

中国科学技术大学  
国家同步辐射实验室  
**2009—2010**  
年报

2010年7月18日

# 序 言

2009年以来,面对国内外科学技术发展态势和面向“物质操控”科学新时代,国家同步辐射实验室深刻意识到目前的危机和挑战。为此,实验室深入学习实践科学发展观,统一思想,提高认识,寻找差距,制定了实验室发展路线图;在稳定运行、特色研究、重点用户发展、技术和方法创新与普及、重大维修改造等方面下大功夫,取得了初步成效。

一年来,NSRL用光机时超过35000小时,接待来自境内外78个单位的用户634人次。利用合肥光源已完成331个课题,包括“973”、基金委重点、重大和面上项目等。

为了进一步提升创新能力,实验室着力于发展有特色的高水平用户(如聘请院内外知名专家作为实验室的PI和“严济慈讲席”教授,设立创新基金等),加强与国际高水平研究团队的合作(如参与国际研究计划,举办第二届国际同步辐射成像研讨会,聘请客座教授等);充分发挥实验室内部“杰青”和青年创新人才的作用,打造创新团队,发展多种有原创性的新技术和新方法,自行设计多套性能独特的实验装置,拓展研究领域,产出更多的研究成果。实验室研究人员和用户合作,发展集成技术(如:VUV单光子电离-超声分子束质谱联合、红外激光解吸-VUV光电离质谱联合)、原位装置(如:微拉力原位谱学/红外装置、液相反应/高温/低温原位谱学装置)、先进成像方法(如:简便快捷和低辐射剂量的相位CT、细胞三维成像、光电子-光离子复合成像)等,提升科研平台的先进性和开放水平,促进同步辐射应用研究的快速发展。在新能源和环境(燃烧机理、生物质燃料、有害离子吸附与尾气净化、等离子体诊断)、新型功能材料(金属/聚合物界面、纳米SiC复合体系、无机-有机复合纳米带发光材料、天然橡胶改性材料、高分子材料)、生命科学(生物小分子、中药治病机理、细胞成像)、物理化学反应动力学(新型智能节能材料的合成动力学、纳米颗粒液相生长动力学)等特色领域取得了一些突破性的进展,解决了若干其它技术难于解决的关键基础科学问题。据不完全统计,发表了影响因子 $>2.0$

的论文 80 余篇，其中发表在一区杂志上的论文有 17 篇[Science(1)、Nature(1)、PNAS(1)、Angew. Chem. Int. Ed.(3)、JACS(2)、Nano Lett.(2)等]。

在稳定运行和高水平开放的同时，合肥光源启动重大维修改造项目。主要通过储存环改造、注入器系统配套改造、以及部分光束线站配套改造等，大幅度降低束流发射度，增加四个可用于安装插入元件的直线节。改造后合肥光源将居于国际上同类装置的最好水平之列。

在各级领导、专家和用户的关心和大力支持下，国家实验室全体人员团结奋斗，进一步提升了创新能力，展示了真空紫外-软 X 射线光源的魅力。在此，衷心感谢各级领导、专家和用户的大力支持，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，将国家同步辐射实验室打造成为世界一流的多学科交叉研究中心，使之成为未来合肥国家物质科学研究中心的最重要核心平台。

**吴自玉**



2010年07月18日

# 目 录

2009 年光源运行情况 .....	1
2009 年用户开放情况 .....	3
部分实验站改造及新实验方法建立 .....	5
质谱分析实验站 .....	5
纳米碳化硅复合材料研究取得重要进展 .....	8
燃烧实验站 .....	10
X 射线显微成像研究固体氧化燃料电池的三维结构进展 .....	13
X 射线衍射与散射实验站 .....	15
原子与分子物理实验站 .....	17
用户论文.....	20
大事记.....	27
学科建设与人才培养.....	29
实验室邀请报告.....	30
实验室科技论文.....	32
用户报告.....	40

## 2009 年度光源运行情况

### 一、机器运行的基本情况

合肥光源 2009 年度运行任务为积分流强 600 安培小时，全年（09 年元月 5 日 8:00~12 月 29 日 17:00）运行时间已超过 6000 小时、供光时间超过 6000 小时。实际年积分流强达到 866.10 安培小时。运行流强在 250mA 左右，光源系统运行稳定。

#### 2009 年运行数据

项 目	时间（小时）	比例（%）
运行	7098.07	
供束	6341.77	89.34
机器调整	466.96	6.58
故障检修	179.34	2.53
常规维护	110	1.55
积分流强	866.1Ah	

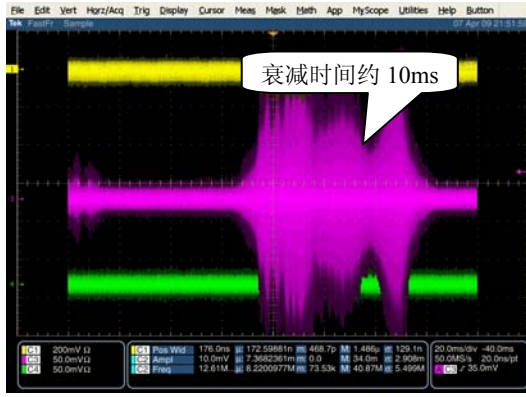
### 二、机器改造

（1）合肥光源的注入器作为运行专项正在改造中，微波功率源系统已经离线调试结束，准备于 2010 年暑期安装。

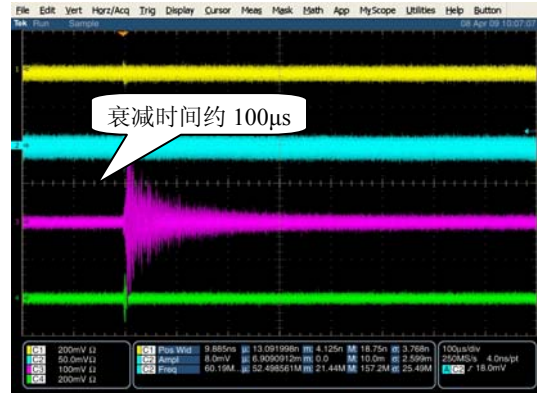
（2）对校正铁电源全部换成了数字电源,调节精度和稳定性得到了大幅度地提高。

### 三、实验与研究

1、耦合束团不稳定性和逐束团反馈系统是各大实验室极为关心和必须研究的问题。因为它涉及到高流强、多束团储存环是否能达标和稳定运行关键问题之一。以合肥光源为平台，进行数字反馈系统的研制和调试。在 2009 年 4 月，在系统调试实验中获得重大进展，首次在国内获得了高流强积累实验的成功。在 200MeV 的注入能量下，横向数字反馈系统有效地抑制了束流不稳定性（图 1），从而使得注入束流能稳定注入到 300mA 以上，最高积累流强达 358mA。



反馈关



反馈开

图 1 横向反馈系统有效地抑制了不稳定性

2、新插入元件园极化波荡器已经安装到合肥储存环上,并已经进行调式。

## 2009 年国家同步辐射实验室开放情况汇总

2009 年 1-12 月,有 51 所高校、27 个科研院所 155 个课题组,634 人次在我实验室完成课题 331 项,用光机时达 35008.5 小时。

155 个课题组中 76 个课题组来自中国科学院, 79 个课题组来自中国科学院外的高校和研究所等。

来自国内研究所的课题组共 40 个 (其中 35 个来自中国科学院的研究所, 5 个课题组来自中国科学院外的研究所); 来自国外研究所课题组 2 个, 分别来自意大利国家核物理中心 INFN 和 Siberian Branch of Russian Academy and Sciences。

81 个课题组来自国内大学;4 个课题组来自国外大学, 分别是 Institute for Astronomy, University of Hawai', Nancy University Bielefeld University, INFN & University of Firenze ); 1 个课题组来自香港科技大学。

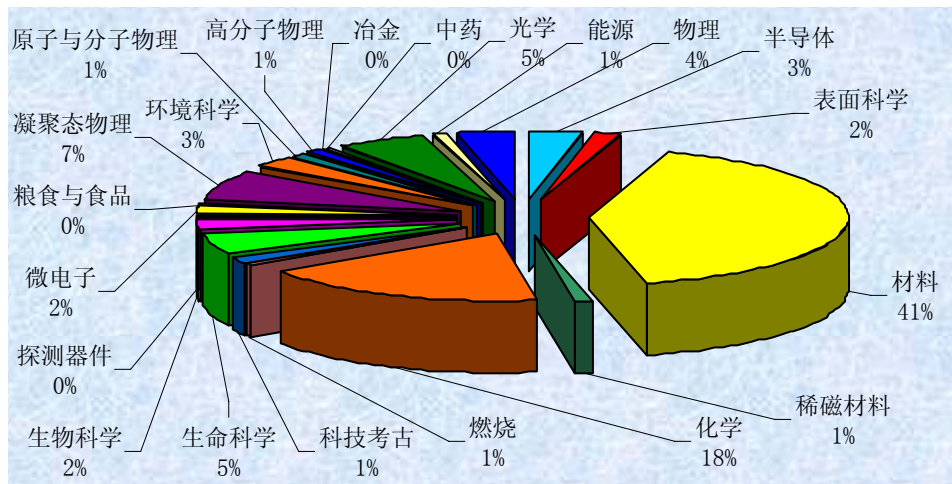
其它课题组分别来自地方和企业。其机时和课题数见下表。

国内用户课题经费来自 973、863、国家自然科学基金重大或重点项目、国家十一五科技支撑项目、军工、中科院知识创新工程等国家重要项目以及国家自然科学基金面上项目、教育部等国家及院部级基础类项目; 少量用户课题来自地方、企业课题, 服务于地方和企业的科技需求。

机时和课题数分析

	机时	机时比例	课题数	用户人数
国内	33601.5	95.98%	323	625
海外	1407	4.02%	8	9
院内	23897.5	68.26%	200	364
院外	11111	31.74%	131	270
校内	19536	55.80%	136	244
校外	15472.5	44.20%	195	390
实验室内	14562	41.60%	80	123
实验室外	20446.5	58.40%	251	511

### 用户课题学科分布图



## 质谱分析实验站

真空紫外单光子电离是一种“软电离”方式，其作为质谱的电离源使样品分子高效离子化并且不会产生复杂的碎片离子峰，对化合物结构定性分析尤其有利。另外同步真空紫外光具有较高的亮度和较宽的谱带范围，因此优于激光、放电灯等其他光源。通过选择光子能量可以得到样品分子的电离能和碎片离子的出现势等重要的物化参数，并且据此可以区分同分异构体，这在一般的质谱上是无法实现的。通常真空紫外光电离发生在较高的真空条件下 ( $<10^{-4}$  Torr)，因此需要有效地把非挥发性的样品引入到真空电离腔中。

激光解吸/电离质谱 (LDI-MS) 是一种高效质谱分析方法，适用于生物大分子、聚合物等的结构分析。基质辅助激光解吸/电离质谱由 Tanaka 等在 1988 年提出并已发展成为生物大分子分析的标准方法，其使用对紫外光吸收强烈的基质来辅助样品分子的解吸和电离，常用紫外激光（如波长 337 nm 和 355nm）作为解吸和电离光。通常由于使用高功率的激光器，因此该方法在分析样品分子时也会产生一定的碎片离子峰。因此如何避免在样品分析中产生碎片离子成为困扰分析工作者的一个难题。两步激光电离 (Two-step laser ionization) 的出现很好地解决了这个问题，一束解吸激光用于产生气相的中性分子，另外一束激光用于电离所产生的中性分子。由于两束激光在时间和空间上是单独分开的，因此可以通过选择合适的波长让样品分子不产生任何碎片。我们发展了基于同步辐射的红外激光解吸/真空紫外光电离质谱 (IR-LD/VUV-PIMS) 技术，并证明该方法能很好地用于非挥发性和热不稳定性分子的分析研究，另外该方法能很好地用于混合物的分析而不需要样品复杂的预处理过程。

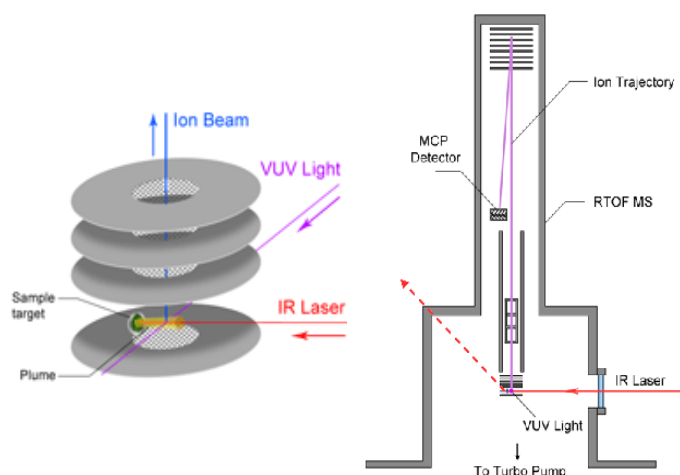


图 1 红外激光解吸/真空紫外光电离质谱装置

实验中，利用 Nd:YAG 激光器 (Continuum 公司) 出射的基频光 1064nm 作为解吸光源，为避免红外多光子电离控制解吸激光功率约 6~9 mJ/脉冲；从波荡器引出的真空紫外光经光栅选择波长以后作为电离光源，其能量覆盖范围 7.8~24.0 eV；自制的反射

式飞行时间质谱仪作为质量分析器；另外解吸激光和质谱脉冲引出场延时（150  $\mu\text{s}$ ）由自制的脉冲延时发生器控制，实验装置示意如图 1。实验中样品直接沉积在不锈钢靶表面，而未进行处理且未加入任何基质；不锈钢靶由样品杆直接送入真空电离腔体，球阀控制真空；红外激光由聚焦透镜聚焦于靶表面 $<1\text{mm}$  的范围内。

图 2 所示为 9.5 eV 能量下 6 种醌混合物的光电离质谱，得到非常清晰可辨的分子离子峰。对于混合物分子，由于这种方法可以调控碎片离子的生成与否，因此对于混合物分析优于电子轰击电离（EI）等其他电离方法。对于同分异构体蒽醌和菲醌（ $m/z = 208$ ），通过扫描相应母体离子的光电离效率谱（PIE）得出其电离能（图 2 中插入小图），与已知电离能比较来加以区分。

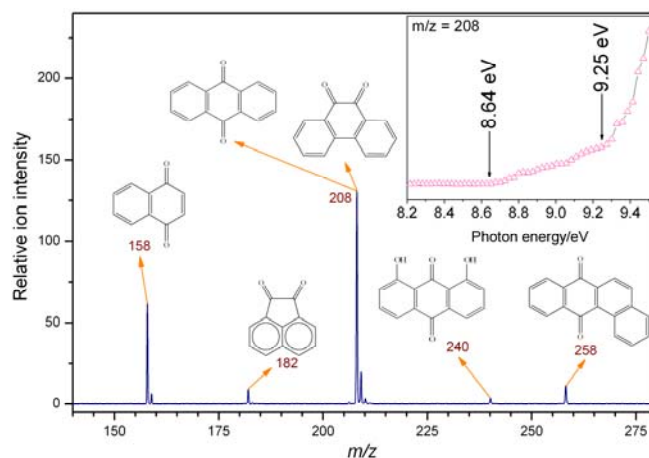


图 2 6 种醌类化合物的光电离质谱

图 3 是神经递质多巴胺分子离子的光解离路径，结合理论计算给出详细的解离机理分析。从图上可以看出母体离子以分子内 MacLafferty 重排丢失  $\text{CH}_2\text{NH}$  碎片为主。相应离子的出现能量（AE）与实验结果较好地符合。

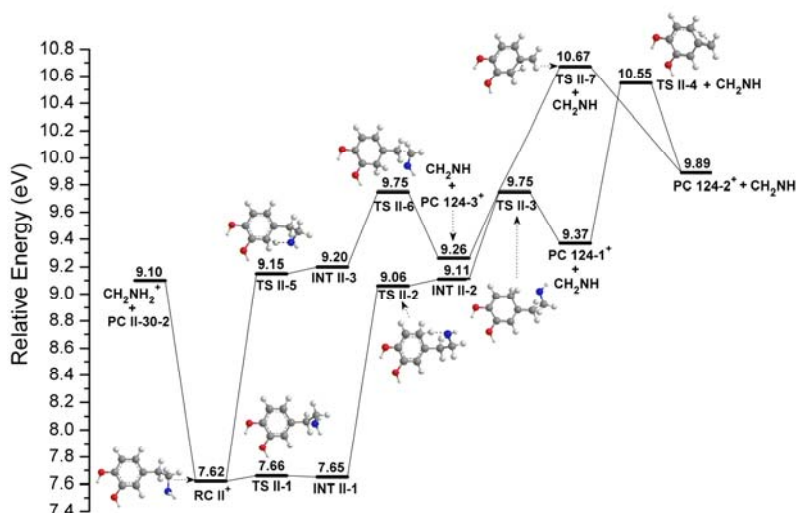


图 3 多巴胺分子离子的光致解离路径

图 4 为原油中饱和分在 9.8 eV 下的光电离质谱图，由于单光子电离是一种软电离方式，因此认为质谱中二次解离的碎片离子峰较少。图 4(A)中得到非常清晰可辨的离子峰，并且峰之间的质量差异为 2 个质量数 (Dalton)，符合碳氢化合物的分子组成。

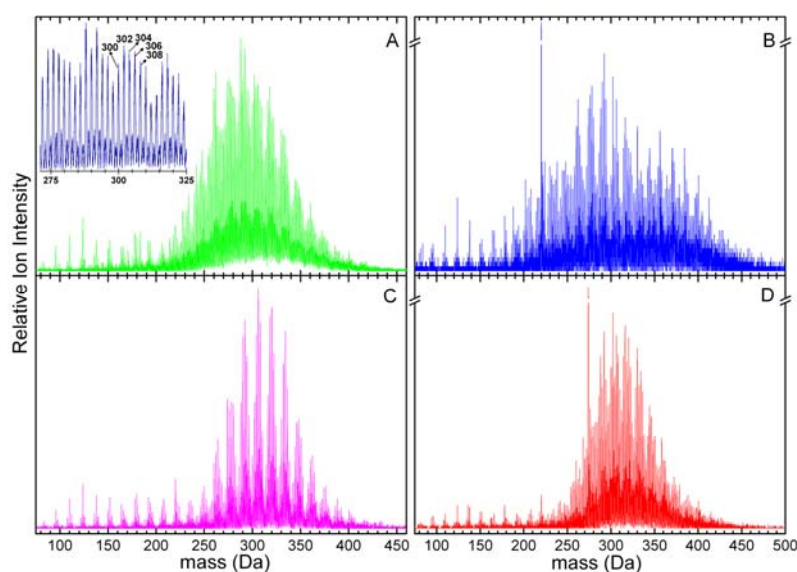


图 4 石油中饱和分的光电离质谱图

综上，基于红外激光解吸的真空紫外单光子电离质谱对于非挥发性和热不稳定性有机物分析具有很大的优越性。由于解吸光和电离光在时间和空间上都是分开的，因此可以通过优化相应的条件实现实验中无任何基质加入，并且不会产生复杂难以归属的碎片离子峰。实验证明该方法可以用于有机分子的结构定性分析、光致解离路径分析、复杂混合物的质谱分析等体系。

# 纳米碳化硅复合材料研究取得重要进展

碳化硅作为第三代宽禁带半导体材料，因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、生物医学工程等应用领域中占有重要地位。南京大学微结构国家实验室研究组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 复合发光材料、SiC-水复合体系材料研究等领域取得了一系列的重要突破，在原子水平上研究了碳化硅纳米晶表面与丙三醇分子和水分子的成键，对全彩色显示技术、生物医学工程和药物研发具有重要意义。相关研究成果先后发表在国际纳米科技权威期刊上[Nano Letters 9, 4053(2009); 10, 1466 (2010)]。

## (1) 纳米 SiC 材料与水复合体系界面机理研究

纳米材料与水复合体系的相互作用是水科学研究的一个重要课题，尤其是界面相互作用信息至关重要。SiC-水复合体系是该体系界面研究的理想模型。南京大学研究组利用合肥国家同步辐射实验室软 X 射线磁圆二色实验线站，通过测量 3C-SiC 纳米颗粒-水复合体系的 O-K 边和 Si-L 边吸收谱，揭示了水分子具有选择性地与 Si 截止层的表面发生相互作用。该研究成果为生物医学工程和药物研发提供了至关重要的启示。研究论文发表在国际纳米科技权威期刊上[Nano Letters 9,4053(2009)]。

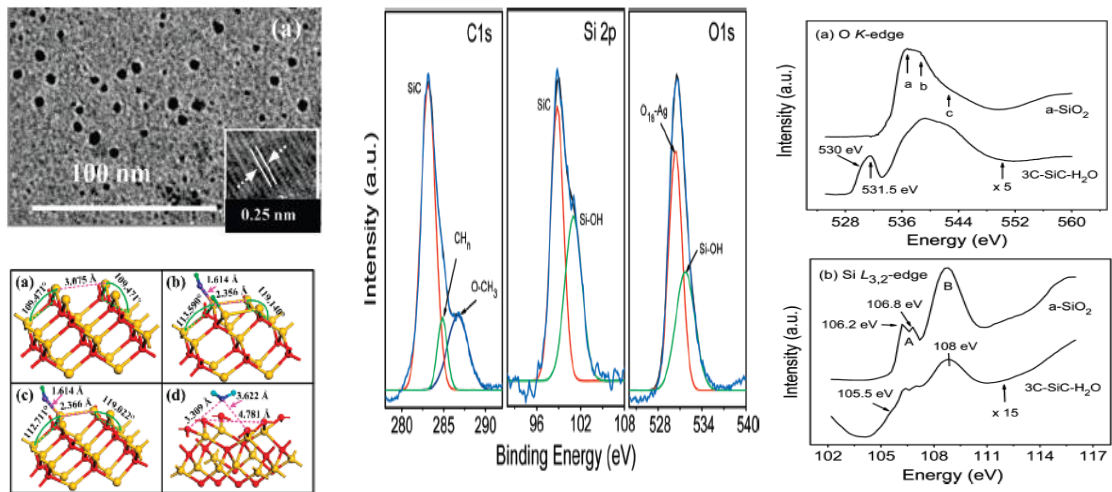


图 1. SiC-水复合体系材料的 TEM 图、原子结构示意图、XPS 谱和 XANES 谱

## (2) 纳米 SiC 发光材料研究

通过在碳化硅纳米晶薄膜表面键合丙三醇分子，首次制备了具有宽光致发光谱（紫色至蓝绿色波段）、高发光亮度、性能稳定的碳化硅发光材料。利用国家同步辐射实验室软 X 射线磁圆二色线站，对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<sub>3,2</sub> 边吸收谱，描绘了碳化硅纳米晶表面 Si-O-Si



## 燃烧与火焰实验站

汽车发动机与生活中随处可见的塑料和化纤制品之间似乎风马牛不相及，但它们却都与一种奇妙的化学现象——碳氢化合物的自燃（autoignition）密切相关。自燃是指可燃物质在没有外部火花、火焰等火源的作用下，因受热或自身发热并蓄热所产生的自行燃烧，是一种受低温氧化机理控制的过程。它是内燃机的主要点火方式之一，也是威胁石油化工中氧化过程安全的罪魁祸首。因此对碳氢化合物低温氧化机理的认识可以帮助我们扬长避短地利用自燃现象，对于内燃机设计和石油化工安全等实用领域意义重大。在低于自燃温度时，碳氢化合物低温氧化还会出现“冷火焰（cool flame）”（550 K 左右出现的温度跳动，量级在数十 K，伴随由甲醛发出的蓝光，形似火焰）和“负温度系数区”（650 K 左右出现的反应活性随温度上升而下降的区域）等奇妙特性。射流搅拌反应器可以模拟自燃温度前后的工况，是研究碳氢化合物低温氧化的最佳实验平台之一。

图 1 是实验中采用的实验装置的简图。图左边是球状的射流搅拌反应器（JSR），内径为 56 mm，体积约 90 cm<sup>3</sup>，球中间为十字状的喷射管。实验时先用氩气稀释样品，然后经一段 JSR 的入口石英管进入反应器内部。为保证混合气体进入反应器内部时与反应器的温度相同，对样品和氩气的混合气体进行预加热，入口石英管需加热到一定温度。JSR 一侧与一个锥角为 60 度，高度约 50 mm 的石英喷嘴相连，连接处有开有 0.075 mm 的小孔作为取样孔。石英喷嘴后放置了一个镍制漏勺，尖端开有一个直径为 1.25 mm 的小孔。实验过程中整个反应器保持恒温恒压状态，压力为 1 atm，漏勺后的电离室的压力约为 10<sup>-3</sup> Pa。反应物经石英喷嘴和漏勺后形成超声分子束，能使取样后的反应中间物有效冷却。同步辐射真空紫外光在漏勺后面的电离室内与分子束交叉，产生的离子，由自行研制的反射式飞行时间质谱仪进行探测。

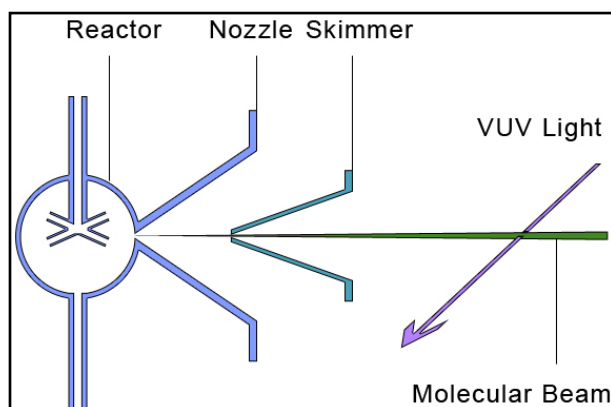


图 1 同步辐射 JSR 实验装置示意图

图 2a 是丁烷的摩尔分数随温度变化的曲线；图 2b 是质量数为 48、56、62、72、90 和 104 的物种的摩尔分数随温度变化的曲线。从图 2a 中可以看出，“负温度系数区”

开始于 630 K。对于大多数反应产物，其信号强度随温度变化的曲线都与质量数为 72 的物种的信号强度随温度变化的曲线(图 2b)相似，在 620 K 至 680 K 之间出现一个平台。但对于质量数为 48、62、90 和 104 的物种，可以观察到其信号强度随温度变化的曲线在 590 K 附近存在一个明显的尖峰，当温度大于 590 K 时，这些物种的信号强度急剧下降，这说明这些物种在氧化过程中具有很高的反应活性，温度高于 590 K 时即迅速分解。

由于碳氢化合物的反应物、中间体和产物中只存在碳、氢和氧三种元素，因此可以断定质量数为 48 的物种为过氧化甲烷( $\text{CH}_3\text{OOH}$ )。对于质量数为 62、90 和 104 的物种，由于其具有同分异构体结构，因此无法直接从分子量上进行分辨。因此我们在实验中对各质谱峰扫描了光电离效率谱，从而可以获得相应物种的实验电离阈值信息。但这些质量数对应的物种的电离能是未知的，因此我们采用 CBS-QB3 方法计算了相应物种的电离能。通过比较实验电离阈值与计算电离能后可以确定，质量数为 62、90 和 104 的物种分别为过氧化乙烷 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ )、过氧化丁烷 ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ ) 和 C4 羰基过氧化物 ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ )。

我们还发展了一个丁烷低温氧化的反应机理，图 2c 给出了对上述诸物种的模拟结果，可以看到各物种模拟摩尔分数曲线与实验曲线的趋势是一致的，也给出了这些物种存在的证据。

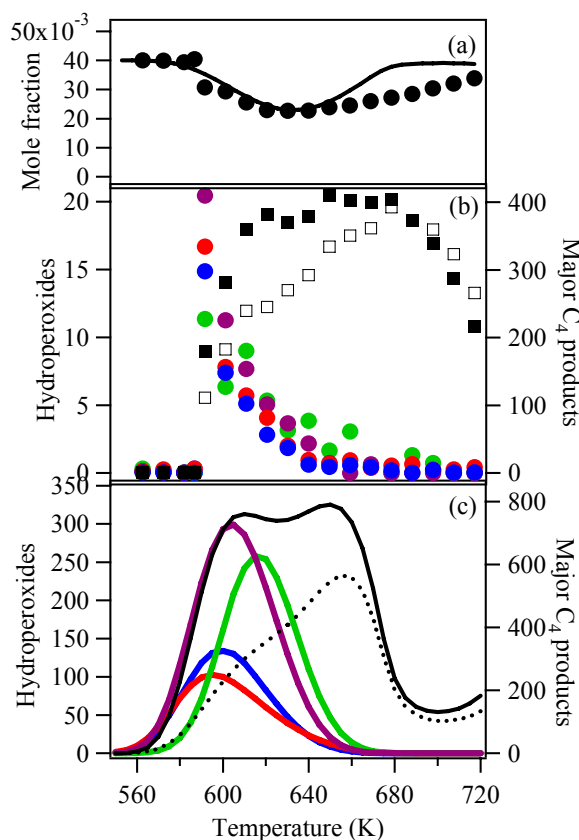


图 2 正丁烷的(a)实验(点)和模拟(线)摩尔分数随温度变化的情况；(b)质量数为 48(绿色实心圆)、56(白色空心方块, 信号除以 7.5)、62(紫色实心圆)、72(黑色实心方块)、90(蓝色实心圆)和 104(红色实心圆)的实验离子信号(任意单位)；(c)过氧化甲烷(绿线, 摩尔分数除以 5)、丁烯(点线, 摩尔分数除以 5)、过氧化乙烷(紫线)、C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O 产物(黑线)、过氧化丁烷(蓝线)和 C4 羰基过氧化物(红线)的模拟摩尔分数曲线(单位 ppm)。

综上, 我们将同步辐射真空紫外光电离质谱技术与 JSR 结合, 利用分子束取样能有效冷却分子热运动的优势, 在丁烷低温氧化过程中探测到了多种过氧化物(烷基过氧化物和羰基过氧化物), 如过氧化甲烷、过氧化乙烷、过氧化丁烷、C4 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。同步辐射真空紫外光电离质谱技术在 JSR 中的成功应用是揭示过氧化物存在及其浓度随温度变化趋势的关键, 将从根本上推动碳氢化合物低温氧化机理的研究, 为实用领域提供更加详细、精确的理论指导。

## X 射线显微成像研究固体氧化燃料电池的三维结构进展

当今世界，化石能源的日益枯竭和燃烧这些化石能源所导致的环境污染迫使人类寻求新的能源。固体氧化物燃料电池是一种新型发电装置，在中高温下直接将储存在燃料和氧化剂中的化学能高效、环境友好地转化成电能。而其高效率、无污染、全固态结构和对多种燃料气体的广泛适应性等，引起了世界各国的关注。但是，现在阻碍其广泛应用的问题是：工作温度较高，电池老化的速率很快。由于电池的电极有着极其复杂的微结构，所以电极的性能和它的微结构的关系就很有必要研究清楚，这样对于优化燃料电池的性能有着重要的作用。当前的微结构分析手段，比如 SEM，只能提供电极的二维结构。由于缺少三维信息，所以很难真正意义上的研究电极内部的三维结构。基于波带片放大成像的硬 X 射线成像技术，由于其具有较强的穿透深度和较高的空间分辨率这两个优势，而且无需机械切片，很适合用于对固体氧化燃料电池电极微结构的研究。

国家同步辐射实验室已建立了高空间分辨的 X 射线三维成像实验装置，已开展了许多有关高空间分辨三维成像方面的研究工作。图 1 实验装置示意图。同步辐射光从 wiggler 出来，经过单色仪，筛选出我们需要的硬 X 射线光，进入到 condenser，然后被聚焦到样品上，再经过起放大成像的波带片 (objective FZP)，最后成像在 CCD 上。加上 Phase Ring，那么就是泽尼克相位成像，移出相位环，就是吸收衬度相位成像。此实验装置的分辨率已达到 50 纳米。

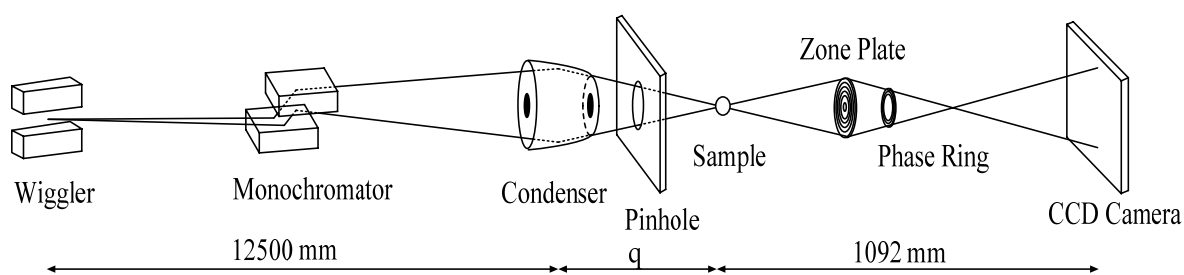


图 1 硬 X 射线成像装置的示意图

由于同步辐射的能量可调，我们把能量调到某一元素吸收边的边前和边后，分别得到一组数据，利用吸收边特性，可以定位此元素的空间分布和计算它的含量。在此实验中，我们研究的样品是 nickel-yttria-stabilized zirconia (Ni-YSZ)。我们把能量调到 Ni 元素的吸收边前和边后，分别得到两组数据。Ni 元素的衬度在边前和边后有着明显的差异，而 YSZ 和空隙衬度随着能量的改变几乎没有什么改变。利用这些特性，我们就能把 Ni、YSZ 和空隙分辨出来。

一块合适的样品固定在样品架上，利用吸收衬度成像模式，从 $-90^\circ$ 到 $90^\circ$ 采了181幅图像，再利用软件把这181幅图像重构出来，得到一系列连续的断层切片，根据上述的数据处理方法，这些被分割的断层切片被重新构造成一个3D渲染图（图2A）。紫色部分代表的是Ni的分布，蓝色是YSZ，绿色是空隙。这三部分的体积分别是：23.2%、35.8%和41%，Ni:YSZ=39:61。而在制备阳极时，Ni和YSZ粉末的混合比是40.6:59.4。我们的实验得到的Ni和YSZ体积比和制备时掺杂的几乎是一致的。这就说明我们的数据是可信的，说明分割方法是可靠的。

得到的三维数据还能计算出Ni、YSZ和空隙的表面积。通过计算，Ni、YSZ和空隙的表面积分别是： $2.4\text{ cm}^{-1}$ ， $5.6\text{ cm}^{-1}$ ，and  $3.8\text{ cm}^{-1}$ 。

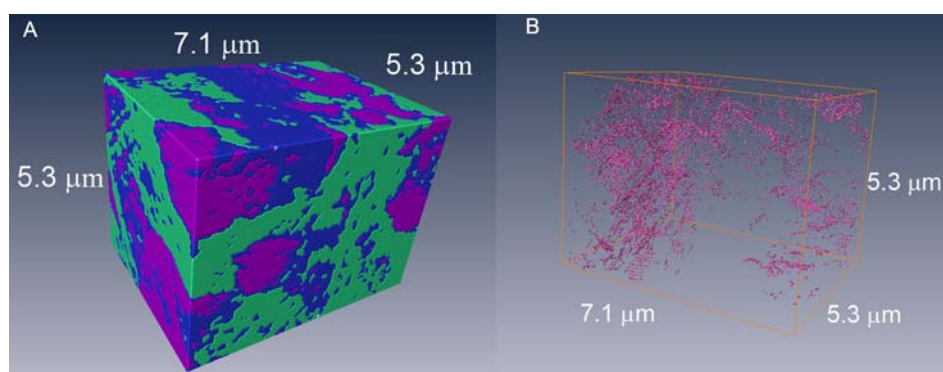


图2 阳极材料的三维渲染图（A）和三相界面的空间分布（B）

三相界面长度（TPB）是阳极的一个重要参数。它是Ni、YSZ和空隙三相的界面，是电化学反应的位点，电极的性能和它有着重要的关联。研究它的空间分布和长度对研究电池的性能有着重要的意义。结合三维数据，我们利用程序找到三相界面的位置并把它表示出来。如图2B,红色部分就是三相界面的空间分布。可以看出它的分布很不对称，没有什么规律性。通过计算，我们得到三相界面的长度和体积的比值是： $4.44 \times 10^6\text{ m/cm}^3$ 。这个值和其他研究小组得到的值在一个数量级上，再一次说明我们的方法是可信的。

另外，其他的一些参数，比如扭曲因子，也被计算出来，这对优化电池的性能提供了更加充实的信息。

综上，我们利用合肥同步辐射硬X射线显微成像装置对固体氧化燃料电池的电极进行了成像和分析。得到了阳极的一系列重要参数，为建立电池的微结构和性能的关系提供了必不可少的数据。同时也发展了我们的成像技术，可用于对其他纳米材料微结构的成像研究。

## X 射线衍射与散射实验站

2009 年 X 射线衍射与散射实验站增加了高温高压及低温衍射（吸收）装置，为广大用户进行各类变温、不同气氛下的 X 射线衍射和吸收的实验提供了良好的平台。

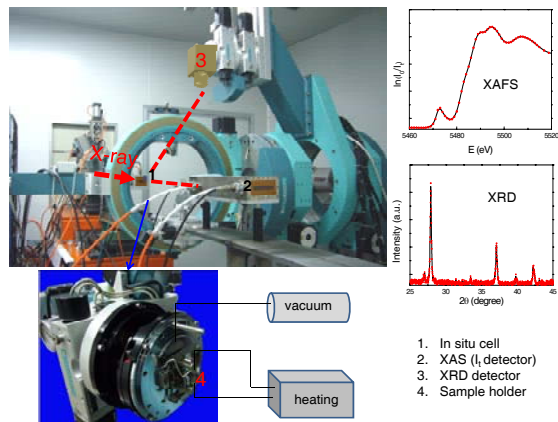
### (1) 高温高压 X 射线衍射、吸收实验装置

高温高压 X 射线衍射、吸收实验装置可进行各类化学、物理、材料科学等学科的原位 X 射线衍射、吸收实验。实验可以在真空和不同的气体气氛下（包括氢、CO）进行，最高压强到 20 个大气压。最高温度可到 1000°C。真空条件下最高温度 1500°C。实验站高温高压实验装置如图 1 所示。



(a)

图 1(a) X 射线衍射与散射实验站  
高温高压原位衍射实验装置现场；



(b)

图 1(b) 原位 XAFS 实验装置及内部结构

### (2) 高温高压原位 X 射线用户开放情况及实验初步结果

高温高压装置向用户开放的近一年中，吸引了国内许多优秀用户，开展了各类科学实验研究，如钒氧化物的相变原位 XAFS、XRD 研究；AuCu 合金的合金化过程的研究；硫系化合物相变材料非晶态晶态相变机理和导电机理；三维空间纳米尺度的催化研究-费托合成反应机理研究；核壳双金属纳米结构热扩散机理的原位研究等，并取得了很好的成绩。

### (3) 同步辐射低温 X 射线实验装置的搭建

在前期工作的基础上，开始搭建同步辐射用的多场调控装置，目前该装置的核心部件——X 射线低温台已通过初步测试，运行正常(见图 2)。该低温台采用液氦制冷，温度控制范围为 10-300K；配有一个立体张角为 2. 的穹顶型真空 Be 窗，可满足多种衍射几何的需要，亦能用于其他 X 射线分析，比如 XAFS。低温真空腔内布有多根测试导线和加电场的高压导线，可满足变温电学测试与 X 射线分析的同步进行。低温头的设计已考虑到未来外加磁场的可能性。该装置的运行有助于在强关联电子材料等方向

开展更深入的研究工作。

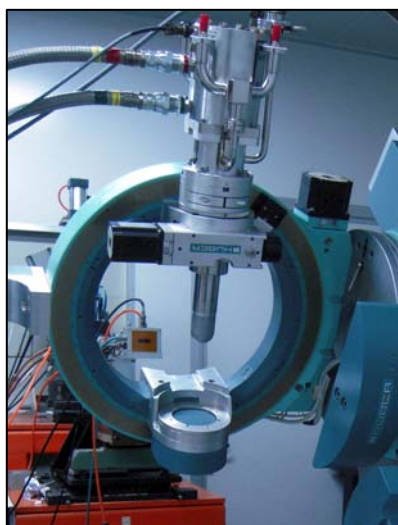


图 2 同步辐射低温装置

#### (4) 初步实验结果：巨介电材料 $\text{CaCu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 低温结构相变的发现

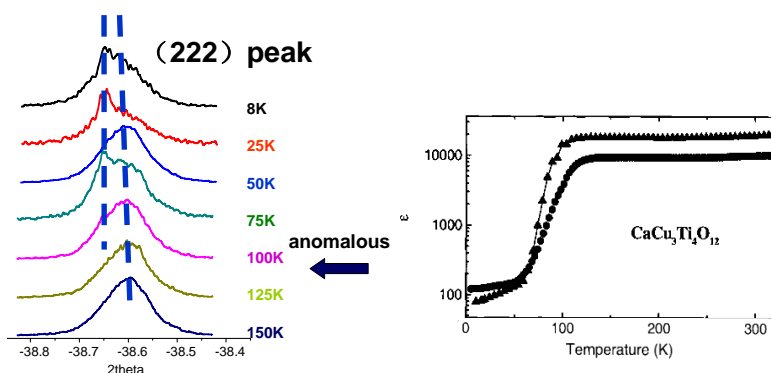


图 3.  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  的介电温谱及(220)衍射峰随温度变化的曲线

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  是一种典型的巨介电常数材料，在宽温区宽频率范围内都具有很高的介电常数，可达  $10^4 \sim 10^5$  量级，常规观点难以解释该现象。部分人认为该现象应该来自电子极化行为。当温度降到 100K 以下时，CCTO 介电常数发生跳变，降低到 100 以下，人们猜测这与电荷有序结构的形成相关，但至今尚无实验证据证实电荷有序的存在，亦未在 CCTO 中观察到结构相变 (4-700K)。我们利用变温高分辨同步辐射 XRD 对 CCTO 进行了初步分析，发现温度降低到  $\sim 100\text{K}$ ，(220) 衍射峰由单峰劈裂成双峰，即发生了结构转变(实验结果见图 3)。该相变温度与介电跳变温度一致，所以我们认为两者之间存在关联，结构相变可能与电荷有序的形成有关，深入的研究工作正在进行中。

# 原子与分子物理实验站

## 1. 气溶胶光化学反应

利用已建立的同步辐射光电离气溶胶质谱，结合烟雾箱反应器，开展由一次污染物形成光化学氧化剂的反应机理研究。实验使用的室内烟雾箱，体积约为 1.2 立方米，采用 12 只 60 W 黑光灯作为光源，采用 50 微米厚的聚乙烯材料作为反应器。光化学烟雾箱在可以控制温度、相对湿度的条件下，用适当强度的光源照射一次污染物来模拟大气中的化学过程，并通过化学反应模式的研究得出由一次污染物形成光化学氧化剂的反应机理，是发展和评价光化学反应机理的重要手段。

同步辐射光电离飞行时间质谱仪结合烟雾箱系统，可以用于研究光化学烟雾、酸雨化学、温室效应、平流层化学等一系列重要的大气环境问题，将在发展和检验大气光化学反应机理方面发挥重要的作用。下图是一些实验结果。

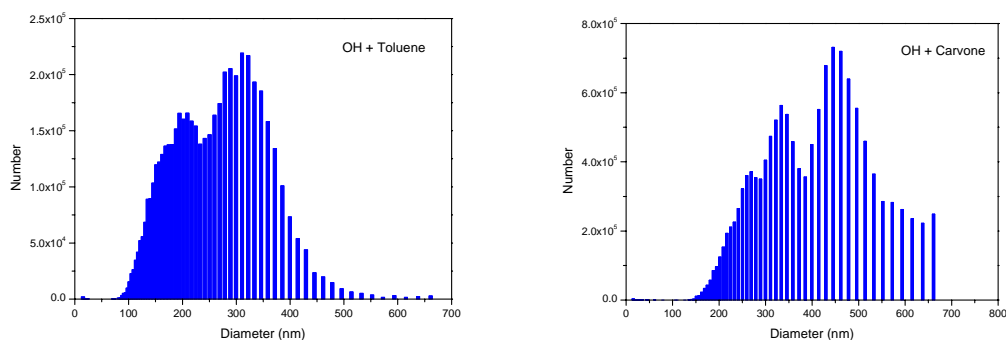


图 1 OH 自由基与甲苯和香芹酮反应产物的粒径分布

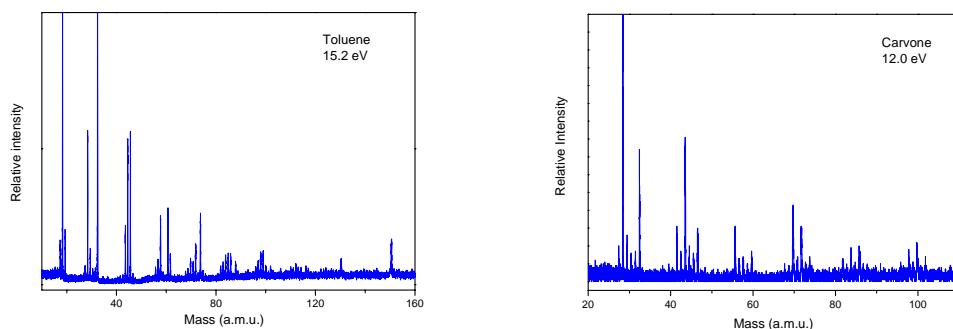


图 2 香芹酮和甲苯与 OH 自由基反应产物的质谱图

## 2. 激光光解自由基反应动力学

大气中有近两百种自由基，它们在导致城市光化学烟雾、臭氧损耗和酸雨形成等大气污染中起着关键性的催化作用。目前的许多实验方法研究气相自由基反应动力学，但都局限在小自由基和小分子反应。利用流动管反应器和激光闪光光解产生自由基作

为起始反应，从流动管侧孔取样，使用高亮度、高分辨、宽连续可调的同步辐射进行单光子电离，用飞行时间质谱仪进行探测。这种时间分辨-光能量分辨-异构体分辨的光电离质谱技术，用于研究较大自由基，特别是大气化学中一些重要自由基(如烷氧自由基、烃类自由基等)的反应动力学过程。例如，激光光解 $(\text{CClO})_2$ 后，出现了强度比约为10:6:1的三个峰，与 $\text{Cl}_2$ 的同位素分布基本一致，分别对应于 $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$ 和 $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$ 。可见， $\text{Cl}_2$ 分子来源于激光光解产生的Cl自由基的自反应，即 $\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$ 。

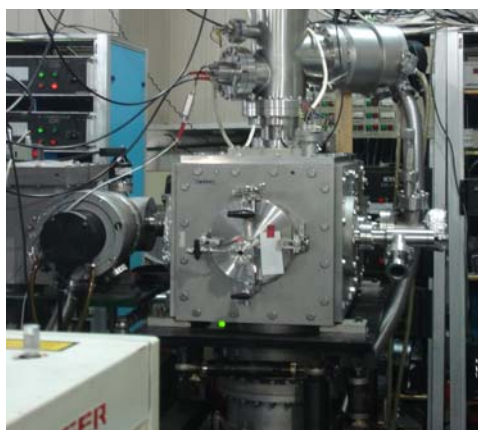


图3 激光光解自由基反应实验装置示意图

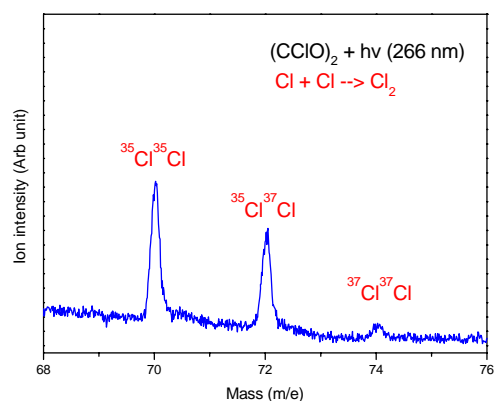


图4 激光光解 $(\text{CClO})_2$ 后的质谱图

建立起来的激光光解和流动管反应装置，结合同步辐射光电离和反射飞行时间质谱探测，可用于大气化学、燃烧爆炸化学和星际化学的重要自由基反应宏观动力学研究，拓展同步辐射的应用领域。

### 3. 氨基酸分子团簇的形成及光电离

氨基酸和核酸碱基的真空紫外光物理和光化学，在星际物质研究方面以及在生命的起源和发展过程中可能起着重要的作用。人们在在陨石、微陨星体、巨星体中发现了部分氨基酸、多肽、核酸碱基。实验室模拟研究氨基酸和核酸碱基真空紫外区域的光稳定性，对研究星际氨基酸和核酸碱基及其降解产物无疑是十分重要的。在生物体及溶液中，氨基酸在相当大的pH值范围内是两性离子，但在气相中则是非两性离子，研究这些生物小分子水合物，可以了解水分子环境对这些生物分子构型的影响。因此生物小分子及其水合物团簇的气相研究，对生物学和天体物理学都是非常重要的。

采用加热蒸发和超声膨胀冷却的方法形成缬氨酸分子团簇，用高亮度和能量可调的同步辐射真空紫外光作为激发光源和反射式飞行时间质谱，研究缬氨酸分子团簇在真空紫外区域的光电离，研究缬氨酸分子经由分子的结合形成的团簇与分子经脱水形成肽的差异。实验测量缬氨酸分子的电离能为 $8.80 \pm 0.15 \text{ eV}$ ，以及缬氨酸分子的二元、三元及四元团簇的电离能分别为 $8.70 \pm 0.15$ 、 $8.70 \pm 0.20$ 、 $8.60 \pm 0.20 \text{ eV}$ 。结合量化计算可以进一步了解它们的能级和结构特征，这方面的工作正在进行。

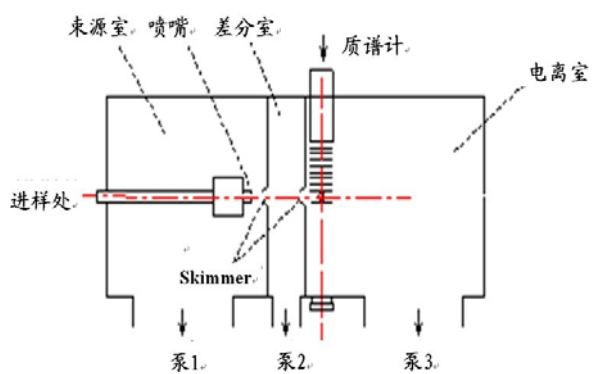


图 5 热蒸发生物样品分子束进样的同步辐射光电离质谱实验装置

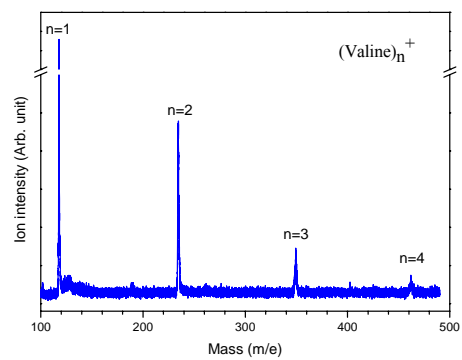


图 6 缬氨酸分子团簇的质谱图 (15 eV)

## 国家同步辐射实验室用户论文

---

白亮, 朱京涛, 徐敬, 黄秋实, 吴文娟, 王晓强, 王占山, 陈玲燕, 30.4nm 波长处 Mg 基多层膜反射镜, *光学学报*, 2009, **29**(9):2616-2619

---

Dongxiang Zhou, Lin Quan, Xiaoyan Chen, Shijin Yu, Chuan Wang, Zhiping Zheng, and Shuping Gong, A Novel Method to Grow Thallium Bromide Single Crystal and Crystal Habit Discussion, *Crystal Growth & Design*, 2009, **9**(10):4296-4230

---

Xiaofeng Tang, Xiaoguo Zhou, Mingli Niu, Shilin Liu, Jinda Sun, Xiaobin Shan, Fuyi Liu, and Liusi Sheng, A threshold photoelectron-photoion coincidence spectrometer with double velocity imaging using synchrotron radiation, *Review of Scientific Instruments*, 2009, **80**:113101(10pp)

---

Xuxu Bai, Wanqi Jie, Gangqiang Zha, Wenhua Zhang, Junfa Zhu, Tao Wang, Yanyan Yuan, Yabing Wang, Hui Hua, Li Fu, Adsorption of water molecules on the CdZnTe(111)B surface, *Chemical Physics Letters*, 2010, **489**:103-106

---

许静仙, 杨修春, 刘会欣, 刘艳, 张文华, 徐法强, Ag-Cu 双金属纳米颗粒在硅酸盐玻璃中的形成过程, *硅酸盐学报*, 2009, **37**(6):953-960

---

J. Lu, P.F. Xu, Y.G. Zhu, H.J. Meng, L. Chen, W.Z. Wang, X.H. Zhang, J.H. Zhao, G.Q. Pan, Anisotropic strain relaxation of thin Fe film on c(4×4) reconstructed GaAs (001) surface, *Physica E*, 2009, **42**:150-153

---

Tingting Tan, Zhengtang Liu, Hongcheng Lu, Wenting Liu, Feng Yan, Wenhua Zhang, Band structure and valence-band offset of HfO<sub>2</sub> thin film on Si substrate from photoemission spectroscopy, *Appl Phys A*, 2009, **97**:475-479

---

Liyun Zhang, Ning Xiao, Yan Pan, Yuchuan Zheng, Zhiyun Pan, Zhaofeng Luo, Xiaolong Xu, and Yangzhong Liu, Binding and Inhibition of Copper Ions to RecA Inteins from Mycobacterium tuberculosis, *Chemistry-A European Journal*, 2010, **16**(4297-4306)

---

Lin Chen, Ligong Yang, Zhisheng Yang, Minmin Shi, Mang Wang, Hongzheng Chen, Wenhua Zhang, and Faqiang Xu, Carrier Transport in Zinc Phthalocyanine Doped with a Fluorinated Perylene Derivative, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 17160-17169

---

Zhenkun Lin, Donglin Han, Shufen Li, Yuyang Li, and Tao Yuan, Combustion Intermediates in Fuel-Rich 1,4-Dioxane Flame Studied by Tunable Synchrotron Vacuum Ultraviolet Photoionization, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**(9):1800-1806

---

X. F. Liu, Javed Iqbal, W. M. Gong, S. L. Yang, R. S. Gao, F. Zeng, R. H. Yu, B. He, Y. P. Hao, and X. P. Hao, Correlation between donor defects and ferromagnetism in insulating Sn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> films, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 2009, **105**:093931:1-7

---

Naoufal Bahlawane, Peter Antony Premkumar, Frank Reilmann, Katharina Kohse-Höinghaus, Jing Wang, Fei Qi, Bernhard Gehl, and Markus Bäumer, CVD of Conducting Ultrathin Copper Films, *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, **156**:452-455

---

Yigui Zhao, Ming Liu, Jingjing Li, Jiebin Niu, and Dongmei Li, Design and fabrication of surface acoustic wave delay line for surface acoustic wave chemical-agent sensors, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2009, **27**(4):1821-1824

---

---

刘学超,陈之战,施尔畏,严成锋,黄维,宋力昕,周克瑾,崔明启,贺博,韦世强, Co 掺杂 ZnO 薄膜的局域结构和电荷转移特性研究, *物理学报*, 2009,**58**(1):498-504

---

Jinou Song, Chunde Yao, Shiyu Liu, and Hanjun Xu, Effects of ethanol addition on n-heptane decomposition in premixed flame, *Energy & Fuels*, 2008, **22**: 3806-3809

---

MA Jie(马杰), XIE Chang-Qing(谢常青), LIU Ming(刘明), CHEN Bao-Qin(陈宝钦), YE Tian-Chun(叶甜春), Design, Fabrication and Test of a Soft X-Ray Even-Order Transmission Grating, *CHIN. PHYS. LETT.*, 2009,**26**(9):090702(4pp)

---

Changzheng Wu, Jun Dai, Xiaodong Zhang, Jinlong Yang, Fei Qi, Chen Gao, and Yi Xie, Direct Confined-Space Combustion Forming Monoclinic Vanadium Dioxides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**:134–137

---

Fudong Liu, Hong He, Yun Ding, Changbin Zhang, Effect of manganese substitution on the structure and activity of iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009,**93**:(194–204)

---

L. Yang, L. Zhen, C.Y. Xu, X.Y. Sun, W.Z. Shao, Effects of proton irradiation on electronic structure of NdFeB permanent magnets, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2009,**267**:3084–3086

---

Peng Wang, Liang Meng, Xiao-Bo Wang, Yan-Jun Li, Chun-Qi Sheng, Wen-Hua Zhang, Yang Xu, Fa-Qiang Xu, Jun-Fa Zhu and Hong-Nian Li, Electronic structure of Eu–C<sub>70</sub> fullerenes, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2010,**22**:175504(6pp)

---

L. Wang and J. Gao, Electronic structures and Hall effect in low-doped La<sub>0.9</sub>Hf<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> epitaxial films, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 2009,**105**:07E514-1-3

---

Zheng Yang, Taichang Zhang, Yang Pan, Xin Hong, Zichao Tang, and Fei Qi, Electrospray/VUV Single-Photon Ionization Mass Spectrometry for the Analysis of Organic Compounds, *J Am Soc Mass Spectrom*, 2009,**20**:430–434

---

Cai Chun-Feng(蔡春锋), Wu Hui-Zhen(吴惠楨), Si Jian-Xiao(斯剑霄), Jin Shu-Qiang(金树强), Zhang Wen-Hua(张文华), Xu Yang(许杨), and Zhu Jun-Fa(朱骏发), Energy band alignment of PbTe/CdTe(111) interface determined by ultraviolet photoelectron spectra using synchrotron radiation, *Chin. Phys. B*, 2010,**19**(7):077301(5pp)

---

XIA Rong-Sen, CUI Zhong-Hui, LIU Bi-Qiu, GUO Xiang-Xin, ZHAO Jing-Tai, Evolutions of Crystal Structure, Stoichiometry and Electrochemical Behavior with Co Substitution in LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> Positive Electrodes, *CHIN. PHYS. LETT.*, 2010,**27**(7):076102(4pp)

---

Jinou Song, Chunde Yao, Shiyu Liu, Zhenyu Tian, Jing Wang, Experiment study of oxygenates impact on n-heptane flames with tunable synchrotron vacuum UV photoionization, *Fuel*, 2009,**88**:2297–2302

---

C.F. Cai, H.Z. Wu, J.X. Si, W.H. Zhang, Y. Xu, J.F. Zhu, Experimental determination of valence band offset at PbTe/Ge(1 0 0) interface by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy, *Applied Surface Science*, 2010,**256**:6057–6059

---

Chengchao Huang, Yury I. Dudchik, Baozhong Mu, Zhanshan Wang, Guoqiang Pan, Focusing of hard x-rays with spherical compound refractive lens, *Proc. of SPIE Vol.*, 2009,**7451**:745111(6pp)

---

Changqing Xie, Xiaoli Zhu, and Jia Jia, Focusing properties of hard x-ray photon sieves: three-parameter apodization window and waveguide effect, *Optics Letters*, 2009,**34**(19):3038-3010

---

---

ZHU Xiao-Li, XIE Chang-Qing, ZHANG Man-Hong, LIU Ming, CHEN Bao-Qin, PAN Feng, Fabrication of 11-nm-Wide Silica-Like Lines Using X-Ray Diffraction Exposure, *CHIN. PHYS. LETT.*, 2009, **26**(8):086803(3pp)

---

L. B. Luo, Y. G. Zhao, H. F. Tian, J. J. Yang, J. Q. Li, J. J. Ding, B. He, S. Q. Wei, and C. Gao, Ferromagnetism and exchange bias in a diluted magnetic ferroelectric oxide, *PHYSICAL REVIEW B*, 2009, **79**:115210(1-5)

---

Chengchao Huang, Baozhong Mu, Zhanshan Wang, Yangchao Tian, Gang Lib, Guoqiang Pan, Focusing of hard x-rays with SU-8 resist planar parabolic refractive lenses, *Proc. of SPIE Vol.*, 2009, **7451**:745110(9pp)

---

J. Wang, S. J. Xiong, X. L. Wu, T. H. Li, and Paul K. Chu, Glycerol-Bonded 3C-SiC Nanocrystal Solid Films Exhibiting Broad and Stable Violet to Blue-Green Emission, *NANO LETTERS*, 2010, **10**:1466–1471

---

X.J. Liu, X.Y. Zhu, J.T. Luo, F. Zeng, , Grain boundary defects-mediated room temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO film, *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 2009, **482**:224-228

---

Jinghui Yang, Ke Wang, Hua Deng, Feng Chen, Qiang Fu, Hierarchical structure of injection-molded bars of HDPE/MWCNTs composites with novel nanohybrid shish-kebab, *Polymer*, 2010, **51**:(774–782)

---

Xuesong Wua, Zuohua Huang , Tao Yuan , Kuiwen Zhang , Lixia Wei, Identification of combustion intermediates in a low-pressure premixed laminar 2,5-dimethylfuran/oxygen/argon flame with tunable synchrotron photoionization, *Combustion and Flame*, 2009, **156**:1365–1376

---

Chunde Yao , Chuanhui Cheng , Shiyu Liu , Zhenyu Tian , Jing Wang, Identification of intermediates in an n-heptane/oxygen/argon low-pressure premixed laminar flame using synchrotron radiation, *Fuel*, 2009, **88**:1752–1757

---

X. L. Wu, S. J. Xiong, J. Zhu, J. Wang, J. C. Shen, and Paul K. Chu, Identification of Surface Structures on 3C-SiC Nanocrystals with Hydrogen and Hydroxyl Bonding by Photoluminescence, *NANO LETTERS*, 2009, **9**(12):4053-4060

---

Chengchao Huang, Baozhong Mu, Zhanshan Wang, Lingyan Chen, Yury I. Dudchik, Guoqiang Pan, Imaging properties of a spherical compound refractive x-ray lens, *Proc. of SPIE Vol.*, 2009, **7360**:736006(12pp)

---

J.T. Luo, B. Fan, F. Zeng, F. Pan, , Influence of Cr-doping on microstructure and piezoelectric response of AlN films, *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, 2009, **42**:235406

---

L Q Zhang, Z Z Ye, J G Lu, B Lu, Y Z Zhang, L P Zhu, J Zhang, D Yang, K W Wu, J Huang and Z Xie, Influence of p-type and n-type dopants on the magnetic properties of ZnCuO based diluted magnetic semiconductor thin films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, **43**:015001 (6pp)

---

B. Fan, F. Zeng, C. Chen, Y. C. Yang, P. Y. Yang, F. Pan, , Influence of strain and grain boundary variations on magnetism of Cr-doped AlN films, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 2009, **106**:073907

---

J.H. Yang, L.Y. Zhao, X. Ding, L.L. Yang, Y.J. Zhang, Y.X. Wang, H.L. Liu, Magnetic properties of Co-doped ZnO prepared by sol-gel method, *Materials Science and Engineering B*, 2009, **162**:143-146

---

J.H. Yang, L.Y. Zhao, X. Ding, L.L. Yang, Y.J. Zhang, Y.X. Wang, H.L. Liu, Magnetic properties of Co-doped ZnO prepared by sol-gel method, *Materials Science and Engineering B*, 2009, **162**:143–146

---

---

Bing Han, Hongbin Liang, Haiyong Ni, Qiang Su, Guangtao Yang, Junyan Shi, and Guobin Zhang, Intense red light emission of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{LiGd}(\text{PO}_3)_4$  for mercury-free lamps and plasma display panels application, *OPTICS EXPRESS*, 2009, **17**(9):7138–7144

---

Z. T. Xie, W. H. Zhang, B. F. Ding, X. D. Gao, Y. T. You, Z. Y. Sun, X. M. Ding, and X. Y. Hou, Interfacial reactions at Al/LiF and LiF/Al, *Applied Physics Letters*, 2009, **94**:063302(3pp)

---

Gengsheng Weng, Guangsu Huang, Liangliang Qu, Yijing Nie, and Jinrong Wu, Large-Scale Orientation in a Vulcanized Stretched Natural Rubber Network: Proved by In Situ Synchrotron X-ray Diffraction Characterization, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**:7179–7188

---

Huihong Lin, Hongbin Liang, Zifeng Tian, Bing Han, Jing Wang, Qiang Su, and Guobin Zhang, Luminescence of  $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2:\text{Ce}^{3+}$ —influence of charge compensator, energy transfer and LED application, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**:165409(9pp)

---

Wanping Chen, Lan Li, Hongbin Liang, Zifeng Tian, Qiang Su, Guobin Zhang, Luminescence of  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ : Simultaneous observation PCE and f–d emission in a single host, *Optical Materials*, 2009, **32**(9):115–120

---

Shao-Yang Liu, You-Peng Chen, Fang Fang, Juan Xu, Guo-Ping Sheng, Han-Qing Yu, Gang Liu, and Yang-Chao Tian, Measurement of Dissolved Oxygen and Its Diffusivity in Aerobic Granules Using a Lithographically-Fabricated Microelectrode Array, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**(4):1160–1165

---

Z. Chen, Y. W. Yanc, J.-M. Liu, Yi Yin, Hongmin Wen, Gaohua Liao, Chunlan Wu, Jiangqian Zao, Dehui Liu, Hongmin Tian, Chenshu Zhang, Shuidi Li, Microstructure and luminescence of surface-coated nano- $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  blue phosphor, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **478**:679–683

---

D. Wang, X. Y. Zhang, J. Wang, S. Q. Wei, W. S. Yan, D. W. Boukhvalov, Mn clusterisation in  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ , *Solid State Communications*, 2009, **149**:1368–1372

---

Dan Wang, Xinyi Zhang, Jie Wang, Tsuneharu Koide, Mn doping concentration dependent p–d hybridization in  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ , *Solid State Communications*, 2009, **149**:192–195

---

Meng Zhang, Ce Shi, Tie-Kai Zhang, Mei Feng, Ling Chang, Wei-Tang Yao, and Shu-Hong Yu, Mn-Substituted  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}](\text{DETA})_{0.5}$  ( $x=0-0.3$ ) Inorganic-Organic Hybrid Nanobelts: Synthesis, Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy, and Their Temperature- and Pressure-Dependent Optical Properties, *Chem. Mater.*, 2009, **21**(22):5485–5490

---

Jian Cao, Jinghai Yang, Yongjun Zhang, Lili Yang, Yaxin Wang, Dandan Wang, Ming Gao, Yang Liu, Xiaoyan Liu and Zhi Xie, Multifunctional  $\text{Zn}_{0.99-x}\text{Mn}_{0.01}\text{Cu}_x\text{S}$  nanowires: Structure, luminescence and magnetism, *Materials Research Bulletin*, 2010, **45**(6):705–709

---

Jun Fang, Fucheng Shi, Jing Bu, Jianjun Ding, Shutao Xu, Jun Bao, Yunsheng Ma, Zhiquan Jiang, Weiping Zhang, Chen Gao, and Weixin Huang, One-Step Synthesis of Bifunctional  $\text{TiO}_2$  Catalysts and Their Photocatalytic Activity, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(8):7940–7948

---

Jian Cao, Jinghai Yang, Yongjun Zhang, Lili Yang, Yaxin Wang, Maobin Wei, Yang Liu, Ming Gao, Xiaoyan Liu, Zhi Xie, Optimized doping concentration of manganese in zinc sulfide nanoparticles for yellow-orange light emission, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **486**:890–894

---

Javed Iqbal, Baiqi Wang, Xiaofang Liu, Dapeng Yu, B He and Ronghai Yu, Oxygen-vacancy-induced green emission and room-temperature ferromagnetism in Ni-doped ZnO nanorods, *New Journal of Physics*, 2009, **11**:063009:1–14

---

- 
- 冯强, 徐云峰, 孙金大, 田喜善, 单晓斌, 刘付轶, 盛六四, Photodissociation Efficiency Spectroscopy Study of the Rydberg Excited Ion-Pair States of Carbon Dioxide, *CHIN. PHYS. LETT.*, 2009, **26**(10):103401-3
- 
- Z.T.Xie, B.F.Ding, X.D.Gao, Y.T.You, Z.Y.Sun, W.H.Zhang, X.M.Ding, and X.Y.Hou, Photoemission study of C60-induced barrier reduction for hole injection at N, N'-bis(naphthalene-1-yl)-N, N'-bis(phenyl) benzidine/Al, *Journal Of Applied Physics*, 2009, **105**:10610(3pp)
- 
- Guifang Li, Quanxi Cao, Zhimin Li, Yunxia Huang, YungeWei, Junyan Shi, Photoluminescence properties of YAG:Tb nano-powders under vacuum ultraviolet excitation, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **485**:561–564
- 
- Mingkang Jiang, Shaoyang Liu, Xin Du, Yifen Wang, Physical properties and internal microstructures of films made from catfish skin gelatin and triacetin mixtures, *Food Hydrocolloids*, 2010, **24**:105–110
- 
- Changqing Xie, Xiaoli Zhu, Lina Shi, and Ming Liu, Spiral photon sieves apodized by digital prolate spheroidal window for the generation of hard-x-ray vortex, *Optics letters*, 2010, **35**(11):1765-1767
- 
- Liangliang Qu, Guangsu Huang, Zhiyuan Liu, Peng Zhang, Gengsheng Weng, Yijing Nie, Remarkable reinforcement of natural rubber by deformation-induced crystallization in the presence of organophilic montmorillonite, *Acta Materialia*, 2009, **57**:5053–5060
- 
- Q. H. FAN, X. L. TAN, J. X. LI, X. K. WANG, W. S. WU, AND G. MONTAVON, Sorption of Eu(III) on Attapulgitite Studied by Batch, XPS, and EXAFS Techniques, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 5776–5782
- 
- Jingtao Zhu, Haochuan Li, Liang Bai, Qiushi Huang, Moyan Tan, Li Jiang, Zhong Zhang, Lei Li, Hunjun Zhou, Tonglin Huo, Xiaoqiang Wang, Jing Xu, Zhanshan Wang, Lingyan Chen, Space environment experiments of SiC/Mg multilayer for astronomical observation, *Proc. of SPIE Vol.*, 2009, 7437(6pp)
- 
- Yan Wang, Ji-Lin Pan, Yimin Mao, Zhong-Ming Li, Liangbin Li, and Benjamin S. Hsiao, Spatial Distribution of  $\gamma$ -Crystals in Metallocene-Made Isotactic Polypropylene Crystallized under Combined Thermal and Flow Fields, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**:6806–6816
- 
- Zhaogang Nie, Jiahua Zhanga) and Xia Zhang, Ki-Soo Lim, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Pr<sup>3+</sup> nanodisks and nanoplates: New processing technique and photon cascade emission, *J. Mater. Res.*, 2009, **24**(5):1771-1780
- 
- Yang Zou, Hongjie Xu, Guozhong Wu, Zheng Jiang, Shimou Chen, Yuying Huang, Wei Huang, and Xiangjun Wei, Structural Analysis of [ChCl]<sub>m</sub>[ZnCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> Ionic Liquid by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**:(2066–2070)
- 
- X.F. Liu, W.M. Gong, Javed Iqbal, B. He, R.H. Yu, Structural defects-mediated room-temperature ferromagnetism in Co-doped SnO<sub>2</sub> insulating films, *Thin Solid Films*, 2009, **517**:6091–6095
- 
- Kuai Yu, Tao Yao, Zhiyun Pan, Shiqiang Wei and Yi Xie, Structural evolution in the nanoscale diffusion process: a Au–Sn bimetallic system, *Dalton Transactions*, 2009, 10353–10358
- 
- Weixia Gao, Denglu Hou, Yuchan Hu, Shiqiang Wei, Structure and magnetic properties of Fe<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> films, *Solid State Communications*, 2009, **149**(12):1924–1927
- 
- J. Lu, H. J. Meng, K. Zhu, L. Chen, P. F. Xu, Z. Xie and J. H. Zhao, Structure and magnetic property of (Ga,Cr)As films with different Cr contents, *EPL*, 2010, **89**, 67003(1-6)
- 
- J.H. Yang, Y.Cheng, Y.Liu, X. Ding, Y.X.Wang, Y.J. Zhang, H.L. Liu, Structure and room-temperature ferromagnetism of Co-doped ZnO DMS films, *Solid State Communications*, 2009, **149**:1164-1167
-

---

WU Wantao, XIE Chao, ZHANG Li, ZHANG Yumei, WANG Huaping, Structure changes and tensile properties of poly(4,4'-diphenylsulphone terephthalamide-co-3,3'-iphenyl-sulphone terephthalamide) fiber during drawing process, *Proceedings of 2009 International Conference on Advanced Fibers and Polymer Materials, Oct. 21 – 24, Shanghai, China*, 2009, **10**:501-504

---

Zhaoyang Chen, Lixia Wei, Xiaolei Gu, Zuohua Huang, Tao Yuan, Yuyang Li, and Zhenyu Tian, Study of low pressure premixed dimethyl ether/hydrogen/oxygen/argon laminar flames with photoionization mass spectrometry, *Energy and Fuels*, 2010, **24**(3):1628-1635

---

YU Wu, WEI LiXia, MA ZhiHao, HUANG ZuoHua, YUAN Tao, TIAN ZhenYu & LI YuYang, Study of low-pressure premixed laminar n-heptane+ propane/oxygen/nitrogen flames, *Chinese Science Bulletin*, 2009, **54**(9):1477-1486

---

Z. K. Lin, D. L. Han, S. F. Li, Y. Y. Li, and T. Yuan, Synchrotron photoionization mass spectrometry study of intermediates in fuel-rich 1,2-dimethoxyethane flame, *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 2009, **130**:154306(6pp)

---

Xin Yu; Ling-shun Xu; Wen-hu Zhang; Zhi-quan Jiang; Jun-fa Zhu; Wei-xin Huang, Synchrotron-Radiation Photoemission Study of Growth and Stability of Au Clusters on Rutile TiO<sub>2</sub>(110)-(1X1), *Chinese Journal OF CHEMICAL PHYSICS*, 2009, **22**: 339-345

---

Hui Wang, Qian-Wang Chen, Yu-Bing Sun, Ming-Sheng Wang, Li-Xia Sun, and Wen-Sheng Yan, Synthesis of Necklace-like Magnetic Nanorings, *Langmuir*, 2010, **26**(8):5957–5962

---

Chunde Yao, Xianglan Yang, Robert Roy Raine, Chuanhui Cheng, Zhenyu Tian, and Yuyang Li, The Effects of MTBE/Ethanol Additives on Toxic Species Concentration in Gasoline Flame, *Energy & Fuels*, 2009, **23**:3543–3548

---

Xiaoqi Sun, Yang Ji, Fengchun Hu, Bo He, Ji Chen, Deqian Li., The inner synergistic effect of bifunctional ionic liquid extractant for solvent extraction, *talanta*, 2010, **81**:1877–1883

---

Xuerui Cheng, Zeming Qi, Guobin Zhang, Yonghu Chen, Tingting Li, Guoqiang Pan, Min Yin, The interface reaction of high-k La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Si thin film grown by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, 2009, **256**:838–841

---

Tongfei Shi, Zhenguo Xiao, Zhijun Yin, Xinhua Li, Yuqi Wang, Hongtao He, Jiannong Wang, Wenshen Yan, and Shiqiang Wei, The role of Zn interstitials in cobalt-doped ZnO diluted magnetic semiconductors, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 2010, **96**:211905(3pp)

---

Huilian Liu, Jinghai Yang, Zhong Hua, Yongjun Zhang, Lili Yang, Li Xiao, ZhiXie, The structure and magnetic properties of Cu-doped ZnO prepared by sol-gel method, *Applied Surface Science*, 2010, **256**(13):4162-4165

---

Gangqiang Zha, Wanqi Jie, Xuxu Bai, Tao Wang, Li Fu, Wenhua Zhang, Junfa Zhu, and Faqiang Xu, The study on the work function of CdZnTe with different surface states by synchrotron radiation photoemission spectroscopy, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 2009, **106**:053714(5pp)

---

李晶晶, 赵以贵, 贾锐, 李冬梅, 牛洁斌, 柯导明, 陈军宁, X射线光刻和剥离技术制作声表面波叉指换能器, *微细加工技术*, 2008, (6):4-6

---

CHEN Kai(陈凯) CUI Ming-Qi(崔明启) ZHENG Lei(郑雷), Transmission measurement of photo-absorption cross section of aluminum in soft X-ray region of 50 to 250 eV, *Chinese Physics C(HEP & NP)*, 2008, **32**(8):673-676

---

- 
- Kun Qian, Jun Fang, Weixin Huang, Bo He, Zhiquan Jiang, Yunsheng Maa, Shiqiang Wei, Understanding the deposition-precipitation process for the preparation of supported Au catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A*, 2010, **320**: 97-106
- 
- Yan-Hui Chen, Gan-Ji Zhong, Yan Wang, Zhong-Ming Li, and Liangbin Li, Unusual Tuning of Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene Using Counteraction of Shear Flow and  $\beta$ -Nucleating Agent on  $\beta$ -Form Nucleation, *Macromolecules*, 2009, **42**:4343–4348
- 
- Jian Cao, **Jinghai Yang**, Yongjun Zhang, Yaxin Wang, Lili Yang, Dandan Wang, Yang Liu, Xiaoyan Liu, Zhi Xie, XAFS analysis and luminescent properties of ZnS:Mn<sup>2+</sup> nanoparticles and nanorods with cubic and hexagonal structure, *Optical Materials*, 2010, **32**(6):643-647
- 
- Meijuan Yu, Wangsheng Chu, Ziyu Wu, XAFS study of the configuration of L-histidine with Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> at pH 6.0, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2010, **619**:408–410
- 
- L. Yang, L. Zhen, W.S. Yan, C.Y. Xu, X.Y. Sun, W.Z. Shao, XMCD study of Fe–Cr–Co alloy under electron irradiation, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2010, **180**:34-38
- 
- Xuxu Bai, Wanqi Jie, Gangqiang Zha, Wenhua Zhang, Peisen Li, Hui Hua, Li Fua, XPS and SRUPS study of oxygen adsorption on Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te(111)A surface, *Applied Surface Science*, 2009, **255**:7966–7969
- 
- 李波, 沈雷军, 周永勃, 高乐乐, 王忠志, 张国斌, YVO<sub>4</sub>·xTiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 荧光粉的发光性质, *发光学报*, 2009, **30**(6):758–763
- 
- 朱京涛, 黄秋实, 白亮, 蒋晖, 徐敬, 王晓强, 周洪军, 霍同林, 王占山, 陈玲燕, 不同本底真空度下 SiC/Mg 极紫外多层膜的制备和测试, *光学精密工程*, 2009, **17**(12):30–34
- 
- 马杰, 曹磊峰, 谢常青, 吴璇, 李海亮, 朱效立, 刘明, 陈宝钦, 叶甜春, 带支撑结构的大高宽比硬 X 射线波带片制作, *光电工程*, 2009, **36**(10):30–34
- 
- 高健, 赵黛青, 鄢汪小愨, 蒋利桥, 杨浩林, 袁涛, 杨玖重, 二甲醚和乙醇低压层流预混火焰的对比研究, *物理化学学报*, 2009, **25**:(6pp)
- 
- 曾智蓉, 李保权, 彭吉龙, 张鑫, 周洪军, 霍同林, 空间天文 CCD 在 EUV 波段的光谱响应定标测试, *科学技术与工程*, 2009, **8**(9):2137–2141
- 
- 刘士钰, 姚春德, 宋金瓿, 田振玉, 王晶, 利用同步辐射研究正庚烷火焰燃烧特性, *工程热物理学报*, 2008, **29**(9):1595-1598
- 
- 王文华, 赵林, 阎波, 谭欣, 贺博, 潘志云, 浓度及冷冻处理对 CuCl<sub>2</sub> 水溶液中 Cu<sup>2+</sup>区域结构的影响, *物理化学学报*, 2010, **26**(2):265-269
- 
- 杨顺华, 肖保国, 钱炜祺, 乙烯燃烧简化化学动力学模型及其验证, *实验流体力学*, 2009, **23**:(5pp)
- 
- 姚春德, 刘士钰, 程传辉, 宋金瓿, 田振玉, 王晶, 异辛烷/正庚烷混合燃料燃烧中间产物的浓度分布特性, *中国工程热物理学会学术会议论文燃烧学*, 84178
- 
- 喻武, 卫立夏, 马志豪, 黄佐华, 袁涛, 田振玉, 李玉阳, 正庚烷+丙烷/氧气/氮气低压预混层流燃烧, *科学通报*, 2009, **54**(4):505-515
- 
- 宋金瓿, 姚春德, 刘士钰, 许汉君, 正庚烷裂解及乙醇的影响, *中国工程热物理学会学术会议论文燃烧学*, 84180
- 
- 牛利华, 胡庆东, 李光武, 吴问全, 田杨超, 重金属铬、铜、汞经不同途径神经毒性的对比研究, *安徽农业科学*, 2010, **37**(36):18384-18388
-

---

牛利华, 胡庆东, 刘利茵, 李光武, 重金属嗅觉通路脑内沉积的神经毒性研究进展, *右江医学*, 2010, **38**(1):84-86

---

陈传盛, 刘咏, 黄伯云, 雷霆, 陈小华, 竹节状  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒的制备、表征和性能研究, *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(10):2871-2874

---

## 实验室承担国家重大项目

2009年获批国家自然科学基金17项，其中大科学装置联合基金5项；中科院知识创新工程重要方向性项目 cluster 1项；中科院科研装备研制项目2项；安徽自然科学基金2项，总经费约3535万元。目前实验室在研课题共计63项。

## 2009年实验室大事记

5月16-22日	科技开放周期间，实验室共接待各界公众3000余人
7月19-24日	实验室2009年度运行年会在威海召开
8月1-3日	实验室2009年用户年会在长沙召开
10月21日	实验室举行了首批PI受聘仪式，陈仙辉、罗毅、田志刚、谢毅、俞汉青、俞书宏6位教授获聘国家同步辐射实验室首批PI。
12月19日	召开合肥光源重大维修改造项目专家评审会，詹文龙副院长出席。会议明确由中国科学院、中国科学技术大学共同投资“合肥光源重大维修改造”项目，批准该项目即日起正式启动。
12月21日	中共中央政治局委员、中央书记处书记、中组部部长李源潮视察实验室

## 实验室学科建设与人才培养

### 现有人员情况

装置人 员总数	高级职 称人数	中级职 称人数	运行维 护人员	实验研 究人员	毕业 博士	毕业 硕士	在读 研究生	在站 博士后
160	58	42	110	20	15	13	237	9

实验室坚持“稳定运行、优质开放”为宗旨，创新发展思路，深化机制体制改革，提高行政效能，取得了一定成效。

开展人事人才调研工作，分析现有人才队伍结构，提出人才引进和培养方面的政策和措施，制定实验室中长期人才发展规划。

把握机遇、拓宽渠道，重视各层次的人才引进。2009年，获批“国家自然科学基金委杰出青年”1人，引进副教授4人、支撑岗位5人；博士后进站6人，出站3人，目前在站博士后9人。

## 实验室邀请报告表

报告内容	报告人	报告人单位
Diamond solid state detectors for X-UV radiation applications	Pace Emanuele	Department of Astronomy and Space Science University of Florence, Italy
La <sub>2-2x</sub> Sr <sub>1+2x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 的奇异电子结构	Dr. Zhe Sun	University of Colorado, USA
In-situ photoelectron spectroscopy of surface reactions	Hans-Peter Steinrück	Department of Chemistry and Center-of-Excellence “Engineering of Advanced Materials”, University Erlangen-Nuremberg, D-91058 Erlangen, Germany
漫谈高分子流变学的历史，现状及未来	王十庆	Department of Polymer Science University of Akron Fellow of the American Physical Society Member of American Physical, society of Rheology and Materials Research Society
Perspectives of subwavelength micro-optics in 2009: Understanding, fabrication and application	Ernst Bernhard Kley	Friedrich-Schiller-University Jena
穴位的同步辐射研究	张新夷	复旦大学同步辐射研究中心
APS accelerator R&D highlights and upgrade plan Transverse feedback system development at the APS	Yao Chih-Yuan	Argonne National Laboratory, USA
Coherent synchrotron radiation in storage ring	Caterina Biscari	National Institute of Nuclear Physics, Italy
DAFNE bunch-by-bunch feedback systems	Alessandro Drago	National Institute of Nuclear Physics, Italy
Lower emittance for the Aladdin electron storage ring	Robert A Bosch	Wisconsin-Madison University, USA
The European XFEL and its undulator systems	Joachim Pflüger	Leader of Undulator Systems Group, DESY/XFEL
新型钒氧化物纳米结构的发现、组装及应用	谢毅	中国科学技术大学化学系、合肥微尺度物质科学国家实验室教授
Electronic Structure of Bio-Chemical Systems in Solution under Real Conditions Probed Via Soft X-ray Spectroscopy	Emad Flear Aziz Bekhit	Department Structure and Dynamic of Functional Material in Solution, Helmholtz Zentrum Berlin, Germany

Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(L-lactide) and its Copolymer	张建明	青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室
频率转换透明玻璃陶瓷及其潜在应用	王元生	中科院福建物质结构研究所
Synchrotron radiation based soft x-ray spectroscopy and microscopy application in nanoscience	Jinghua Guo	美国劳伦斯-伯克利国家实验室
The Future Accelerators	Faya Wang	SLAC National Accelerator Lab
平面对称光学系统的像差及优化设计	吕 丽军	上海大学
加拿大光源介绍	沈晓峰	加拿大光源
Organic solar cells, photonic resonator sensors, and the associated Nanoimprint fabrication technology	L. Jay Guo	Department of Electrical Engineering and Computer Science University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, USA
New Materials Science Beamline at SLS	陈谦红	Paul Scherrer Institut (PSI)瑞士光源
Alignment Concept for MedAustron	韦福强	Paul Scherrer Institut (PSI)
X-ray multilayers and their applications	Makoto Watanabe	Former director of UVSOR at IMS(Institute of Molecular Science) Professor at TOHOKU UNIVERSITY
从诺奖得主故事看科学精神	张新夷	复旦大学同步辐射研究中心
铁电/多铁性材料中的应变和畴工程	陈朗	南洋理工大学材料科学与工程系
重离子对撞机中的 FEL 应用和相关研究	郝悦	美国布鲁克海文国家实验室

## 国家同步辐射实验室科研论文

---

Youju Huang ,Liangbin Li,Yue'e Fang, Preparation of size-tunable, highly monodisperse particles by self-assembly of N-phthaloylchitosan-g-polycaprolactone molecular bottle brushes, *Materials Letters*, 2009,**63**:1416-1418

---

Youju Huang, Yuanhua Cong, Junjun Li, Daoliang Wang, Jingtuo Zhang, Lu Xu, Weili Li, Liangbin Li,\* Guoqiang Pan Chuanlu Yang, Anisotropic ionic conductivities in lyotropic supramolecular liquid crystals, *Chemical Communication*, 2009,**48**:7560–7562

---

Junfa Zhu, Fabian Bebensee, Wolfgang Hieringer, Wei Zhao, Jack H. Baricuatro, Jason A. Farmer, Yun Bai, Hans-Peter Steinrück, J. Michael Gottfried, Charles T. Campbell, Formation of the Calcium/Poly(3-Hexylthiophene) Interface: Structure and Energetics, *Journal of the American Chemical Society*, 2009,**131**,13498-13507

---

Tao Yao, Wensheng Yan, Zhihu Sun, Zhiyun Pan, Yi Xie, Yong Jiang Jian Ye, Fengchun Hu, Shiqiang Wei\*, Magnetic Property and Spatial Occupation of Co Dopants in Zn<sub>0.98</sub>Co<sub>0.02</sub>O Nanowires, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009,**113**:14114–14118

---

Qinghua Liu, Jingfu He, Cong Mai, Tao Yao, Zhiyun Pan, Zhihu Sun, Wensheng Yan, Ziyu Wu, and Shiqiang Wei , A charge-passivated codoping approach for enhancing ferromagnetism and electron transport on rutile TiO<sub>2</sub> surface, *Applied Physics Letters* , 2009,**95**(5):052508/1-3

---

Qinghua Liu, Yong Jiang, Wensheng Yan, Zhihu Sun, Zhiyun Pan, Tao Yao, Ziyu Wu, Shiqiang Wei, Co-doped rutile TiO<sub>2-δ</sub> thin films studied by XANES and first principles calculations, *14th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure*, 2009,**190**:012107/1-4

---

Yuyang Li, Lidong Zhang, Zhenyu Tian, Tao Yuan, Kuiwen Zhang, Bin Yang, Fei Qi, Investigation of the Rich Premixed Laminar Acetylene/Oxygen/Argon Flame: Comprehensive Flame Structure And Special Concerns of Polyynes, *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009,**32**: 1293-1300

---

Yuyang Li, Zhenyu Tian, Lidong Zhang, Tao Yuan, Kuiwen Zhang, Bin Yang , Fei Qi, An Experimental Study of the Rich Premixed Ethylbenzene Flame at Low Pressure, *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009,**32**: 647-655

---

Yuyang Li, Lidong Zhang, Zhenyu Tian, Tao Yuan, Jing Wang, Bin Yang, Fei Qi, Experimental Study of a Fuel-Rich Premixed Toluene Flame at Low Pressure, *Energy & Fuels*, 2009,**23**:1473-1485

---

Li Liu, Run-Ning Zhao, Ju-Guang Han, Fu-Yi Liu, Guo-Qiang Pan, Liu-Si Sheng, Does the Incoming Oxygen Atom Influence the Geometries and the Electronic and Magnetic Structures of Con Clusters?, *Journal of Physical Chemistry A*, 2009,**113**:360–366

---

Ju-Guang Han , Frank Hagelberg, Recent Progress in the Computational Study of Silicon and Germanium Clusters with Transition Metal Impurities, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2009,**6**(2):257–269

---

CHEN Liang, YAN Jingwen, JIANG Shiping , YU Yang, Development of a Soft X-ray Microprobe for Single Cell Radiobiology, *Nuclear Science and Techniques*, 2009,(20):82–86

---

Liang Chen, Shiping Jiang,, Degradation of Lignin in Aqueous Solution by Ultrasonic Radiation, *The 3rd international conference on bioinformatics and biomedical engineering*, 2009,978-1-4244-2902-8

---

- 
- Wensheng Yan, Zhongrui Li, Liqiu Zheng, Zhiyun Pan, Shiqiang Wei, XAFS Study of Ce-Enhanced Stability of Pt/KL Catalyst, *14th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure*, 2009,**190**:12164/1-4
- 
- Wensheng Yan, Zhihu Sun, Tao Yao, Zhiyun Pan, Zhongrui Li, Qinghua Liu, Shiqiang Weia , Determination of Co spin state in rutile Co:TiO<sub>2</sub>, *Journal of Applied Physics*, 2009,**106**:123918/1-4
- 
- Jianjun Ding, Jun Bao, Song Sun, Zhenlin Luo, and Chen Gao, Combinatorial Discovery of Visible-Light Driven Photocatalysts Based on the ABO<sub>3</sub>-type (A) Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb, B ) Al and In) Binary Oxides, *Journal of Combinatorial Chemistry*, 2009,**11**(4):523–526
- 
- Liang Chen, Jingwen Yan, Shiping Jiang, Wenrui Zhang, Soft X-ray Radiation Effects on Yeast Cells with Energies on and off the ok Absorption Edge by a Soft X-ray Microprobe, *Radiation Protection Dosimetry*, 2009,**133**(1):20–24
- 
- Lidong Zhang, Yang Pan, Huijun Guo, Taichang Zhang, Liusi Sheng, Fei Qi, Conformation-Specific Pathways of beta-Alanine: A Vacuum Ultraviolet Photoionization and Theoretical Study, *Journal of Physical Chemistry A*, 2009,**113**:5838-5845
- 
- LIDONG ZHANG, YANG PAN , FEI QI,, Theoretical Studies on Photoionization of Guanine Tautomers and Interconversion of Cation Radicals , *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 2009,**8**(6):1103-1115
- 
- Zhenyu Tian , Naoufal Bahlawane , Fei Qi, Katharina Kohse-Höinghaus, Catalytic oxidation of hydrocarbons over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst prepared by CVD, *Catalysis Communications*, 2009,**11**:118–122
- 
- Xin Hong; Tai-chang Zhang; Li-dong Zhang; Fei Q, Identification of Intermediates in Pyridine Pyrolysis with Molecular-beam Mass Spectrometry and Tunable Synchrotron VUV Photoionization, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2009,**22**(2):204-209
- 
- Xin Hong, Lidong Zhang, Taichang Zhang, Fei Qi, An Experimental and Theoretical Study of Pyrrole Pyrolysis with Tunable Synchrotron VUV Photoionization and Molecular-Beam Mass Spectrometry, *Journal of Physical Chemistry A*, 2009,**113**:5397-5405
- 
- Zhenyu Tian, Lidong Zhang, Yuyang Li, Tao Yuan, Fei Qi, An Experimental and Kinetic Modeling Study of A Premixed Nitromethane Flame at Low Pressure , *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009,**32**: 311-318
- 
- Zhenyu Tian , Yuyang Li, Lidong Zhang , Peter Glarborg, Fei Qi, An Experimental and Kinetic Modeling Study of Premixed NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar Flames at Low Pressure , *Combustion and Flame*, 2009,**156**:1413-1426
- 
- Jiao Li, Jianghuai Cai, Tao Yuan, Huijun Guo and Fei Qi, A Thermal Decomposition Study of Polymers by Tunable Synchrotron Vacuum Ultraviolet Photoionization Mass Spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2009,**23**:1269-1274
- 
- Yujie Zhao, Yue Sun, Jinda Sun, Wenzheng Fang, Xiaobin Shan, Fuyi Liu, Liusi Sheng, Zhenya Wang, Synchrotron radiation VUV double photoionization of CHF<sub>2</sub>Cl, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2009,**173**:24–28
- 
- Wenjie Li, Jie Chen, Yijin Liu, Jinping Tian, Xiaobo Zhang, Gang Liu, Ziyu Wu, Yangchao Tian,, Image enhancement of x-ray microscope using frequency spectrum analysis, *Journal of Physics: Conference Series*, 2009,**186**:012009/1-3
-

---

赵玉杰 孙月 孔蕊弘 杜琦 方文正 孙金大 单晓斌 刘付轶 盛六四 王振亚, 国家同步辐射实验室原子分子物理光束线气体滤波器的研制、安装和调试, *核技术*, 2009,32(8):561-567

---

Wenjie Li, Ning Wang, Jie Chen, Gang Liu, Zhiyun Pan, Yong Guan, Yunhao Yang, Wenquan Wu, Jinping Tian, Shiqiang Wei, Ziyu Wu, Yangchao Tian, Lin Guo, Quantitative study of interior nanostructure in hollow zinc oxide particles on the basis of nondestructive x-ray nanotomography, *Applied Physics Letters*, 2009,95(5):053108/1-3

---

Jie Chen, Wenjie Li, Yijin Liu, Zhengbo Yue, Jinping Tian, Longhua Liu, Ying Xiong, Gang Liu, Chunru Wang, Ziyu Wu, Hanqing Yu and Yangchao Tian, Fresnel zone-plate based X-ray microscopy in Zernike phase contrast with sub-50 nm resolution at NSRL, *Journal of Physics: Conference Series*, 2009,186:012005/1-3

---

唐军 刘忠良 康朝阳 潘海滨 韦世强 徐彭寿 高玉强 徐现刚, Epitaxial Growth of Graphene on 6H-SiC (0001) by Thermal Annealing, *Chinese Physics Letters*, 2009,26(8):088104/1-3

---

刘忠良 任鹏 刘金峰 唐军 徐彭寿, 不同衬底温度下沉积 Ge 对 SiC 薄膜生长的影响, *真空科学与技术学报*, 2009,29(4):423-426

---

孙柏 康朝阳 李锐鹏 刘忠良 唐军 徐彭寿 潘国强, ZnO/a-AlaO<sub>3</sub> 界面结构的掠入射 X 射线衍射研究, *核技术*, 2009,32(7):492-496

---

Youju Huang, Liangbin Li, Yue'e Fang, Self-assembled Particles of N-Phthaloylchitosan-Gpolycaprolactone Molecular Bottle Brushes as Carriers for Controlled Release of Indometacin, *J Mater Sci: Mater Med*, 2010,21:557-565

---

康朝阳 赵朝阳 刘峥嵘 孙柏 唐军 徐彭寿 谢家纯, SiC 缓冲层对 Si 表面生长的 ZnO 薄膜结构和光电性能的改善, *发光学报*, 2009,30(6):807-811

---

王广林 汪啸 邵春光 洪义麟 李良彬, 配合同步辐射 X 射线散射原位检查材料结构的高精度拉力测试装置, *核技术*, 2009,32(9):649-652

---

干蜀毅 刘正坤 盛斌 徐向东 洪义麟 刘颖 周洪军 霍同林 付绍军, 离子束溅射沉积 Ir 膜真空紫外反射特性研究, *光子学报*, 2009,38(5):1207-1211

---

贺胜男 刘颖 周洪军 霍同林 付绍军, 合肥同步辐射装置 U26 光束线 45-115 nm 波段高次谐波抑制系统设计, *核技术*, 2009,32(6):409-412

---

Jun Bao, Zhong-Hai Sun, Yi-Lu Fu, Guo-Zhu Bian, Yi Zhang, Noritatsu Tsubaki, Mixed Alcohol Synthesis From Syngas on K-Co-Mo/C Catalyst Prepared by a Sol-Gel Method, *Topics in Catalysis*, 2009,52(6-7):789-794

---

Junjun Li, Youju Huang, Yuanhua Cong, Lu Xu, Daoliang Wang, Zhenfei Hong, Liangbin Li, Guoqiang Pan, Frustrated Structures of Polycaprolactam and Poly(p-benzamide) in Their Rod-coil-rod Triblock Copolymers, *Polymer*, 2010,51:232-239

---

Zhang Xiaobo, Xiong Ying, Liu Qiang, Tian Yangchao, Methods for Increasing the Etching Uniformity Of Ion Beam Multiple Mask, *Proc.of SPIE*, 2009,7282:728213/ 1-5

---

Zhongyue Zhou, Mingfeng Xie, Zhandong Wang, Fei Qi, Determination of Absolute Photoionization Cross-Sections of Aromatics and Aromatic Derivatives, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2009,23(24):3994-4002

---

叶剑 姜泳 刘庆华 姚涛 潘志云 H.Oyanagi 孙治湖 闫文盛 韦世强, Cosputtered Mn-doped Si Thin Films Studied by X-ray Spectroscopy, *Applied Physics Letters*, 2009,106(10):103517/1-5

---

- 
- Taichang Zhang ,Lidong Zhang ,Xin Hong,Kuiwen Zhang ,Fei Qi, Chung K. Law ,Taohong Ye ,Pinghui Zhao, Yiliang Chen, An Experimental and Theoretical Study of Toluene Pyrolysis With Tunable Synchrotron VUV Photoionization and Molecular-Beam Mass Spectrometry, *Combustion and Flame*, 2009,**156**:2071–2083
- 
- 叶剑 姜泳 刘庆华 姚涛 潘志云 孙治湖 闫文盛 H.Oyanagi 韦世强, Local Structures around Mn atoms in  $Mn_xSi_{1-x}$  thin Films Probed by Fluorescence XAFS, *14th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure* , 2009,**190**:012105/1-4
- 
- 叶剑 姜泳 刘庆华 孙月 潘志云 韦世强,  $Mn_xGe_{1-x}$  Dilute Magnetic Semiconductor Studied by XAFS, *14th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure* , 2009,**190**:012104/1-4
- 
- 姜泳 闫文盛 孙治湖 刘庆华 潘志云 姚涛 李媛媛 戚泽明 张国斌 徐彭寿 吴自玉 韦世强, Experimental and Theoretical Investigations on Ferromagnetic Nature of Mn-Doped Dilute Magnetic Semiconductors, *14th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure* , 2009,**190**:012100/1-4
- 
- 姜泳 刘庆华 姚涛 叶剑 姜清华 H.Oyanagi 韦世强, Growth Temperature Dependence on Local Structures of  $Fe_{0.05}Si_{0.95}$  Diluted Magnetic Semiconductors Studied by X-Ray Absorption Near-edge Structure, *14th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure* , 2009,**190**:012106/1-4
- 
- Xing Chen, Wangsheng Chu, Dongliang Chen, Zhonghua Wu , A. Marcelli, Ziyu Wu, Correlation Between Local Structure and Molar Ratio of Au (III) Complexes in Aqueous Solution: An XAS Investigation, *Chemical Geology*, 2009,**268**:74–80
- 
- Honglin Liu , Xiaohui Peng, Fang Zhao,Guobin Zhang ,Ye Tao, Zhaofeng Luo,Yang Li, Maikun Teng, Xu Li, Shiqiang Wei , N114S Mutation Causes Loss of ATP-Induced Aggregation of Human Phosphoribosylpyrophosphate Synthetase 1, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2009,**379**:1120–1125
- 
- Yang Guangtao, Zhang Guobin \*, Zhou Hongjun, Qi Zeming, Synchrotron Radiation Assisted MOCVD Deposition of ZnO Films on Si Substrate, *Applied Surface Science*, 2009,**255**:7695–7699
- 
- 蒋新亭, 周洪军, 霍同林, 郑津津, 钟鹏飞, 玻璃毛细管阵列传输效率与真空差分性能研究, *中国科技技术大学学报*, 2009,**39**(12):1283-1287
- 
- Tingzi Yan,Baijin Zhao,Yuanhua Cong,Yuye Fang, Shiwang Cheng, Liangbin Li,Guoqiang Pan, Zijian Wang, Xiuhong Li,Fenggang Bian,, Critical Strain for Shish-Kebab Formation, *Macromolecules* , 2010,**43**:602–605
- 
- Daoliang Wang, Chunguang Shao, Baijin Zhao, Liangui Bai, Xiao Wang, Tingzi Yan, Junjun Li, Guoqiang Pan, Liangbin Li , Deformation-Induced Phase Transitions of Polyamide 12 at Different, *Macromolecules*, 2010,**43**:2406–2412
- 
- 唐军 刘忠良 康朝阳 闫文盛 徐彭寿 潘海滨 韦世强 高玉强 徐现刚, 退火时间对 6H 鄯 SiC(0001)表面外延石墨烯形貌和结构的影响, *物理化学学报*, 2010,**26**(1):253-258
- 
- 周洪军 钟鹏飞 霍同林 蒋新亭 郑津津, 同步辐射活化氧清洗碳污染的研究, *光学学报*, 2010,**30**(3):907-910
- 
- Yuanyuan Li, Qinghua Liu, Tao Yao, Zhiyun Pan, Zhihu Sun,a Yong Jiang, Hong Zhang, Zijia Pan, Wensheng Yan, and Shiqiang Weia , Hexagonal  $BaTi_{1-x}Co_xO_3$  Phase Stabilized By Co Dopants, *Applied Physics Letters* , 2010,**96**(9):091905/1-3
-

---

曹亮 张文华 陈铁铮 韩玉岩 徐法强 朱俊发 闫文盛 许杨 王峰, 茚四甲酸二酐在 Au (111) 表面的取向生长及电子结构研究, *物理学报*, 2010,**59**(3):1681-1688

---

盛斌 徐向东 刘颖 洪义麟 付绍军, 真空紫外硅闪耀光栅的制作, *光学精密工程*, 2010,**18**:94-99

---

黄新龙 熊瑛 陈光焱 田扬超 刘刚, UV-LIGA 技术制作微型螺旋形加速度开关, *光学精密工程*, 2010,**18**(5):1152-1158

---

康朝阳 刘忠良 唐军 陈香存 徐彭寿 潘国强,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上 6H-SiC 薄膜的 SSMBE 外延生长, *人工晶体学报*, 2010,**39**(2):308-312

---

Tao Yao, Zhihu Sun, Yuanyuan Li, Zhiyun Pan, He Wei, Yi Xie, Masaharu Nomura, Yasuhiro Niwa, Wensheng Yan, Ziyu Wu Yong Jiang Qinghua Liu, Shiqiang Wei, Insights into Initial Kinetic Nucleation of Gold Nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 2010,**132**: 7696-7701

---

Jingfu He, Qinghua Liu, Zhihu Sun, Wensheng Yan, Guobin Zhang, Zeming Qi, Pengshou Xu, Ziyu Wu, and Shiqiang Wei\*, High Photocatalytic Activity of Rutile TiO Induced by Iodine Doping, *Journal of Physical Chemistry C*, 2010,**114**:6035-6038

---

Run-Ning Zhao, Ju-Guang Han, Jin-Tao Bai, Fu-Yi Liu, Liu-Si Sheng, A Relativistic Density Functional Study Of Sin (N = 7–13) Clusters With Rare Earth Ytterbium Impurity, *Chemical Physics*, 2010,**372**:89–95

---

周忠岳 张李东 谢铭丰 王占东 陈冬娜 齐飞, Determination Of Absolute Photoionization Cross-Sections Of Alkanes And Cyclo-Alkanes, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2010,**24**:1335–1342

---

周忠岳 谢铭丰 唐唐 张义军 袁涛 齐飞 倪图强 钱学煜, Experimental Study of Capacitive RF c-C4F8 Discharge, *Plasma Chem Plasma Process*, 2010,**30**:391–400

---

Yang Pan, Lidong Zhang, Huijun Guo, Liulin Deng, Fei Qi, Photoionisation And Photodissociation Studies Of Nonvolatile Organic Molecules By Synchrotron VUV Photoionisation Mass Spectrometry And Theoretical Calculations, *International Reviews in Physical Chemistry*, 2010,**29**(2):369–401

---

Mingfeng Xie, Zhongyue Zhou, Zhandong Wang, Dongna Chen, Fei Qi, Determination Of Absolute Photoionization Cross-Sections Of Oxygenated Hydrocarbons, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2010,**293**:28–33

---

Yuyang L, Lidong Zhang, Tao Yuan, Kuiwen Zhang, Jiuzhong Yang, Bin Yang, Fei Qi, Chung K. Law,, Investigation On Fuel-Rich Premixed Flames Of Monocyclic Aromatic Hydrocarbons: Part I. Intermediate Identification And Mass Spectrometric Analysis, *Combustion and Flame*, 2010,**157**:143-154

---

YUYANG LI, FEI QI, Recent Applications of Synchrotron VUV Photoionization Mass Spectrometry: Insight into Combustion Chemistry, *Accounts of Chemical Research*, 2010,**43**:68-78

---

Huijun Guo, Lidong Zhang, Liulin Deng, Liangyuan Jia, Yang Pan, Fei Qi, Vacuum Ultraviolet Photofragmentation of Sarcosine: Photoionization Mass Spectrometry and Theoretical Insights, *J. Phys. Chem. A*, 2010,**114**:3411–3417

---

Liu Longhua, Liu Gang, Xiong Ying, Chen Jie, Li Wenjie, Tian Yangchao, Fabrication of X-ray Imaging Zone Plates by E-beam and X-ray Lithography, *Microsystem Technologies*, 2010,**16**:1315-1321

---

Song Sun • Jianjun Ding • Jun Bao • Chen Gao • Zeming Qi • Chengxiang Li, Photocatalytic Oxidation of Gaseous Formaldehyde on TiO<sub>2</sub>: An In Situ DRIFTS Study, *Catalysis Letters*, 2010,**137**:239–246

---

- 
- Min Chen, Xuefei Feng, Liang Zhang, Huanxin Ju, Qian Xu, Junfa Zhu, J. Michael Gottfried, Kurash Ibrahim, Haijie Qian, Jiaou Wang, Direct Synthesis of Nickel(II) Tetrphenylporphyrin and Its Interaction with a Au(111) Surface: A Comprehensive Study, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 9908–9916
- 
- Liulin Deng, Lidong Zhang, Huijun Guo, Liangyuan Jia, Yang Pan, Hao Yin, Fei Qia, VUV photon-induced ionization/dissociation of antipyrine and propyphenazone: mass spectrometric and theoretical insights, *J. Mass. Spectrom.*, 2010, 45:734–739
- 
- Lidong Zhang, Jianghuai Cai, Taichang Zhang, Fei Qi, Kinetic modeling study of toluene pyrolysis at low pressure, *Combustion and Flame*, 2010, 157:1686–1697
- 
- 宣科 王琳 李川 李为民 王季刚 鲍循 刘功发 徐宏亮 刘祖平, 合肥光源束流闭轨局部调整和校正, *强激光与粒子束*, 2009, 21(6):1-3
- 
- 葛磊 尚雷 李骥, 全数字化 FM 型高压电源控制器, *核电子学与探测技术*, 2009, 29(4):721-724
- 
- 王宝云 孙葆根 王晓辉 王季刚 卢平, 合肥光源单束团测量电路研制, *核电子学与探测技术*, 2009, 29(3):491-495
- 
- 王宝云 孙葆根 王季刚 徐宏亮 卢平, 合肥光源单束团下束团长度和能散的测量, *强激光与粒子束*, 2009, 21(10):1593-1596
- 
- 李建伟 孙葆根 曹涌 卢平, 合肥光源 BPM 真空室位移监测系统, *强激光与粒子束*, 2009, 21(7):1069-1073
- 
- 罗箐 孙葆根 何多慧, Design of S-band re-entrant cavity BPM, *Nuclear Science and Techniques*, 2009, 20:133-139
- 
- 冯光耀 裴元吉 王琳 张善才 吴丛凤 金凯 李为民, Physical Design of a 10 MeV LINAC for Polymer Radiation Processing, *Chinese Physics C (HEP & NP)*, 2009, 33(II):135-138
- 
- 冯光耀 王琳 张善才 李为民 徐宏亮 吴丛凤 刘祖平, Closed Orbit Correction of Hefei Advanced Light Source (HALS) Storage Ring, *PAC'09( Particle Accelerator Conference)*, FR5PFP036/1-3
- 
- 冯光耀 裴元吉 王琳 张善才 洪义麟 尚雷 金凯 王相蓁 姚成贵, Design, Construction and Tests of A 10 MeV Linac For Polymer Radiation Processing, *PAC'09( Particle Accelerator Conference)*, TU6PFP002/1-3
- 
- 张善才 王琳 冯光耀 吴丛凤 李为民 徐宏亮 刘祖平, Conceptual Design of Hefei Advanced Light Source (HALS) Injection System, *Chinese Physics C (HEP & NP)*, 2009, 33(II):131-134
- 
- 张善才 冯光耀 王琳 吴丛凤 李为民 徐宏亮 刘祖平, Simulation of Hefei Advanced Light Source (HALS) Injection System, *PAC'09( Particle Accelerator Conference)*, WE5RFP027/1-3
- 
- 张善才 贾启卡 卓燃燃 卢盛宽 姚成贵 金正方 孙葆根 尚雷 李为民 何多慧, Development of High Brightness Injector at NSRL, *PAC'09( Particle Accelerator Conference)*, MO6RFP10/1-3
- 
- 李为民 王琳 冯光耀 张善才 吴丛凤 徐宏亮 刘祖平, Conceptual Design of Hefei Advanced Light Source, *Chinese Physics C (HEP & NP)*, 2009, 33(II):128-130
- 
- 何笑东 吴丛凤 冯光耀 董赛 裴元吉, Physical Calculation for an X-band Hybrid Dielectric-iris-loaded Accelerator, *Chinese Physics C (HEP & NP)*, 2009, 33(II):109-111
- 
- 何晓业 陈其铁, NSRL 储存环平面控制网的实测与平差分析, *核技术*, 2009, 32(11):813-8171
- 
- Y.L. Yang, J.H. Wang, Z.P. Liu, Y.B. Chen, Z.R. Zhou, W.M. Li, B.G. Sun, L. Wang, M. Meng, Commissioning of The HLS Analog TFB System, *Proceedings of PAC09, Vancouver, BC, Canada*, TH6REP083/1-3
-

---

孙葆根 卢平 王晓辉 王宝云 王筠华 顾黎明 方佳 马天骥, 合肥光源基于虚拟仪器技术的束流诊断系统, *核电子学与探测技术*, 2009, **29**(6):1257-1291

---

孙葆根 顾黎明 马天骥 卢平 王季刚 唐雷雷, 合肥光源波荡器光束线光位置检测器, *原子能科学技术*, 2009, **43**(增):172-176

---

尉伟 吴晓伟 吕凡 肖云峰 付绍军 裴元吉 韩正甫, XeF<sub>2</sub> 对 SiO<sub>2</sub> / Si 的干法刻蚀, *中国科学技术大学学报*, 2009, **39** (6):603-607

---

尉伟 王秋平 王勇 余小江 高兴宇, 等离子体清洗同步辐射光学元件, *真空科学与技术学报*, 2009, **29**(6):704-706

---

杨光, 大功率 LED 路灯照明方案的探讨, *照明工程学报*, 2009, **20**(增刊):30-34

---

杨光, 关于高压钠灯在降压供电条件下运行的探讨, *中国照明电器*, 2009, **4**:13-18

---

杨光, 基于试验条件下高压钠灯灯管阻抗特性的研究, *灯与照明*, 2009, **2**:43-44

---

杨光, 高压钠灯降压节能方案及存在的问题, *灯与照明*, 2009, **1**:11-16

---

杨光, 道路照明中大功率 LED 路灯散热方案的研究 (上), *中国照明电器*, 2009, **11**:18-21

---

杨光, 道路照明中大功率 LED 路灯散热方案的研究 (下), *中国照明电器*, 2009, **12**:12-16

---

X. H. Wang#, B.G. Sun, P. Lu, J. G. Wang, Q. Luo, J. Fang, Design of Beam Measurement System for High Brightness Injector in HLS, *Proceedings of PAC09, Vancouver, BC, Canada*, TH6REP061/1-3

---

Q. Luo, B. G. Sun, D.H.He, Design of Racetrack Cavity Beam Position Monitor, *Proceedings of PAC09, Vancouver, BC, Canada*, TH6REP058/1-3

---

J. Fang, B. G. Sun, P. Li, P. Lu, X. H. Wang, Q. Luo, Calibration of Quadrupole Component of Beam Position Monitor at HLS LINAC, *Proceedings of PAC09, Vancouver, BC, Canada*, TH6REP054/1-3

---

L. M. Gu, B. G. Sun, C. B. Shen, P. Lu, S. F. Lin, Signal Processing Methods for the Staggered Pair Photon Beam Position Monitor, *Proceedings of PAC09, Vancouver, BC, Canada*, TH6REP055/1-3

---

Z.R. Zhou, J.H. Wang, B.G. Sun, Lin Wang, Ming Meng, Y.L. Yang, Y.B. Chen, Commissioning of the Digital Transverse Bunch-by-bunch Feedback System for the HLS, *Proceedings of PAC09, Vancouver, BC, Canada*, TH6REP084/1-3

---

J.H. Wang, W.M. Li, L. Wang, Z.P. Liu, Y.L. Yang, Z.R. Zhou, B.G. Sun, Y.B. Cheng, M. Meng, Experiment of Transverse Feedback System at HLS, *Proceedings of PAC09, Vancouver, BC, Canada*, TH6REP082/1-3

---

Wang Lin, Li Wei-min, Feng Gaung-yao, Zhang Shan-cai, Bai Zheng-he, Xu Hong-liang, Wu Cong-feng, Liu Zu-ping, HALS : Our Future Light Source At NSRL, *Proceedings of PAC09, Vancouver, BC, Canada*, WE5RFP024/1-3

---

Xiaodong He, Cong-Feng Wu, Sai Dong, Yuanji Pei, Progress Towards A 9.37GHZ Hybrid Dielectric-Iris-Loaded Structure Filled With Low Loss Dielectric, *Proceedings of PAC09, Vancouver, BC, Canada*, WE6RFP102/1-3

---

Zhiping Li, Cong-Feng Wu, Xiaodong He, Sai Dong, Development Of X-Band Photonic Band Gap Accelerating Structure, *Proceedings of PAC09, Vancouver, BC, Canada*, WE6RFP103/1-3

---

Hui Zhang, Cong-Feng Wu#, Zhiping Li, Sai Dong, Design Of Photonic Bandgap Fiber Accelerating Structure, *Proceedings of PAC09, Vancouver, BC, Canada*, FR5RFP023/1-3

---

H. Hao, X. Q. Wang, Y. K. Wu, Nonlinear Dynamics Study Of Storage Ring With Super-Periods, *Proceedings of PAC09, Vancouver, BC, Canada*, WE3PBC04/1-3

---

- 
- Huanli Luo, Xiangqi Wang, Hao Hao, Yucun Xu, Conceptual Design of Helium Ion FFAGs, *Proceedings of PAC09, Vancouver, BC, Canada*, TU6PFP026/1-2
- 
- Yucun Xu, Xiangqi Wang, Duohui He, Hao Hao, STUDY OF MOSFET SOLID-STATE MODULATOR FOR FAST KICKER, *Proceedings of PAC09, Vancouver, BC, Canada*, TU6RFP097/1-3
- 
- 何晓业 吴军, 上海光源静力水准系统的安装与调试, *核技术*, 2010,**33**(5):326-327
- 
- Q.K.Jia, HARMONIC MOTION OF ELECTRON TRAJECTORY IN PLANAR, *Proceedings of PAC09, Vancouver, BC, Canada*, WE5RFP088/1-3
- 
- Xiangxue Zhao, Guangyao Feng, Shancai Zhang, Lin Wang, Hongliang Xu, Weimin Li, DESIGNING STUDY OF COMBINED MAGNET WITH COMBINED FUNCTION METHOD, *Proceedings of PAC09, Vancouver, BC, Canada*, MO6PFP040/1-3
- 
- Lan Jie-qin, Xu Hong-liang, Zhang Jian-feng, SUN Bao-gen, STUDY ON DEPOLARIZATION TIME OF RESONANT DEPOLARIZATION EXPERIMENT, *Proceedings of PAC09, Vancouver, BC, Canada*, TH6REP056/1-3
- 
- 张海燕 金正方邵杰 赵涛 蔡平, 合肥光源新型数字校正铁电源系统, *核技术*, 2010,**33**(1):1-4
- 
- 杨永良 王筠华 刘祖平 陈园博 李为民 孙葆根 周泽然 孟鸣, 合肥光源横向反馈系统的改进与试验结果, *强激光与粒子束*, 2010,**22**(1):140-144
- 
- 宣科 王琳 李川 李为民 王季刚 鲍循 徐宏亮 刘功发 刘祖平, 利用约束线性最小二乘法实现合肥光源束流闭轨全环校正和反馈, *强激光与粒子束*, 2010,**22**(1):155-158
- 
- 宣科 李川 王季刚 鲍循 裴元吉 周银贵 洪义麟, 基于 LabWindows/CVI 的电子直线加速器辐照装置控制软件研发, *核电子学与探测技术*, 2010,**30**(3):336-338
- 
- 周泽然 王筠华 孙葆根 王琳 孟鸣 杨永良 陈园博, 合肥光源数字横向逐束团反馈系统, *强激光与粒子束*, 2010,**22**(7):1621-1626
- 
- 罗箐 孙葆根 何多慧 卢平 王晓辉 方 佳, 新型跑道腔式束流位置监测器, *强激光与粒子束*, 2010,**22**(7):1635-1639
- 
- Jing-Yu Tang, Guang-Yao Feng, Gang-Wen Liu, Design and Prototyping of a Step-like Field Magnet, *21st International Conference of Magnet Technology*, 2010,2JP-19/1-4
- 
- J.W. Li, B.G. Sun, Y. Cao, H.L. Xu, P. Lu, C. Li, K. Xuan, J.G. Wang, Measurement and Compensation of BPM Chamber Motion in HLS, *The 10th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation*, 2010, 768-771
-

# 用户报告

# 目 录

利用同步辐射光电子能谱技术测量 PbTe/PbSrTe 的带阶.....	蔡春锋等(43)
镀二氧化钒薄膜智能窗的研制 .....	董琰峰等(48)
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 .....	唐小锋等(53)
基于同步辐射的分子正负离子对解离动力学实验研究 .....	徐云峰等(58)
缬氨酸分子团簇的形成及同步辐射光电离研究 .....	曹兰兰等(63)
A threshold photoelectron-photoion coincidence imaging spectrometer for molecular dynamics using synchrotron radiation.....	唐小锋等(67)
自由基反应的同步辐射光电离研究.....	储根柏等(74)
分子束中乙醇氢键团簇的同步辐射光电离和解离.....	邹昊等(78)
胶质芽孢杆菌(Bacillus mucilaginosus)风化蛇纹石试样的微观形态变化 .....	姚敏杰等(82)
PDP 用(Y,Gd)BO <sub>3</sub> :Tb <sup>3+</sup> 绿色荧光粉中离子间能量传递的研究.....	徐会兵等(88)
YVO <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup> 的合成及真空紫外发光性质的研究.....	沈雷军等(93)
纺丝工艺对再生纤维素纤维微观形态结构的影响.....	蒋冠森等(99)
振动剪切诱导茂金属全同立构聚丙烯(m-ipp)生长 $\gamma$ 晶.....	王艳等(104)
极紫外与 X 射线周期横向梯度多层膜反射镜研究.....	涂昱淳等(110)
同步辐射真空紫外光电离质谱技术在生物质燃料燃烧研究中的进展.....	李玉阳等(113)
<b>Binding and Inhibition of Copper Ions to RecA Inteins from Mycobacterium tuberculosis.....</b>	张立云等(117)
同步辐射真空紫外光电离质谱技术在燃烧化学研究中的新应用.....	李玉阳等(126)
<b>O K-edge X-ray absorption observation of one dimensional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures .....</b>	王辉等(132)

退火处理( $Zn_{0.8}Mn_{0.2}$ )O 稀磁薄膜的性能研究.....	周映雪等(138)
P 型与 N 型环境对 Cu 掺杂 ZnO 稀磁半导体的影响.....	蒋杰等(141)
Cr 原子在 Ge/Si 母体中的局域微结构研究.....	胡玉婵等(145)
退火条件对 Sn 量子点红外光学性质的影响.....	赵希磊等(150)
The Study of Sorption Mechanism of Nickel(II) on Beishan Soil.....	范桥辉等(153)
XAFS 技术研究 Eu(III)在 MX-80 膨润土上的吸附和微观结构.....	盛国栋等(159)
Adsorption to goethite of extracellular polymeric substances from <i>Pseudomonas putida</i> using X-ray absorption spectroscopy .....	方临川等(161)
Fe、N 离子共注入 Si 半导体的结构及磁性.....	高卫霞等(171)
铈掺杂硅酸镧( $Ce:Lu_2SiO_5$ ) 纳米闪烁粉体的 X 射线近边吸收谱研究.....	任玉英等(179)
浓度及冷冻处理对 $CuCl_2$ 水溶液中 $Cu^{2+}$ 区域结构的影响.....	王文华等(184)
离子注入制备 $Mn_xSi_{1-x}$ 稀磁半导体的 XAFS 研究.....	李铁成等(190)
XAFS study on $Mn_xSi_{1-x}$ diluted magnetic semiconductors prepared with ion implantation .....	李公平等(195)

# 利用同步辐射光电子能谱技术测量 PbTe/PbSrTe 的带阶

蔡春锋<sup>1</sup>, 胡炼<sup>1</sup>, 张兵坡<sup>1</sup>, 吴惠楨<sup>1†</sup>, 张文华<sup>2</sup>, 许杨<sup>2</sup>, 朱俊发<sup>2</sup>

<sup>1</sup>浙江大学物理系, 杭州, 310027

<sup>2</sup>中国科技大学国家同步辐射实验室, 合肥, 230029

**摘要:** 利用分子束外延设备在 CdZnTe 衬底上生长了不同 Sr 组分 PbSrTe 单晶薄膜。通过红外透射光谱确定其带隙等基本常数, 然后利用光电子能谱技术研究不同 Sr 组分下 PbSrTe 薄膜价带附近的特性。我们发现在 Sr 组分较小时, PbSrTe 价带边到 Pb5d5/2 芯态能级的能量差几乎不随 Sr 组分增加而变化, 而导带边到 Pb5d5/2 芯态能级的能量差随 Sr 组分增加变化明显。这说明 Sr 原子的掺入对于 PbTe 材料的导带和价带的影响是不相等的, Sr 对于导带的提升作用要强于其对于价带的作用, 这可能是同 Sr 的金属性要强于 Pb 的金属性有关。根据不同 Sr 组份 PbSrTe 价带边的移动情况, 我们得到 PbTe/PbSrTe 异质结不同 Sr 组分的带阶关系。

**关键词:** 同步辐射光电子能谱, PbTe/PbSrTe 异质结, 能带带阶。

## 1. 引言

IV-VI族半导体材料如 PbSe 和 PbTe 等具有一些独特的物理性质, 如窄的直接带隙 (~0.3eV), 对称的能带结构, 重空穴带的缺失, 低的俄歇复合率, 以及较大的介电常数等[1, 2], 使其作为红外半导体材料而被人们所关注。PbSe, PbTe 的带间跃迁正好处在中红外波段, 如果将 PbSe 或 PbTe 与 Sr 或 Sn 形成三元合金, 则用该系材料制作的中红外激光器或探测器的工作波长可以覆盖 3~30  $\mu\text{m}$  范围, 中红外激光器在微量气体测量如大气污染检测, 有毒气体探测, 人体疾病诊断等方面有重要应用。例如低温工作(液氮温度)的 IV-VI 族半导体中红外激光器已经开始在医学诊断领域应用[3]。PbSe/PbSrSe, PbTe/PbSrTe, PbTe/PbEuTe 等异质结构成的量子阱结构是 IV-VI 族半导体激光器的研制中的关键材料, 因此对于深入理解该类由三元系合金组成的异质结界面处的能带结构对于该材料体系量子光电器件的设计和制造具有重要意义。

基于 IV-VI 族半导体材料的量子阱、量子点结构由于其量子限制效应以及低维电子态密度的特点可能会有效改善器件性能, 如降低阈值电流, 提高器件工作温度等, 因此受到广泛的关注[4~8]。但是到目前为止, 对于 PbSrTe, PbSrSe 等三元系半导体材料的能带结构的研究还很少有报道。在量子阱, 量子点等低维结构中, 带阶是一个极其重要的物理参量, 决定了载流子在阱层中的势垒高度。目前在有关 PbSe/PbSrSe, PbTe/PbSrTe 量子阱, 量子点的理论计算中, 对于该参数的确定还只能停留在猜测阶段, 即认为 Sr 的掺入同时改变了 PbTe 体材料的导带和价带, 并认为在 PbTe/PbSrTe 异质结中导带带阶和价带带阶的比为 1: 1 [9,10]。在实验上确定 PbSe/PbSrSe, 和 PbTe/PbSrTe 的带阶, 以及掺 Sr 改变能带结构, 无疑对于深入理解该类材料体系有重要作用。

在本文中, 首先我们利用分子束外延技术生长了不同 Sr 组分 PbSrTe 样品, 然后利用透射光谱, 光电子能谱研究其能带结构。利用透射光谱技术可以准确的测得 PbSrTe 薄膜样品的光学带隙和其他一些光学常数。利用同步辐射光源的光电子能谱技术, 由于其光束线强, 光子能量大范围可变的特点, 综合了传统 XPS 和 UPS 技术各自的优势, 即 XPS 主要用于研究芯态能级, 对于价带边附近低能电子的散射截面较小, 而 UPS 虽然对价带边附近低能电子的散射截面较大, 但由于紫外光子能量有限, 因此无法用于芯态能级的探测, 而同步辐射光源既能探测芯态能级, 又对价带电子有很好的分辨率, 有利于我们更细致的研究该类材料的能带信息。

## 2. 实验

我们采用分子束外延设备(MBE)外延生长 PbTe、PbSrTe 单晶薄膜, 生长使用的固态源为 PbTe

源, Te 源和 Sr 源, 各源纯度为 99.9999%。我们的分子束外延设备分三个腔体: 进样室、预处理室和生长室, 预处理室气压为  $2.6 \times 10^{-9}$ Torr, 生长室本底气压为  $1.8 \times 10^{-10}$ Torr, 衬底在多个腔室中逐级除气处理以避免表面二次污染。本实验中采用  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  (111) 单晶做为衬底材料, 在放入进样室之前, 先用溴甲醇化学抛光, 腐蚀表面氧化层, 缺陷以及一些机械损伤。由于 CdTe ( $\text{CdZnTe}$ ) 和 PbTe 具有非常相近的晶格常数 ( $a_{\text{PbTe}}=6.462\text{\AA}$ ,  $a_{\text{CdTe}}=6.482\text{\AA}$ ), 因此外延时不需要生长缓冲层就能生长出结晶质量良好的 PbTe 单晶薄膜, 关于生长细节在文献 [11] 有详细介绍。由于 Te 的再蒸发会降低薄膜的结晶质量, 生长时需加额外的 Te 束流, 我们采用 Te 和 PbTe 的束流比为 1:5。薄膜厚度通过 AMBIOS TECHNOLOGY 公司的 XP-1 型台阶轮廓仪测量。红外透射光谱采用 Nicolet 公司生产的 Nexus670 型傅立叶变换红外光谱仪, 光谱范围  $7400-50\text{cm}^{-1}$ , 分辨率优于  $0.1\text{cm}^{-1}$ 。

同步辐射光电子能谱是在中国科技大学国家同步辐射实验室 (NSRL) 表面物理站开展的。该实验站配备 3 个腔体的 VG 多功能 UHV (超高真空) 系统: 快速进样室, 预处理室以及分析室。其中在分析室配备了 ARUPS10 半球形分析器, 氩离子枪, X 射线管, 低能电子衍射仪 (LEED), 反射高能电子衍射仪 (RHEED)。可在分析室中进行样品表面清洁, XPS, LEED, RHEED, 以及 AES (俄歇电子能谱) 的测量。同步辐射光源覆盖能量从 10eV 到 200eV 连续可变, 能量分辨率 ( $E/\Delta E$ ) 高于 1000。更多的有关该实验站的信息在其他文献中有详细描述 [12]。

### 3. 实验结果与讨论

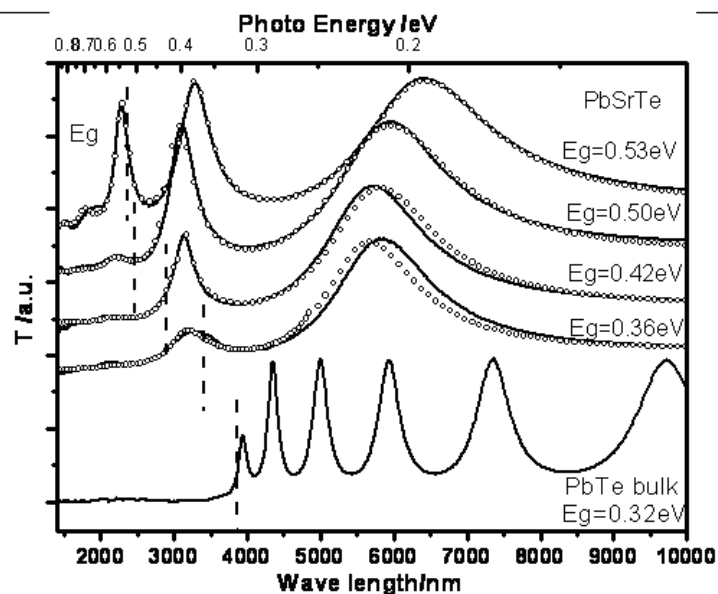


图 1、不同 Sr 组分 PbSrTe 薄膜样品的红外透射谱。为了便于比较, 各谱线做归一化处理, 且进行了上下平移。图中实线为实验数据, 圆圈为拟合结果, 拟合得到的各 PbSrTe 薄膜的光学带隙标在谱线右侧, 并在相应波长位置用虚线做了标记。PbTe 体材料样品的厚度要比 PbSrTe 样品的厚度要厚, 因此其透射谱中出现了很多的干涉峰, 但这些干涉峰不影响最终的光学带隙等参数的确定。

图 1 为不同 Sr 组分 PbSrTe 样品的红外透射谱, 最下面的谱线为 PbTe 薄膜材料的红外透射谱。可以清楚的观察到, 不同 Sr 组分的 PbSrTe 与 PbTe 相比较, 薄膜的光学吸收边有明显蓝移。从上到下, Sr 组分依次降低, 对应光学带隙逐渐减小。PbTe 薄膜的红外透射谱, 由于其厚度较 PbSrTe 系列样品要厚, 因此出现了更多的干涉峰, 但并不影响光学带隙的确定。利用薄膜光学的原理, 我们采用透射理论同实验数据拟合的方式得出光学带隙以及折射率等信息, 这方面的工作在文献 [13,14] 中已有详细介绍。图中圆圈代表拟合的谱线, 实线为测量数据, 通过拟合得到的光学带隙已经列在谱线右端, 并在对应的波长位置用虚线作了标记, 以便于比较。根据文献 [14] 的结果, Sr 组分同 PbSrTe 带隙之间存在一个多项式关系:

$$E_g = 0.320 + 0.510x - 0.930x^2 + 184x^3$$

其中,  $x$  代表 Sr 的组分。将透射谱中得到的带隙值代入上式中, 便可以得到对应样品 Sr 的组分, 依次为: 0.10, 0.09, 0.07, 0.05。

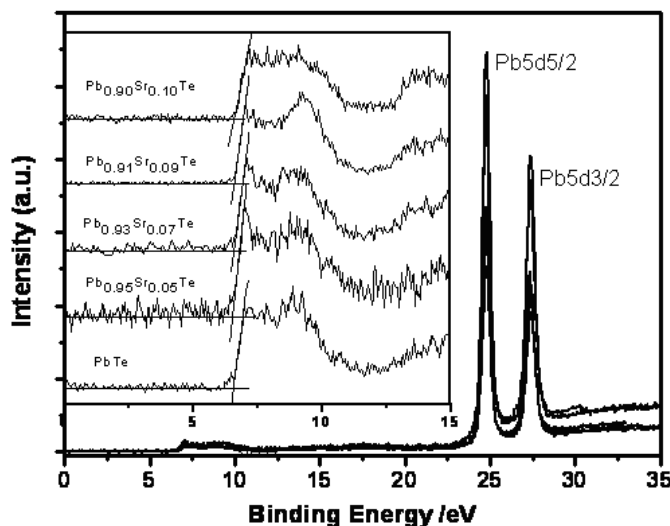


图 2、不同 Sr 组分芯态能级和价带边的光电子能谱图。谱线中出现的芯态能级为 Pb 的  $5d_{5/2}$  和  $5d_{3/2}$  能级, 我们利用 Shirley 方法扣除本底, 然后用 Voigt 线型来拟合确定芯态能级峰。插图 of 各样品的价带边的能谱图, 为了便于比较, 谱线进行了上下平移。用切线拟合的方法确定价带边的位置, 拟合用的直线在图中标明。

图 2 为 PbSrTe 样品价带边和 Pb5d 芯态能级的光电子能谱。所有谱线采用的入射光子能量均为 75eV, 并采用多次扫谱取平均的方法提高谱线信噪比。在传统 XPS 测量技术中, 由于 X-射线的光子比较高, 对于内层高结合能电子具有较大的散射截面, 而对价带附近低能电子态的散射截面相对较低, 而采用同步辐射光源则正好解决了这方面的矛盾, 能同时提高芯态能级和价带边附近电子态的散射截面。我们采用 75eV 光子的原因是因为 Pb5d 芯态能级在 75eV 时其光电子散射截面最大, 因此有利于提高 Pb5d 芯态能级峰的分辨率。对于芯态能级的确定, 我们使用 Shirley 方法扣除背景, 然后用 Voigt 线型函数拟合芯态能级峰。通过改变不同拟合参数, 我们发现对于芯态能级的确定所引入的误差小于 0.02eV。对于价带边的确定, 我们采用切线方法得到: 一条直线与价带边相切, 另一条直线为仪器背景, 其相交点即为价带顶的位置。该方法能有效消除由于仪器有限分辨率而产生的谱线展宽[15]。通过多次拟合, 我们发现对于价带顶的确定, 其误差小于 0.05eV。在光电子能谱实验中, 由于我们采用的 CdZnTe 衬底不导电, 表面会积累电荷, 产生的表面电势会使谱线朝高结合能方向平移。我们仅关心芯态能级到价带边的能量差, 因此谱线整体的平移对实验结果不会产生影响。图 2 中的插图是各样品价带边的谱线, 为了便于比较, 各谱线做了上下平移, 确定价带边的拟合的直线在图上标示。用上述方法, 我们可以得到 Pb5d<sub>5/2</sub> 芯态能级和价带边的能量差为:

$$\Delta E_{CL1} = E_{Pb5d5/2} - E_{VBM}$$

相应的 Pb5d<sub>5/2</sub> 芯态能级到导带边的能量差为:

$$\Delta E_{CL2} = E_{Pb5d5/2} - E_{VBM} + E_g$$

由于 Sr 组分比较低, 可以认为 Pb 在 PbSrTe 中化学环境并没有发生改变。Sr 原子取代 Pb 位, 而 Pb 仍旧同 Te 成键, 因此其芯态能级能量不变。当 Sr 组分改变时, PbSrTe 的带隙将随着改变, 因此相应的其价带边和导带边到芯态能级的能量也会相应发生变化。通过分析不同 Sr 组分 PbSrTe 价带边和导带边相对 Pb5d 芯态能级的变化规律, 便可以得出 PbTe/PbSrTe 异质结带阶随 Sr 组分的变

化规律。

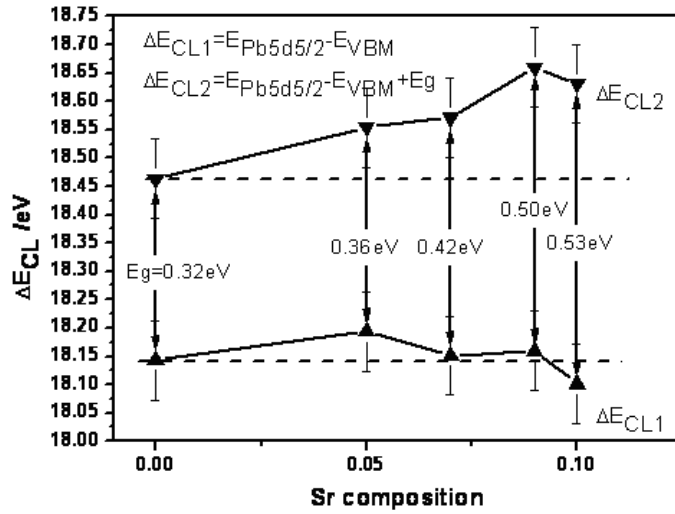


图 3、不同 Sr 组分 PbSrTe 价带边和导带边到 Pb5d<sub>5/2</sub> 芯态能级的能量差，相应不同 Sr 组分 PbSrTe 薄膜禁带宽度 E<sub>g</sub> 已经标在图上。在确定芯态能级和价带边时引入的误差 0.07eV 也已标注在各数据点上。虚线分别为 PbTe 体材料芯态能级到价带边和导带边对应的能量差。

图 3 给出了 Pb5d<sub>5/2</sub> 芯态能级到价带边和导带边的能量差随 Sr 组分的变化关系。在图中可以看到，价带边同 Pb5d<sub>5/2</sub> 芯态能级的能量量差的变化随 Sr 变化不是很大，且都在误差限内。而导带边同 Pb5d<sub>5/2</sub> 芯态能级的能量差随 Sr 组分变化改变较大，很明显随 Sr 组分增大，能量差值变大。上述实验结果说明，在 Sr 组分较低时 (x<0.10)，Sr 的加入取代 Pb 在晶胞中的位置，它主要影响导带结构，这可能同 Sr 的金属性强于 Pb 有关。很显然，从上图可以看出，PbSrTe 能带结构中 Sr 对于导带和价带的影响将不是等价的，即在 PbTe/PbSrTe 异质结结构中，价带带阶和导带带阶的比率将不是一般认为的 1:1，由 PbTe/PbSrTe 构成的量子阱，量子点结构中，载流子主要被限制在导带势阱中。这种不对称能带结构对于深入认识该类三元系合金组成的低维结构的物理特性及其潜在应用有重要意义[17]。PbTe/PbSrTe 异质结的能带理论计算正在开展。

我们利用光电子能谱技术研究了三元系合金 PbSrTe 材料的价带附近电子态随 Sr 组分变化的变化规律。由于无法直接用光电子能谱技术测量 PbTe/PbSrTe 带阶，我们采用间接测量的方法来得出这一重要参数。即通过测量 PbSrTe 不同 Sr 组分下价带边到 Pb5d<sub>5/2</sub> 芯态能级的能量差，从而比较 Sr 组分变化对于价带边的移动的影响，进而得到 PbTe/PbSrTe 异质结的带阶。一个重要的假设是，当 Sr 浓度较低时，Pb 的化学环境不发生变化，即 Pb5d<sub>5/2</sub> 芯态能级在不同 Sr 组分的 PbSrTe 薄膜中不发生变化，确实实验得到的 UPS 谱的 Pb5d<sub>5/2</sub> 芯态能级的峰位不随 Sr 组分的变化而发生明显改变。

## 4. 结论

我们采用 MBE 外延生长技术制备不同 Sr 组分 PbSrTe 单晶薄膜，利用红外透射谱确定其光学带隙以及折射率等基本参数。利用同步辐射光电子能谱技术研究不同 Sr 组分下，PbSrTe 价带附近电子态的变化规律。在 Sr 组分小于 0.10 时， $\Delta E_{CL1}$  随 Sr 组分变化基本保持不变，而  $\Delta E_{CL2}$  的变化较为明显。这说明 Sr 在占据 Pb 晶格位后，在实验中，我们认为在 Sr 组分较小时，Pb 的化学环境不发生变化，因此其芯态能级能量不发生变化。以此做为能量参考点，我们比较了不同 Sr 组分下，价带边的移动情况。我们发现，在 Sr 组分较小时，价带边随 Sr 组分变化移动比导带边移动要小得多，因此 Sr 的加入主要影响导带。根据不同 Sr 组份 PbSrTe 价带边的移动情况，我们得到 PbTe/PbSrTe 异质结带阶关系。PbTe/PbSrTe 导带带阶要远大于价带带阶，因此在其形成的量子阱中，载流子主要被限制在导带势阱中。

## 5. 参考文献

- 1、曹春芳, 吴惠楨, 斯剑霄, 物理学报, 2006, 79(4): 2021—2026。
- 2、夏明龙, 吴惠楨, 斯剑霄, 徐天宁, 王擎雷, 戴宁, 谢正生, 红外与毫米波学报, 2007, 261
- 3、Namjou, K., C.B. Roller, and P.J. McCann, IEEE CIRCUITS & DEVICES, 2006, 22, 22。
- 4、T.N. Xu, H.Z. Wu, and J.X. Si, PHYSICAL REVIEW B, 2007, 76, 155328。
- 5、徐天宁, 吴惠楨, 斯剑霄, PbSe 缓冲层表面微结构的演化及 PbTe 量子点的制备, 半导体学报, 2006, 27, 87。
- 6、P. J. McCann, K. Namjou, and X. M. Fang, Applied Physics Letters, 1999, 75, 3608。
- 7、[W. Z. Shen](#), [K. Wang](#), [L. F. Jiang](#), [X. G. Wang](#), [S. C. Shen](#), [H. Z. Wu](#), and [P. J. McCann](#), Applied Physics Letters, 2001, 79, 2579
- 8、Huizhen Wu, NingDai, Patrick. j. McCan, Phys. Rev. B, 2002, 66, 045303。
- 9、F. Zhao, X. Lv, A. Majumdar, and Z. Shi, APL, 2004, 84, 1251。
- 10: Shuqiang Jin, Huizhen Wu, and Tianning Xu, APL, 2009, 95, 1。
11. 斯剑霄, 吴惠楨, 徐天宁, 夏明龙, 王擎雷, 陆叶青, 方维政, 戴宁, 无机材料学报, 2008, 23, 545。
12. Zou C, Sun B, Zhang W H, Wang G D, Xu P S, Wang Q P, Xu F Q and Pan H B, *Nucl. Instr. Meth*, 2005, A548, 574。
13. 王擎雷, 吴惠楨, 斯剑霄, 徐天宁, 夏明龙, 谢正生, 劳燕锋, 物理学报, 2007, 56, 4950。
14. WENG Bin-Bin(翁斌斌), WU HuiZhen(吴惠楨), SI Jian-Xiao(斯剑霄), XU Tian-Ning(徐天宁), *Chin. Phys. Lett*, 2008, 25, 3334。
15. S. A. Chambers, T. Droubay, T. C. Kaspar, and M. Gutowski, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2004, 22(4)。
16. Jian-xiao SI, Hui-zhen WU, Tian-ning Xu, Chun-fang CAO, *J Zhejiang Univ Sci A*, 2008, 9, 137。
17. 徐天宁, 吴惠楨, 隋陈华, 物理学报, 2008, 57, 7865。

## Experimental determination of the band offset of PbTe/PbSrTe by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy

Cai Chun-Feng<sup>[1]</sup>, Wu Hui-Zhen<sup>[1]</sup>, Hu Lian<sup>[1]</sup>, Zhang Binpo<sup>[1]</sup>, Zhang Hua<sup>[2]</sup>, Xu Yang<sup>[2]</sup>, Zhu Junfa<sup>[2]</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

<sup>2</sup>National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui, 230029, China

### Abstract

PbSrTe single crystalline films were grown by molecular beam epitaxy (MBE) with different Sr composition. Mid-infrared transmission spectra were used for the measurement of optical band gap and other optical parameters. Photoelectron spectra were used for the measurement of the electron characters near the valence band edge of PbSrTe. When the composition of Sr is small, the energy difference between the Pb5d<sub>5/2</sub> core level (CL) and the valence band maximum (VBM) did not increase when the composition of Sr increased. On the contrary, the energy difference between the Pb5d<sub>5/2</sub> CL and conduction band minimum (CBM) increased significantly when the composition of Sr increased. This means that Sr atoms had greater influence on the conduction band than that on the valence band, which can be explained by the fact that Sr is a more active metal than Pb. According to the position of the VBMs with different Sr composition, we can give the value of the valence band offset (VBO) and conduction band offset (CBO) in the PbTe/PbSrTe heterostructure.

# 镀二氧化钒薄膜智能窗的研制<sup>1</sup>

董琰峰<sup>1</sup>, 杨修春<sup>1</sup>, 王胤博<sup>1</sup>, 潘海斌<sup>2</sup>

(1 同济大学材料科学与工程学院 上海 200092;

2 合肥国家同步辐射实验室 合肥 230027)

**摘要:** 采用无机溶胶凝胶法和水解法在玻璃基底上制备前躯体薄膜, 经过不同温度和气氛处理, 得到二氧化钒薄膜, 经过XRD、TG-DTA和XPS分析, 结果表明, 温度和气氛对氧化钒薄膜的成分和结构具有重要影响。对于无机溶胶凝胶法, 最佳的工艺参数是500℃热还原2h, 制备出价态较纯净的二氧化钒薄膜; 而对于水解法在惰性气氛中500℃处理1h制备出二氧化钒薄膜, 增加热处理时间2h、3h, 薄膜的价态基本无变化。

**关键词:** 无机溶胶凝胶法, 水解法, VO<sub>2</sub>, 薄膜, 热处理

## 1 引言

面对日益匮乏的自然资源, 从可持续发展战略出发, 开发新能源与节约能源并重是人类面对的共同课题, 中国建筑能耗占社会总能耗的29%左右, 建筑能耗中玻璃门窗的能耗占到全部建筑能耗的40-50%, 因此窗户的节能是建筑节能中需要重点解决的问题。而二氧化钒薄膜在建筑智能窗上的应用引起了学者们的广泛研究热情, 但是由于氧化钒晶型多达十多种, 包括VO<sub>2</sub>(A)、VO<sub>2</sub>(B)、VO<sub>2</sub>(M)、VO<sub>2</sub>(R)等<sup>[1]</sup>, 但只有R/M型VO<sub>2</sub>具有金属半导体转变特性, 才能应用于智能窗。VO<sub>2</sub>(B)是由V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>到VO<sub>2</sub>转变过程非常重要的中间态物质, 文献<sup>[2]</sup>首先制备出了VO<sub>2</sub>(B), 然后再经过一定工艺转换成R/M型VO<sub>2</sub>。同时由于VO<sub>2</sub>(B)型, 不存在相变, 没有电学、光学参数值的突变, 没有热滞现象, 也可运用于非制冷红外探测热敏材料<sup>[3]</sup>, 因此关于VO<sub>2</sub>(B)的研究具有非常重要的意义。

常用的薄膜制备方法有真空蒸镀法<sup>[4]</sup>、溅射法<sup>[5]</sup>、化学气相沉积法(CVD)<sup>[6]</sup>、无机溶胶凝胶法<sup>[7]</sup>、有机溶胶凝胶法<sup>[8, 9]</sup>、脉冲激光沉积法<sup>[10, 11]</sup>等。其中无机溶胶凝胶法由于其成膜温度低、均匀性好、粘附力强、镀膜效率高、以及成本较低等诸多优点, 是工业化生产应用首选方法。

要想其应用于建筑智能窗, 首先限定了镀膜基底选择普通玻璃。本文将尝试用无机溶胶凝胶法和水解法探索在玻璃基底上制备二氧化钒薄膜的研究。

## 2 实验

称取V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(上海国药, 分析纯)粉末6g置于氧化铝坩埚中, 加热到830℃至V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>完全熔融, 保温10min, 然后快速倒入150ml去离子水中萃冷, 搅拌均匀一溶胶后在玻璃基底上旋涂成膜, 置于管式气氛炉内, 在不同氢气浓度、不同热处理温度下还原处理。水解法采用VOSO<sub>4</sub>和NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>溶液进行滴定反应生成前躯体VO(OH)<sub>2</sub>, 其沉积在玻璃基底上, 然后在Ar气氛下500℃3h处理, 得到二氧化钒薄膜。

D/max2550VB3+/PC型x射线衍射仪(XRD)用于分析样品的物相; XPS在国家同步辐射中心表面

<sup>1</sup> 资助项目: 上海市科委基础研究重点项目(08JC1419000)

<sup>1)</sup> 通讯作者: Email: [yangxc@tongji.edu.cn](mailto:yangxc@tongji.edu.cn); Tel: 021-65901283

物理站测试。国产 CRY-2P 型差热分析仪对样品前驱体，进行热分析。

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 溶胶凝胶法制备VO<sub>2</sub>薄膜

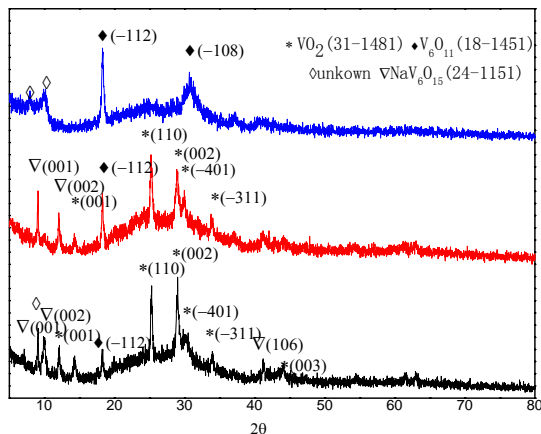


图1 500°C还原处理1h、2h、3h氢气还原处理1h后薄膜XRD图谱

对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜进行了 500° C1h、2h、3h 处理。图 1 所示，经过 500° C1h、2h 处理的样品都能制备出存在玻璃中 Na<sup>+</sup>扩散影响而出现 NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> 衍射峰的 VO<sub>2</sub>，只是 2h 处理相对 1h，VO<sub>2</sub> (B) (110) 晶面成为了最强衍射峰，同时 (-401) 晶面也变的更强。在所做实验中均出现了 V<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (-112) 晶面衍射峰，500° C3h 处理后没有显示出 VO<sub>2</sub> 的衍射峰，主要是 V<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 的衍射峰，说明 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 过还原。

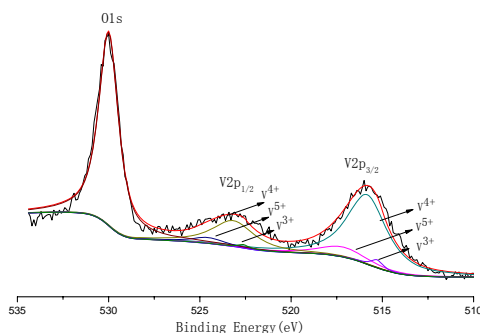


图2 经过500°C1h氢气还原处理后薄膜的O1s和V2p峰XPS图谱

图 2 是经过 500° C1h 还原处理的样品的 XPS 图谱。实验测得 V<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub> 分为 V<sup>3+</sup>、V<sup>4+</sup>、V<sup>5+</sup> 峰，而 V<sup>4+</sup> 峰占据了整个峰面积的 83.8%，说明了实验生成了大量二氧化钒，这与前面 XRD 分析主要晶相是 VO<sub>2</sub> 相对应；V<sup>5+</sup> 也占据 13.9%，对应为多钒酸盐中钒；而少量 V<sup>3+</sup> 对应于 V<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 中三价钒。表 1 呈现了具体分峰数据，V<sub>2</sub>p<sub>1/2</sub> 和 V<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub> 各价态分峰面积比例相等，最后拟合峰线和实验测试曲线吻合度较高。该工艺制备出了 VO<sub>2.068</sub> 薄膜。

表 1 图 2 拟合结果

Core line	BE(eV)	FWHM(eV)	Δ(eV)	Area	V <sup>x+</sup> /V(%)	
O1s	--	530.00	1.3	--	24794	--
V <sub>2</sub> p <sub>3/2</sub>	V <sup>3+</sup>	515.29	0.8	15.00	640	2.96

	V <sup>4+</sup>	515.84	2.6	14.16	18000	83.8
	V <sup>5+</sup>	517.20	3.0	12.80	3000	13.9
	V <sup>3+</sup>	522.62	0.7	22.44	250	2.96
V2p <sub>1/2</sub>	V <sup>4+</sup>	523.17	2.7	21.49	7000	83.8
	V <sup>5+</sup>	524.53	2.0	20.13	1167	13.9

图3是经过500°C2h还原处理的样品的XPS图谱。V<sup>4+</sup>峰占据了整个V2p<sub>3/2</sub>峰面积的88.3%，V<sup>5+</sup>占据8.83%，相对于处理1h样品V<sup>4+</sup>含量有所增加，V<sup>5+</sup>含量有所减少，反映在XRD图谱上为VO<sub>2</sub>晶型发育更完整；V<sup>3+</sup>占据8.83%，对应为多钒酸盐中钒；而V<sup>3+</sup>含量略有增加，也跟XRD图谱中V<sub>6</sub>O<sub>11</sub>衍射峰增强保持一致。拟合峰线和实验测试曲线吻合度较高。根据表2数据，计算该样品化学计量比为VO<sub>2.028</sub>。

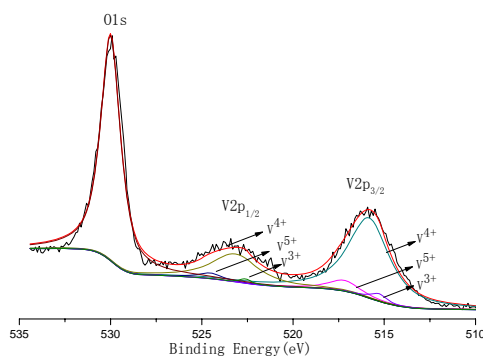


图3 经过500°C2h氢气还原处理后薄膜的O1s和V2p峰XPS图谱

表2 图3拟合结果

	Core line	BE(eV)	FWHM(eV)	Δ(eV)	Area	V <sup>x+</sup> /V (%)
O1s	--	530.00	1.3	--	18410	--
V2p <sub>3/2</sub>	V <sup>3+</sup>	515.29	1.0	15.00	500	3.2
	V <sup>4+</sup>	515.84	2.7	14.16	13600	88.0
	V <sup>5+</sup>	517.20	2.0	12.80	1360	8.8
V2p <sub>1/2</sub>	V <sup>3+</sup>	522.62	0.7	22.44	198	3.2
	V <sup>4+</sup>	523.17	3.0	21.49	5300	88.0
	V <sup>5+</sup>	524.53	1.5	20.13	530	8.8

### 3.2 水解法制备VO<sub>2</sub>薄膜

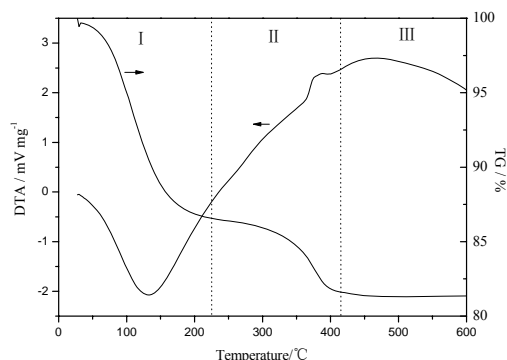


图4 前驱体氢氧化钒的DTA-TG曲线

图 4 为  $\text{VOSO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  进行滴定反应生成前躯体  $\text{VO}(\text{OH})_2$  DTA-TG 曲线。从图可知，在  $500^\circ\text{C}$  以后不存在失重，即前躯体完全分解生成  $\text{VO}_2$ 。

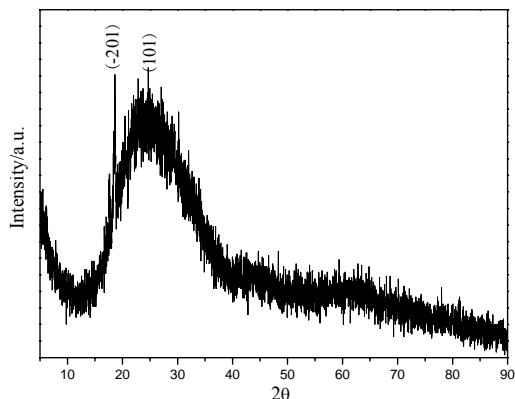


图 5 水解法制备  $\text{VO}_2$  薄膜 XRD 曲线

图 5 为在  $500^\circ\text{C}$  Ar 气氛下热处理 1h 薄膜的 XRD 图谱，图谱显示  $\text{VO}_2$  (JCPDS31-4381) (-201) 和 (101) 晶面衍射峰较强。

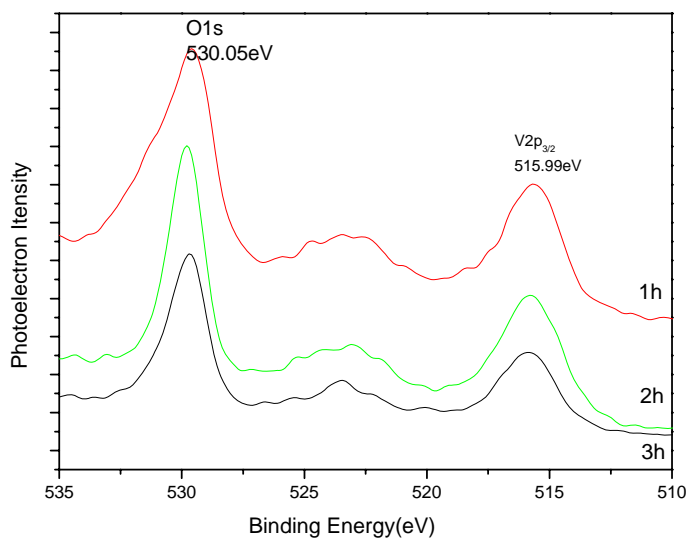


图 6 水解法制备薄膜经过  $500^\circ\text{C}$  1h、2h、3h 的 XPS 图谱

图 6 为  $500^\circ\text{C}$  Ar 气条件下处理 1h、2h、3h 的 XPS 图谱。

不同热处理时间对 O1s V2p 的位置变化没有变化，且该实验图谱与康利涛<sup>[12]</sup>等人报道的非常一致。说明不同的热处理时间薄膜一致以 +4 价存在，没有出现氧化成高价钒，或者还原成低价钒的现象。热处理时间的长短对氧化钒价态的基本没有影响。

### 3 结论

测试结果表明无机溶胶凝胶法制备二氧化钒薄膜的最佳工艺参数是  $500^\circ\text{C}$  还原时间为 2h。而水解法制备二氧化钒薄膜在  $500^\circ\text{C}$  Ar 气氛下不同时间处理对二氧化钒薄膜价态影响不大。

#### 参考文献

- 1 Leroux C H, Nihoul G, Van Tendeloo G. [J]. Phys. Rev. B., 57 (1998) 5111
- 2 Sihai Chen, Jianjun Lai, [J]. OPTICS EXPRESS. 2009, 17(26):24153-61

- 3 尚东,林理彬,何捷,王静,卢勇. [J] 四川大学学报(自然科学版) 2005,42(3): 523-527
- 4 Lee M H, Kim M G. [J] Thin Solid Films, 286 (1996) 219–222
- 5 沈楠, 李毅, 易新建. [J] 红外与毫米波学报, 20 (2006) 199–202
- 6 Manning T D, Parkin I P, Clark R J H., et al. [J] J. Mater. Chem., 12 (2002) 2936–2939
- 7 Yuan N, Li J, Lin C. [J] Applied Surface Science, 191 (2002) 176–180
- 8 Lu S W, Hou L S, Gan F X. [J] Adv. Mater., 9 (1997) 244-246
- 9 Chen H K, Hung H C, Yang T C K, et al. [J]. J. Non-Cryst. Solids, 347 (2004) 138–143
- 10 Suh J Y, Lopez R, Feldman L C, et al. [J]. J. Appl. Phys., 96 (2004) 1209–1213
- 11 Pauli S A, Herger R, Willmott P R, et al. [J]J. Appl. Phys., 102 (2007) 073527
- 12 Litao Kang, Yanfeng Gao, Hongjie Luo, [J] ACS Appl. Mater. Interfaces, 2009, 1 (10), pp 2211–2218

## Study on vanadium dioxide films used for smart window<sup>2</sup>

Dong yanfeng<sup>1</sup>, Yang Xiuchun<sup>1</sup>, Wang Yinbo<sup>1</sup>, Pan Haibin<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

<sup>2</sup> NSRL, Univ. of Sci. & Tech. of China, Hefei 230029, China)

**Abstract:** Sol-Gel and hydrolysis method are employed to synthesis precursor films on glass substrate, vanadium dioxide films are obtained by heating the precursor for different hours in different atmosphere. which is investigated by XRD、TG-DTA、XPS , the result shows that the component of vanadium films are greatly influenced by temperature and atmosphere To Sol-Gel ,the optimum parameter is 500°C for 2h in hydrogen, and to hydrolysis method, that is 500°C for 1h in argon. The valence state of films are unchanges with more time 2h and 3h.

**Key words:** Sol-Gel, hydrolysis method, VO<sub>2</sub>, film, heat treatment

---

<sup>2</sup> Supported by Major Projects of Basic Research of Shanghai  
1) E-mail: [yangxc@tongji.edu.cn](mailto:yangxc@tongji.edu.cn); Tel: 021-65901283

# 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\*

唐小锋<sup>1</sup> 牛铭理<sup>1</sup> 周晓国<sup>1</sup> 单晓斌<sup>2</sup> 刘付轶<sup>2</sup> 盛六四<sup>2</sup> 刘世林<sup>1</sup>

(1 合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 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, 合肥 230029)

**摘要:** 对电子和离子同时采用速度聚焦电场收集的阈值光电子-光离子符合成像谱仪能够有效提高电子的收集效率和能量分辨率。利用该符合成像谱仪, 我们开展了 Xe/Ar/Ne 惰性混合气体及 NO 分子的阈值光电子谱、阈值光电子-光离子符合质谱和质量选择的符合光谱等实验研究, 精确测量了 NO 分子的电离势, 并且获得了 NO<sup>+</sup> 离子振动态分辨的 X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>、c<sup>3</sup>Π和 B<sup>1</sup>Π态光谱。此外, 我们还进一步研究了 NO<sup>+</sup> 离子 c<sup>3</sup>Π态的解离动力学, 通过拟合碎片 N<sup>+</sup> 离子的符合飞行时间质谱峰形, 得到了解离过程中释放的总平动能为 0.717 eV。

**关键词:** 符合光谱, 阈值光电子, 同步辐射, 解离动力学

## 1. 引言

通常, 一次光电离事件会产生一个电子和与之相应的离子。检测电子信号可以获得分子的光电子谱(Photoelectron Spectroscopy, PES), 检测离子信号强度随光子能量的变化关系则能够获得分子的光电离效率曲线(Photo-ionization efficiency curves, PIE)。光电子—光离子符合(Photoelectron-photoion coincidence, PEPICO)技术可以同时探测电离过程中产生的电子和离子<sup>[1-5]</sup>, 从而能够更加清楚地反映出电离(或解离)过程中的动力学信息。在符合实验技术中, 光电子和光离子在电场作用下分别沿相反方向飞行, 由于电子的质量轻, 到达探测器的时间(10-100ns)相对于离子的飞行时间(~10μs)可忽略不计, 因此以电子到达探测器的时刻为离子飞行时间的计时起点, 经过某一时间延迟后与该电子相对应的离子将会到达离子探测器, 形成一次符合事件。

由于符合光谱本身具有质量选择性的优点, 使得其特别适用于团簇和混合物分子等体系的研究, 如精确测量各组成分子的电离能以及开展具有态选择的离子解离动力学等研究。这里, 利用本小组最近研制成功的阈值光电子—光离子符合成像谱仪<sup>[6]</sup>, 我们开展了惰性混合气体和 NO 气体的阈值光电子谱(Threshold photoelectron spectroscopy, TPES)、阈值光电子—光离子符合(Threshold Photoelectron-Photoion Coincidence, TPEPICO)质谱和 TPEPICO 光谱等实验方面的研究, 不仅验证了实验装置的可靠性, 而且更重要的是获得了 NO<sup>+</sup> 离子振动态分辨的 X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>、c<sup>3</sup>Π和 B<sup>1</sup>Π态光谱, 以及 NO<sup>+</sup>分子离子 c<sup>3</sup>Π态光解离碎片离子的平动能分布。

## 2. 实验装置及实验方法

符合成像谱仪及其工作的同步辐射光束线站在文献<sup>[6,7]</sup>中已作了详细的报道, 这里不再进行描述。实验中, 收集阈值光电子信号随光波长的变化情况, 可以获得分子的阈值光电子谱, 从而能够得到分子的电离势和离子结构等信息。固定电离光的波长至阈值光电子谱中某共振能级位置, 以阈值光电子到达探测器的时间作为离子飞行的计时时间起点, 符合离子将在某固定时间到达探测器, 形成符合事件测量; 而其它离子到达探测器的时间随机分布, 即为误符合事件。这样, 累积记录多个事件周期后, 符合事件信号在质谱上将逐渐增强, 而误符合事件构成背景。当选择符合质谱中某特定质量的离子, 其信号强度随光子能量的变化即为阈值光电子—光离子符合光谱, 进而可精确测

量不同离子的出现势等信息。由于符合光谱具有质量选择的特性，该实验方法可以用来甄别混合气体的成分以及各组分分子离子的能级结构，开展分子团簇、自由基和燃烧化学等领域内的研究。

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1 Xe 和 Ar 混合气体电离

将 Xe 和 Ar 混合稀释在 Ne 气中（体积百分比分别是 5%）作为混合气体样品来开展电离实验研究。图 1(a) 为实验获得的 Xe/Ar/Ne 混合气体的阈值光电子谱，其中位于 12.130eV 和 13.436eV 能量处出现了两共振峰，分别对应  $\text{Xe}^+ \ ^2\text{P}_{3/2}$  和  $\ ^2\text{P}_{1/2}$  态的电离势；而位于 15.760eV 和 15.935eV 处的两个阈值光电子峰则分别对应  $\text{Ar}^+$  的  $\ ^2\text{P}_{3/2}$  和  $\ ^2\text{P}_{1/2}$  电离态。如图 1(a) 显示，混合气体的阈值光电子谱中除了上述的四个共振峰外，没有自电离峰存在，这说明当前的符合成像谱仪具有很好的抑制热电子能力。

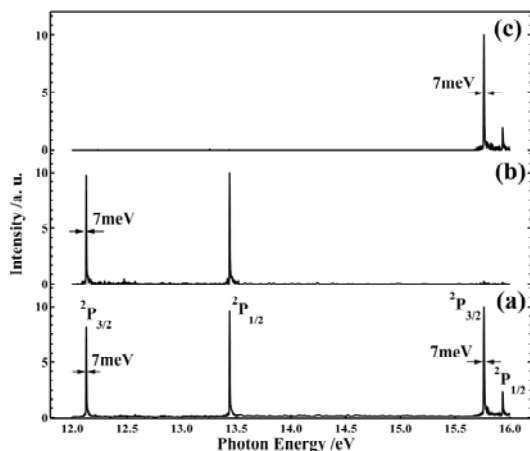


图 1 Xe/Ar/Ne 混合气体的阈值光电子谱和阈值光电子—光离子符合光谱。  
(a) TPES; (b)  $m/z = 129 \text{Xe}^+$  的 TPEPICO 光谱; (c)  $m/z = 40 \text{Ar}^+$  的 TPEPICO 光谱。

固定电离光的能量于  $\text{Xe}^+$  的  $\ ^2\text{P}_{3/2}$  共振态位置， $h\nu=12.130 \text{ eV}$ ，测量得到的阈值光电子—光离子符合质谱如图 2(a) 所示，质谱中可以清楚地分辨出 Xe 的九个同位素峰<sup>[6]</sup>；光的能量于  $\text{Ar}^+$  的  $\ ^2\text{P}_{3/2}$  共振态时， $h\nu=15.760 \text{ eV}$ ，获得的符合质谱如图 2(b) 所示，图中仅存在  $\text{Ar}^+$  的质谱峰，没有出现  $\text{Xe}^+$  信号（尽管此时 Xe 已经被电离，但电离产生的电子为富含动能的热电子），即混合气体的阈值光电子谱中对应于  $\text{Ar}^+$  的  $\ ^2\text{P}_{3/2}$  位置处的峰全是由 Ar 电离贡献。

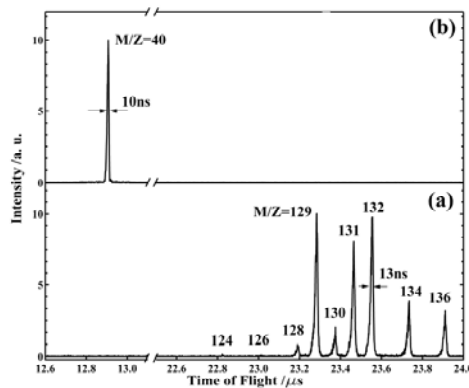


图 2 Xe/Ar/Ne 混合气体的阈值光电子—光离子符合质谱。  
(a)  $h\nu=12.130 \text{ eV}$ ，即  $\text{Xe}^+(\ ^2\text{P}_{3/2})$  态能级位置；(b)  $h\nu=15.760 \text{ eV}$ ，即  $\text{Ar}^+(\ ^2\text{P}_{3/2})$  态能级位置。

分别监测具有  $m/z = 129$  和  $40$  质量的离子信号强度随电离光的能量变化情况，可以得到  $\text{Xe}^+$  和  $\text{Ar}^+$  的阈值光电子—光离子符合光谱，如图 1(b)和 1(c)所示。显然，两个符合光谱分别与纯净的  $\text{Xe}$  气和  $\text{Ar}$  气电离得到的阈值光电子谱<sup>[6]</sup>相同，与混合气体在相应能量范围内的阈值光电子谱也完全相同（见图 1(a)）。通过质量选择的 TPEPICO 光谱测量，混合气体中各组成部分的符合光谱几乎与其纯净样品的阈值光电子谱完全相同（在样品不发生解离的前提下），各组分光谱之间彼此互不干扰，因此质量选择的 TPEPICO 符合光谱是开展混合物分子体系电离和解离研究的有效且可靠的实验工具。

### 3.2 NO 气体的电离和电离—解离研究

图 3 为实验获得的 NO 分子的部分阈值光电子谱，图中低能量部分（9.2~10.5 eV）对应于基态离子  $\text{NO}(\text{X}^1\Sigma^+, v^+ = 0 \sim 4)$  的振动序列，高能量部分（21.4~22.3 eV）则为生成  $\text{c}^3\Pi$  和  $\text{B}^1\Pi$  态  $\text{NO}^+$  离子的阈值光电子谱<sup>[8-11]</sup>。

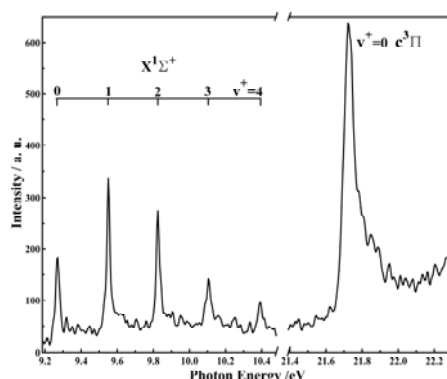


图 3 NO 分子的阈值光电子谱(TPES).

$\text{NO}^+$  离子基态  $\text{X}^1\Sigma^+$  是典型的束缚态。当电离光的能量置于 9.554 eV 时，阈值电子对应生成  $\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+, v^+ = 1)$  离子，实验测得的 TPEPICO 质谱如图 4(a)所示。

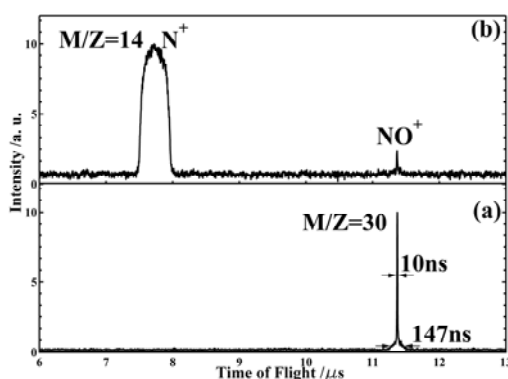


图 4 NO 分子的阈值光电子—光离子符合质谱。

(a)  $h\nu = 9.554$  eV, 即  $\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+, v^+ = 1)$  能级位置; (b)  $h\nu = 21.722$  eV, 即  $\text{NO}^+(\text{c}^3\Pi, v^+ = 0)$  能级位置.

$\text{NO}^+$  离子的  $\text{c}^3\Pi$  和  $\text{B}^1\Pi$  态是完全解离态。尽管  $\text{c}^3\Pi$  和  $\text{B}^1\Pi$  态的能量已超过  $\text{NO}^+$  的两个解离通道的解离限： $\text{O}^+(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S})$ （解离限为 20.115 eV）和  $\text{N}^+(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$ （解离限为 21.031 eV），但是实验中仅观测到解离碎片  $\text{N}^+$ ，与前人结果<sup>[9-11]</sup>一致。当电离光的能量位于 21.722 eV，即对应于  $\text{NO}^+$  的  $\text{c}^3\Pi$  ( $v^+ = 0$ ) 态时，实验测得的 TPEPICO 质谱如图 4(b)所示，在飞行时间 7.70  $\mu\text{s}$  处出现了一个明显加宽的质谱峰，其信噪比明显好于前人的实验结果<sup>[9,11]</sup>。该峰对应于解离碎片  $\text{N}^+$  离子，其峰宽

远大于母体 NO<sup>+</sup>的质谱峰宽，其峰宽加宽是由于光解离过程中释放的平动能所导致的。通过拟合符合质谱峰形<sup>[12-17]</sup>，可以获知解离产物的平动能分布，而解离过程中释放的总平动能与飞行时间质谱峰宽具有如下近似关系<sup>[12,13]</sup>

$$KER = \frac{1}{8} N_0 (qE_s)^2 \left( \frac{M_P W_0^2}{M_N M_D} \right) - \frac{M_D KE_P}{M_N} \quad (1)$$

其中，KER 为总的平动能，q 为碎片离子所带电荷电量，W<sub>0</sub> 为碎片离子质谱峰的全宽，M<sub>D</sub> 为碎片离子的质量，M<sub>N</sub> 为中性碎片的质量，KE<sub>P</sub> 为前述热扩散的母体离子具有的平均平动能（即 37 meV）。实验测得碎片离子 N<sup>+</sup> 的质谱峰全宽为 490 ns，由公式(1)可以得到解离过程中释放的总平动能为 0.717 eV，与理论预测值 0.691 eV<sup>[9-11]</sup>十分接近。两者之间的差异主要来源于碎片离子可能存在有一定的非均匀空间分布（各向异性）和仪器参数等影响。

推广而言，一些多原子分子的电离解离过程可能存在有多个解离产物通道，我们可以用类似的实验方法去测量各个解离过程中的平动能和内能分布信息，结合符合光谱能够进一步得到解离产物通道分支比、解离寿命等动力学信息，从而开展更普遍的具有态选择的分子离子解离动力学研究。

## 4. 结 论

通过对 Xe/Ar/Ne 惰性混合气体的 TPES、质量选择的 TPEPICO 质谱和 TPEPICO 光谱的实验测量，证实各组成分子的符合光谱与其纯净样品的 TPES 相同（在样品不发生解离的前提下），各组分光谱之间彼此互不干扰。因此，质量选择的 TPEPICO 符合光谱是开展混合物分子体系电离和解离研究的有效且可靠的实验工具，可以进一步应用于团簇分子、自由基和燃烧化学中间体等电离和解离过程的研究。

我们还获得了信噪比较好的 NO 分子的 TPES 和质量选择的 TPEPICO 质谱，精确测量了 NO 分子的绝热电离势为 9.264 eV。此外，在 9.2 ~ 10.5 eV 和 21.4 ~ 22.3 eV 能量范围内分别观测得到了 NO<sup>+</sup>基态 X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>(v<sup>+</sup> = 0 ~ 4)、c<sup>3</sup>Π和 B<sup>1</sup>Π态的 TPES，各振动谱峰的位置和相对强度均与前人实验结果一致。通过拟合 N<sup>+</sup> 碎片离子的符合飞行时间质谱峰形，得到了 NO<sup>+</sup>离子 c<sup>3</sup>Π态解离过程中释放的总平动能为 0.717 eV，并对其解离动力学和误符合现象进行了讨论。

## 参考文献

- [1] Brehm B, Puttkamer E V 1967 *Z. Naturforsch.* **22A** 8
- [2] Eland J H D 1973 *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **12** 389
- [3] Werner A S, Baer T 1975 *J. Chem. Phys.* **62** 2900
- [3] Stockbauer R 1973 *J. Chem. Phys.* **58** 3800
- [5] Baer T 1979 *Gas Phase Ion Chemistry* (Vol. 1), (New York, Academic) p153
- [6] Tang X F, Zhou X G, Niu M L, Liu S L, Sun J D, Shan X B, Liu F Y, and Sheng L S 2009 *Rev. Sci. Instrum.* **80** 113101
- [7] Wang S S, Kong R H, Shan X B, Zhang Y W, Sheng L S, Wang Z Y, Hao L Q, and Zhou S K 2006 *J. Synch. Radi.* **13** 415
- [8] Edqvist O, Asbrink L, and Lindholm E 1971 *Z. Naturforsch.* **26A** 1407
- [9] Eland J H D 1978 *J. Chem. Phys.* **70** 2926
- [10] Lu Y, Stolte W C, Samson J A R 1997 *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **87** 109
- [11] Eland J H D, Duerr E J 1997 *Chem. Phys.* **229** 1
- [12] Franklin J L, Hierl P M, and Whan D A 2004 *J. Chem. Phys.* **47** 3148

- [13] Weitzel K M, Mahnert J 2002 *Int. J. Mass Spectrom.* **214** 175
- [14] Xu H F, Li Q F, Zhou X G, Dai J H, Liu S L, and Ma X X 2003 *Acta. Phys. Sin.* **53** 1759 (in Chinese) [徐海峰、李奇峰、周晓国、戴静华、刘世林、马兴孝 2003 物理学报 **53** 1759]
- [15] Shi Y, Li Q F, Wang H, Dai J H, Liu S L, and Ma X X 2004 *Acta. Phys. Sin.* **54** 2418 (in Chinese) [石勇、李奇峰、汪华、戴静华、刘世林、马兴孝 2004 物理学报 **54** 2418]
- [16] Seecombe D P, Chim R Y L, Jarvis G K, and Tuckett R P 2000 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 769
- [17] Guthe F, Malow M, Weitzel K M, and Baumgartel H 1998 *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **172** 47

## **Spectroscopic studies of molecular ions and their dissociation dynamics with the Threshold Photoelectron-Photoion coincidence\***

Xiaofeng Tang<sup>1</sup>, Mingli Niu<sup>1</sup>, Xiaoguo Zhou<sup>1†</sup> Xiaobin Shan<sup>2</sup>, Fuyi Liu<sup>2</sup>,  
Liusi Sheng<sup>2</sup>, Shilin Liu<sup>1</sup>

(1 Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, Department of Chemical Physics,  
University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026)

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

### **Abstract**

In a recently built threshold photoelectron-photoion coincidence spectrometer, the photoelectrons and photoions were velocity-focused simultaneously to effectively improve the collection efficiencies and the energy resolutions. With this spectrometer we measured the threshold photoelectron spectra (TPES) and the mass-selected threshold photoelectron-photoion coincidence mass spectra (TPEPICO-MS) of NO molecules, as well as Xe/Ar/Ne rare gas mixtures. The ionization potential energy of NO was accurately determined, and the vibrationally resolved TPES spectra of the  $X^1\Sigma^+$ ,  $c^3\Pi$  and  $B^1\Pi$  states of  $\text{NO}^+$  were obtained. Subsequently, the dissociation dynamics of the  $c^3\Pi$  state of  $\text{NO}^+$  were studied by measuring the TPEPICO-MS and fitting the time-of-flight profile of the  $\text{N}^+$  fragment. The overall kinetic energy released from dissociation was determined to be 0.717 eV.

**Key Words:** Coincidence Spectroscopy, Threshold Photoelectron, Synchrotron Radiation, Dissociation Dynamics

**PACC:** 2970F, 3280F, 3365C, 0781

\* Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20533070 & 10979042) and the National Key Basic Research Special Foundation (NKBRSF) (Grant No. 2007CB815204).

† Corresponding author, Tel: 0551-3600031, E-mail: [xzhou@ustc.edu.cn](mailto:xzhou@ustc.edu.cn)

# 基于同步辐射的分子正负离子对解离动力学实验研究

徐云峰<sup>1</sup>, 陈刘利<sup>1</sup>, 冯强<sup>1</sup>, 王永峰<sup>1</sup>, 田善喜<sup>1\*</sup>,  
孙金大<sup>2</sup>, 赵玉杰<sup>2</sup>, 刘付轶<sup>2</sup>, 单晓斌<sup>2</sup>, 盛六四<sup>2</sup>

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,

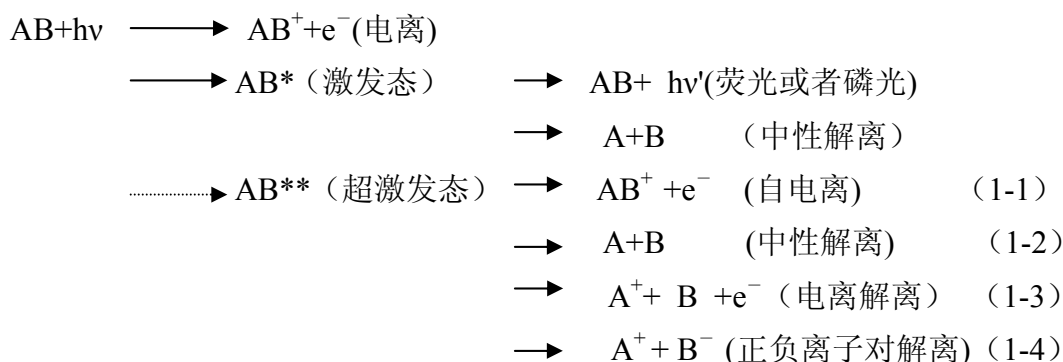
2 国家同步辐射实验室, 中国科学技术大学核学院, 合肥 230029

**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。我们先后得到了CO<sub>2</sub>、氯化苜(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>C<sub>1</sub>)、氯仿(CHCl<sub>3</sub>)等分子的正负离子对解离效率谱。开创了国内同步辐射正负离子对解离研究的先河, 并且首次得到了高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, CO<sub>2</sub>, 氯化苜(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>C<sub>1</sub>), 氯仿(CHCl<sub>3</sub>)

## 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, 所以对应能量下的反应截面会有所增大。B<sup>-</sup>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, 报告一下过去两年我们所做的成果

## 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便能够测量负离子：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。

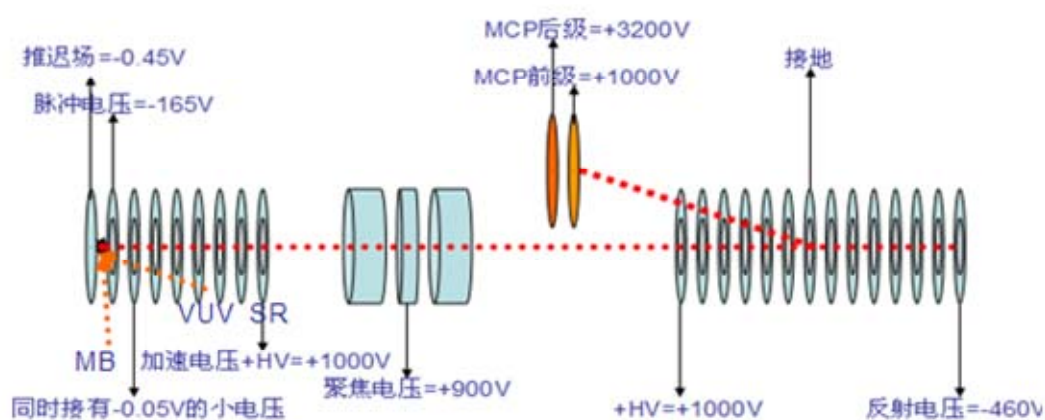
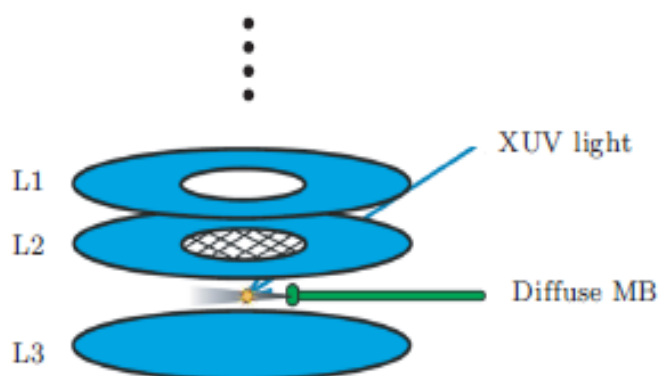


图 2.1 反射式飞行时间质谱探测负离子模式示意图。

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)

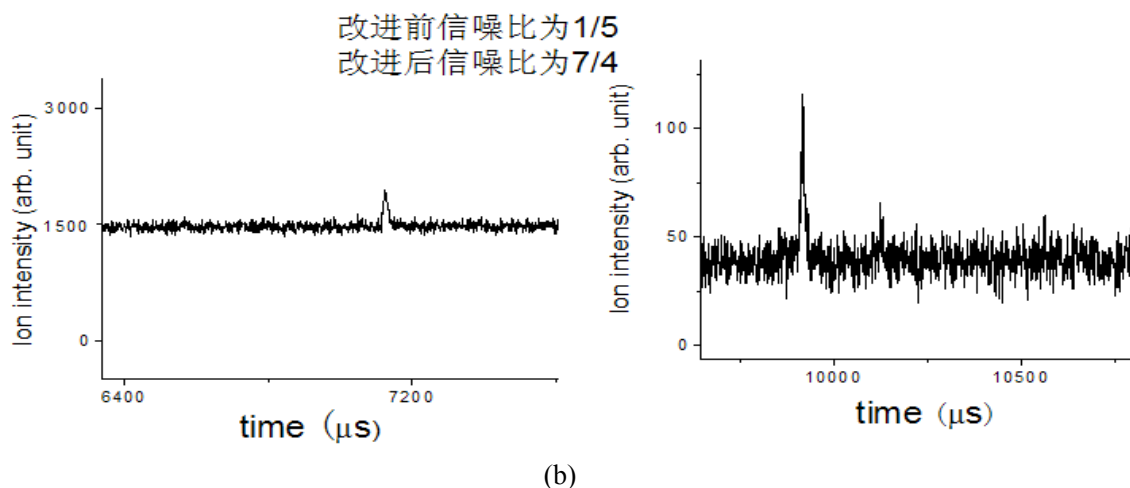


图 2.2 (a)把分子束改成了扩散束, L2 和 L3 之间是反应区, L3 加排斥电压, L2 加脉冲电压, L1 加小电压。(b)改进前后信噪比对比图。

## 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)), 产生的负离子被排斥场推进了 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

我们先后做了二氧化碳、氯仿和氯化苯分子的正负离子对解离效率谱, 其中氯仿和氯化苯的氯负离子效率谱还未见有文献发表, 可以说我们首次做出了这两个分子的负离子效率谱。

最初我们用 Mistake 组 [12] 做过的 CO<sub>2</sub> 尝试这个实验的可行性, 结果发现我们的实验结果的主要峰的位置和 mistake 组做的结果相近 [10], 这说明在原子分子站可以做正负离子对解离研究。图 3.1(a) 是 CO<sub>2</sub> 在 19.7–22.5eV 之间的 O<sup>-</sup> 离子效率谱, 图中我们的工作和 Mistake 的工作做了对比。我们还做了 CO<sub>2</sub> 在 17.4–20.00eV 之间的 O<sup>-</sup> 离子的效率谱并做了不同于 Miskue 组的标识 [11], 如图 3.1(b) 所示。

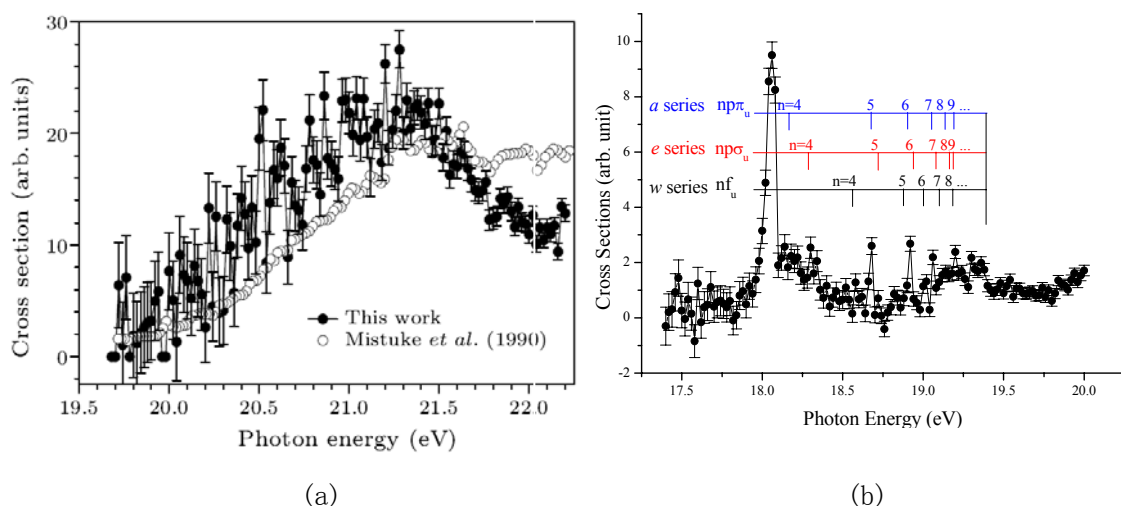


图 3.1

图 3.1 (a)  $\text{CO}_2$  在 19.7-22.5eV 之间的  $\text{O}^-$  离子的效率谱，黑色实点为我们的工作，白色空心点为 Mistuke 组的工作。(b)  $\text{CO}_2$  在 17.4-22.00eV 之间的  $\text{O}^-$  离子的效率谱图，并且参考 [13] 做了标识。

如图 3.2 我们做出了氯化苜和氯仿的氯负离子效率谱并且做了初步的标识，其中氯化苜的文章题为 Ion-pair photodissociations of benzyl chloride through inner-valence electron excitations 已经投稿，氯仿的文章还在撰写之中。

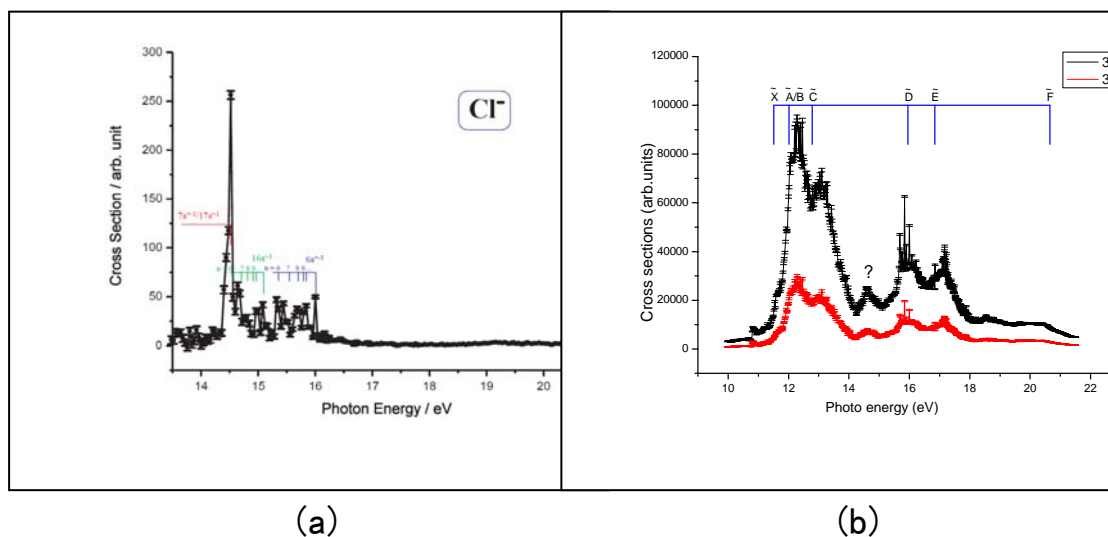


图 3.2

图 3.2 (a)  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$  (氯化苜) 在 13.00-21.00 之间的  $\text{Cl}^-$  离子效率谱图，并且做了粗略的标识。(b)  $\text{CHCl}_3$  在 10.00-22.00eV 之间的  $\text{Cl}^-$  离子效率谱图，并且做了粗略的能态归属

## 4 结论

在国内我们首次利用同步辐射得到了负离子效率谱，并且通过  $\text{CO}_2$  分子和国外同行的数

据比较,证实了这种方法的可行性和数据的可靠性。并且首次得到了氯化苜(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Cl)这种高分子的正负离子对解离效率谱。为利用正负离子对光解离效率谱进一步研究其它多原子分子的超激发态动力学和发展阈值正负离子对谱实验方法奠定了基础。

#### 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. 624525
- [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. 571007
- [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] Q. Feng, S. X. Tian, Y. J. Zhao, F. Y. Liu, X. B. Shan, and L. S. Sheng, Chin. Phys. Lett. 26, 053402 (2009);
- [11] Q. Feng, Y. F. Xu, J. D. Sun, S. X. Tian, F. Y. Liu, X. B. Shan, and L. S. Sheng, Chin. Phys. Lett. 26, 103401 (2009).
- [12] Mistuke K, Suzuki S, Imamura T and Koyano I 1990 J. Chem. Phys. 93 1710
- [13] D. A. Shaw, D. M. P. Holland, I. B. Poole, S. Sodergren, G. Ohrwall, L. Karlsson, F. T. Chau and D. K. W. Mok, Chem. Phys. 324, 515, 2006.

## **Anion Mass Spectrometry Study of Ion-Pair Photodissociation of polyatomic molecules Using Synchrotron Radiation**

XU Yun-Feng<sup>1</sup>, CHEN Liu-Li<sup>1</sup>, FENG Qiang<sup>1</sup>, WANG Yong-Feng<sup>1</sup>, TIAN Shan-Xi<sup>1\*</sup>, SUN  
Jin-Da<sup>2</sup>, ZHAO Yu-Jie<sup>2</sup>, LIU Fu-Yi<sup>2</sup>, SHAN Xiao-Bin<sup>2</sup>, SHEN Liu-Si<sup>2</sup>

(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 ration anion mass spectrum through improving sample input system and mass spectrometry. We get the ion-pair anion efficiency spectrum of carbon dioxide, benzyl chloride and chloroform. We are the first one who get the ion-pair anion efficiency spectrum using synchrotron in China. And we are the first one who get the ion-pair anion efficiency spectrum of macromolecular using synchrotron in the world.

**Key words:** vacuum ultraviolet, synchrotron radiation, ion-pair anion efficiency spectrum, carbon dioxide, benzyl chloride, Chloroform

# 缬氨酸分子团簇的形成及同步辐射光电离研究

曹兰兰 周绍辉 单晓斌 刘付轶\* 盛六四

中国科学技术大学 国家同步辐射实验室 核技术学院 安徽 合肥 230029

**摘要** 采用加热蒸发和超声膨胀冷却的方法形成缬氨酸分子团簇，用高亮度和能量可调的同步辐射真空紫外光作为激发光源和反射式飞行时间质谱，研究缬氨酸分子团簇在真空紫外区域的光电离，并测量它们的光电离效率曲线（PIE），获得缬氨酸分子团簇的电离能。

**关键词**: 缬氨酸 团簇 真空紫外 光电离

## 1 引言

氨基酸是含有氨基和羧基的一类有机化合物的通称，是生物功能大分子蛋白质的基本组成单位，是构成动物营养所需蛋白质的基本物质。缬氨酸作为人体所需营养的八种必须氨基酸之一，常用缬氨酸等支链氨基酸的注射液治疗肝功能衰竭等疾病，也可作为加快创伤愈合的治疗剂。对它及其团簇的进行光电离研究，了解它们的裂解动力学过程和结构特点，对于研究蛋白质的结构和性质特点具有重要的意义。氨基酸和核酸碱基的真空紫外光物理和光化学，在星际物质研究方面以及在生命的起源和发展过程中可能起着重要的作用。人们在陨石、微陨星体、巨星体中发现了部分氨基酸、多肽、核酸碱基。实验室模拟研究氨基酸和核酸碱基真空紫外区域的光稳定性，对研究星际氨基酸和核酸碱基及其降解产物无疑是十分重要的。

目前，已有对缬氨酸的研究已有诸多报道，例如气相中水分子对缬氨酸两性的影响<sup>1</sup>，用电子轰击<sup>2</sup>和飞行时间质谱与氬碘灯耦合<sup>3</sup>研究缬氨酸的解离碎片。理论上用DFT理论和从头算法<sup>4</sup>研究非电离缬氨酸的构象。对缬氨酸团簇，Yongjun Hu<sup>5</sup>等人利用红外吸收研究缬氨酸分子的质子花团簇。我们利用具有高亮度、高准直性和波长连续可调的同步辐射光，在真空紫外波段研究缬氨酸分子及其团簇的真空紫外光电离，研究缬氨酸分子经由分子的结合形成的团簇与分子经脱水形成肽的差异。由缬氨酸形成的寡肽光电离研究正在进行中。

## 2 实验装置

实验在中国科学技术大学国家同步辐射实验室的原子分子物理实验站进行的。实验装置主要有束源室、差分室和电离室组成，使用的分子泵抽速分别为1600、600、1600 L/s。静态时，真空均能达到 $5 \times 10^{-5}$  Pa。质谱计是自制的反射飞行时间质谱（1.4 m，分辨为1000）。将样品预先放入不锈钢加热管内（长为160 mm，内径为10 mm，自制的喷嘴厚0.5 mm、直径为0.08 mm）。外面是螺旋状加热器，（长70 mm，Watlow Electric

Manufacturing公司), 温度调节范围为300–800 K。温控仪是DZ47-63型号, 精度为  $\pm 0.5$  K。载气携带样品蒸汽先经0.08 mm 的喷嘴, 再经直径分别为1 mm、2 mm的skimmer 两级差分, 进入电离室。样品经同步辐射真空紫外光电离后, 产生的离子由反射式飞行时间质谱检测。实验时载气Ar为1.5个大气压, 在进入加热管前载气先予加热到100 °C。当样品加热到310 °C左右时, 能形成缬氨酸分子团簇(最大到四聚体); 当温度继续增高, 团簇的强度反而变小, 这是由于缬氨酸分子的热分解也增加, 缬氨酸分子的气相密度也减小, 不利于分子团簇的形成。实验时束源室真空度在 $10^{-2}$  Pa, 差分室在 $10^{-3}$  Pa, 电离室在 $10^{-4}$  Pa。实验站前面的气体过滤器使用5 Torr的氩气, 以消除高次谐波的影响。

### 3 实验结果与分析

图1是缬氨酸分子光电离的质谱图, 质谱图的采集时间为200 s, 光子能量为15 eV。质谱中横坐标为离子的荷质比, 纵坐标为离子的计数。从图中可以看到缬氨酸的母体分子峰以及缬氨酸经电离后的碎片峰, 这与A.F. Lago<sup>3</sup>测得的谱图非常相似。其中  $m/e = 18$  的峰为水峰,  $m/e = 40$  的峰为 Ar。  $m/e = 117$  处的峰为缬氨酸分子的母体峰。  $m/e = 29$  的峰可能是碎片  $C_2H_5^+$  或  $CH_3N^+$ ,  $m/e = 45$  的峰是碎片  $COOH^+$ ,  $m/e = 55$  的峰可能是碎片  $CH-C(CH_3)_2^+$ ,  $m/e = 57$  的峰可能是碎片  $NH_2-CH-CH-CH_3^+$  或  $C-COOH^+$ ,  $m/e = 72$  的峰是碎片  $NH_2-CH-CH(CH_3)_2^+$ ,  $m/e = 74$  的峰是碎片  $NH_2-CH-COOH^+$ 。

图2为同样实验条件下缬氨酸分子团簇质谱图。从图中可以清晰地看到缬氨酸分子的母体峰、二元团簇、三元团簇和四元团簇, 其中母体分子计数最强, 四元团簇计数最弱。另外, 在团簇离子峰之间无其它碎片离子峰, 说明缬氨酸分子团簇很难形成电离解离, 或很难形成分子团簇内的离子-分子反应。

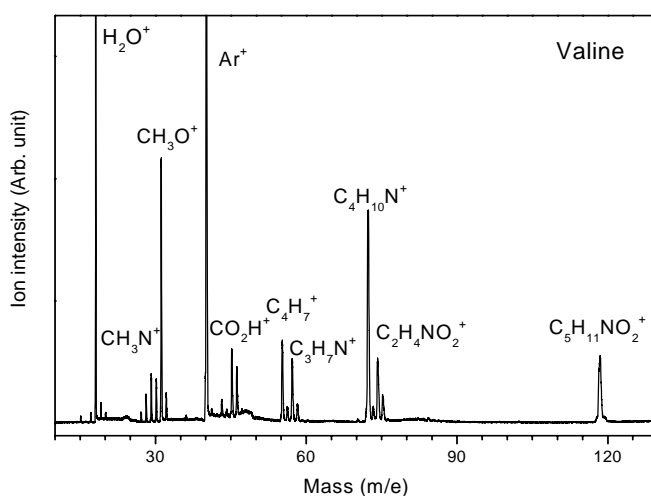


图1 缬氨酸分子的电离质谱图 (15 eV)

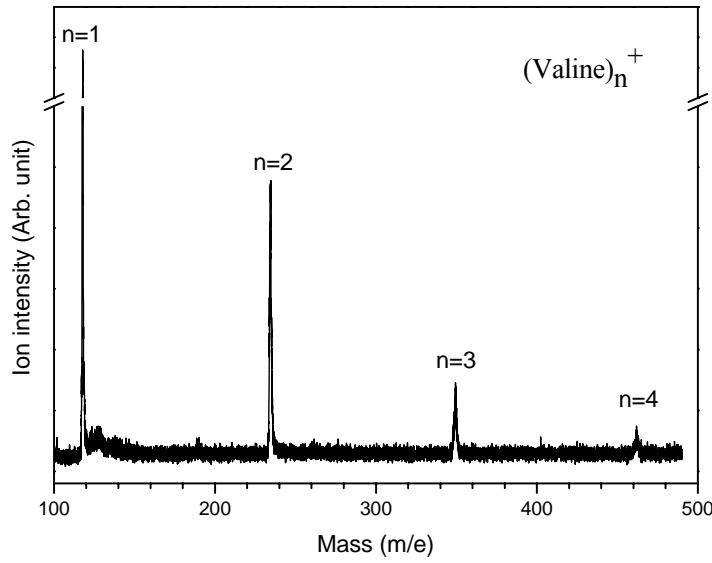


图 2 缬氨酸分子团簇的质谱图 (15 eV)

图 3 是实验得到的缬氨酸母体分子的光电离效率 (PIE) 曲线, 图中所示的为缬氨酸分子的出现势, 即缬氨酸分子的电离能。从图中看到其电离能为  $8.80 \pm 0.15$  eV, 从 NIST 上查到的缬氨酸母体分子的电离能为 8.71 eV, 两者符合的相当好。图 4 是缬氨酸分子二元团簇的光电离效率 (PIE) 曲线, 图中所示的出现势, 为其分子团簇的电离能。实验获得的缬氨酸母体分子及其它分子团簇的电离能列于表 1。从表中可以看到, 随着团簇中分子个数的增加, 电离能逐渐减小, 这与分子团簇的电离能特性一致。

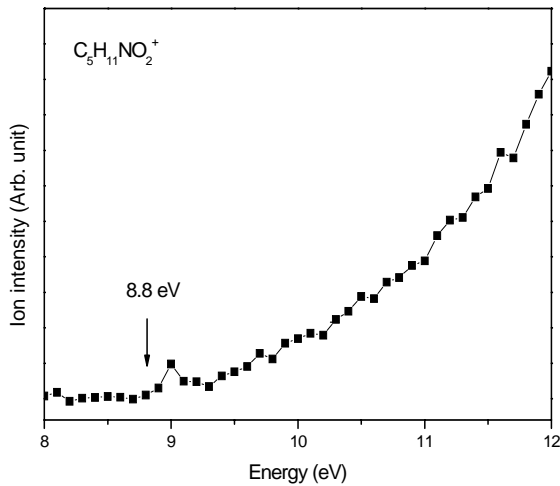


图 3 缬氨酸分子的 PIE 图

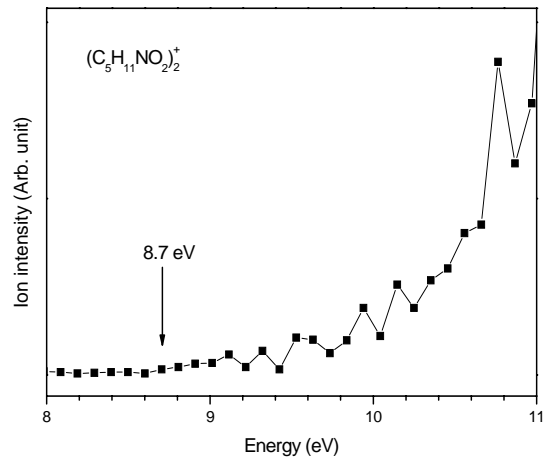
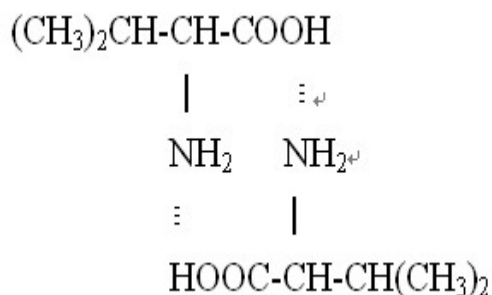


图 4 缬氨酸二元团簇的 PIE 图

缬氨酸分子二元团簇可能是以下

面的形式结合而成的:



三元及多元团簇的结合形式应与二元团簇类似, 结合量化计算可以进一步了解它们的能级和结构特征, 这方面的工作正在进行。

## 4 结论

通过加热蒸发和超声膨胀冷却的方法形成缬氨酸分子团簇。对缬氨酸分子团簇的真空紫外光电离研究, 我们得到了缬氨酸分子团簇的电离能为  $8.80 \pm 0.15$  eV。我们获得了缬氨酸分子的二元、三元及四元团簇, 并测得其电离能依次为  $8.70 \pm 0.15$ 、 $8.70 \pm 0.20$ 、 $8.60 \pm 0.20$  eV。这种方法对研究其他的氨基酸分子团簇的形成和检测也同样可行。

## 参考文献

1. R. A. Jockusch, J. Phys. Chem. A 105, 10929-10942 (2001).
2. S. Denifla, I. Mähr, F., Eur. Phys. J. D 51, 73-79 (2009).
3. A.F. Lago et al. Chem. Phys. 307, 9-14 (2004).
4. S. G. Stepanian, I. D. Reva, E. D. Radchenko, and L. Adamowicz, J. Phys. Chem. A, 103, 4404-4412 (1999).
5. Y. Hu, et. al. J. Phys. Chem. A, 113, 8454-8461, (2009).

表 1 缬氨酸分子团簇的出现势

Ions	IE ( eV )
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2^+$	$8.80 \pm 0.15$
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2^+$	$8.70 \pm 0.15$
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)_3^+$	$8.70 \pm 0.20$
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)_4^+$	$8.60 \pm 0.20$
Valine (NIST)	8.71

# A threshold photoelectron-photoion coincidence imaging spectrometer for molecular dynamics using synchrotron radiation

Xiaofeng Tang, Xiaoguo Zhou<sup>†</sup>, Mingli Niu, Shilin Liu<sup>†</sup>

Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemical Physics,  
University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

Jinda Sun, Xiaobin Shan, Fuyi Liu, Liusi Sheng

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

**Abstract** A novel threshold photoelectron-photoion coincidence (TPEPICO) imaging spectrometer at the U14-A beamline of the Hefei National Synchrotron Radiation Laboratory is presented. A set of open electron and ion lenses are utilized to velocity map imaging of photoelectrons and photoions simultaneously, in which a repelling electric field is applied to acquire velocity imaging of photoelectrons instead of traditional accelerating electric field in order to expand the spatial distribution of photoelectrons and further suppress contribution of energetic electrons in the threshold photoelectron spectroscopy (TPES) and the mass-selected TPEPICO spectroscopy. The typical electron energy resolution is measured to be 9 meV as shown on the full-width at half-maximum (FWHM) of  $^2P_{1/2}$  peak in TPES of argon, which is close to the resolution of light source. The measured mass resolving power of  $M/\Delta M$  for the present apparatus is above 900. Subsequently as a benchmark, oxygen molecule is photoexcited by monochromatic synchrotron radiation at 20.298 eV and undergoes a dissociative photoionization (DPI) process to produce an oxygen atomic ion and a neutral oxygen atom, and the spatial and angular distributions of oxygen atomic ion are measured simultaneously by 3D time-sliced imaging based on mass-selected TPEPICO experiment. The kinetic energy resolution of the present ion velocity imaging is better than 3% of  $\Delta E/E$ .

**Key words** Coincidence imaging, threshold photoelectron spectroscopy, dissociative photoionization, synchrotron radiation

## I. INTRODUCTION

Photoelectron-Photoion coincidence (PEPICO) is a powerful approach to prepare and analyze the energy-selected ions, and has been applied for a long history.<sup>1-4</sup> The principle of PEPICO is that when a molecule is photoionized, the internal energy of ion is coincident with the kinetic energy of corresponding photoelectron by conservation of energy and momentum. Based on differences of light sources and kinetic energy of the detected electrons, there are two typical types of PEPICO spectroscopy developed in laboratories: (a) a fixed energy light source is employed, and the ions are measured in coincidence with energy-selected electrons by a dispersive energy analyzer<sup>1</sup>; (b) a variable energy light source is engaged, and only initially zero energy electrons, so-called threshold photoelectrons (TPEs), are detected in

coincidence with the ions, which is often defined as threshold PEPICO or TPEPICO.<sup>4-6</sup> As TPEPICO technique has the virtues of much higher collection efficiency for TPEs and higher electron energy resolution, it is believed to be a more applicable tool to study photoionization of molecules.

Among all previous TPEPICO experiments using SR, a linear or reflective TOF mass spectrometer is usually chosen to collect ions. When a DPI process exists, the KER distribution (KERD) can be acquired from the spread in the TOF distribution.<sup>8,9</sup> The KERD doesn't have sufficiently high resolution and more importantly none angular distribution information can be obtained by this mode. To get a better understanding of photoionization and/or DPI process, we have applied the VMI to photoelectrons and photoions simultaneously in present TPEPICO imaging spectrometer. Briefly, a moderate extraction electric field of TOF is used to facilitate the high transmission of both the electrons and ions. A repelling electric field is utilized to produce magnifying lens<sup>10</sup> for all electrons to select TPEs and fully disperse kinetic ones, thus contamination of energetic electrons is further suppressed. Furthermore, a delicate VMI design is also performed to measure the spatial and angular distribution of fragment ions simultaneously. Therefore, this novel TPEPICO imaging spectrometer using SR light source is very powerful to study DPI dynamics of molecules. In addition, a lot of experimental studies including the TPES of molecules, VMI of ions, the TPEPICO spectroscopy of molecules and the TPEPICO imaging of fragment ions, can be carried out respectively.

## II. EXPERIMENTAL DESIGN

### A. Apparatus and molecular beam

In Fig.1 we show a schematic diagram of the present experimental apparatus. The apparatus consists of two chambers, a source chamber and a detection chamber with the TPEPICO imaging spectrometer, both of which were separated by a 0.5 mm-diameter Beam Dynamics skimmer. All electrodes and TOF tubes in the TPEPICO imaging spectrometer are magnetic shielded by a 1mm thick  $\mu$ -metal tube, to reduce further the effect from the stray magnetic fields around.

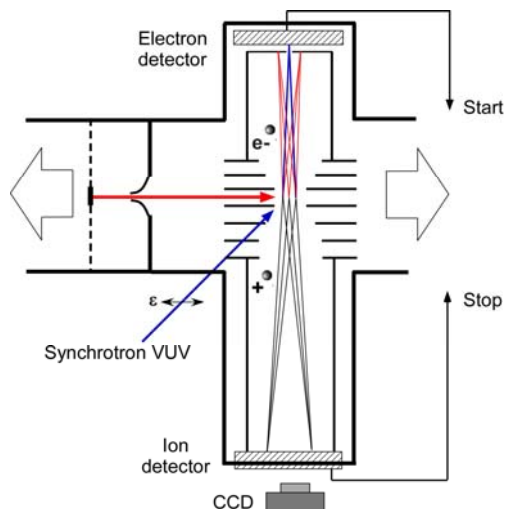


FIG. 1. Schematic diagram of threshold photoelectron photoion coincidence imaging spectrometer.

## B. Velocity map imaging for electrons and ions

A geometric diagram of the velocity focusing optics is shown in Fig.2, where the results of electron and ion trajectory have been simulated with the Simion 3D ver.7.0 program (Scientific Instrument Services, Inc.).

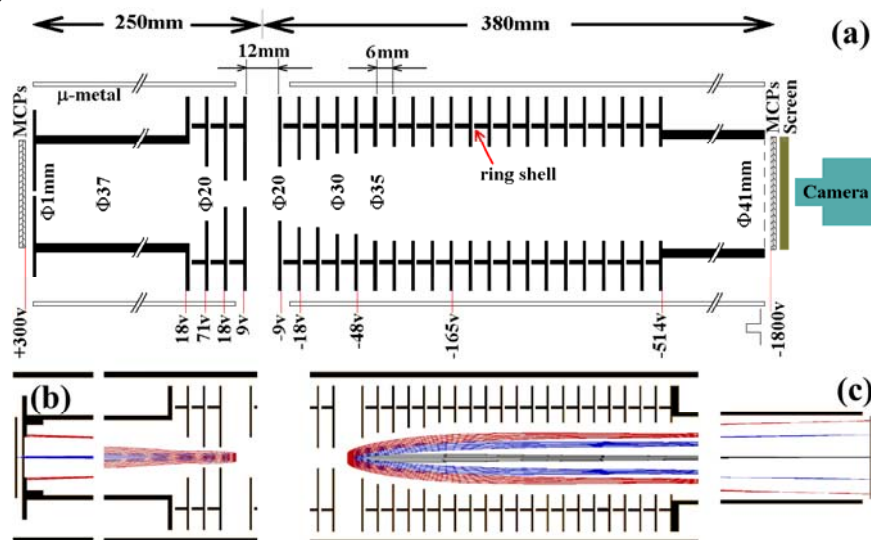


FIG. 2. (a) Geometric diagram of the ion optics and dual TOF tubes in present TPEPICO imaging spectrometer; (b) trajectories of the threshold (in blue) and 50 meV (in red) energetic electrons; (c) trajectories of ions with zero (in black), 0.3 eV (in blue) and 0.8 eV (in red) kinetic energy, respectively.

Comparing with previous experimental apparatus, four features have been applied to the present TPEPICO imaging spectromete. Firstly, an additional lens constituting a repelling electric field is applied to magnify the imaging of electrons.<sup>10,11</sup> As shown in Fig.2(b), all TPEs produced in the photoionization region are collected into the 1 mm diameter aperture at the end of drift tube through a sequence of accelerating then decelerating processes, while the energetic electrons expand much more.

Secondly, VMI technique has been implemented on both electron and ion sides. VMI of electrons can improve the collection efficiency and energy resolution of TPES. In contrast to the conventional TOF method, VMI of ions has the capability of probing the full three-dimensional velocity distribution of ions in one imaging.

Thirdly, all electrodes are totally open without any grids. In order to discard grids in our spectrometer, a precise simulation has been performed with all open electrodes to obtain VMI for both electrons and ions simultaneously. The simulated kinetic energy resolution of photoions is about 2% of  $\Delta E/E$ .

Fourthly, a set of stainless rings connected with the corresponding plates are used to block the surrounding field.<sup>12</sup> In order to avoid this distortion in ion imaging, a set of stainless rings connected with the corresponding plates are used to shield the outer electrical potential, as shown in Fig.2(a). Additionally, these rings also have the function of improving the quality of the electric fields between the plates.<sup>12</sup>

### III EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Threshold photoelectron spectra of xenon and argon

The TPES of Xe in 12.05-13.52 eV photon energy range is presented in Fig.3(a), and Fig.3(b) shows the TPES of Ar in 15.72-16.00 eV range. The photoionization efficiency (PIE) curves of Xe and Ar recorded are shown as well in Fig.3, respectively. It is worthy to emphasize that these spectra are presented here directly without any subtraction. As shown in Fig.3(a), there is few electron counts (almost equal to zero) between the  $^2P_{3/2}$  and  $^2P_{1/2}$  peaks in the TPES, which indicates that almost all kinetic electrons are dispersed and blocked by the 1 mm diameter aperture in front of the electron detector.

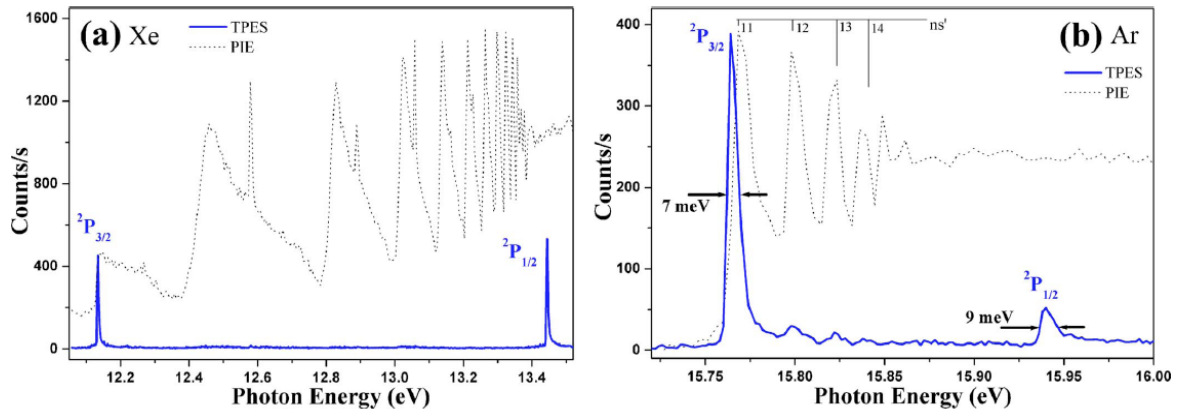


FIG. 3. Threshold photoelectron spectra (TPES in blue) and photoionization efficiency (PIE in black) curves of xenon and argon. (a) TPES and PIE curve of Xe in 12.05-13.52 eV range; (b) TPES and PIE curve of Ar in 15.72-16.00 eV range.

#### B. Mass spectrum of xenon in TPEPICO experiment

When fixing the photon energy at the IE of Xe, 12.130 eV, we recorded the TPEPICO mass spectrum of the  $Xe^+$  isotopes and showed it in Fig.4, where the photoions are measured in coincidence with the TPEs. Thus the mass resolving power of  $M/\Delta M$  is estimated to be more than 900, which is high enough to match our aims.

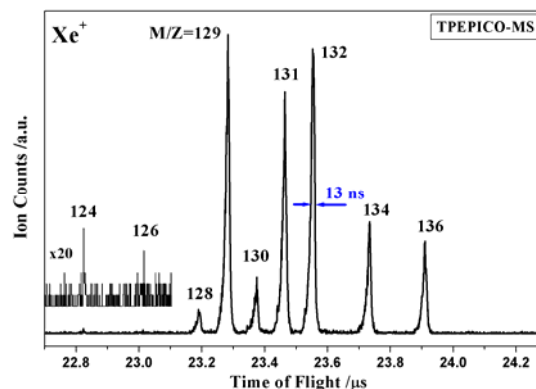


FIG. 4. TOF spectrum of xenon isotopes measured in coincidence with threshold electrons at the IE of 12.130 eV.

#### C. Imaging of argon ions in TPEPICO experiment

When fixing the VUV photon energy at 15.760 eV corresponding to the ground  $^2P_{3/2}$  state of  $\text{Ar}^+$ , the imaging of  $\text{Ar}^+$  recorded in TPEPICO experiment can directly reflect the focusing resolution of the ion optics because all photoelectrons are of zero kinetic energy. The imaging of  $\text{Ar}^+$  is presented in Fig.5, where the intensity distribution along with X-axis and Y-axis are shown also.

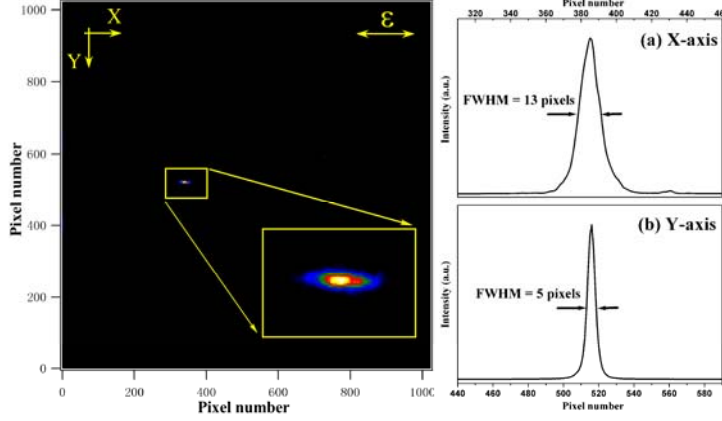


FIG. 5. Velocity map imaging of argon at 15.760 eV measured in the TPEPICO mode. (a) Imaging intensity distribution along the X-axis direction; (b) Imaging intensity distribution along the Y-axis direction.

#### D. TPEPICO imaging investigation on dissociative photoionization of $\text{O}_2$

The measured TPES of  $\text{O}_2$  molecule is presented in Fig.6, where two vibronic progresses are identified and correspond respectively to vibrational excitations of the  $b^4\Sigma_g^-$  and  $B^2\Sigma_g^-$  states of  $\text{O}_2$  ion.

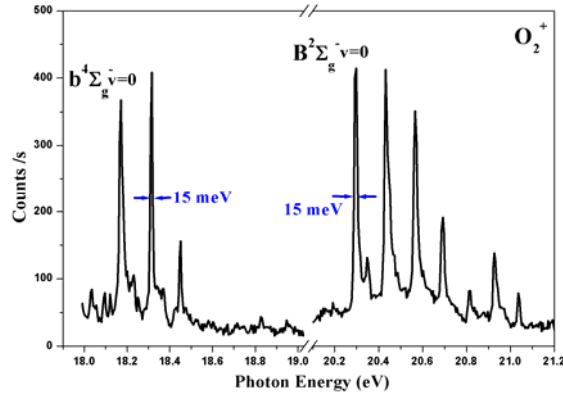
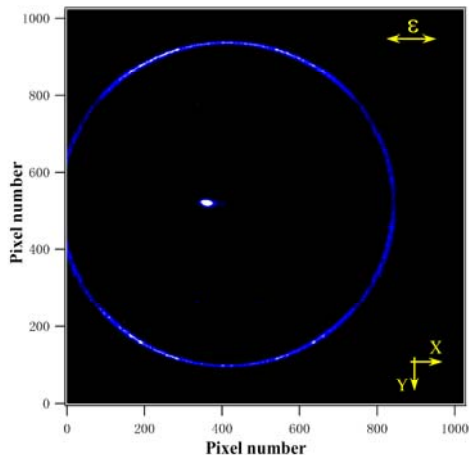


FIG. 6. TPES of  $\text{O}_2$  molecule in 18.0-21.2 eV energy range.

The VUV photon energy is fixed at 20.298 eV, which is corresponding to resonance wavelength of the  $B^2\Sigma_g^-(v=0)$  state of  $\text{O}_2$  ion, and the TPEPICO imaging of  $\text{O}^+$  with KER of 0.783eV is recorded subsequently and exhibited in Fig.7.<sup>13-15</sup> At the moderate extraction electric field of  $15 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ , the TOF of  $\text{O}^+$  fragment ion packet with the 0.783 eV kinetic energy spreads about 800 ns. Slicing-imaging technique<sup>11</sup> is applied to acquire the 3D velocity distribution of ions directly. Because of no inverse Abel transformation needed, the higher kinetic energy resolution and the better signal-to-noise ratio is expected. In Fig.7 a typical slicing  $\text{O}^+$  imaging is recorded with a mass gate of 60 ns, where the imaging has been exposed and accumulated for almost 4 hours in experiments.



**FIG. 7.** Velocity slicing image of the  $\text{O}^+$  measured in TPEPICO mode at photon energy of 20.298 eV, where a 60 ns mass gate is used. The center bright spot corresponds to the false coincidence image of  $\text{O}_2$  parent ion, and the outer ring reflects the velocity spatial and angular distributions of  $\text{O}^+$  from the dissociation  $\text{O}_2^+(B^2\Sigma_g^-) \rightarrow \text{O}^+(^4\text{S}_0) + \text{O}(^3\text{P})$ .

The bright spot in Fig.7 is attributed to the false coincidence events corresponding to the background in TPEPICO mass spectrum. This spot looks similar to the TPEPICO imaging of  $\text{Ar}^+$  in Fig.5, including different distributions along the X-axis and Y-axis directions. Although the outer ring seems weaker, it covers a large area than the spot, and the overall intensity of the ring is about 65 times of the spot when integrate the imaging.

## IV CONCLUSIONS

We present a novel threshold photoelectron-photoion coincidence (TPEPICO) imaging spectrometer at the U14-A beamline of the Hefei National Synchrotron Radiation Laboratory. In this spectrometer, VMI has been designed for both electrons and ions, and a repelling electric field is used for expanding electron imaging instead of traditional accelerating optics.

As indicated by experiments with Ar, Xe and  $\text{O}_2$  molecules, the present apparatus has been confirmed to work steadily and properly. This apparatus has three specific functions for future studies on the photoionization/dissociative photoionization of gas molecules and clusters:

(a) TPES of molecules can be measured conveniently. Since the energetic photoelectrons are dispersed by the repelling electric field and blocked by the aperture before detector, almost only TPEs are detected. The typical energy resolution of TPES is measured to be 9 meV, which is mainly restricted by the VUV light source. Through the TPES investigations, the IEs of molecules can be directly determined, and more information like molecular structures and vibrational frequencies of cations can be acquired subsequently, which seems much more convenient and effective than that of using pulsed lasers.

(b) TPEPICO spectroscopy of molecules can be recorded as well when the apparatus works in coincidence mode. The TPEs are used as the start signals for measuring the TOFs of ions, and the mass spectra are measured consequently. The measured mass resolving power for the TPEPICO mass

spectrometer is above 900 of  $M/\Delta M$  as indicated by the experiments of Xe isotopes. The mass-selected TPEPICO spectra are farther acquired, and hence TPEPICO spectrum of every component can be clearly picked up if the precursors are mixture gases. This function will also be very useful for investigation of clusters because they are usually generated with a lot of mass species in MB.

(c) DPI dynamics of molecules can be investigated with the present TPEPICO imaging spectrometer. When the apparatus works in coincidence mode and the VUV light is fixed at an appointed resonance wavelength of molecule ion, its TPEPICO mass spectrum can be measured, and then VMI of the mass-selected fragment ion can be recorded consequently. The velocity distributions of fragment ion in DPI processes will be derived accurately from the imaging. In this mode, dissociation dynamics of the selected state of molecule ion can be studied in detail, and the bonding energy of ion will be acquired. The benchmark experiment of oxygen molecule at 20.298 eV indicates the kinetic energy resolution of the present TPEPICO imaging spectrometer is better than 3% of  $\Delta E/E$ .

## References

- <sup>1</sup> B. Brehm and E. V. Puttkamer, *Z. Naturforsch.* 22A, 8 (1967);
- <sup>2</sup> J. H. D. Eland, *Int. J. Mass Spectrom. & Ion Physics* 12, 389 (1973).
- <sup>3</sup> A. S. Werner and T. Baer, *J. Chem. Phys.* 62, 2900 (1975).
- <sup>4</sup> R. Stockbauer, *J. Chem. Phys.* 58, 3800 (1973).
- <sup>5</sup> M. Richard-Viard, O. Atabek, O. Dutuit, and P. M. Guyon, *J. Chem. Phys.* 93, 8881 (1990).
- <sup>6</sup> G. K. Jarvis, K. M. Weitzel, M. Malow, T. Baer, Y. Song, and C. Y. Ng, *Rev. Sci. Instrum.* 70, 3892 (1999).
- <sup>7</sup> B. Sztaray and T. Baer, *Rev. Sci. Instrum.* 74, 3763 (2003).
- <sup>8</sup> D. P. Secombe, R. Y. L. Chim, G. K. Jarvis, and R. P. Tuckett, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 769 (2000).
- <sup>9</sup> R. Vasudev, R. N. Zare, and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.* 80, 4863 (1984)
- <sup>10</sup> H. L. Offerhaus, C. Nicole, F. Lepine, C. Bordas, F. Rosca-Pruna, and M. J. J. Vrakking, *Rev. Sci. Instrum.* 72, 3245 (2001).
- <sup>11</sup> Dave Townsend, Michael P. Minitti, and Arthur G. Suits, *Rev. Sci. Instrum.* 74, 2530 (2003).
- <sup>12</sup> Andreas Osterwalder, Matthew J. Nee, Jia Zhou, and Daniel M. Neumark, *J. Chem. Phys.* 121, 6317 (2004).
- <sup>13</sup> T. Akahori, Y. Morioka, M. Watanabe, T. Hayaishi, K. Ito, and M. Nakamura, *J. Phys. B*, 18, 2219(1985).
- <sup>14</sup> M. Richard-Viard, O. Dutuit, M. Lavollee, T. Govers, P. M. Guyon, and J. Durup, *J. Chem. Phys.* 82, 4054(1985).
- <sup>15</sup> M. Evans, S. Stimson, C. Y. Ng, C. -W. Hsu, and G. K. Jarvis, *J. Chem. Phys.* 110, 315(1999).

# 自由基反应的同步辐射光电离研究

储根柏 陈军 单晓斌 刘付轶\* 盛六四

(中国科学技术大学 国家同步辐射实验室 核技术学院 安徽 合肥 230029)

**摘要:** 大气中的自由基能与各种微量气体发生反应,在臭氧层破坏和大气光化学烟雾形成过程中起关键性的催化作用。利用流动管反应器和激光闪光光解产生自由基作为起始反应,从流动管侧孔取样,使用高亮度、高分辨、宽连续可调的同步辐射进行单光子电离,用飞行时间质谱仪进行探测自由基反应中间物和最终产物。这种时间分辨、光能量分辨的光电离质谱技术,能广泛用于研究化学中一些重要自由基(如烷氧自由基、烃类自由基等)反应动力学过程。

**关键词:** 自由基,流动管,激光闪光光解,单光子电离,反应动力学过程

## 1 引言

近年来,人类赖以生存的大气生态环境遭到了严重的破坏,并呈现出日益恶化的趋势。大气中有近两百种自由基,它们在导致城市光化学烟雾、臭氧损耗和酸雨形成等大气污染中起着关键性的催化作用。目前,有许多实验方法研究气相自由基反应动力学过程。虽然这些实验技术(如荧光光谱和吸收谱技术)有足够的灵敏度用于短寿命中间体的测量,但这些研究都局限在小自由基和小分子反应,对较大的多原子自由基反应存在很大困难。

原理上,质谱技术是探测这些物种的独特方法,具有相当高的探测灵敏度,还可以进行时间分辨测量。现代同步辐射光源具有宽可调范围、高通量、高分辨等特点。高亮度能提高灵敏度,带宽窄及可调范围宽能提高选择性,能够减少或消除碎片离子的产生;根据不同的电离能,区别不同的同质异构体。通常地,每个异构体有其特有的电离能(电离阈值)、形状(由中性和离子的 Franck-Condon 因子重叠部分决定)和强度(电离截面)。

目前,利用质谱技术结合激光光解和流动管反应器,用于气相自由基反应动力学研究。Gutman 等人[1]利用激光光解产生自由基和流动管反应器,研究变温条件下的自由基反应  $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OO}$ ,直接获得了键能  $D(\text{CH}_3\text{-O}_2)$  等。Fockenberg 等人和 Blitz 等人[2]也建立了类似的实验装置。最近, Taatjes 等人[3]利用反应流动管侧孔取样,连续可调的同步辐射光电离,多质量二次聚焦质谱仪(100%占空比),时间、位置灵敏探测器。他们已对大量的自由基反应在不同实验条件下进行动力学研究,取得了许多的重要研究成果。国内科学家对大气化学和燃烧化学中的气相自由基反应动力学进行了广泛实验研究和理论研究。但是这些研究都局限在小自由基和小分子反应。而利用流动管反应器和激光闪光光解产生自由基,结合高强度的同步辐射光和飞行时间质谱,研究气相多原子自由基反应过程,在国内还未见报道。

## 2 实验装置

实验在中国科学技术大学国家同步辐射实验室的原子分子物理实验站进行的。实验装置主要有束源室、差分室和电离室组成，使用的分子泵抽速分别为 1600、600、1600 L/s。静态时，真空均能达到  $5 \times 10^{-5}$  Pa。质谱计是自制的反射飞行时间质谱（1.4 m，分辨为 1000） [4]。慢速流动的石英管反应器(长 1000 mm，内径 10 mm，外面紧裹电阻丝加热带) 水平放置于束源室中，利用高纯氦气作为载气，以提高探测灵敏度。利用 YAG 激光器的四倍频输出 266 nm，闪光光解流动管反应器中的先驱物气体，产生高效和浓度稳定(在一定时间范围内)的待研究自由基作为反应的起始。流动管反应器中的分子反应后从侧孔(方向朝上，孔径 0.6 mm)取样，分子束通过反射飞行时间质谱的极板金入到光电离中心位置电离。工作时，反应分子束与同步辐射真空紫外光相交叉，进行单光子电离。工作时束源室光和电离室的真空为  $10^{-2}$  Pa。在分子束的方向上(即侧孔的正上方)安装一个反射飞行时间质谱计，探测产物离子。闪光光解后可以利用 40 kHz 重复取样进行质谱信号累加，也可改变质谱排斥场脉冲的延迟进行时间分辨测量，能够在毫秒的量级上同时探测多种稳定或瞬态物种。质谱上安装一个抽速 600 L/s 的分子泵，用于保护 MCP，此时的 MCP 处的真空在  $10^{-4}$  Pa。样品  $C_2Cl_4$ (含量 97%) 和  $(CClO)_2$ (含量 99%) 未进一步提纯。实验站前面的气体过滤器使用 5 Torr 的氦气，以消除高次谐波的影响。

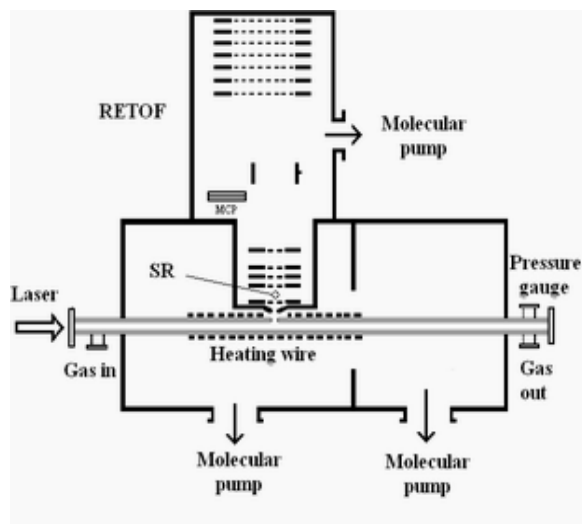


图1 实验腔体示意图

### 3 实验结果与分析

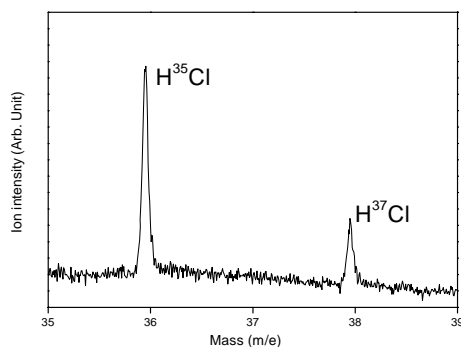
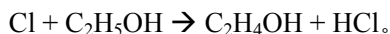


图2 光解 $C_2Cl_4$ 的后质谱图

图2是C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>的闪光光解后的产物质谱图，质谱图的采集时间为100 s，光子能量为13 eV，激光能量为10 mJ/pulse。质谱中横坐标为离子的荷质比，纵坐标为离子的计数。激光光解前没有发现Cl<sup>+</sup>、HCl<sup>+</sup>离子峰，另外还发现C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH光电离解离的特征离子峰，从光电离效率曲线可判断出样品中含有一些乙醇（C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>非常易溶于乙醇）。经激光光解前驱物C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>后，在m/e = 36、38处出现两个产物离子峰，它们的强度（峰面积）比约为10:3，与Cl的同位素丰度比相吻合。我们认为它们分别对应于H<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>和H<sup>37</sup>Cl<sup>+</sup>，这是因为Cl与乙醇快速夺氢反应而生成的，即



而产物中并没有出现Cl<sub>2</sub> (m/e = 70、72、74)的离子峰，这是由于Cl + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH的夺氢反应速率比Cl + Cl复合反应的速率快。

图3是(CClO)<sub>2</sub>的闪光光解后的质谱图，质谱图的采集时间为100 s，光能量为13 eV，激光能量为10 mJ/pulse。滤波池通入3 Torr的Ar气，过滤掉绝大部分高次谐波。闪光光解前没有出现Cl<sup>+</sup>、Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>离子峰；激光光解(CClO)<sub>2</sub>后，产物中出现了Cl<sup>+</sup>离子峰 (m/e = 35、37，强度比约为10:3) 和离子峰m/e = 70、72、74 (强度比约为10:6:1，与Cl<sub>2</sub>的同位素丰度比基本一致)，故这三个产物分别对应于<sup>35</sup>Cl<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>、<sup>35</sup>Cl<sup>37</sup>Cl<sup>+</sup>和<sup>37</sup>Cl<sup>37</sup>Cl<sup>+</sup>。可见Cl<sub>2</sub>分子来源于激光光解产生的Cl自由基的自反应，即Cl + Cl → Cl<sub>2</sub>。

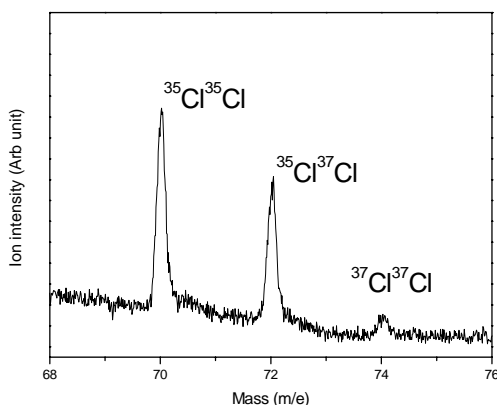


图3 光解(CClO)<sub>2</sub>后的质谱图

另外，实验中我们注意到激光的波长和单脉冲能量对实验的影响比较大。例如，对于266 nm的激光光解CH<sub>3</sub>Br, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br等样品，因激光光子能量较低，无法光解需要的自由基CH<sub>3</sub>·, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>·, Br·等，导致无这些自由基产生的反应产物。而在C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>和(CClO)<sub>2</sub>的光解过程中，若激光单脉冲能量较弱，反应产物因信噪比过低而无法被质谱探测到。

#### 4 结论和展望

通过闪光光解和流动管反应的方法，对C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>、(CClO)<sub>2</sub>进行研究，它们都形成特定需要的自由基Cl，并与其他自由基和物质反应。通过真空紫外光电离和反射飞行时间质谱，探测到光解后反应产物HCl和自反应产物Cl<sub>2</sub>。

下一步我们将开展大气化学中重要自由基反应研究，如烷烃自由基(CH<sub>3</sub>·, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·等)的自反应

及与 O<sub>2</sub> 的结合反应；还将开展星际化学中重要的自由基乙炔基 C<sub>2</sub>H 的链反应等。另外，我们也将开展自由基反应的时间分辨动力学研究。反射飞行时间质谱同时具有时间分辨能力，分辨率在 50us 左右，而自由基反应通常发生在 ms 量级上，因此结合激光光解的方法，自由基反应中间物和最终产物随时间变化的曲线，可以通过质谱来进行测量。

建立起来的激光光解和流动管反应装置，结合同步辐射光电离和反射飞行时间质谱探测，可用于大气化学、燃烧爆炸化学和星际化学的重要自由基反应宏观动力学研究，拓展同步辐射的应用领域。

#### 参考文献

1. I. R. Slagle, F. Yamada, D. Gutman, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103: 149; I. R. Slagle, D. Gutman, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107: 5342.
2. C. Fockenberg, H. J. Bernstein, G. E. Hall, et al, Rev. Sci. Instrum. 1999, 70: 3259; M. A. Blitz, A. Goddard, T. Ingham, et al, Rev. Sci. Instrum. 2007, 78: 034103.
3. G. Meloni, P. Zou, S. J. Klippenstein, et al, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128: 13559-13567; G. Meloni, T. M. Selby, F. Goulay, et al, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129: 14019-14025; F. Goulay, A. J. Trevitt, G. Meloni, et al, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131: 993-1005.

# 分子束中乙醇氢键团簇的同步辐射光电离和解离<sup>3</sup>

邹昊<sup>a</sup>, 胡勇军<sup>a,\*</sup>, 曹兰兰<sup>b</sup>, 周绍辉<sup>b</sup>, 刘付轶<sup>b,\*</sup>, 盛六四<sup>b</sup>

a: 华南师范大学生物光子学研究院激光生命科学教育部重点实验室, 广州 510631

b: 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029

**摘要:** 预混有惰性气体的乙醇蒸气通过超音速膨胀后形成的乙醇氢键团簇, 在与同步辐射光交叉时被电离和解离, 所产生的离子被反射式飞行时间质谱仪所探测。在光子能量 16 eV 下获得的质谱图中, 不仅可观察得到系列质子化产物 (如  $m/z$  47, 93, 139 等), 还可观察得到由于团簇内可能发生的  $\beta$  碳-碳键断裂的产物 (如  $m/z$  77)。通过测量乙醇分子离子的光电离效率谱 (PIE) 谱, 获得乙醇分子的电离能 (IP) 约为  $10.50 \pm 0.05$  eV, 与文献报道一致。测量获得的碎片离子  $m/z$  47 和 77 的 PIE 谱表明: 前者出现势约为 10.65 eV, 而后者较低, 约为 10.10 eV。结合应用其他电离方法获得的实验结果, 对这两种解离通道做了进一步的分析 and 讨论。

**关键词:** 氢键团簇 同步辐射 解离 光电离效率谱 乙醇

## 前言

在气相中将生物相关的分子在超音速膨胀的过程中碰撞冷却使其聚合而形成氢键团簇, 并应用光电离和质谱来探测和研究这些氢键团簇, 其结果对于了解氢键对于分子电离解离过程, 分子内质子转移过程, 以及团簇的构型等都具有一定的意义和价值[1]。在气相中, 大部分分子的电离能都在真空紫外波段, 因此一个该波段的光子即可将其电离。单光子电离技术可以克服电子轰击电离的很多缺点, 非常适合用来探测和研究易于解离的氢键团簇。[2]

多年来, 作者运用真空紫外激光光源 (118 nm) 和飞行时间质谱技术系统地研究了分子束中自由基, 氢键团簇和氨基酸分子[3]。在对气相中的乙酸氢键团簇进行单光子电离研究中, 所获得的质谱不仅可观察到系列质子化的团簇, 还发现系列被认为是发生了团簇内离子-分子反应  $\beta$  碳-碳键断裂的产物[3], 其他科学家也发现了类似的现象[4]。经红外光谱研究结果表明, 他们可能与相应的质子化产物来自于同一个中性团簇前体。亦即, 在真空紫外单光子电离过程中, 这些中性团簇的解离和电离存在有至少两个解离通道。该项研究中使用的真空紫外激光受泵浦光源所限, 无法实现连续调谐, 这两个解离通道详细信息, 无法进一步获得 [3]。

<sup>3</sup> 资助项目: 国家自然科学基金 (20973067), 广东省自然科学基金 (07005823) 和教育部“博士生访学计划”同步辐射研究生创新基金

\*: 通讯联系人, Email: [yjhu@scnu.edu.cn](mailto:yjhu@scnu.edu.cn), [fyliu@ustc.edu.cn](mailto:fyliu@ustc.edu.cn).

近年来，国内外有多个课题组利用同步辐射光进行生物小分子光电离过程的研究。Powis 小组利用柏林 BESSY II 同步辐射光源测量了丙氨酸在光子能量为 92 eV 辐射下的光电子光谱，并结合从头计算对气相中的丙氨酸可能存在的几何构型进行了探讨[5]。Wilson 利用 ALS 光源的 VUV 单光子进行电离，他们已经研究了色氨酸、组氨酸、苯基丙氨酸-氨基乙酸-氨基乙酸，胡萝卜素等[6]。最近他们又利用该方法研究了鸟嘌呤、腺嘌呤、氧氮嘧啶和胸腺嘧啶，通过实验得到了这些分子的电离能、碎片离子的出现能、生成热等一些基本的物理化学数据[7]；在此研究基础上，最近又开始了这些碱基对与水形成的氢键团簇的研究[8]。最近齐飞课题组成功地应用同步辐射光和飞行时间质谱探测到了分子量较大的生物药物分子的质谱信号，并结合理论计算对其各个光电离通道进行了推测[9]。刘付轶研究员也在积极地开展生物分子水合团簇的研究，取得了很多新的成果。

在本项研究中，我们将在已获得在 118 nm 真空紫外激光下电离乙酸分子氢键团簇部分结果的基础上，应用可连续调谐的同步辐射光源和飞行时间质谱技术在分子束中重新研究这些物质的光电离过程，通过测量其光电离效率谱，试图获得更多其在光电离和光解条件下解离通道的相关信息。

## 实验装置

本项目的实验工作主要在原子分子实验线站完成，原子分子实验站配备有多台飞行时间质谱系统，主体设备分为三个腔室，分别为束源室、差分室和电离室。关于设备的详细描述请参看相关文献[10]。根据实验要求装配上相关的分子束源之后，应用超音速分子束系统制备出氢键团簇，同时将同步辐射真空紫外光引入到质谱的电离区，实现分子和团簇的单光子软电离。实验过程中，乙醇（酸）等蒸汽压较高的物质可以以惰性气体如氦气作为载气，利用鼓泡法使载气和其蒸气混合后通过直径为 0.1 mm 左右的喷嘴形成超声分子束，喷嘴选择使用连续流。

超声分子束在电离室中与同步辐射真空紫外光垂直交叉，产物吸收真空紫外光子电离，产生离子。在分子束和光束的垂直方向安装一台反射式飞行时间质谱，用来探测离子。扫描同步辐射光子的波长，测量在不同波长下光电离质谱，通过积分某一特定质谱峰的峰面积，可以得到不同质量的离子随波长（即能量）变化的曲线，该曲线即为光电离效率谱（PIE），通过测量 PIE 可以获得分子/团簇的出现势，确定各个光电

离通道之间的关系等动力学信息。

实验所使用的试剂全部通过化学试剂公司商业购置，未进行进一步纯化。

## 结果与讨论

### 1. 飞行时间质谱

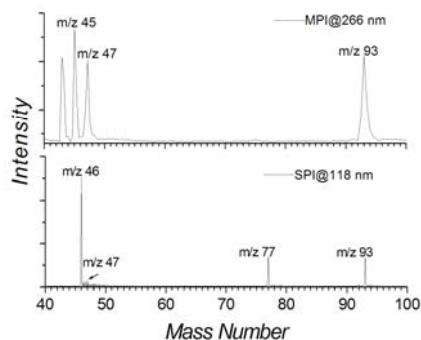
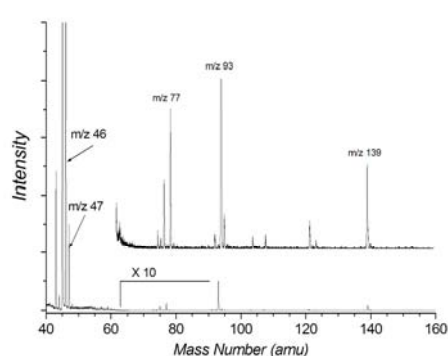


图 1. 乙醇氢键团簇在同步辐射光光子能量为 16 eV 下电离所获得的飞行时间质谱图。

图 2. 乙醇氢键团簇在 266 nm 和 118 nm 激光下电离所获得的飞行时间质谱图。

图 1 为光子能量在 16 eV 同步辐射光条件下所获得的乙醇分子氢键团簇的单光子电离质谱图。在图中，在质量数为 46 处，可以观察到很强质谱峰，其对应着乙醇分子母体离子信号( $C_2H_5OH$ )<sup>+</sup>。在母体离子旁边可以观察到较弱的质子化乙醇离子信号 (m/z 47)，其可能来自于乙醇二聚体氢键团簇。在远远高于分子的电离能同步辐射单光子电离条件下，更大的氢键团簇由于发生了较强烈的光解离，也可能产生该碎片离子（即碎片离子 m/z 47）。另外，在质谱图中还可观察得到质子化乙醇二聚体和三聚体，其质量数分别为 93 和 139。除此之外，一个与其他电离方法获得的质谱图最大不同的是，还观察得到可能来自于团簇内  $\beta$ -碳碳键断裂产物较强的质谱信号。质谱峰为 m/z 77 可能来自于乙醇的二聚体。另外，还有一些其他较弱的碎片离子峰，有可能是由于过高的光子能量所致。而在 118 nm 单光子电离下，该质谱峰 (m/z 77) 在所获得的质谱图中信号比较强，而质子化产物 m/z 47 的信号却很弱。在 266 nm 多光子电离的条件下，仅只观察得到质子化产物。（见图 2）

### 2. 乙醇分子的 PIE 谱

图 3 给出了乙醇分子在 9.0—12.0 eV 能量范围的同步辐射光照射下产生的母体离子的光电离效率曲线。实验得出乙醇分子离子的出现势为  $10.50 \pm 0.05$  eV，对于母体离子，

即为乙醇分子电离能 (IP), 这与使用其他方法测得的值 (即 10.47 eV) 是一致的[11], 也说明通过该方法所获得的离子出现势是可信的。

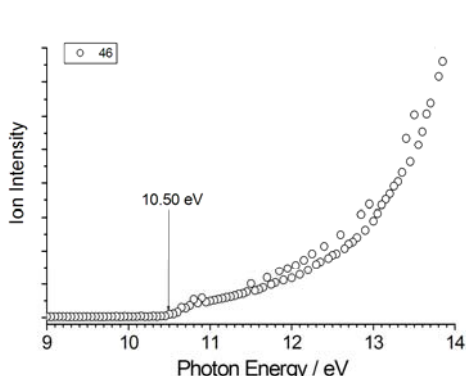


图 3. 乙醇分子离子 (质量数 46) 的 PIE 谱图。

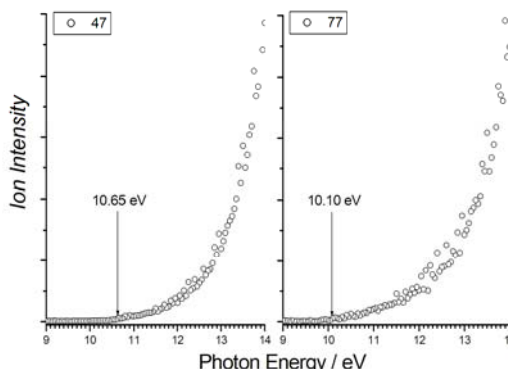


图 4. 乙醇氢键团簇解离碎片离子 (质量数 47 和 77) 的 PIE 谱图。

### 3. 乙醇二聚体质子化和 $\beta$ -碳碳键断裂碎片 PIE 谱

众所周知, 在各种传统电离条件下 (电子碰撞或多光子电离), 氢键团簇的电离产物主要为质子化产物。而最近, 在应用 118 nm 真空紫外激光对分子束中乙醇氢键团簇单光子电离过程中, 除了系列质子化氢键团簇外, 还可观察得到较强的可能来自于  $\beta$ -碳碳键断裂的产物。该现象最先由 Lipson [12] 等发现并进行过研究, 其通过 DFT 计算的结果表明, 发生  $\beta$ -碳碳键断裂反应所需要的热焓值要低于质子化反应所需的热焓值, 二者相差约 0.48 eV。但研究也表明, 乙醇二聚体的绝热电离能在 8.6 eV 左右[4]。很明显, 该值反映的只是绝热反应能。该反应还可能需要越过比较高的势垒才能发生。

为了获得以上两类反应通道的相关信息, 我们测量了乙醇二聚体两类反应通道产物的 PIE 谱。图 4 的结果表明, 碎片离子 m/z 77 出现势约为 10.10 eV, 而质子化产物 m/z 47 的出现势要高, 约为 10.65 eV, 这与上述实验结果符合得很好。在 118 nm 真空紫外单光子电离条件下, 因光子能量仅为约 10.5 eV, 高于碎片离子 m/z 77 的出现势而低于质子化产物 m/z 46 的出现势, 因此仅只观察得到较强的由乙醇二聚体通过  $\beta$ -碳碳键断裂的产物, 即碎片离子 m/z 77 的质谱峰。而在 266 nm 多光子电离条件下, 质子转移有可能发生在中性团簇的某一激发态, 因此发生在团簇被光电离和解离反应之前, 正在进行的高水平理论计算有可能有助于对实验结果的进一步分析。

## 结论

在分子束中形成的乙醇氢键团簇，在与同步辐射光交叉后被电离和解离，并被反射式飞行时间质谱仪所探测。在光子能量 16 eV 下获得的质谱图中，不仅可观察得到质子化产物（如  $m/z$  47, 93, 139 等），还可观察得到由于团簇内可能发生的  $\beta$  碳-碳键断裂的产物（如  $m/z$  77）。通过测量乙醇分子 PIE 谱，获得的乙醇分子的电离能 (IP) 约为  $10.50 \pm 0.05$  eV，与文献报道一致。测量获得的碎片离子  $m/z$  47 和 77 的 PIE 谱显示，前者出现势约为 10.65 eV；而后者较低，约为 10.10 eV。本文对这两个解离通道做了初步讨论和分析，进一步的理论计算有助于对这两个解离通道的了解。

### 参考文献:

1. B. C. Dian, J. R. Clarkson, T. S. Zwier, *Science* 303, 1169 (2004).
2. 齐飞, *中国科学技术大学学报*, 37, 414 (2007).
3. Y. J. Hu, H. B. Fu, and E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 125, 184309 (2006) and References there in.
4. S. T. Tsai, J. C. Jiang, M. F. Lin, Y. T. Lee, C. K. Ni, *J. Chem. Phys.* 120, 8979 (2004).
5. I. Power, E. E. Rennie, U. Hergenbahn, O. Kugeler, and R. Bussy-Socrate, *J. Phys. Chem. A* 107, 25 (2003).
6. (a) K. R. Wilson, L. Belau, C. Nicolas, M. Jimenez-Cruz, S. R. Leone, M. Ahmed, *Inter. J. Mass Spectr.*, 249, 155 (2006); (b) K. R. Wilson, M. Jimenez-Cruz, C. Nicolas, L. Belau, S. R. Leone, M. Ahmed, *J. Phys. Chem A*, 110, 2106 (2006).
7. E. Gloaguen, E. R. Mysak, S. R. Leone, M. Ahmed, K. R. Wilson, *Inter. J. Mass Spectr.*, 258, 74 (2006).
8. L. Belau, K. R. Wilson, S. R. Leone, M. Ahmed, *J. Phys. Chem. A* 111, 7562 (2007).
9. Y. Pan, L. Zhang, H. Guo, and F. Qi, *J. Phys. Chem. A*, 112, 10977 (2008).
10. 单晓斌, 张允武, 盛六四, 黄超群, 杨斌, 齐飞. *原子与分子物理学报*, 22, 414 (2005).
11. The National Institute of Standards and Technology NIST Chemistry Webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
12. Y. J. Shi, S. Consta, A. K. Das, B. Mallik, D. Lacey, and R. H. Lipson, *J. Chem. Phys.*, 116, 6690 (2002).

# 胶质芽孢杆菌 (*Bacillus mucilaginosus*) 风化蛇纹石试样的 的微观形态变化

姚敏杰<sup>1,2</sup> 连宾<sup>1\*</sup>

1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要:** 本文主要研究了胶质芽孢杆菌 (*Bacillus mucilaginosus*) 风化蛇纹石试样的微观形态变化, 试验使用扫描电镜和高空间分辨 X 射线成像技术对原矿粉和分别被作用 10、30、90d 的试样进行观察分析。结果表明, 在细菌-矿物复合体内, 矿物颗粒被逐渐溶蚀, 由颗粒状到片层状, 最终成为粉末状。采用高空间分辨 X 射线成像技术能更直观、全面展示矿物被细菌风化作用的微观过程。

**关键词:** 胶质芽孢杆菌 蛇纹石风化 SEM 高空间分辨 X 射线成像

注: 本文为国家自然科学基金委创优群体项目(项目批准号40721002)资助成果。

第一作者简介: 姚敏杰, 女, 1982年生。博士研究生, 主要从事矿物微生物风化方面的研究。电话: 13985173786;

Email: yaominjiera@126.com

\*通讯作者: Email: bin2368@vip.163.com

微生物对矿物风化作用的研究已有很多报道, 主要体现在微生物的生长代谢导致矿物试样微观形态变化、矿物晶体结构被破坏、离子释放以及对作用机理的分析等方面 (Barker et al., 1998; Bennett et al., 2001; Benzerara et al., 2005; Lian Bin et al., 2008; Daghino et al., 2009)。目前对微生物-矿物相互作用的研究, 多采用扫描电镜和透射电镜技术来观察试样表面的微观形态变化, 对微生物作用后的矿物试样进行空间三维结构的观察研究尚未见报道。利用高空间分辨 X-射线成像技术对胶质芽孢杆菌 (*Bacillus mucilaginosus*) 作用后的蛇纹石试样进行分析, 使该项研究从二维平面扩展到三维空间, 更直观、全面的展示试样微观形态的变化。

## 1 材料和方法

### 1.1 菌种与矿物

胶质芽孢杆菌由中国科学院地球化学研究所环境生物科学与技术研究中心提供, 该菌最适生长温度为 28-30℃, pH 值为 7.0-7.5。胶质芽孢杆菌对营养条件要求不高, 能利用多种糖类, 产弱酸, 能够大量产胞外多糖 (连宾, 1998; Lian Bin et al., 2008)。蛇纹石矿粉由中国科学院地球化学研究所钟宏研究员惠赠, 经中国科学院地球化学研究所矿床室分析, 其矿物化学成分主要含 MgO 37.25%, SiO<sub>2</sub> 41.33%。

### 1.2 细菌-矿物试样的制备

于 250mL 三角瓶中加入 100mL 无氮液体培养基, 加蛇纹石矿粉 0.5g, 121℃ 灭菌 20min; 接种胶质芽孢杆菌 5mL, 于 28-30℃、150rpm 条件下分别振荡培养 10、30 和 90d, 取样待测。

分别对未作用的蛇纹石矿粉和作用不同时间的细菌-矿物复合体进行 SEM 和高空间分辨 X-射线成像技术的形态观察。

SEM 试样处理：待测试样挑取少许固态物质平铺于 SEM 样品台上，自然晾干后，置试样表面处理机中喷碳 20min，工作加速电压 15KeV。

高空间分辨 X-射线成像技术试样处理：待测试样用酒精分散，取少许放于特制氮化硅膜上，自然晾干后在对准显微镜下锁定试样成像的准确位置，再把试样放于高空间分辨 X-射线成像站线里进行三维成像实验。

## 2 结果与分析

### 2.1 试样的SEM结果与分析

图 1 可以看出，未作用的矿粉呈散碎的颗粒状，且单个颗粒边缘清晰，棱角分明(图 1a)；细菌作用后的试样呈团簇状，矿粉被细菌胞外聚合物聚集在一起(图 1b、1c)，矿物边缘圆滑。反映了胶质芽孢杆菌菌体及其胞外分泌物对蛇纹石的粘结聚集作用。

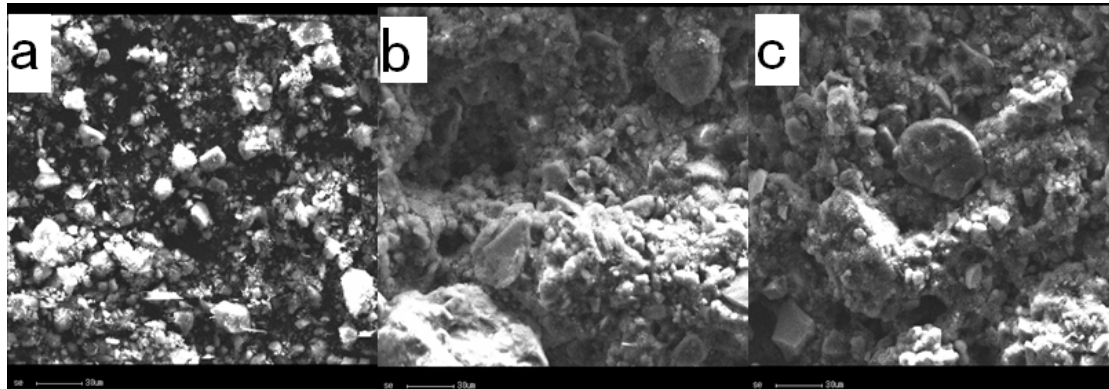


图 1 不同作用时间试样的 SEM 形态

注：a-原矿粉；b-被细菌作用10d的试样；c-被细菌作用30d的试样

细菌把矿粉聚集在一起，形成块状絮状物，10d 和 30d 试样的 SEM 形态相比，整体效果显示细菌作用 30d 的试样被粘结聚集现象明显，矿物颗粒边缘平滑程度大。说明随时间延长，菌液、培养基中的无机物质、水溶液以及振荡作用等都对矿物风化有一定影响，作用时间越长，形态上矿粉颗粒被作用越明显。

### 2.2 试样的高空间分辨X-射线成像结果与分析

图 2 从不同角度分别展示了蛇纹石未被细菌作用，被作用 30d 和 90d 试样的空间三维重构图像的截图（三维图像详见附件）和二维图。

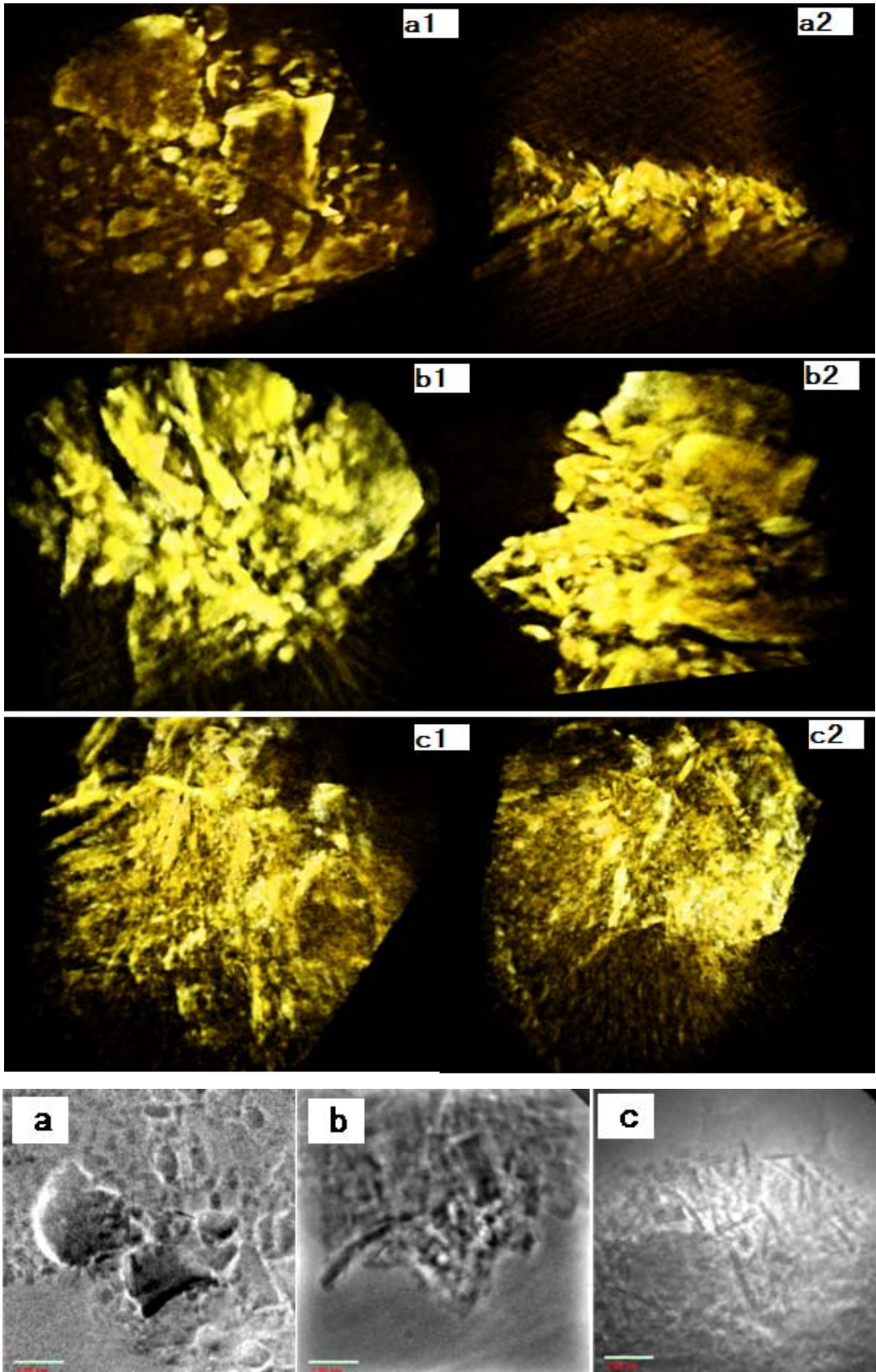


图2 作用不同时间试样的三维和二维图像

注： a-原矿粉； b-被细菌作用30d的试样； c-被细菌作用90d的试样（1-正面； 2-侧面）

未作用过的蛇纹石矿粉（图 2a），呈大小不同的颗粒状（图 2a1），颗粒比较分散，单个颗粒边缘清晰，棱角分明；还可以看出试样基本是一层（图 2a2）；可以想象是分散的矿粉平铺在氮化硅膜上。细菌作用矿物 30d 的试样（图 2b），大部分是大小不同的片层状，也有少部分的颗粒状；而且还可以看出试样呈团簇状，而不像未作用过的原矿粉那样只有一层且颗粒分散。细菌作用矿物 90d 的试样（图 2c），呈粉末状，颗粒状物基本不存在，即使有片层状的结构，也是由粉末状物质在空间的布局呈现出来的，而且试样整体也呈团簇状。

图 2a 试样的颗粒分散和呈现单层现象与图 2b 和图 2c 试样聚集在一起的现象对比，说明了胶质芽孢杆菌及其分泌的代谢产物对蛇纹石矿粉有粘结聚集作用。这一点扫描电镜的二维图像（图 1）已经得到了体现，但三维图像表现的更直观，更清晰。由图 2a 试样的颗粒状到图 2b 试样的片层状再到图 2c 试样的粉末状，反映了蛇纹石矿粉被胶质芽孢杆菌的作用方式及微观过程。这是二维图像和其他研究手段所反映不出来的，充分体现了高空间分辨 X 射线显微术的优势。

蛇纹石呈层状结构，由“氢氧镁石”八面体片与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体片的六方网片按 1:1 结合构成结构单元层。胶质芽孢杆菌在作用蛇纹石矿粉时，破坏了蛇纹石的晶体结构，在细菌及其分泌物的作用下，矿物晶体中的氢氧镁层或 $[\text{SiO}_4]$ 层的某一层优先被溶蚀分解，即有了图 2b 所示的片层状结构；随着时间的延长，剩下的某一层结构虽然相对稳定，但在细菌及其分泌物的作用下也会慢慢的被溶蚀分解掉，变成了图 2c 所示的粉末状。

由于  $\text{MgO}$  化学活性强，易溶于酸，水化能力大，所以三维图像所反映的变化过程中应该是被细菌作用的蛇纹石晶体结构中的氢氧镁层优先被溶蚀分解；另外细菌在生长过程中需要营养物质， $\text{Mg}^{2+}$  也是胶质芽孢杆菌必不可少的营养元素之一。 $\text{SiO}_2$  化学性质较为稳定，水溶性  $\text{SiO}_2$  会形成硅酸。所以说在细菌作用蛇纹石的过程中，随着氢氧镁层的分解，时间的延长，细菌生长所需要的营养变得很贫乏，这时 $[\text{SiO}_4]$ 层也会被细菌慢慢的溶蚀分解，部分被细菌生长利用，部分水溶性  $\text{SiO}_2$  形成硅酸， $[\text{SiO}_4]$ 层的晶体结构被逐步破坏。

### 3 结论

实验结果直观反映了细菌作用蛇纹石的方式，即胶质芽孢杆菌及其代谢产物对蛇纹石矿粉的聚集絮凝，形成细菌—矿物复合体，矿物颗粒在复合体内部被逐渐溶蚀，由颗粒状到片层状，最终成为粉末状。利用高空间分辨 X-射线成像技术充分展现了胶质芽孢杆菌对蛇纹石矿粉的风化作用。

**致谢：中科院地化所钟宏研究员提供矿物样品；中科大国家同步辐射实验室高空间分辨X射线成像实验站提供设备，感谢田扬超老师的指导和实验室学生的帮助。**

**特致谢忱！**

#### 参考文献

1 Barker, W. W., S. A. Welch, S. Chu, J. F. Banfield. 1998. Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering. *American Mineralogist*, 83: 1551-1563.

- 2 Bennett, P. C., J. R. Rogers, W. J. Choi, F. K. Hiebert. 2001. Silicates, silicate weathering, and microbial ecology. *Geomicrobiology Journal*, 18(1): 3-19.
- 3 Benzerara, K., T. H. Yoon, N. Menguy, T. Tyliszczak, G. E. Brown. 2005. Nanoscale environments associated with bioweathering of a Mg-Fe-pyroxene. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(4): 979-982.
- 4 Daghino, S., F. Turci, M. Tomatis, M. Girlanda, B. Fubini, S. Perotto. 2009. Weathering of chrysotile asbestos by the serpentine rock-inhabiting fungus *Verticillium leptobactrum*. *Fems Microbiology Ecology*, 69(1): 132-141.
- 5 连宾. 1998. 硅酸盐细菌GY92对伊利石矿粉释钾作用研究. *矿物学报*, 18(2): 234-238.
- 6 Lian Bin, Wang B., Pan M., Liu C.Q., and Teng H.H. Microbial release of potassium from K-bearing minerals by thermophilic fungus *Aspergillus fumigatus* [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72: 87-98.

## The Morphological Changes of Serpentine Weathered by *Bacillus mucilaginosus*

YAO Min-jie<sup>1, 2</sup> LIAN Bin<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry; Institute of Geochemistry; Chinese Academy of Sciences; Guiyang 550002

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences; Beijing 100049

**Abstract:** The paper studies the micro-morphological changes about the samples of serpentine weathered by *Bacillus mucilaginosus*. The original and weathered samples for 10, 30, 90d have been analysed by the scanning electron microscopy and high spatial resolution X-ray imaging. The results show that the technology of high spatial resolution X-ray imaging displays the manner and the specific process of the samples more intuitive and comprehensive than SEM.

**Key words:** *Bacillus mucilaginosus* serpentine weathering SEM high spatial resolution X-ray imaging

Supported by Excellence program of National Natural Science Foundation (No. 40721002)

First author: Email: yaominjiera@126.com

\* Corresponding author: Email: bin2368@vip.163.com

# PDP 用 (Y, Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> 绿色荧光粉中离子间能量传递的研究\*

徐会兵<sup>1</sup> 庄卫东<sup>†1</sup> 何华强<sup>1</sup> 刘荣辉<sup>1</sup> 胡斌<sup>1</sup>

张国斌<sup>2</sup> 石军岩<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北京有色金属研究总院 有研稀土新材料股份有限公司 100088

<sup>2</sup>中国科学大学 国家同步辐射实验室 230029

**摘要:** 本文通过高温固相法合成了不同基质配比、Dy<sup>3+</sup>离子掺杂以及 P 掺杂的(Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> 荧光粉,测定了它们在紫外以及真空紫外下的激发光谱和 147nm 激发下的发射光谱,重点考察了 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> 荧光粉中离子间的能量传递。其结果表明: Gd<sup>3+</sup>-BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>到 Tb<sup>3+</sup>离子的能量传递比 Y<sup>3+</sup>-BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>到 Tb<sup>3+</sup>离子的能量传递更有效,且适量 Gd<sup>3+</sup>离子的加入既能提高基质的吸收强度,又能改善 Tb<sup>3+</sup>离子的跃迁,有利于提高荧光粉的发光强度; Dy<sup>3+</sup>离子的掺杂能够将自身的能量传递给 Tb<sup>3+</sup>离子,从而增强 Tb<sup>3+</sup>离子的发射强度; P 的掺杂能够使 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>在 120~200nm 间的基质吸收强度明显增加,有利于提高荧光粉的发光强度。

**关键词:** PDP, (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>, 能量传递, 发射强度

## 1 引言

在 PDP 用红、绿、蓝三基色荧光粉中,绿粉对彩色 PDP 的光通量贡献最大,其亮度占到总亮度的 40%,可以说绿粉的亮度和效率决定了显示器整体的质量[1]。但目前 PDP 用绿色荧光粉还存在着诸多问题,如 Mn<sup>2+</sup>离子激活的硅酸盐荧光粉在 PDP 制作和使用过程中容易被氧化成高价态的锰离子,从而降低其发射强度;而 Tb<sup>3+</sup>离子激活的硼酸盐荧光粉在 PDP 条件激发下,其能量发射光谱带宽比较窄,性能稳定,且余辉时间相对较短,但离子间的能量传递研究比较少[2]。本文主要研究了 Tb<sup>3+</sup>离子激活的(Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>,重点考察了不同基质配比下的(Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>中离子间的能量传递,以及 Dy<sup>3+</sup>离子和 P 掺杂后(Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>中离子间的能量传递。

## 2 实验

本文采用高温固相法合成了不同基质配比、不同 Tb<sup>3+</sup>离子浓度的(Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>荧光粉,并对其进行了 Dy<sup>3+</sup>离子和 P 掺杂。具体步骤如下:按照化学计量比准确称取所需要的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(4N), Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(4N), Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(4N), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(99.95%), Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(4N)和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(优级纯),在玛瑙研钵中充分研磨后装入刚玉坩埚,置于高温炉内,以 5°C/min 的速度升温至 1100°C 温度,恒温 3h,随炉降至室温后取出产物破碎研磨,即可制得所需要的样品。样品的激发光谱和发射光谱测量是中国科技大学国家同步辐射实验室真空紫外光谱试验站测得。

## 3 结果与讨论

### 3.1 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> 在不同基质配比下的能量传递研究

图 1 是不同 Y<sup>3+</sup>:Gd<sup>3+</sup> 配比下 Y<sub>0.4-x</sub>Gd<sub>0.5</sub>BO<sub>3</sub>Tb<sub>x</sub><sup>3+</sup> 样品在 542nm 监控下的激发光谱。从图中可以

\*基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)重大专项 (批准号: 2008AA03A324), 973 项目资助 (2006CB601104)

<sup>†</sup> Email: [wzhuang@126.com](mailto:wzhuang@126.com); Tel: 010-89583430-15; Fax: 010-89583430-20

看出，它的激发光谱由多带组成，大致上分为三类：120nm~200nm 的激发带是基质的吸收带；200~260nm的激发带是  $Tb^{3+}$  离子的 f-d 跃迁；275nm 附近出现的尖峰代表的是  $Gd^{3+}$  离子的  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$  跃迁（其中  $J=11/2, 9/2, 7/2$ ）[3]。进一步观察可以看出，在 120~200nm 的基质激发带中，随着  $Gd^{3+}$  离子浓度的增加，激发峰的强度在增加，这可能是由于  $Gd^{3+}$  离子和  $Y^{3+}$  离子半径的不同，从而引起晶格畸变程度的不同，因而吸收的能量强弱是不同的，这也说明  $Gd^{3+}-BO_3^{3-}$  到  $Tb^{3+}$  离子的能量传递比  $Y^{3+}-BO_3^{3-}$  到  $Tb^{3+}$  的能量传递更有效[4]。在 200~220nm 之间，激发峰的强度先增加后减小。综合考虑各个波段激发峰的强度，可以得出如下结论：适量  $Gd^{3+}$  离子的加入既能提高基质的吸收强度，又能改善  $Tb^{3+}$  离子的跃迁，有利于提高发光强度。

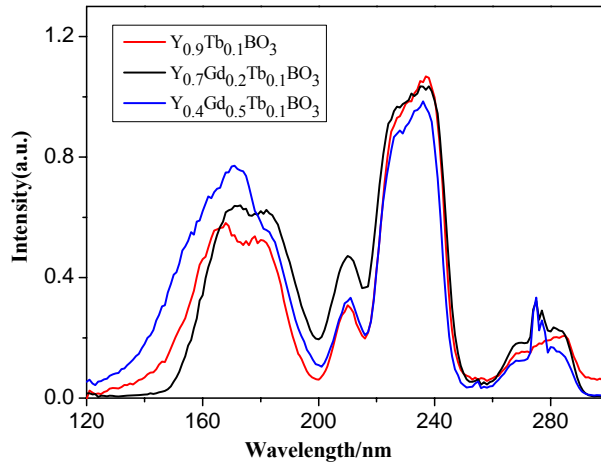


图 1 不同  $Y^{3+}:Gd^{3+}$  配比时  $Y_xGd_{0.9-x}BO_3Tb_{0.1}$  的激发光谱 ( $\lambda_{em}=542nm$ )

图 2 是不同  $Y^{3+}:Gd^{3+}$  配比时  $Y_xGd_{0.9-x}BO_3Tb_{0.1}$  样品在 147nm 激发下的发射光谱。从图中可以看出，当  $Gd^{3+}$  取代  $Y^{3+}$  时，可以提高  $(Y,Gd)BO_3:Tb^{3+}$  的发光强度。随着  $Gd^{3+}$  离子浓度的增加，相对亮度先增高后降低。在  $Y^{3+}:Gd^{3+}$  为 0.4:0.5 时，相对强度达到最高，继续提高  $Gd^{3+}$  离子比例时，其相对亮度下降较快。

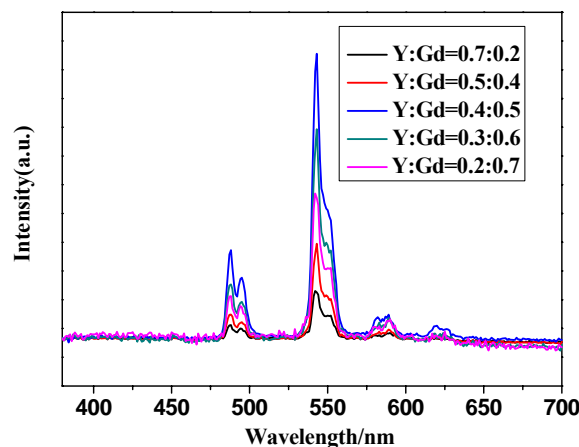


图 2 不同  $Y^{3+}:Gd^{3+}$  配比时  $Y_xGd_{0.9-x}BO_3Tb_{0.1}$  的发射光谱 ( $\lambda_{ex}=147nm$ )

### 3.2 $(Y,Gd)BO_3:Tb^{3+}$ 在 $Dy^{3+}$ 离子掺杂后的能量传递研究

为了研究  $Tb^{3+}-Dy^{3+}$  离子间的能量传递，我们合成了相同  $Dy^{3+}$  离子浓度 (0.4mol%) 和不同  $Tb^{3+}$

离子浓度 (0, 3mol%, 6mol%和 10mol%) 的(Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb,Dy, 其在 147 nm 激发下的发射光谱见图 3 所示。实验过程中,保持 Dy<sup>3+</sup>离子浓度不变,Tb<sup>3+</sup>离子浓度从 0 到 10mol%。图中 576nm 和 542nm 处的发射峰分别归属于 Dy<sup>3+</sup>的 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> 跃迁和 Tb<sup>3+</sup>离子的 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> 跃迁,后者由于配位场对 Tb<sup>3+</sup>离子的微扰作用而发生的能级的 Stark 分裂,而 485nm 附近峰是 Dy<sup>3+</sup>离子的 484nm、478nm 和 Tb<sup>3+</sup>离子的 487nm 的发射峰共同作用的结果[5]。从图中可以看出,随着 Tb<sup>3+</sup>离子摩尔浓度的增加,Dy<sup>3+</sup>离子的 576nm 发射峰的强度明显减小, Dy<sup>3+</sup>离子的 484nm 和 478nm 发射峰的强度也逐渐减小,而 Tb<sup>3+</sup>离子对应的 542nm 的发射峰的强度逐渐增强,并在 620nm 等处出现了 Tb<sup>3+</sup>离子的特征峰。以上说明, Dy<sup>3+</sup>离子可以将其能量传递给 Tb<sup>3+</sup>离子,增强 Tb<sup>3+</sup>离子的特征发射。

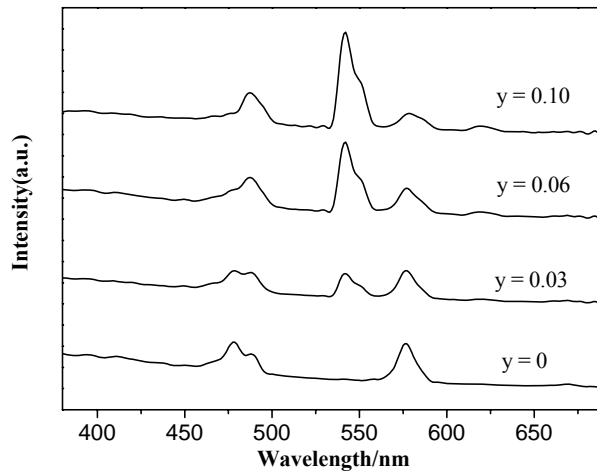


图 3 Y<sub>0.498-y</sub>Gd<sub>0.5</sub>BO<sub>3</sub>:Tb<sub>y</sub>,Dy<sub>0.004</sub> 的发射光谱 ( $\lambda_{\text{ex}}=147 \text{ nm}$ )

### 3.3 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> 在 P 掺杂后的能量传递研究

图 4 给出了(Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>在 P 掺杂后的激发光谱。从图中可以看出, P 掺杂后, 激发光谱发生了较大的变化。随着 P 含量的增加, 120~200nm 的基质吸收带强度在增加, 并且出现了 160nm 左右的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的峰值; 200~240nm 的 Tb<sup>3+</sup>离子跃迁的强度基本没变, 但是在 220nm 左右出现了 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的峰值[6]。此现象说明, P 的掺杂能够将更多的能量传递给基质以及 Tb<sup>3+</sup>离子, 有利于荧光粉发光强度的提高。

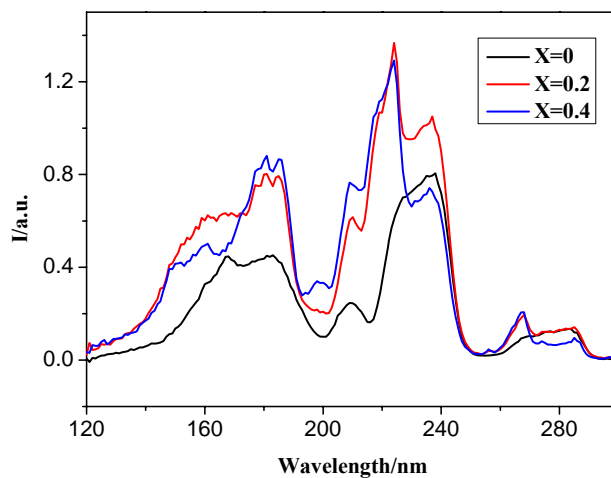


图 4 Y<sub>0.4</sub>Gd<sub>0.5</sub>Tb<sub>0.1</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>1.2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> 的真空紫外激发光谱 (监测波长是 542nm)

## 4 结论

本文通过高温固相法合成了所需要的(Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>荧光粉以及 Dy<sup>3+</sup>离子掺杂和 P 掺杂的(Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>荧光粉, 其得出的结论如下:

(1) 通过测试不同 Y<sup>3+</sup>:Gd<sup>3+</sup>配比下的(Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>荧光粉, 说明 Gd<sup>3+</sup>-BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>到 Tb<sup>3+</sup>离子的能量传递比 Y<sup>3+</sup>-BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>到 Tb<sup>3+</sup>的能量传递更有效; 适量 Gd<sup>3+</sup>离子的加入既能提高基质的吸收强度, 又能改善 Tb<sup>3+</sup>离子的跃迁, 有利于提高发光强度。并且在 Y<sup>3+</sup>:Gd<sup>3+</sup>=0.4:0.5 时, (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>荧光粉的发光强度最高。

(2) Dy<sup>3+</sup>离子的掺杂能够将自己的能量传递给 Tb<sup>3+</sup>离子, 增强 Tb<sup>3+</sup>离子的特征发射。

(3) P 的掺杂能够使(Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>荧光粉基质的吸收明显增强, 有利于提高荧光粉的发光强度。

## 参考文献

- [1] Yu Hua Wang, Chun Fang Wu, Jia Chi Zhang. Hydrothermal synthesis and photoluminescence of novel green-emitting phosphor Y<sub>1-x</sub>BO<sub>3</sub>:xTb<sup>3+</sup>. Materials Research Bulletin[J], 2006, 41: 1571
- [2] 杨智,仁敏,林建华,苏勉曾,陶冶,王渭. 稀土硼酸盐的结构及其真空紫外(VUV)荧光性质. 高等学校化学学报, 2000, 21(9): 1339~1343
- [3] You Hong-peng, Hong Guang-yan. VUV excitation properties of LnAl<sub>3</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Re (Ln=Y, Gd; Re=Eu, Tb)[J]. J. Phys. Chem. Sol.. 2000, 61(12): 1985~1988
- [4] 赵晓霞, 王晓君, 黄春荣, 陈宝玖, 谢宜华, 赖华生, 狄卫华. (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>的真空紫外及紫外激发的光谱性质[J]. 发光学报, 2005, 26(4): 489~ 491)
- [5] Sun Xinyuan, Huang Shiming, Gu Mu, Zhang Juncheng, Liu Xiaolin, Liu Bo, Ni Chen. Luminescence properties of silicate glass doped with Dy<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(4): 527
- [6] 何大伟, 李长宽, 赵成久. (La,Ce,Tb) (PO<sub>4</sub>,BO<sub>3</sub>)的光谱特性研究. 发光学报, 1991, 12(1): 40

## The research of energy transfer between ions on PDP green phosphor (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+\*</sup>

Xu Hui-bing<sup>1</sup> Zhuang Wei-dong<sup>†1</sup> He Hua-qiang<sup>1</sup> Liu Rong-hui<sup>1</sup>

Hu Bin<sup>1</sup> Zhang Dan-hong<sup>2</sup> Zhang Guo-bin<sup>2</sup> Shi Jun-yan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Engineering Research Center for Rare Earth Materials, General Research Institute for Non-ferrous Metals, and Grirem Advanced Materials Co., Ltd., Beijing 100088, China

\*Supported by the Ministry of Science and Technology of China (2006CB601104, 2008AA03A324)

<sup>†</sup> Email: [wdzhuang@126.com](mailto:wdzhuang@126.com); Tel: 010-89583430-15; Fax: 010-89583430-20

<sup>2</sup> University of Science and Technology of China, National Synchrotron Radiation Laboratory, 230029

PDP green phosphor (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> was prepared by high temperature solid-state reaction method. The host composition, Dy<sup>3+</sup> ions doping and P doping were researched. The excitation and emission spectra were used to characterize the samples. The energy transfer between ions of (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> were mainly researched. The results showed that the energy transfer from Gd<sup>3+</sup>-BO<sub>3</sub><sup>3-</sup> to Tb<sup>3+</sup> ion is more efficient than Y<sup>3+</sup>-BO<sub>3</sub><sup>3-</sup> to Tb<sup>3+</sup> ion. And the addition of appropriate Gd<sup>3+</sup> ions do not only increase the absorption of matrix, but also improve the transition of Tb<sup>3+</sup> ions. Therefore, it can raise the luminescent intensity of (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>. Dy<sup>3+</sup> ion can transfer its own energy to Tb<sup>3+</sup> ion and enhance the Tb<sup>3+</sup> ion emission intensity. P doping can increase significantly the absorption intensity at 120~200nm and enhance the intensity of (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>.

Key words: PDP, (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>, energy transfer, emission intensity

# YVO<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>的合成及真空紫外发光性质的研究

沈雷军<sup>1\*</sup>, 赵增祺<sup>1</sup>, 李波<sup>1</sup>, 周永勃<sup>1</sup>, 张国斌<sup>2</sup>, 高乐乐<sup>1</sup>

1. 瑞科稀土冶金及功能材料国家工程研究中心, 内蒙古 包头 014010;

2. 中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029)

**摘要:** 经高温固相反应合成 YVO<sub>4</sub>:xEr<sup>3+</sup> (x=0.001,0.003,0.005,0.007,0.01,0.03,0.05,0.07,0.09,0.1 摩尔比)绿色系列粉末状发光材料。经 X 射线衍射分析产物为单相, 属四方锆英石结构。检测了材料的真空紫外激发光谱和发射光谱。发现, YVO<sub>4</sub>:xEr<sup>3+</sup> (x=0.001,0.003,……,0.1 摩尔比)的真空紫外激发光谱, 在 120nm-350nm 范围内形成若干个连续的带状峰, 应该归属于 VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>离子团的吸收带。在紫外和真空紫外激发下, 样品的发射光谱均产生两个明显的锐峰, 峰值在 523nm 和 552nm 附近, 分别对应于 Er<sup>3+</sup>离子的 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁; 其中 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的跃迁明显强于 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>。随着 Er<sup>3+</sup>含量 X 由 0.001 增加到 0.003, YVO<sub>4</sub>:xEr<sup>3+</sup> 发射光谱强度逐渐增加到最大值, 之后随着 X 继续增加发射光谱强度逐渐下降, 呈现明显的浓度猝灭现象。

**关键词:** YVO<sub>4</sub>:xEr<sup>3+</sup>; 真空紫外; 发光

Er<sup>3+</sup>离子能级丰富,有6个亚稳态,可在11个跃迁通道上产生受激发射,是发光现象最为丰富的一种稀土离子<sup>[1]</sup>。掺杂Er<sup>3+</sup>离子的激光介质在近红外区域可以产生115μm 和 3μm 两种波长的激光,其中3μm的激光在激光生物学以及医药领域有很好的应用前景;而掺Er<sup>3+</sup>玻璃在115μm 附近的激光在通讯领域也被广泛研究<sup>[2]</sup>。Er<sup>3+</sup>离子还具有丰富的上转换发光现象<sup>[3, 4]</sup>,特别是在Yb<sup>3+</sup>离子做敏化剂的情况下,从近红外波段到可见波段的频率上转换效率会明显提高,这对利用在近红外波段工作的半导体激光器泵浦产生可见光波段激光器的研究有很大的帮助。除此之外,近红外激光在化学、激光测量、非线性激光光谱等领域的应用<sup>[5, 6]</sup>,也使掺Er<sup>3+</sup>离子的材料至今仍受到人们广泛的关注。

目前,由于新型平板显示器,如等离子平板显示(PDP)、场致平板显示(FEDs)的出现,以及节能高效荧光灯等产业的发展,要求具有更高发光效率、更纯发光颜色的发光材料。以稀土钒酸盐为基质的发光材料由于具有良好的化学稳定性和热稳定性,越来越受到人们的关注<sup>[7, 8, 9]</sup>。

目前PDP荧光粉中的绿色发光粉主要是掺Mn<sup>2+</sup>的硅酸盐和铝酸盐,商用绿色 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Mn<sup>2+</sup> 和BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: Mn<sup>2+</sup>荧光粉,两者的色纯度显然都不能满足显示要求;前者荧光寿命较长,在实际应用中已明显影响显示效果,后者的荧光寿命也不完全满足显示要求;而且在PDP显示板制造过程中,封接温度达450℃,该温度可使BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: Mn<sup>2+</sup>荧光粉因受热而导致亮度衰减,亮度可因此而下降10%<sup>[10]</sup>。因此,稀土离子作为激活剂的发光材料取代这些掺锰体系得以成为必然的发展趋势。

而宽带吸收的钒酸盐基质和具有锐利发射峰的Er<sup>3+</sup>相结合有望解决这一问题。本文

以高温固相法制备出 $\text{YVO}_4: x\text{Er}^{3+}$ 系列粉末状发光材料，测试了它们的真空紫外激发和发射光谱，对其发光特性进行了分析，希望为 $\text{YVO}_4: x\text{Er}^{3+}$ 发光材料在不同领域的实际应用提供一些帮助。

## 1 实验

### 1.1 样品的制备

采用高温固相反应合成样品：按一定的摩尔比，称取固体  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (AR)、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  (AR) 等试剂，在玛瑙研钵中充分研磨混合均匀，倒入刚玉坩埚，置于二硅化钼高温电阻炉内升温至  $900\sim 1000^\circ\text{C}$  灼烧 2~3 小时，出炉后用 1: 1 的氨水及去离子水洗涤样品；样品烘干后，再置于二硅化钼高温电阻炉内升温至  $1300\sim 1350^\circ\text{C}$ ，灼烧 4~6 小时合成。

### 1.2 性质测试

用 PW-1700X 射线衍射仪检测样品的结构，在中国科技大学同步辐射国家实验室分析样品的激发光谱和发射光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

图 1 为高温固相反应  $1350^\circ\text{C}$  合成的掺  $\text{Er}^{3+}$  的  $\text{YVO}_4$  样品的 XRD 图。从图中看出，合成产物为单一  $\text{YVO}_4$  物相，属四方锆英石结构，其结果与 JCPDS 标准卡 (72-0861) 相符。可见  $\text{Er}^{3+}$  离子的引入不改变  $\text{YVO}_4$  的结构，而是进入晶格取代  $\text{Y}^{3+}$  的位置，形成发光中心。

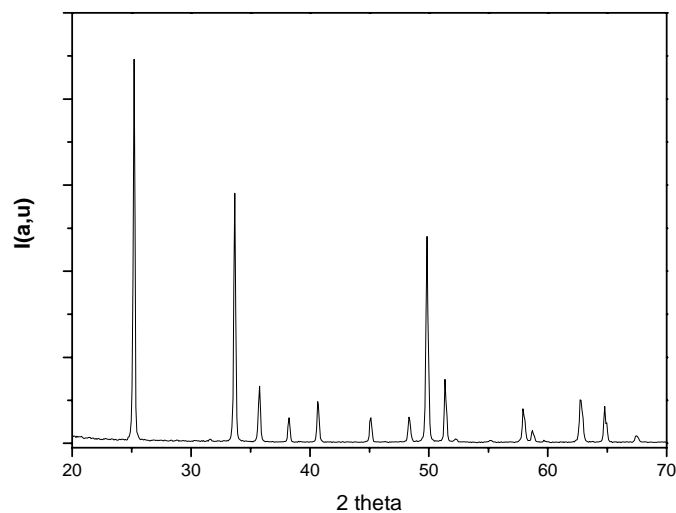


图 1 高温固相反应合成的  $\text{YVO}_4: x\text{Er}^{3+}$  的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of  $\text{YVO}_4: x\text{Er}^{3+}$  synthesized by the conventional solid state reaction

### 2.2 光谱分析

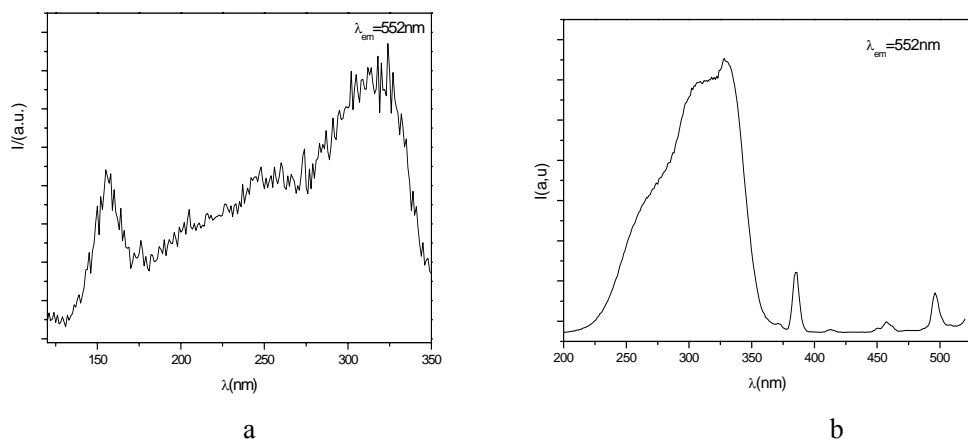


图2 YVO<sub>4</sub>:xEr<sup>3+</sup> 120nm-350nm 及 200nm-550nm 的激发光谱

Fig.2 Excitation spectrum of YVO<sub>4</sub>: x Er<sup>3+</sup> (a :120nm-350nm ;b: 200nm-550nm)

图2为YVO<sub>4</sub>: xEr<sup>3+</sup>的激发光谱。图a显示，在552nm监测下，YVO<sub>4</sub>:xEr<sup>3+</sup>在120nm-350nm内的激发光谱由三个连续的峰组成。其中，第一个峰峰值位于155nm附近，应属来自VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>离子团的吸收带。在紫外区，VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>本身从基态<sup>1</sup>A<sub>2</sub>(<sup>1</sup>T<sub>1</sub>)到激发态E(<sup>1</sup>T<sub>2</sub>), <sup>1</sup>A<sub>1</sub>(<sup>1</sup>E), <sup>1</sup>B<sub>1</sub>(<sup>1</sup>E)有3个激发峰分别位于265nm、301nm、318nm附近<sup>[11]</sup>，因此图中200nm~350nm的宽带激发应该由此产生。而图b激发光谱中近紫外区的380nm，可见区460nm、500nm附近的较弱的锐峰应该由掺杂的Er<sup>3+</sup>离子产生，分别对应于<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>→<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub>、<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>→<sup>4</sup>F<sub>5/2</sub>、<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>→<sup>4</sup>H<sub>11/2</sub>跃迁。

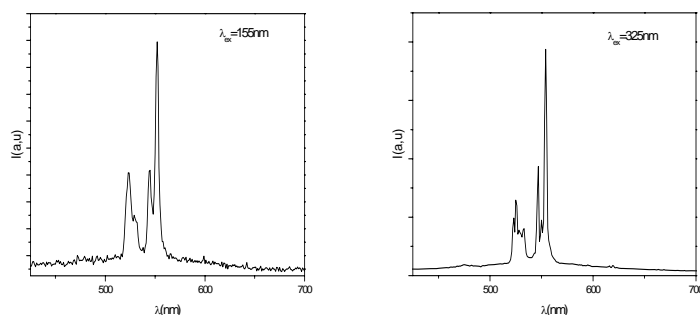


图3 YVO<sub>4</sub>:xEr<sup>3+</sup>的真空紫外和紫外激发下的发射光谱

Fig.3 Emission spectrum of YVO<sub>4</sub>:xEr<sup>3+</sup> under VUV and VU excitation

分别用波长155nm、325nm的光激发样品，发射光谱均产生两个明显的锐峰，峰值在523nm和552nm附近（图3），均位于绿光区内，分别对应于Er<sup>3+</sup>离子的<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>跃迁，从图3中看出在紫外和真空紫外激发下，YVO<sub>4</sub>:xEr<sup>3+</sup>体系中，<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>的跃迁明显强于<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>。在不同波长光激发下发射强度有所变化，这与不同条件激发下的激发机制和能量传输途径相关。

表1为YVO<sub>4</sub>:xEr<sup>3+</sup>(x=0.001,0.003,0.005,0.007,0.01,0.03,0.05,0.07,0.09,0.1摩尔比)的真空紫外激发光谱和发射光谱峰值和强度。从表中看出，随着Er<sup>3+</sup>含量X由0.001增加到0.003，发射光谱强度逐渐增加到最大值，之后随着X继续增加发射光谱强度逐渐下降。

这是因为在  $YVO_4:xEr^{3+}$  荧光粉中,  $Er^{3+}$  取代晶格中  $Y^{3+}$  的位置形成激活中心, 随  $Er^{3+}$  含量的增加, 发光中心的数量逐渐增加, 发光强度增强; 但当  $Er^{3+}$  含量过大时, 引起浓度猝灭, 导致发光强度降低。

表 1.  $YVO_4:xEr^{3+}$  ( $x=0.001,0.003,0.005,0.007,0.01,0.03,0.05,0.07,0.09,0.1$  摩尔比)的真空紫外激发光谱和发射光谱峰值和强度  
Table1.VUV excitation spectra peak position, emission spectra peak position and intensities of  $YVO_4:xEr^{3+}$  ( $x=0.001,0.003,0.005,0.007,0.01,0.03,0.05,0.07,0.09,0.1$  mol.)

X	发射光谱 ( $\lambda_{ex1}=155nm$ )		激发光谱 峰值 $\lambda_{ex1}/nm$	发射光谱 ( $\lambda_{ex3}=325nm$ )		激发光谱 峰值 $\lambda_{ex3}/nm$
	主峰值 $\lambda_{em}/nm$	强度 I/a.u.		主峰值 $\lambda_{em}/nm$	强度 I/a.u.	
0.001	552	2844	155	554	18007	333
0.003	552	3765	158	554	22616	333
0.005	552	3014	156	554	25690	312
0.007	552	1985	155	554	21213	320
0.01	552	807	154	554	27594	323
0.03	552	1799	155	554	27221	324
0.05	552	1079	158	554	24378	319
0.07	552	529	155	554	39294	320
0.09	552	221	157	554	18910	325

### 3. 结论

1. 合成产物为单一  $YVO_4$  物相, 结构属四方锆英石结构, 其结果与 JCPDS 标准卡 (72-0861) 相符。  $Er^{3+}$  离子的引入不改变  $YVO_4$  的结构, 而是进入晶格取代  $Y^{3+}$  的位置, 形成发光中心。

2.  $YVO_4:xEr^{3+}$  的真空紫外激发光谱, 在 100nm-350nm 范围内呈二个带状峰。第一个峰较尖锐, 峰值位于 155nm 附近, 应属来自  $VO_4^{3-}$  离子团的吸收带, 而 200nm~350nm 的宽带激发来自于  $VO_4^{3-}$  本身从基态  $^1A_2(^1T_1)$  到激发态  $E(^1T_2)$ ,  $^1A_1(^1E)$ ,  $^1B_1(^1E)$  的吸收。

3. 分别用波长 155nm、242nm 及 325nm 的光激发样品, 发射光谱均产生两个峰值在 523nm 和 552nm 附近的锐峰, 分别对应于  $Er^{3+}$  离子的  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的跃迁明显强于  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 。

4. 随着  $Er^{3+}$  含量 X 由 0.001 增加到 0.003,  $YVO_4:xEr^{3+}$  发射光谱强度逐渐增加到最大值, 之后随着 X 继续增加发射光谱强度逐渐下降, 呈现明显的浓度猝灭现象。

### 参考文献:

[1] Xu X R, Su M Z. Luminescence and luminescent materials [M]. Chemical Industry Press, 2004, 10, 165-167.  
[2] Vega-Durán J T, Barbosa-García O, Díaz-Torres L A, et al. Effects of energy back transfer on the

- luminescence of Yb and Er ions in YAG[J],Appl. Phys. Lett.,2000,76(15):2032-2034.
- [3] Chen X B , Li M X, Sawanobori N , Zeng Z , Nie Y X .Direct upconversion sensitization luminescence of Er<sup>3+</sup> oxyfluoride glassceramic[J]. Acta Phys . Sin,2000, 49(12) :2482 (in Chinese).
- [4] Wen L , Zhang L Y, Yang J H , Wang GN , Chen W, Hu L L .Upconversion emission properties of Er<sup>3+</sup> in fluoride(halide) phosphate tellurite glasses[J]. Acta Phys . Sin. 2006,55(03): 1486 (in Chinese) .
- [5] Chen X B , Sawanobori N , Nie Y X .Initial study about cross-energy-transfer and fluorescence guard-against-force in oxyfluoride vitroceramics[J] .Acta Phys. Sin, 2000,49 (12):2488 (in Chinese).
- [6] Chen X B , Zhang F C , Chen L .Up-conversion luminescence research of Er(0.5):ZBLAN material for volumetric display application when excited by 1520nm laser[J]. Chin. Phys , 2003 ,12 :1451.
- [7] Zhang H W,Fu X Y. Spectral studies of LnVO<sub>4</sub>:Eu(Ln=La,Gd,Y)[J]. Spectroscopy and spectral Analysis, 2004, 24(10): 1164—1167。
- [8] Zeng Xiaoqing, Hong Guangyan, et al. Luminescence Optimization of YP<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> under VUV Excitation[J].Chin. J. Lumin., 2001, 22 (1) 55-58(in Chinese).
- [9] Hong Guangyan, Zeng Xiaoqing, et al. Vacuum Ultraviolet Spectra of Host Crystals[J].J. Chin. Ceramic Society, 2004, 32 (3) 233-238(in Chinese).
- [10] Peng G Z. Lightness decrease of phosphors used for PDP[J].Electronic instrument,2001,24(3):245-251。
- [11] Zhou Y H, Lin J. Morphology control and luminescence properties of YVO<sub>4</sub>:Eu phosphors prepared by spray pyrolysis[J]. Optical Materials, 2005, 27: 1426-1432.

## A study of Synthesis and VUV spectral characteristics of YVO<sub>4</sub>: x Er<sup>3+</sup> Phosphor

SHEN Lei-jun<sup>1</sup>, ZHAO Zeng-qi<sup>1</sup>, LI Bo<sup>1</sup>,  
ZHOU Yong-bo<sup>1</sup>, ZHANG Guo-bin<sup>2</sup>, GAO Le-le<sup>1</sup>

( 1.National Engineering Research Center of Rare Earth Metallurgy and Performance Materials,  
Baotou 014010,China; 2.National Synchrotron Radiation Laboratory ,University of Science and Technology of  
China, Hefei 230029,China)

**Abstract:** The samples of YVO<sub>4</sub>: x Er<sup>3+</sup> (x=0.001,0.003,0.005,0.007,0.01,0.03,0.05,0.07,0.09,0.1) were synthesized by the conventional solid state reaction. XRD measurements confirmed that the prepared YVO<sub>4</sub>:xEr<sup>3+</sup> belonged to the Quartet zircon structure. The luminescent properties were studied by the excitation and emission spectra. It has been found that, the excitation spectra of YVO<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> are composed of series broad bands from 120 nm and 350 nm, the peak at 155nm was assigned to the VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

absorption. The emission spectra of samples are composed of two narrow peaks, at 523nm and 552 nm corresponding to  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  and  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  transition of  $Er^{3+}$  respectively. Both excited by UV or VUV, the samples emission intensity according to  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  transition was stronger than the  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . the emission peak value and intensity has changed with the different excited length, it related to the excitation mechanism and energy transmission channels under different conditions. With the concentration of  $Er^{3+}$  increased from 0.001 to 0.003, the emission intensity gradually increased to the maximum. As the concentration continue to increase , the emission intensity began to decline, showing clearly concentration quenching phenomenon.

**Key words:**  $YVO_4: x Er^{3+}$ ; VUV ;luminescence

基金项目：国家发改委稀土办稀土应用研究项目（2007 第 14 号），本论文部分实验在中科大国家同步辐射实验室完成

作者简介：沈雷军（1966—），女，上海人，高级工程师,发光材料

\* 通讯联系人（E-mail: wangshenleijun@126.com）,电话：0472-5179397

# 纺丝工艺对再生纤维素纤维微观形态结构的影响\*

蒋冠森, 黄伟锋, 汪 潇, 张 历, 张玉梅<sup>1)</sup>, 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:** 利用同步辐射WAXD/SAXS研究了不同纺丝工艺对再生纤维素纤维结构的影响。结果表明直接溶剂法制备的Lyocell和IL-cell纤维的晶粒尺寸、结晶度和晶区取向度明显高于最高粘胶法生产的Viscose和Newdal纤维, 而纺丝工艺对纤维截面的微孔半径影响比较小, 对纤维轴向的微孔长度和取向偏离角度有显著影响, Viscose和Newdal纤维的微孔长度和取向偏离角度较大, 意味着Viscose和Newdal纤维具有更大的微孔体积分数, 这一结果与纤维的力学性能完全一致。

**关键词:** 纤维素纤维, 结构, 同步辐射, 纺丝工艺

## 1 前言

纤维素作为地球上最丰富的天然可再生的高分子材料, 在石油资源日趋紧缺的今天受到国内外格外关注。然而, 由于纤维素分子内和分子间强烈的氢键相互作用, 导致纤维素在熔融之前即发生分解, 而且纤维素也不溶解于常规溶剂。目前普遍工业化应用的纤维素加工工艺依然是一百多年前开发的粘胶法, 由其带来的严重环境污染问题成为制约纤维素开发利用的障碍。寻求纤维素纤维清洁化加工的新溶剂为解决这一突出问题提供了新思路。继NMMO (N-甲基吗啉氧化物)法生产纤维素纤维的成功工业之后<sup>[1]</sup>, 离子液体作为直接溶剂也已成功应用于纤维素纤维的加工<sup>[2]</sup>。不同的工艺所制备的纤维素纤维的性能明显不同, 导致这种变化的根本原因是由工艺所产生的微观形态结构的变化, X-射线法是研究纤维素纤维微观形态结构的有效方法<sup>[3]</sup>, 特别是利用同步辐射高亮度、高准直的特点, 更提供了研究纤维微观精细结构的有利手段。本文即采用同步辐射的WAXD和SAXS方法深入分析了不同纺丝工艺对再生纤维素纤维微观形态结构的影响, 探讨影响纤维力学性能的根本原因。

## 2 实验方法

### 2.1 样品

表1 不同纺丝工艺得到的再生纤维素纤维的性能参数

样品	Viscose	Newdal	Lyocell	IL-cell
纤度(dtex)	1.32	1.32	1.32	2.22
聚合度	300	350	500-550	540
初始拉伸模量 (0.5-0.9%) (cN/dtex)	45.1	76.3	106.7	121.8
干态断裂伸长率 (%)	13.9	20.5	8.4	5.4
干态断裂强度 (cN/dtex)	3.61	4.31	5.24	4.84
湿态断裂强度 (cN/dtex)	1.41	1.70	2.75	2.59
回潮率 (%)	13	13	11	11

\*国家自然科学基金(50873025)资助

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

Viscose由山东海龙纤维有限公司提供的普通粘胶法生产的再生纤维素短纤维；Newdal由山东海龙纤维有限公司提供的粘胶法生产的高湿模量再生纤维素短纤维；Lyocell由奥地利兰精公司提供的以NMMO为溶剂生产的再生纤维素短纤维；IL-cell由东华大学和山东海龙纤维有限公司共同开发的以离子液体1-丁基-3-甲基咪唑氯化物([BMIM]Cl)为溶剂制备再生纤维素短纤维。各种工艺制备的纤维素纤维的性能如表1所示。

## 2.2 光学显微镜

利用哈氏切片器将一束纤维切成薄片，放在显微镜下观察横截面形态，所用显微镜型号为XSZ-360AP（上海微图仪器科技发展有限公司）。

## 2.3 扫描电镜（SEM）

将纤维表面清洗后进行喷金处理，利用Hitachi S-3000N型扫描电镜观察纤维表面形态。

## 2.4 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。

## 2.5 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。

# 3 结果与讨论

## 3.1 纺丝工艺对纤维形态和力学性能的影响

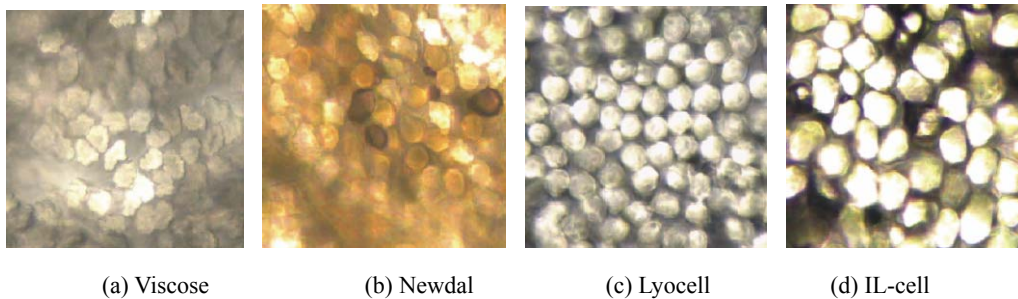


图1 再生纤维素纤维的横截面显微镜照片

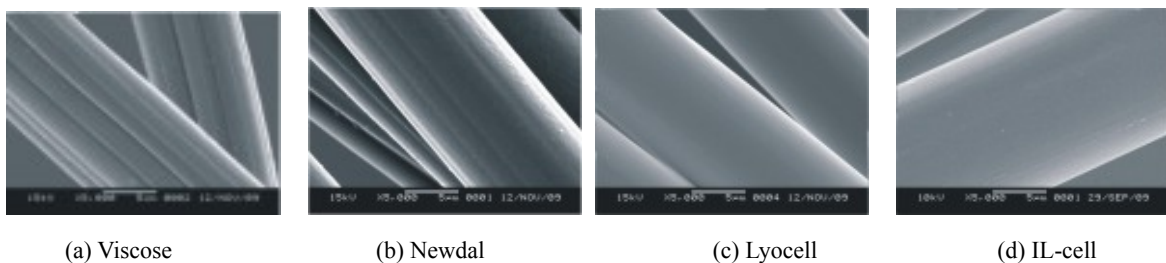


图2 再生纤维素纤维的表面SEM

## 3.2 纺丝工艺对纤维微孔的影响

研究表明，纤维素纤维所产生的小角散射主要来自于纤维中微孔的贡献。基于此，我们对四种纤维进行了SAXS分析，从图3可以看出，四种纤维都没有明显的周期性散射。但是沿SAXS图赤道线方向进行线性扫描（图4）发现，呈典型的多级分布，因此我们利用逐级切线法<sup>[4]</sup>进行分析，结果

列于表2，表明纺丝工艺对纤维素纤维中微孔的径向尺寸影响不大。对SAXS散射图作垂直于赤道线方向的方位角扫描（图5），并利用Ruland<sup>[5]</sup>方法（图6）计算了纤维中沿轴向的微孔长度和取向偏离角度，对于Viscose纤维和Newdal纤维，微孔轴向尺寸较大，且偏离纤维轴向的角度较大，这说明在微孔径向尺寸相近的情况下，Viscose和Newdal纤维中微孔的体积比Lyocell和IL-cell纤维高，即具有更多的缺陷，这也是导致Viscose和Newdal纤维力学性能较低的主要原因。

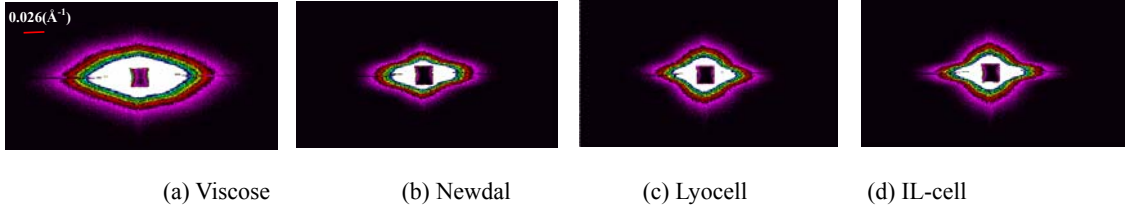


图3 再生纤维素纤维的SAXS

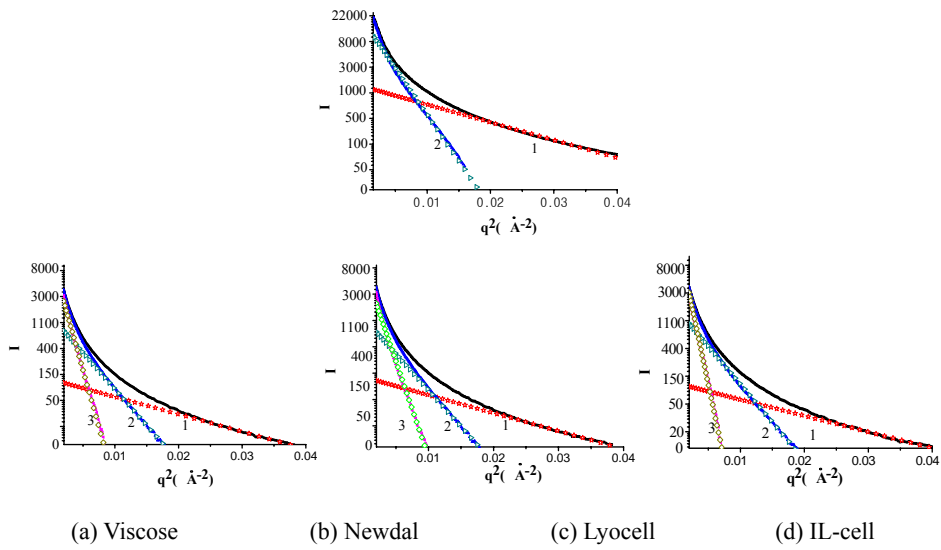


图4 再生纤维素纤维的SAXS

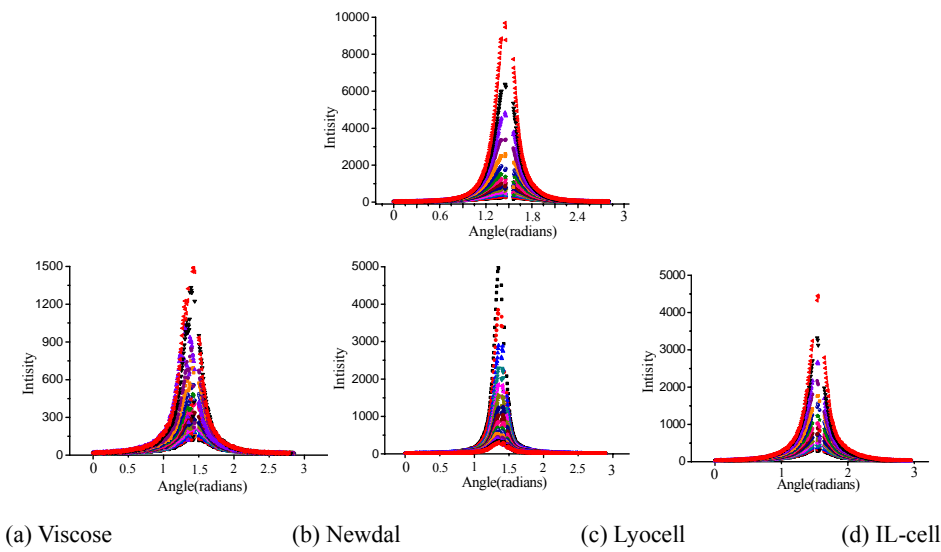
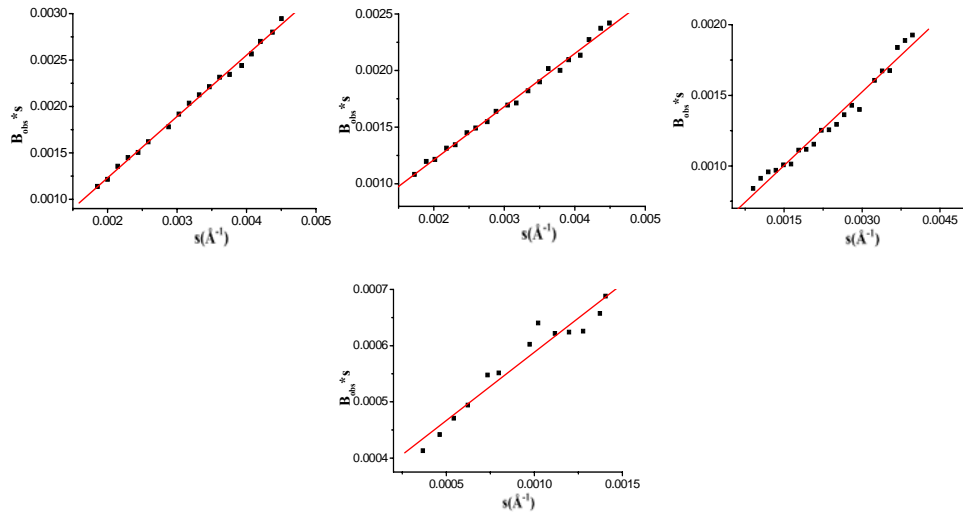


图5 再生纤维素纤维的SAXS



(a) Viscose (b) Newdal (c) Lyocell (d) IL-cell

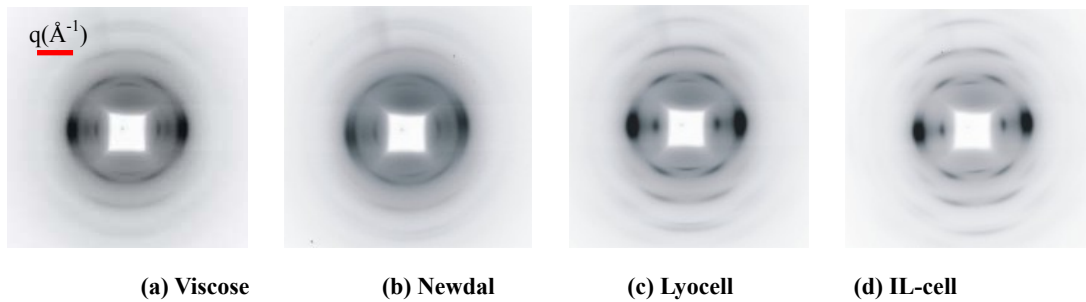
图6 再生纤维素纤维的SAXS

表2 再生纤维素纤维的微孔结构参数

样品	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$	$R_3(\text{\AA})$	Microvoids length $L(\text{\AA})$	Misorientation $B_\phi(^{\circ})$
Viscose	16.7	38.1	-	13200	37
Newdal	16.4	33.5	59.0	3700	26
Lyocell	16.5	33.3	53.8	2500	20
ILs-cell	15.2	33.0	66.1	3330	13

### 3.3 纺丝工艺对纤维结晶结构的影响

利用 WAXD 分析了四种再生纤维素纤维的晶区结构（图 7），对其特征晶面间距、晶胞尺寸、结晶度和（110）晶面的晶区取向度（图 8）进行了计算，如表 3 所示，Lyocell 和 IL-cell 纤维的晶区取向度、晶粒尺寸及结晶度都比 Viscose 和 Newdal 纤维的高，这是导致 Lyocell 和 IL-cell 纤维的断裂强度和模量高于 Viscose 和 Newdal 纤维的另一主要原因。



(a) Viscose (b) Newdal (c) Lyocell (d) IL-cell

图7 再生纤维素纤维的WAXD

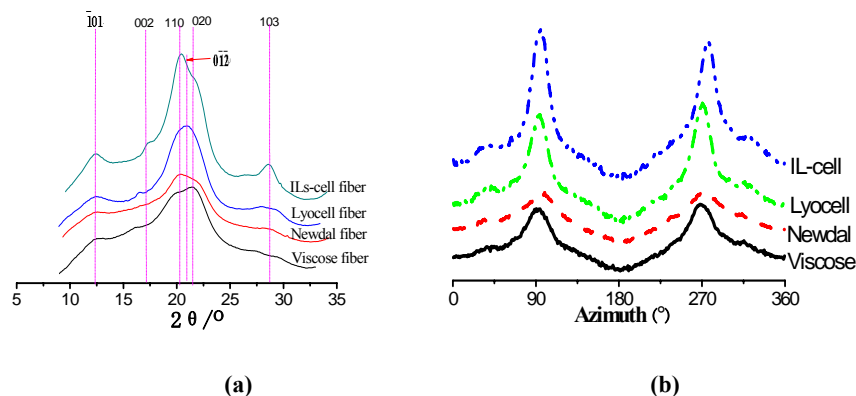


图8 再生纤维素纤维的WAXD一维扫描图: (a) 全积分扫描图 (b) 沿(110)晶面的周向扫描图

表3 再生纤维素纤维的结晶结构参数

Sample	Interplanar spacing/d (Å)						Crystal size (Å)						Crystallinity	Π (%)
	110	002	110	020	012	103	110	002	110	020	012	103	/%	
Viscose	7.01	5.18	4.36	4.07	4.38	3.14	53.0	41.0	49.8	27.4	74.7	62.3	68	84
Newdal	7.05	5.18	4.40	4.07	4.36	3.14	56.6	45.3	58.3	67.4	95.4	60.9	65	83
Lyocell	7.07	5.16	4.25	4.14	4.36	3.13	55.4	186	59.4	62.5	111	60.9	73	89
IL-cell	7.19	5.12	4.38	4.13	4.34	3.12	96.5	197	63.1	85.0	158	106	74	89
Calculated	7.71	5.16	4.73	4.28	4.41	3.13	-	-	-	-	-	-	-	-

## 4 结论

通过研究不同纺丝工艺对再生纤维素纤维微观形态结构的影响, Lyocell和IL-cell纤维因为结晶度和晶区取向度高, 纤维中微孔长度较短, 取向偏离角度较小, 微孔体积小, 表面和界面都比较均匀、规整, 而具有较高的断裂强度和初始模量; 而Viscose和Newdal纤维的结晶度和晶区取向度偏低, 纤维中微孔较长, 取向偏离角度较大, 微孔体积偏大, 导致纤维中缺陷增多, 表面有大量的沟槽, 且截面呈锯齿状从而力学性能较差。通过对比研究表明离子液体有望成为继NMMO新型再生纤维素纤维纺丝工艺成为另一种新型纺丝工艺。

## 参考文献

- 1 Fink H. P. Weigel P., Purz, Ganster H. J. Prog. Polym. Sci., 2001, 26, 1473.
- 2 Hermanutz F., Meister F., Uerdingen E. Chem Fiber Int 2006, 6, 342
- 3 Kolpak F. J., Blackwell J. Macromolecules, 1976, 9, 273-278.
- 4 Fischer E. W., Herchenroder P., Manley R. St., Stamm J. M. Macromolecules, 1978, 11, 213-217.
- 5 Ruland W. J. Polym. Sci. Part C., 1969, 28, 143.

## Different Spinning Technology<sup>\*</sup>

Guansen Jiang, Weifeng Huang, Xiao Wang, Li Zhang, Yumei Zhang<sup>1)</sup>, Huaping Wang  
State Key Laboratory of Modification for Fiber Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China

**Abstract:** The micro- and crystalline structure of the regenerated cellulose fibers from different solvent and spinning technology were investigated by synchrotron WAXD/SAXS. From WAXD, it is shown that the crystal orientation, crystallite size and crystallinity of both Lyocell and ILs-cell fibers were higher than that of Viscose and Newdal fibers. The microvoids size was analyzed according to SAXS of fibers. The spinning technology had little effect on the radius of the microvoids in the cross-section of regenerated cellulose fibers. The microvoids length ( $L$ ) and misorientation ( $B_\phi$ ) were higher for Viscose and Newdal fibers than that for Lyocell and ILs-cell fibers, which meant the average void volumes of Viscose and Newsal fibers were larger. The microstructure analysis has good agreement with the mechanical properties of the regenerated fibers from different technology.

**Key words:** Cellulose fibers; Structure; synchrotron radiation; spinning technology

---

<sup>\*</sup> Supported by a grant from National Natural Science Foundation of China (50873025)

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

# 振动剪切诱导茂金属全同立构聚丙烯(m-ipp)生长 $\gamma$ 晶

王艳, 潘吉林, 钟淦基, 陈妍慧, 李忠明<sup>4</sup>

(四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

**摘要:** 采用普通注射成型(CIM)和振动保压注射成型(OPIM)两种方法制备茂金属全同立构聚丙烯(m-ipp)试样。利用二维广角X射线衍射(2D-WAXD)和差示扫描量热法(DSC)分别表征试样从表层到芯层的晶体结构和热行为。结果表明:(1) $\gamma$ 晶的相对含量是温度场控制和剪切场诱导共同作用的结果。慢的冷却速率有利于 $\gamma$ 晶形成,剪切取向一定程度抑制分子链的折叠有利于 $\gamma$ 晶形成;(2)DSC与2D-WAXD的试验结果有很好的 consistency。

**关键词:** 茂金属全同立构聚丙烯; 振动注射成型; 剪切;  $\gamma$ 晶

## 前言:

在等规聚丙烯 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 三种晶型中, $\gamma$ 晶型因其特殊的晶体结构和形成条件近年来受到广泛关注。Brückner利用X射线粉末衍射方法分析 $\gamma$ 晶的结构,提出 $\gamma$ 晶型是正交晶系<sup>[1]</sup>。对ipp静态条件下的研究表明,ipp分子结构中造成短的全同链段长度的因素和慢的冷却速率,低的过冷度,高压等成型工艺,均有利于 $\gamma$ 晶形成<sup>[2~5]</sup>。而关于 $\gamma$ 晶在力场条件下的结晶行为研究较少。Hsiao等<sup>[6]</sup>研究认为,在同等的剪切作用下,长支化ipp比线性ipp的取向度和 $\gamma$ 晶相对含量( $f_\gamma$ )值均较大,且认为分子链缺陷对 $f_\gamma$ 起决定作用而长支化结构和剪切影响很小。Bevis等<sup>[7]</sup>研究表明,有明显分子取向的成型方法有利于 $\gamma$ 晶生成。

m-ipp具有不同于普通iPP的特殊分子结构<sup>[3]</sup>,更容易形成 $\gamma$ 晶,但是m-ipp在力场作用下成型的研究还未见报道。本文用茂金属催化合成的i-pp作为原料,通过CIM与OPIM成型方法,研究温度场和剪切场对m-ipp的 $\gamma$ 晶形成影响。

## 实验部分

### 材料及样品的制备

茂金属催化全同立构聚丙烯(m-ipp),荷兰basell公司生产,牌号HM562S,粒状,熔融指数30g/10min(230°C, 2.16kg)。分别利用普通注射成型(CIM)和振动保压注射成型(OPIM)方法制得小哑铃状的试样。振动注射成型(OPIM)工艺条件如表1所示。试样形状尺寸和具体成型过程参考文献<sup>[8]</sup>。普通注射成型(CIM)过程中没有施加中子压力和速度,其它工艺条件与OPIM方法一致。

Tab 1 The processing parameters of OPIM

Sample	<u>Mold temp.</u> (°C)	Melt Temp. (°C)	Screw Temp- (°C)	Oscillating Packing pressure (MPa)	Packing Pressure (MPa)
HM562S	110	200	170,180,180, 165,160	11	30,45,55

**通讯联系人:** 李忠明, 教授, 博士生导师。主要从事聚合物共混物形态与性能、聚合物复合材料形态与界面及聚合物成型加工新方法研究。E-mail: zml@scu.edu.cn

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(50527301)

## 二维广角 X 射线衍射 (2D-WAXD)

2D-WAXD由合肥国家同步辐射实验室 (NSRL) 测试。X射线的波长  $\lambda = 0.14809\text{nm}$ , mar345成像板系统 (德国, Research Co. Ltd.) 用来探测2D-WAXD成像 (像素= $150\mu\text{m}$ )。试样和成像板之间距离为224mm。顺着哑铃型试样从表层到芯层的方向, 顺序探测五个点衍射成像<sup>[8]</sup>。同时, 测试空气的衍射图样用来作为广角数据的本底校正。运用fit-2d软件, 从2D-WAXD可以得到1D-WAXD, 然后经过多峰拟合<sup>[9]</sup>可以得到每一个晶面衍射峰的峰高, 半峰宽, 峰面积等参数。

## 差示扫描量热 (DSC) 分析

用Mettler-Toledo DSC-1 (德国, Netzsch公司) 差示扫描量热仪在氮气气氛下测试, 测试样品量为5mg左右, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 。对应于2D-WAXD测试, 样品是将小哑铃样条由皮层往芯层方向均分五层而制得。

## 结果与讨论

### 结晶结构

Fig1, Fig2分别是通过CIM和OPIM方法成型的HM562S试样从表层到芯层的一维X射线衍射图 (1D-WAXD)。从图中可以看出, 对两种方法成型的试样,  $2\theta = 18.6^\circ$  和  $2\theta = 20.1^\circ$  均有衍射峰出现, 表明试样中  $\alpha$  晶型和  $\gamma$  晶型是同时存在的<sup>[4]</sup>, 但皮层到芯层  $\gamma$  晶含量的变化趋势却明显不同。

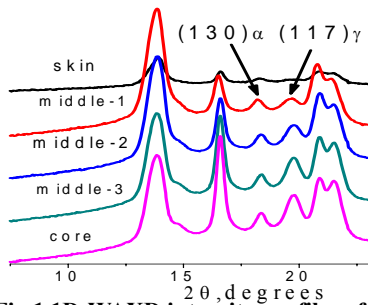


Fig.1 1D-WAXD intensity profiles of sample via CIM

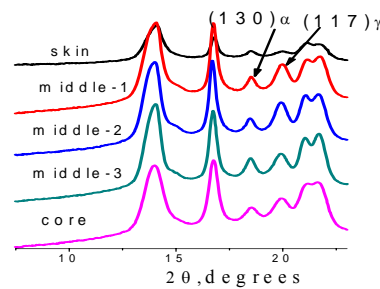


Fig.2 1D-WAXD intensity profiles of sample via OPIM

将取向度与  $\gamma$  晶相对含量联系起来, 分析剪切对  $\gamma$  晶形成的影响。我们采用Turner-Jones标定方法<sup>[10]</sup>计算  $\gamma$  晶相对含量 ( $f_\gamma$ )。计算方法如方程 (1):

$$f_\gamma = H(117)_\gamma / [H(117)_\gamma + H(130)_\alpha] \quad (1)$$

其中,  $H(130)_\alpha$ ,  $H(117)_\gamma$  分别代表  $(130)_\alpha$  和  $(117)_\gamma$  衍射峰的相对高度。

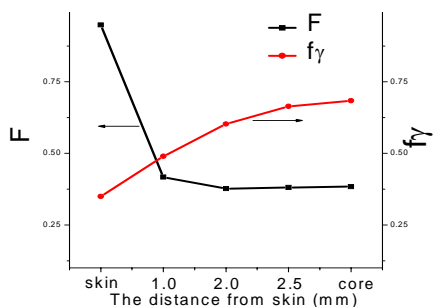
取向度用取向参数来表示, 由方程 (2) 计算:

$$F = \frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \theta} - 1) \quad (2)$$

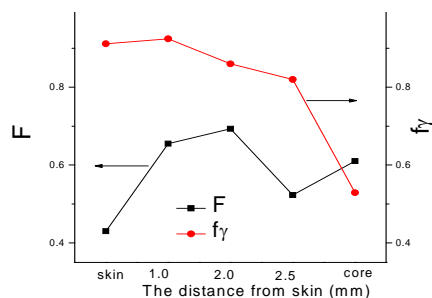
$\theta$  为分子链主轴与取向方向间的夹角, 其中:

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\theta) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} I(\theta) \sin \theta d\theta} \quad (3)$$

基于方程(2)和(3)，由 $2\theta = 17^\circ$ 方位角分布图，通过拟和计算出其取向度。



**Fig3 The content of the  $\gamma$ -phase and degree of molecular orientation from skin to core of sample via CIM**



**Fig. 4 The content of the  $\gamma$ -phase and degree of molecular orientation from skin to core of sample via OPIM**

Fig. 3, Fig. 4分别为CIM和OPIM试样的取向度(F)和 $\gamma$ 晶相对含量( $f_\gamma$ )与距试样表层距离的曲线图。结果表明，对于CIM试样(如图Fig. 3所示)，从皮层到芯层，取向只有在皮层保留较好，这是因为皮层冷却快，由于强剪切引起的取向能够得以保留。随着往芯层的过渡， $f_\gamma$ 值呈现单调上升趋势，这是由于距离芯层越近，熔体冷却速率越小，而热力学上，慢的冷却速率有利于 $\gamma$ 晶形成，这与Alamo等<sup>[4]</sup>的研究结果一致。对于OPIM试样(如图Fig. 4所示)，对应于Fig. 2，从皮层到芯层， $f_\gamma$ 值呈现波浪形起伏变化。与CIM试样比较，在靠近皮层的过渡层较高含量的 $\gamma$ 晶是剪切诱导起了作用。取向引起的构象赋予结晶之前分子链一个预有序的状态，一定程度上抑制了分子链以折叠方式排入 $\alpha$ 晶格，从而促进 $\gamma$ 晶生成<sup>[11]</sup>。Thomann R等<sup>[11]</sup>基于 $\gamma$ 晶特殊的分子链排布建立模型，认为任何抑制分子链折叠的因素都使得 $\alpha$ 晶形成困难，却可以促进 $\gamma$ 晶生成。对于两种成型方法，芯层冷却均较慢，归结于温度场控制，慢的冷却速率有利于 $\gamma$ 晶形成<sup>[4]</sup>。OPIM试样靠近芯层的过渡层却有相对较低的 $\gamma$ 晶含量，这是由于在这个区域熔体停留时间长，剪切引起的构象变化已部分松弛，而相对芯层又冷却较快，因而 $\gamma$ 晶含量相对最少。两种成型试样的皮层虽然取向度均较高，但是冷却速率太快，取向分子链没有足够的时间调整形成特殊的分子链非平行排布，不利于 $\gamma$ 晶形成。

总之，通过CIM和OPIM方法成型的试样，m-iPP试样从皮层往芯层， $\gamma$ 晶相对含量是温度场控制和剪切场诱导共同作用的结果。

### 热行为

将DSC与2D-WAXD结合起来是研究iPP晶体形态常用的方法，对试样进行DSC升温扫描测试，Fig. 5, Fig. 6为两种成型方法从皮层到芯层的熔融行为。所有位置试样都有较宽的熔程，且都呈现出双峰。这种双峰代表i-pp结晶中不同的晶型，一般低温的熔融峰代表 $\gamma$ 晶的熔融，高温的熔融峰代表 $\alpha$ 晶的熔融<sup>[3]</sup>。从图中可以看到， $\gamma$ 晶在较宽的温度范围内熔融，而 $\alpha$ 晶的熔程大概在 $3^\circ\text{C}$ 以内。这是因为 $\gamma$ 晶内包含更多的缺陷含量<sup>[4]</sup>，是一种亚稳态的晶体结构，在较低而宽的温度范围内熔融。而 $\alpha$ 晶相对就更完善，在较高而窄的温度范围内熔融。对于CIM试样，随着皮层往芯层的过渡，低温熔融峰值逐渐变强，表明 $\gamma$ 晶含量逐渐增加。而对于OPIM试样，观察低温熔融峰强度呈现一个起伏的变化趋势。定性的看，DSC测试结果与WAXD数据有很好的一致性。

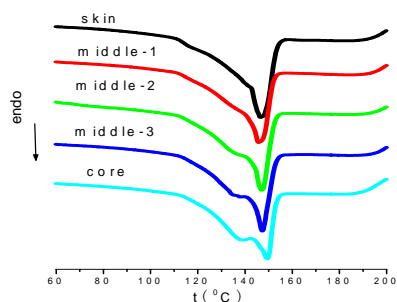


Fig. 5 DSC curves of sample via CIM

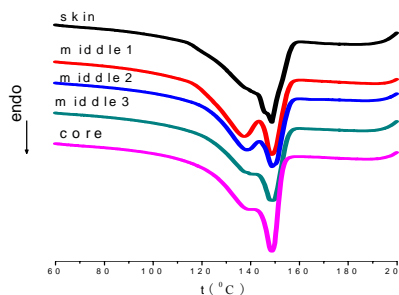


Fig. 6 DSC curves of sample via OPIM

## 结论

(1)  $\gamma$  晶的相对含量是温度场控制和剪切场诱导共同作用的结果。慢的冷却速率有利于  $\gamma$  晶形成，剪切取向一定程度抑制分子链的折叠有利于  $\gamma$  晶形成。CIM试样，热力学的作用占主导， $f_{\gamma}$  随皮层往芯层单调增加。OPIM试样，由于剪切场的作用较强， $f_{\gamma}$  随着皮层往芯层呈现波浪形的变化。

(2) DSC与2D-WAXD的试验结果有很好的一致性。

致谢：本工作得到国家同步辐射实验室资助，感谢潘国强、张丹红等老师的帮助！

## 参考文献

- [1] BRUCKNER S, MEILLE S V. Non-parallel chains in crystalline  $\gamma$ -isotactic polypropylene[J]. Nature, 1989, 340: 455~457.
- [2] FORESTA T, PICCAROLO S, GOLDBECK-WOOD G. Competition between  $\alpha$  and  $\gamma$  phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates[J]. Polymer, 2001, 42: 1167~1176.
- [3] AURIEMMA F, De ROSA C. Crystallization of metallocene-made isotactic polypropylene: disordered modifications intermediate between the  $\alpha$  and  $\gamma$  Forms[J]. Macromolecules 2002, 35, 9057-9068.
- [4] ALAMO R G, KIM M H, GALANTE M J, et al. Structural and kinetic factors governing the formation of the  $\gamma$  polymorph of isotactic polypropylene[J]. Macromolecules, 1999, 32: 4050~4064.
- [5] ANGELLOZ C, FULCHIRON R, DOUILLARD A. Crystallization of isotactic polypropylene under high pressure ( $\gamma$  Phase)[J]. Macromolecules, 2000, 33: 4138~4145.
- [6] AGARWAL P K, SOMANI R H, HSIAO B S. Shear-induced crystallization in novel long chain branched polypropylenes by in situ rheo-SAXS and -WAXD[J]. Macromolecules, 2003, 36: 5226~5235.
- [7] KALAY G R, BEVIS M J. Processing and physical property relationships in injection-molded isotactic polypropylene. 2. morphology and crystallinity[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1997, 35: 265~291.
- [8] Zhong G J, Li L B, Li Z M, et al. Suppression of Skin-Core Structure in Injection-Molded Polymer Parts by in Situ Incorporation of a Microfibrillar Network[J]. Macromolecules, 2006, 39: 6771~6775.
- [9] SOMANI R H, HSIAO B S, NOGALES A. Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: in situ Wide-Angle X-ray diffraction study[J]. Macromolecules, 2001, 34, 5902~5909.
- [10] TURNER-JONES A. Development of the c-crystal form in random copolymers of propylene and their analysis by DSC and X-ray methods[J]. Polymer 1971;12(8):487~508.
- [11] THOMANN R, SEMKE H, MAIER R D, et al. Influence of stereoirregularities on the formation of the  $\gamma$ -phase in isotactic polypropene[J]. Polymer, 2001, 42: 4597~4603.

# Oscillatory Shear Induced $\gamma$ -Phase Growth of Metallocene -Made Isotactic Polypropylene

WANG YAN PAN JI-LIN ZHONG GAN-JI CHEN YAN-HUI

LI ZHONG-MING

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,  
Chengdu 610065 China)

**Abstract:** The influence of temperature and oscillatory shear on the formation of  $\gamma$ -phase in metallocene-made isotactic polypropylene (m-iPP) has been investigated by two dimension X-ray diffraction (2D-WAXD) and differential scanning calorimetry (DSC). From skin to core, the amount of the  $\gamma$ -phase raises continuously in samples fabricated by conventional injection molding (CIM), which is mainly due to the thermodynamic factor. Interestingly, when sample was fabricated by oscillatory packing injection molding (OPIM), the amount of the  $\gamma$ -phase raises as a wave-like pattern from skin to core as a result of the competition between the thermodynamically controlled and oscillatory shear induced crystallization. The result of 2D-WAXS and DSC show the same changing tendency from skin to core.

**Key words:** metallocene-made isotactic polypropylene; oscillatory packing injection molding; shear;  $\gamma$ -phase

# 极紫外与X射线周期横向梯度多层膜反射镜研究

涂昱淳, 宋竹青, 黄秋实, 李浩川, 蒋励, 周斯卡, 朱京涛\*, 王占山

同济大学精密光学工程技术研究,

上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092

周洪军, 霍同林

国家同步辐射实验室, 中国科技大学, 合肥 230029

**摘要:** 本文针对极紫外与X射线波段宽带测量系统、点光源准直、多光谱成像系统等应用需求, 开展横向梯度多层膜反射镜研究。以Mo/Si多层膜为例, 设计了周期横向渐变的多层膜反射镜, 采用磁控溅射技术进行了制备, 分别用X射线衍射仪和NSRL计量站反射率计测量梯度多层膜的周期厚度与反射率。在100mm基片范围内, 周期分别从11.5-14.5nm, 8.0-10.0nm横向渐变。实验证明, 采用横向梯度多层膜的方法, 可以在一个反射镜上实现宽带连续测量, 工作波长范围可以覆盖Mo/Si多层膜常用的极紫外波段。该方法同样适用于其它多层膜材料和波段。

**关键词:** 梯度多层膜; 极紫外与X射线; 磁控溅射; 同步辐射

多层膜反射镜是极紫外和X射线波段常用的反射光学元件, 被广泛应用于同步辐射、极紫外光刻、天文观测等领域。但周期多层膜的带宽很窄, 只能对特定的波长和角度使用[1,2]。在同步辐射测量、聚焦、点光源准直、多光谱成像系统需要周期厚度横向连续变化(梯度)的多层膜反射镜[1-7], 在反射镜不同位置实现对不同波长或入射角度的入射光反射。为此, 本文利用掠靶式磁控溅射镀膜技术, 在平面基底上制备了Mo/Si周期横向梯度的多层膜反射镜, 分别采用X射线衍射仪与同步辐射反射率计测量多层膜的周期厚度与反射率。

选择Mo/Si作为横向梯度膜制备材料, 设计工作角度为入射角 $10^\circ$ , 周期梯度变化范围最大覆盖12.5-30nm, 膜对数 $N=50$ , 基片尺寸100mm。在掠靶式的磁控溅射镀膜机上, 使基片按照特定的速度曲线掠过溅射区域, 从而使膜厚在基片上呈梯度分布。

梯度多层膜的周期厚度采用X射线衍射仪测量。通过测量多层膜对X射线掠入射反射的不同级次Bragg峰的位置, 根据修正的Bragg公式计算得到多层膜的周期 $D$ 。图1给出了分别采用不同调速曲线(A, B), 基片上不同位置处膜层厚度的测量结果。从图中可以看出, 从基片的一段到另一端, 膜层厚度连续变化: 采用A扫描速度曲线, 厚度依次增大; 采用B扫描速度曲线, 厚度依次减小。从而实现了周期横向梯度的多层膜镀膜。采用同样方法, 我们制备了一系列不同梯度的多层膜反射镜, 工作波长范围可以

---

\* E-mail: jtzhu@tongji.edu.cn

资助项目: 国家自然科学基金(10876023, 10905042, 10975139), 上海市自然科学基金(09ZR1434300), 上海市教育发展基金会晨光计划(2008CG25), 同济大学青年优秀人才培养计划。

覆盖Mo/Si多层膜常用的极紫外波段。

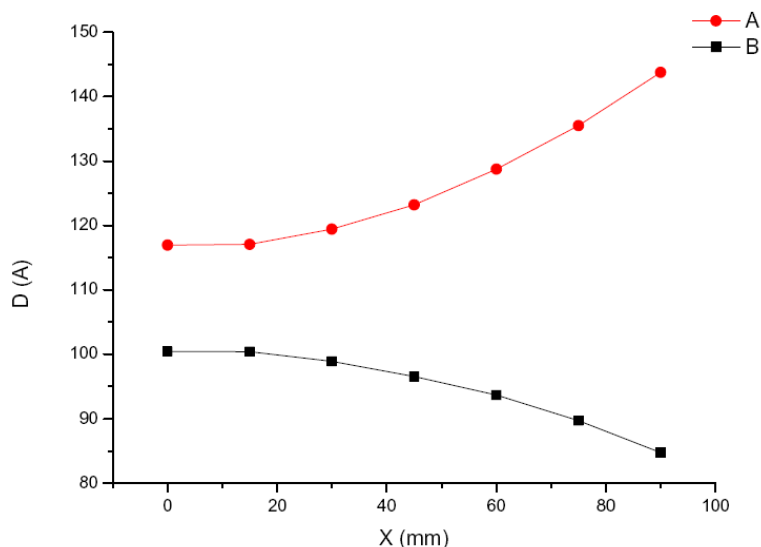


图1 样品周期d的横向梯度分布

Fig.1 Lateral period thickness gradient on the mirror

利用国家同步辐射实验室光谱辐射标准与计量实验站的反射率计，测量了制备的梯度多层膜反射镜的不同位置在 12-18nm 波段的反射率。为了提高光谱纯度，在测试光路中插入了 Si 滤片。在入射角为 10°时，测量 Mo/Si 梯度多层膜反射率随波长的变化关系，沿样品长边 10-90mm 每隔 20mm 测一个点，测试结果如图 2 和表 1 所示。反射率为 65-55%，反射率下降的原因是随着工作波长远离 Si 的 L 吸收边，多层膜的吸收逐渐增加，理论反射率逐渐减小，测量结果与理论计算吻合。

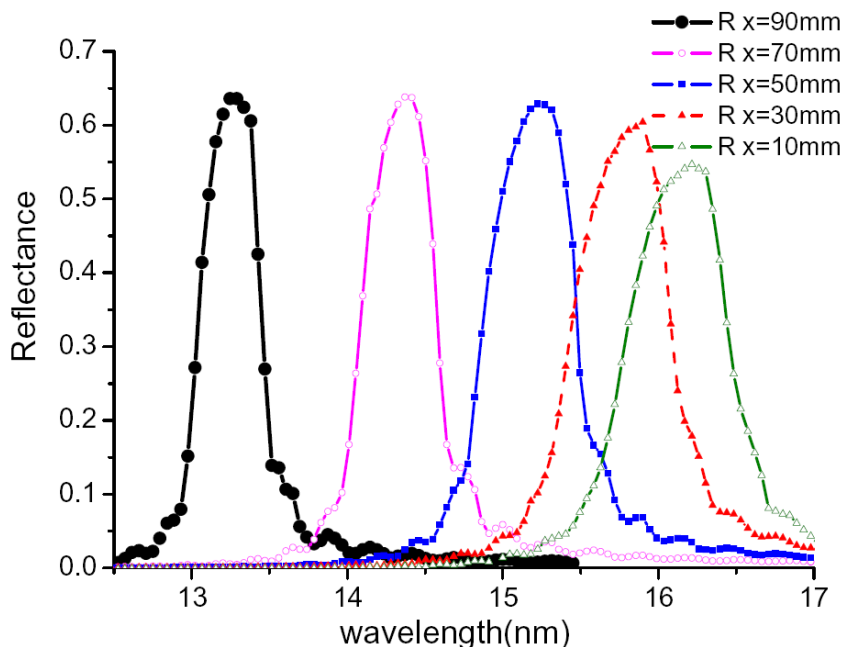


图 2 同步辐射测量 Mo/Si 多层膜样品不同位置反射率曲线

Fig. 2. Measured Reflectivity curves by synchrotron radiation

表 1 测量样品不同位置的反射率和中心波长

Table 1. Measured peak-reflectivity and central wavelength

样品位置	反射率	中心波长
X=10mm	0.64	13.32nm
X=30mm	0.64	14.38nm
X=50mm	0.63	15.23nm
X=70mm	0.60	15.87nm
x=90mm	0.55	16.21nm

通过控制镀膜时基片掠过溅射区域的速度变化，制备得到了膜层厚度沿样品横向连续变化的梯度多层膜反射镜。在 100mm 范围内，采用不同的调速方式，可以实现不同梯度的连续变化。以 Mo/Si 多层膜为例，我们实现了多种梯度变化，工作波长范围可以覆盖 Mo/Si 多层膜常用的极紫外波段。更重要的是，该方法同样适用于制备其它材料及波段的梯度多层膜，特别是曲面基片。本文的研究工作为极紫外与 X 射线波段宽带测量系统、聚焦、点光源准直、多光谱成像系统等应用需求提供了技术储备。

参考文献:

[1]. J.B.Kortright, M.Rice and R.Carr. “Soft-x-ray Faraday rotation at Fe L2.3 edges” [J]. Physical Review B, 1995, 51(15): 10240~10243

[2]. J.B.Kortright, M.Rice and K.D. Frank. “Tunable multilayer EUV/soft x-ray Polarimeter” [J]. Rev. Sci. Instrum. 1995, 66(2): 1567~1569

[3]. Kwon Su Chon, Yoshiharu Namda, Kwon-Ha Yoon. “Wolter type I x-ray focusing mirror using multilayer coatings” [J]. Applied Optics, 2006, 45(19): 4609~4616

[4]. Ch. Morawe, O. Hignetter et al. “Graded multilayers for focusing hard x rays below 50nm” [J]. Proc. SPIE, 2006 6317(63170F): 1~11

[5]. Chian Liu, J. Als-Nielsen, K. Zhang. “Laterally graded multilayers and their applications” [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 2001, 19(4): 1921~1924

[6]. Yuriy Ya. Platonov, David Broadway, et al. “Deposition of x-ray multilayers on long size substrates for Synchrotron Applications” [J]. Proc. SPIE, 1997 Vol. 3152: 231~239

[7]. P. Stemmler, C.Bizeuil et al. “Calibration and spectroscopy with a laterally-d graded multilayer interference mirror” [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1999 101-103: 919~925

# 同步辐射真空紫外光电离质谱技术在生物质燃料燃烧

## 研究中的进展\*

李玉阳<sup>a</sup>, 杨斌<sup>a</sup>, 齐飞<sup>1)a</sup>, Patrick Oßwald<sup>b</sup>, Katharina Kohse-Höinghaus<sup>1)b</sup>

(<sup>a</sup> 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029; <sup>b</sup> Department of Chemistry, Bielefeld University, 33615 Bielefeld, Germany)

**摘要:** 本文简要介绍了国家同步辐射实验室燃烧与火焰实验站在生物质燃料燃烧研究方面的进展, 包括对 C3 生物质燃料系列 (正丙醇、异丙醇和丙酮) 及 C4 生物醇类燃料 (正丁醇、仲丁醇、异丁醇和叔丁醇) 低压层流预混火焰的实验研究。通过扫描光电离效率谱, 鉴定了这些生物质燃料燃烧的中间体, 包括同分异构体和自由基等。通过在特定光子能量下扫描燃烧炉位置, 得到了燃烧产物的摩尔分数曲线, 为动力学模拟提供了精确的实验数据。此外, 还比较了三种 C3 生物质燃料和四种丁醇燃料燃烧产物组成及分布受分子结构的影响。

**关键词:** 同步辐射真空紫外光电离质谱; 生物质燃料; 低压层流预混火焰; 中间体

## 1 引言

化石燃料的燃烧为人类社会的飞速发展做出了重要的贡献, 目前人类社会 85% 以上的能源都来自于燃烧。但是, 化石燃料燃烧的大规模利用导致大气污染物如 CO、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、碳烟和未燃碳氢化合物的大量排放, 严重影响了环境安全和人类健康。同时, 化石燃料的大量消耗还引起了全球性的能源紧缺。生物质燃料主要包括醇类、醚类、酯类和生物柴油等, 是一种可再生、来源广泛、清洁环保的能源, 被认为是化石燃料的潜在替代品。生物质燃料的燃烧能够降低温室气体的排放以及碳烟的生成, 但同时也会排放出其它有害含氧有机物, 如醛类等。为了更好地利用生物质燃料、避免污染物的产生, 目前生物质燃料的燃烧研究已成为热门课题。

正丙醇、异丙醇和丙酮等均属于 C3 含氧燃料, 其生物质来源包括: 异丙醇是 Mix-Alco 过程的主要产物; 丙酮可以通过 ABE (acetone-butanol-ethanol) 发酵过程产生等。C4 含氧燃烧中, 丁醇可以由生物质直接降解产生。特别是正丁醇, 与甲醇及乙醇相比, 具有能量密度高、饱和蒸汽压低、对汽油发动机部件及排气管道的腐蚀性小、与现有燃料运输环节和发动机结构的兼容性强等优点, 被认为是一种广泛应用前景的汽油替代品。然而, 目前对这些生物质燃料的实验研究还不够充分, 特别是缺乏对其火焰化学结构的探测, 严重制约了其燃烧动力学模型的发展, 影响了它们的实际应用和污染物排放控制。

本文简要介绍了国家同步辐射实验室燃烧与火焰实验站在生物质燃料燃烧研究方面的进展, 包括对 C3 生物质燃料系列 (正丙醇、异丙醇和丙酮) 及 C4 生物醇类燃料 (正丁醇、仲丁醇、异丁醇和叔丁醇) 低压层流预混火焰的实验研究。

\* 基金项目: 国家自然科学基金 (50925623); 国家科技部 973 项目 (2007CB815204); 国家科技部 (2007DFA61310)  
<sup>1)</sup> Email: 齐飞 (fqj@ustc.edu.cn), Katharina Kohse-Höinghaus (kkh@pc1.uni-bielefeld.de)

## 2 实验部分

同步辐射是 20 世纪 50 年代以后兴起的先进光源，具有高亮度、高准直性、光谱范围广、波长连续可调等优点。同步辐射真空紫外光电离与分子束质谱技术融合产生的同步辐射真空紫外光电离质谱技术，是一种功能强大的燃烧诊断新技术，能够有效地区分火焰中大量存在的同分异构体，并检测火焰中重要的链载体——自由基。国家同步辐射实验室燃烧与火焰实验站的实验装置主要有燃烧室、差分室、电离室三部分构成，并利用反射式飞行时间质谱对电离后的离子进行检测。

## 3 结果与讨论

### 3.1 C3 生物质燃料

图 1 所示为三种 C3 生物质燃料的贫燃和富燃火焰分别在 10.78 eV 下的光电离质谱图，从图中可以看出每种燃料的质谱图均与其它两种燃料有着很大的差别，这说明燃料分子结构的不同会导致火焰化学结构的差异。

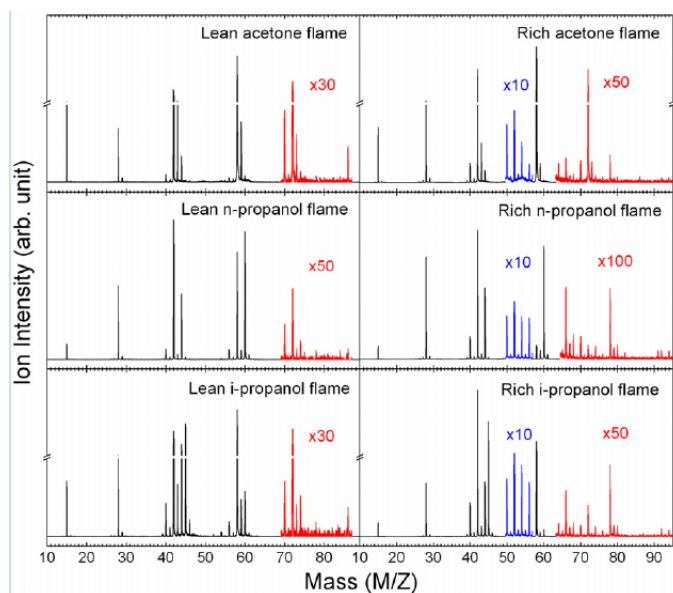
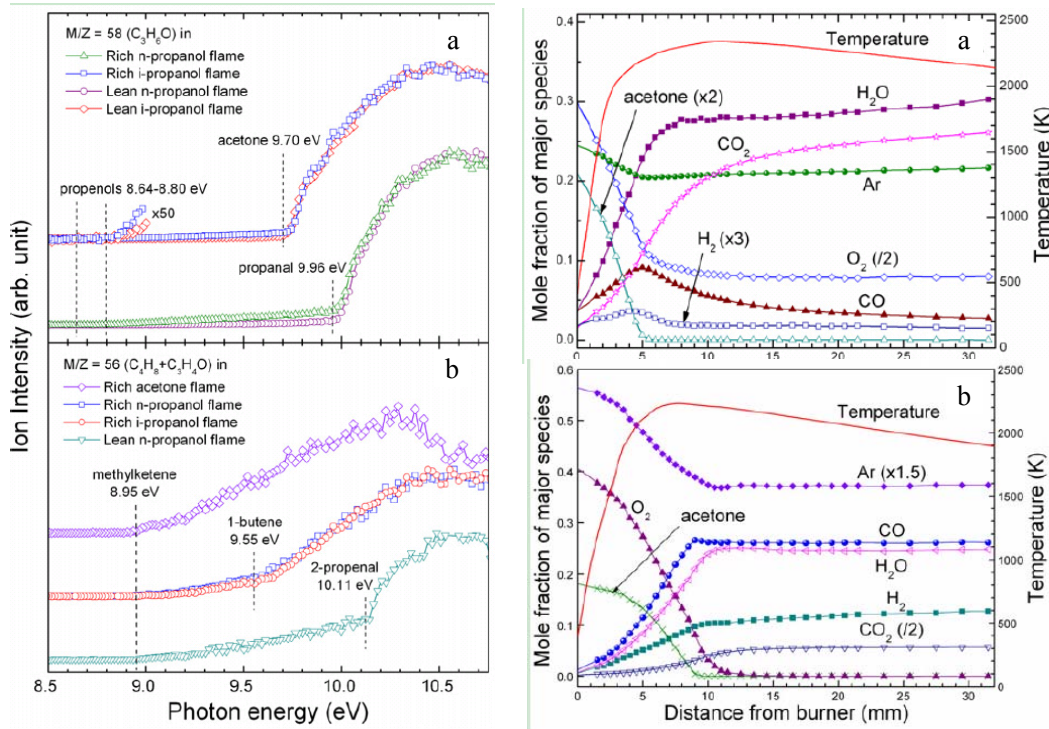


图 1 丙酮、正丙醇和异丙醇贫燃和富燃火焰的光电离质谱图，光子能量为 10.78eV。信号强度较弱的区域被分别放大 10、30、50 和 100 倍。

通过扫描光电离效率 (PIE) 谱，对各火焰中的中间体进行了分辨。图 2 所示为质量数为 58 ( $C_3H_6O$ ) 和 56 的物种在不同火焰中的 PIE 谱，图 2a 所示为正丙醇和异丙醇火焰中质量数为 58 的物种 PIE 谱。在 8.7 eV 附近的拐点对应丙烯醇的电离能，9.96 和 9.70 eV 处的拐点分别代表丙醛和丙酮的存在，从 PIE 谱的趋势中可以看出，丙醛和丙酮分别是正丙醇和异丙醇火焰中质量数为 58 的主要物种。图 2b 所示为四种火焰中质量数为 56 的物种的 PIE 谱。在 8.95eV 处的拐点说明，甲基乙烯酮在四种火焰中都存在。另外，1-丁烯在富燃正丙醇和异丙醇火焰中均存在，而 2-丙烯醛只能在贫燃正丙醇火焰中被观测到。不同的同分异构体组成进一步阐释了燃料分子结构对火焰化学结构的影响。

通过在特定光子能量下扫描燃烧炉位置可以得到火焰中主要物种 (包括反应物、惰性气体和产物) 与中间体摩尔分数曲线的空间分布，为验证动力学模型提供实验数据。图 3 所示为贫燃和富燃

丙酮火焰中主要物种的摩尔分数曲线及温度曲线。从图中可以看出，贫燃火焰的最高火焰温度比富燃火焰的要高一些。贫燃火焰的氧化较为完全，不完全氧化产物  $H_2$  和  $CO$  的平衡摩尔分数远低于完全氧化产物  $H_2O$  和  $CO_2$ ，而且  $H_2$  和  $CO$  的摩尔分数曲线还显示出明显的峰形，同时  $O_2$  的剩余量也很大。另外，贫燃火焰中  $Ar$  摩尔分数曲线的下降趋势较小，表明后火焰区的摩尔膨胀效应比较弱。与之相比，在富燃火焰中，不完全氧化产物的摩尔分数变大，完全氧化产物的摩尔分数有所降低， $O_2$  消耗完全，同时摩尔膨胀效应增加， $Ar$  摩尔分数曲线的下降趋势较之贫燃火焰中变大。



左：图 2 质量数为 (a) 58 ( $C_3H_6O$ ) 和 (b) 56 ( $C_3H_6O$  和  $C_4H_8$ ) 的燃烧产物的 PIE 谱

右：图 3 (a) 贫燃和 (b) 富燃丙酮火焰中主要物种的摩尔分数曲线和温度曲线

对 C3 生物质燃料火焰的研究拓展了对生物质燃料燃烧中间体的认识，发现了燃料分子结构的不同对燃烧中间体的组成和摩尔分数的影响。此外，C3 生物质燃料火焰中苯的浓度较低，表明其燃烧过程不倾向于产生碳烟，这与前人得出的生物质燃料能降低碳烟形成的结论是一致的。不过，与其它碳氢燃料相比，C3 生物质燃料的燃烧会产生更高浓度的有害含氧有机物，如醛类、烯酮类等。

### 3.2 丁醇火焰

图 4 所示为四种丁醇的富燃火焰中质量数为 72 ( $C_4H_8O$ ) 的 PIE 谱。在四种丁醇火焰中都存在着丁烯醇；丁醛和 2-甲基丙醛分别只存在于正丁醇和异丁醇火焰中；2-丁酮在仲丁醇和叔丁醇火焰中均能够被观测到。因此可以总结出燃料分子结构对同分异构体组成的影响。图 5 中展示了四种丁醇火焰中主要物种的摩尔分数曲线和温度曲线，为动力学模型的验证提供了详实的实验数据。

在四种丁醇的富燃火焰中观测到了质量数为 15-106 的物种，包括大量同分异构体和自由基。与 C3 生物质燃料火焰研究中结论一致，不同的燃料分子结构会导致不同的中间体构成。尽管四种丁醇火焰的温度曲线和主要物种的摩尔分数曲线非常得相似，但多数关键中间体的摩尔分数却与燃料分子结构之间存在着明显的联系。

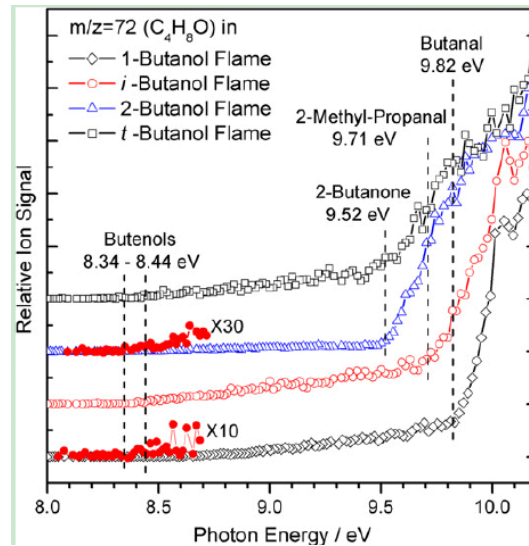


图4 四种丁醇火焰中质量数为72 ( $C_4H_8O$ ) 的物种的PIE谱。

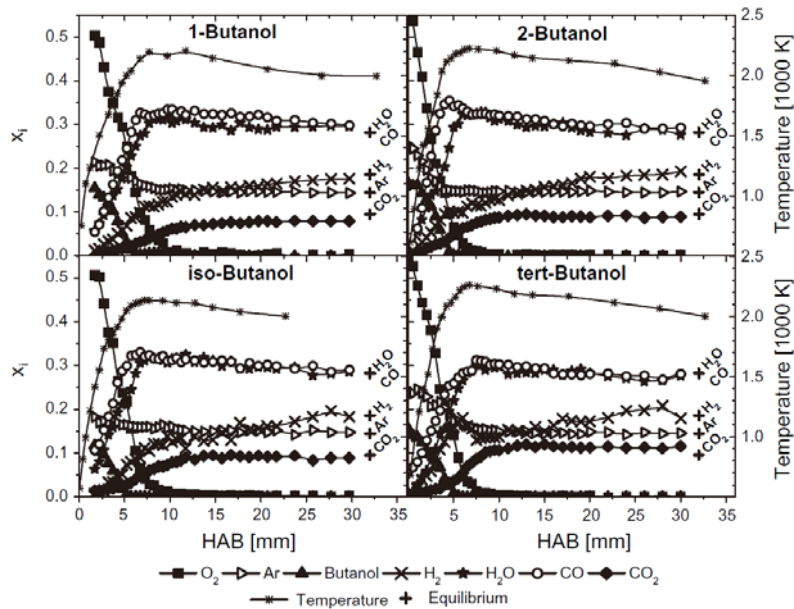


图5 四种丁醇火焰中主要物种的摩尔分数曲线及温度曲线

## 4 结论与展望

本文简要介绍了国家同步辐射实验室燃烧与火焰实验站近期在含氧生物质燃料燃烧研究中的进展。通过扫描PIE谱,对燃烧中间体的构成进行了鉴定,拓展了我们对生物质燃料燃烧中间体构成的认识;根据对中间体构成的研究结果,讨论了燃料分子结构对初始分解路径和关键中间体种类的影响;通过在特定光子能量下扫描燃烧炉位置,得到了火焰中主要物种和中间体的摩尔分数曲线,为验证动力学模型提供了精确的实验数据。未来将根据现有实验数据发展并验证C3生物质燃料和C4生物质醇类燃料的燃烧动力学模型。

### 参考文献

- [1] K. Kohse-Hoinghaus, P. Osswald, T.A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C.K. Westbrook, P.R. Westmoreland, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, 49, 3572-3597.

## Binding and Inhibition of Copper Ions to RecA Inteins from *Mycobacterium tuberculosis*

Liyun Zhang,<sup>[a]</sup> Ning Xiao,<sup>[a]</sup> Yan Pan,<sup>[a]</sup> Yuchuan Zheng,<sup>[a]</sup> Zhiyun Pan,<sup>[b]</sup> Zhaofeng Luo,<sup>[c]</sup> Xiaolong Xu,<sup>[a]</sup> and Yangzhong Liu\*<sup>[a]</sup>

Dedication ((optional))

**Abstract:** Protein splicing is a unique post-translational process in which an intein excises itself from a precursor with the concomitant ligation of flanking sequences. The binding of zinc to the intein inhibits protein splicing reversibly and EDTA relieves the inhibition. Copper was found to inhibit protein *trans* splicing; however, the recovery of intein splicing required both EDTA and TCEP, suggesting a different inhibition mechanism of copper from zinc. In this work, we have investigated the binding properties and inhibition effects of copper ions on the RecA intein from

*Mycobacterium tuberculosis*. Both Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> exhibited high binding affinity to inteins, while different binding sites were identified. Cu<sup>2+</sup> coordinates to Cys1, the key residue involved in the mechanism of protein splicing, however, Cu<sup>+</sup> does not coordinate to cysteine. An *in vitro* inhibition assay indicated that the mono-valent Cu<sup>+</sup> demonstrates a reversible inhibition to protein splicing, and the inhibitory efficiency is comparable to Zn<sup>2+</sup>. Redox reaction between Cu<sup>2+</sup> and cysteine in inteins were observed and the rate constants were determined. These results suggested a

dual role for Cu<sup>2+</sup> in the inhibition of intein splicing: a strong coordination of Cu<sup>2+</sup> to key residues (including Cys1) in the intein, and subsequently the oxidation of Cys1, the residue required for the N→S acyl shift step in protein splicing. A kinetic study suggested that the coordination could be the major cause of inhibition effect of Cu<sup>2+</sup> initially, whereas the redox reaction could play an additional role in inhibition at a later stage.

**Keywords:** Copper • Enzyme • Intein • Inhibition • M. tuberculosis

### Introduction

Inteins are self-catalytic proteins that insert into the two flanking protein fragments, called exteins. During the protein splicing, intein is excised from the precursor protein while the two exteins are

seamlessly ligated to form a mature protein<sup>[1]</sup>. Inteins are found in all three domains of life: Eukaryotes, Bacteria, and Archaea, and over 400 inteins have been identified to date<sup>[2]</sup>. Composed of 134 to 608 amino acids, most inteins possess two functional domains, the homing endonuclease domain and the splicing domain. These two domains are functionally independent, and evidences from minimized inteins indicate that the splicing function is not prevented by the removal of homing endonuclease domain<sup>[3]</sup>. Thus, such minimized inteins, composed of solely splicing domain, are often employed for studying the mechanism of protein splicing.

Inteins have been widely applied in biotechnology as a novel tool for protein engineering, protein purification<sup>[4]</sup>, segmental isotope-labeling<sup>[5]</sup>, and detection of protein interaction<sup>[6]</sup>. It has been observed that zinc ions are capable to inhibit protein splicing both *in vitro* and *in vivo*, while several other divalent metal ions show less inhibitory efficiency<sup>[7]</sup>. The inhibition by these metal ions is reversible and EDTA can reverse the inhibition. Crystal structures show that zinc interacts with residues in the catalytic core, although the zinc binding residues vary among inteins<sup>[8]</sup>. To explore the mechanism of metal-intein interaction and their correlation with inhibition of protein splicing, we carried out the studies on the interactions between metal ions and three minimized recA inteins<sup>[9]</sup>. Results indicated that the binding of metal ions to the key residues

[a] Dr. L. Zhang, N. Xiao, Y. Pan, Y. Zheng, Prof. X. Xu, Prof. Y. Liu.  
Department of Chemistry  
University of Science and Technology of China,  
230026 Hefei, Anhui, China  
Fax: (+)86-551-3600874;  
E-mail: liuyz@ustc.edu.cn

[b] Dr. Z. Pan,  
National Synchrotron Radiation Laboratory,  
University of Science and Technology of China  
230026 Hefei, Anhui, China

[c] Dr. Z. Luo,  
School of Life Sciences  
University of Science and Technology of China  
230026 Hefei, Anhui, China

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.chemeurj.org/> or from the author.

in inteins with nano- to micro- mole affinity. The restriction of key residues by metal coordination is the major cause of inhibition. Investigations demonstrated that the metal complexes that inhibit *Mtu* RecA intein are capable of inhibiting *Mtu* cell growth *in vitro*, showing the potential for anti TB drugs. (Unpublished results)

Copper ions were found to inhibit intein *trans* splicing recently. Distinct from the zinc and several other divalent metal ions,  $\text{Cu}^{2+}$  exhibited a reversible double-lock inhibition<sup>[10]</sup>. EDTA alone was not able to restore the splicing activity inhibited by copper ions. It was suggested that the oxidation property of  $\text{Cu}^{2+}$  may play a role on the inhibitory effects. Consequently, splicing activity was only recovered by the reductant TCEP in addition to EDTA. Although the cysteine was proposed to be the target residue in the reaction, the binding properties of copper to intein have not yet been identified. Thus, it is of great interest to explore the different interaction of intein to Zn and Cu, and elucidate the role of oxidation in the mechanism of inhibition of protein splicing.

The RecA intein from *Mycobacterium tuberculosis* consists of 440 residues. The removal of central endonuclease domain generates a minimized intein with 168 amino acid residues ( $\Delta\text{I}$ ). A V67L mutation could enhance the activity of minimized intein and result in a splicing mutant ( $\Delta\text{I-SM}$ ). A further minimized intein,  $\Delta\Delta\text{I}_{\text{hh-SM}}$ , was created by replacing the 36 residues in the disordered region with a seven-amino-acid  $\beta$ -turn sequence from hedgehog proteins. Additionally, the D422G mutation could promote C-terminal cleavage activity, which resulted in the cleavage mutant ( $\Delta\Delta\text{I}_{\text{hh-CM}}$ ). Studies showed that the splicing activity of RecA intein could be repressed by zinc ions. Our recent studies indicated that the higher affinity of zinc binding to  $\Delta\text{I-SM}$  relative to the other mutants is consistent with the unique existence of zinc in the crystal structure of this mutant<sup>[9]</sup>.

Interactions of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cu}^+$  to three minimized inteins,  $\Delta\text{I-SM}$ ,  $\Delta\Delta\text{I}_{\text{hh-SM}}$  and  $\Delta\Delta\text{I}_{\text{hh-CM}}$  have been studied in this work. The bindings of copper ions to protein were characterized using fluorescence, UV-vis and atomic absorption spectrometer (AAS). The binding constants were measured and the coordination sites were analyzed by NMR and EXAFS. The oxidation of intein by  $\text{Cu}^{2+}$  has been studied and rate constants have been measured. The inhibition of  $\text{Cu}^+$ , which is the product of redox reaction, to inteins has been measured *in vitro*. These results provide insight into the mechanism of copper inhibition of protein splicing.

## Results

**Oxidation of Intein by  $\text{Cu}^{2+}$ :** Since the role of ‘double lock’ of  $\text{Cu}^{2+}$  inhibition has been proposed in the *trans* splicing of cyanobacterial split inteins<sup>[10]</sup>, and the reductant TCEP was required for reversing the inhibition, we postulated that the redox reaction very likely occurred in the reaction between intein and  $\text{Cu}^{2+}$ . The divalent  $\text{Cu}^{2+}$  ion is a moderate oxidant and the oxidation of cysteine residue by  $\text{Cu}^{2+}$  has been observed in many peptides and proteins<sup>[11]</sup>. The block of thiol group of cysteine at the splicing junction could prevent the intein splicing<sup>[12]</sup> since the thiol group plays a crucial role in the N-S acyl shift (the first step of protein splicing based on the four-step splicing mechanism). To understand the mechanism of  $\text{Cu}^{2+}$  ion inhibition the protein splicing, we carried out the quantitative analysis of the oxidation of  $\Delta\text{I-SM}$ ,  $\Delta\Delta\text{I}_{\text{hh-SM}}$  and  $\Delta\Delta\text{I}_{\text{hh-CM}}$  cysteine thiol by  $\text{Cu}^{2+}$ . 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoic Acid) (DTNB) has been used to analyze the content of thiol in intein,

and 2,2'-bichinonic acid (BCA) has used to detect the production of  $\text{Cu}^+$ . DTNB is typically employed in the quantitative measurement of thiol group in proteins as the binding of DTNB to cysteine generates TNB which has a characteristic peak at 412 nm<sup>[13]</sup>. The presence of BCA could react with  $\text{Cu}^+$  produced in the reaction, and shows a characteristic absorption at 562 nm.

Figure 1A shows the UV spectra of  $\Delta\text{I-SM}$  in the presence of 4 mM BCA and various concentration of  $\text{Cu}^{2+}$ . The peak appears at 562 nm, which is of the characteristic absorption  $\text{Cu(I)-BCA}$  complex, indicates the formation of monovalent  $\text{Cu}^+$ . The peak increases with the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  in the reaction and reaches the maximum at  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{protein}] = 5:1$  (Figure 1B). The production of  $\text{Cu}^+$  reveals the redox reaction occurring during the reaction, in which  $\text{Cu}^{2+}$  was reduced by inteins. The redox reaction was confirmed by the oxidation of thiol measured by DTNB. Figure 1C shows that in the presence of  $\text{Cu}^{2+}$ , the content of thiol group detected in inteins decreased correspondingly. This result is consistent with the detection of  $\text{Cu}^+$  in the reaction, and confirms that the redox reaction occurred between  $\text{Cu}^{2+}$  and thiol group in inteins.

The kinetic process of the redox reactions has been measured by following the intensity of 562 nm peak on UV spectra ( $\text{Cu}^+$ -BCA complex). Figure 2 shows the plot of the formation of  $\text{Cu}^+$  as the function of reaction time for three minimized inteins. The data can be fit with pseudo-first order kinetic curve, which gave the apparent rate constants of  $1.3 \pm 0.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $8.0 \pm 0.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  and  $6.0 \pm 0.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  for  $\Delta\text{I-SM}$ ,  $\Delta\Delta\text{I}_{\text{hh-SM}}$  and  $\Delta\Delta\text{I}_{\text{hh-CM}}$ , respectively. This result indicates that the oxidation rate of intein by divalent  $\text{Cu}^{2+}$  is moderate.

**The coordination of  $\text{Cu}^{2+}$  to inteins:** Although redox reaction typically occurs in the reaction between  $\text{Cu}^{2+}$  and thiol group, many examples show  $\text{Cu}^{2+}$  coordination to cysteine SH in proteins without oxidation<sup>[14]</sup>. To verify the coordination between  $\text{Cu}^{2+}$  and RecA intein, we investigated  $\text{Cu}^{2+}$  binding to three minimized inteins  $\Delta\text{I-SM}$ ,  $\Delta\Delta\text{I}_{\text{hh-SM}}$  and  $\Delta\Delta\text{I}_{\text{hh-CM}}$  by fluorescence measurements.  $\text{Cu}^{2+}$  binding to proteins usually causes fluorescence quench, by which the binding constants can be determined<sup>[15]</sup>. As  $\text{Cu}^+$  does not affect the fluorescence property of inteins studied in this work (data not shown), the fluorescence quenching induced by adding  $\text{Cu}^{2+}$  can only result from divalent copper, although the small amount of monovalent copper ion can be present in the system. Figure 3A shows the fluorescence spectra of  $\Delta\text{I-SM}$  in the presence of various amount of  $\text{Cu}^{2+}$ , which demonstrates a typical fluorescence quench of protein by metal ions. This result indicates the coordination of divalent copper to the intein. Figure 3B shows the quench efficiency as the function of  $\text{Cu}^{2+}$  concentration in the presence of 0.5 mM glycine. By fitting the curve of fluorescence quench, apparent binding constants ( $K_{\text{b(app)}}$ ) were obtained<sup>[15a]</sup>. Three inteins exhibit similar fluorescence quench pattern by the addition of  $\text{Cu}^{2+}$ , which gives apparent binding constants of  $5.88 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ ,  $5.26 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$  and  $3.57 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$  for  $\Delta\text{I-SM}$ ,  $\Delta\Delta\text{I}_{\text{hh-SM}}$  and  $\Delta\Delta\text{I}_{\text{hh-CM}}$ , respectively. Glycine was used as weak competitive chelator in order to prevent the formation of insoluble copper hydroxyl species, which can also abolish the contribution of weak interaction from nonspecific binding sites. Considering the coordination of  $\text{Cu}^{2+}$  to glycine ( $K_1 = 4.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ ,  $K_2 = 1.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  and  $\beta_2 = 6.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}$ )<sup>[16]</sup> and the competition of protein and glycine in the binding to  $\text{Cu}^{2+}$ , the real binding constant of  $\text{Cu}^{2+}$  to three inteins were calculated as  $1.00 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$ ,  $0.91 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$  and  $0.63 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$ ,

corresponding to the dissociation constant ( $K_d$ ) of 0.10 nM, 0.11 nM and 0.16 nM for  $\Delta I$ -SM,  $\Delta\Delta I_{hh}$ -SM and  $\Delta\Delta I_{hh}$ -CM, respectively. The measurements of binding Cu(II)-intein constants have been carried out in various concentration of glycine. Figure 3C shows that the consistent binding constants ( $K_d$ ) were obtained although the apparent binding constants ( $K_{d(app)}$ ) vary with glycine concentration. Similar results were observed in the  $Cu^{2+}$  reaction with three intein mutants. (Figure S1)

To confirm the binding affinity of  $Cu^{2+}$  to intein, competitive metal capture analysis (CMCA) has been carried out [16]. This method allows the direct comparison of metal binding affinity of proteins to other metal ligands with known binding constants. Three competitive Cu(II) chelators have been used in this assay, including histidine ( $\log K = 8.4$ ), *N*-(2-hydroxyethyl)-iminodiacetic acid ( $\log K = 10.6$ ) and EDTA ( $\log K = 15.9$ ) [16]. The binding competition between intein and chelators was assessed using a fluorescence assay. Results demonstrated that the fluorescence-quench by  $Cu^{2+}$  was not interrupted by 50 molar-equivalent of histidine to protein, while molar-equivalent of EDTA could nearly completely prevent the binding of  $Cu^{2+}$  to intein. 50 molar-equivalent of *N*-(2-hydroxyethyl)-iminodiacetic acid to protein deprive  $\sim 4/5$   $Cu^{2+}$  from intein, indicating the affinity of protein in the similar range of this ligand. This result is consistent with the measurement from fluorescence spectra.

UV-vis absorption spectra have also been carried out to study the coordination of  $Cu^{2+}$  to inteins. A strong absorption peak at 356 nm with  $\epsilon 4.6 \times 10^3 M^{-1} \cdot L^{-1}$ , resulting from  $S \rightarrow Cu^{2+}$  charge transfer (CT), appeared while  $Cu^{2+}$  titration to intein  $\Delta I$ -SM (Figure 4A). The wavelength and molar absorption coefficient of this peak are of the typical  $S \rightarrow Cu^{2+}$  CT peak [17]. To confirm this assignment, reactions have been carried out on the proteins with chemical modifications on cysteine and histidine, the two most favorable coordination residues of copper in proteins. Diethyl pyrocarbonate (DEPC) was used for histidine modification and iodoacetamide was used for cysteine modification [18]. Figure 4B shows that the characteristic peak (at 356 nm) remained in the reaction with histidine modified inteins, but disappeared in the reaction with cysteine modified intein. This result reveals that the absorption at 356 nm is from cysteine coordination. As redox reaction has been observed in this system (although slowly), the reaction of monovalent  $Cu^+$  with inteins has also been measured by UV spectra. The absence of this characteristic peak in the  $Cu^+$  reaction confirms the  $S \rightarrow Cu^{2+}$  charge transfer of this peak. Indeed, the  $Cu^+$  was generated slowly, while the CT peak was observed immediately after adding  $Cu^{2+}$  to intein.

Similar results were observed in the reactions of  $Cu^{2+}$  to three minimized inteins,  $\Delta I$ -SM,  $\Delta\Delta I_{hh}$ -SM and  $\Delta\Delta I_{hh}$ -CM. The absorption reached a maximum during the titration at  $[Cu^{2+}]/[Intein]$  about 1:1, indicating the stoichiometry of binding (the inset in Figure 4A). Data suggested the 1:1 binding of  $Cu^{2+}$  to inteins, which was confirmed by atomic absorption spectrometer (AAS) analysis on the base of equilibrium dialysis confirmed this result. (Table 1)

**Copper coordination environment in inteins:** X-ray absorption fine spectroscopy (XAFS) has been employed to acquire structural information about the copper coordination environment in inteins. To avoid redox reaction between  $Cu^{2+}$  and intein, the protein was frozen and lyophilized shortly after adding copper ion into

intein solution and the XAFS measurements were carried on protein powders.

The K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra of Cu(I) and Cu(II) intein complexes were compared in Figure 5A. The  $Cu^+$ -intein complex exhibits a rising edge at 8984 eV, which is the characteristic feature of copper(I) complexes, while  $Cu^{2+}$ -intein complex shows the pre-edge at 8980 eV and the first intense transition occurs at 8986 eV, typical for copper(II) complexes absorption [19]. This observation confirms the divalent state of copper ion in the  $Cu^{2+}$ -intein complex under the experimental condition. The XANES signal from  $Cu^{2+}$ -intein complex agrees with the four-coordination structure of Cu(II) complexes (Figure 5A) [19a]. The Fourier transform of the EXAFS oscillation function  $k^3\chi(k)$  are shown in Figure 5B. The data were best fit with a four-coordinate site, containing a 2S/N/O coordination environment. (Table 2) The theoretical simulation was obtained from inverse Fourier transforms based on the model of first and second nearest coordination shells and the data was superimposed with the best fits in Figure 5B (dashed line). The parameters obtained from these fits are listed in Table 2. The fitting of the spectrum revealed that the  $Cu^{2+}$  ion was bound to four atoms, including one N at 1.96 Å, two S at 2.29 Å and one O at 2.82 Å. This result was consistent with the previous UV-vis results, of which the  $Cu^{2+}$ -S interaction showed the characteristic absorption at 356 nm.

The  $Cu^{2+}$  binding sites in intein were further analyzed by two-dimensional (2D)  $^1H$   $^{15}N$  HSQC NMR spectra. Due to the paramagnetic effect, the  $Cu^{2+}$  binding significantly enhances the relaxation rates and thus broadens signals on NMR spectra. Since the relaxation rate enhancement is proportional to  $d^{-6}$  ( $d$  is the distance between metal and measured signals), the signals close to copper ion have more broadening (consequently less intensity) than other signals. The  $Cu^{2+}$  titration to inteins has been measured by  $^1H$   $^{15}N$  HSQC. (Figure S2) Results show that the signals near His73 residues and the two termini are significantly decreased by the addition of  $Cu^{2+}$ . This observation suggests that the Cys1 thiol, His73 imidazole, and C-terminal carboxylate are very likely the coordination sites of  $Cu^{2+}$  in inteins. Although the signals near residue 121 have the similar broadening, it is unlikely a binding site because the D121G mutation does not prevent such feature. This can be explained by the analysis of protein structure, in which the residue Gly121 is very close to the proposed  $Cu^{2+}$  binding sites (His73, Cys1 and Asn139) in inteins. Residues around Asn51 are also close to the binding site based on the crystal structure. Consequently, these residues nearby are significantly affected by the paramagnetic  $Cu^{2+}$  on NMR spectra.

**Inhibition of protein splicing by  $Cu^+$ :** As  $Cu^+$  is produced in the reaction between  $Cu^{2+}$  and inteins, it is interesting to know whether monovalent copper ion can bind to intein and whether it can contribute to the inhibition of intein splicing. The inhibition assay of  $Cu^+$  to intein splicing has been performed on a fusion protein of green fluorescence protein (GFP) with intein insertion adjacent to the residue 129 of GFP [20]. The GFP protein was interrupted by intein insertion, and the intact GFP can form after the spontaneous protein splicing. By measuring the fluorescence recovery in the presence of inhibitors, the inhibition efficiency can be quantitatively determined. This method has been employed in the measurement of  $Zn^{2+}$  inhibition of intein splicing [20]. In this work, the inhibition of  $Cu^+$  on RecA intein splicing has been measured and compared with

## Discussion

other divalent metal ions. Figure 6 shows that the inhibition efficiency of five metal ions is in the order of  $Zn^{2+} > Cu^+ > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$ . This result indicates that monovalent  $Cu^+$  possesses strong inhibition activities to the cis splicing of RecA intein. Similar to the  $Zn^{2+}$  inhibition, the  $Cu^+$  inhibition is reversible and EDTA can restore the protein splicing (data not shown). This result reveals that the coordination of  $Cu^+$  plays an important role in the inhibition. The inhibition property of divalent  $Cu^{2+}$  could not be performed on this assay because the presence of TCEP (required for triggering the protein splicing<sup>[20]</sup>) reduced  $Cu^{2+}$  to  $Cu^+$ . However, the strong inhibition activities of  $Cu^{2+}$  can be deduced based on its binding properties (see discussion below).

**Binding of  $Cu^+$  to inteins:** The binding stoichiometry of  $Cu^+$  to inteins was determined by atomic absorption spectroscopy (AAS) with equilibrium dialysis method. The 1:1 binding was observed for all three minimized inteins (Table S1). No effect was observed on the fluorescence and UV spectra upon  $Cu^+$  binding to inteins, due to the  $d^{10}$  electronic configuration of  $Cu^+$  (data not shown). Thus the binding constants of  $Cu^+$  could not be measured by these two methods. On the other hand, this result confirms that the protein spectra influenced by adding  $Cu^{2+}$  were solely due to divalent copper ions. The method of CMCA was used to estimate the affinity range of  $Cu^+$  binding inteins. Three  $Cu^+$  chelators were used in this assay, including pyridine, ethylenediamine and thiourea ( $\log K = 5.44, 10.8$  and  $15.4$ , respectively)<sup>[21]</sup>. The competition between intein and chelator was assessed using AAS analysis with equilibrium dialysis. Results demonstrated that the binding of  $Cu^+$  to protein was not interrupted by 20 molar-equivalent of pyridine to protein, while 20 molar-equivalent of thiourea could nearly completely prevent the binding of  $Cu^+$  to intein. 20 molar-equivalent of ethylenediamine to protein deprived  $\sim 1/2$   $Cu^{2+}$  from intein (table 3), indicating the affinity of protein in the similar range of ethylenediamine ( $\sim 10^{11} M^{-1}$ ).

The coordination environment of  $Cu^+$ -intein complex has been characterized by X-ray absorption. XANES spectrum in Figure 5A shows a typical cuprous edge at 8984 eV, and the feature of spectrum agrees with the four-coordination Cu(I) complexes<sup>[19f, 22]</sup>. The Fourier transform of the EXAFS oscillation function  $k^3\chi(k)$  are shown in Figure 5C and the data were best fit with four-coordination with a 3N/O coordination. The inverse Fourier transform of the first and second nearest shells of Cu(I)-intein is well reproduced by a four-coordination with three N atoms at 2.01 Å and one O ligand at 2.49 Å.

To confirm the uncoordinated cysteine in the cuprous complexes, CMCA analysis was carried out on the protein with chemical modification on cysteine by iodoacetamide. AAS measurement indicated that the cysteine modification has neglectable effect on the  $Cu^+$  binding to inteins, and the proteins still have similar strong binding affinity to  $Cu^+$ . (Table 3) This result confirms that cysteine is not the binding site of  $Cu^+$  in inteins.

2D  $^1H$   $^{15}N$  HSQC NMR spectroscopy was carried out for analyzing the  $Cu^+$  binding sites in inteins. While the paramagnetic  $Cu^{2+}$  broadening and decreasing signals on NMR spectra, the diamagnetic  $Cu^+$  generally perturbs the chemical shift of residues upon metal binding. However, the identification of binding sites was not achieved as a large number of signals were affected on the  $Cu^+$  titration, probably because the dimerization of inteins induced by Cu(I) coordination (see discussion below and table S2) perturbed protein interface and caused the signal shift of residues in the region.

The inhibition of zinc ion on intein splicing has been observed both *in vivo* and *in vitro*<sup>[7, 23]</sup>. Results demonstrated that both *trans* and *cis* splicing of RecA intein were inhibited by 2 mM  $ZnCl_2$ . Quantitative analysis showed the inhibition efficiency decreases in the order  $Zn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} \sim Ni^{2+} > Mg^{2+}$ . The inhibition of these divalent metal ions was reversible and EDTA can restore intein splicing. However, a recent study showed that the recovery of copper inhibition requires both EDTA and TCEP<sup>[10]</sup>. This observation suggests different inhibition mechanism of copper from zinc and other divalent metal ions.

The correlation of inhibition efficiency and binding constants of metal ions to inteins has been observed in our previous work<sup>[9]</sup>. Thermodynamics study suggested that the metal coordination caused the mobility restriction of key residues involved in the intein splicing, such as F-block histidine and C-terminal residues. Divalent copper, on the other hand, possesses intermediate oxidation property ( $E_{1/2} = 0.159$  V), often involved in the redox reaction with proteins containing cysteine residues<sup>[11a, 24]</sup>. Cys1, the residue at the splicing junction, is the key residue in N-S acyl shift, the first step of the four-step intein splicing mechanism<sup>[12]</sup>. Therefore,  $Cu^{2+}$  oxidation of C1 will inhibit N-S acyl shift in addition to restricting the motions of conserved residues by coordination. Indeed, we have detected redox reaction between  $Cu^{2+}$  and inteins based on the formation of  $Cu^+$  and decrease of thiol group content of inteins. However, in the case of *cis* splicing of RecA intein, the redox occurred with a moderate reaction rate ( $k \sim 10^{-4} s^{-1}$  at 25 °C). Therefore, the  $Cu^{2+}$  oxidation plays the role in the intein inhibition only at the late stage of reactions. The UV and fluorescence measurements indicated that the coordination of  $Cu^{2+}$  to inteins took place quickly, which should play the major role of intein inhibition at the initial stage. Thus, the  $Cu^{2+}$  oxidation, which occurred slowly after coordination, could play a secondary role of the inhibition.

Several crystal structures revealed that zinc bound to key residues of inteins, although the binding residues vary among inteins<sup>[8]</sup>. The  $Zn^{2+}$  coordination in RecA intein does not affect the protein structure, including the residues around the binding site. Although zinc binds to the key residues in RecA intein, Cys1 does not coordinate to zinc in the primary binding site in the crystal structure. The cysteine coordination to zinc has been observed in the crystal structure of two other inteins from PI-SceI VMA and DnaE, in which the thiol from C-extein C+1 is involved in the coordination<sup>[8a, 8c]</sup>. The different coordination modes and structural variations around the zinc binding sites probably resulted from the substantial sequence difference among the inteins studied<sup>[8b]</sup>. In this work, we observed  $Cu^{2+}$  coordination to Cys1 residue, resulting strong  $S \rightarrow Cu^{2+}$  CT absorption and protein fluorescence quenching. Chemical modification on cysteine residue confirmed the  $Cu^{2+}$  coordination to Cys1, which is the only cysteine residue in inteins studied in this work. NMR and EXAFS studies suggested that the His73 and C-terminal carboxylate also involved in the Cu(II) coordination.

The AAS measurements revealed 1:1 binding of  $Cu^+$  to inteins, which explains the inhibition of monovalent copper ion. The inhibition assay based on GFP-Intein fusion protein indicated that 1 mM  $Cu^+$  could inhibit  $\sim 83\%$  intein splicing. This inhibition efficiency is slightly less than  $Zn^{2+}$ , but stronger than  $Ni^{2+}$  and other divalent metal ions measured in this work. The inhibition efficiency

of five metal ions follows the order of  $Zn^{2+} > Cu^+ > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$ . CMCA analysis indicated that the binding affinity of  $Cu^+$  to intein is rather high ( $K \sim 10^{11} M^{-1}$ ). The strong inhibition efficiency of  $Cu^+$  raised the question of binding sites in inteins. EXAFS measurements suggested a 3N/O coordination of  $Cu^+$ , which is identical to environment of  $Zn^{2+}$  coordination in RecA intein (Glu424, His429, His439 and Asn440), according to the crystal structure and NMR study in solution<sup>[8b]</sup>. Because of the isoelectronicity of  $Cu^+$  and  $Zn^{2+}$ , these two ions often share a similar coordination structure of tetrahedron<sup>[25]</sup>. Thus, the coordination pocket in intein for  $Zn^{2+}$  is likely suitable for  $Cu^+$  as well. As the  $Zn^{2+}$  coordinates to four residues from two different intein molecules and zinc coordination induces the protein dimerization of RecA inteins, DLS measurement has been carried out to verify the  $Cu^+$  coordination in inteins. Results showed that with  $Cu^+$  binding, the intein formed dimer relative to apo proteins, which agrees with the similar coordination of  $Cu^+$  to  $Zn^{2+}$  in inteins. (Table S2)

In addition to the divalent metal ions studied in the literature<sup>[7]</sup>, the inhibition efficiency of  $Mn^{2+}$  has also been measured in this work.  $Mn^{2+}$  demonstrated the lowest inhibition efficiency among metal ions studied. It has been proposed that the inhibition efficiency of metal ions correlates to the binding constant, and the lowest binding constant of  $Mn^{2+}$  has been detected to RecA inteins<sup>[9]</sup>. Therefore, the low inhibition efficiency of  $Mn^{2+}$  observed in this work provided an additional evidence for our previous hypothesis.

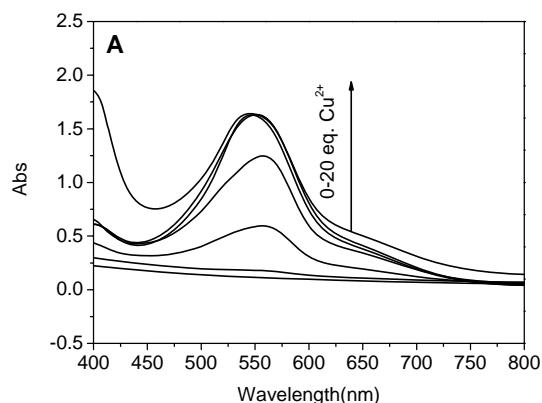
Zinc has the highest inhibition efficiency among those divalent metal ions measured in the reference. The efficient inhibitory effect has been associated to its high binding affinity of coordination to key residues in intein. The binding constant of  $Cu^{2+}$  to inteins has been measured by fluorescence and CMCA method in this work. Although zinc binding constants vary over one order of magnitude among three intein mutants (from 0.29 nM  $\sim$  6.8 nM), the  $Cu^{2+}$  binding constants are similar in these proteins (from 0.098 nM  $\sim$  0.16 nM). This result indicates the higher binding affinity of  $Cu^{2+}$  than that of  $Zn^{2+}$ . As  $Cu^{2+}$  also coordinates to key residues of intein, including thiol group of Cys1, the high inhibition efficiency can be expected.

The coordination of Cys1 thiol to  $Cu^{2+}$  has been supported by all measurements carried out in this work. The EXAFS spectrum and NMR measurement suggested the binding site at Cys1, His73 and Asn139. As Cys1 is the only cysteine residue in the inteins and 1:1 ratio of  $Cu^{2+}$  binding to inteins has been observed, 2S/N/O coordination suggests that the coordination sulfur and two  $Cu^{2+}$  atoms are bridged between two protein molecules. DSL measurement confirmed the dimerization of intein upon  $Cu(II)$  coordination. These coordination residues are very close in space and form a catalysis core according to the crystal structures<sup>[8b]</sup>. While the two termini (Cys1 and Asn139) are directly involved in the protein splicing process, the B-block histidine (His73) is highly conserved in all inteins. A recent study revealed that His73 plays an important role of acid-base catalysis during intein splicing by a  $pK_a$  shift mechanism<sup>[26]</sup>. The  $pK_a$  of histidine imidazole decreases over four units from precursor ( $pK_a = 7.3$ ) to spliced intein ( $pK_a < 3.5$ ). Therefore, the coordination of  $Cu^{2+}$  to these three residues must interrupt the intein function substantially.

It is well known that cuprous complexes are more favorable for sulfur coordination than cupric compounds according to HSAB principle. Thus it is surprising that  $Cu(I)$  does not coordinate to

cysteine in intein complexes while  $Cu(II)$  does. To verify the cysteine coordination in the cuprous complexes, CMCA analysis was carried out on the protein with chemical modification by iodoacetamide, which shows that the cysteine modification has only negligible influence on  $Cu^+$ -intein binding affinity. This confirms that Cys1 is not involved in the  $Cu(I)$  coordination. According to the binding site analysis,  $Cu(I)$  likely take over the zinc position in the crystal structure of  $\Delta I$ -SM. It has been observed that the zinc coordination has large variation among inteins. Zinc binding to cysteine has detected in several inteins, but not in the RecA intein<sup>[8a, 8c]</sup>. Since intein is not a metalloprotein, there is no specific metal binding site in this protein. Thus, the local structure variation in protein may affect the binding affinity significantly. It has been demonstrated by the crystal structure that two zinc atoms bind to two protein molecules in an asymmetric geometry in RecA intein, and the four residues provide a proper tetrahedral coordination sites for zinc binding. This binding site is probably occupied by  $Cu(I)$  since mono-valent copper prefers such tetrahedral coordination structure as well. In contrast, four-coordinated  $Cu(II)$  complexes prefer square-plane coordination structure and do not fit the zinc binding site. The coordination preferences result in different binding sites of two copper ions. The detailed conformation will come from crystal structure of protein-metal complexes, which is being carried out in our laboratory.

Two roles of  $Cu^{2+}$  have been observed in the intein interaction. As a labile metal ion,  $Cu^{2+}$  coordinates to intein very quickly. The strong binding to key residues could be the major reason of inhibition. After copper coordination, the spontaneous redox reaction between  $Cu^{2+}$  and cysteine thiol occurs slowly, which could be the second reason of inhibition since thiol is required in the intein splicing. This result explains the dual role of  $Cu^{2+}$  in the inhibition of intein splicing.



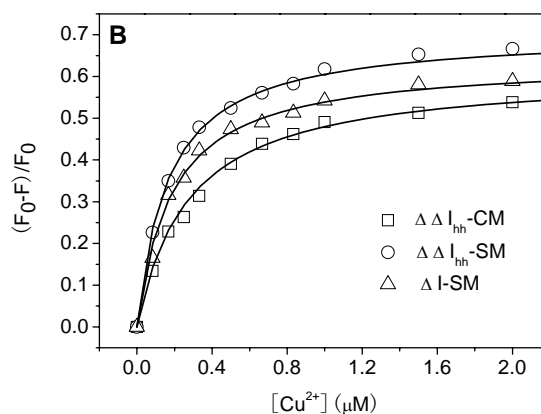
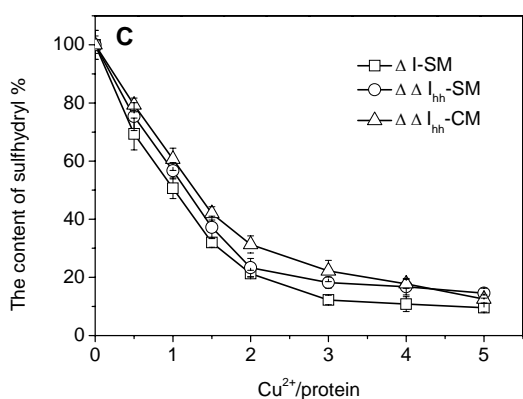
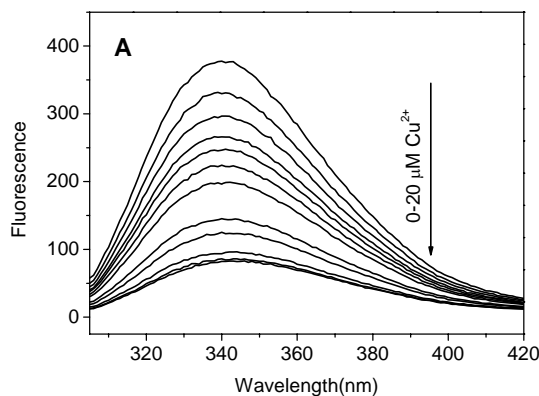
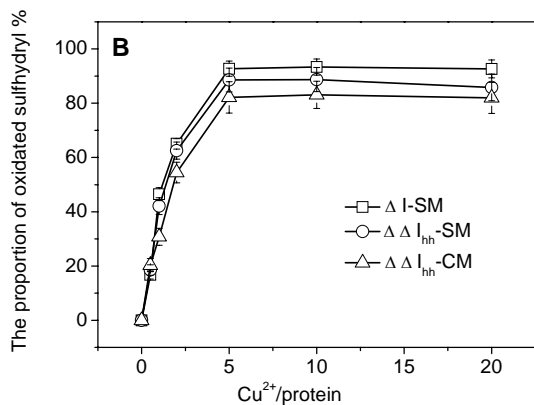


Figure 1. (A) UV-vis absorption spectra of  $\Delta I$ -SM in the presence of 4 mM BCA and various amount of  $\text{Cu}^{2+}$ . Each measurement was performed 24 hours after adding  $\text{Cu}^{2+}$  ions. (B) The oxidation percentage of thiol group as function of the ratio of  $\text{Cu}^{2+}$  to protein in the reaction of three inteins. The oxidation amount of thiol was based on the formation of  $\text{Cu}^+$  measured on the absorption at 562 nm. (C) The content of thiol in the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  was measured by DTNB assay at 412 nm. The thiol content was measured 24 hours after the addition of  $\text{Cu}^{2+}$  ions into protein solution, and excess of free  $\text{Cu}^{2+}$  was removed by EDTA before measurement. Symbols for inteins are annotated in the figure. Figure Caption.

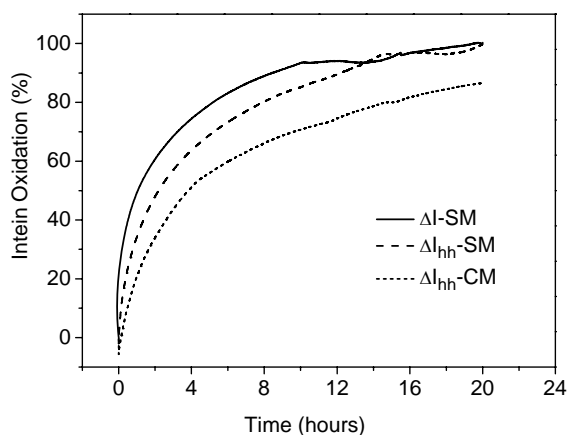
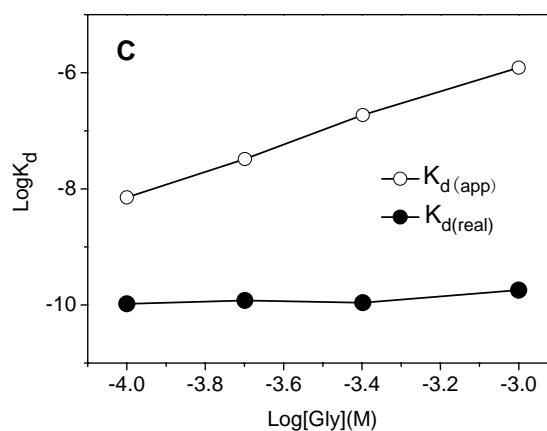


Figure 3. Fluorescence of RecA inteins quenched by  $\text{Cu}^{2+}$  ions in the presence of 0.5 mM glycine. (A) The fluorescence spectra of 1  $\mu\text{M}$   $\Delta\Delta I_{hh}$ -SM titrated by 0-20  $\mu\text{M}$   $\text{Cu}^{2+}$  in presence of 0.5 mM glycine and 20 mM Tris-HCl buffer, pH 7.4. (B) Variation of the extent of fluorescence quenching of inteins.  $[(F_0-F)/F_0]$ , where  $F_0$  and  $F$  are the fluorescence intensities at 340 nm in the absence and in the presence of  $\text{Cu}^{2+}$ , respectively. Data were fitted using the one site binding (hyperbola) equation  $Y = B_{\max} * X / (K_{d(\text{app})} + X)$  (where  $B_{\max}$  is the maximum extent of quenching and  $K_{d(\text{app})}$  is the apparent dissociation constant). (C) The apparent and real dissociation constants of  $\Delta\Delta I_{hh}$ -SM measured in various concentration of glycine. The real dissociation constants were calculated by  $K_d = K_{d(\text{app})} * (K_{d1}/[\text{Gly}]) * (K_{d2}/[\text{Gly}])$  [158].

Figure 2. Kinetic process of the redox reaction between 250  $\mu\text{M}$   $\text{Cu}^{2+}$  and 50  $\mu\text{M}$  inteins at 25  $^{\circ}\text{C}$  in the presence of 4 mM BCA in 20mM Tris-HCl pH 7.4. The quantification of oxidation was determined by the amount of  $\text{Cu}^+$ -BCA measured on UV at 562 nm.

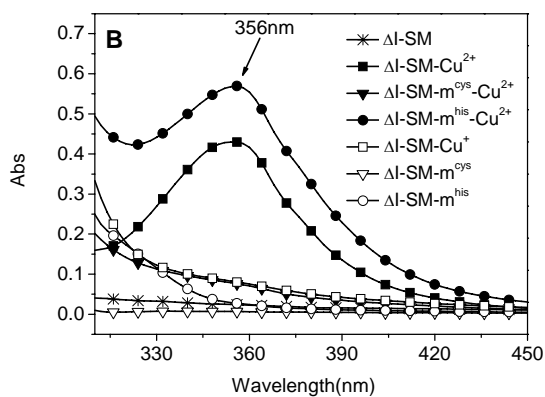
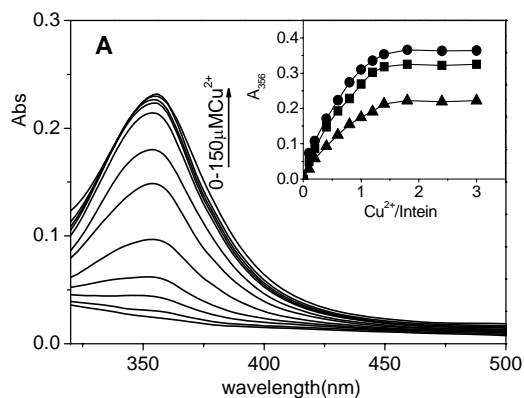


Figure 4. Interaction of copper ions and inteins. (A) The UV-vis titration of  $\text{Cu}^{2+}$  to  $\Delta\text{I-SM}$  in 20mM Tris-HCl buffer, pH 7.4. The insertion depicts the absorption at 356 nm as a function of the ratio of  $\text{Cu}^{2+}$  to three intein. ( $\blacktriangle$ ) for  $\Delta\text{I-SM}$ ; ( $\bullet$ ) for  $\Delta\Delta_{\text{His}}\text{-SM}$  and ( $\blacksquare$ ) for  $\Delta\Delta_{\text{His}}\text{-CM}$ . (B) The UV-vis absorption spectra of chemically modified  $\Delta\text{I-SM}$  in the absence and presence of  $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{Cu}^+$  ions.  $\Delta\text{I-SM-m}^{\text{Cys}}$  and  $\Delta\text{I-SM-m}^{\text{His}}$  indicate the chemically modified residue in  $\Delta\text{I-SM}$  intein. 30  $\mu\text{M}$   $\Delta\text{I-SM}$  and 40  $\mu\text{M}$   $\Delta\text{I-SM-m}^{\text{Cys}}$  and  $\Delta\text{I-SM-m}^{\text{His}}$  were used in the UV-vis measurements.

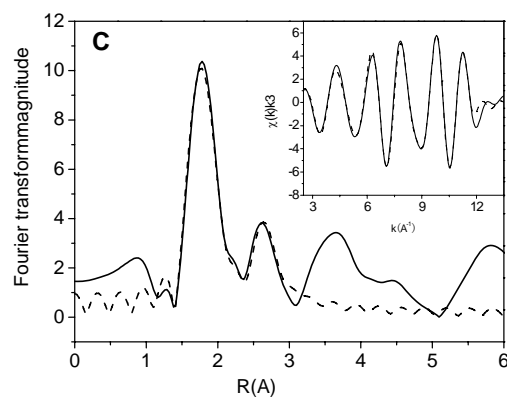
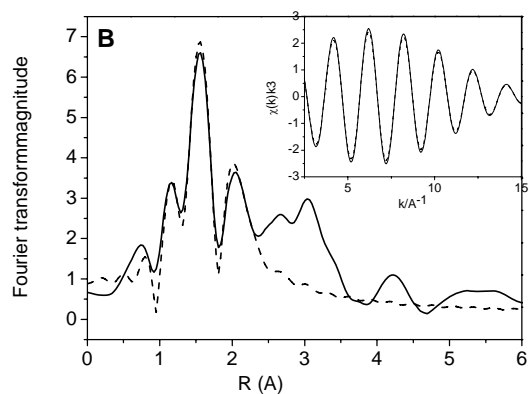
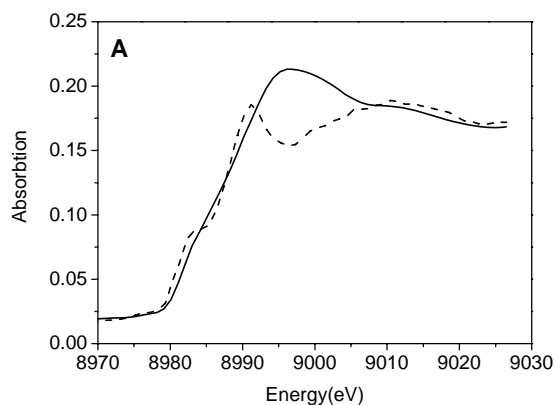


Figure 5. (A) Copper K-edge XANES data from  $\text{Cu}^+$ -intein complex (dash line) and  $\text{Cu}^{2+}$ -intein complex (solid line). (B) and (C) The Fourier transform of the EXAFS oscillation function  $k^3\chi(k)$ . The inserts are  $k^3\chi(k)$  for the first and second nearest shells for Cu-intein complexes. Solid line: experimental data; dash line: simulation result. (B)  $\text{Cu}^{2+}$ -intein complex was best fitted with two sulfur ligands at 2.29 Å, one nitrogen ligand at 1.96 Å and one oxygen ligand at 2.82 Å. (C)  $\text{Cu}^+$ -intein complex was best fitted with three nitrogen ligands at 2.01 Å and one oxygen ligand at 2.49 Å

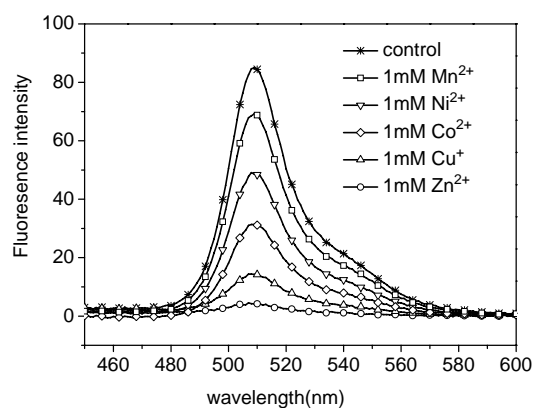


Figure 6. Inhibition of recA intein splicing by  $\text{Cu}^+$  and the comparison with divalent metal ions based fluorescence recovery of in GFP-Intein fusion. The detailed method was reported in the reference.<sup>[20]</sup>

Table 1. The binding constants and stoichiometry of Cu<sup>2+</sup> to inteins.

Inteins	Dissociation Constants [a]		Stoichiometry	
	K <sub>d(app)</sub> (μM)	K <sub>d</sub> (nM)	UV-vis [b]	AAS [c]
ΔI-SM	0.17 ± 0.03	0.10 ± 0.02	1.03	1.05
ΔΔI <sub>hh</sub> -SM	0.19 ± 0.02	0.11 ± 0.01	1.25	1.21
ΔΔI <sub>hh</sub> -CM	0.28 ± 0.05	0.16 ± 0.03	1.38	0.96

[a] K<sub>d(app)</sub> was obtained from the fluorescence quench data ( Fig. 3B). [b] The stoichiometry was obtained from UV-vis data (Fig. 4A). [c] AAS measurements were performed on the equilibrium dialysis samples by subtract copper concentration in solution from protein in dialysis tubing.

Table 2. Fitting results of the EXAFS spectra on copper-intein complex using the NSRLXAFS3.0 software package.

	Coordination	Ligand	Bond length	Debye-Waller
	number		R	factor
	N		(Å)	σ <sup>2</sup> (Å <sup>2</sup> )
Cu(II)-Intein	4	2 S	2.29(3)	0.0042(5)
		1 N	1.96(2)	0.0012(3)
		1 O	2.82(6)	0.0092(8)
Cu(I)-Intein	4	3 N	2.01(2)	0.0029(6)
		1 O	2.49(1)	0.012(2)

Table 3. Competitive metal capture analysis of Cu<sup>+</sup> binding to intein.

Competitive chelators [a]	retention Cu% [b]	
	ΔI <sub>hh</sub> -CM	ΔI <sub>hh</sub> -CM-m <sup>Cys</sup>
Pyridine	99.4	99.1
Ethylenediamine	56.6	61.7
Thiourea	1.3	3.3

[a] The concentration of competitive chelators is 20 molar-equivalent to inteins. [b] The percentage of Cu retention in protein was calculated based on CMCA experiment.

## Conclusion

This work has studied the interactions between inteins and copper in detail. Both Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> can bind to inteins strongly (nanomolar binding affinity), although the binding sites vary between two copper ions. The copper binding sites have been analyzed by EXAFS and 2D NMR spectra. While Cu<sup>2+</sup> binds to two terminal residues and the B-block histidine, Cu<sup>+</sup> very likely takes over the zinc binding site in the intein. The different binding selectivity is probably due to the coordination geometry of the two ions. Both cuprous and cupric ions coordinate to the key residues of the intein, resulting in the inhibition of protein splicing. An *in vitro* assay showed that Cu<sup>+</sup>, which possesses similar binding affinity and sites to zinc, has a comparable inhibition efficiency to zinc. Although the mutation in three minimized intein mutants caused different splicing/cleavage activities, they have similar binding properties in the copper interactions, suggesting that this metal ion binding is a fundamental property of inteins.

## Experimental Section

**Expression and Purification of inteins-** Three minimized inteins, fused with chitin binding domain (CBD) at N-terminus, were overexpressed in *Escherichia coli* host strain JM101 as described previously<sup>[8b]</sup>. The expression plasmids were generous gifts from Marlene Belford. The expressed proteins were purified using affinity chromatography with chitin beads (New England Biolabs). The CBD tag was cleaved by dithiothreitol (DTT) and then the inteins were released. The purity of inteins was checked by SDS-PAGE, and HSQC NMR spectra show a single set of peaks consistent with published data. EDTA (2 mM) was present during the purification process in order to obtain metal free inteins. The final proteins were ultrafiltered extensively against 20 mM Tris-HCl buffer (pH7.4) to remove the EDTA and DTT. All preparation was performed under N<sub>2</sub> in order to protect thiol in cysteine. Protein concentration was determined by UV absorption using a calculated molar extinction coefficient of 19480 M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> at 280 nm.

**Fluorescence measurements:** The fluorescence measurements were carried out on a Shimadzu RF-5301PC spectrofluorometer using a path length of 10 mm and excitation at 295 nm by scanning the emission spectra between 305 and 450 nm. The bandwidth for both excitation and emission spectra was 5 nm. For copper interaction, fluorescence measured by adding appropriate amount of CuCl<sub>2</sub> to 1 μM inteins in the presence of 20 mM Tris-HCl buffer pH 7.4 and varying concentration of glycine (from 100 μM to 1 mM). The weak competitive chelator (glycine) was used for abolishing the contribution of weak interaction from nonspecific binding sites, and preventing the formation of insoluble copper hydroxyl species. 2 mM TCEP was added in the measurement of Cu<sup>+</sup> interaction. All experiments were performed at 25°C.

**UV-vis Absorption measurements-** UV-vis absorption spectra of the Copper ions bound inteins in 20 mM Tris/HCl (pH 7.4) were recorded from 200 to 1000 nm at a Hitachi U-2801 spectrophotometer. The kinetic measurements were carried out on Agilent 8453 spectrophotometer equipped with Peltier Temperature Controller at 25°C. All experiments were repeated three times.

**NMR Measurement-** NMR spectra were collected at 25 °C on a Bruker 600 MHz spectrometer equipped with a cryogenic probe. NMR samples were prepared in phosphate buffer at pH 7.0 containing 10% D<sub>2</sub>O. 500 μL of 0.3 mM uniformly <sup>15</sup>N-labeled inteins were used. Copper titrations were performed on two-dimensional <sup>1</sup>H <sup>15</sup>N HSQC spectra. Data were obtained with a spectral width of 10800 Hz in the <sup>1</sup>H dimension and 2400 Hz in the <sup>15</sup>N dimension and 32 scans of 2048 real time points for each of 128 t<sub>1</sub> increments were recorded. The <sup>15</sup>N dimension was zero-filled to 256 points. The data were processed with NMR pipe and analyzed with Sparky. Complete peak assignments have been reported previously<sup>[27]</sup>.

**X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy:** The Cu K-edge XAFS spectra were measured at the beamline U7C of National Synchrotron Radiation Laboratory (NSRL) of China. The electron beam energy is 0.8 GeV and the maximum stored current was 250 mA. The incident X-ray beam is generated by a non-dispersive silicon double-crystal monochromator with 111 symmetric reflections. The X-ray harmonics were minimized by detuning the two flat Si(111) crystal monochromators to about 70% of the maximum incident light intensity. The XAFS spectra were measured at room temperature in fluorescence mode using a 7-element pixel high purity Ge solid-state detector with 45° incidence angle. Protein were lyophilized shortly after adding copper ions to intein solution and measured in powder samples. The data analysis was processed using the NSRLXAFS3.0 software package<sup>[28]</sup> with the standard data analysis procedures<sup>[29]</sup>. The theoretical backscattering amplitude and phase shift functions were calculated by the FEFF7 code<sup>[30]</sup>.

**Copper binding assay:** The copper bound to protein was determined by equilibrium dialysis and the amount of copper was measured by AAS (AAnalyst 800, Perkin Elmer, USA). The protein samples were dialyzed against the sample buffer containing 50 μM copper ions with 3 KDa molecular weight cut off (MWCO) dialysis tubing. Solution outside of dialysis bag was measured as the reference. The stoichiometry was obtained from the concentration of copper and protein.

**Inhibition assay:** An *in vitro* inhibition assay has been performed on the GFP-intein fusion protein<sup>[20]</sup>. The protein expression plasmids were generous gifts from Henry Paulus. The expressed fusion protein has a RecA intein insertion adjacent to the residue 129 of GFP protein. The protein was overexpressed in *Escherichia coli* host strain BL21, and the renaturation and purification were performed as described previously<sup>[20]</sup>. The renatured fusion protein was incubated with 1 mM concentration of various metal ions

at 25 °C for 18 hours. Protein splicing was monitored by fluorescence measurements.

**Competitive metal capture analysis:** The CMCA was performed as described previously [16]. For Cu<sup>2+</sup> binding measurement, fluorescence spectra were recorded before and after adding competitive chelators into Cu<sup>2+</sup>-intein solution. The binding competition results were obtained from the recovery of fluorescence quenched by Cu<sup>2+</sup>. For the Cu<sup>+</sup> binding measurement, the 1:1 Cu-intein solution was mixed with the required molar-equivalent of competitive chelators for 12 hours at 4 °C before dialysis (3 kDa MWCO). The copper bound to protein was analyzed by AAS after dialysis.

## Acknowledgements

We are grateful to Dr. Marlene Belfort, Dr. Henry Paulus and Dr. Chunyu Wang for continued support and helpful discussions. This work was supported by the National Basic Research Program of China (973 Program, 2009CB918804), NSFC (No. 20873135), the Cultivation Fund of the Key Scientific and Technical Innovation Project, Ministry of Education of China (No. 707036) and Synchrotron Radiation Fund of Innovation Project of Ministry of Education (No.20080160S). Y. L. is grateful to Chinese Academy of Sciences for the One Hundred Talent Project.

- [1] [1] a) H. Paulus, *Chemical Society Reviews* **1998**, *27*, 375-386; b) H. Paulus, *Annu Rev Biochem* **2000**, *69*, 447-496; c) M. Q. Xu and T. C. Evans, Jr., *Curr Opin Biotechnol* **2005**, *16*, 440-446; d) V. Muralidharan and T. W. Muir, *Nat Methods* **2006**, *3*, 429-438.
- [2] a) J. P. Gogarten, A. G. Senejani, O. Zhaxybayeva, L. Olendzenski and E. Hilario, *Annual Review of Microbiology* **2002**, *56*, 263-287; b) F. B. Perler, *Nucleic Acids Res* **2002**, *30*, 383-384.
- [3] a) V. Derbyshire, D. W. Wood, W. Wu, J. T. Dansereau, J. Z. Dalgaard and M. Belfort, *Proc Natl Acad Sci U S A* **1997**, *94*, 11466-11471; b) K. Shingledecker, S.-q. Jiang and H. Paulus, *Gene* **1998**, *207*, 187-195.
- [4] T. C. Evans, Jr., M. Q. Xu and S. Pradhan, *Annu Rev Plant Biol* **2005**, *56*, 375-392.
- [5] R. Xu, B. Ayers, D. Cowburn and T. W. Muir, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1999**, *96*, 388-393.
- [6] T. Ozawa, T. M. Takeuchi, A. Kaihara, M. Sato and Y. Umezawa, *Anal Chem* **2001**, *73*, 5866-5874.
- [7] K. V. Mills and H. Paulus, *Journal of Biological Chemistry* **2001**, *276*, 10832-10838.
- [8] a) P. Sun, S. Ye, S. Ferrandon, T. C. Evans, M. Q. Xu and Z. Rao, *J Mol Biol* **2005**, *353*, 1093-1105; b) P. Van Roey, B. Pereira, Z. Li, K. Hiraga, M. Belfort and V. Derbyshire, *J Mol Biol* **2007**, *367*, 162-173; c) B. W. Poland, M. Q. Xu and F. A. Quiocho, *J Biol Chem* **2000**, *275*, 16408-16413.
- [9] L. Zhang, Y. Zheng, Z. Xi, Z. Luo, X. Xu, C. Wang and a. Y. Liu, *Molecular BioSystems* **2009**, *5*, 644-650.
- [10] B. Dassa, G. Amitai, J. Caspi, O. Schueler-Furman and S. Pietrokovski, *Biochemistry* **2007**, *46*, 322-330.
- [11] a) R. Munday, C. M. Munday and C. C. Winterbourn, *Free Radical Biology and Medicine* **2004**, *36*, 757-764; b) Cavallin, D. Demarco, S. Dupre and G. Rotilio, *Archives of Biochemistry and Biophysics* **1969**, *130*, 354-361; c) Y. Ohta, N. Shiraishi, T. Nishikawa and M. Nishikimi, *Biochimica Et Biophysica Acta-General Subjects* **2000**, *1474*, 378-382.
- [12] T. C. Evans and M.-Q. Xu, *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 4869-4884.
- [13] a) P. W. Riddles, R. L. Blakeley and B. Zerner, *Anal Biochem* **1979**, *94*, 75-81; b) P. J. Britto, L. Knipling, P. McPhie and J. Wolff, *Biochemical Journal* **2005**, *389*, 549-558.
- [14] a) H. B. Gray, B. G. Malmstrom and R. J. P. Williams, *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2000**, *5*, 551-559; b) H. B. Liu, H. N. Zhu, D. K. Eggers, A. M. Nersissian, K. F. Faull, J. J. Goto, J. Y. Ai, J. Sanders-Loehr, E. B. Gralla and J. S. Valentine, *Biochemistry* **2000**, *39*, 8125-8132; c) E. I. Solomon, D. W. Randall and T. Glaser, *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *200-202*, 595-632.
- [15] a) G. S. Jackson, I. Murray, L. L. P. Hosszu, N. Gibbs, J. P. Waltho, A. R. Clarke and J. Collinge, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2001**, *98*, 8531-8535; b) M. F. Ahmad, D. Singh, A. Taiyab, T. Ramakrishna, B. Raman and C. M. Rao, *Journal of Molecular Biology* **2008**, *382*, 812-824.
- [16] A. R. Thompsett, S. R. Abdelraheim, M. Daniels and D. R. Brown, *Journal of Biological Chemistry* **2005**, *280*, 42750-42758.
- [17] A. Hanaki, Y. Funahashi and A. Odani, *J Inorg Biochem* **2006**, *100*, 305-315.
- [18] Y. Rahimi, S. Shrestha, T. Banerjee and S. K. Deo, *Analytical Biochemistry* **2007**, *370*, 60-67.
- [19] a) L. S. Kau, D. J. Spira-Solomon, J. E. Penner-Hahn, K. O. Hodgson, E. I. and Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6433-6442; b) M. D. Wirt, L. Bubacco and J. Peisach, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 2377-2381; c) R. A. Pufahl, C. P. Singer, K. L. Peariso, S. J. Lin, P. J. Schmidt, C. J. Fahrni, V. C. Culotta, J. E. Penner-Hahn and T. V. Ohalloran, *Science* **1997**, *278*, 853-856; d) F. Arnesano, L. Banci, I. Bertini, I. C. Felli, C. Luchinat and A. R. Thompsett, *J Am Chem Soc* **2003**, *125*, 7200-7208; e) M. Ralle, S. Lutsenko and N. J. Blackburn, *Journal of Biological Chemistry* **2003**, *278*, 23163-23170; f) X. Jian, E. C. Wasinger, J. V. Lockard, L. X. Chen and C. He, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 10869-10871.
- [20] J. P. Gangopadhyay, S. Q. Jiang and H. Paulus, *Anal Chem* **2003**, *75*, 2456-2462.
- [21] J. G. Speight in *Inorganic chemistry Vol. 16* (Ed. J. G. Speight), McGraw-Hill New York, **2005**, pp. 1368,1374,1378.
- [22] L. Basumallick, R. Sarangi, S. D. George, B. Elmore, A. B. Hooper, B. Hedman, K. O. Hodgson and E. I. Solomon, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 3531-3544.
- [23] I. Ghosh, L. Sun and M. Q. Xu, *J Biol Chem* **2001**, *276*, 24051-24058.
- [24] a) M. J. Burkitt, *Archives of Biochemistry and Biophysics* **2001**, *394*, 117-135; b) X. F. Wang and M. S. Cynader, *Journal of Neuroscience* **2001**, *21*, 3322-3331; c) R. A. Patterson, D. J. Lamb and D. S. Leake, *Atherosclerosis* **2003**, *169*, 87-94.
- [25] E. Wiberg, N. Wiberg and A. F. Holleman in *The Zinc Group, Vol. Eds.: E. Wiberg, N. Wiberg and A. F. Holleman*, Academic Press, California, **2001**, p. 1296.
- [26] Z. M. Du, P. T. Shemella, Y. Z. Liu, S. A. McCallum, B. Pereira, S. K. Nayak, G. Belfort, M. Belfort and C. Y. Wang, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 11581-11589.
- [27] Z. M. Du, Y. Z. Liu, Y. C. Zheng, S. McCallum, J. Dansereau, V. Derbyshire, M. Belfort, G. Belfort, P. Van Roey and C. Y. Wang, *Biomolecular Nmr Assignments* **2008**, *2*, 111-113.
- [28] Z. wenjie, b. He, Z. Li and W. shiqiang, *Journal of University of Science and Technology of China* **2001**, *31*, 328.
- [29] D. E. Sayers and B. A. Bunker in *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES Vol. Eds.: D. C. Koningsberger and R. Prins*, Wiley, New York, **1988**, pp. 211-253.
- [30] J. J. Rehr, R. C. Albers and S. I. Zabinsky, *Physical Review Letters* **1992**, *69*, 3397-3400.

# 同步辐射真空紫外光电离质谱技术在燃烧化学研究中的新应用\*

李玉阳, 齐飞<sup>1)</sup>

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

**摘要:** 具有高灵敏度、可以有效区分同分异构体和探测自由基的新型燃烧诊断技术——同步辐射真空紫外光电离质谱 (SVUV-PIMS) 技术是目前最先进的燃烧诊断技术, 其在层流预混火焰结构中的应用是燃烧化学研究中的里程碑性的事件。本文将对近年来 SVUV-PIMS 技术在燃烧化学研究中的新应用进行了总结, 如低压层流预混火焰、流动反应器热解、常压扩散火焰、催化氧化、等离子体诊断、多环芳烃和碳烟分析等。在各种燃烧体系中, SVUV-PIMS 技术均能够对包括同分异构体和自由基在内的中间体进行全面鉴别, 并定量计算其浓度分布, 成为发展和验证动力学模型的有力工具。

**关键词:** 同步辐射真空紫外光电离; 分子束质谱; 燃烧化学; 中间体

## 1 引言

燃烧为当今社会提供了约 90% 的能源, 但也产生了大量的污染物, 对人类健康和环境安全具有严重的危害性。另外, 大量化石燃料的燃烧引发了人们对于“能源危机”的担忧。如何有效地利用现有燃料、发展新型可再生燃料、减少燃烧污染物排放, 成为目前燃烧化学的重点研究内容。燃烧化学是一门包含化学反应热力学和化学反应动力学的综合学科。目前燃烧化学研究的难点在于燃烧系统的复杂性、燃烧中间体的多样性和自由基的不稳定性, 这些问题都迫切需要燃烧诊断学的发展。

燃烧诊断学致力于探测燃烧中的各种化学物质。传统诊断方法可分为无扰动光谱诊断法和有扰动的取样诊断法。前者可用于探测简单的燃烧中间体, 但难以用于探测及区分复杂的产物。后者对火焰造成扰动, 但却是唯一能够灵敏地探测燃烧中间体的方法, 因而比光谱法应用更广泛。需要指出的是, 传统的取样法多与色谱联用, 在中间体探测方面存在二次反应、冷凝、相平衡等问题。与之相比, 分子束取样直接结合质谱的方法已经在很多领域内得到了应用。采用超声分子束取样可以有效冷却采样, 以探测不稳定产物。电子轰击和激光光电离都可作为电离源, 但前者能量分辨率, 产生碎片多, 后者虽然产生碎片少, 但调谐起来较为困难, 因此不适于区分同分异构体。

近年来, 同步辐射真空紫外光电离质谱技术 (SVUV-PIMS) 被应用于低压预混火焰的诊断, 成功地证明了该方法具有低碎片、高灵敏度、可区分同分异构体等优点。目前世界上有两台同 SVUV-PIMS 装置用于燃烧研究。第一台装置位于美国劳伦斯伯克利国家实验室的先进光源, 专门用于预混火焰的研究; 我们的装置位于合肥国家同步辐射实验室 (NSRL)。本文旨在报告近年来 SVUV-PIMS 技术在燃烧化学领域的最新应用进展。

## 2 同步辐射真空紫外光电离质谱技术

### 2.1 光束线

\* 基金项目: 国家自然科学基金 (20533040); 国家科技部 973 项目 (2007CB815204); 国家科技部 (2007DFA61310)

<sup>1)</sup> Email: Fei Qi (fqi@ustc.edu.cn)

SVUV-PIMS 装置由光束线、分子束取样系统和燃烧装置组成。NSRL 有两条光束线用于燃烧研究，其一利用弯铁引出的同步辐射光，可用能量为 6.2~11.8 eV，用 LiF 滤波片消除高次谐波，其二利用由波荡器引出的光，可用能量为 7.8~24.0 eV，高次谐波由充入 Ne 或 Ar 的气体滤波池消除。

## 2.2 分子束质谱系统

这里以预混火焰系统为例介绍分子束质谱系统的工作过程。图1所示为预混火焰系统和分子束质谱系统的结合。(I) 为燃烧室，内有直径6.0 cm的McKenna燃烧器；(II) 为差分室；(III) 为电离室，连接自制的反射式时间飞行质谱 (RTOF-MS)。燃烧器表面产生稳定的扁平火焰，由40度锥角、带500 μm直径小孔的石英喷嘴取样，经由差分室形成超声分子束，通过镍制漏勺进入电离室，与同步辐射光交叉并被电离。产生的光离子由RTOF-MS收集和检测，质量分辨能力 ( $m/\Delta m$ ) 为1400。

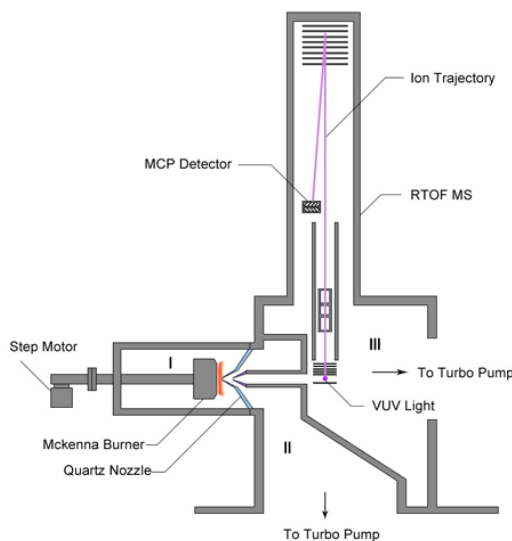


图1 NSRL 的分子束质谱系统与预混火焰装置结合示意图

## 2.3 光电离效率谱

SVUV-PIMS 应用于燃烧研究的最重要特点就是可以通过光电离效率谱 (PIE) 的测量区分同分异构体。对于任一已知质荷比 ( $m/z$ ) 的物种，逐步改变光子能量，测量其电离阈值，并与文献值或高阶从头计算法计算得出的值比较，即可辨别其具体种类。由分子束取样引起的冷却效应造成热带电离导致测量的电离阈值偏差仅在 30 meV 以下。

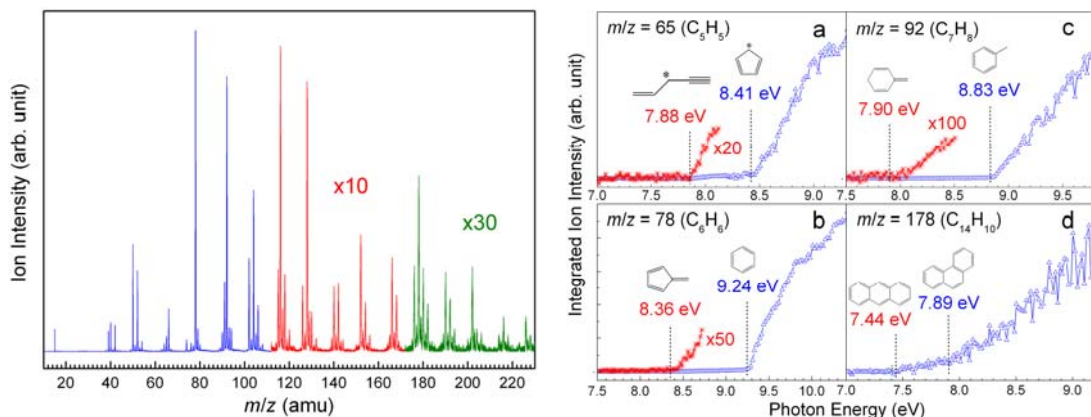
# 3 在燃烧研究中的应用

## 3.1 层流预混火焰

由于层流预混火焰结构相对简单，稳定性好，火焰当量均匀，故在燃烧研究中广为使用。而其中的低压预混火焰可以有效减少自由基的三体终结反应，是取样法理想的研究对象。目前常用的燃料种类主要有三种，即碳氢化合物，含氧碳氢化合物和含氮碳氢化合物，这里主要列举应用 SVUV-PIMS 技术对碳氢化合物火焰的研究成果。

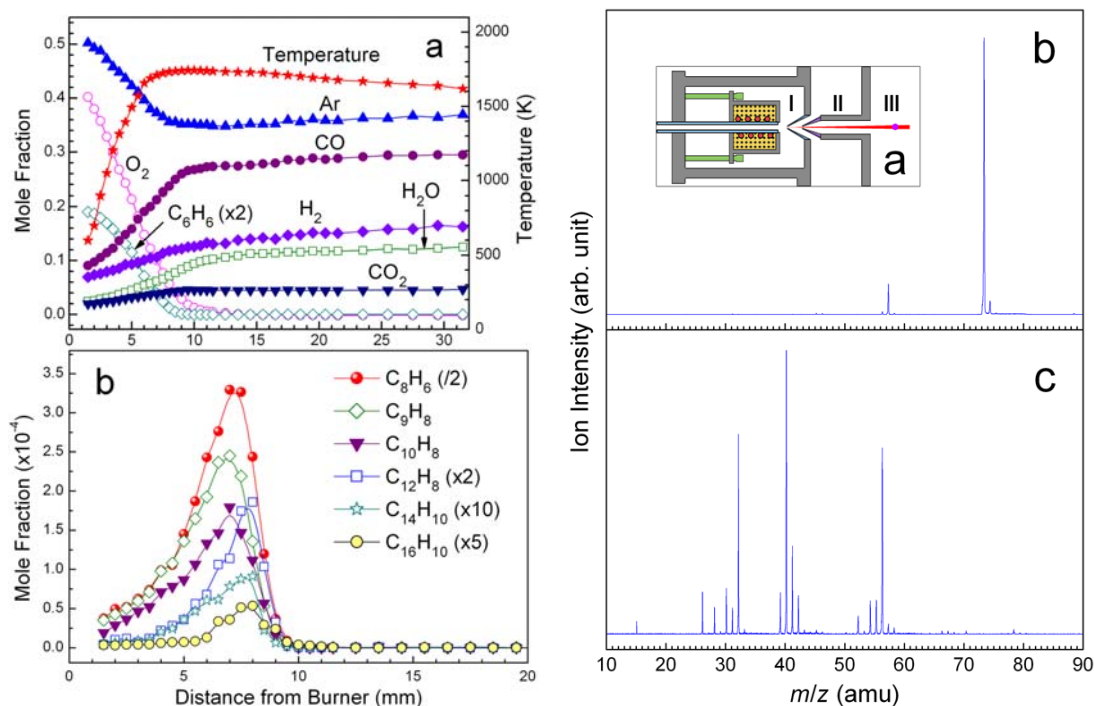
碳氢化合物是大部分实际燃料的主要成分，其不完全燃烧会产生多环芳烃 (PAHs)、碳烟 (Soot)、一氧化碳和未燃碳氢化合物 (UHC)。图 2 为富燃乙基苯火焰中距燃烧器表面 8 mm 处测量的质谱，

光子能量为 10.50 eV，包括了  $m/z = 15\sim 240$  的各种物质。从 PIE 谱的测量结果，可以鉴别 100 余种中间体，包括大量的同分异构体、自由基和 PAH。图 3 显示了  $m/z = 65$ 、78、92 和 178 的物种的 PIE 谱。SVUV-PIMS 技术的应用帮助我们在火焰中探测到了多种以前从未发现过的物种，多数含有同分异构体结构，例如烯醇类化合物， $C_4H_3$ 、 $C_4H_5$ 、 $C_5H_3$ 、 $C_5H_5$  自由基，大型聚炔烃 ( $C_{12}H_2$ )、 $C_nH_4$  聚烯烃 ( $C_9H_4$ 、 $C_{10}H_4$ ) 类分子等。对中间体的全面探测对于燃烧动力学模型的发展具有重要意义。



左：图 2 富燃乙基苯火焰中距燃烧器 8 mm 处的光电离质谱  
右：图 3 富燃甲苯火焰中  $m/z = 65$ 、78、92 和 178 的物质的 PIE 谱

通过扫描燃烧炉位置，可以得到各物质摩尔分数的空间分布。图 4 为苯火焰中重要火焰物种和典型 PAH 的摩尔分数曲线，这些结果可用于现有 PAH 生长机理的定量验证。通过比较可以发现，随着燃料自身复杂性的提高，其火焰中 PAH 的浓度和 soot 的形成趋势也在升高。



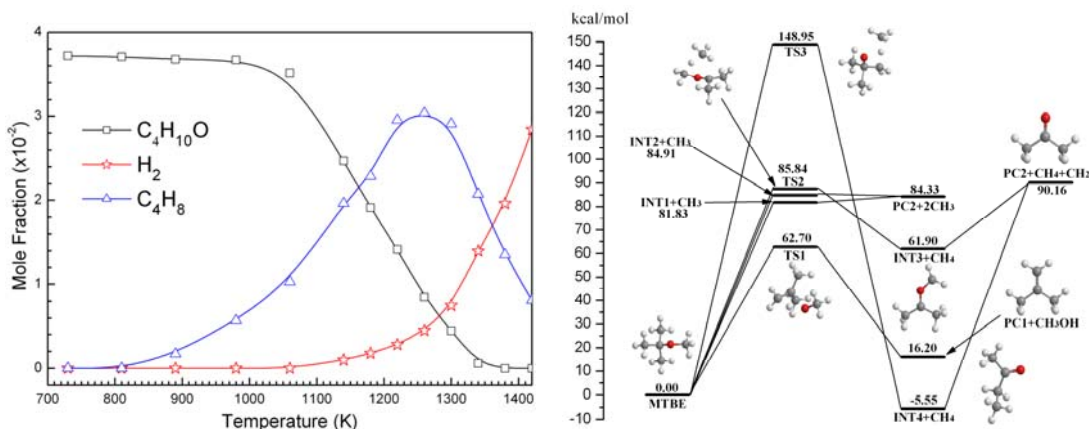
左：图 4 富燃苯火焰中 (a) 主要物种和 (b) 几种典型的芳香烃中间体的摩尔分数曲线  
右：图 5 (a) 热解装置示意图；MTBE 在 (b) 820 K 和 (c) 1380 K 下的光电离质谱

### 3.2 流动反应器热解

燃烧包括两个交互影响的过程：热解和氧化。对于热解的研究可以排除氧化过程的影响，揭示燃料分解的过程。热解实验的研究方法多种多样，而将 SVUV-PIMS 技术应用于热解研究才刚刚得到应用。图 5a 所示为装置简图。流动反应器在控温仪控制下由电加热，反应产物由靠近出口的分束束取样系统探测，并可通过 PIE 扫描辨别产物种类。改变热解温度，即可得到反应产物随温度的变化曲线，展示热解进行的过程。

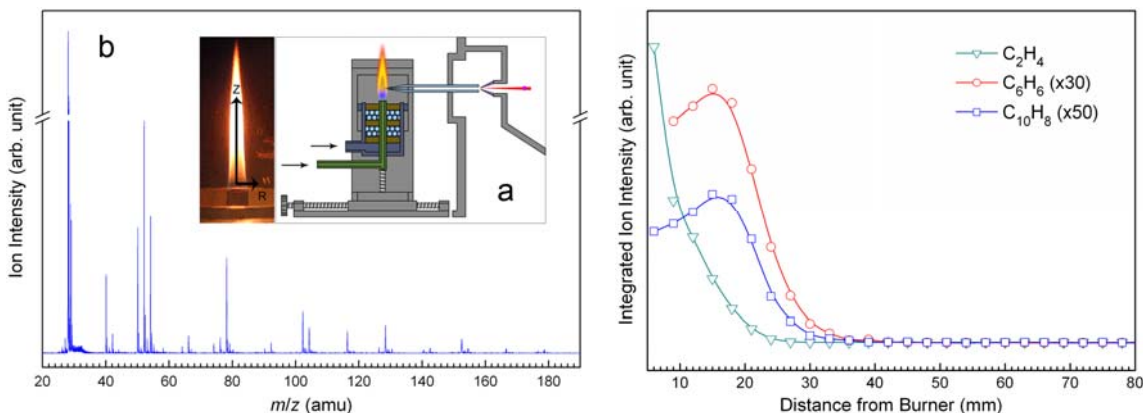
图 5b 所示为甲基叔丁基醚（MTBE）在 820K 热解，光子能量为 11.8eV 下的光电离质谱。此时 MTBE 尚未热解，故只能看到其碎片峰；图 5c 中，温度达到 1380K，此时 MTBE 已经充分热解，燃料碎片峰完全消失，热解产物大量出现。该实验中探测到的热解产物约 30 种。图 6 中给出了 MTBE、氢气和丁烯随温度变化的摩尔分数曲线。它们分别代表了燃料、产物和中间体。

不同热解产物出现的温度反映了其对应的燃料分解通道的能垒高低。应用高阶从头计算法，可以从理论上研究这些反应通道。图 7 所示为 MTBE 热解中主要热解产物及其对应的过渡态和相对能量。其中能垒最低的是经四元环生成甲醇和异丁烯的通道，这与实验结果是符合的。



左：图 6 MTBE 热解实验中 MTBE、丁烯和氢气的摩尔分数随温度的变化  
右：图 7 MTBE 热解中采用 G3B3 方法计算得到的一些初级产物的相对能量

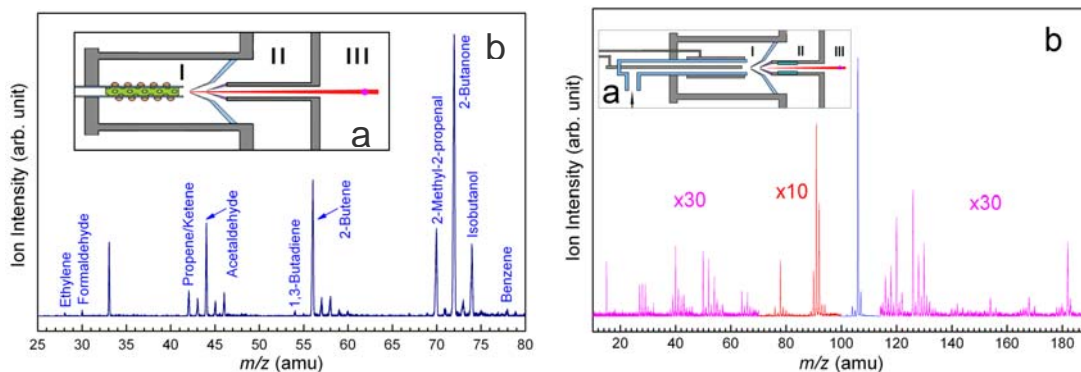
### 3.3 常压扩散火焰



左：图 8 (a) 共流扩散火焰装置的示意图和实际照片；  
(b) 乙烯/空气共流扩散火焰中燃烧器上方 30 mm 处的光电离质谱  
右：图 9 乙烯/空气共流扩散火焰中  $m/z = 28, 78$  和 128 的物质的轴向信号曲线

实际情况中，多数火焰是非预混的扩散火焰。由于存在富燃区，扩散火焰中 soot 形成较为严重，因而适合用来研究 soot 形成的过程。以前的研究多用单脉冲激光电离作为检测手段。而我们将 SVUV-PIMS 技术应用于这一体系。图 8a 所示为装置简图。燃烧器由两个同轴共流管组成，内管直径 10 mm，供应燃料；外管直径 110 mm，供应压缩空气。石英取样管尖端孔径约 50  $\mu\text{m}$ 。燃烧器可在二维平面内精确移动定位，以改变取样位置。图 8b 为乙烯火焰中燃烧器上方 30 mm 处得到的质谱，其中包括从 C1 至 C12 的多种产物。图 9 所示为乙烯、苯、萘的轴向浓度分布。

### 3.4 催化氧化



左：图 10 (a)催化氧化实验装置示意图；(b)异丁醇催化氧化实验在 603K 得到的质谱

右：图 11 (a)等离子体放电装置示意图；(b)乙基苯放电中光子能量为 10.8 eV 下的质谱

催化氧化技术可用于发电厂  $\text{NO}_x$  和 UHC 排放的控制，以及汽车尾气中 UHC 的去除。传统研究手段主要通过气相色谱或常规电离源质谱进行。最近，我们将 SVUV-PIMS 技术应用于此体系。图 10a 所示为连接 MBMS 系统的低压催化氧化装置，催化床位于石英管内，从外部加热。出口靠近取样喷嘴以检测氧化产物。常压催化氧化装置与之类似，只是取样系统类似于常压扩散火焰。

图 10b 所示为异丁醇由银/氧化铝催化氧化实验中光子能量 11 eV 下得到的光电离质谱。压力为 6 Torr，温度为 603 K。检测到的产物超过 10 种，如图中所示。关于 PIE 谱的详细结果可查阅最近对于乙醇和丙醇的催化氧化实验，这些研究报道了相关过程中活性产物如乙烯醇、乙烯酮、丙烯醛等。这些结果对于相关反应通道的验证、反应机理的完善具有重要作用。

### 3.5 等离子体诊断

等离子体辅助点火，辅助燃烧在中等气体密度体系和高速气流体系中的应用受到广泛关注。例如超声射流点火，常压下等离子体辅助及加强燃烧，贫燃环境模拟等。等离子体含有大量的离子，电子，光子和中性活泼物质，是极为复杂的体系。因此对其化学成分的研究十分有限。

质谱操作简便，即可探测离子又可探测中性物质，在等离子体诊断方面具有优势。因此我们最近将 SVUV-PIMS 技术应用于等离子体诊断，研究中以介质阻挡放电产生等离子体。图 11a 所示为实验装置。等离子体在石英管内产生，以石英管内的直径 2 mm 的钨棒作为一个电极，石英管外包裹的不锈钢网接地作为另一个电极。分子束在被电离之前可加一个偏转电场去除其中的离子，这样既可以探测产物中的离子，也可以探中性产物。图 11b 所示为乙基苯在压力 5 Torr 下放电产物的光电离质谱。其中可见大量的中性产物。放电不仅使燃料分解，也促进了分解产物的进一步反应。

### 3.6 PAH 和 soot 分析

燃烧中产生的 PAH 多具有致癌性，可诱发细胞突变，它们是 soot 的主要前驱体，可以吸附在细微的 soot 颗粒上并通过呼吸系统进入人体。由于 PAH 分子结构复杂，沸点较高，故难以用传统手段对其成分进行分析。因此我们应用红外激光解吸（IR-LD）结合 SVUV-PIMS 技术对 PAH 和其他有机化合物进行分析。图 12a 所示为原理示意图。样品（不含基质）沉积于不锈钢靶上，置于真空腔体内。为保证解吸效率，避免样品热分解，解吸源采用 1064 nm 脉冲 Nd:YAG 激光器，频率 10 Hz。在快速解吸过程中，完整的中性分子形成解吸流，由 SVUV-PIMS 系统探测。

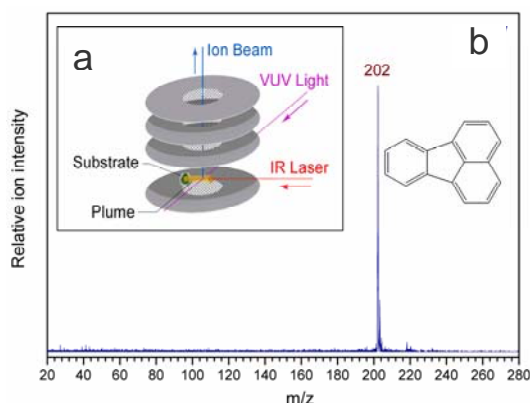


图 12 (a) 红外激光解吸/真空紫外光电离质谱实验装置示意图；  
(b) 荧蒽在光子能量为 9.0 eV 下的光电离质谱

图 12b 所示为荧蒽（C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>）在光子能量为 9.0 eV 时得到的光电离质谱。由于采用的是低能下的软电离技术，故碎片极少。这有利于在复杂的混合物体系中通过 PIE 谱区分不同种类的 PAH。另外，通过检测不同光子能量下某 PAH 的碎片成分，可以通过计算得到关于其结构的信息。因此，这一方法在 PAH 和 soot 分析中具有很好的应用前景。

## 4 结论

SVUV-PIMS 技术在预混火焰研究中的成功应用促进了其在其他燃烧研究中的应用。同步辐射的能量范围广，光子能量可调，在燃烧中间体的选择性检测方面具有无可比拟的优势。我们致力于将 SVUV-PIMS 技术应用于不同的燃烧体系中，展示了这一技术在燃烧研究中的普适性。本文总结了最近取得的一系列成果。

SVUV-PIMS 技术在层流预混火焰、流动反应器热解、常压扩散火焰、催化氧化、等离子体诊断和 PAH/soot 分析中的应用极大地拓展了我们对这些体系化学结构的认识。各种中间体特别是同分异构体和自由基均得到了有效鉴别，大部分属于以往研究中未报道过的成果，为通过量化计算研究各种反应的通道提供了精确的比较目标。另外，基本实现了对这些体系化学结构的定量分析，如在火焰研究中物种浓度的空间分布、热解和催化氧化研究中物种浓度的温度分布，从而有助于验证和改进现有的动力学模型。考虑到 SVUV-PIMS 系统可以方便地和各种低压/常压实验装置联用，这一技术的应用前景必然更加广阔，不仅仅能够被应用于燃烧化学领域，而且能够应用于其它化学研究体系中，如分析化学、光化学、生物化学等。

### 参考文献

1. Y.Y. Li, F. Qi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 68-78.

# O K-edge X-ray absorption observation of one dimensional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures

Yubing Sun<sup>1#</sup>, Hui Wang<sup>1#</sup>, Qianwang Chen<sup>1\*</sup>, Wensheng Yan<sup>2</sup>

1. Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale and Department of Materials Science & Engineering,  
University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China

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

---

**Abstract** Magnetite nanochains coated carbon and magnetite nanorings coated PVP were synthesized by a solvothermal route. By XRD, FT-IR and XAS of Fe L-edge, we confirmed the phase of both of them were magnetite. A detailed study toward XANES of O K-edge was performed and unique prepeak splitting features, which are different from all other iron oxides XANES reported have been found. By comparing these with bulk sample of magnetite tested and magnetite nanocrystals reported, we draw the conclusion that a transition from octahedral sites to tetrahedral sites of Fe<sup>3+</sup> exists, which should attribute to the formation of 1D nanostructures.

**Key words:** XANES; O K-edge; magnetite; nanomaterials; one-dimensional (1D) structure

## 1. Introduction

Low dimensional magnetic nanostructures, such as nanochains and nanorings, are intriguing due to their potential application in magnetic recording media, micromechanical sensors, bio-medical, and photonic crystal<sup>1-4</sup>. Although the synthesis approaches and applications of them have been widely studied, it is still not clear that whether the formation of chains or rings will have influence on the electronic structure of transition metal, such as Fe in magnetite, which is essential for designing device and understanding physical principle of low-dimensional system.

X-ray absorption near edge structure (XANES) is a state of the art technique to achieve this target. In this study, we will focus on studying iron in novel magnetic nanochains and nanorings. Owing to the selection rule<sup>5</sup>, for O K-edge, only O p orbital can be reached, which hybridize with iron 3d and 4sp states. Therefore, the information of fine structure of O near edge will reflect the unoccupied 3d states of iron in magnetite. The O K-edge XANES spectroscopy of bulk magnetite has been studied since the work of Colliex et al<sup>6</sup> at a low resolution. De Groot et al established the a series of O K-edge XANES spectroscopy of transition-metal oxides including magnetite with a resolution better than 0.5eV<sup>5</sup>. Then, in a increased energy range (from 20eV to 50eV ) above threshold were recorded by Pollak et al<sup>7</sup>, and a following MS calculation were carried out by Wu et al<sup>8</sup>.

---

# These authors contribute to this article equally.

\* Corresponding authors. Tel.: +86-551-3607292; Fax: +86-551-3607292.

E-mail address: [cqw@ustc.edu.cn](mailto:cqw@ustc.edu.cn) (Q.W. Chen).

Full postal address: Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, and Department of Materials Science & Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

As to nanoscale metal oxide, O K-edge XANES spectroscopy of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>9</sup>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>10</sup>, and Ca<sub>2</sub>(Al<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>11</sup> nanocrystals have been reported, and blurring effect has been found in some of these systems. Recently, Signorini et al reported XANES study of iron/iron oxide core-shell nanoparticles<sup>12</sup> and Wang and co-workers studied oxide shell on the surface of iron nanoparticles by a high spatial resolution EELS<sup>13</sup>. To the best of our knowledge, no study about the influence of one-dimensional structure to electron transfer has been reported. It is of great interests because nanochains or nanorings are good samples to study quantum effect in transport phenomenon. In this paper, O K-edge XANES spectroscopy of magnetite nano-particle chains and nanorings are reported, the differences between these results and bulk sample or monodispersed magnetite nanocrystals are compared and the reasons underlying are analyzed.

## 2. Experiment

Magnetite nanochains (S1) and nanorings (S2) are synthesized by our reported methods<sup>14,15</sup>. The morphologies of powder sample of nanochains and nanorings were characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) performed on a JEOL JSM-6700M scanning electron microscope.

The phase of our samples were characterized by X-ray diffraction, collected on a Japan Rigaku D/MAX- $\gamma$ A X-ray diffractometer equipped with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54178$  Å) over the  $2\theta$  range of 10–70 °C; X-ray absorption spectroscopy (XAS) of Fe L-edge, collected performed at beamline U19 of National Synchrotron Radiation Laboratory (NSRL, China) in the total electron yield detection mode at 300K. The estimated photon-energy resolution at the Fe L<sub>3</sub> edge was better than 0.2 eV, and the magnetic field applied was 0.1T; and FT-IR, obtained using a Magna-IR 750 spectrometer in the range of 400-4000 cm<sup>-1</sup> with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>.

O K-edge XANES spectroscopy was collected at beamline U19 of National Synchrotron Radiation Laboratory (NSRL, China) in the total electron yield detection mode at 300K. The ultrahigh vacuum chamber background pressure was at  $5 \times 10^{-7}$  Pa. The photon energies ranged from 525 eV to 560 eV and the experimental resolution was estimated to be 0.2 eV.

## 3. Results

The SEM images of nanochains and nanorings, presented as Figure 1, confirm that the chain and ring structure remained when the samples were dried in vacuum. In addition, the large scale of nanochains and nanorings make it possible to detect the whole properties of these novel structures.

To confirm the phase of magnetite is critical to the further discussion of the structures' influence toward electron structure. However, since it is quite hard to distinguish magnetite and maghemite owing to their similar structure, we performed a series of characterization including XRD, FT-IR, and X-ray absorption of Fe L<sub>2,3</sub> edge. The XRD patterns of S1 and S2<sup>14,15</sup> correspond to iron oxides (JCPDS file 19-0629, magnetite, or JCPDS file 39-1346, maghemite). The FT-IR spectra of as-prepared samples are available in

literature 14,15. Nasrazadani et al<sup>16</sup> have revealed that magnetite usually have two strong bands at around 570 cm<sup>-1</sup> and 390 cm<sup>-1</sup>, different from the absorbing peaks of maghemite at 630 cm<sup>-1</sup> and 430 cm<sup>-1</sup>, which also indicate that both S1 and S2 can be indexed to magnetite. To further confirm our conclusion, XAS of Fe L<sub>2,3</sub> edge was used, shown in Figure 2. Firstly, the splitting of the L<sub>3</sub> peak (705-710 eV) is an important characteristic to distinguish magnetite and maghemite. We observe that the splitting of A, B peak of S1 and S2 are about 1.21 eV, which is corresponding to film sample reported (1.2 eV for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1.4 eV for  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>17,18</sup>. The weak intensity of peak A could attribute to weak magnetic field applied (0.10 T) which is far from enough to reach the Ms of our samples. Combining all these evidence above, it is safe to conclude that the phases of both S1 and S2 are magnetite.

The XANES of S1, S2, and bulk magnetite from commercial powder can be seen in Figure 3. Obviously, S1 and S2 displayed significant difference from the bulk sample (in good agreement with reported results<sup>5,7</sup>) and also other iron oxides shown in literatures<sup>6,8</sup>. In the work of Wang et al<sup>13</sup>, the EELS O K-edge of magnetite nanocrystals significantly different from our results, which could support that blurring effect caused by nanocrystals' quantum confinement effect at least is not the main reason of the novel electron structure we observed. Therefore, we propose that this result can be attributed to unique 1D structure.

#### 4. Discussion

We will discuss the features of O K-edge XANES in detail in this part. It is well known that the XANES can be divided into three regions. The first region (labeled A<sub>1</sub> and A<sub>2</sub>), or the "prepeak", reflects density of unoccupied 3d states of iron, which provides the most important information for our study. According to Wu et al<sup>8</sup>, a strong feature in the second region (labeled B) from 535 eV to 545 eV is the result of "scattering resonance" in the cage of first oxygen shell, hence has nothing to do with iron. In our study, we only covered a half of the third region (labeled C), from 545 eV to 560 eV. MS calculation by Wu et al<sup>8</sup> has proved that B and C features mainly due to oxygen cage, so we will not discuss these features. Some important parameters are listed in Table 1.

Prepeak reflects the electron transition from O 1s state to the state hybridized by O 2p state and Fe 3d states. Usually, this peak will split into two components which can be interpreted by "ligand-field splitting" proposed by de Groot et al<sup>5</sup>.

Firstly, the intensity of prepeak (including A<sub>1</sub> and A<sub>2</sub>) could reveal the degree of occupancy of the Fe 3d orbital, bond length of Fe-O and therefore the covalency of Fe-O bond. Wang et al found that for Fe/iron oxide core/shell nanoparticles and fully oxidized particles with sizes of about several nanometers, the prepeak of the XANES is obviously weak than standard magnetite<sup>13</sup>. However, as is shown in Table 1, we observed no significant difference when considering the intensity of prepeak. Since the detect depth of XANES is about 10~20 nm, we could conclude that in the surface layer, the ratio of Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> is almost the same as standard magnetite, which also further confirm the phase of our samples. This result will directly lead to normal bond length and covalency of Fe-O bond and also excludes the nonstoichiometry effect.

Secondly, the most significant difference of nanochains and nanorings is the relative intensity of peak  $A_1$  and  $A_2$ . Normally, the splitting of prepeak of magnetite is not obvious.  $A_2$  is only a shoulder at 0.7eV (reported by Wu et al<sup>8</sup>) or 1.0eV (by our observation). This result could attribute to the complicated structure of magnetite. As is known, magnetite has the inverse spinel structure with half of its  $Fe^{3+}$  in tetrahedral sites and another half  $Fe^{3+}$  and all  $Fe^{2+}$  in octahedral sites. The  $e_g$ - $t_{2g}$ -like splitting can be divided into three situations as shown in Figure 4. It is obviously that for  $Fe^{3+}$  in tetrahedral sites, there are  $3t_{2g}$  orbits and  $2e_g$  orbits, so a ratio of 2:3 is expected for peak  $A_1$  and  $A_2$ . Similarly, there are also  $3t_{2g}$  orbits and  $2e_g$  orbits for  $Fe^{3+}$  in octahedral sites (noting that  $t_{2g}$  orbits have lower energy this time) and  $2t_{2g}$  orbits and  $2e_g$  orbits for  $Fe^{2+}$  in octahedral sites, which may lead to a ratio of 3:2 and 1:1 for peak  $A_1$  and  $A_2$  respectively. As pointed out by Wu et al<sup>8</sup>, O 2p- $e_g$  hybridization is stronger than the O 2p- $t_{2g}$  one, which result in a decrease intensity ratio of  $A_1/A_2$ . However, this is not the main reason for our significant small  $A_1/A_2$  because similar hybridization in standard magnetite still does not lead to the intensity ratio of  $A_1/A_2$  large than 1. Combining all the analysis above, we suppose that a transition from octahedral sites to tetrahedral sites of  $Fe^{3+}$  exists in 1D nanostructures. Interestingly, we found that Mössbauer study on magnetite nanochains reported by Zhang et al<sup>19</sup> revealed that the of  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  in octahedral sites changes. They attributed this to valence change of Fe ions in octahedral sites caused by the magnetic field and a following deviation of the ratio of  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  from stoichiometry. However, the our XANES give evidence that in our system, the change of  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ratio in octahedral sites may result from the geometric environment change of  $Fe^{3+}$ , rather than the valence change of Fe ions as excluded by the unchanged intensity of prepeak.

## 5. Conclusion

In summary, the morphology, phase, surface electron structure of magnetite nanochains and nanorings have been studied by FT-SEM, XRD, FT-IR, XAS and XANES. An unique prepeak splitting found in XANES shows that, in addition possible valence change of Fe ions in magnetite nanochains, a transition from octahedral sites to tetrahedral sites of  $Fe^{3+}$  also exists in 1D nanostructures. This fining will be helpful to understand the special transportation properties of 1D system in the range of nanoscale.

**Tables**

Sample	$\Delta EA_1$ (eV)	$\Delta EA_2$ (eV)	$\Delta E_c$ (eV)	$A_1-A_2$ (eV)	A/B	$A_1/A_2$
Bulk sample	-10.6	-9.6	6.4	1.0	0.312	>1
Nanochains	-10.8	-8.8	6.4	2.0	0.327	0.627
Nanorings	-10.8	-9.0	6.6	1.8	0.301	0.711

**Table 1 Important parameters in XANES**

### Figures captions

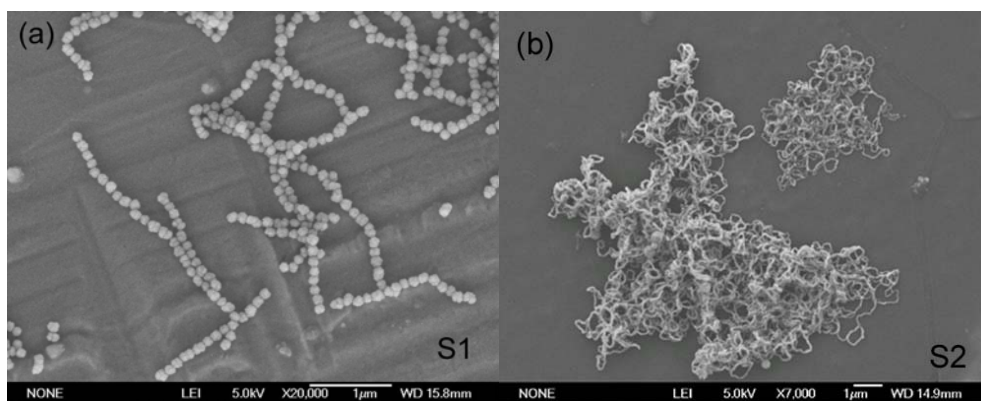


Figure 1

(a), SEM images of magnetite nanochains (S1) and (b), nanorings (S2).

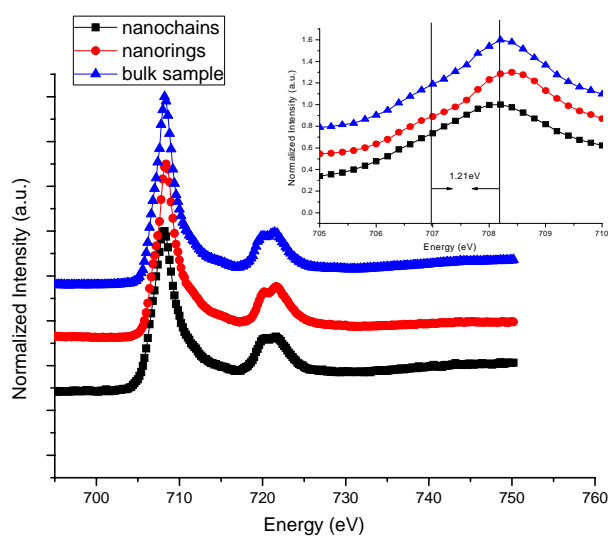


Figure 2

(a), XRD patterns of S1 and S2 and (b) FT-IR of S1 and S2.

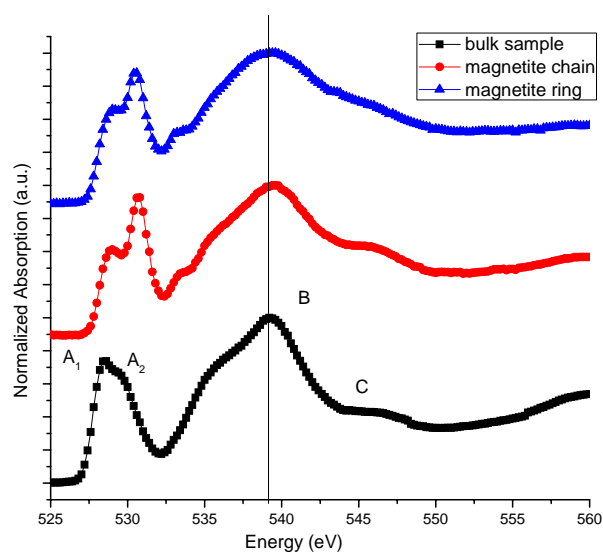
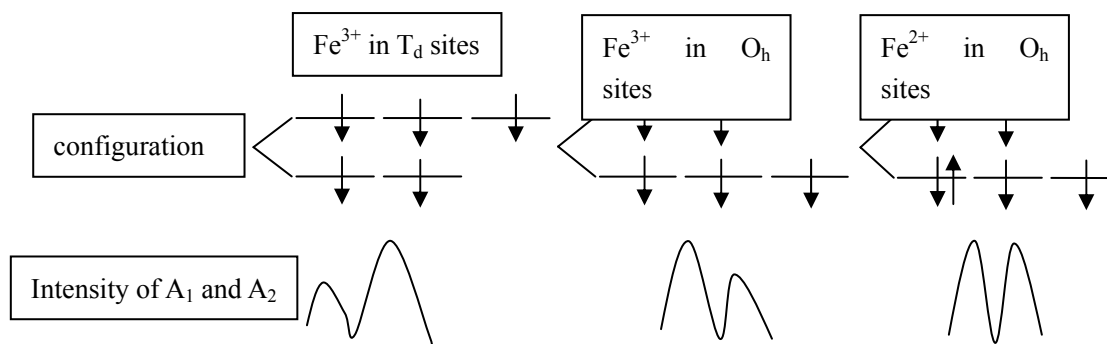


Figure 3

XAS of L-edge of Fe. Inset is magnified spectrum around  $L_3$  splitting wavelength



**Figure 4**  
XANES of O K-edge of S1, S2, and bulk sample.

## Reference

1. S. L. Tripp, R. E. Dunin-Borkowski, and A. Wei, *Angewandte Chemie-International Edition* **42**, 5591-5593 (2003).
2. C. Goubault, P. Jop, M. Fermigier, J. Baudry, E. Bertrand, and J. Bibette, *Physical Review Letters* **91**, 260802 (2003).
3. J. H. Park, G. von Maltzahn, L. L. Zhang, M. P. Schwartz, E. Ruoslahti, S. N. Bhatia, and M. J. Sailor, *Advanced Materials* **20**, 1630-+ (2008).
4. J. P. Ge and Y. D. Yin, *Advanced Materials* **20**, 3485-+ (2008).
5. F. M. F. de Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, and H. Petersen, *Physical Review B* **40**, 5715 (1989).
6. C. Colliex, T. Manoubi, and C. Ortiz, *Physical Review B* **44**, 11402-11411 (1991).
7. M. Pollak, M. Gautier, N. Thromat, S. Gota, W. C. Mackrodt, and V. R. Saunders, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **97**, 383-386 (1995).
8. Z. Y. Wu, S. Gota, F. Jollet, M. Pollak, M. GautierSoyer, and C. R. Natoli, *Physical Review B* **55**, 2570-2577 (1997).
9. J. Zhang, Z. Y. Wu, K. Ibrahim, M. I. Abbas, and X. Ju, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **199**, 291-294 (2003).
10. B. Gilbert, C. Frandsen, E. R. Maxey, and D. M. Sherman, *Physical Review B* **79**, 7 (2009).
11. A. Gloter, J. Ingrin, D. Bouchet, and C. Colliex, *Physical Review B* **61**, 2587 (2000).
12. L. Signorini, L. Pasquini, L. Savini, R. Carboni, F. Boscherini, E. Bonetti, A. Giglia, M. Pedio, N. Mahne, and S. Nannarone, *Physical Review B* **68**, 195423 (2003).
13. C. M. Wang, D. R. Baer, J. E. Amonette, M. H. Engelhard, J. Antony, and Y. Qiang, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 8824-8832 (2009).
14. H. Wang, Q. W. Chen, L. X. Sun, H. P. Qi, X. Yang, S. Zhou, and J. Xiong, *Langmuir* **25**, 7135-7139 (2009).
15. H. Wang, Q. W. Chen, Y. B. Sun, M. S. Wang, L. X. Sun, and W. S. Yan, submitted (2009).
16. S. Nasrazadani and A. Raman, *Corrosion Science* **34**, 1355-1365 (1993).
17. S. A. Krasnikov, A. S. Vinogradov, K. H. Hallmeier, R. Hohne, M. Ziese, P. Esquinazi, T. Chasse, and R. Szargan, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **109**, 207-212 (2004).
18. J. P. Ge, Y. X. Hu, M. Biasini, W. P. Beyermann, and Y. D. Yin, *Angewandte Chemie-International Edition* **46**, 4342-4345 (2007).
19. Y. Zhang, L. Sun, Y. Zhai, H. B. Huang, R. S. Huang, H. X. Lu, and H. R. Zhai, *Journal of Applied Physics* **101** (2007).

# 退火处理 $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{O}$ 稀磁薄膜的性能研究\*

周映雪<sup>1,2</sup> 徐伟<sup>1,2</sup> 张新夷<sup>1,2</sup> 韦世强<sup>3</sup>

1. 复旦大学物理系 应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433

2. 复旦大学同步辐射研究中心, 上海 200433

3. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029

**摘要:** 利用氧等离子体源辅助分子束外延 (MBE) 方法在  $150\text{ C}^0$  的 Si (100) 衬底上用 Zn、ZnO 作缓冲层, 生长  $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{O}$  稀磁薄膜 (样品 a), 另在氧气氛下, 对  $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{O}$  薄膜进行原位  $400\text{ C}^0$  退火处理 1 小时, 得到退火  $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{O}$  稀磁薄膜 (样品 b)。依据 X 射线衍射 (XRD) 图, Mn 掺杂使 ZnO 晶格略有扭曲; 用原子力显微镜 (AFM) 观测退火处理前后薄膜样品的表面形貌, 退火后样品的平均晶粒尺寸略有减小, 约为 5 纳米, 采用 Mn K 边广延 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 对  $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{O}$  样品进行了局域结构研究, 采用一种多相 k 空间 EXAFS 函数线性叠加的方法来拟合实验曲线。这种方法在处理出现分离相的样品时可以避免引入过多的拟合参数, 从而使拟合结果更加可信。发现在退火处理前后样品中 Mn 掺杂原子具有不同的状态, 退火后样品中  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  团簇量增多, 磁性测量表明退火前后磁滞回线的变化明显, 退火前样品显示铁磁性, 而退火后样品的磁化强度明显减弱。这种磁性转变是由于薄膜中增多的锰氧化物团簇所致。

**关键词:** 分子束外延;  $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{O}$  薄膜; 退火; 磁性;

当 II-V 族半导体晶格中部分非磁性阳离子被具有自旋磁矩的过渡族或稀土族离子所取代而构成稀磁半导体, 该类材料的禁带宽度和晶格常数可调控, 且在外加磁场下可显示出特定磁性。ZnO 是一种宽禁带 II-VI 族半导体材料, 属六角纤锌矿结构, 晶格常数:  $a=b=3.25\text{ \AA}$ ;  $c=5.21\text{ \AA}$ , 在室温下其禁带宽度约为  $3.37\text{ eV}$ , 且为直接带隙材料。近年来, Dietl 等人<sup>[1]</sup> 的理论计算预测, p 型 (Zn, Mn)O 可能具有室温铁磁性; 因而引起研究人员的广泛兴趣, Mn 掺杂 ZnO 体系成为稀磁半导体领域重点研究的材料之一。已报道的实验结果表明, 在  $(\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}$  中既观察到低温铁磁性和室温铁磁性, 也观察到顺磁性、反铁磁性。关于这些磁学特性的产生机理, 各有不同的源由和争议, 但普遍认同的一点是  $(\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}$  的磁性受制备方法和生长条件的影响很大, 且非常敏感。而制备条件的影响最终都将体现在样品的结构上。往往不同的制备条件得到不同的样品结构, 从而决定了不同的磁学特性。通过对退火处理前后  $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{O}$  薄膜样品性能的研究, 了解薄膜的热力学稳定性, 在较高温度下可能形成的分离相及退火对样品结构、磁性的影响, 尤其是了解掺杂 Mn 原子的局域结构, 这对于解释样品的磁性具有重要意义。本论文利用 Mn K 边广延 X 射线吸收精细结构 (EXAFS), 对退火处理前后  $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{O}$  稀磁薄膜样品进行了局域结构研究, 采用多相  $\chi(k)$  函数线性叠加模拟的方法, 处理样品中可能存在多种 Mn 原子局域环境配置的情况, 了解结构对磁学特性的影响。

## 1 实验

用国产分子束外延 (MBE) 设备, 采用氧等离子体源辅助 MBE 方法在 Si (100) 衬底上制备样品。系统中生长主室的真空度约为  $6-8 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ 、束源炉为耐高温达  $1200\text{ C}^0$  的氮化硼坩埚, 先在  $150\text{ C}^0$  Si (100) 衬底上生长 Zn、ZnO 缓冲层, 然后, 控制适当的 Zn、Mn 束源炉束压比, 制备得到  $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{O}$  稀磁薄膜 (样品 a)。另外, 对  $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{O}$  薄膜在一定的氧气压下, 原位  $400\text{ C}^0$  退火 1 小时, 得到退火  $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{O}$  稀磁薄膜 (样品 b)。样品的 X 射线衍射 (XRD) 结构分析谱在 D/MAX-YB 型 X 射线衍射仪上测量, 采用波长为  $1.54\text{ \AA}$  的 Cu 靶  $K_\alpha$  线。并在实际测量前, 已先对衬底进行了校正。采用型号为 P47-SPM-MDT 的扫描探针显微镜上观测退火处理前后  $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{O}$  稀磁薄膜的表面形貌; 样品的低温磁学性质测量是在 Quantum Design PPMS 系统 (物理性质测量系统) 上进行, 在合肥国家同步辐射实验室 U7C 线站上,

采用荧光模式进行数据采集，在室温下完成退火处理前后样品的广延X射线吸收精细结构（EXAFS）测量。

## 2 实验结果和讨论

图1是样品a、b的X射线衍射（XRD）结构分析谱比较，样品是六角纤锌矿结构，Mn掺杂使ZnO晶格略有扭曲，在退火处理后样品b的XRD谱中，约位于 $45^\circ$ 处的衍射峰显然与退火后样品中 $Mn_2O_3$ 团簇量增多相关。

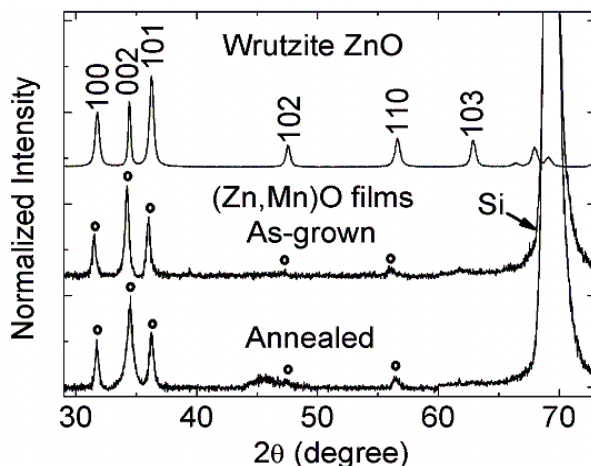


图1 退火1小时前后 $(Zn_{0.8}Mn_{0.2})O$ 薄膜样品的XRD谱

图2是退火处理前后 $(Zn_{0.8}Mn_{0.2})O$ 稀磁薄膜样品a、b的表面形貌，由图可见，退火后样品除有少量晶粒合并外，对表面形貌影响不大，其平均晶粒尺寸约由5.3nm减小到退火后的5.0nm。

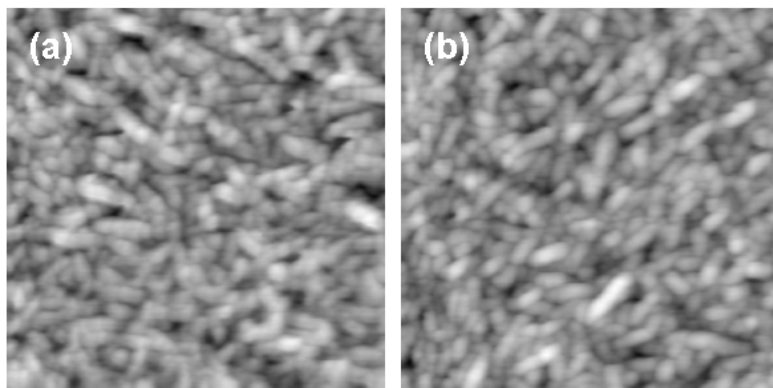


图2. 退火前（a）后（b）样品的表面形貌比较

图3是退火处理前后 $(Zn_{0.8}Mn_{0.2})O$ 稀磁薄膜样品a、b的广延X射线吸收精细结构（EXAFS）图谱，EXAFS结果表明在低Mn含量的样品中<sup>[2]</sup>，Mn原子主要位于ZnO晶格中Zn原子的替代位置。当Mn含量提高时（目标掺杂20%或更高），生成了面心立方结构的MnO团簇。退火1小时后样品中会形成大量 $Mn_2O_3$ 团簇。

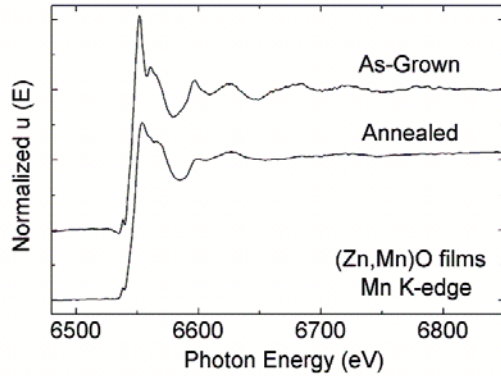


图3 退火前后样品归一化的吸收系数  $\mu(E)$

图4是退火处理前后  $(Zn_{0.8}Mn_{0.2})O$  稀磁薄膜样品a、b的低温 (10K) 磁学性质测量结果, 由图观测到在退火处理前,  $(Zn_{0.8}Mn_{0.2})O$  稀磁薄膜样品a具有较强的铁磁性, 而在退火处理后  $(Zn_{0.8}Mn_{0.2})O$  稀磁薄膜样品b的铁磁性明显变弱。

根据EXAFS的结果, 通过结构与磁性的平行研究, 揭示了掺杂Mn原子在  $(Zn, Mn)O$  体系中的真实状态, 本来Mn处于替位位置的  $(Zn, Mn)O$  样品经过退火处理之后,  $(Zn_{0.8}Mn_{0.2})O$  稀磁薄膜样品b中形成了大量的  $Mn_2O_3$  团簇, 因此, 退火后铁磁性的减弱应该与样品中形成  $Mn_2O_3$  团簇有关, 可以认为这是由于退火导致Mn氧化物分离相的产生, 从而降低了样品的铁磁性。

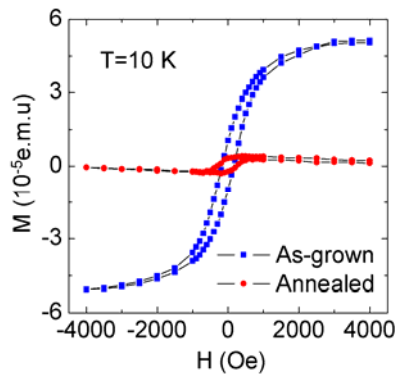


图4 退火前后样品的磁化曲线

### 3 结论

通过对原位 400  $^{\circ}C$  退火处理前后  $(Zn_{0.8}Mn_{0.2})O$  稀磁薄膜样品性能的比较, 用 EXAFS 结果揭示了掺杂 Mn 原子在  $(Zn, Mn)O$  晶格中的真实状态。通过磁性与结构的平行研究, 表明在 Mn 含量较低的样品中, Mn 处于 Zn 原子的替位位置; 而在 Mn 含量较高, 尤其是经过退火处理之后的样品中会形成一定量 Mn 的氧化物  $Mn_2O_3$  团簇; 而退火后铁磁性减弱, 应该与样品中形成  $Mn_2O_3$  团簇有关。因此在不同的  $(Zn, Mn)O$  样品中观察到的各种磁性是由于 Mn 具有不同局域结构所致。

### 参考文献

- [1] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [2] 复旦大学硕士论文: 《Mn 掺杂 ZnO 外延薄膜的局域结构及稀磁特性研究》

\*通讯作者: [yxzhou@fudan.edu.cn](mailto:yxzhou@fudan.edu.cn)

# P 型与 N 型环境对 Cu 掺杂 ZnO 稀磁半导体的影响

蒋杰 张利强 张俊 朱丽萍 吕斌 叶志镇

浙江大学材料系硅材料国家重点实验室 杭州 310027

**摘要:** 采用脉冲激光沉积 (Pulsed Laser Deposition) 法在蓝宝石晶体衬底上, 分别沉积 Cu 掺杂、Cu-Na 和 Cu-Ga 共掺杂的 ZnO 薄膜, 并对其结构、光学、电性、磁学性质进行研究。X 射线衍射 (XRD) 和 X 射线吸收边谱表明所有掺杂样品除 ZnO 纤锌矿结构外不存在第二相。Cu 掺杂和 Cu-Ga 共掺杂的 ZnO 薄膜为 n 型, Ga 的引入使电子载流子浓度提升了两个数量级, 而 Cu-Na 共掺杂 ZnO 薄膜呈现较高的电阻和弱 p 型。虽然电子载流子浓度提升了很多, 但磁性却并未由此而明显提升; 而 Cu-Na 共掺杂 ZnO 薄膜呈现的弱 p 型环境却使磁性消失, 从而解释了 Cu 掺杂 ZnO 薄膜在 n 型环境更有利于室温铁磁性的存在。X 射线能量分析谱 (XPS) 结果进一步证实氧空位才是对磁性的产生有着重要影响的原因。

**关键词:** ZnO, Cu, 稀磁半导体

## 1 前言

ZnO 基稀磁半导体是指在 ZnO 中掺入 Fe, Co, Ni 等过渡族元素, 形成兼具半导体和磁性双重性质的材料, 具有磁光, 磁电, 磁力等优良性质, 在未来的电子, 信息等领域具有广泛的应用前景。

## 2 实验方法

实验中通过脉冲激光沉积法, 使用的 Cu 掺杂 ZnO, Cu-Ga 共掺杂 ZnO 和 Cu-Na 共掺杂的 ZnO 陶瓷靶材, 在蓝宝石晶体衬底上沉积薄膜。其中 ZnCuO 靶材是将高纯 ZnO (99.99%) 粉末及高纯 CuO (99.99%) 粉末配料按以摩尔百分比 95: 5 混合, Zn(Cu, Ga)O 靶是将 ZnO、CuO 和 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 按以摩尔百分比 94: 5: 0.5 混合, Zn(Cu, Na)O 靶是将 ZnO、CuO 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 按以摩尔百分比 94: 5: 0.5 混合, 然后分别加入球磨罐, 并加入适量的酒精后放到球磨机上球磨 12h, 在真空干燥箱里, 50℃ 下烘烤 24 小时, 将粉末在压片机里压成直径 6cm 的圆饼, 再将陶瓷饼在空气中烧结, 先升温到 800℃ 保温两小时后, 再升温至 1000℃ 保温两小时, 最后升温至 1300℃ 保温两小时, 然后在空气中冷却。本实验设备采用德国 Lambda Physik 公司生产的 COMPex 102 型 KrF 准分子激光器, 激光脉冲频率 5Hz, 激光功率 280mJ, 激光输出波长 248nm, 沉积过程中衬底距离靶材 4.5cm, 生长时间 30mins。沉积样品前先将真空室抽至  $2 \times 10^{-3}$  Pa, 然后将衬底温度升高到 500℃, 通入 O<sub>2</sub> 或 N<sub>2</sub>O, 生长时腔体内压强为 0.2Pa。<sup>1)</sup>

采用 Bede D1 system 型 x 射线衍射仪 (CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.154056\text{nm}$ ) 对样品的结构特性进行测量, 使用的是 BIO-RAD HL 5500PC 型霍尔测试仪, 测试时采用范德堡 (Van de Pauw) 法, 确定样品的载流子浓度、迁移率和电阻率及导电类型, 用 Varian Cary-300 型紫外可见分光光度计测量其光学特性, 薄膜的磁学性能使用超导量子干涉仪来测试分析 SQUID 为 Quantum Design 公司超导量子干涉仪

\*基金资助: 教育部“同步辐射博士生创新中心”研究生创新基金

<sup>1)</sup> E-mail: jjjh1987@163.com

(SQUID) MPMS-XL, 测量精度达到 $10^{-8}$ emu, 所加磁场方向平行样品表面。

### 3 结果与讨论

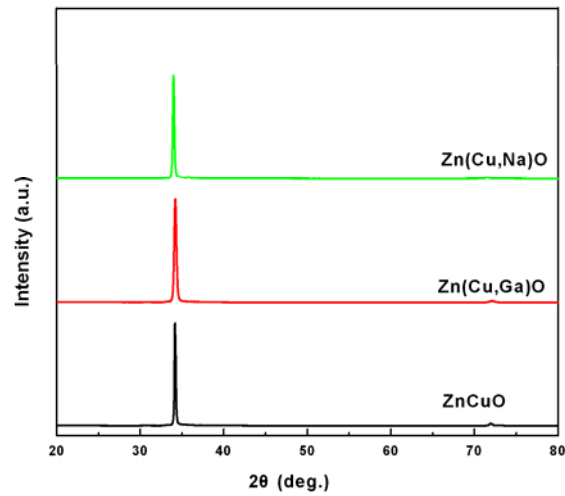


图 1 Cu 掺杂、Cu-Na 和 Cu-Ga 共掺杂的 ZnO 薄膜的 XRD

从图 1 中可以看到, 虽然在不同掺杂元素下生长的 Cu 掺杂、Cu-Na 和 Cu-Ga 共掺杂的 ZnO 薄膜都具有(002)的择优取向, 表明样品是单一的阵列化较好的纤锌矿 ZnO 相, 在 x 射线的探测范围内没有发现明显的第二相的峰, (002)峰半高宽只有  $0.3^\circ$  左右, 并且峰的强度比较大, 表明制备的薄膜晶体质量良好。

	$\mu(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1})$	$\rho(\Omega\text{cm})$	$N(\text{cm}^{-3})$	Type
ZnCuO	5.80	$1.17 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{17}$	<i>n</i>
Zn(Cu,Ga)O	3.07	$2.80 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{19}$	<i>n</i>
Zn(Cu,Na)O	0.8	$1.4 \times 10^5$	$3.14 \times 10^{15}$	<i>p</i>

表1 Cu掺杂、Cu-Na和Cu-Ga共掺杂的ZnO薄膜的电学性能

表 1 给出 Cu 掺杂、Cu-Na 共掺和 Cu-Ga 共掺 ZnO 薄膜的电学性能测试结果。Cu 掺杂、Cu-Ga 共掺的 ZnO 薄膜表现出很强的 n 型导电性能, 这是因为 ZnO 在生长的过程中产生了大量的 Zn 间隙和 O 空位, 这些本征缺陷导致薄膜呈现 n 型的性能, 而且在 Cu-Ga 共掺 ZnO 薄膜中由于掺入的  $\text{Ga}^{3+}$  替换  $\text{Zn}^{2+}$ , 可以提供电子, 从而更大大提高了薄膜的电子浓度。Cu-Na 共掺 ZnO 薄膜显示出了比较弱的 p 型, 表明 Na 已掺入 ZnO 晶格中, 并起到了受主作用, 但由于 Na 的掺杂量较少, 另外生长时氧气压强较低, 因此薄膜中的 n 型缺陷被受主掺杂补偿一部分, 因此薄膜显现弱 p 型。

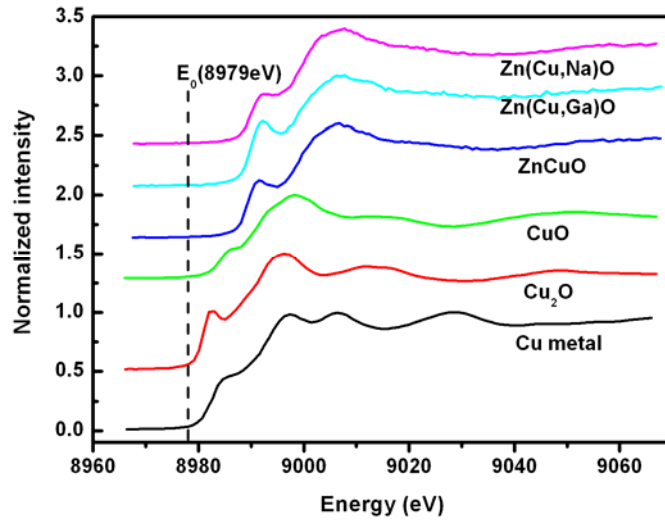


图 3 Cu 掺杂、Cu-Na 和 Cu-Ga 共掺杂的 ZnO 薄膜的 XANES 谱

为了分析Cu在Cu掺杂、Cu-Na共掺和Cu-Ga共掺ZnO薄膜的位置，在图3中Cu的XANES谱和纯金属Cu，CuO和Cu<sub>2</sub>O的XANES谱进行了比较。在XANES谱中，Cu掺杂的三种薄膜在边前位置都有个明显峰，这个峰参照以前的文献，证实了在制备的薄膜中Cu位于替换Zn的位置。

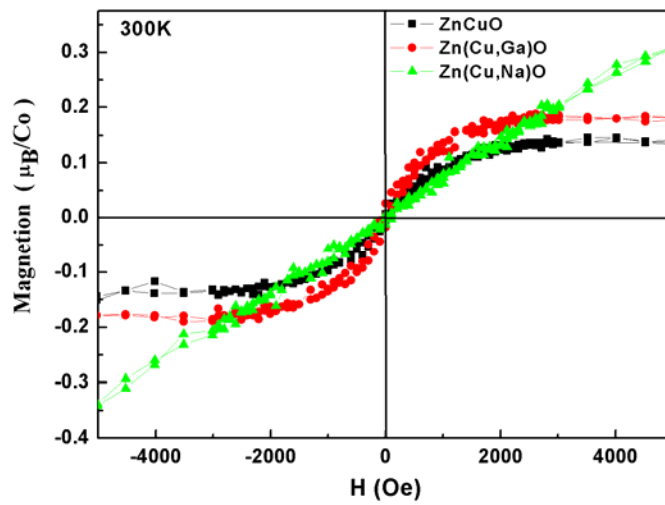


图 4 Cu 掺杂、Cu-Na 和 Cu-Ga 共掺杂的 ZnO 薄膜的磁滞回线

从图4中可以看到Cu掺杂和Cu-Ga共掺ZnO和明显的磁滞回线，Cu掺杂ZnO薄膜在n型环境下都显示了铁磁型，而Cu-Ga共掺杂的ZnO显示顺磁性。这可能是由于在n型环境下，Cu离子更倾向于在+2，Cu<sup>2+</sup>可以提供自由电子，产生自旋耦合作用。另一方面，薄膜显示n型，存在大量的氧空位缺陷，这些施主缺陷对磁性的产生有着重要的影响。而在于Na共掺时，薄膜倾向于P型，Cu离子易于在+1，p型环境也补偿了部分氧空位缺陷，因此薄膜显顺磁性。

## 4 结论

采用PLD方法在石英晶体衬底上Cu掺杂、Cu-Na共掺和Cu-Ga共掺ZnO薄膜的ZnO薄膜，XRD结果表明薄膜具有单一的ZnO铅锌矿结构且没有其他杂相。电学结果表明Co-Ga共掺杂明显

提高了 ZnO 薄膜的电学性能，而磁性结果显示载流子浓度的提高并没有明显提高薄膜的磁性，相反，Na 的引入对磁性的产生有抵制作用。以上讨论表明 N 型环境对磁性的产生有利，但载流子浓度不是关键因素，磁性的产生应该在于 Cu 离子的价态和薄膜中氧空位缺陷的含量。

**参考文献：**

1. L Q Zhang, Z Z Ye, J G Lu, B Lu, Y Z Zhang, L P Zhu, J Zhang, D Yang, K W Wu, J Huang and Z Xie J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 015001
2. Coey J M D, Venkatesan M and C. B. Fitzgerald 2005 Nat. Mater. 4 173

# Cr 原子在 Ge/Si 母体中的局域微结构研究

胡玉婵 侯登录<sup>a</sup> 高卫霞

(河北师范大学物理科学与信息工程学院 石家庄 050016)

**摘要:** 利用磁控溅射方法制备了系列 Cr 掺杂的 Ge 和 Si 基稀磁半导体薄膜。利用 XRD 和 XAFS 技术对样品中 Cr 元素的局域微结构进行表征发现: Cr 原子占据 Ge 母体中的替代位, 而在 Si 母体中 Cr 原子更倾向于占据间隙位, 为其本征铁磁性进一步提供了证据。

**关键词** 局域微结构 替代位 间隙位

**E-mail:** houdl@mail.hebtu.edu.cn

## 1.1 引言

稀磁磁性半导体材料由于其同时利用了电子的电荷自由度和自旋自由度, 引起了人们的广泛关注, 从而成为自旋电子装置器件的最佳候选材料<sup>[1,2,3]</sup>。这一类半导体材料能够得到广泛应用的关键在于是否具有室温或室温以上的铁磁性, 但是具体的铁磁性的产生机制还尚不清楚。对于稀磁半导体磁性起源的争议主要在于过渡金属元素在母体材料中的存在形态。过渡金属原子在母体中究竟是处于替代位还是间隙位, 一直没有直接的证据来证实。因此, 要想正确认识过渡金属元素掺杂的 Ge, Si 基半导体材料的磁性起源问题, 就必须对这种 DMS 材料的具体结构有个全面而充分的认识。X 射线吸收精细结构(XAFS)是确定原子局域配位环境和电子结构的强有力手段, 它对吸收原子周围的元素种类和空间几何结构有着很高的灵敏度, 可以分别研究多元复杂材料体系中的任一种元素电子结构。特别是 EXAFS 对过渡金属原子的信号有着极高的灵敏度, 这使得我们想到在稀磁磁性半导体材料的结构研究中, 联合采用 EXAFS 和 XRD 技术, 使原子配位环境和晶格长程有序两种信息相互补充、互为印证, 可以有效解决高度无序体系结构分析的困难, 从而进一步了解稀磁半导体材料的磁性起源机制。

## 1.2 实验

利用射频磁控溅射方法分别在 n 型 Si 衬底上制备了系列  $\text{Cr}_x\text{Ge}_{1-x}$  和  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  薄膜样品。 $\text{Cr}_x\text{Ge}_{1-x}$  薄膜的生长温度为  $600^\circ\text{C}$ ,  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  薄膜是在常温条件下生长, 然后在真空条件下进行后退火处理 30 min, 退火温度为  $600^\circ\text{C}$ 。溅射室的本底真空优于  $8.3 \times 10^{-5}$  Pa, 溅射时, 高纯 Ar 气作为工作气体, 工作气压为 2.5 Pa。

## 1.3 结果与讨论

从  $\text{Cr}_x\text{Ge}_{1-x}$  以及  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  薄膜的 XRD 测量结果(图 1)可以看出所有样品均表现为母体的结构, 在 XRD 技术探测精度范围内并没有发现 Cr 氧化物, 金属 Cr-Ge(Si)化合物以及金属 Cr 团簇等第二相的形成, 表明 Cr 原子进入了母体的晶格结构。从图中衍射峰的强度和半峰宽来看,  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  系列样品结晶质量不好, 其无序度很高。

为了进一步了解薄膜样品中 Cr 原子的局域微结构,在国家同步辐射实验室 U7C 光束站测量了样品中 Cr 元素的 K 边 X 射线吸收精细结构谱 (XAFS)。利用荧光模式在室温下采集 XAFS 数据,然后利用 USTSXAFS 3.0 软件包分析处理数据<sup>[4]</sup>。图 2 为  $\text{Cr}_{0.11}\text{Ge}_{0.89}$  和  $\text{Cr}_{0.20}\text{Ge}_{0.80}$  薄膜中 Cr 的 K 边近边吸收谱(XANES)。图 2 同样也给出了 Cr 标样的 XANES 谱,用来做对比。从图中可以得到样品中 Cr 元素并不处于零价态。与文献<sup>[5]</sup>中涉及到的 Cr K 边 XANES 谱比较,得到样品中的 Cr 也不处于氧化物态。边前峰 A 的出现暗示了 Cr 吸收原子处于四面体的配位环境之中<sup>[6,7]</sup>。这正好与 Cr 处于立方结构的 Ge 母体的局域环境相吻合,说明 Cr 确实替代 Ge 进入 Ge 的晶格。边前峰 A 的出现归因于 Cr 离子占据立方结构 Ge 晶格的替代位, Cr 的 3d 轨道与 Ge 的 2p 轨道发生杂化引起。

图 3(a)为样品  $\text{Cr}_{0.11}\text{Ge}_{0.89}$  和  $\text{Cr}_{0.20}\text{Ge}_{0.80}$  中 Cr K 边的扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS)在  $3\text{-}12 \text{ \AA}^{-1}$  范围内进行傅里叶变换后所得到的径向结构函数图(RSF),插图为其  $k^3\chi(k)$ 振荡函数图。RSF 图中第一个峰对应于近邻的 Cr-Ge 配位壳层。在 RSF 图中还可以明显的看到第二个和第三个峰,对应于更远的配位壳层,这是由于晶体结构有序引起的<sup>[8]</sup>。为了定量获得样品的结构信息,对 Cr 最近邻配位壳层 (Cr-Ge 配位壳层) 进行拟合。图 3 (b)为获得的理论拟合曲线和实验曲线的比较,由图可见二者符合较好。所得到的样品的具体结构参数以及晶体 Ge 的结构参数<sup>[9]</sup>如表 1 所示。假设 Cr 原子占据立方结构 Ge 晶格中的 Ge 位,则最近邻 Cr-Ge 的配位数应该为 4。尽管在这两个样品中 Cr 的浓度不同,但是最近邻 Cr-Ge 的配位数(样品  $\text{Cr}_{0.11}\text{Ge}_{0.89}$  和  $\text{Cr}_{0.20}\text{Ge}_{0.80}$  中的配位数分别为  $3.89\pm 0.03$ ,  $3.93\pm 0.08$ )接近于晶体 Ge 的最近邻 Ge-Ge 的配位数(4.0),进一步证

明了 Cr 原子替代 Ge 原子进入 Ge 的晶格,与 XRD 结果一致。从表 1 的拟合结果可以发现,样品中最近邻的 Cr-Ge 键长(样品  $\text{Cr}_{0.11}\text{Ge}_{0.89}$  和  $\text{Cr}_{0.20}\text{Ge}_{0.80}$  中的键长分别为  $2.52 \text{ \AA}$  和  $2.53 \text{ \AA}$ )比晶体 Ge 中最近邻 Ge-Ge 键长( $2.45 \text{ \AA}$ )要长,这是由于 Cr 的原子半径比 Ge 大, Cr 以替代位的方式进入 Ge 晶格时导致 Cr-Ge 键长变长<sup>[9]</sup>。在被测样品中第一配位壳层的键长不随 Cr 掺入浓度的增加而发生明显变化,表明大部分 Cr 原子处于同一局域环境中。

图 4 为  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  ( $x=0.08, 0.15, 0.18$ ) 薄膜样品以及 Cr 标样中 Cr K 边 X 射线近边吸收谱 (XANES)。 $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  薄膜样品与 Cr 标样的 XANES 谱具有明显不同的特征,前者在吸收边 ( $5989 \text{ eV}$ ) 后  $0\text{-}90 \text{ eV}$  的能量范围内有三个明显的吸收峰,并且在吸收边处出现了一个明显的边前峰 E; 而后者除了有一峰强较强的峰 A 外,其吸收边后的振荡非常不明显。对比  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  薄膜样品与 Cr 标样的 XANES 谱,表明在样品中不存在 Cr 团簇。边前峰 E 的出现归因于双极子从  $1s\text{-}3d$  轨道的跃迁引起的<sup>[5]</sup>。Cr 一般以 0, +2, +3, +4, +6 的形式存在,并且处于不同价态时,近边谱中的边前峰峰强不同,随着价态的增加,边前峰峰强增强。通过与文献<sup>[5]</sup>中不同化合价态 Cr 离子的 XANES 谱对比

发现，我们所制备的  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  薄膜样品中的 Cr 离子应该处于+2 和+3 价之间。对样品  $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$  薄膜进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 测量同样发现 Cr 在样品中主要是以 +2 形式存在，含有少量的  $\text{Cr}^{3+}$  离子。通过以上 XRD 和 XANES 的结果分析，Cr 确实进入 Si 的晶格结构，推断在  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  样品中 Cr 原子主要以两种形式存在，一种是 Cr 原子占据 Si 晶格的替代位，另一种是 Cr 原子占据 Si 晶格的间隙位。

为了精确研究掺杂原子 Cr 的局域微环境情况，利用 NSRLXAFS 3.0 软件对得到的 EXAFS 数据进行处理<sup>[4]</sup>，经过 k 加权 3 次得到  $k^3\chi(k)\sim k$  图像 (图 5 插图)，然后对其进行傅里叶变换获得如图 5 所示的径向结构函数(Radial Structure Function)图。图 5 中还给出了经过模拟计算得到的 Cr 占据 Si 晶格替代位时的径向结构函数图。在  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  样品薄膜的 RSF 中出现了两个明显的峰 A、B，A 峰代表 Cr 原子最近邻 Si 的 Cr-Si 配位壳层，B 峰代表 Cr 原子与次近邻 Cr 的 Cr-Cr 配位壳层，其它峰代表着更远的配位壳层。通过与 Cr 占据 Si 晶格替代位谱图对比发现，当浓度较低时 ( $x=0.08$ ) 大部分 Cr 原子处于替代位。随着 Cr 掺杂浓度的增加，B 峰逐渐增强，多数 Cr 原子占据间隙位。与前边结果比较发现，金属 Cr 原子在 Ge 中是以替代位形式存在，而在 Cr:Si 材料中 Cr 原子更倾向于占据间隙位，这与利用第一性原理计算得到的理论结果一致<sup>[10,11]</sup>。

通过以上分析发现在我们所制备的样品中掺杂原子均进入了母体的晶格结构，并没有形成第二相或团簇相，因此排除了样品的磁性源于第二相的原因，为其本征特征，其磁性分析有待于进一步研究。

## 1.4 结论

结合 XRD 和 XAFS 技术研究了掺杂原子 Cr 在不同母体中的局域微结构，发现 Cr 原子在 Ge 母体中是以替代位形式存在，而在 Si 母体中 Cr 原子更倾向与占据间隙位，与理论计算结果一致，进一步证实了样品所表现出的铁磁性为其本征性质。

基金资助：中国国家自然科学基金 No.10774037 和 10804026，河北省科学基金 No.08965108D 和 E2010000429

## 参考文献

- [1] Abe S, Nakayama H, Nishino T, Ohta H, Iida S. Subtracted auger electron spectra of heavily doped transition-metal impurities in Si[J]. J Cryst Growth 2000, 210: 137.
- [2] Nakayama H, Ohta H, Kulatov E. Photo-thermal excitation gas-source MBE growth of super-doped Si:Mn for spin-photonics applications[J]. Thin Solid Film, 2001, 395: 230-234.
- [3] Nakayama H, Ohta H, Kulatov E. Growth and properties of super-doped Si:Mn for spin-photonics[J]. Physica B, 2001, 302: 419.
- [4] Zhong W J, Wei S Q, and Chin J, Univ. Sci. Technol. 2001, 31:328.
- [5] Miyano K E, Woicik J C, Devi P Sujatha and Gafney H D. Cr K edge x-ray absorption study of Cr dopants in  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

and  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ [J]. Appl Phys Lett, 1997, 71: 1168.

[6] 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.

[7] 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.

[8] Ko V, Teo K L, Liew T, Chong T C, Liu T, Wee A T, Du A Y, Stoffel M, and Schmidt O G. Correlation of structural and magnetic properties of ferromagnetic Mn-implanted  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  films[J]. J Appl Phys, 2008, 103: 053912.

[9] 孙玉, 孙治湖, 朱三元, 史同飞, 叶剑, 潘志云, 刘文汉, 韦世强,  $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$  稀磁半导体薄膜的结构研究[J]. 物理学报, 2007, 56: 9

[10] Zhang Z Z, Partoens B, Chang Kai, and Peeters F M. First-principles study of transition metal impurities in Si[J]. Phys Rev B, 2008, 77: 155201.

[11] Kioseoglou G, Hanbicki A T, Li C H, Erwin S C, Goswami R, and Jonker B T. Epitaxial growth of the diluted magnetic semiconductors  $\text{Cr}_y\text{Ge}_{1-y}$  and  $\text{Cr}_y\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x-y}$ [J]. Appl Phys Lett, 2004, 84: 1725.

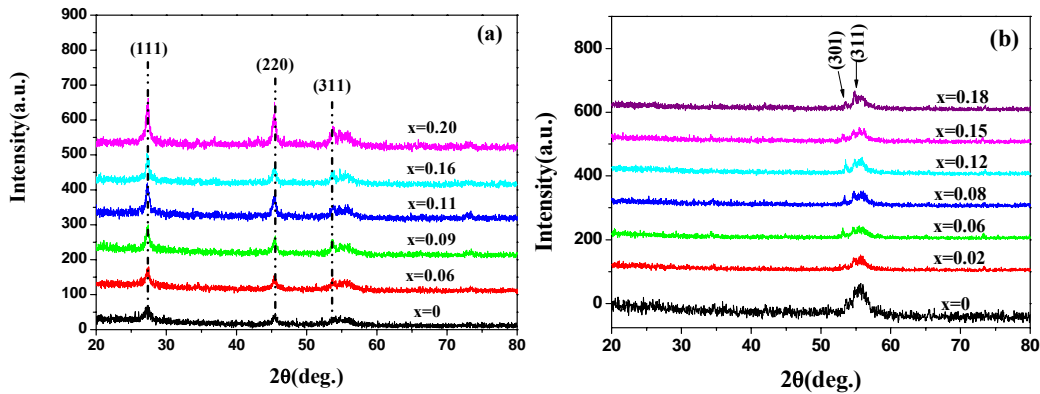


图 1  $\text{Cr}_x\text{Ge}_{1-x}$  薄膜 (a) 和  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  薄膜 (b) 的 X 射线衍射图

表 1:  $\text{Cr}_x\text{Ge}_{1-x}$  样品中 Cr K 边拟合后的结构参数以及晶体 Ge 中相应结构参数

	The first coordinatio n shell	N	$R/\text{\AA}$	$\sigma^2/\text{\AA}^2$	$S_0^2$	$R_e$
$\text{Cr}_{0.11}\text{Ge}_{0.89}$	Cr-Ge	$3.89\pm 0.03$	$2.52\pm 0.001$	$0.0047\pm 0.0003$	0.70	0.028
$\text{Cr}_{0.20}\text{Ge}_{0.80}$	Cr-Ge	$3.93\pm 0.08$	$2.53\pm 0.002$	$0.0042\pm 0.00002$	0.70	0.02
c-Ge	Ge-Ge	$4.0\pm 0.2$	$2.45\pm 0.01$	$0.003\pm 0.0005$	-	-

注: N 为配位数; R 为第一配位壳层原子间的键长;  $\sigma^2$  为无序度;  $S_0^2$  为振幅衰减因子;  $R_e$  为相对误差

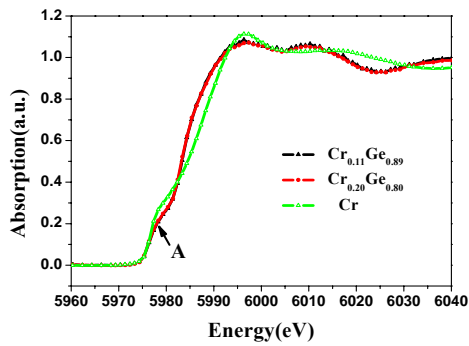


图 2  $\text{Cr}_x\text{Ge}_{1-x}$  ( $x=0.11, 0.20$ ) 薄膜以及 Cr 标样的 X 射线近边吸收谱

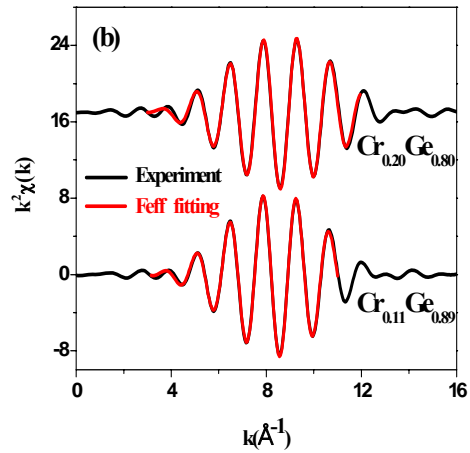
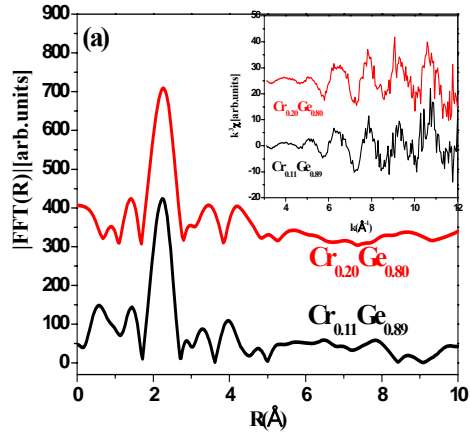


图 3(a)  $\text{Cr}_x\text{Ge}_{1-x}$  薄膜的径向结构函数图，插图为其  $k^3\chi(k)$  函数；

图 3(b)  $\text{Cr}_x\text{Ge}_{1-x}$  薄膜最近邻配位壳层的拟合结果

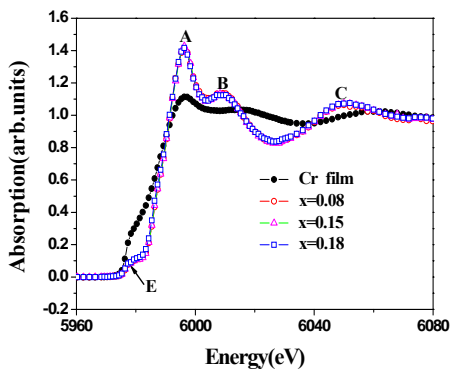


图 4  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  ( $x=0.08, 0.15, 0.18$ ) 薄膜 Cr 标样中 Cr K 边 X 射线近边吸收谱

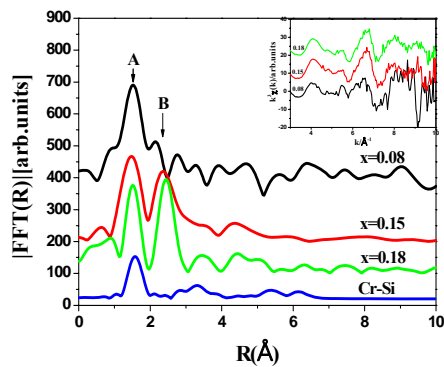


图 5  $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$  样品及 Cr 替代位理论计算的径向结构函数图；以及插图为其  $k^3\chi(k)$  函数图

# 退火条件对 Sn 量子点红外光学性质的影响

赵希磊, 王科范\*

(微系统物理研究所和光伏材料省重点实验室 河南大学 开封 475004)

**摘要** 首次采用固相外延生长技术, 在 Si(001)表面直接生长 Sn 量子点, 并应用同步辐射傅里叶红外光谱(FTIR)研究了退火条件对量子点样品的红外光学性质的影响。由于  $\beta$ -Sn 量子点的尺寸仍较大, 同步辐射 FTIR 谱中没有观察到量子点的特征吸收峰。

**关键词** Sn 量子点, 同步辐射红外光谱

## 1 实验

FTIR 谱的测量是在中国科技大学国家同步辐射实验室的红外和远红外实验站上进行的, 测量设备为 Bruker 66v/s Fourior 型变换红外光谱仪和 Bruker Hyperion 3000 型红外显微镜, 谱分辨率为  $0.25 \text{ cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

我们还应用了高分辨的同步辐射 FTIR 研究了退火对量子点样品红外光谱的影响, 除去背景后的 FTIR 谱如图 1 所示。在图 1 中的官能团区域,  $1600 \text{ cm}^{-1}$ - $1900 \text{ cm}^{-1}$  处的宽峰是由 Sn-OH 键的振动引起的<sup>[1]</sup>,  $3300 \text{ cm}^{-1}$  为 O-H 键的伸缩振动吸收峰。这些吸收峰反映出样品在存放以及测试过程中表面吸附了微量水蒸气。在指纹区域,  $597 \text{ cm}^{-1}$ 、 $738 \text{ cm}^{-1}$  分别为 Sn-O-Sn 键伸缩振动吸收峰和 Sn-O 键振动吸收峰<sup>[1]</sup>, 说明 Sn 薄膜以及 Sn 量子点表面部分被空气氧化。在  $876 \text{ cm}^{-1}$  处观察到了较弱的 Si-Si 键伸缩振动吸收峰,  $1110 \text{ cm}^{-1}$  处较强的尖峰为 Si-O 键振动吸收峰<sup>[2]</sup>, 这是由于裸露的 Si 衬底表面被空气氧化。

根据双原子分子的振动频率公式<sup>[3]</sup>:

$$\tilde{\nu} = 1304 \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (1)$$

其中,  $K$  为化学键的力常数,  $M$  为分子的折合质量。我们估算出 Sn-Si 振动峰的位置为  $618 \text{ cm}^{-1}$ , 与实际位置  $650 \text{ cm}^{-1}$  相近。另外, Sn-Sn 振动峰的位置经计算为  $382 \text{ cm}^{-1}$ , 超出了仪器的测试范围 ( $>400 \text{ cm}^{-1}$ )。与 Huang 等人<sup>[4]</sup>观察到的现象一致, 我们也未从红外光谱上观察到  $\beta$ -Sn 量子点的特征带间吸收峰。这是因为我们制备的金属性  $\beta$ -Sn 量子点尺寸较大, 还不足以出现量子限制效应导致的能级分裂。

\*联系人: 副教授, Tel.: 0378-3881602, E-mail: wkfan@ustc.edu  
教育部“博士生创新计划”同步辐射研究生创新基金资助项目(20090655S);  
河南大学省部共建项目(SBGJ090514)。

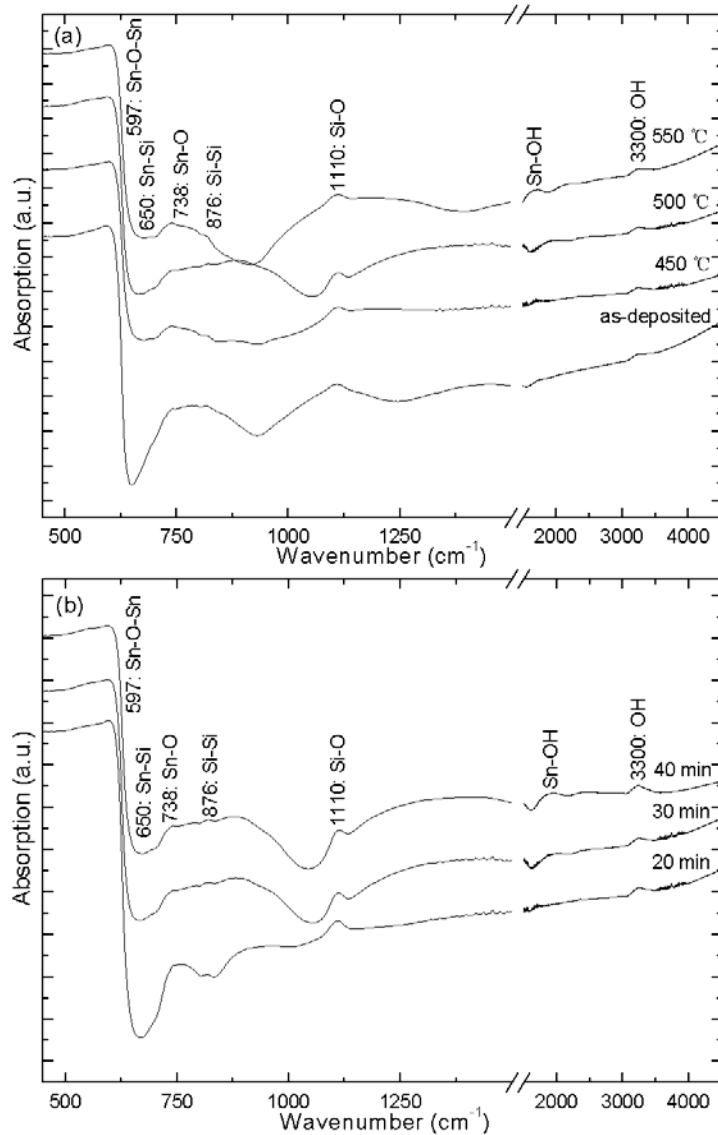


图 1 样品的同步辐射 FTIR 谱: (a)未退火、在 450 °C、500 °C 和 550 °C 下退火 30 min;  
(b)在 500 °C 下分别退火 20、30 和 40 min

Fig.1 FTIR spectra of as-deposited sample and two groups of annealed samples prepared at:

(a) 450, 500 and 550 °C for 30 min; (b) 500 °C for 20, 30 and 40 min

在图 1(a)中，各个振动吸收峰的强度退火后明显增加，这是因为经退火的样品成键数目增多且结晶性变好，这与前面 XRD 的结果一致。从图 1(b)可以看出，当退火时间从 20 min 延长到 40 min 时，各个伸缩振动峰均逐渐增强。另外，由于较大量子点的形成，Si 界面处的 Sn-Si 振动峰由于被掩盖而强度减弱。

#### 参考文献

- 1 Ahmed S F, Khan S, Ghosh P K, *et al.* J Sol-Gel Sci Techn, 2006, 39 (3) : 241
- 2 Moon H S, Ji K S, Ryoo K C, *et al.* J. Ceram Process Res, 2002, 3 (1) : 34

- 3 钟海庆, 红外光谱法入门. 北京: 化学工业出版社, 1984. 11-12
- 4 Huang S J, Cho E -C, Conibeer G, et al. J Appl Phys, 2007, 102 (11) : 4304

## Effect of annealing conditions on optical properties of Sn quantum dots

Zhao Xilei, Wang Kefan

(Institute of Microsystem Physics & Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Henan University, Kaifeng 475004)

Abstract Sn quantum dots (QDs) were directly deposited on Si(001) substrate by solid phase epitaxy for the first time. The dependences of the infrared absorption property of Sn QDs on annealing conditions were investigated by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Due to the large size of Sn QDs, its characteristic absorption peak was not observed from the synchrotron FTIR spectroscopy.

Key words Sn quantum dot, Synchrotron FTIR

# The Study of Sorption Mechanism of Nickel(II) on Beishan Soil

Qiao-hui FAN<sup>1\*</sup>, Wang-suo WU<sup>1</sup>, Xiang-ke WANG<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Radiochemistry Laboratory, Lanzhou University, Lanzhou 73000, Gansu, P.R. China; <sup>2</sup> Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Box 1126, 230031, Hefei, China.)

**Abstract:** The EXAFS analysis showed that the sorption of Ni<sup>II</sup> of BS mainly dominated by ion-exchange or outer-sphere complex; however the precipitation and Ni-Al LDH were playing important role at pH above 7.0. At pH 7.6, *CN* (Ni-O) was decreasing from 6.5 to 5.34 with increasing of contact time from 2 to 15 days, whereas *R* (Ni-O) was increasing obviously from 2.027Å to 2.041Å. *R* (Ni-Ni) ~3.08 Å (*CN* ~6); meanwhile the *CN* (Ni-Al) increased from 1.51 (2 days) to 2.95 (15 days), indicating that a typical Ni-Al LDH formed as the increasing of contact time.

**Key words:** Ni, sorption, soil, EXAFS, LDH

Increasingly, in-situ spectroscopic techniques such as time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) are being used to differentiate between sorption mechanisms<sup>1-3</sup>. EXAFS have shown the formation of precipitates Ni<sup>II</sup> sorption to mineral and oxide surfaces over rapid time scales, at pH levels undersaturated with respect to pure metal hydroxide solubility, and at metal surface coverages below a theoretical monolayer coverage<sup>4</sup>. In the present study, macroscopic Ni<sup>II</sup> sorption mechanism on Beshan soil (BS), a kind of calcareous soil, is investigated in detail by using EXAFS techniques. The objective of the present work is to elucidate the effects of pH, and contact time on Ni<sup>II</sup> sorption to BS surface.

## 1. EXPERIMENTAL METHOD

### 1.1 Soil and Chemicals

All chemicals used in the experiments were purchased as analytical purity without any further purification. A surface Beishan soil (BS, Anthrosol, 0-20cm) was sampled from Yumen County, Gansu province, China.

### 1.2 EXAFS Samples Preparation, Data Collection and Characterization

The standard sample of Ni<sup>II</sup><sub>aq</sub> was obtained from dissolving higher purity nickel power using nitric acid. The coprecipitate  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>(s) was prepared according to reference<sup>5</sup>. Addition and normalization of X-ray absorption spectra, extraction of EXAFS oscillations and data analysis were performed with the NSRL-XAFS software<sup>6</sup>. The amplitude reduction factor, (*S*<sub>0</sub>)<sup>2</sup>, was fixed at 0.85. A good fit was determined on the basis of the minimum residual error (*R*<sub>*f*</sub>). The Debye-Waller factor ( $\sigma^2$ ) and *E*<sub>0</sub>, were allowed to vary

---

\* Corresponding author. E-mail: [wuws@lzu.edu.cn](mailto:wuws@lzu.edu.cn) (Wu W.S.); [fanqiaohui@gmail.com](mailto:fanqiaohui@gmail.com) (Fan Q.H.).  
TEL: +86-931-8931278; Fax: +86-931-8913594

during this optimization<sup>7</sup>. The theoretical scattering phases and amplitudes used in data analysis were calculated with the scattering code FEFF 7 using the crystal structures of Ni(OH)<sub>2</sub><sup>8</sup>, NiO<sup>9</sup> and NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>10</sup>.

## 2. RESULTS AND DISCUSSION

### 2.1 EXAFS Spectroscopy of Reference Samples.

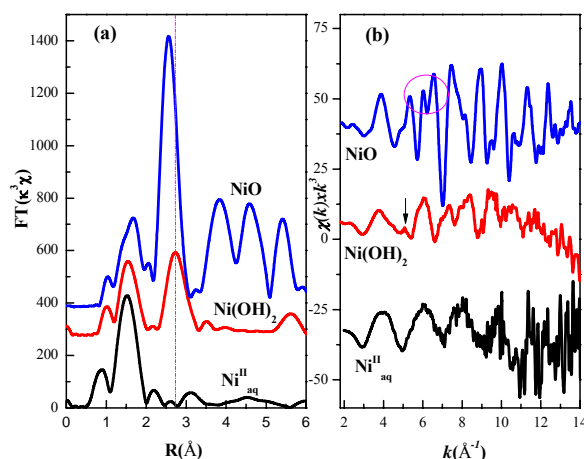
The fourier transformed radial structure function (RSF) and  $k^3$ -weighted EXAFS oscillation of reference Ni<sup>II</sup>, Ni(OH)<sub>2</sub>(s) and NiO are shown in Figure 1. The RSF and  $k^3$ -weight EXAFS oscillation spectra for the Ni<sup>II</sup> ion in aqueous nickel nitrate, uncorrected for phase shift ( $\sim +0.4$  Å), are obviously different with that of Ni(OH)<sub>2</sub>(s) and NiO. The magnitude of the first peak in the  $R$  range of 1.07 - 2.04 Å are decreasing by the following order: Ni<sup>II</sup> > Ni(OH)<sub>2</sub>(s) > NiO; whereas the intensity change of second peak in the  $R$  range of 2.04 - 3.28 Å are completely contradicting with that of the first shell. The Ni-O backscatter peak of NiO at  $R = 1.60$  Å is a little larger than that of Ni<sup>II</sup> and Ni(OH)<sub>2</sub>(s) ( $R = 1.49$  Å). In addition, the second shell of NiO and Ni(OH)<sub>2</sub>(s) are obviously stronger than that of Ni<sup>II</sup>, which mainly is attribute to the strong Ni atom backscatter in the Ni(OH)<sub>2</sub>(s) and NiO crystal. The position of Ni-Ni shell are about 2.5 Å for NiO and 2.7 Å for Ni(OH)<sub>2</sub>(s), respectively. The coordination number ( $CN$ ), interatomic distance ( $R$ ), residual factors ( $R_f$ ), and EXAFS Debye-Waller factors ( $\sigma^2$ ) are listed in Table 1. The spectrum for Ni<sup>II</sup><sub>aq</sub> could be correctly modeled ( $R_f = 0.046$ ) by assuming a number of oxygen  $CN = 6.48$  at  $R(\text{Ni-O}) = 2.042$  Å ( $\sigma^2 = 0.00344$  Å<sup>2</sup>). Good structure models are also obtained for Ni(OH)<sub>2</sub>(s) and NiO, the values of  $R$  (Ni-O) are 2.038 Å ( $CN = 5.28$ ,  $\sigma^2 = 0.00651$  Å<sup>2</sup>) for Ni(OH)<sub>2</sub>(s) and 2.068 Å ( $CN = 6.21$ ;  $\sigma^2 = 0.00589$  Å<sup>2</sup>) for NiO, respectively. The results for Ni-Ni shell also have been simulated well and the results demonstrate that the local coordination environment is consistent with their known crystalline structures<sup>11-13</sup>.

**Table 1 Best-Fit Structural Parameters Derived from EXAFS Analysis of Samples adsorbed Ni<sup>II</sup> and reference samples.**

1 Reference samples						
Composition	shell	$CN$	$R$ (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$	$R_f$
Ni <sup>II</sup> <sub>aq</sub>	Ni-O b	6.48(38)	2.042(51)	0.00344(4)	-0.02(0.8)	0.046
	Ni-Ni c	5.5(1.4)	3.142(74)	0.0144(9)	18.44(2.3)	0.019
$\alpha$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	Ni-O	5.28(38)	2.038(6)	0.00651(3)	5.28(38)	0.056
	Ni-Ni	5.80(56)	3.104(5)	0.0069(1)	0.72(87)	0.023
NiO	Ni-O	6.21(35)	2.068(14)	0.00589(3)	0.11(67)	0.043
	Ni-Ni	13.26(34)	2.932(6)	0.00615(1)	-1.09(35)	0.025
2 Effects of contact time on the sorption of Ni <sup>II</sup> on BS soil						
5d, pH7.672	Ni-O	5.33(19)	2.030(3)	0.00139(1)	-0.84(46)	0.026
	Ni-Ni	6.46(34)	3.076(4)	0.00862(1)	5.03(51)	0.037
	Ni-Al	1.64(23)	3.049(2)	0.00106(32)	14.87(1.38)	
15d, pH7.555	Ni-O	5.34(67)	2.041(1)	0.00274(15)	-0.22(54)	0.032
	Ni-Ni	5.78(23)	3.071(2)	0.00008(1)	8.19(39)	0.021
	Ni-Al/Si	2.95(16)	3.058(4)	0.00010 (4)	17.76(49)	
5d, pH6.326	Ni-O	6.26(19)	2.046(3)	0.00444(5)	0.61(39)	0.026

	Ni-Ni	5.06(29)	3.011(4)	0.00578(43)	-4.35(51)	0.058
	Ni-Al	2.89(28)	3.005(7)	0.00032(36)	-8.38(96)	
15d, pH6.231	Ni-O	5.72(37)	2.038(3)	0.00280(4)	0.15(33)	0.016
	Ni-Ni	6.71(25)	3.067(8)	0.00525(1)	0.69(31)	0.025
	Ni-Al	3.13(56)	3.081(12)	0.00688(9)	-15.25(1.7)	
3 Effects of pH on the adsorption of Ni <sup>II</sup> on BS soil (with 48h)						
pH 6.276	Ni-O	6.58(31)	2.047(3)	0.00576(2)	-1.91(56)	0.038
	Ni-Ni	5.95(17)	3.059(2)	0.00536(1)	0.12(30)	0.021
	Ni-Al	1.79(23)	3.047(9)	0.00138(19)	-6.55(1.3)	
pH 7.812	Ni-O	6.51(12)	2.027(3)	0.00518(2)	-2.92(53)	0.011
	Ni-Ni	6.01(64)	3.086(2)	0.00868(1)	4.71(83)	0.014
	Ni-Al	1.51(8)	3.063(4)	0.00004(1)	15.96(41)	
pH 9.692	Ni-O	6.63(32)	2.037(4)	0.00492(1)	-1.56(60)	0.036
	Ni-Ni	6.25(21)	3.076(5)	0.00919(1)	3.95(21)	0.013
	Ni-Al	1.55(8)	3.070(2)	0.00043(1)	14.83(1.1)	

$R$ : Interatomic distance,  $CN$ : Number of neighbor oxygens,  $\sigma^2$ : Debye-Waller factor,  $\Delta E_0$ : Energy shift,  $R_f$ : The residual factor  $R_f = \sum k(k^3 x_{exp} - k^3 x_{calc}) / \sum k(k^3 x_{exp})$  measures the quality of the model Fourier-filtered contribution ( $x_{calc}$ ) with respect to the experimental contribution ( $x_{exp}$ ).

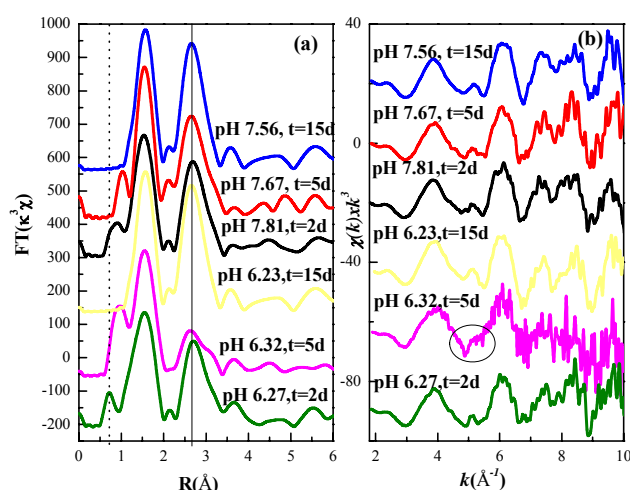


**Figure 1** Corresponding Fourier transforms (a) and  $k^3$ -weighed Ni K-edge EXAFS for Ni<sup>II</sup> in solution(Ni<sup>II</sup><sub>aq</sub>), Ni(OH)<sub>2</sub>(s) and NiO.

## 2.2 Effect of Contact Time on Ni K-edge EXAFS Spectrum

Figure 2a shows that the RSFs (uncorrected for phase shift) reveals some significantly different between BS sorbed Ni<sup>II</sup> samples with the increasing of contact time at different pH values. The amplitude and position of RSFs in the  $R$  range of 0.50-1.0 Å is observably strengthen and shifts to higher values from 2 days to 5 days, and then the peak disappear at 15 days. The position of the first peak ( $R = 1.56$  Å) and second peak ( $R = 2.67$  Å) are hardly dependent on the increasing contact time and pH values, however the second peak of sample for 5 days and pH 6.2 is about 2.56 Å which is consistent with that of reference sample of Ni<sup>II</sup><sub>aq</sub>. The first coordination shell is fitted with Ni-O backscattering pairs. The second

coordination shell is simulated solely using Ni-Ni/Al pairs, because the discrimination of Ni-Ni and Ni-Al backscattering pairs in Ni-Al LDH is problematic. At pH 7.6,  $CN$  decreases from 6.5 to 5.34 with increasing of contact time from 2 to 15 days, whereas the distance of Ni-O ( $R$ ) increases obviously from 2.027 Å to 2.041 Å. The values of  $R$  (Ni-Ni shells) are approximate  $\sim 3.08$  Å ( $CN \sim 6$ ) which indicates that the environment of Ni<sup>II</sup> sorbed on BS is similar with the reference sample Ni(OH)<sub>2</sub>(s). The  $CN$  (Ni-Al) increases from 1.51 (2 days) to 2.95 (15 days), indicating that a typical Ni-Al LDH forms as the increasing of contact time<sup>1, 14, 15</sup>. For BS samples sorbed Ni<sup>II</sup> at pH 6.3, the  $CN$  (Ni-O) reduces from 6.58 (2 days,  $R = 2.047$  Å,  $\sigma^2 = 0.00576$ ) to 5.72 (15 days,  $R = 2.038$  Å,  $\sigma^2 = 0.00280$ ). As the contact time increasing, Ni is partly substituted by Al in Ni-Al LDH, resulting in a significant destructive interference between Ni and Al backscattering contributions and causing an amplitude cancellation of the Ni and Al shells<sup>15</sup>. It indicates that the Ni<sup>II</sup> sorption to BS is dominated by precipitation and Ni-Al LDH at pH  $\sim 7.6$ , whereas the sorption mechanism of Ni sorption at pH  $\sim 6.3$  could be divided three steps: (1) the fast accumulation of Ni<sup>II</sup> to BS surface by exchange and outer-sphere complexation; (2) Ni<sup>II</sup> diffusion from BS surface to the inter-layer because of the shorter bond distance and lower coordination numbers of Ni-Ni shells ( $R = 3.011$  Å,  $CN = 5.06$ ) and Ni-Al shells ( $R = 3.005$  Å,  $CN = 2.89$ ); (3) then the continuous sorption of Ni<sup>II</sup> on BS surface by precipitation and Ni-Al LDH.

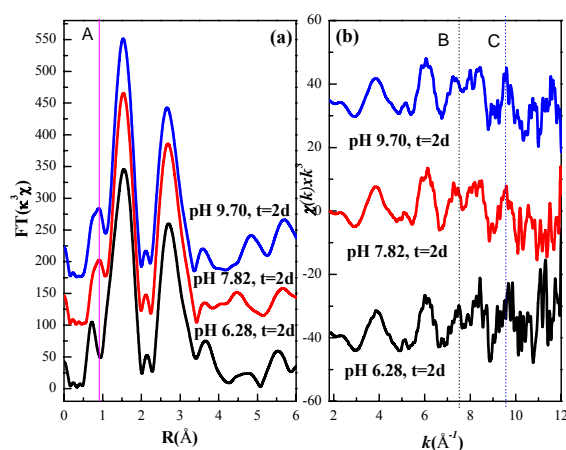


**Figure 2** Corresponding Fourier transforms (a) and  $k^3$ -weighed Ni K-edge EXAFS for Ni<sup>II</sup> sorption to BS at different contact time.

### 2.3 Effect of pH on Ni K-edge EXAFS Spectrum

Figure 3 shows the RSFs EXAFS oscillation of BS samples sorbed Ni<sup>II</sup> at different pH values. Both the RSFs and the  $\chi$  functions differ from nickel nitrate (Ni<sup>II</sup><sub>aq</sub>), indicating that the sorption of Ni<sup>II</sup> to BS markedly affects the local structure of Ni atom. The RSFs (Figure 3a) for Ni<sup>II</sup> sorbed Ni<sup>II</sup> clear evidence for changes in the local coordination environment from pH  $\sim 6.3$  to  $\sim 9.7$ . The position of Ni-O shells at pH 6.28 is 1.56 Å, which is slightly larger than that of samples at pH 7.82 and 9.70 ( $R = 1.52$  Å). The position of the Ni-Ni/Al shells decreases from 2.7 Å to 2.65 Å as increasing pH from 6.28 to 9.70 for reaction time 2 days. In addition, the little peaks of pre-edge also changes regular as the pH increasing (see the solid line

A in Figure 3a). All the BS samples sorbed Ni<sup>II</sup> show a small feature at  $\sim 5.0 \text{ \AA}^{-1}$  on the left side of the oscillation at  $\sim 6.0 \text{ \AA}^{-1}$ , which is well reproduced in both Ni(OH)<sub>2</sub>(s) and neo-formed Ni-Al LDH spectra (Figure 3b). The beat patterns of the BS samples sorbed Ni<sup>II</sup> at  $\sim 8.0$  and  $10.0 \text{ \AA}^{-1}$  show a significantly various (see dash line B and C). The presence of  $\sim 6$  O atoms at  $R2.027\text{-}2.047 \text{ \AA}$  for the Ni-O shells,  $\sim 6$  Ni atoms for Ni-Ni shells and  $\sim 3$  Al atoms at  $R3.04\text{-}3.08 \text{ \AA}$ . Inclusion of an additional Ni-Al, Ni-Ni, or Ni-O single scattering path do not result in improved fits of the second-shell region of the RSFs or fits of the residual RSFs spectra obtained from two-shell fits. The results are well consistent with Ni<sup>II</sup> sorption and bonding at aqueous-boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) interface studied by Strathmann et al. <sup>16</sup>.



**Figure 3** Corresponding Fourier transforms (a) and  $k^3$ -weighed Ni K-edge EXAFS for Ni<sup>II</sup> sorption to BS at different pH values.

### 3. Conclusion:

At pH 7.6,  $CN$  (Ni-O) decreased from 6.5 to 5.34 with increasing of contact time from 2 to 15 days, whereas  $R$  (Ni-O) increased obviously from  $2.027 \text{ \AA}$  to  $2.041 \text{ \AA}$ .  $R$  (Ni-Ni)  $\sim 3.08 \text{ \AA}$  ( $CN \sim 6$ ) suggested that the environment of Ni<sup>II</sup> sorbed on BS was similar with the reference sample Ni(OH)<sub>2</sub>(s); meanwhile the  $CN$  (Ni-Al) was increasing from 1.51 (2 days) to 2.95 (15 days), indicating that a typical Ni-Al LDH formed as the increasing of contact time.

### Acknowledgements

Financial support from National Natural Science Foundation of China (No.20871062 and J0630962) and National Synchrotron Radiation Innovation Foundation of Chinese Education Ministry (20090137S) are acknowledged. We are also grateful to the helpful technical assistance of EXAFS experiment and data analysis from Dr. Bo He and Dr. Fengchun Hu (NSRL, USTC, China).

### References

- Levard, C.; Doelsch, E.; Rose, J.; Masion, A.; Basile-Doelsch, I.; Proux, O.; Hazemann, J.L.; Borschneck, D.; Bottero, J.Y., *Geochim Cosmochim Acta* **2009**, 73, 4750-4760.
- Geckeis, H.; Rabung, T., *Journal of Contaminant Hydrology* **2008**, 102, (3-4), 187-195.
- Fernandes, M. M.; Stumpf, T.; Rabung, T.; Bosbach, D.; Fanghanel, T., *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, 72,

464-474.

4. Roberts, D. R.; Scheidegger, A. M.; Sparks, D. L., *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 3749-3754.
5. Scheckel, K. G.; Scheinost, A. C.; Ford, R. G.; Sparks, D. L., *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, 64, 2727-2735.
6. Zhong, W. J.; He, B.; Li, Z.; Wei, S. Q., *J. Chin. Univ. Sci. Technol* **2001**, 31, 328-333.
7. Ziegler, F.; Scheidegger, A. M.; Johnson, C. A.; Dahn, R.; Wieland, E., *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 1550-1555.
8. Natta, G., *Gazzetta Chimica Italiana* **1928**, 58, 344-358.
9. Sasaki, S.; Fujino, K.; Takéuchi, Y., *Japan Acad.* **1979**, 55, (B), 43-48.
10. Roelofsen, J. N.; Peterson, R. C.; Raudsepp, M., *Am. Mineral.* **1992**, 77, 522-528.
11. Scheinost, A. C.; Sparks, D. L., *J. Colloid Interf. Sci.* **2000**, 223, 167-178.
12. Voegelin, A.; Kretzschmar, R., *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 5311-5318.
13. Xu, Y.; Axe, L.; Boonfueng, T.; Tyson, T. A.; Trivedi, P.; Pandya, K., *J. Colloid. Interf. Sci.* **2007**, 314, 10-17.
14. McNear, D. H.; Chaney, R. L.; Sparks, D. L., *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, 71, 2190-2208.
15. Vespa, M.; Dahn, R.; Grolimund, D.; Wieland, E.; Scheidegger, A. M., *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 2275-2282.
16. Strathmann, T. J.; Myneni, S. C. B., *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 4027-4034.

# XAFS 技术研究 Eu(III) 在 MX-80 膨润土上的吸附和微观结构

盛国栋, 杨世通, 王祥科\*

中国科学院等离子体物理研究所, 合肥市 1126 信箱, 230031

**摘要:** MX-80 膨润土由于其高吸附性和低渗透性而受到广泛的研究。在本文中, 用静态法研究了在  $25 \pm 2$  °C 和 0.01 mol/L  $\text{NaClO}_4$  溶液中, pH 值、腐殖酸和 Eu(III) 初始浓度对 Eu(III) 在 MX-80 膨润土上的吸附影响。结果表 Eu(III) 在 MX-80 膨润土上的吸附受 pH 值影响明显。在低 pH 值条件下, 腐殖酸对 Eu(III) 的吸附有微弱的影响, 而在高 pH 值条件下腐殖酸则抑制了 Eu(III) 的吸附。X 射线精细结构光谱 (XAFS) 对吸附在 MX-80 膨润土上的 Eu(III) 局域微观结构的研究表明, 在 pH 为 1-4 条件下, Eu(III) 在 MX-80 膨润土上与其周围的氧原子间的距离大约为 2.39 Å。研究结果对于评估其他三价镧系和铜系元素在作为填充材料的 MX-80 膨润土上的吸附和迁移具有重要的意义。

**关键词:** MX-80 膨润土; Eu(III); 吸附; X 射线精细结构光谱 (XAFS) 技术

镧系和铜系中的长寿命放射性核素在固液界面的相互作用是评估核废料处置库性能的关键因素之一 [1-3]。放射性核素在回填材料中的吸附和迁移过程被认为是非常重要的, 因为吸附性能控制了放射性核素的扩散, 迁移, 循环和对生物圈的影响。本文应用静态法和 X 射线吸收精细结构光谱技术研究了 Eu(III) 在高庙子膨润土上的吸附。X 射线吸收精细结构 (XAFS) 包括 X 射线吸收近边结构 (XANES) 和扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS)。通过 X 射线吸收精细结构光谱数据, 可以得到吸附离子的中心原子周围环境的微观结构信息, 例如可以给出近邻配位原子的种类, 配位数 (N) 和原子间距 (R) 等结构信息。本文的研究目的是: (1) 研究 pH 值, HA 及初始 Eu(III) 浓度等因素对 Eu(III) 在 MX-80 膨润土上的吸附影响; (2) 利用 X 射线吸收精细结构光谱从分子水平上研究了 Eu(III) 在 MX-80 膨润土表面的吸附形态; (3) 讨论 Eu(III) 在 MX-80 膨润土上的吸附机理。

## 1. 实验部分

### 1.1 吸附实验

吸附实验利用静态批式法在 25°C 下进行。首先向聚乙烯离心管中加入 MX-80 膨润土的悬浮液和  $\text{NaClO}_4$  溶液, 并在振荡器上振荡 24 小时, 然后将 HA 加入到 MX-80 膨润土和  $\text{NaClO}_4$  的悬浮液中平衡 48 小时, 最后根据不同组份加入 Eu(III) 储备液和示踪得到相应的浓度, 通过加入微量的 0.1 或 0.01 mol/L  $\text{HClO}_4$  或  $\text{NaOH}$  调节 pH 值。将混合均匀的溶液在振荡器上震荡 48 小时, 达到平衡后, 取 2 mL 悬浮液测其总活度, 于 8000 转/分钟的转速下离心 30 分钟分离固液相。用 Packard 3100TR/AB 型液体闪烁计数器 (PerkinElmer) 分析  $^{152+154}\text{Eu}$ (III) 的计数。吸附率 ( $R$ ) 根据公式  $R(\%) = 100\% \times (1 - A_L/A_{tot})$  计算, 式中  $A_L$  是上清液中  $^{152+154}\text{Eu}$ (III) 的浓度,  $A_{tot}$  是悬浮液中  $^{152+154}\text{Eu}$ (III) 的浓度。

### 1.2 XAFS 样品的制备和实验过程

\* 通信作者: 王祥科 (email: [xkwang@ipp.ac.cn](mailto:xkwang@ipp.ac.cn)) 本课题受国家自然科学基金 (20971126; 20677058) 资助。

在 1L 的容器中加入 3g/L 的 MX-80 膨润土, 0.01 mol/L  $\text{NaClO}_4$  和  $3.0 \times 10^{-4}$  mol/L  $\text{Eu(III)}$ , MX-80 膨润土和  $\text{NaClO}_4$  先平衡 24 小时, 然后分多次加入  $\text{Eu(III)}$  溶液: 每次加入 10–50  $\mu\text{L}$   $\text{Eu(III)}$ , 这样可以避免  $\text{Eu(III)}$  在 MX-80 膨润土表面沉淀。用 0.01 或 0.1 mol/L  $\text{HClO}_4$  和  $\text{NaOH}$  调节 pH 值到 4.15, 悬浮液平衡 7 天。最后样品通过过滤回收, 在空气气氛下干燥成浆糊状。铕的 X 射线吸收光谱在合肥国家同步辐射实验室测得。储存环的能量是 0.8 GeV, 实验时的电流  $\sim 200$  mA。X 射线光束能量用硅 (111) 双晶单色器进行选择。X 射线吸收精细光谱用 NSRL-XAFS 进行分析[4]。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 XAFS讨论Eu(III)在MX-80膨润土上的吸附

图1A给出了 $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 标样和MX-80膨润土吸附Eu(III)的样品的X射线吸收近边结构谱图。X射线吸收近边结构对中心原子周围环境改变很敏感, 它准确反映化学结构和价态的微弱变化。X射线吸收近边结构技术被广泛用来研究Eu和周围原子, 离子, 分子及化合物之间的反应[5]。由图1A可见, 光谱的变化可通过以下两个特征来比较: (1) 中心峰所处的位置; (2) 出现在0–10eV之间的主要峰的形状和大小。MX-80膨润土吸附Eu(III)样品的峰中心位置在3.4eV附近, 而 $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 标准样品的中心峰位置分别在3.4eV, 4.1eV附近。MX-80膨润土吸附Eu(III)样品的第一个峰比 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 标样的峰尖。当中心Eu原子同周围原子的配位数和键长及原子类型发生改变时, X射线吸收近边结构也会产生变化。MX-80膨润土吸附Eu(III)样品上的峰A的位置和 $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ 标准样品的峰A位置最为接近, 因此我们把样品上的峰A归因于吸附上了 $\text{Eu}^{3+}$ 。因此,  $\text{Eu(III)}$ 在MX-80膨润土上主要是以 $\text{Eu}^{3+}$ 的形态吸附上去的。

标准样品和吸附样品的傅里叶变化示于图 1B。将幅度衰减因子设置为 1 后[6], 利用 X 射线吸收精细结构等式[7]对曲线进行拟合, 从而得到相邻原子数。从图 1B 可以看出两个吸附样品的 X 射线吸收精细结构光谱非常相似, 但不同于标样的谱图, 两个吸附样品中的第一个傅里叶变化的峰位置在 1.8 Å 左右, 这主要是由第一配位壳层中氧原子的光电子单层散射产生的。两个吸附样品的第一个峰的 R 值不同于标样的 R 值, 这种不同, 可能是由于  $\text{Eu(III)}$  与 MX-80 膨润土表面的羟基或羧基上的氧结合, 从而导致 Eu 和 O 原子间的距离不同于标样中 Eu 与 O 原子间的距离。图 1B 显示了标样和吸附样品的第一壳层拟合结果。在钠基膨润土吸附  $\text{Eu(III)}$  的样品中, Eu 和 O 的平均键长是 2.399(23) Å (配位数是 9.73 (90), 德拜因子是 0.0100(7) Å<sup>2</sup>)。图 1C 显示了标样和吸附样品的第一壳层拟合结果与理论值十分接近。

## 参考文献

1. Montavon G, Markai S, Andrés Y, Grambow B. Complexation studies of  $\text{Eu(III)}$  with alumina-bound polymaleic acid: effect of organic polymer loading and metal ion concentration. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36 : 3303–3309
2. Chen C L, Wang X K, Nagatsu M. Europium adsorption on multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composite in the presence of polyacrylic acid. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43: 2362–2367
3. Tan X L, Fan Q H, Wang X K, Grambow B.  $\text{Eu(III)}$  sorption to  $\text{TiO}_2$  (Anatase and Rutile):

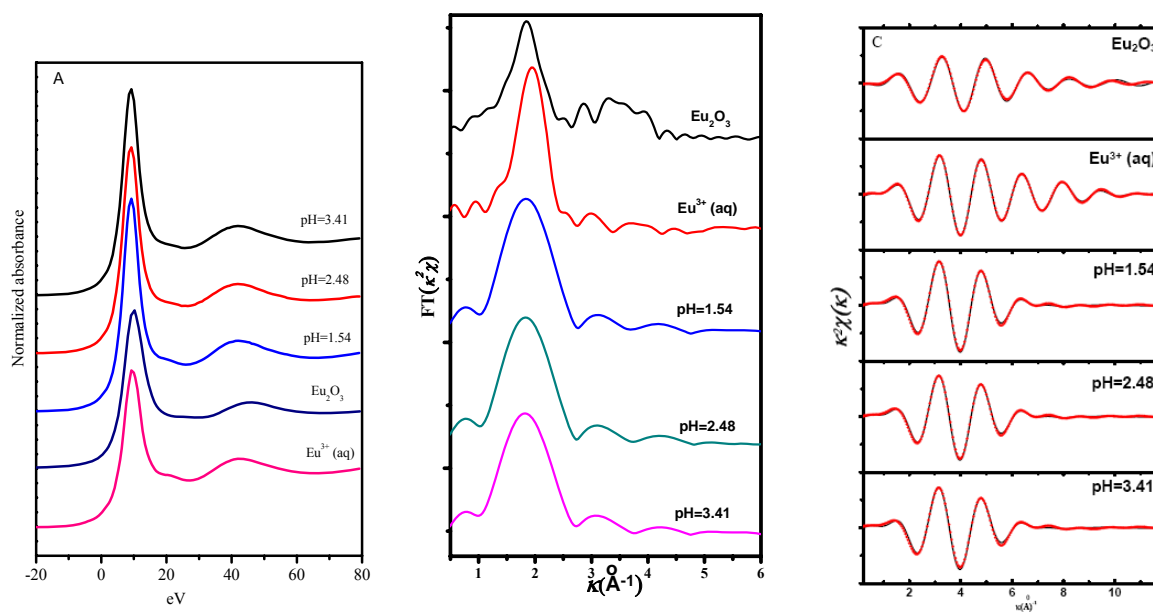
batch, XPS, and EXAFS study. Environ. Sci. Technol. 2009, 43: 3115–3121

4. Brady N C. The nature and properties of soils, 10th ed. Macmillan, New York, 1990. pp. 286 – 291

5. Sukveeradachgul P, Pijitrojana W. The characterization of EuO nanocrystals using synchrotron light. Appl. Surf. Sci. 2008, 254: 7651–7654

6. Schlegel M L, Pointeau I, Coreau N, Reiller P. Mechanism of europium retention by calcium silicate hydrates: An EXAFS study. Environ. Sci. Technol. 2004, 38: 4423–4431

7. Zhong W J, Bo H, Li Z, Wei S Q. USTCXAFS 2.0 software package. J. Chin. Univ. Sci. Technol. 2001, 31: 328–333



**Figure 1.** (A) XANES of Eu-bentonite samples equilibrated at various pH and the Eu reference samples, (B) Fourier transformed spectra of reference samples and sorption samples, (C) First-shell fit of the XAFS function of reference and sorption samples. Experimental first-shell filtered data in the 1.2–2.5 Å range (solid data) and best fit (dotted line) modeled as Eu–O contribution

# Adsorption to goethite of extracellular polymeric substances from *Pseudomonas putida* using X-ray absorption spectroscopy

Linchuan Fang, Peng Cai\*, Qiaoyun Huang

<sup>a</sup>State Key Laboratory of Agricultural Microbiology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

\*Corresponding author. Tel: +86-27-87671033. Fax: +86-27-87280670. E-mail: [cp@mail.hzau.edu.cn](mailto:cp@mail.hzau.edu.cn) (P. Cai)

**Abstract:** The adsorption to goethite of extracellular polymeric substances (EPS) isolated from the early stationary growth-phase culture of *Pseudomonas putida* was investigated using batch studies coupled with X-ray absorption fine structure spectroscopy (XAFS). The adsorption isotherms of EPS on goethite conformed to the Langmuir equation and the amount of EPS-C, -N and -P adsorbed followed the order: EPS-C > EPS-N > EPS-P. However, the distribution coefficient ( $K_d$ ) and adsorption energy constant ( $K$ ) showed that EPS-P was adsorbed strongly and preferentially than EPS-N and EPS-C. XAFS results demonstrated that a part of P-O-Fe bond formatted as for phosphodiester groups of EPS sorbed on goethite surface and EPS can reduce Fe(III) to Fe(II) and the extent of this reduction increases with decreases pH.

**Key Words:** EPS, Goethite, Adsorption

## 1. Introduction

The extracellular polymeric substances (EPS) produced from bacteria are bound to the cell surface (“capsular”), released into solution (“free”) or associated with the hydrated matrix of biofilms. The EPS can influence the migration and adhesion of bacterial cells in soil environments by altering the surface chemistry of underlying substrate (Schneider et al., 1994).

EPS are a heterogeneous mixture composed dominantly of polysaccharides and proteins, with nucleic acids and lipids as minor constituents (Omoike and Chorover, 2004). These C-, N- and P-containing moieties may interact covalently or via Coulombic or van der Waals association with hydroxylated mineral surfaces and affect surficial conditioning of substrata. For example, the ligand exchange of *Bacillus subtilis* EPS phosphate groups at goethite surface hydroxyls was observed in situ by attenuated total reflectance fourier transform infrared (ATR-FTIR)

spectroscopy (Omoike et al., 2004). Increasing solution ionic strength (1-100 mM NaCl) or pH (3.0-9.0) resulted in a decrease in the mass of EPS adsorbed by goethite (Omoike and Chorover, 2006). However, the sorptive fractionation patterns of EPS on minerals remain poorly understood. In the present work, we investigated the adsorption of EPS isolated from *P. putida* on goethite using both macroscopic and spectroscopic techniques.

## **2. Methods**

### *2.1 Bacterial EPS isolation and purification*

*P. putida* was cultivated aerobically in Luria broth at 30 °C to early stationary (24 h) growth phase. The cells were removed from the culture solution by centrifugation and the supernatant solution was then centrifuged at higher force to remove residual cells. EPS was precipitated from the supernatant solution by adding cold reagent-grade ethanol to the supernatant solution at a volumetric ratio of 3:1, and the mixture was then stored at 20 °C for 18 h (Omoike and Chorover, 2006). The precipitate was separated from the ethanol suspension by centrifugation. The pellet obtained after centrifugation was dialyzed against Milli-Q water using cellulose membranes (1000 MWCO from Spectrum) to remove low molecular weight impurities including ethanol. After dialysis for 72 h against two changes of Milli-Q water per day, the EPS solution was freeze-dried.

### *2.2 Mineral*

Goethite was synthesized by neutralization of a 0.15 M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution in a high-density polyethylene bottle according to the method of Atkinson et al. (1967).

### *2.3 Adsorption of EPS*

One hundred milligram of mineral was mixed with 20 ml of EPS solution (pH 5.0) containing 4-20 mg of EPS. The mixture was gently shaken at 25 °C for 2 h and centrifuged at 20,000 g for 20 min. The total organic C and N concentrations of EPS in the supernatant were determined using 3100PC TOC/TN analyzer. The P content of EPS was determined by potassium persulfate digestion-spectrophotometric method (GB 11894-89). The amount of EPS-C, -N and -P adsorbed was calculated by the difference between the amount of EPS added and that remaining in the supernatant.

### *2.4 X-ray absorption spectroscopic data collection and analysis*

Iron K-edge X-ray absorption spectra at 7111.3 eV were recorded on beamline U7c at the National Synchrotron Radiation Laboratory (NSRL, China). The electron beam energy was 0.8 GeV and the mean stored current was 100 mA. The energy of X-ray was detuned by using a fixed-exit double-crystal Si (111) monochromator. Ionization chambers with N<sub>2</sub> atmosphere were used to collect the Fe K-edge spectra at

room temperature. All sorption samples and solid standard compounds ( $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe-C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) were measured by transmittance. EXAFS data analysis was performed with the NSRL-XAFS software (Zhong et al., 2001). The EXAFS oscillations were isolated from the raw, averaged data by removal of the pre-edge background, approximated by a first-order polynomial. The extracted EXAFS spectra, obtained via spline fitting techniques and normalized using a Victoreen function, were Fourier transformed (FT) using the  $k$  range 1.0-12.0  $\text{\AA}^{-1}$ . The theoretical scattering phases and amplitudes used in data analysis were calculated with the scattering code FEFF 7 (Zabinsky et al., 1995) using the crystal structures of  $\text{FeOOH}$  (Szytuta et al., 1968).

### 3. Results

#### 3.1. Equilibrium adsorption of EPS on goethite

The adsorption isotherms of EPS-C, -N and -P on goethite are shown in Fig. 1. EPS adsorbed by goethite fitted Langmuir equation  $X = X_m KC / (1 + KC)$ , where  $X$  is the amount of EPS adsorbed per unit mass of goethite ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $X_m$  is the maximum amount of EPS adsorbed ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K$  is a constant related to the adsorption energy ( $\text{L mg}^{-1}$ ) and  $C$  stands for the concentration of EPS in the equilibrium solution ( $\text{mg L}^{-1}$ ). The adsorption of EPS by goethite increased steadily as the increment of EPS concentration in solution. As presented in Table 1, the maximum amount of EPS-C, -N and -P adsorption on goethite were 27.57, 10.27 and 6.32  $\text{mg g}^{-1}$ , respectively. The greater the  $K$  value, the higher the affinity between goethite and EPS molecules. The  $K$  values for EPS elements adsorption on goethite were in the order of EPS-P (0.1789) > EPS-N (0.0976) > EPS-C (0.0155), which indicates that the affinity of P-containing moieties on goethite is higher than EPS-C and -N.

Distribution coefficient ( $K_d$  values), where  $K_d = X_m / C$ , are plotted as a function of EPS concentration in Fig.2. The data show a strong preference for adsorption of EPS-P relative to -N and -C, consistent with the much higher Langmuir  $K$  values for EPS-P in Table 1. Although  $K_d$  for EPS-N and EPS-C are closer in value, preferential adsorption of N-containing moieties is apparent, particularly at higher EPS concentration.

#### 3.2. XAFS data analysis

XANES has been used extensively and successfully to determine the ion oxidation state and the chemical coordination environment in several different systems. Fe K-edge XANES spectra of all reference compounds and EPS- $\text{FeOOH}$  sorption samples at pH 3 are shown in Fig.3. The edge for Fe(II) and Fe(III) was represented here by solid standard compounds  $\text{Fe-C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeOOH}$  respectively. The edge for Fe(II) occurred at a lower energy than the edges

for Fe(III). The spectra and Fe K-edge positions for sorption sample is in the middle of Fe(II) and Fe(III), indicating that Fe(III) in goethite was partially reduced to Fe(II) after contact with EPS. It has been demonstrated that many components of biomass such as proteins containing cysteine and other disulfide functional groups are able to reduce metal ions through bioreduction (Gardea-Torresdey et al., 2002).

The background-subtracted and normalized  $k^3$ -weighted fourier transforms (FTs) of goethite and its complexes with EPS at pH 3-9 are presented in Fig. 4. The iron EXAFS spectra of EPS-goethite complex at pH 3-9 are similar with that of goethite, which suggested that the iron of sorption samples was coordinated by approximately 6 O atoms in the first shell. This was further supported by the quantitative analysis of EXAFS data (Gustafsson et al., 2007, Karlsson et al., 2008, Van Schaik et al., 2008). Their studies showed that the functional groups of (organic soils, humic acid, fulvic acid) can form inner-sphere complexes on Fe-oxy(hydr)-oxides and Fe(III) was coordinated by approximately 6 O/N atoms in the first coordination sphere (it is not possible with the EXAFS technique to distinguish between O and N). The  $k^3$ -weighted EXAFS spectra for Fe in the sorption samples and goethite are showed in Fig.5 and the coordination number (N), inter atomic distance (R), and EXAFS Debye-Waller factor ( $\sigma^2$ ) obtained from the fits are listed in table 2. The Fe-O distance of goethite-EPS complex decreased from 2.01 to 1.96 Å with the increase of pH from 3 to 9. Gustafsson et al., (2007) observed that the Fe-O bond distance of synthetic goethite was 1.98(2), while the bond distance for Fe(II) is substantially longer, 2.10 Å (D'Angelo and Benfatto, 2004). Therefore, the Fe-O distance of goethite-EPS complex further suggested that the EPS can reduce Fe(III) to Fe(II) and the extend of this reduction increases with decreases pH.

The  $k^3$ -weighted  $\chi$  spectra of sorption sample is similar to the  $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and distinct from the  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Fig.6), which suggested that a part of P-O-Fe bond formatted as for phosphodiester groups of EPS sorbed on goethite surface. The wide peak and a distinct shoulder on the second coordination shell in the EPS sorbed on goethite EXAFS spectra indicated that not only one atom contributed the second coordination shells (Fig.4). This was further supported by the fitted Fe-Fe bond distance of synthetic goethite ranges from 3.00 to 3.44 Å (Gustafsson et al., 2007) and Fe-P for adhesion of bacterial exopolymers to  $\alpha$ -FeOOH from 3.22 to 3.39 Å (Omoike et al., 2004), which are also contributed the second coordination shells for sorption samples. However, it is difficult to separate contributions from different backscattering atoms in higher coordination shells present at similar bonding distances from the central iron atom (Karlsson et al., 2008). Furthermore, the concentrations of EPS- $\alpha$ -FeOOH inner-sphere complexation (<10%) were below the detection limits of the EXAFS technique. Therefore, it is difficult to discern a Fe-P

contribution to the XAFS spectra in the second coordination shells. A possible method to gain more insight into the high shells of the phosphate-iron complexes may be collecting the phosphorus K-edge X-ray absorption spectra in our next studies.

#### 4. Discussion

EPS have been shown to contribute to biomineralization of iron oxyhydroxide (FeOOH). Our studies showed that the EPS can reduce Fe(III) to Fe(II) and the extent of this reduction increases with decreases pH. Recently much research has been devoted to XAS on characterization of iron(III) with fulvic substance or organic soils (Van Schaik et al., 2008), their studies showed that surface functional groups of natural humic substances are capable of abiotic reduction of iron(III), a process which was found to be pH-dependent. In addition, model VI and the NICA-Donnan model was applied to describe iron(III) complex with humic and fulvic acid, the modeling results indicated that carboxylic groups are the dominant functional groups involved in the binding of iron(III) (Weber and Achenbach, 2006). However, our studies showed that ligand exchange between the phosphodiester group of EPS and Fe surface hydroxyls have been reported as the main mechanism for *P. putida* EPS adsorption on  $\alpha$ -FeOOH surface, which is line with the conclusions advocated by Omike et al., (2004, 2006) in their studies of *B. subtilis* EPS adsorption on  $\alpha$ -FeOOH surface. Furthermore, the results of XAFS showed that the EPS can reduce Fe(III) to Fe(II) and the extent of this reduction increases with decreases pH. A decrease in the absorption in the 1544  $\text{cm}^{-1}$  region, which suggests some N-H groups of protein (amide II) were involved during the process of EPS adsorption on  $\alpha$ -FeOOH surface. This observation may lead us to speculate that some N-H groups were oxidized and Fe(III) reduce to Fe(II) during the process of ligand exchange between the phosphodiester group of EPS and Fe surface hydroxyls. Lower et al (2004, 2007) also observed that outer membrane of *Shewanella oneidensis* have ability to reduce Fe(III) to Fe(II) and outer membrane cytochromes (e.g., MtrC and OmcA) transfer electrons directly to Fe(III) for bacterial recognition of goethite surfaces. Adsorption results showed that the mass of EPS adsorbed (C, N, or P basis) increased significantly with decreasing pH. Therefore, the most likely explanation for the pH-dependent reduction of iron(III) is the more EPS adsorbed on goethite surfaces and more amide groups responsible for this reduction process.

#### 5. Conclusions

EPS-P and -N containing moieties can be adsorbed preferentially by goethite. EPS adsorption results in the formation of P-O-Fe bonds between phosphoryl groups and goethite-surface Fe metal centers. Fe(III) in goethite can be reduced to Fe(II) by EPS adsorption with the decrease of pH. The study suggests that nucleic acids and

proteins likely play an important role in conditioning film formation and bacterial adhesion to Fe oxide surfaces.

### Acknowledgements

The authors are grateful to the National Natural Science Foundation of China (40801095), Doctoral Fund of Ministry of Education of China (200805041060) and National Synchrotron Radiation Laboratory with measurements in Hefei, China.

### References

- Schneider, R.P., Chadwick, B.R., Pembrey, R., Jankowski, J., Acworth, I., 1994. Retention of the Gram-negative bacterium SW8 on surfaces under conditions relevant to the subsurface environment: effects of conditioning films and substratum nature. *FEMS Microbiol. Ecol.* 14, 243-254.
- Omoike, A., Chorover, J., Kwon, K.D., Kubicki, J.D., 2004. Adhesion of bacterial exopolymers to  $\alpha$ -FeOOH: inner-sphere complexation of phosphodiester groups. *Langmuir* 20, 11108-11114.
- Omoike, A., Chorover, J., 2006. Adsorption to goethite of extracellular polymeric substances from *Bacillus subtilis*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 827-838.
- Atkinson, R.J., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1967. Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.* 71, 550-558.
- Zhong, W.J., Bo, H., Li, Z., Wei, S.Q., 2001. USTCXAFS 2.0 software package. *J. Chin. Univ. Sci. Technol.* 31, 328.
- Zabinsky, S.I., Rehr, J.J., Ankudinov, A., Albers, R.C., Eller, M.J. 1995. Multiple-scattering calculations of X-ray-absorption spectra. *Phys. Rev. B* 52, 2995-3009.
- Szytuta, A., Burewicz, A., Dimitrijevic, Z., Krasnicki, S., Rzany, H., Todorovic, J., Wanic, A., Wolski, W. 1968. Neutron diffraction studies of R-FeOOH. *Phys. Status Solidi*, 26, 429-434.
- Gardea-Torresdey, J.L., Tiemann, K.J., Parsons, J.G., Gamez, G., Herrera, I., Jose Yacaman, M., 2002. XAS investigation into the mechanism(s) of Au(III) binding and reduction by alfalfa biomass. *Microchem. J.* 71, 193-204.
- Karlsson, T., Persson, P., Skylberg, U., Morth, Carl-Magnus., Giesler, R., 2008. Characterization of Iron(III) in Organic Soils Using Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5449-5454
- Gustafsson, J.P., Persson, I., Kleja, D.B., van Schaik, J.W.J. 2007. Binding of iron(III) to organic soils: EXAFS spectroscopy and chemical equilibrium modeling. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1232-1237.

- Van Schaik J.W.J., Persson I., Kleja D.B., Gustafsson J.P., 2008. EXAFS study on the reactions between iron and fulvic acid in acid aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2367-2373.
- D'Angelo, P., Benfatto, M., 2004. Effect of multielectronic configurations on the XAFS analysis at the Fe K edge. *J. Phys. Chem. A* 108, 4505-4514.
- Weber, K.A., Achenbach, L.A., 2006. Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. *Nature* 4, 752-764.
- Lower, B.H., Shi, L., Yongsunthon, R., Droubay, T.C., McCreedy, D.E., Lower, S.K., 2007. Specific Bonds between an Iron Oxide Surface and Outer Membrane Cytochromes MtrC and OmcA from *Shewanella oneidensis* MR-1. *Journal of Bacteriology* 189:4944-4952.
- Lower, S.K., Hochella Jr, M.F., Beveridge, T.J., 2001. Bacterial recognition of mineral surfaces: nanoscale interactions between *Shewanella* and  $\alpha$ -FeOOH. *Science*, 292, 1360-1363.

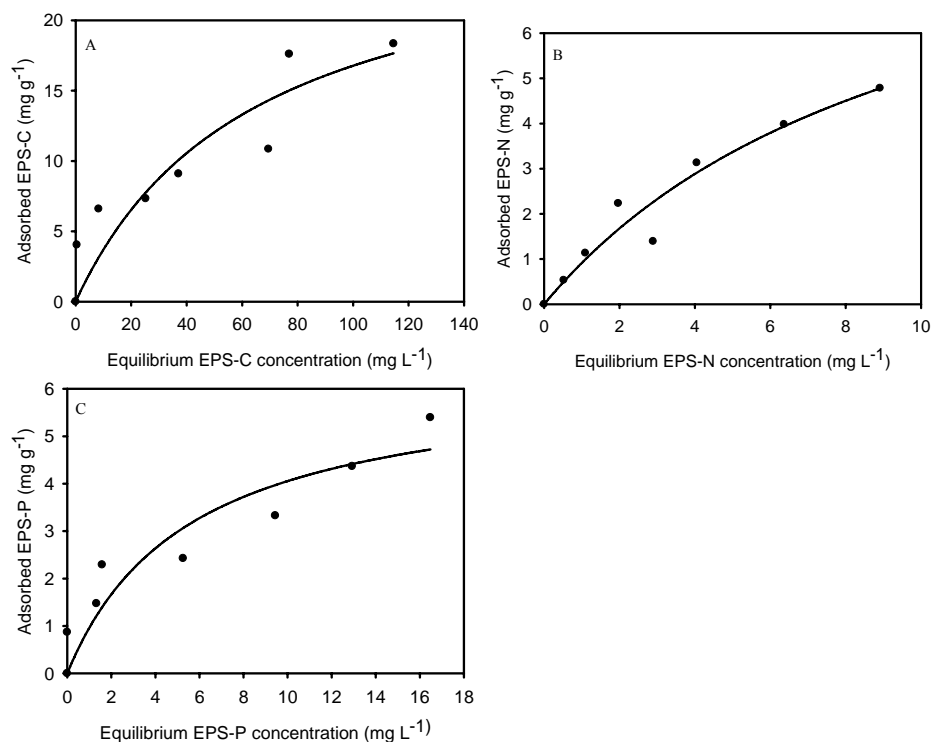
**Table 1 Langmuir parameters for adsorption of EPS-C, -N and -P on goethite**

Element adsorbed by goethite	$X_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K$ (L mg <sup>-1</sup> )	R
EPS-C	27.57	0.0155	0.91
EPS-N	10.27	0.0976	0.97
EPS-P	6.32	0.1789	0.93

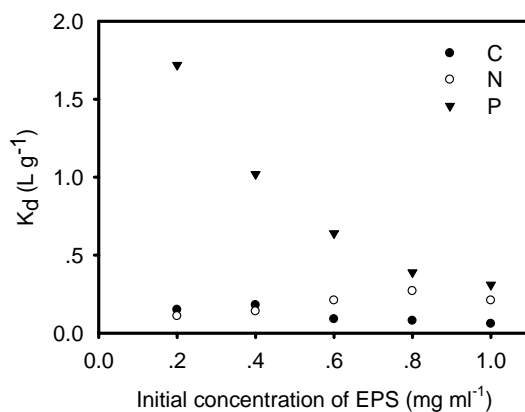
**Table 2 Summary of Structure Parameters, Distances, R(Å), Debye-Waller Factor Coefficient,  $\sigma^2$ (Å<sup>2</sup>), and Number of Distances, N, from the Refinements of the Iron K Edge EXAFS Data.**

samples	interaction	R(Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	CN	$\Delta E_0$ (ev)
FeOOH	Fe-O	1.96	0.0100	6.0 <sup>e</sup>	-4.99
EPS-Goethite-pH3	Fe-O	2.01	0.0092	6.4	-0.90
EPS-Goethite-pH5	Fe-O	1.98	0.0144	6.9	-4.54
EPS-Goethite-pH7	Fe-O	1.97	0.0121	7.1	-4.96
EPS-Goethite-pH9	Fe-O	1.96	0.0100	6.9	-4.68

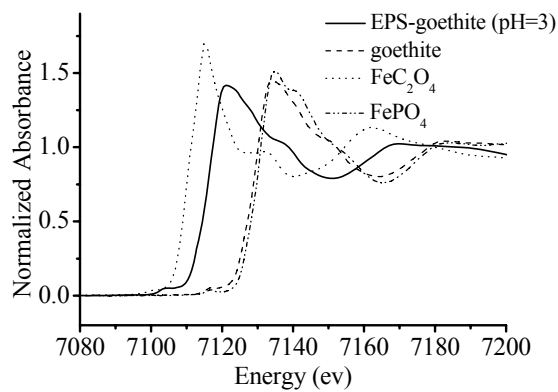
The amplitude reduction factor ( $S_0^2$ ) was set to 0.90. For goethite, coordination numbers (CN) was fixed 6.0.



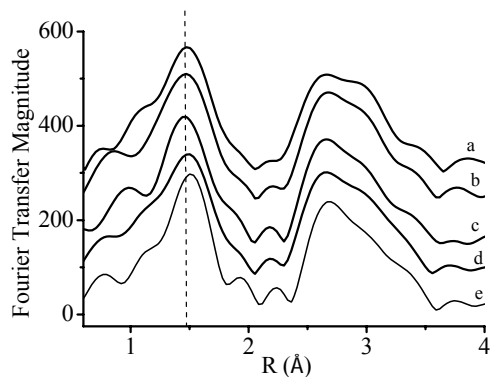
**Fig.1. Adsorption isotherms for EPS adsorption to goethite at pH 5.0. (A) EPS-C, (B) EPS-N, (C) EPS-P.**



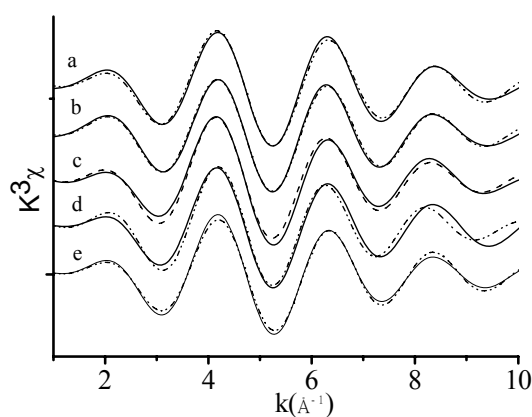
**Fig.2.  $K_d$  values of EPS on the basis of C, N and P at different EPS concentrations**



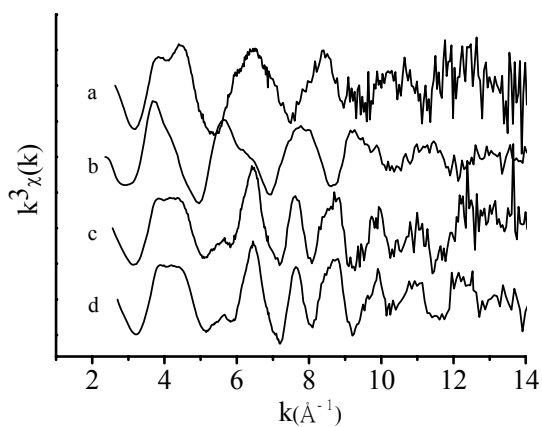
**Fig.3. Fe K-edge XANES spectra from Fe standard compounds and sorption samples in pH 3.**



**Fig.4.** Unphase-corrected  $k^3$ -weighted Fourier transforms of EXAFS data for the goethite, sorption samples as a function of pH. (a) goethite, (b) pH 9, (c) pH 7, (d) pH 5, (e) pH 3. Vertical dashed lines indicate the peak position for the first oscillations in goethite



**Fig.5.**  $k^3$ -weighted EXAFS spectra for Fe in the sorption samples and goethite. (a) pH 9, (b) pH 7, (c) pH 5, (d) pH 3, (e) goethite. Experimental data (solid lines) and data derived from fitting parameters (dotted lines).



**Fig.6.**  $k^3$ -weighted EXAFS spectra for Fe in the sorption samples and solid standard compounds. (a)  $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pH 7, (c) goethite, (d) EPS adsorbed on goethite at pH 3

# Fe、N 离子共注入 Si 半导体的结构及磁性

高卫霞 侯登录 胡玉婵

(河北师范大学物理科学与信息工程学院 石家庄 050016)

摘要: 在室温下对 n-Si(100)基底共注入 Fe 离子(MEVVA 技术)和 N 离子(Kaufman 技术)。该样品具有室温铁磁性, 饱和磁化强度在退火后由于 FeSi 化合物的形成而减小。霍尔测量显示样品仍然是 n 型, 样品的铁磁性来源于 Fe 离子和 Si 原子间的 s,p-d 杂化。

关键词: 稀磁半导体, 离子注入, 室温铁磁性, 霍尔测量

E-mail: houdl@mail.hebtu.edu.cn

## 1.1 引言

铁磁性半导体同时具有半导体和长程铁磁有序的双重优点, 自从 Park<sup>[1]</sup>等人报道了外延生长的 Mn 掺杂 Ge(Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)薄膜具有长程铁磁性, 过渡金属(TM)掺杂的IV族基稀磁半导体(DMSs)引起了广泛关注<sup>[2-5]</sup>。已经有许多不同方法制备出 TM 掺杂 Si 或 Ge 基铁磁性半导体薄膜, 例如, 磁控溅射<sup>[3]</sup>, 分子束外延<sup>[6]</sup>等, 有少数关于离子注入IV族基半导体的报道, 例如, Fe 离子注入 Ge 母体<sup>[7,8]</sup>中形成了 Fe 团簇, 没有发现铁磁性。Fe 离子注入 Si 母体的还未见报道。

## 1.2 实验

在室温下用金属蒸发真空弧技术(MEVVA)(Fe 离子注入)和 Kaufman 技术(N 离子注入)制备了 Fe 掺杂 Si 基稀磁半导体, 基底压强约  $4 \times 10^{-4}$  Pa。实验中发现 N 离子注入可以有效的抑制 FeSi 化合物的形成, 所以, 本文中我们采用 Fe、N 离子共注入制备样品。注入过程中, Fe 离子的引出电压为 45 kV, N 离子的加速电压为 53 kV, Fe 离子的注入剂量为  $2.0 \times 10^{16}$ ,  $5.0 \times 10^{16}$  和  $2.0 \times 10^{17}$  cm<sup>-2</sup>, 相应的 N 离子注入剂量分别为  $5.3 \times 10^{16}$ ,  $6.0 \times 10^{16}$  和  $2.6 \times 10^{17}$  cm<sup>-2</sup>, Fe、N 离子的束流密度分别为 30-46  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> 和 46-63  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>。断面能量弥散谱(EDS)显示 Fe 离子注入深度约 500 nm。

## 1.3 结果与讨论

图 1 是共注入样品的 XRD 图谱, 从图谱中可以看出, Fe 离子注入剂量为  $2.0 \times 10^{16}$  和  $5.0 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> 样品的衍射峰只有 Si 母体的衍射峰, Fe 离子和 N 离子的注入会给母体引入缺陷, 但是低注入剂量没有改变 Si 母体的晶格结构, 同时也没有 FeSi、FeN 或 SiN 二聚物的形成。在高剂量  $2.0 \times 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> 注入样品中, 发现有  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的(220)衍射峰, 离子注入过程中的自退火效应有利于该晶体相的形成。

为了得到关于 Fe 离子注入 Si 母体的更多结构信息, 我们采用荧光模式测试了样品的 X 射线吸收近边结构谱(XANES), 如图 2(a)所示。同时也画出 Fe 金属和四种计算模型的

Fe 元素 K 边 XANES 谱线。对照谱线，排除了样品中存在 Fe 金属团簇；从谱线的振荡形状来看，注入的 Fe 离子没有处于间隙位置；另外，我们发现共注入样品的吸收峰的起始吸收能量各不相同，这是由于不同注入剂量的样品中 Fe 元素的化合价及其周围近邻原子情况不同。在最低剂量( $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ )注入样品中，在 7106 eV 处有一个弱的边前峰，随着注入剂量的增加而消失，这与后面讨论的磁性测量结果是一致的。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<sup>[9,10]</sup>，暗示着替代位的 Fe 原子位于立方 Si 母体的四重对称环境中；通常，边前峰也象征着金属和配位体在非中心对称局域环境下的杂化<sup>[11]</sup>。在 Si(Fe,N)样品中，边前峰是由于注入的 Fe 离子占据了立方 Si 晶格结构的替代位，同时可能形成了 Fe、Si 间的 s,p-d 杂化。观察谱图我们得到这样的结果：Fe 离子注入剂量为  $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  时，Fe 离子位于替代位，当注入剂量增大到  $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  和  $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  时，有 FeSi 化合物形成。图 2(b)显示扩展 X 射线吸收精细结构的傅里叶变换谱。注入剂量为  $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  的样品，除了第一壳层清晰可见外，另有 3 个壳层存在，这一 FT 特点与面心立方结构一致，表明 Fe 离子处于替代位。随着 Fe、N 离子注入剂量的增加，Fe 原子周围的面心立方结构受到破坏，这与 XRD 测试结果相一致。同时，随着注入剂量的增加，第一最近邻壳层(NN)的位置开始左移，暗示了 Fe 原子周围环境的变化。第一 NN 不是纯 Fe 团簇  $\text{Fe}_N$  ( $N = 2-13, 15, 19$ ) 中的 Fe-Fe 键，因为键长不同于 Ma<sup>[12]</sup> 等人计算的纯 Fe 团簇中的键长。第一 NN 壳层是 Fe-Si 键，Fe-Si 键长小于 Si-Si 键长，第一 NN 位置出现左移。当注入剂量增加时，出现了四个 NN 壳层而且第一 NN 的强度增强，暗示了 Fe 原子周围是更为有序的结构。我们用 FEFF8 进行了理论计算<sup>[13]</sup>，根据 EXANS 的基本公式<sup>[14]</sup>，每一壳层的下列参数或者固定或者可变：配位数 N，键长 R 和德拜因子 (Debye-Waller)  $\sigma^2$ 。为了得到更好的拟合参数，第一壳层用具有立方结构的  $\text{FeSi}_2$  化合物中的 Fe-Si 键拟合，注入剂量为  $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  和  $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  样品的最佳拟合结构参数如表 1 所示，结果表明高注入剂量( $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  和  $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ )样品中 Fe 离子以  $\text{FeSi}_2$  化合物形式存在。但是，注入剂量为  $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  样品的 XRD 测试没有发现  $\text{FeSi}_2$  相存在，这可能是由于在注入样品中  $\text{FeSi}_2$  相只是局域有序而没有长程有序结构。值得注意的是，XRD 测试只能检测到长程有序相，而 EXAFS 能够同时探测到长程有序和短程有序相。由 XAFS 测量，我们得到：在低注入剂量样品中，Fe 离子位于母体中孤立的替代位，在高剂量注入样品中形成了  $\text{FeSi}_2$  化合物，而不是形成铁磁性  $\text{FeSi}_3$ <sup>[15]</sup> 和  $\text{Fe}_3\text{N}$ <sup>[16]</sup> 化合物，在所有的注入样品中，都没有证据表明体心立方结构 Fe 晶体相的形成。

观察注入样品的原子力显微镜图像(AFM)和磁力显微镜图像(MFM)，其中具有代表性的图像如图 3(a)和(b)所示，样品的 Fe 离子注入剂量为  $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 。观察样品的 AFM 图像，我们没有发现任何大的颗粒形成于样品表面，样品的表面粗糙度约为 3.60 nm。注入到 II-VI 族和 III-V 族半导体中的过渡族金属离子有聚集的趋势<sup>[17,18]</sup>，但是我们没有看到 Fe 离子在 Si 母体中明显的聚集。MFM 图像有明显的磁畴出现，因为结构分析中没有发现有 Fe 原子组成的团簇形成，因此排除了 Fe 颗粒或团簇对磁畴的贡献，非铁磁性的  $\text{FeSi}_2$  相对磁畴没有贡献。

在 5 K 到 300 K 温度范围内测量了注入剂量为  $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  样品的场冷却(FC)和零场冷却(ZFC)磁化强度曲线, 如图 4 所示。直到 300 K, FC 和 ZFC 曲线没有重合, 暗示了样品居里温度高于 300 K<sup>[19]</sup>, ZFC 曲线中没有宽峰, 表明样品中没有超顺磁性 Fe 颗粒存在<sup>[7]</sup>。注入样品在 300 K 下的 M-H 曲线如图 5(a)所示。可以看出所有样品具有明显的磁滞回线特征, 并且样品的饱和磁化强度随着注入剂量的增大而减小。注入剂量为  $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、 $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  和  $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  样品的饱和磁化强度分别为  $0.46 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ 、 $0.29 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  和  $0.17 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ , 饱和磁化强度值远小于理论计算的纯 Fe 团簇值  $3.0 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ <sup>[12,20]</sup>, 也小于块体 Fe 的磁化强度值  $2.2 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ 。Venugopal<sup>[7,8]</sup>等人报道了 Fe 离子注入 Ge 母体样品中形成的 Fe 团簇是超顺磁性的。因此, 该注入样品的铁磁性不是来源于 Fe 团簇, 并且在所有的 FeSi/FeN 化合物中, 具有铁磁性的只有 FeSi<sub>3</sub> 相<sup>[15]</sup>和 Fe<sub>3</sub>N<sup>[16]</sup>。从 XRD、XPS 和 XAFNS 谱分析, 没有发现有 FeSi<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>N 相存在, 这就排除了 FeSi/FeN 化合物是样品铁磁性的起源。低注入剂量样品具有大的饱和磁化强度, 高剂量注入样品由于原位退火带来的再结晶使饱和磁化强度减小。Wei<sup>[21]</sup>等人在研究 Co 掺杂 ZnO 薄膜时认为样品饱和磁化强度的变小是由于超顺磁性 Co 团簇的形成。在本文中, 超顺磁性 Fe 团簇不是饱和磁化强度变小的原因。

为了检验原位退火效应对样品磁性的影响, 在 673 K 下制备了共注入 Fe 和 N 离子的样品。由于注入过程中的再结晶, 样品的饱和磁化强度降低, 注入剂量为  $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  和  $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  的样品的 Ms 分别由  $0.46 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  和  $0.29 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  减小到  $0.24 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  和  $0.17 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ , 如图 5(b)所示。为了研究退火对磁化强度的影响, 常注入态样品在 773 K 下后退火 20 min(Fe 注入剂量为  $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  和  $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  样品)和 1073 K 下后退火 30 min( $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ )。图 5(c)显示了后退火处理样品在 300 K 下的 M-H 曲线, 仍能观察到明显的磁滞现象。后退火和原位退火都有利于 FeSi 化合物的形成, 因而, 饱和磁化强度有所减小。注入剂量为  $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  样品, 经 773 K 退火后, Ms 由  $0.46 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  减小到  $0.38 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ ; 可是, 注入剂量为  $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  样品经 773 K 和 1073 K 退火后, Ms 变化不大, 由  $0.17 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  变到  $0.20 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ (773 K 下退火)和  $0.19 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ (1073 K 下退火)。高剂量注入样品在注入过程中的原位退火促进 FeSi 化合物的形成, 这与 XRD 测试结果一致, 因此, 后退火没有进一步减小样品饱和磁化强度。

从以上的磁性测量和结构分析, 我们认为该样品的铁磁性源于随机分布在母体中的替代位 Fe 离子<sup>[6,22,23]</sup>, Fe、Si 原子间的 s,p-d 杂化引入了铁磁性<sup>[6,23]</sup>。当增加注入剂量时, 短程、长程有序的 FeSi<sub>2</sub> 化合物形成, FeSi<sub>2</sub> 化合物的形成减少了孤立的替代位 Fe 离子, 最终导致了 Ms 减小。Tsay<sup>[24]</sup>也报道了 CoSi<sub>2</sub> 化合物的形成导致了样品铁磁性的消失。

样品的输运性质由 PPMS-9 的附件——四端法霍尔效应测量。Hall 效应测量显示样品的载流子类型是 n 型, 与未注入前相同, 计算出在 300 K 下常注入态 Fe 离子注入剂量为  $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  和  $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  样品的载流子浓度分别为  $7.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  和  $1.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。N 离子对于 Si 母体是施主掺杂, 引入了 n 型电荷载流子, 随着 N 离子的注入载流子浓度增大, 饱和磁化强度随着载流子浓度的增大而减小, 这表明铁磁性不是由电子载流子传递的。Hall

电阻测量没有发现明显的反常 Hall 效应,这也表明样品的铁磁性不是载流子传递<sup>[25]</sup>。因此,本文中注入样品的铁磁性可能是源于随机分布的替代位的磁性 Fe 离子与 Si 母体的 s,p-d 杂化<sup>[23]</sup>。

## 1.4 结论

总之, Fe、N 离子共注入 n-Si 样品具有室温铁磁性, 原位退火和后退火由于 FeSi<sub>2</sub> 化合物的形成都减弱了样品的铁磁性。四端法 Hall 系数测量显示注入样品仍是 n 型半导体, 随着载流子浓度的增加饱和磁化和磁化强度减弱, 所以, 铁磁性不是来源于载流子传递的铁磁性, 而是来源于随机分布的替代位的磁性 Fe 离子与 Si 原子的 s,p-d 杂化。

基金资助: 中国国家自然科学基金 No.10774037 和 10804026, 河北省科学基金 No.08965108D 和 E2010000429

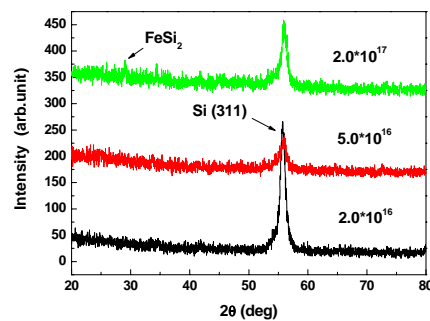
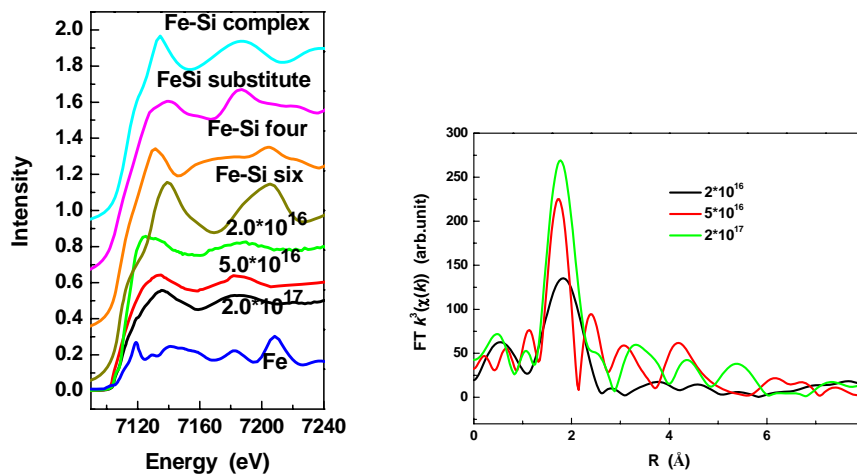


图 1 室温下 Si 母体共注入不同剂量 Fe、N 离子薄膜样品的 XRD 图谱



(a)

(b)

图 2 室温下, Fe、N 离子共注入样品和参照样品的 XANES 谱(a)和共注入样品的 EXAFS 的 FT 谱(b), Fe-Si complex, FeSi substitute, Fe-Si four 和 Fe-Si six 分别代表 FeSi 化合物中的 Fe 离子, 位于 Si 替代位的 Fe 离子, 四角对称间隙位置的 Fe 离子和六角对称间隙位的 Fe 离子。

表 1 Si 母体在室温下共注入 Fe、N 离子样品中 Fe 原子的结构参数

Sample(implanted dose)	Bond Type	R(nm)	N	$\sigma^2(\text{nm}^2)$
$5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	Fe-Si	0.229	3	0.00005476
$2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	Fe-Si	0.233	4	0.00006084

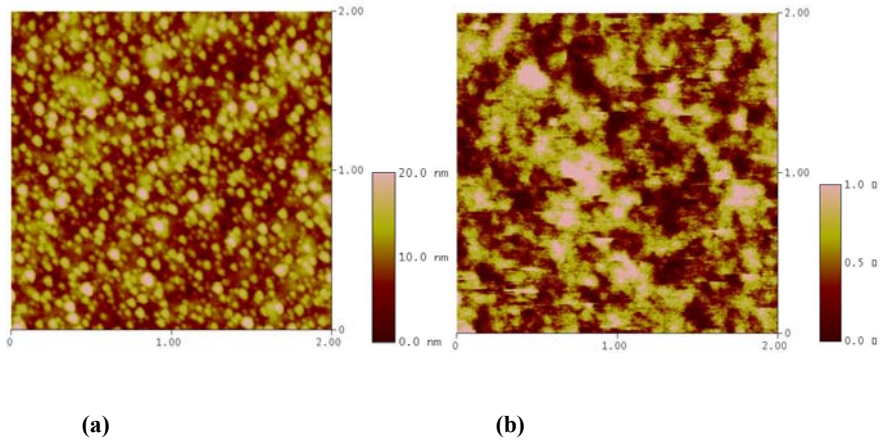


图 3 共注入样品的 AFM 图像(a)和 MFM(b)图像(Fe 剂量:  $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  and N 剂量:  $2.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ).

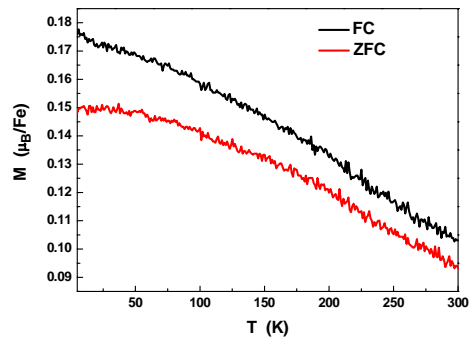


图 4 PPMS-9 测量共注入样品(Fe 剂量  $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , N 剂量  $5.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ )的 FC-ZFC 曲线, 所加磁场平行于样品表面

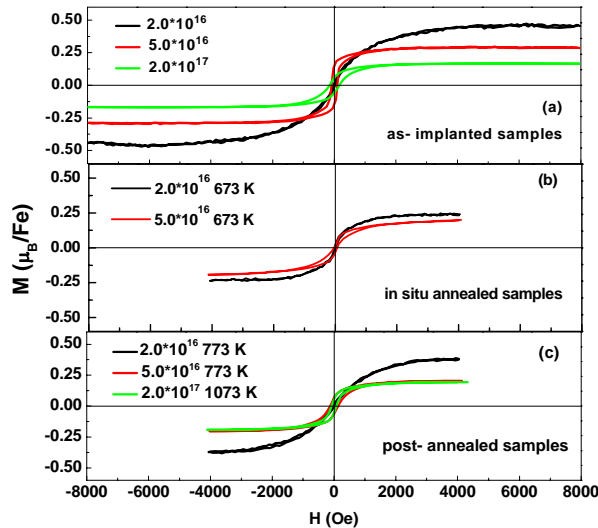


图 5 在 300 K 下测量样品的 M-H 曲线(a)共注入样品(b)原位退火样品(c)后退火样品

### 参考文献

- [1] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, *Science* 295, 651(2002).
- [2] S. H. Chiu, H. S. Hsu, and J. C. A. Huang, *J. Appl. Phys.* 103, 07D110 (2008).
- [3] Shuang Qiao, Denglu Hou, Yanyan Wei, Qian Zhang, Congmian Zhen, *Phys. B* 403, 3916 (2008).
- [4] M. Bolduc, C. Awo-Affouda, A. Stollenwerk, M. B. Huang, F. G. Rams, G. Agnello, and V. P. LaBella, *Phys. Rev. B* 71, 033302 (2005).
- [5] A. P. Li, J. Shen, J. R. Thompson, and H. H. Weitering, *Appl. Phys. Lett.* 86, 152507 (2005).
- [6] Yusuke Shuto, Masaaki Tanak, and Satoshi Sugahara, *J. Appl. Phys.* 99, 08D516 (2006).
- [7] R. Venugopal, B. Sundaravel, W. Y. Cheung, and I. H. Wilson, *Phys. Rev. B* 65, 014418 (2001).
- [8] R. Venugopal, B. Sundaravel, I. H. Wilson, F. W. Wang and X. X. Zhang, *J. Appl. Phys.* 91, 1410 (2002).
- [9] J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, and D. H. Maylotte, *Phys. Rev. B* 30, 5596 (1984).
- [10] Y. C. Yang, C. F. Zhong, X. H. Wang, B. He, S. Q. Wei, F. Zeng, and F. Pan, *J. Appl. Phys.* 104, 064102 (2008).
- [11] Westre T E, Kennepohl P, DeWitt J G, Hedman B, Hodgson K O and Solomon E I, *J. Am. Chem. Soc* 101, 5332 (1997).
- [12] Qing-Min Ma, Zun Xie, Jing Wang, Ying Liu, You-Cheng Li, *Solid State Commun.* 142, 114 (2007).
- [13] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, *Phys. Rev. B* 58, 7565 (1998).
- [14] Sayers D E and Bunker B A, *X-ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES* D C Koningsberger and R Prins (New York:Wiley) 1988, p 211.
- [15] Jens Herfort, Hans-Peter Schonherr, and Klaus H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* 83, 3912 (2003).
- [16] Leineweber A, Jacobs H, Höning F, Luekenb H, Schilderc H, and Kockelmannnd W.  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N:magnetic structure,

- magnetization and temperature dependent disorder of nitrogen[J]. *J Alloys Compd*, 1999, 288: 79-87.
- [17] Bonanni A, Navarro-Quezada A, Li Tian, Wegscheider M, Matěj Z, Holý V, Lechner R T, Bauer G, Rovezzi M, D'Acapito F, Kiecana M, Sawicki M, and Dietl T. Controlled Aggregation of Magnetic Ions in a Semiconductor: An Experimental Demonstration[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 135502.
- [18] Katayama-Yoshida H, Sato K, Fukushima T, Toyoda M, Kizaki H, Dinh V A, and Dederichs P H. Theory of ferromagnetic semiconductors. *Phys. Status Solidi (a)*[J]. 2007, 204: 15-32.
- [19] Z. H. Wang, D. Y. Geng, S. Guo, W. J. Hu and Z. K. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 92, 242505 (2008).
- [20] Isabelle M. L. Billas, J. A. Becker, A. Chatelain, and Walt A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* 71, 4067 (1993).
- [21] He Wei, Tao Yao, Zhiyun Pan, Cong Mai, Zhihu Sun, Ziyu Wu, Fengchun Hu, Yong Jiang, and Wensheng Yan, *J. Appl. Phys.* 105, 043903 (2009).
- [22] Weixia Gao, Denglu Hou, Yuchan Hu, and Shiqiang Wei, *Solid State Commun.* 149, 1924 (2009).
- [23] Yusuke Shuto, Masaaki Tanaka, Satoshi Sugahara. Structural and magnetic properties of epitaxially grown Ge<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> thin films: Fe concentration dependence[J]. *Appl Phys Lett*, 2007,90: 132512.
- [24] Jyh-Shen Tsay, Yeong-Der Yao, *Appl. Phys. Lett.* 74, 9 (1999).
- [25] Jiang-xia Deng, Yu-feng Tian, Shi-shen Yan, Qiang Cao, Guo-lei Liu, Yan-xue Chen, Liang-mo Mei, Gang Ji, and Ze Zhang, *J. Appl. Phys.* 104, 013905 (2008).

## **Structural and magnetic properties of Si semiconductor co-implanted by Fe<sup>-</sup> and N<sup>-</sup>ions**

Weixia Gao , Denglu Hou<sup>a</sup> , Yuchan Hu

Department of Physics and Advanced Thin Films Laboratory, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China.

### **Abstract:**

Fe and N ions are co-implanted into Si (100) wafers at room temperature, using the metal vapor vacuum arc (MEVVA) technique for Fe ion implantation and Kaufman technique for N ion implantation. Room temperature ferromagnetism is found in the as-implanted samples. The saturated magnetization decreases after the post annealing process due to the formed FeSi complex. The Hall coefficient measurements show that the n type conduction of the Si wafers is unchanged. The ferromagnetism is due to the *p-d* hybridization between the Si atoms and the localized substituted Fe ions randomly embedded in the Si semiconductor.

Key words: ion-implantation, room-temperature ferromagnetism, annealing process, Hall measurements

Supported by National Science Foundation of China No. 10774037 & 10804026, Hebei Science Foundation No. 08965108D and E2010000429

Email: [houdl@mail.hebtu.edu.cn](mailto:houdl@mail.hebtu.edu.cn)

# 铈掺杂硅酸镧( $\text{Ce}:\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ ) 纳米闪烁粉体的 X射线近边吸收谱研究<sup>5</sup>

任玉英<sup>1</sup> 林挺<sup>1</sup> 施鹰<sup>16</sup> 邓莲芸<sup>1</sup> 周鼎<sup>1</sup> 谢建军<sup>1</sup> 贺博<sup>2</sup>

1) 上海大学材料科学与工程学院电子信息材料系 上海 200072

2) 中国科技大学国家同步辐射实验室 合肥 230029

**摘要** 利用改进的溶胶凝胶工艺制备了  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂多晶  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  纳米闪烁粉体。运用同步辐射 X 射线吸收精细结构表征了合成样品中 Ce 元素的  $L_3$  边 XAFS 谱, 样品中 Ce 的  $L_3$  边 XAFS 表明在空气中煅烧合成的纳米粉体和经过  $\text{H}_2$  气氛退火处理的粉体中 Ce 元素的化合价有明显区别, 流动  $\text{H}_2$  退火处理可以有效地将  $\text{Ce}^{4+}$  离子还原为  $\text{Ce}^{3+}$  离子, 显著提高所得  $\text{Ce}:\text{LSO}$  粉体荧光激发发射谱的强度。

**关键词**  $\text{Ce}:\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ , 闪烁粉体, X 射线近边吸收谱, PL 光谱

## 1 引言

1990 年 Charles L. Melcher 等发现  $\text{Ce}:\text{LSO}$  单晶是一种具有潜在应用价值的新型无机闪烁体, 晶体密度为  $7.4 \text{ g/cm}^3$ , 与 BGO 相当; 发光波长  $428 \text{ nm}$ , 其相对光输出可达  $30000 \text{ photons/MeV}$ , 为  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) 晶体的 6 倍; 衰减时间为  $41 \text{ ns}$ , 仅为 BGO 单晶衰减时间的  $1/7$ ; 特别适合于高能  $\gamma$  射线的快速探测, 被认为是迄今为止综合性能最好的闪烁体。由于 LSO 的熔点高达  $2100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 目前采用提拉法(Czochralski technique)等单晶生长工艺存在很多困难。借助于湿化学方法合成多晶  $\text{Ce}:\text{LSO}$  纳米粉, 进而采用先进陶瓷成型烧结工艺研制高性能多晶  $\text{Ce}:\text{LSO}$  透明闪烁陶瓷, 已成为目前高性能多晶闪烁材料的研究热点。

$\text{Ce}:\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  材料具有多晶为单斜晶系, 属于  $I2/a$  空间群, 其中  $\text{Lu}^{3+}$  离子具有两种晶体学格位, 一种是 6 配位而另一种是 7 配位, 通常认为  $\text{Ce}^{3+}$  以替代  $\text{Lu}^{3+}$  格位的形式进入  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  基质晶格。所以  $\text{Ce}^{3+}$  在 LSO 晶格中可以占据两种位置。大量关于  $\text{Ce}^{3+}:\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  荧光光谱的研究表明发光中心源于两种结构不同的  $\text{Ce}^{3+}$  离子。而荧光光谱中谱线的分布也随着占据处于不同结构的  $\text{Ce}^{3+}$  的比例改变而发生相应变化。也有报道认为 Ce 离子可以占据间隙与替代两种晶格位置或者 Ce 离子对于 Lu 的格位替代是存在选择性的。但是这些观点都缺乏强有力的实验依据。更重要的是 Ce 离子存在 +3 和 +4 两种价态, 在 LSO 基质中 Ce 的掺杂比例一般不高于  $0.5 \text{ mol}\%$ , 如何通过有效实验表征不同制备方法获得 LSO 材料中的 Ce 元素的化合价也是亟待解决的问题。

本文研究了多晶  $\text{Ce}:\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  纳米闪烁粉体中 Ce 和 Lu 的  $L_3$  吸收边的 X 射线吸收精细结构谱, 对于 Ce 在 LSO 基质晶格中的局域结构进行了分析, 通过 XANES 谱确定了 Ce 离子的化合价, 研究了 LSO 高温合成过程中气氛对于 Ce 离子化合价的影响, 解释了 Ce

<sup>5</sup> Financing projects: 上海市基础研究重点项目(09JC1406500)和上海市重点学科(S030107)

<sup>6</sup> Corresponding author, Email: [yshi@shu.edu.cn](mailto:yshi@shu.edu.cn)

由于化合价变化引起的 Ce:LSO 发射光谱强度改变。

## 2 实验部分

采用改进的湿化学溶胶凝胶工艺合成 Ce 掺杂  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  前驱体，前驱体经低温烘干处理后移至马弗炉中在空气中  $1000^\circ\text{C}$  下煅烧 2h，获得晶粒均匀、分散性良好的单相多晶 Ce:LSO 闪烁粉体。对照组粉体由 1mol%Ce:LSO 荧光粉在流动的还原气氛( $\text{H}_2$ )下  $1000^\circ\text{C}$  退火 2h 获得。

采用日本理学公司 D\max-2200 型 X 射线衍射仪（管电压 40kV，电流 200mA，Cu Ka， $\lambda=1.54056\text{\AA}$ ）对 Ce:LSO 多晶粉体进行了物相分析。扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ ，扫描范围为  $2\theta: 10\sim 80^\circ$ 。室温下稀土  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂 LSO 闪烁粉体的激发发射光谱采用日本 JASCO 公司的 FP-6500/6600 荧光光谱仪（氙灯激发）进行测定。测试波长范围为  $200\sim 600\text{ nm}$ 。

样品的 X 射线吸收精细结构谱在中国科技大学国家同步辐射实验室(NSRL)X 射线吸收精细结构(XAFS) U7C 光束线站完成测试。NSRL 储能环的运行能量为  $800\text{ MeV}$ ，循环束流为  $160\text{ mA}$ ，特征波长  $24\text{\AA}$ 。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  $3\times 10^{-4}$ 。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。所有样品的 Ce 的  $L_3$  边近边吸收精细结构谱和 Lu 的  $L_3$  边扩展边 X 射线吸收谱均以荧光模式采集，采用美国 Canberra 公司的 7 元高纯锗阵列探测器，单点积分时间为 10s。探测器 Lytle 电离室充高纯氮气和氩气连续流动混合气体。测试前使用标样校正吸收边位置和强度。

## 3 结果与讨论

X 射线衍射结果(图 1)表明，经过还原气氛下  $1000^\circ\text{C}$  后处理 2h 的 1mol%Ce:LSO 粉体与仅在空气中煅烧合成的相同组分粉体具有一致的衍射特征峰，与硅酸锆 PDF 标准卡片 41-0239 相对比，它们均属于单斜晶系正硅酸锆， $I2/a$  空间群。但退火后的 1mol%Ce:LSO 衍射峰半高宽有所减小，表明后续热处理使得粉体晶粒尺寸稍有增大。Ce 的掺杂浓度从 1mol%增大到 1.5mol%，没有其他杂相检出，表明 Ce 掺杂浓度的提高不改变硅酸锆产物的晶相结构保持稳定。

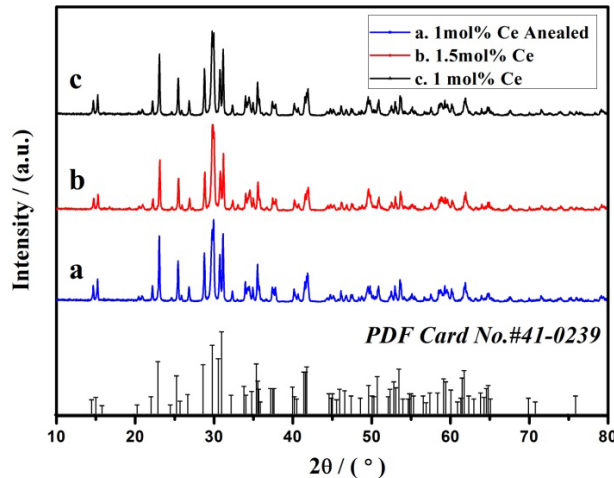
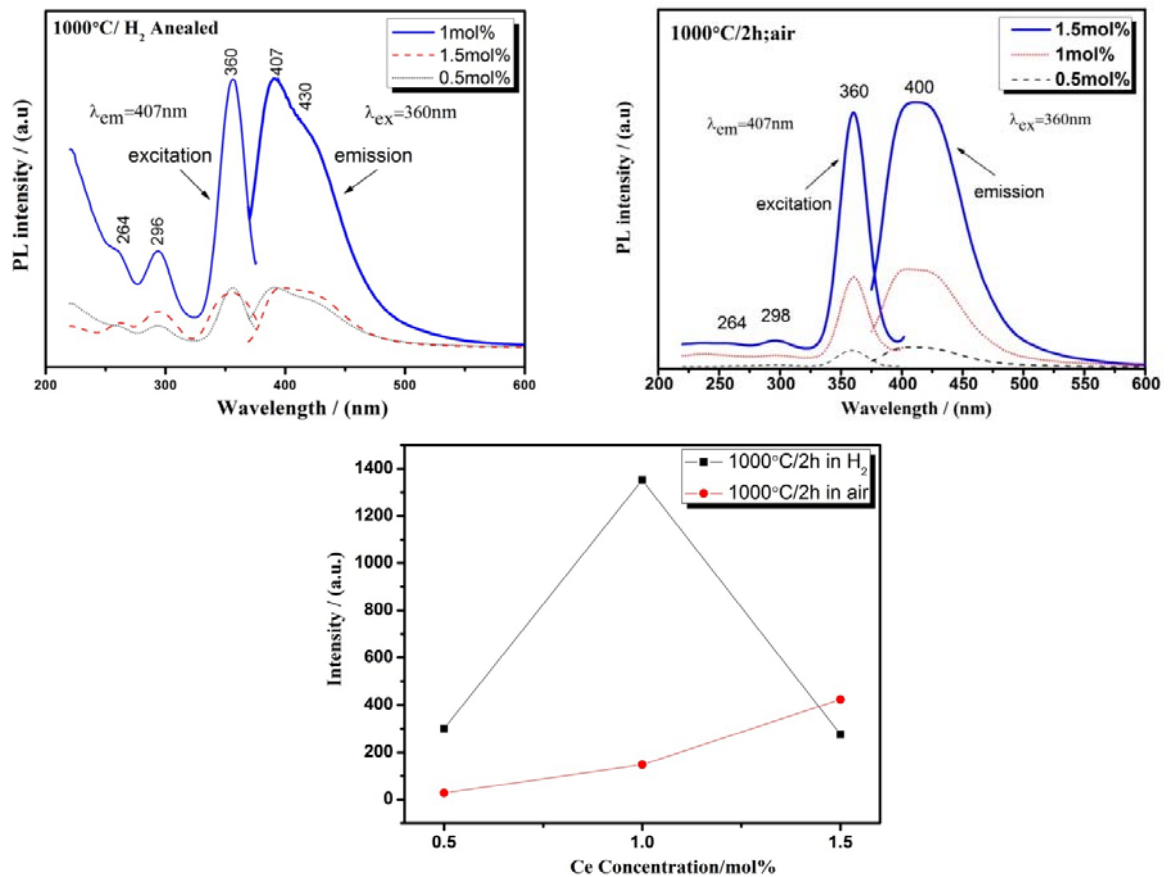


Figure 1 X-ray diffraction patterns of sample (a)1mol% Ce:LSO nanpowder annealed in  $\text{H}_2$ , (b)1.5mol% Ce:LSO nanpowder, (c) 1mol% Ce:LSO nanpowder together with the standard PDF card No.41-0239 as reference.

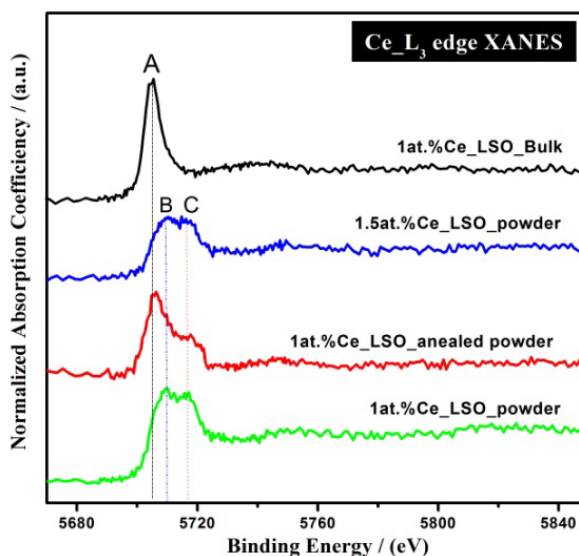
图 2(b)为在氢气中 1000°C/2h 退火的 LSO:Ce (0.5~1.5mol%) 粉体的激发与发射光谱。从图中可以看出, 随着 Ce<sup>3+</sup>掺杂浓度的增加, LSO:Ce 闪烁粉体的激发与发射峰强度变化规律一致, 当 Ce<sup>3+</sup>掺杂浓度达到 1mol%时, 激发与发射峰强度达到最大值, Ce<sup>3+</sup>掺杂浓度低于或高于 1mol%时, 激发与发射峰强度迅速减小, 图 2(c)中发射主峰 407nm 处强度比大约为 4:1。图 2(a)为仅在空气中 1000°C 煅烧 2h 的 Ce:LSO (0.5~1.5mol%) 粉体的激发发射光谱。LSO:Ce 闪烁粉体的激发与发射峰强度变化规律也不随 Ce 的掺杂浓度发生变化。与退火样品不同的是, 当 Ce 掺杂浓度达到 1.5mol%时, 激发和发射光谱的强度达到最大值, 随着 Ce 浓度的减小, 激发和发射谱的强度不断减小。对比图 2(c)中的发射主峰强度值可知, 1mol% Ce:LSO 在氢气退火前后其主发射峰的相对强度比约为 1:13。



**Figure 2** Photo-luminescence excitation and emission spectra of Ce:Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> powders with Ce concentration from 0.5mol% to 1.5mol% under different heat treatment: (a) calcined in air at 1000°C for 2h.; (b) annealed under flowing H<sub>2</sub> at 1000°C for 2h; (c) Dependences of photoluminescence intensity of the resultant of Ce:LSO powders on the Ce doping concentration.

图 3 是氢气退火前后 1mol%Ce:LSO 粉体、氢气气氛中烧结的 1mol%Ce:LSO 块体和 1.5mol%Ce: LSO 粉体中 CeL<sub>3</sub> 边 X 射线近边吸收谱。铈离子的电子构型 4f<sup>1</sup>, 其 5d 轨道为空轨道, 1mol%Ce:LSO 陶瓷块体 CeL<sub>3</sub> 的 XANES 谱在 5706eV 附近出现了强的白线峰, 其后出现了一系列弱的边后振荡, 该振荡类似于 Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 体系中 LuL<sub>3</sub> 边的振荡谱线特点, 因此认为 Ce 在 Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 基质中是 Lu<sup>3+</sup> 格位的替代离子, 理论上应有两种最近邻配位。氢气退

火后的 1mol%Ce:LSO 粉体 Ce L<sub>3</sub> 边的 XANES 谱出现了与块体类似的振荡, 但白线峰后大约 5716eV 处出现了一个弱峰。空气中 1000°C 煅烧 2 小时获得的 1.5mol% 和 1mol%Ce:LSO 粉体 L<sub>3</sub> 吸收边白线峰都出现了双峰劈裂的结构, 双峰分别位于 5710eV 和 5716eV, 与以往报道中 Ce 的氧化物的 L<sub>3</sub> 吸收边基本一致。XAFS 研究表明吸收边的位置与吸收原子的有效电荷有一定的关系, 当吸收原子的氧化态增加时吸收边会向高能方向移动。而当化合物中原子有两种或以上氧化态时, 白线峰常常会发生劈裂现象, 劈裂的峰所占的面积显示原子不同的价态的相对含量。因此 5710eV 和 5716eV 两峰分别对应于合成 LSO 粉体中包含的 Ce<sup>3+</sup>和 Ce<sup>4+</sup>。白线峰的劈裂说明在空气氛合成过程中前驱体掺杂的铈由于氧化作用部分转变为四价, 在氢气中退火后由于还原作用使得 Ce<sup>4+</sup>的含量大大降低, 由两峰所占的面积比例可见。



**Figure 3 Ce L<sub>3</sub> edge X ray absorption near edge structure spectra of Ce:LSO nanopowders and ceramic bulk counterpart.**

对应前面的激发发射光谱结果, 我们认为在空气下煅烧合成的 LSO 粉体中存在相对较高含量的 Ce<sup>4+</sup>, 该状态下的 Ce 离子对于发光没有实际贡献, 但经过 1000°C/2h H<sub>2</sub> 气氛退火后, Ce<sup>3+</sup>的含量大幅度提高, 导致其发光强度急剧上升。

## 4 结论

利用改进的溶胶凝胶工艺制备了 Ce<sup>3+</sup> 掺杂单相多晶 Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 纳米闪烁粉体。运用同步辐射 X 射线吸收精细结构表征了 Ce 和 Lu 元素的 L<sub>3</sub> 边 XAFS 谱。Ce:LSO 样品中 Ce 的 L<sub>3</sub> 边 X 射线近边吸收谱表明在空气中煅烧合成的 Ce:LSO 粉体中 Ce 元素的化合价呈现+3 和 +4 价两种状态, 粉体经过 H<sub>2</sub> 气氛中退火处理可以有效地将大部分 Ce<sup>4+</sup>离子还原为 Ce<sup>3+</sup>离子从而显著提高荧光发射谱的强度。在空气中煅烧和在还原气氛退火后的的 1mol%Ce:LSO 粉体的室温激发发射光谱相对强度比约为 1:13。

致谢

本文受到中国科技大学国家同步辐射实验室大力支持！感谢 X 射线吸收精细结构试验站全体工作人员，特别感谢张丹红老师在 XAFS 实验期间给予的热情帮助。本文受上海市基础研究重点项目（09JC1406500）和上海市重点学科（S030107）资助。

#### 参考文献

- [1] Ponnusamy Nachimuthu, Wen-Chen Shih, Ru-Shi Liu, Ling-Yun Jang, and Jin-Ming Chen. The Study of Nanocrystalline Cerium Oxide by X-Ray Absorption Spectroscopy, *Journal of Solid State Chemistry* 149, 408-413 (2000).
- [2] Toshio Akai, Motoyuki Shigeiwa, Kaoru Okamoto, Yasuo Shimomura, Naoto Kijima and Tetsuo Honma. XAFS Analysis of Local Structure around Ce in  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$  Phosphor for White LEDs, CP882, *X-ray Absorption Fine Structure—XAFS73*.
- [3] J. Hormes, M. Pantelouris, G.B. Balazs, B. Rambabu. X-ray absorption near edge structure (XANES) measurements of ceria-based solid electrolytes, *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 945–954.
- [4] A Denoyer, Y L'evesque, S Jandl, O Guillot-Noël, Ph Goldner, B Viana, F Thibault and D Pelenc . Crystal field study of ytterbium doped  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  and  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  under a magnetic field, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 125227 (5pp).
- [5] Alan V. Chadwick, Shelley L.P. Savin. EXAFS study of nanocrystalline  $\text{CeO}_2$  samples prepared by sol-gel and ball-milling routes, *Journal of alloys and compounds* 488(2009)1-4.
- [6] Michael Wayne Blair, et al. Structure and Luminescence of Ce-doped  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  Nanophosphor, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 1056.

# 浓度及冷冻处理对 $\text{CuCl}_2$ 水溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ 区域结构的影响

王文华, 赵林, 阎波, 谭欣

(天津大学环境科学与工程学院 天津 300072)

**摘要** 应用扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 光谱研究了  $\text{CuCl}_2$  水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的区域环境结构, 通过测定  $\text{CuCl}_2$  水溶液在不同浓度条件下及冷冻处理前后 Cu K 边 EXAFS 吸收谱, 研究了浓度及冷冻处理对  $\text{Cu}^{2+}$  第一配位层结构的影响。实验结果表明,  $\text{CuCl}_2$  水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  第一配位层距离中心原子 Cu 最近邻原子为 O 原子, 配位数介于 3.0-4.3 之间, Cu—O 键长在 0.192-0.198 nm 之间, 这种结构与  $\text{Cu}^{2+}$  的 Jahn-Teller 效应有关。随着  $\text{CuCl}_2$  水溶液浓度的升高,  $\text{Cu}^{2+}$  第一配位层配位数减小, Cu—O 键长伸长。 $\text{CuCl}_2$  溶液经冷冻处理后,  $\text{Cu}^{2+}$  第一配位层配位数变大, 热无序度增加。

**关键词** EXAFS,  $\text{CuCl}_2$  水溶液, 水合离子结构, 配位数, 浓度, 冷冻处理

水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  附近强大的电场使部分溶剂水分子在其周围发生定向排列, 形成水合铜离子。已有研究表明,  $\text{Cu}^{2+}$  在水溶液中的配位情况及区域环境结构影响着蛋白质、酶、核酸等生物大分子的构象及其生物学效应<sup>[1]</sup>, 决定着化学反应的性质、进程和方向<sup>[2]</sup>。因此, 水合铜离子结构的研究已引起许多科学家的重视, Licheri<sup>[3]</sup>、Salmon<sup>[4-6]</sup>、Valli<sup>[7]</sup>、Magini<sup>[8]</sup>、Ansell<sup>[9]</sup> 采用 X 射线衍射、中子衍射技术研究了溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的区域环境结构。但是由于受到实验手段的限制, 这些研究仅限于对高浓度 ( $c(\text{Cu}^{2+}) \geq 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 溶液样品的测定。

与 X 射线衍射、中子衍射等传统方法相比, EXAFS 的最大优势在于能进行低浓度溶液样品的测定<sup>[10]</sup>。Fontaine 等<sup>[11]</sup> 应用 EXAFS 研究了高浓度  $\text{CuBr}_2$  溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的微观区域结构; 张晋京等<sup>[12]</sup> 应用 EXAFS 研究了 pH 对  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  微观区域结构的影响。应用 EXAFS 系统研究浓度对  $\text{CuCl}_2$  水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  区域环境结构的影响未见报道。此外, 溶液经冷冻或加热等方法处理后其物理化学性质往往会发生改变, 李福志证实纯水经冷冻处理后其微观团簇结构发生了变化<sup>[13]</sup>。冷冻处理对溶液中金属离子微观区域环境结构的影响还尚未引起人们的关注。本文应用 EXAFS 测定了  $\text{CuCl}_2$  水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的区域环境结构, 探讨了溶液浓度和冷冻处理对其微观结构的影响, 这对于认识溶液的微观结构及其在环境中和生物体内的形态、作用机制具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备及 EXAFS 数据的采集

将分析纯氯化铜溶于三蒸水中, 配制成不同浓度的  $\text{CuCl}_2$  溶液, 用注射器将样品溶液注入有机玻璃样品槽后固定在 EXAFS 测定器上; 对于标样氧化铜( $\text{CuO}$ , 纯度 99.0%) 粉末样品, 将研磨之后的固体粉末均匀地涂抹于胶带上, 折叠之后用于 EXAFS 测定。

冷冻样品处理: 将  $\text{CuCl}_2$  溶液样品放在  $-25^\circ\text{C}$  的冰箱中冷冻 24 h,  $4^\circ\text{C}$  下解冻, 室温下

\* 国家自然科学基金(20776096)资助项目

E-mail: wenhuawang2002@tju.edu.cn

放置至常温。冷冻样品在处理完毕后 6h 内进行测定。

EXAFS 实验在中国科学技术大学国家同步辐射实验室 (NSRL) 的 U7C-XAFS 实验线站进行。CuCl<sub>2</sub> 溶液样品采用荧光模式测定 Cu K 吸收边 (8986 eV) 的 EXAFS 谱, 能量扫描范围 8886~9976 eV; 固体 CuO 样品采用透射模式测定 Cu 原子 K 吸收边的 EXAFS 谱, 能量扫描范围 8786~9989 eV。

## 1.2 EXAFS 谱的解析

获得的 EXAFS 谱采用 NSRL XAFS 软件进行解析, Cu K 边吸收谱经边前背景扣除、归一化、 $\mu_0$  拟合、E-k 转换后得到 EXAFS 图谱, 然后经傅立叶变换得到径向结构函数。选取相应的配位峰经傅立叶反变换到 k 空间得到相应配位层的 EXAFS 谱。对 Cu 原子第一配位层的 EXAFS 图谱进行结构参数拟合, 得到 Cu<sup>2+</sup> 近邻原子的配位数、对应的配位原子间距 R 和 Debye-Waller 因子  $\sigma^2$  等参数。

# 2 结果与讨论

## 2.1 EXAFS 结果

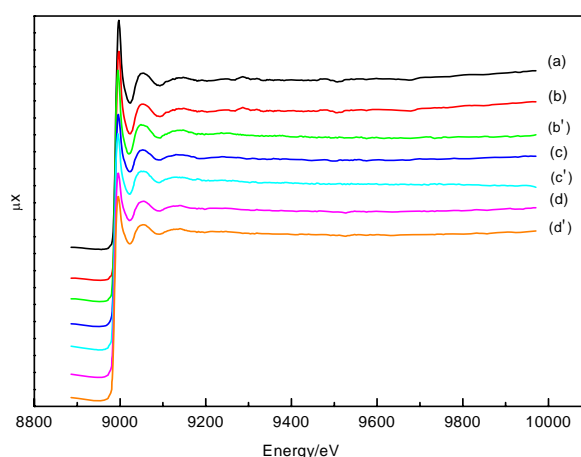


图 1 CuCl<sub>2</sub> 溶液的 Cu K 边归一化曲线

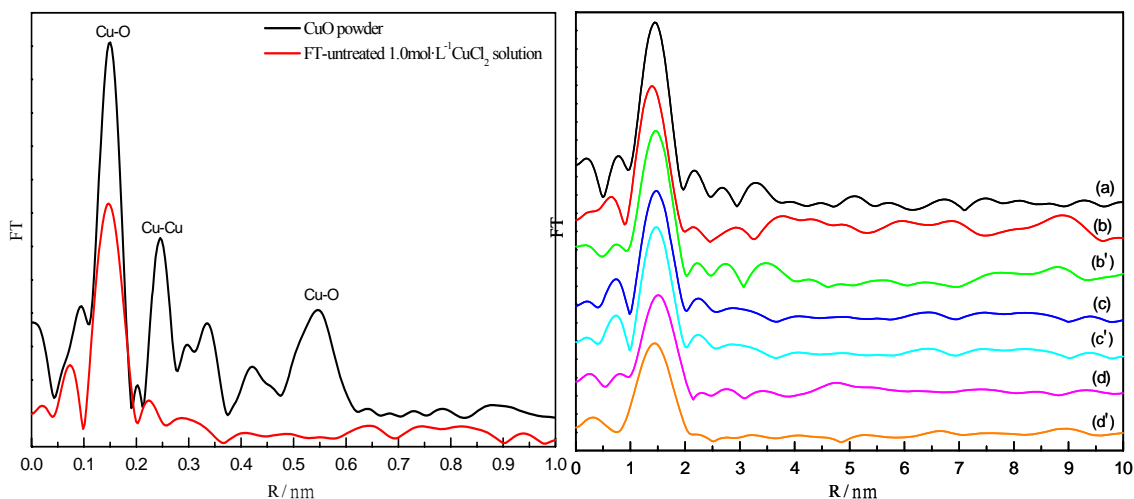
Fig.1 Cu K edge normalized EXAFS spectra of CuCl<sub>2</sub> solutions

(a) FT(Freeze-Thaw)-untreated 0.05 mol·L<sup>-1</sup> CuCl<sub>2</sub> solution; (b) FT-untreated 0.25 mol·L<sup>-1</sup>; (b') FT-treated 0.25 mol·L<sup>-1</sup>; (c) FT-untreated 1.0 mol·L<sup>-1</sup>; (c') FT-treated 1.0 mol·L<sup>-1</sup>; (d) FT-untreated 2.0 mol·L<sup>-1</sup>; (d') FT-treated 2.0 mol·L<sup>-1</sup>.

图 1 为 CuCl<sub>2</sub> 溶液样品的归一化 Cu K 吸收谱, 所有溶液样品只有 2 个振荡信号峰出现在 Cu K 吸收边至边后大约 200 eV 的能量范围内, 更高能量区域的吸收曲线为光滑曲线, 这一结果说明 CuCl<sub>2</sub> 水溶液中 Cu<sup>2+</sup> 最近邻区域只存在轻元素配体或无序度较大。

图 2(a)为 1.0 mol·L<sup>-1</sup> CuCl<sub>2</sub> 溶液和 CuO 粉末 (标样) 的 FT 图谱比较, 图 2(b)为 CuCl<sub>2</sub> 溶液的径向结构函数。图 2 的横坐标 R 均没有经过相移修正, 与实际间距大约相差 0.04 nm。由于是溶液样品, CuCl<sub>2</sub> 溶液 EXAFS 谱的信噪比较低, 但由图 2 和图 3 仍然可以看到, CuCl<sub>2</sub> 溶液中 Cu<sup>2+</sup> 第一配位层最近邻原子均为 O 原子, CuCl<sub>2</sub> 溶液高配位壳层的振荡信号非常弱, 观察到的主要为第一配位层的振幅峰, 结果进一步说明 Cu<sup>2+</sup> 周围只存在短程有序结构。此外, 由 Cu<sup>2+</sup> 的径向结构函数可以看出, 随着溶液浓度的升高, 第一配位峰的距离逐渐伸长。

对样品第一配位层的结构参数进行拟合, 得到的拟合结果见表 1。



(a)  $\text{CuCl}_2$  溶液和  $\text{CuO}$  粉末的傅立叶变换图谱比较

(b)  $\text{CuCl}_2$  溶液的傅立叶变换图谱

图 2  $\text{CuO}$  粉末和  $\text{CuCl}_2$  溶液的傅立叶变换图谱

Fig.2 Fourier transform spectra of  $\text{CuO}$  powder and  $\text{CuCl}_2$  solutions

表 1  $\text{CuCl}_2$  溶液第一配位层 ( $\text{Cu}-\text{O}$ ) 拟合结果

Table 1 Fit results for the first coordination shell ( $\text{Cu}-\text{O}$ ) of  $\text{CuCl}_2$  solutions

$c(\text{CuCl}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Bond	N	R/nm	$\sigma^2$	$S_0^2$	
0.05	no FT	$\text{Cu}-\text{O}$	$4.2\pm 0.1$	$0.193\pm 0.000$	0.0025	0.75
0.25	no FT	$\text{Cu}-\text{O}$	$4.0\pm 0.2$	$0.192\pm 0.002$	0.0056	0.75
	FT	$\text{Cu}-\text{O}$	$4.3\pm 0.3$	$0.194\pm 0.001$	0.0081	0.96
1.0	no FT	$\text{Cu}-\text{O}$	$3.0\pm 0.2$	$0.194\pm 0.001$	0.0025	0.75
	FT	$\text{Cu}-\text{O}$	$3.8\pm 0.2$	$0.193\pm 0.000$	0.0081	0.75
2.0	no FT	$\text{Cu}-\text{O}$	$3.0\pm 0.3$	$0.198\pm 0.000$	0.0059	0.75
	FT	$\text{Cu}-\text{O}$	$3.3\pm 0.2$	$0.195\pm 0.001$	0.0081	0.75

## 2.2 讨论

$\text{CuCl}_2$  溶液第一配位层  $\text{Cu}-\text{O}$  的 EXAFS 结构参数拟合结果表明, 所有样品距离中心原子  $\text{Cu}$  最近邻的原子均为  $\text{O}$  原子, 第一配位层为  $\text{Cu}^{2+}$  结合溶剂水分子形成水合离子结构的第一水合层。这是由于在  $\text{CuCl}_2$  水溶液中发生的离子水合作用减少了溶液中自由水分子的数量,  $\text{Cu}^{2+}$  周围强大的电场作用使紧靠离子的第一层水分子定向地与  $\text{Cu}^{2+}$  牢固结合, 形成水合离子结构  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  ( $n$  为水合数), 第一水合层水合数介于  $3.0\sim 4.3$  之间,  $\text{Cu}-\text{O}$  键长在  $0.192\sim 0.198$  nm 之间。周期表中第一行过渡金属元素离子的水合数大多数为  $6$ <sup>[14-16]</sup>,  $\text{Cu}^{2+}$  水合数较小的原因可归结为 Jahn-Teller 效应<sup>[17]</sup>。  $\text{Cu}^{2+}$  具有  $d^9$  电子构型,  $d$  电子云属非对称性分布, 电子在简并轨道上的不对称分布导致分子的几何构型发生畸变, 从而降低分子的对称性和轨道的简并度使体系能量进一步下降<sup>[18]</sup>。Angelo<sup>[19]</sup>、Persson<sup>[20]</sup> 等研究表明, Jahn-Teller 效应使得  $\text{Cu}^{2+}$  第一水合层  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  几何构型为扭曲的八面体, 其中四个赤道  $\text{O}$  原子由短键连接,  $\text{Cu}-\text{O}$  键长在  $0.196$  nm 左右, 两个轴向  $\text{O}$  原子由长键连接,  $\text{Cu}-\text{O}$  键长在  $0.230$  nm 左右。Pasquarello<sup>[6]</sup> 认为 Jahn-Teller 效应使得  $\text{Cu}^{2+}$  第一水合层水合数是  $5$ , 水合离子构型为

类金字塔型或平面双三角锥形。Benfatto<sup>[21]</sup>采用 EXAFS 和 XANES 研究了  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  溶液  $\text{Cu}^{2+}$  第一配位层结构, 研究表明  $\text{Cu}^{2+}$  第一配位层配位数为 5。事实上, 由于轴向 O 原子具有非常大的 Debye-Waller 因子, EXAFS 振动主要来源于赤道 O 原子的贡献, EXAFS 法对于轴向 O 原子的测定并没有太强的说服力。铜水溶液赤道 Cu—O 键长为 0.196nm 左右, 配位数在 4 左右, 这一实验结论已不存在争议, 由于 EXAFS 法测得的金属离子水合数是一个平均数, Fontaine 等<sup>[11]</sup>测得高浓度  $\text{CuBr}_2$  溶液  $\text{Cu}^{2+}$  水合数为  $3.5\pm 0.5$ , 我们测出的  $\text{Cu}^{2+}$  水合数在 3.0~4.3 之间, 与文献值较吻合。在高浓度  $\text{CuCl}_2$  水溶液中, 由于 Cu—Cl 相互作用较强,  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Cl}^-$  形成离子对使  $\text{Cu}^{2+}$  水合数变小, 因此在  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CuCl}_2$  溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  第一水合层水合数约为 3。实验测出的 Cu—O 键长在 0.192~0.198 nm 范围内, 这与 Angelo、Persson 得到的 Cu—O 短键键长 0.196 nm 也基本吻合。

### 2.2.1 浓度对 $\text{CuCl}_2$ 水溶液中 Cu(II) 的微观结构的影响

在  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CuCl}_2$  水溶液中,  $\text{Cu}^{2+}$  第一水合层水合数为 4.2, Cu—O 键长为 0.193 nm, 在  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的浓溶液中,  $\text{Cu}^{2+}$  第一配位层配位数减小到 3.0, Cu—O 键长伸长到 0.198 nm。  $\text{CuCl}_2$  溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  第一水合层 (Cu—O) 拟合结果表明, 不同浓度的  $\text{CuCl}_2$  水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  周围的区域结构有很大不同, 随着  $\text{CuCl}_2$  溶液浓度的升高,  $\text{Cu}^{2+}$  第一配位层配位数减小, Cu—O 键长伸长。根据 Bjerrum<sup>[22]</sup>、Fuoss<sup>[23]</sup>和 Kraus<sup>[24]</sup>等人提出的离子缔合理论, 由于静电引力的存在, 在强电解质溶液中, 当浓度达一定值时, 离子间可能形成各种形式的离子对, 这种离子对虽然不是热力学稳定物质, 但可以瞬间存在, 与未成对离子和各种形式的离子对间保持着平衡。在  $\text{CuCl}_2$  稀溶液中, Cu—Cu、Cu—Cl 相互作用较弱,  $\text{Cu}^{2+}$  与溶剂水的相互作用较强,  $\text{Cu}^{2+}$  结合的水分子数较多, 形成的水合离子结构第一水合层的水合数较大, Cu—O 键长较短; 在  $\text{CuCl}_2$  浓溶液中, Cu—Cu、Cu—Cl 相互作用增强, Cu 原子与 Cl 原子形成离子对的几率增大,  $\text{Cu}^{2+}$  原先结合 O 原子的位置被 Cl 原子占据<sup>[9]</sup>, 因此  $\text{Cu}^{2+}$  水合数变小。

### 2.2.2 冷冻处理对 $\text{CuCl}_2$ 水溶液中 Cu(II) 的微观结构的影响

由表 1 可见, 不同浓度的  $\text{CuCl}_2$  水溶液经冷冻处理后,  $\text{Cu}^{2+}$  第一水合层的水合数、Cu—O 键长及热无序度均发生变化。其中, Cu—O 键长的变化较小且无规律, 水合数和热无序度都较未冷冻处理样品大, 热无序度变大说明  $\text{CuCl}_2$  水溶液经冷冻处理后其热稳定性变差。冷冻处理对  $\text{Cu}^{2+}$  水合离子结构产生影响的原因可能有两种: 一是  $\text{CuCl}_2$  溶液中的溶剂水经过冷冻处理后, 水分子团簇结构变小<sup>[13]</sup>, 溶液中自由水分子增多,  $\text{Cu}^{2+}$  与水分子结合几率增大, 而且这些水分子具有较强的自由能, 它们更容易与  $\text{Cu}^{2+}$  结合形成水合离子结构, 因而冷冻处理后  $\text{CuCl}_2$  水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  第一水合层水合数变大; 二是溶剂水经过冷冻处理变成冰后, 水的偶极矩变大。当  $\text{CuCl}_2$  溶液经解冻处理在宏观上恢复到原来的温度后, 微观结构上并没有立即达到平衡, 需要一个较长的热力学稳定过程, 水的偶极矩仍比未冷冻处理样品中溶剂水的偶极矩大<sup>[25,26]</sup>, 这也是冷冻样品热无序度较大的原因。水的偶极矩增大使水分子与盐的正负离子的亲和能力增强,  $\text{Cu}^{2+}$  的水合效应增强, 这也说明  $\text{CuCl}_2$  水溶液经冷冻处理后  $\text{Cu}^{2+}$  的水合数变大。

### 3 结论

利用同步辐射扩展 X 射线吸收精细结构光谱研究了  $\text{CuCl}_2$  水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的区域环境结构, 通过测定不同浓度及经过冷冻处理的  $\text{CuCl}_2$  水溶液 Cu K 边 EXAFS 谱, 分析了溶液浓度和冷冻处理对  $\text{Cu}^{2+}$  的区域环境结构的影响。实验发现,  $\text{CuCl}_2$  水溶液第一配位层中距离中心原子 Cu 最近邻的原子均为 O 原子,  $\text{Cu}^{2+}$  周围强大的电场使一部分溶剂水分子在  $\text{Cu}^{2+}$  周围发生定向排列,  $\text{Cu}^{2+}$  结合溶剂水分子形成水合离子结构  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ 。 $\text{Cu}^{2+}$  第一水合层水合数介于 3.0~4.3 之间, Cu—O 键长为 0.192~0.198 nm, 这种结构与  $\text{Cu}^{2+}$  的 Jahn-Teller 效应有关。浓度对  $\text{CuCl}_2$  水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  周围的区域结构有影响, 随着  $\text{CuCl}_2$  溶液浓度的升高,  $\text{Cu}^{2+}$  第一水合层水合数减小, Cu—O 键长从 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 时的 0.193 nm 伸长到 2.0 mol·L<sup>-1</sup> 时的 0.198 nm。不同浓度的  $\text{CuCl}_2$  水溶液经冷冻处理后,  $\text{Cu}^{2+}$  第一水合层水合数均变大, 热无序度也较未经冷冻处理的样品大。

### References

- 1 Conway, B. E. Ionic hydration in chemistry and biophysics. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1981: 729-741
- 2 房春晖. 化学进展, 1996, 8: 318
- 3 Licheri G, Musinu G, Paschina G, et al. *J. Chem. Phys.*, 1984 80: 5308
- 4 Salmon P S, Neilson G W, Enderby J E. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1988, 21: 1335
- 5 Salmon P S, Neilson G W. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1989, 1: 5291
- 6 Pasquarello A, PetriL, Salmon, et al. *Science*, 2001, 291: 856
- 7 Valli M, Matsuo S, Wakita H, et al. *Inorg. Chem.*, 1996, 35: 5642
- 8 Magini M. *J. Chem. Phys.*, 1981, 74: 2523
- 9 Ansell S, Tromp R H, Neilson G W. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1995, 7: 1513
- 10 Marcus Y. *Chem. Rev.*, 2009, 109: 1346
- 11 Fontaine A, Lagarde P, Raous D. *Phys. Rev. Lett.*, 1978, 41: 504
- 12 张晋京, 王帅, 窦森, 谢忠雷. 农业环境科学学报, 2007, 26: 277
- 13 李福志. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2002
- 14 Ohtaki H. *Chem. Rev.*, 1993, 93: 1157
- 15 Inada Y, Hayashi H, Sugimoto K, et al. *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103: 1401
- 16 Nilsson K B, Eriksson L, Kessler V G, et al. *J. Mol. Liq.*, 2007, 131: 113
- 17 Bersuker I B. *Chem. Rev.*, 2001, 101: 1067
- 18 Chaboy J, Munoz-Paez A, Merklng P J, et al. *J. Chem. Phys.*, 2006, 124: 64509
- 19 Angelo P D, Bottari E, Festa M R et al. *J. Chem. Phys.*, 1997, 107: 2807
- 20 Persson I, Persson P, Sandström M, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 7: 1256
- 21 Benfatto M. *Phys. Rev. B*, 2002, 65: 174205
- 22 Bjerrum J. *Chem. Rev.*, 1950, 46: 381

- 23 Fuoss R M. *J. Phys. Chem.*, 1978, 82: 2427  
24 Kraus C A. *J. Phys. Chem.*, 1956, 60: 129  
25 Gregory J K, Clary D C, Liu K, et al. *Science*, 1997, 275: 814  
26 Rick S W. *J. Chem. Phys.*, 2001, 114: 2276

## **Effects of Concentration and Freezing Treatment on Local Structure of $\text{Cu}^{2+}$ in $\text{CuCl}_2$ Aqueous Solutions**

WANG Wen-Hua ZHAO Lin YAN Bo TAN Xin

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University Tianjin 300072, P. R. China)

**Abstract** The microscopic local environment structure of the  $\text{Cu}^{2+}$  ion in copper chloride solutions has been investigated by X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy. The effects of salt concentration and freezing treatment on the first coordination shell of  $\text{Cu}^{2+}$  have been analyzed by examining Cu K edge EXAFS spectra of  $\text{CuCl}_2$  aqueous solutions before/after freezing treatment at various concentrations. The EXAFS results show that  $\text{Cu}^{2+}$  has 3.0-4.3 oxygen nearest neighbors with the Cu-O distance being 0.192-0.198 nm in its first coordination shell, which are related to the Jahn-Teller effect. It has been noted that there were evident differences in the microscopic local structure of  $\text{Cu}^{2+}$  for various concentrations in  $\text{CuCl}_2$  aqueous solutions. With increasing salt concentration, the coordination number of  $\text{Cu}^{2+}$  decreases and the Cu-O distance increases in its first coordination shell. The influence of freezing treatment on microscopic local environment structure of  $\text{Cu}^{2+}$  was discovered from fit results of structure parameters. In the first coordination of  $\text{Cu}^{2+}$ , the coordination number and thermal disorder degree shell increase after freezing treatment was performed for  $\text{CuCl}_2$  aqueous solutions.

**Keywords** EXAFS,  $\text{CuCl}_2$  aqueous solutions, structure of hydrated ions, coordination number, concentration, freezing treatment

# 离子注入制备 $Mn_xSi_{1-x}$ 稀磁半导体的XAFS研究\*

李铁成<sup>a</sup> 彭国良<sup>a</sup> 张文勇<sup>a</sup> 陈济鸿<sup>a</sup> 赵庆望<sup>a</sup> 郭立平<sup>a,1</sup> 贺博<sup>b</sup> 潘志云<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>武汉大学物理科学与技术学院 武汉 430072; <sup>b</sup>中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230029)

**摘要:** 对p型Si (100)单晶进行剂量为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的200keV Mn离子注入,注入后在 $N_2$ 气氛下进行600°C, 700°C, 800°C退火处理,制备得到 $Mn_xSi_{1-x}$ 稀磁半导体。应用同步辐射X射线吸收精细结构(XAFS)技术对样品进行了结构研究,结果表明离子注入会导致样品内部的非晶化,而退火会使得注入造成的损伤恢复,700°C退火样品的损伤恢复最好,更高的退火温度会加剧Mn原子的迁移,导致Mn原子分布的有序度下降。替代位Mn原子和四面体间隙位Mn原子同时存在于退火后的样品中。

**关键词:** 稀磁半导体; 离子注入; XAFS

## 1 引言

稀磁半导体兼具半导体导电性质和铁磁性,在一种材料中同时应用电子电荷和自旋两种自由度,是自旋电子学的关键材料[1-2]。Si和Ge基的稀磁半导体材料与现有的硅基半导体技术具有良好的兼容性,近年来引起了科研工作者的广泛关注[3-10]。但是,过渡金属原子在Si中的溶解度极低,必须使用非平衡技术将过渡金属原子掺入Si中,如分子束外延,磁控溅射,电子束蒸发,离子注入法等。本文利用离子注入技术和快速热退火方法制备了Si基稀磁半导体,其中Mn原子的峰值浓度约为1%,并应用X射线吸收精细结构(XAFS)谱学研究Mn原子周围的局域结构

## 2 实验方法

对p型Si (100)晶片进行200keV的Mn离子注入,注入剂量为 $1 \times 10^{16} \text{ Mn}^+/\text{cm}^2$ ,将注入后的样品在 $N_2$ 气氛下退火5分钟,退火温度分别为600°C, 700°C和800°C。样品编号对应为M1, M2和M3,未进行退火的样品编号M0。

样品中Mn的K边XAFS谱是在中国科大国家同步辐射实验室(NSRL)的U7C光束线站上采集的。NSRL的同步辐射光源是由一台能量为800MeV的电子储存环和一台能量为200MeV的电子直线加速器组成的。X射线吸收精细结构(XAFS)光束线所使用的同步辐射X射线光源,是从6 Tesla超导扭摆器(Wiggler)引出的。单色器为Si(111)平面双晶。样品处光通量为 $3 \times 10^9$ 光子/秒,能量分辨率为 $3 \times 10^{-4}$ 。

XANES(X射线吸收近边结构)理论计算使用华盛顿大学的FEFF8.2软件包[11]。EXAFS(扩展X射线吸收精细结构)的数据处理及拟合使用IFEFFIT软件包[12]。

## 3 结果与讨论

图1是不同退火温度下的 $Mn_xSi_{1-x}$ 薄膜样品和用FEFF8.2软件包理论计算得到的四面体

\* 国家自然科学基金(10775108)和国家基础科学人才培养基金项目(J0830310)资助

1) E-mail: guolp@whu.edu.cn

间隙位 Mn ( $Mn_{T-int}$ )、六面体间隙位 Mn ( $Mn_{H-int}$ ) 与替代位 Mn ( $Mn_{sub}$ ) 的 K 边近边吸收谱。理论计算谱线的原子团簇模型半径为 0.96nm，其中均只包含一个 Mn 原子，包含的团簇原子总数为 165 至 180。 $Mn_xSi_{1-x}$  样品的实验谱线与六面体间隙 Mn 的近边谱线基本没有相似处，由此可以排除样品中存在六面体间隙 Mn 结构的可能性。实验谱中主峰的位置与替代位 Mn 和四面体间隙 Mn 的主峰位置一致，这说明在这三者中 Mn 原子具有相同的氧化态。样品中 Mn 原子周围环境的对称性下降，导致了实验谱的吸收边相比计算谱向低能方向移动，即出现了束缚态。由于理论模型中只考虑了单个 Mn 原子，所以理论模型 XANES 与实验谱在主峰的宽度上会有一些差异。对比计算谱我们可以看出，替代位 Mn 的存在会导致主峰宽度的增加。此外，实验谱与替代位 Mn 的计算谱在边后 70eV 处有相似的吸收峰，由于边后 70eV 处已经包含有部分 EXAFS 的单散射信息，说明样品在 Mn 原子邻近的一至两个壳层内有与替代位 Mn 相似的配位信息。而未退火样品在边后 70eV 的吸收峰略向高能方向移动应该是由未退火样品的晶格畸变导致。由于 XANES 仅仅能反映出 Mn 原子周围的短程有序结构，所以我们认为，薄膜样品中 Mn 原子主要有两种存在形式，一是类似 Mn 原子占据 Si 的替代位，二是类似 Mn 原子处在 Si 的四面体间隙位。

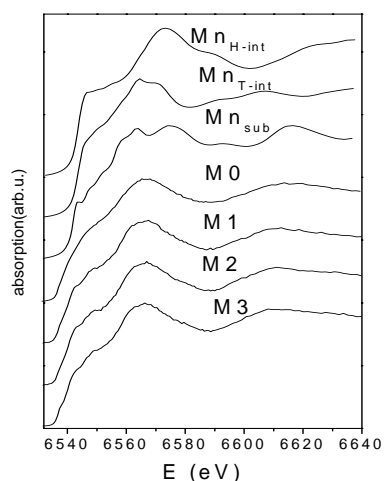


图 1 实验谱与  $Mn_{T-int}$ 、 $Mn_{H-int}$ 、 $Mn_{sub}$  模型的 XANES 计算谱对比

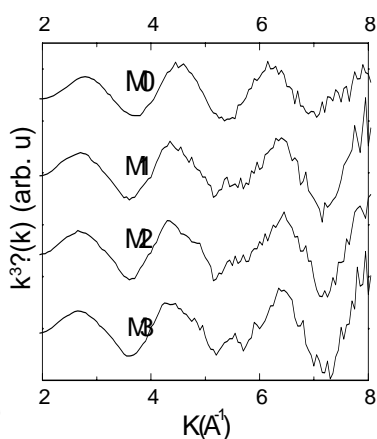


图 2 Mn K 边 EXAFS 函数

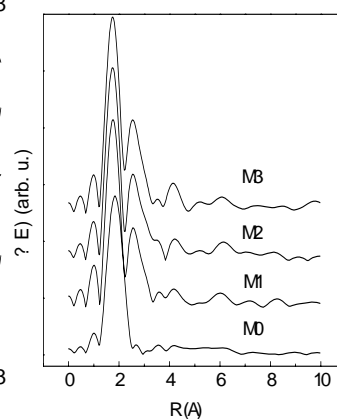


图 3 径向结构函数

图 2 是不同退火温度的  $Mn_xSi_{1-x}$  薄膜样品的  $k^3\chi(k)$  曲线。样品 M1, M2, M3 的振荡峰在整体上是—致的，只是其中伴随的微小振荡不一样，说明这三种样品中 Mn 的周围的一至两个壳层的配位结构相似。而 M0 中 Mn 原子周围最外层配位结构与其它样品的差异，使得样品 M0 在振荡峰的位置上与其他样品有偏移。而 M0 中除了 Mn 原子邻近一至两个壳层是有序的以外，其它壳层结构由于无序度太高从而导致其振荡峰周围伴随的微小振荡信号过少。

图 3 为各样品中 Mn 的 K 边径向结构函数的对比图。通过对样品的  $k^3\chi(k)$  函数进行傅里叶变换可以分离出各壳层的结构信息。由图中可以看出对于样品 M1, M2, M3 我们能够得到两个壳层的信息，而样品 M0 只能分离出第一壳层的配位峰，说明 M0 的包括次近邻以外的配位结构处于无序度很大的状态，因而得不到其他壳层的平均配位信息。同时 M0 的第一配位峰

相向高 R 处移动说明 M0 中 Mn 的第一配位层键长相比其它样品要长。

图 4 为各样品的拟合曲线。根据表 1 的拟合结果，M0 样品中 Mn 的第一配位数比其他样品多，其键长比单晶 Si 的键长略长，说明样品在离子注入后晶格会发生膨胀畸变，同时造成晶格内部的非晶化，因此 M0 中观察不到更高壳层的信息。而退火后样品的损伤会恢复，其中 M2 由于无序度最小表明样品 M2 的损伤恢复的程度最好，因此 M2 中 Mn 的第一壳层最接近于单晶 Si 的第一壳层结构。退火后的样品键长缩短是因为除了退火导致了晶格损伤的恢复外，存在于 Si 的晶格中 Mn 原子会使得晶格相互挤压。由于 Si 中的四面体间隙中心与其第二壳层的 Si 原子之间的理论距离为 0.272nm，而 Mn-Mn 键长在 0.290nm 附近也表明了 Mn 原子同时处在 Si 的替代位和四面体间隙位。M3 中 Mn-Mn 键的无序度上升至 0.0166，说明 800 度的退火使得 Mn 原子在 Si 内部进行迁移，而相比之下 Mn 原子在样品 M2 中的分布更加均匀

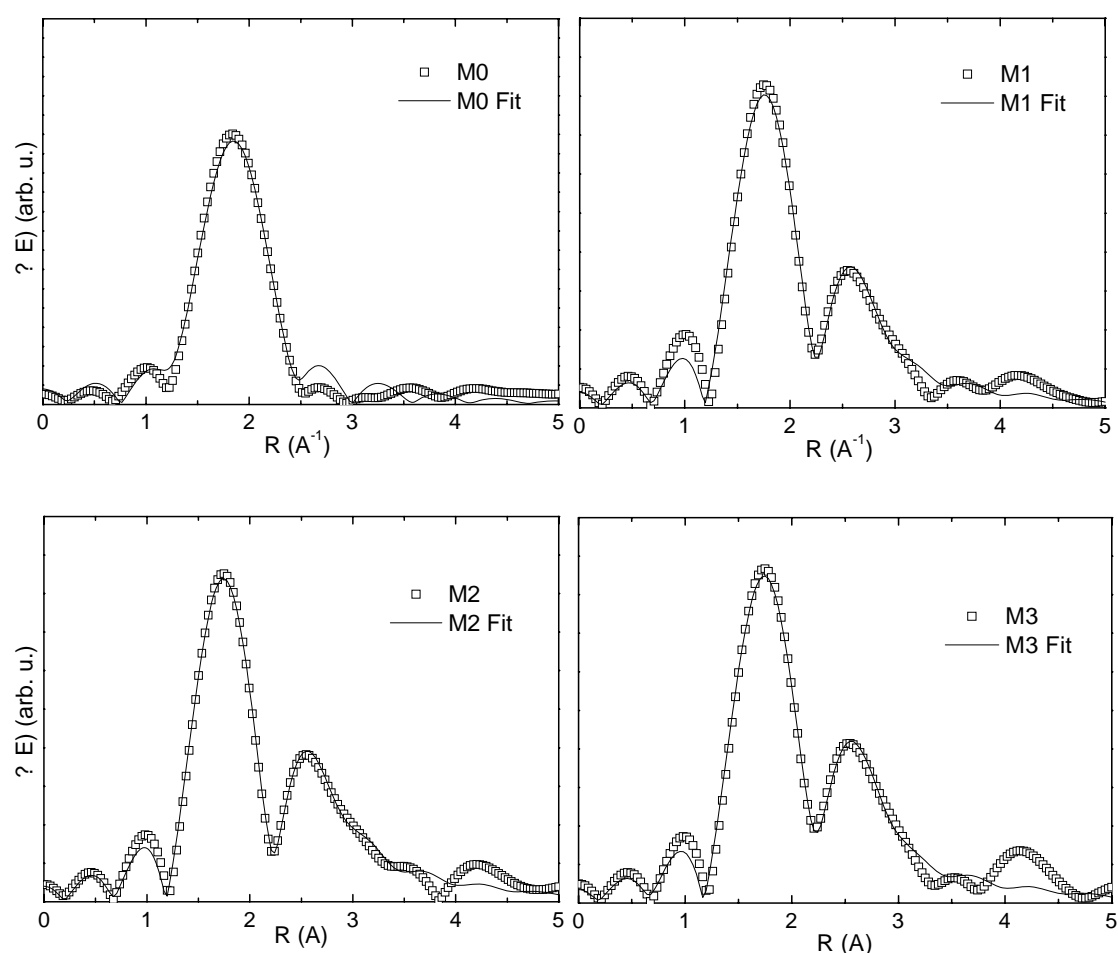


图 4 各样品在 R 空间的拟合曲线  
与实验谱的对比

表 1 样品的 Mn 边拟合结果与单晶 Si 的结构参数对比

Sample	Type of atom	Coordination	r bond length(nm)	Disorder parameter $\sigma^2$	Fit factor R
M0	Si	4.7	0.237	0.0117	0.01063
M1	Si	3.6	0.233	0.0036	0.00484
M2	Mn	4.9	0.291	0.0170	0.00112
	Si	3.9	0.233	0.0043	
M3	Mn	3.2	0.289	0.0087	0.00295
	Si	3.3	0.232	0.0018	
Si	Mn	5.3	0.291	0.0166	
	Si	4	0.235		
	Si	12	0.384		

## 4 结论

利用 XAFS 方法研究了离子注入方法制备  $Mn_xSi_{1-x}$  稀磁半导体薄膜样品的结构随不同退火温度的变化规律。通过对样品 XANES 的分析, 我们认为 Mn 原子在样品中以替代位或四面体间隙位的 Mn 原子形式存在。EXAFS 的数据表明, 对于未退火的样品, 离子注入会造成其内部结构的非晶化。退火后样品内部的损伤部分恢复, 在退火温度为  $700^\circ\text{C}$  时样品损伤的恢复程度最好。而更高的退火温度会加剧 Mn 原子的迁移, 导致样品的有序度下降。同时 EXAFS 的拟合结果也表明了退火后的样品同时存在替代位和四面体间隙位 Mn 原子。

## 参考文献 (References)

- 1 G. A. Prinz, Science 282 (1998)1660
- 2 H. Ohno, Science 281(1998) 951
- 3 F. M. Zhang X. C. Liu, J. Gao, *et al*, Appl. Phys. Lett. 85(2004)786.
- 4 L. Liu, N.F. Chen, *et al*, J. Cryst. Growth 273(2005) 458.
- 5 M. Bolduc, C. Awo-Affouda, A. Stollenwerk, *et al*, Phys. Rev. B 71(2005) 033302.
- 6 P. R. Bandaru, J. Park, and J. S. Lee, *et al*, Appl. Phys. Lett. 89(2006) 112502.
- 7 H. W. Wu, C. J. Tsai, and L. J. Chen, *et al*, Appl. Phys. Lett. 90(2007) 043121.
- 8 I. T. Yoon, C.J. Parka, S.W. Lee, *et al*, Solid State Communications 140(2006)185.
- 9 V. Ko, K. L. Teo, T. Liew, J Appl. Phys. 104(2008)033912
- 10 E. S. Demidov, B. A. Aronzon, S. N. Gusev, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321(2009)690
- 11 A. L. Ankudinov, C. Bouldin, J. J. Rehr, *et al*, Phys. Rev. B 65(2002)104107
- 12 B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Radiat. 12(2005) 537

# **XAFS study on $Mn_xSi_{1-x}$ diluted magnetic semiconductors prepared with ion implantation**

Tiecheng Li<sup>a</sup>, Guoliang Peng<sup>a</sup>, Wenyong Zhang<sup>a</sup>, Jihong Chen<sup>a</sup>, Qingwang Zhao<sup>a</sup>, Liping Guo<sup>a,1</sup>, Bo He<sup>b</sup>, Zhiyun Pan<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072; <sup>b</sup> National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029)

Abstract :  $Si_xMn_{1-x}$  diluted magnetic semiconductors (DMS) were prepared by 200keV Mn ion implantation into p-Si(100) wafer at a dose of  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and subsequent thermal annealing at 600°C, 700°C and 800°C in nitrogen atmosphere. The local structure of the samples were studied by Synchrotron X-ray absorption fine structure (XAFS) technique. The results showed that ion implantation caused amorphization in the sample. Thermal annealing, especially on 700°C, would have recovered the damages induced by ion implantation. Higher annealing temperature than 700°C would enhance the diffusion of the Mn atoms and result in decrease of ordering of Mn atoms in the sample. Mn atoms in both substitutional sites and tetrahedral interstitial sites coexist in the annealed samples.

Key words: Diluted magnetic semiconductors; Ion implantation; XAFS

---

\* Supported by Natural Science Foundation of China (Grant No. 10775108) and National Science Fund for Talent Training in Basic Science (Grant No. J0830310)

1) E-mail: guolp@whu.edu.cn

# The structure research of Co ions implanted in single crystal ZnO

Gao Xing-xin<sup>a)</sup>, Li Gong-ping<sup>a)</sup> †, Li Tian-jing<sup>a)</sup>, Pan Xiao-dong<sup>a)</sup>,  
Hu Feng- chun<sup>b)</sup>, He Bo<sup>b)</sup>, Bao Liang-man<sup>c)</sup>

*a) School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*

*b) National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science of Technology of China,  
Hefei 230029, China*

*c) Shanghai Institute of Applied Physics, Shanghai 201204, China*

**Abstract** At room temperature, single-crystal ZnO was implanted with Co ions at an energy of 80 keV using fluence of  $1 \times 10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup>. The samples were heat treated by conventional thermal annealing at 700°C for 10min. The structure properties were investigated of all samples by means of X-ray diffraction(XRD), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and Extended X-ray absorption fine structure(EXAFS). XRD analysis indicates that there are Co or CoO nanoparticles in the samples before and after annealed. The peak of ZnO(002) shifts to larger angle presumably results from the Co<sup>2+</sup> ions substituting for a part of Zn<sup>2+</sup> ions in the ZnO lattice. Ion implantation without changing the lattice structure of ZnO. The XPS results indicate that Co element in the ZnO mainly exists in the form of Co<sup>2+</sup>, the reason may be that Co ions combine with O element in ZnO as oxide or Co ions substitute for Zn<sup>2+</sup> sites in the ZnO. EXAFS analyses provide that Co ions mainly exist as CoO in the samples before and after annealed.

**Key words:** ZnO; ion implantation; microstructure; EXAFS

**PACC:** 77.55.hf, 61.72.uj,61.72.-y,61.05.cj

## 1. Introduction

Diluted magnetic semiconductors (DMS) are materials that simultaneously exhibit ferromagnetic and semiconducting properties[1,2]. They are usually common semiconductor materials containing a few atomic percent of transition metal (TM) ions substituted onto the cation sites. The ferromagnetism in DMS is driven by free charge carriers, and can be controlled by an electrical field. DMS materials could fundamentally change the functionality of traditional semiconductor devices, therefore, have been intensively investigated over the last decades. ZnO is a semiconductor with a wide band gap (3.3 eV), large exciton binding energy, natural n-type conductivity, abundant in nature and environmentally friendly. These characteristics make this material attractive for many applications, such as solar cells, optical coatings, photocatalysts, electrical devices, active medium in UV semiconductor lasers and in gas sensors. Moreover, it has been predicted that semiconductors such as GaN or ZnO containing transition metals in solid solution exhibit ferromagnetism with a Curie

---

†Corresponding Author. Tel.:+86-9318913545; Fax: +86-9318913932

E-mail address:ligp@lzu.edu.cn

temperature above room temperature[3-5]. These DMS are interesting for their potential to develop spin electronic devices (spintronics) by combining the charge and the spin of the electrons in order to increase the density of information stored in the material[6,7]. Dietl and Sato predicted that above room-temperature ferromagnetism could be realized by doping a few percentages of Co or Mn magnetic ions[3,5].

The reports of magnetic properties in the Co-doped ZnO-based materials are very controversial, there are nearly half reports indicate that they did not find ferromagnetism at room temperature, while the other half reports show that ferromagnetism is observed at room temperature. The methods are mainly making films in their research. In the course of the study, we found that experimental parameters of the film and experimental environment have a great impact on the structure of the films. The films usually are prone to cause defects, and the lattice structure became complicated, therefore the discussion of magnetic sources would be complicated. In order to explore the mechanism of magnetism, the research of Co ions implant in single crystal ZnO was investigated in our team. The results show the magnetic behavior at room temperature.

We have also noted that the magnetic research of Co ions implanted in ZnO samples using ion implantation method[8,9] by other groups. The ferromagnetic behaviour was observed at room temperature in their samples. The study of zinc vacancy and oxygen vacancy on the impact with the magnetism have been done by W.S.Yan[10] groups and H.S.Hsu[11] groups, separately. But the magnetic sources and mechanisms of different groups have different interpretations, and there is no uniform understanding. The investigation on structure of Co-doped ZnO could provide correlation between the structure and magnetism. To further study the magnetic sources of ZnO-based DMS, combined with previous observations based on the magnetic properties, the microstructure was studied using XRD, XPS and EXAFS methods in the Co-doped ZnO samples.

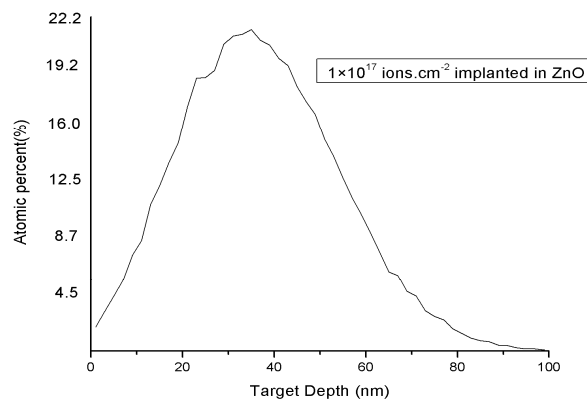
## 2. Experiment

The thickness of 0.5 mm and the size of 10 mm × 10 mm mirror polished of high-quality single crystal ZnO (0001) as the substrates (by the German Ma Teck Corp). At room temperature, Co ions implanted in ZnO crystal. The ion implantation experiment was performed at the Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences. Co ions implantation energy is 80 keV with injected fluence of  $1 \times 10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup>. The samples were heat treated by conventional thermal annealing at 700°C for 10 min under the protection of Ar gas flow. X-ray diffraction measurements (XRD) with detection angles from 20° to 80° were carried out with a Rigaku D/Max-2400 X-ray diffractometer (Cu K $\alpha$ , X-ray,  $\lambda=0.15406$  nm, 40 kV, 60 mA). The valence of Co ions in CoZnO systems was measured through the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The EXAFS experiments were carried out at XAFS experimental station (U7c beamline) of National Synchrotron Radiation Laboratory in

China. They were measured in the fluorescence-yield model and a 7-element pixel high purity Ge solid-state detector was used to collect the fluorescence signal. The local structure of Co ions implanted in single crystal ZnO were investigated.

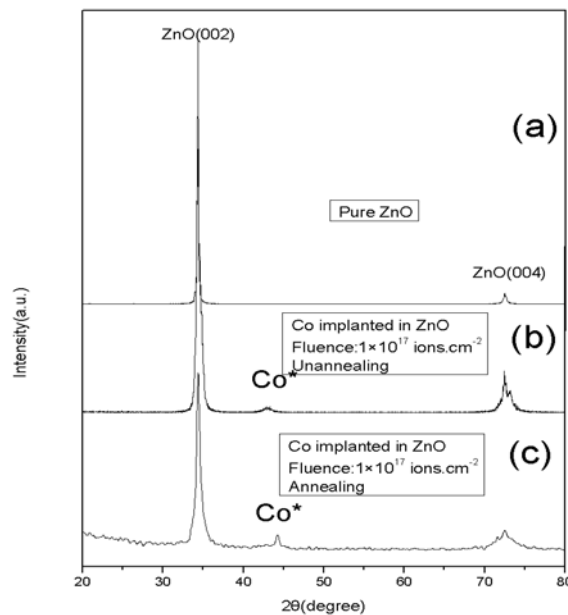
### 3. Results and discussion

Co ions with an incident energy of 80 keV were implanted into single-crystal ZnO using fluence of  $1 \times 10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup>. The TRIM code[12] for such an energy provides a distribution profile centered at about 37.2 nm from the ZnO surface with a FWHM of 40 nm. The atomic percents of Co ions were calculated from the range distribution of Co ions in ZnO(Fig.1).



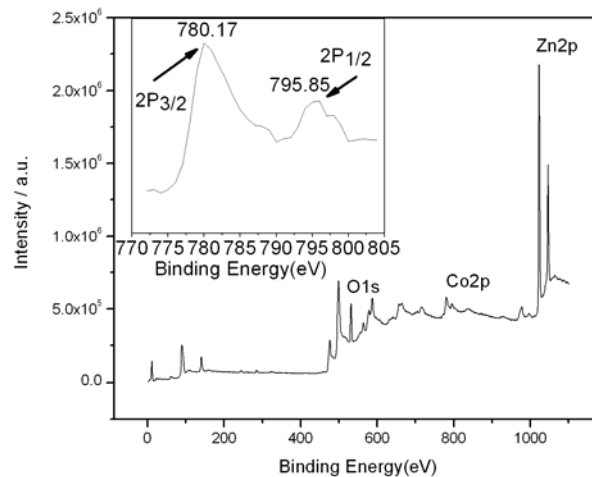
**Fig.1. The atomic percent with ion injected depth profile (calculated using the TRIM code).**

Fig.1 presents the atomic percent with ion injected depth profile. The Fig.1 shows us that the atomic percent gradually increases with injected depth profile until  $R_p=37.2$  nm, then the atomic percent gradually decreases with injected depth after  $R_p=37.2$  nm. The atomic percent is about 20 percent at  $R_p=37.2$  nm.



**Fig.2 X-ray diffraction patterns of crystal ZnO(a), as-implanted(b) and annealed Co-doped ZnO(c).**

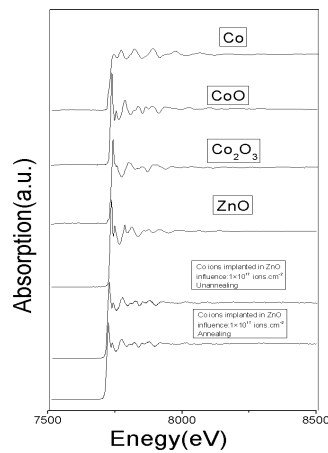
The crystal structure and orientation of all samples were demonstrated by  $\theta$ - $2\theta$  scans of XRD. Fig.2 presents the X-ray diffraction patterns of crystal ZnO(a), as-implanted(b) and annealed Co-doped ZnO(c). Fig.2(a) only shows two peaks appear at  $2\theta=34.30^\circ$  and  $72.42^\circ$ , corresponding to the peaks of ZnO(002)and (004), which indicate that the ZnO crystal is well c-axis orientated. Fig.(b) and Fig.(c) show the patterns of Co ions with an incident energy of 80 keV were implanted into single-crystal ZnO using fluence of  $1\times 10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup> before and after annealed, respectively. The peaks of ZnO(002)and (004) are also observed between Fig.(b) and Fig.(c), which indicate that Co-doped without changing the wurtzite structure of ZnO. The position of (002)peak is at  $2\theta=34.38^\circ$  and  $34.42^\circ$  respectively in Fig.(b) and Fig.(c), which indicate that the peak of (002)peak shifts to larger angle before and after annealed .This presumably is due to the ionic radius of  $\text{Co}^{2+}$  (0.58 Å) known to be lower than that of  $\text{Zn}^{2+}$  (0.60 Å)[13] and results from  $\text{Co}^{2+}$  ions substituting for a part of  $\text{Zn}^{2+}$  ions in the ZnO lattice.However, there is a new peak is observed at  $2\theta=43.32^\circ$  corresponding to  $\text{Co}^*$  ( $\text{Co}^*$  presents the position of peak between Co and CoO)and that means part of Co ions exist in the form of Co or CoO nanoparticles. The reference[14] reports that the Co(110) was observed in the XRD spectra of Co ions implanted in ZnO. Recently Zhou et al.[15, 16] are observed the Co and Ni nano-crystalline particles in the XRD spectra of Co and Ni ions implanted into the ZnO crystal.



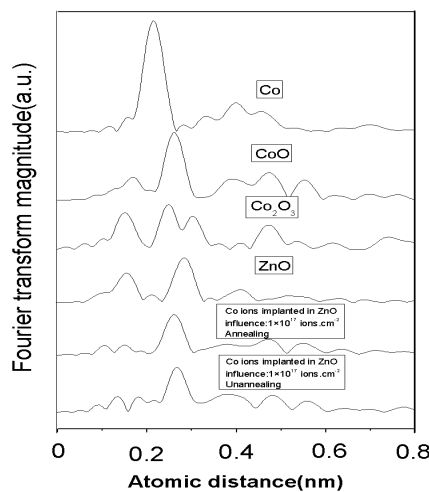
**Fig. 3. XPS spectra of Co 2p core-level of Co-ZnO.**

The annealed sample has been characterized with regard to the chemical state of Co element by XPS. Fig.3 shows the total XPS spectra and Co 2p core-level spectra. For the transition metal (TM), TM-2p core-level peak shape and location are closely related to electronic structure[17].We can obviously observe the peaks of Zn element and O element from the total XPS spectra. In the Co 2p core-level spectra, the peaks of Co 2p are located at 780.17 eV for Co  $2p_{3/2}$  and 795.85 eV for Co  $2p_{1/2}$ , respectively. So the energy difference between Co  $2p_{3/2}$  and Co  $2p_{1/2}$  is 15.68 eV. This is very close to  $\text{Co}^{2+}$  in CoO , the reason is that the energy difference between Co  $2p_{3/2}$  and Co  $2p_{1/2}$  is 15.5 eV in CoO and 15.05 eV in

Co metal according to the handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[18]. So the valence of Co ions in the Co-doped ZnO mainly is  $\text{Co}^{2+}$ . The occurrence of  $\text{Co}^{2+}$  may be caused by Co ions combine with O element in ZnO or Co ions substitute for Zn sites in the ZnO crystal.



**Fig.4. Co K-edge XAS spectra of  $1 \times 10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup> Co ions implanted in ZnO and reference samples of Co, CoO,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  and ZnO.**



**Fig.5. RDFs spectra of  $1 \times 10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup>  $\text{Co}^+$  implanted in ZnO before and after annealed and reference samples of Co, CoO,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  and ZnO.**

In order to further to study the microstructure of Co in ZnO, the X-ray absorption spectra was be detected at XAFS experimental station of National Synchrotron Radiation Laboratory in China. Fig.4 presents Co K-edge XAS spectra of  $1 \times 10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup> Co ions implanted in ZnO and reference samples of Co, CoO,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  and ZnO. The energy range of ZnO from 9450 to 10400 eV. Fig.5 shows RDFs spectra of experimental  $1 \times 10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup> Co ions implanted in ZnO before and after annealed and reference samples of Co, CoO,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  and ZnO. First of all, the figures of  $1 \times 10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup> Co ions implanted in ZnO before and after annealed are very close, which means the structures between them are the same, that is, the structures between before and after annealed are uniform. In general, the RDF spectrum of  $1 \times 10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup> Co ions implanted in ZnO is close to that of CoO, but quite different from

those of Co, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and pure ZnO. There are two strong peaks at 0.156 and 0.288 nm in the reference sample of ZnO, while the peaks at 0.264 and 0.261 nm in the reference sample of CoO and  $1 \times 10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup> Co ions implanted in ZnO, separately. From the position of peak in the RDF spectra, we can conclude that Co ions may exist as CoO in the Co-doped ZnO. These results are different with other reports[19,20]

Through above structural analysis, we can conclude that Co ions mainly exist in the form of CoO and a part of the Co<sup>2+</sup> ions substituting for Zn<sup>2+</sup> ions in the ZnO lattice, and they may be the main source of magnetism in the implanted and annealed samples. The further study will be needed about whether other sources of magnetism exist.

#### 4. Conclusion

In summary, Single-crystal ZnO was implanted with Co ions at an energy of 80 keV using fluence of  $1 \times 10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup> at room temperature. The samples were heat treated by conventional thermal annealing at 700°C for 10min. The structure properties were investigated of all samples by means of XRD, XPS and EXAFS. XRD analysis indicate that there are Co or CoO nanoparticles in the samples before and after annealed. The peaks of ZnO(002) and (004) indicate that ion implantation does not change the wurtzite structure of ZnO. The XPS results show that Co element in the ZnO mainly exists in the form of Co<sup>2+</sup>, the reason may be that Co ions combine with O element in ZnO as oxide or Co ions substitute for Zn<sup>2+</sup> sites in the ZnO. EXAFS analyses provide that Co ions mainly exist as CoO in the samples before and after annealed. Through above structural analysis, we can conclude that Co ions mainly exist in the form of CoO and a part of the Co<sup>2+</sup> ions substituting for Zn<sup>2+</sup> ions in the ZnO lattice, and they may be the main source of magnetism in the implanted and annealed samples. The further study will be needed about whether other sources of magnetism exist.

#### Acknowledgements

This work was financially supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10375028), the Project-sponsored by SRF for ROCS, SEM and the Open Project of Key Laboratory of Magnetism and Magnetic Materials of the Ministry of Education, Lanzhou University.

#### References

- [1] Wolf SA, Awschalom DD, Buhrman RA, Daughton JM, Molnar S, Roukes ML, Chtchelkanova AY, Treger DM. *Science* 294 (2001) 1488.
- [2] Zutic I, Fabian J, Das Sarma S. *Rev Mod Phys* 76 (2004) 323.
- [3] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L555.
- [4] K.-J.M. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, *Nat. Mater.* 4 (2005) 173.
- [5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019.

- [6] W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, *J. Phys: Condens. Matter* 15 (2003) R1583.
- [7] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 988.
- [8] D. P. Norton et al., *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 5488 .
- [9] R.P.Borges, J.V.Pinto, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316 (2007) 191-194.
- [10] W.S.Yan, Z.H.Sun, Q. H. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 062113.
- [11] H.S.Hsu, J. C. Huang, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 242507.
- [12] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, 1985, Chapter 8.
- [13 ] Liu X C, Shi E W, Chen Z Z, *et al.* *J Cryst Growth.* 296 (2006) 135-140
- [14] Norton D P , Overberg M E , Pearton S J . *Appl Phys Lett* 83 (2003) 5488.
- [15] Zhou Shengqiang , Potzger K, Kuepper K, *et al* . *J Appl Phys* 103 (2008) 07D530.
- [16] Zhou Shengqiang , Taulat G, Skorupa W. *J Appl Phys* 103 (2008) 043901.
- [17] Zhang Z X , Allen J W. *Phys Rev B*42 (1990) 1817.
- [18] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1978.
- [19] Xue-Chao Liu, Er-Wei Shi, Zhi-Zhan Chen, Bo-Yuan Chen, Wei Huang, Li-Xin Song, Ke-Jin Zhou, Ming-Qi Cui, Zhi Xie, Bo He, Shi-Qiang Wei. *J. Alloys Compd.* 463 (2008) 435-439.
- [20] C.G. Jin, Y.Gao, X.M. Wu, M.L. Cui, L.J. Zhuge, Z.C. Chen, B. Hong *Thin Solid Films* 518 (2010) 2152-2156.