

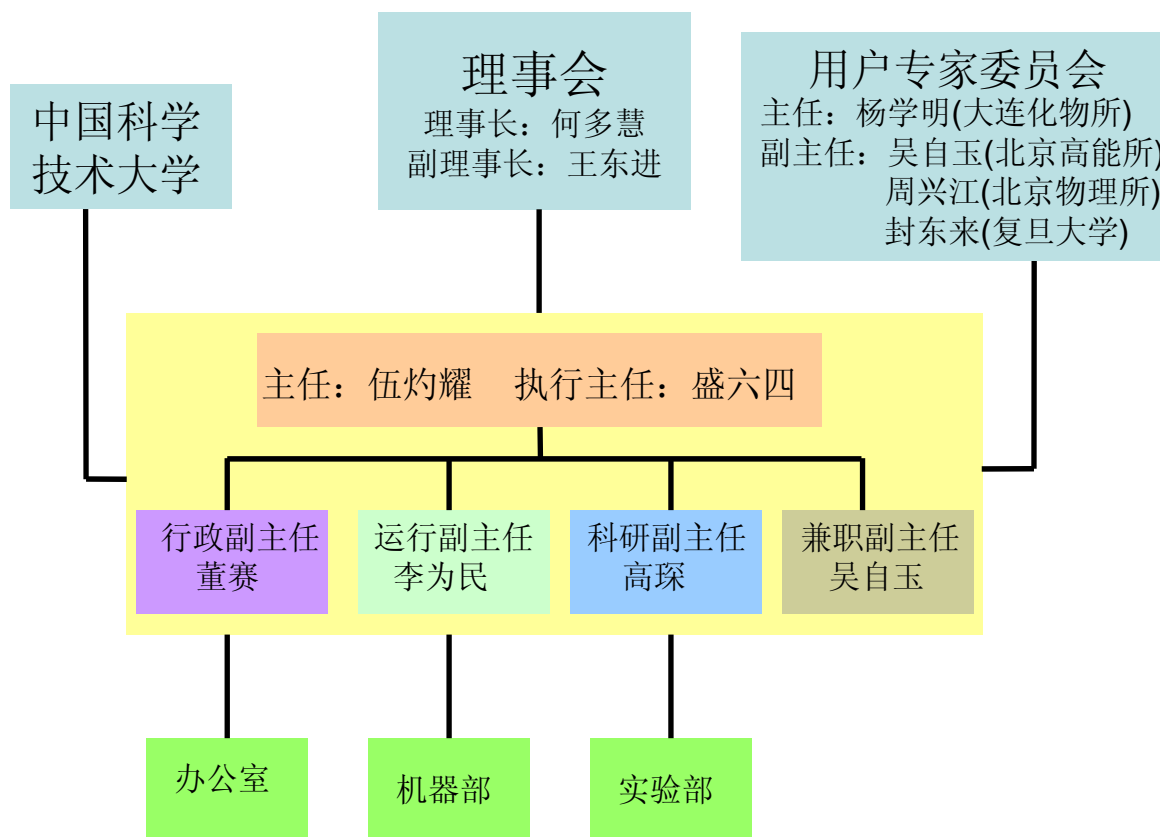
中国科学技术大学
国家同步辐射实验室
2007—2008
年报

2008年7月4日

目 录

国家同步辐射实验室的组织结构	1
国家同步辐射实验室主要工作人员	2
2007年光源运行情况	4
用户开放	6
用户联系方式.....	7
国家同步辐射实验室的光束线和实验站.....	10
X射线衍射与散射光束线和实验站(U7B).....	11
扩展 X 光吸收精细结构光束线和实验站(U7C)	12
燃烧光束线和实验站(U10).....	13
原子与分子物理光束线和实验站(U14).....	14
表面物理光束线和实验站(U18).....	15
软 X 射线磁性圆二色光束线和实验站(U19).....	16
真空紫外光谱光束线和实验站(U24).....	17
真空紫外圆二色光谱光束线和实验站(U25).....	18
光谱辐射标准与计量光束线和实验站(U27).....	19
新建和改造完成线站.....	20
红外光谱和显微光束线实验站(U4)	20
X 射线显微成像光束线实验站(U7A)	22
软 X 射线显微术光束线和实验站(U12B).....	24
质谱分析光束线和实验站(U14C)	26
光电子能谱光束线和实验站(U20).....	28
关闭实验线站	
光刻光束线和实验站(U1)	29
用户论文.....	30
大事记.....	34
职务专利申请项目.....	35
实验室邀请报告.....	36
实验室科技论文.....	38
用户报告.....	47

国家同步辐射实验室的组织结构



用户专家委员会委员（按姓氏笔划排序）：

尹 民 王占山 韦世强 包信和 叶甜春 田扬超 齐 飞 何建华
 吴小山 吴自玉 张为俊 张国斌 张新夷 李宏年 李海洋 杨学明
 汪 芒 陆坤权 麦振洪 周兴江 俞书宏 封东来 唐元洪 徐法强
 高 琛 梁宏斌 盛六四 龚为民 滕脉坤

国家同步辐射实验室主要工作人员

主任

伍灼耀	教授	ng@chem.ucdavis.edu
-----	----	---------------------

执行主任

盛六四	研究员	lssheng@ustc.edu.cn
-----	-----	---------------------

副主任

董赛	三级高工	dongsai@ustc.edu.cn
----	------	---------------------

李为民	研究员	lwm@ustc.edu.cn
-----	-----	-----------------

高琛	研究员	cgao@ustc.edu.cn
----	-----	------------------

吴自玉（兼职）	研究员	wuzy@ihep.ac.cn
---------	-----	-----------------

机器部

部长	李为民（兼）	研究员	lwm@ustc.edu.cn
----	--------	-----	-----------------

副部长	徐宏亮	研究员	hlxu@ustc.edu.cn
-----	-----	-----	------------------

机器运行、物理组	王琳	副研究员	wanglin@ustc.edu.cn
----------	----	------	---------------------

直线运行组	洪钧	实验师	junhong@ustc.edu.cn
-------	----	-----	---------------------

脉冲高压组	尚雷	副研究员	lshang@ustc.edu.cn
-------	----	------	--------------------

微波高频组	金凯	高级实验师	jinkai@ustc.edu.cn
-------	----	-------	--------------------

电源组	金正方	三级高工	zfin@ustc.edu.cn
-----	-----	------	------------------

控制系统组	李川	工程师	lichuan@ustc.edu.cn
-------	----	-----	---------------------

束流测量组	孙葆根	研究员	bgsun@ustc.edu.cn
-------	-----	-----	-------------------

真空机械组	王勇	三级高工	ywang@ustc.edu.cn
-------	----	------	-------------------

电子学组	高辉	高级工程师	gaohui@ustc.edu.cn
------	----	-------	--------------------

辐射防护组	李玉忻	高级实验师	juexin@ustc.edu.cn
-------	-----	-------	--------------------

热工水冷组	蒋思远	实验师	siyuanj@ustc.edu.cn
-------	-----	-----	---------------------

超导 Wiggler 组	曾翔	高级实验师	xzeng@ustc.edu.cn
--------------	----	-------	-------------------

实验部

部长	田扬超	研究员	ychtian@ustc.edu.cn
副部长	张国斌	副研究员	gbzhang@ustc.edu.cn
红外与远红外(U4)	戚泽明	副研究员	zmqi@ustc.edu.cn
X 射线显微成像(U7A)	田扬超	研究员	ychtian@ustc.edu.cn
X 射线衍射与散射(U7B)	潘国强	研究员	gqpan@ustc.edu.cn
EXAFS(U7C)	贺博	助理工程师	hbo@ustc.edu.cn
燃烧(U10)	齐飞	研究员	fqi@ustc.edu.cn
软 X 射线显微术(U12B)	陈亮	助理工程师	rychen@ustc.edu.cn
原子分子物理(U14)	刘付轶	高级工程师	fyliu@ustc.edu.cn
表面物理(U18)	张文华	助理工程师	zhangwh@ustc.edu.cn
XMCD(U19)	闫文盛	副研究员	Ywsh2000@ustc.edu.cn
光电子能谱(U20)	潘海斌	副研究员	hbpan@ustc.edu.cn
真空紫外光谱(U24)	石军岩	副研究员	jyshi@ustc.edu.cn
真空紫外圆二色光谱(U25)	李良彬	研究员	lbli@ustc.edu.cn
光谱辐射标准与计量(U27)	周洪军	高级工程师	hjzhou@ustc.edu.cn

办公系统

主任	(暂缺)	
副主任	刘绍义	shaoyil@ustc.edu.cn
综合管理	方建新	jxfang@ustc.edu.cn
文秘	宫晓梅	gongxm88@ustc.edu.cn
科技管理	余芹	yuqin@ustc.edu.cn
用户管理	张丹红	zdh@ustc.edu.cn

2007 年度光源运行情况

一、机器运行的基本情况

合肥光源 2007 年度总运行时间较往年减少一个月左右，原因是合肥光源储存环磁铁（及其电源）水冷系统改造项目需要利用暑期进行环厅内水路改造的施工、安装与调试，因此本年度制定的运行计划是：运行 6000 小时、供光 4000 小时、积分流强 600 安培小时。实际完成情况为：运行 6021.62 小时（07 年元月 1 日 0: 00~12 月 31 日 24: 00）、供光 4051.81 小时、积分流强 675.84 安培小时。运行流强在 250mA 左右，光源系统运行稳定，全面完成了各项运行任务。具体运行数据列于下表：

运行数据统计表

运行时间	6021.62 小时	
供光时间	4051.81 小时	67.29%
机器研究	1372.13 小时	22.78%
调整时间	356.33 小时	5.92%
故障时间	241.35 小时	4.01%
积分流强	675.84 安培小时	

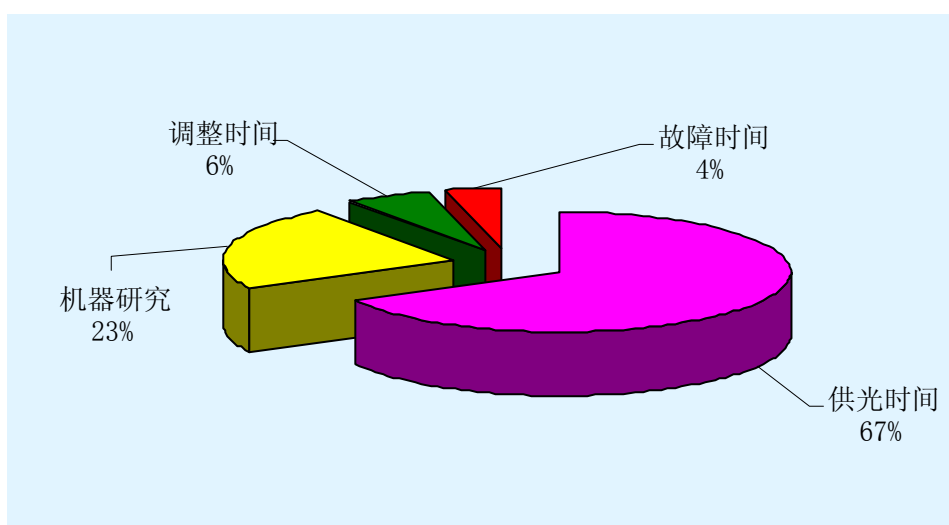


图 1 机器运行时间分布图

二、机器性能的提高

合肥光源原有的储存环磁铁（及其电源）冷却水系统是非恒温的，经中科院审批的运行维修专项，将合肥光源储存环磁铁（及其电源）冷却水系统改造为恒温冷却水系统。改造后，合肥光源冷却水的温度可在 20~25 ℃ 的范围内任意设定、温度稳定度为 ± 1 ℃。项目改造历时一年，07 年暑期以前完成了冷冻机房土建、冷冻水系统施工、室外水路（管道）施工等工作。07 年暑期停机 69 天，完成环厅内水路（管道）施工、泵房施工、控制系统建设、系统联调。9 月初按计划完成改造项目，并投入运行。系统温度设定范围和冷却水温度稳定度均达到设计指标，为合肥光源系统的稳定运行提供了技术保障。

三、机器研究

1、继续开展合肥储存环束流横向不稳定性与抑制的实验研究，完成反馈设备安装，进行了大量的试验研究，取得较好的效果，在注入状态时有效地抑制了横向模式的不稳定性，在运行状态下，也能有效地抑制横向不稳定性造成的束团尺寸的增加。同时还积极研制数字式反馈系统，并进行了初步的调试。



a 注入不加反馈系统时频谱曲线

b 注入加反馈系统时频谱曲线

图 2 注入时反馈系统效果

2、开展新插入元件系统的储存环相关系统改造工作，真空室、前端系统已开始加工，波荡器年内可到货，计划于明年初安装到储存环上。

2007 年国家同步辐射实验室开放情况汇总

2007 年 1 月至 12 月，国家同步辐射实验室接待了来自 22 所高校、20 个科研院所的 82 个课题组，计 278 人次在我实验室完成课题 139 项，用光机时达 17345 小时。

82 个课题组中，科学院内课题组有 45 个，院外课题组 37 个。

研究所课题组中，科学院内 21 个，院外 6 个。

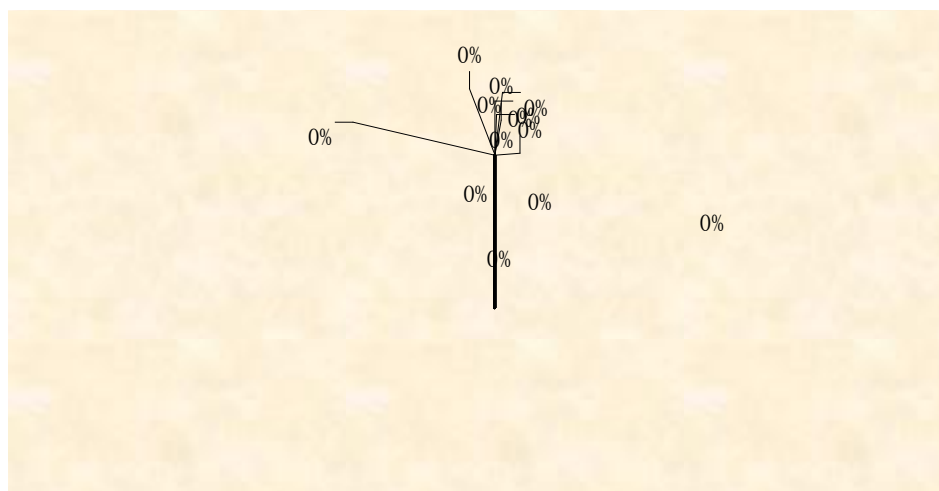
国外课题组中，1 个来自德国 Physical Chemistry Department of Bielefeld University Germany； 1 个来自俄罗斯 Lebedev Physical Institute； 2 个来自新加坡的 Institute of Materials Research & Engineering 和 Singapore Synchrotron Light Source。

国内大学课题组 52 个，其中中国科学技术大学课题组 24 个。

机时分析

	机时	机时比例	课题数	课题比例
国内	16489	95.06%	134	96.40%
海外	856	4.94%	5	3.60%
院内	10848	62.54%	85	61.15%
院外	6497	37.46%	54	38.85%
校内	7229	41.68%	54	38.85%
校外	10116	58.32%	85	61.15%
实验室内	4443	25.62%	33	23.74%
实验室外	12902	74.38%	106	76.26%

用户课题学科分布



用户联系方式

用户联系人：张丹红

电 话：0551-3601989，

传 真：0551-5141078，

Email: zdh@ustc.edu.cn

通讯地址：合肥市 6022 信箱

中国科学技术大学国家同步辐射室实验室

邮政编码 230029

国家同步辐射实验室办公室：

电 话：0551-3602034，0551-5132231

传 真：(0551) - 5141078

实验部负责人：田扬超

电 话：0551-3601844, 0551-3602047，

传 真：(0551) - 5141078，

Email: ychtian@ustc.edu.cn

网址查询：

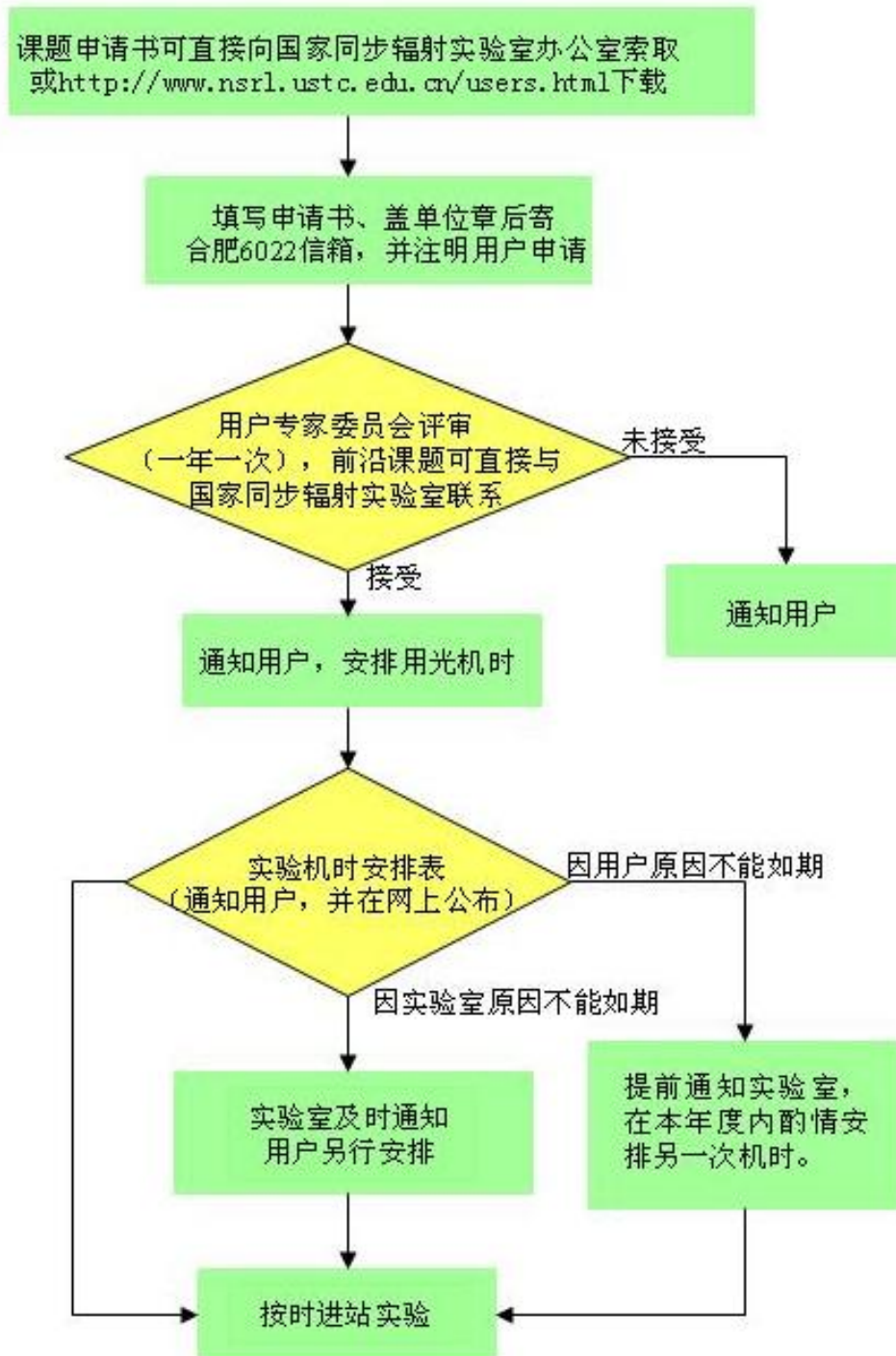
国家同步辐射实验室：

<http://www.nsrl.ustc.edu.cn/>

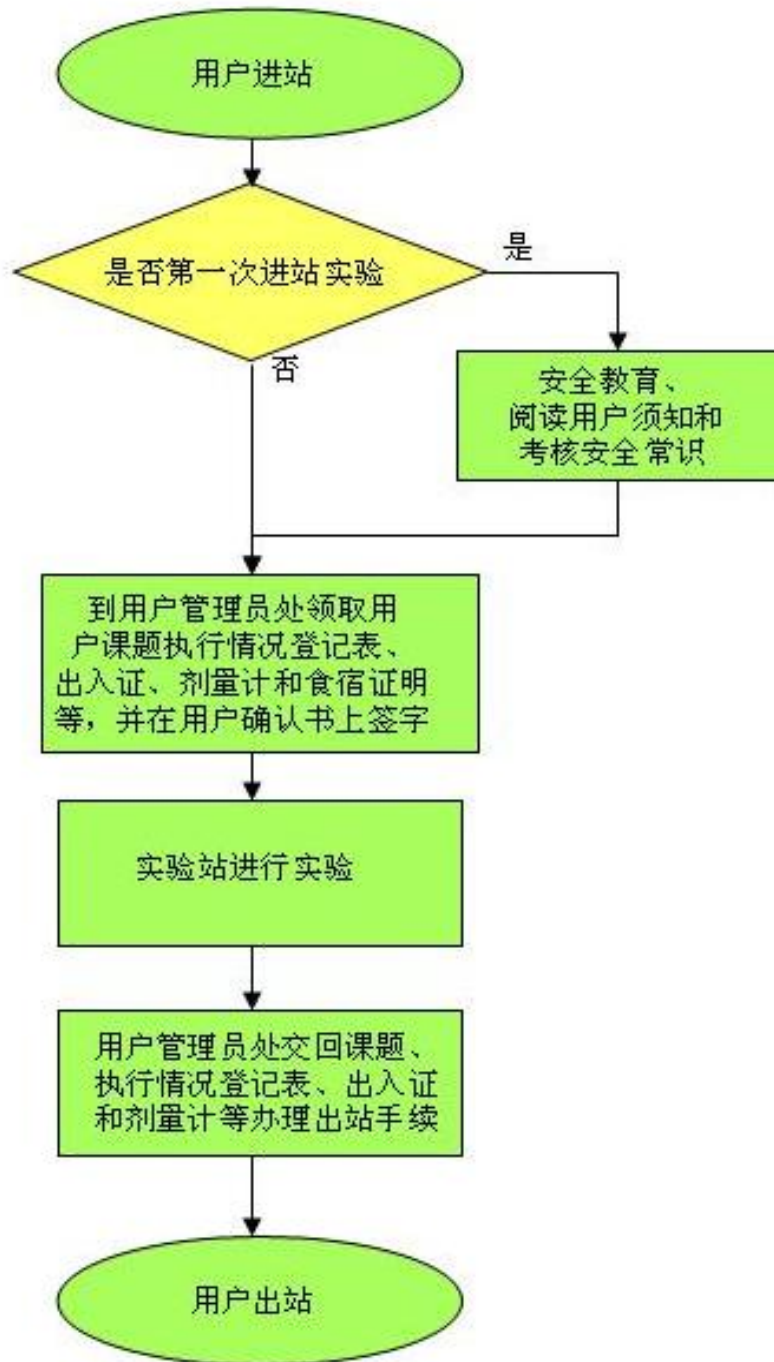
用户课题申请书及相关资料：

http://www.nsrl.ustc.edu.cn/user/read_me.html

国家同步辐射实验室课题申请流程图



国家同步辐射实验室用户进站流程图



国家同步辐射实验室的光束线和实验站

线(站)	单色器	能量范围(eV)	实验手段 样品要求	线站负责人
U4 (IRS)	无		FT-IR 固体、气体	戚泽明: (0551)360-3842 zmqi@ustc.edu.cn
U7A (TXM II)	双晶 单色器		X射线显微 固体	田扬超: (0551)360-1844 yctian@ustc.edu.cn
U7B (XRDS)	双晶 单色器		CCD、成像板、 闪烁体 固体、液体	潘国强: (0551)360-2117 gqpan@ustc.edu.cn
U7C (XAFS)	双晶 单色器		电离室、SSD、 粉末、薄膜	贺博: (0551)360-2060 hbo@ustc.edu.cn
U10 (Comb)	1m Seya		飞行时间质谱 气体	齐飞: (0551)360-2125 fqi@ustc.edu.cn
U12B (TXM I)	波带片+ 针孔		软X射线显微 生物切片	陈亮: (0551)360-2003 rychen@ustc.edu.cn
U14 (AMS)	球27面光 栅单色器		飞行时间质谱 气体	刘付轶: (0551)360-2123 fyliu@ustc.edu.cn
U18 (SP)	Dragon		角分辨光电子 能谱固体、薄膜	张文华: (0551)360-2060 zhangwh@ustc.edu.cn
U19 (XMCD)	平面变间 距光栅		光电流 导电固体	闫文盛: 0551-3602131 ywsh2000@ustc.edu.cn
U20 (PhES)	Dragon		光电子能谱 固体、薄膜	潘海斌: (0551)360-2115 hbpan@ustc.edu.cn
U24 (VUVS)	1m Seya		荧光光谱 固体	石军岩: (0551)360-2082 jyshi@ustc.edu.cn
U25 (CD)	NIM		圆二色光谱 液体	李良彬: (0551)360-2081 lbli@ustc.edu.cn
U27 (MS)	球面光栅 单色器		反射率测量 固体、薄膜	周洪军: (0551)360-2121 hjzhou@ustc.edu.cn
U14C (VUV)	1m Seya		质谱 气体、液体 和固体	齐飞: (0551)360-2125 fqi@ustc.edu.cn
Photon Energy (eV) Wavelength (nm)				

X 射线衍射与散射光束线和实验站 (U7B)

X 射线衍射与散射 (XRDS)

光束线从超导 Wiggler 引出，主要由压弯聚焦镜系统和双晶单色器系统组成。从前端区分出的光经双向可调光阑和单色器入射狭缝限制成水平张角和垂直张角分别为 3mrad 和 0.1mrad 的光束。前置环面聚焦镜把接收到的光束在垂直和水平两个方向上聚焦，经(+N,-N)排列的两块 Si(111)晶体色散和联动机构调节，从连续光谱的白光中分离出具有指定带宽、空间位置固定的单色 X 射线。



X 射线衍射与散射实验站

实验站以 Huber 八圆 X 射线衍射仪、MarCCD165 系统和 Mar345 成像板系统作为关键实验设备，进行各类小分子样品的高分辨粉末和单晶衍射、生物大分子晶体结构分析。利用高分辨装置还可以进行非晶物质、液晶、溶液结构的散射研究，及一般的小角散射实验。晶体单色器、试样台和晶体分析器组成三轴谱仪可进行各种物质动态结构的非弹性散射研究。

鼓励研究方向：

1. 蛋白质晶体学；
2. 微结构。

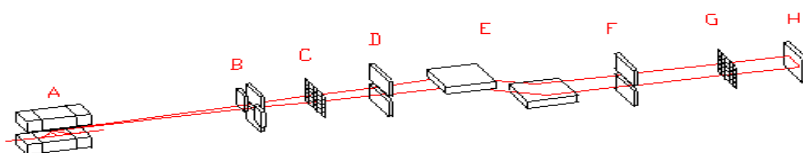
光束线主要技术指标：

能量范围	4—13 keV
接受角 (H×V)	$3. \times 0.1 \text{ mrad}^2$
光子通量 (100mA 时)	$>5 \times 10^8 \text{ phs/s}$
光斑 (V×H)	$0.5 \times 4 \text{ mm}^2$
能量分辨率 ($\Delta E/E$)	优于 5×10^{-4}

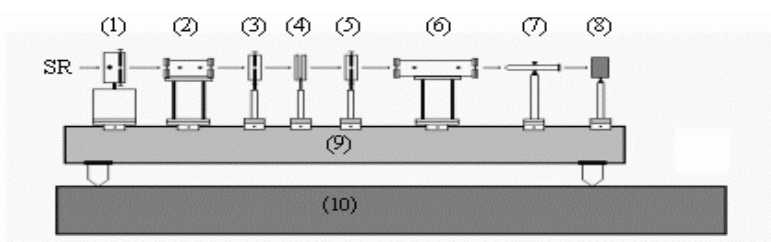
扩展 X 光吸收精细结构光束线和实验站 (U7C)

X-射线吸收精细结构(XAFS)光束线从超导 Wiggler 引出,经 Si(111)双晶单色器单色化进入实验站。光谱覆盖范围 4–13.5keV, 可测量 $Z=22-33$ 元素 K 边和 $Z=52-73$ 元素 L 边的 X 射线吸收精细结构(EXAFS)和 X 射线吸收近边结构(XANES)。实验站建立之初以透射法为主要测量手段, 由波长扫描、探测、信号采集、计算机控制等部分组成。

为了提高实验站研究能力, 满足用户对实验结果的更高要求, 实验站于 07-08 年期间建立了基于多元固体阵列探测器的荧光探测手段, 采用美国 Canberra 公司的 7 元高纯锗阵列探测器, 每元有效面积 100mm^2 , 可测量样品浓度下限有望达到百 ppm 量级。



A:Wiggler; B:光阑; C:铍窗; D:狭缝; E:双晶单色仪; F:狭缝; G:铍窗; H:样品



(1)双向调节狭缝; (2)前电离室; (3)(5)单向调节狭缝; (4)样品架;
(6)后电离室; (7)激光准直器; (8)辐射挡板; (9)光具座导轨;
(10)光学气垫隔震平台



扩展 X 光吸收精细结构实验站

鼓励研究方向:

- (1) 凝聚态物质结构研究: 低维量子体系(点、线和阱,薄膜材料; 超细非晶态合金催化剂; 高能球磨机械合金化物质; 溶液及生物样品等。
- (2) 新材料的合成研究: C_{60} 有机超导体; 磁性和巨磁阻薄膜; 纳米材料; 特殊的光、电、磁和化学性能材料。
- (3) 新实验技术方法研究: 表面灵敏的 XAFS 方法; 高温和低温原位 XAFS 方法; 能量色散与时间分辨 XAFS 方法。

光束线参数:

单色器的接收角(H×V)	$1 \times 0.1 \text{ mrad}^2$	单色器	Si(111) 平面双晶
样品处光通量(9keV 处)	$3 \times 10^9 \text{ phs/s}$	光子能量范围	4–13.5 keV
能量分辨率($\Delta E/E$)	3×10^{-4}	样品处光斑大小(H×V)	$15 \times 1 \text{ mm}^2$ (可调)

燃烧光束线和实验站 (U10)

燃烧 (Comb) 光束线由前置光学系统、真空紫外单色仪和后置光学系统组成。光束线采用 1m Seya-Namioka 型单色仪, 色散元件采用曲率半径为 1m 的球面光栅, 由一块光栅覆盖, 光子能量范围 5—11.5eV。



燃烧实验站主要由燃烧室、差分抽气系统、光电离室、控制与数据采集系统组成。可采用光电离质谱、阈值光电子谱、阈值光电子-光离子符合谱、光吸收截面四种方法开展实验研究。

燃烧实验站

鼓励研究方向:

1. 燃烧化学和燃烧反应动力学;
2. 化学气相沉积 (CVD) 过程中的动力学;
3. 催化反应机理;
4. VUV 单光子电离分析方法及应用。

光束线的主要技术指标为:

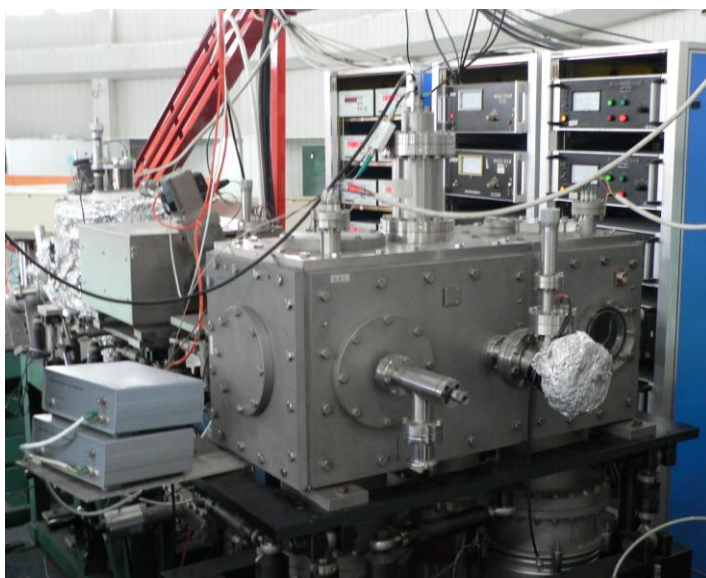
1200 L/mm 光栅 (表面镀铱)	6—11.5eV	
能量分辨能力 (E/ΔE)	~500	
接收角	25×5 mrad ²	
样品处光斑	3×1 mm ²	
样品处 光通量	通用光源 (狭缝宽 230 μm 时)	5×10 ¹⁰ phs/s
	高亮度光源 (狭缝宽 60 μm 时)	1×10 ¹¹ phs/s
真空度	工作时优于	5×10 ⁻⁷ Pa

原子与分子物理光束线和实验站（U14）

原子分子物理（AMS）光束线从波荡器引出，是合肥光源上亮度最高的线站。光束线由前置和后置镜系统调节光路、对光束进行聚焦，由光栅进行单色化。光栅单色器用 370L/mm、740L/mm 和 1250L/mm 的三块光栅分别覆盖光子能量为 7.5—22.5eV、15—45 eV 和 36—124eV 的光谱范围，具体参数如下标：

光栅	能量范围 (eV)	能量分辨能力 (E/ΔE)	样品处最大通量 (phs/s 0.1A)	样品处光斑 (V×H mm ²)
370 L/mm	7.5—22.5	5000	2.0×10^{12}	<0.5×0.8
740 L/mm	15—45	4000	5.5×10^{12}	<0.5×0.8
1250 L/mm	36—124	3000	8.5×10^{12}	<0.5×0.8

实验站主体设备是三个真空腔室，分别为束源室、差分室和电离室，其静态真空度约为 2×10^{-5} Pa。实验时电离室一般维持在 2×10^{-4} Pa 左右，而束源室的工作气压在 2×10^{-2} Pa 上下。根据实验要求不同可以在主体设备上连接直管式飞行时间质谱、反射式飞行时间质谱以及多极光电离吸收设备。也可根据需要，经适当改造安装用户自己的探测设备。



原子分子物理光束线和实验站

鼓励研究方向：

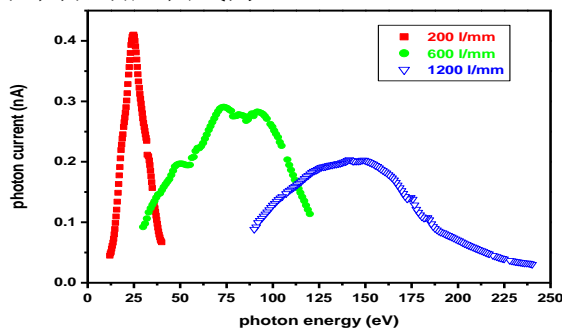
1. 原子、分子的能级和结构的研究；
2. 电离能、解离能、内壳层电离能,多重电离能的精确测量；
3. 辐射跃迁速率和截面测量；
4. 动态过程研究。

表面物理光束线和实验站 (U18)

表面物理 (SP) 光束线采用三块变包含角光栅单色器 (VASGM) 来实现分光, 能量覆盖范围 10–200eV。三块光栅的光谱范围和响应曲线为:

各光栅的能量覆盖范围

光栅线密度	能量范围(eV)
1200 L/mm	85–200
600 L/mm	25–120
200 L/mm	10–40



光栅响应曲线

实验站主要由三个真空室构成, 具体配置见下表:

	极限真空 (mbar)	配置
主室 (Main)	3×10^{-11}	五维样品架 (X,Y,Z, Θ , Φ): 温度范围: $-12^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 双阳极 X 射线枪, LEED, AG5000 氩离子枪, VG ARUPS10/2 角分辨能量分析器
预备室 (Cluster)	2×10^{-10}	四维样品架 (X,Y,Z, Θ): 温度范围: 室温 $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ VGX900 能量分析器, AES 电子枪, AG5000 氩离子枪, 样品传递小车
生长室 (Depo)	8×10^{-10}	五维样品架 (X,Y,Z, Θ , Φ): 温度范围: 室温 $\sim 900^{\circ}\text{C}$, RHEED, 束源炉 (CF35,CF63), 石英晶振膜厚仪
快速进样室	---	样品储藏室(三块)

样品要求:

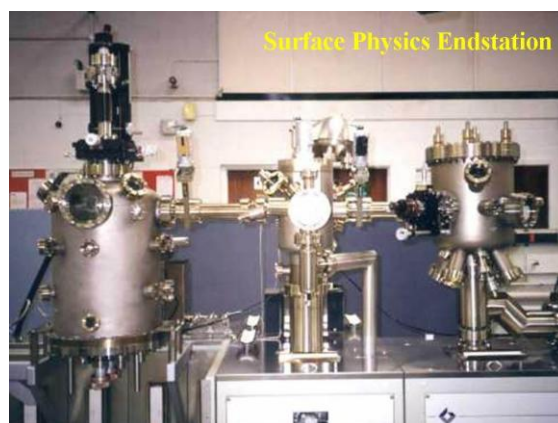
导电, 饱和蒸汽压低, 固体片状样品, 最佳尺寸 $8\text{mm} \times 8\text{mm}$, 厚度不超过 2mm。

鼓励研究方向:

1. 有机半导体及界面电子结构;
2. 金属及其氧化物电子结构的研究;
3. 宽带隙半导体电子结构的研究。

光束线主要技术指标:

能量范围	10-200 eV
光通量	5×10^{10} phs/s
能量分辨能力 (E/ ΔE)	1000
线偏振度	80%
样品点光斑尺寸	$3 \times 1 \text{ mm}^2 (\text{H} \times \text{V})$



软X射线磁性圆二色光束线和实验站 (U19)

软X射线磁性圆二色(XMCD)通过测量过渡金属和稀土元素对左、右旋偏振光的吸收差来研究材料磁性的起源。U19光束线的单色器采用平面变间距光栅作为分光元件,它同时具备了会聚出射光和部分消象差的优点,因此尽可能地提高了实验站的光通量和分辨本领。

实验站的主体是一个超高真空室(真空度可达 3×10^{-10} mbar),电磁铁励磁,最大外磁场可达 1500 高斯。测量模式有两种:一种是保持圆偏振态不变,切换外磁场的方向;二是保持外磁场方向不变,切换入射光的偏振态。在实验过程中,前者可以最大限度地消除入射光偏振度的不对称,获得更好的 XMCD 信号,同时缩短实验时间。通过外磁场的旋转,结合样品架的转动,可以实现多角度的 XMCD 和近边吸收谱的测量。

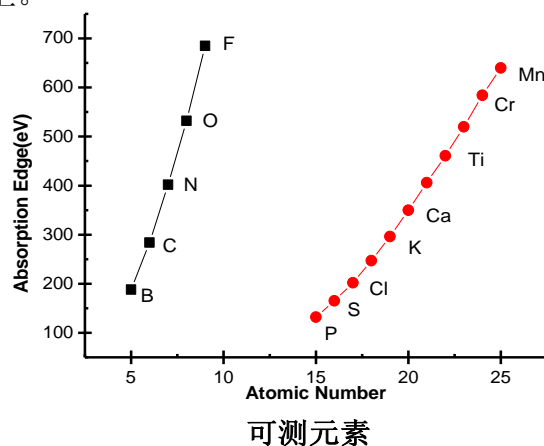
样品形态目前局限于导体或半导体的固态样品,最大尺寸不超过 $9 \times 9 \text{mm}^2$, 或 $9 \times 4 \text{mm}^2$ 。对于粉末样品,需粘附在导电胶带上。



软X射线磁性圆二色光束线和实验站

光束线的主要技术指标为:

光子能量	100-1000 eV
能量分辨能力 ($E/\Delta E$)	1000 (1000 eV 处)
圆偏振度	>60% (1000eV 处)
光通量	10^8 phs/s ($E/\Delta E$ 1000 时)
光斑尺寸	$3 \times 1 \text{mm}^2$ (H \times V)



鼓励研究方向:

1. 磁电子学及相关材料中的自旋极化机理及调控方法;
2. 低维(受限)体系中量子局域效应对铁磁性原子磁矩的影响;
3. 新型磁存储、磁传感材料。

真空紫外光谱光束线和实验站 (U24)

真空紫外光谱 (VUVS) 光束线采用的是 Seya-Namioka 型真空紫外单色器。

光束线的主要技术参数如下:

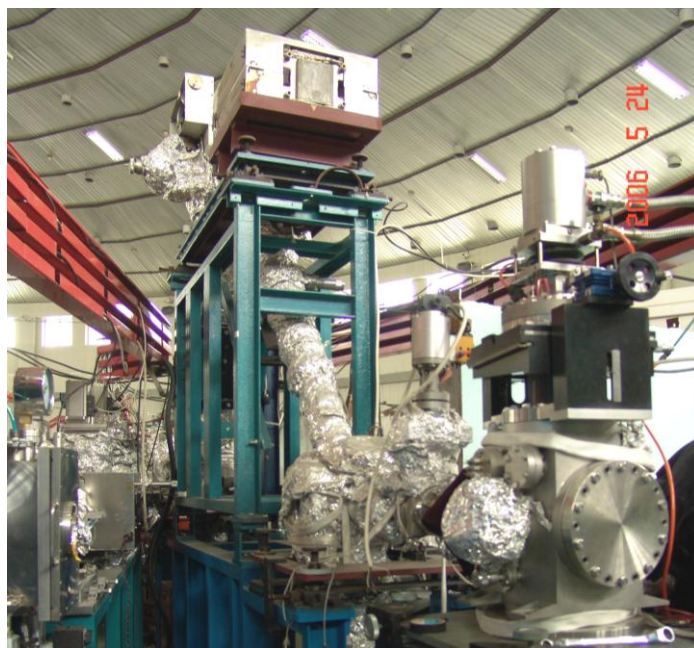
光谱范围	3.5—24eV
能量分辨能力 (E/ Δ E)	1000
样品处光斑尺寸	0.3×3 mm ² (H×V)
光通量	2×10 ¹⁰ phs/s
真空度	<1×10 ⁻⁷ Pa
激发光频率	204MHz(多束团) 4.53MHz(单束团)

实验站参数如下:

波长范围	185—850 nm
分辨能力 (E/ Δ E)	1000

鼓励研究方向:

1. 凝聚态物质的光学性质;
2. 激发态动力学;
3. 生物材料中的激发态过程。



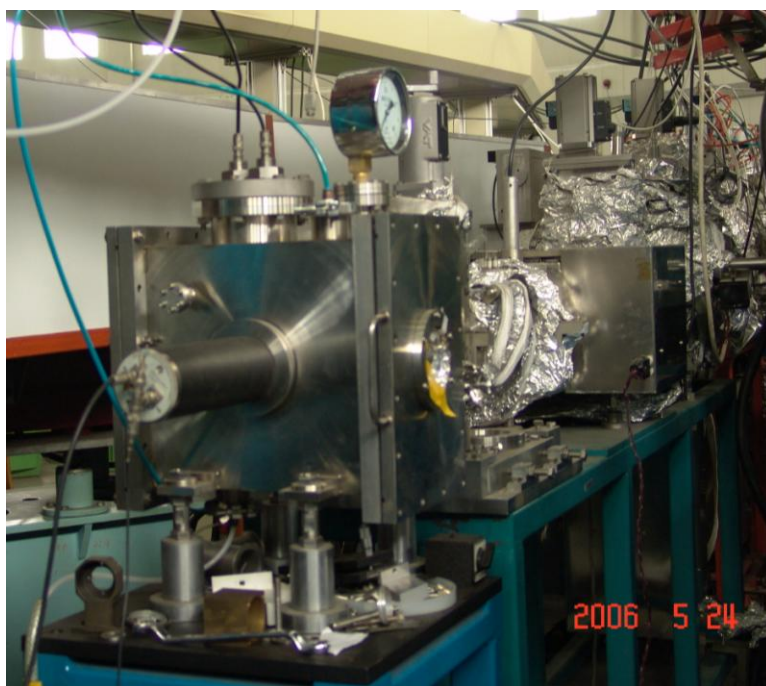
真空紫外光谱光束线和实验站

真空紫外圆二色光谱光束线和实验站（U25）

真空紫外圆二色光谱（CD）光束线利用一块柱面前置反射镜及两块柱面光栅，覆盖 3.5–10eV 的光谱范围。样品处典型的光通量为 5×10^{12} phs/nm/s。光束线提供水平方向偏振的 VUV/UV 单色光，以一个光弹调制器将其转化为圆偏振光，用于圆二色测试或手性合成。由于大量手性分子最强的圆二色信号出现在真空紫外波段，因此相比常规紫外圆二色光谱，结合了同步辐射高亮度光源的真空紫外圆二色光谱有精度高、实验时间短、信噪比高等优势。

鼓励研究方向

- (1) 蛋白质的二级结构；
- (2) 药物及其它物质与蛋白质的相互作用；
- (3) 多糖结构；



真空紫外圆二色光谱光束线和实验站

光谱辐射标准与计量光束线和实验站 (U27)

光谱辐射标准和计量 (MS) 光束线由 B12 弯铁引出, 具有正入射和掠入射两个分支。它们共用一个前端, 自然分光成两束。

正入射光束线分支 (Seya-Namioka 单色器):

该分支配有超环面前置镜和 Seya-Namioka 光栅单色器, 前置镜距光源点 10m, 接收角 $1 \times 1 \text{ mrad}^2$ 。同步辐射入射角 30° , 单色器为 1m Seya-Namioka 型, 2 块光栅可以覆盖 3–20eV, 可用于 3–20eV 光源的定标工作。为了确定偏振特性的影响, 在光栅与出缝之间设有一偏振器。

掠入射光束线分支:

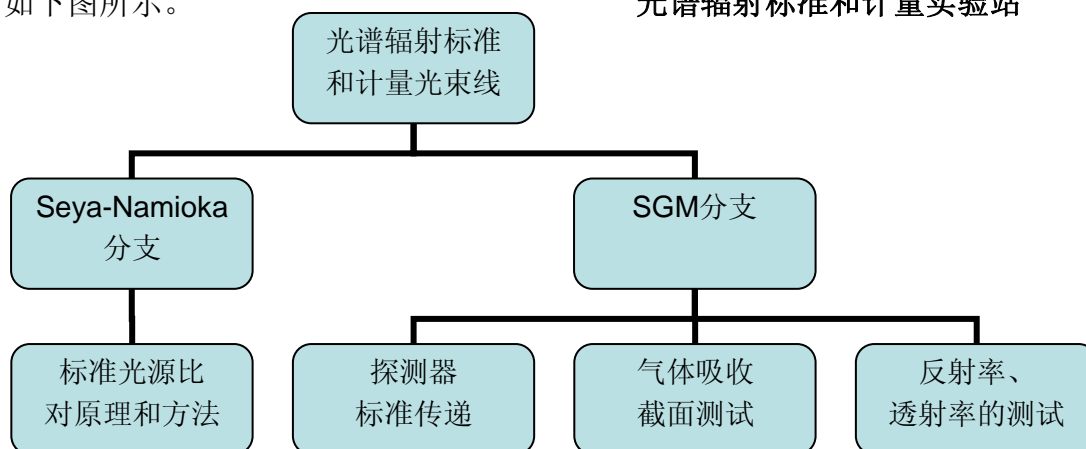
该分支由前置超环面镜、球面光栅单色器(SGM)以及后置超环面镜组成。前置超环面镜距光源点 7.3m, 接收角 $5 \times 1.5 \text{ mrad}^2$ 。同步辐射入射角为 86° 。三块光栅覆盖的波段为 10–248eV。实验站部分有反射率计和稀有气体电离室处于分时工作状态。反射率计用于光学元件的性能测试, 电离室用于探测器定标。

实验站可以开展的实验工作:

光谱辐射标准和计量实验站主要可以开展三方面的实验工作: 绝对反射比和透射比的测试 (10–248eV)、标准探测器的定标 (10–248eV)、标准光源定标 (3–20eV) 等。如下图所示。



光谱辐射标准和计量实验站



光谱辐射标准和计量实验站能够开展的实验工作示意图

新建和改造完成线站

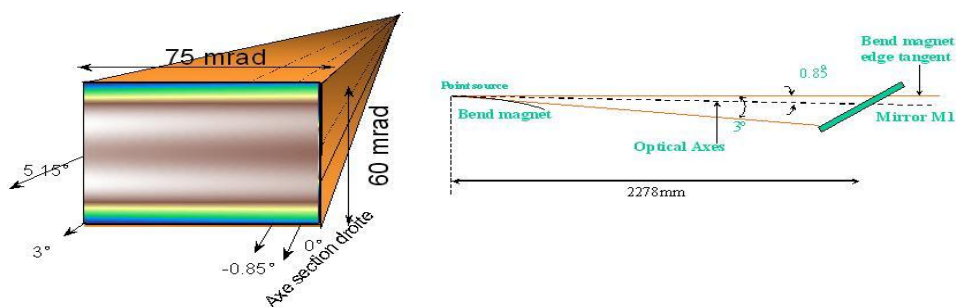
2007年，国家同步辐射实验室新建完成了U14C光束线实验站，同时U4、U7A、U12B和U20四条光束线实验站也完成了改造，已投入试运行。

红外光谱和显微光束线、实验站(U4)

红外光束线和实验站经过近两年的改造，现已完成了基本的安装调试工作，开始对用户进行试运行开放。经过改造，增加了红外光谱显微功能，利用同步辐射高亮度的优势，使红外光谱显微的空间分辨能力达到衍射极限。光束线和实验站的主要技术指标如下。

一. 光源:

红外线站的红外光来自弯铁同步辐射，接收角为 $75 \times 60 \text{ mrad}^2$ 。



二. 光束线:

光束线采用3块Toroid镜和5块平面镜将同步辐射红外光引到实验站，超高真空部分和低真空部分由金刚石窗口隔离。

光束线的主要技术指标:

能量范围	500 cm^{-1} - 10000 cm^{-1}
光通量	$\sim 10^{12}$ Photons/s/0.1% bw

三. 实验站:

1. Fourier 变换红外光谱仪: Bruker 66v/s
2. 红外显微镜: Bruker Hyperion 3000
3. 探测器: MCT, DTGS



4. 谱范围: 500 cm^{-1} - 8000 cm^{-1}
5. 谱分辨率: 0.25 cm^{-1}
6. 显微空间分辨率: 衍射极限

四. 鼓励研究方向:

1. 生命科学相关的谱学和成像
 - (1) 基于生物组织红外显微光谱成像的疾病早期诊断研究。
 - (2) 在亚细胞的层次上, 细胞内和细胞间的物质传递研究。
2. 凝聚态物理和材料科学: 强关联体系中的弱相互作用, 磁性材料、介电和铁电材料等的红外光学性质, 结构相变等。
3. 聚合物: 分子体系, 表面吸附, 气体分子, 催化剂等的红外光谱。
4. 地质学: 显微观测矿物中包裹体的化学组成。

X 射线显微成像光束线实验站(U7A)

人类健康与疾病的生物学基础、材料设计与制备的新原理与新方法、能源可持续发展中的关键科学问题等是国家中长期科学和技术发展规划纲要中的重要内容。它们所涉及的分子水平生命现象观察、疾病早期诊断和纳米材料研究等都与微米或纳米分辨的三维图像信息获取密切相关，而X射线成像在原位无损观测三维微纳米结构方面具有不可替代的作用。

为了满足生命科学和材料科学纳米尺度动态信息获取和分析的需要，填补我国纳米分辨X射线三维成像技术空白，2005年，国家同步辐射实验室在教育部“985”二期支持下，对原有的LIGA光束线站进行了改造，其改造目的是建设高空间分辨X射线成像光束线和实验站，建设一个空间分辨率达到60nm的硬X射线三维成像系统。改造内容包括光束线单色仪设计和建造，实验站设计和建造。2008年4月通过专家组测试。

一、光束线

图 1 是高空间分辨成像系统的示意图，该光束线从 Wiggler 光源引出，接受的水平张角和垂直张角分别为 3mrad 和 0.1mrad。经过以 (+N, -N) 方式排列的双晶单色器，使连续光分光出具有指定带宽、空间位置固定的单色光，并照射在旋转椭球聚焦镜上，X 射线经过旋转椭球聚焦镜聚焦后，照射在实验样品上，再经过成像波带片放大成像，最后利用 CCD 照相机来获得数据和图像。图 2 是实验站装置图。

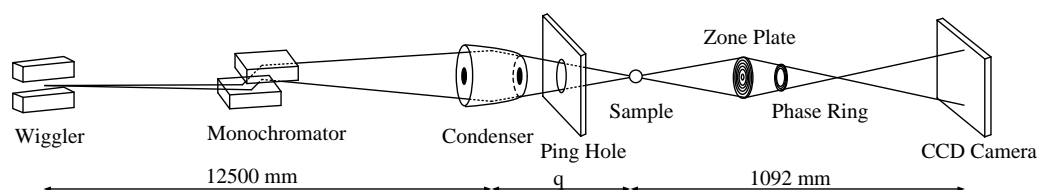


图 1 高空间分辨 X 射线成像原理示意图,

光束线的性能参数如下：

光子能量：4-12keV

分辨率： 2.5×10^{-4}

光通量： $5 \times 10^8 - 3 \times 10^9$ phs/s（没有考虑约 0.5m 长的空气的吸收）。

二、实验站

X 成像实验站的光子能量为 7-11keV，使用四组波带片，分别对应于 7-8keV、

8-9keV、9-11keV 的吸收衬度成像和 8keV 泽尼克相位衬度成像，使用的波带片最外环宽度为 45nm，通过测试表明该成像系统的分辨率达到 50nm。该系统还可以实现三维 X 射线成像（即纳米 CT）。



图 2 实验站装置图

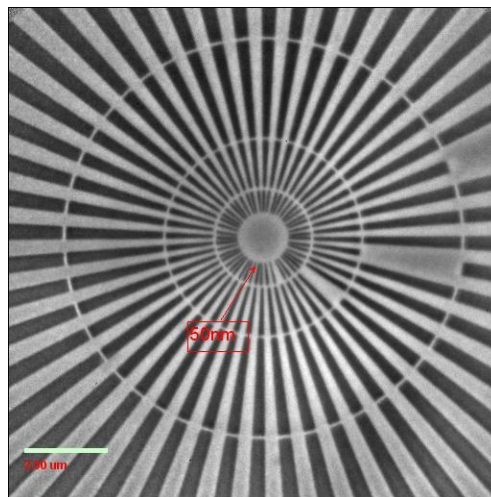


图 3 空间分辨率测试结果

三、鼓励研究方向

复杂纳米材料结构无损检测

生物化石三维成像研究

细胞结构三维成像研究

芯片缺陷及失效机制研究

生物降解机理（环境科学）研究

软 X 射线显微术光束线和实验站改造(U12B)

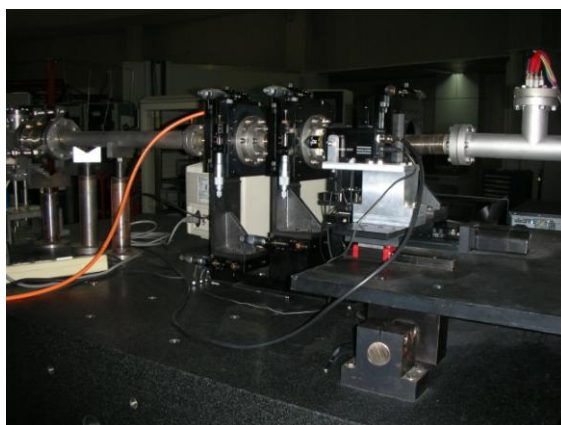
合肥国家同步辐射实验室原接触式软 X 射线显微术因在成像方式和空间分辨率上不能满足科研的需求，在中国科学院重大科学装置运行维护项目的支持下，对光束线和实验站进行了改造。改造后的实验站采用透射全场实时成像方式，样品处理简单，成像时间缩短，空间分辨率得到很大提高。该实验站将为用户从事生物、环境、材料、化学等领域研究提供了一个实验平台。

一. 光束线

从 U12B 弯铁产生的同步辐射光，在到达线性单色仪之前先经一平面反射镜反射并经一铝膜过滤。线性单色仪由汇聚波带片加针孔组成，工作波长位于“水窗”波段（2.3~4.4nm）。2.4nm 波长时单色仪后测得的光子通量为 $\sim 3.7 \times 10^9$ phs/s/100mA。

二. 实验站

透射全场软 X 射线显微术实验站主要由线性单色仪、成像波带片、软 X 射线 CCD 组成。通过 CCD 采集图像，可实现实时成像。目前，该实验站已安装、调试完成，进入试运行阶段。测试结果表明，TXM 实验站的空间分辨率可达 70 纳米。该显微术可实现在大气环境下（氦气）对含水样品进行成像。同时，利用该线站提供的具有微米尺度的微光束还可开展“水窗”波段软 X 射线对单细胞的辐射损伤机理和应用研究。



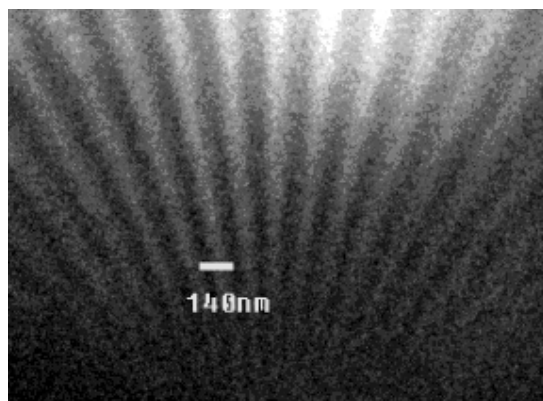


图 1: TXM 实验站

图 2: 分辨率测试

三. 相关参数:

汇聚波带片: 直径, 9mm; 最外环宽度, 50nm;

微波带片: 直径, 80 μ m; 最外环宽度, 40nm;

成像分辨能力: 70nm;

四. 鼓励研究方向

1. 利用“水窗”波段软 X 射线对有机物吸收系数比水高一个量级优势, 实现对含水生物样品及高分子材料的自然衬度成像

2. 利用显微术站线性单色仪所提供的具有微米尺度的微光束在单细胞层面上研究“水窗”波段软 X 射线对生物样品的辐射损伤效应。

质谱分析光束线和实验站(U14C)

由于 NSRL 在发展准离子阱同步辐射单光子电离质谱技术上的巨大成功,用户对同步辐射单光子电离质谱分析的需求激增。为发挥合肥光源在真空紫外波段的优势、并充分利用合肥光源唯一的一台波荡器,在教育部“985”二期和中国科学院方向性创新等经费的支持下,2006 年开始新建质谱分析光束线和实验站(U14C),与原子分子物理实验站(U14)分时使用,同时在实验站上配置红外激光解析、高压电喷雾源、裂解炉等辅助装置,以拓展应用范围。

该光束线从插入件波荡器引出,如图 1。光束线由气体滤波器(gas filter)、前置光学系统、真空紫外单色器和后置光学系统组成。光束线采用 1m Seya-Nomioka 型单色仪,安装一块 1500 grooves/mm 的 Laminar 光栅,光子能量覆盖 7.8-24.0 eV 的光谱范围。



图 1. U14C 光束线。

光束线的主要技术指标:

光栅	1500L/mm
能量范围	7.8 – 24.0 eV
能量分辨本领(E/ΔE)	1000
样品处光通量	1×10^{13} phs/s
样品处光斑	$< 1 \times 1 \text{ mm}^2$

实验站主要由两套装置组成:(1) 由外置红外激光解吸系统、光电离室、真空抽气系统、反射式飞行时间质谱仪和控制与数据采集系统组成。工作时光电离室的真空度一般维持在 1×10^{-4} Pa 左右。该装置用于分析不易挥发、热不稳定的固态有机、生

物、药物样品；(2) 由高压电喷雾源、束源室、差分室、光电离室、真空抽气系统、反射式飞行时间质谱仪和控制与数据采集系统组成，工作时光电离室的真空度一般小于 1×10^{-3} Pa。该装置用于分析复杂液体样品或固体样品。本站还可根据待分析体系的不同改变实验腔体和进样方式。(3) 结合裂解炉，可以分析气体、液体或固体样品热解后的产物。



图 2. 质谱分析实验站。

鼓励研究方向：

1. 有机分子、生物分子、药物的光电离光解离机理；
2. 复杂有机体系（油品、烟气、天然产物、有机反应中间体）的分析；
3. 各种气体、液体或固体样品的热解产物分析。

References

1. Yang Pan, Taichang Zhang, Xin Hong, Yunwu Zhang, Liusi Sheng, Fei Qi
Fragment-controllable mass spectrometric analysis of organic compounds with an infrared laser desorption/tunable vacuum ultraviolet photoionization technique
Rapid Communications in Mass Spectrometry **22**, 1619-1623 (2008).
2. Yang Pan, Taichang Zhang, Huijun Guo, Xin Hong, Fei Qi
Analysis of Various Quinones by IR Laser Desorption/Tunable VUV Photoionization TOF Mass Spectrometry
Journal of Mass Spectrometry (2008, accepted).
3. Yang Pan, Hao Yin, Taichang Zhang, Huijun Guo, Liusi Sheng, Fei Qi
The characterization of selected drugs with IR laser desorption/ tunable synchrotron VUV photoionization mass spectrometry
Rapid Communications in Mass Spectrometry (2008, accepted).

光电子能谱光束线和实验站 (U20)

正在改造的光电子能谱光束线是一个“Dragon”型软 X 射线波段光束线。现在已经基本完成光束线的改造，并部分通过了专家组的验收，进入试运行阶段。整个光束线设计由三块光栅组成，能量范围覆盖 60—1000eV，现在已经完成两块光栅的安装测试。经测量，光束线的分辨率和光通量达到设计指标。能量分辨率($\Delta E/E$): $\sim 10^{-3}$ ，光通量: $4 \times 10^9 - 5 \times 10^{10} \text{ Ph s}^{-1}$ (200mA 0.1%BW)，样品处光斑大小: $\sim 1 \times 0.8 \text{ mm}^2$ 。第三块 200 线低能光栅将于暑期安装调试。

光束线主要技术指标:

各光栅的能量覆盖范围

光栅线密度	能量范围 (eV)
1220L/mm	350—1000
700L/mm	200—600
200L/mm	60—250

能量范围	60-1000 eV
光通量	$3 \times 10^9 \text{ ph/s}$
能量分辨能力($E/\Delta E$)	1000
样品点光斑尺寸	$1 \times 1 \text{ mm}^2$ (H×V)

实验站主要由三个真空室构成，具体配置见下表:

	极限真空 (mbar)	配置
主室 (Main)	5×10^{-10}	四维样品架 (X,Y,Z, Θ): 温度范围: 室温~800°C LEED, 氦离子枪, VG Scienta R3000 能量分析器
预备室 (Cluster)	5×10^{-10}	四维样品架 (X,Y,Z, Θ): 温度范围: 室温~800°C 氦离子枪, 蒸发枪。
快速进样室	---	

实验站的电子能谱仪将于暑假更新，更换为 VG Scienta R3000 能量分析器，能量和角度分辨率得到大幅度提高。估计下学期可以正式对外开放。

样品要求:

导电，饱和蒸汽压低，固体片状样品，最佳尺寸 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ，厚度不超过 2mm。

鼓励研究方向:

1. 半导体表面及界面电子结构;
2. 金属及其氧化物电子结构的研究;
3. 宽带隙半导体电子结构的研究。

关闭实验线站

光刻光束线和实验站（U1）

由于相关竞争技术的突破，光刻光束线和实验站的用户严重不足，经实验室学术委员会讨论，已上报科学院关闭该光束线和实验站。

2007年~2008年国家同步辐射实验室用户论文

Enhanced cycling stability of LiMn₂O₄ by surface modification with melting impregnation method,

Electrochimica Acta, 2006,**51**:6456–6462, 涂健, 浙江大学

Synthesis, crystal structures, spectroscopy and magnetic properties of two cobalt molecules constructed from histidine,

Journal of Molecular Structure, 2007,**833**:88–97,

谢煜, 中国科学技术大学化学系

Ferromagnetic/antiferromagnetic exchange coupling in melt-spun NdFeB nanocomposites,

Journal of Non-Crystalline Solids, 2006,**352**:2137–2142, 谢国志, 河海大学

Experimental Study of Polarization clusters in 0.72Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.28PbTiO₃ Relaxor Ferroelectrics by means of Synchrotron Radiation X-ray Diffraction,

韩国举行的同步辐射装置国际会议 SRI2006 论文集,

郭智, 郇仁忠, 中科院上海应用物理研究所

H₂O₂ Sensor Based on the Room-Temperature Phosphorescence of Nano TiO₂/SiO₂ Composite,

Analytical Chemistry, 2007,**79**(10):3695-3702, 肖丹, 四川大学

Green emission of Ca₃La_{3(1-x)}Tb_{3x}(BO₃)₅ under VUV-UV excitation,

Appl. Phys. A, 2007,**88**:705–709, 梁宏斌, 中山大学

X-ray probe of the polar nanoregions in the relaxor ferroelectric 0.72Pb_{0.72}Mg_{0.28}Nb_{0.66}O₃-0.28PbTiO₃,

APPLIED PHYSICS LETTERS, 2007,**91**:081904(1-3),

郭智, 郇仁忠, 中科院上海应用物理研究所

Analysis of relaxor mechanism and structural distortion for SrBi_{1.6}Nd_{0.4}Nb₂O₉ bismuth-layer-structured ceramics,

APPLIED PHYSICS LETTERS, 2007,**91**:242902,

冯楚德, 孙琳, 上海硅酸盐所

Study of the transport properties of annealed (Ga,Mn)As by x-ray absorption spectroscopy,

Applied Physics Letters (APL), 2007,**90**:232501(1-3),

姬长建, 中科院固体物理研究所

fcc solid solution alloy films formed in immiscible Fe–Ag system and their mechanical behaviors,

Applied Surface Science, 2007,**253**:2993–2998, 宋成, 宗锐磊, 清华大学材料系

A Mononuclear Cyclopentadiene–Iron Complex Grafted in the Supercages of HY Zeolite: Synthesis, Structure, and Reactivity,

Chem. Eur. J., 2007, **13**:7890-7899, 王绪绪, 福州大学光催化研究所

Study on Combustion of Gasoline/MTBE in Laminar Flame with Synchrotron Radiation,
Chemosphere, 2007, **67**:2065–2071,

姚春德, 天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室

SYNCHROTRON-RADIATION-SUPPORTED HIGH-ASPECT-RATIO
NANOFABRICATION,

COSMOS, 2007,**3**(1):79–88, 刘刚, Singapore Synchrotron Light Source

An Innovative Microelectrode Fabricated Using Photolithography for Measuring
Dissolved Oxygen Distributions in Aerobic Granules,

Environ. Sci. Technol., 2007,**41**:5447-5452, 刘绍阳, 科大化学系

The effect of low-temperature annealing on ferromagnetic Ga_{1-x}Mn_xAs thin films
studied by photoemission spectroscopy,

Euophysys Letters (EPL), 2007:**78**:57006(1-4),

姬长建, 中科院固体物理研究所

Homochiral metal–organic coordination networks from L-typtophan,

Inorganica Chimica Acta, 2007,**360**:1669–1677, 谢煜, 中科大化学院

Penetration and Saturation of Lysozyme in Phospholipid Bilayers,

J. Phys. Chem. B, 2007, **111**:6151-6155,

邢丽丽, 麦振洪, 中国科学院物理研究所

Thermal Decomposition of Glycidyl Azide Polymer Studied by Synchrotron
Photoionization Mass Spectrometry,

J. Phys. Chem. B, 2007,**111**:2449-2455, 李疏芬, 中科大化学系

Direct XPS Evidence for Charge Transfer from a Reduced Rutile TiO₂(110) Surface to
Au Clusters,

J. Phys. Chem. C, 2007,**111**:12434-12439, 姜志全, 黄伟新, 中科大物理系

Interfacial and Surface Structures of CeO₂-TiO₂ Mixed Oxides,

J. Phys. Chem. C, 2007,**111**:19078-19085, 方钧, 中科大物理系

The Interface Reaction and Schottky Barrier Between Metals and CdZnTe,

J. Phys. Chem. C, 2007, **111**, 12834-12838,

查钢强, 介万奇, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室

Luminescence properties of CaZr(PO₄)₂:RE (RE = Eu³⁺, Tb³⁺, Tm³⁺) under x-ray and
VUV–UV excitation,

J. Phys. D: Appl. Phys., 2007,**40**:1910–1914,

张志军, 赵景泰, 中国科学院上海硅酸盐研究所

Vacuum ultraviolet spectroscopic properties of rare earth (RE=Ce, Tb, Eu, Tm, Sm)-doped
hexagonal KCaGd(PO₄)₂ phosphate,

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2007,**102**:093514,

张志军, 赵景泰, 中国科学院上海硅酸盐研究所

Substrate-dependent magnetization in Co-doped ZnO insulating films,

PHYSICAL REVIEW B, 2007,**76**:045215(1-8) , 宋成, 清华大学材料系

Effects of crystal structure on the luminescence properties and energy transfer between Gd^{3+} and Ce^{3+} ions in $MGd(PO_3)_4:Ce^{3+}$ ($M = Li, Na, K, Cs$),

Journal of Materials Chemistry, 2007, **17**:4679-4684, 梁宏斌, 中山大学

Crystal structure of mastoparan from *Polistes jadwage* at 1.2 Å resolution,

Journal of Structural Biology, 2007, **160**: 28-34, 王峰, 江涛, 中科院生物物理所

Shear-Induced Conformational Ordering in the Melt of Isotactic Polypropylene,

Macromolecules, 2007, **40**:4740-4743, 安海宁, 李良斌, 四川大学

Luminescence and site occupancy of Ce^{3+} in $Ba_2Ca(BO_3)_2$,

PHYSICAL REVIEW B, 2007, **76**:035117(1-8), 梁宏斌, 中山大学

Magnetic properties and local structure studies of Zn doped ferrites,

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2007, **160**:1-6, 李永涛, 李旗, 东南大学物理系

Photophysical properties and electronic structures of the perovskite photocatalysts $Ba_3NiM_2O_9$ ($M=Nb, Ta$),

PHYSICAL REVIEW B, 2007, **76**:125109(1-6), 徐波, 殷江, 南京大学

Observation of mass analyzed threshold ionization using synchrotron radiation on a new-style time of flight mass spectrometer,

REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, 2007, **78**:043104(1-4), 张松, 张冰, 武汉物理与数学研究所

Breakdown of the Born-Oppenheimer Approximation in the $F + o-D_2 \rightarrow DF + D$ Reaction,

SCIENCE, 2007, **317**(8):1061-1064, 车丽, 杨学明, 中科院大连化物所

Modified multi-walled carbon nanotubes with nano-europium oxide,

Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2007, **17**:704-707, 陈传盛, 长沙理工

基于同步辐射的紫外-真空紫外光谱辐射测量装置的研制,

北京理工大学学报, 2007, **27**(9):807-810, 刘金元, 北京理工大学

C^+ 注入 $a-SiN_x:H$ 薄膜的微结构及光发射的研究,

发光学报, 2007, **28**(4):579-584, 陈超, 中科院研究生院

软 X 射线反射法测量金属 W 的光学常量,

光子学报, 2007, **36**(10):1903-1908, 陈凯, 中科院高能所

添加 Dy 在快淬 NdFeB 永磁体中的作用,

物理学报, 2008, **57**(1):526-530, 张然, 刘颖, 四川大学材料科学与工程学

低压下苯介质阻挡放电产生等离子体的探测,

中国科学技术大学学报, 2007, **37**(4-5):586-590, 朱爱国, 安徽师范大学

Strain-induced ferromagnetism enhancement in Co:ZnO films,

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2008, **103**: 093911(1-7), 宋成, 清华大学材料系

High-efficiency multilayer-coated ion-beam-etched blazed grating in the extreme-ultraviolet wavelength region,

OPTICS LETTERS, 2008,**33**(5):485-487,

林慧,张立超, 长春光机所激发态实验室

Thickness dependence of microstructures in La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ thin films grown on exact-cut and miscut SrTiO₃ substrates,

Physica B, 2008, **403**: 2008-2014, 张红娣, 麦振洪, 中国科学院物理研究所

Low-temperature CO oxidation over Au/ZnO/SiO₂ catalysts: Some mechanism insights,

Journal of Catalysis, 2008, **255**: 269-278,

黄伟新, 方钧, 中国科学技术大学化学物理系

Formation of AlCuFe icosahedral quasicrystal by mechanical alloying: XAFS and XRD studies,

Journal of Alloys and Compounds, 2008, **455**: 314-321, 殷士龙, 河海大学

Penetration and Saturation of Lysozyme in Phospholipid Bilayers,

J. Phys. Chem. B, 2007,**111**:6151-6155, 袁斌,麦振洪, 中国科学院物理研究所

掺三价铈离子四偏磷酸盐 NaLn(PO₃)₄(Ln = La, Gd) 的真空紫外光谱研究,

中国稀土学报, 2008,**26**(2): 225-228, 梁宏斌, 中山大学

Vacuum ultraviolet-visible spectroscopic properties of green phosphor

NaGd_{0.3}Y_{0.5}Tb_{0.2}FPO₄ for application in plasma display panels,

Journal of Materials Research, 2008, **23**(6): 1537-1542, 梁宏斌, 中山大学

Effects of Annealing Treatments on Luminescence and Scintillation Properties of Ce:Lu, Al, O, Crystal Grown by Czochralski Method,

Journal of Rare Earths, 2007, **25**(5): 568-572, 梁宏斌, 中山大学

Temperature effect of the local structure in liquid Sb studied with x-ray absorption spectroscopy,

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 2008,**128**:22450(1-5),

王强, 中国科学院物理研究所

Room-temperature ferromagnetism in the Co-doped Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃,

APPLIED PHYSICS LETTERS, 2008,**92**:232507(1-3), L.B.Luo, 清华大学

Fabrication of Multilayer Lamellar Grating with High Efficiency for Extreme Ultraviolet,

Proc. of SPIE, 2007,**6722**:67220L(1-4), 张立超, 长春光机所激发态实验室

Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films,

Materials Science and Engineering R, 2008,**62**:1-35, 宋成, 潘锋, 清华大学

大事记

3月	中科院常务副院长白春礼、国家发改委副主任张晓强视察实验室
4月	一条新的真空紫外光束线和一个多用途的实验站建设成功
5月 13-16日	承办国家自然科学基金委《双清论坛》—“同步辐射与高分子结构研究”学术研讨会
7月 22-25日	实验室用户年会在大连召开
8月 12-17日	实验室运行年会在山东日照召开
8月 24日	我实验室用户专家委员会主任大连化物所杨学明领导的研究小组的成果“发现玻恩—奥本海默近似在氟加氘反应中完全失效”在《科学》杂志上发表，该项研究成功入选2007年中国十大科技进展新闻。
9月	实验室一级学科“核科学与技术”进入国家一级重点学科行列
11月	高空间分辨X射线成像实验站建设成功
12月	申报“核工程与核技术”本科专业，已获教育部备案批准
12月	完成《中国科学技术大学国家同步辐射实验室中长期发展规划纲要》（初稿）的制定工作

职务专利授权项目

专利名称	发明人	类型	申请日	专利号	授权日
用于管道内壁面的溅射镀膜装置	王勇、尉伟、张耀锋、范乐、王建平	实用新型	20050707	200520073493.8	20070214
高活性光催化剂CaIn ₂ O ₄ 及其制备方法	高琛、鲍骏、丁建军、罗震林	发明	20050428	200510039255.x	20070801

职务专利申请项目

专利名称	发明人	类型	申请日	申请号	发文日期
光栅离子束刻蚀的光学在线检测装置及检测方法	刘颖、徐向东、洪义麟、徐德权、付绍军	发明	20070306	200710020220.0	20070309
具有双反射镜的直接计数式变栅距单光栅光位移传感器	刘正坤、付绍军、洪义麟、徐向东、刘颖	发明	20071015	200710133593.9	20071015
具有双反射镜的直接计数式变栅距单光栅光位移传感器	刘正坤、付绍军、洪义麟、徐向东、刘颖	实用新型	20071015	200720044154.6	20071015
X 射线全息衍射光栅分束器	刘颖、谭鑫、徐向东、洪义麟、付绍军	发明	20080529	200810024295.0	20080602
用于单细胞辐射损伤机理研究的软 X 射线微探针装置	陈亮、蒋诗平、万里飏、于洋	发明	20080125	200810018858.5	20080129

2007/2008 年实验室邀请报告表

报告内容	报告人	报告人单位
Measurement Standards for Nanotechnology- R&D of Three Dimensional NanoScale Certified Reference Materials Project –	Isao Kojima	National Institute of Materials and Chemical Research of Japan
Developing Novel Laser Combustion Diagnostic	Zhongshan Li	Department of Combustion Physics Lund University
Studies on the Ignition and Near-limit Flame Dynamics of Alternative Fuels	Zheng Chen	Department of Mechanical & Aerospace Engineering Princeton University
Kinetic energy dependence of ion-molecule reaction(离子-分子反应的动能依赖性)	刘付轶	本实验室
卢瑟福国家实验室的纳米科技进展	陈宜方	英国卢瑟福实验室
Micro-nanofabrication technology: the past, present and future	崔铮	英国卢瑟福实验室
Dissociation of Water on Modified Pt-Group Metal Surfaces	Georg Held	英国 Reading University
Bunch by Bunch Feedback System for KEKB Rings	Makoto Tobiyama	KEK, Japan
核壳结构双功能催化剂-空间和择形效应	鲍骏	本实验室
Combustion chemistry of hydrocarbon and model biofuel compounds	Katharina Kohse-Höinghaus	德国 Bielefeld 大学
同步辐射在材料科学研究中的应用	蒋建中	浙江大学材料与化学工程学院
Ensemble effects of Pd-Au bimetals for synthesis of vinyl acetate monomer	陈明树	厦门大学特聘教授
纳米材料的生物学效应和安全性	李文新	上海应用物理研究所
稀土 C60 化合物的电子结构研究	李宏年	浙江大学物理系
Tunable Diode Laser Absorption Sensors for Combustion and Propulsion Applications	Ronald. K. Hanson	美国斯坦福大学
合肥先进光源	王琳	机器部

报告内容	报告人	报告人单位
光源中机械设计以及震动等问题	韦福强	瑞士光源
同步辐射医用成像技术进展	张新夷	复旦大学同步辐射研究中心
Ceramic Nanocomposite Coatings and Metal-Based Microdevices	Wen Jin Meng	Louisiana 州立大学机械工程系
同步辐射在材料科学中的应用	韦世强	本实验室
Thermodynamics and Kinetics of Surface Chemical Reactions: from Rate-Determining Steps in Catalysis to Protein Adsorption	Charles T. Campbell	美国华盛顿大学化学系
UV-LIGA and Its Applications in Development of High-Aspect-Ratio Microdevices and Micro-Optic and BioMEMS Systems	WanJun wang	Louisiana 州立大学机械工程系
The AILES THz and Infrared Beamline at SOLEIL: When a black body is not enough	Pascale Roy	法国 SOLEIL 同步辐射实验室
软物质物理--物理学的新学科	陆坤权	中国科学院物理研究所

国家同步辐射实验室科研论文

- 单线法测量横向阻抗系统设计与模拟计算,
强激光与粒子束, 2007,**19**(8):1365-1368, 常利敏
- 合肥光源冷却水温度测量系统改造,
核电子学与探测技术, 2007,**27**(2):421-424, 郭卫群
- Theoretical Study of Medium Emittance Lattice at HLS ,
Proceedings of PAC07, 2007,(055):3351-3353, 郝浩
- CCD 静力水准系统的标定方法和拟合,
大地测量与地球动力学, 2007,**27**(2):122-124, 何晓业
- CCD 静力水准系统的标定方法和拟合,
大地测量与地球动力学, 2007,**27**(3):113-117, 何晓业
- 一种用于高能加速器高程监测的静力水准系统,
核技术, 2007,**30**(6):486-490, 何晓业
- 静力水准系统在 BEPCII 预准直中的应用,
原子能科学技术, 2007,**41**(3):252-256, 何晓业
- HLS 直线加速器条带束流位置检测器基于对数比方法的标定,
原子能科学技术, 2007,**41**(3):339-342, 李吉浩
- New Methods of Measuring Emittance Using Beam Position Monitors ,
Proceedings of 2007 IEEE Nuclear Science Symposium Conference, 2007,**10**:
1675-1678, 李鹏
- 一种带有弹簧的丝型同步光位置检测器,
强激光与粒子束, 2007,**19**(8):1369-1372, 林顺富
- Design of S-band Cavity BPM for HLS ,
Proceedings of 2007 Particle Accelerator Conference , 2007,**6**: 4112-4114, 罗箐
- 大尺寸纳米晶磁环的动态磁性能测量,
强激光与粒子束, 2007,**19**(2):297-300, 尚雷
- 大功率 IGBT 在固态脉冲调制器中的应用,
电力电子技术, 2007,**41**(4):56-57, 尚雷
- 光子晶体微波加速结构的计算与设计,
高能物理与核物理, 2007,**31**(5):501-505, 宋瑞英
- Bunch Length Measurement in Time Domain for HLS ,
Proceedings of 2007 Particle Accelerator Conference , 2007,**6**: 4108-4110, 王宝云
- 基于 LTC1821 的高精度模拟量输出卡的研制,
核电子学与探测技术, 2007,**27**(6):1091-1094, 王季刚
- 真空管道 TiN 膜热出气率实验研究,
真空, 2007,**44**(4):59-61, 王勇

- Investigations of Photonic Band Gap Microwave-driven Accelerating Cavity,
ICMMT2008 Proceedings, 978-1-4244-1880-0/08 (535-5-0), 吴丛凤
- 基于谐波条件下照明配电的探讨, *照明工程学报*, 2008, **19**(3):61-64, 杨光
- 低压无功补偿的设置及节能效果, *电气应用*, 2008, **27**(3):206-209, 杨光
- 照明灯具中白光 LED 阵列的排列及配光, *灯与照明*, 2008, **32**(1):1-4, 杨光
- Research of Metal-Dielectric Photonic Crystal Accelerating Structures,
ICMMT2008 Proceedings, 978-1-4244-1880-0/08 (696-3-0), 张辉
- An Active-Passive Beam Current Transformer ,
Nuclear Science and Techniques, 2008, **19**(2):70-73, 周伟
- 加速器真空室常用材料二次电子产额的测量, *真空*, 2008, **45**(3):18-21, 朱存宝
- x 射线波带片及制作, *光学精密工程*, 2007, **15**(12):1894-1899, 陈洁
- 高分辨率 x 射线显微成像及其进展, *物理*, 2007, **36**(8):588-594, 陈洁
- 米曲霉孢子对同步辐射 C、N、O 元素 K 吸收边附近软 X 射线的吸收剂量分布研究,
辐射研究与辐射工艺学报, 2007, **25**(4):243-247, 陈亮
- Development of X-ray Mirror Shaped by Mechanical Bending at NSRL ,
AIP Conference Proceedings , 2007, **879**:963-966, 董晓浩
- 弧矢压弯晶体的力学性能与形位误差分析,
光学精密工程, 2007, **15**(3):362-367, 凤良杰
- The Design of the Sagittal Focusing Monochromator for XAFS Measurement at NSRL ,
AIP Conference Proceedings , 2007, **879**:941-944, 凤良杰
- K9 和石英玻璃基片上 Au 膜真空紫外反射特性研究,
光学学报, 2007, **27**(8):1529-1555, 干蜀毅
- Influence of binding layer on the reflective performance of a Au film in vacuum ultraviolet wavelength region,
APPLIED OPTICS, 2007, **46**(36):8641-8644, 干蜀毅
- Comparative Study of Surface Roughness with Power Spectral Density and Multi-Fractal Spectrum,
Proceedings of SPIE, 2007, **6723**:67232R/1-6, 干蜀毅
- Simulation of Optical surfaces and Their PSD Study,
Proceedings of SPIE, 2007, **6831** 68310G/1-6, 干蜀毅
- Study on the Surface Roughness of Substrate With Multi-fractal Spectrum ,
Microelectronic Engineering, 2007, **84**:1806-1809, 干蜀毅
- Energy Transfer in $(Y_{0.65}, Gd_{0.35})BO_3:Bi^{3+}_{0.01}, Eu^{3+}_{0.04}$ Under VUV Excitation ,
Journal of Electrochemical Society , 2007, **154**(11):J345-J347, 高琛
- Analysis of the demolding forces during hot embossing,
Microsystem Technologies, 2007, (13):411-415, 郭育华
- Study of Hot Embossing Using Nickel and Ni-PTFE LIGA Mold Inserts,
Journal of Microelectromechanical Systems, 2007, **16**(3):589-597, 郭育华

- The Study of Deep Lithography and Moulding Process of LIGA Technique ,
AIP Conference Proceedings , 2007,**879**:1494-1498, 郭育华
- 241Am—Be 中子源快中子成像研究, *同位素*, 2007,**20**(2):87-89, 蒋诗平
- 同轴 X 射线位相衬度成像实验研究,
中国医学影像技术, 2007,**23**(11):1721-1723, 蒋诗平
- Experimental and theoretical study of Ne CO cluster 3,
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2007,**160**(1-3):49-53,
孔蕊泓
- Reexamining the Egg-Box Model in Calcium-Alginate Gels with X-ray Diffraction,
Biomacromolecules, 2007, **8**, 464-468, 李良斌
- Morphology of a highly asymmetric double crystallizable poly(ϵ -caprolactone-b-ethylene oxide) block copolymer,
Journal of Chemical Physics, 2007,**126**, 024904 -7, 李良斌
- 迭代退卷积去除光谱中的噪声,
光谱实验室, 2007,**24**(5):939-943, 李妹芳
- An Experimental Study of Rich Premixed Gasoline/O₂/Ar Flame with Tunable Synchrotron Vacuum Ultraviolet Photoionization,
Energy & Fuels, 2007,**21**:1931-1941, 李玉阳
- XAFS Study of HY Zeolite Supported Pt Nanoparticle Catalysts Prepared With Different Methods,
AIP Conference Proceedings , 2007,**882**:714-717, 李忠瑞
- Support Effects on Electronic Behaviors of Gold Nanoparticles Studied by X-Ray Absorption Fine Structure,
AIP Conference Proceedings , 2007,**882**:767-770, 李忠瑞
- X—ray Magnetic Circular Dichroism Measurement of Fe-Co Alloy Films Prepared by Electrodeposition ,
Chinese Physics Letters, 2007,**24**(9):2667-2670, 李宗木
- 衬底温度对 Si (111) 衬底上 MBE 异质外延 3C-SiC 薄膜的影响,
无机材料学报, 2007,**22**(4):720-724, 刘金锋
- 聚噻吩衍生物的结构和金属表面取向的 NEXAFS 研究,
中国科学技术大学学报, 2007,**37**(11):1417-1421, 刘香兰
- X—ray Photoelectron Spectroscopy and Reflection High Energy Electron Diffraction,
Chinese Physics Letters, 2007,**24**(07):2022-2024, 刘衍芳
- Anomalous Magnetic Behavior of Mn-Mn Dimers in the Dilute Magnetic Semiconductor Ga_{1-x}Mn_xN,
Physical Review B, 2007,**76**(24):245210/1-5, 刘庆华
- Reactive ion beam etching of multilayer diffraction gratings with SiO₂ as the top layer,
Proceedings of SPIE, 2007,**6832**: 68322O/1-5, 刘颖

Reactive ion beam etching of large-aperture multilayer diffraction gratings by radio frequency ion beam source,

Proceedings of SPIE, 2007,**6724**: 67240K/1-5, 刘颖

Optimizing the Varied Line-space Grating with the Curvature of Grating Substrate,

Proceedings of SPIE, 2007,**6724**:67241L/1-5, 刘正坤

合肥光源 X 射线成像光束线和实验站设计,

中国科学技术大学学报, 2007,**37**(1):95-98, 柳龙华

消化道癌患者和正常人指甲的红外光谱比较研究, *分析仪器*, 2007,(3):26-29, 马晓冬

肺癌患者及正常人指甲的红外光谱比较研究, *光谱实验室*, 2007,**24**(3):456-459, 马晓冬

Si/Ge_n/Si(001)异质结薄膜的掠入射荧光 X 射线吸收精细结构研究,

物理学报, 2007,**56**(6):3344-3349, 潘志云

Lattice Defect of Interfacial Layer in Superhard TiN/Si₃N₄ Multilayer Films Studied by Fluorescence X-Ray Absorption Fine Structure,

AIP Conference Proceedings, 2007,**882**:449-452, 潘志云

Ge Migration Effect of Si/Ge_n/Si(100) Heterostructure Films Probed by Grazing Incidence Fluorescence X-Ray Absorption Fine Structure,

AIP Conference Proceedings, 2007,**882**:559-562, 潘志云

Local Structure of Nanocrystalline Lu₂O₃:Eu Studied by X-ray Absorption Spectroscopy,

Journal Physics Chemical C, 2007,**111**:1945-1950, 戚泽明

Methods of controlling grooves profile and the duty cycle of gold transmission phase gratings,

Proceedings of SPIE, 2007, **6832**:68322L/1-7, 邱克强

衍射光学元件制作中的基片涂胶方法, *微细加工技术*, 2007,(1):19-23, 邱克强

Design and Fabrication of Soft X-ray Transmission Phase Gratings,

Proceedings of SPIE, 2007,**6722**:67223R/1-6, 邱克强

Effect of Phosphorus Content on Local Structures of NiP Amorphous Alloys,

AIP Conference Proceedings, 2007,**882**:453-456, 宋晋湘

Mn 掺杂对 ZnO 薄膜结构和光学性质的影响,

无机材料学报, 2007,**22**(5):1-6, 孙柏

Mn_xGe_{1-x} 稀磁半导体薄膜的结构研究, *物理学报*, 2007,**56**(9):5471-5475, 孙玉

Local Lattice Distortion of Ge Impurity in Si (001): Multiple-Scattering EXAFS Study,

AIP Conference Proceedings, 2007,**882**:547-549, 孙治湖

The splitter grating used in the Soft X-ray laser interferometer for plasma diagnosis,

Proceedings of SPIE, 2007, **6832** 683223/1-7, 谭鑫

Measuring the Parallelism of the Splitter Grating used in a Soft X-ray Laser Interferometer,

Proceedings of SPIE, 2007,**6724**:67240J/1-5, 谭鑫

Fe/ ZnO (000-1) 界面的同步辐射光电子能谱研究,

物理学报, 2007,**56**(6):3468-3472, 王国栋

Identification and Chemistry of Phenylnitrene in Premixed Pyridine/Oxygen/Argon Flame with Tunable Synchrotron Photoionization,

Chinese Journal of Chemical Physics, 2007, **20**(4):425-430, 田振玉

Isomeric Identification of Combustion Intermediates with Tunable Synchrotron Photoionization ,

The Proceedings of the 6th Asia-Pacific Conference on Combustion , 2007,118-121, 田振玉

An experimental study of low-pressure premixed pyrrole/oxygen/argon flames with tunable synchrotron photoionization,

Combustion and Flame, 2007,**151** :347–365, 田振玉

The tunable VUV single-photon ionization mass spectrometry for the analysis of individual components in gasoline,

International Journal of Mass Spectrometry, 2007,**263** : 30–37, 王晶

一种硅表面化学清洗方法,

真空科学与技术学报, 2007,**27**(4):322-326, 王科范

Deposition of High-density Ge Quantum Dots on Ultra-thin SiO₂/Si(111) Film Surface,

Physica E, 2007,**39**:89-94, 王科范

Electrochemical Epitaxy and XMCD Study of Co-Ni Alloy Film,

Acta Physico-Chimica Sinica, 2007,**23**(8):1163-1167, 王立武

脉冲激光沉积有机薄膜, *材料导报*, 2007,**21**(1):46-52, 王卫

Mn Occupations in Ga_{1-x}Mn_xN Dilute Magnetic Semiconductors Probed by X-Ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy,

AIP Conference Proceedings , 2007, **882**: 378-380, 韦世强

In-Situ XAFS Investigation of the Crystallization Mechanism of Ni-B Nano-Amorphous Alloy,

AIP Conference Proceedings , 2007,**882**:771-773, 韦正

Study on Formation of ZnO/SiC Interface by SRPES,

AIP Conference Proceedings , 2007,**879**:1615-1618, 徐彭寿

Growth of embedded Ge nanocrystals on different substrates,

Journal of Applied Physics , 2007,**101**(10):104318-1/4, 闫文盛

Formation mechanism of Ge nanocrystals embedded in SiO₂ studied by fluorescence x-ray absorption fine structure ,

Chinese Physics, 2007,**16** (9):2764-2768, 闫文盛

Pd-Pt Catalysts on Fluorinated Alumina Support Studied by X-Ray Absorption Fine Structure,

AIP Conference Proceedings , 2007,**882**:711-713, 闫文盛

Structures and magnetic properties of (Mn, N)-codoped ZnO thin films,

Applied Physics Letters , 2007,**90**(24):242509-1/3, 闫文盛

Formation Mechanism of Ge Nanocrystals Embedded in SiO₂ Studied by Fluorescence X-Ray Absorption Fine Structure,

AIP Conference Proceedings, 2007,**882**:802-805, 闫文盛

Zn vacancy induced room-temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnO,

Applied Physics Letters, 2007,**91**(24):062113-1/3, 闫文盛

Identification of combustion intermediates in isomeric fuel-rich premixed butanol–oxygen flames at low pressure,

Combustion and Flame, 2007,**148**:198–209, 杨斌

An experimental study of the premixed benzene/oxygen/argon flame with tunable,

Proceedings of the Combustion Institute, 2007,**31**: 555–563, 杨斌

苯并咪唑芘与金属 Ag 的界面电子结构研究, *物理学报*, 2007,**56**(8):4936-4942, 张文华

Structure Evolution of CdSe Nanocrystals During Ripening Process Studied by XAFS,

AIP Conference Proceedings, 2007,**882**:792-794, 张新峰

Study of Magnetic Nanostructures Fabricated Using Laser Interference Lithography,

Proceedings of SPIE, 2007,**6724**:67241J/1-5, 张自军

Fabrication of CoFe Nanostructures by Holographic Lithography,

Proceedings of SPIE, 2007,**6831**: 68311B/1-6, 张自军

ZnO/Si(111)界面结构的同步辐射掠入射 X 射线衍射研究,

半导体学报, 2007,**28**(11):1756-1760, 赵朝阳

基于 Hilbert 变换的相空间重建方法在 HLS 逐束团测量系统中的应用,

高能物理与核物理, 2007,**31**(3):307-310, 郑凯

不同厚度 Al 滤片对 17-33nm 高次谐波抑制的定量研究,

光学精密工程, 2007(**15**).07:1016-1020, 周洪军

不同材料滤片对 13-43nm 高次谐波的抑制,

光学精密工程, 2007(**15**).12:107-112, 周洪军

计量线高次谐波的定量研究, *光学精密工程*, 2007, (**15**)05:640-645, 周洪军

同步辐射活化氧清洗光学元件研究,

真空科学与技术学报, 2007, (**27**)增刊:45-48, 周洪军

Amending the uniformity of ion beam current density profile,

Proceedings of SPIE, 2007, **6832**:68322N/1-6, 周小为

Photoemission studies of initial oxidation for ultra-thin zinc film on 6H-SiC(0001) surface with synchrotron radiation,

Applied Surface Science, 2007,**253**:3761-3765, 邹崇文

Photoemission Studies of Mn/ZnO(000-1) interface,

Surface and Interface Analysis, 2007,**39**:865-870, 邹崇文

Studies of Mn/ZnO (000-1) Interfacial Formation and Electronic Properties with Synchrotron Radiation,

AIP Conference Proceedings, 2007,**879**:1626-1629, 邹崇文

Sol-gel Preparation of K-Co-Mo Catalyst and its Application in Mixed Alcohol Synthesis from CO Hydrogenation,

Catal Lett, 2008,**121**:151-157, 鲍骏

Preparation of mesoporous Cu/ZnO catalyst and its application in low-temperature methanol synthesis,

Catalysis Communications, 2008,**9**:913-918, 鲍骏

Optimization of Pr³⁺, Tb³⁺, and Sm³⁺ Co-Doped (Y_{0.65}Gd_{0.35})BO₃:Eu_{0.053}+VUV Phosphors Through Combinatorial Approach,

Journal of Combinatorial Chemistry, 2008,**10**(3):401-404, 陈雷

Radiobiological Investigations of soft X-Rays Near Carbon, Nitrogen, Oxygen K-Shell Edges on Aspergillus Oryzae Spores,

Radiation Protection Dosimetry, 2008,**128**(1):68-71, 陈亮

hPRS1 蛋白酶的同步辐射真空紫外圆二色光谱研究,

核技术, 2008,**31**(30):161-164, 程兵兵

Study on the surface roughness of substrate with multi-fractal spectrum,

Microelectronic Engineering, 2007,**84**:1806-1809, 干蜀毅

Si 基片上 Au 膜真空紫外反射特性研究,

真空科学与技术学报, 2008,**(1)**:51-54, 干蜀毅

Inducing New Crystal Structures through Random Copolymerization of Biodegradable Aliphatic Polyester,

Macromolecules, 2008, **41**(9): 3162-3168, 李向阳

Oriented Attachment in Vapor: Formation of ZnO Three-Dimensional Structures by Intergrowth of ZnO Microcrystals,

Crystal Growth & Design, 2008,**8**(3):805-807, 李宗木

6H-SiC/3C-SiC/6H-SiC 量子阱结构制备及其发光特性,

物理化学学报, 2008, **24**(4): 571-575, 刘金锋

Energetic stability, electronic structure, and magnetism in Mn-doped silicon dilute magnetic semiconductors,

Physical Review B, 2008,**77**(24): 245211/1-7, 刘庆华

Photoluminescence of poly(thiophene) nanowires confined in porous anodic alumina membrane,

Polymer, 2008, (49) :2197-2201, 刘香兰

Effects of carbonization and substrate temperature on the growth of 3C-SiC on Si(1 1 1) by SSMBE,

Applied Surface Science, 2008, **254**:3207-3210, 刘忠良

Fragment-controllable mass spectrometric analysis of organic compounds with an infrared laser desorption/tunable vacuum ultraviolet photoionization technique,

Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2008,**22**:1619-1623, 潘洋

- 硅碳比对 Si (111) 表面 SSMBE 异质外延 SiC 薄膜的影响,
无机材料学报, 2008,**23**(3):1-4, 刘忠良
- 6H-SiC 单晶表面 ZnO 薄膜的制备及其结构表征,
无机材料学报, 2008,**23**(3):753-757, 孙柏
- Evidence of substitutional Co ion clusters in Zn_{1-x}Co_xO dilute magnetic semiconductors,
Physical Review B, 2008,**77**(24): 245208 /1-6, 孙治湖
- THE Fe ULTRATHIN FILM ON ZnO(000-1) SURFACE:GROWTH, STRUCTURE, AND INTERACTION,
Surface Review and Letters, 2008,**15**(3):295-300, 王国栋
- The XMCD Study of Ferromagnetic Films on GaAs(001) Fabricated by Electrochemical Deposition,
Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 2008,**38**:189-193, 王立武
- Carbonization process and SiC formation at C60/Si(111) interface studied by SRPES,
Journal of Physics: Conference Series, 2008,**100** (4) 042039/1-5, 武煜宇
- Structures and Magnetic Properties of (Fe,Li)-Codoped NiO Thin Films,
Applied Physics Letters , 2008,**92**(5):052508-1/3, 闫文盛
- Quantitative Measurement of Piezoelectric Coefficient of thin Film Using a Scanning Evanescent Microwave Microscope,
Review of Scientific Instruments, 2008,**79**:(064704)1-4, 赵振利
- Quantitative Research on Higher Order Harmonics in Metrology Beamline,
Frontiers of Electrical and Electronic Engineering in China , 2008,**3**(1):105-109, 周洪军

用户报告

目 录

EXAFS 研究 Eu(III)在氧化钛表面上的吸附.....	谭小丽等(49)
同步辐射分子束质谱研究压力对 Ag/Al ₂ O ₃ 催化氧化 VOCs 的影响.....	李毅等(53)
不同燃烧当量比对于二甲醚燃烧产物的影响研究.....	卫立夏等(59)
Steric Effect in Threshold Photoionization Dissociations of Serine	
Conformers	田善喜等(63)
Tb ³⁺ 掺杂的稀土氟磷酸盐的 VUV 光谱性质	田梓峰等(69)
常用 VUV 光学薄膜材料的光学常数测试与分析.....	薛春荣等(73)
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺ 的合成及真空紫外发光性质的研究.....	沈雷军等(78)
同步辐射在危险品检测中的应用.....	李民强等(85)
极紫外波段正入射多层膜衍射光栅研制.....	张立超等(90)
采用软 X 射线曝光技术制作 256 位分子存储器	刘兴华等 (99)
5000 线/毫米 X 射线透射光栅的研.....	朱效立等(104)
金属 Sm 价带同步辐射光电子能谱研究.....	王鹏等(109)
Ag-Cu 双金属纳米颗粒在玻璃中深度分布及价态变化的研究	杨修春等(113)
XPS and UPS study of O ₂ adsorption on CdZnTe (111)B surface	白旭旭等(121)
金属有机 Co(III)螯合物价轨道的 UPS 测试分析研究	黎龙金等(126)

EXAFS 研究 Eu(III)在氧化钛表面上的吸附

谭小丽* 胡君 王祥科

中国科学院合肥物质科学研究院 等离子体物理研究所 合肥 230031

摘要 用扩展X射线吸收精细结构光谱(EXAFS)研究了溶液中重金属Eu(III)在不同实验条件下的微观结构。EXAFS结果表明, Eu(III)主要是通过共用水合Eu(III)离子的O原子及TiO₂表面上的O原子形成Eu-O键,从而结合到TiO₂固体表面上,其平均Eu-O原子间距为2.40 Å。大部分的Eu在TiO₂表面形成了结构类似于沉淀样品的络合物。这些微观结构信息对研究不同环境下Eu在颗粒物-水界面和溶液中的吸附有重要意义。

关键词 扩展X射线吸收精细结构光谱, Eu, 微观结构, TiO₂, 吸附

重金属是具有潜在危害的重要污染物,它们不能被生物分解,相反可被生物体富集甚至转化为毒性更强的金属-有机化合物[1, 2]。重金属在天然颗粒物、土壤、沉积物上的吸附作用是影响其在环境中的浓度、迁移、转化、生物可利用性及毒性的重要过程。近几年, EXAFS技术已迅速成为国际上研究固液界面吸附的热点之一[2-6]。本文将EXAFS技术与宏观的吸附实验相结合,以水溶液中Eu(III)在TiO₂上的吸附体系为研究对象,对吸附态分子的微观构型以及腐殖酸存在的影响进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 EXAFS 样品的制备及 EXAFS 数据的采集

将分析纯EuO溶于浓HNO₃中加水稀释配制成0.001 mol/L Eu³⁺ (aq) 溶液。加入一定量的NaOH形成Eu(OH)₃沉淀,过滤洗涤后,在室温下干燥数天。Eu₂O₃分析纯(购买)。对于吸附样品,首先将1.0×10⁻⁴ mol/L的Eu(III)分批次(避免沉淀)加入到含有0.01 mol/L NaClO₄的TiO₂的悬浮液中,调节pH=5.0±0.1,震荡数天,吸附平衡后离心,获得吸附Eu(III)后的TiO₂样品,用背景溶液洗去自由Eu(III)离子,室温干燥。对于研究腐殖酸(HA)影响的吸附样品,腐殖酸首先与TiO₂, NaClO₄平衡后,在分批次加入Eu(III)离子。

对于液体样品Eu³⁺(aq)溶液,用微量进样器将液体注入有机玻璃样品槽后固定在EXAFS 测定器上测定;对于Eu(OH)₃固体样品,将研磨之后的固体粉末均匀地涂于胶带上,折叠之后用于EXAFS

* Email address: tanxl@ipp.ac.cn. 国家自然科学基金项目(No.20677058,20501019)的资助。

测定。EXAFS实验测量在中国科学技术大学同步辐射装置(NSRL)的EXAFS实验站进行, 储存环电子能量为0.8 GeV, 平均电流强度为160 mA, 单色器为平面双晶Si (111) 固定出口单色器。对于Eu³⁺ 溶液及吸附样品, 使用荧光模式测试Eu L 吸收边(6977 eV) 的EXAFS谱, 能量扫描范围6877-7620 eV; Eu₂O₃, Eu(OH)₃ 固体采用透射模式测试Eu原子的L吸收边EXAFS谱, 能量扫描范围是6777-7676 eV。

1.2 EXAFS谱的解析

获得的EXAFS谱采用NSRL XAFS软件进行解析。Eu L边吸收谱经过边前背景扣除、归一化、 μ_0 拟合、 $E-k$ 转化后得到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。对图谱采用“曲线拟合法”处理, 得到Eu的近邻原子的配位数 N 、对应的配位原子间距 R 和Debye-Waller 因子 σ^2 等参数。

2 结果与讨论

样品的 Eu L 边 X 射线吸收近边结构图谱见图 1, 所有样品在吸收边 6883 eV 均有一个很强的主吸收峰。说明 Eu 吸附在 TiO₂ 的表面, 且在所有的吸附样品中 Eu 为三价 [2]。

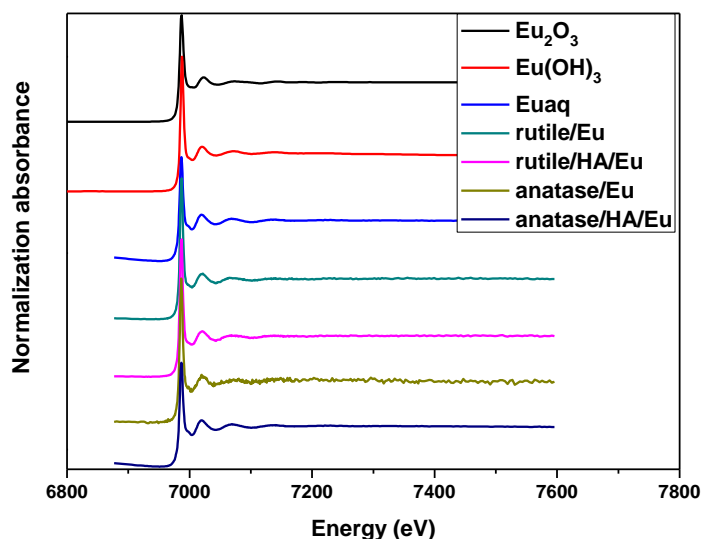


图1 样品的Eu L 边XANES 图谱

图 2 为经过 μ_0 拟合、 $E-k$ 变换所得的 k 空间 EXAFS 谱, 其横坐标是光电子波矢 k , 纵坐标是 EXAFS 谱 $\chi(k)$ 乘以 k^2 权重, 吸附样品的 L 边谱与 Eu³⁺ (aq)和 Eu(OH)₃彼此都很相似, 而与 Eu₂O₃ 标样截然不同。

经过傅立叶变换后得到的FT图谱见图3。横坐标 R 没有经过相移修正, 与实际间距大约相差0.5 Å。从图3可以看出, 酸性溶液Eu³⁺ (aq)和Eu(OH)₃只在1.92 Å 附近有明显的吸收峰; 而Eu₂O₃的第一个吸收峰则出现在1.83 Å 附近。此外Eu₂O₃在3-4 Å附近还有很强的吸收。用曲线拟合法分别对样品

进行分析, 可得到第一层、第二层的拟合结果如配位键种类、配位数 N 、原子间距 R 和Debye-Waller因子(σ^2)以及拟合因子 R_{factor} 等。

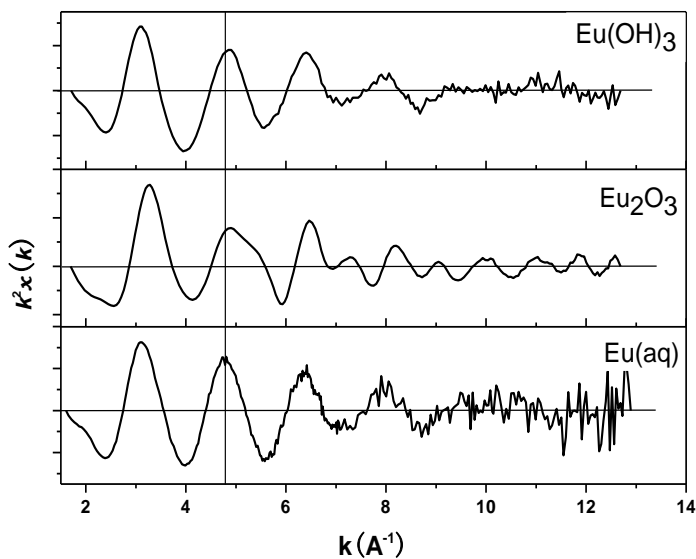


图2 标样的Eu L 边EXAFS图谱

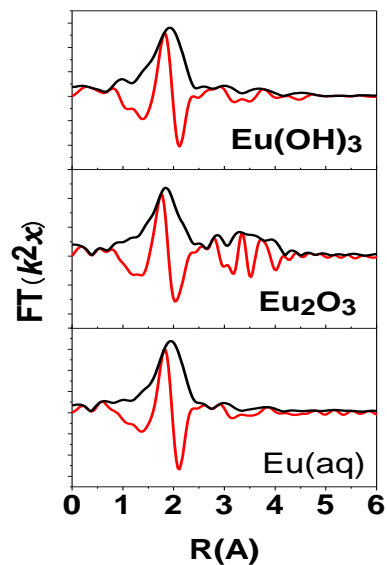


图3 标样的Eu L边EXAFS傅立叶变换图谱

EXAFS图谱的拟合结果表明所有样品距离中心原子Eu(III)最近邻层均为O原子, 第一配位层为Eu-O层。Eu-Eu配位只存在于Eu₂O₃和Eu(OH)₃固体样品中(见图3), 这是由于溶液中Eu(III)比较分散, Eu-Eu之间的作用非常弱, Eu基本上以与O配位的化学形态存在。溶液中Eu³⁺(aq)的Eu-O原子间距约为2.427 Å, 配位数介于8.6-9.8之间。Eu(OH)₃固体的EuO原子间距为2.476 Å, 配位数为9.0, 表明它们配位结构是相似的。Eu₂O₃固体的Eu-O原子间距为2.345 Å, 配位数为6.0, 表明它们配位结构是完全不同的[2, 5]。

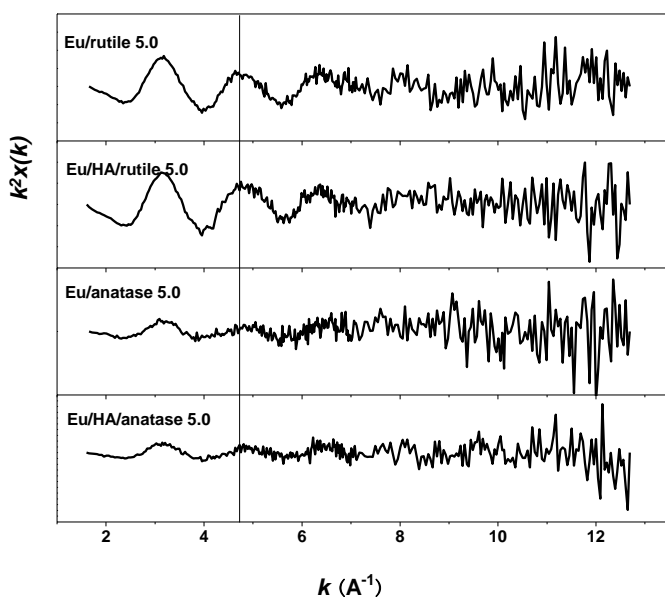


图4 吸附样品的Eu L 边EXAFS图谱

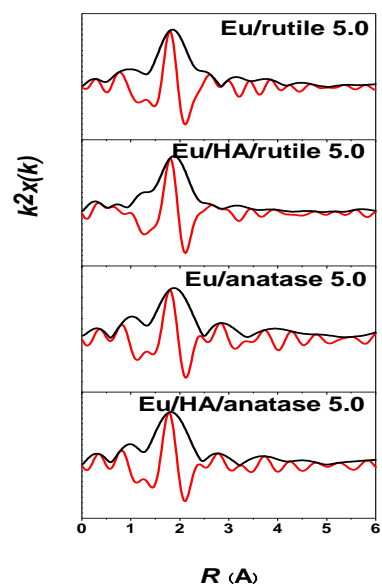


图5 吸附样品的Eu L边EXAFS傅立叶变换图谱

图4, 5为经过 μ_0 拟合、 $E-k$ 变换所得的 k 空间EXAFS谱和傅立叶变换图谱。不同条件下金属的微观结构差异将影响到它们在环境中的行为。对吸附样品的Eu-O的壳层进行拟合, 结果表明Eu-O原子间距约为2.40 Å, 配位数介于6-9之间(未示出)。吸附样品的 $R_{\text{Eu-O}}$ 介于 $R_{\text{Eu-O}}=2.35 \text{ \AA}$ Eu_2O_3 和 $R_{\text{Eu-O}}=2.43 \text{ \AA}$ $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ 之间。说明Eu在 TiO_2 表面是以六配位、七配位的形式络合的。大部分的Eu在 TiO_2 表面形成了结构类似于沉淀样品的络合物。对第二以至后面的配位壳层的拟合, 及深入分析可以获得Eu-C、Eu-Ti的原子间距和配位数[2, 6], 从分子水平推断Eu在不同实验条件下的不同形态及微观结构, 研究腐殖酸对Eu(III)在 TiO_2 上吸附的影响。对了解和预测金属与氧化物络合以及矿物颗粒物上的吸附环境行为有重要意义。

3 结论

EXAFS结果表明, Eu(III)主要是通过共用水合Eu(III)离子的O原子及 TiO_2 表面上的O原子形成Eu-O键, 从而结合到 TiO_2 固体表面上, 其平均Eu-O原子间距为2.40 Å。大部分的Eu在 TiO_2 表面形成了结构类似于沉淀样品的络合物。这些微观结构信息对研究不同环境下Eu在颗粒物-水界面和溶液中的吸附有重要意义。

参考文献

- [1] Rabung, Th.; Stumpf, Th.; Geckeis, H.; Klenze, R.; Kim, J.I. *Radiochim. Acta* **2000**, 88, 711-716.
- [2] Schlegel, M.L.; Pointeau, I.; Coreu, N.; Reiller, P. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4423-4431.
- [3] Sahai, N.; Carroll, S.A.; Roberts, S.; O'Day, P.A. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 222, 198-212.
- [4] Schlegel, M. L.; Pointeau, I.; coreau, N. ; Reiller, P. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 4423-4431.
- [5] Stumpf, T.; curtius, H.; Walther, C.; Dardenne, K.; Ufer, K.; Fanghanel, T. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 3186-3191.
- [6] Montavon, G.; Hennig, C.; Janvier, P.; Grambow, B. *J. Coll. Interf. Sci.* **2006**, 300, 482-490.

同步辐射分子束质谱研究压力对 Ag/Al₂O₃ 催化氧化 VOCs 的影响*

李毅^a, 张秀丽^a, 贺泓^{1)a}, 余运波^a, 袁涛^b, 田振玉^b, 王晶^b, 李玉阳^b

(^a中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; ^b中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要

利用同步辐射真空紫外 (VUV) 光电离源结合分子束质谱 (MBMS) 研究了压力对 Ag/Al₂O₃ 催化氧化 VOCs (乙醇、1-丙醇和 2-丙醇) 的影响。在低压和常压不同条件下, 通过测量光电离质谱 (PIMS) 和扫描光电离效率谱 (PIE), 鉴别了 VOCs 部分氧化的中间产物。结果表明, VOCs 部分氧化在低压条件下容易产生烯烃, 而常压条件下则更容易生成醛和酸。另外, 低压条件下更有利于观察到高活性的中间产物, 如乙烯醇、乙烯酮和丙烯醛。实验结果表明, 压力对 Ag/Al₂O₃ 催化氧化 VOCs 的反应路径有很大影响。

关键词

Ag/Al₂O₃; 挥发性有机化合物; 催化部分氧化; 同步辐射真空紫外光电离质谱

1 引言

催化燃烧作为控制热电厂氮氧化物 (NO_x)、未燃烧碳氢化合物 (HC) 的排放以及消除挥发性有机化合物 (VOCs)、减少汽车尾气排放等的有效手段, 近年来受到越来越多的关注。与传统的火焰或热燃烧相比, 催化燃烧具有高效、低排放、燃烧稳定等优点。对催化氧化的机理进行深入研究, 有助于开发有效控制大气污染的催化剂。

目前, 人们已经对各种催化剂催化氧化 VOCs 进行了研究^[1]。银催化剂是选择性催化氧化乙烯至环氧乙烷唯一的催化剂, 也是氧化乙醇至醛、酮良好的催化剂, 受到一些研究者的关注^[2-6]。Yao 等研究了低浓度乙醇的催化氧化, 发现在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上, 几乎 100% 的乙醇可以氧化为乙醛, 只伴随极少量一氧化碳、乙烯以及乙酸的产生^[2]。Eric 等利用程序升温脱附 (TPD) 和程序升温氧化 (TPO) 研究了 Ag/Al₂O₃ 催化剂上甲醇、乙醇、乙醛、甲酸和乙酸的氧化。结果发现乙醛和乙酸是乙醇的部分氧化产物, 甲酸是甲醇的部分氧化产物^[3]。He 等利用原位漫反射红外光谱 (DRIFTS) 发现乙醛、乙醇、丙烯、1-丙醇和 2-丙醇在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上的部分氧化过程中会在催化剂表面生成烯醇式物种, 这种高活性物种是 HC 选择性催化还原 NO_x 反应的重要中间产物^[4-6]。Taatjes 等利用同步辐射真空紫外光电离质谱研究了 14 种典型纯燃料的 24 种不同火焰以及市售商用汽油的低压火焰, 发现烯醇是 HC 氧化过程中普遍的中间产物^[7]。最近, Qi 等研究丙醇和丁醇的燃烧火焰时也发现了 C₂-C₄ 的烯醇^[8-9], 同时在醇的低温等离子体放电过程中也检测到了烯醇的存在^[10]。另外, Ferguson 等研究发现压力对反应产物有很大影响, 压力的提高有利于氧化反应的进行^[11]。

本文利用同步辐射真空紫外 (VUV) 光电离源结合分子束质谱 (MBMS) 研究了低压和常压下

*国家自然科学基金 (20437010, 20773158); 国家科技部(2007DFA61310)

1) E-mail: honghe@rcees.ac.cn

VOCs(乙醇、1-丙醇和2-丙醇)在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的催化氧化过程。通过测量光电离质谱(PIMS)和扫描光电离效率谱(PIE), 鉴别并比较了 VOCs 在不同压力下部分氧化中间产物的生成。

2 实验部分

2.1 整体式催化剂的制备

首先制备负载量为 4 wt.% 的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂粉体, 具体制备方法参见文献^[5]。然后将粉体催化剂与水混合后制成一定浓度的浆液, 以堇青石蜂窝陶瓷载体为整体催化剂载体(载体外形尺寸为 90 mm x 110 mm, 400 孔/in²), 蘸取足量浆液, 经干燥和 873 K 焙烧 3 h 后, 得到涂层均匀牢固且活性涂层负载量高的整体催化剂, 整体催化剂上 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载量约为 100 g/L。实验中所用负载型蜂窝陶瓷体催化剂体积约为 8.6 ml, 负载的 4 wt.% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂重量约为 1.39 g。

2.2 实验条件

研究在国家同步辐射实验室燃烧实验站进行, 基本实验条件参见文献^[12-13]。在低压和常压条件下分别研究了 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上乙醇、1-丙醇和 2-丙醇的部分氧化反应, 为了检测到高浓度的中间产物, 反应配气为: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2.4\%$ 或 $1\text{-丙醇} = 1.2\%$ 或 $2\text{-丙醇} = 1.2\%$ 、 $\text{O}_2 = 25\%$ 、 $\text{H}_2\text{O} = 24\%$ 、Ar 为平衡气, 总流量为 2000 ml/min。为了与所研究的催化反应装置对接, 对燃烧实验站上的装置进行了部分改造, 如图 1 所示。蒸发器温度控制在 150 °C, 保证 VOCs 的水溶液完全气化。催化剂床层温度由控温仪控制, 最终确定了可以检测到最多种类催化氧化中间体最合适的温度。

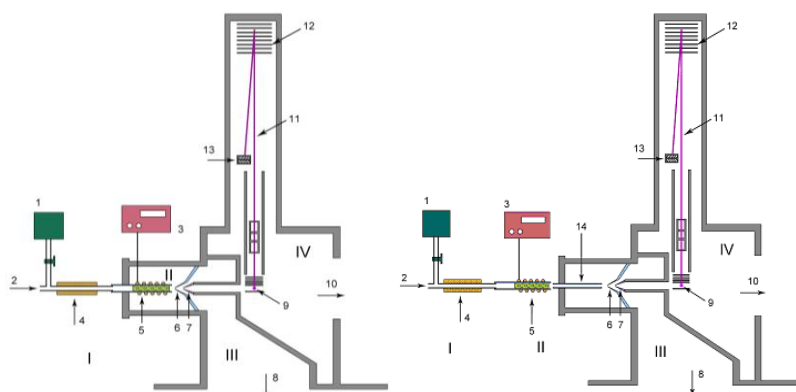


图 1 低压条件 (a) 和常压条件 (b) 实验装置结构示意图

Fig 1. Schematic diagram of the experimental station

(I) 样品注入系统, (II) 催化剂床层, (III) 差分抽气室, (IV) 配有反射式飞行时间质谱仪的光电离室。(1) 注射泵; (2) 载气 He 入口; (3) 控温仪; (4) 蒸发器; (5) 催化剂床层; (6) 顶端开口尺寸为 500 μm 的石英喷嘴; (7) 镍制漏勺; (8) 接分子泵(抽速为 3500 L/s); (9) 电离区域; (10) 接分子泵(抽速为 1600 L/s); (11) 离子轨道; (12) 反射离子束; (13) MCP 检测器; (14) 石英取样管。

混合气体通过自行研制的催化剂评价装置进行反应后, 用特制的耐高温石英喷嘴将产物取样后形成超声分子束, 经差分抽气室和镍制漏勺(skimmer)到达光电离室。超声分子束在光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

垂直方向安装一个自制的反射式飞行时间质谱，用来探测离子。实验固定催化剂评价装置的位置，扫描光子的波长，测量在不同波长下的光电离质谱，通过积分质谱峰的面积，可以得到不同质量的离子随波长（即能量）变化的曲线，该曲线称之为光电离效率谱（PIE），通过测量 PIE 可以得到分子的电离能。与文献的电离能相比较^[14]，可以推导出氧化产物的物质结构。比较各个中间体的离子强度，可以确定反应的主要路径。

3 结果与讨论

3.1 低压和常压下 Ag/Al₂O₃ 催化剂上乙醇的部分氧化

低压和常压下 Ag/Al₂O₃ 催化剂上乙醇的部分氧化实验分别在 330 °C 和 290 °C 下进行。通过对比低压条件和常压条件的实验结果（图略），可以看出，在低压和常压条件下都能检测到大量的乙醛，因而乙醛应该是乙醇部分氧化的主要产物。同时，在低压和常压条件下也都检测到了丙酮和 2-丁烯酮。值得注意的是，利用同步辐射真空紫外（VUV）光电离源结合分子束质谱（MBMS）我们还在低压检测到了乙烯醇，如图 2 所示。从图上可以看出，质量数为 44 的物种有乙烯醇和乙醛，对应的电离能分别为 9.33 和 10.21 eV，与文献值^[14]符合得很好。我们前期原位漫反射红外光谱研究结果^[4-6]表明，在常压下乙醛、乙醇、丙烯、1-丙醇和 2-丙醇的催化氧化反应中，烯醇式物种可以在 Ag/Al₂O₃ 催化剂表面上生成，且有部分脱离表面后可以转化为乙醛。因此，乙烯醇应该是乙醇部分氧化反应的重要中间体。进一步分析实验结果我们发现，乙烯、乙烯酮、乙烯醇和丙烯醛只有在低压条件下才能检测到，而乙酸和乙醚只有在常压下才能检测到。通过以上的分析，我们提出了乙醇在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上催化氧化的反应路径（如框图 1 所示）：低压下，乙醇脱水生成乙烯、氧化生成丙酮、脱氢生成乙烯醇，丙酮进一步脱氢、重整生成丙烯醛，乙烯醇异构生成乙醛，乙醛进一步脱氢生成乙烯酮、分子内脱水生成 2-丁烯酮；常压下，除生成乙醛和少量丙酮、2-丁烯酮外，乙醛氧化得到乙酸，乙醇分子间脱水生成乙醚。比较各个中间体的离子强度，我们可以看出在低压下乙醇部分氧化为乙烯醇或乙醛和乙醇脱水生成乙烯是乙醇转化的两个主要路径。而在上述反应路径中，压力对 Ag/Al₂O₃ 催化氧化乙醇的反应路径有很大的影响。低压下，有利于乙醇在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上脱氢和脱水作用的进行，而在常压条件下，有利于部分氧化反应的进行。另外，低压条件有利于对活泼中间体的观测，如乙烯醇、乙烯酮和丙烯醛。

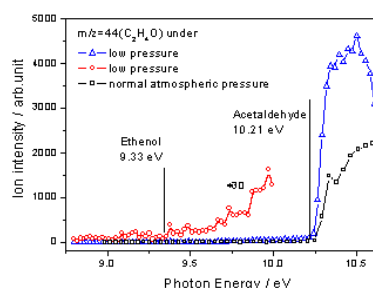
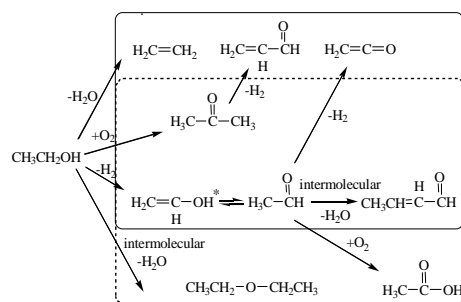


图 2 乙醇在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上催化氧化质量数为 44 的 PIE 谱图

Fig 2. The PIE spectra of $m/z=44$ (C_2H_4O) measured in the flow of the partial oxidation of ethanol over Ag/Al₂O₃ catalyst under low pressure and normal atmospheric pressure.



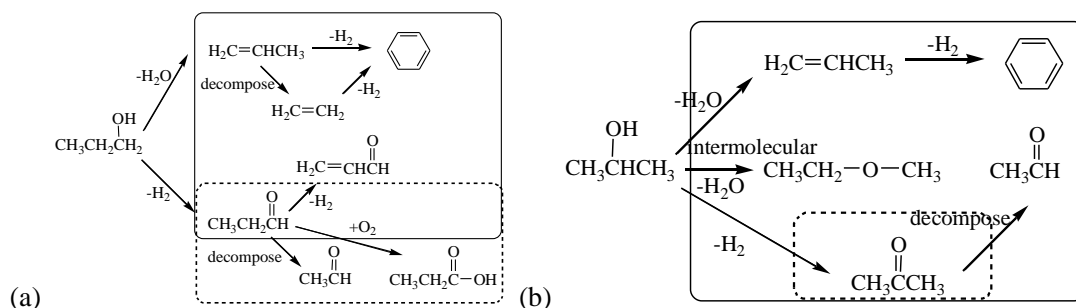
*. only observed under low pressure condition.

框图 1 低压 (实线框) 和常压 (虚线框) 下, 乙醇在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上催化氧化反应路径示意图

SCHEME 1. Formation pathways of the partial oxidation intermediates over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst under low pressure (solid frame) and normal atmospheric pressure (dotted frame).

3.2 低压和常压下 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 1-丙醇和 2-丙醇的部分氧化

为了进一步研究压力对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 VOCs 氧化路径的影响, 我们研究了 1-丙醇和 2-丙醇的氧化反应。低压和常压下 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 1-丙醇的部分氧化实验分别在 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行。低压下, 可以检测到乙烯、丙烯、丙烯醛、丙醛和苯, 常压下可以检测到乙醛、丙醛和丙酸。相应的反应路径如框图 2 (a) 所示。其中丙醛是 1-丙醇部分氧化的主要产物, 在低压和常压条件下都能被检测到, 且是常压下主要的反应中间体。低压下, 1-丙醇脱水生成丙烯, 是主要的反应路径。同时, 一部分丙烯分解生成乙烯, 乙烯脱氢聚合生成苯, 丙醛进一步脱氢生成丙烯醛。常压条件下, 丙醛分解生成乙醛, 氧化生成丙酸。



框图 2 低压 (实线框) 和常压 (虚线框) 下,

1-丙醇(a)和 2-丙醇(b)在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上催化氧化反应路径示意图

SCHEME 2. Formation pathways of the 1-propanol partial oxidation intermediates over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst under low pressure (solid frame) and normal atmospheric pressure (dotted frame).

低压和常压下 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 2-丙醇的部分氧化实验分别在 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行。低压下, 可以检测到丙烯、乙醛、丙酮、甲乙醚和苯, 常压下只检测到丙酮。相应的反应路径如框图 2 (b) 所示。其中丙酮是 2-丙醇部分氧化的主要产物, 在低压和常压条件下都能被大量检测到。低压条件下, 2-丙醇脱水生成丙烯, 是另一个主要的反应路径; 丙烯脱氢聚合生成苯; 丙醇分子间脱水、分解生成甲乙醚; 丙酮分解生成乙醛。

基于以上的分析, 压力对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化氧化 1-丙醇和 2-丙醇的反应路径也有很大的影响。低

压条件下,有利于 1-丙醇和 2-丙醇在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上脱氢和脱水作用的进行,而在常压条件下,有利于部分氧化反应的进行。另外, 低压条件有利于对活泼中间体的观测, 如丙烯醛。

4 结论

利用同步辐射真空紫外 (VUV) 光电离源结合分子束质谱 (MBMS) 研究了在低压和常压不同条件下 Ag/Al₂O₃ 催化剂上 VOCs (乙醇、1-丙醇和 2-丙醇) 的部分氧化。实验结果表明, 压力对 Ag/Al₂O₃ 催化氧化 VOCs 的反应路径有很大的影响。在低压条件下容易发生 VOCs 的脱氢、脱水反应, 而在常压条件下则更容易发生 VOCs 的部分氧化反应。另外, 低压条件更有利于对活泼中间体的观测, 如乙烯醇、乙烯酮和丙烯醛。我们还发现乙醇在 Ag/Al₂O₃ 催化剂上的氧化过程中, 乙烯醇是重要的中间体。

参考文献

- 1 J.J. Spivey. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, 26, 2165-2180.
- 2 Yung-Fang Yu Yao. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1984, 23, 60-67.
- 3 Eric M. Cordi, John L. Falconer. *Appl. Catal. A* 151 (1997) 179-191.
- 4 Y. Yu, H. He, Q. Feng, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 13090-13092.
- 5 Q. Wu, H. He, Y.B. Yu, *Appl. Catal. B* 61 (2005) 121-127.
- 6 H. He, X.L. Zhang, Q. Wu, et al., *Catal. Surv. Asia* (In press).
- 7 C. A. Taatjes, N. Hansen, F. Qi, et al., *Science* 308 (2005): 1887-1889.
- 8 Yuyang Li, Lixia Wei, Fei Qi, et al., *Combustion and Flame* 152 (2008), 336-359.
- 9 Bin Yang, Patrick Oßwald, Fei Qi, et al., *Combustion and Flame* 148(2007), 198-209.
- 10 Jing Wang, Yuyang Li, Fei Qi, et al. *The Astrophysical Journal*, 676 (2008), 416-419.
- 11 H.A. Ferguson, S.A. Mehta, R.G. Moore, et al., *J. Can. Petrol. Technol.* 45 (2006) 49-55.
- 12 F. Qi, R. Yang, B. Yang, et al., *Review of Scientific Instruments* 77 (2006), 084101.
- 13 C.Q. Huang, B. Yang, F. Qi, et al., *Rev. Sci. Instrum.* 76 (2005) 126108.
- 14 P.J. Linstrom, W.G. Mallard, *NIST Chemistry Webbook*, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2003, <http://webbook.nist.gov>.

Effect of the pressure on the catalytic oxidation of volatile organic compounds over Ag/Al₂O₃ catalyst*

Yi Li^a, Xiuli Zhang^a, Hong He^{1)a}, Yunbo Yu^a, Tao Yuan^b, Zhenyu Tian^b, Jing Wang^b, Yuyang Li^b

^a Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, P. R. China. ^b

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

China)

Abstract

The catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs, ethanol, 1-propanol and

* Supported by the National Natural Science Foundation of China (20437010 and 20773158) and the Ministry of Science and Technology of China (2007DFA61310)

1) e-mail: honghe@mail.rcees.ac.cn

2-propanol) over Ag/Al₂O₃ catalyst under low pressure and normal atmospheric pressure was studied with synchrotron vacuum ultraviolet (VUV) photoionization mass spectrometry. The intermediates of partial oxidation under different pressures were identified by the measurements of photoionization mass spectrometry (PIMS) and photoionization efficiency (PIE) spectra. Alkene was preferentially formed under the low pressure condition, while aldehyde and acid were favorably produced under the normal atmospheric pressure condition during the oxidation of VOCs. In addition, the low pressure condition was suitable for observing the active intermediates, such as ethenol, ketene and propenal. The results indicate that the pressure has a significant effect on the oxidation pathway of VOCs over Ag/Al₂O₃ catalyst.

Key words: silver/alumina; VOCs; catalytic partial oxidation; synchrotron VUV photoionization mass spectrometry

不同燃烧当量比对于二甲醚燃烧产物的影响研究*

卫立夏^a, 陈朝阳^a, 黄佐华^{a,1)}, 袁涛^b, 李玉阳^b, 田振玉^b

a 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 西安, 710049

b 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥, 230029

摘要 利用分子束质谱结合真空紫外同步辐射光电离技术研究了二甲醚/氧气/氩气的低压层流预混火焰。通过测量光电离效率曲线, 识别了二甲醚燃烧的中间物种, 包括不稳定的分子及自由基。对比了燃料当量比(ϕ)为 0.8, 1.0 和 1.5 时主要火焰物种的信号强度随取样位置的变化关系。

关键词: 二甲醚; 低压层流; 预混燃烧

1 引言

二甲醚是一种有广泛应用前景的清洁燃料^[1], 近年来二甲醚燃料的燃烧研究主要集中在燃料的基础燃烧和发动机应用两个方面。二甲醚燃烧的实验研究已经有多方面的报导^[2-5], 理论研究已展开^[2,6-10]。

目前为止尚未见到不同燃料当量比对二甲醚火焰化学结构影响的文献报道。本研究通过对低压层流预混二甲醚/氧气/氩气火焰的研究, 探测了火焰的化学结构, 对比了燃料当量比(ϕ)为 0.8, 1.0 和 1.5 时主要火焰物种的信号强度随取样位置的变化关系。

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燃烧实验站进行。实验装置主要由燃烧室、差分室和电离室组成。将计量的二甲醚、氧气和氩气混合之后通入燃烧炉并点燃。

实验中二甲醚/氧气/氩气流量(单位: 毫升·分钟⁻¹)分别为 0.353/1.324/1.324($\phi = 0.8$), 0.429/1.286/1.286($\phi=1.0$)和 0.600/1.200/1.200($\phi = 1.5$)。气体总流量保持为 3.000 毫升·分钟⁻¹; 燃烧室压力保持为 4.0 kPa。

3 实验结果

图 1 是 $\phi = 1.5$ 时二甲醚火焰的一个质谱图。从图中可以看到质荷比(M/Z)为 46、60、74、32, 30、44、42 和 15、28、26、40 等的离子的信号, 它们分别对应于 CH_3OCH_3 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 CH_3OH , CH_2O 、 CH_3CHO 、 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ 和 CH_3 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2/\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ 等。此外, 还可以观察到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ($M/Z = 92$)以及苯甲醛 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ($M/Z = 106$)等较弱的信号峰。

图 2 为 $\phi = 1.5$ 的二甲醚火焰的一组质谱。随着取样位置偏离火焰, 燃料的信号强度逐渐降低, 在 7.0 mm 处, 二甲醚的信号降到几乎为零; 火焰中间物的信号则经历了先增强后减弱的过程。

*基金资助: 国家自然科学基金项目(50521604, 50636040)

1) Email: zhhuang@mail.xjtu.edu.cn

不过，这些信号的最大强度并不同时出现，乙炔和甲醛就是一个很好的例子。在 6.0 mm 之前，甲醛的信号比乙炔的强，而在 7.0 mm 的时候，甲醛的信号几乎为零，此时质谱图中只有乙炔的信号。

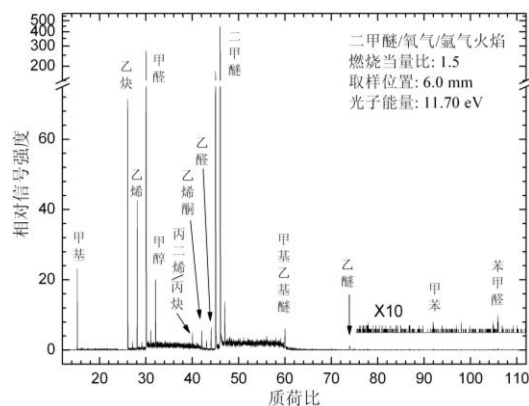


图 1 二甲醚火焰质谱

(燃料当量比 1.5; 光子能量 11.70 eV; 取样位置 6.0 mm)

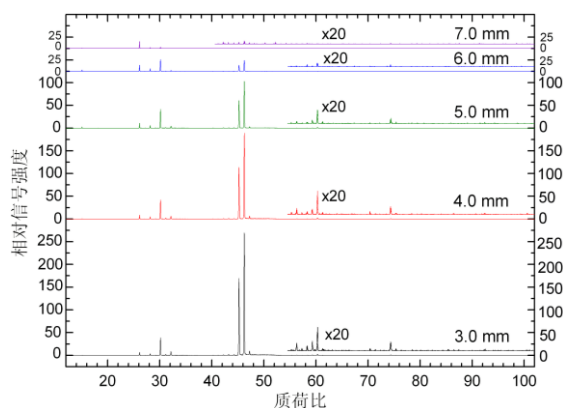


图 2 不同取样位置下二甲醚火焰质谱的比较
(燃料当量比 1.5; 光子能量 11.70 eV)

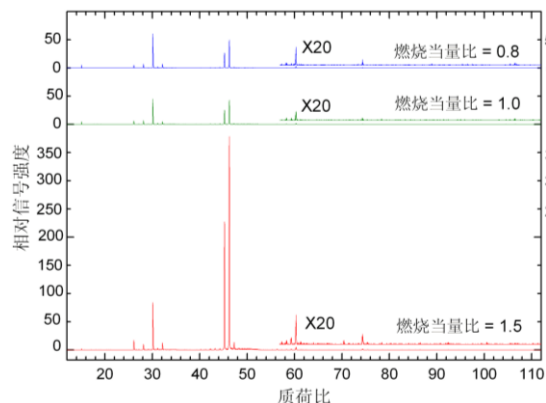


图 3 不同燃料当量比下二甲醚火焰质谱的比较
(光子能量 11.70 eV; 取样位置 4.0 mm)

图 3 是三个当量比的二甲醚火焰质谱的比较。在 $\phi = 1.5$ 的火焰中，二甲醚的信号强度是甲醛信号强度的 4 倍左右；而在 $\phi = 1.0$ 和 $\phi = 0.8$ 的火焰中，二甲醚的信号强度低于甲醛的信号强度。对于 $\phi = 0.8$ 的火焰，此现象更加明显。在 $\phi = 1.5$ 的火焰中，乙炔和乙烯的信号较强，而在 $\phi = 1.0$ 和 $\phi = 0.8$ 的火焰中，这两种分子的离子信号峰与甲醛的信号峰相比已明显减弱。

图 4 是三个当量比的二甲醚火焰主要燃烧物种的摩尔分数曲线。图 5 所示为三个当量比的二甲醚火焰主要 C1 物种的摩尔分数曲线。

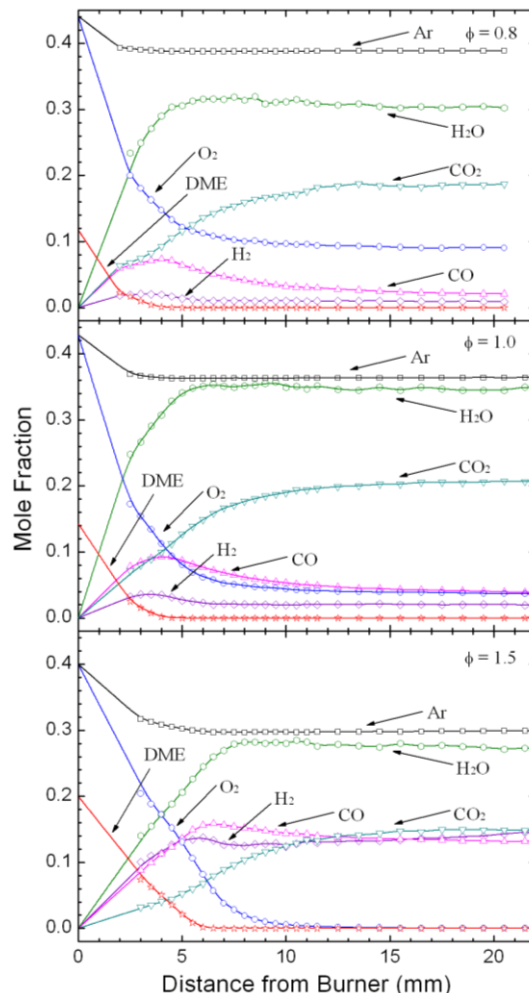


图 4 二甲醚/氧气/氩气火焰中主要燃烧物种的摩尔分数曲线

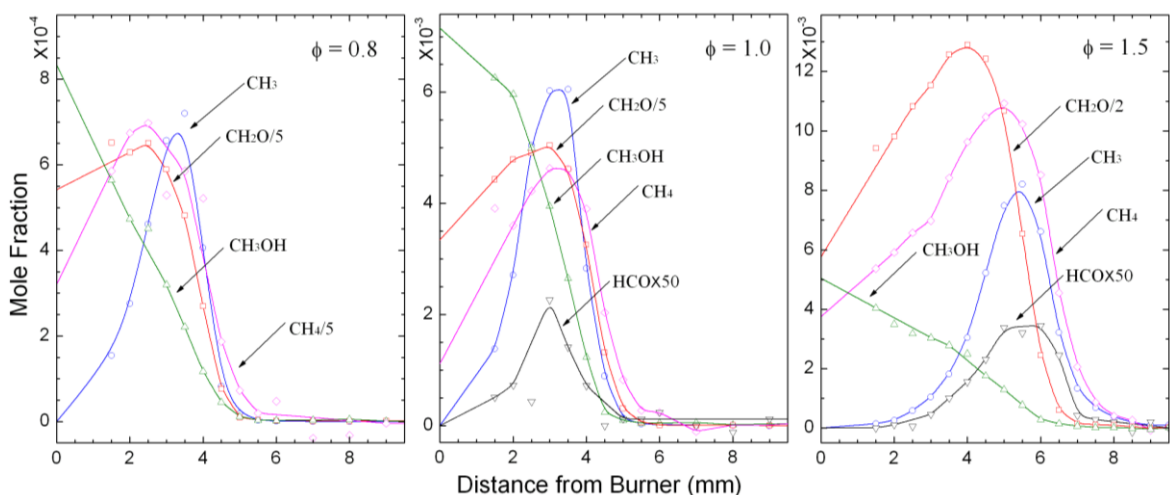
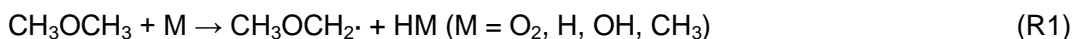


图5 二甲醚/氧气/氩气火焰中主要 C1 物种的摩尔分数曲线

4 分析和讨论

随着燃料当量比的增大，主火焰区与燃烧炉表面的距离也增大，这可以从二甲醚的摩尔分数曲线看出。图 4 中，在 $\phi = 0.8$ 和 1.0 的火焰中，二甲醚的摩尔分数在 4 mm 处即已接近于零，而在 $\phi = 1.5$ 的火焰中，二甲醚的摩尔分数直到 6 mm 处才接近于零。相应地， H_2 和 CO 的摩尔分数及最大值位置也随着燃料当量比的增大而增大。同时， CO_2 与 CO 以及 H_2O 与 H_2 的摩尔分数比也随着燃料当量比的增大而降低，这与宏观上的预测是一致的。

甲醛是二甲醚燃烧的主要 C1 物种，这种有害的燃烧中间产物的生成与燃料分子的消耗有关。火焰中，二甲醚因脱氢和热解而消耗，



在脱氢反应中，二甲醚分子与氧分子、氢原子、羟基等反应，脱去一个氢原子之后形成甲氧基甲基，这个自由基很快分解成为甲醛和甲基，

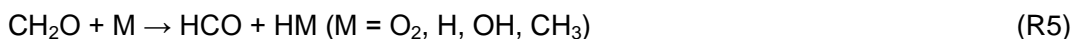


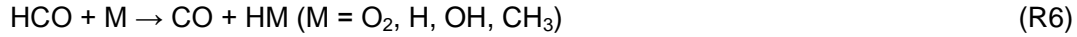
这也可以解释在靠近燃烧炉表面的位置，甲醛具有较高的摩尔分数。R3 并不意味着甲基具有和甲醛一样的摩尔分数曲线。这是因为甲基是一个高活性物种，在火焰中，它可以和更多的分子反应，如



R1 和 R4 的竞争影响着甲烷的摩尔分数。较高的燃料当量比下，二甲醚的摩尔分数较大，此时甲基与二甲醚的反应速率增大，能够生成较多的甲烷。

甲醛通过脱氢反应被消耗，





甲醛连续脱去两个氢原子生成一氧化碳。一氧化碳则被羟基氧化生成二氧化碳，



这是二甲醚燃烧生成二氧化碳的主要途径。

对比不同燃烧当量比条件下 C1 物种的摩尔分数曲线，可以发现甲基、甲烷和甲醛在 $\phi = 0.8$ 和 1.0 的火焰中的最大摩尔分数的位置都比在 $\phi = 1.5$ 的火焰中靠前，而且在 $\phi = 1.5$ 的火焰中，各火焰中间物的摩尔分数曲线都分布在较宽的长度空间内。这些现象与前面提到的主火焰区距离燃烧炉表面的位置随着燃料当量比增大而增大相一致。 $\phi = 0.8$ 的火焰中，C1 物种的摩尔分数比 $\phi = 1.0$ 的火焰中相同物种的摩尔分数低一个量级。

5 结论

通过测量燃料当量比为 0.8, 1.0 和 1.5 的二甲醚预混层流火焰的质谱，分析了不同当量比对二甲醚火焰中甲醛、乙烯、乙炔等的影响；富氧燃烧有利于甲基氧化成甲醛，进而将甲醛最终氧化成一氧化碳和二氧化碳；降低燃料当量比，将影响到乙烯的生成，进而抑制了乙炔的生成。由于乙炔比乙烯稳定，乙烯比乙炔对燃料当量比的变化更敏感。

参考文献

1. Semelsberger T. A., Borup R. L., *J. Power Sources*, **2006**(156): 497–511.
2. Cool T. A., Wang J., Hansen N., Westmoreland P. R., Dryer F. L., Zhao Z., Kazakov A., Kasper T., Kohse-Hoinghaus K., *Proc. Comb. Inst.*, **2007**(31): 285–293.
3. Hidaka Y., Sato K., Yamane M., *Combustion Flame*, **2000**(123): 1–22.
4. Takahashi K., Yamamoto O., Inomata T., Kogoma M., *Int. J. Chem. Kinet.*, **2007**(39): 97–108.
5. Curran H. J., Fischer S. L., Dryer, F.L., *Int. J. Chem. Kinet.*, **2000**(32): 741–759.
6. Song-Charng Kong, *Fuel*, **2007**(86): 1483–1489.
7. Francisco J. S., *Combustion Flame*, **1999**(117): 312–316.
8. Jing-yao Liu, Ze-sheng Li, Jia-yan Wu, Zhi-gang Wei, Gang Zhang, Chia-Chung Sun, *J. Chem. Phys.*, **2003**(119): 7214–7221.
9. 罗马吉, 黄震, 陈志, 吕兴才, 李德刚, *汽车工程*, **2004**(26): 642–647.
10. 郎静, 张煜盛, *内燃机工程*, **2005**(26): 30–34.

Steric Effect in Threshold Photoionization Dissociations of Serine Conformers^{*}

Shan Xi Tian,^{†1)} Jinlong Yang,[†] Hai-Bei Li,[†] Yang Pan,[‡] Taichang Zhang,[‡] and Liusi Sheng,[‡]

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

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

Abstract Steric effect in the threshold dissociative ionizations of serine conformers [CH₂OH-C_αH(NH₂)-C_βOOH] is revealed by high-level *ab initio* calculations combined with our newly developed infrared laser desorption / tunable VUV photoionization mass spectrometry. We find that near the ionization thresholds the C_α-C_β and C_α-C bonds are selectively broken for the respective cationic conformers, yielding the different fragments. Novel dynamic processes, proton transfer and reorientation between the predissociative fragments, are involved in the threshold photoionization dissociations.

Key words Serine, Photoionization dissociation dynamics, Steric effect, Mass spectrometry

The knowledge of the formation, stabilities, and rearrangements of radical-cationic amino acids (RCAAs) is of great importance in chemistry and biology, e.g., disease development^{1,2} and protein sequentiation.³ It is a serious fact that the active RCAAs can induce more subreactions of the irradiation and oxidation damages in living cells.² The ultraviolet photophysics and photochemistry of amino acids can access the RCAA studies in laboratories, using various techniques, e.g., the infrared spectroscopy, microwave spectroscopy, ultraviolet photoelectron (UP) spectroscopy, and mass spectrometry.⁴⁻¹¹ Recently, the dissociative ionization dynamics of several amino acids was investigated both by the vacuum ultraviolet (VUV) photoionization mass spectrometry experiments⁶⁻⁸ and *ab initio* molecular dynamics simulations.¹²⁻¹⁶ However, the dissociative ionization dynamics of amino acids is too complex to be well understood due to the variety of conformations and their intramolecular hydrogen bonds (HBs).^{6-8, 12-16} Here, for the first time, we report an *ab initio* study combined with mass spectrometry for serine [CH₂OH-C_αH(NH₂)-C_βOOH], indicating the significant steric effect in the dissociative dynamics near the ionization thresholds of its different conformers.

Four low-lying conformers of serine (**S1**, **S2**, **S3**, and **S4**) and their cations (**S1**⁺, **S2**⁺, **S3**⁺, and **S4**⁺) are fully optimized at the B3LYP / 6-311++G(2d,2p) level and depicted in Fig. 1. Table 1 lists the relative energies (δEs) and adiabatic ionization

* Supported by NSFC (Grant Nos. 20673105, 10775130) and CAS (Grant No. KJCX2-YW-N07). We thank Dr. F. Qi for help in the experiments.

1) E-mail: sxtian@ustc.edu.cn

potentials (IP_as) predicted at the coupled-cluster CCSD(T) level and the vertical ionization

potentials (IP_v s) calculated with the electron propagator theory within the third-order quasiparticle approximation.¹⁷ All calculations are performed with Gaussian 03 program.¹⁸ A stability order for four conformers of serine is given as $S2 > S1 > S3 > S4$ according to the δE values obtained in this work. The similar orders, $S1 > S2 > S3 > S4$ ^{9,11} and $S1 \sim S2 > S4 > S3$ ¹⁰ have been predicted at the lower levels of theory, indicating a subtle dependence on the theoretical methods in predictions of the conformer stabilities with the extremely small energy differences. Whatever, the dominant existence of these four conformers in gas-phase is proved, not only by the previous studies⁹⁻¹¹ but also our assignment to the UP spectrum¹⁹ with the present IP_v values for valance molecular orbitals (MOs).

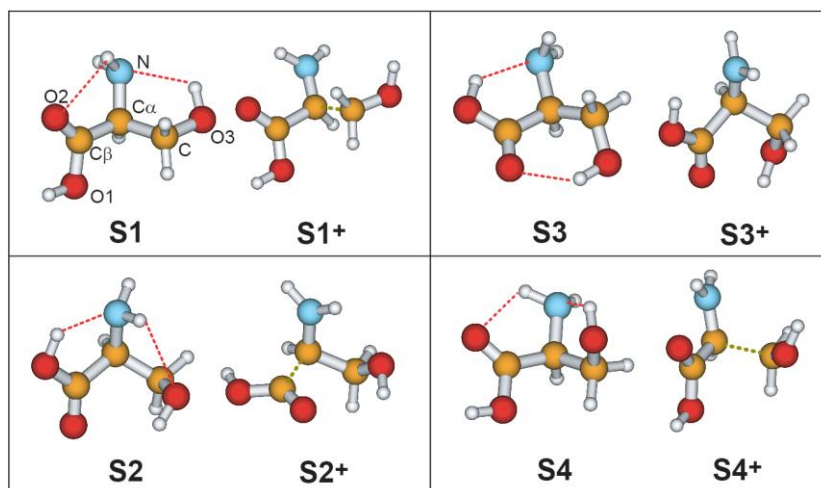


Figure 1. Serine conformers and their cations (red broken lines: intramolecular hydrogen bonds; dark yellow: potentially broken bonds)

It is interesting that different carbon-carbon bonds may be broken in the cationic conformers. As shown in Fig. 1, the bond elongations with respect to the neutral are 0.005 Å ($C_\alpha-C_\beta$) and 0.297 Å ($C_\alpha-C$) in $S1^+$, 0.125 Å ($C_\alpha-C_\beta$) and 0.034 Å ($C_\alpha-C$) in $S2^+$, 0.068 Å ($C_\alpha-C_\beta$) and 0.079 Å ($C_\alpha-C$) in $S3^+$, and 0.006 Å ($C_\alpha-C_\beta$) and 0.294 Å ($C_\alpha-C$) in $S4^+$. Such significant steric effects are not reported prior to this work.

Tendency of dissociations of serine cations is revealed by the present static single-point calculations and no parent species are suspected to be survived upon ionization. It is necessary to investigate whether all cationic conformers are easily (with extremely low barrier) or spontaneously (barrier-free) dissociated, or which fragment is predominant. Both rigid and relaxed potential energy profiles in terms of carbon-carbon bond lengths are plotted in Fig. 2. The rigid profiles (the structures of the moieties except for the selected carbon-carbon bond are fixed in the energy scanning) exhibit the endothermic dissociations, while the relaxed profiles (full optimization of geometries in the energy scanning) imply that the serine cations undergo the low energy barriers less than 5 kcal/mol and their dissociations are exothermic. One can find some energy jumps shadowed in colors along the relaxed profiles. Their characteristics can be clarified by tracking the variances of cationic structures along the relaxed energy profiles. As shown in the inserted schemes of Fig. 2, the proton transfer (PT) processes occur with the elongations of $C_\alpha-C$ bonds to ca. 3.0 Å, 2.5 Å, and 3.1 Å for $S1^+$, $S3^+$, and $S4^+$, respectively (also see Fig. S2 as the supporting information). These points are shadowed in cyan color at their energy profiles.

The yellow area for the dissociation along $C_{\alpha}-C_{\beta}$ bond in $S3^+$ corresponds to a unique reorientation between $\cdot\text{COOH}$ and $(\text{NH}_2\text{CHCH}_2\text{OH})^+$ radicals. An energy barrier ca. 3 kcal/mol should be overcome for the $C_{\alpha}-C_{\beta}$ bond cleavage of $S2^+$. The energetically accessible PT processes during the $C_{\alpha}-C$ bond cleavages of $S1^+$, $S3^+$, and $S4^+$ yield the abundant $(\text{NH}_2\cdot\text{CHCOHOH})^+$ radicals ($m/z = 75$ amu), while the $(\text{NH}_2\text{CHCH}_2\text{OH})^+$ radical ($m/z = 60$ amu) is produced by breaking the $C_{\alpha}-C_{\beta}$ bonds of $S3^+$ and $S2^+$. We think that above steric effects of carbon-carbon bond cleavages and the specific dynamic processes, i.e., PT and reorientation, during the dissociations (see the schemes inserted in Fig. 2) should be closely related to the different spatial intramolecular HBs in the serine conformers and the HB interactions of predissociative fragments. This is also in line with the well-known fact that the PT is the concomitance of the HB interaction.^{4-6, 12, 15}

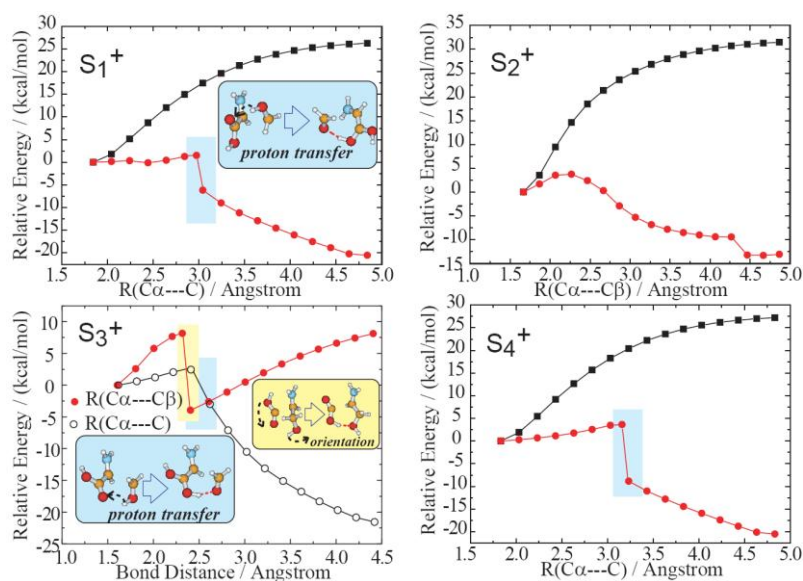


Figure 2. Energy profiles in terms of carbon-carbon distance. For $S1^+$, $S2^+$, and $S4^+$, ■: the rigid scanning profile, ●: the relaxed profile. Only the relaxed energy profiles are shown for $S3^+$.

On the other hand, the thermodynamic calculations at the CCSD(T) level predict the most energetically favorable dissociation channels tabulated in Table 2, and the energies (D_0) of more possible dissociations can be found in the supplementary Table S2. Among of them, only $S2^+ \rightarrow (\text{NH}_2\text{CHCH}_2\text{OH})^+ + \cdot\text{COOH}$ ($D_0 \sim -1.35$ kcal/mol), $S3^+ \rightarrow (\text{NH}_2\text{CHCH}_2\text{OH})^+ + \cdot\text{COOH}$ ($D_0 \sim -5.64$ kcal/mol), or $(\text{NH}_2\cdot\text{CHCOHOH})^+ + \text{CH}_2\text{O}$ ($D_0 \sim -4.70$ kcal/mol) are exothermic, however, the relaxed energy profiles shown in Fig. 2 imply that both $C_{\alpha}-C_{\beta}$ and $C_{\alpha}-C$ bond cleavages seem to be exothermic. Such difference can be interpreted by the HB interactions between predissociative fragments. As shown in Fig. 2 and discussed above, these HB interactions between the fragments result in the potential energy wells where the PT and reorientation processes occur. In general, the thermodynamic data in Table 2 predict that the species with $m/z = 60$ amu, 74 amu, and 75 amu should be predominant in the threshold ionization mass spectra.

Table 1. Relative Energies (δE in kcal/mol), IP_a and IP_v Values (in eV) of Serine Conformers.

	S1	S2	S3	S4
δE^a	0.00	-0.24	0.43	0.47
	(0.00)	(0.06)	(0.85)	(0.39)
IP_a^b	9.02	9.35	9.50	8.99
IP_v^c	10.06	10.05	10.5	9.88

^a The data in the parentheses were obtained at the MP2 / 6-311++ G(d,p) level.¹⁰

^b The experimental IP_a is estimated to be 9.1 ± 0.1 eV from the UP spectrum.¹⁹

^c The experimental IP_v is 10.0 eV.¹⁹

Table 2. Dissociation energies (D_0 in kcal/mol) of serine cations.

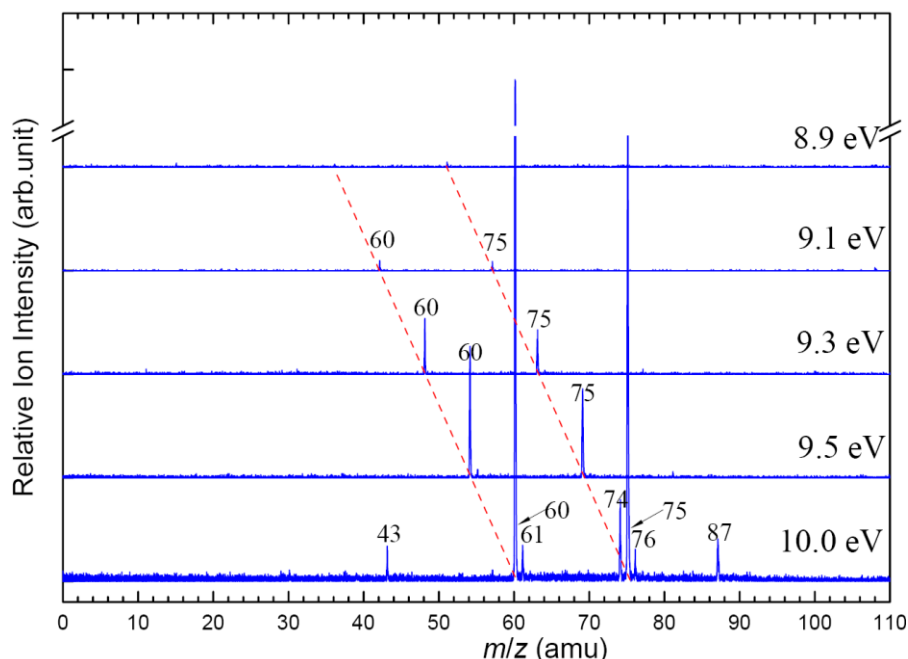
Cations	Dissociations	D_0
S1 ⁺ →	$(NH_2CHCOOH)^+ (m/z=74amu) + \cdot CH_2OH$	19.92
	$(NH_2\cdot CHCOHOH)^+ (m/z=75amu) + CH_2O$	3.00
S2 ⁺ →	$(NH_2CHCH_2OH)^+ (m/z=60amu) + \cdot COOH$	-1.35
S3 ⁺ →	$(NH_2CHCH_2OH)^+ (m/z=60amu) + \cdot COOH$	-5.64
	$(NH_2\cdot CHCOHOH)^+ (m/z=75amu) + CH_2O$	-4.70
	$(NH_2CHCOOH)^+ (m/z=74amu) + \cdot CH_2OH$	8.21
S4 ⁺ →	$(NH_2\cdot CHCOHOH)^+ (m/z=75amu) + CH_2O$	3.15
	$(NH_2CHCOOH)^+ (m/z=74amu) + \cdot CH_2OH$	20.08

To validate the present theoretical predictions, five threshold ionization (i.e., with the impact photon energies near the IP_a values 9.02 eV, 9.35 eV, 9.50 eV, and 8.99 eV for **S1**, **S2**, **S3**, and **S4**) mass spectra of serine were recorded at the VUV photon energies 10.0 eV, 9.5 eV, 9.3 eV, 9.1 eV, and 8.9 eV with our newly developed infrared laser desorption / tunable VUV photoionization mass spectrometry (IR/VUV-PIMS).²⁰ In accord with the above calculations, see Fig.3, no parent cations are observed, whereas two ions ($m/z = 60$ amu and 75 amu) are predominant in the threshold ionization mass spectra and the signal of $m/z = 74$ amu vanishes dramatically at the lower photon energies. The former two types of cationic species are produced via the different $C_\alpha-C$ and $C_\alpha-C_\beta$ bond cleavages and a PT during breaking $C_\alpha-C$ bond, while the latter one corresponds to a direct $C_\alpha-C$ bond cleavage.

In Fig. 3, the latter three spectra with the impact photon energies 9.3 eV, 9.1 eV, and 8.9 eV are possibly of **S1**, **S2**, and **S4** because these photon energies are close to their IP_a values: 9.02 eV (**S1**), 9.35 eV (**S2**), and 8.99 eV (**S4**); only one feasible channel to produce $(NH_2CHCH_2OH)^+ (m/z = 60 \text{ amu})$ is from **S2**⁺, with help of the thermodynamic calculations (see Table 2). The signal intensity of this ion is slightly higher than $(NH_2\cdot CHCOHOH)^+ (m/z = 75 \text{ amu})$, implying more abundances of **S2** in our infrared desorption beam. This is in good agreement with the present calculations of δE , but contrast to the previous results.^{9,11} When the impact photon energy is lower than 9.5 eV, the signal of $m/z = 74$ amu is almost lost, implying the efficient PT process in the dissociations on the potential energy surfaces. On the other hand, with the increase of photon energy,

more dissociation channels of serine cations are open. The cationic fragments with $m/z = 87$ amu, 76 amu, and 61 amu in the 10.0 eV mass spectrum may be formed by releasing the neutral H_2O , $\cdot\text{COH}$, and CO_2 , respectively. A cationic fragment with $m/z = 43$ amu could be formed by deletion of NH_3 from the substantive $(\text{NH}_2\text{CHCH}_2\text{OH})^+$ ($m/z = 60$ amu) after an intrinsic PT to $-\text{NH}_2$ group.

Figure 3. Threshold photoionization mass spectra of serine



To the best of our knowledge, in mass spectrometry, the fragmentation to RCAAs strongly depends on the impact photon energies for aliphatic amino acids, in particular, the smaller cationic species are predominant for the high impact photon energies.⁶⁻⁸ Moreover, multistep mechanisms to produce ions³ and excess internal energies of the parent species also account for such fragmentation. The remarkable merit of our experiments is in that nearly fragment-free mass spectra can be recorded by carefully controlling a Nd:YAG laser beam to generate intact neutral molecules and by effectively tuning photon energy to the ionization threshold at an End-Station of Hefei synchrotron radiation source.²⁰

In summary, the remarkable steric effects and unique proton transfer processes in the threshold ionization dissociations of serine are predicted by the high-level ab initio calculations, satisfactorily interpreting the threshold photoionization mass spectra. The present high-level ab initio study combined with the threshold photoionization mass spectrometry can be promisingly applied to reveal the novel dissociative dynamics on the potential energy surface of the ground-state cation, and enables us to have insights into the stereochemistry of amino acids.

Notes and references

- (1) M. P. Bernstein, J. P. Dworkin, S. A. Sandford, G. W. Cooper and L. J. Allamandola, *Nature* 2002, **416**, 401.
- (2) J. Stubbe and W. A. van der Donk, *Chem. Rev.* 1998, **98**, 705.
- (3) M. Knter and N. E. Sherman, *Protein Sequencing and Identification Using Tandem Mass Spectrometry*, John-Wiley & Sons, Int., New York, 2000.

- (4) E. R. Stadtman, *Annu. Rev. Biochem.* 1993, **62**, 797.
- (5) R. Aebersold and M. Mann, *Nature* 2003, **422**, 198.
- (6) K. W. Choi, D. S. Ahn, J. H. Lee and S. H. Kim, *Chem. Comm.* 2007, **10**, 1041.
- (7) H.-W. Jochims, M. Schwell, J.-L. Chotin, M. Clemino, F. Dulieu, H. Baumgärtel and S. Leach, *Chem. Phys.* 2004, **298**, 279.
- (8) A. F. Lago, L. H. Coutinho, R. R. T. Marinho, A. N. de Brito and G. G. B. de Souza, *Chem. Phys.* 2004, **307**, 9.
- (9) B. Lambie, R. Rameakers and G. Maes, *J. Phys. Chem. A* 2004, **108**, 10426.
- (10) S. Blanco, M. E. Sanz, J. C. López and J. L. Alonso, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2007, **104**, 20183.
- (11) S. Gronert and R. A. O'Hair, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 2071.
- (12) D. Shemesh, G. M. Chaban and R. B. Gerber, *J. Phys. Chem. A* 2004, **108**, 11477.
- (13) L. Rodriguez-Santiago, M. Sodupe, A. Oliva and J. Bertran, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 8882.
- (14) D. Yu, A. Rauk and D. A. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 1789.
- (15) S. X. Tian and J. Yang, *J. Chem. Phys.* 2007, **126**, 141103.
- (16) A. Gil, S. Simon, L. Rodriguez-Santiago, J. Bertrán and M. Sodupe, *J. Chem. Theor. Comput.* 2007, **3**, 2210.
- (17) J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* 1996, **104**, 7599.
- (18) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, et al. *Gaussian 03*; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, Version B.04. 2003.
- (19) P. Cannington and N. S. Ham, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1983, **32**, 139.
- (20) Y. Pan, T. Zhang, X. Hong, Y. Zhang, L. Sheng and F. Qi, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 2008, **22**, 1619.

Tb³⁺掺杂的稀土氟磷酸盐的 VUV 光谱性质

田梓峰, 梁宏斌*, 李岚, 苏锵*

(生物无机及合成化学教育部重点实验室, 光电材料与技术国家重点实验室, 中山大学化学与化学工程学院, 广州, 510275)

摘要

我们研究了 NaRFP_{0.4}: Tb³⁺ (R=Gd, Y) 荧光粉的真空紫外光谱性质发现, 样品在 172 nm 处有较强的吸收以及在此波长激发下显示较强的发射, 我们对此样品进行优化得到了最佳组成是 NaGd_{0.3}Y_{0.5}Tb_{0.2}FPO₄, 此样品展示了以下优良性质: 较低的合成温度, 172 nm 光激发下较强的绿光发射, 比 PDP 商用绿粉 Zn₂SiO₄: Mn²⁺ 更短的余辉时间, 较好的发光热稳定性以及较均匀的粒径, 因此, NaGd_{0.3}Y_{0.5}Tb_{0.2}FPO₄ 荧光粉是一类在等离子平板显示 (PDP) 上非常有应用前景的绿色荧光粉。

关键字: PDP, VUV, Tb³⁺, 氟磷酸盐

1. 实验结果及讨论

1.1. VUV-UV 光谱性质

我们用高温固相法合成了系列样品 NaGd_{0.8-x}Y_xFPO₄: 0.2Tb³⁺ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8)^[1]。图.1 为 NaGd_{0.8}Tb_{0.2}FPO₄ 荧光粉的 VUV-UV 激发和发射光谱图, 样品在 VUV-UV 光下展示了较强的发射, 如在 172 nm 和 214 nm 光激发下, 产生一些较强的来自 Tb³⁺ ⁵D₄ 的发射峰, 由于 Tb³⁺ 离子之间发生 ⁵D₃, ⁷F₀ → ⁵D₄, ⁷F₆ 交叉弛豫, Tb³⁺ ⁵D₃ 呈现弱的发射。

NaGd_{0.8}Tb_{0.2}FPO₄ 荧光粉在 160-280 nm 范围显示了较强的吸收, 220 nm 和 260 nm 处的吸收分别归因于 Tb³⁺ 的最低自旋允许和自旋禁戒跃迁 5d 轨道吸收。^[2] 272 nm 处的出现 Gd³⁺ ⁸S_{7/2} → ⁶I₇ 跃迁吸收, 表明了存在从 Gd³⁺ 到 Tb³⁺ 的能量传递。

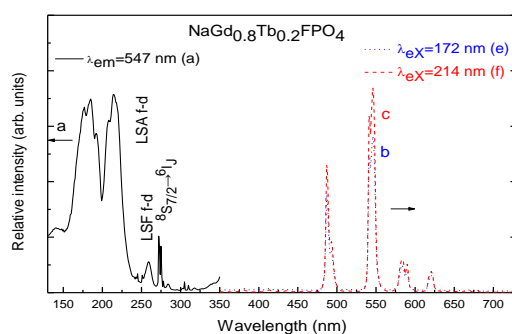


图.1 NaGd_{0.8}Tb_{0.2}FPO₄ 的 VUV-UV 激发和发射光谱图

1.2. 发光优化

我们发现 NaGd_{0.8}Tb_{0.2}FPO₄ 荧光粉中 Gd³⁺ 被 Y³⁺ 取代能增强其发光, 我们研究了一系列样品 NaGd_{0.8-x}Y_xFPO₄: 0.2Tb³⁺ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7) 在 172 nm 光激发下发光强度随

国家自然科学基金项目 (973 项目) 2007CB935502, 国家自然科学基金 2007CB935502 广东省科技计划: 2005A10609001 资助, E-mail: cesbin@mail.sysu.edu.cn

Y^{3+} 的取代量 X 的变化,发现随着 Y^{3+} 的取代量的增加,荧光粉的发光强度逐渐增强,在 $X=0.5$ 时发光最强。

对于固溶体的发光,一般基质离子的取代会造成晶格的扭曲从而会影响激活剂的发光性质及强度的变化。^[3] 我们研究发现, Y^{3+} 的取代对 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ 跃迁的发射峰的峰宽没有明显变化,而且不同 J 值的发射强度比例没有明显的影响,这可能是由于 Gd^{3+} , Y^{3+} 二者相似的离子半径(在八配位体系中, $R_{Y(III)} = 1.02\text{\AA}$, $R_{Gd(III)} = 1.05\text{\AA}$),因此 Y^{3+} 的取代不会造成明显的晶格扭曲。

因此, Y^{3+} 的取代 $NaGd_{0.8-x}Y_xTb_{0.2}FPO_4$ 荧光粉的发光变化不是归因于晶体结构和晶格的变化。所以,我们来考察发光基质离子 Gd^{3+} 的影响,我们知道 Gd^{3+} 在 172 nm 左右有着丰富的能级, Gd^{3+} 在 $LiYF_4$ 中有处于 178 nm, 175 nm, 172 nm, 171 nm 的吸收能级,^[4] Gd^{3+} 在 $NaGd_{0.8-x}Y_xTb_{0.2}FPO_4$ 中应该有着相似的吸收能级,因此在 172 nm 处除了 Tb^{3+} 的 5d 轨道吸收外,还有存在 Gd^{3+} 的 4f 吸收,因此会猝灭 Tb^{3+} 的发光,另一方面,来自 Gd^{3+} 6G , 6I , 6P 的紫外发射常扮演中间态的角色,能敏化 Tb^{3+} 的发光,因此, Tb^{3+} 的发光在一个合适的 x 值展现最强的发光。

另外,研究发现,随着 x 值的增加, $NaGd_{0.8-x}Y_xTb_{0.2}FPO_4$ 荧光粉 XRD 衍射峰的强度随着 X 增加,显示其结晶度也增了,因此荧光粉的无辐射跃迁的可能性也将减少,发光随之增强。

因此,对于优化组成的 $NaGd_{0.3}Y_{0.5}Tb_{0.2}FPO_4$ 荧光粉,与商用日产绿粉 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 进行比较,如图. 2 左图所示的激发和发射光谱。 $NaGd_{0.3}Y_{0.5}Tb_{0.2}FPO_4$ 荧光粉在 172 nm 出显示较强的吸收,在 172 nm 激发下的发光强度大约是 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 的 92%。

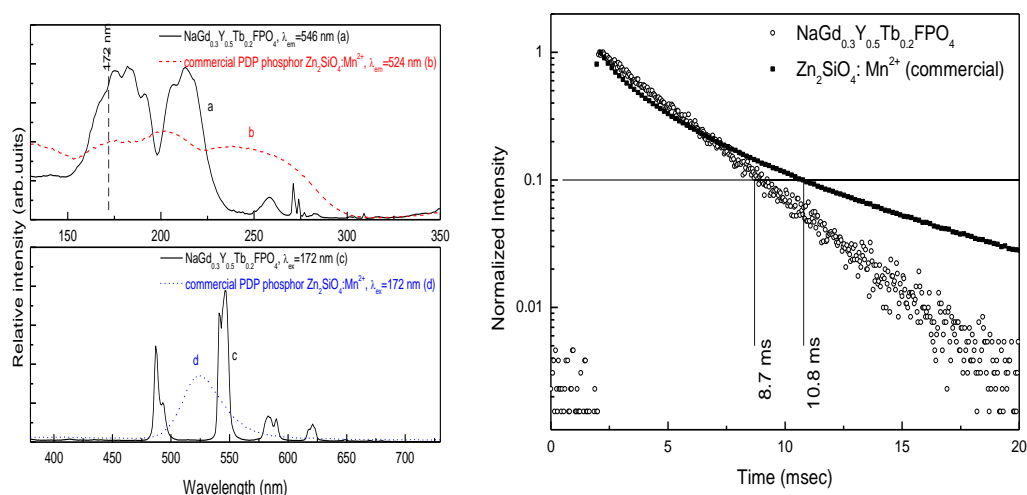


图. 2. $NaGd_{0.3}Y_{0.5}Tb_{0.2}FPO_4$ 荧光粉与商用绿粉 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 的发光(左图)及其寿命(右图)比较图

从余辉时间来说, $NaGd_{0.3}Y_{0.5}Tb_{0.2}FPO_4$ 荧光粉是优于 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, 如图. 3 右图所示, 样品 10% 余辉时间 8.7 毫秒短于商用绿粉的 10.8 毫秒。荧光粉 10% 余辉时间是一个重要的性能指标, 长的余辉时间将导致快速的运动画面出现托影, 严重影响画面质量。 $NaGd_{0.3}Y_{0.5}Tb_{0.2}FPO_4$ 荧光粉较短的余辉时间因此更能符合应用要求。

1. 3. 荧光粉的热稳定性

如前所述, 良好的热稳定性也是荧光粉一个重要的应用指标, 如图. 3 左图所示, 在 273 nm

和 260 nm 光激发下的发光强度随温度变化关系图，从图中可以看出，荧光粉在 273 K 到 420 K 范围内的发光显示出良好的热稳定性，能满足商业应用的要求

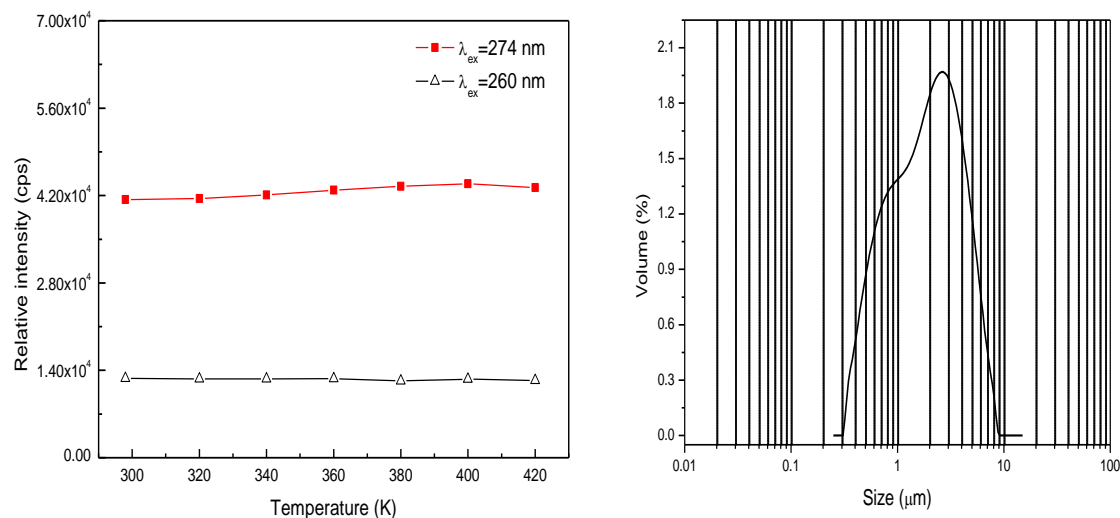


图. 3. 左图: NaGd_{0.3}Y_{0.5}Tb_{0.2}FPO₄在 273 nm 和 260 nm 光激发下的发光随温度变化; 右图: NaGd_{0.3}Y_{0.5}Tb_{0.2}FPO₄荧光粉的粒径分布图

1. 4. 荧光粉的粒径分布

从应用角度来看，荧光粉颗粒粒径对其发光性质有着重要的影响，通常，较统一的颗粒形貌和大小合适的粒径能有效地改善其发光性质^[5]，因此，软化学方法，比如喷雾热解^[6]，溶胶-凝胶^[7]，共沉淀^[8]用来合成荧光粉。而传统的高温固相法也有其优点，比如，合成的有利于发光的微米颗粒，制备简单有利于工业化。如图. 3 右图所示粒径分布显示 80% 的粒子处于 0.6-4.6 微米的范围，其平均粒径为 2.3 微米。因此，对于我们高温固相合成的氟磷酸盐，其形貌应该能满足 PDP 应用的要求。

2. 结论

高温固相法合成了 Tb³⁺ 掺杂的 NaRFP₄ (R=Y, Gd) 荧光粉，为了寻找其应用于 PDP 的可能性，我们研究了其真空紫外光谱性质和荧光衰减特性。荧光粉在 160-230 nm 有较强的吸收，我们对其进行了优化，得到了最佳组成为 NaGd_{0.3}Y_{0.5}Tb_{0.2}FPO₄ 粒径较均匀的颗荧光粉粒，其平均粒径大约为 2.3 微米，这个样品在 172 nm 光激发下有较强的绿光发射，10% 荧光衰减时间为 8.7 毫秒，明显短于商用绿粉 Zn₂SiO₄: Mn²⁺，另外，荧光粉的发光显示出良好的热稳定性，基于这些优良的发光特性，NaGd_{0.3}Y_{0.5}Tb_{0.2}FPO₄ 荧光粉可以考虑应用于 PDP 的候选材料。

参考文献

- [1] Z.F. Tian, H.B. Liang, L. Li, Q. Su, B. Guo, G.B. Zhang, Y.B. Fu, *J. Mater. Res.*, 2008, **23**, 1537.
- [2] Z.F. Tian, H.B. Liang, H.H. Lin, Q. Su, B. Guo, G.B. Zhang, Y.B. Fu, *J. Solid State Chem.* 2006, **179**, 1358.

- [3] Z.L. Wang, H.B. Liang, L.Y. Zhou, H. Wu, M.L. Gong, Q. Su, *Chem. Phys. Lett.* 2005, **412**, 315.
- [4] V. A. Dzuba and O. P. Sushkov, *Phys. Rev. A.* 2002, **66**, 032105.
- [5] Y.C. Kang, M.A. Lim, H.D. Park, M. Han, *J. Electrochem. Soc.* 2003, **150**, H7.
- [6] K.Y. Jung, Y.C. Kang, *Mater. Lett.* 2004, **58**, 2161.
- [7] H.S. Lai, B.J. Chen, W. Xu, Y.H. Xie X.J. Wang, W.H. Di, *Mater. Lett.* 2006, **60**, 1341.
- [8] Chung-Hsin Lua_ and Wei-Tse Hsu, Bing-Ming Cheng, *J. Appl. Phys.* 2006, **100**, 063535

VUV spectral properties of Tb³⁺ doped rare earth fluorophosphates phosphors

Zifeng Tian, Hongbin Liang*, Lan Li, Qiang Su*

MOE Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry, State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

Abstract : We present the VUV-vis spectroscopic properties of NaRFPO₄:Tb³⁺ (R = Gd, Y). Because the samples show intensive absorption near 172 nm and bright emission, the composition of the phosphors has been further optimized and obtained an ideal phosphor NaGd_{0.3}Y_{0.5}Tb_{0.2}FPO₄. This phosphor exhibits favorable characteristics such as a lower preparation temperature, an intensive emission under 172 nm excitation, a shorter decay time ($\tau_{1/10} = 8.7$ ms) in comparison with the commercial green PDP phosphor Zn₂SiO₄: Mn²⁺ ($\tau_{1/10} = 10.8$ ms), a good thermal stability for luminescence performance and a uniform particle size around 2.3 μ m. Hence the phosphor NaGd_{0.3}Y_{0.5}Tb_{0.2}FPO₄ can be considered as a promising green phosphor in PDPs.

The work is supported by the National Basic Research Program of China (973 Program) (Grant No. 2007CB935502), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20571088), and the Science and Technology Project of Guangdong Province (Grant No. 2005A10609001)

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

常用 VUV 光学薄膜材料的光学常数测试与分析*

薛春荣^{*1, 2} 易葵¹ 齐红基¹ 范正修¹

(1 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800,

2 常熟理工学院江苏新型功能材料实验室, 常熟 215500)

摘要: 在国家同步辐射真空紫外实验站测定了真空紫外领域常用的基底材料和 6 种大带隙的氟化物薄膜材料在 120nm—300nm 的透射率光谱曲线, 为了精确确定真空紫外波段的光学常数, 用商用 lambda900 光谱仪测量了它们在 190nm—500nm 范围的透射率光谱曲线, 两者相结合标定透射率的准确值; 用包络法和模拟退火相结合研究了它们折射率和消光系数, 以及影响透射率和光学常数的主要因素, 为 VUV 光束线光学元件的研制、测量与技术发展、为真空紫外技术与应用研究提供了参考。

关键词 真空紫外, 同步辐射, 氟化物材料, 光学特性

1 引言

同步辐射在世界领域所取得的突破性进展, 促使短波段诸方面的研究工作迅速发展, 同步辐射的出现对光学元件的发展起到极大的推动作用, 是研究光学材料的强有力工具。尤其在真空紫外波段, 元件的性能越来越好。但 VUV 波段材料吸收系数普遍很大, 该波段的测量还存在一些问题。本文研究了真空紫外领域常用的 6 种大带隙的氟化物薄膜材料, 为 VUV 光束线光学元件的研制、测量与技术发展、为进一步设计和制作真空紫外薄膜系统、发展真空紫外技术与应用研究提供了参考。

2 VUV 光学薄膜的基底特性

基底在薄膜系统中是基本的要素之一, 不同的光学特性要求对应不同的基底材料。迄今为止所知真空紫外基底材料中, MgF₂、CaF₂、LiF 真空紫外波段透光性能最好¹⁻³, 因此我们研究了这几种常用的基底材料, 给出了它们的光学特性和在 VUV 波段的截至波长, 测量了常用基底材料在 120nm—500nm 的透过率, 给出了它们在 120nm—500nm 的折射率和消光系数, 并对常用基底的使用范围和特点进行了一定的比较。

图 1 是实验测得的 MgF₂ 单晶的光谱图, 图 2 是根据图 1 计算出的光学常数, 可见, 其折射率和消光系数都相对较低, 这使得它是紫外区最常用的低折射率材料。

* 基金项目: 国家自然科学基金 (60678004) 资助项目

通讯作者: 易葵 e-mail: kyi@siom.ac.cn

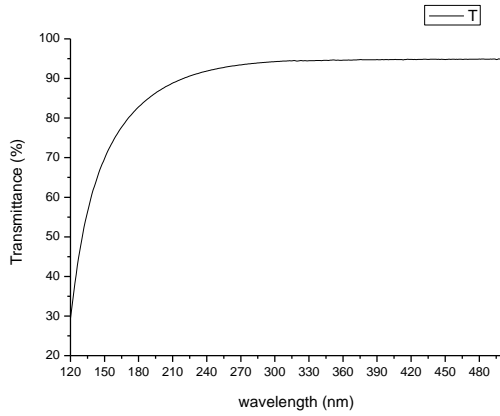


图 1 3mm 厚 MgF_2 基底的透过率 T

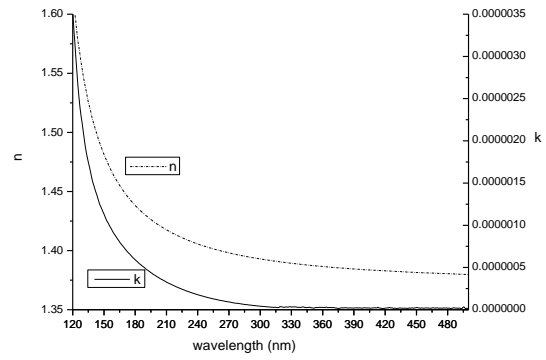


图 2 由 T 决定的 MgF_2 基底的光学常数

图 3、图 4 是氟化钙单晶的透过率和光学常数。可见， CaF_2 晶体和氟化镁晶体具有类似的特性。

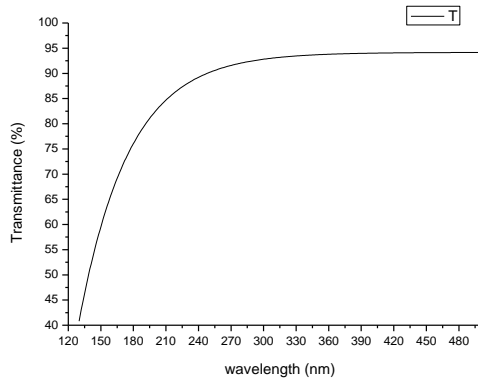


图 3 3mm 厚 CaF_2 基底的透过率 T

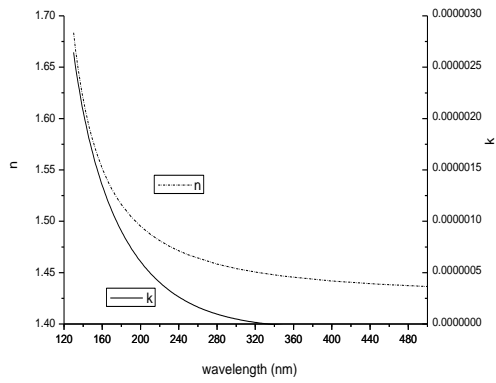


图 4 由 T_m 得到的 CaF_2 基底的光学常数

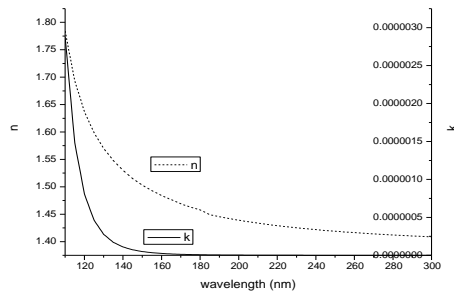


图 5 LiF 晶体的折射率和消光系数

图 5 是氟化锂单晶(LiF)的光学常数的光谱曲线，它在真空紫外有优良的透过率，在高能量激光辐照环境中，产生色心，在 105—120nm 和 165—280nm 波段，透射率大大降低。

3 VUV 光学薄膜的材料特性

图 6、图 7 是 6 种氟化物材料的透过率。由图 6、图 7 可以看出，对于高折射率薄膜，干涉峰比较明显，而对于低折射率薄膜，由于薄膜与基底的折射率相差较小，峰谷的起伏不明显，为了更清楚的看到干涉峰，减小光谱范围，图 7 (b) 作了 150—500nm 的光谱曲线。

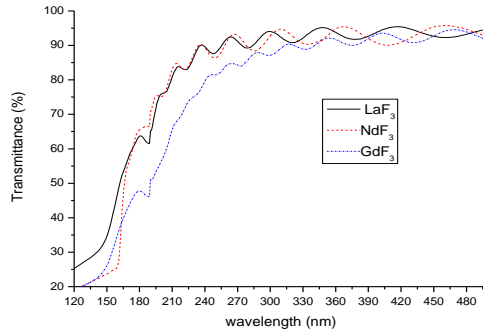


图6 三种高折射率氟化物单层膜的透过率

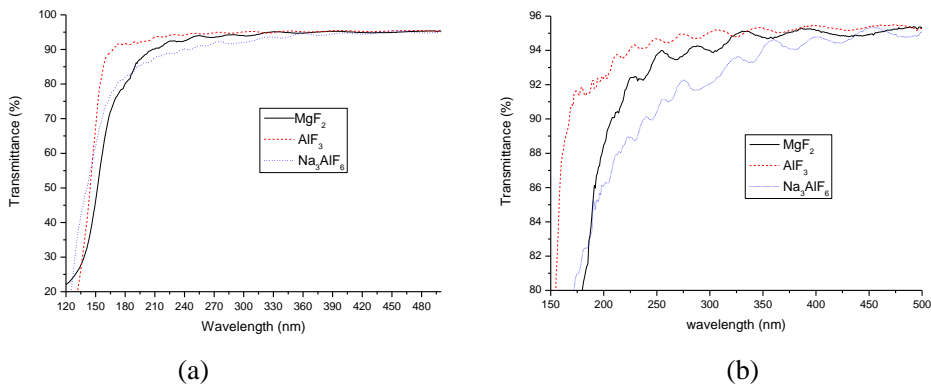


图7 (a) 三种低折射率氟化物单层膜的透过率 (120—500nm)
(b) 三种低折射率氟化物单层膜的透过率 (150—500nm)

由图 6 和图 7 可以看出，在长波段范围，干涉峰明显，可以利用包络法计算薄膜的光学常数。包络法根据薄膜在一定光谱区域内的透射比曲线及其包络线计算薄膜光学参数，该方法简单易行，在计算薄膜的光学常数时得到大量的研究和应用。但对于所研究的所有薄膜，在短波段吸收较大，干涉峰不明显，所以对于短波段范围，在计算薄膜光学常数时用包络法计算会误差很大，甚至无法计算。为此，我们采用了模拟退火算法，模拟退火⁴⁻⁶在给定的区间内搜索与理论曲线最吻合的光谱曲线，大大提高了所计算光学常数的精确度。评价函数为 $\Delta = (T - T_m)^2$ ，T 为理论值，T_m 为实验值。图 8、图 9 是求出的 6 种氟化物材料的折射率。图 10、图 11 是求出的 6 种氟化物材料的消光系数。

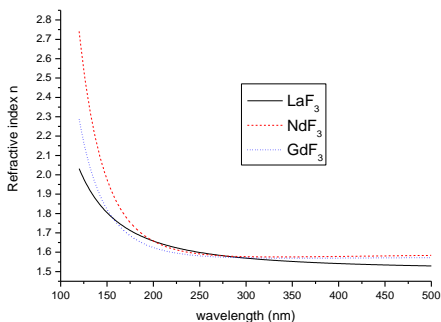


图8 三种高折射率氟化物单层膜的折射

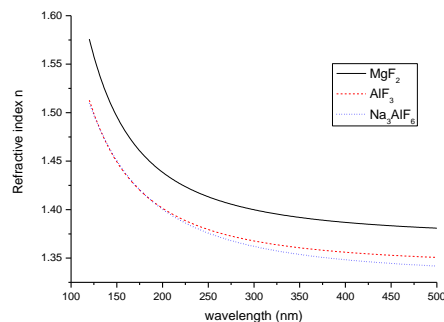


图9 三种低折射率氟化物单层膜的折射率

由图 8、图 9 可以看出，三种高折射率薄膜的折射率在 120—500nm 范围约为 1.5—2.8，而三

种高折射率薄膜的折射率在 120—500nm 范围约为 1.3—1.6，高低折射率薄膜的折射率相差较大，在膜系设计中可以组成高低折射率材料对设计各种实用的薄膜器件。

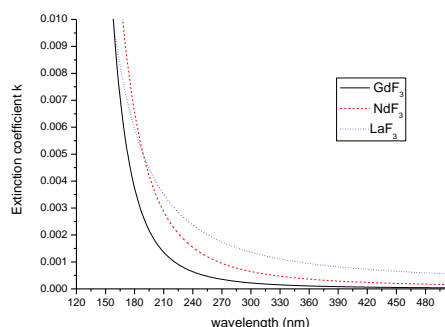


图10

图10 三种高折射率氟化物单层膜的消光系数

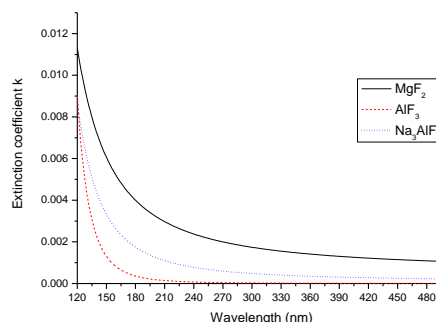


图11

图11 三种低折射率氟化物单层膜的消光系数

由图 10、图 11 可以看出，所研究的所有材料在短波段吸收较大，在长波段吸收较小，对于高折射率薄膜材料，在 200nm 以下波段吸收很大，200nm 以上波段吸收较小；对于低折射率薄膜材料，在 160nm 以下波段吸收很大，180nm 以上波段吸收较小；相比而言，高折射率薄膜材料的吸收比低折射率薄膜材料的吸收大 10 倍以上。因此在组成膜系时，膜系的吸收主要来自高折射率薄膜⁷⁻⁹。

4 结论

通过对真空紫外领域常用的基底材料和 6 种大带隙的氟化物薄膜材料的研究可以看出，在真空紫外波段氟化镁单晶是可选择的重要的基底材料；6 种高低折射率薄膜材料在膜系设计中可以组成高低折射率材料对设计各种实用的薄膜器件，而在高低折射率对组成的多层膜系中，膜系的吸收主要来自高折射率薄膜材料。

不足之处是由于 VUV 波段材料吸收系数普遍很大，常用的荧光分光光度计无法检测，在缺乏价格昂贵的真空紫外光谱仪的情况下，在国家同步辐射真空紫外实验站测得的 VUV 透射率光谱曲线误差较大，表现为测得光谱的吸收较大，干涉峰不明显，另外到目前为止还不能测量整个 VUV 波段的反射率，因此根据实验数据推导的材料的光学常数误差可能偏大，希望能通过实验站的进一步发展和完善来解决。

参考文献

1. 纪慎功, 李艳红. 真空紫外波段光学晶体材料的研制 [J]. 人工晶体学报, 2000,(S1)
2. Russ DeLong, CERAC Coating Materials News. [R] Volume 12 Issue 2, June, 2002:1-4
3. 邵萌. MgF₂ 和 KLTN 晶体的光学性质研究[D]北京工业大学, 2006.
4. 刘细成. 透射光谱法测量薄膜参数的研究[D]四川大学, 2003
5. 廖清君, 王植恒, 王磊, 周传宏, 赖成军, 刘细成. 模拟退火法在吸收薄膜的椭偏反演算法中的应用[J]. 光学学报, 2002,(06).
6. 乔明霞. 薄膜光学常数和厚度的透射光谱法测定研究[D]四川大学, 2006

7. J. I. Larruquert, R.A.M. Keski-Kuha, Multilayer coatings with high reflectance in the extreme-ultraviolet spectral range of 50 to 121.6 nm[J], Appl. Optics, 38(7), 1231-1236(1999)
8. S. Niisaka, M. Otani, R. Biro, et al. "Development of optical coatings for 157nm lithography. I. Coating materials," [J]. Appl. Opt. 41(16),3242-3247(2002)
9. St. Guenster et al. "VUV optics development for the ELETTRA storage ring "[R] Proceedings of the 2004 FEL Conference, 233-236.

Analysis of Optical Property for Several VUV Thin Film Materials

XUE Chunrong^{1, 2} Yi Kui² Qi Hongji² FAN Zhengxiu²

(1 Jiangsu Laboratory of Advanced Functional Materials, Changshu Institute of Technology, Changshu Jiangsu 215500 china)

2 Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800 china)

Abstract : In this paper, high-refractive-index materials such as LaF₃、NdF₃、GdF₃ and low-refractive-index materials such as MgF₂、AlF₃、Na₃AlF₆ single thin films are deposited by a resistive-heating boat at different deposited rates and specific substrate temperatures on single crystal MgF₂ substrates. Transmittances of all fluoride thin films are measured through business spectrometer in the ambient atmosphere and measured under vacuum through Synchrotron radiation in the wavelength region from 120nm to 500nm. The optical constants of these materials are determined from Envelope method and photometric measurements through an process of simulated annealing which matches the calculated and measured values of the transmittance. All this work play an important role in the design and manufacture of cost-effective, mechanically and optically stable optical coatings for the VUV region.

Key words: vacuum ultraviolet, Synchrotron Radiation, fluoride materials, optical properties

Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺的合成及真空紫外发光性质的研究

沈雷军^{1*}, 赵增祺¹, 万作波¹, 周永勃¹, 张国斌²

(1. 包头稀土研究院, 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: 采用高温固相反应及共沉淀法合成 Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺_X (X=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9) 黄色系列粉末状发光材料。经 X 射线衍射分析产物为单相, 属立方晶系, 其结果与 JCPDS 标准卡 (88-2047) 相符。分析了两种方法合成的粉末样品的 SEM 照片, 发现共沉淀法不仅能降低合成温度, 对细化粉体晶粒及粒度也有较大作用。检测了材料的真空紫外激发光谱和发射光谱。发现, Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ 的真空紫外激发光谱, 在 100nm-300nm 范围内呈三个带状峰, 峰值分别在 126nm、177nm 和 230nm 附近。随着 Ce³⁺ 含量 X 由 0.1 增加到 0.5, YAG:Ce³⁺ 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, 呈现明显的浓度淬灭现象。

关键词: YAG:Ce³⁺ 真空紫外 发光

钇铝石榴石 Y₃Al₅O₁₂ (简称 YAG), 具有优良的导热性和机械强度以及良好的物理化学性质, 耐高强度辐照和电子轰击等, 被广泛用作激光和发光的基质材料^[7]。

在 Y₂O₃-Al₂O₃ 体系中存在三种不同的晶相, 其中 Y₃Al₅O₁₂ (YAG, 钇铝石榴石相), 属立方晶系。另外两种中间相为 YA1O₃ (YAP, 钇铝钙钛矿相) 和 Y₄Al₂O₉ (YAM, 钇铝单斜相)。传统的以 Y₂O₃、Al₂O₃ 为原料的固相化学反应法中, 由于受固相化学反应动力学因素的影响。反应需要在较高的温度下进行且需要较长的时间。随着煅烧温度的升高, 经历了由 Y₂O₃、Al₂O₃ → YAM → YAP → YAG 的多个相转变过程。到 1300℃ 才可观察到 YAG 相的形成, 1600℃ 才能得到单相 YAG。而软化学合成可以在较低温度下得到 YAG 相, 因而从 20 世纪 80 年代到现在一直受到人们的重视, 并得到了广泛的研究^[6]。

Ce 的电子结构为 [Xe]4f¹, 由于其 5d 态的能量较低, 和 4f 态的较高能级重叠了, 所以 4f 电子被激发后就到了 5d 态。而 5d 态受基质晶场的强烈影响, 所以在不同的基质中, Ce³⁺ 的吸收谱和荧光谱很不一样。到目前为止, 已有大约 300 种掺 Ce³⁺ 的化合物的光谱性质被研究过。

20 世纪 70 年代人们就已对 YAG 荧光粉进行了研究, 当时的主要应用领域是飞点扫描仪, 即利用 Ce³⁺ 发光具有超短余辉的特点^[8]。1996 年 7 月 29 日日亚化学公司研究发现, 发黄光的钇铝石榴石荧光粉配合发光二极管产生的白光可用来照明。它是利用蓝光 LED 照射荧光物质以产生与蓝光互补的黄光, 再利用透镜原理将互补的蓝光、黄光予以混合, 产生白光。之后人们对 Ce 掺杂的钇铝石榴石复合氧化物体系的发光材料的光谱性质进行

了大量的研究^[1,3,6,10]，但有关Ce³⁺掺杂的Y₃Al₅O₁₂的真空紫外光谱性质报道较少。

我们采用高温固相反应及共沉淀法合成Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺黄色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。

1 实验

1.1 样品的制备

1.1.1 高温固相反应合成样品：按一定的摩尔比，称取固体 Y₂O₃ (99.99%)、Al(NO₃)₃·9H₂O (AR)、CeO₂(99.99%)试剂，在玛瑙研钵中充分研磨混合均匀，装入刚玉坩埚，置于二硅化钼高温电阻炉内升温至 1500~1650℃，灼烧 6~8 小时合成。

1.1.2 共沉淀法合成样品：按一定的摩尔比，称取固体 Y₂O₃ (99.99%)、CeO₂(99.99%)，用 HNO₃(AR)充分溶解成透明溶液；再按一定的摩尔比，称取固体 Al(NO₃)₃·9H₂O (AR)，用去离子水充分溶解成无色、透明溶液；将以上三种溶液混合，充分搅拌均匀待用。按一定的摩尔比，称取固体 C₂H₁₁N₃O₅ (AR)，用去离子水充分溶解成无色、透明溶液；将上述混合溶液以一定的速度滴加到 C₂H₁₁N₃O₅ 溶液中，边滴边搅拌，滴定完成后，调节 PH 值到 8，继续搅拌一小时，放置沉淀 24 小时后抽滤、洗涤，得到沉淀前驱体，至于烘箱中，在 80℃烘干。

将干燥的前驱体制粉、过筛后，放置电阻炉中在 1200℃~1350℃下灼烧 3~5 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，用日立 S3400N 扫描电镜观察粉末样品的颗粒形貌；在中国科技大学同步辐射国家实验室分析样品的真空紫外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 1600℃合成的掺 Ce³⁺的 Y₃Al₅O₁₂样品的 XRD 图，图 2 为共沉淀法 1350℃合成的掺 Ce³⁺的 Y₃Al₅O₁₂样品的 XRD 图。从图中看出，两种方法合成的 Y₃Al₅O₁₂样品结构基本一致，合成产物都为单一 Y₃Al₅O₁₂物相，结构属立方晶系，其结果与 JCPDS 标准卡 (88-2047) 相符，可见，采用共沉淀法可有效降低 Y₃Al₅O₁₂的合成

温度。 Ce^{3+} 离子的引入不改变 $Y_3Al_5O_{12}$ 的结构，而是进入晶格取代 Y^{3+} 的位置，形成发光中心。

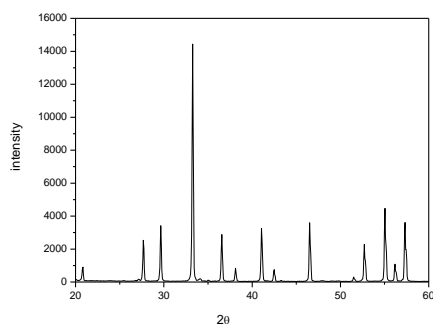


图 1

图 1. 高温固相反应 1600°C 合成的 $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 的 XRD 图

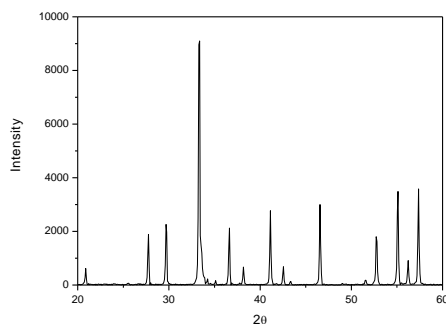


图 2

Fig.1 XRD spectrum of $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ synthesized by the conventional solid state reaction in 1600°C

图 2. 共沉淀法 1350°C 合成的 $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 的 XRD 图

Fig.2 XRD spectrum of $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ prepared by co-precipitation method in 1350°C

2.2 形貌分析

图 3 为高温固相反应 1600°C 合成的 $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 粉末的 SEM 照片，图 4 为共沉淀法 1350°C 合成的 $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 500 倍 SEM 照片，对比两张照片，可以看出，图 3 结晶颗粒大小不一，且粉体粒度不均匀；而图 4 结晶颗粒细小均匀，粉体粒度均匀有致。可见，共沉淀合成 $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 粉末，不仅能降低合成温度，对粉体本身的物理性能也有较大改善。



图 3

图 3. 高温固相反应 1600°C 合成的 $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 粉末的 SEM 照片

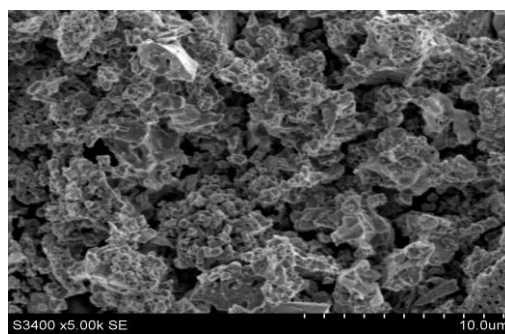


图 4

Fig.3.SEM photography of $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ synthesized by the conventional solid state reaction in 1600°C

图 4. 共沉淀法 1350°C 合成的 $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ SEM 照片

Fig.4.SEM photography of $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ synthesized by co-precipitation method in 1350°C

2.3 光谱分析

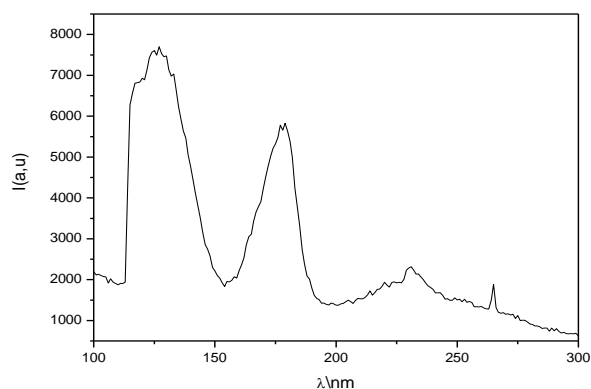


图 3. $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 的真空紫外激发光谱

Fig.3VUV excitation spectrum spectrum of $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$

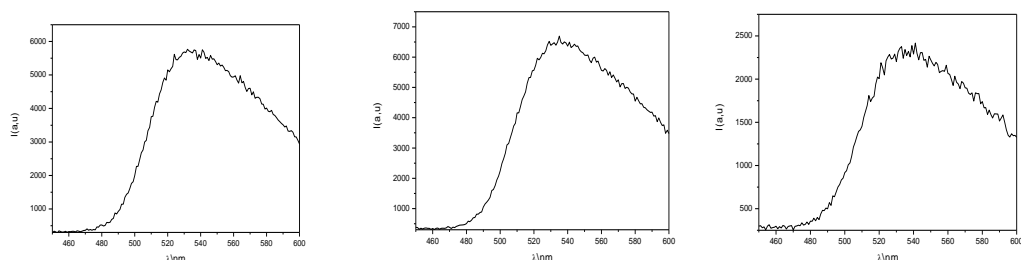


图 4. $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 的真空紫外发射光谱

Fig.4VUV emission spectrum spectra of $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$

图3. 为 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 的真空紫外激发光谱，从图中看出，在100nm-300nm范围内， $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 的激发光谱有三个带状峰，前两个很强，峰值分别在126nm和177nm左右，第三个较弱的峰峰值在230nm附近，从图中可以看出，该峰由若干个尖峰组成， Ce^{3+} 在 $Y_3Al_5O_{12}$ 晶格中取代十二面体中心的 Y^{3+} 的格位，受 $Y_3Al_5O_{12}$ 立方晶场的影响， Ce^{3+} 的5d态发生分裂产生多个子能级，从而吸收紫外光发生 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁时，产生图3中若干个相应的吸收带。而127nm和174nm的激发带的能量已经超过YAG的禁带宽度($\sim 6.5eV^{[4]}$)，因而这个激发带起源不仅与 Ce^{3+} 离子的本征激发有关，而且可能与YAG的价带到导带吸收和 Ce^{3+} 的局域能级到YAG导带非局域Bloch能级的跃迁有关。^[8]

分别用波长126nm、177nm及230nm的光激发样品，均产生主峰在530nm~540nm之间的宽带发射光谱如图4，从图中看，此宽带峰是不对称的。我们知道 Ce^{3+} 的基态由两个能量差约为 $2000cm^{-1}$ 的能级组成，因此由 Ce^{3+} 离子最低的5d stark能级向基态的荧光发射实际上由两个发光峰组成，分别对应于 $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 和 $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 跃迁，实验观察到YAG: Ce^{3+} 晶体

的发射光谱呈现出较宽的不对称的发射带, 是因为Ce³⁺离子同YAG晶格间具有强的电声子耦合导致两个发光峰部分重叠所致。在不同波长光激发下发射带宽度及强度有所变化, 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. Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺_x (X=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9) 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 Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺_x (X=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9)

X	发射光谱 (λ _{ex1} =126nm)		激发光谱 峰值 λ _{ex1} /nm	激发光谱 强度 I/a. u.	发射光谱 (λ _{ex2} =230nm)		激发光谱 峰值 λ _{ex2} /nm	激发光谱 强度 I/a. u.	发射光谱 (λ _{ex2} =230nm)		激发光谱 峰值 λ _{ex2} /nm	激发光谱 强度 I/a. u.
	峰值 λ _{em} /nm	强度 I/a. u.			峰值 λ _{em} /nm	强度 I/a. u.			峰值 λ _{em} /nm	强度 I/a. u.		
	0.1	535.23	6695.3	126.16	6584.2	536.44	574907	177.36	5947.7	541.11	2187.9	232.22
0.3	521.45	6187.4	126.37	7352.4	521.25	6187.9	178.43	5671.2	531.23	2145.5	230.13	1973.3
0.5	528.67	7600.1	127.00	7699.1	533.07	5788.1	179.29	5828.9	532.26	2423.2	231.17	2457.2
0.7	534.00	6151.5	126.21	5925.0	532.16	4827.3	177.66	4791.8	544.47	2367.3	230.55	2308.8
0.9	539.19	5946.8	125.33	2253.8	540.00	5944.4	178.03	1489.0	539.89	1760.1	229.16	1911.7

随着Ce³⁺含量X由0.1增加到0.5, 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YAG : Ce³⁺荧光粉中, Ce³⁺取代晶格中Y³⁺的位置形成激活中心, 随铈含量的增加, 发光中心的数量逐渐增加, 发光强度增强; 但当铈含量过大时, 引起浓度淬灭, 发光强度降低。

3. 结论

1. 两种方法合成的 Y₃Al₅O₁₂ 样品结构基本一致, 合成产物都为单一 Y₃Al₅O₁₂ 物相, 结构属立方晶系, 其结果与 JCPDS 标准卡(88-2047)相符。Ce³⁺离子的引入不改变 Y₃Al₅O₁₂ 的结构, 而是进入晶格取代 Y³⁺的位置, 形成发光中心。

2. 采用共沉淀法不仅可有效降低 Y₃Al₅O₁₂ 的合成温度, 对细化粉体晶粒及粒度也有较大作用。

3. Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺的真空紫外激发光谱, 在 100nm-300nm 范围内呈三个带状峰。前两个很强, 峰值分别在 126nm 和 177nm 左右, 起源不仅与 Ce³⁺离子的本征激发有关, 而且可能与 YAG 的价带到导带吸收和 Ce³⁺的局域能级到 YAG 导带非局域 Bloch 能级的跃迁有关; 第三个较弱的峰峰值在 230nm 附近, 属 Ce³⁺离子 4f - 5d 跃迁时产生的吸收带。

4. 随着 Ce³⁺含量 X 由 0.1 增加到 0.5, YAG : Ce³⁺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, 呈现明显的浓度淬灭现象。

参考文献:

- [1] Zhou Y H, Lin J, Yu M. Synthesis—dependent luminescence properties of $Y_3Al_5O_{12}$: Re(Re= Ce, Sm, Tb) phosphors[J]. Materials Letters. 2002, 56: 633-637.
- [2] Moazynaki M, Ludziejewski T, Wolaki D et al. Properties of YAG:Ce Scintillation[J]. Nuclear Instrument and Methods in physics Research A 1994, 345: 461-467.
- [3] Kang Y C, Lenggoro I W, Park S B et al. YAG:Ce Phosphor Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis[J]. Materials Research Bulletin. 2000, 35(5): 789-798.
- [4] Tomiki T, Akamine H, Gusiken M et al. Center in $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) single Crystal[J]. Journal of the physical. Society of Japan, 1991, 60(7): 2437-2445.
- [5] Blasse G, Bril A, Investigation of some Ce^{3+} -activated Phosphor [J]. Journal of Chemical Physics, 1967, 47(12): 5139-5145.
- [6] Li Yongxiu, Min Yulin, Zhou Xuezheng, et al. Coating and Stability of YAG: Ce^{3+} phosphor Synthesized Using Inorganic-organic Hybrid Gel Method [J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 19 (11): 1169-1174.
- [7] Ding Zhili, Chen Shong, Han Jiecai. Comparison for Properties of Yttrium Aluminum Garnet Nano— sized Powder Prepared by Different Methods [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2005, 33(3): 380-385.(in Chinese)
- [8] Huang Chaohong, Zhang Qingli, Zhou Dongfang, et al. Excitation and Luminescence Properties of Ce^{3+} : YAG Single Crystalline Scintillator [J]. Journal of Synthetic Crystals (人工晶体学报), 2003, 32(4): 295-299. (in Chinese)
- [9] Liu Ruxi, Shi Jingren. Study of Formulation and Mechanism of Yttrium Aluminum Garnet Phosphors for Use in White Light Emitting Diodes [J]. Journal of the Chinese Rare Earth society(中国稀土学报), 2002, 20(6): 495-501. (in Chinese)
- [10] LI Xia, Liu Hong, Wang Jiyang, et al. Synthesis of Yttrium Aluminium Garnet(YAG) Nano-sized Powders by Mixed Solvo-thermal Method [J]. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 2004, 19(5): 1168-1172. (in Chinese)

Synthesis of Ce^{3+} Doped $Y_3Al_5O_{12}$ and its VUV Spectral Characteristics

Shen Leijun¹, Zhao Zengqi¹, Wan Zuobo¹, Zhou Yongbo¹, Zhang Guobin²,

(Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014010, 2. National Synchrotron Radiation Laboratory University of Science and Technology of China, Hefei 230029)

Abstract The $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}_X$ ($X=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) samples were synthesized by the

conventional solid state reaction method as well as co-precipitation method. XRD analysis shows that synthesized samples are all a single-phase (cubic structure), which is consistent with the JCPDS standard card (88-2047). From the SEM analyses, the use of co-precipitation method decreases the synthesis temperature of the samples, and results to fine grains and particles in these materials.

In the VUV excitation spectrum of Ce^{3+} in YAG, three stripped peaks are found at 126nm, 177nm and 230nm, respectively. there is a wide asymmetry stripped peak at about 530nm~540nm resulted from the two transition of $5d \rightarrow ^2F_{5/2}$ and $5d \rightarrow ^2F_{7/2}$ of Ce^{3+} in the all emission spectrums. The intensity of emission spectra of $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}_x$ ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) increases as x increases from 0.01 to 0.05 and then decreases when x increases from 0.05 to 0.09 further. The phenomenon accords with characteristic concentration quenching.

Key words: YAG VUV Luminescent

基金项目：内蒙重点科技攻关项目（20050205），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

同步辐射在危险品检测中的应用

李民强¹⁾ 路巍¹⁾ 孙柏¹⁾ 刘锦淮^{1),*} 潘国强²⁾

(1中国科学院合肥智能机械研究所 合肥 230031

2 中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230027)

摘要: 利用白光X射线能量色散方法和面阵CCD探测器同步辐射X射线衍射方法对TNT、海洛因、食盐样品进行研究。结果表明这两种方法所得实验结果与X射线标准衍射卡片比较符合,它们都可以用于危险品的快速检测,而且同步辐射实验结果可以为白光X射线能量色散探测系统衍射效率的提高提供可靠的对比数据和理论基础。

关键词: 同步辐射, 能量色散, 白光X射线, 危险品

1 引言

目前已经有多种毒品/爆炸物的检测手段和方法,如X射线透视检测法、中子分析检测法、核电四极矩共振(NQR)法、气相分析方法、生物检测法等^[1-3],但这些方法都存在着不同程度的不足。

当前,能量色散的X射线衍射成像技术(EXDT)更加广泛的被用来进行物质的鉴别^[4-6],该技术与单色光空间分辨的XRD区别在于它用白光(连续波长)X射线照射样品,在某个固定的角度下,不同晶面对不同波长的X射线发生衍射^[7],用具有能量分辨的探测器测量散射线的能量,可以得到样品的相干散射谱。该方法的优点在于利用了X光源的全波段辐射,光源利用率大幅度提高;能量色散X射线衍射方法在测量过程中不需转动样品和探测器,对系统光路调节的要求相对较低,避免了定位困难,可以大幅度缩短检测时间。

同步辐射是一种先进的光源,具有亮度高、频谱范围宽、准直性好等优点,同步辐射产生的X射线要比常规X射线的亮度高3-4个量级,可以大大提高信号强度,提高检测的灵敏度,缩短检测时间,提高检测效率。

本文分别采用白光X射线和同步辐射X射线作为光源,用具有能量分辨的半导体探测器和面阵CCD探测器作为检测器对TNT、海洛因和食盐样品进行两组实验,并将实验结果与标准X射线衍射卡片进行对比,探索同步辐射在危险品快速检测中的应用,为国内发展基于该方法的危险品探测技术提供实验依据。

2 实验

2.1 样品来源

海洛因和TNT由公安部下属单位提供,为常见走私毒品和爆炸物,食盐是普通食用细盐。

2.2 白光X射线能量色散实验

本实验利用TNT、海洛因、食盐进行了白光X射线能量色散实验,实验所用的仪器是

*国家自然科学基金重点项目(10635070)资助

E-mail: jhliu@iim.ac.cn

本课题组自行研制的设备。X 射线发生器: Cu 靶: 50 kV, 100 mA; 能谱检测器为堪培拉公司的高纯锗探测器, 配套的多道分析器 InSpector 2000 和 GENIE 2000 能谱获取软件。

2.3 面阵 CCD 探测器同步辐射 X 射线衍射实验

本实验共进行了四种样品的实验, 分别是 TNT, 海洛因, 食盐, 食盐和 TNT (1: 1) 混合物。实验是在中国科学技术大学国家同步辐射实验室的 X 射线衍射与散射实验站进行的, 实验所用的衍射仪是 Huber 八圆 X 射线衍射仪, 信号的探测利用 MarCCD165 面探测器。它的优点是可以一次接受多个衍射面的信号, 效率高, 信号采集速度快。

3 实验结果和讨论

3.1 X 射线能量色散技术检测危险品实验

图 1 是 TNT, 海洛因, 食盐的白光 X 射线能量色散的曲线图, 三个曲线中都存在占据 764, 844, 1626, 1833 能道衍射峰, 它们对应于 Cu 和 Mo 的元素峰。从图中可以看出三个样品的白光 X 射线能量色散曲线图有着明显的区别, 除了 Cu 和 Mo 的元素峰外, TNT 样品的曲线有 7 个衍射峰, 海洛因样品有 4 个衍射峰, 食盐样品有 5 个衍射峰, 这些衍射峰的位置、强度及峰形都不相同。由于探测器的能量间隔是线性的, 因此可以根据以下公式计算出衍射峰所对应的能量

$$E=8.9+(X-844) \cdot (8.9-8.04)/(844-764) \quad (1)$$

其中 X 为特征峰所处的能道, 其他的数值都为 Cu 的 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 对应的道数和能量。结合 Bragg 衍射公式

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

和公式

$$E=hc/\lambda \quad (3)$$

可以得到

$$d=hc/(2E\sin\theta) \quad (4)$$

其中 n 是对应于不同衍射级的一个整数, θ 为衍射角, h 是普朗克常数, λ 是 X 光波长, c 是光速, d 是晶体结构常数。由公式 (1) 和 (4) 可以计算出图中三种物质的衍射峰所对应的 d 值, 结果如表 1 所示, 对比白光 X 射线能量色散结果和标准 X 射线衍射卡片可以看出 X 射线能量色散所得 TNT、海洛因、食盐的 d 值与标准 X 射线衍射卡片的 d 值都比较接近, 由此可以说明,

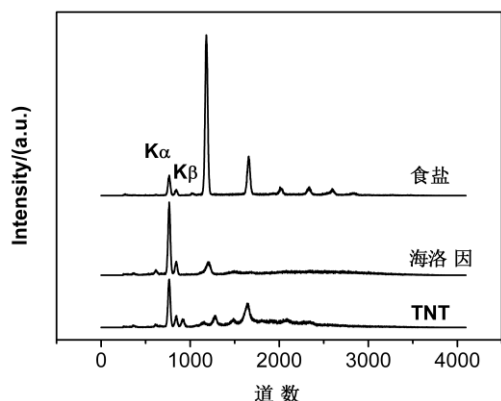


图 1 TNT、海洛因、食盐的白光 X 射线能量色散曲线图

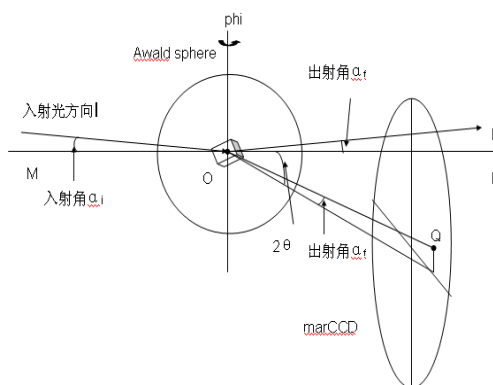


图 2 是面阵 CCD 探测器同步辐射 X 射线衍射实验示意图

利用白光 X 射线能量色散方法得到的实验结果是比较可靠准确的, 白光能散方法探测危险品是可

行的。

3.2 面阵 CCD 探测器同步辐射 X 射线衍射检测危险品实验

图 2 是面阵 CCD 探测器同步辐射 X 射线衍射实验示意图, MON 为通过衍射仪中心且平行样品台表面的轴, OP 方向为全反射出射, OQ 为衍射信号的探测方向, 由 MarCCD 面探测器收集信号。

图 3, 图 4, 图 5 分别是 TNT, 海洛因, 食盐的同步辐射 X 射线衍射图, 实验中样品和探测器的距离 (OQ) 为 300mm, X 射线波长 1.54Å。从图 3 中可以看出 TNT 的同步辐射 X 射线衍射图中有六个比较明显的衍射环, 通过计算得到它们对应的 d 值分别为: 3.85Å、3.97Å、4.30 Å、5.07 Å、5.71 Å、7.09 Å; 对比图 3 和图 4 可以发现, 图 4 中衍射峰的数量明显要多于图 3, 并且衍射环的宽度比较窄, 这说明海洛因粉末的结晶性要好于 TNT 粉末, 计算得到图 4 中几个比较强的衍射环对应的 d 值分别为: 4.03 Å、4.96 Å、5.26 Å、6.44 Å、7.06 Å、7.30 Å; 在图 5 中只能观察到了两个比较窄的衍射圆弧, 计算得到它们的 d 值分别

表 1 白光 X 射线能量色散方法得到的 TNT、海洛因、食盐的 d 值与标准卡片 d 值的比较

TNT 的 d 值 (Å)		海洛因的 d 值 (Å)		食盐的 d 值 (Å)	
能量色散	标准卡片	能量色散	标准卡片	能量色散	标准卡片
7.06	6.95	3.75	3.73	2.82	2.81
5.53	5.14	3.34	3.38	1.97	1.99
4.51	4.57	2.03	2.00	1.41	1.41
3.47	3.51	1.44	1.44	1.23	1.26
3.19	3.13			1.14	1.15
3.04	3.03				
2.88	2.86				

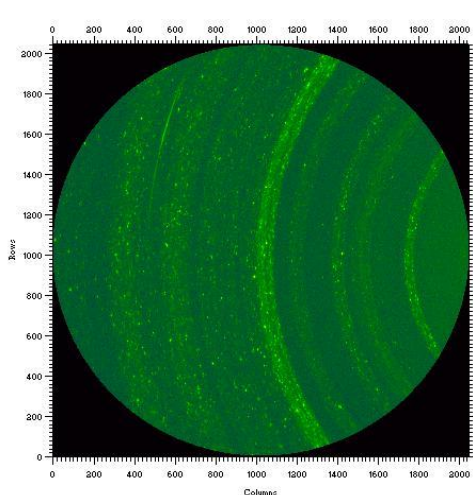


图 3 TNT 的同步辐射 X 射线衍射图

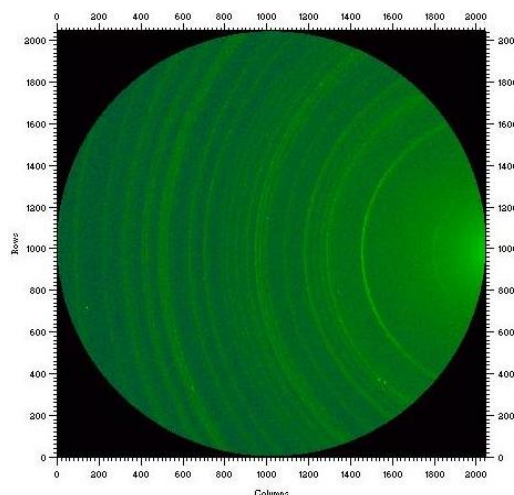


图 4 海洛因的同步辐射 X 射线衍射图

为 2.81 Å 和 3.24 Å。把实验所得的 TNT, 海洛因, 食盐的同步辐射 X 射线衍射结果与标准的 X

射线衍射卡片进行对比发现，实验结果与标准的 X 射线衍射卡片符合很好，具体数据见表 2，由此可以说明利用同步辐射 X 射线衍射面阵探测器得到的实验结果与白光 X 射线能量色散实验得到的结果都是比较准确可靠的。

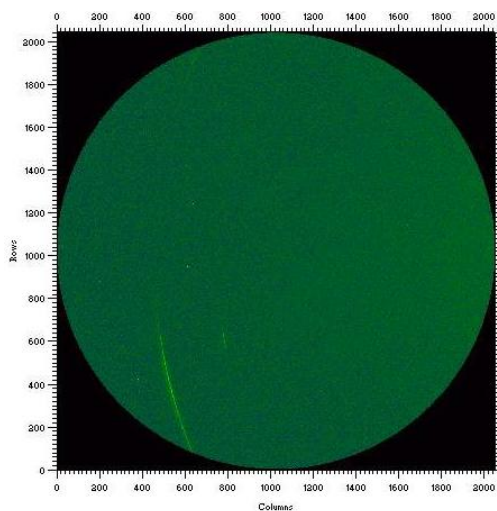


图 5 食盐的同步辐射 X 射线衍射图

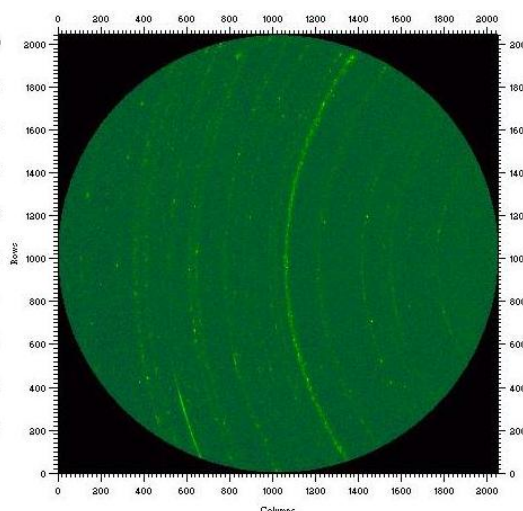


图 6 食盐和 TNT 混合物的同步辐射 X 射线衍射图

表 2 同步辐射 X 射线衍射得到的 TNT、海洛因、食盐的 d 值与标准卡片 d 值的比较

TNT 的 d 值 (Å)		海洛因的 d 值 (Å)		食盐的 d 值 (Å)	
同步辐射	标准卡片	同步辐射	标准卡片	同步辐射	标准卡片
3.85	3.82	4.03	4.02	2.81	2.81
3.97	3.97	4.96	5.02	3.24	3.24
4.30	4.22	5.26	5.27		
5.07	5.14	6.44	6.41		
5.70	5.62	7.06	6.99		
7.09	6.95	7.30	7.19		

图 6 是 TNT 和食盐混合物的同步辐射 X 射线衍射图，从图中可以清楚地分辨出图 3 中的 TNT 衍射环，并且在衍射图的右下角还可以观察到图 5 中食盐位于 31.8 Å 和 27.5 Å 的衍射圆弧，由于食盐的结晶性比 TNT 好，这两个衍射圆弧的衍射强度要高于 TNT 衍射圆环的衍射强度，衍射圆弧的宽度也比 TNT 衍射圆环的宽度窄，如果利用计算机对衍射图进行模式识别，扣除食盐背景衍射峰，就可以得到纯 TNT 的衍射圆环，从而可以准确的从混合物中检测出 TNT 来。由此可见，通过面阵探测器同步辐射 X 射线衍射图像可以有效的从混合物中检测出危险品。

4 结论

利用白光 X 射线能量散射方法和面阵 CCD 探测器同步辐射 X 射线衍射方法对 TNT、海洛因、食盐及 TNT 与食盐的混合物进行研究，将这两种方法的实验结果与标准 X 射线衍射卡片进行对比，发现这两种方法都能有效的分辨出 TNT，海洛因和食盐，由此可以把这两种方法的实验时间短，准确度高的优点应用于危险品的检测中去，利用计算机算法对实验结果进行分析，可以实现对危险品的快速准

确检测，为危险品的快速准确检测提供新的途径。

同步辐射采用平行光入射非聚焦接收模式，其衍射几何与我们设计的探测系统几何结构类似，因此为我们的研究提供了比较容易计算的参照数据。实验结论表明，同步辐射衍射实验，无论是扫描接收，还是面阵接收其衍射峰的强度关系对同一种物质而言都具有重复性和一致性，对照白光衍射实验，我们发现白光衍获得的衍射峰计算出的 $2d$ 值相符，但是峰强分布与同步辐射获得的峰强分布有较大的差别，尤其是在卡片和同步辐射实验上获得的主峰强度，在白光衍射系统上没有得到有效的体现，由于在一次衍射过程中主峰包含的能量值较高，如果不能有效的利用主峰能量（光子数）会大幅度影响探测效率，因此可以认为我们目前研究的白光衍射探测系统在衍射几何或系统构成方面可能存在着某些缺陷，同步辐射的实验数据将为我们进一步研究提高白光探测系统衍射效率提供可靠的对比数据和理论基础。

参考文献：

- 1 Bjurstam N, Bjorneld L, Duffy SW, et al. *Cancer*, 1997, 80:2091-2099.
- 2 Yaffe M J, Johns P C. *Applied Photographic Engineering*, 1983, 9:184-195.
- 3 Johns P C, Yaffe M J. *Medical Physics*, 1983, 10: 40-50.
- 4 Speller R D et al. *SPIE*, 1993, 21)92: 366-377.
- 5 Jupp I D et al. *IEEE Tran. On Nucl. Sci.*, 2000, 47: 1987-1994.
- 6 Sameer Singh, Maneesha Singh. *Signal Processing*, 2003, 83: 31-55.
- 7 Giessen B C, Gordon G E, *Science*, 1968, 159(3818):973-975.

Application of Synchrotron Radiation in detecting dangerous materials

Li Minqiang¹⁾ Lu Wei¹⁾ Sun Bai¹⁾ Liu Jinhuai¹⁾ · * Pan Guoqiang²⁾

(1 Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031

2 National Synchrotron Radiation Lab, University of Science & Technology, Hefei 230027)

Abstract: The samples of TNT, heroin and NaCl have been investigated by energy dispersive of white X-ray technique and radiation synchrotron X-ray combined with matrix CCD method, respectively. The present XRD spectra from the two independent experiments are consistent with the standard X-ray diffraction card, suggesting that the two methods could be applied in the rapid detection of dangerous materials. Moreover, the result of synchrotron radiation experiment could be considered as the reference to study the efficiency of the white X-ray energy dispersive detective apparatus

Key words: synchrotron radiation, energy dispersive, white X-ray, dangerous materials

*Supported by National Nature Science Key Fund of China

E-mail: jhliu@im.ac.cn

极紫外波段正入射多层膜衍射光栅研制

张立超¹⁾, 林慧²⁾, 金春水¹⁾, 周洪军³⁾, 霍同林³⁾

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 应用光学国家重点实验室, 长春 130033)

(2. 清华大学精密仪器与机械学系, 精密测试技术与仪器国家重点实验室, 北京 100084)

(3. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要: 多层膜光栅是集多层膜的高反射率与光栅的高光谱分辨于一身的新型光学元件, 在天文学、物理学、材料科学等领域具有广阔的应用前景。在国外已经进入了以EUV/SXR天文学为核心的实用阶段, 而国内以实用化为目标的多层膜光栅研究仍是空白。本文研究基于此背景展开, 系统进行了多层膜光栅的衍射特性理论分析、高质量光栅基底制备、高质量多层膜制备和多层膜光栅参数测量的研究。目前能够制备出工作于极紫外波段的高衍射效率的多层膜矩形光栅和多层膜闪耀光栅, 为多层膜光栅的实用化奠定了基础。

关键词: 极紫外, 多层膜光栅, 衍射效率, 闪耀角

1 引言

极紫外/软X射线(EUV/SXR)多层膜光栅是一种人造二维周期性结构, 它将横向结构上的光栅衍射与深度结构上的多层膜布拉格衍射相结合, 使得在EUV/SXR波段采用非掠入射、高衍射效率、高光谱分辨率的分光元件成为可能, 在天文学、物理学、材料科学等领域具有广阔的应用前景^[1]。从国外发展状况来看, 多层膜光栅已经进入了以EUV/SXR天文学为核心的实用阶段。而国内目前在EUV/SXR多层膜光栅方面的研究还基本上处于空白阶段, 已发表文章的性质多属于理论探讨或文献综述, 实验研究非常少。

目前, 国际上的EUV/SXR光学技术不断向前发展, 国内的研究水平也有了长足的进步。一批重大项目, 如EUV/SXR天文观测和极紫外投影光刻等都对多层膜光栅提出了迫切的需要。因此, 长春光机所应用光学国家重点实验室与清华大学精密测试技术与仪器国家重点实验室在国家自然科学基金与应用光学国家重点实验室开放基金的支持下, 针对EUV/SXR多层膜光栅实用化面临的最关键的问题—多层膜光栅衍射效率的提高展开了研究。在初步的研究中, 我们成功地制备出了高衍射效率的多层膜矩形光栅^[2,3]。进一步的研究表明, 多层膜矩形光栅的成功经验可以移植到多层膜闪耀光栅的制备中。在解决了小闪耀角光栅基底制备技术的基础上, 同样能够制备出高衍射效率的多层膜闪耀光栅。本文将结合这些研究成果, 详细介绍多层膜光栅的研制过程, 并对其中的关键技术进行分析。

2 多层膜衍射光栅的研制

2.1 多层膜光栅衍射特性理论分析

* 基金资助：国家自然科学基金(No.60678034); 应用光学国家重点实验室开放基金

1) E-mail: zhanglc@sklao.ac.cn

在研制的最初阶段，我们首先对多层膜光栅的衍射特性进行了分析，编写/修改了两套基于严格电磁场理论的极紫外多层膜闪耀光栅计算程序。利用这些计算程序可以实现两个目的：一方面，用于进行极紫外多层膜闪耀光栅理论设计、衍射特性模拟及误差分析；另一方面，明确实验中的研究重点。

2.1.1 多层膜闪耀光栅计算程序的开发

我们首先对多层膜光栅的衍射特性进行了分析，编写/修改了两套基于严格电磁场理论的极紫外多层膜闪耀光栅计算程序。目前国际上进行极紫外多层膜光栅计算比较流行的方法是积分法^[4]。微分法被证明是行之有效的办法^[5]，但限于对理想槽型的计算。我们参考前人的工作，编写了微分法程序，并对程序功能进行了改进，使之能够根据闪耀光栅的实际槽型进行计算。此外，我们在课题组过去理论研究的基础上，修改了C法程序，使之适用于极紫外波段的计算。两种算法得到的结果完全一致，证明了程序的有效性。

2.1.2 利用计算程序明确研究重点

Vidal等^[6]曾经根据计算结果得到如下定性结论：在正入射角小于 40° ，且 λ/d 值很小时，多层膜光栅的衍射效率能够用标量理论进行预测，这时多层膜光栅衍射效率可以近似看作多层膜反射率与光栅衍射效率的乘积。我们利用计算程序，针对实验计划中预定参数的多层膜光栅进行了计算，结果证明了这一结论的有效性。因此，可以将多层膜和光栅这两种结构的参数分离考虑，极大地简化了问题的难度。同时，从计算获得的多层膜反射率和光栅沟槽衍射效率曲线（见图1），我们也能够确定多层膜光栅参数的控制精度要求：对光栅来说，最重要的是闪耀角，但由于光栅沟槽衍射效率曲线在很大的波长范围内能够保持较高值，所以对闪耀角控制精度的要求可以放松一些；而对于多层膜来说，由于反射率带宽较窄，则必须严格控制多层膜的周期厚度，以使多层膜峰值反射率波长准确位于应用波长处。

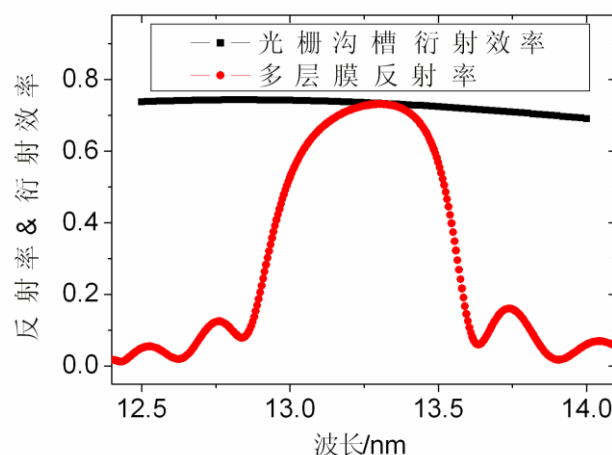
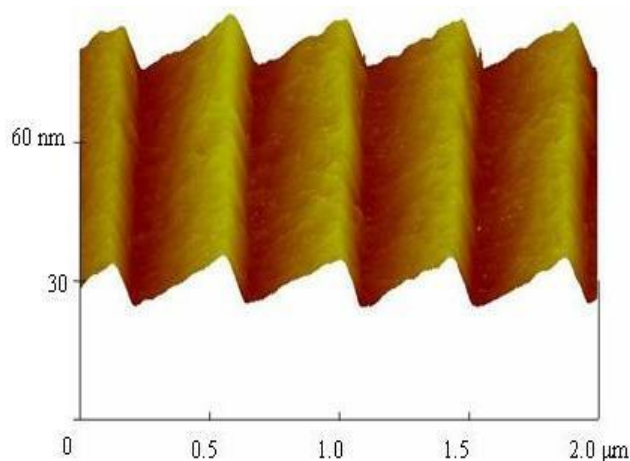


图 1: 光栅沟槽衍射效率(2400 线/mm, 闪耀角 1.8° ; 反闪耀角 12°) 与多层膜反射率计算曲线

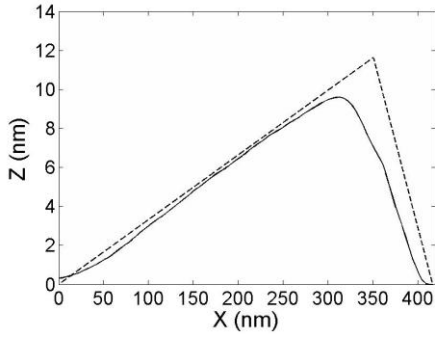
2.2 光栅基底的制备

采用全息曝光显影与离子束刻蚀的方法能够成功制备出极紫外波段所需要的槽型理想、超光滑的光栅基底。在其上镀制高质量的多层膜，可以得到高衍射效率的多层膜矩形光栅^[2,3]。这一技术路线可以同样移植到多层膜闪耀光栅的制备中。但同矩形光栅基底相比，闪耀光栅基底制备存在一个新的困难—小闪耀角光栅的制备。对于13nm附近，应用级次为-2级的闪耀光栅，在槽型理想的情况下，闪耀角必须控制在1.8°左右，才能够得到高衍射效率。

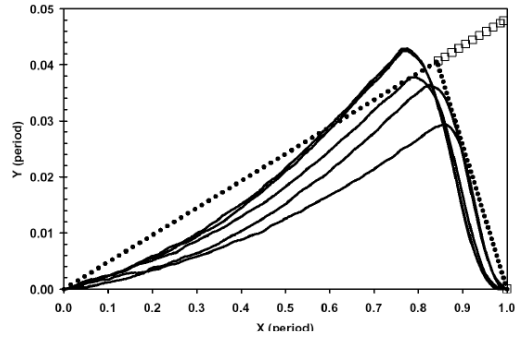
为解决这一问题，我们探索了“氩氧混合气离子束刻蚀矩形掩模制作小闪耀角光栅”的工艺方法。槽型的精确控制是制作出高衍射效率光栅的关键。对于闪耀角小于3°的光栅，用传统的氩气刻蚀正弦形掩模的办法往往会导致闪耀面弯曲，使得衍射效率较理想值大大降低。我们将氧气引入工作气体，氧气能与光刻胶发生反应，因此能显著提高光刻胶与光栅基底材料（熔石英）的刻蚀速率比，有利于得到小闪耀角。此外，氧气对光刻胶的灰化作用能去除掩模上的毛刺，有利于得到平滑的面型。该工艺方法的另一个特点是采用矩形光刻胶掩模，矩形掩模的刻蚀过程可以简化为掩模高度的降低和掩模宽度的收缩。由于刻蚀的各向异性，离子束对于掩模上表面和侧壁的刻蚀速率是不同的，根据刻蚀速率的标定选择合适的掩模高宽比，保证上表面和侧壁同时刻完，是得到良好面型的关键。掩模高度通过选择适当的甩胶参数进行控制，掩模宽度通过显影监测手段进行控制。我们采用这种工艺方法制作出了2400线/mm、闪耀角在1.3°~2.5°的闪耀光栅。闪耀角的不确定度为0.1°，光栅表面粗糙度为0.5nm，达到了预期目标，并达到了国际同行的水平^[7]。图3给出了闪耀角为1.9°的光栅的原子力显微镜（AFM）测试图及其平均槽型。由图可见，光栅的闪耀面平直，较好地解决了小闪耀角光栅槽面弯曲的问题^[8]。



(a) 闪耀角 1.9° 光栅的 AFM 测试图



(b) 光栅的平均槽型



(c) 国外文献中小闪耀角光栅的典型槽型 in ref7

图 2 用“氟氧混合气离子束刻蚀矩形掩模”方法制作的闪耀光栅及其与国外的比较

2.3 高

从
长范围
性关系

波
线
高

的反射率。为实现这一目的，我们将问题分成两个：无优化沉积工艺，得到同反相半的多层膜；再发展多层膜周期厚度的精确控制方法，使反射率中心波长精确地位于设计中心波长。

因此，我们首先采用离子束溅射沉积方法，进行了提高多层膜峰值反射率的工艺研究。经过对各种镀膜参数进行优化后，目前能够得到的Mo/Si多层膜峰值反射率在60%-65%的范围内。图3显示了其中的一个典型结果。

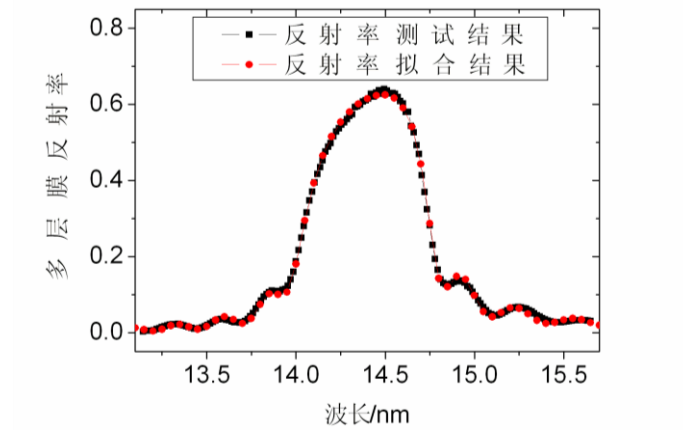


图 3 高反射率 Mo/Si 多层膜反射率曲线

图中黑线为反射率测量结果，红线为采用IMD软件^[9]拟合出的多层膜周期结构计算出的反射率。两条曲线符合得非常完美，因此拟合结果能够表示多层膜的真实膜系结构。这一拟合结果显示，影响反射率的因素包括表面氧化层（厚度为几个纳米）、膜层间的粗糙度和扩散（Mo-on-Si比Si-on-Mo大一倍）。如果将这些降低反射率的因素全部设为零，那么多层膜的峰值反射率可以上升到70%。图中峰值反射率已经达到64%。而接下去提高反射率的困难主要在两方面：i) 表面氧化可以通过在多

层膜表面增镀惰性防氧化层解决，但在使氧化程度降低的同时，多出的防氧化层也会降低反射率；
 ii) 膜层间扩散的减小可通过离子束抛光或增镀防扩散亚层实现，两种方法实现起来难度较大，而且对反射率提高的作用有限，因为离子束抛光虽然可以减小扩散层厚度，但无法使其完全消除，而防扩散亚层的出现也会使理论反射率峰值降低。综上所述，就目前的结果来看，从多层膜反射率方面提高多层膜光栅的衍射效率没有太大的空间。

以往我们镀制的多层膜周期厚度和预期值有一些差别。经过分析，我们发现这些偏差是由每次镀膜中薄膜沉积速率的随机误差所引起的。因此，控制多层膜周期厚度的问题就变成了如何减小沉积速率的随机误差。为减小这种误差，采取了一种新的方法，即进行多次定标实验，再对这些实验得到的周期厚度测量结果采用最小二乘法，从而解出平均沉积速率的方法。这一平均沉积速率与各次定标实验中的实际沉积速率的总体偏差最小，因此利用平均沉积速率确定镀膜时间，能够最大程度地减小实测厚度与设计值之间的偏差。

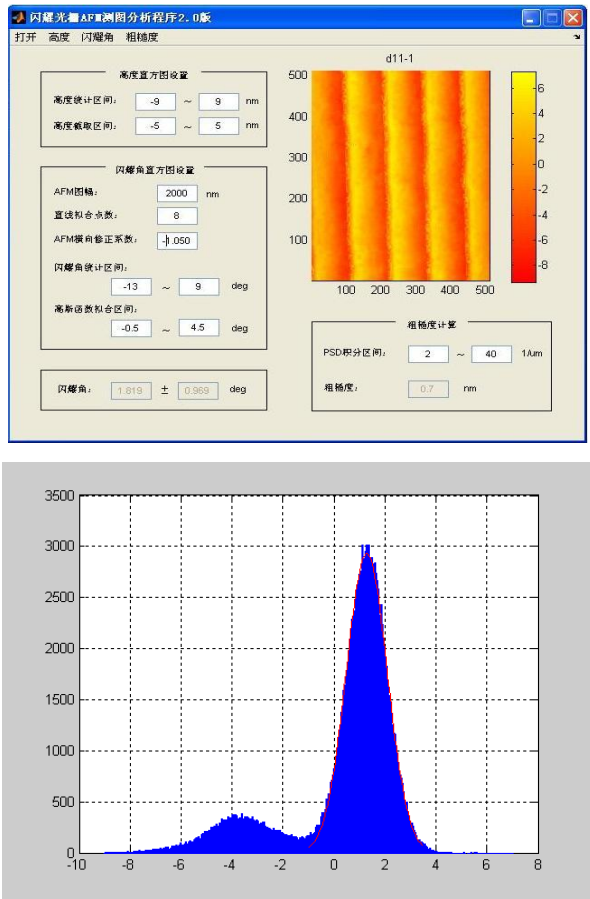
表1 采用新方法定标后各次实验周期厚度预期值与实际测试结果对比

实验序号	d实测	d计算	$\Delta d(\text{nm})$
1	12.78	12.7789	0.0011
2	19.61	19.6108	-0.0008
3	18.41	18.4094	0.0006
4	10.46	10.4609	-0.0009

表1的结果显示：由于采用了这种定标方法，薄膜沉积速率的随机误差被最大程度地减小，多层膜的周期厚度被严格控制。这保证了多层膜光栅的衍射效率能够在工作波长处取得最大值。

2.4 多层膜光栅参数测量

从已经开展的研究中，我们总结出了这样一条技术路线：为使多层膜光栅在特定工作波长处获得较高的衍射效率，首先必须制备出高质量的光栅基底，即光栅基底必须具备理想的槽形，同时粗糙度要尽量小；然后需要镀高质量的多层膜，具体要求是反射率峰值波长严格位于工作波长处，同时峰值反射率尽量高。为使前一条件得到满足，我们必须将闪耀角和粗糙度精确表征出来，因为它们是光栅基底中对衍射效率影响最大的参数。AFM是定量测量光栅轮廓的有效工具，但由于光栅槽型不均匀性，不能简单地通过截取光栅某一横断面求取斜率的办法来确定闪耀角等参数。为了反映光栅在一定区域内的平均效果，我们采用了文献^[10]介绍的算法从AFM测试图中提取光栅轮廓参数。光栅的闪耀角、反闪耀角等参数用直方图+高斯函数拟合的统计算法得到，粗糙度用功率谱密度函数积分的办法求取。图4是我们编写的闪耀光栅AFM测图程序的界面截图，该程序是光栅样品分析评价的有用工具。



(a) 程序界面 (b) 闪耀角与闪耀角拟合结果: 右侧高斯曲线的峰值水平位置代表闪耀角

图 4 闪耀光栅 AFM 测试图分析程序

好
之
在

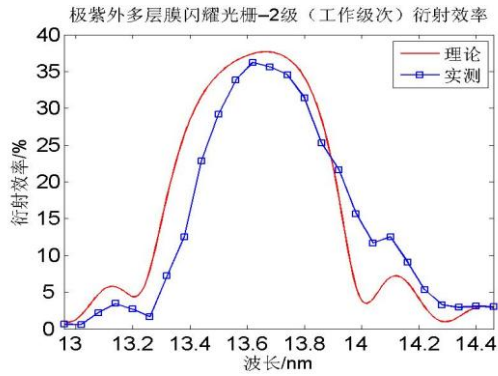
扩散和表面氧化层给多层膜带来的总反射率下降只有6%。因此, 做为其中的一部分, 粗糙度对多层膜反射率的影响非常小。

3 衍射效率的检测结果与讨论

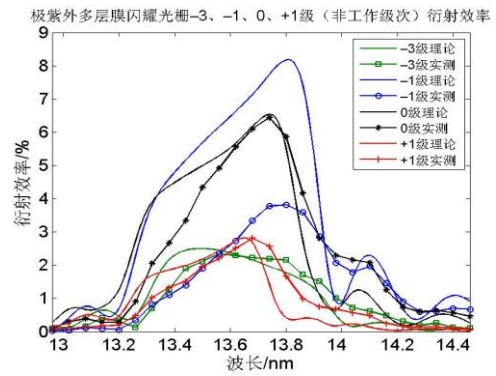
根据以往制备多层膜矩形光栅的经验, 在光栅基底和多层膜都符合要求的基础上, 就能够预期多层膜光栅具有较高的衍射效率。我们制备出了实际的多层膜闪耀光栅样品, 在中国科学技术大学国家同步辐射实验室的光谱辐射基准与计量测试实验站进行了衍射效率的测试。

3.1 衍射效率的检测

图5展示了一块闪耀光栅样品的理论及实测衍射效率曲线, 样品线密度2400线/mm, 闪耀角1.9°, 反闪耀角8.3°。从图中可以看出, 实测结果与理论结果符合得很好。



(a) 工作级次 (-2 级) 衍射效率曲线



(b) 其它级次衍射效率曲线

图 5 极紫外多层膜闪耀光栅样品理论及实测衍射效率

在进行多层膜闪耀光栅研究的同时，我们还对以往的制备工艺进行了进一步的优化，在以往的基础上，制备除了效率更高的多层膜矩形光栅。

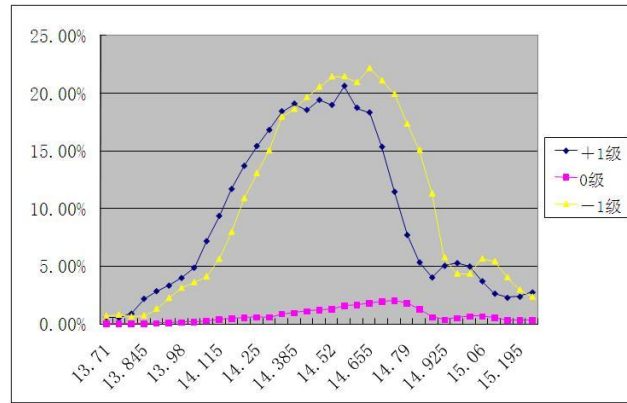


图 6 极紫外多层膜矩形光栅样品理论及实测衍射效率曲线

3.2 讨论

由于多层膜反射率理论极限在75%左右，而闪耀光栅和矩形光栅的沟槽衍射效率分别为100%和40.5%，因此多层膜闪耀光栅和多层膜矩形光栅衍射效率的理论极限值分别为75%和30%。但实际上目前并不可能达到如此高的程度。

在测量中所提取出的闪耀光栅闪耀角和矩形光栅槽深等参数只是统计意义上的平均值，每一个光栅槽和槽与槽之间不可避免地存在误差。由于极紫外波长非常短，典型的应用波长仅为13nm左右，因此能够容忍的光栅面型、槽型误差也非常小。因此，沟槽衍射效率不可能达到理论值。对于多层膜矩形光栅来说，最高能够达到略高于30%的水平^[11]，而我们所制备出的矩形光栅（图5）沟槽衍射效率也正在此水平。而^[11]中的总衍射效率为16%低于图5中的22%主要是因为^[11]中的多层膜反射率（50%左右）小于本实验中的65%。从沟槽衍射效率和多层膜反射率两个角度看，22%对多层膜矩形光栅都已经达到极限，在目前的技术条件下没有什么提高的余地了。

而多层膜闪耀光栅的衍射效率则还有提高的可能。从沟槽衍射效率来看，图5所对应样品的沟

槽衍射效率在55%左右，与极限值的比值远小于矩形光栅。这主要是因为反闪耀角的关系。理想闪耀光栅的顶角应为直角，这样所有的入射光均打在闪耀面上，此时能够实现100%的沟槽衍射效率。但在极紫外波段，闪耀角仅为2°左右，实现100%的沟槽衍射效率要求具有88°的反闪耀角。这在目前的技术条件下是无法实现的。因此，除非能够在保证闪耀角符合设计值的情况下解决接近90°的反闪耀角制备这一问题，35%左右的衍射效率也将是多层膜闪耀光栅的极限。

4 结论

工作于极紫外波段的多层膜衍射光栅具有非掠入射、高衍射效率、高光谱分辨率的特点，在天文学、物理学、材料科学等领域具有广阔的应用前景。本文介绍了多层膜光栅的研制过程。通过对一系列关键技术问题的解决，目前能够制备出高效率的多层膜光栅。其中多层膜闪耀光栅的衍射效率高于35%，多层膜矩形光栅的衍射效率高于20%，成功地解决了高衍射效率多层膜光栅的制备问题，为EUV/SXR多层膜光栅的实用化打下了良好的基础。

参考文献 (References)

- 1 金春水, 张立超 “极紫外/软X射线多层膜衍射光栅” [J]. 光电工程, 2007, 34(5), 27-32.
- 2 L C Zhang, H lin, et al. “Fabrication of multilayer laminar grating with high efficiency for extreme ultraviolet” [C]. Proc. SPIE. 2007, 6722: 67220L.
- 3 张立超, 林慧等 “极紫外多层膜矩形光栅制作工艺与衍射效率研究” [J]. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室年报, 2006/2007, 185-189.
- 4 L I Goary and J F Seely. “Efficiencies of Master, Replica, and Multilayer Gratings for the Soft-X-Ray-Extreme-Ultraviolet Range: Modeling Based on the Modified Integral Method and Comparisons with Measurements” [J]. Appl. Opt. 2002, 41(7): 1434-1445.
- 5 M Nevieré. “Multilayer coated gratings for x-ray diffraction: differential theory” [J]. J. Opt. Soc. Am. A. 1991, 8(9): 1468-1473.
- 6 B Vidal, P Vincent, P Dhez and M Nevieré. “Thin films and gratings: theories used to optimize the high reflectivity of mirrors and gratings for x-ray optics” [C]. Proc. SPIE 1985 Vol563: 142-149.
- 7 M P Kowalski, R G Cruddace, et al. “High-efficiency multilayer-coated polymer-overcoated blazed ion-etched holographic gratings for high-resolution EUV astronomical spectroscopy” [C]. Proc. SPIE. 2004, 5488: 910-921.
- 8 L C Zhang, H lin, et al. “High-efficiency multilayer-coated ion-beam-etched blazed grating in the extreme-ultraviolet wavelength region” [J]. Opt. Lett. 2008, 33(5): 485-487.
- 9 D L Windt. “IMD--Software for modeling the optical properties of multilayer films” [J]. Computers in Phys. 1998, 12(4): 360-370.
- 10 M P Kowalski, H R Hunter, et al. “Multilayer-coated laminar grating with 16% normal-incidence efficiency in the 150-Å wavelength region” [J]. Appl. Opt. 2006, 45(2): 305-321.

11 J F Seely, M P Kowalski, et al. "Multilayer-coated laminar grating with 16% normal-incidence efficiency in the 150-A wavelength region" [J]. Appl. Opt. 1997, 36(31): 8206-8213.

Investigation on fabrication and diffraction efficiency of multilayer laminar gratings

ZHANG Li-Chao¹⁾, LIN Hui²⁾, JIN Chun-Shui¹⁾, ZHOU Hong-Jun³⁾, HUO Tong-Lin³⁾

(1. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China ;)

(2. State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, Department of Precision Instruments and Mechanology, Tsinghua University, Beijing 100084)

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

Abstract : Multilayer diffractive grating combines diffractive characters of both grating and multilayer, which leads to the feasibility of optical elements working at normal incidence with high diffractive efficiency and high resolving power. It has been widely used in fields such as astronomy, physics and material science abroad. However, no research has been performed in China on pushing performance of multilayer grating to fulfil requirements in practical utilities. Under this background, we have systematically take researches on items such as diffraction characters analyzing of multilayer grating, fabrication of high quality grating substrates, developing multilayer coatings with high reflectance, accurate measurement of grating parameters *etc.* On the base of these researches, we could produce both multilayer laminar gratings and multilayer blazed gratings with high diffraction efficiency.

Key words: Extreme ultraviolet; multilayer grating; diffraction efficiency; blaze angle.

* Supported by national natural science foundation of china (No.60678034) and Foundation of state key laboratory of applied optics

1) E-mail: zhanglc@sklao.ac.cn

采用软X射线曝光技术制作256位分子存储器

刘兴华, 刘明, 谢常青, 涂德钰, 朱效立, 商立伟, 甄丽娟, 刘舸

中国科学院微电子研究所纳米加工与新器件集成实验室

关键字: 无源交叉阵列, 软X射线, EBL, 纳米尺度

摘要

有机的无源交叉阵列存储器是目前研究的热点, 被认为具有代替传统存储器技术的潜力。虽然分子存储电路的尺寸理论上可以缩小的单个分子的尺度, 但是现有的光刻技术难以达到需要的特征尺寸。在本文中我们引入了软X射线曝光技术, 来制作交叉阵列结构。我们采用电子束直写技术, 在聚酰亚胺的薄膜上制作X射线曝光的模版, 然后采用接触式软X射线曝光制作交叉结构的底电极, 采用LB方法生长有机层, 再次利用软X射线曝光技术制作顶电极, 完成交叉结构的制作。

Keywords: passive crossbar array, Soft X-ray, EBL, nano-scale

ABSTRACT

A great effort today is concentrated on the development of passive crossbar arrays, which have a promising future to replace all current memory technologies. Although molecules electronics in this structure offers the prospect of scaling device dimensions down to a few nanometers, the density of circuits with molecules components is still limited by the lithography used in electrode and connection fabrication. In this paper, we reported a procedure of contact soft X-ray lithography for the fabrication of crossbar structure. Electron beam lithography was employed to fabricate MASK for contact soft X-ray lithography, with direct writing technology to lithograph positive resist-PMMA on the polyimide (PI) film and electroplating Cr/Au on the PI film. Hard contact mode of exposure was used in X-ray lithography to transfer the graph from the MASK to the wafer.

引言

采用无源交叉结构的分子存储电路具有取代现有存储技术的前景。虽然分子存储理论上可以缩小到单个分子的大小, 但是实际的特征尺寸还是受到现有的光刻技术的限制。在此之前的研究通常采用电子束直写曝光技术^{1, 2}。但是电子束直写技术固有的低效率使得该技术不会成为主要技术, 同时电子束直写过程中的高能电子对有机层

有一定的损伤作用，造成良率低下。现在通常采用的技术是纳米压印技术^{3, 4, 5}，来制作纳米交叉结构。同时也有报道采用超晶格纳米线转移方法制作纳米交叉结构⁶，并得到1400纳米线，半周期为15nm。在本文中我们报道了采用接触软X射线曝光技术，制作256位交叉阵列。

实验过程

制作256位交叉阵列结构的软X射线曝光模版采用电子束直写技术制作。如图1，由于金具有对软X射线良好的吸收效率，在聚酰亚胺薄膜上电镀金作为软X射线曝光的阻挡层。详细步骤如下：1) 在双面抛光的硅片上涂敷3.5um的聚酰亚胺薄膜，在聚四氟乙烯卡具的保护下，在氢氟酸、硝酸、醋酸的腐蚀液里从背面腐蚀硅。2) 在聚酰亚胺薄膜表面电子束蒸发5nm的铬和10nm的金作为电镀的种子层，3) 在金种子层上涂敷PMMA光刻胶，4) 使用JOEL5000LS电子束直写曝光机进行曝光，5) 使用甲基异丁基甲酮:异丙醇为1:3的显影液显影，异丙醇定影，6) 采用氧等离子体刻蚀残胶，7) 使用亚硫酸盐电镀液镀金，作为X射线曝光的阻挡层，8) 使用氩气等离子体刻蚀镀金的种子层。通过以上步骤，软X射线曝光的模版就制作完成了。

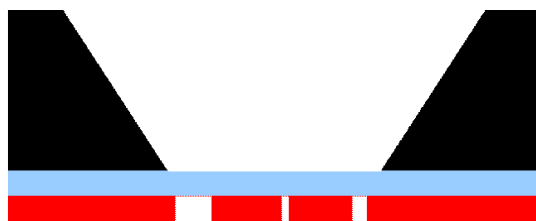


图1 接触式软X射线曝光的模版

在电子束直写曝光技术中，影响最严重的问题就是温度漂移和场拼接问题。场拼接会造成断线和线条的重叠，如图2 a。这些缺陷尤其在曝光面积较大，即曝光时间较长的时候非常严重，所以我们采用图形分割的方法，将曝光图形分割成不同的区域进行曝光，不同的区域之间采用电极进行连接，这样可以有效的避免断线和线条重叠。图2 b是设计的版图，图2 c为图2 b的局部放大，图2 d是曝光、电镀金完成后的扫描电镜照片。

底电极的制作采用软X射线曝光方法。首先，在采用PECVD在硅衬底上生长250nm的氮化硅薄膜作为绝缘衬底，然后在氮化硅薄膜上悬涂300nm厚的PMMA光刻胶，在国家同步辐射实验室（NSRL）的光刻站（SMLS）进行软X射线的光刻。在甲基异丁基甲酮:异丙醇为1:3的显影液中显影，异丙醇中定影。最后采用Lift-off工艺，蒸发20nm的钛和80nm的铂，剥离得到底电极。

本研究中有有机功能材料采用花生酸，结构式如图3所示。其中碳链部分为疏水基团，羧酸部分为亲水基团，利用花生酸分子的两亲性质，采用Langmuir - Blodgett方法，亲水端与铂结合，在铂电极的表面生长单分子层的花生酸。生长单分子层时液相

的表面压为30N/m, 提拉速度为5mm/min。单分子层生长完成后, 在单分子层上覆盖20nm的钛, 作为单分子层的保护层。钛具有良好的活性, 因此可以和单分子层的顶端良好结合, 同时防止制作顶电极过程中悬涂光刻胶、显影、蒸发金属、剥离等步骤对单分子层的影响。

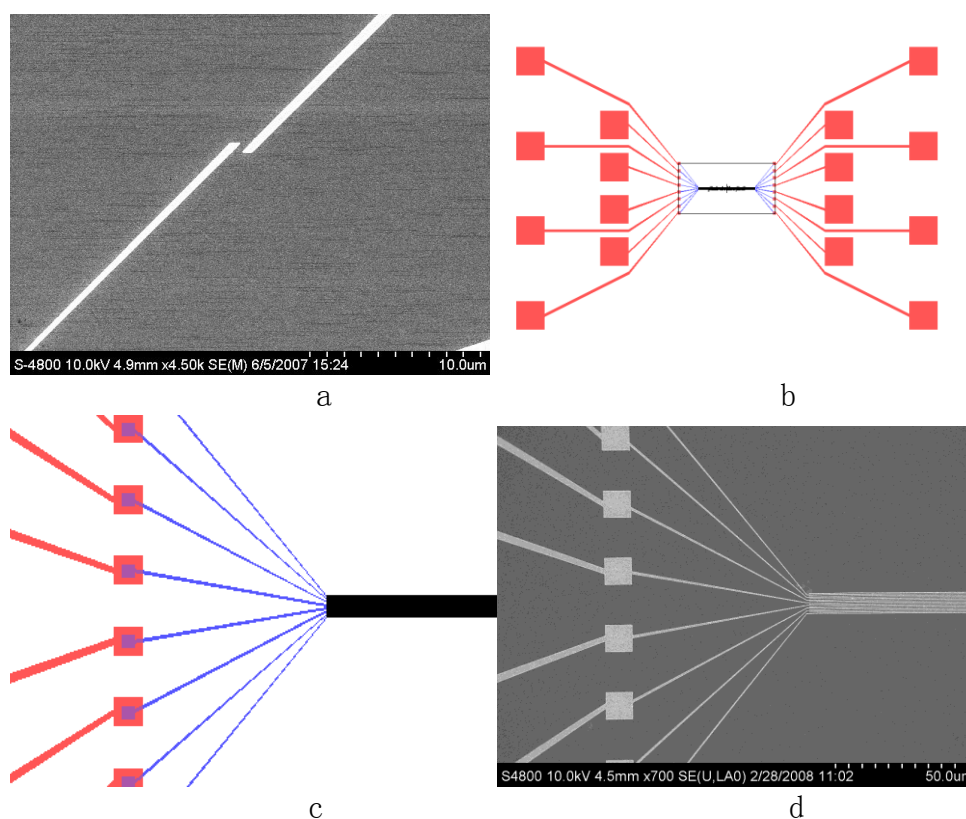


图 2 场拼接现象以及场拼接的修正

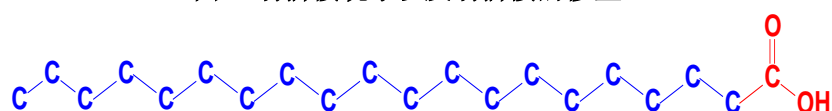


图 3 花生酸的结构式, 其中蓝色为疏水基团, 红色为亲水基团

顶电极采用和底电极相似的制作方法, 顶电极为20nm的钛和80nm的金。顶电极的X射线光刻采用和底电极相同的模版, 将模版的方向相对于底电极曝光旋转90度, 形成交叉结构的纳米线条。最后利用顶电极作为掩蔽层, 自对准的反应离子刻蚀钛保护层, 反应气体为40sccm CHF_3 和10sccm O_2 , 刻蚀功率为400W。利用刻蚀的选择性, 刻蚀钛而选择性的保留了铂底电极。经过这些步骤后, 256位的分子存储器就制作完成了, 如图4所示, 其中特征尺寸为250nm。

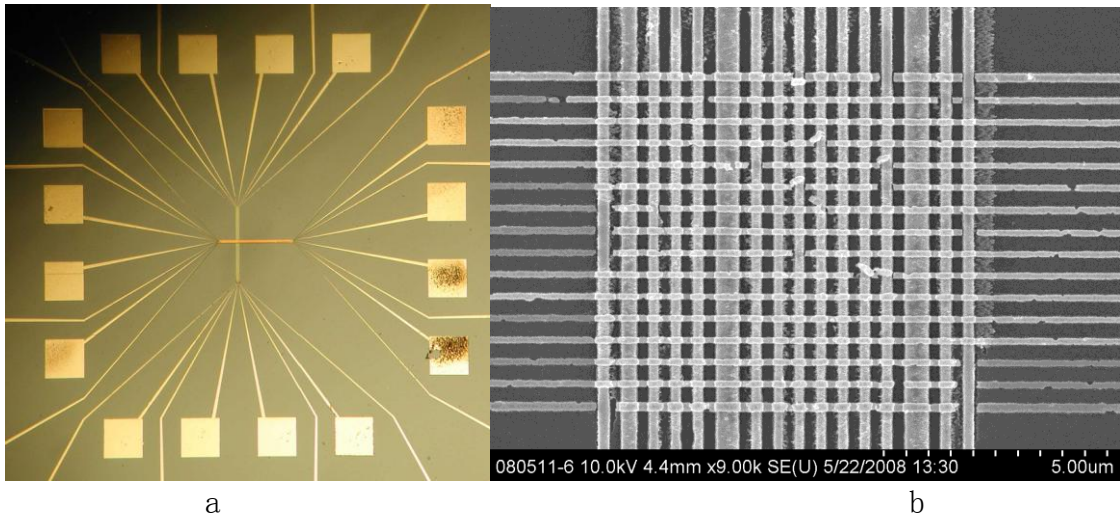


图 4 256 位分子存储器结构 (a 光学显微镜照片), 交叉部分的细节 (b 扫描电镜照片)

结果和讨论

我们采用Keithley 4200半导体特性分析仪和Cascade RF-1探针台对256位存储器进行了电学性能的测试。在顶电极和底电极之间施加一个0V到5V的电压序列, 当电压达到0.5V时, 电阻为163.8M Ω , 电压在4.9V时, 电流值发生一个跳变, 电阻从5.1M Ω 突变到253k Ω , 如图5 a的曲线1。然后施加一个5V到0V的电压, 当电压下降到0.5V时, 对应的电阻为407.4k Ω , 如图5 a的曲线2。接下来施加一个0V到-5V的电压, 当电压在-3.6V时, 电流值发生一个跳变, 电阻从346k Ω 突变到1.81M Ω , 如图5 a的曲线3。最后施加一个-5V到0V的电压, 如图5 a的曲线4。选取读电压为0.5V时, 高阻态对应163.8M Ω , 低阻态对应407.4k Ω , 开关比达到了402倍。如此的电压循环可以在器件上施加多次, 都保持了较大的存储窗口。图5 b显示了当重复多个循环之后, 读电压为0.5V时, 器件的电阻变化。经过约20次循环以后, 器件的高低阻态开始难以区分, 在35次左右时, 器件进入高阻态, 电阻值不再明显变化, 器件处于断路状态。

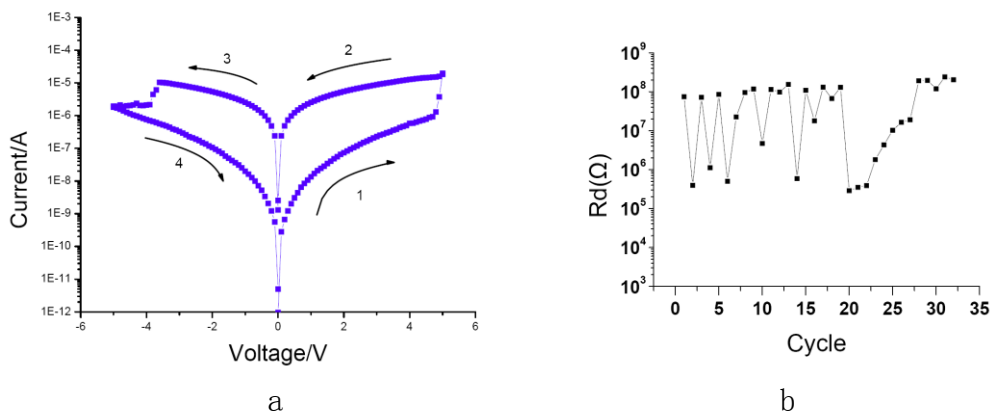


图 5 分子存储器的电流电压关系 (a) 和电阻在高低电阻之间的转换 (b 读取电压为 0.5V)

结论

在本研究中，我们采用了花生酸单分子层作为功能层，使用软X射线曝光技术作为光刻手段，成功的制备了256bit的分子存储器。在实验室环境下，器件的特征尺寸达到了250nm。采用软X射线制备的花生酸单分子层分子存储器与采用纳米压印以及光学光刻等方法得到的电学性能相似，由此证明软X射线光刻500eV的能量不会使功能层有机分子的双稳态特性发生改变。

致谢

感谢国家同步辐射实验室的田扬超，刘刚，柳龙华，中科院高能所的伊福廷，张菊芳在软X射线曝光工作中的指导。感谢中科院化学所的鲁闻生在有机单分子层生长上的帮助。

参考文献

- [1] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, and J. M. Tour, *Science* 286, 1550(1999).
- [2] Y. Luo, C. P. Collier, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, E. DeIonno, G. Ho, J. Perkins, H. Tseng, T. Yamamoto, J. F. Stoddart, and J. R. Heath, *Chem. Phys. Chem* 3, 519 (2002).
- [3] Yong Chen et al. *Appl. Phys. Lett.* 1610-1612(2003).
- [4] Yong Chen et al. *Nanotechnology* 14 (2003) 462–468.
- [5] W. Wu et al. *Appl. Phys. A* 80, 1173–1178 (2005).
- [6] Melosh, N. A. et al. Ultrahigh-density nanowire lattices and circuits. *Science* 300, 112–115 (2003).

5000 线/毫米 X 射线透射光栅的研制

朱效立¹⁾, 谢常青, 刘明, 叶甜春

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

摘要

充分利用了电子束曝光高分辨率和 X 射线曝光高效率、高分辨率、高穿透性的优势, 将电子束曝光和 X 射线曝光技术相结合, 在国内首次完成了 5000 线/毫米 X 射线透射光栅的研制, 并实现了该种光栅的小批量复制。首先利用电子束曝光和微电镀技术在镂空的薄膜上制备了母光栅 X 射线掩模版, 然后利用 X 射线曝光和微电镀技术实现了高线密度透射光栅的小批量复制。采用这种工艺路线制作的高线密度光栅栅线条光滑、侧壁陡直, 能够满足空间探测、同步辐射和激光惯性约束核聚变等离子诊断等多个领域的应用。

关键词

X 射线透射光栅, 电子束光刻, X 射线光刻, 高线密度光栅

1 引言

高线密度 X 射线透射光栅在空间天文观测、惯性约束聚变和同步辐射等许多领域得到了广泛的应用^[1, 2]。Chandra X 射线天文望远镜中的高能透射光栅谱仪中包含 336 块中高能 X 射线射光栅^[3]; 美国国家点火装置中的黑腔能量诊断谱仪是采用 4 块高线密度 X 射线透射光栅对辐射出的 X 射线进行色散^[4]。我国在太空探测计划和若干国家重大工程的发展, 对高线密度 X 射线透射光栅提出了新的要求。因此, 高线密度 X 射线透射光栅的研制以及长期稳定的小批量生产变得非常迫切。适用于 X 波段的透射光栅是基于在厚度 1 微米左右的镂空薄膜上制备重金属吸收体光栅图形, 要求分辨率高、矩形槽形、占空比合理等, 对制作技术提出了严苛的要求, 制作工艺难度大。我们采用电子束光刻和 X 射线光刻相结合的方法来制备 X 射线透射光栅。首先, 利用电子束光刻和电镀技术, 制备 5000 线/毫米的母光栅作为 X 射线光刻的掩模版; 然后利用 X 射线光刻技术进行高效率的批量复制。该方法充分利用了电子束光刻分辨率高的优势和 X 射线光刻高效率、低成本、易于制作大高宽比结构的长处。

2 母光栅掩模的制作

我们采用电子束光刻和金的微电镀技术结合制备母光栅掩模。电子束光刻具有任意图形的发生能力和最高的分辨率 (3nm), 在超细结构的制作中具有不可替代的优势, 普遍应用在 X 射线光刻掩模的制作。母光栅掩模的制作也是基于在低原子序数的镂空薄膜上制备高原子序数的吸收体图形。采用电子束光刻制作母光栅的工艺流程如图 1 所示。1) 采用电子束蒸发在准备好的聚酰亚胺镂空薄膜上先后淀积 5nm 的铬和 20nm 的金, 作为电镀的种子层; 2) 旋涂 500nm 厚的 950k 型 PMMA 光刻胶, 利用 JBX 5000LS 电子束曝光机进行电子束曝光, 电子加速电压为 50kV, 电子束流为 50pA; 3) 采用甲基异丁基甲酮: 异丙醇 (1: 3) 的显影液进行显影, 显影时间为 40s, 然后用

资助项目: 国家基础科学重大研究计划 (2007CB935302) 和国家高技术发展计划 863 项目 (2007AA804114) 的资助。

Email: zhuxiaoli@ime.ac.cn

异丙醇清洗干净；4) 利用氧反应等离子刻蚀去除显影区域的残胶；5) 在亚硫酸盐金电镀液中进行电镀，将光刻图形转移到金层，电镀厚 5000 线/毫米的母光栅掩模如图 2 所示，金栅线条宽度为 105nm，周期为 200nm，厚度为 300nm。我们对掩模的栅线进行了 5nm 的修正，原因是曝光过程的 X 射线衍射和的光电子的综合作用使得曝光区域发生 5-10 个纳米的展宽。

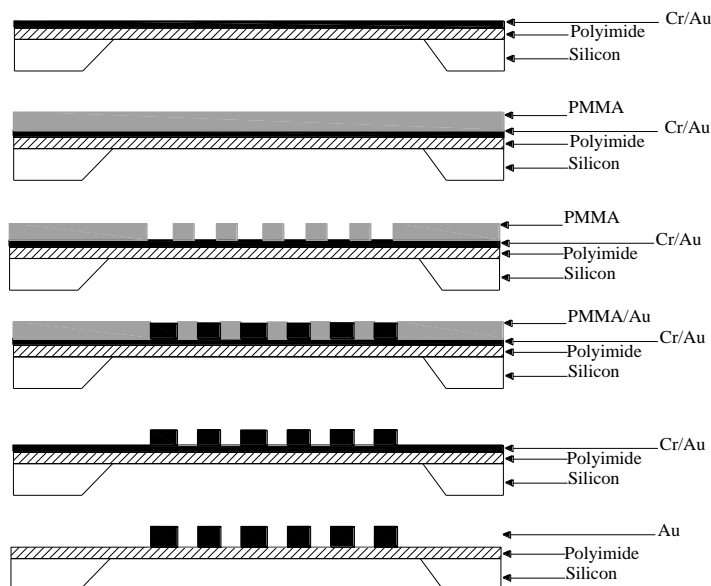


图 1 电子束光刻制备母光栅的工艺流程图

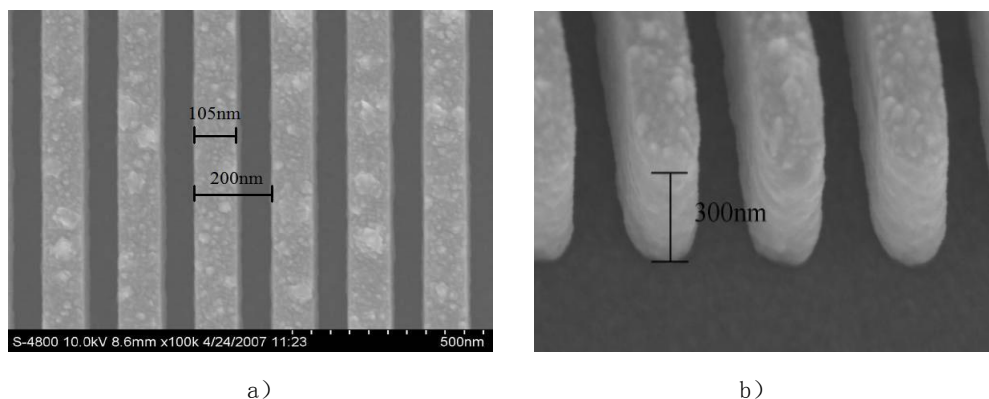
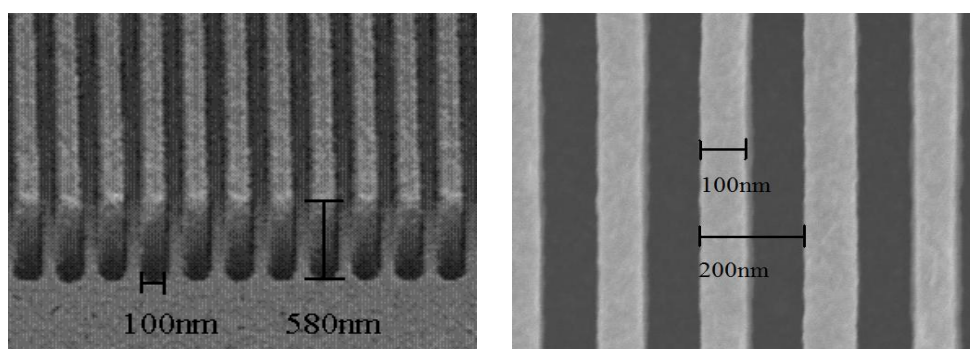


图 2 5000 线/毫米母光栅掩模
a) 105nm 线宽、200nm 周期的栅；b) 栅线剖面

3 X 射线光刻复制

在 X 射线光刻复制光栅的过程中，我们采用先进行光刻、电镀金等工艺步骤，最后再进行背面体硅腐蚀，得到的镂空结构的透射光栅。该技术路线缩小掩模和硅片之间的间隙，得到稳定的工艺窗口。采用 X 射线光刻复制高线密度透射光栅的工艺流程与掩模版的制作过程基本相同，不再一一赘述。但有几点不同之处：1)，透射光栅在使用过程中衬底支撑材料难免会吸收 X 射线，还基于其在航天探测等领域的领域，我们采用尽可能薄的 1 μm 厚的聚酰亚胺薄膜作为衬底；2)，为了在曝光过程中得到最小的掩模和衬底间的间隙，采取先进行曝光、电镀等工艺最后再进行硅

的背面腐蚀的工艺路线；3) 与母光栅的制备相比，最明显的区别就是利用能量范围 500–2000eV 的 X 射线而不是高能电子束对光刻胶进行曝光，曝光剂量为 $8\text{J}/\text{cm}^2$ 。图 3 是 X 射线光刻复制得到的光栅扫描电镜照片，其中图 3 a) 为光刻胶图形，线宽为 100nm，高度为 580nm，栅线非常光滑，侧壁陡直；3 b) 为电镀后得到金吸收体光栅图形，金吸收体厚度为 500nm。剖面陡直的 X 射线透射光栅一直是人们追求的目标，因为光栅的衍射效率与槽形密切相关。人们可以利用理想的基于矩形槽形剖面陡直的理论模型，计算光栅的各级衍射效率。



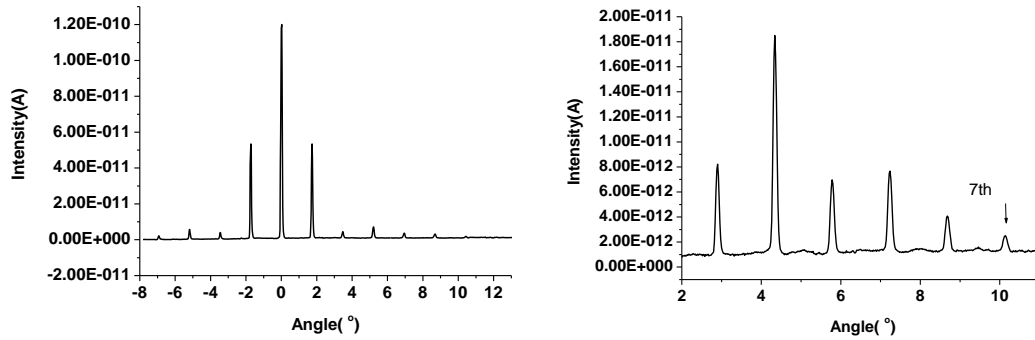
a) 光刻胶图形

b) 金光栅图形

图 3 X 射线光刻复制高线密度光栅的流程图

4 衍射实验和光栅参数评价

为了评价制作出的 X 射线透射光栅，我们在合肥国家同步辐射实验室的光谱辐照和计量实验站进行了该光栅的衍射特性实验。同步辐射光通过前置超环面镜、球面光栅单色器 (SGM) 和后置超环面镜，得到单色同步辐射光，再经过狭缝和滤片将光斑面积限制为 $5\text{mm} \times 1\text{mm}$ ，并滤去杂散光和高次谐波，最后经过光栅衍射，由扫描硅光二极管探测各级衍射光信号。图 5 是制备的 5000 线/毫米 X 射线透射光栅对 5nm 波长的同步辐射光的衍射谱，a) 和 b) 分别是所有和部分高级级次衍射峰，7 级衍射峰清晰可辨，显示了其较好的色散特性。由实验数据可知，一级衍射峰与零级衍射峰之比 $T_{1/0}$ 为 49.3%，二级和三级衍射峰与一级衍射峰之比 $T_{2/1}$ 和 $T_{3/1}$ 分别为 6.3% 和 13.8%。综合 $T_{1/0}$ 、 $T_{2/1}$ 和 $T_{3/1}$ 的实验值，并根据 X 射线透射光栅衍射效率的矩形模型，通过理论拟合可以得到光栅的 Γ 值 ($\Gamma = a/d$) 为 0.44，对于周期 200 nm 和吸收体厚度 500 nm 的 X 射线透射光栅，相当接近理想值 0.5。与国外同类结果比较，麻省理工学院采用全息光刻制作的同类光栅的典型的 Γ 值为 0.37，二级衍射峰与一级之比 $T_{2/1}$ 大于 14%^[8]。实验结果充分说明了采用电子束光刻和 X 射线光刻可以更加精确地控制光栅的占空比和栅线截面的陡直度。



a) 全谱

b) 高级次衍射峰

图5 5000线/毫米透射光栅对5nm波长X光的衍射谱

5 结论

我们采用电子束光刻和X射线光刻并结合微电镀技术，第一次在国内成功研制了5000线/毫米的X射线透射光栅，周期为200nm，金吸收体厚度为500nm，占空比接近1:1，侧陡直。衍射实验结果表明，所研制的透射光栅的 Γ 值为0.44，远小于国外报道的同类光栅的 Γ 值0.37，充分说明了采用电子束光刻和X射线光刻可以更加精确地控制光栅的占空比和栅线截面的陡直度。

致谢

感谢北京同步辐射实验室的伊福庭研究员和张菊芳工程师在微电镀方面给予的帮助和有益的讨论；感谢合肥国家同步辐射实验室刘刚副教授、阚娅工程师和柳龙华同学在X射线曝光方面给予的支持与帮助，以及周洪军高级工程师在衍射效率测试方面给与的帮助。

参考文献

- 1 K. Hayashida, S. Kitamoto E. Miyata et al. X-ray Imaging Spectrometers for Astro-E: Ground Calibration in Soft X-ray Range [C]. Proc. SPI E , 2000 , 4012 : 123~136
- 2 H.H. Solak , C. David, J. Gobrecht et al. Sub-50 nm period patterns with EUV interference lithography [J]. Microelectronic Engineering, 2003, 67 - 68: 56 - 62
- 3 Claude R. Canizares, John E. Davis, Daniel Dewey et al. The Chandra High Energy Transmission Grating: Design, Fabrication, Ground Calibration and Five Years in Flight [J]. Publications of the Astronomical Society of the Pacific, 2005, 2005(7), 0507035:1-34
- 4 R. J. Leeper, G. A. Chandler, G. W. Cooper wt al. Target diagnostic system for the national ignition facility [J]. Rev. Sci. Instrum., 1997, 68 (1) : 868-879

Fabrication of 5000 l/mm X-ray Transmission Gratings

Zhu Xiaoli¹⁾, Xie Changqing, Liu Ming, Ye Tianchun

(Key Lab of Nano-fabrication and Novel Devices Integrated Technology, Institute of Microelectronics,
Chinese Academy of Sciences, 100029, Beijing, China)

Electron beam lithography and x-ray lithography were successfully combined to fabricate 5000 l/mm x-ray transmission gratings for the domestic first time. Using the combination technology, the mass replication of 5000 l/mm x-ray transmission gratings has been achieved with high resolution from electron beam lithography, and high efficiency and high resolution from x-ray lithography. Firstly, a mask of gratings was fabricated using electron beam lithography and gold electroplating. Secondly, a volume of gratings with straight grating lines and vertical cross section were replicated using x-ray lithography and electroplating. The replicated x-ray transmission gratings can be widely applied in astrophysics, synchrotron radiation facilities, and inertial confinement fusion, etc.

Key words: x-ray transmission gratings, electron beam lithography, x-ray lithography, high lines density gratings

Supported by National 973 program of China under Grant No. 2007CB935302 and National 863 high-tech program of China under Grant No. 2007AA804114.
Email: zhuxiaoli@ime.ac.cn

金属 Sm 价带同步辐射光电子能谱研究*

王鹏 倪敬付 李宏年¹⁾

(浙江大学物理系 杭州 310027)

朱俊发 张文华

(国家同步辐射实验室 合肥 230029)

摘要 在超高真空下制备了金属 Sm 厚膜,并对样品进行了价带同步辐射光电子能谱研究,光子能量从 20eV 到 178eV. 金属 Sm 的 4f 谱峰分别位于费米面以下 0.9eV 和 5.3eV 处,并伴随一些精细结构. 5d6s 分布在费米面以下 2eV 的范围.

关键词: Sm 同步辐射光电子能谱 电子态密度

1 引言

稀土金属 (RE) 的 4f, 5d, 6s 电子是解释稀土金属及其化合物复杂物理特性的基础. 光电子能谱 (PES) 是研究材料相结构和电子态的重要手段, 文献中有大量关于稀土金属光电子能谱的研究工作. 光电子能谱中 4f 电子很容易就可以确定下来, 但稀土金属的价带却非常复杂. 普遍认为, 混合的 5d 和 6s 组成稀土金属的价带, 5d 分布在费米能级附近[1-7]. 然而, 6s 却没有清楚的观察到. 6s 是稀土金属的最外壳层, 因此对 6s 的研究有助于解释稀土金属及化合物的电荷转移、结合能及 4f 价态的相互作用.

我们已经研究了稀土金属 Eu 的价带光电子能谱[8], 本文对金属 Sm 的价带光电子能谱做初步的研究. 金属 Sm 的价态是混价的, 二价 Sm 的谱峰分布在费米能级和 4.5eV 之间, 而三价 Sm 的谱峰位于 5-10eV 之间[9]. 本文在超高真空下测量了金属 Sm 膜的价带同步辐射光电子能谱, 光子能量从 20eV 到 178eV. 光子能量覆盖了 4d-4f 的共振能量(大约 140eV)和 5p-5d 的共振能量(低于 30eV).

2 实验

样品的制备及测量在国家同步辐射实验室表面物理实验站进行的, 该站的同步辐射光子能量变化范围为 15eV-190eV, 主室的真空度为 8×10^{-11} mbar. 用角分辨能量分析器来接受发射的光电子, 入射光子能量为 21.0eV 附近时, 总的能量分辨率约为 0.1eV. 实验中选择的光子能量从 20eV 到 178eV, 其中在 20eV-40eV 和 120eV-150eV 光子能量范围内 (分别对应于 5p、5d 和 4d、4f 态的共振能量范围), 每间隔 2eV 测一条谱线, 其余范围间隔 5eV 测一条谱线.

实验所用衬底为 Si:H(111), 高纯度的金属 Sm(99.99%) 购自北京有色金属研究院. 金属 Sm 置于 Ta 舟内. 实验前金属 Sm 蒸发源、Si:H(111)衬底和样品托都经过了充分除气.

首先在室温 (RT) 下制备金属 Sm 的厚膜, 然后把样品从制备室传到分析室测量光电子能谱, 从高光子能量 178eV 向低光子能量端进行测量, 样品加-7V 偏压, 几个小时后又重新

*国家自然科学基金 No. 10674115 和国家同步辐射实验室资助课题

1) E-mail: Phylahn@public.zju.edu.cn

沉积了一个新的 Sm 厚膜，保证 Sm 膜的新鲜. 在整个实验过程中没有发现氧的 1s 信号.

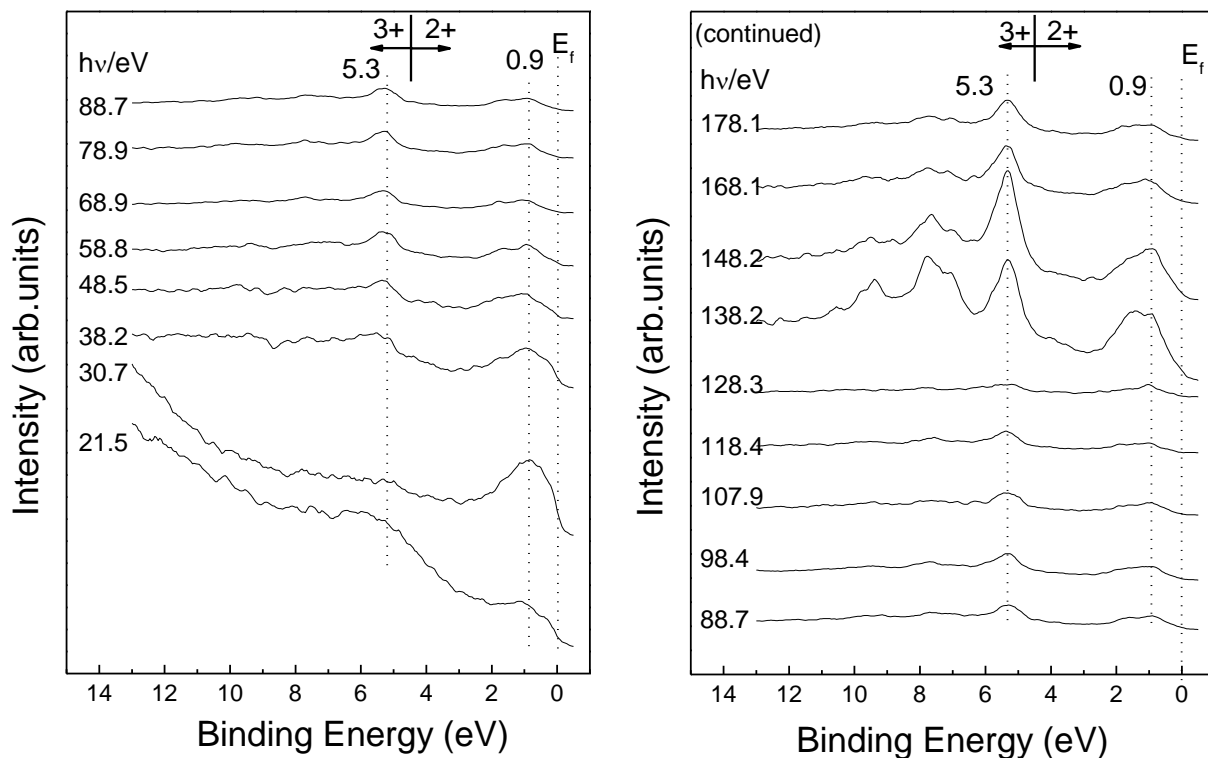


图 1 Sm 厚膜的同步辐射光电子谱，光子能量从 21.3eV 到 178.1eV. 谱线经过光电流归一化

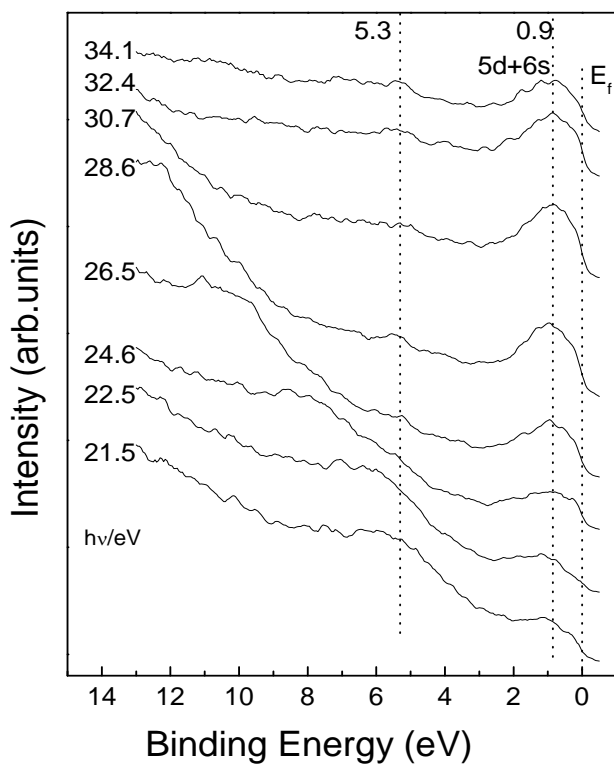


图 2 光子能量在 21.5-34.1eV 的谱线

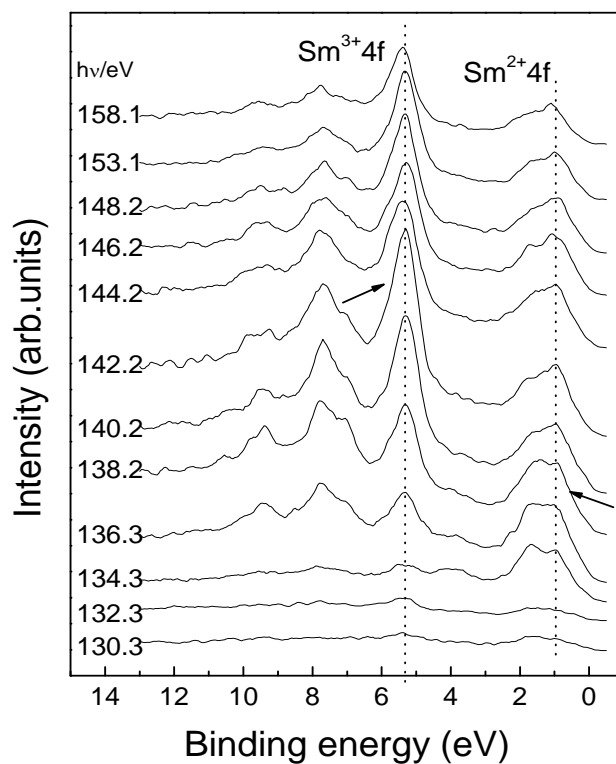


图 3 140eV 附近 4d-4f 共振谱

3 实验结果及讨论

实验结果如图 1 所示, 金属 Sm 膜的价带光电子谱, 从费米能级到结合能 13eV 处, 有个三个主要的谱峰, 分别位于费米能级、0.9eV、5.3eV 处. Sm 金属本征价态是 3+, 但表面一层为 2+. 图 1 中谱线从费米能级到~4.5eV 的光电子发射来自表面的 Sm²⁺, 4.5eV 以下是体内 Sm³⁺的光电子发射[10]. 由图 1 金属 Sm 的占据的价带宽度大约~10.5eV.

图 2 是光子能量在 21.5-34.1eV 的谱线, 谱线清晰地显示了 Sm 的 5d6s 构成的费米边. 稀土金属极易氧化, 氧在 21eV 附近的光电离截面相对于 5d6s 以及 4f 大很多[11], 表面有少量氧化就可以使 O 2p 信号(结合能介于 5-8eV)掩盖稀土金属的信号, 所以我们在文献中没有发现有光子能量低于 50eV 的 Sm 的 PES 报道(其它一些镧系稀土有一些报道). 由于 4f 和 5d6s 电子态分布重叠, 因此难以分辨 5d6s 具体分布. 从图 2 中我们可以看出在光子能量 30eV 以下, 只有费米能级以下~2eV 范围内, 有大的谱峰, 所以它不会是 4f 的信号, 而应该是 5d6s 的信号.

图 3 显示了 140eV 附近 4d-4f 的共振谱线, 图中大部分谱线光子能量相差 2eV, 已经过光电流归一化. Sm³⁺4f 和 Sm²⁺4f 的最大共振光子能量分别为 142.2eV 和 138.2eV, 与 E.Guziewicz 用恒定初态谱得出的结果是一致的[12], 同时 4f 峰还伴随一些精细结构.

4 结论

金属 Sm 的价带宽度大约 10.5eV, 二价和三价的 Sm⁴⁺ 峰分别位于 0.9eV 和 5.3eV 处. 首次研究了光子能量低于 50eV 的金属 Sm 光电子能谱, 发现 Sm 5d6s 分布在费米能级以下 2eV 的范围内. 在光子能量 140eV 附近, 4d-4f 发生共振, Sm³⁺4f 和 Sm²⁺4f 的最大共振光子能量分别为 142.2eV 和 138.2eV.

参考文献

- [1] Freeman A J and Dimmock J O 1966 Bull.Am. Phys.Soc. **11** 216
- [2] Hed n P O, L ofgren H and Hagstr om S B M 1971 Phys.Rev.Lett.**26** 432
- [3] Baer Y and Bush G 1973 Phys.Rev.Lett.**31** 35
- [4] Baer Y and Bush G 1974 J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom.**5** 611
- [5] Du o L, Finazzi M and Braicovich L 1993 Phys.Rev.B **48** 10728
- [6] Weschke E and Kaindl G 1995 J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom.**75** 233
- [7] Haffner S, Olson C G and Lynch D W 1999 Phys.Rev.B **163** 46
- [8] Wang X X, Li H N et al 2007 J.Phys.:Condes.Matter **19** 096001
- [9] A.Stenborg, J.N.Anderson, O.Bj orneholm, A.Nilsson 1989 Phys.Rev.Lett.**163** 187
- [10] G.K. Wertheim, G. Crecelius, 1978 Phys. Rev. Lett.**40** 813 .
- [11] J.J. Yeh and I. Lindau 1985 Atomic Subshell Photoionization Cross Section and Asymmetry Parameters: $1 \leq Z \leq 103$ (Academic, New York), pp.7-11
- [12] E.Guziewicz, B.J.Kowalski, B.A.Orlowski, R.L.Johnson 2001 Surf.Sci.**482-485** 512-518

Valence band of metal samarium studied with synchrotron radiation photoemission spectroscopy^{*}

Wang Peng Ni Jing-fu Li Hong-Nian¹⁾

(Department of Physics,Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Zhu Jun-Fa Zhang Wen-Hua

(National Synchrotron Radiation Laboratory,Hefei 230029)

Abstract

We have measured the photoemission spectroscopy of Sm film prepared in an ultrahigh vacuum chamber within the photo energy range from 21.5 to 178.1eV. The 4f core level is located at $\sim 0.9\text{eV}$ and $\sim 5.3\text{eV}$ below the Fermi level with some fine structures. The occupied part of the 5d6s valence band distributes between the Fermi level and $\sim 2\text{eV}$ binding energy. The 5p-5d resonance has significant effects on the spectral lines acquired with photon energies lower than $\sim 30\text{eV}$.

Keywords: Sm photoemission spectroscopy electronic density of states

^{*}Supported by the National Natural Science Foundation of China under No.10674115 and the National Synchrotron Radiation Laboratory of China

1) E-mail:Phylhn@public.zju.edu.cn

Ag-Cu 双金属纳米颗粒在玻璃中深度分布及价态变化的研究*

杨修春¹⁾ 许静仙¹⁾ 刘会欣¹⁾ 张文华²⁾ 徐法强²⁾

¹⁾ 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092; ²⁾ 中国科技大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029

摘要: 利用多步离子交换结合 H₂ 气氛热处理的方法制备出 Ag-Cu 双金属纳米颗粒/硅酸盐玻璃复合材料。结合吸收光谱和 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究了 Ag-Cu 双金属纳米颗粒在玻璃中的纵向深度分布, 价态变化及其对玻璃网络结构的影响。

关键词: X 射线光电子能谱 (XPS); 紫外-可见光吸收光谱; Ag-Cu 双金属纳米颗粒; 硅酸盐玻璃

近年来, 金属纳米颗粒/玻璃复合材料因其优良的三阶非线性光学性能受到广泛关注。这类材料的三阶光学非线性极化率一般高达 10^{-8} esu 以上, 响应时间都在皮秒级, 在光开关、光计算和光存储等方面具有潜在的应用价值, 是未来全光器件应用的理想材料。随着对此种材料研究的深入, 发现与单金属纳米颗粒相比, 双金属纳米颗粒复合玻璃的等离子共振吸收波长可通过改变不同金属的比例进行调节。这样就可以利用表面等离子体共振区局域场增强效应, 使材料三阶非线性光学效应进一步增强。

目前双金属纳米颗粒复合玻璃的制备方法大致包括离子注入、溶胶-凝胶、离子交换、熔融热处理、射频磁控溅射和脉冲激光沉积等方法。其中离子交换法工艺流程简单, 设备成本低, 成为目前很有前景的一种制备复合材料的方法^[1-2]。本文通过多步离子交换结合 H₂ 热处理的方法制备得到 Ag-Cu 双金属纳米颗粒/玻璃复合材料, 利用紫外-可见吸收光谱和 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究了银、铜双金属纳米颗粒在玻璃中的纵向深度分布情况、刻蚀深度对应的金属价态变化情况及其对玻璃网络结构的影响。

1 实验

本实验所用玻璃基体为商用钠钙玻璃(25.4 mm × 76.2 mm × 1 mm), 其化学组成为 (wt%): 70.5SiO₂- 15.5Na₂O- 7.0CaO- 4.2MgO-1.7Al₂O₃-0.3K₂O -0.3SO₃-0.06Fe₂O₃。将玻璃样品浸入质量百分比为 0.05% 的 AgNO₃: NaNO₃ 熔盐中, 350℃ 离子交换 7 天, 取出后自然冷却, 清洗晾干, 然后将样品在 350℃ H₂ 气氛中处理 0.5h, 清洗后进行第二次离子交换, 将样品浸入 CuCl 熔盐中 500℃ 交换 2h, 随后在 H₂ 气氛炉中 400℃ 处理 0.5h, 每一步所得的样品标号分别为 S1、S2、S3 和 S4。利用 FLH-466 型紫外-可见-近红外分光光度计测量样品的吸收光谱。国家同步辐射实验室表面物理实验站的 ARUPS10 角分辨光电子能谱仪对所制样品进行元素深度分布析。X 射线源为 Mg 的特征 K_α 射线 (能量为 1253.6 eV)。将样品在丙酮中清洗后, 用氮气吹干, 利用 Ar⁺ 离子溅射表面刻蚀技术, 研究 Ag、Cu 双金属纳米颗粒在玻璃中的纵向深度分布情况及其对玻璃网络结构的影响。

*国家自然科学基金 (批准号: 50672069) 资助的课题

1) E-mail: yangxc@mail.tongji.edu.cn

采用灵敏度因子法，计算样品中元素所占原子分数，计算公式为：

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum(I_x/S_x)} \quad (1)$$

I_x 为检测到的某个元素特征曲线所对应的强度，由 XPS 峰的面积计算； S_x 为相应元素的灵敏度因子，其中 $S-O_{1s}=0.66$ ， $S-Si_{2p}=0.27$ ， $S-Ag_{3d}=5.2$ ， $S-Cu_{2p}=6.3$ 。

2 实验结果与分析

图 1 为样品 S1、S2、S3 和 S4 的光学吸收谱。由图 1 可知， Ag^+-Na^+ 离子交换后，样品 S1 的吸收光谱没有出现银纳米颗粒的等离子体共振吸收峰，表明样品中的银主要以离子和小分子团簇形式存在。 H_2 气氛 $350^\circ C$ 热处理过程中，氢在玻璃中扩散，与部分银离子发生反应，将银离子还原为银原子，通过成核和生长形成银纳米颗粒，在 400 nm 左右出现银纳米颗粒的表面等离子体共振吸收特征峰 (SPR)。随后将样品在 $500^\circ C$ 进行 Cu 离子交换，样品 S3 的银纳米颗粒等离子共振吸收增强，峰发生红移，表明银纳米颗粒的体积分数增加，颗粒尺寸增大。谱图中未出现铜纳米颗粒的等离子体共振吸收峰，表明样品中的铜主要以铜离子和小分子铜团簇形式存在。将 S3 样品进一步进行 H_2 热处理后，在 564 nm 附近出现铜的等离子共振吸收峰，表明 Cu 纳米颗粒在硅酸盐玻璃中形成，同时，银的吸收峰进一步增强并发生分裂，这可能是由于经过 H_2 热处理后银纳米颗粒尺寸变大、同时发生银纳米颗粒二次成核和生长的缘故。

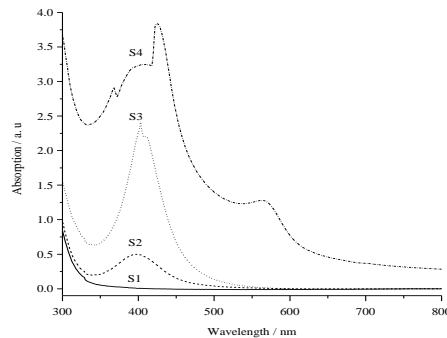


图 1 样品 S1、S2、S3 和 S4 的光学吸收谱

为了深入了解银和铜在玻璃基质中的分布情况及其对玻璃网络结构的影响，我们利用 XPS 测试方法对样品进行研究分析。离子交换结合热处理的过程对 Si 的结构环境影响极小，所以 Si_{2p} 的结合能一般在 103.5 eV 。图 2(a)和 2(b)为 S1 样品经过加速电压为 1.5 kV 的氩离子清洁后 Ag_{3d} 和 O_{1s} 的 XPS 谱。如图 2(b)所示，桥氧与非桥氧结合能之间的差值为 1.5 eV ，小于玻璃基体本身的差值 2 eV ^[3]。我们知道，离子交换前，玻璃中的氧以桥氧 $Si-O-Si$ (B.O) 和非桥氧 $Si-O-Na$ (N.B.O) 等形式存在，离子交换过程中， Ag^+ 与 Na^+ 发生交换，形成非桥氧 $Si-O-Ag$ ，Ag 与 O 形成较强的共价键代替了初始的 $O-Na$ 离子键，由于 Ag 的电负性 (1.9) 与 Si 的电负性 (1.8) 相当^[4-5]，大于 Na 的电负性，使得非桥氧的结合能向高结合能端移动，导致桥氧与非桥氧结合能之间的差值降低。S1 样品的 $Ag_{3d_{5/2}}$ 峰位在 367.4 eV ，与 Ag_2O 中 $Ag_{3d_{5/2}}$ 的峰位 (367.6 eV) 接近，说明样品中的银主要以离子的状态存在。

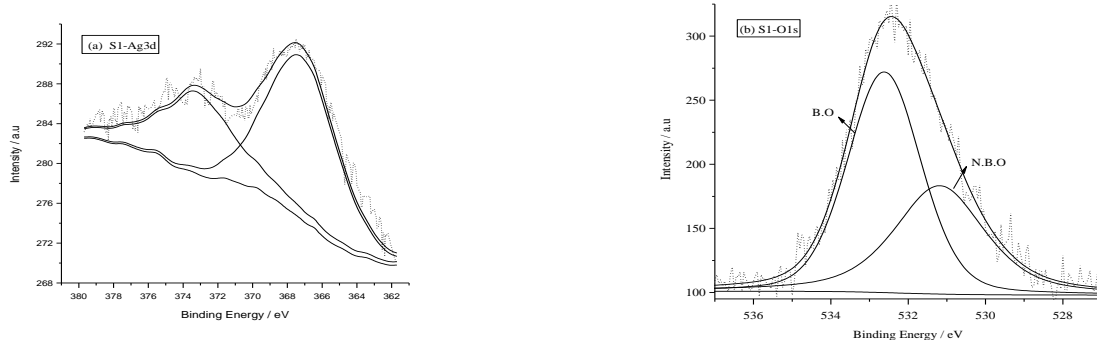


图2 S1样品的Ag3d和O1s的XPS谱

图3(a)和3(b)为H₂气氛热处理后S2样品的Ag3d和O1s的XPS谱, Ag3d_{5/2}峰位向高结合能方向偏移(368.06 eV), 表明样品中除了Ag⁺, 还有中性Ag⁰的存在。吸收光谱中, Ag纳米颗粒的等离子体共振吸收峰的出现也证实有银原子的存在。为了得到合理的拟合数据, 规定Ag⁺的Ag3d_{3/2}和Ag3d_{5/2}峰比值与Ag⁰的Ag3d_{3/2}和Ag3d_{5/2}峰比值相等, 即A/B=C/D, 如图3(a)所示。拟合结果中高结合能方向的峰为Ag⁰的特征峰。Ag⁰的出现是由于样品在H₂气氛热处理过程中, 氢进入到含有银离子的区域时, 立刻与银发生还原反应, Ag⁺占据的一部分非桥氧位置, 可被H取代而形成-OH的结构, 见图3(b)中拟合结果。还原出来的Ag⁰在玻璃表面团聚成核, 进而生长成纳米银颗粒。具体反应如下:

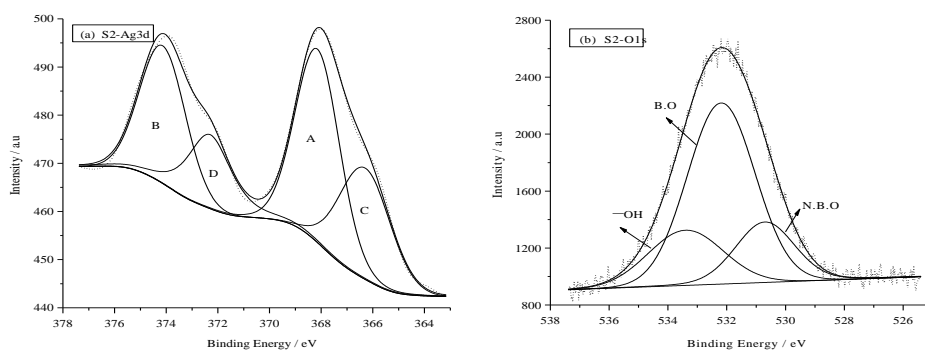
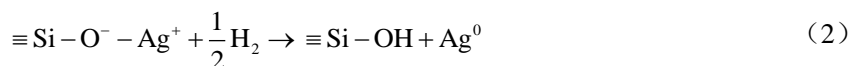


图3 S2样品的Ag3d和O1s的XPS谱

利用多次Ar⁺离子溅射表面刻蚀技术进一步研究了银的价态随刻蚀深度的变化情况, S2样品共进行五次氩刻, 加速电压为1.0kV, 刻蚀时间分别为20min、10min、15min、25min和20min。按照A/B=C/D的拟合规则进行拟合, Ag3d的拟合结果见图4。分峰后, Ag⁰的Ag3d_{5/2}结合能峰位大约在368.2eV左右, 与Ag⁺的结合能差大约为1.5eV。第三次氩刻后Ag⁰和Ag⁺的Ag3d_{5/2}结合能峰位分别为368.54eV和367.2eV, 与其他氩刻结果相比, 峰位向高结合能方向偏移。

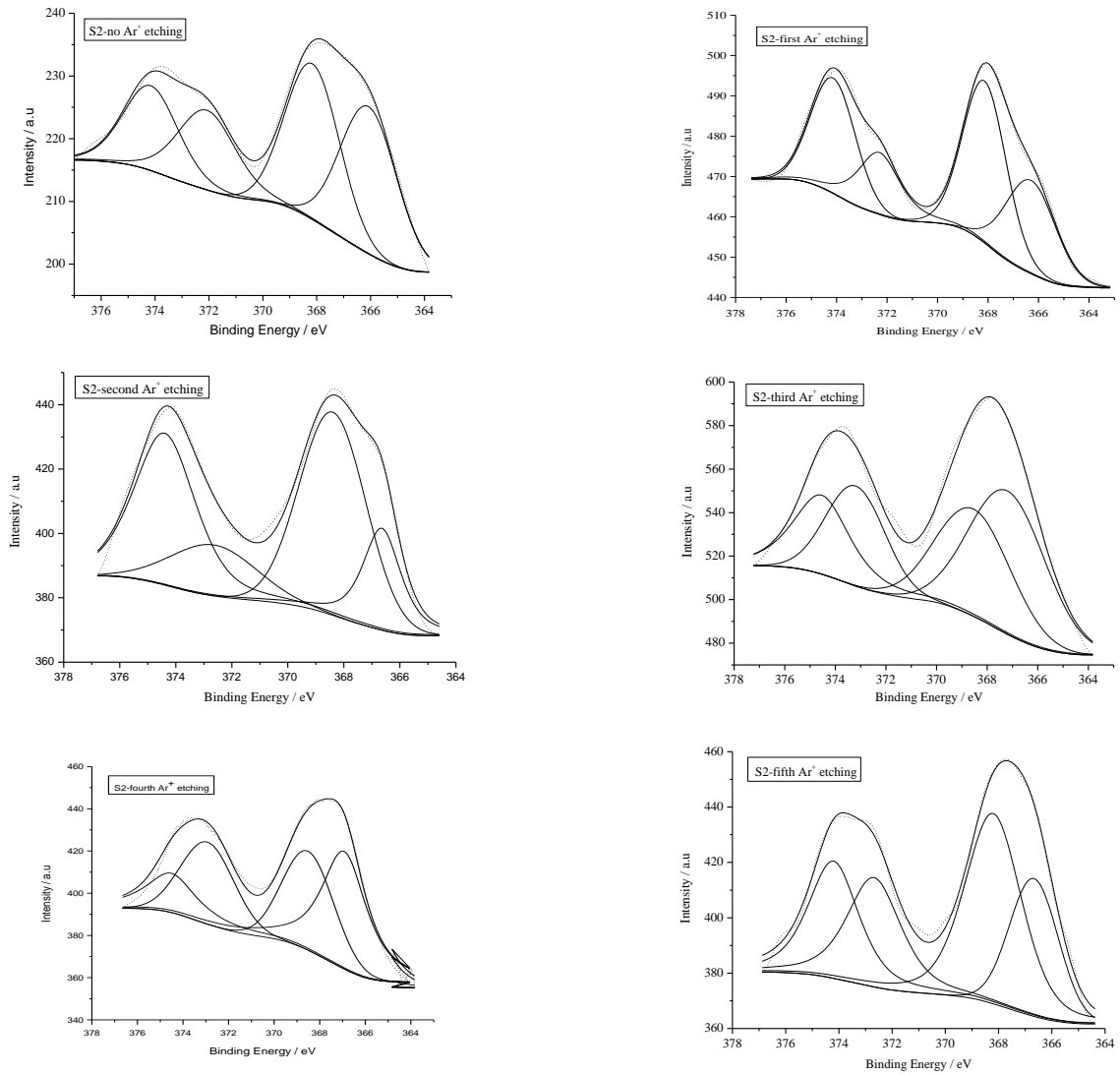


图 4 S2 样品 Ar^+ 离子刻蚀前后 Ag3d 的 XPS

根据 S2 样品 Ar^+ 离子刻蚀前后 Ag3d 的拟合数据，通过灵敏度因子法计算得到每次刻蚀后总的银原子、中性银原子和银离子在样品 2 中的深度分布图，见图 5。

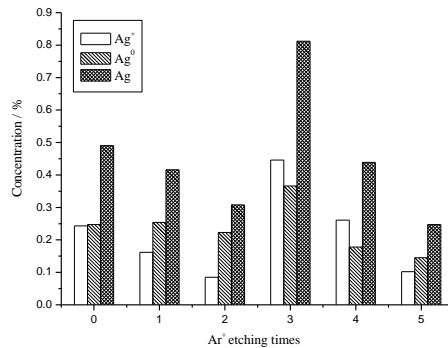


图 5 样品 S2 中总的银原子、中性银原子和银离子的深度分布图

从图 5 中可以看出，玻璃中的银的含量随深度有所不同，氧化态银和原子态银的含量也发生变化。

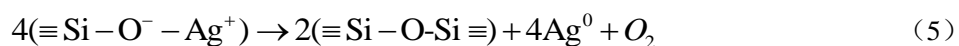
未进行刻蚀的样品表面上, Ag^+ 和 Ag^0 的含量相差不大, 随着刻蚀的进行, Ag^+ 的含量逐渐降低, 玻璃中的银主要以原子态的形式存在, 而第3次氩刻后, 银含量迅速增高, 在这一深度, 离子态银占主导, 之后的刻蚀过程中银的含量逐渐减小, 第5次氩刻后, 玻璃中的银又较多以原子态的形式存在。所以, 随着刻蚀的进行, 玻璃中的银呈周期性分布。有研究报道^[6], 含有较高浓度银离子的玻璃在氢气中处理, 可以在表面层形成周期性的层状结构, 氢气往玻璃内部扩散, 银离子浓度高的时候, 会发生 Ostwald 过饱和和生长, 从而产生周期性结构。

由于在 H_2 气氛热处理中, 一部分 H 占据非桥氧位置形成羟基的结构。因此, 将氩刻前后 S2 样品的 O1s XPS 谱进行分峰处理, 其拟合结果与图 3(b)相似, 结果显示, B.O 的 FWHM 大都在 2.76eV 左右, $-\text{OH}$ 的结合能比 B.O 结合能高 1.2 eV 左右, B.O 和 N.B.O 的结合能差值在 1.5eV 左右, 小于玻璃基体的差值。随着氩刻的进行, NBO 百分含量也呈现周期性变化, 未氩刻时, NBO 百分含量为 35.54%, 随着氩刻的进行, 其百分含量逐渐减小到 16.3%, 第三次氩刻后 NBO 百分含量上升至 27.26%, 之后, NBO 百分含量随氩刻次数的增加逐渐减少, 这一拟合数据与银的拟合结果相对应。因为 Ag^+ 进入玻璃作为网络修饰体存在, 与非桥氧相连, 银元素价态的变化会引起氧的状态变化。

图 6(a)和 6(b)为二次离子交换样品 S3 的 $\text{Cu}2p$ 和 O1s 的 XPS 谱。其中, $\text{Cu}2p_{1/2}$ 和 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的结合能差值为 19.8eV。在 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 高结合能方向出现弱峰 G, 此峰为 Cu^{2+} ($3d^9$) 特有的震激伴峰^[7-8], 说明 Cu^+ 掺入玻璃中后, 部分转变为 Cu^{2+} 。对 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 峰进行拟合, 峰 E 和 F 分别为 Cu^+ (931.2eV) 和 Cu^{2+} (934.73eV) 的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 峰。对 S3 样品 $\text{Ag}3d$ 窄区细扫描时未见明显的 $\text{Ag}3d$ 峰, 说明 Cu 在覆盖 Ag 的表层出现。二次离子交换过程中, Cu^+ 扩散进玻璃, 与 Na^+ 进行交换, Na^+ 大多在少 Ag 的区域富集, 与一部分 Cu^+ 交换后向表面迁移, 迁移时部分与 Cu^+ 继续交换, 使 Cu^+ 聚集于表层。S3 样品经过多次 Ar^+ 刻蚀, 其 $\text{Cu}2p$ 的窄区细扫描图谱中都出现如图 7(a)中所示的 Cu^{2+} 震激伴峰, 这可能是 Cu^+ 与玻璃中的 Ag^+ 发生反应:



同时, Cu 离子交换的过程对于 Ag 来说也是一个热处理过程, 为了使系统的总能量降低, 玻璃内部未被还原的银离子, 即 Ag^+ 与 Na^+ 离子交换中形成的非桥氧 Si-O-Ag 相互作用, 部分生成断裂成 Si-O-Si , 玻璃中生成的 O^{2-} 提供电子与 Ag^+ 发生作用, 生成 $\text{Ag}^{0[9]}$, 银在 500°C 熔盐中, 玻璃网络松弛, 银离子的热扩散得到增强, 利于成核团聚形成大量的纳米颗粒, 所以吸收光谱中 S3 样品的 Ag 纳米颗粒等离子共振峰显著提高。



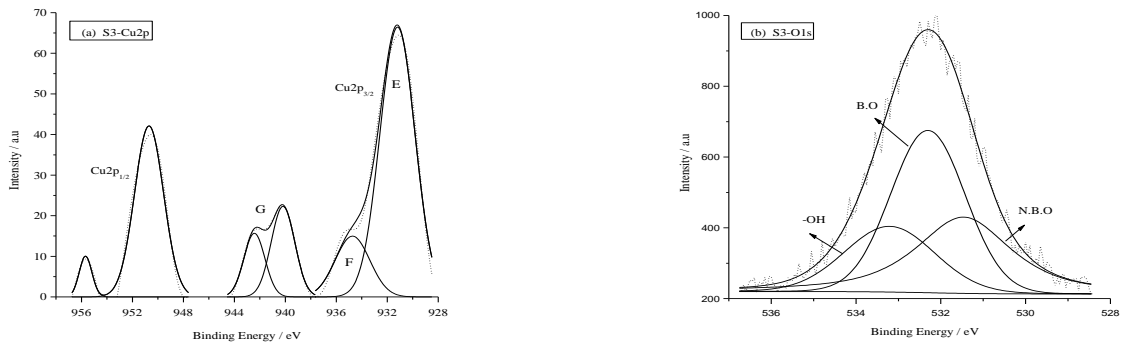
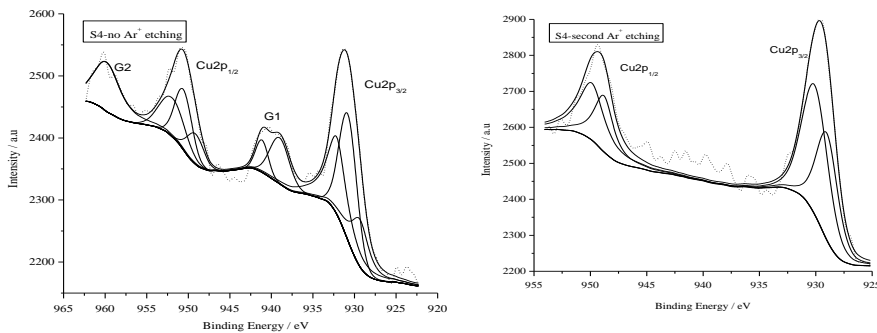


图 6 S3 样品 Cu2p 和 O1s 的 XPS 谱

图 7 为 S4 样品 Ar⁺刻蚀前后的 Cu2p 的 XPS 谱。共刻蚀 4 次，加速电压为 1.5kV，刻蚀时间分别为 5min、5min、5min 和 25min。未刻蚀样品的 XPS 谱中有震激伴峰（G1 和 G2）出现，说明有 Cu²⁺存在，将 Cu2p 进行拟合，Cu2p_{1/2} 和 Cu2p_{3/2} 的结合能差值为 19.8eV，Cu2p_{3/2} 结合能峰位从高到低依次分为 932.51eV、930.96eV 和 932.32eV 三个峰，分别对应为 Cu²⁺、Cu⁰ 和 Cu⁺ 的 Cu2p_{3/2} 峰位，说明样品表面 Cu²⁺、Cu⁰ 和 Cu⁺ 共同存在，经二次刻蚀之后，震激伴峰不明显，经拟合只有 Cu⁰ 和 Cu⁺ 存在，且 Cu⁰ 和 Cu⁺ 的 Cu2p_{3/2} 的结合能差值为 1.1eV 左右，说明玻璃内部的 Cu²⁺ 在氢气气氛中被还原，另外玻璃中的 Ag⁺ 和 Cu⁺ 与 H₂ 发生反应：



由于新的银纳米颗粒形成，导致银纳米颗粒等离子体共振吸收峰强度进一步提高，铜离子被还原后生成中性铜原子，成核生长为铜纳米颗粒，吸收光谱中所见的 564nm 左右的侧峰即为铜纳米颗粒等离子体共振吸收峰。



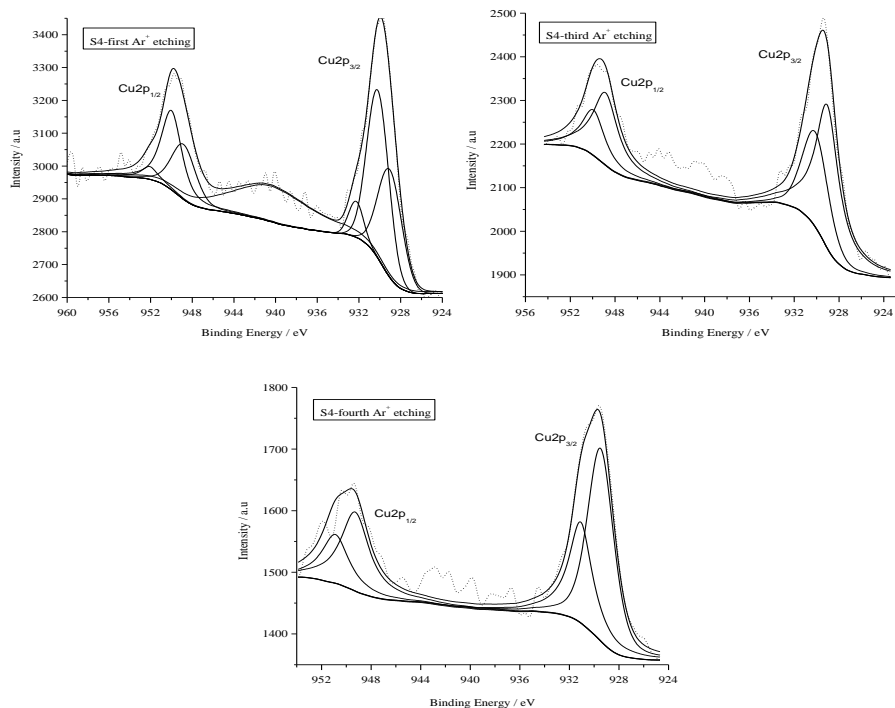


图 7 为 S4 样品 Ar⁺刻蚀前后的 Cu2p 的 XPS 谱

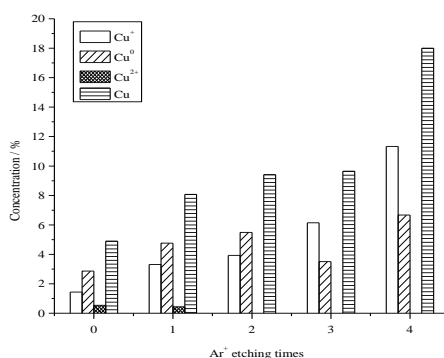


图 8 样品 S4 中总的铜原子、中性铜原子和一价、二价铜离子的深度分布图

利用拟合数据进行灵敏度因子法计算，得到铜不同价态的含量的深度分布图，见图 8。经过 H₂ 热处理，只有玻璃的表层有 Cu²⁺存在，这是由于玻璃表面与空气接触，部分铜被氧化所致。从图中可以看出样品表面 Cu⁰的相对含量居多，随着 Ar 刻的进行，其含量有所增加，而 3 次 Ar 刻后，Cu⁺的相对含量开始增多，Cu⁰的相对含量随着 Ar 刻的进行慢慢减少，但总的 Cu 有增加的趋势。

3 结论

离子交换结合 H₂ 热处理的过程，将银和铜掺入玻璃，形成纳米颗粒。通过 Ar 离子溅射刻蚀技术，发现玻璃中银和铜的含量随深度有所不同，其氧化态和原子态的含量比值也发生变化。一次离子交换和 H₂ 热处理后，银聚集于表层，并呈现周期性的分布，二次离子交换后，铜覆盖于银的表层，并有二价铜离子存在，经过 H₂ 热处理后，铜离子经还原，聚集生成铜纳米颗粒。样品表面与空气接触，部分铜被氧化。

参考文献：

1. 杜天伦, 杨修春, 黄文岳. 离子交换法制备金属纳米颗粒-玻璃复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20 (6): 52-56..
2. DUBIEL M, YANG X, SCHNEIDER R, et al. Structure and properties of nanoparticle glass composites [J]. Phys Chem Glasses, 2005, 46 (2): 148-152.
3. HSIEH C H, JAIN H, MILLER A C, et al. X-ray photoelectron spectroscopy of Al- and B-substituted sodium trisilicate glasses [J]. J Non-Cryst Solids, 1994, 168(3): 247-257.
4. Roy B, Jain H, Roy S, et al. The development of nanosize silver particles in an ion exchange silicate glass matrix[J]. J Non-Cryst Solids, 1997, 222: 102-112.
5. Tetsuji Yano, Koji Azegami, Shuichi Shibata, et al. Chemical state of oxygen in Ag⁺/Na⁺ ion-exchanged sodium silicate glass. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, 222: 94-101
6. Faraday M. Experimental relations of gold (and other metals) to light. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1857, 147: 145-181.
7. Ghijsen J, Tjeng L H, Elp J van, et al. Electronic structure of Cu₂O and CuO. Phys Rev B, 1988, 38: 11322 – 11330.
8. Borgohain K, Murase N, Mahamuni S, et al. Synthesis and properties of Cu₂O quantum particles. J Appl Phys, 2002, 92(3): 1292-1297.
9. Wang P W, Zhang L P, Tao Y, et al. Thermal behavior of silver in ion-exchange soda-lime glasses. J Am Ceram Soc, 1997, 80(9): 2285-2293

Research on Depth Distribution and Valence Change of Ag-Cu bimetallic nanoparticles embedded in silicate glass*

YANG Xiuchun¹⁾, Xu Jingxian¹⁾, Liu Huixin¹⁾ ZHANG Wenhua²⁾ XU Faqiang²⁾

(1 School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092;

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

Abstract: Ag-Cu bimetallic nanoparticles/silicate glass composite materials were fabricated by means of ion-exchange and subsequently thermal treatment. Optical absorption spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy were used to study the vertical depth distribution and elements valence change of silver and copper nanoparticles embedded in silicate glass. And the effect of the bimetallic nanoparticles on the glass network structure was also studied.

Key Words: X-Ray Photoelectron Spectroscopy; optical absorption spectroscopy; Ag-Cu bimetallic nanoparticles; silicate glass

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50672069)

1) E-mail: yangxc@mail.tongji.edu.cn

XPS and UPS study of O₂ adsorption on CdZnTe (111)B surface

Xuxu Bai , wanqi Jie, Gangqiang Zha, Li Fu, Wenhua Zhang, Hui Hua, Peisen Li

(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China)

Abstract

Ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS) and X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) have been applied to observe and to identify oxygen adsorption on CdZnTe(111)B surface. The surface chemical composition and the surface oxidation process were monitored by recording the energy position and the shape of Te 3d, O 1s, Zn 2p, Cd 4d core level peaks, and Cd MNN Auger. Obviously, the CdZnTe(111)B surface can be effectively oxidized by dosing oxygen directly. It shows the surface state of clean CdZnTe(111)B surface appears, after dosing a few ML O₂, the surface state decreases and a signal due to the formation of O-CdZnTe appears. The work function of CdZnTe decreases as increasing of oxygen exposure.

Keywords: UPS, XPS, LEED, CdZnTe(111)B, work function.

1. Introduction

Since the first report on the use of cadmium zinc telluride (CdZnTe) as a room temperature radiation detector [1], electronic properties of CdZnTe surfaces and their dependence on the surface treatment procedures have been attracting increasing interests. Surface cleaning, oxidation and any other chemical or physical process will affect the character and the density of the surface states, and in turn influence the electronic properties of the surface and the structure grown on it. For most device applications, the surface of CdZnTe must be properly passivated, because surface leakage current is one of the problems deteriorating the performance of such devices [2]. On the other hand, oxidation layers play a vital role while making an electrode [3]. The contact of the electrode will determine the properties of the devices. For the application of devices, high stability of the oxide layer is required. Dosing O₂ on CdZnTe clean surface is one of the most interesting ways to get stable oxide layer on CdZnTe surface.

In this paper, we report our contribution to the investigation of CdZnTe surface properties. The CdZnTe(111)B surface was studied in situ by means of Ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS) and X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS). We obtained the basic information about electronic state of the valence band and chemical shift of core level in the dosing O₂ and Ar⁺ ion sputtering process of CdZnTe (111) B surface.

2. Experimental details

The experiments of UPS and XPS were carried out at surface physics station of National Synchrotron Radiation Laboratory (NSRL) of China. The undoped p- type Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te crystals were grown by a modified Bridgman method in our Lab. The samples were cut into the wafers of 10×10×1.5mm³ with surfaces parallel to (111) planes, and the HNO₃/HF was used to distinguish

polarity of the samples. Then they were mechanically polished using 0.5 μm size magnesia suspension, chemically polished with a 2%Br-MeOH solution for 5min, rinsed in de-ionized water, and dried in UHV. Low electron energy diffraction (LEED) image was performed to check the surface reconstruction. Clean CdZnTe surface is obtained through repeated sputtering-annealing cycles (Ar^+ ion sputtering with ionization voltage 1.0 keV for 200 minutes, then annealing at 300 $^\circ\text{C}$ for 60 minutes). After above treatment, C 1s and O 1s are not found in the XPS measurement and clear lattice spots are observed from the LEED pattern. It suggested that the clean CZT surface was obtained.

Photoemission spectroscopy was used to monitor the changes of the chemical composition of the surface under oxidation. The primary peaks of interests, O 1s, Te 3d, Cd 3d, Zn2p and Cd MNN Auger were scanned individually to optimize their spectral intensity and resolution. The spectral shift was corrected using the measured C 1s peak and the theoretical binding energy of 285eV. Ultraviolet photoemission spectroscopy was used to scan valence band of CdZnTe and Cd 4d core level ($h\nu=28\text{eV}$).

3. Results and discussion

In figure 1, XPS survey spectra as a function of Oxygen exposure are present. In this figure, principle peaks Te $3d_{3/2}$ (582.4eV), Te $3d_{5/2}$ (572.1eV) and Zn $2p_{3/2}$ (1021.2eV) core level can be observed on clean surface. After dosing Oxygen, all the three peaks appeared with broader asymmetric tail at higher binding energy (584.8eV, 574.5eV, and 1021.6eV respectively), and the respective weight of them are related to oxygen quantity. We also obtained from figure that after dosing 0.5ML Oxygen, Zn is almost totally oxidized.

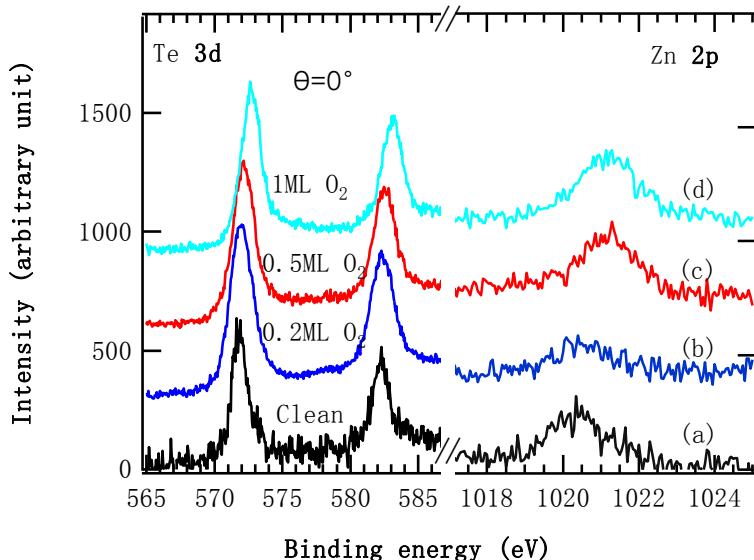


Figure 1. XPS spectra of Td 3d (left part) and Zn 2p (right part) structures taken under normal emission regime during oxidation process of CdZnTe(111)B surface.

In figure 2 (a), O 1s peak appears at 530.4eV after dosing oxygen, which shows a lower binding energy comparing to O 1s (531eV) of oxygen. It approved that all oxygen is chemisorbed on CdZnTe surface.

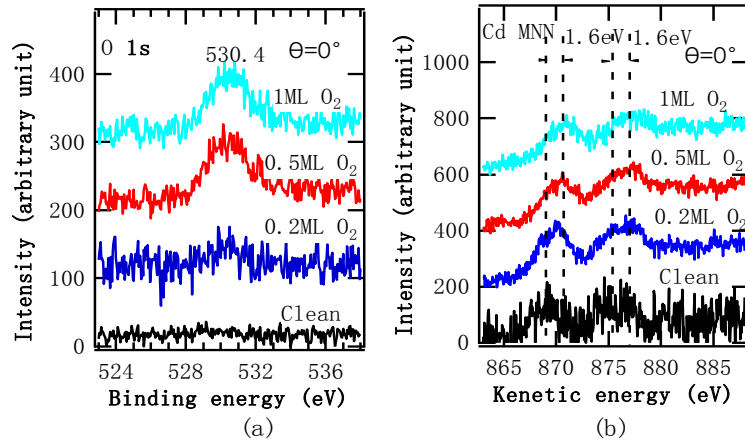


Figure 2. XPS spectra of the O 1s (a) core level and Cd MNN Auger peaks (b)

Cd $M_5N_{4.5}N_{4.5}$ (877eV) and Cd $M_4N_{4.5}N_{4.5}$ (870eV) X-ray Auger features are showed in figure 2 (b). We studied these features instead of XPS features because the Cd 3d splitting between Cd-Te and Cd-O is considerably small. After dosing Oxygen for 1ML, the Cd MNN X-ray Auger features show a shift in energy about 1.6eV, which means Cd is oxidized after oxygen dosing and it appears to be related to the change of Cd bonding from Cd-Te to Cd-O[4].

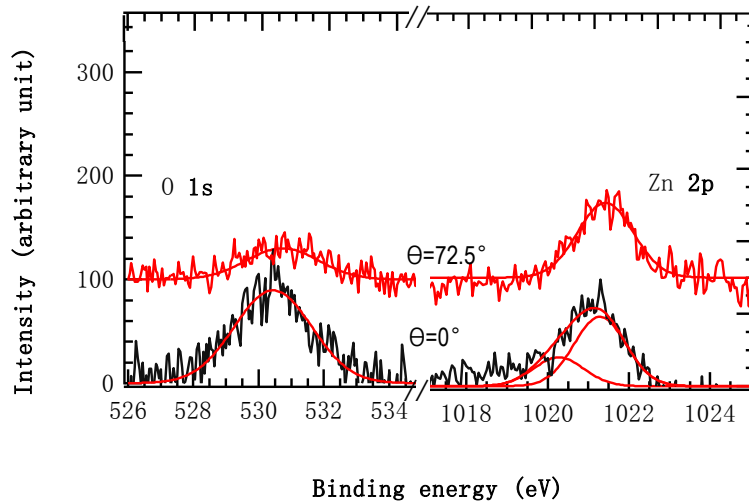


Figure 3. XPS spectra of the Zn $2p_{3/2}$ and O 1s were obtained from two detection angles

Figure 3 shows the XPS spectra of Zn $2p_{3/2}$ and O 1s core level for perpendicular emission and for the surface sensitive emission angle 72.5° after dosing 0.5ML Oxygen with annealing at 300°C for 30 minutes. A Gaussian line shape fit reveals two components for Zn $2p_{3/2}$ at $\theta=0^\circ$, which are separated by 0.78eV. One can see that the intensity of the surface Zn at 1021.6eV is higher at large emission angle. In contrast, the O1s spectra show a lower intensity and can be readily accounted for a single Gaussian peak. This leads to the conclusion that zinc is totally oxidized and multilayer oxide on the CdZnTe(111)B surface is formed.

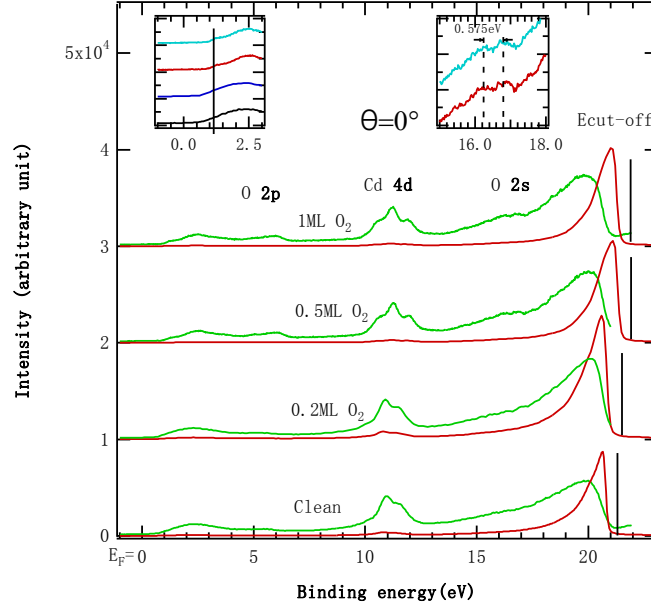


Figure 4. UPS spectra of the Cd 4d, E_F, E_{cut-off} and valence band for CdZnTe(111)B surface

The UPS experiments performed for both the clean and the oxidized surfaces show that the influence of the adsorbed molecules is strong enough to change the shape of a big part of the spectrum. In figure 4, valence band features of CdZnTe (111)B surface were taken at $h\nu = 28\text{ eV}$. Clean CdZnTe(111)B surface state appears at 0.6eV below the Fermi level (E_F). After a few ML O₂ dosing, surface states decrease and a signal due to the formation of O-CdZnTe appears at 1.1eV below E_F. O 2p feature shows about 6eV below E_F, O2s peak appears around 17eV below E_F and cleaves into two peaks ($\Delta E = 0.575\text{ eV}$). Cd 4d_{3/2} and Cd4d_{5/2} peaks are observed at 11.56eV and 10.9eV below E_F. After oxidization, Cd 4d_{3/2} and Cd4d_{5/2} individually cleave into two peaks, that caused by higher bonding energy of Cd-O compares to Cd-Te. For the modification of surface states, the position of valence band will shift in energy. It shows that features correspond to the contribution of O2p and O 2s decreasing sharply after sputtering for 180 minutes. Surface damage field are showed in the figure, a step appears at the E_{cut-off} line of secondary electron.

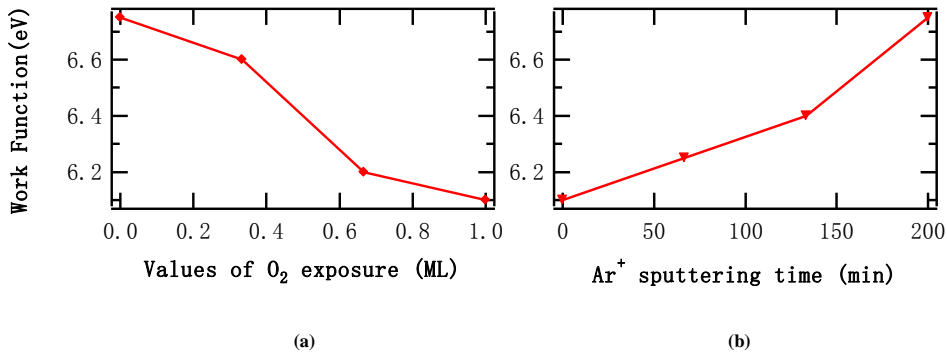


Figure 5. The work function of CdZnTe (111)B surface for various (a) Values of O₂ exposure and ,(b) Ar⁺ sputtering time.

The work function for CdZnTe(111)B surface was calculated by Einstein Photoelectric Emission

Law:

$$h\nu - \phi = E_{Fermi} - E_{cut-off} \quad (1)$$

where $E_{cut-off}$ is the side secondary electron closure, E_{Fermi} is the Fermi level determined from the photoemission spectra of a metal sample, as showed in figure 4 . We can get work function (Φ) of CZT by Eq.1. The relationship between work function and the amount of Oxygen exposure are showed in figure 5(a). As the values of O₂ exposure increasing, work function of CdZnTe decreasing, caused for the saturation of dangling bonds by O₂. The electron negativity of O atom is quite high (~ 3.5eV), when it is adsorbed on CZT surface, there will form an acceptor surface state. On the surface above E_F, no electron exists, that leads to surface donor surface state below acceptor surface state, which is opposite to the position of the bulk. As a result, when oxygen adsorbed on the surface, the work function of CZT decreases. After Ar⁺ ion sputtering, the amount of surface recombination center will grow up due to the break of O-CZT bond and surface damage for around a few atom layer [5], as shown in figure 5 (b). Then sample was annealed, and plenty of dangling bonds will be induced. Dangling bond on the surface as well as surface damage field can be recombination center which will increase the work function of CdZnTe surface.

4. Conclusions

By means of XPS and UPS, the surface chemical composition and the surface oxidation process of CdZnTe(111)B surface Te 3d, O 1s, Cd 4d core level peaks, and Cd MNN Auger were observed, their positions and shapes show that the CdZnTe(111)B surface can be effectively oxidized by dosing oxygen directly. We also get that Zinc is totally oxidized and multilayer oxide on the CdZnTe(111)B surface is formed.

It was shown that clean CdZnTe(111)B surface state appears at 0.6eV below E_F, after dosing a few ML O₂, surface state decrease and a signal due to the formation of O-CdZnTe appears at 1.1eV. Calculated according to Einstein law, the work function of CdZnTe(111)B decrease as a function of oxygen exposure.

With photo energy sensitive to the surface for Cd atoms ($h\nu = 28\text{eV}$), Cd 4d_{3/2} and Cd4d_{5/2} individually cleave into two peaks, due to higher bonding energy of Cd-O than Cd-Te.

References

- [1] J. F. Butter, C. L. Lingren, and F. P. Doty, IEEE Trans. Nucl. Sci. 39 (1992).
- [2] B. J. Kowalski, B.A. Orlowski, Surf. Sci. 412/413 (1998) 544.
- [3] R. Miotto, F.D. Kiss, Surf. Sci. 525 (2003) 24.
- [4] P. Bartolo-Pérez, R. Castro-Rodríguez, Surface and Coatings Technology 155 (2002) 16-20.
- [5] D. M. Todorović M. Smiljanić M. Sarajlić PROC. 24 International conference on micro electronics (MIEL 2004).

金属有机Co(III)螯合物价轨道的UPS测试分析研究*

黎龙金^a, 张国振^a, 张文华^b, 庞震^{a*}

(^a复旦大学化学系, 上海市, 200433 ^b中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽省合肥市, 230029)

摘要 通过过渡金属原子控制化学键活化的知识一直是理解许多重要化学反应的基础。含氮半活性配体因其与后过渡金属原子间较弱的配位能力而可在温和的条件下与金属发生解离, 形成配位不饱和的活性中间体, 进而可实现与底物在温和条件下的催化反应。我们通过将具有半活性配体的取代茂钴螯合物 ($\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$)CoI₂ (**1**), ($\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{NC}_5\text{H}_{10}$)CoI₂ (**2**) 和 ($\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_4$)CoI₂ (**3**)的固体样品涂布在铜片和硅片载体上对它们进行了UPS和XPS的能谱分析, 通过一系列具有d⁸和d⁶电子构型化合物的内层和价轨道能级的特征, 并和一系列类似物的图谱以及文献中类似物的气相UPS研究结果进行了对照。我们发现固态样品的UPS和XPS的能带与气相UPS相比由于固态效应而移向低能量的一边, 即吸附状态的化合物的价电子更容易被击出。和气相d⁶茂金属化合物的价电子能谱相比, 虽然固体样品的能带都显得比较宽平, 能谱缺少结构细节的信息。然而, 结合量子化学的相关计算, 所获得的价带能谱仍然提供了前线轨道受配体影响的信息。特别是当吡啶配体和金属钴之间有d-p π 相互作用时, 对价轨道所产生的稳定化或去稳定化的作用可以被发现。这些结果与化合物1, 2, 3的半活性的螯合键键能的研究结果是相一致的。

关键词 茂金属化合物, 前线轨道电子结构, 半活性配体

1 引言

通过过渡金属原子控制化学键活化的知识一直是理解许多重要化学反应的基础。含氮半活性配体因其与后过渡金属原子间较弱的配位能力因而可在温和的条件下与金属发生解离, 形成配位不饱和的活性中间体, 进而可实现与底物在温和条件下的催化反应。对这类金属化合物的电子结构的深入了解, 有助于对它的反应性质的理解。国外从上世纪 80 年代起就有通过紫外光电子能谱来研究金属有机化合物价轨道能级的报道, 主要是美国亚利桑那大学的 Dennis L. Lichtenberger 课题组所进行的大量基础性的工作, 他将茂金属羰基化合物进行汽化, 然后用 He(I) 和 He(II) 光源对气相样品进行了大量的测量, 获得了大量的 UPS 能谱图, 从而得到了这些化合物的价轨道的信息, 对这类茂金属羰基化合物的反应机理提供了有益的实验基础。国内有北京化学所的王殿勋教授在我国率先开展的利用 UPS 技术捕获瞬变物种对化学反应动力学进行的研究, 该技术同样只适用于气相物质的研究。对于固、液态等研究对象, 由于它们缺少挥发性, 加上仪器设备的限制, 我国还未见类似于对固体金属有机化合物价轨道能级的研究等的工作报道。

我们合成了一系列具有 d⁶ 电子构型的取代茂钴螯合物 ($\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$)CoI₂ (**1**),

*国家自然科学基金资助 No. 20471016, E-mail: zpang@fudan.edu.cn

($\eta^5:\eta^1$ -C₅H₄C₂H₄NC₅H₁₀)CoI₂ (2)和 ($\eta^5:\eta^1$ -C₅H₄CH₂NC₅H₄)CoI₂ (3)。由于 Co—N 之间较弱的键合作用, 这些化合物中的氨基配体在反应中显示出半活性。动力学研究表明这些化合物在化学反应中所显示的共同特征是在进行分子内螯合取代和分子间开环取代反应时是经历了不同的反应途径: 虽然每一种化合物在开环和螯合闭环时所显示的活化能是相同的, 但分子内螯合取代反应以 SN2 缔合机理通过环滑移途径进行而分子间开环取代反应则以 SN1 解离机理进行。为了对这两种不同反应机理产生的原因有更进一步的理解, 我们希望对它们的价轨道能级有所了解。因为这些化合物没有挥发性, 不能进行汽化而进行常规的光电子能谱的测量。我们将这些固体样品涂布在铜片和硅片载体上, 尝试对它们的固体样品进行了紫外光电子能谱的分析研究, 希望能获得它们价轨道能级的信息。

2 实验部分

化合物 ($\eta^5:\eta^1$ -C₅H₄C₂H₄NH₂)CoI₂ (1), ($\eta^5:\eta^1$ -C₅H₄C₂H₄NC₅H₁₀)CoI₂ (2), ($\eta^5:\eta^1$ -C₅H₄CH₂NC₅H₄)CoI₂ (3), (η^5 -C₅H₄COOCH₂C₆H₅)Co(CO)₂ (4), (η^5 -C₅H₄COOCH₂C₆H₅)CoI₂CO (5) 和 (η^5 -C₅H₄COOCH₂C₆H₅)CoI₂PPh₃ (6) 按文献方法合成, 并经红外和核磁的表征。

将这些化合物的 THF 溶液滴加到表面经过硝酸处理并干燥的 Cu 片和新切的 Si 片上, 将溶剂挥发后, 使样品均匀地覆盖在载体表面。

XPS 用美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA System (经过美国 RBD 公司升级); 采用条件为铝/镁靶, 高压 14.0kV, 功率 250W, 真空优于 1×10^{-8} Torr。采用美国 RBD 公司的 RBD147 数据采集卡和 AugerScan3.21 软件分别采集样品的 0~1200 (1000) eV 的全扫描谱 (通能为 93.9eV), 而后采集各元素相关轨道的窄扫描谱 (通能为 23.5eV 或 46.95eV), 并采用 AugerScan3.21 软件进行数据分析。以 C1s=284.6eV 为基准进行结合能校正。

UPS 同中国科技大学国家同步辐射实验室的辐射光源, 用 200 线的光栅分出光子能量为 35eV 的光束, 用 VG 公司的 ARUPS-10 Scientific 型光电子能谱仪在 10^{-9} τ 的真空条件下对样品进行价轨道能级的测量。能谱峰值经 Cu 的费米能级校正。采用 AugerScan3.21 或 XPSPeak4.1 软件进行分峰拟合。

3 结果和讨论

3.1, d⁸ 电子构型向 d⁶ 电子构型转变过程中能带的 XPS 辨认

化合物 4, 5, 6 的内层电子和价层电子电离能的 XPS 测试结果见表 1。化合物 4 和 CpCo(CO)₂ 和 Cp*Co(CO)₂ 同为 d⁸ 电子构型的茂钴羰基化合物, 它们应具有相似的价带结构。CpCo(CO)₂ 和 Cp*Co(CO)₂ 的电子结构包括价带的电子结构都已仔细的研究过¹。将 CpCo(CO)₂ 和 Cp*Co(CO)₂ 的气相 UPS 和气相 XPS 电离能的实验结果相比较, 可以看出固载的样品在电离时的能量发生了两个

显著的变化：1，固载的样品在较小能量的扫描下便发生电离。这在比较 C1s 和 O1s 的电离能时表现得尤为突出。这种在固载条件下电离能谱的变化被称为固态效应²。它除了使图谱变得更为复杂难辨之外还可使电离能显著降低，谱带移向低能一端。2，组成价带的每个峰的宽度都增大，以致它们互相重叠，形成一个缺少特征的宽峰，见图 1。价带电离能同样移向低能级，或被去稳定化。但在价带所涉及的 6 个轨道中，金属轨道含量较高的轨道 M_I-M_{IV} 受固态效应的影响而发生去稳定化现象明显大于以环戊二烯环 π 轨道贡献为主的能级 C_{pI} 和 C_{pII} 。在 M_I-M_{IV} 中，固态效应对具有对称性为 b_1 的 M_I （主要为 dxz 轨道）能级产生的去稳定化效应最大，其次是具有对称性为 a_1 的 M_{II} （主要为 dx^2-y^2 轨道）能级。 M_{III} 和 M_{IV} （对称性为 a_1 的 dxy 和 a_1 的 dz^2 ）受固态效应的影响相似，都比 M_I 和 M_{II} 要小。

d^8 电子构型的茂钴羰基化合物很容易被碘氧化而生成 d^6 电子构型的茂钴羰基化合物。当 d^6 电子构型的茂金属羰基化合物中的 CO 被卤素离子取代时，其价带的电子构型将发生较大的变化。该类型化合物的前线轨道的能级次序已被 Hoffmann 等从理论上仔细研究过³。图 2 显示了茂金属羰基化合物中的价轨道能级由于一个 CO 被 I 离子取代后所发生的去稳定化效应⁴。由于碘离子上的孤对电子所在的 4p 轨道具有和金属 dxz 和 dyz 轨道相同的对称性，使得前线轨道中能量最高的两个能带具有 $M-I_{\pi^*}$ 反键的性质，因而被进一步去稳定化。第 3 个能带具有 $M-I_{\pi}$ 成键的性质。第 6 个能带则主要由 $M-I_{\sigma}$ 成键轨道所形成。以环戊二烯环贡献为主的两个能级 C_{pI} 和 C_{pII} 则因受卤素取代的影响较小而与前 6 个价带相分离。两个 CO 被 I 离子取代后所发生的去稳定化效应应更大，使得金属 d 电子的能量进一步升高，从而向 CO 反馈电子密度的能力下降。当最后的一个 CO 被 PPh_3 所取代时，由于 P 的强给电子能力和与金属 d 轨道能级较接近的 3d 空轨道具有较好的接受反馈电子的能力，使得对价轨道能级又提供了一定的稳定化效应。

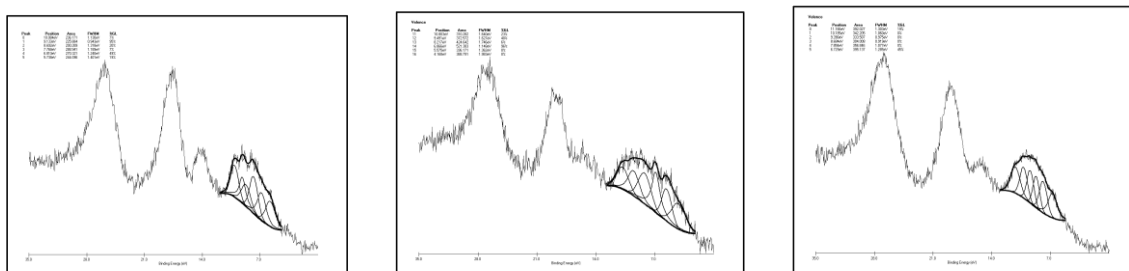


图 1，化合物 4，5 和 6 的价带吸收峰以及 5-10eV 范围电离能带的拟合结果。

表 1 化合物 4, 5, 6 的内层电子和价层电子电离能 (eV)

CpCo(CO) ₂		Cp*Co(CO) ₂	4			5		6	
			a	b				c	
M _I	7.59	6.88	5.74	-1.85	1	M-I _{π*}	4.17	6.73	2.56
M _{II}	7.95	7.37	6.81	-1.14	1.11	M-I _{π*}	5.58	7.85	2.27
M _{III}	8.51	7.95	7.77	-0.74	1.18	M-I _π	6.87	8.68	1.81
M _{IV}	9.41	8.79	8.69	-0.72	0.82		8.22	9.39	1.17
Cp _I	9.87	8.79	9.13	-0.74	0.93		9.49	10.19	0.7
Cp _{II}	10.23	9.15	10.08	-0.15	0.97	M-I _σ	10.8	11.17	0.37
C1s(Cp)	290.61	290.44	285.077	-5.533	5		286.213	285.764	
C1s(C≡O)	292.77	292.12	286.313	-6.457	2.90		287.068		
C1s(C=O)			287.079		1		287.941	288.152	
O1s(CO)	538.92	538.41	533.487	-5.927	2				
O1s(C=O)			533.575		0.95		535.035	534.405	
Co2p _{3/2}	785.95	785.32	784.385	-1.565			785.505	786.03	

a. 与文献的差值; b. 相对面积; c. PPh₃ 取代 CO 后所产生的能级差。Cp* = C₅(CH₃)₅⁻。

3.2. 胺基螯合物价轨道的 UPS 与 XPS 研究

用 35eV 光子的能量对化合物 1, 2, 3 所测得的价轨道图谱都具有相似的外貌, 显示出与 1, 2, 3 的图谱同样明显的固态效应, 见图 3。与 XPS 的图谱相比较, UPS 图谱中在 24eV 以后的吸收峰都消失了。价带虽然较少展宽, 但各能级仍然互相重叠, 并移向更低的能量。依据文献和量子化学计算所进行的分峰结果列于表 2。

我们看到含 N 配体除了很强的σ成键能力外, 它没有额外的孤对电子能和金属的 d 轨道发生 d-pπ相互作用, 也没有 d 轨道可以接受来自金属的反馈电子, 因此和具有 PPh₃ 配体的化合物 6 相比, 化合物 1, 2, 3 的价轨道能带都因失去稳定化效应而移向低能级一边⁵。同样, 由于 Cp_I 和 Cp_{II} 的能级仍然处在约 10eV 左右的区域, 因此都与第二个强吸收带重叠在一起。但是 3 由于吡啶基所具有的π电子系统和金属的 d 轨道之间相同的对称性, 可以看到明显的稳定化效应。这与动力学所测得的 1, 2 所具有的 48kJ/mol 的 Co-N 螯合键能以及 3 所具有的 80kJ/mol 的 Co-N 螯合键能的实验结果相一致。

表 2 不同方法所获得的化合物 1, 2, 3 的价层电子电离能 (eV)

	1		2		3	
	UPS	XPS	UPS	XPS	UPS	XPS
M-I _{π*}	2.681	4.219	2.844	4.454	3.878	5.063
M-I _{π*}	3.523	5.326	3.674	5.760	4.780	6.557
M-I _π	4.120	6.450	4.379	7.086	5.589	7.514
M-(Nσ*)	4.777	7.664	5.048	8.116	6.478	8.442
M-(Nπ*)	5.468	8.758	5.946	9.070	7.521	9.292
M-I _σ	6.477	10.070	6.991	10.126	8.755	10.269

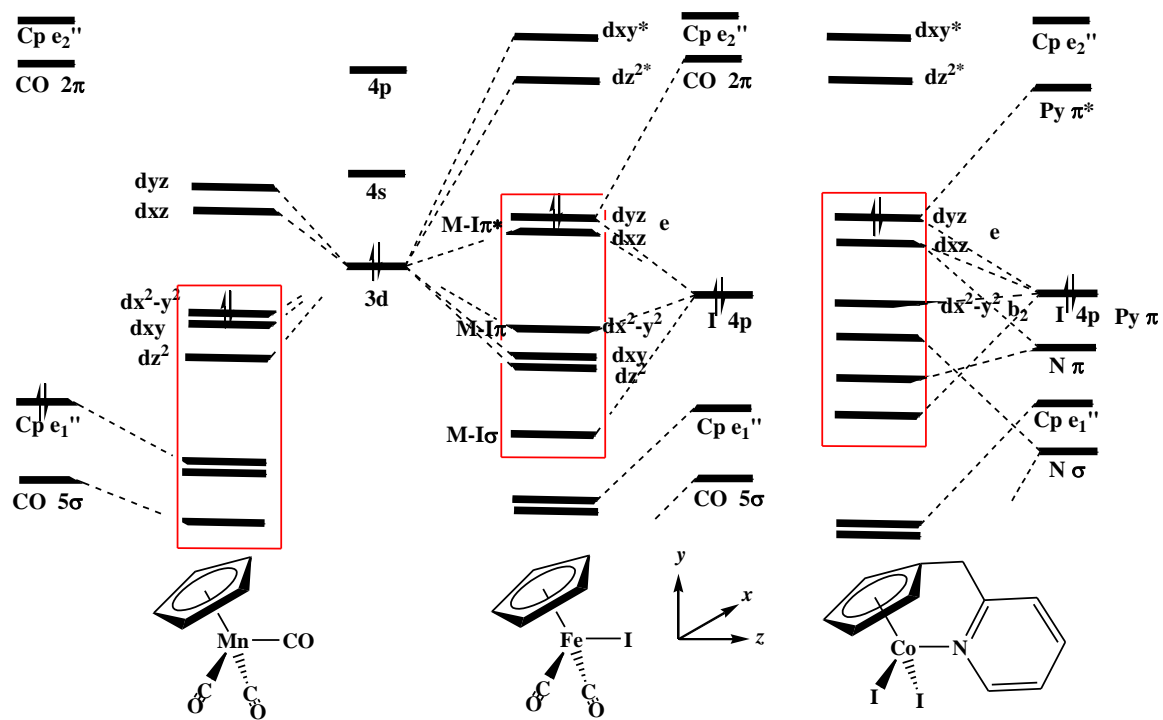


图2 d⁶电子构型的茂金属羰基化合物中的价轨道能级因配体变化所发生去的稳定化效应。

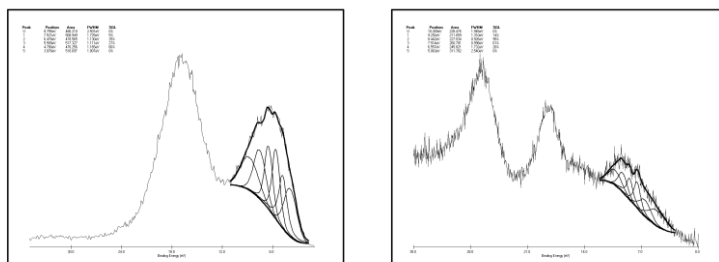


图3, 化合物3的UPS和XPS价带吸收峰谱带以及它们的拟合结果。

参考文献 (References)

- 1, D.L. Lichtenberger, D.C. Calabro, G.E. Kellogg, *Organometallics*, **1984**, *3*, 1623.
- 2, D.C. Calabro, J.L. Hubbard, C.H. Blevins II, A.C. Campbell, D.L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6839.
- 3, B.E.R. Schilling, R. Hoffmann, D.L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 585.
- 4, D.L. Lichtenberger, R.F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *98*, 50.
- 5, D.L. Lichtenberger, A.R. Chaudhuri, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2492.