二氯二氟甲烷，2-氯噻吩，3-氯噻吩的正负离子对解离效率谱，三氯一氟甲烷和二氯二氟甲烷的负离子效率谱在伯明翰大学的 Matthew James Simpson 毕业论文中出现过，不过我们的结果信噪比比他们的好，并且我们做出了很多讨论，现已发表[10][11]。我们得到了二氯二氟甲烷在 8–20.5eV 能量范围内的负离子效率谱包括氯负离子和氟负离子的以及三氯一氟甲烷在 12–22eV 能量范围内的氯负离子效率（如图 3.1 所示）。我们还得到了 2-氯噻吩、3-氯噻吩的正离子效率谱和负离子效率谱，对于这两个分子来说是世界首次。通过负离子模式得到了 2-氯噻吩、3-氯噻吩在 10.5–22eV 范围内的氯负离子效率谱（如图 3.2 所示）；通过正离子模式，各得到了两个分子的 11 个离子的出现势（如图 3.3 所示 2-氯噻吩的正离子质谱和 2-氯噻吩，3-氯噻吩母体正离子的出现势，更多的图详见我们即将发表的论文）。2-氯噻吩和 3-氯噻吩的论文正在编辑之中。

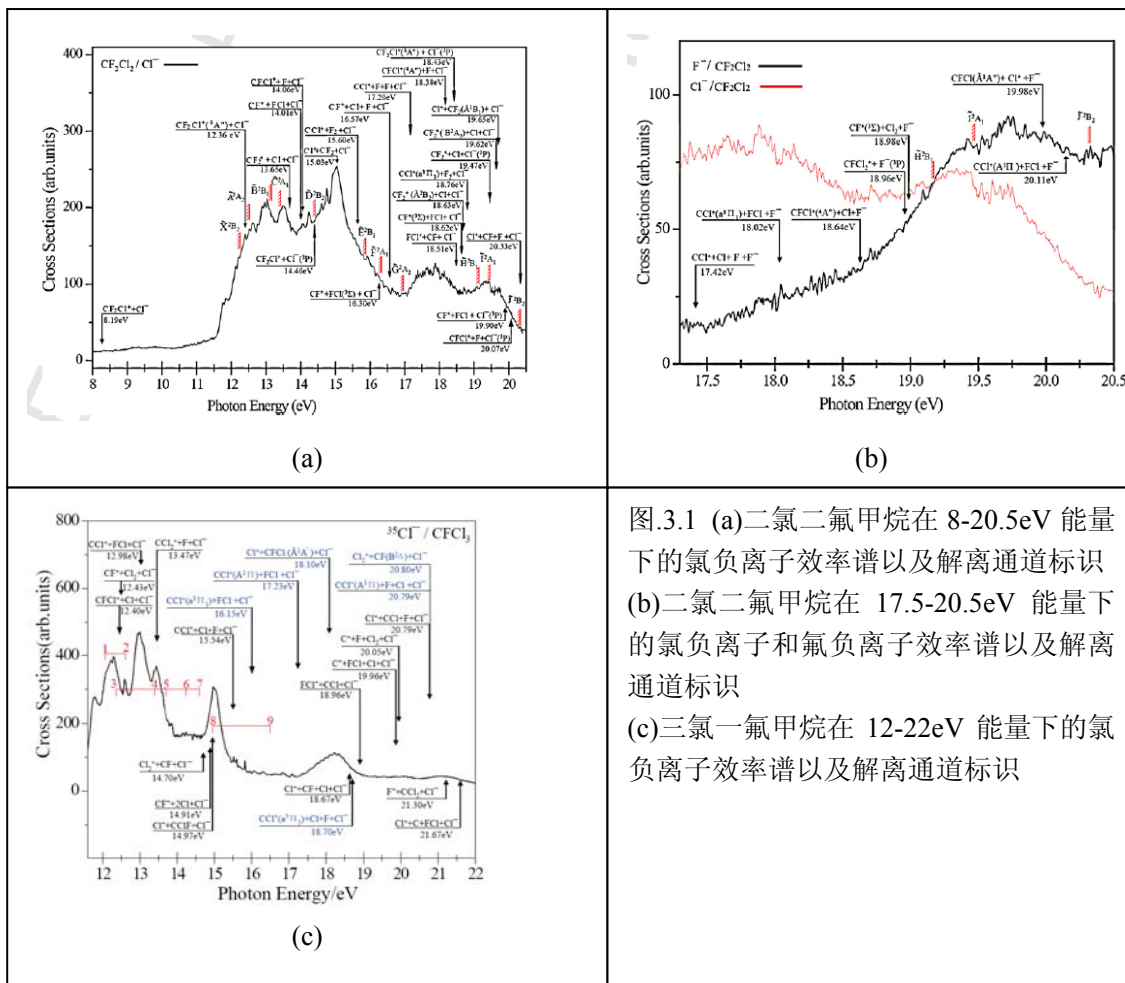


图3.1 (a)二氯二氟甲烷在 8-20.5eV 能量下的氯负离子效率谱以及解离通道标识
 (b)二氯二氟甲烷在 17.5-20.5eV 能量下的氯负离子和氟负离子效率谱以及解离通道标识
 (c)三氯一氟甲烷在 12-22eV 能量下的氯负离子效率谱以及解离通道标识

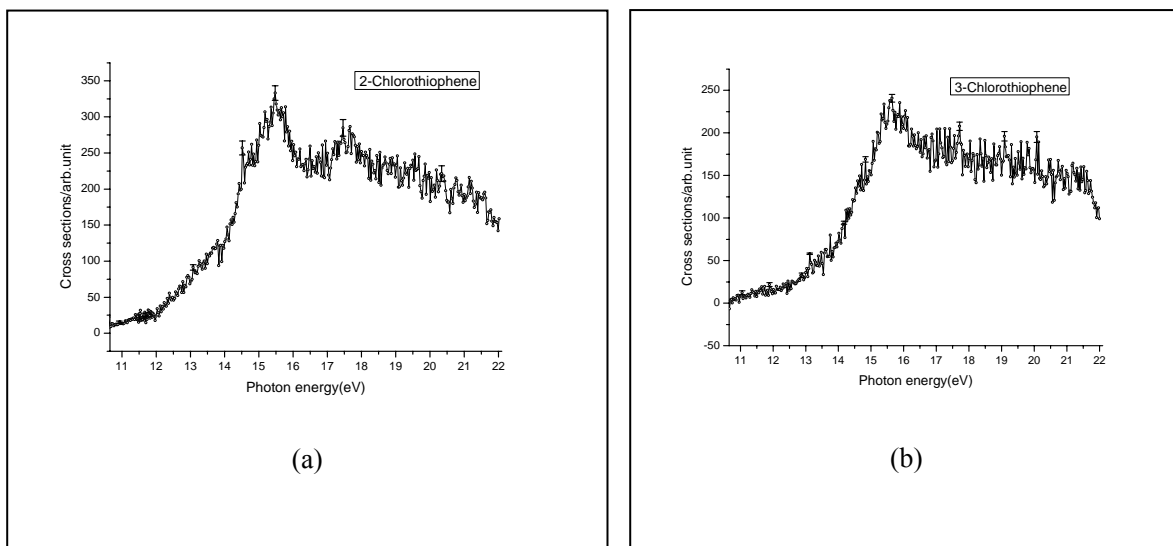


图 3.2 (a) 2-氯噻吩在 10.5-22eV 能量下的氯负离子效率谱
 (b) 3-氯噻吩在 10.5-22eV 能量下的氯负离子效率谱

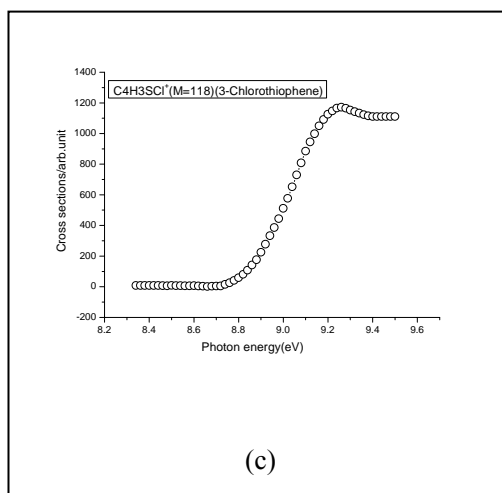
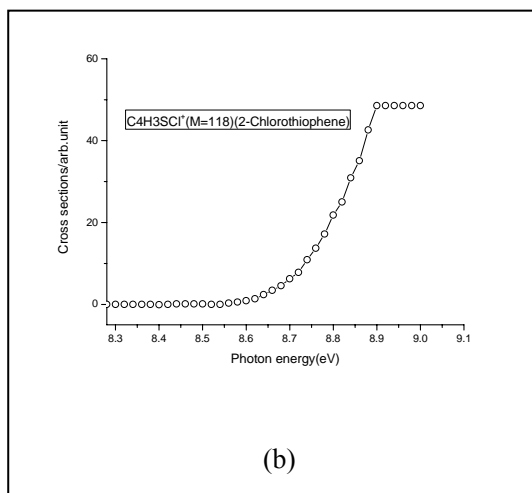
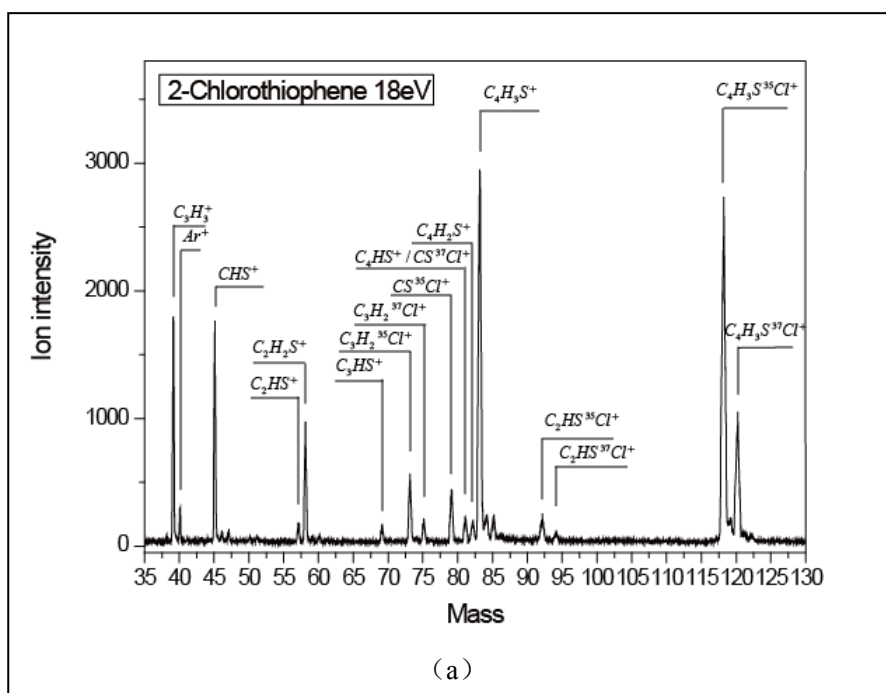


图 3.3 (a) 2-氯噻吩在 18eV 下的正离子质谱 (3-氯噻吩类似)
 (b) 2-氯噻吩母体离子在出现势附近的正离子效率谱
 (c) 2-氯噻吩母体离子在出现势附近的正离子效率谱

4 结论

我们得到了二氯二氟甲烷和三氯一氟甲烷的负离子效率谱，并且在世界上首次得到了 2-氯噻吩和 3-氯噻吩的正离子和负离子效率谱。我们也做出了适当的分析和讨论。

参考文献

- [1] Massey H S W 1976 Negative Ions (Cambridge: CambridgeUniversity)
- [2] Suits A and Hepburn J W 2006 Ann. Rev. Phys. Chem. 57 431
- [3] Dehmer P M and Chupka W A 1975 J. Chem. Phys. 62 4525
- [4] Oertel H, Schenk H and Baumgartel H 1980 Chem. Phys. 46 251
- [5] Hao Y S, Zhou C, Mo Y X 2005 J. Phys. Chem. 109 5832
- [6] Yang J, Hao Y, Li J, Zhou C and Mo Y X 2005 J. Chem. Phys. 122 134308
- [7] Dibeler V H and Walker J A 1967 J. Opt. Soc. Am. 57 1007
- [8] Suzuki S, Mitsuke K, Imamura T and Koyano I 1992 J. Chem. Phys. 96 7500
- [9] Hu Q J, Zhang Q and Hepburn J W 2006 J. Chem. Phys. 124 074310
- [10] Chen, L.-L.; Tian, S. X.*; Xu, Y.-F.; Chu, G.-B.; Liu, F.-Y.; Shan, X.-B.; Sheng, L. S. INTERNATIONAL JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY 2011
- [11] Chen, L.-L.; Tian, S. X.*; Xu, Y.-F.; Chu, G.-B.; Liu, F.-Y.; Shan, X.-B.; Sheng, L. S. CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 2011

Anion Mass Spectrometry Study of Ion-Pair Photodissociation of polyatomic molecules Using Synchrotron Radiation

XU Yun-Feng¹, CHEN Liu-Li¹, TIAN Shan-Xi^{1*}, CHU Gen-bai², CHEN Jun², LIU Fu-Yi²,
SHAN Xiao-Bin², SHEN Liu-Si²

(¹ Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale and Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

² National Synchrotron Radiation Laboratory and School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230029)

Abstract: We manage to get high signal to noise ratio anion mass spectrum through improving sample input system and mass spectrometry. We get the ion-pair anion efficiency spectrum of trichloromonofluoromethane, dichlorodifluoromethane and monochlorothiophenes.

Key words: vacuum ultraviolet, synchrotron radiation, ion-pair anion efficiency spectrum, trichloromonofluoromethane, dichlorodifluoromethane, monochlorothiophenes.