

中国科学技术大学  
国家同步辐射实验室  
2005—2006  
年报

编辑：高琛 封面设计：张丹红

2006年6月20日

## 序 言

合肥国家同步辐射实验室二期工程通过国家验收后，正式向用户开放已经一年多。在这一年多的时间里，机器、线站运行正常，接待了大量的用户进行同步辐射研究，一些用户取得了令人满意的结果。同时，根据用户的实际需要，对机器和一些非二期工程建造的光束线站进行了改进，尽可能提高合肥同步辐射光源和实验线站的性能，使用户能够开展更高水平的研究工作。在 2005 年底中科院组织的评估中，专家给予了合肥光源较好的评价。

我们还对原有一些线站进行了改造，如光电子能谱线站、软 X 射线线站。现在正在安装调试，下半年可以交付使用。为了促进同步辐射实验研究和实验方法的发展，在教育部“985”项目和国家自然科学基金的支持下，一些先进的实验方法的建立正在实施之中，如 X 射线显微成像、同步辐射时间分辨技术和真空紫外波段高次谐波抑制技术的研究等。这些方法的建立将为用户提供更好的实验条件。同时，我们还计划建设一条用于真空紫外波段材料科学研究的光束线，现在正在设计之中。

目前还有少量线站开放不尽人意，其原因有当初的科学目标欠妥、也有线站设计存在缺陷等。但我们正在积极对这些线站存在的问题进行分析和制定解决的方案。

为了机器、线站的稳定运行，大厅的环境温度控制系统和机器的水冷系统的改造已于 2005 年底动工。改造完成后，机器、线站的稳定性可望进一步提高。

除了机器运行和开放以外，实验室还积极组织申报国家项目，如软 X 射线自由电子激光预研项目等。实验室主持承担的 863-416 重大专项“大口径衍射光学元件研制”已顺利通过“十五”阶段验收，得到了验收专家非常高的评价，该项目正在制定“十一五”计划。

在广大用户和全体实验室工作人员的努力下，我们相信，下一年里将会取得更大的成绩。

实验室所取得的成绩与各级领导、专家和用户的支持是分不开的，在此对关心和支持实验室发展的各级领导、专家和用户表示衷心的感谢！

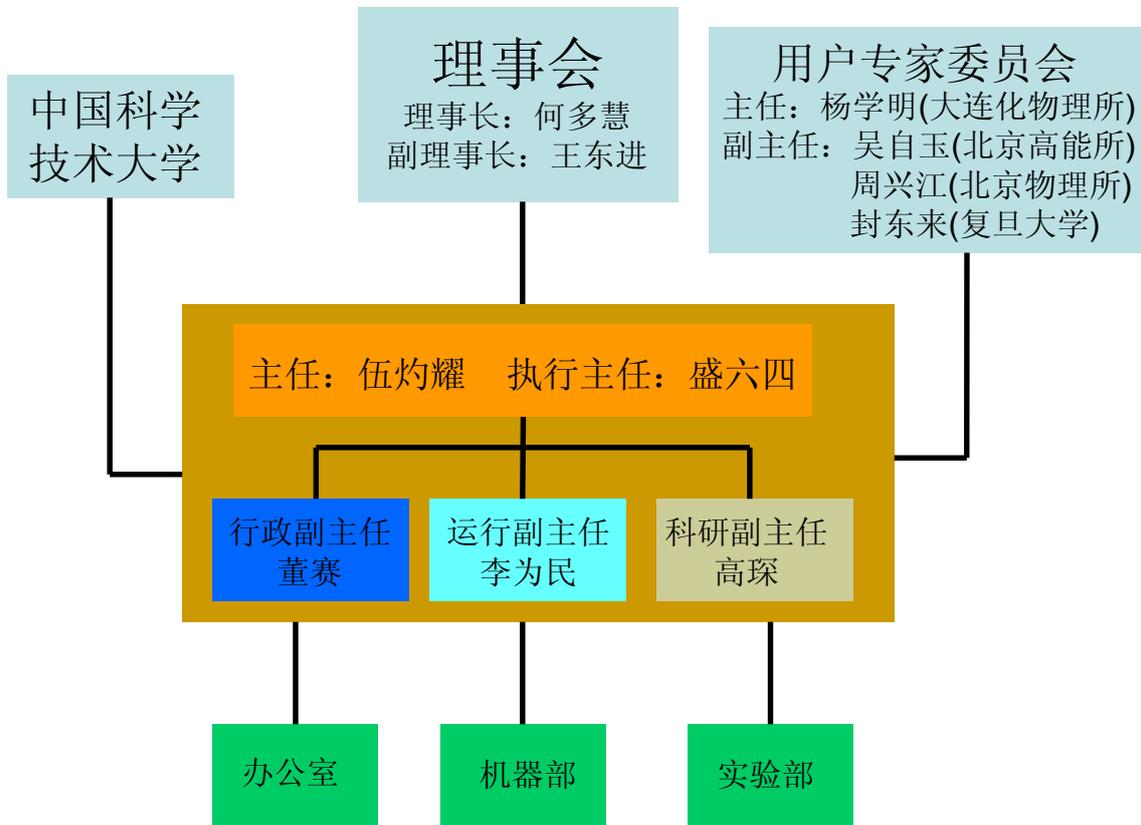


2006.6.22

# 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
2005 年光源运行情况 .....	4
用户开放 .....	8
线站改造 .....	9
光电子能谱(U20) .....	9
软 X 射线显微(U12B) .....	10
国家同步辐射实验室的光束线和实验站 .....	11
光刻光束线和实验站(U1) .....	12
LIGA 光束线和实验站(U7A) .....	13
X 射线衍射与散射光束线和实验站(U7B) .....	14
扩展 X 光吸收精细结构光束线和实验站(U7C) .....	15
燃烧光束线和实验站(U10) .....	16
原子与分子物理光束线和实验站(U14) .....	17
表面物理光束线和实验站(U18) .....	18
软 X 射线磁性圆二色光束线和实验站(U19) .....	19
真空紫外光谱光束线和实验站(U24) .....	20
光声与真空紫外圆二色光谱光束线和实验站(U25) .....	21
光谱辐射标准与计量光束线和实验站(U27) .....	22
用户联系方式 .....	23
用户论文 .....	24
大事记 .....	26
职务专利申请项目 .....	26
实验室邀请报告 .....	27
实验室科技论文 .....	30
用户报告 .....	38

## 国家同步辐射实验室的组织结构（2006.5.30）



### 用户专家委员会委员（按姓氏笔画排序）：

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 (2005)

### 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
----	-----	------------------

---

---

### 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
-----	-----	-----	------------------

---

---

机器物理组	王琳	副研究员	wanglin@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	刘功发	高级工程师	gfliu@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	李珏忻	高级实验师	juexin@ustc.edu.cn
-------	-----	-------	--------------------

---

---

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

---

---

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

---

---

## 实验部

部长	田杨超	研究员	ychtian@ustc.edu.cn
副部长	张国斌	副研究员	gbzhang@ustc.edu.cn
光刻 (U1)	刘刚	副研究员	liugang@ustc.edu.cn
红外与远红外 (U4)	李承祥	副研究员	lcx@ustc.edu.cn
LIGA (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
X 射线显微术(U12B)	蒋诗平	副研究员	spjiang@ustc.edu.cn
原子分子物理 (U14)	盛六四	研究员	lssheng@ustc.edu.cn
表面物理 (U18)	徐法强	研究员	fqxu@ustc.edu.cn
XMCD (U19)	王劼	副研究员	jiawang@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)	张国斌	副研究员	gbzhang@ustc.edu.cn
光声与真空紫外圆二色光谱 (U25)	石军岩	副研究员	jyshi@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

## 2005 年光源运行情况

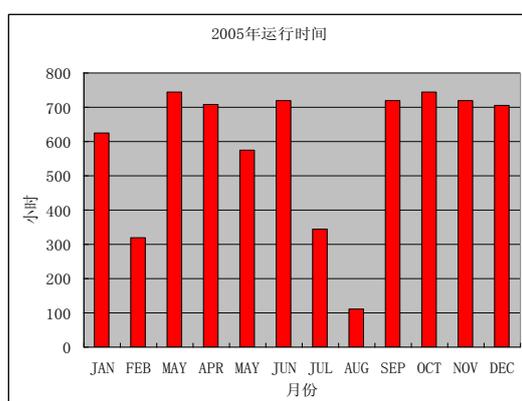
### 一、机器运行的基本情况

二期工程验收后，2005 年开始试运行，运行任务是：积分流强 600 安培小时。截止到 2005 年 11 月 30 日上午 8 时，运行时间超过 6000 小时、供光时间超过 4000 小时、积分流强达到 663.84 安培小时，已经完成 HLS 年度运行任务。运行流强在 250mA 左右，运行情况稳定，详细的运行情况如下表：

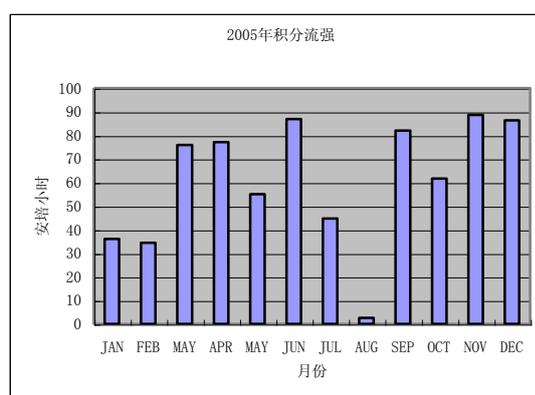
项 目	时间（小时）	比例（%）
运行	6334.03	
供光	4119.99	65.05
机器研究	866.08	13.67
机器调整	523.79	8.27
束流清洗	624.00	9.85
故障时间	92.81	1.47
外部影响	107.36	1.69
Wiggler 运行	3165.80	49.98
丢束（59 次）	27.48	0.43

说明：1、供光时间包括 Wiggler 运行  
2、故障时间包括丢束时间

2004 年 7 月机器检修期间发现超导 Wiggler 系统的光束线前端光子吸收器漏气，导致 2004 年下半年超导 Wiggler 不能工作，2004 年底开环置换该部件，同时修复了环上 Flag8 和 Flag9。2005 年元月 6 日开始储存环真空清洗，直至 2 月 4 日关机。2 月 19 日开始供光；7 月 15 日关机开始机器的暑期检修，8 月 27 日按计划开机，至 11 月 30 日共运行近 9 个月。全年因各种原因导致丢束 59 次，主要是逆变电源故障，储存环各电源直接和外网连接，因外网抖动所致。超导 Wiggler 系统在 8 月底开机后实现连续运行，为今后该系统全年不间断运行打下良好的基础。月度运行和供光情况示于下图：



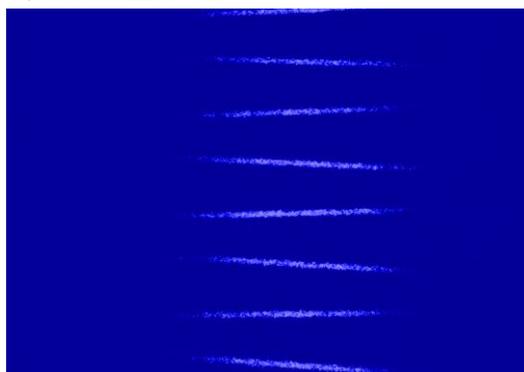
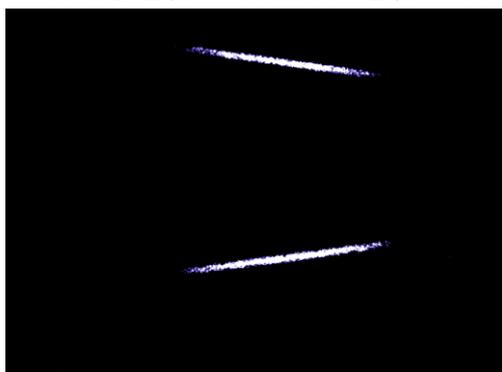
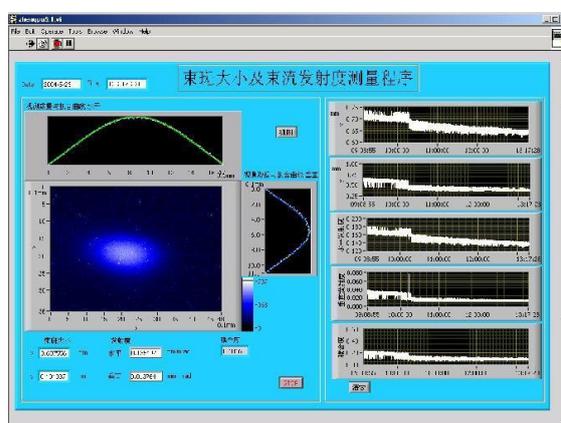
月运行时间统计



月积分流强统计

## 二、机器改进

- 1、纯水站的改造，改造后的水站设备布局合理、美观，自动化程度高，使用寿命长，运行安全，出水水质稳定，再生剂用量减少，污水排放减少，废水站运行维护降低。不使用压缩空气混合树脂，酸碱管道不悬空，不穿越走廊等，排除了安全隐患。
- 2、校正铁电源的改造：2005 年暑假停机期间，把 32 台校正铁电源和其计算机回读系统所用的 64 套低精度电流传感器全部更新为高精度（50PPM）的 DCCT 直流电流传感器，并对该电源系统重新调整控制参数，以求校正铁电源和其计算机回读的精度提升。调试后经测试，电源系统精度由原来的  $1 \times 10^{-3}$  提高到  $3 \sim 4 \times 10^{-4}$ ，使环上束流轨道稳定性有较大改善。
- 3、逆变电源：为了进一步减小外电网抖动对加速器系统的干扰，分别为直线加速器和储存环高频系统安装了逆变电源。
- 4、束流截面测量系统的改进：改进后的测量界面如右所示。改进前束流发射度测量系统安装在 B3E 铁的 A 出光口。在科学院创新项目的资助下，实验室决定在该出光口建立一条与真空系统共用的束流诊断光束线。在将束流发射度测量系统移往其对称位置 B3W 铁的 A 出光口同时，我们对此系统进行了改进。改进工作主要考虑了以下几个方面：(1) 原系统采用的工作波长是 500nm，由光源引起的偏差较大，新系统将采用同步光的紫外部分；(2) 原系统无法兼顾进行 200MeV（注入）和 800MeV（存储）的测量，新系统中设计了一个光路切换，兼顾了 200MeV 和 800MeV 的测量；(3) 原系统采用的 CCD 探测器在工作范围为非线性，没有进行修正，产生非常大误差，新系统中更换了 CCD，并进行了校正。
- 5、机器测量光束线的研制和安装：在科学院创新项目的资助下，研制了这条光束线。这条机器研究光束线主要用来监测同步光位置和安装斑纹相机，进行各种机器物理研究。同步光测量系统包括条纹相机（采用德国 Optronis 公司具有双扫描功能的条纹相机）测量系统、束流截面测量系统的改造和同步光位置检测器的测试系统。利用条纹相机测量系统对储存环的束流结构进行精细测量和分析，观察和分析束流不稳定性现象，为机器研究和光源稳定运行提供实验依据。束流截面测量系统用于测量储存环束流截面和发射度。光位置检测器的测试系统用于同步光位置检测器的测试和研制。目前，条纹相机系统已经安装，并进行了初步测量，取得了一些初步结果，下图是连续 2 个束团和连续 7 个束团的实际测量结果。



### 三、实验与研究

#### 1、单束团运行的机器研究与实验：

由于原 RFKO 系统损坏，不能修复，需重新建立新 RFKO 系统。新系统完全基于仪器设备(分频器、波形发生器、宽带放大器和具有 I/Q 调制功能的矢量信号发生器)，无任何专门设计的电子线路，结构简单，性能稳定可靠。在 HLS 储存环上利用该系统实现了单束团运行模式，目前获得了 18mA 的单束团最高流强。同时也可以提供其它一些周期性填充模式。

#### 2、储存环束流相空间测量和阻尼时间测量研究：

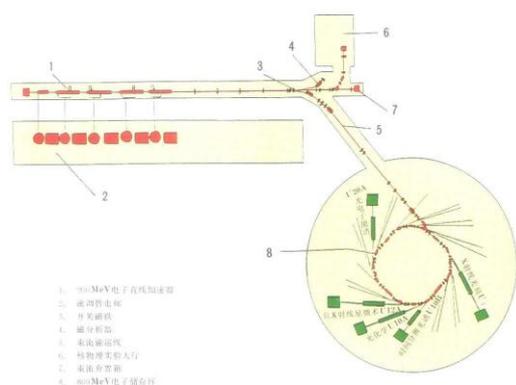
基于对数比电路的逐圈位置测量系统 (Turn by Turn System) 已经在合肥光源研制成功，通过逐圈测量束流的横向位置，可以直接测出横向阻尼时间，通过测量两个不同监测点的束流的逐圈位置来计算相空间图像的。

#### 3、储存环相干谐波自由电子激光实验研究：

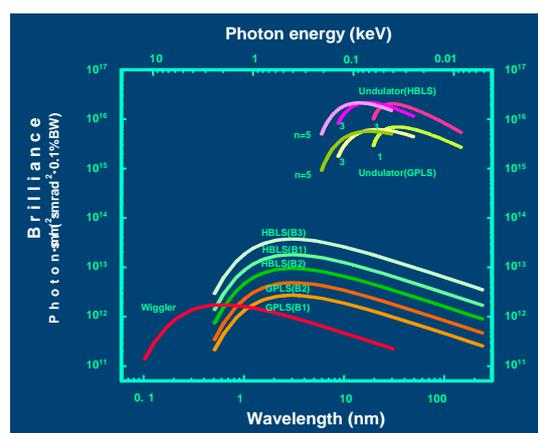
为了在较高电子束能量下进行实验，光学速调管从原来的对称结构改造为非对称结构，目的是产生 532nm 的二次谐波 (266nm)。

#### 4、毫微秒电子枪的研制：

为了能进行单束团注入和任意填充，重新研制了毫微秒电子枪，并进行了一些列实验研究。



合肥光源的布局



合肥光源的亮度曲线

## HLS 的参数

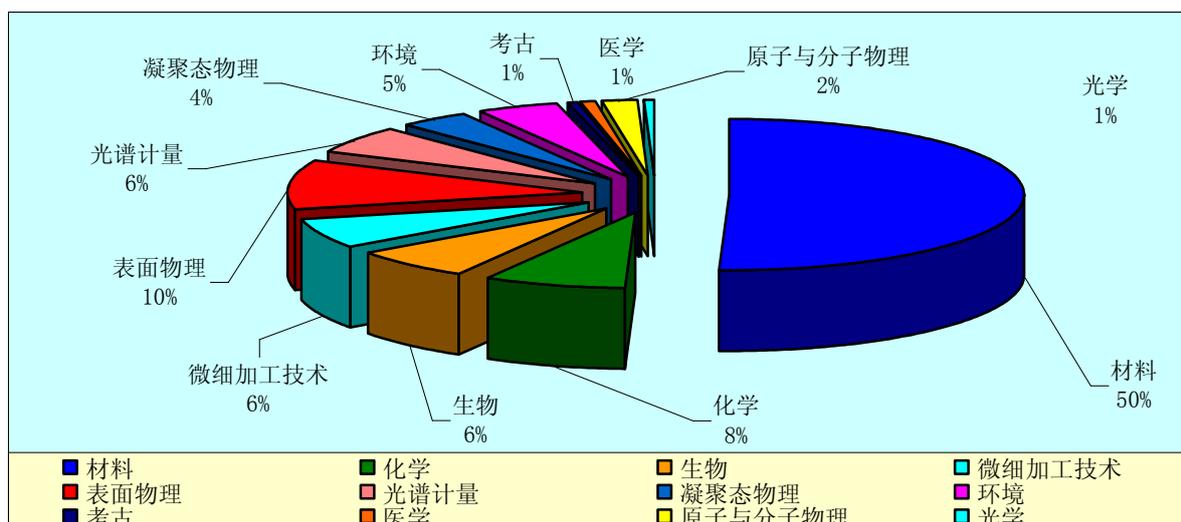
合肥光源储存环参数:

Electron Energy	E	800 MeV
Beam Current	I	100-300 mA
Bend Field	B	1.2 Tesla
Curvature Radius	$\rho$	2.22 m
Char. Wavelength	$\lambda_C$	2.4 nm
Revolution Period	$T_C$	220 nS
RF Frequency	$f_{RF}$	204 MHz
Harmonic Number	h	45
E-Loss /e <sup>-</sup> / turn	$U_o$	16.3 keV
Emittance	$\epsilon$	130 nmrad
Circumference		66.1308 m
Focusing Structure		TBA
Deflection angle of dipole		30°
Number of quadrupole		32
Number of sextupole		16
Number of cavity		1
Number of long straight line		4
Length of long straight line		3.36m



## 用户开放

2005年，国家同步辐射实验室共接待了来自33所高校、24个科研院所的116个课题组，共388人次来实验室开展研究工作，完成用户课题183项，累计用光机时25827小时。本实验室用户课题17项，42人次，占总用户机时的17.84%；科学院外单位用户课题92项，203人次，占总用户机时的52.11%，其中外国用户4项，8人次，提供机时共872小时（占总用光机时3.37%）。课题的学科分布如下图所示。



用户课题学科领域分布图

## 线站改造

2005年，国家同步辐射实验室14条光束线实验站中，有2条（光电子能谱和软X射线显微）在改造，1条（红外与远红外光谱）在调整科学目标，2条（原子与分子物理和光声与真空紫外圆二色光谱）在做最后的调整与测试，完全正常开放的线站有9条。改造线站的情况如下：

### 光电子能谱（U20）：

由于各种原因，原光电子能谱（PhES）光束线一直没有达到设计要求。主要是高能部分光强太弱，不能满足用户要求。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。由三块光栅组成，能量范围覆盖60—1000eV。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： $\sim 1 \times 0.8 \text{ mm}^2$ 。改造工作于2004年正式启动。现在已经完成光束线一块高能光栅的安装调试。经测量，光束线的分辨率优于设计指标。计划2006年5月底完成光束线的全部安装，6月初进行调试，争取在下半年开始对外开放。

#### 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

#### 光束线主要技术指标：

能量范围	60-1000 eV
光通量	$5 \times 10^9 \text{ ph/s}$
能量分辨能力( $E/\Delta E$ )	1000
样品点光斑尺寸	$1 \times 0.8 \text{ mm}^2$ (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)	$5 \times 10^{-10}$	四维样品架 (X,Y,Z, $\Theta$ )：温度范围：室温~800°C 双阳极 X 射线枪，LEED，氦离子枪， VWS 角积分能量分析器
预备室 (Cluster)	$5 \times 10^{-10}$	四维样品架 (X,Y,Z, $\Theta$ )：温度范围：室温~800°C 氦离子枪，蒸发枪。
快速进样室	---	

### 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：

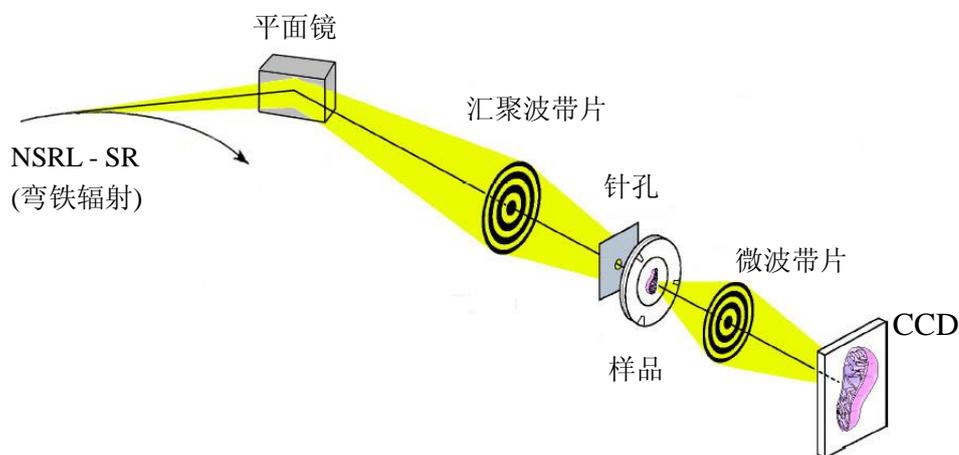
1. 半导体表面及界面电子结构；
2. 金属及其氧化物电子结构的研究；
3. 宽禁带半导体电子结构的研究。



光电子能谱光束线和实验站

### 软 X 射线显微 (U12B):

受当时经费的制约，一期工程建设的软 X 射线显微术光束线实验站采用了接触显微术，经专家论证决定将其改造成透射全场成像 (TXM) 型显微术。改造工作于 2004 年正式开始建设，将于 2006 年底结束。截至目前，所有加工部件已安装就位，正在进行总调，预计年内可对外开放。实验站的结构如下图所示：



透射全场成像软 X 射线显微术线站光路示意图

其中，汇聚波带片和针孔将光束聚焦并单色化，微波带片作为物镜将样品成像并放大，CCD 将放大的图像记录送入计算机采集和处理。其主要参数如下：

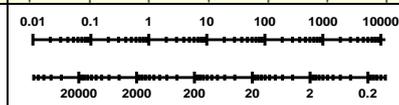
汇聚波带片	直径 9 mm，中心阻挡 4 mm，最外环宽度 50 nm
微波带片	直径 80 mm，最外环宽度 40 nm
能量分辨能力	> 600
CCD	13×13mm <sup>2</sup> ，1024×1024pixels
放大倍数	×800
成像空间分辨率	~50 nm

## 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
U1 (XL)	无	0.6k 2.5k	单次曝光模 式光刻	刘刚 liugang@ustc.edu.cn (0551)360-2122
U4 (IRS)	无	0.001 1.24	FFT-IR 固体、气体	李承祥 lxc@ustc.edu.cn (0551)360-2128
U7A (LIGA)	无	4k 13k	LIGA 多次 对准曝光模 式	田扬超 yctian@ustc.edu.cn (0551)360-1844
U7B (XRDS)	双晶 单色器	4k 13k	CCD、成像 板、闪烁体 固体、液体	潘国强 gqpan@ustc.edu.cn (0551)360-2117
U7C (XAFS)	双晶 单色器	4k 13k	电离室 粉末、薄膜*	贺博 hbo@ustc.edu.cn (0551)360-2060
U10 (Comb)	1m Seya	4 40	飞行时 间质谱 气体	齐飞 fqi@ustc.edu.cn (0551)360-2125
U12B (TXM)	波带片+ 针孔	516	软 X 射 线显微 生物切片	蒋诗平 spjiang@ustc.edu.cn (0551)360-2110
U14 (AMS)	球 27 面光 栅单色器	7.5 124	飞行时 间质谱 气体	盛六四 lssheng@ustc.edu.cn (0551)360-2021
U18 (SP)	Dragon	10 200	角分辨光 电子能谱 固体、薄膜	徐法强 fqxu@ustc.edu.cn (0551)360-2127
U19 (XMCD)	平面变间 距光栅	100 1000	光电流 导电固体	王劫 jiewang@ustc.edu.cn (0551)360-2123
U20 (PhES)	Dragon	60 1800	光电子能谱 固体、薄膜	潘海斌 hbpan@ustc.edu.cn (0551)360-2115
U24 (VUVS)	1m Seya	4 40	荧光光谱 固体	张国斌 gbzhang@ustc.edu.cn (0551)360-2204
U25 (CD)	NIM	4 10	圆二色光谱 液体	石军岩 jushi@ustc.edu.cn (0551)360-2082
U27 (MS)	球面光栅 单色器	3.1 250	反射率测量 固体、薄膜	周洪军 hjzhou@ustc.edu.cn (0551)360-2121

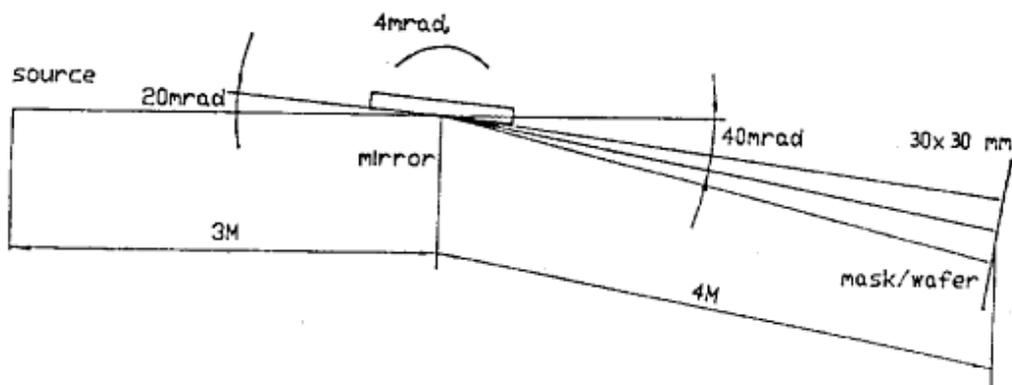
Photon Energy (eV)

Wavelength (nm)



## 光刻光束线和实验站 (U1)

光刻 (XL) 光束线自弯铁出光口引出, 主要由前端、镜箱、曝光箱、差分抽气系统和测量控制系统组成。利用反射镜的摆动进行扩束, 获得较大的均匀曝光面积。光刻实验站的单次曝光装置安装于 1000 级的洁净室中, 其样品夹具具有水平方向 50mm 的微调能力, 可实现 100nm 以下高分辨率图形的复制。



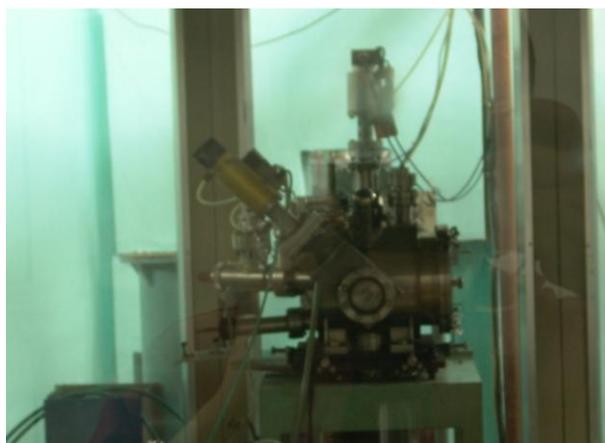
光刻光束线的光路图

### 鼓励研究方向:

1. 同步辐射光刻相关基础技术研究;
2. 微纳器件的研制。

### 主要技术参数如下:

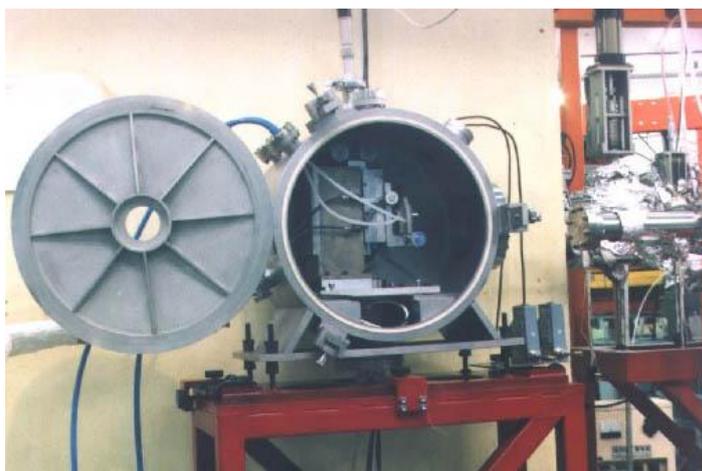
工作波长	0.5—2 nm
曝光室真空度	优于 $5 \times 10^{-4}$ Pa
曝光面积	$30 \times 30 \text{ mm}^2$
曝光均匀性	> 90%



光刻实验站

## LIGA 光束线和实验站 (U7A)

LIGA 光束线从超导 Wiggler 直接引出, 无单色器, 主要用于 LIGA 技术的发展及应用研究, 以获得三维大高宽比的人工微结构为目标。实验站利用 200 $\mu\text{m}$  厚的铍窗进行真空隔离和滤波, 波长范围 0.1—0.7nm。通过样品台扫描获得曝光面积为 30 $\times$ 60mm<sup>2</sup>, 适合 2 英寸、3 英寸和 4 英寸基片曝光的要求。同时, 可以实现倾斜曝光和多次对准曝光。目前已经获得深达 2mm, 最小线宽达到 5 $\mu\text{m}$ , 高宽比大于 100 的图形结构, 同时通过倾斜和旋转曝光还可刻蚀出三维复杂结构。



LIGA 实验站

### 实验站配套设备:

250 平方米的超净间	紫外光刻机	离子束镀膜机	离子束刻蚀机
反应离子束刻蚀机	电镀仪	塑铸仪	清洗腐蚀台
扫描电镜	台阶仪	光学显微镜	

### 鼓励研究方向:

1. LIGA 技术研究;
2. 基于 LIGA 技术的 MEMS 研制;
3. 其它特殊实验, 如辐照。

### 主要技术参数如下:

光斑尺寸	30 $\times$ 80 mm <sup>2</sup> (扫描)
波长范围	0.1—0.7 nm
扫描台速度	2—20 mm/s
扫描台速度均匀性	< $\pm$ 5%
样品倾斜角度	0 $^{\circ}$ to 45 $^{\circ}$
对准精度	< $\pm$ 0.3 $\mu\text{m}$

## 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:

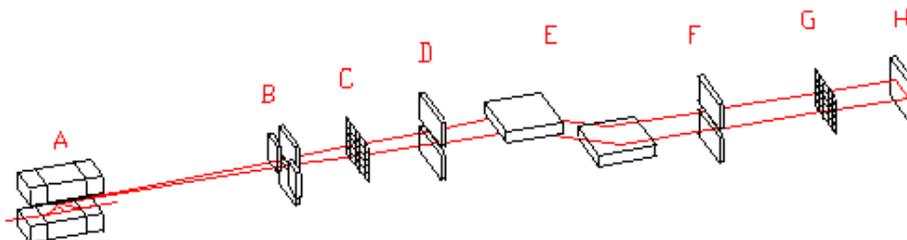
1. 蛋白质晶体学;
2. 微结构。

### 光束线主要技术指标:

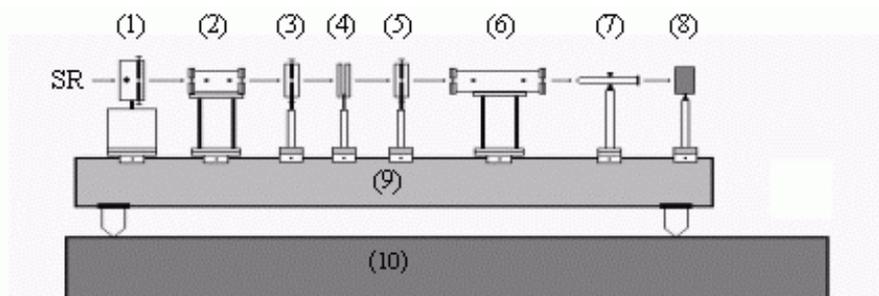
能量范围	4—13 keV
接受角 (H×V)	$3. \times 0.1 \text{ mrad}^2$
光子通量 (100mA 时)	$>5 \times 10^8 \text{ ph/s}$
光斑 (V×H)	$0.5 \times 4 \text{ mm}^2$
能量分辨率 ( $\Delta E/E$ )	优于 $5 \times 10^{-4}$

## 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)双晶单色器单色化后进入实验站。实验站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。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)。实验站正在建立基于多元高纯锗探测器的荧光探测手段。



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 光吸收精细结构光束线和实验站

#### 鼓励研究方向:

1. Ge-Si(GaSb, InSb)基量子点、线和阱薄膜材料;
2. 超细非晶态合金催化剂;
3. 磁性和巨磁阻薄膜。

#### 光束线参数:

单色器的接收角 (H×V)	$1 \times 0.1 \text{ mrad}^2$
样品处光通量 (9keV 处)	$3 \times 10^9 \text{ ph/s}$
能量分辨率 ( $\Delta E/E$ )	$3 \times 10^{-4}$
单色器	平面 Si(111)双晶
光子能量范围	4—13.5 keV
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, 由两块光栅覆盖 30nm—300 nm 的工作波长。

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。



### 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。

燃烧实验站

### 光束线的主要技术指标为:

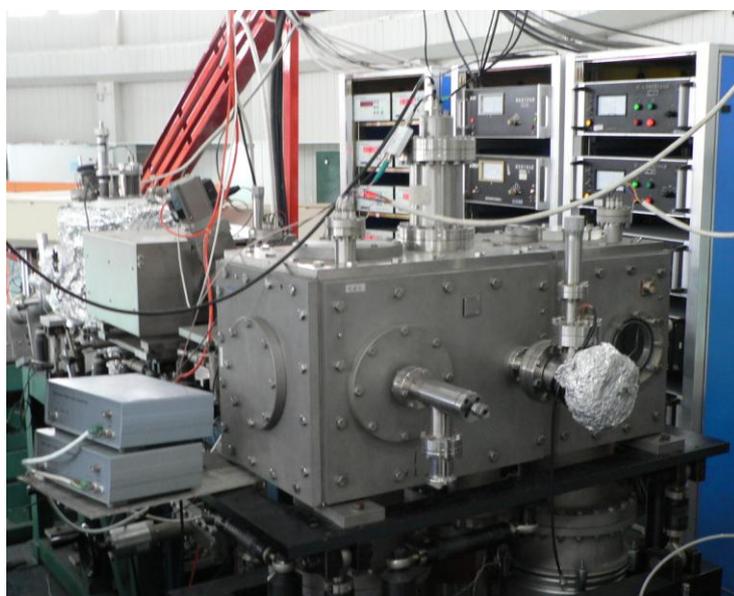
2400 L/mm 光栅 (表面镀金)	~30—120 nm	
1200 L/mm 光栅 (表面镀铱)	80—300 nm	
能量分辨能力 (E/ΔE)	~500	
接收角	25×5 mrad <sup>2</sup>	
样品处光斑	3×1 mm <sup>2</sup>	
样品处 光通量	通用光源 (狭缝宽 230 mm 时)	5×10 <sup>10</sup> ph/s
	高亮度光源 (狭缝宽 60 mm 时)	1×10 <sup>11</sup> ph/s
真空度	工作时优于	5×10 <sup>-7</sup> Pa

## 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, 具体参数如下表:

光栅	能量范围 (eV)	能量分辨能力 (E/ΔE)	样品处最大通量 (ph/s 0.1A)	样品处光斑 (V×H mm <sup>2</sup> )
370 L/mm	7.5–22.5	5000	$2.0 \times 10^{12}$	<0.5×0.8
740 L/mm	15–45	4000	$5.5 \times 10^{12}$	<0.5×0.8
1250 L/mm	36–124	3000	$8.5 \times 10^{12}$	<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  $2 \times 10^{-5}$  Pa。实验时电离室一般维持在  $2 \times 10^{-4}$  Pa 左右, 而束源室的工作气压在  $2 \times 10^{-2}$  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:

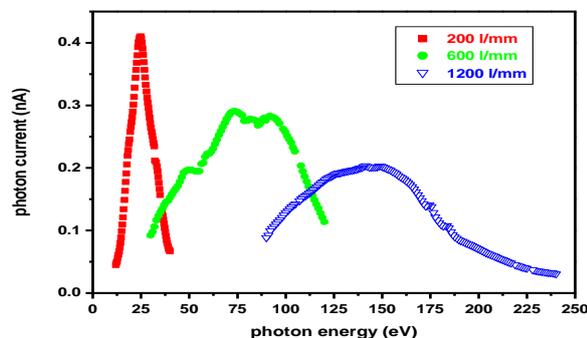
1. 原子、分子的能级和结构的研究;
2. 电离能、解离能、内壳层电离能,多重电离能的精确测量;
3. 辐射跃迁速率和截面测量;
4. 动态过程研究。

## 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)	$3 \times 10^{-11}$	五维样品架 (X,Y,Z, $\Theta$ , $\Phi$ )：温度范围：-12°C ~1200°C 双阳极 X 射线枪，LEED，AG5000 氦离子枪，VG ARUPS10/2 角分辨能量分析器
预备室 (Cluster)	$2 \times 10^{-10}$	四维样品架 (X,Y,Z, $\Theta$ )：温度范围：室温~1200°C VGX900 能量分析器，AES 电子枪，AG5000 氦离子枪，样品传递小车
生长室 (Depo)	$8 \times 10^{-10}$	五维样品架 (X,Y,Z, $\Theta$ , $\Phi$ )：温度范围：室温~900°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：

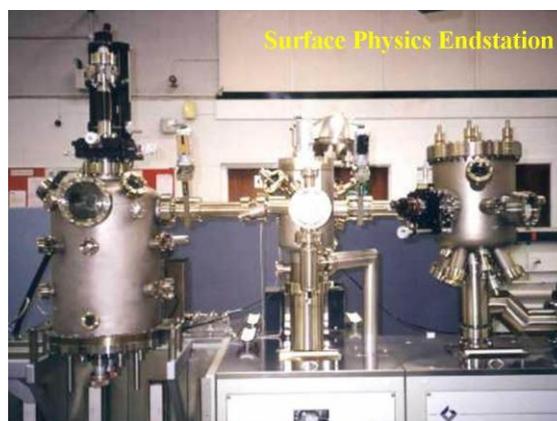
导电，饱和蒸汽压低，固体片状样品，最佳尺寸 8mm×8mm，厚度不超过 2mm。

### 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	$5 \times 10^{10}$ ph/s
能量分辨能力 (E/ $\Delta$ E)	1000
线偏振度	80%
样品点光斑尺寸	$3 \times 1 \text{ mm}^2$ (H×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  $3 \times 10^{-10}$  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。

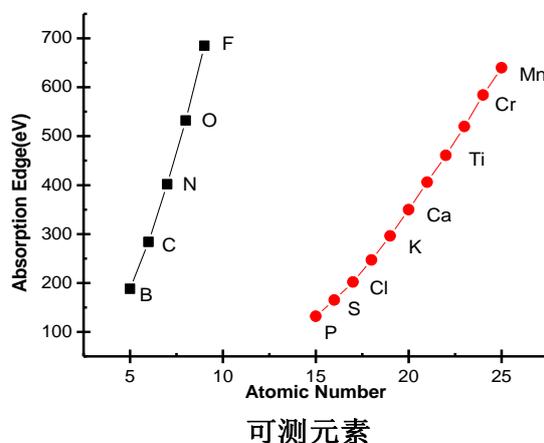
样品形态目前局限于导体或半导体的固态样品,最大尺寸不超过  $9 \times 9 \text{mm}^2$ ,或  $9 \times 4 \text{mm}^2$ 。对于粉末样品,需粘附在导电胶带上。



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	$10^8$ ph/s ( $E/\Delta E$ 1000 时)
光斑尺寸	$3 \times 1 \text{mm}^2$ (H×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	50—350 nm
能量分辨能力 (E/ΔE)	1000
样品处光斑尺寸	0.3×3 mm <sup>2</sup> (H×V)
光通量	2×10 <sup>10</sup> ph/s
真空度	<1×10 <sup>-7</sup> 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/ΔE)	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。



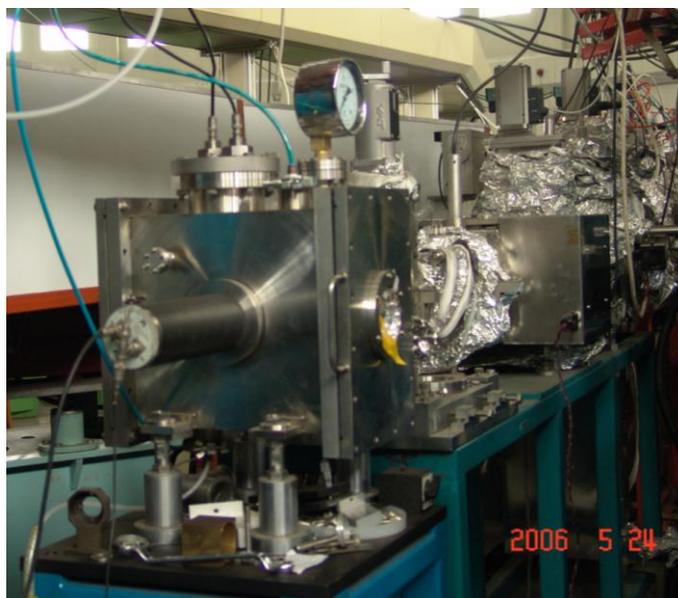
真空紫外光谱光束线和实验站

## 光声与真空紫外圆二色光谱光束线和实验站（U25）

光声与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 120–350nm 的光谱范围。样品处典型的光通量为  $5 \times 10^{12}$  ph/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。

### 可开展的研究工作：

1. 蛋白质、膜蛋白的二级结构；
2. 结合在蛋白质二级结构上的药物的功能；
3. 偏振光诱导的手性合成。



光声与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  $30^\circ$ , 单色器为 1m Seya-Namioka 型, 2 块光栅可以覆盖 60–400nm, 可用于 60–400nm 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:

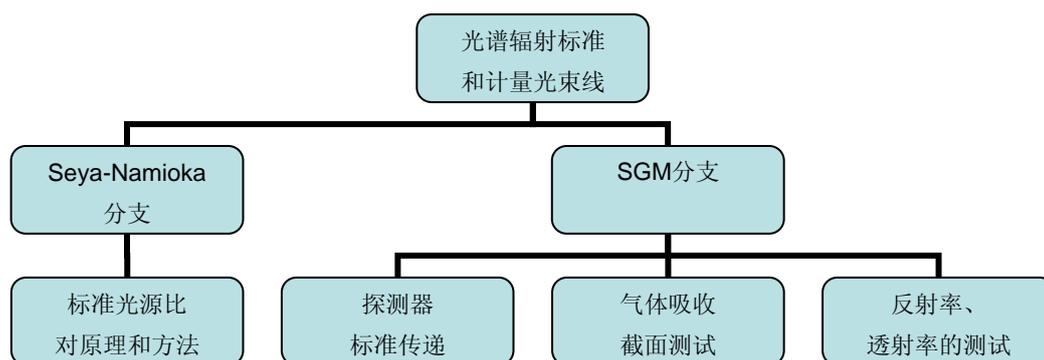
该分支由前置超环面镜、球面光栅单色器(SGM)以及后置超环面镜组成。前置超环面镜距光源点 7.3m, 接收角  $5 \times 1.5 \text{ mrad}^2$ 。同步辐射入射角为  $86^\circ$ 。三块光栅覆盖的波段为 5–120nm。实验站部分有反射率计和稀有气体电离室处于分时工作状态。反射率计用于光学元件的性能测试, 电离室用于探测器定标。

### 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(5–140nm)、标准探测器的定标(5–120nm)、标准光源定标(60–400nm)等。如下图所示。

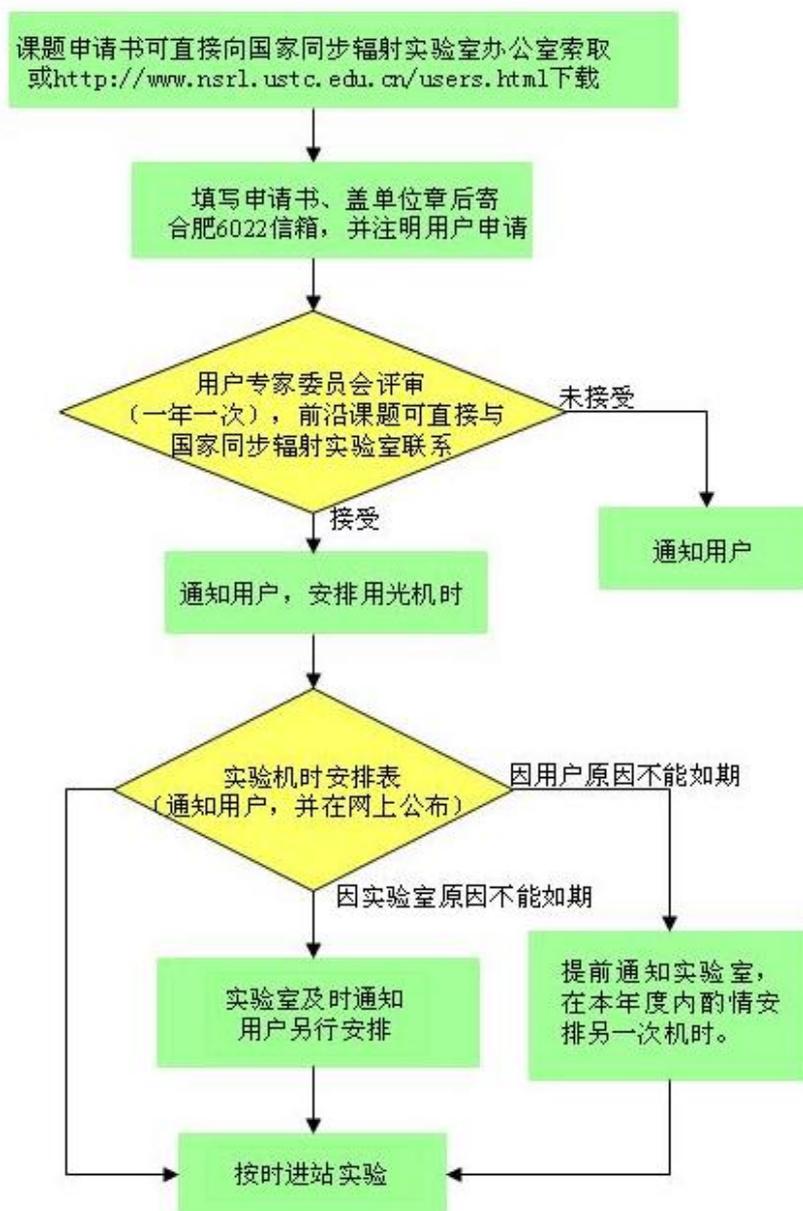


光谱辐射标准和计量实验站

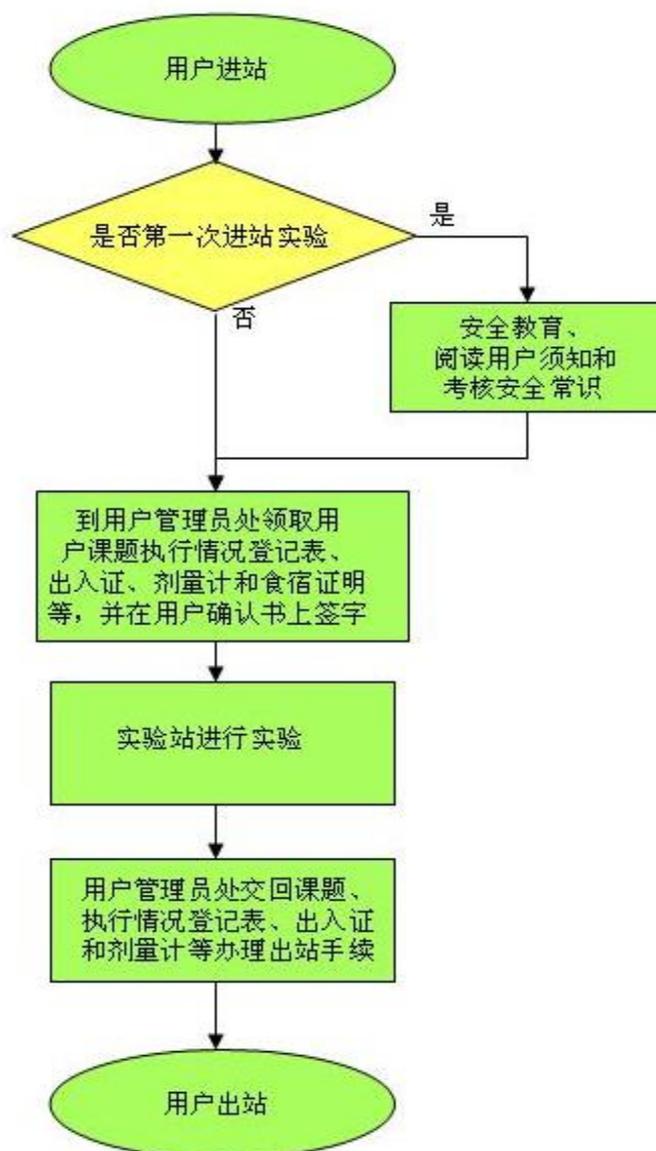


光谱辐射标准和计量实验站能够开展的实验工作示意图

## 国家同步辐射实验室课题申请流程图



## 用户进站程序流程图



## 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](http://www.nsrl.ustc.edu.cn/user/read_me.html)

## 2005 年~2006 年国家同步辐射实验室用户论文

<p>XAFS and XRD Studies on Structures of <math>\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{Mn}_x\text{B}_6</math> Nanocomposites  <i>Physica Scripta</i>, 2005,<b>T115</b>:658-660, 殷士龙, 河海大学</p>
<p>Copper position in type- I <math>\text{Ba}_8\text{Cu}_4\text{Si}_{42}</math> clathrate  <i>Journal of Solid State Chemistry</i>, 2005,<b>178</b>:1772-1776, 杨亮, 浙江大学材料系</p>
<p>Amorphouslike Diffraction Pattern in Solid Metallic Titanium  <i>Physica Review Letters</i>, 2005,<b>PRL 95</b>:155501, 杨亮, 浙江大学材料系</p>
<p>Mn effect on wurtzite-to-cubic phase transformation in ZnO  <i>Journal of Physics and chemistry of solids</i>, 杨亮, 浙江大学材料系</p>
<p>Atomic structure in <math>\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{29}\text{Pd}_1</math> metallic glass  <i>Applied Physics Letters</i>, 2005,<b>87</b>(061918):1-3, 杨亮, 浙江大学材料系</p>
<p>XAFS and XRD Studies on Structures of <math>\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{Mn}_x\text{B}_6</math> Nanocomposites  <i>Physica Scripta</i>, 2005,<b>T115</b>:658-660, 殷士龙, 河海大学</p>
<p>Microstructures of mechanically alloyed <math>\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}</math> studied by XAFS and XRD  <i>Physica Scripta</i>, 2005,<b>T115</b>:421-423, 殷士龙, 河海大学</p>
<p>Structure of liquid krypton under atmospheric pressure: An EXAFS and reverse Monte Carlo study  <i>Physical Review B</i>, 2005,<b>72</b>:092202, 王强, 中国科学院物理研究所</p>
<p>Physical structures of <math>\text{SiO}_2</math> ultra-thin films probed by grazing incidence x-ray reflectivity  <i>JOURNAL OF APPLIED PHYSICS</i>, 2005,<b>97</b>:123522, Yasushi Azuma,          Faculty of Education, Yamagata University</p>
<p>Structure, preparation and photocatalytic activity of titanium oxides on MCM-41 surface  <i>Journal of Catalysis</i>, 2006,<b>238</b>:13-20, 王绪绪, 福州大学光催化研究所</p>
<p>同步辐射在计量学中的应用研究  <i>现代测量与实验室管理</i>, 2005,(4):1-4, 刘金元, 中国计量科学研究院</p>
<p>VUV/ EUV 标准探测器装置和传输标准探测器的标定  <i>高能物理与核物理</i>, 2005,<b>29</b>(4):430-434, 郑雷, 中国科学院高能物理研究所</p>
<p>用同步辐射源建立紫外及真空紫外光谱区光谱辐射度基准的研究  <i>光学学报</i>, 2006,<b>26</b>(4):013002-1-6, 熊利民, 中国计量科学研究院</p>
<p>Atomic and Electronic Structures of <math>\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}(110)</math> Surface  <i>Chinese Physics Letters</i>, 2005,<b>23</b>(3):319-323, 查钢强,          西北工业大学凝固技术国家重点实验室</p>
<p>同步辐射软 X 射线引起对小麦根尖细胞凋亡的研究  <i>核技术</i>, 2005,<b>28</b>(10):733-736, 顾月华, 中国科学技术大学生命科学院</p>
<p>Microzone plates with high-aspect ratio fabricated by e-beam and x-ray lithography  <i>J. Microlith., Microfab., Microsyst.</i>, 2006,<b>5</b>(1):013002-1-5, 王德强,          中国科学院微电子研究所</p>
<p>Experimental study on inhibition of low pressure premixed flat methane-oxygen flames by trifluoromethane  <i>CHINESE SCIENCE BULLETIN</i>, 2005,<b>50</b>(14):1429-1434, 丛北华,          中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室</p>

三氟甲烷抑制 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 低压预混平面火焰的实验研究

*科学通报*, 2005,**50**(16):1789-1793, 丛北华, 中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室

AG:Pr<sup>3+</sup>的真空紫外光谱分析及其 4f5d 能级的研究

*物理学报*, 2005,**54**(11):5468-5473, 孟春霞, 北京交通大学光电子技术研究所

Pr<sup>3+</sup>掺杂的 LaF<sub>3</sub> 纳米微晶、氟氧化物玻璃陶瓷的 VUV 光谱

*无机化学学报*, 2005,**21**(4):464-467, 孟春霞, 北京交通大学光电子技术研究所

Spectroscopy of Pr<sup>3+</sup> 4f5d Configuration in LaF<sub>3</sub> Nanocrystals/Oxyfluoride Glass Ceramics

*Journal of Rare Earths*, 2005,**23**(3):319-322, 孟春霞, 北京交通大学光电子技术研究所

Luminescence Properties of Ca<sub>4</sub>GdO(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:RE(RE=Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) under VUV Excitation

*Chinese Physics Letters*, 2005,**22**(3):711-714, 段成军, 中国科学院上海硅酸盐研究所

Photoluminescence of Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> or Gd<sup>3+</sup> activated Ba<sub>3</sub>BP<sub>3</sub>O<sub>12</sub> under the VUV and UV excitation

*Materials Science and Engineering*, 2005,**B121**:272-277, 段成军,  
中国科学院上海硅酸盐研究所

Luminescence spectra of PbFCl single crystal under the excitation of synchrotron radiation VUV-UV

*Journal of Luminescence*, 2005,**115**:39-44, 刘波, 科大物理系

VUV-vis luminescence of dibarium magnesium orthoborate Ba<sub>2</sub>Mg(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> doped with Ce<sup>3+</sup> and Eu<sup>2+</sup> ions

*Journal of Materials Research*, 2006, **21**(4): 547-550, 梁宏斌, 中山大学

Luminescence Properties of NaGdFPO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> after VUV Excitation:A comparison with GdPO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln=Ce, Tb)

*Journal of Solid State Chemistry*, 2006, **179**(4): 1356-1362, 梁宏斌, 中山大学

Luminescence and energy transfer processes in Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup> scintillator

*Journal of Luminescence*, 2006,**117**:129-134, 刘波, 科大物理系

## 大事记

1 月	“博士生访学计划”获国务院学位办批准实施。
5 月 12 日	燃烧实验站与国外同行合作研究成果以 Express 形式发表在《SCIENCE》上。
5 月 14-21 日	第五届“科技活动周”，实验室接待各界参观人士两千余人。
6 月 15 日	国家同步辐射实验室和中科大爱克科技有限公司联合研制的“8-10MeV, 3-5kW 电子束直线加速器辐照装置”通过安徽省科学技术厅主持的鉴定。
8 月 4 日-7 日	国家同步辐射实验室 2005 年度用户年会。
10 月 25 日	中科院副院长李静海来实验室视察工作。
11 月 8 日	团中央书记处第一书记周强来实验室参观。
11 月 19-20 日	国家同步辐射实验室发展方向研讨会。
12 月 21-23 日	中科院组织专家组对合肥同步辐射装置二期改造完成后一年来的运行情况进行现场评估。

## 职务专利申请项目

专利名称	发明人	申请类型	申请日	申请号
高活性光催化剂 $\text{CaIn}_2\text{O}_4$ 及其制备方法	高琛, 鲍骏, 丁建军, 罗震林	发明	20050428	200510039255.X
用扫描近场微波显微镜测量材料压电系数的方法及装置	高琛, 赵振利, 刘磁辉	发明	20050623	200510040787.5
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

## 2005/2006 年实验室邀请报告表

报告内容	报告人	报告人单位
Beam Dynamics in PETRAIII	李永军	DESY
Application of photon and neutron scattering in imaging, nanotechnology and energy research at Paul Scherrer Institut in Switzerland	Ralph A Eichler	PSI(Paul Scherrer Institute) 研究所所长
Local structure of N defects in InN: advanced XANES analysis Novel type of x-ray multistep diffractor	A.V.Soldatov	俄罗斯罗斯托夫国立大学 X 射线谱学实验室主任
Local structure of Fe site in soda-lime silica glasses: EXAFS and XANES analysis	G.E.Yalovega	俄罗斯罗斯托夫国立大学 X 射线谱学实验室
The DAFNE-Light Facility at Frascati (Italy): Status and perspectives for infrared spectroscopy and micro-spectroscopy	A. Marcelli	意大利 INFN-Laboratori Nazionali di
Introduce of Libera electron beam position processor	Rok Ursic	President and CEO of Instrumentation Technologies, Srebrnicev trg 4a - 5250 Solkan - Slovenia
同步辐射新进展	张新夷	复旦大学同步辐射研究中心
X 射线衍射的原理及应用	马礼敦	复旦大学
X 射线吸收谱学	吴自玉	中科院高能物理研究所
合肥光源高亮度运行模式的物理问题研究	方守贤	中科院高能物理研究所
多功能长行程面型仪	钱石南	Brookhaven National Laboratory
X-ray Emission Spectroscopy Using Synchrotron Radiation; X-ray Emission Threshold Electron Coincidence Spectroscopy	Jan-Erik Rubensson	瑞典 Uppsala 大学
飞秒激光技术与单分子探测	夏安东	中科院化学所研究员; 中国科技大学兼职教授
The research on micro- mechanism of anelasticity of metallic glass by EXAFS	Toshio Nasu	Yamagata university
Glass Structure and Electrical Properties in Fast Ion Conducting Chalcogenide Glasses	Takeshi Usuki	Yamagata university

利用软 X 射线散斑方法研究 PZN-PT 的电学极化团簇结构	邵仁忠	上海应用物理研究所
First Principles Simulations of X-ray Spectroscopy	罗毅	Department of Theoretical Chemistry Royal Institute of Technology (KTH) Sweden
Studies of Multilayer Structure using Soft X-ray	Watanabe	Tohoku University
同步辐射单光子电离技术在燃烧及其它研究中的应用	齐飞	本实验室
NSRRC Current Status and the TPS Project	翁武忠	Brookhaven National Laboratory
Application of Microscopy to Biosciences	Hiroshi Kihara	Department of Physics Kansai Medical University
同步辐射光的零动能光谱	张冰	武汉物理与数学研究所
环境催化研究的新进展	贺泓	中国科学院生态环境研究中心
Initial Experimental Aerosol Investigation with VUV Synchrotron Radiation	束继年	中国科学院生态环境研究中心
纳米结构材料和涂层	高唯	新西兰皇家科学院院士，新西兰奥克兰大学工程学院副院长
Fast feedback system and bucket selection system of KEK	E.Kikutani	日本 KEKB
Studies of Combustion Chemistry with Synchrotron Photoionization Mass Spectrometry	Terrill A. Cool	Cornell University
Probing the behavior of thin Co overlayers on TiO <sub>2</sub> , Si and HOPG surface	Jisheng Pan	Institute of Materials Research and Engineering, Singapore
Cluster and Molecular Self-Assembly on Surfaces	Andrew T. S. Wee	新加坡国立大学物理系
Surface Science study at SINS beamline	高新宇	新加坡国立大学物理系
ILC 进展报告	高杰	高能物理研究所
Developing Technologies for Structural Proteomics Research	Thomas Earnest	LBL

光阴极注入器动力学	Chun- Xi Wang	Argonne National Laboratory(USA)
表面物理实验站 2005 年度报告	徐法强	国家同步辐射实验室
同步辐射单光子电离技术及其应用	齐飞	国家同步辐射实验室
磁性圆二色实验站 2005 年度报告	王劫	国家同步辐射实验室
合肥光源高频系统	金凯	国家同步辐射实验室
2005 年 Liga、光刻年度报告	刘刚	国家同步辐射实验室
KEK-PF 调试运行报告	T.Obina	KEK-PF
衍射和散射站 2005 年度工作报告	潘国强	国家同步辐射实验室
XAFS 实验站 2005 年工作汇报 原子与分子物理实验站工作汇报	贺博 单晓斌	国家同步辐射实验室
从物理视觉看湍流	吴锋	本校力学和机械工程系
软 X 射线显微术实验站阶段工作汇报	蒋诗平	国家同步辐射实验室
X 射线谱学的理论和应用	吴自玉	高能物理研究所
DESY 磁场测量系统	Heinrich Brueck	DESY
非强关联超导体系 ——过渡金属二硼化物的 XAFS 研究	吴自玉	高能物理研究所
宽禁带材料及其纳米结构 (On wide energy gap materials and nano- structures)	冯哲川	台湾大学电子工程系教授
纳米催化和离子液体	寇元	北大化学与分子工程学院
计量站高次谐波的定量研究	周洪军	国家同步辐射实验室

## 国家同步辐射实验室科研论文

<p>Tunable multiferroic properties in nanocomposite PbTiO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> epitaxial thin films <i>Applied Physics Letters</i>, 2005,<b>87</b>(23):112901.1-112901.3, M. Murakami</p>
<p>A 193 nm laser photofragmentation time-of-flight mass spectrometric study of chloriodomethane <i>THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS</i>, 2005,<b>123</b>:174316, Tao Zhang</p>
<p>Interface effect of InSb quantum dots embedded in SiO<sub>2</sub> matrix <i>Physical Review B</i>, 2005,<b>72</b>:075341, 陈栋梁</p>
<p>浮地式反射飞行时间质谱计的设计 <i>原子与分子物理学报</i>, 2005,<b>22</b>(3):410-418, 单晓斌</p>
<p>Combinatorial Study of Cofluorescence of Rare Earth Organic Complexes Doped in the Poly(Methyl Methacrylate) Matrix <i>J. Comb. Chem.</i>, 2005,<b>7</b>:69-72, 丁建军</p>
<p>Measurement of the magnetoelectric coefficient using a scanning evanescent microwave microscope <i>Applied Physics Letters</i>, 2005,<b>87</b>:153505.1-153505.3, 高琛</p>
<p>Analysis of the demolding forces during hot embossing <i>2005 High Aspect Ratio Micro-Structure Technology</i>, 2005,(6):238-239, 郭育华</p>
<p>Modification of photoionization mass spectrometer with synchrotron radiation as ionization source <i>REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS</i>, , 2005,<b>76</b>(12):1, 黄超群</p>
<p>Catalytic properties and structures of nano-amorphous Ni-B alloys affected by annealing temperatures <i>Applied Catalysis A:General</i>, 2005,<b>279</b>:165-171, 姜政</p>
<p>High-throughput x-ray characterization system for combinatorial materials studies <i>Review of Scientific Instruments</i>, 2005,<b>76</b>:095105.1-095105.6, 罗震林</p>
<p>Parallel Solution Combustion Synthesis for Combinatorial Materials Studies <i>J. Comb. Chem.</i>, 2005,<b>7</b>(6):942-946, 罗震林</p>
<p>Design and performance of U7B beamline and X-ray diffraction and scattering station at NSRL and its preliminary experiments in protein crystallography <i>Nuclear Instruments &amp; methods in physics research</i>, 2005,<b>A540</b>:480-486, 潘国强</p>
<p>Cyclic voltammetry for the fabrication of high dense silver nanowire arrays with the assistance of AAO template <i>Materials Chemistry and Physics</i>, 2005,<b>90</b>:69-72, 孙秀玉</p>
<p>Short-range order structures of self-assembled Ge quantum dots probed by multiple-scattering extended x-ray absorption fine structure <i>Physical Review B</i>, 2005,<b>71</b>:245334, 孙治湖</p>
<p>基于 LabVIEW 的软 X 射线磁性圆二色实验站数据采集和控制程序 <i>核技术</i>, 2005,<b>28</b>(4):249-252, 王劼</p>
<p>软 X 射线磁性圆二色光束线的调试和实验 <i>核技术</i>, 2005,<b>28</b>(7):489-495, 王劼</p>
<p>Multiple-Scattering Effects in Ga K-Edge Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectra of GaP, GaAs and GaSb Semiconductor Compounds <i>Journal of Physics Condensed Matter</i>, 2005,<b>17</b>: 8017-8028, 韦世强</p>

A vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometric study of acetone <i>JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A</i> , 2005, <b>109</b> (19):4231-4241, 卫立夏
KZ-400 离子束刻蚀机装置设计中的若干真空问题 <i>真空科学与技术</i> , 2005, <b>25</b> (6):82-87, 徐朝银
Electronic structure of the interface of GaAs(1 0 0) with MgO overlayer grown by thermal evaporation of Mg in O <sub>2</sub> under UHV <i>Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena</i> , 2005, <b>144-147</b> :385-388, 徐法强
Physics and chemistry during the deposition and oxidation of ultrathin Mg overlayer on GaAs(1 0 0) surface <i>Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena</i> , 2005, <b>144-147</b> :385-388, 徐法强
Theoretical study on the band structure and optical properties of 3C-SiC by FPLAPW <i>Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena</i> , 2005, <b>144-147</b> :593-596, 徐彭寿
The study of photoionization and fragmentation of CHF <sub>2</sub> Cl:experiment and quantum chemical calculation <i>Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena</i> , 2005, <b>144-147</b> :191-194, 杨斌
Vacuum ultraviolet photoionization and photodissociation of pentafluoroethane <i>ACTA PHYSICO-CHIMICA SINICA</i> , , 2005, <b>21</b> (5): 539-543, 杨斌
Photoluminescence of (Eu <sup>2+</sup> Dy <sup>3+</sup> ) Co-Deped Silicate Long Lasting Phosphors <i>Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena</i> , 2005, <b>144-147</b> : 861-863, 张国斌
RF Accelerator Controlled by High Accuracy RF Phase Detector <i>IEEE TTransactions on Plasma Science</i> , 2005, <b>33</b> (4):1282-1286, 周银贵
Commissioning of a new beamline and station for ARPES at NSRL <i>Nuclear Instruments &amp; methods in physics research</i> , 2005, <b>A548</b> :574-581, 邹崇文
NSRL 表面物理线站的性能测试及角分辨光电子能谱实验 <i>核技术</i> , 2005, <b>28</b> (12):895-899, 邹崇文
Direct identification of propargyl radical in combustion flames by vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry <i>THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS</i> , 2006, <b>124</b> (074302):1-8, T. Zhang
NSRL-U7C 双晶单色器热载影响与计算分析 <i>核技术</i> , 2006, <b>29</b> (1):6-10, 董晓浩
Investigation on overplating high-aspect-ratio microstructure <i>Proc. of SPIE</i> , 2006, <b>6109</b> (61090M):1-8, 郭育华
Fabrication of 3D photonic crystal by deep x-ray lithography <i>Proc. of SPIE</i> , 2006, <b>6110</b> (61100R):1-4, 刘刚
Photoemission study of the initial oxidation of 6H-SiC(0001)-(2 2)c <i>Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena</i> , 2006, <b>151</b> :40-44, 邹崇文
Pulsed Laser Deposition of Gd <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Br:Tb <sup>3+</sup> Films and Their Emission Properties <i>Journal of Luminescence</i> , 2006,(119-120):581-584, 符义兵
Generalized Groove Density Equation Concerning Bending-Grating-Related Imaging Properties <i>Journal Optical Society of America A</i> , 2006, <b>23</b> (5):1135-1140, 刘斌

Measurements of Groove Density for Concave Gratings With the Long Trace Profiler <i>Review of Scientific Instruments</i> , 2006, <b>77</b> (046106):1-3, 刘斌
THE STUDY OF NEW SIGNAL PROCESSING TECHNIQUE IN PHOTON BEAM POSITION MONITORS <i>Proceedings of 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee,</i> 2005, <b>0-7803-8859-3</b> :4239-4241, 林顺富
合肥光源 Beta 函数测量和分析 <i>强激光与粒子束</i> , 2005, <b>17</b> (5):775-778, 曹涌
合肥光源基于束流准直系统的控制软件设计 <i>强激光与粒子束</i> , 2005, <b>17</b> (1):153-156, 曹涌
Methods of measurement for the beam-based alignment system in HLS <i>核技术</i> , 2005, <b>16</b> (6):321-324, 曹涌
A simple method for experimental spectral ratio calculation of CHG-FEL <i>Nuclear Instruments &amp; Methods in Physics Research</i> , 2005, <b>A540</b> :200-204, 陈念
波荡器磁场误差对其自发辐射的影响模拟研究 <i>核技术</i> , 2005, <b>28</b> (4):258-262, 陈念
用模拟退火法进行纯永磁波荡器磁块组合优化 <i>强激光与粒子束</i> , 2005, <b>17</b> (1):157-160, 陈念
合肥光源直线加速器数控直流负高压电源的软硬件实现 <i>核电子学与探测技术</i> , 2005, <b>25</b> (5):504-506, 高辉
行波谐振环和陶瓷窗高功率老炼 <i>强激光与粒子束</i> , 2005, <b>17</b> (4):623--625, 黄贵荣
高频环形器打火原因的分析 <i>高能物理与核物理</i> , 2005, <b>29</b> (12):1200-1204, 黄贵荣
Optical klystron and harmonic generation free electron laser <i>Physical Review Special Topics- Accelerators and Beams</i> , 2005, <b>8</b> (060701):1-6, 贾启卡
A Calculation Means for RF Couplers Numerical Simulation Design <i>Nuclear Instruments &amp; Methods in Physics Research A</i> , 2005, <b>A539</b> :100-106, 金凯
HLS RF Cavity Development in NSRL Phase II Project <i>Nuclear Instruments &amp; Methods in Physics Research</i> , 2005, <b>A545</b> :554-561, 金凯
HLS RF System Improvement in NSRL Phase II Project <i>Proceedings of 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee,</i> 2005, <b>0-7803-8859-3</b> :3653-3655, 金凯
Strip Line Beam Position Monitor for HLS Linac <i>NUCLEAR SCIENCE AND TECHNIQUES</i> , 2005, <b>16</b> (5):257-259, 李吉浩
用于合肥光源 200MeV 直线加速器束流位置测量的信号处理系统 <i>强激光与粒子束</i> , 2005, <b>17</b> (9):1434-1436, 李吉浩
A Method to Calibrate Beam Position Monitor at HLS 200MeV Linac <i>Proceedings of 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee,</i> 2005, <b>0-7803-8859-3</b> :2896-2898, 李吉浩
HLS 储存环慢加速过程的软件控制研究 <i>核技术</i> , 2005, <b>28</b> (3):176-179, 李为民

关于 Wiggler 长波自发辐射的理论分析与数值计算 <i>物理学报</i> , 2005,54(8):3584-3590, 李煜辉
The New Control System of HIS Linac and Transpotr Line <i>NUCLEAR SCIENCE AND TECHNIQUES</i> , 2005,16(2):82-84, 刘功发
The Status of HLS Control System <i>Proceedings of 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee</i> , 2005,0-7803-8859-3:3862-3864, 刘功发
Development and Application of Bunch-by-Bunch Measurement System of HLS <i>Proceedings of 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee</i> , 2005,0-7803-8859-3:3862-3864, 刘建宏
大功率固态脉冲调制器技术分析 <i>高电压技术</i> , 2005,31(11):28-30, 尚雷
合肥光源束基参考轨道的测量和全环校正 <i>核技术</i> , 2005,28(1):5-8, 孙葆根
二次发射微波电子枪的数值计算方法 <i>高能物理与核物理</i> , 2005,29(1):95-98, 孙红兵
合肥光源高精度设备控制器的研制及应用 <i>原子能科学技术</i> , 2005,39(4):342-344, 王季刚
Development of Measement and Transverse Feedback System at HLS <i>Proceedings of 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee</i> , 2005,0-7803-8859-3:2974-2976, 王筠华
HLS Turn-by-Turn System and Its Application <i>Proceedings of 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee</i> , 2005,0-7803-8859-3:3022-3024, 王筠华
Linear Optics Compension of the Superconducting Wiggler in HLS <i>Proceedings of 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee</i> , 2005,0-7803-8859-3:3037-3039, 王琳
合肥光源储存环上八级磁铁的动力学效应分析 <i>强激光与粒子束</i> , 2005,17(9):1419-1422, 王琳
皮秒量级电子脉冲宽度测量方法 <i>高能物理与核物理</i> , 2005,29(9):923-927, 王荣
加速器电子枪控制器的设计及其远程光纤通讯的实现 <i>强激光与粒子束</i> , 2005,17(4):621-622, 王卫兵
合肥光源直线输运线真空数据采集系统 <i>真空电子技术</i> , 2005,(34):33-36, 王研科
Status of the NSRL Storage Ring UHV System After Project- II <i>Proceedings of 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee</i> , 2005,0-7803-8859-3:3334-3336, 王勇
The Simulation Calculations and Dielectric Characteristics Investigation of an X-Band Hybrid Dielectric-Iris-Loaded Traveling Accelerating Structure <i>Proceedings of 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee</i> , 2005,0-7803-8859-3:2720-2722, 吴从凤

<p>The Studies of X-Band Hybrid Dielectric — Iris — Loaded Accelerating Structure  <i>Proceedings of 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee,</i>  2005, <b>0-7803-8859-3</b>:2747-2749, 吴从凤</p>
<p>金属的有效真二次电子发射系数与高能原电子入射角的关系  <b>高能物理与核物理</b>, 2005, <b>29</b>(5):530-532, 谢爱根</p>
<p>提高砷化镓二次电子发射系数的探讨  <b>强激光与粒子束</b>, 2005, <b>17</b>(2):279-282, 谢爱根</p>
<p>EPICS 控制系统中的 Oracle 数据库采集  <b>核技术</b>, 2005, <b>28</b>(5):329-332, 谢东</p>
<p>联机分析处理技术在加速器中的应用  <b>原子能科学技术</b>, 2005, <b>39</b>(5):450-453, 谢东</p>
<p>通讯响应矩阵计算横向振荡的振幅函数和相位  <b>强激光与粒子束</b>, 2005, <b>17</b>(4):629-632, 谢东</p>
<p>应用数据挖掘的束流状态描述建模  <b>高能物理与核物理</b>, 2005, <b>29</b>(4):424-429, 谢东</p>
<p>合肥储存环新高频系统数值模拟研究  <b>原子能科学技术</b>, 2005, <b>39</b>(1):73-76, 徐宏亮</p>
<p>合肥储存环二期改造工程的调试  <b>高能物理与核物理</b>, 2005, 增刊:1-3, 徐宏亮</p>
<p>合肥电子储存环自旋响应函数的计算  <b>强激光与粒子束</b>, 2005, <b>17</b>(4):626-628, 徐宏亮</p>
<p>合肥电子储存环束流不稳定性的抑制  <b>强激光与粒子束</b>, 2005, <b>17</b>(12):1-3, 徐宏亮</p>
<p>The Commission of Hefei Light Source After Reconstruction  <i>Proceedings of 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee,</i>  2005, <b>0-7803-8859-3</b>:3967-3969, 徐宏亮</p>
<p>The Measurement of Tune and Phase Space at HLS  <i>Proceedings of 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee,</i>  2005, <b>0-7803-8859-3</b>:3114-3116, 杨永良</p>
<p>CPLD 和单片机在脉冲磁铁开关电源中的应用  <b>核技术</b>, 2005, <b>28</b>(2):98-100, 张海燕</p>
<p>不锈钢、无氧铜和铝合金的升温脱附谱研究  <b>真空</b>, 2005, <b>42</b>(3):35-39, 张心凤</p>
<p>PFC AC/DC 变换器的输入电流频谱分析及滤波器设计  <b>中国科学技术大学学报</b>, 2005, <b>35</b>(6):1-7, 赵涛</p>
<p>基于移相全桥的三相四线变换器的原理、分析和实验  <b>中国电机工程学报</b>, 2005, <b>25</b>(5):55-60, 赵涛</p>
<p>Bunch Tracing by Bunch By Bunch Measurement System in HLS  <i>Proceedings of 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee,</i>  2005, <b>0-7803-8859-3</b>:719-721, 郑凯</p>

合肥光源用于束团截面及发射度测量的图像采集系统 <i>测控技术</i> 2005,24(5):24-39, 郑普
合肥光源逐束团测量系统研制 <i>强激光与粒子束</i> 2006,18(2):286-290, 刘建宏
合肥光源逐束团测量和横向束流反馈系统设计 <i>强激光与粒子束</i> 2006,18(2):291-296, 王筠华
基于 CPLD、单片机和网络的固态调制器触发控制 <i>核技术</i> 2006,29(4):241-244, 王相綦
合肥储存环二期改造工程的调试 <i>强激光与粒子束</i> 2006,30(增刊 I):165-167, 徐宏亮
合肥储存环电子束流寿命分析 <i>强激光与粒子束</i> 2006,18(3):455-458, 徐宏亮
合肥电子储存环自旋响应函数的计算 <i>强激光与粒子束</i> 2006,18(1):124-126, 张剑锋
不锈钢管道内壁镀 TiN 薄膜技术及其真空性能的研究 <i>核技术</i> 2006,29(3):161-164, 张耀锋
关于光学速调管长波长辐射的分析 <i>强激光与粒子束</i> 2006,30(增刊 I):28-30, 李煜辉
合肥 X 射线波段自由电子激光注入器模拟优化 <i>强激光与粒子束</i> 2006,30(增刊 I):46-48, 张善才
X 波段介质和金属膜片混合加载行波加速结构的传播特性计算及模型腔的有关研究 <i>强激光与粒子束</i> 2006,30(增刊 I):57-59, 吴从凤
HLS 二期工程储存环调试中一些问题的物理分析 <i>强激光与粒子束</i> 2006,30(增刊 I):72-74, 刘祖平
合肥光源高亮度模式研究 <i>强激光与粒子束</i> 2006,30(增刊 I):138-140, 张赫
Construction and Commissioning of HLS Injection Bump System <i>高能物理与核物理</i> 2006,30(2):159-162, 尚雷
HLS 逐束团跟踪监测系统 <i>高能物理与核物理</i> 2006,30(6):1-5, 郑凯
Calibration and Application of Photon Beam Position Monitor at HLS <i>强激光与粒子束</i> 2006,18(1):143-146, 孙葆根

# 用户报告

## 目 录

Co 掺杂 ZnO 纳米粉体的结构与磁性研究.....	刘学超等(41)
毛细管 X 光半会聚透镜在微区 XAFS 分析技术中的应用.....	孙天希等(46)
硝酸铜和针铁矿中铜、铁微观局域结构的研究.....	王帅等(50)
新型介孔 Cr-MSU-x 催化剂在 CO <sub>2</sub> 氧化乙烷脱氢制乙烯反应中的还原行为 .....	刘立成等(57)
同步辐射光电离分子束质谱研究 GAP 的热分解机理.....	王天放等(62)
温度对 Pr <sup>3+</sup> 掺杂的 LaB <sub>3</sub> O <sub>6</sub> 、SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> 和 SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 发光的影响 .....	由芳田等(66)
SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> : Pr <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> 中的 Pr→Mn 能量传递.....	陈永虎等(71)
NaGdFPO <sub>4</sub> 、Ba <sub>2</sub> Mg(BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 掺杂 Ce <sup>3+</sup> 、Tb <sup>3+</sup> 等稀土离子的 VUV 光谱性质的研究 .....	林惠红等(77)
燃烧法制备 Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup> 绿色 PDP 用荧光粉的光谱性能研究.....	夏天等(82)
Zn, Cd 对 CaTiO <sub>3</sub> : Pr <sup>3+</sup> 的发光性质的影响 .....	沈雷军等(86)
Luminescence and energy transfer processes in Lu <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce <sup>3+</sup> scintillator .....	刘波等(93)
傅立叶变换光谱分析甲苯生成的二次有机光氧化产物 .....	郝立庆等(99)
用同步辐射光电离方法测量氟原子束能态分布 .....	任泽峰等(105)
银在硅酸盐玻璃中的扩散及其对 SiO <sub>2</sub> 网络的影响.....	杨修春等(108)
6H-SiC 再构表面初始氧化过程的同步辐射研究.....	徐彭寿等(115)
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 初始生长情况的 SRPES 研究.....	朱燕艳等(120)
同步辐射光电子能谱研究 Au/CdZnTe 的肖特基势垒.....	查钢强等(124)
有机/无机杂化钙钛矿(HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> 的制备与表征.....	杨志胜等(130)
Sm 掺杂的 Rb <sub>3</sub> C <sub>60</sub> 的同步辐射光电子能谱研究.....	王晓雄等(135)
Co 掺杂 ZnO 铁磁绝缘体中的局磁矩现象.....	宋成等(139)

DC-RF 对靶磁控溅射制备波长 13.9nm 的 Mo/Si 多层膜.....秦俊岭等(145)

软 x 射线金属薄膜 Au、Ag、Al、Cu 光吸收截面测量.....陈凯等(151)

真空紫外波段(12nm~34nm)Ar 吸收截面和二次电离系数的测量  
..... 刘金元等(157)

# Co 掺杂 ZnO 纳米粉体的结构与磁性研究<sup>1</sup>

刘学超<sup>1)</sup> 施尔畏 陈之战 张华伟 宋力昕

中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050

**摘要** 本文采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_x\text{O}$  ( $x = 0, 0.01, 0.03$ ) 纳米粉体。通过 XRD、XAFS 和 TEM 测试手段对其结构和组成进行了表征, 利用超导量子干涉仪磁强计着重研究了掺杂后样品的磁性能。结果表明:  $\text{Co}^{2+}$  随机取代  $\text{Zn}^{2+}$  的位置进入 ZnO 的晶格, 对于 Co 掺杂的 ZnO 粉体 ( $x = 0$ ), 其在低温度下 (5 K) 仍然表现为顺磁性; 添加少量的 Al ( $x = 0.01, x = 0.03$ ), 样品的磁性发生了很大的变化, 由顺磁性变为铁磁性, 并且居里温度大于 360 K。

**关键词:** ZnO; Co 掺杂; 稀磁半导体; 铁磁性

## 1. 引言

作为新一代自旋电子器件支撑材料的稀磁半导体 (Diluted Magnetic Semiconductors, DMS), 可同时利用电子的电荷属性和自旋属性, 具有优异的磁、磁光、磁电等性能。DMS 材料可广泛应用于自旋场效应晶体管 (Spin-FET)、自旋发光二极管 (Spin-LED)、自旋共振隧道器件、THz 频率光学开关、调制器、编码器、解码器及用于量子计算、量子通信等装置的新型自旋电子器件, 已成为当今材料研究领域中的热点<sup>[1, 2]</sup>。ZnO 是一种重要的宽禁带化合物半导体, 它不仅具有优良的压电、光电、气敏和压敏等性质, 而且资源丰富、价格低廉、对环境无污染、制备条件相对温和等优点。更重要的是, 理论预言过渡金属掺杂 ZnO 可以得到室温铁磁性的 DMS 材料<sup>[3 ~ 5]</sup>。DMS 材料的居里温度 ( $T_c$ ) 是影响以其为支撑的自旋电子器件应用的一个重要因素。一般来说, 从器件应用角度出发, 需要  $T_c$  高于室温的铁磁性 DMS 材料。虽然一些研究小组获得了  $T_c > 300$  K 的铁磁性薄膜, 但对其中的磁性来源仍没有统一的认识<sup>[6 ~ 8]</sup>。如 Kim 以 PLD 方法制备了  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜, 均匀掺杂的薄膜表现为顺磁性, 而在铁磁性的薄膜中发现了 Co 簇的存在<sup>[9]</sup>。Park 采用磁控溅射的方法也得到了类似的结果<sup>[10]</sup>。对于 ZnO: Co 粉体, 人们较多的得到顺磁性或者自旋玻璃态的材料, 鲜有铁磁性的报道<sup>[11 ~ 14]</sup>。但是在 Co 和其它元素共掺的情况下人们获得了室温铁磁性的 DMS 材料, 如: Lin 采用固相反应法在 (Co, Cu) 共掺杂 ZnO 中获得了  $T_c > 300$  K 的铁磁性粉体<sup>[15]</sup>; Sluiter 采用共沉淀的方法制备了  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Li}_y\text{O}$  粉体<sup>[16]</sup>, 其在室温下也表现为铁磁性, 他同时认为电子、空穴或者间隙离子的浓度对实现 DMS 材料的高温铁磁性起着重要的作用。

本文采用溶胶-凝胶方法首次制备了铁磁性的 (Co, Al) 共掺杂 ZnO 的纳米粉体, 其  $T_c$  高于 360 K, 利用相关测试手段表征了掺杂之后粉体的组成和 Co 的价态, 并着重研究了其磁学性能, 结果表明少量的 Al 掺杂在实现 ZnO: Co 体系的高温铁磁性中起着重要的作用。

## 2. 实验

<sup>1</sup> 上海市科委纳米专项 (批准号: 0452nm071)

1) E-mail: [aluc@mail.sic.ac.cn](mailto:aluc@mail.sic.ac.cn)

本文采用溶胶-凝胶途径，制备了 Co 掺杂和 (Co, Al) 共掺杂 ZnO 的纳米粉体。选用分析纯 (99.9%) 的前驱物乙酸锌 ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、乙酸钴 ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 和氯化铝 ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 为溶质，乙二醇甲醚为溶剂，乙醇胺为稳定剂。按一定的摩尔比例称取溶质放入乙二醇甲醚中，然后加入与金属盐等摩尔的乙醇胺，配置溶液的浓度为 0.7mol/L。室温下采用磁力搅拌器搅拌至溶质完全融解，然后在 333K 水浴下磁力搅拌 2 小时，最后得到均匀、淡紫色的溶胶。溶胶放置 48 小时而不产生沉淀，取一定量的溶胶至氧化铝坩埚中，放置于 400 K 的烘箱中热处理 1 小时得到红褐色粘稠状凝胶，然后置于 573 K 的电炉中退火 2 小时除去有机物得到黑色的粉体，最后在空气气氛下 873 K 退火 10 分钟除去黑色的碳等物质，得到淡绿色的粉体。

样品的粉末 X 射线衍射采用 D/MAX-2550V 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶,  $K_\alpha$  工作条件为 40 kv/100 mA) 测定；利用 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 研究了 Co 元素的价态和结构信息，Co 原子的 K 吸收边 XAFS 实验在合肥国家同步辐射实验室 (NSRL) 的 U7c 光束线实验站上室温测量。XAFS 实验数据用中国科学技术大学钟文杰和韦世强编写的 NSRLXAFS2.0 软件包进行分析处理。样品磁滞回线 ( $M-H$ ) 和磁化强度随温度的变化曲线 ( $M-T$ ) 测试使用的是 SQUID 公司生产的超导量子干涉仪磁强计 (MPMS XL-7)。测试过程是先在零磁场 (ZFC) 中将样品冷却至 5 K，温度稳定后开始测试样品  $M-H$ ，然后在升温过程中测量  $M-T$  曲线。

### 3. 结果与讨论

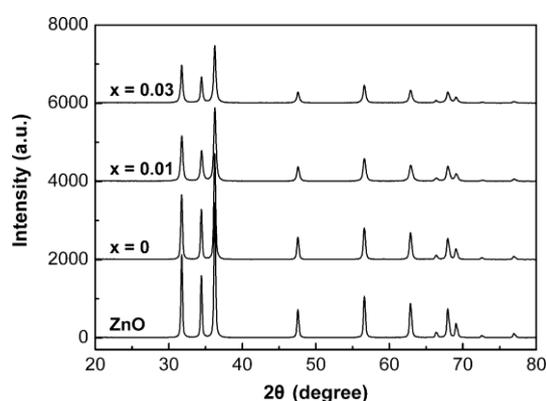


图 1 ZnO 和  $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_x\text{O}$  ( $x = 0, 0.01, 0.03$ ) 样品的 XRD 图谱

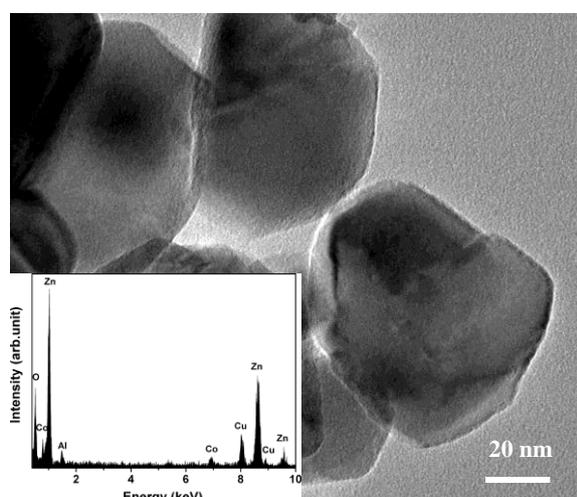


图 2  $\text{Zn}_{0.94}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  样品的 TEM 照片，插图为 EDS 图谱

样品的粉末 X 射线衍射图谱 (XRD) 如图 1 所示，图中分别为 ZnO 和  $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_x\text{O}$  ( $x = 0, 0.01, 0.03$ ) 纳米粉体的衍射图谱。从图谱结果可以看出，对于掺杂之后的样品仍然只有六方纤锌矿结构 ZnO 的衍射峰，没有发现金属 Co 和其氧化物或者其它物相的衍射峰。图 2 为  $\text{Zn}_{0.94}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  样品的透射电镜 (TEM) 照片。从照片中可以看出，采用溶胶-凝胶法制备的粉体，晶粒的六边形的痕迹比较明显，晶粒大小基本接近，为 60 ~ 80 nm。图 2 中的插图为典型晶粒的电子能谱图 (EDS)，其中 Cu 的信号来源制备样品时引入的铜网。EDS 结果表明：对于不同晶粒，Co 和 Al 分布较均匀，Co 的含量范围为 3.8 ~ 6.0 at.%，Al 的含量为 1 ~ 1.3 at.%。图 3

为  $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_x\text{O}$  ( $x = 0, 0.01, 0.03$ ) 粉末样品的磁性表征结果。对于  $x = 0$ , 即仅 Co 掺杂 ZnO 时, 其  $M-T$  曲线和  $M-H$  曲线见图 3 (a) 和其中的插图。当温度为 5 K 时,  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  样品的剩磁 ( $M_r$ ) 和矫顽力 ( $H_c$ ) 仍然为零,  $M-H$  曲线基本为一直线, 表现为顺磁性的特征。当掺杂少量的 Al 时 ( $x = 0.01, x = 0.03$ ),  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  的磁性发生了巨大的变化, 如图 3 (b) 所示。其在 360 K 表现出明显的铁磁性特征,  $H_c$  分别达到为 350 和 500 Oe。

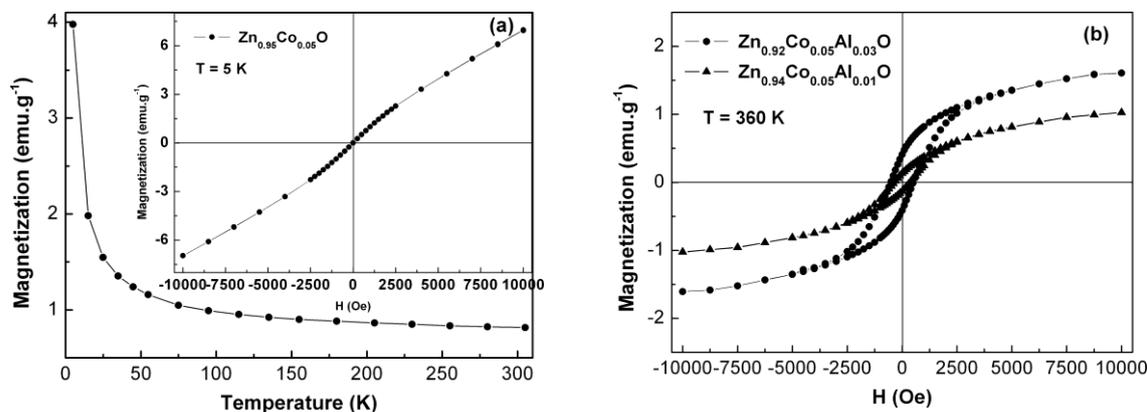


图 3  $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_x\text{O}$  ( $x = 0, 0.01, 0.03$ ) 样品的磁性表征, (a) 为  $x = 0$  样品在 5000 Oe 磁场下的  $M-T$  曲线, 插图为 5 K 温度下的  $M-H$  曲线; (b) 为  $x = 0.01$  和  $0.03$  样品在 360 K 的  $M-H$  曲线

上述样品的铁磁性来源是否由于电子调节的近邻 Co 之间的铁磁耦合交换作用引起的本征磁性, 必须排除由杂质的影响。Kim<sup>[9]</sup>和 Park<sup>[10]</sup>等人发现在  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜中金属 Co 簇为铁磁性来源之一。金属 Co 为铁磁性材料其  $T_c$  为 1400 K, 钴氧化物一般为反铁磁性物质, 存在奈尔温度( $T_N$ ), 当  $T < T_N$  时其表现为反铁磁性, 磁化率随温度的降低而降低, 当  $T > T_N$  时其表现为顺磁性, 磁化率随温度的升高而减小,  $T_N$  处磁化率反常出现极大值, 例如 CoO 为反铁磁性物质, 其  $T_N$  为 291 K<sup>[17]</sup>, Co 掺杂 ZnO 也有可能形成其它物质如钴酸锌等, 但是鲜有报道钴酸锌为铁磁性的。由于 XRD 测试手段对痕量的物质不敏感; TEM 测试不具有代表性, 很难找到微量的杂质, 我们采用 X 射线吸收近边结构 (XANES) 和扩展 X 射线吸收精细结构 (EXFAS) 研究了掺杂样品中 Co 的价态和周围近邻原子的情况。通过与 Co、CoO 和 ZnO 标样对比详细研究了其结构信息, 如图 4 所示。图 4 (a) 为 Co、CoO 标样和  $\text{Zn}_{0.94}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  样品的 XANES 图谱。一般来说, 随着某元素价态的降低, 其 XANES 吸收边会逐渐向能量低的方向移动<sup>[18]</sup>。 $\text{Zn}_{0.94}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  样品的近边吸收图谱与 CoO 非常接近, 与 Co 相比具有较大的差异, 表明  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  中的 Co 为 +2 价。图 4 (b) 为  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  样品与 Co 和 ZnO 标样的径向分布函数图谱。图中的 Co 为典型的面心立方结构, 在 2.12 和 3.30 Å 处有较强的峰, 它们分别对应 Co 第一配位层和 Co 第二配位层的钴峰。 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  在 1.45 和 2.84 Å 有两处较强的峰, 它们分别对应 Co 第一配位层氧峰和 Co 第二配位层的锌 (钴) 峰。ZnO 粉体中 Zn 的 K 边吸收谱的径向分布函数如图 4 (b) 中所示, 在 1.48 和 2.90 Å 有两处较强的峰, 它们分别对应 Zn 第一配位层氧峰和 Zn 第二配位层锌峰。从图谱中可以看出,  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  样品与 Co 标样的径向分布函数完全不同, 与纯 ZnO 的相接近。其中,  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  样品的第一配位层和第二配位层的峰 (1.45 和 2.84 Å) 略小于纯 ZnO 中

对应的峰 (1.48 和 2.90 Å), 这是由于处于四配晶体场中的  $\text{Co}^{2+}$  半径 (0.58 Å) 略小于  $\text{Zn}^{2+}$  (0.60 Å) 造成的。XANES 和 EXAFS 结果表明采用溶胶-凝胶法制备的  $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_x\text{O}$  纳米粉体,  $\text{Co}^{2+}$  取代了四配晶体场中  $\text{Zn}^{2+}$  的位置而没有改变 ZnO 的结构, 排除了样品中 Co 聚集的可能。

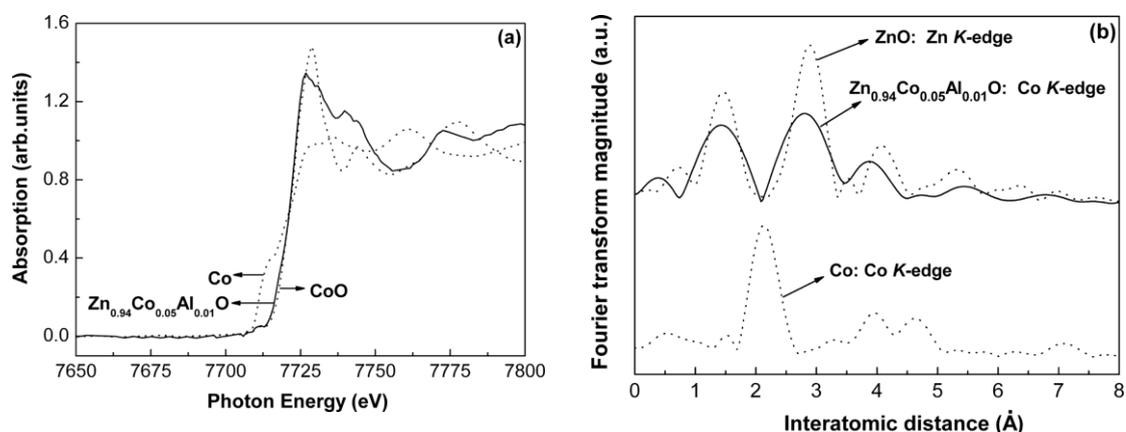


图4  $\text{Zn}_{0.94}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  样品和标样 Co、CoO 粉体的 (a) XANES 图谱; (b) 径向分布函数图谱

由 XAFS 分析 Co K 吸收边信息可知,  $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_x\text{O}$  ( $x = 0.01, 0.03$ ) 铁磁性是本征的, 之所以  $\text{ZnO}:(\text{Co}, \text{Al})$  中实现了室温以上的铁磁性, 主要原因是 Al 的引入增加了 ZnO 中的电子浓度, 使得近邻  $\text{Co}^{2+}$  之间的铁磁耦合交换作用变为主导, 人们在制备的透明 ZnO 导电薄膜时一般通过掺杂 III 主族元素 (Al, Ga, In 等) 提高电子浓度<sup>[2]</sup>。Dietl<sup>[3]</sup>在预言 Mn 掺杂 ZnO 基 DMS 的  $T_c$  可以达到室温时假设 ZnO 中的载流子 (空穴) 浓度为  $3.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ; Bouloudenine<sup>[13]</sup>通过共沉淀方法制备的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  粉体表现为顺磁性, 他认为主要是缺少载流子; Ueda<sup>[8]</sup>发现只有在电子浓度高于  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  时, 采用 PLD 法制备的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜才表现为铁磁性。为了表征 Al 掺杂前后样品中的电子浓度变化, 我们采用旋涂法在同样的条件下制备了薄膜样品, 利用四探针范德堡法测试了  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  和  $\text{Zn}_{0.94}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  薄膜的霍尔效应, 它们都表现为 n 型, 电子浓度分别为  $2.15 \times 10^{17}$  和  $1.46 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。

## 4. 结论

本文提供了一种制备铁磁性 DMS 材料的方法, 即通过 (Co, Al) 共掺杂 ZnO 的途径可以制备  $T_c$  高于室温的 ZnO 基 DMS 纳米材料。  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  粉体在 5 K 时仍然表现为顺磁性, 当掺杂少量的 Al 后,  $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_x\text{O}$  ( $x = 0.01, 0.03$ ) 样品在 360 K 表现为铁磁性。EXAFS 结构分析上述磁性来源是本征的。

## 致谢

本课题 XAFS 测试在合肥国家同步辐射实验室 X 射线吸收精细结构实验站 (U7c) 完成。

## 参考文献

1 Wolf S. A., Awschalom D. D. and Buhrman R. A. *et al* 2001 *Science* **294** 1488.

- 2 Pearton S. J., Abernathy C. R. and Norton D. P. *et al* 2003 *Mater. Sci. Eng. R* **40** 137.
- <sup>3</sup> Dietl T., Ohno H. and Matsukura F. *et al* 2000 *Science* **287** 1019.
- 4 Lee E. C. and Chang K. J. 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085205.
- 5 Sato K. and Yoshida H. K. 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L334.
- 6 Rode K., Anane A. and Mattana R. *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7676.
- <sup>7</sup> Lee H. J., Jeong S. Y. and Cho C. R. *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4020.
- 8 Ueda K., Tabata H. and Kawai T. 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988.
- 9 Kim J. H., Kim H. and Dojin K. *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **92** 6066.
- 10 Park J. H., Kim M. G. and Jang H. M. *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1338.
- 11 Kolesnik S., Dabrowski B. and Mais J. 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 2582.
- 12 Lawes G., Risbud A. S. and Ramirez A. P. *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **71** 045201.
- 13 Bouloudenine M., Viart N. and Colis S. *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 052501.
- 14 Risbud A. S., Spaldin N. A. and Chen Z. Q. *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **68** 205207.
- 15 Lin H. T., Chin T. S. and Shih J. C. 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 621.
- 16 Sluiter M. H. F., Kawazoe Y. and Parmanand S. *et al.*, 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94**, 187204.
- 17 姜寿亭、李卫 2003 凝聚态磁性物理 (北京: 科学出版社) p70.
- 18 Murakami M., Matsumoto Y. and Hasegawa T. 2004 *J. Appl. Phys.* **95**, 5330.

## The structure and magnetic properties of Co-doped ZnO nano-powders<sup>2</sup>

Liu Xue-Chao<sup>1)</sup> Shi Er-Wei Chen Zhi-Zhan Zhang Hua-Wei Song Li-Xin

Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

**Abstract** Zn<sub>0.95-x</sub>Co<sub>0.05</sub>Al<sub>x</sub>O (x = 0, 0.01, 0.03) nano-scale powders were prepared from the acetate-derived precursor by the sol-gel route. The structural, morphology and composition of the prepared samples were characterized by XRD, XAFS and TEM. The magnetic properties of the powders were performed by superconducting quantum interference device magnetometer. The structural results indicate that Co<sup>2+</sup> ions substitute for Zn<sup>2+</sup> ions without changing the wurtzite structure of ZnO. For x = 0, the sample shows paramagnetic behavior even at 5 K, however, a small amount of additional Al doping brings drastic changes in magnetic properties. For x = 0.01 and 0.03, the samples exhibit ferromagnetic behavior at 360 K.

**Key words** ZnO, Co-doped, diluted magnetic semiconductors (DMS), ferromagnetism

<sup>2</sup> Supported by Shanghai Nanotechnology Promotion Center under Grant No. 0452nm071.

1) E-mail: aluc@mail.sic.ac.cn

# 毛细管 X 光半会聚透镜在微区 XAFS 分析技术中的应用

孙天希 王治红 刘志国 杨君 丁训良<sup>a)</sup>

北京师范大学低能核物理研究所 北京 100875

**摘要:** 本文设计了一种基于毛细管 X 光半会聚透镜和同步辐射的微区 XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 分析设备。通过测量铜箔样品的微区 XAFS 谱, 验证了该设备的合理性。

**关键词:** 毛细管 X 射线光学器件; 同步辐射; 微区 XAFS 分析设备

## 1 引言

毛细管 X 射线光学器件对 X 射线聚焦所依据的基本原理是 X 射线在管内表面多次全反射效应。它的优点是制作工艺简单、种类齐全、造价低廉, 它可以对全波段的 X 射线进行聚焦。整体毛细管 X 光半会聚透镜为单一的、没有支撑部件的多孔玻璃固体, 它内部是由 20-30 万根内径为 3~15 微米的单毛细管构成, 各有效单毛细管的出口端面的法线统一指向透镜的出口焦斑位置, 所以, 该透镜可以将任何形状光源发出的 X 射线会聚为圆形微焦斑, 焦斑直径在 10 微米量级, 焦斑位置处的功率密度增益在  $10^2-10^3$  量级。

随着整体毛细管 X 光透镜研制技术的进一步提高<sup>[1-3]</sup>, 它在 X 射线分析技术领域的应用也越来越广泛<sup>[4-17]</sup>。国际上利用毛细管 X 射线光学器件会聚同步辐射的应用研究已经进行了一些探索<sup>[18-25]</sup>, 其中大部分是利用单毛细管或者是组装毛细管 X 光透镜会聚同步辐射<sup>[18, 19, 21, 22, 24, 25]</sup>, 而利用整体毛细管 X 光半会聚透镜来会聚同步辐射进行微区 XAFS 分析时<sup>[20, 23]</sup>, 对会聚后微焦斑同步辐射的性质缺乏详细的测定和讨论, 譬如透镜的焦斑位置及出口焦距与能量的关系等性质。而上述这些性质是从事微区 XAFS 分析的科研人员所特别关心的, 因为进行 XAFS 分析时, 需要在大约 1keV 的能量范围内进行扫描, 这就要求在扫描过程中, 经毛细管 X 光半会聚透镜会聚的微焦斑同步辐射的位置较稳定才行。

本文详细测量分析了整体毛细管 X 光半会聚透镜会聚同步辐射的性质, 并且利用其会聚的微焦斑同步辐射进行了微区 XAFS 分析的应用研究。

## 2 实验

### 2.1 实验装置

实验是在中国科学技术大学国家同步实验室 X 射线吸收精细结构光束线站完成。实验装置示意图如图 1 所示。实验中采用的整体毛细管 X 光半会聚透镜是由北京师范大学低能核物理研究所研制的, 其几何参数如表 1 所示。来自双晶单色器的同步辐射束斑的尺寸为:  $10(T) \times 1(V) \text{mm}^2$ , 光束的能量范围为: 4.1~12.5 keV, 狭缝的尺寸为  $5(T) \times 2(V) \text{mm}^2$ , 利用金属刀口扫描的方法测量焦斑直径。

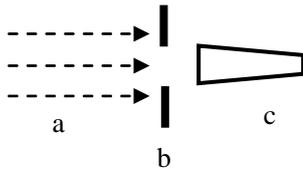


图1 利用 X 光透镜会聚同步辐射的示意图。(a)来自双晶单色器的同步辐射,(b)狭缝,(c)整体毛细管 X 光半会聚透镜

表1整体毛细管X光半会聚透镜的几何参数

长度 (mm)	49.2
入口直径 (mm)	5.0
出口直径 (mm)	3.0
构成透镜的单毛细管数量	289000

## 2.2 实验结果及分析

首先测量了整体毛细管 X 光半会聚透镜会聚同步辐射的性质：透镜的焦斑直径大小和焦斑位置处的功率密度增益分别在 10 微米数量级和  $10^3$  数量级；透镜出口焦距随能量变化而变化的幅度不大；透镜焦斑位置几乎不随能量的变化而变化，说明整体毛细管 X 光透镜的对光束具有稳定作用，这是由于整体毛细管 X 光透镜是非成像光学元件，它的焦斑位置不受入射光束位置的约束。

图 2 显示了整体毛细管 X 光半会聚透镜的入口端照片。同步辐射长时间照射整体毛细管 X 光半会聚透镜后，所照射部位变为褐色（研究表明，这不影响透镜的传输性能），根据褐色部分是否在透镜中央，

以判断透镜聚焦调节过程是否充分，因为透镜非线性光学器件，其中央部的传输效率最高，所以应仔细聚焦调节透镜便充分利用透



图2 透镜入口照片

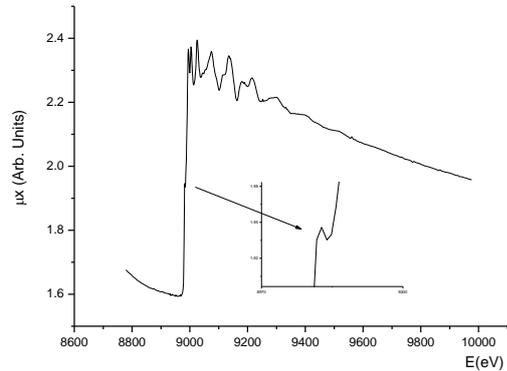


图3 铜箔的 EXAFS 谱

的中心部分。由图 2 可知，该实验中对透镜的聚焦调节是很充分的。

利用上述透镜会聚的微焦斑同步辐射测量了标准铜箔的 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 谱 (见图 3)。由图 3 可知，利用透镜会聚的微焦斑同步辐射测量的铜箔 EXAFS 谱的肩峰很明显，说明基于毛细管 X 光半会聚透镜和同步辐射的微区 XAFS 分析设备的能量分辨率符合 XAFS 分析要求。

## 3 微区 EXAFS 谱的解离

可  
焦  
充  
是  
分  
细  
以  
镜

利用中国科学技术大学国家同步实验  
室韦世强教授领导的 XAFS 工作组编写的  
EXAFS 数据处理软件 (NSRLXAFS 软件包)  
对 Cu 薄膜的微区 EXAFS 谱进行了解谱。Cu  
箔的第 1 配位壳层的实验数据和拟合数据  
如图 4 所示。其拟合的结构参数结果为：  
 $R=0.254\pm 0.001\text{nm}$ ；热无序度为  
 $0.0087\pm 0.0001\text{nm}$ ； $N=11.94\pm 0.02$ ；  
 $e_0=-3.21\pm 0.03\text{eV}$ ，整个拟合过程的相对  
误差为 2.1%。对相同 Cu 箔样品，利用大  
斑点同步辐射测量的谱，其拟合的结构参  
数结果为： $R=0.253\pm 0.002\text{nm}$ ；热无序度  
为  $0.0086\pm 0.0001\text{nm}$ ； $N=11.96\pm 0.02$ ；  
 $e_0=-2.48\pm 0.02\text{eV}$ ，整个拟合过程的相对误差为 1.9%。

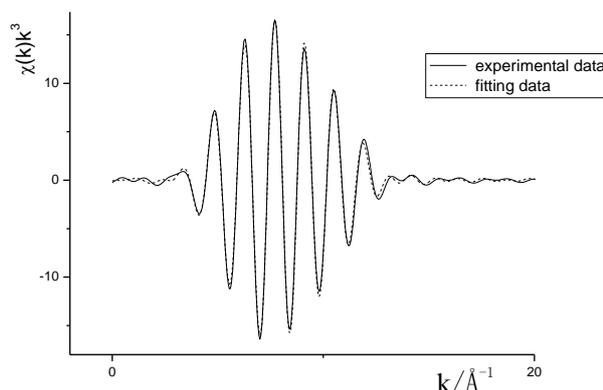


图 4 第 1 配位壳层的  $\chi(k)-k$  实验曲线  
和拟合曲线

## 4 结论

利用整体毛细管 X 光半会聚透镜会聚同步辐射，由于会聚后的焦斑直径在 10 微米量级，所以可利用该微焦斑进行微区 XAFS 分析、微区 X 射线荧光以及其它微区 X 射线分析。

整体毛细管 X 光半会聚透镜的焦斑直径随着透镜焦距的减小而减小，随着构成透镜的单毛细管出口直径的减小而减小，所以可以根据需要研制焦斑直径进一步减小的整体毛细管 X 光半会聚透镜。

**致谢：**感谢陆坤权研究员（中国科学院物理研究所）、韦世强教授（国家同步辐射实验室）和贺博老师（国家同步辐射实验室）对本实验的关心和帮助；感谢张丹红等老师对同步辐射用户热情周到的帮助；感谢中国科学技术大学国家同步辐射实验室向我们提供了高质量的同步辐射及和谐实验环境。

## 参考文献 (References)

- [1] Tianxi Sun, Xunliang Ding. J.Appl.Phys., 2005, **97**:124904(-1)
- [2] Tianxi Sun, Xunliang Ding. Nucl. Instr. Meth. (B), 2004, **226**:651
- [3] Sun Tianxi, Ding Xunliang, Liu Zhiguo et al.. Acta Optica Sinica, 2005, **25**(10):1434 (in Chinese)
- [4] Ding Xunliang, He Yejun and Yan Yiming. J.Beijing Normal University (Natural Science), 1995, **31**(Sup.):75
- [5] Ding Xunliang, Liang Wei and Yan Yiming. J.Beijing Normal University (Natural Science), 1995, **31**(Sup.):40
- [6] Ding Xunliang, Liang Wei and Yan Yiming. Nucl. Techniques, 1996, **19**:164
- [7] Ding Xunliang, He Yejun and Yan Yiming. X-Ray Spectrom., 1997, **26**:374
- [8] 丁训良, 赫业军, 颜一鸣. 原子核物理评论, 1997, **14**(3):155

- [9] Xunliang Ding, Liang Wei and Yiming Yan. J.TRACE AND MICROPROBE TECHNIQUES, 1997, **15**(4):647
- [10] Xunliang Ding, Fuzhong Wei, Yejun He et.al.. 46th Annual Denver X-Ray Conference Aug. 1997,208
- [11] Ding Xunliang, He Yejun, Xie Jindong et.al.. Proceedings of Japan-China joint seminar on atomic level characterization. 1998,112
- [12] Ding Xunliang, He Yejun, Wei Fuzhong et.al.. JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 1999, 243
- [13] Xunliang Ding, Jingdong Xie, Yejun He et al.. Talanta, 2000, **53**:17
- [14] X. Ding, N. Gao, G. Havrilla. SPIE 4144, 2000,174
- [15] Xunliang Ding, Yiming Yan, Qiuli Pan, Yumei Yan, Yejun He. SPIE 4499, 2001,45
- [16] Xunliang Ding, Zhiguo Liu, Yiming Yan et al.. X-Ray Spectrom., 2004, **33**:67
- [17] A. Bjeoumikhov, S. Bjeoumikhova, N. Langhoff et al.. Appl. Phys. Lett., 2005, **86**:144102
- [18] J. Bartoll, S. Rfhrs, A. Erko et al.. Spectrochimica Acta Part (B), 2004, **59**:1587
- [19] F. A. Hofmann, C.A.Freinberg-Trufas, S.M.Owens et al.. Nucl Instr Meth. (B), 1997, **133**:145
- [20] M. Kuhbacher, G. Weseloh, A. Thomzig et al.. X-Ray Spectrom., 2005, **34**:112
- [21] A. A. Sirenko, A. Kazimirov, R. Huang et al..J. Appl. Phys., 2005,**97**:063512
- [22] L. Vincze, A. Somogyi, J. Osan et al.. Anal. Chem., 2002, **74**:1128
- [23] K. Proost, L. Vincze, K. Janssens et al.. X-Ray Spectrom., 2003, **32**:215
- [24] Anders Rindby, Per Engstrom, K. Janssens et al.. Nucl Instr Meth. (B), 1997, **124**:591
- [25] L. Vincze, K. Janssens, F. Adams et al.. Rev. Sci. Instrum., 1998, **69**(10):3494

## Application of capillary half focusing x-ray lens in micro-XAFS analytical technology

Tianxi Sun, Zhihong Wang, Zhiguo Liu, Jun Yang and Xunliang Ding<sup>a)</sup>

Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing, 100875, China

**Abstract:** The micro-XAFS facility based on a polycapillary half focusing x-ray lens and a synchrotron radiation is designed. This facility is practicable approved by an experimental test with a Cu sample.

**Key words:** capillary x-ray optics; synchrotron radiation; micro-XAFS facility

a) Corresponding author: xld@ht.rol.cn.net

# 硝酸铜和针铁矿中铜、铁微观局域结构的研究\*

王帅<sup>1)</sup>, 张晋京<sup>†1)</sup>, 谢忠雷<sup>2)</sup>, 窦森<sup>1)</sup>

(1. 吉林农业大学资源与环境学院 长春 130118; 2. 吉林大学环境与资源学院 长春 130026)

**摘要** 应用延展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 方法, 初步研究了不同 pH 的硝酸铜溶液以及吸附铜离子的针铁矿中铜、铁的微观局域结构。结果表明: 不同 pH (pH2 和 8) 条件下, 硝酸铜溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  离子的微观局域结构相同, Cu-O 的配位数、键长和热无序度分别为 4.3 ~ 4.4、1.95 ~ 1.96 Å 和  $0.0056 \text{Å}^2$ , 这种结构与  $\text{Cu}^{2+}$  离子的 Jahn-Teller 效应有关; pH 2 条件下未发现 Cu-Cu 配位峰的存在, 而 pH 8 时则在 2.40 Å 附近出现了 Cu-Cu 的配位峰, 说明这时已形成了相应的 Cu 的沉淀物。吸附  $\text{Cu}^{2+}$  离子之前, 针铁矿第一配位层 Fe-O 的配位数、键长和热无序度分别为 6.2、1.98 Å 和  $0.0083 \text{Å}^2$ ; 吸附  $\text{Cu}^{2+}$  离子之后, 针铁矿中 Fe-O 的配位数和键长未发生改变, 但其热无序度增加。

**关键词** 延展 X 射线吸收精细结构; 硝酸铜; 针铁矿; pH; 吸附; 微观局域结构

自然界中, 铜既是营养元素, 同时也可以成为污染元素, pH 和矿物质是影响其环境行为的重要因素。针铁矿 (goethite,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ), 是陆地及海洋生态系统中重要的氧化铁矿物, 也是土壤中最常见的晶质氧化铁。研究表明, 不仅针铁矿能够通过吸附作用影响  $\text{Cu}^{2+}$  离子的迁移、转化和累积过程, 而且  $\text{Cu}^{2+}$  离子的吸附或取代 (即同晶置换) 作用也会对针铁矿结构产生一定影响<sup>[1, 2]</sup>。从微观角度认

---

\* 国家自然科学基金 (40471076) 和国家同步辐射实验室课题 (20041101G) 资助

† 通讯作者 E-mail: zhangjinjing@126.com

1) E-mail: wangshuai419@126.com

识  $\text{Cu}^{2+}$  离子的结构以及  $\text{Cu}^{2+}$  离子吸附对针铁矿结构的影响, 对于阐明它们的环境行为有重要意义。

目前, Salmon 等应用中子衍射方法, 研究了 1 mol/L 硝酸铜溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  离子的配位数<sup>[3]</sup>; 周代华等应用红外光谱方法, 研究了  $\text{Cu}^{2+}$  离子吸附对针铁矿表面官能团的影响<sup>[1]</sup>; Huynh 等应用同步 X 射线衍射方法, 研究了  $\text{Cu}^{2+}$  离子取代对针铁矿微观结构的影响<sup>[2]</sup>。但不同 pH 条件下  $\text{Cu}^{2+}$  离子的微观局域结构, 以及  $\text{Cu}^{2+}$  离子吸附对针铁矿微观局域结构的影响还未见报道。同步延展 X 射线吸收精细结构光谱 (EXAFS) 是从分子水平上研究物质短程或局域结构的有效手段, 可以确定与中心吸收原子相结合的周围原子的配位数、配位键类型以及配位原子间距等信息。Manceau 等和 Bochatay 等应用 EXAFS 方法, 研究了  $\text{Cu}^{2+}$  离子吸附于针铁矿或取代针铁矿中的  $\text{Fe}^{3+}$  离子后  $\text{Cu}^{2+}$  离子的微观局域结构<sup>[4, 5]</sup>。本研究的目的在于, 应用 EXAFS 方法: (1) 初步确定不同 pH 对硝酸铜溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  离子微观局域结构的影响; (2) 初步确定  $\text{Cu}^{2+}$  离子吸附对针铁矿中  $\text{Fe}^{3+}$  离子微观局域结构的影响。

# 1 材料与方法

## 1.1 样品制备

### 1.1.1 不同 pH 的硝酸铜溶液

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (分析纯) 为北京化工厂产品。将  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  溶于蒸馏水中配制成 0.1mol/L 硝酸铜溶液, 然后加入适量一定浓度的  $\text{HNO}_3$  或  $\text{NaOH}$  调节溶液 pH 分别为 2 和 8。

### 1.1.2 针铁矿合成

针铁矿参照 Atkinson (1967)<sup>[6]</sup> 的方法合成。称取  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  50g 于广口塑料瓶中, 加入 825ml 蒸馏水使之溶解, 在不断搅拌下缓慢滴加 2.5mol/L  $\text{NaOH}$  至悬液 pH 为 11.9, 60°C 恒温箱中陈化 48h, 离心后的沉淀用蒸馏水反复清洗至 pH 近中性, 60°C 下烘干并磨细过 0.1mm 筛。

## 1.2 吸附试验

称取针铁矿 0.1g 于塑料离心管中, 加入含  $\text{Cu}^{2+}$  离子分别为 0、200、400 和 1000mg/L 的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  溶液 25mL (其中 0、200 和 1000mg/L 的溶液不调节初始 pH, 400mg/L 的溶液用稀  $\text{HNO}_3$  或  $\text{NaOH}$  调节初始 pH 为 7.0), 在 25°C 恒温水浴振荡 24h 后取出, 高速离心 (12000r/min, 15min), 上清液中  $\text{Cu}^{2+}$  离子浓度用 WYX-9004 型原子吸收分光光度计测定, 沉淀用少量蒸馏水洗涤后于 50°C 烘干, 磨细过 0.1mm 筛。

## 1.3 EXAFS 实验

EXAFS 实验在合肥国家同步辐射实验室 (NSRL) 的 U7C-XAFS 实验站进行。储存环电子能量 0.8GeV, 最大电流强度 100mA, 超导 Wiggler 磁铁的磁场强度为 6T, 单色器为 Si (111) 平面双晶, 探测器为充入 Ar/N<sub>2</sub> 混合气体的电离室, 能量分辨率约为 2eV。对于液体样品 (不同 pH 的硝酸铜溶液), 装入封口的小塑料袋中, 采用荧光模式测定 Cu K 吸收边 (8980eV) 的 EXAFS 谱, 能量扫描范围 8705~9960eV; 对于固体样品 (吸附不同浓度  $\text{Cu}^{2+}$  离子的针铁矿), 均匀涂于胶带后折叠, 采用透射模式测定 Fe K 吸收边 (7111eV) 的 EXAFS 谱, 能量扫描范围 6910~8110eV。

获得的 EXAFS 谱采用 NSRLXAFS\_AUTOBK 软件包进行解析, 步骤依次为: 预处理实验数据 → 导入标准数据文件 → 重定区域 (Rerange) → 修正大干扰 (Deglitch) → 边前背景扣除 (Background Removal) → 归一化 (Data Normalization) → 选择 EXAFS 区 (EXAFS range) →  $\mu_0$  拟合 (Fit  $\mu_0$ ) → k 空间转换和加权 (k weight) → 快速 Fourier 变换 (FFT) → Fourier 反变换 (Fourier Inverse Transforms) → 参数拟合 (Fitting Parameters)。经上述处理后, 即可得到 Cu 或 Fe 近邻原子的配位数 (N)、键长 (R) 和热无序度 ( $\sigma_l^2$ ) 等参数。

# 2 结果与讨论

## 2.1 pH 对硝酸铜水溶液中 Cu (II) 微观局域结构的影响

图1为不同pH硝酸铜水溶液的Cu K 边EXAFS谱的径向结构函数即FT-R图。从图中可以看到, 与CuO (标样) 类似, pH2和8的样品在1.40Å附近也有一明显的信号峰, 表明距离中心原子Cu最近邻层为O原子, 即第一配位层为Cu-O层。除了Cu-O外, CuO在2.45Å附近还可看到Cu-Cu的配位峰。

而当pH为8时，也可以在2.40Å附近看到与CuO中类似的Cu-Cu的配位峰，说明这时已形成了相应的Cu的沉淀物；但在pH2条件下未发现Cu-Cu配位峰的存在，这是由于此时Cu<sup>2+</sup>是作为自由离子在液体中，与含氧酸根中O成键，而第二层的Cu-Cu则在液体中无法存在，或者无法形成晶态的规律排布，造成信号的低落和缺失。

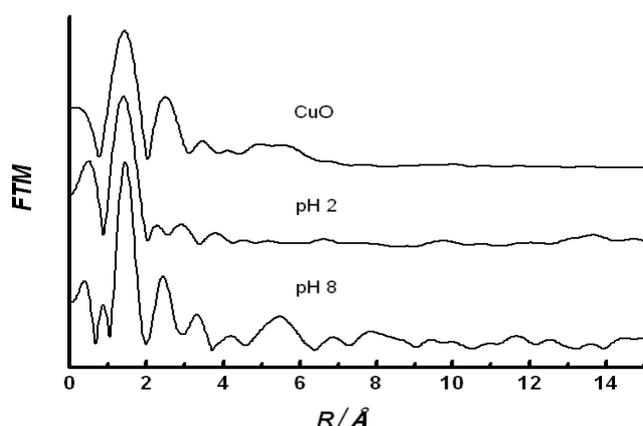


图1 不同pH硝酸铜溶液的Cu K边EXAFS谱的径向结构函数

目前用EXAFS方法的研究表明，水合Cu<sup>2+</sup>离子Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>第一配位层Cu-O的配位数为4.0，键长为1.95Å<sup>[7]</sup>。我们对第一配位层Cu-O的EXAFS参数的定量拟合结果（表1）表明，不同pH条件下，硝酸铜溶液中Cu-O的配位数、键长和热无序度分别为4.3~4.4、1.95~1.96Å和0.0056 Å<sup>2</sup>，即Cu<sup>2+</sup>离子的微观局域结构没有因pH而改变。看来Cu<sup>2+</sup>离子与Zn<sup>2+</sup>离子不同，后者当pH升高时，其微观局域结构发生了根本性改变，即由六配位的八面体结构转变为四配位的四面体结构<sup>[8]</sup>。Cu<sup>2+</sup>离子配位数为4的原因主要归结于Jahn-Teller效应，即电子在简并轨道中的不对称占据会导致分子的几何构型发生畸变，从而降低分子的对称性和轨道的简并度使体系能量进一步下降的现象。Jahn-Teller效应使得Cu<sup>2+</sup>离子第一配位层通常是一个扭曲的八面体，其中四个赤道O原子由短键连接，两个轴向O原子由长键连接，由于轴向两个O原子具有非常大的Debye-Waller因子，EXAFS振动主要来源于四个赤道O原子的贡献，因此测得的Cu<sup>2+</sup>离子的配位数通常约为4而不是6<sup>[7]</sup>，即形成近似为平面正方形四配位的构型。另外，一些研究者应用中子衍射等方法，也发现了类似的因Jahn-Teller效应所产生的水合Cu<sup>2+</sup>离子配位数约为4的现象<sup>[3, 9]</sup>。

表1 EXAFS第一配位层 (Cu-O) 拟合结果

样品	配位键	配位数 N	键长 R/Å	热无序度 $\sigma_r^2/\text{Å}^2$	能量位移 E <sub>0</sub> /eV	拟合相对误差
pH2	Cu-O	4.3±0.3	1.96±0.00	0.0057±0.0000	-1.4±0.5	0.04
pH8	Cu-O	4.4±0.5	1.95±0.01	0.0056±0.0001	-1.8±1.4	0.08
CuO	Cu-O	4.1±0.4	1.94±0.01	0.0058±0.0001	0.7±0.9	0.07

## 2.2 Cu (II) 吸附对针铁矿中 Fe (III) 微观局域结构的影响

由表 2 可见, 随溶液中初始  $\text{Cu}^{2+}$  离子浓度 (0~1000mg/L) 的增加, 其在针铁矿上的吸附量也明显增加。吸附平衡液的 pH 由 6.4 降至 3.8, 说明  $\text{Cu}^{2+}$  离子的

表2 针铁矿对不同浓度 $\text{Cu}^{2+}$ 离子的吸附量\*

样品	$\text{Cu}^{2+}$ 初始浓度 (mg/L)	$\text{Cu}^{2+}$ 平衡浓度 (mg/L)	$\text{Cu}^{2+}$ 吸附量 (mg/g)	最终平衡液pH
GoeCu0	0	0	0	6.4
GoeCu200	200	138	15.4	4.0
GoeCu1000	1000	797	50.7	3.8
GoeCu400	400	0	100	7.2

\*GoeCu0、GoeCu200、GoeCu400和GoeCu1000分别代表 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为0、200、400和1000mg/L的针铁矿-铜复合物, 以下同此

吸附伴随着  $\text{H}^+$  的释放。当 pH 为 7 时,  $\text{Cu}^{2+}$  离子全部转变为  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀, 吸附率达到 100%。这些与通常的研究结果都是一致的<sup>[10, 11]</sup>。

吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 离子之后, 针铁矿的Fe K 边EXAFS谱的径向结构函数见图2。由图2可见, 针铁矿原样的EXAFS信号主要集中于 $2.61\sim 8.85\text{\AA}^{-1}$ , 在 $1.39\text{\AA}$ 附近有一个明显的信号峰, 表明距离中心原子Fe最近邻层原子为O原子, 即第一配位层为Fe-O层, 该配位层又是由两个Fe-O亚层组成的<sup>[4, 12]</sup>。另外, 在 $2.47\text{\AA}$ 和 $3.14\text{\AA}$ 附近也观察到两个信号峰, 表明了Fe-Fe配位层的存在, 该配位层是由4个边-边结合的Fe原子(其中2个位于[001]方向, 另2个位于[035]和[035]方向)和4个角-角结合的Fe原子组成<sup>[13, 14]</sup>。吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 离子之后, 针铁矿-铜吸附复合物与针铁矿原样的EXAFS谱基本相同, 说明 $\text{Cu}^{2+}$ 离子吸附没有改变针铁矿中Fe的微观局域结构。尽管EXAFS方法不能区分Fe和Cu原子, 但有研究表明, pH 4.6时, Cu在针铁矿表面形成外圈配合物, 没有Cu-Fe配位层的存在; 而pH 6.27时, Cu则在针铁矿表面形成内圈配合物, 存在Cu-Fe的配位层<sup>[15]</sup>。

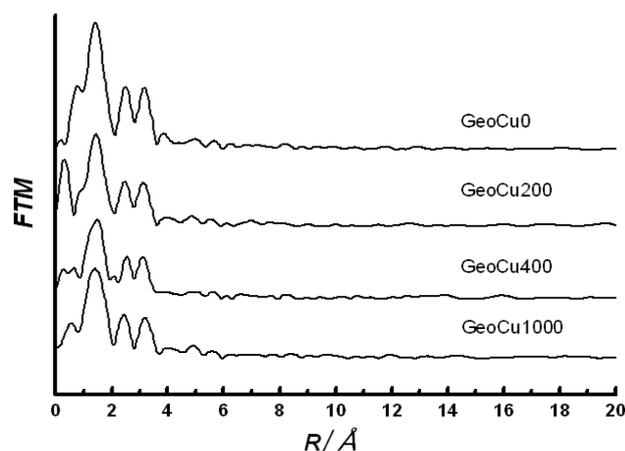


图2 吸附  $\text{Cu}^{2+}$  离子前后针铁矿的 Fe K 边 EXAFS 谱的径向结构函数

对第一配位层 (Fe-O) EXAFS参数的定量拟合结果见表3。由表3可见, 吸附Cu<sup>2+</sup>离子之前, 针铁矿原样第一配位层Fe-O的配位数、键长、热无序度和能量位移分别为6.2、1.98Å、0.0083Å<sup>2</sup>和-6.3eV。现有的研究表明, 针铁矿第一配位层Fe-O的O原子数为5.6~6, 键长为1.94~2.08Å<sup>[4, 16]</sup>, 这与我们的结果基本一致, 说明针铁矿本身为六配位的八面体结构。Cornell等指出, 针铁矿中与Fe配位的6个O分别为3个O<sup>2-</sup>离子和3个OH<sup>-</sup>离子, Fe<sup>3+</sup>离子是位于O<sup>2-</sup>和OH<sup>-</sup>离子所组成的八面体孔穴中, 并占据这些孔穴50%的空间<sup>[17]</sup>。

吸附Cu<sup>2+</sup>离子之后, 第一配位层Fe-O的配位数、键长、热无序度和能量位移分别为5.8~6.0、1.97~1.99Å、0.0139~0.0172Å<sup>2</sup>和-5.1~-6.0eV, 说明与针铁矿原样相比, 针铁矿-铜吸附复合体中Fe-O的配位数、键长和能量位移都基本没有改变, 但热无序度增加了0.0056~0.0089Å<sup>2</sup>, 即吸附复合体中Fe-O键的热稳定性较低。同步X-射线衍射 (XRD) 能够提供物质的长程结构信息, 应用该方法的研究表明, Cu<sup>2+</sup>离子取代针铁矿中的Fe<sup>3+</sup>离子后, 针铁矿的晶格常数a、c减小但b增加<sup>[2]</sup>。由此可见, 尽管Cu<sup>2+</sup>离子取代改变了针铁矿的长程结构, 但Cu<sup>2+</sup>离子吸附却没有改变针铁矿中Fe的主要的短程结构, 只是Fe-O键的热无序度有所增加。另外, Singh等的研究表明, Al<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>和Ni<sup>2+</sup>离子取代改变了赤铁矿 (hematite) 的长程结构, 但未影响到Fe的主要的短程结构, 而无序度增加<sup>[18]</sup>。

表3 EXAFS第一配位层 (Fe-O) 拟合结果

样品	配位键	配位数 N	键长 R/Å	热无序度 $\sigma_r^2/\text{Å}^2$	能量位移 E <sub>0</sub> /eV	拟合相 对误差
GoeCu0	Fe-O	6.2±0.5	1.98±0.01	0.0083±0.0001	-6.3±1.0	0.07
GoeCu200	Fe-O	5.9±0.3	1.98±0.01	0.0155±0.0000	-5.3±1.5	0.04
GoeCu1000	Fe-O	6.0±0.2	1.97±0.00	0.0139±0.0000	-6.0±1.9	0.03
GoeCu400	Fe-O	5.8±0.4	1.99±0.01	0.0172±0.0000	-5.1±0.8	0.05

### 3 结论

- 1、不同pH (pH2和8) 条件下, 硝酸铜溶液中Cu<sup>2+</sup>离子的微观局域结构相同。
- 2、Cu<sup>2+</sup>离子吸附没有改变针铁矿中Fe-O的配位数和键长, 但其热无序度增加。

**致谢:** 合肥国家同步辐射实验室韦世强教授、谢治老师、贺博老师等在实验和数据处理方面给予了很多帮助, 仅此致谢!

### 参考文献

- [1] 周代华, 李学垣, 徐凤琳. Cu<sup>2+</sup>在针铁矿表面吸附的红外光谱研究[J]. 华中农业大学学报, 1996, 15 (2): 153~

- [2] Huynh T, Tong A R, Singh B, et al. Studies of synthetic copper containing goethite[A]. 17<sup>th</sup> WCSS Symposium, Thailand, 2002, Symposium No. 28, Paper No. 1545
- [3] Salmon P S and Neilson G W. The coordination of Cu(II) in a concentrated copper nitrate solution[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1989, 1: 5291~5295
- [4] Manceau A, Schlegel M L, Musso M, et al. Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64: 3643~3661
- [5] Bochatay L, Persson P, Lövgren L, et al. XAFS study of Cu(II) at the water-goethite ( $\alpha$ -FeOOH) interface[J]. *Journal de Physique IV*, 1997, 7 (Colloque C2): 819~820
- [6] Atkinson R J, Posnel A M, Quisk J J P. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte[J]. *J. Phys. Chem.*, 1967, 71: 550~558
- [7] Cheah S F, Brown G E and Parks G A. XAFS study of Cu model compounds and Cu<sup>2+</sup> sorption products on amorphous SiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and anatase[J]. *American Mineralogist*, 2000, 85: 118~132
- [8] 李贤良, 潘纲, 朱孟强等. 用EXAFS研究pH对水溶液中Zn(II)微观结构的影响[J]. *核技术*, 2004, 27 (12): 1~4
- [9] Salmon P S, Neilson G W and Enderby J E. The structure of Cu<sup>2+</sup> aqueous solutions[J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1988, 21: 1335~1349
- [10] Grossl P R and Sparks D L. Evaluation of contaminant ion adsorption/desorption on goethite using presser-jump relaxation kinetics[J]. *Geoderma*, 1995, 67: 87~101
- [11] Parkman R H, Charnock J M, Bryan N D, et al. Reactions of copper and cadmium ions in aqueous solution with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite[J]. *American Mineralogist*, 1999, 84: 407~419
- [12] Szytula A, Burewicz A, Dimitrijevic Z, et al. Neutron diffraction studies of  $\alpha$ -FeOOH[J]. *Physica Status Solidi*, 1968, 26: 429~434
- [13] Manceau A and Combes J M. Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides: a topological approach by EXAFS[J]. *Phys. Chem. Mineral*, 1988, 15: 283~295
- [14] Singh B, Sherman D M, Mosselmans J F W, et al. Incorporation of Cr, Mn and Ni into goethite ( $\alpha$ -FeOOH): mechanism from extended X-ray absorption fine structure spectroscopy[J]. *Clay Minerals*, 2002, 37: 639~649
- [15] Peacock C L, Sherman D M, Todd E, et al. Mechanism of Cu sorption onto iron oxides: results from sorption isotherms and spectroscopy[J]. *Journal of Conference Abstract*, 2000, 5: 774
- [16] O'day P A, Rivera JR N, Root R, et al. X-ray absorption spectroscopic study of Fe reference compounds for the analysis of natural sediments[J]. *American Mineralogist*, 2004, 89: 572~585
- [17] Cornell R M and Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*[M]. USA: VCH Publishers Inc., New York, 1996
- [18] Singh B, Sherman D M, Gilkes R J, et al. Structural chemistry of Fe, Mn, and Ni in synthetic hematite as determined by

## Microscopic local structure of Cu and Fe in copper nitrate and goethite\*

Wang Shuai<sup>1)</sup>, Zhang Jinjing<sup>†1)</sup>, Xie Zhonglei<sup>2)</sup>, Dou Sen<sup>1)</sup>

(1.College of Resources and Environmental Sciences, Jilin Agricultural University, Changchun 130118; 2.College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026)

**Abstract:** It is important to understand the microscopic structure of Cu or Fe for clarifying their environmental behavior. The effects of pH and Cu (II) adsorption on microscopic local structure of Cu (II) and Fe (III) in  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  solution and goethite ( $\alpha$ -FeOOH) were respectively studied by extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) technique. The results showed that the microscopic local structure of Cu (II) in  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  solution under different pH conditions was identical, and the coordination number (N), bond length (R) and thermal disorder parameter ( $\sigma_r^2$ ) were respectively 4.3~4.4, 1.95~1.96Å and 0.0056Å<sup>2</sup> for the Cu-O first neighbor shell. The Jahn-Teller effect which make the axial Cu-O bonds are difficult to characterize quantitatively by EXAFS spectroscopy was responsible to the EAXFS results of Cu (II). The coordination peak of Cu-Cu had not been detected at pH 2, but it occurred at about 2.40Å at pH 8, indicated that the formation of Cu (II) precipitate under the condition of pH 8. Before the adsorption of Cu (II) onto goethite, the N, R and  $\sigma_r^2$  were respectively 6.2, 1.98Å and 0.0083Å<sup>2</sup> for the Fe-O first neighbor shell in goethite. The N and R of Fe-O were identical to initial goethite after the adsorption of Cu (II) onto goethite, but  $\sigma_r^2$  of its increased.

**Key words:** extended X-ray absorption fine structure;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; goethite; pH; adsorption; microscopic local structure

---

\* Supported by NSFC (40471076) and NSRL (20041101G) of China

† Corresponding author (zhangjinjing@126.com)

1) E-mail: wangshuai419@126.com;

# 新型介孔 Cr-MSU-x 催化剂在 CO<sub>2</sub> 氧化乙烷脱氢制乙烯反应中的还原行为

刘立成<sup>1)</sup> 李会泉 张懿

中国科学院过程工程研究所 绿色过程工程重点实验室 北京 100080

## 摘要

本文利用 XANES、DR UV-vis 和 H<sub>2</sub>-TPR 等方法, 研究新型介孔 Cr-MSU-x 催化剂中 Cr 的结构信息, 及其在 CO<sub>2</sub> 氧化乙烷脱氢制乙烯反应中的变化。研究表明, 四面体配位的 Cr (VI) 是新鲜催化剂中 Cr 的主要结构形式, 反应后, 这些四配位的 Cr (VI) 被还原为八配位的 Cr (III)。由此推断 Cr (VI) 是反应的活性中心, 这些 Cr 物种被还原导致催化剂失活。

## 关键词

介孔分子筛催化剂, 氧化铬, 配位结构, 乙烷脱氢

## 1 前言

利用 CO<sub>2</sub> 温和氧化乙烷脱氢制取乙烯, 可以突破乙烷脱氢的热力学平衡限制, 提高乙烷转化率和乙烯收率, 同时可以有效避免用氧气作为氧化剂时容易产生的深度氧化, 副产物过多, 选择性低的问题。许多学者研究表明, 氧化铬是此反应活性最高的催化组分之一。MSU-x 是氧化硅基介孔分子筛的一类, 长程无序, 除了具有一般介孔材料比表面大 (~1000 m<sup>2</sup>/g), 孔径均匀可调等特点外, 它的三维蠕虫状立体交叉孔道结构非常有利于反应物分子的扩散, 因此是一种极具潜力的催化剂载体, 在合成过程中将铬掺杂到介孔 MSU-x 分子筛中, 有望制备出性能优异的脱氢催化剂, 我们已就此进行过报道<sup>[1]</sup>。过渡金属催化剂在化学反应中的氧化还原行为对于反应机理的研究非常有意义。本文利用 X 射线吸收近边结构 (XANES) 方法, 并辅以 DR UV-vis 和 H<sub>2</sub>-TPR 方法, 证明新鲜 Cr-MSU-x 催化剂中 Cr 主要以四配位六价存在, 而反应后 Cr (VI) 被还原为 Cr (III), 这从一定程度上说明 Cr (VI) 可能是反应的活性中心。

## 2 实验部分

### 2.1 Cr-MSU-x 催化剂的合成

分别采用硅酸钠、硝酸铬、脂肪醇聚氧乙烯醚 (A (EO)<sub>9</sub>) 作为硅源、铬源和模板剂, 具体合成步骤参见文献[1]。

### 2.2 催化剂表征

CO<sub>2</sub> 氧化乙烷脱氢制乙烯的反应在一个固定床石英管反应器中进行, 常压, 反应温度 550-700°C, 进料比 V (CO<sub>2</sub>) / V (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) = 3, 总流量 12 ml/min, 催化剂装载量 0.2 g。气相色谱 (岛津 GC-14B) 在线分析产物组成, paropark-QS 填充柱 (3 m, Φ1/4), 热导检测器。

X 射线吸收近边结构的测定利用合肥国家同步辐射实验室提供的同步辐射光进行, 实验室主体设备是一台能量为 800MeV、平均流强为 100~300mA 的电子储存环。X 射线吸收精细结构(XAFS) 光束线所用的同步辐射 X 射线光源, 是从 6 Tesla 超导扭摆器(Wiggler)引出的。其光源具有宽广平滑的连续光谱,特征波长 4.8Å, 最小可用波长 1Å, 利用 Si (111) 双晶单色器室温下荧光模式采集

数据，步长 0.7eV。

紫外可见漫反射 (DR UV-vis) 在配备积分球附件的 UV-2100 紫外可见分光光度计上进行，采集数据范围 230-700 nm，BaSO<sub>4</sub> 做参比。H<sub>2</sub>-TPR 在 Quantachrome 公司的化学吸附仪 (CHEMBET3000) 上进行。5vol% H<sub>2</sub>/Ar 做还原气，20 ml/min。50 mg 样品以 10°C/min 从室温加热到 800°C，TCD 记录还原信号。

### 3 结果与讨论

图 1 给出了 Cr-MSU-x 催化剂在 CO<sub>2</sub> 氧化乙烷脱氢制乙烯反应中催化活性随温度的变化。从图中可以看出，随反应温度升高，乙烷和 CO<sub>2</sub> 转化率均增大，目标产物乙烯的选择性虽略有下降，但是乙烯收率仍然是增大的，乙烯选择性下降主要是因为裂解副产物甲烷选择性增加。700°C 下，乙烷转化率和乙烯收率分别达到 58% 和 53.4%。Cr-MSU-x 催化剂的稳定性示于图 2，随着反应的进行，乙烷和 CO<sub>2</sub> 转化率均下降并渐趋稳定，乙烯选择性略有增加，表明催化剂发生失活，在 3 小时内，乙烷转化率从 50.1% 下降到 37.6%。

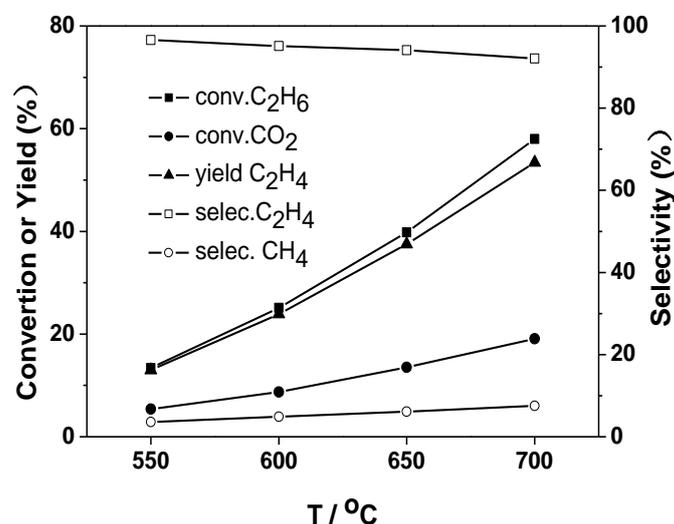


图 1 Cr-MSU-x 的催化活性随温度的变化

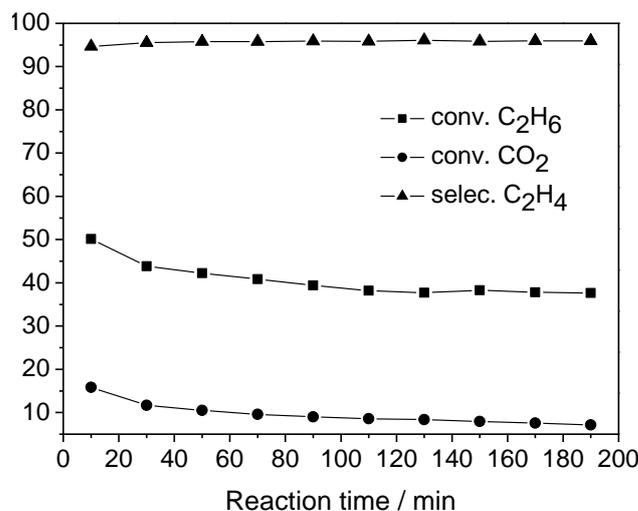


图 2 Cr-MSU-x 的催化活性随反应时间的变化

图 3 中 a、b 谱线分别是  $K_2Cr_2O_7$  和  $Cr_2O_3$  的 XANES 谱，从图中可以看出两者有一个明显的差别  $K_2Cr_2O_7$  的 K 吸收边前面出现一个很强的边前吸收峰，而  $Cr_2O_3$  的边前峰则非常微弱，这是因为  $Cr_2O_3$  中的 Cr 原子处于八面体配位，由于存在反对称中心，其 1s-3d 跃迁是偶极禁阻的。当 Cr 原子变为非中心对称或者 3d 和 4p 轨道杂化时，偶极禁阻跃迁被允许，边前峰增强， $K_2Cr_2O_7$  中的 Cr 原子的局部对称结构由八面体变为四面体配位，即属于这种情况<sup>[2-4]</sup>。图中 c、d 曲线分别是反应前后 Cr-MSU-x 催化剂的 XANES 谱线，有趣的结果是反应前新鲜 Cr-MSU-x 催化剂 K 吸收边与  $K_2Cr_2O_7$  类似，出现一个明显的边前吸收峰，说明 Cr 原子大部分以四面体配位的 Cr (VI) 存在；而反应后的谱线则与  $Cr_2O_3$  的类似，说明 Cr 原子大部分被还原为八面体配位的 Cr (III)，这其实与 Wang 等在 Cr-MCM-41 上进行  $CO_2$  氧化丙烷脱氢制丙烯反应前后观察到的现象相同<sup>[3]</sup>。

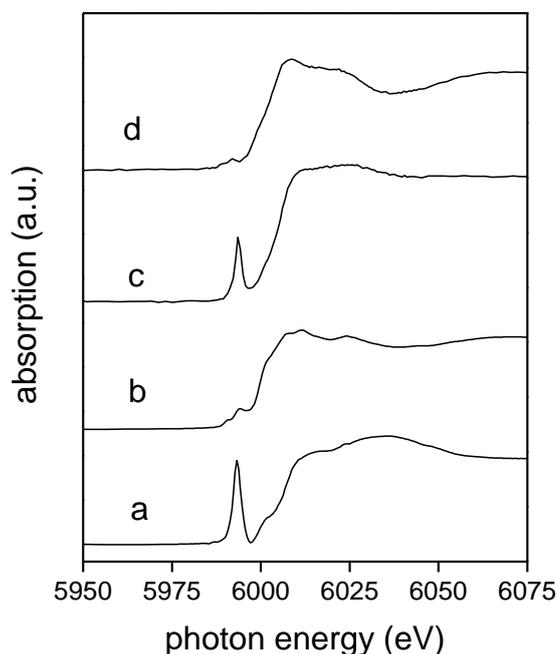


图 3 XANES 图谱 a.  $Cr_2O_3$ ; b.  $K_2Cr_2O_7$ ; c. 反应前 Cr-MSU-x; d. 反应后 Cr-MSU-x

图 4 给出了 Cr-MSU-x 催化剂在反应前后的紫外可见漫反射光谱图。反应前的样品在 260 和 370 nm 处有明显的吸收峰，这两个吸收峰对应四面体配位的 Cr (VI)，在 450 nm 处的微弱肩峰可能与聚合铬物种有关<sup>[5]</sup>。反应后 370 nm 处的峰变弱甚至消失，450 和 620 nm 处出现吸收峰，对应八面体配位 Cr (III) 的  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  and  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  跃迁，从而也证明反应前催化剂中的 Cr 物种大部分以四配位六价存在，反应后 Cr 物种被还原为三价。

最后我们采用  $H_2$ -TPR 方法对反应前后的催化剂进行了研究，结果示于图 5。新鲜催化剂从 350°C 开始被还原，在 520°C 出现一个耗氢峰，对应 Cr (VI)  $\rightarrow$  Cr (III) 的还原<sup>[3]</sup>。反应后耗氢峰几乎消失，说明反应后大部分 Cr 被还原为 Cr (III)，不再出现 Cr (VI)  $\rightarrow$  Cr (III) 的还原峰。

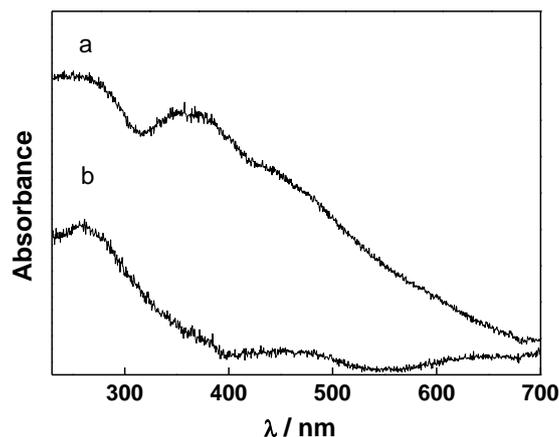


图 4 Cr-MSU-x 催化剂的紫外可见漫反射光谱 a. 反应前; b. 反应后

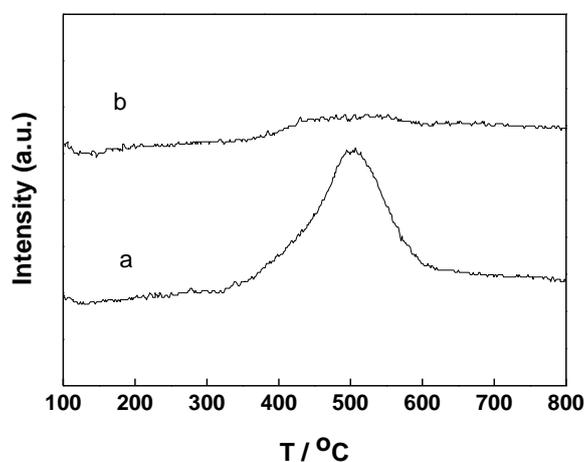


图 5 Cr-MSU-x 的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图 a. 反应前; b. 反应后

从以上研究中我们可以得出, 新鲜 Cr-MSU-x 催化剂中, 大部分 Cr 原子形成四面体配位的 Cr (VI), 均匀分布于介孔分子筛的骨架内或内外表面上, 反应后, 同样大部分 Cr 原子在反应中被还原为八面体配位的 Cr (III)。因此 Cr (VI) 可能是反应的活性中心, 从图 2 我们观察到了催化剂在反应中失活, 这可能与 Cr (VI) 还原为 Cr (III) 有关, Wang 等从他们的研究中得出了类似的结论<sup>[3]</sup>。尽管如此, 但我们认为这种结论是有待商榷的, 因为不排除 Cr (VI) 在反应中被还原为 Cr (III) 之后再起作用, 催化剂的失活可能和其他因素有关, 如积碳, 高温下催化剂结构改变等。不过, 由于处在还原气氛下 (乙烷), Cr-MSU-x 催化剂中的 Cr 确实由高价被还原为低价 Cr, Cr-MSU-x 催化剂上 CO<sub>2</sub> 氧化乙烷脱氢反应机理有待据此进行进一步的研究。

## 4 结论

新型介孔 Cr-MSU-x 催化剂被合成并应用于 CO<sub>2</sub> 氧化乙烷脱氢制乙烯反应, 应用 XANES 方法, 并辅以 DR UV-vis 和 H<sub>2</sub>-TPR 方法对反应前后催化剂中的活性组分 Cr 进行了研究。结果表明, 反应前催化剂中的大部分 Cr 原子形成四面体配位的 Cr (VI), 反应后, 大部分 Cr 原子在反应中被还原为八面体配位的 Cr (III)。

### 参考文献

- 1 刘立成, 李会泉, 蔡卫权, 张懿, *物理化学学报*, 2005, 21 (11) 1311.

- 2 Wang, Y. ; Ohishi, Y. ; Shishido, T. ; Zhang, Q.H. ; Yang, W. ; Guo, Q. ; Wan, H.L. ; Takehira, K. *J. Catal.* **2003**, *220*, 347.
- 3 Takehira, K. ; Ohishi, Y. ; Shishido, T. ; Kawabata, T. ; Takaki, K. ; Zhang, Q.H. ; Wang, Y. *J. Catal.* **2004**, *224*, 404.
- 4 Requejo, F.G. ; Ramallo-López, J.M. ; Rosas-Salas, R. ; Domínguez, J.M. ; Rodríguez, J.A. ; Kim, J.-Y. ; Quijada, R. *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 750.
- 5 Kustrowski, P. ; Chmielarz, L. ; Dziembaj, R. ; Cool, P. ; Vansant, E.F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11552.

## Reduction behavior of novel mesoporous Cr-MSU-x catalyst in the dehydrogenation of ethane to ethylene under CO<sub>2</sub>

Licheng Liu<sup>1)</sup> Huiquan Li and Yi Zhang

Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, P.O. Box 353, Beijing, 100080

### Abstract

Novel mesoporous Cr-MSU-x catalyst was studied by XANES, DR UV-vis and H<sub>2</sub>-TPR techniques, including the local structure of chromium in Cr-MSU-x before and after dehydrogenation of ethane to ethylene under CO<sub>2</sub>. The results indicated that Cr(VI) in tetrahedral coordination formed the main local structure of Cr in fresh Cr-MSU-x. These Cr(VI) in tetrahedral coordination species were reduced to Cr(III) in octahedral coordination species, which was expected to result in deactivation of catalyst.

Keywords: mesoporous molecular sieves catalyst, CrO<sub>x</sub>, coordination structure, ethane dehydrogenation

---

Supported by 2006 innovation foundation of synchrotron radiation graduate, National Science Foundation of China (granting No. 20436050) and National 863 Program Youth Foundation of China (granting No. 2004AA649230).

1) E-mail: lcliu@home.ipe.ac.cn

# 同步辐射光电离分子束质谱 研究 GAP 的热分解机理\*

王天放, 杨斌, 李玉阳, 齐飞\*\*, 李疏芬\*\*

(中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026)

**摘要:** 利用同步辐射和分子束取样技术研究了高真空条件下, GAP 在氩气中的热分解过程, 分析了主要生成物碎片的生成机理, 给出了之前的研究未曾检测到的自由基, 以及分子量较高 ( $m/e > 80$ ) 的中间物的具体结构, 提出了可能的反应途径, 为合理应用 GAP 以及设计新型高能燃料提供了参考。

**关键词:** GAP; 热分解; 同步辐射; 单光子电离

## 1 引言

GAP (缩水甘油叠氮聚醚) 是一种含有烷基叠氮基团的端羟基脂肪族聚醚, 是新型高能火箭推进剂的关键材料之一<sup>1</sup>。俄罗斯科学家 O. P. Korobeinichev 等人曾利用分子束探针取样系统与时间飞行质谱相结合的方法检测了 GAP 在氩气环境中热分解的生成物<sup>2</sup>, 如  $N_2$ 、CO、 $C_2H_4O$  等, 而对于分子量较大的生成物则无法认定。土耳其科学家 Hatice Fazlıoğlu 等人采用红外光谱与探针直插式高温裂解质谱相结合的实验方法, 研究了 GAP 在  $25\text{ }^\circ\text{C}\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$  的热分解过程<sup>3</sup>, 讨论了质谱离子峰最强的温度 ( $280\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下的生成物并给出了很多生成物的化学式, 但对于部分生成物的结构却未能确定。本研究利用的同步辐射真空紫外单光子电离并结合超声分子束质谱取样技术, 在聚合物热分解研究中是一种全新的方法, 与其它方法相比具有明显的优势: 同步辐射真空紫外光电离可以有效地探测大部分的裂解产物并避免光解碎片的产生; 利用分子束取样, 取样后分子之间没有碰撞, 因此可以有效地冷却分子与自由基, 这样就能够从微观上比较准确地推断 GAP 的热分解机理。

## 2 实验部分

### 2.1 样品

实验用 GAP: GAP-F-38,  $\bar{M}_n = 3000$ , 中国航空航天总公司第四研究院提供。

### 2.2 实验装置及条件

实验在中国科学技术大学国家同步辐射实验室光化学站, 采用程序控温热解装置结合反射式飞行时间质谱仪对 GAP 热分解气相生成物进行分析。利用国家同步辐射实验室 800MeV 电子储存环的弯转磁铁产生的同步辐射光, 经过前置聚焦镜、光栅、后置聚焦镜、光束线差分抽气系统, 将单色化后的真空紫外光聚焦于实验站的光电离室。实验采用固定裂解炉的位置, 测量在不同温度 ( $70$ 、 $100$ 、 $150$ 、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) 的光电离质谱, 在每个温度扫描光子的波长为  $110$ 、 $115$ 、 $120$ 、 $125$ 、 $130$ 、 $135$ 、 $140$ 、 $145$ 、 $150$ 、 $155$  和  $160\text{nm}$ 。

## 3 结果与讨论

\*基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50476025)

\*\* 联系人: E-mail: fqj@ustc.edu.cn; lsf@ustc.edu.cn

### 3.1 GAP 的热分解生成物随温度的变化

从不同温度下的光电离质谱图中可以看出, GAP 在热分解的开始阶段就产生了较多小分子量的碎片, 随着温度的升高, 主要质谱峰的离子强度呈现减弱趋势, 但  $m/e=17$  的峰比较特别, 在低温时强度很弱, 而且随着温度的升高变化比较小, 当温度在  $200^{\circ}\text{C}$  左右, 此峰的强度有了明显的增强, 其强度超过了其它的碎片峰, 说明这种物质在高温热解情况下才大量产生。

### 3.2 GAP 的热分解生成物

实验中通过改变同步辐射光的波长, 可以得到在某个温度下不同质量物质的离子信号随光子能量变化的曲线, 即光电离效率谱。对光电离效率谱的电离阈值的测量可以得到该种生成物分子较为精确的电离能数值, 通过与文献的电离能数值相比较, 并结合 GAP 的具体结构可以推导出该种热分解生成物的结构<sup>4,5</sup>。表 1 给出了推断出的生成物 (包括单分子和自由基) 的化学式和相应的结构<sup>6</sup>。

表 1.  $70^{\circ}\text{C}$  时 GAP 热分解的生成物 (包括检测到的单分子, 单分子自由基)

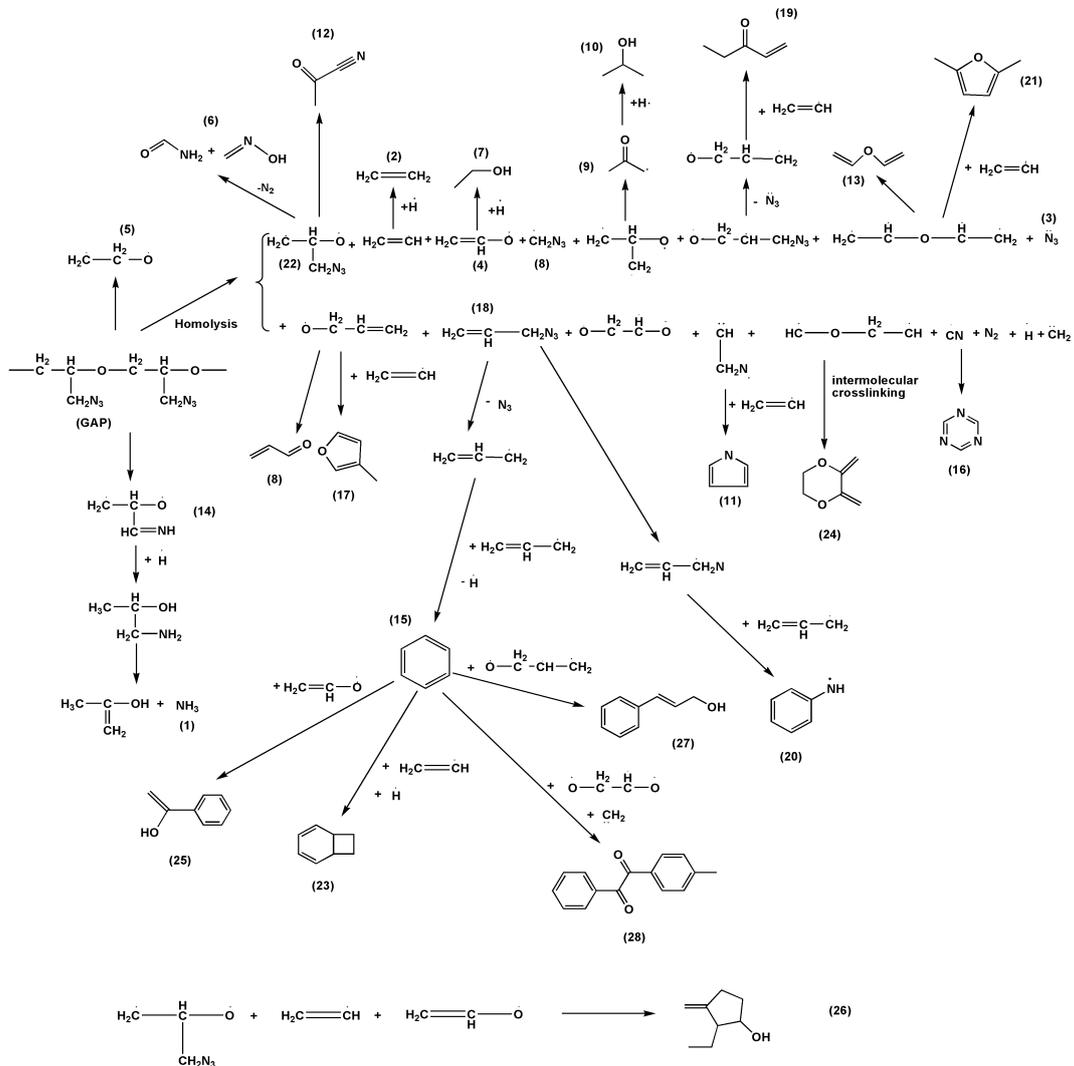
生成物 编号	m/e	化学式	名称	电离能	
				实验值 <sup>a</sup>	文献值 <sup>b</sup>
(1)	17	$\text{NH}_3$	氨	10.10	10.02
(2)	28	$\text{C}_2\text{H}_4$	乙烯	10.58	10.51
(3)	42	$\text{N}_3$	叠氮自由基	10.98	$11.06 \pm 0.01(\text{PE})$
(4)	43	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	乙烯醇自由基	11.10	— <sup>c</sup>
(5)	44	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	亚乙氧基自由基	11.07	— <sup>c</sup>
(6)	45	$\text{CH}_3\text{NO}$	甲酰胺	10.13	10.15
			甲醛肟		10.11, 10.61
(7)	46	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	乙醇	10.38	$10.41 \pm 0.05$
(8)	56	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$	2-丙烯醛	10.03	10.10
		$\text{CH}_2\text{N}_3$	叠氮甲基		— <sup>c</sup>
(9)	57	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$	丙酮自由基	9.98	— <sup>c</sup>
(10)	60	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	异丙基乙醇	10.12	$10.15 \pm 0.07$
(11)	67	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	吡咯	8.05	8.02
(12)	69	$\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}$	氰化乙酰	10.54	— <sup>c</sup>
(13)	70	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$	乙烯基乙醚	8.61	$8.68 \pm 0.05$
(14)	71	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$	丙酮亚胺自由基	10.52	— <sup>c</sup>
(15)	78	$\text{C}_6\text{H}_6$	苯	9.30	$9.24384 \pm 0.00006$
(16)	81	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$	1,3,5-三嗪	9.78	9.8
(17)	82	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$	3-甲基呋喃	8.56	8.64
(18)	83	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3$	3-叠氮丙烯	10.58	— <sup>c</sup>
(19)	84	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	1-乙烯基-2-丁酮	9.54	9.50
(20)	92	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$	苯胺自由基	8.45	$8.3 \pm 0.1$
(21)	96	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	2,5-二甲基呋喃	7.97	8.03
(22)	99	$\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}_3$	1-叠氮缩水甘油自由基	10.48	— <sup>c</sup>
(23)	106	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	八元双环[4.2.0]-2,4 二烯	8.20	8.25
(24)	112	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$	2,3-亚甲基-1,4-二氧杂环乙烷	8.35	8.38
(25)	120	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	苯乙烯醇	8.07	$8.01 \pm 0.03$
(26)	126	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$	2-乙烷基-3 羟基-2-环戊烯	8.66	$8.79 \pm 0.05$
(27)	134	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	1-羟基-2-苯基丙烯	8.17	$8.10 \pm 0.2$
(28)	224	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$	(4-甲基苯基)苯基-乙氧烷	9.19	$9.05 \pm 0.10$

[注]<sup>a</sup>实验误差范围 $\pm 0.10$  eV; <sup>b</sup>除了特殊符号注释外,数值参考自文献 8; <sup>c</sup>文献 8 未给出具体数值。

其中(4)、(5)、(9)、(12)、(14)、(18)、(22)等生成物,通过实验测得了各自的电离能范围,但文献中未给出相关数据,根据 GAP 热分解断键方式的已有研究,提出可能的结构。

### 3.3 GAP 热分解机理

通过与文献[3,7]的比较,发现在  $m/e < 80$  的区间,实验检测出并验证了文献中所提到的大部分生成物,如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$  等,给出了文献中无法确定的生成物结构并进行了验证,特别是  $m/e=42$  的峰,通过电离能判断此峰对应的生成物的结构为  $\text{N}\equiv\text{N}=\ddot{\text{N}}$ ,这说明 GAP 热分解过程中存在叠氮基团与碳原子间碳氮键的断裂,这个基团的认定在之前的研究中是未见报导的;在  $m/e > 80$  的区间则给出了很多之前还无法确定的生成物的结构,特别是一些含有环的较复杂的结构,如(16)、(23)、(28),而且检测到了(20)和(22)。上表中的生成物可以通过下面的反应进行解释(反应式中序号与上表中序号相对应):

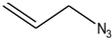


从上面反应式可以看出, GAP 热分解发生了一般聚合物裂解普遍存在的均裂反应,生成了大量自由基,其中部分通过实验检测到,如生成物(3)、(4)、(5)、(9)等,而这些自由基则通过与其它自由基反应、自由基内部交联或氢转移生成了部分单分子产物,如(2)(6)(7)(10)(13)(19)

等。苯分子有很强的存储电子的能力，它的生成促进了分子量较大 ( $m/e > 80$ ) 的单分子生成物的产生，如 (23)、(25)、(27)、(28)。

## 4 结论

同步辐射单光子电离结合分子束质谱技术研究聚合物热分解较其他方法有着明显的优越性。本研究给出了 GAP 在低压氩气环境下的热分解机理，得到了一些之前未能确定结构的相对分子量

在 80 以上的碎片结构，第一次提出了 , ,  等碎片的电离能范围，并证实了分解过程中 GAP 单体的存在。

## 参考文献

- 1 J. Davidson. and M. Beckstead. AIAA[C] 1997-0592
- 2 O.P.Korobeinichev, L.V.Kuibida and E.N.Volkov. Combust. Flame[J], 2002, 129: 136.
- 3 H. Fazlioğlu and J. Hacaloğlu. J. Anal. Appl. Pyrolysis [J], 2002(63): 327.
- 4 C. A. Taatjes, S. J. Klippenstein and N. Hansen. Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2005(7): 806.
- 5 T. A. Cool, F. Qi, P. R. Westmoreland, et al. J. Chem. Phys. [J], 2003, 119(16): 8356.
- 6 NIST website, <http://webbook.nist.gov/>.

## Synchrotron Photoionization Mass Spectrometry Study of Thermal Decomposition of Glycidyl Azide Polymer

Tianfang Wang, Bin Yang, Yuyang Li, Fei Qi, Shufen Li

(University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** The thermal decomposition of GAP under argon with low pressure have been investigated by the tunable synchrotron vacuum ultraviolet (VUV) photoionization and molecular-beam sampling mass spectrometry. It has been observed that the thermal decomposition begins at about 70 °C. Most observed species in the pyrolysis process have been unambiguously identified by measurements of the photoionization mass spectrum and photoionization efficiency (PIE). Many species with small molecular weight have been detected at the initiation of the degradation. Compared with previous studies on pyrolysis of GAP, some free radicals, such as  $C_2H_3O$ ,  $C_2H_4O$ ,  $C_3H_5O$ ,  $C_6H_6N$ ,  $C_3H_5ON_3$  et al., have been identified in the present work. The formation mechanisms of some important radicals have been discussed, and the most possible reaction routines were also proposed, which should be important in understanding the energy releasing mechanism of GAP pyrolysis.

**Keywords:** Glycidyl azide polymer; Thermal decomposition; Synchrotron; Photoionization

# 温度对 $\text{Pr}^{3+}$ 掺杂的 $\text{LaB}_3\text{O}_6$ 、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 和 $\text{SrB}_4\text{O}_7$ 发光的影响<sup>3</sup>

由芳田<sup>1\*</sup>，王大伟<sup>1</sup>，黄世华<sup>1</sup>，祁士群<sup>1</sup>，张国斌<sup>2</sup>

(1. 北京交通大学光电子技术研究所，发光与光信息技术教育部重点实验室，北京 100044

2. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室，安徽 合肥 230026)

**摘要:** 利用同步辐射的真空紫外光作为激发源，研究了不同温度下  $\text{Pr}^{3+}$  离子在  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ 、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  和  $\text{LaB}_3\text{O}_6$  三种基质中的发光性质。随着温度的升高，仅有窄谱带  $^1\text{S}_0$  发射的发射光谱中出现宽谱带  $4f5d \rightarrow 4f^2$  发射，并且相对于  $^1\text{S}_0$  发射强度， $4f5d$  发射强度逐渐增强。应用能级间的热平衡模型到  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f5d$  最低能级和  $^1\text{S}_0$  能级，得到二者发射强度比随温度变化的理论拟合值，与实验值符合得较好，表明当温度高于一定值时，电子能够从  $^1\text{S}_0$  能级热激发到  $4f5d$  能级。

**关键词:**  $\text{Pr}^{3+}$ ；热平衡； $4f5d$  能级；真空紫外 (VUV)； $^1\text{S}_0$  能级

## 1 引言

目前人们对稀土离子在红外、可见和近紫外区域内的能级结构和跃迁性质进行了深入研究，对于  $4f^n$  组态的能级结构和组态内跃迁已经建立起完善的理论，而对于真空紫外区域，包括  $4f^n$  组态中的高能级和  $4f^{n-1}5d$  组态的研究却远远不够。研究稀土离子在真空紫外区域的能级的结构和光谱性质，是探索含稀土离子的闪烁体、量子剪裁、短波长激光、真空紫外探测等新材料的迫切要求。同步辐射的建立和发展为该领域的深入研究提供了必要的条件。

稀土离子中  $\text{Pr}^{3+}$  的发光性质备受关注。 $\text{Pr}^{3+}$  离子被激发到  $4f5d$  能级后，发射光谱由最低的  $4f5d$  能级和  $^1\text{S}_0$  能级的相对位置决定<sup>[1]</sup>。如图 1 所示，当  $4f5d$  最低能级在  $^1\text{S}_0$  能级之上时， $\text{Pr}^{3+}$  从  $4f5d$  弛豫到  $^1\text{S}_0$  后，以  $4f^2 \rightarrow 4f^2$  能级之间跃迁的窄谱带形式发射，即先  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ 、 $^1\text{D}_2$  或  $^1\text{G}_4$  发射一个光子后，进行  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_j$ 、 $^3\text{F}_j$  或  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  的第二步跃迁再发射一个光子的量子剪裁现象；当  $4f5d$  最低能级在  $^1\text{S}_0$  能级之下时，产生宽谱带的  $4f5d \rightarrow 4f^2$  的 UV 光发射。

在  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ <sup>[2]</sup>、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ <sup>[3]</sup> 和  $\text{LaB}_3\text{O}_6$ <sup>[4]</sup> 三种基质中， $\text{Pr}^{3+}$  的最低的  $4f5d$  能级均位于  $^1\text{S}_0$  能级之上。当  $\text{Pr}^{3+}$  被激发到  $4f5d$  能级之后，应发生以  $^1\text{S}_0$  为起始能级的量子剪裁，这也是许多文献报道的<sup>[2-4]</sup>；但是 G. Blasse

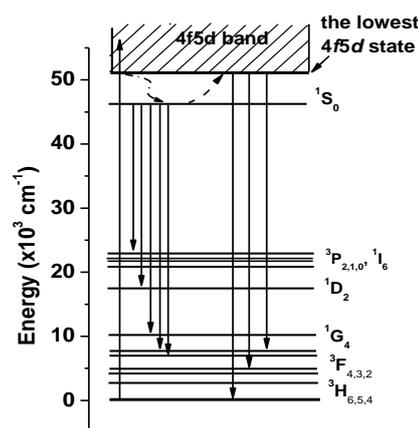


图 1  $\text{Pr}^{3+}$  离子的能级示意图

<sup>3</sup>国家自然科学基金资助项目(10204001 和 10374002)，国家重点基础研究发展计划(973 项目)(2003CB314707)，教育部同步辐射博士创新基金资助项目(20041201S)  
E-mail: ftyou@center.njtu.edu.cn

等却将 UV 波段的发射归属于  $4f5d \rightarrow 4f^2$  的发射<sup>[5]</sup>。我们对上述三种样品中的  $\text{Pr}^{3+}$  的发光进行了系统地研究,发现上述两种结论都不是错误的,根本的原因在于他们没有考虑一个主要的影响因素:温度。本文重点阐述温度对某些基质中  $\text{Pr}^{3+}$  的发光的影响,分析了  $4f5d$  组态的最低能级与  $^1\text{S}_0$  能级之间热平衡,解释了  $4f5d$  发光和  $^1\text{S}_0$  发光相对强度随温度的变化。

## 2 实验

实验原材料中稀土氧化物纯度为 99.99%,其余均为分析纯。采用高温固相法合成了  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$  (1.0 mol%)、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$  (1.0 mol%)和  $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$  (1.0 mol%)。产物利用 Rigaku D/max-2000 X 射线衍射仪进行分析,辐射源是 CuK $\alpha$  线,扫描步宽为 0.02 度,结果与 JCPDS 标准卡片一致,证明样品均为纯相。VUV 光谱在中国科学技术大学国家同步辐射实验室测得,其中发射光谱由 ARC-275 型单色仪测得;激发光谱由 ARC-502 型单色仪测得;日本 Hamamatsu 公司生产的 H5920-01 光子计数器和 H7421-50 光电倍增管被用于记录信号。激发光谱均用水杨酸钠激发光谱做了校正处理。

## 3 结果与讨论

图 2 给出了用 183 nm 的真空紫外光激发,  $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$  在不同温度下的发射光谱。当温度为 20 K 时,所有发射峰的宽度均较窄,为  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f^2 \rightarrow 4f^2$  能级之间跃迁;即位于  $24701\text{cm}^{-1}$ ,  $29389\text{cm}^{-1}$ ,  $36410\text{cm}^{-1}$  和  $39481\text{cm}^{-1}$  的发射峰分别归属于  $^1\text{S}_0$  能级到  $^1\text{I}_6$ ,  $^1\text{D}_2$ ,  $^1\text{G}_4$  和  $^3\text{F}_4$  各能级的跃迁<sup>[6]</sup>。将  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$  ( $24701\text{cm}^{-1}$ ) 发光相对强度设为定值,通过比较不同温度下的光谱,可以明显地看到波数

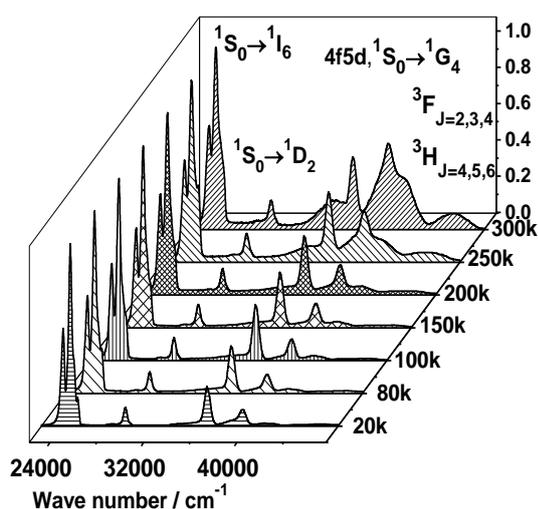


图 2 不同温度下  $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$  的发射光谱  
 $\lambda_{\text{ex}}=183\text{ nm}$

低于  $32\ 000\text{ cm}^{-1}$  范围内的光谱没有明显变化;但是随着温度的升高,  $32\ 000\text{ cm}^{-1}$  到  $47\ 400\text{ cm}^{-1}$  范围内发生很大变化,原先的窄带被较强的宽带取代,并且在高能区域出现新的宽带发射。宽带发射和  $^1\text{S}_0$  发射的相对强度随温度升高而增大,尤其在温度高于 100 K 后变化相当明显。根据 Judd-Ofelt 理论,稀土离子的  $4f^n$  组态的任何发射能级的分支比不随着温度的变化而改变<sup>[7]</sup>,可断定新出现的宽带发射不属于  $^1\text{S}_0$  发射。从这些宽带的位置与形状可推断这些发射峰来源于  $\text{Pr}^{3+}$  的最低的  $4f5d$  能级的发射,下面进一步分析验证上述结论。

对于两个相距很近的能级,位于上能级的电子通过发射声子弛豫到下能级,位于下能级的电子也能够吸收声子热激发到上能级,能级上的电子数目处于动态平衡中<sup>[8]</sup>。

$$\frac{I_1}{I_2} = R = R_0 e^{\frac{\Delta}{k_B} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (1)$$

其中  $I_1$  和  $I_2$  分别为能级 1 和能级 2 发射强度,  $R_0$  为  $T_0$  时的两能级发射强度比;  $\Delta$  为能级 1 和能级 2 的能量差。将上述热平衡下两能级发光强度比和温度的关系的理论模型应用到  $\text{Pr}^{3+}$  上, 即最低的  $4f5d$  能级相当于能级 1,  $^1S_0$  能级相当于能级 2。

当  $\text{Pr}^{3+}$  被激发到  $4f5d$  能级后, 电子由最低的  $4f5d$  能级无辐射弛豫到  $^1S_0$  能级; 同时  $^1S_0$  能级上的电子吸收声子热激发到  $4f5d$  能级。温度较低时, 由于  $4f5d$  能级的布居较小, 所以观测不到它的发射。 $4f5d$  能级的布居随着温度升高而增大, 并且因为  $4f5d \rightarrow 4f^2$  跃迁是电偶极允许的, 具有较大的跃迁速率, 所以温度升高到一定值, 就可以清楚地观察到它的发光。

表 1 不同发射的强度比与温度的关系

T (K)	20	80	100	150	200	250	300
$\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$ ( $4f5d$ 和 $^1S_0 \rightarrow ^3F_4$ )	0	0.86	1.07	1.38	2.60	7.46	14.38
$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ ( $4f5d$ 和 $^1S_0 \rightarrow ^3G_4$ )	0	0.328	0.514	0.969	3.55	7.42	10.7
T (K)	308	339	369	393	423	453	483
$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$ ( $4f5d$ 和 $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ )	0.11	0.30	0.74	1.54	2.57	4.77	8.31

因为  $^1S_0$  发射的分支比不随着温度改变, 即每一种

$^1S_0$  发射均和  $^1S_0$  的总发射成一定比例, 所以可选取任一  $^1S_0$  的发射强度表示  $^1S_0$  的总发射。表 1 给出了不同基质中  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f5d$  能级与  $^1S_0$  能级发射的强度比与温度的关系。显而易见, 随着温度的升高,  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f5d$  能级跃迁显著增强; 并且不同的基质材料  $R$  值发生明显变化的转折温度也不同。

根据公式(1)以  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$  为例, 选取  $T_0=200$  K 将实验数据拟合, 得到  $\Delta=(4.5 \pm 0.3) \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$  和  $R_0 = 3.7 \pm 0.2$ 。图 3 同时给出了通过理论计算得到的和实验测得的  $R-T$  关系图, 可见二者相吻合, 充分证明在  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  中,  $\text{Pr}^{3+}$  在  $37690 \text{ cm}^{-1} \sim 48352 \text{ cm}^{-1}$  范围内的发射在很大程度上依赖于温度, 并且这些发射主要来源于在  $^1S_0$  能级之上约  $450 \text{ cm}^{-1}$  的能级, 即最低的  $4f5d$  能级。同样, 通过拟合得到在  $\text{LaB}_3\text{O}_6$  和  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  中  $\text{Pr}^{3+}$  的最低  $4f5d$  能级分别位于  $^1S_0$  能级之上约  $660 \text{ cm}^{-1}$  和  $2860 \text{ cm}^{-1}$ 。

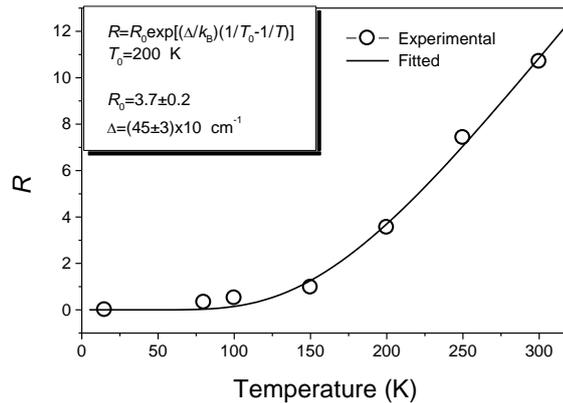


图 3  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$  的  $4f5d$  能级和  $^1S_0 \rightarrow ^3G_4$  发射的强度比  $R$  与温度  $T$  的关系

$\text{Pr}^{3+}$  的  $^1S_0$  能级作为量子剪裁的起始能级, 在真空紫外光激发下, 可能实现发光量子效率大于 1。但本文的工作表明, 如果材料中  $^1S_0$  与  $4f5d$  的最低能级相距太近,  $^1S_0$  上的电子可能通过热激

发到达  $4f5d$ 。由于  $4f5d$  组态底部三重态  $^3F$ ,  $^3G$  和  $^3H$  成分比例很大<sup>[9]</sup>, 它到  $4f^2$  组态最低的  $^3H_1$  和  $^3F_2$  的跃迁是自旋和角动量选择定则都允许的, 因而  $4f5d \rightarrow 4f^2$  发光集中在紫外区。这样, 热激发降低了通过光子分步发射获得可见光的效率, 这又为材料选择增加了一个必须考虑的因素。

## 4 结论

我们研究了不同温度下  $\text{Pr}^{3+}$  在三种基质中的发光性质, 发现随着温度的升高,  $\text{Pr}^{3+}$  的发射光谱发生明显的变化。理论分析与实验测试的一致性, 表明  $\text{Pr}^{3+}$  的  $^1S_0$  能级和最低  $4f5d$  能级之间存在着热平衡。在两能级间隔较小时, 电子由最低的  $4f5d$  能级无辐射弛豫到  $^1S_0$  能级; 同时  $^1S_0$  能级上的电子也可能热激发到  $4f5d$  能级。温度较低时, 以  $^1S_0$  能级发射为主; 随着温度的升高, 热激发的几率增大, 出现  $4f5d$  能级的宽谱带发射。因此当温度高于一定值时, 必须考虑到  $\text{Pr}^{3+}$  的  $^1S_0$  能级到  $4f5d$  最低能级的热激发。

## 参考文献 (References)

1. Meng Chunxia, Huang Shihua, You Fangtian, Tao Ye, Zhang Guobin, Wang Xiaojun, M.J. Dejneka, W.M. Yen, J. Rare Earths, 23 (2005) 319.
2. E. van der Kolk, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, J. Phys.: Condens. Matter. 13 (2001) 5471.
3. A. M. Srivastava, W. W. Beers, J. Lumin. 71 (1997) 285.
4. G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials. Berlin Heidelberg: Springer. Verlag, 1994, 46.
5. J. W. M. Verwey, G. J. Dirksen, G. Blasse, J. Phys. Chem. Solids. 53 (1992) 367.
6. S. Kück, I. Sokółska, Chem. Phys. Lett., 364(3-4) (2002) 273.
7. B. R. Judd, Phys. Rev., 127(3-1) (1962) 750.
8. 黄世华, 楼立人, 物理学报, 38 (1989) 422.
9. S. H. Huang, X. J. Wang, R. S. Meltzer, W. M. Yen, J. Lumin., 94/95 (2001) 119.

## Effect of temperature on the emission of $\text{Pr}^{3+}$ in $\text{LaB}_3\text{O}_6$ , $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrB}_4\text{O}_7$ <sup>4</sup>

You Fangtian<sup>1</sup>, Huang Shihua<sup>1</sup>, Wang Dawei<sup>1</sup>, Qi Shiqun<sup>1</sup>, Zhang Guobin<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044

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

**Abstract:** The luminescent properties of  $\text{Pr}^{3+}$ -doped  $\text{LaB}_3\text{O}_6$ ,  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  and  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  at different temperature were investigated under the excitation of high-energetic synchrotron radiation. Only

<sup>4</sup> Supported by the National NSFC (10204001 and 10374002), the “973 Program” (2003CB314707) and the SRF from Ministry of Education (20041201S).  
E-mail: ftyou@center.njtu.edu.cn

the parity-forbidden  $4f^2 \rightarrow 4f^2$  transitions were observed in the emission spectra at relative low temperature; but the parity-allowed  $4f5d \rightarrow 4f^2$  transitions appeared simultaneously when the temperature got high enough. And the intensity of broad  $4f5d \rightarrow 4f^2$  emission increased relative to the intensity of  $4f^2 \rightarrow 4f^2$  emissions with increasing temperatures. Then the thermal equilibrium model of energy levels was employed to the lowest  $4f5d$  state and  $^1S_0$  state of  $\text{Pr}^{3+}$  in the three hosts. The calculated curves were in good agreement with the experiment values, indicating the occurrence of the thermal excitation from  $^1S_0$  state to  $4f5d$  state at relative high temperature.

**Key words:**  $\text{Pr}^{3+}$ ; thermal equilibrium;  $4f5d$ ; vacuum ultraviolet (VUV);  $^1S_0$  state

# SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>中的 Pr→Mn 能量传递

陈永虎<sup>1\*</sup>, 施朝淑<sup>1,2</sup>, 闫武钊<sup>1</sup>, 戚泽明<sup>2</sup>, 符义兵<sup>2</sup>

(1. 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026;

2. 中国科学技术大学, 国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

**摘要:** 从能量传递的角度出发, 利用同步辐射光源(德国 HASYLAB 实验室的 SUPERLUMI 实验站)对 Pr<sup>3+</sup>和 Mn<sup>2+</sup>掺杂的 SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>粉末样品进行了光谱研究。206 nm 激发下, 在 SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup> (0.1 mol%)样品中观察到了来自 Pr<sup>3+</sup>离子 <sup>1</sup>S<sub>0</sub> 能级的光子级联发射。SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>样品的发射谱与 SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Mn<sup>2+</sup>样品监测 Mn<sup>2+</sup>离子 640 nm 发射的激发谱在 330-430 nm 的波长范围里存在显著的光谱重叠。这个光谱重叠有利于从 Pr<sup>3+</sup>向 Mn<sup>2+</sup>的能量传递发生, 从而将 Pr<sup>3+</sup>离子级联发射中第一步不实用的紫外或近紫外光子转换为 Mn<sup>2+</sup>的红光发射。双掺样品 SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>与单掺样品 SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>的发射谱比较揭示出从 Pr<sup>3+</sup>向 Mn<sup>2+</sup>的能量传递的确存在, 并且提供了一种传递效率的估算方法, 表明通过“Pr<sup>3+</sup>-Mn<sup>2+</sup>”组合有可能获得量子效率大于 1 的高效真空紫外激发发光材料。

**关键词:** 真空紫外 (VUV); 量子剪裁; 光子级联发射; 能量传递; 发光材料

## 1 引言

自从 1974 年 Piper 等<sup>[1]</sup>首次报导 YF<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>中 Pr<sup>3+</sup>离子的光子级联发射以来, 对 Pr<sup>3+</sup>离子发光的研究兴趣就一直在不断增长, 尤其是近年来, 由于等离子平板显示 (PDP) 和无汞荧光灯技术的发展带动了对真空紫外 (VUV) 激发发光材料的需求, 而 Pr<sup>3+</sup>离子光子级联发射则为量子效率大于 1 的高效 VUV 激发发光材料提供了一种可能<sup>[2-5]</sup>。在包括 YF<sub>3</sub>在内的一些基质材料中, Pr<sup>3+</sup>离子的最低 4f5d 能级位于其 4f 组态的 <sup>1</sup>S<sub>0</sub> 能级之上, 激发到 4f5d 能级的电子可以弛豫到 <sup>1</sup>S<sub>0</sub> 能级, <sup>1</sup>S<sub>0</sub> 能级上的电子在返回基态的过程中可以经历一个双光子发射过程, 分别对应 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>I<sub>6</sub>, <sup>3</sup>P<sub>J</sub> 跃迁和随后的 <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>F<sub>J</sub>, <sup>3</sup>H<sub>J</sub> 跃迁, 或者对应 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>D<sub>2</sub> 跃迁和随后的 <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>J</sub> 跃迁, 从而得到一个内量子效率大于 1 的发光过程。然而, 第一步发射光子, 对应 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>I<sub>6</sub>, <sup>3</sup>P<sub>J</sub> 跃迁的 405 nm 发射或者对应 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>D<sub>2</sub> 跃迁的 340 nm 发射, 接近或者位于紫外区, 不适合实际应用。面对这一困难, 选择合适的共掺剂通过能量传递将第一步发射光子转换为正常的可见光是一种可能的解决方案。

在可能的共掺剂中, 二价锰离子 Mn<sup>2+</sup> 由于其从紫外到可见光区丰富的能级以及其本身所具有的发光特性, 而成为最引人注目的一种选择。Park 等<sup>[6]</sup>的专利提出用 Mn<sup>2+</sup> 作共掺剂将 Pr<sup>3+</sup> 级联发射中的第一步光子转化为 Mn<sup>2+</sup> 发光, 然而该专利中并没有有关 Pr→Mn 能量传递的实质性报导。根据 van der Kolk 等<sup>[7]</sup>, 在 SrAlF<sub>5</sub> 中也没有观察到所期望的 Pr→Mn 能量传递, 尽管在该基质中 Mn<sup>2+</sup> 的吸收谱与 Pr<sup>3+</sup> 的发射谱之间存在光谱重叠。

相对于氟化物材料, 氧化物材料由于其强 VUV 吸收、易制备、稳定性好等优点, 而成为更有实用前景的 VUV 激发发光材料。SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 是少数已观测到 Pr<sup>3+</sup> 的 <sup>1</sup>S<sub>0</sub> 发射的氧化物材料之一, 因而本文将选择 SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 作为基质来调查 Pr→Mn 能量传递的可能性。

## 2 样品与实验

实验中所用 SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>, SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Mn<sup>2+</sup> 和 SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 均使用高温固相法制得。原料 SrCO<sub>3</sub>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 均为 4N 纯, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 为分析纯。按化学计量比称量各种原料。其中 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 因为作为助熔剂所以过量 3%--5%。将 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 溶于水, 然后加入称量好的 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, 搅拌使之溶解于 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的水溶液中, 然后 80

\*通讯作者陈永虎 (1974-), 男, 甘肃兰州人, 博士后, 现主要从事发光材料研究。

Tel: 0551-3606024, E-mail: [yhchen@mail.ustc.edu.cn](mailto:yhchen@mail.ustc.edu.cn)

本课题为国家自然科学基金资助项目 (No. 50332050 和 No. 90201019)。

度水浴蒸干,烘干后研磨成粉末在箱式炉中用活性炭做保护性气氛于950°C灼烧7-10小时,自然冷却。制得的样品为白色疏松块状物,研磨后得白色粉末。所制样品经XRD检验证实为 $\text{SrB}_4\text{O}_7$ 相。属正交晶系,空间群为 $\text{P2}_1\text{nm}$ 。

在光谱实验中,粉末样品压片成直径 10 mm 的片状。样品的激发和发射光谱以及长余辉谱均在德国 DESY 研究所 HASYLAB 实验室的 SUPERLUMI 光车站测得。样品装在由液氮循环制冷的低温系统的样品架上。初级单色仪为 2 米正入射 McPherson 单色仪,分辨率为 0.3 nm。激发谱用水杨酸钠的激发谱为标准,相对入射流强作了校正。次级单色仪型号为 BM 50/2(Czerny-Turner),最大分辨率可达 0.03 nm。发射谱信号通过 XP2020Q 光电倍增管采集。发射谱没有相对探测系统的灵敏性作校正。 $\text{Mn}^{2+}$ 单掺样品的激发谱和发射谱是用结构中心日立 M850 型荧光分光光度计(使用 Xe 灯作激发源)测量的。

发射光的衰减曲线测量也在 SUPERLUMI 完成。测量采用了单光子计数法,衰减曲线的时间范围受到同步辐射束团周期的限制,两束团间隔为 192 ns,因此衰减曲线测量时间不能超过 192 ns。

### 3 结果与讨论

样品制备过程中,所选用的  $\text{Pr}^{3+}$  浓度有 0.05, 0.1, 0.5 和 1 mol%, 所选用的  $\text{Mn}^{2+}$  浓度有 1, 2, 5 和 8 mol%。光谱实验中不同掺杂浓度样品总发光强度的比较揭示出  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  的最佳掺杂浓度分别是 0.1 和 5 mol%, 以下讨论中样品的掺杂浓度都为此值。

图 1 中比较了样品  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  的相关发射谱以及  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$  的激发谱。在 206 nm 激发(对应  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f \rightarrow 5d$  跃迁)的  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$  发射谱(图 1 a)上,可以清楚地观察到来自  $\text{Pr}^{3+}: ^1\text{S}_0$  能级的发射,它们是对应  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_{2,1,0}$  跃迁的 405 nm 发射和对应  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$  跃迁的 340 nm 发射,这表明与 van der Kolk 等所报导的结果相一致,  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  基质中  $\text{Pr}^{3+}$  的  $^1\text{S}_0$  能级的确位于最低  $4f5d$  能级之下,这是观察  $\text{Pr}^{3+}$  级联发射的先决条件。不过在 van der Kolk 等<sup>[8]</sup> 的报导中没有观察到来自  $\text{Pr}^{3+}$  级联发射的第二个光子,而在我们的实验中却观察到了,它们分别是对应  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  跃迁的 600 nm 发射和对应  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$  跃迁的 675 nm 发射。 $^1\text{D}_2$  发射有可能经过交叉弛豫 ( $^1\text{D}_2, ^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4, ^1\text{G}_4$ ) 的能量传递过程最终产生浓度猝灭。Van der Kolk 等<sup>[8]</sup> 所使用的  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂浓度是 1 mol%, 我们所用的  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂浓度是 0.1 mol%, 低一个量级, 由此可见  $^1\text{D}_2$  发射的确有较强的浓度猝灭效应。由于硼酸盐中较大的声子能量 ( $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[9]</sup>,  $\text{Pr}^{3+}$  的  $^1\text{P}_0$

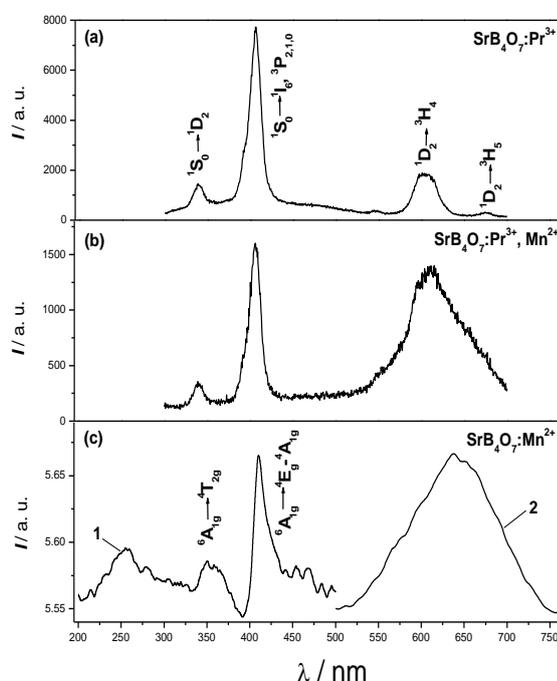


图 1 206 nm 激发下  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$  (a) 和  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  (b) 的发射谱, 以及  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$  样品 410 nm 激发下的发射谱 (c, 曲线 2) 和 640 nm 发射的激发谱 (c, 曲线 1)。所有光谱均在室温下获得。

Fig. 1. Emission spectra of the  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$  (a) and the  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  (b) at 206 nm excitation, and the emission spectra of the  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$  (c, curve 2) excited by 410 nm along with its excitation spectra monitoring 640 nm emission (c, curve 1). All measured at room temperature.

能级和 $^1D_2$ 能级之间容易发生多声子弛豫过程，因而未能观察到来自 $^1P_0$ 能级的发射。图1 a上还有一点值得注意，即从300到550 nm之间有一个弱的宽带，这个宽发射带在纯 $SrB_4O_7$ 样品中也能观察到，它可能来源于 $SrB_4O_7$ 基质中的激子复合。

对比图1 a中的发射谱与 $SrB_4O_7:Mn^{2+}$ 样品 $Mn^{2+}$ 离子640 nm发射的激发谱（图1 c，曲线1），可以看到显著的光谱重叠，它们分别是对应 $Pr^{3+}: ^1S_0 \rightarrow ^1I_6, ^3P_{2,1,0}$ 跃迁的发射带（405 nm附近）和对应 $Mn^{2+}: ^6A_{1g} \rightarrow ^4E_g-^4A_{1g}$ 跃迁的激发带（410 nm附近）之间的光谱重叠，以及对应 $Pr^{3+}: ^1S_0 \rightarrow ^1D_2$ 跃迁的发射带（340 nm附近）和对应 $Mn^{2+}: ^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$ 跃迁的激发带（350 nm附近）之间的光谱重叠。 $Mn^{2+}$ 发射的激发谱上260 nm的激发带起源于从 $Mn^{2+}$ 离子基态 $^6A_{1g}$ 向其更高激发态的跃迁。

再对比206 nm激发下 $SrB_4O_7:Pr^{3+}, Mn^{2+}$ 的发射谱（图1 b）与两个单掺样品的发射谱（图1 a和图1 c，曲线2），可以发现单掺样品的发射特征在双掺样品的发射谱中都有所体现，来自 $Pr^{3+}$ 的 $^1D_2$ 发射与来自 $Mn^{2+}$ 的红光发射融合在一起共同形成了一个宽大而不规则的发射带，峰值在615 nm。考虑到 $Mn^{2+}$ 单掺样品在206 nm激发下没有观察到550 nm以上 $Mn^{2+}$ 的发射（见图2），以上的光谱比较说明双掺样品中 $Mn^{2+}$ 的发射来源于从 $Pr^{3+}$ 向 $Mn^{2+}$ 的能量传递。图2中的发射谱信号很弱，300-500 nm之间不规则的宽带在谱上占据主导，它来源于 $SrB_4O_7$ 基质。

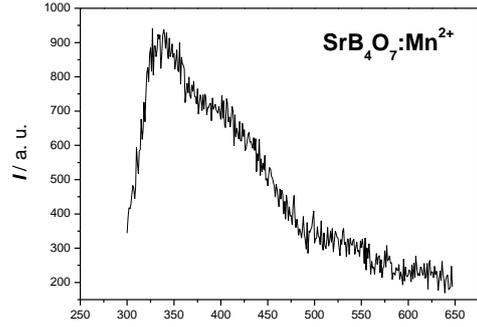


图2 206 nm 激发下  $SrB_4O_7:Mn^{2+}$  的发射谱(室温)。

Fig. 2. Emission spectra of  $SrB_4O_7:Mn^{2+}$  under 206 nm excitation (RT).

图3给出了低温（10 K）下 $Pr^{3+}$ 单掺样品与 $Pr^{3+}, Mn^{2+}$ 双掺样品在206 nm激发下的发射谱。低温下两样品中来自 $^1S_0$ 能级的发射都大幅度增强了。这是因为 $Pr^{3+}$ 的 $^1S_0$ 能级与最低4f5d能级的间距很小（ $< 2000 \text{ cm}^{-1}$ ），室温下 $^1S_0$ 能级上的电子很容易热激活到4f5d能级，能量通过4f5d能级在 $Pr^{3+}$ 离子之间传递要比通过 $^1S_0$ 能级传递容易得多，而这种传递最终导致 $^1S_0$ 发射的猝灭。低温下，从4f5d能级弛豫到 $^1S_0$ 能级的电子很难再返回4f5d能级，因而来自 $^1S_0$ 能级的发射大幅度增强。另外对比低温下的 $SrB_4O_7:Pr^{3+}$ 发射谱与（图3 a） $SrB_4O_7:Pr^{3+}, Mn^{2+}$ 的发射谱（图3 b），可以发现双掺样品在600-700 nm之间的发射增强是 $Pr^{3+}$ 的 $^1D_2$ 发射与 $Mn^{2+}$ 发射相叠加的结果，由此可以得出与图2相同的结论，即对于 $SrB_4O_7:Pr^{3+}, Mn^{2+}$ 样品，在 $Pr^{3+}$ 的4f $\rightarrow$ 5d激发（206 nm）下，有从 $Pr^{3+}$ 到 $Mn^{2+}$ 的能量传递存在，从而产生 $Mn^{3+}$ 的发射。

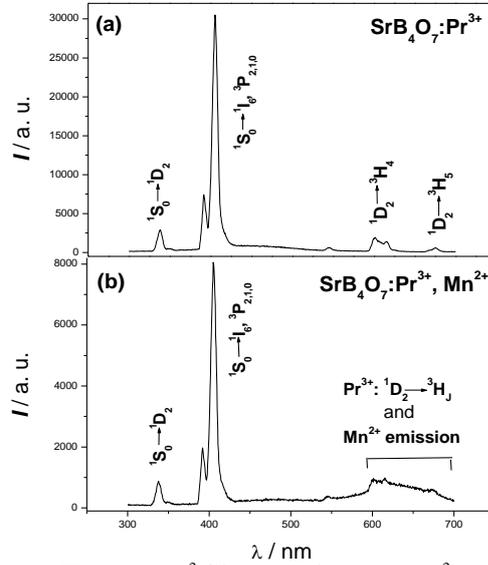


图3 10 K 下  $SrB_4O_7:Pr^{3+}$  样品 (a) 与  $SrB_4O_7:Pr^{3+}, Mn^{2+}$  样品 (b) 在 206 nm 激发下的发射谱。

Fig. 3. Emission spectra of the  $SrB_4O_7:Pr^{3+}$  (a) and the  $SrB_4O_7:Mn^{2+}$  (b) under 206 nm excitation (10 K).

图4给出了双掺样品室温下的激发谱，监测波长是对应 $Pr^{3+}: ^1S_0 \rightarrow ^1I_6, ^3P_{2,1,0}$ 跃迁发射的405 nm。激发谱上峰值为187和206 nm的两个激发带都来自 $Pr^{3+}$ 的4f $\rightarrow$ 4f5d激发。120-165 nm之间的宽激发带来源于 $SrB_4O_7$ 基质激发，它的强度较 $Pr^{3+}$ 的4f $\rightarrow$ 4f5d激发带要弱，说明通过基质向 $Pr^{3+}$ 离子能量传递来激发 $Pr^{3+}$ 的发射不如直接激发 $Pr^{3+}$ 离子更有效。 $Pr^{3+}$ 单掺样品的激发谱与 $Pr^{3+}, Mn^{2+}$ 双掺样品的激发谱基本相同，说明 $Pr^{3+}$ 的激发机制在

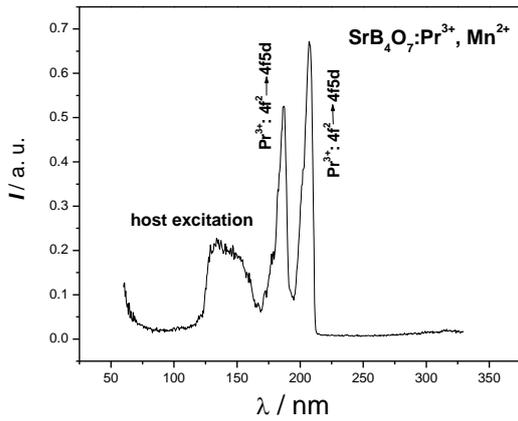


图4 SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>样品监测 405 nm 发射 (对应 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>I<sub>6</sub>, <sup>3</sup>P<sub>2,1,0</sub> 跃迁) 的激发谱。

Fig. 4. Excitation spectra of the SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> monitoring 405 nm emission (corresponding to <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>I<sub>6</sub>, <sup>3</sup>P<sub>2,1,0</sub> transition).

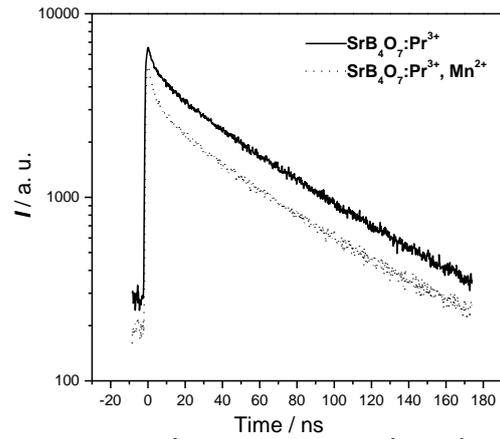


图5 SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>(—)和 SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>(.....) 中 405 nm 发射 (对应 Pr<sup>3+</sup>的 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>I<sub>6</sub>, <sup>3</sup>P<sub>2,1,0</sub> 跃迁) 的衰减曲线。

Fig.5. Decay curves of 405nm emission (corresponding to <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>I<sub>6</sub>, <sup>3</sup>P<sub>2,1,0</sub> transition) in the SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup> (—) and SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>(.....).

两种情况下没有变化。

图5中是SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>样品和SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>样品中405 nm发射 (对应Pr<sup>3+</sup>的<sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>I<sub>6</sub>, <sup>3</sup>P<sub>2,1,0</sub>跃迁) 的衰减曲线。由于<sup>1</sup>S<sub>0</sub>能级与最低4f5d能级之间间距很小, <sup>1</sup>S<sub>0</sub>能级中会混入4f5d组态的成分, 因此始于<sup>1</sup>S<sub>0</sub>能级的4f组态内发射具有几百个纳秒量级的衰减时间, 而不是通常4f组态内跃迁由于宇称禁戒而具有的微秒量级。由于受到同步辐射两束团之间间距时间的限制, 图5的衰减时间测量只到达激发停止后180 ns的范围。即便如此, 两条衰减曲线中都有一个明显的纳秒量级快成分, 尤其是在双掺样品的衰减曲线上, 它们并没有受到测量范围的影响。对图5的实验数据进行二级指数拟合可以

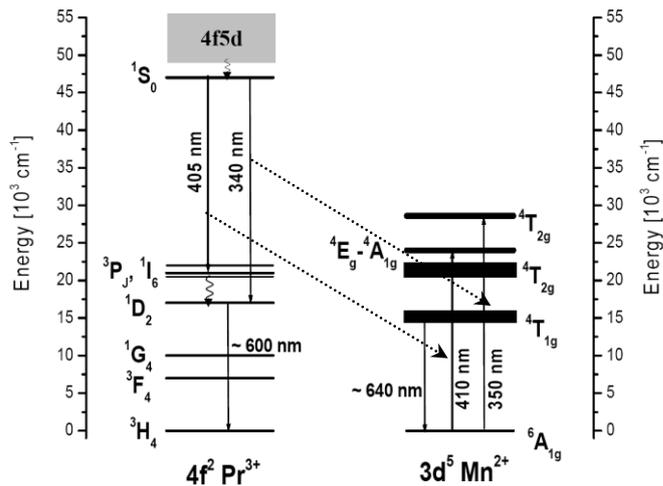


图6 SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>中 Pr<sup>3+</sup>和 Mn<sup>2+</sup>之间相应的能量传递。

Fig. 6. Part of the energy level scheme of Pr<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> in SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> showing the transitions involved in the energy transfer from Pr<sup>3+</sup> to Mn<sup>2+</sup> and the emission processes.

得到SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>样品具有一个衰减时间为6.7 ns的快成分和衰减时间为65.5 ns的较慢成分，对于SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>样品，相应快成分和较慢成分的衰减时间分别为4.7 ns和63.6 ns。两样品<sup>1</sup>S<sub>0</sub>发射中的快成分都可以归因于处在相同波长范围的激子发射，它们与基质有关。不过，双掺样品<sup>1</sup>S<sub>0</sub>发射快成分更短的衰减时间则归因于从Pr<sup>3+</sup>向Mn<sup>2+</sup>的能量传递，这种传递对<sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>I<sub>6</sub>, <sup>3</sup>P<sub>2,1,0</sub>发射产生猝灭效应。

以上分析表明在SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>中存在着Pr→Mn能量传递，图6示意给出了SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>中Pr<sup>3+</sup>和Mn<sup>2+</sup>的部分能级结构以及Pr→Mn能量传递过程。当Pr<sup>3+</sup>离子的4f5d能级受到激发时，电子会弛豫到<sup>1</sup>S<sub>0</sub>能级，相应<sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>I<sub>6</sub>, <sup>3</sup>P<sub>2,1,0</sub>和<sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>D<sub>2</sub>的跃迁能量可以通过共振传递或再吸收传递的方式传给Mn<sup>2+</sup>，使其激发到<sup>4</sup>E<sub>g</sub>-<sup>4</sup>A<sub>1g</sub>或<sup>4</sup>T<sub>2g</sub>激发态，然后弛豫到<sup>4</sup>T<sub>1g</sub>态，最终得到对应Mn<sup>2+</sup>离子<sup>4</sup>T<sub>1g</sub>→<sup>6</sup>A<sub>1g</sub>跃迁的红光发射。在这个过程中，不实用的Pr<sup>3+</sup>：<sup>1</sup>S<sub>0</sub>发射被转换成了Mn<sup>2+</sup>的可见光发射，而Pr<sup>3+</sup>级联发射过程中的第二步光子并没有受到影响，最终可见光的量子效率将大于1。

图1 a和图1 b的比较还为Pr→Mn能量传递效率的估算提供了一种简单的方法。把两个发射谱都分成两部分，一部分波长范围为300-540 nm，记作谱区A，另一部分波长范围为540-700 nm，记作谱区B。假设双掺样品谱区A中<sup>1</sup>S<sub>0</sub>发射的损失全部转换为谱区B中Mn<sup>2+</sup>的发射，再假设总的发射强度对于两个样品没有变化，即两样品的发射谱（A+B）总的积分强度可以归一化，那么，从Pr<sup>3+</sup>到Mn<sup>2+</sup>的能量传递的效率， $\eta_T$ ，可以表达为：

$$\eta_T = \frac{(B/A)_{Pr, Mn} - (B/A)_{Pr}}{1 + (B/A)_{Pr, Mn}} \quad (3-1)$$

这里B/A是谱区B与谱区A的积分强度的比值，下标“Pr”或“Pr, Mn”指示用以得出该比值的是Pr单掺样品还是Pr, Mn双掺样品。在(B/A)<sub>Pr</sub>的计算中，来自基质的弱宽带发射的贡献应该扣除。将公式3-1应用于图1 a和图1 b，得出Pr→Mn能量传递效率为43%。如果在随后的过程中，Pr<sup>3+</sup>离子<sup>1</sup>D<sub>2</sub>能级上的无辐射能量损失可以避免，那么整个体系的可见光量子效率可达143%。

## 4 结 论

光谱研究表明在对应Pr<sup>3+</sup>离子4f→5d跃迁的激发下，SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>中存在着由Pr<sup>3+</sup>向Mn<sup>2+</sup>的能量传递，该能量传递将Pr<sup>3+</sup>级联发射中不实用的<sup>1</sup>S<sub>0</sub>发射光子转换为Mn<sup>2+</sup>的红光发射，而Pr<sup>3+</sup>级联发射中第二步放出的可见光光子（<sup>1</sup>D<sub>2</sub>发射）则未受影响，从而实现了可见光发射的量子效率大于1。简单的估算表明在忽略无辐射能量损失的情况下，SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>的可见光量子效率可达143%，这意味着SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>是一种值得研究的潜在量子剪裁材料，同时也意味着在氧化物基质中实现高效的“Pr<sup>3+</sup>-Mn<sup>2+</sup>”体系量子剪裁大有潜力。不过有关SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>中Pr→Mn能量传递的机制尚不清楚，而且双掺样品中的无辐射能量损失远未达到可以忽略的程度，因此阐明Pr→Mn能量传递机理和提高量子效率还需更深入的研究工作。

## 参 考 文 献:

- [1] Piper W W, DeLuca J A, Ham F S, Cascade fluorescent decay in Pr<sup>3+</sup>-doped fluorides: Achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light [J]. J. Lumin., 1974, **8**:344-348.
- [2] Srivastava A M and Beers W W, Luminescence of Pr<sup>3+</sup> in SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: Observation of two photon luminescence in oxide lattice [J]. J. Lumin., 1997, **71**: 285-290.
- [3] Kolk E van der, Dorenbos P, Vink A P, et al., Vacuum ultraviolet excitation and emission properties of Pr<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> in MSO<sub>4</sub> (M = Ba, Sr, and Ca) and predicting quantum splitting by Pr<sup>3+</sup> in oxides and fluorides [J]. Phys. Rev. B, 2001, **64**: 195129.
- [4] Rodnyi P A, Mishin A N, and Potapov A S, Luminescence of trivalent praseodymium in oxides and fluorides [J].

Optics and Spectroscopy, 2002, **93**: 714-721.

- [5] Wegh R T, Donker H, Oskam K D, and Meijerink A, Visible quantum cutting in  $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$  through downconversion [J]. Science, 1999, **283**: 663-666.
- [6] W. Park, C. J. Summers, Y. Do, D. Park, and H Yang, Oxide-based quantum cutter---method and system [P]. US Patent, 6,669,867 B2, Dec.30, 2003.
- [7] Kolk E van der, Dorenbos P, van Eijk C W E, et al., Luminescence excitation study of the higher energy states of  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{SrAlF}_5$ ,  $\text{CaAlF}_5$ , and  $\text{NaMgF}_3$  [J]. J. Appl. Phys., 2004, **95**:7867-7872.
- [8] Kolk E van der, Dorenbos P, and van Eijk C W E, Vacuum ultraviolet excitation of  $^1\text{S}_0$  and  $^3\text{P}_0$  of  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Mg}_{11.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{19}$  and  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ [J]. J. Phys.: Condens. Matter, 2001, **13**: 5471-5486.
- [9] Srivastava A M, Doughty D A, and Beers W W, On the vacuum-ultraviolet excited luminescence of  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{LaB}_3\text{O}_6$ [J]. J. Electrochem. Soc., 1997, **144** :L190-192.

## Pr→Mn energy transfer in $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr, Mn}$

CHEN Yonghu<sup>1</sup>, SHI Chaoshu<sup>1,2</sup>, YAN Wuzhao<sup>1</sup>, QI Zeming<sup>2</sup>, FU Yibin<sup>2</sup>

(1. Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

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

**Abstract:** The luminescence of  $\text{Pr}^{3+}$  or  $\text{Mn}^{2+}$  singly doped as well as  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  codoped  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  powder microcrystalline samples were investigated using synchrotron radiation. The photon cascade emission originating from the  $^1\text{S}_0$  level was observed in the  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$  (0.1 mol%) sample upon 206 nm excitation. There are desirable spectral overlaps in the region of 330-430 nm between the emission spectra of the  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$  sample and the excitation spectra of the  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$  sample monitoring the  $\text{Mn}^{2+}$  luminescence at 640 nm. The wavelengths corresponding to transitions  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ ,  $^3\text{P}_{2,1,0}$  (405 nm) and  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$  (340 nm) of  $\text{Pr}^{3+}$  coincide very well with those corresponding to transitions  $^6\text{A}_{1g} \rightarrow ^4\text{E}_g$ - $^4\text{A}_{1g}$  (410 nm) and  $^6\text{A}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$  (350 nm) of  $\text{Mn}^{2+}$ , respectively. These spectral overlaps are in favor of the energy transfer from  $\text{Pr}^{3+}$  to  $\text{Mn}^{2+}$ , converting the first step photon from  $\text{Pr}^{3+}:\text{S}_0$  in the unpractical ultraviolet or near-ultraviolet regions into the red  $\text{Mn}^{2+}$  emission. A comparison of the room temperature emission spectra of the  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  sample with that of the  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$  sample revealed the existence of the proposed energy transfer between  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ . This conclusion about Pr→Mn energy transfer was also supported by the evidences from the low temperature (10 K) spectra and decay curves of 405 nm emission from  $\text{Pr}^{3+}$  singly doped and  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  codoped samples. The efficiency of the energy transfer was estimated to be 43% by a simple equation based on the comparison of the emission spectra of the  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  sample with that of the  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$  sample, thus a 143% quantum efficiency was achieved, suggesting an promising VUV phosphor based on  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  combination.

**Keywords:** vacuum ultraviolet (VUV); quantum cutting; photon cascade emission; energy transfer; phosphor

# NaGdFPO<sub>4</sub>、Ba<sub>2</sub>Mg(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>掺杂Ce<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>等稀土离子的VUV光谱性质的研究\*

林惠红 田梓峰 梁宏斌<sup>1)</sup> 苏锵

中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275

张国斌 符义兵

中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230026

**摘要** 研究了稀土离子(Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>)掺杂的NaGdFPO<sub>4</sub>, Ba<sub>2</sub>Mg(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>体系的真空紫外光谱性质, 结果表明NaGdFPO<sub>4</sub>, Ba<sub>2</sub>Mg(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>体系在172nm左右有较强吸收, 是合适的PDP荧光粉基质材料。

**关键词** NaGdFPO<sub>4</sub> Ba<sub>2</sub>Mg(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> VUV 发光性质

## 1 前言

由于稀土激活的荧光粉在大屏幕等离子显示和免除金属汞污染的无汞荧光灯有着很好的应用前景, 在不同化合物体系中稀土激活的真空紫外光谱性质的研究受到越来越多的关注。目前商用的PDP荧光粉主要是: 红粉(Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, 绿粉Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>和蓝粉BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>, 这些荧光粉在实际应用中存在色纯度、余辉时间、光衰等不同方面的缺点。合适的PDP荧光粉必须有在147 nm 和 172 nm 处的真空紫外(VUV, vacuum ultraviolet)区有较强的吸收; 荧光粉有较强的热稳定性和耐真空紫外光子轰击能力; 荧光粉在真空紫外光激发下有强的发射光以及合适的色纯度、荧光寿命和强的抗光衰能力。

已有研究发现, 通过量子剪裁的双光子发射是实现高光效PDP荧光粉的有效手段, 而目前实现量子剪裁大多出现在氟化物体系中, 可是氟化物在147 nm 和 172 nm 的真空紫外区没有明显的吸收, 而且化学稳定性较差, 因此我们选取在140—180 nm 的真空紫外区有较强吸收又有较强热稳定性的稀土氟氧三元体系来研制PDP用荧光粉。此外, 多数硼酸盐体系在140—180 nm 的真空紫外区有较强吸收, 因此Ba<sub>2</sub>Mg(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>也可能是一类用来研究PDP用荧光粉的较好体系。本文通过高温固相合成方法制备了掺入Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup>的NaGdFPO<sub>4</sub>, Ba<sub>2</sub>Mg(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>发光材料, 并利用国家同步辐射(NSRL)光源测试了这些发光材料在VUV波段的光谱性质, 结果表明, NaGdFPO<sub>4</sub>, Ba<sub>2</sub>Mg(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>发光材料在172nm附近都有较强的吸收, 是有潜力的PDP用荧光粉基质材料。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NaGdFPO<sub>4</sub> 掺入Ce<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>的发光性质<sup>[1]</sup>

图1是GdPO<sub>4</sub>和NaGdFPO<sub>4</sub>两种基质的激发和发射光谱图, GdPO<sub>4</sub>氟化为NaGdFPO<sub>4</sub>之后, 其基质

\* 国家自然科学基金(20571088)和教育部同步辐射研究生创新基金(20041226S)资助

1) E-mail: [cesbin@mail.sysu.edu.cn](mailto:cesbin@mail.sysu.edu.cn)

吸收带峰值从 155 nm 红移到 166 nm 处, 更接近 172 nm 的 PDP 应用激发波长。

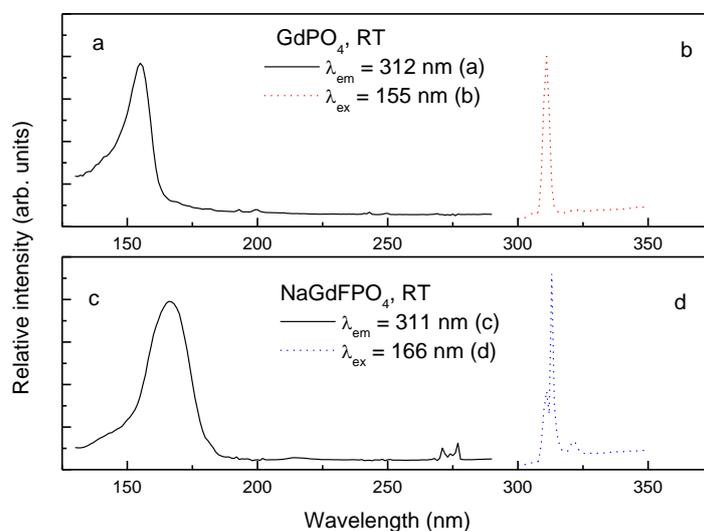


图 1 GdPO<sub>4</sub> 和 NaGdFPO<sub>4</sub> 的 VUV 激发光谱和 VUV 激发下的发射光谱

图 2 是荧光粉 GdPO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup> 和 NaGdFPO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup> 的激发和发射光谱图, 对于氟化以后的 NaGdFPO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup> 发光材料, Ce<sup>3+</sup> 离子的 5d 能级比在氟化前的 GdPO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup> 中能量降低, 氟化前后 Ce<sup>3+</sup> 离子的 5d 能级变化与基质吸收带能量变化有相同的规律。

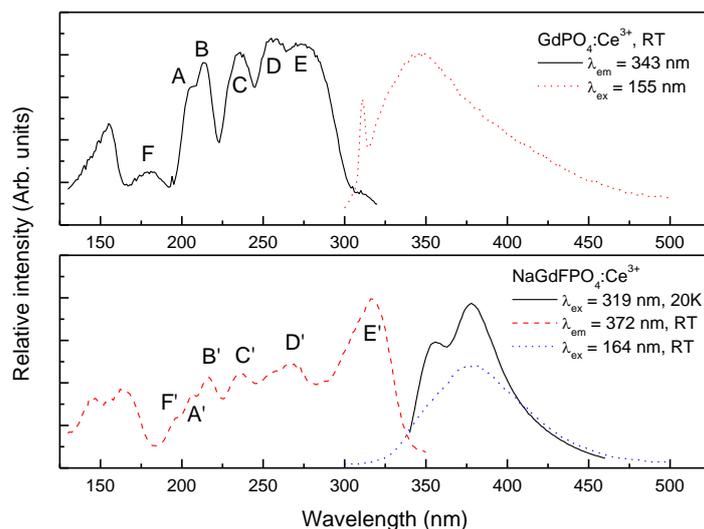


图 2 GdPO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup> 和 NaGdFPO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup> 的激发和发射光谱图

图 3 是荧光粉 GdPO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup> 和 NaGdFPO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup> 和商用绿粉 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Mn<sup>2+</sup> 的激发和发射光谱图, 对于氟化以后的 NaGdFPO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup> 荧光粉, 其 172 nm 处的吸收增强, 其绿光发射强度也有

较大增强。与商用绿粉  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  相比，余辉时间有较大缩短。

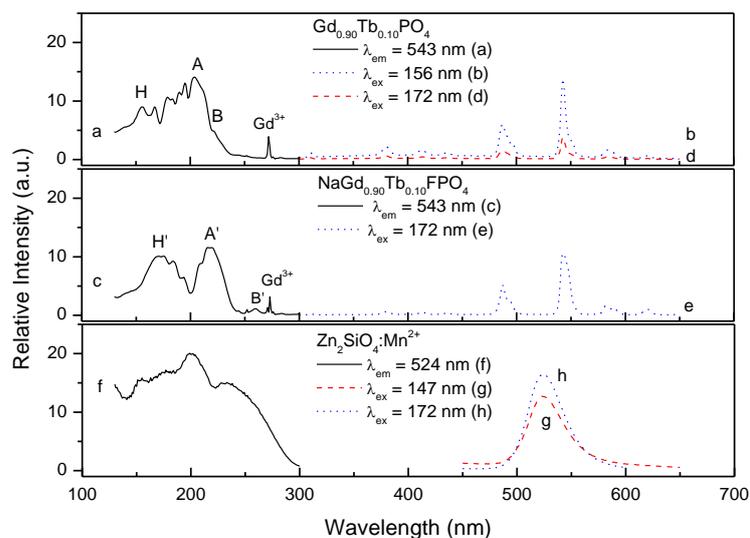


图 3  $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{NaGdFPO}_4:\text{Tb}^{3+}$  和商用绿粉  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  的激发和发射光谱图

## 2.2 $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ 掺入 $\text{Ce}^{3+}$ 的发光性质<sup>[2]</sup>

图 4 是实验测得的 20 K 和室温下掺入  $\text{Ce}^{3+}$  离子的  $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$  荧光粉在 130—350 nm 范围的激发光谱。从图 4 可以清晰地观察到  $\text{Ce}^{3+}5d$  轨道的分裂，低温下 (20K) 分裂现象更加明显。吸收带 A, B 属于基质的吸收，分别位于 145nm、171nm 附近。吸收带 C、D、E、F、G 属于  $\text{Ce}^{3+}5d$  轨道分裂所对应的峰，分别位于 213nm、222nm、255nm、273nm 和 291nm。

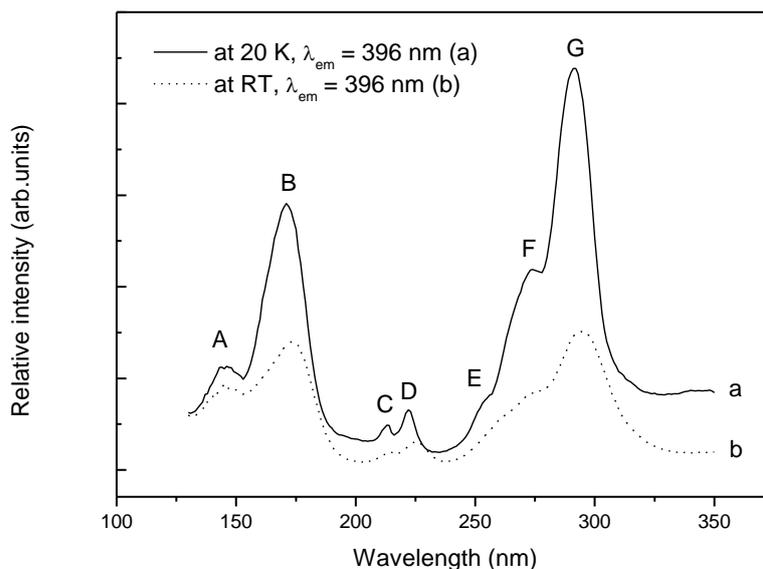


图 4  $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{MgCe}_x\text{Na}_x(\text{BO}_3)_2$  ( $x=0.05$ ) 在 20K 和室温下的 VUV 激发光谱图

图 5 是  $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{MgCe}_x\text{Na}_x(\text{BO}_3)_2$  ( $x=0.05$ ) 在低温 (20K) 和室温下的发射光谱。从图中可以看出掺入  $\text{Ce}^{3+}$  离子的  $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$  最大发射位于 395nm 左右。同时在图中可以观察到低温下  $\text{Ce}^{3+}$  离子的发射强度要比室温下的强。

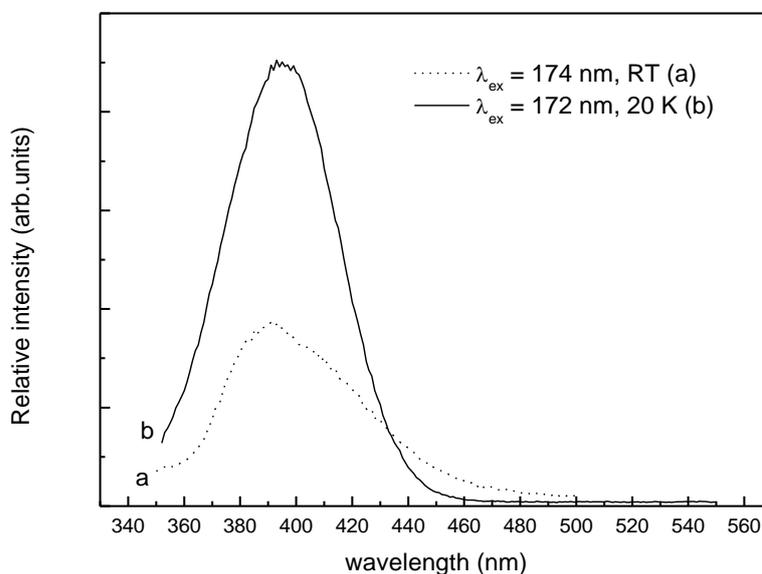


图 5  $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{MgCe}_x\text{Na}_x(\text{BO}_3)_2$  ( $x=0.05$ ) 在低温 (20K) 和室温下的发射光谱

### 3 结论

$\text{NaGdFPO}_4$  体系掺杂稀土离子较  $\text{GdPO}_4$  体系在 172nm 左右有更强吸收, 对于掺杂离子  $\text{Tb}^{3+}$  而言, 发光强度也有较大改善。 $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$  基质在 VUV 波段有较好的吸收, 特别是在 147nm 和 172nm 附近吸收最强。研究的化合物可能是一类有希望的 PDP 用荧光粉基质材料。

#### 参考文献 (References)

1. Zifeng Tian, Hongbin Liang, Huihong Lin, Qiang Su, Bei Guo, Guobin Zhang, Yibing Fu. Luminescence of  $\text{NaGdFPO}_4:\text{Ln}^{3+}$  after VUV excitation: A comparison with  $\text{GdPO}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tb}$ ), *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179: 1356 – 1362.
2. Huihong Lin, Hongbin Liang, Zifeng Tian, Qiang Su, Hanyu Xie, Jinfu Ding, Guobin Zhang, Yibing Fu. VUV-vis luminescence of dibarium magnesium orthoborate  $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$  doped with  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  ions. *Journal of Materials Research*, 2006, 21(4): 864 – 869.

VUV-Vis luminescence of  $\text{NaGdFPO}_4$  and  $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$  doped with  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}$

=Ce, Tb)\*

Huihong Lin, Zifeng Tian, Hongbin Liang<sup>1)</sup>, and Qiang Su

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

Guobin Zhang and Yibing Fu

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

Abstract: The optical properties of NaGdFPO<sub>4</sub> and Ba<sub>2</sub>Mg(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> doped with Ln<sup>3+</sup> (Ln =Ce, Tb) were investigated in vacuum-ultraviolet-vis range. It is proposed that host-related absorption station in about 172nm in NaGdFPO<sub>4</sub> and Ba<sub>2</sub>Mg(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, therefore, it is advantageous for absorption, the excitation energy in PDP devices.

Keywords: NaGdFPO<sub>4</sub> Ba<sub>2</sub>Mg(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> VUV luminescence

---

\* Supported by National Natural Science Foundation of China (20571088) and National Synchrotron Radiation Laboratory innovation foundation of Ministry of Education of China (20041226S)

1) E-mail: [cesbin@mail.sysu.edu.cn](mailto:cesbin@mail.sysu.edu.cn)

# 燃烧法制备 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 绿色 PDP 用荧光粉的光谱性能研究

夏天, 庄卫东\*, 崔向中, 张熙莹, 滕晓明

(稀土材料国家工程研究中心 北京有色金属研究总院 北京, 100088)

**摘要:** 本文采用燃烧法制备了 PDP 用  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  绿色荧光粉, 分别以 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、真空紫外发射和激发光谱对样品进行了表征。XRD 分析表明, 样品呈现出单一的六方  $Zn_2SiO_4$  晶相; 从 SEM 图像中可以看到荧光粉具有薄片状结构; 真空紫外线 (147nm 和 172nm) 激发下, 室温下测量的真空紫外发射光谱展示了在 525nm 处有一宽的发射带, 对应  $Mn^{2+}$  离子  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  特征跃迁; 激发光谱中在 208nm 和 242nm 附近处有两个强激发峰, 对应于电荷迁移态的吸收跃迁。

**关键词:** PDP; 真空紫外; 电荷迁移态

## 1 引言

在众多无机硅酸盐荧光材料中, 硅酸锌锰因为有着高的发光效率、优良的色纯度以及好的化学稳定性, 而广泛应用于荧光灯、阴极射线 (CRT) 以及等离子平板显示 (PDP) 等领域中<sup>[1-2]</sup>。很多研究关注于新的合成方法和优化基质、助熔剂的种类来提高硅酸锌锰荧光粉的物理、化学及发光性质<sup>[3-4]</sup>。

就目前为止, 商业上的硅酸锌锰绿色荧光粉主要是采用固相法制备的。然而, 固相法有一些不利之处, 比如, 需要高的温度合成, 难于控制颗粒尺寸以及形貌等。因此, 为了克服固相法带来的缺点, 尝试采用一些新的合成方法, 比如, 溶胶-凝胶法<sup>[5]</sup>, 水热法<sup>[6]</sup>以及沉淀法<sup>[7]</sup>等来合成硅酸锌锰绿色荧光粉。

本文采用燃烧法来制备硅酸锌锰荧光粉, 详细研究了不同掺杂浓度荧光粉的发光性质以及红外光谱等性能。

## 2 实验部分

按一定的摩尔比称取原料, 分别将  $ZnO$  和  $MnCO_3$  溶解于一定量的硝酸中, 然后两者混合, 加入  $SiO_2$  纳米粉末, 不断搅拌, 再将溶解于少量水的尿素加入上述溶液中, 作为燃烧剂, 尿素含量分别为 0.5%、0.7%、1.0% 以及 1.6%, 混合搅拌成糊状, 放于蒸发皿中; 当马弗炉温度为 550°C 时, 放入其中, 可观察到剧烈的燃烧反应; 最后, 经过 1050°C 的 C 还原后得到所需的样品。

采用 X' Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行晶体结构分析, 实验管压为 40kV, 管流为 40mA, Cu 靶; 采用 JSM-6400, JEOL 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察粉体的形貌; 在中国科技大学国家同步辐射实验真空紫外站对样品进行真空紫外发射和激发光谱测试。

---

国家同步辐射创新基金的资助 (NO. 200412113S) \*联系人: [wdzhuang@126.com](mailto:wdzhuang@126.com)

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 测量

图 1 给出了  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  荧光粉的 XRD 谱。参照 JCPDS 卡片 (NO. 36-1485), 从图中可以看到, 样品具有单一的六方  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  晶相<sup>[8]</sup>。同时可以看出, 经过  $1050^\circ\text{C}$  热处理的样品, 具有很好的结晶度, 这比固相法合成要低  $200^\circ\text{C}$  左右。

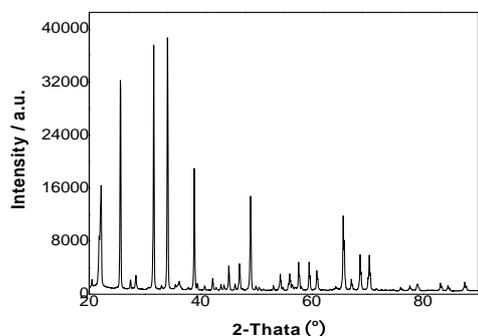


图 1  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  荧光粉的 XRD 谱

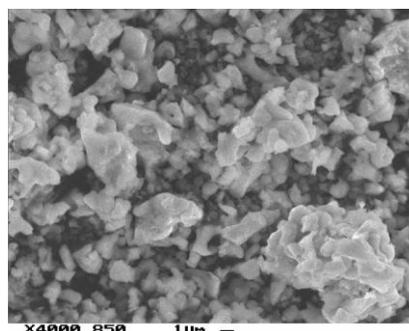


图 2  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  荧光粉的 SEM 照片

### 3.2 SEM 测量

图 2 展示了经过  $1050^\circ\text{C}$  热处理  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  荧光粉的 SEM 照片。从图中可以看到, 样品具有不规则的薄片状, 且有少许团聚现象, 粒子尺寸在  $1\sim 3\ \mu\text{m}$  之间。

### 3.3 真空紫外发射光谱测量

图 3 室温下, 给出了在  $147\text{nm}$  激发下的不同  $\text{Mn}^{2+}$  离子掺杂浓度  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  荧光粉的绿色发射光谱。在波长为  $525\text{nm}$  附近处的最大发射波长, 对应  $\text{Mn}^{2+}$  离子的  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  宇称禁戒特征跃迁<sup>[9]</sup>。从图中也可看出, 随着掺杂浓度的增长, 发射强度增强, 当掺杂浓度为  $0.7\text{mol/mol}$  时, 发射强度达到最大, 此后呈现出下降的趋势。

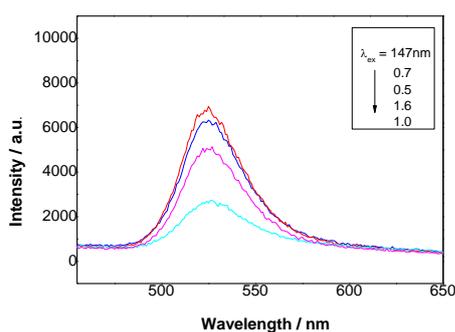


图 3  $147\text{nm}$  激发下  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  荧光粉的发射光谱

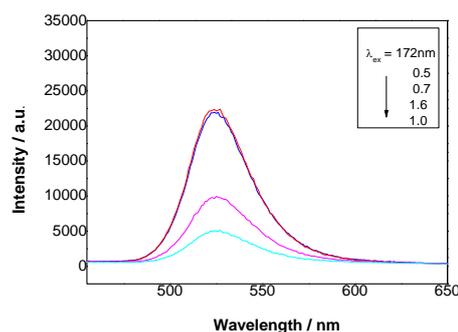


图 4  $172\text{nm}$  激发下  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  荧光粉的发射光谱

图 4 是室温下, 在  $172\text{nm}$  激发下,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  荧光粉的绿色发射光谱。从图中可以看出, 不同掺杂浓度的发射光谱同  $147\text{nm}$  激发下的发射强度呈现出相同的趋势, 最大发射强度仍然在  $525\text{nm}$  处附近。

### 3.4 真空紫外激发光谱测量

图 5 给出了室温下，在 525nm 监测下，不同  $Mn^{2+}$  离子掺杂浓度的  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  荧光粉的激发光谱。从图中可以看到，在 150nm 到 300nm 之间，呈现出一个宽带，分别在 208nm 和 242nm 附近处有两个强的宽带激发峰，对应着  $Mn^{2+}$  离子的基态到导带的电荷迁移态跃迁<sup>[10]</sup>。此外，随着掺杂浓度的不同，可以看出，各个激发峰强度变化趋势和上面的发射光谱（图 3 和图 4）强度的变化趋势基本一致。

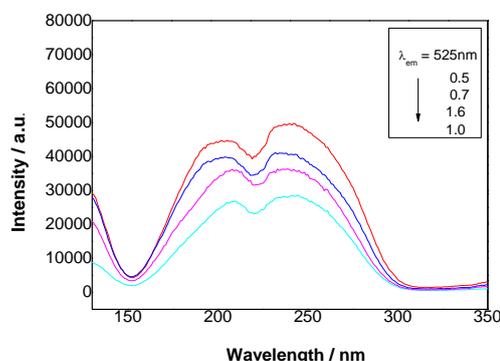


图 5 在 525nm 监测下， $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  荧光粉的激发光谱

## 4 结论

本文采用燃烧法制备了 PDP 用  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  绿色荧光粉。XRD 分析表明，样品呈现出单一的  $Zn_2SiO_4$  晶相；SEM 图像中可以看到荧光粉具有不规则的薄片状结构；147nm 和 172nm 激发下，室温下测量的发射光谱展示了在 525nm 处有一宽的发射带，与  $Mn^{2+}$  离子  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  特征跃迁相对应；525nm 监测下激发光谱中在 208nm 和 242nm 附近处有两个激发峰，对应着电荷迁移态吸收跃迁。

### 致谢

- 1、感谢同步辐射创新基金的资助 (NO. 200412113S)。
- 2、样品的真空紫外激发光谱和发射光谱在中国科技大学国家同步辐射实验真空紫外站进行测试。

### 参考文献

- [1] A. Morell, N. El Khiati, Green phosphor for large plasma TV screens, J. Electrochem. Soc. 140 (7) (1993) 2019 - 2021.
- [2] D. J. Robbins, N. S. Caswell, P. Avouris, E. A. Giess, I. F. Chang, D. B. Dove, A discussion model for electron-hole recombination in  $Zn_2SiO_4:(Mn, As)$  phosphor, J. Electrochem. Soc. 132 (11) (1985) 2784 - 2793.
- [3] I. F. Chang, J. W. Brownlow, T. I. Sun, J. S. Wilson, Re-nement of zinc silicate phosphor synthesis, J. Electrochem. Soc. 136 (11) (1989) 3532 - 3535.
- [4] P. Thilulouse, E. A. Giess, I. F. Chang, Investigation of thermally stimulated luminescence and its description by a tunneling model, J. Appl. Phys. 53 (12) (1982) 9015 - 9020.
- [5] Q. H. Li, S. Komarneni, R. Roy, Control of morphology of  $Zn_2SiO_4:Mn$  by hydrothermal preparation, J. Mater. Sci. 30 (9) (1995) 2358 - 2363.

- [6] E.S. Park, T.H. Cho, H.J. Chang, The photoluminescence properties of  $Zn_2SiO_4:Mn$  green phosphor by various activators, *Appl. Chem.* 1 (2) (1997) 406 - 409.
- [7] Tae Hwan Cho, Ho Jung Chang. Preparation and characterizations of  $Zn_2SiO_4:Mn$  green phosphors, *Ceramics International* 29(2003)611-618.
- [8] M. S. Kwon, C. J. Kim. Sol-gel synthesis and green luminescence of nanocrystalline  $Zn_2SiO_4:Mn$  phosphor. *Journal of Materials Science* 40(2005)4089-4091.
- [9] T.I. Thristov, N.V. Popovich, S.S. Galaktionov, N.P. Soshchin, Preparation of zinc silicate luminous phosphors by the sol - gel synthesis of technique, *Inorg. Mater.* 32 (1) (1996) 80 - 84.
- [10] R. Morimo, R. Monchinaga, K. Nakamura, Preparation and characterization of a manganese activated zinc silicate phosphor by fume pyrolysis of an alkoxide solution [ $Zn_2SiO_4:Mn$ ], *Mater. Res. Bull.* 29 (7) (1994) 751.

## Combustion Preparation and Spectra Properties $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ green phosphors for PDP

T. Xia, W. D. Zhuang\*, C.Z. Cui, X.Y. Zhang, X.M. Teng

*(National Engineering Research Center for Rare Earth Materials ,Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing China, 1000,)*

### Abstract

In this paper, the green phosphors of  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  were prepared combustion reactions. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscope (SEM), vacuum ultraviolet (VUV) spectra and ultraviolet (UV) spectra. XRD pattern revealed the pure hexagonal phase of  $Zn_2SiO_4$ . SEM image illustrated the thin slice structures and the particles sizes were between 1 and  $3\mu m$ . At room temperature, the phosphors showed the strong broad-band peaks at 525nm which corresponded to the  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  transitions of  $Mn^{2+}$  ions under 147nm and 1724nm excitation, The excitation spectra illustrated two strong absorption peaks at around 208nm and 242nm which were ascribed to the charge transfer states under 525nm monitor.

**Keywords:** PDP; Vacuum ultraviolet; Charge transfer states

---

Synchrotron Radiation fund of Innovation Project of Ministry of Education (No. 20041213S)  
Correspondent: wdzhuang@126.com

# Zn, Cd 对 CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> 的发光性质的影响

沈雷军<sup>1\*</sup>, 赵增祺<sup>1</sup>, 韩莉<sup>1</sup>, 周永勃<sup>1</sup>, 万作波<sup>1</sup>, 张国斌<sup>2</sup>, 张丹红<sup>2</sup>

(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:** 采用高温固相反应合成 CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup>、Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>、Ca<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3-x</sub>Cd<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> (x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.1) 红色系列粉末状发光材料。经 X 射线衍射检测其结构, CaTiO<sub>3</sub> 结构为正交晶系, 其结果与 JCPDS 标准卡(42-423)相符。Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 结构属立方晶系, 结果与 JCPDS 标准卡(25-1164)一致。Ca<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3-x</sub>Cd<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> (x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.1) 由两种物相组成, 一种为 CaTiO<sub>3</sub>, 另一种为 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>。检测了材料的激发光谱和发射光谱。发现, 在 CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> 中加入适量 Zn 可形成 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 相, 使材料的激发光谱在 324nm 附近的吸收增强。少量 Cd 可进入 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 晶格, 增强激发光谱在 324nm 附近的吸收, 同时提高发射光谱的强度; 但过量的 Cd 的加入会导致发射光谱强度下降。

**关键词:** 钛酸钙; Cd; 发光

1997 年 Dillo<sup>[1]</sup> 等首次报道了 CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> 的红色长余辉特性, 作为一种新型的红色长余辉材料体系, 稀土激活的碱土钛酸盐系列长余辉材料近年来研究非常活跃。Pr<sup>3+</sup> 激活的 CaTiO<sub>3</sub> 红色发光具有较长的余辉时间, 基质化学性能稳定。

研究表明, CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> 本身就是一种具有良好的发光性能的红色长余辉材料, 这是由于 Pr<sup>3+</sup> 进入基质晶格取代 Ca<sup>2+</sup> 格位后形成红色发光中心; 另一方面, Pr<sup>3+</sup> 对 Ca<sup>2+</sup> 的不等价电荷取代形成异价离子掺杂晶格结构, 为保持电中性, 晶格中形成了阳离子空穴。另外, 材料制备过程中会有部分 Pr<sup>3+</sup> 被氧化生成 Pr<sup>4+</sup>, 出现电子陷阱中心。可见, Pr<sup>3+</sup> 所形成的空穴陷阱和 Pr<sup>4+</sup> 形成的电子陷阱, 是 CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> 体系产生长余辉特性的主要原因。由此可见, 影响钛酸盐体系的红色长余辉发光性能的因素有两个方面, 首先是 Pr<sup>3+</sup> 的掺入量和掺杂方式; 其次是其他共掺杂离子对两种陷阱数量及能级深度的影响作用。为获得具有良好发光性能的红色长余辉发光材料国内外学者围绕这两个方面开展了大量的研究工作<sup>[3~8]</sup>。

以 CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> 为代表的碱土钛酸盐红色长余辉发光材料, 稳定性好, 且发光颜色纯正。研究其发光机制并寻找提高余辉性能的有效途径对新型红色长余辉材料的研究具有重要意义。但目前这一体系存在的最大缺点就是发光亮度还不够, 且余辉时间还不能达到实际应用要求, 可见光区的激发强度也有待进一步提高。

## 1 实验

### 1.1 样品的制备

采用高温固相反应合成样品: 按一定的摩尔比, 称取固体 CaCO<sub>3</sub> (AR)、ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (AR)、3CdSO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O (AR)、Pr<sub>7</sub>O<sub>11</sub> (99.99%) 等试剂, 在玛瑙研钵中充分研磨混合均匀, 倒入刚玉坩埚, 置于二硫化钼高温电阻炉内升温至 1300~1350℃, 灼烧 4~6 小时合成。并用 1: 1 的盐酸

处理样品。

## 1.2 性质测试

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

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

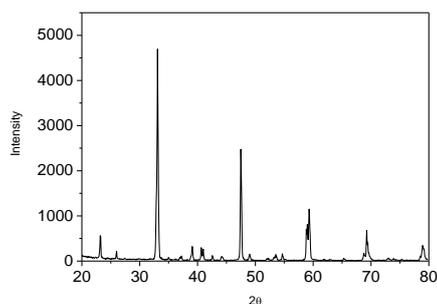


图 1. 掺  $\text{Pr}^{3+}$  的  $\text{CaTiO}_3$  的 XRD 图

Fig.1 XRD spectrum of  $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$

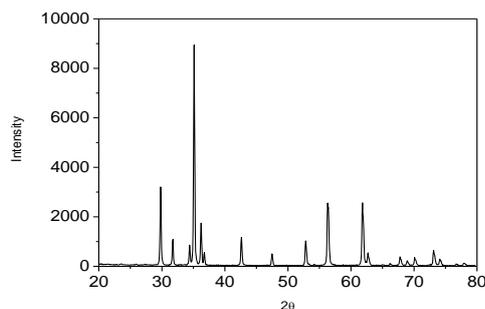


图 2. 掺  $\text{Pr}^{3+}$  的  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  XRD 图

Fig.2 XRD spectrum of  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4: \text{Pr}^{3+}$

图 1. 为掺  $\text{Pr}^{3+}$  的  $\text{CaTiO}_3$  的 XRD 图，从图中看出，合成产物是单一  $\text{CaTiO}_3$  物相，结构为正交晶系，其结果与 JCPDS 标准卡（42-423）相符。图 2. 为掺  $\text{Pr}^{3+}$  的  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  XRD 图，合成产物为单一  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  物相，结构属立方晶系，结果与 JCPDS 标准卡（25-1164）一致。

图 3. 为不同浓度的 Cd 取代 Zn 的  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.1$ ) XRD 图，分析结果表明，合成产物中由两种物相组成，一种为  $\text{CaTiO}_3$ ，另一种为  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ 。少量 Cd 的加入并不改变  $\text{CaTiO}_3$  和  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  的结构，而是进入  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  晶格，取代 Zn 的位置。

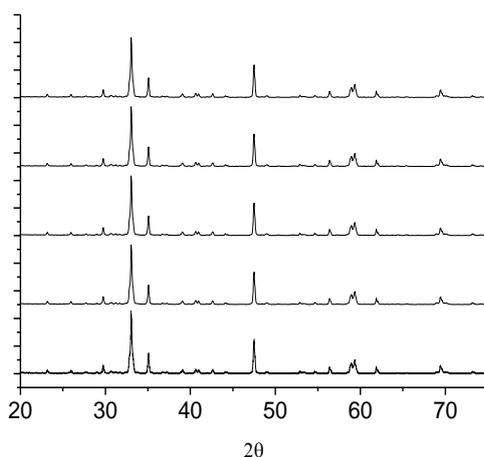


图 3.  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.1$ ) XRD 图

Fig.3 XRD patterns of  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.1$ )

### 2.2 光谱分析

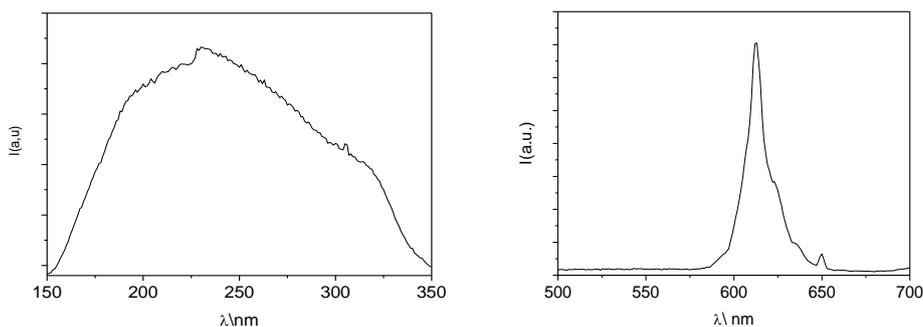


图 4. CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup>的激发光谱和发射光谱

Fig.4 Excitation spectrum and emission spectrum of CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup>

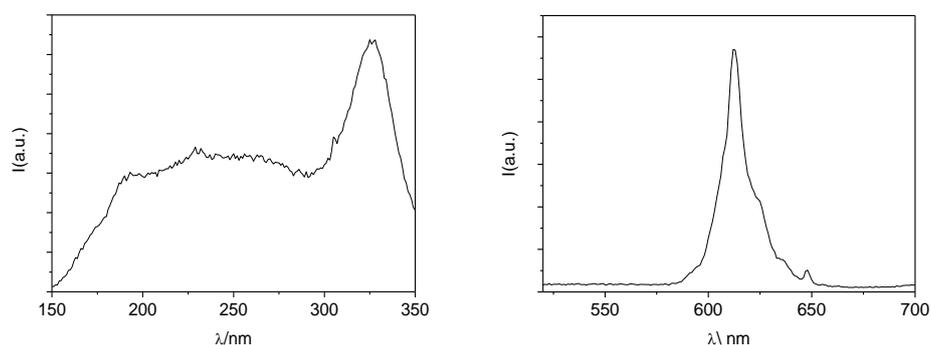


图 5. Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>的激发光谱和发射光谱

Fig.6 Excitation spectrum and emission spectrum of Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>

图 4. 为 CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup>的激发光谱和发射光谱, 从图中看出, 在 150nm-350nm 范围内, CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup>的激发光谱有两个峰, 其中一个为宽带峰, 峰值在 230nm 左右, 另一峰位于 321nm 附近, 同属于 O (2p) → Ti (3d) 带间跃迁; 发射光谱主峰在 613nm 附近, 对应于 Pr<sup>3+</sup>的 <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>特征发射, 这与 Diallo<sup>[1, 2]</sup>的结果一致。图 5. 为 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup> 的激发光谱和发射光谱, 图中显示, 在 150nm-350nm 范围内, 激发光谱同样由两部分组成, 前者较平缓, 峰值在 229nm 左右, 与 CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup>的 230nm 的激发峰相似, 而在 324nm 附近出现一个明显的锐峰, 可见, 在 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>中, O (2p) → Ti (3d) 带间跃迁在 324nm 附近吸收较强。这是因为在 CaTiO<sub>3</sub>中, Ca 与 O、Ti 之间形成 Ca-O-Ti 离子、共价键对, 在 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>中, Zn、O、Ti 之间形成 Zn-O-Ti 离子、共价键对, 由于 Zn 的电负性 (1.65) 比 Ca 的电负性 (1.00)<sup>[10]</sup>大, 而使 Zn-O-Ti 相对 Ca-O-Ti 来说, O-Ti 间键能降低, 从而使 O (2p) → Ti (3d) 带间跃迁较为容易, 在较低能量区域 (324nm) 产生较强的吸收。

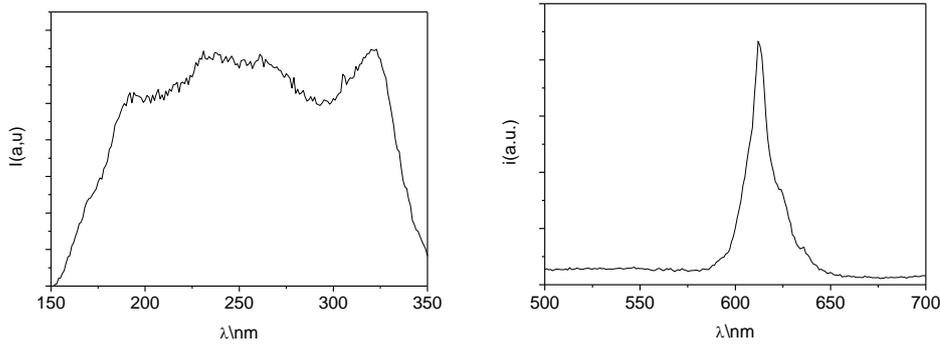


图 6.  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_3: \text{Pr}^{3+}$  的激发光谱和发射光谱

Fig.6 Excitation spectrum and emission spectrum of  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_3: \text{Pr}^{3+}$

图 6. 为  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_3: \text{Pr}^{3+}$  的激发光谱和发射光谱，图中峰值在 229 nm 附近的宽带激发峰和峰值在 324 nm 左右的激发峰都比较明显，与图 4.、图 5. 相比较，应该为  $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4: \text{Pr}^{3+}$  激发光谱叠加的结果。用 230nm 和 325nm 作为激发波长激发样品，产生较强的红色光，发射光谱为一锐峰，峰值位于 612nm 附近，对应于  $\text{Pr}^{3+}$  的  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  特征发射，可见，基质对  $\text{Pr}^{3+}$  离子具有能量传递。

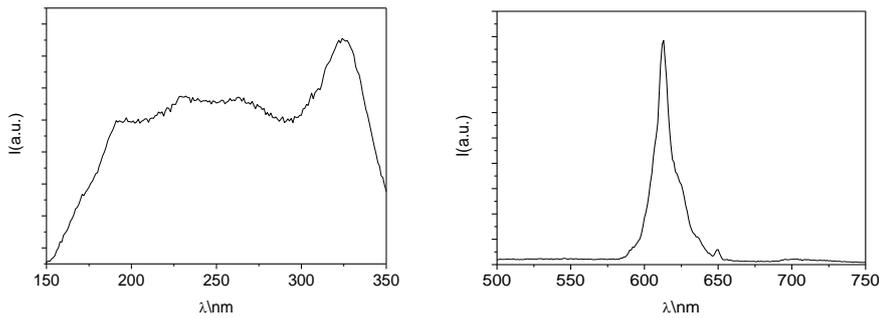


图 7.  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3-x}\text{Cd}_x\text{O}_3: \text{Pr}^{3+}$  的激发光谱和发射光谱

Fig.7 Excitation spectrum and emission spectrum of  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3-x}\text{Cd}_x\text{O}_3: \text{Pr}^{3+}$

图 7. 为  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  的激发光谱和发射光谱。我们看到激发光谱在 150nm–350nm 范围内仍然有两个峰，前者为一宽带，较平缓，峰值位于 230nm 附近，后者较窄，峰值在 324nm 左右。与图 6. 相比，位于 324nm 的窄峰的强度明显提高。在  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  中，Cd 的加入不改变  $\text{CaTiO}_3$  和  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  的结构，而是取代 Zn 的位置进入  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  晶格，与 Ti、O 形成 Cd–O–Ti 离子、共价键对；Cd 和 Zn 属同族元素，Cd 的电负性 (1.69) 比 Zn (1.65) 大<sup>[10]</sup>，因此，Cd 取代部分 Zn 后，使 O–Ti 间的键能降低，O (2p)  $\rightarrow$  Ti (3d) 带间跃迁在较低能量区域 (324nm) 产生较强的吸收。

表 1.  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.1$ ) 的激发光谱和发射光谱峰值和强度

Table1 Excitation spectra peak position, emission spectra peak position and intensities of

$\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$ )

X	发射光谱 ( $\lambda_{ex1}=325\text{nm}$ )		激发光谱 峰值 $\lambda_{ex1}/\text{nm}$	激发光谱 强度 I/a. u.	发射光谱 ( $\lambda_{ex2}=230\text{nm}$ )		激发光谱 峰值 $\lambda_{ex2}/\text{nm}$	激发光谱 强度 I/a. u
	峰值 $\lambda_{em}/\text{nm}$	强度 I/a. u.			峰值 $\lambda_{em}/\text{nm}$	强度 I/a. u.		
0	612.37	9736.47	323.25	8475.00	611.88	8644.41	230.99	8430.00
0.01	612.32	13567.05	324.31	11057.05	612.09	88851.76	232.45	10504.70
0.03	612.79	14967.05	323.78	12596.74	612.36	8925.88	228.68	11128.54
0.05	612.79	14470.00	322.24	9431.17	613.06	5541.17	230.46	11039.11
0.07	612.58	19735.29	324.55	17242.35	612.79	9983.52	232.57	12048.82
0.09	612.78	18051.36	323.24	15642.66	612.79	9577.35	230.81	12063.95
0.1	612.79	17110.00	323.78	14552.94	612.79	9489.41	228.92	12073.52

发射光谱为一锐峰，峰值位于 612nm 附近，对应于  $\text{Pr}^{3+}$  的  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  特征发射。表 1. 列出了  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.1$ ) 的激发光谱和发射光谱峰值和强度。表中显示，随着 Cd 的加入量  $x$  从 0 增加到 0.07，发射光谱强度逐渐增加，在  $x=0.07$  时达到最大值，然后随着  $x$  的增加发射光谱强度逐渐下降。由于  $\text{Cd}^{2+}$  (包括  $\text{Zn}^{2+}$ ) 的引入增强了基质在 324nm 附近的吸收，而  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f \rightarrow 5d$  跃迁的吸收峰位于 367nm 附近<sup>[3]</sup>，增强 324nm 附近的吸收，会增强基质对  $\text{Pr}^{3+}$  离子的能量传递，因此使发射光谱强度增加；而  $\text{Cd}^{2+}$  的离子半径 (0.97) 比  $\text{Zn}^{2+}$  的离子半径 (0.74) 大<sup>[10]</sup>，过多的 Cd 的加入取代 Zn 的格位，会影响  $\text{Pr}^{3+}$  离子进入晶格产生跃迁，从而导致发射光谱强度下降。

### 3. 结论

1 合成的  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.1$ ) 产物由两种相组成，分别为  $\text{CaTiO}_3$  和  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ 。少量 Cd 的加入并不改变  $\text{CaTiO}_3$  和  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  的结构，而是进入  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  晶格，与其形成了完全互溶的固溶体。

2. 在  $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  中加入适量 Zn (如合成  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_3: \text{Pr}^{3+}$ ) 可形成  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  相，使材料的激发光谱在 324nm 附近的吸收增强。

3.  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.1$ ) 中，选择适当的 Cd 加入量  $x$ ，可增强激发光谱在 324nm 附近的吸收，增强基质对  $\text{Pr}^{3+}$  离子的能量传递，从而提高发射光谱的强度；但过量的 Cd 的加入会导致发射光谱强度下降。

### 参考文献:

- [1] Diallo P T, Boutinaud P, Mahiou R, et al. Red luminescence in  $\text{Pr}^{3+}$ -doped calcium titanates [J]. Phys. Status. Solidi. (a), 1997, 160(1): 255
- [2] Diallo P T, Jeanlouis K, Boutinaud P, et al. Improvement of the optical performance of  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{CaTiO}_3$ [J]. J.Alloys Comp.,2001,(323-324) : 218
- [3] 李治霞, 张玉奇, 廖亮。  $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  的合成及发光特性[J]。重庆大学学报, 2004, 27 (7): 53。
- [4] 杨志平, 郭智, 王文杰, 等。  $\text{Pr}^{3+}$  摩尔浓度对  $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  红色长余辉材料的影响[J]。功能材料与器件学报, 2003, 9 (4): 473。

- [5] 杨志平, 王文杰, 郭智, 等. 红色长余辉材料  $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  中两种电子陷阱的研究[J]. 光电子. 激光, 2004, 15 (3): 332.
- [6] Zhang Xiyan, Cheng Guang, Mi Xiaoyun, et al. Preparation and long persistence red luminescence of  $\text{M}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  ( $\text{M}=\text{Mg}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) [J]. J. Rare Earths, 2004, 22(1): 137.
- [7] 杨志平, 郭胜超, 郭智, 等. 锌对  $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  发光亮度和余辉时间的影响[J]. 中国稀土学报, 2002, 20: 42.
- [8] 廉世勋, 林建华, 苏勉曾.  $\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}, \text{R}^+$  ( $\text{R}^+=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ag}^+$ ) 的合成和发光性质 [J]. 中国稀土学报, 2001, 19 (6): 602.
- [9] 李成宇, 苏锵, 邱建荣. 稀土元素掺杂长余辉发光材料研究的最新进展[J]. 发光学报, 2003, 24 (1): 19.
- [10] 张祥林著. 无机化学 (第二版) [M]. 湖南: 湖南教育出版社, 1984.

## The Effect of Zn, Cd on the Luminescent Properties of $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$

Shen Leijun<sup>1</sup>, Zhao Zengqi<sup>1</sup>, Han Li<sup>1</sup>, Zhou Yongbo<sup>1</sup>, Wan Zuobo<sup>1</sup>, Zhang Guobin<sup>2</sup>, Zhang Danhong<sup>2</sup>  
 (1. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014010, 2. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029)

**Abstract:** The samples of  $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4: \text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.1$ ) were synthesized by the conventional solid state reaction. XRD measurements confirmed that the prepared  $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  and the  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4: \text{Pr}^{3+}$  belonged to orthorhombic structure according with JCPDS card (42-423) and cubic structure according with JCPDS card (25-1164), respectively. The XRD profile of the  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.1$ ) showed the two phases which were  $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4: \text{Pr}^{3+}$  respectively.

The excitation spectra of  $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  were located at 150nm-350nm, and composed of two continuous zone: the first one originated about 230nm, the second one originated around 321nm. Both hailed from the absorption of the transition  $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Ti}(3d)$ .

The excitation spectra of  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4: \text{Pr}^{3+}$  around 324nm differed from that of  $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$ , and the excitation spectra of  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  showed the characteristics of both the  $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  and the  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4: \text{Pr}^{3+}$ , which indicated the effect of substitution or partial substitution of Zn for Ca on the luminescent properties of  $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$ . In contrast with the  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$ , the excitation spectra of  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.1$ ) was intensified at the narrow peak about 324nm, which indicated

the effect of partial substitution Cd for Zn on the luminescent properties of  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ .

The all emission spectrums had a sharp peak of  $\text{Pr}^{3+}$  about 612nm characterizing the transition of  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  of  $\text{Pr}^{3+}$ . The intensity of emission spectra peaks of  $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3-x}\text{Cd}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.1$ ) was increased with increasing of x value when the x was in the range of 0.01~0.07.

**Key word:** Calcium titanate; Cd; Luminescence

基金项目：内蒙重点科技攻关项目，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



## Luminescence and energy transfer processes in $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ scintillator

Bo Liu<sup>a,\*</sup>, Chaoshu Shi<sup>a,b</sup>, Min Yin<sup>a</sup>, Yibin Fu<sup>b</sup>, Guobin Zhang<sup>b</sup>, Guohao Ren<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

<sup>b</sup>NSRL, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China

<sup>c</sup>Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 20180, China

Received 21 February 2005

Available online 20 June 2005

### Abstract

The energy transfer processes in  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$  luminescence was investigated through the temperature dependent luminescence under excitation with VUV–UV. Ce1 center emission peaking at 393 and 422 nm and Ce2 center emission peaking at 462 nm were observed. Ce2 center emission is enhanced with the temperature, which can be explained by the rate of energy transfer from Ce1 center increases when the temperature rises. The Ce1 emission shows the thermal quenching effect under the direct excitation of  $\text{Ce}^{3+}$  at 262 nm. However, under the interband excitation of 183 nm, the Ce1 center emission exhibits undulating temperature dependence. This is because the emission is governed by thermal quenching and possible thermal enhancement of the transport of free carriers with the rising temperature.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.55.–m

Keywords:  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ ; Luminescence; Energy transfer

### 1. Introduction

$\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$  (LSO) is being extensively studied [1–6] as a promising medical scintillator because of its high light yield of about 30,000 photons/MeV, high density of  $7.4\text{ g/cm}^3$ , short scintillation decay time of several tens ns and good energy resolution of 7.3% FWHM for the

$^{137}\text{Cs}$   $\gamma$ -source full energy peak as well as high time resolution of 450 ps.

The scintillator light is due to parity-allowed electric dipole  $5d \rightarrow 4f$  transition of the  $\text{Ce}^{3+}$  ion which is strongly affected by the crystal field. The host LSO has a monocline structure with space group of  $C2/c$ . The Lu ions occupy two crystallographically independent sites with oxygen coordination number of 6 and 7, and average nearest-neighbor distances of 2.22 and 2.32 Å, respectively [7].  $\text{Ce}^{3+}$  ions can substitute for the

\*Corresponding author. Tel.: +86 551 3606024.

E-mail address: [lbo@ustc.edu.cn](mailto:lbo@ustc.edu.cn) (B. Liu).

$\text{Lu}^{3+}$  ions, thus occupying two crystallographically independent sites. It is established that the  $\text{Ce}^{3+}$  luminescence in LSO host exhibits two distinct types of excitation and emission spectra under ultra violet excitation, contributing from two luminescent centers Ce1 and Ce2. The possibility of substitutional and interstitial occupation by Ce ions was proposed by Naud et al. [7] based on the fact that the spin-orbit splitting of the  $\text{Ce}^{3+}$  4f ground state was found in the Ce1 emission spectra, while no such splitting can be observed in the Ce2 emission spectra even in low temperature. While Cooke et al. [8] provided new evidence to support the model proposed by Suzuki et al. [9] that the two centers as substitutional sites rather than one substitutional and one interstitial.

The coexistence of the two luminescence centers Ce1 and Ce2 at room temperature in LSO crystal is a possible reason of degradation energy resolution of LSO in medical imaging application [10]. The emission from Ce2 centers should be controlled as possible in order to reach the requirement of practical application.

The main aim for the present investigation is to study the energy transfer mechanism in LSO luminescence between host to Ce centers and between two types of Ce centers through the luminescence spectra at different temperatures under synchrotron radiation VUV UV excitation.

## 2. Experimental

The LSO single crystal used in the experiments was grown from the raw materials  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  (with purity of at least 99.99%) by the Czochralski technique. The detailed method of growth is described in Ref. [11]. The  $\text{Ce}^{3+}$  concentration in the melt was 0.25 at.% relative to  $\text{Lu}^{3+}$ . The crystal sample was polished to slices  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$  in size. The crystal structures were confirmed by X-ray diffraction experiment (XRD) using a D/Max-rA rotation anode X-ray diffractometer running at Cu K radiation. The light yield of LSO crystal used in the present work is 32,000 photons/MeV with  $^{137}\text{Cs}$  source and the decay times obtained under optical excitation and gamma excitation are 30 and 41 ns, respectively

[11]. Such scintillation properties suggest that the crystal is of high quality.

The excitation and emission spectra were measured at VUV Station of National Synchrotron Radiation Laboratory (NSRL), Hefei, PR China. The typical spectral resolution of the primary monochromator (1 m Seya-Namioka) and the secondary monochromator (Spectrapro-275) is 0.4 and 2 nm, respectively. The pressure in the vacuum chamber during the measurements was  $1 \times 10^{-4}$  Pa. The excitation and emission spectra were detected by a Hamamatsu H5920-01 photomultiplier. A 300 nm cutoff filter was used to prevent the incident light entering into the secondary monochromator. The bandwidth of 8 nm, integration time of 1 s, and wavelength step of 1 nm were applied for all of spectrum measurements. The excitation spectra were corrected for the photo flux of the excitation beam using the excitation spectrum of sodium salicylate as standard. The emission spectra were not corrected for the spectral response. The spectra were measured from 20 to 280 K. The excitation spectrum with 500 nm emission in the range of 220–410 nm was measured with a fluorescence spectrophotometer (Hitachi 850) which has a Xe lamp as excitation source.

## 3. Experimental results and discussion

The temperature dependence of emission spectra from LSO single crystal was measured under the excitation at 183 and 262 nm, shown in Figs. 1 and 2, respectively. All of the emission spectra can be decomposed into two bands peaking at 393 and 422 nm due to the Ce1 center and one band peaking at 462 nm due to the Ce2 center. The spectral integral intensities at different temperatures were obtained and plotted according to the Ce1, Ce2 and sum of Ce1 and Ce2, as shown in the inset of Figs. 1 and 2, for the excitation at 183 and 262 nm, respectively. The double structure for the Ce1 center emission is ascribed to the transition of  $\text{Ce}^{3+}$  from the lowest 5d level to the two 4f levels  $^2\text{F}_{7/2}$  and  $^2\text{F}_{5/2}$  due to the spin-orbit splitting. With the rising temperature, the thermal broadening effect on spectra appears thus causing an

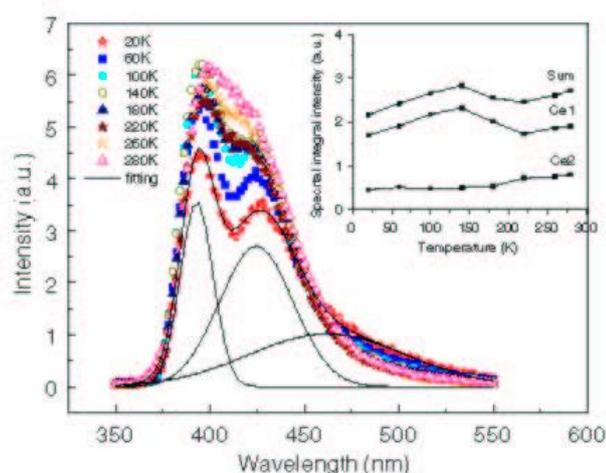


Fig. 1. Emission spectra of LSO single crystal under the excitation with 183 nm at various temperatures. The inset shows the spectral integral intensity with function of temperature for Ce1, Ce2 and sum of Ce1 and Ce2 emissions.

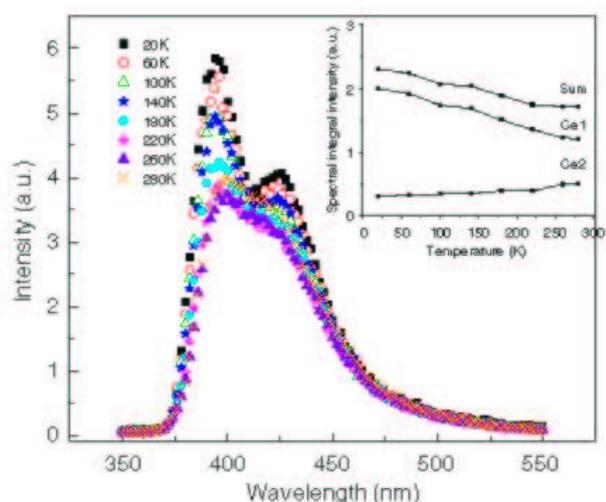


Fig. 2. Emission spectra of LSO single crystal under the excitation with 262 nm at various temperatures. The inset shows the spectral integral intensity with function of temperature for Ce1, Ce2 and sum of Ce1 and Ce2 emissions.

additional overlap of the two kinds of  $Ce^{3+}$  emissions. Under the excitation at 262 nm (the direct excitation of  $Ce^{3+}$  into 5d level), the intensity of  $Ce^{3+}$  emission decreases when the temperature rises from 20 to 280 K. While the temperature dependence of the emission under the 183 nm excitation (interband excitation) shows

different characteristic. The emission has an undulating intensity with the maximum at 140 K and minimum at 20 K. When the excitation energy is higher than the band gap of the host, the free electrons and holes are created firstly, followed by the transport of the free carries to the luminescence center  $Ce^{3+}$ , leading to the excitation of  $Ce^{3+}$  to 5d levels. The transport of free carries in host may become faster and more effective when the temperature rises. This leads to the thermal enhancement of emission. The two kinds of reverse effects impact on the emission of  $Ce^{3+}$  finally causing the undulate temperature dependence in the case of excitation at 183 nm.

The excitation spectra with the emissions at 396 and 500 nm at different temperatures were shown in Fig. 3. Under the excitation at 396 nm, shown in Fig. 3(a), all consists of the direct  $Ce^{3+}$  excitation bands peaking at 210, 262, 294 and 345 nm corresponding to different 5d levels and an interband excitation band in the range of 160–200 nm judged by the band gap of about 6 eV for LSO host. Under the UV excitation ( $Ce^{3+}$  5d), the emission monotonically decreases with the rising temperature. The fluctuant emission intensity with rising temperature appears when the VUV excitation (interband excitation) is applied. The excitation spectra also exhibit thermal broadening effect when the temperature goes up. The excitation spectra with 396 nm emission are mainly

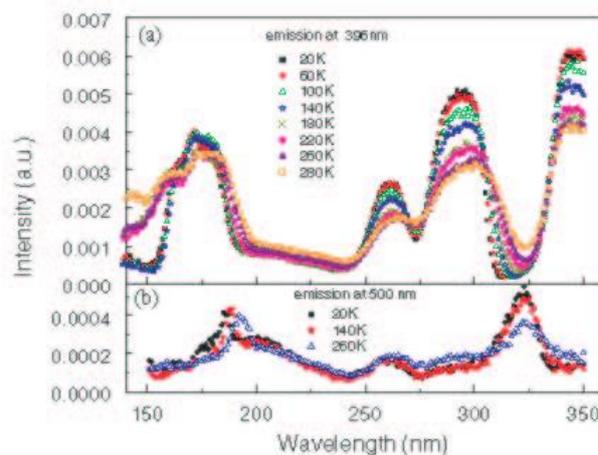


Fig. 3. Excitation spectra of LSO with 396 and 500 nm emissions at different temperatures.

ascribed to the Ce1 centers and only a small number of Ce2 centers. The excitation spectra with 500 nm emission were measured at 20, 140 and 260 K and shown in Fig. 3(b) in order to investigate the Ce2 center and avoid the overlap with Ce1 emission. The excitation band peaking at 323 nm shown in Fig. 3(b) belongs to the Ce2 direct excitation [10]. In fact, there is another excitation band with longer wavelength peaking at 376 nm for Ce2 center shown in Fig. 4. The Ce1 excitation bands peaking at 210, 262 and 294 nm also appear in the excitation spectra for Ce2 center. This can be ascribed to the energy transfer from Ce1 to Ce2 center. Additionally, the temperature dependence of excitation spectra of Ce2 center can also prove this assumption. The direct excitation band of Ce2 center peaking at 323 nm shows the thermal quenching phenomenon. While the excitation bands peaking at 210, 262 and 294 nm shows no thermal quenching but thermal enhancement effect.

The intensity of Ce2 centers emission increases with the rising temperature from 20 to 280 K for both the UV 262 nm and VUV 183 nm excitations, which is different from the temperature dependence of Ce1 centers emission. It is evident that the energy transfer from Ce1 to Ce2 centers can happen and be enhanced by the rising temperature.

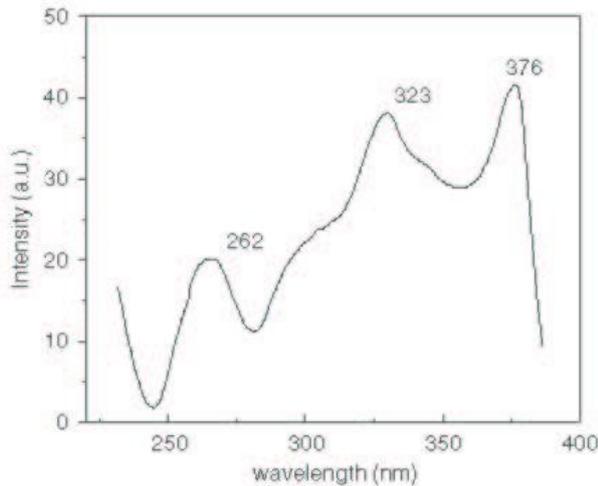


Fig. 4. Excitation spectrum of LSO in ultraviolet region with 500 nm emission at 290 K.

The energy transfer rate  $P_{SA}$  can be expressed as below [12]:

$$P_{SA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle S, A^* | H_{SA} | S^*, A \rangle|^2 \int g_s(E) g_A(E) dE. \quad (1)$$

In Eq. (1), the integral presents the spectral overlap for the  $S$  emission and  $A$  excitation spectra. The matrix element represents the interaction between the initial state  $|S^*, A\rangle$  and the final state  $|S, A^*\rangle$ .

The emission of Ce1 center at the high-energy side (approximate range of 365–380 nm) can excite the Ce2 center (excitation band peaking at 376 nm). The spectral can thermally broaden when the temperature rises as in the following equation [13]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}. \quad (2)$$

Here  $\Gamma(T)$  is the bandwidth at absolute temperature  $T$ .  $\Gamma_0$  is the bandwidth at 0 K.  $\hbar\omega$  is the energy of the lattice vibration (or phonon) that couples with the electronic transition.  $k_B$  is the Boltzmann constant.

After fitting the emission with 262 nm excitation shown in Fig. 2, one can obtain the full width at half maximum (FWHM) for the peak at 393 nm (3.16 eV) increasing from 0.139 eV at 20 K to 0.148 eV at 280 K. Similarly, the excitation peak at 376 nm (3.30 eV) for Ce2 center shows the FWHM of 0.152, 0.168, and 0.170 eV at 20, 140, and 260 K, respectively. This result shows the thermal broadening effect and is similar to the report by Cooke et al. [8].

The Eq. (2) is derived for the strong coupling regime assuming coupling with a single type of vibration. In fact, different types of phonons can occur in the electronic transition for the present system, the qualitative description of thermal broadening is still sufficient. Therefore, the spectral overlap will increase with the rising temperature. It becomes evident that the temperature dependence of emission from Ce2 center will governed by thermal quenching and thermal enhancement ascribed to the energy transfer from

Ce1 center with a higher rate at rising temperature. For the Ce2 center, the thermal quenching effect may be less important than the energy transfer, leading to the final result of thermal enhancement. The thermal quenching mechanism for the  $Ce^{3+}$  luminescence in the host of LSO is due to the thermal ionization from the 5d states to conduction band which was proved the photoconductive experiment by Yen et al. [14]. The energy transfer is illustrated in Fig. 5. Reducing the energy transfer between two  $Ce^{3+}$  centers could benefit for the energy resolution in the practical applications. It may be accomplished through decreasing the concentration of Ce2 centers or increasing the average distance of the two centers, which is dependent on our further understanding of the nature of the two centers.

Electron traps influence the scintillation emission of LSO since the trapped electron can participate in emission at definite temperature [15]. Traps effect on luminescence was also observed in  $PbWO_4$  scintillator [16]. There are plenty of traps in the host of LSO studied in the present work, which were revealed by thermoluminescence curves [17]. The dominant thermoluminescence bands appear from 290 to 500 K which will strongly influence the emission at the corresponding temperature region. The thermoluminescence intensity will superimpose on the photoluminescence spectra. But it hardly influence

the luminescence spectra in our measurements with the temperature range of 20–280 K. Below room temperature, there is also a thermoluminescence band peaking at 178 K but with a rather weak intensity compared with the photoluminescence. The effect of this thermoluminescence band on the luminescence spectra may be slight.

#### 4. Conclusion

The  $Ce^{3+}$  emission in host of LSO exhibits different temperature dependence under direct  $Ce^{3+}$  excitation (262 nm) and the excitation of interband (183 nm). The former shows the thermal quenching effect and the later is governed by the thermal quenching and possible thermal enhancement for the free carriers transport at the rising temperature. The energy transfer from Ce1 center to Ce2 center can occur and be enhanced by the rising temperature.

#### Acknowledgments

The present research is supported by High Technology Research and Development Program of China (863 program, No. 2002AA324070) and key program of National Natural Science Fund of China (No.50332050).

#### References

- [1] W.W. Moses, Proceedings of SCINT'99, Moscow, pp. 11–21.
- [2] A. Lempichi, J. Glodo, Nucl. Instrum. Methods A 486 (1998) 333.
- [3] C.L. Melcher, M. Schmand, M. Eriksson, et al., IEEE Trans. Nucl. Sci. 47 (2000) 965.
- [4] P. Dorenbos, A.J.J. Bos, C.W.E. van Eijk, J. Phys. Condens. Matter 14 (2002) L99.
- [5] D.W. Cooke, B.L. Bennett, R.E. Muenchausen, et al., J. Lumin. 106 (2004) 125.
- [6] P. Antich, R. Parkey, E. Tsyganov, et al., Nucl. Instrum. Methods A 441 (2000) 551.
- [7] J.D. Naud, T.A. Tombrello, C.L. Melcher, et al., IEEE Trans. Nucl. Sci. 43 (3) (1996) 1324.
- [8] D.W. Cooke, B.L. Bennett, K.J. McClellan, et al., Phys. Rev. B 61 (18) (2000) 11973.
- [9] H. Suzuki, T.A. Tombrello, C.L. Melcher, et al., IEEE Trans. Nucl. Sci. 40 (1993) 380.

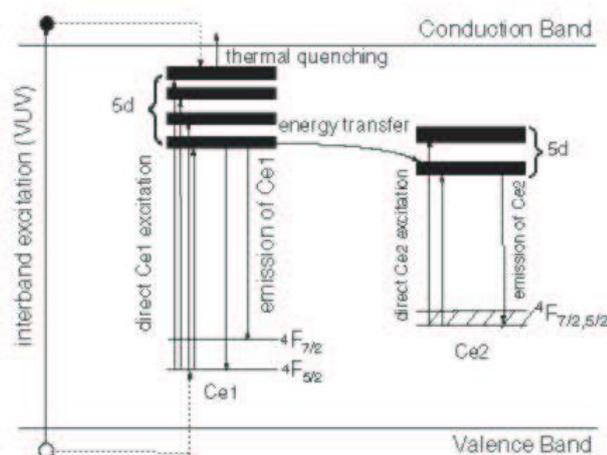


Fig. 5. Energy levels of Ce1 and Ce2 and the illustration of excitation, emission, and energy transfer process.

- [10] A. Saoudi, C. Pepin, D. Houde, et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 46 (6) (1999) 1925.
- [11] G. Ren, L. Qin, S. Lu, et al., *Nucl. Instrum. Methods A* 531 (2004) 560.
- [12] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescence Materials*, Springer, New York, 1994, p. 92.
- [13] B. Henderson, G.F. Imbusch, in: *Optical Spectroscopy of inorganic Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1989 (Chapter 5).
- [14] W.M. Yen, M. Raukas, S.A. Basun, et al., *J. Lumin.* 69 (1996) 287–294.
- [15] P. Szupryczynski, C.L. Melcher, M.A. Spurrier, et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 51 (3) (2004) 1103.
- [16] B. Liu, C. Shi, Y. Wei, et al., *Chem. Phys. Lett.* 362 (2002) 296.
- [17] Y. Chen, B. Liu, C. Shi, et al., *Nucl. Instrum. Methods A* 537 (2005) 31.

# 傅立叶变换光谱分析甲苯生成的二次有机光氧化产物\*

郝立庆<sup>1,†</sup>, 王振亚<sup>1</sup>, 方黎<sup>1</sup>, 张为俊<sup>1</sup>, 王卫<sup>2</sup>, 李承祥<sup>2</sup>, 盛六四<sup>2</sup>

(1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥, 230031; 2. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥, 230029)

**摘要** 在烟雾腔内, 用紫外光照射亚硝酸甲酯和甲苯的混合物, 可以启动甲苯与羟基自由基(OH·)的光氧化反应以及一系列的后续反应, 产生二次有机气溶胶粒子。利用傅立叶变换红外光谱仪直接分析了光照反应前后反应物和产物的化学组分, 得到羰基(-C=O)、羟基(-OH)、C-O键、C=C键、N-O键和C-H键等重要官能团信息。其结果与粒子相产物红外光谱的分析结果有些不同: 气相产物中含有较高浓度的连接不饱和键的羰基化合物和含C-O键化合物, 粒子相产物含有较高浓度的醛、酮、羧酸和硝酸有机化合物。

**关键词** 甲苯, 光氧化, 二次有机气溶胶, 傅立叶变换红外光谱仪

## 1. 引言

在城市上空的大气层中, 甲苯是最重要的芳香烃碳氢化合物<sup>[1]</sup>, 它通过OH自由基启动的光氧化过程<sup>[1-3]</sup>、酸催化的粒子相反应<sup>[4-5]</sup>以及半挥发性有机化合物在气态和粒子态之间进行分配的过程<sup>[6,7]</sup>, 挥发性的芳香烃碳氢化合物可以产生二次有机气溶胶粒子。气溶胶粒子能降低大气能见度, 影响气候变化和危害人类健康等<sup>[8,9]</sup>。二次有机气溶胶粒子产物的化学组分可以利用傅立叶变换红外光谱技术(Fourier Transformation Infrared Spectrometer, FTIR)直接进行测量<sup>[10]</sup>。分析过程中, 先让气溶胶粒子沉积在过滤网上, 或者吸附在经过脱脂处理的ZnSe板上。然后, 利用透射的或者反射的傅立叶变换红外光谱分析它们。

在本文中, 我们用烟雾腔研究甲苯光氧化生成二次有机气溶胶的过程。为了直接分析光氧化产物中的特殊的化学功能团, 生成的产物被直接引入FTIR红外光谱仪。迄今为止, 用FTIR方法直接分析甲苯的光氧化反应产物的研究, 未见报道。

## 2 实验部分

甲苯的光氧化反应在自制的烟雾室内进行<sup>[11,12]</sup>, 烟雾腔用石英管制成, 容积为23.3升。石英管的外边装有16只黑光灯, 每只功率为20瓦, 它的辐射波长的范围为300nm-420nm。实验研究分三步进行: 第一步, 首先用机械泵将傅立叶变换红外光谱仪(BOMEM DA8型)的长光程吸收池抽真空至20mTorr, 用高纯氮气把它反复冲洗几次后装入BOMEN干涉光谱仪, 记录它的背景红外光谱, 将来用于红外背景光谱扣除; 第二步, 在自制的烟雾室内, 注入98.2ppm的甲苯, 7092ppm的亚硝酸甲酯和2149ppm的NO, 等它们均匀混合以后, 注入吸收池。充气前, 吸收池内的气压为20mTorr; 充气后, 它的气压达到 $0.5 \times 10^5$ Pa。此后, 将该吸收池装入BOMEN干涉光

\* 基金项目: 教育部同步辐射研究生创新课题和国家自然科学基金(No.20477043);

† 通讯联系人: 郝立庆 (Email:hlqing@aiofm.ac.cn; Tel:0551-5591560; Fax:0551-5591551)

谱仪，记录未发生光照反应的傅立叶变换红外光谱；第三步，在烟雾室中，采用 2 只黑光灯，光照按照第二步的比例配备好的那些样品，使甲苯在 OH 自由基的启动下发生光氧化反应 1 小时。然后，将其中的样品（反应物和产物）注入到真空度为 20 mTorr 的吸收池中，使它的气压上升到  $0.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。再将该吸收池装入 BOMEN 干涉光谱仪，记录下此时样品的傅立叶变换红外光谱。FTIR 光谱仪的实验条件：光源为 Globar，采用 MC/Irtr 探测器，分束片为 KBr，波数范围  $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ ，扫描次数和分辨率分别为 32 和  $2 \text{ cm}^{-1}$ 。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1 气相产物的红外光谱

近年来，研究人员一方面用理论研究的方法预测了 OH 启动的甲苯的光氧化反应产物<sup>[3,13-15]</sup>，另一方面也用各种不同的探测方法来分析甲苯的光氧化反应产物<sup>[1,3, 15]</sup>。现在，根据参考文献<sup>[1,16]</sup>来分析我们通过直接测量甲苯光氧化产物所得到的傅立叶变换红外光谱。图 1 表示了采用 FTIR 直接测量的实验室内空气的红外光谱图，在图中  $3501\text{-}3947 \text{ cm}^{-1}$  和  $1888\text{-}1321 \text{ cm}^{-1}$  较宽吸收范围内有较强的吸收，为空气中水蒸汽强的振动吸收；在  $2362 \text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰，对应于  $\text{CO}_2$  中 C-O 之间的非对称收缩振动吸收。除去这两种物质的吸收之外，未发现其它的吸收峰。

图 2 表示了亚硝酸甲酯/甲苯/NO/空气混合体系未用黑光灯照射前的红外光谱图。图中我们发现了在 3077、3038、2937、2883、2361、1282、1113、1025、845、 $1997\text{-}1336 \text{ cm}^{-1}$  以及  $3481\text{-}3897 \text{ cm}^{-1}$  较宽范围内的吸收。通过分析看出，此光谱图是反应物经过暗反应后，产物和反应物的混合物光谱。2937 和  $2883 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收应该对应于脂肪族化合物中甲基中 C-H 之间的非对称收缩振动，而 3077 和  $3038 \text{ cm}^{-1}$

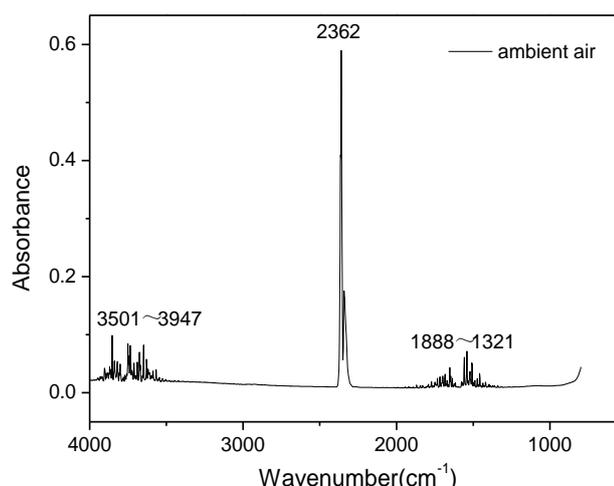


Figure1. FTIR spectrum of ambient air

处的吸收峰应为芳香族化合物中 C-H 之间的非对称收缩振动<sup>[1]</sup>。这两种振动都应该来源于烟雾室中的反应物亚硝酸甲酯 ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ )、甲苯 ( $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$ ) 中官能团部分和少量产物中 C-H 之间的振动吸收。亚硝酸甲酯中 N-O 的收缩振动吸收位于  $1680\text{-}1610 \text{ cm}^{-1}$ ，可能被水的强振动吸收所掩盖。 $1025 \text{ cm}^{-1}$  处为芳香醚中 C-O 之间的对称收缩振动<sup>[16]</sup>。而  $1113 \text{ cm}^{-1}$  吸收带为含  $\alpha$  不饱和键的叔羟基中 C-O 的伸缩振动吸收，由于受到共轭效应的影响，比正常的叔-OH 偏移  $30 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[16]</sup>。同样， $997\text{-}1336 \text{ cm}^{-1}$  和  $3481\text{-}3897 \text{ cm}^{-1}$  范围内仍为水蒸气的吸收光谱。

图 3 表示了上述反应体系在两只黑光灯照射下反应 1 小时后产物的检测结果。与图 2 有明显的不同，可以看到在 1674、1660、1635  $\text{cm}^{-1}$  处产物出现强的吸收峰，其它吸收峰的强度也有明显的增强。说明该混合体系经过光照反应后，产物浓度有了明显升高。1674、1660 $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于羰基官能团的伸缩振动。正常的 C=O 标准吸收峰（饱和脂肪族化合物）的吸收位置在 1715  $\text{cm}^{-1}$  处，由于

受 C=C 双键等基团共轭效应的影响，吸收发生了红移<sup>[1,16]</sup>。而 1635  $\text{cm}^{-1}$  处的肩峰应该就是羰基所连的 C=C 双键的收缩振动吸收<sup>[16]</sup>。根据我们采用气溶胶飞行时间质谱(Aerosol Time of Flight Mass Spectroscopy, ATOFMS)的测量结果<sup>[12]</sup>，此两处的吸收峰可能来源于 1,4-苯醌或 1,2-苯醌或其它环断开产物，如 1,4-二氧化-2-丁烯等产物的强吸收<sup>[1]</sup>；而 1300  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收对应于芳香烃中 C=O 的振动吸收，由于受到所连接 C-C 键的弯曲振动和收缩振动的影响，其吸收强度没有 1674  $\text{cm}^{-1}$  处强烈，它可能来源于芳香醛、酮、羧酸化合物<sup>[16]</sup>。1282  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收为芳香烃化合物中 C-O 之间的非对称收缩振动吸收<sup>[1]</sup>。同理，1117 $\text{cm}^{-1}$  吸收为脂肪烃化合物中含 $\alpha$ 不饱和键的叔羟基中 C-O 之间的伸缩振动吸收，根据 ATOFMS 的分析和 Myoseon Jang 的研究，这些产物可能来源于 2-羟基-1,3-丙二醛等甲苯加成反应的开环产物<sup>[1]</sup>。1020  $\text{cm}^{-1}$  处为芳香醚的对称伸缩振动吸收。850~820 $\text{cm}^{-1}$  范围内的吸收则为苯环内 C-H 之间的面外弯曲振动和苯环折褶振动吸收。在 3218 和 3323  $\text{cm}^{-1}$  处也观察到产物的弱吸收，分别为醇类和羧酸化合物中 O-H 之间的振动吸收。同样，在 2956  $\text{cm}^{-1}$  和 3029  $\text{cm}^{-1}$  处我们也观察到较强的吸收，分别为脂肪烃 C-H 之间的非对称伸缩振动和芳香烃化合物中 C-H 收缩振动的特征吸收线。

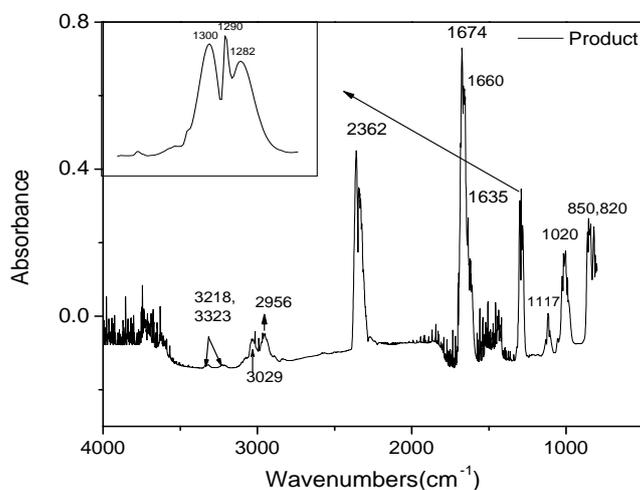


Figure 3 FTIR spectrum of the products from Toluene/ $\text{CH}_3\text{ONO}/\text{NO}$  mixture radiated by two blacklamps for 1hr

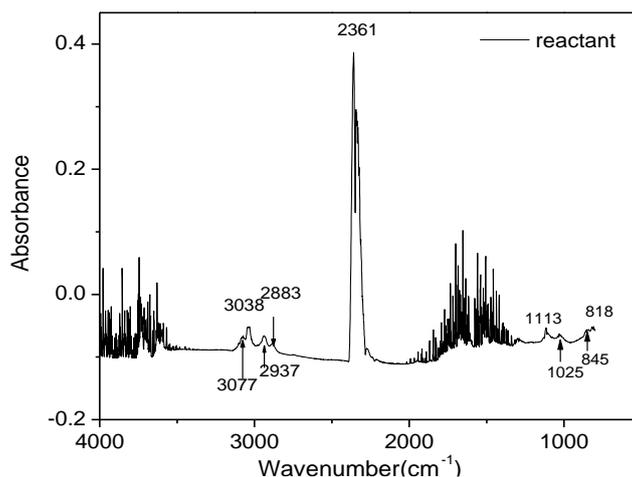


Figure 2 FTIR spectrum of toluene/ $\text{CH}_3\text{ONO}/\text{NO}/\text{Air}$  mixture

图 4 表示了甲苯/亚硝酸甲酯/NO 混合体系反应前后得到得 FTIR 差谱。此谱通过反应后的吸收谱减去反应前的吸收谱得到，这样可以得到一些被水蒸气强振动吸收掩盖下的一些额外信息。和图 3 比较，图 4 中在 1444  $\text{cm}^{-1}$  处出现了新的吸收峰，它

归属于连有 C=C 双键的亚甲基中 C-H 之间的弱吸收<sup>[16]</sup>。而 1514 cm<sup>-1</sup> 处可能为芳香烃化合物硝基 N-O 之间的非对称收缩振动<sup>[16]</sup>。

### 3.2 和粒子相产物的 FTIR 分析比较

图 5 列出了甲苯光氧化产物中粒子态的 FTIR 光谱<sup>[1]</sup>，可以看到 -OH、-COOH、-C=O、-ONO<sub>2</sub> 和 -NO<sub>2</sub> 强的吸收峰，其中，1725cm<sup>-1</sup> 处的吸收应该为醛、酮和羧酸类化合物的振动吸收，其结果和气相产物的分析结果有明显不同：粒子产物中含有大量的 R-ONO<sub>2</sub> 物质，这也是大部分的碳氢化合物光氧化生成气溶胶粒子中特有的物质；同样，粒子相产物在 3300~3400cm<sup>-1</sup> 处的强吸收，表明产物中含有大量的 OH 和 COOH 官能团产物。顺便指出，两者都在 1282cm<sup>-1</sup> 处出现了强吸收。以上这些也从侧面说明了气相产物和粒子相产物具有不同的化学成分。表 1 列出了这些重要的官能团的红外吸收范围：

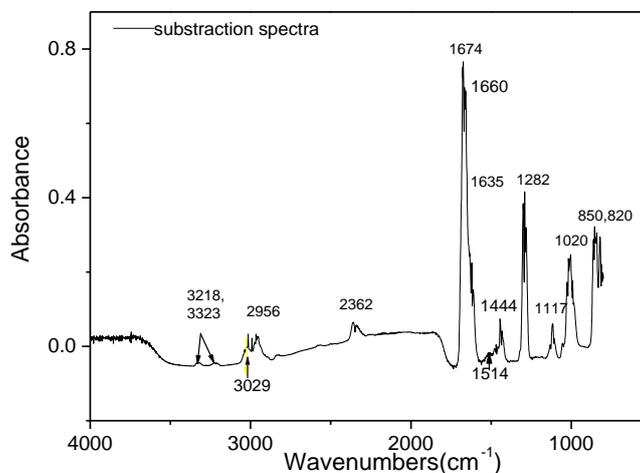


Figure 4 FTIR subtraction spectrum of toluene photoreaction products

表 1 产物中官能团的归属

Functionality	Absorbance Band (cm <sup>-1</sup> )	
	Gas phase (This work)	Particle phase (Ref.[1])
Aliphatic C-H	2956, 2937, 2883.	2800~3000
Aromatic C-H	3077, 3038, 3029	3000~3100
C=O (C=O—C=)	1674	1640-1780
C=C	1635	/
Aromatic C=O	1300	/
Aromatic C-O	1282, 1020	1282
C-O	1117	/
O-H (Alcohols)	3218	3100~3500
O-H (COOH)	3323	2500~3300
C-H(-CH <sub>2</sub> -C=C-)	1444	/
C-H(Aromatic ring)	850~820	/
O-N	1514	/
R-ONO <sub>2</sub>	/	1645
-NO <sub>2</sub>	/	1559,1342

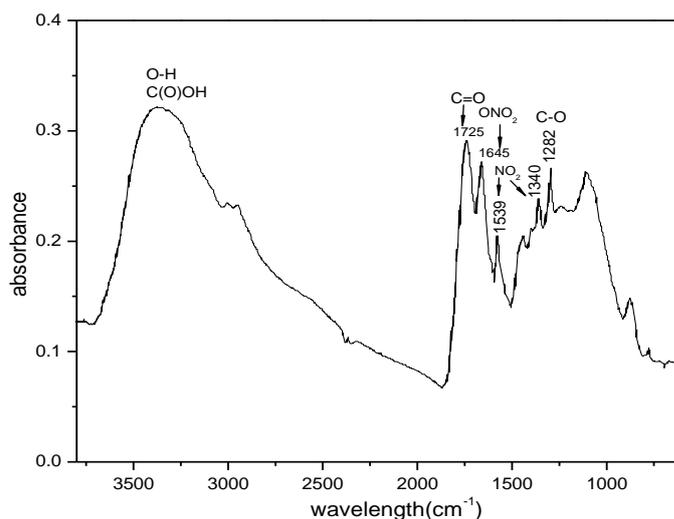


Fig.5 FTIR spectrum for secondary aerosols impacted on the ungreased FTIR window  
Adapted from ref.[1].

### 参考文献:

- [1] Jang, M.S. and Kamens, R. M. Environ. Sci. Technol., 2001, 35:3626
- [2] Odum, J.R.; Jungkamp, T. P. W.; Griffin, R.J. et al. Environ. Sci. Technol., 1997, 31:1890
- [3] Forstner, H. J. L.; Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. Environ. Sci. Technol., 1997, 31:1345
- [4] Jacob, D. J. Atmos. Environ., 2000, 34:2131
- [5] Jang, M.; Czoschke, N. M.; Lee, S. et al. Science, 2002, 298:814
- [6] Odum, J. R.; Hoffmann, T.; Bowman, F. M. et al. Environ. Sci. Technol, 1996, 30:2580
- [7] Bowman, F. M.; Odum, J. R.; Seinfeld, J. H. Atmos. Environ. 1997, 31:3921
- [8] Odum, J. R.; Jungkamp, T. P. W.; Griffin, J. R. et al. Science, 1997, 276:96
- [9] Kalberer, M.; Paulsen, D.; Sax, M. et al. Science, 2004, 303:1659
- [10] Etkorn, T.; Klotz, B.; Oeren, S. et al. Atmos. Environ., 1999, 33:525
- [11] Hao, L.Q., Wang, Z.Y., Huang M.Q., et al. J. Environ. Sci., 2005, 17(6):912
- [12] Wang, Z.Y., Hao, L.Q., Zhou, L.Z., et al. Sci. in China Sei. B, 2006, 49(3): 267.
- [13] Uc, V. H.; Cruz, I. G.; Laguna, A. H. et al. J. Phys. Chem. A, 2000, 104:7847
- [14] Suh, I.; Zhang, D.; Zhang, R. et al. Chem. Phys. Lett., 2002, 363:454
- [15] Stroud, C. A.; Makar, P. A.; Michelangeli, D. V. et al. Environ. Sci. Technol., 2004, 38:1471
- [16] 王绪明, 红外光谱分析 100 例, 北京: 科学出版社, 1984, 37p

## FTIR analysis of secondary organic products from photooxidation of toluene\*

\* Foundation item: National Synchrotron Radiation Graduation Innovation Foundation of Ministry of Education of China, National Natural Science Foundation of China (No.20477043)

†: Correspondent: Liqing Hao (Email: hliqing@aiofm.ac.cn; Tel: 0551-5591560; Fax: 0551-5591551)

Liqing Hao<sup>1†</sup>, Zhenya Wang<sup>1</sup>, Li Fang<sup>1</sup>, Weijun Zhang<sup>1</sup>, Wei Wang<sup>2</sup>, Chengxiang Li<sup>2</sup>, Liusi Sheng<sup>2</sup>

(1. Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, P.R.China; 2. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P.R.China)

**Abstract:** Photooxidation reaction of toluene in smog chamber systems was initiated by the UV radiation of toluene/CH<sub>3</sub>ONO/NO<sub>x</sub> mixtures. The products of the photooxidation reaction of toluene and its subsequent reactions were analyzed directly using Fourier Transformation Infrared Spectrometer (FTIR). The information of some important functional groups in the products, such as, carbonyl groups(C=O), hydrogen group H-bonding (-OH), carboxylic acid(-COOH), C=C bonding, N-O bonding and C-H bonding (C-H) , was got from this analysis. It was found that the concentration of products with carbonyl groups, which were connected to unsaturated chemical bonds in the gas phase, is relative higher. Ketones, aldehydes, carboxylic acid and organonitrates were the dominant functional groups in the aerosol-phase reaction products.

**Keyword:** Toluene, Photooxidation, Secondary organic aerosol, Fourier Transformation Infrared Spectrometer

# 用同步辐射光电离方法测量氟原子束能态分布\*

任泽峰, 金艳玲, 戴东旭, 杨学明

(中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室, 大连, 116023)

王思胜, 田振玉, 孔蕊弘, 单晓斌, 张允武, 齐飞, 盛六四

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥, 230029)

## 摘要

我们在合肥国家同步辐射实验室原子和分子物理实验站上, 用同步辐射光初步测量了对研究氟原子相关的反应动力学和非绝热效应非常有意义的放电产生的氟原子束中激发态氟原子和基态氟原子的比例, 初步结果显示该比例符合放电温度下的统计分布, 而不是按电子态简并度的比例分布。

## 关键词

同步辐射, 光电离, 氟原子, 化学动力学

## 1 引言

氟原子在自然界的许多过程中起着非常重要的作用, 研究氟原子和其它分子的化学反应无论在实验上还是理论上都具有重要的意义。在化学反应动力学领域, 氟原子和氢分子及其同位素分子的反应机理一直是关注的焦点<sup>i</sup>, 特别是在 20 世纪 80 年代, 李远哲等人在这方面的交叉束实验具有里程碑的意义<sup>ii</sup>。实验上研究氟原子相关的化学反应动力学时, 通常都采用氟气放电产生氟原子<sup>iii</sup>。这种方法产生的氟原子布局在两个电子态上, 即基态  $F(2P_{3/2})$  (记作  $F$ ) 和自旋轨道激发的  $F(2P_{1/2})$  (记作  $F^*$ )。从化学反应动力学理论的绝热近似的观点来看, 这两个电子态上的氟原子的反应是在不同的势能面上进行的, 有着不同的反应路径, 对应着不同的产物量子态。在  $F + H_2 \rightarrow HF + H$  的反应中,  $F$  对应的是基电子态的  $HF(1\Sigma_0)$ , 而  $F^*$  对应的是电子激发态的  $HF(3\Pi_1)$ , 后者的反应具有非常高的势垒, 在通常条件下不能进行。然而, 无论在实验上<sup>iv</sup>还是理论上<sup>v</sup>都发现  $F^*$  参与了  $HF(1\Sigma_0)$  的产生过程, 即  $F$  和  $F^*$  相对应的势能面发生了耦合,  $F^*$  通过势能面之间的非绝热耦合进入  $F$  的反应通道。非绝热通道对化学反应的贡献一般远小于绝热通道, 但也可能存在例外, 例如 Kopin Liu 等人发现在  $Cl + H_2$  的反应中, 非绝热通道的反应截面在高碰撞能下要大于绝热近似允许的反应通道<sup>vi</sup>。

我们研究组近年来以里德堡氢原子飞行时间谱为探测方法, 利用具有可转动束源的交叉分子束装置<sup>vii</sup>对  $F + H_2$  反应进行了深入而系统的研究<sup>viii, ix</sup>。在该装置中, 我们采用新设计的放电装置产生稳定和高密度的脉冲氟原子束<sup>x</sup>。实验中我们注意到, 在较低的碰撞能下, 该反应的非绝热通道的贡献所占的比例有增加的趋势。为了定量地测量非绝热效应与绝热效应反应截面的相对大小, 就必须定量地测量出放电产生的氟原子束中  $F^*$  和  $F$  的相对比例。

由于比较高的电离能, 量子态分辨的氟原子的检测一直非常困难<sup>xi</sup>。B. Ruscic 等人用 He 放电连续光源结合单色仪获得了  $F$  和  $F^*$  的单光子电离谱<sup>xii</sup>, 并且给出了定量分析。由于 He 连续谱源光子密度太低, 很难应用于超声分子束中。V. Aquilanti 等人利用 Stern—Gerlach 磁分析方法获得了  $F^*/F$  值<sup>xiii</sup>, 但此方法分析过程繁琐复杂。M. Roth 等人发展了 3+1 共振多光子电离 (REMPI) 方法探

\* 国家自然科学基金资助, 批准号 20573109

测  $F$  和  $F^*$ <sup>21</sup>，但由于缺乏多光子共振截面的数据，无法获得准确的  $F^*/F$  值。

考虑到我们特别需要对  $F^*/F$  准确值的测量，而单光子跃迁截面比较容易计算，实验中对光强的关系也易于校正，加之在上述前人的工作中，B. Ruscic 等人的结果给出的谱线较为清晰明确，所以我们决定以同步辐射光取代 B. Ruscic 等人实验中的 He 连续谱光源，通过测量氟原子的单光子电离光谱来确定脉冲氟原子束中  $F^*$  和  $F$  的比例。本文介绍我们的初步实验结果。

## 2 实验

本文的实验是在合肥国家同步辐射实验室原子与分子物理光束线及实验站上进行的。该光束线的特性和实验站的装置描述详见网页

[http://www.nsl.ustc.edu.cn/exp\\_departmt/beamline\\_station/lyzfpzphy.html](http://www.nsl.ustc.edu.cn/exp_departmt/beamline_station/lyzfpzphy.html)。氟原子束由我们在交叉束实验中使用的双级脉冲放电束源产生<sup>2</sup>。图 1

是实验的原理示意图。①

是脉冲阀；②、③、④是三个放电电极，其中②是预放电电极，③是接地极且可通过接地电阻上的电压供监视放电电流用，④是主放电电极；⑤、⑧为两个分子束束阑 (skimmer)；两个束阑之间是用于移除带电粒子的偏转电极⑥和⑦，其中⑥上加 600V 电压，⑦接地；⑩是所产生的脉冲氟原子束；⑨代表原子分子物理实验站飞行时间质谱仪中的加速场电极；⊗表示垂直于纸面方向传输的同步辐射真空紫外光。

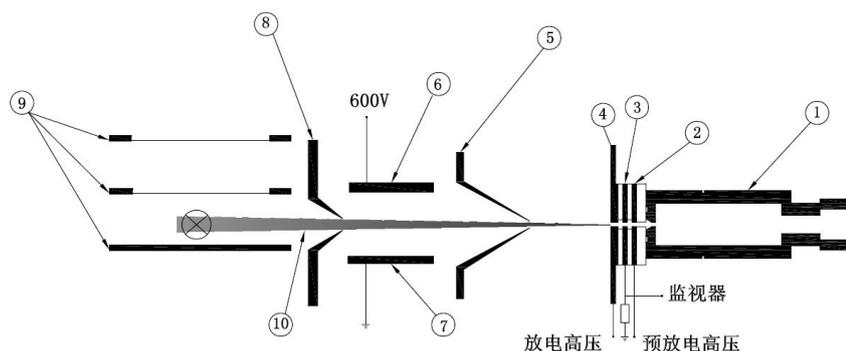


图 1 实验原理图

实验中使用的样品为 5% 的 F/He 混合气。在脉冲阀开启期间 ( $\sim 100\mu\text{s}$ ) 混合气进入放电区域。随之，预放电高压脉冲和放电高压脉冲相继施加在响应的电极上。通过监视器监视放电电流情况，调整两个放电脉冲相对脉冲阀开启的延迟时间可使放电情况稳定且最佳。经过两个束阑的准直和偏转电场移除带电粒子，所产生的脉冲氟原子束进入飞行时间质谱仪的加速场，被同步辐射光电离并通过飞行时间质谱而被甄别探测。

## 3 结果和讨论

图 2 所示是初步实验得到的氟原子单光子电离光谱。在扫描的同步辐射光的波段内，共有四个峰，已经按参考文献[12]进行了归属。左边两个较弱的峰为激发态  $F^*$  原子的跃迁谱线，两个较强的峰为基态  $F$  原子的跃迁谱线，分别对应着相同的上电子态。初步分析来看，如果  $F$  和  $F^*$  到  $2p^4(^1S_0)3s, ^2S_{1/2}$  态的跃迁几率比值接近于 1 (初步的理论计算证实了这点<sup>21v</sup>，参考文献[12]也一样处理)，则  $F^*/F \sim 0.1$ 。这个数值和  $F^*$  与  $F$  简并度之比 (0.5) 相差较大，而与我们在交叉束实验中测

得的氟原子束的速度所对应的温度的统计分布相符合。这可能是因为  $F^*$  与  $F$  能量差比较小, 而使得电子能比较容易向平动能弛豫。

### 3 结论和未来工作

我们在合肥国家同步辐射实验室对放电产生的氟原子束中激发态氟原子和基态氟原子所占比例进行了初步的定量测量, 结果说明二者的分布属于热力学统计分布。

对放电产生的氟原子束的态分布还要进一步测量, 其中包括不同的放电条件, 例如不同的放电电压、脉冲宽度等条件下的分布。另外我们还发现以  $NF_3/He$  为样品放电产生的氟原子的激发态具有较多的分布, 这也需要利用同步辐射光进行验证和定量测量。我们还将进行放电产生的氟原子束的测量。

#### 参考文献

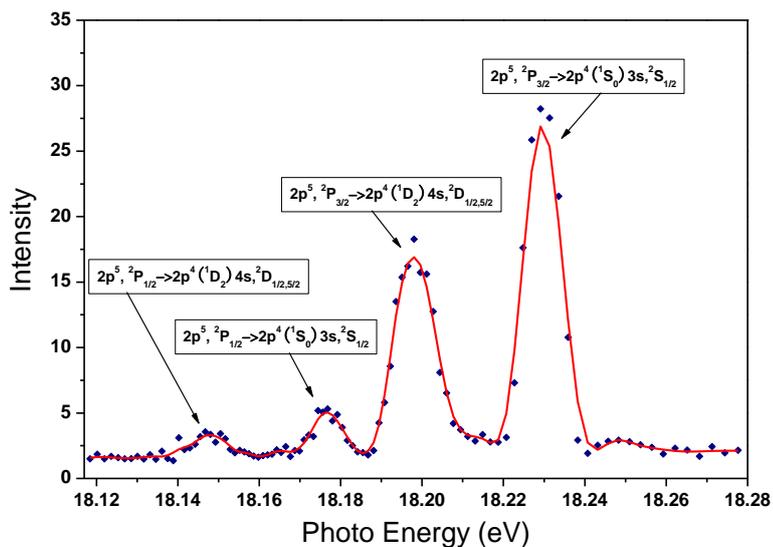


图 2 氟原子单光子电离谱

# 银在硅酸盐玻璃中的扩散及其对 SiO<sub>2</sub> 网络的影响\*

杨修春<sup>1\*\*</sup>, 杜天伦<sup>1</sup>, 徐法强<sup>2</sup>, 张文华<sup>2</sup>

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

**摘要:** 利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和背散射电子谱 (RBS) 研究了银离子在玻璃中的扩散深度, 浓度分布, 价态变化及玻璃网络结构变化。结果显示, 在样品表面, 银主要以中性银原子存在, 随着深度的增加, 总 Ag 浓度逐渐减小, 氧化态银与中性银原子浓度呈现周期性波动。由于银的电负性与硅的电负性相当, 大于钠的电负性, 造成桥氧与非桥氧结合能之差小于母玻璃中桥氧和非桥氧结合能之差。

**关键词:** 背散射电子谱; X 射线光电子能谱; 结合能; 银纳米颗粒

随着非线性光学的发展, 人们期望制备出具有优良非线性光学性能的材料, 用于光存储、传输和开关。同电子开关相比, 全光光子开关器件具有开关时间短, 节能等优点, 将成为未来光计算机的主要组成部件<sup>[1-3]</sup>。由于玻璃具有成本低、易加工, 耐用, 透明等优点, 是制造该器件的优选材料。目前, 研究者采用离子注入<sup>[4]</sup>、离子交换<sup>[5-6]</sup>、离子辐射<sup>[7]</sup>、光辐射<sup>[8]</sup>, 溅射沉积<sup>[9]</sup>和脉冲激光沉积<sup>[10]</sup>等方法制备金属纳米颗粒-玻璃复合材料, 以期获得具有优良三阶非线性光学性能的复合材料。

离子交换法工艺流程简单, 设备成本低, 特别适合于制备 Ag、Cu 纳米颗粒-玻璃复合材料, 成为目前很有前景的一种制备复合材料的方法<sup>[11-12]</sup>。目前, 金属离子在玻璃基质中的扩散、还原及其对玻璃网络结构的影响还不清楚。本文通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 和背散射电子谱 (RBS) 研究了银离子在玻璃中的扩散深度, 浓度分布, 价态变化及玻璃网络结构变化。

## 1. 实验

利用离子交换结合热处理方法制备银纳米颗粒玻璃复合材料。本实验所用玻璃基体为商用钠钙玻璃(25.4mm × 76.2mm × 1mm), 其化学组成为 (wt%): 70.5SiO<sub>2</sub>- 15.5Na<sub>2</sub>O- 7.0CaO- 4.2MgO-1.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.3K<sub>2</sub>O -0.3SO<sub>3</sub>-0.06Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。将玻璃样品浸入 AgNO<sub>3</sub> 和 NaNO<sub>3</sub> 质量比为 1:10 的熔盐中在 350<sup>0</sup>C 离子交换 5 小时, 取出后自然冷却, 超声清洗, 得到样品 1。然后分别在 500<sup>0</sup>C, 550<sup>0</sup>C 和 600<sup>0</sup>C 对样品 1 进行 1h 热处理, 炉冷, 得到的样品分别命名为样品 2, 样品 3 和样品 4。用背散射电子谱 (RBS) 分析样品表层银原子的浓度, <sup>4</sup>He<sup>+</sup> 离子束能量为 2000KeV, 背散射角为 165<sup>0</sup>; 利用国家同步辐射实验室的 ARUPS10 角分辨光电子能谱仪对样品 1 和样品 4 进行元素深度分布分析。X 射线源为 Mg 的特征 K<sub>α</sub> 射线 (能量为 1253.6eV)。将样品在丙酮中清洗后, 用氮气吹干, 然后进行 Ar 离子刻蚀, 样品 1 刻蚀两次, 样品 4 刻蚀四次。每次刻蚀分四步进行, 加速

\*上海市科委纳米技术专项基金 (0452nm075) 和上海市基础研究重点项目 (05JC14058) 资助

\*\* E-mail: [yangxc@mail.tongji.edu.cn](mailto:yangxc@mail.tongji.edu.cn), Tel: 021-65901283.

电压分别为 2.0kV、1.5kV、1.2kV、1.0kV，刻蚀时间分别为 5 分钟、10 分钟、5 分钟、10 分钟。

采用灵敏度因子法，计算 Si、O 和 Ag 的原子浓度，计算公式为：

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

$I_x$  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  $S-O_{1s}=0.68$ ， $S-Si_{2p}=0.17$ ， $S-Ag_{3d}=2.25$ 。由于硅元素的结合能基本不受离子交换和热处理工艺的影响，在分析过程中，Si 2p 的键合能固定在 103.5 eV。利用 XPS 峰拟合软件 (XPSPEAK Version 2.0)，对 O 1s、Ag 3d<sub>5/2</sub> 的精细 XPS 谱进行分析。在拟合分析中，采用了以前的研究结果<sup>[13]</sup>。对于中性银原子，Ag 3d<sub>3/2</sub> 和 Ag 3d<sub>5/2</sub> 的半高全宽 (FWHM) 分别为 1.51 eV 和 1.55 eV；对于氧化态银原子，Ag 3d<sub>3/2</sub> 和 Ag 3d<sub>5/2</sub> 的半高全宽 (FWHM) 分别为 1.62 eV 和 1.68 eV；中性银原子的键合能比氧化态银原子的键合能高 0.7 eV。

## 2. 实验结果与分析

图 1 给出了不同热处理条件下，掺银硅酸盐玻璃的卢瑟福背散射电子谱。

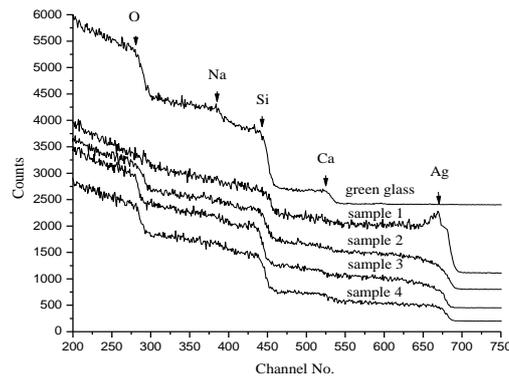


图 1 热处理条件对玻璃样品卢瑟福背散射谱的影响

Fig 1 Effect of thermal treatment on RBS spectra of Ag-doped silicate glasses

由图 1 可以看出，随着热处理温度的提高，表面的银原子浓度越来越小。计算表明，在离表面 1 μm 深度以内，样品 1、2、3、4 的银原子浓度分别为 8.7%、1.8%、1.2%、1.0%，浓度从未热处理时的 8.7% 减小到 600℃ 处理以后的 1.0%。这表明仅进行离子交换的样品，银原子主要集中在玻璃表面。随着热处理温度的提高，银原子扩散能力增强，由表面向内部进一步扩散，因此，表面的银原子浓度降低。

图 2(a)、2(b)、2(c) 和 2(d) 分别为氩离子刻蚀前后 Si 2p、O 1s、Ag 3d<sub>5/2</sub> 和 Ag 3d<sub>3/2</sub> 的精细结构谱。由图 2(b) 可知，O 1s 谱可分解成桥氧和非桥氧两部分，拟合结果见表 1。由图 2(c) 和 2(d) 知，样品 1 中的 Ag 由中性 Ag 原子和氧化态银离子构成，银原子浓度随深度增加而降低。

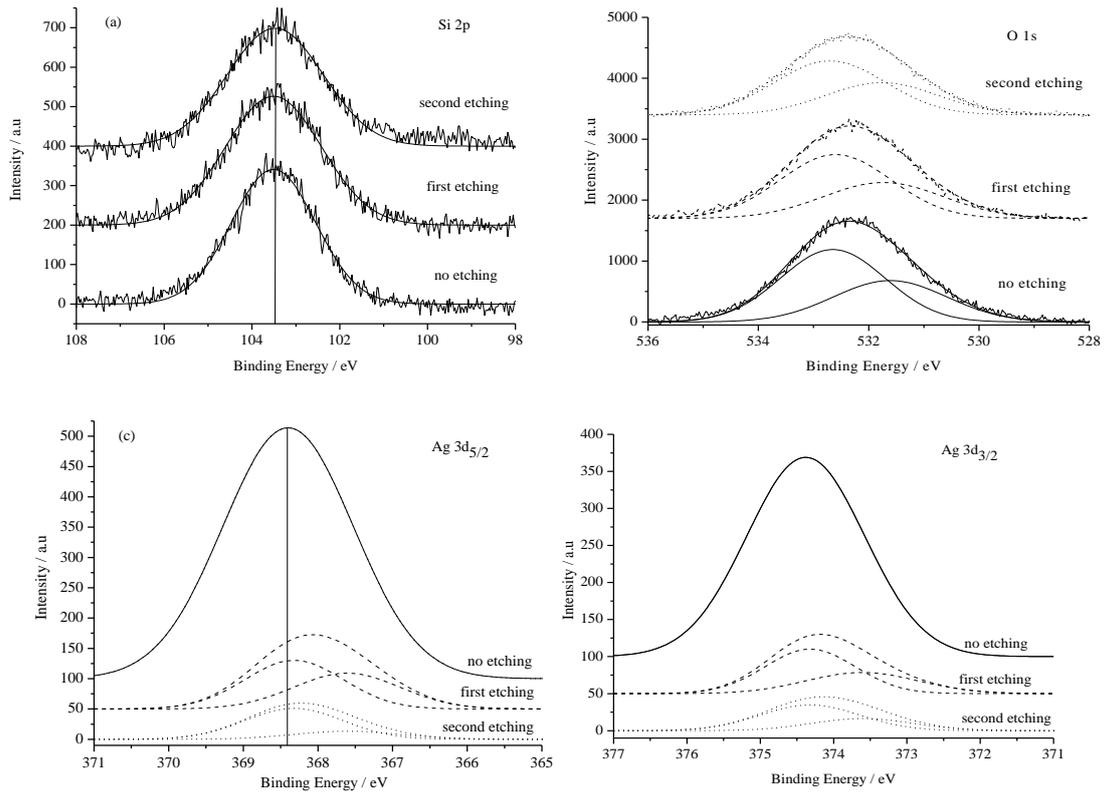


图 2 样品 1 经氩离子刻蚀前后的 XPS 谱  
Fig 2 XPS spectra of sample 1 before and after Ar<sup>+</sup> sputtering

表 1 给出了 O 1s 的精细 XPS 谱图的拟合数据。

表 1 O 1s 的 XPS 拟合数据

Table 1 Data of fitting O 1s XPS

		BE (eV)	FWHM (eV)	Area	NBO (%)
未刻蚀	BO	532.65	2.23	2821	38.3
	NBO	531.61	2.42	1749	
一次氩刻	BO	532.65	2.36	2632	37.9
	NBO	531.78	2.56	1605	
二次氩刻	BO	532.65	2.36	2223	37.7
	NBO	531.71	2.39	1345	

由表 1 可知，在不同深度处，桥氧和非桥氧的原子比基本没有什么变化。桥氧与非桥氧结合能差值在 1.4 eV 左右，低于以前的 1.7 eV~2.0 eV<sup>[14]</sup>。这是由于 Ag 的电负性 (1.9) 与 Si 的电负性 (1.8) 相当<sup>[15]</sup>，大于 Na 的电负性。离子交换以前，玻璃中非桥氧以 Si-O-Na 的形式存在。Ag<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> 离子交换后，形成 Si-O-Ag 键合，Ag-O 键具有共价键特征，而 Na-O 键为离子键，从而引起非桥氧结合能向高能方向移动。

图 3 给出了总的银原子、中性银原子和氧化态银离子在样品 1 中的深度分布图。

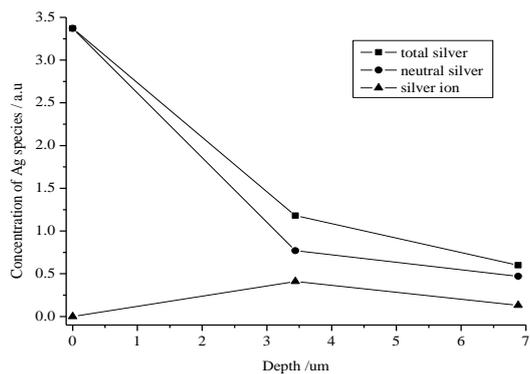


图 3 银在样品 1 中的深度分布

Fig 3 Depth profiles of silver in sample1

由图 3 可以看出，随着深度的增加，总的银原子和中性银原子浓度降低，深度小于 3.5 μm 时，浓度降低比较明显，深度大于 3.5 μm 时，浓度降低不明显。银离子浓度在 3.5 μm 处出现最大值。

图 4(a)、4(b)、4(c)和 4(d)分别为样品 4 在不同刻蚀深度的 Ag 3d<sub>5/2</sub>、Ag 3d<sub>3/2</sub>、O 1s 和 Si 2p 精细 XPS 谱。

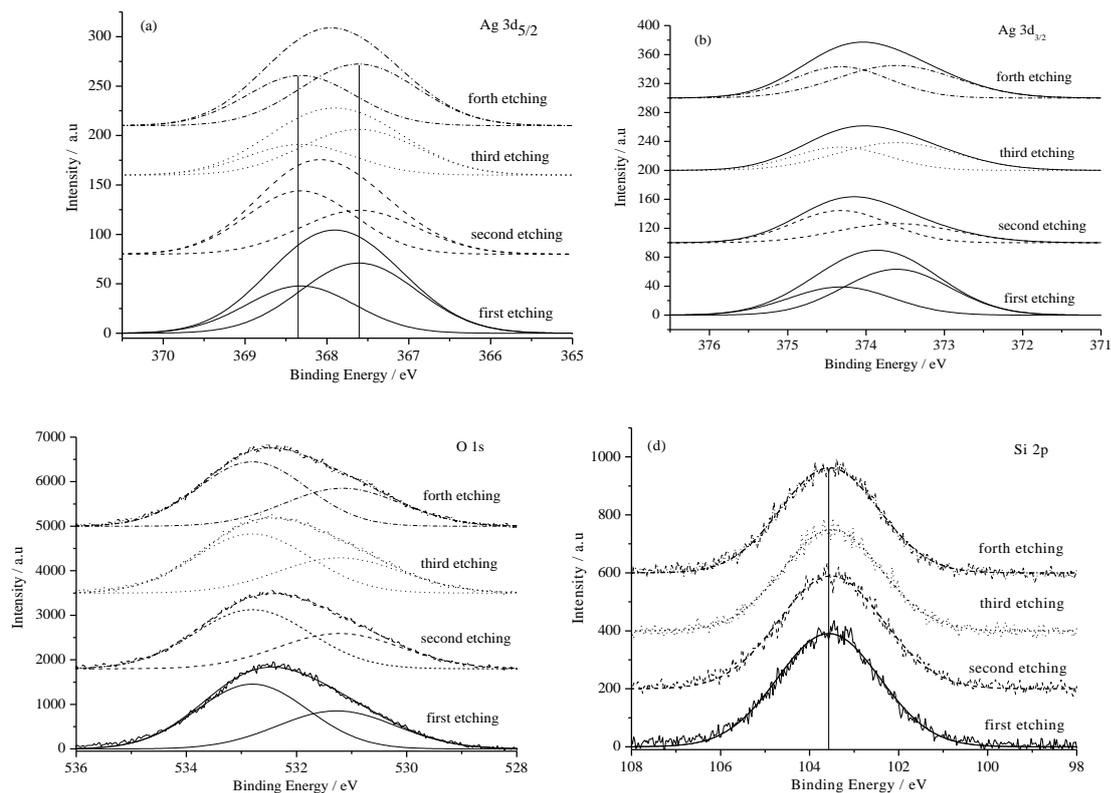


图 4 样品 4 经氩离子刻蚀后的 XPS 谱

Fig.4 XPS spectra of sample 4 after Ar<sup>+</sup> sputtering

图 5 给出了样品 4 中总的银原子、氧化态银离子和中性银原子的深度分布图。

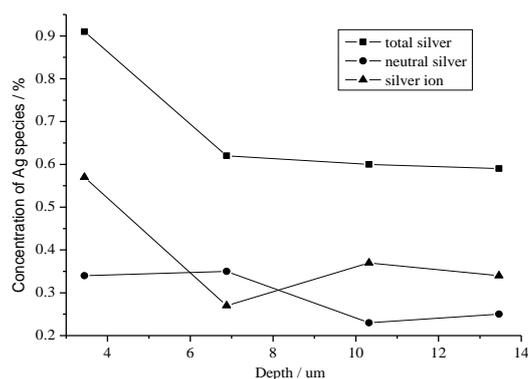
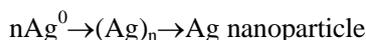
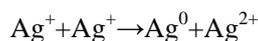


图 5 样品 4 中总银原子浓度、氧化态银原子浓度和中性银原子浓度随深度的变化

Fig 5 Depth profiles of concentrations of Ag species in sample 4

由图 4 和图 5 知，银主要集中在样品表面几个微米深度以内，由表及里，银的浓度逐渐降低，由表面的 1.0% 减小到十几微米处的 0.59%。在 6.5 μm 以内，总的 Ag 原子浓度迅速降低，大于 6.5 μm 时，随着深度增加，银浓度基本不变。随着深度的增加，氧化态银离子浓度和中性银原子浓度呈现波动性，氧化态银离子浓度低的时候，中性银原子浓度就高。这是由于在高温热处理过程中发生了如下反应：



因此，银纳米颗粒的形成，必然消耗大量银离子，即中性银原子浓度高的地方，氧化态银离子浓度就低。一旦某一区域银原子浓度符合成核条件，周围的银原子就向成核颗粒扩散，使其长大，这就必然造成周围区域中性银原子浓度的下降，因此难以形成纳米颗粒。超出这一区域，中性银原子又可以成核生长，又消耗周围的银原子，使周围区域无法生长银纳米颗粒，造成中性银原子浓度和氧化态银原子浓度周期性波动。

表 2 给出了样品 4 中不同深度处 O 1s 精细 XPS 谱的拟合数据。

表 2 样品 4 中不同深度处 O 1s 精细 XPS 谱的拟合数据

Table 2 Data of fitting O1s XPS spectra in different depth of sample 4

		BE (eV)	FWHM (eV)	Area	NBO%
一次氩刻	BO	532.80	2.37	3668	38.6
	NBO	531.27	2.54	2307	
二次氩刻	BO	532.80	2.41	3807	38.2
	NBO	531.27	2.58	2353	
三次氩刻	BO	532.80	2.46	3471	39.0
	NBO	531.22	2.64	2221	
四次氩刻	BO	532.80	2.3	3541	38.9
	NBO	531.16	2.48	2248	

由表 2 可知，在不同深度处，桥氧和非桥氧的原子比基本没有什么变化。桥氧与非桥氧结合能差值在 1.53~1.64 eV 之间。

### 3. 结论

离子交换样品和离子交换并热处理样品中的银浓度都随着深度的增加而减少。热处理有利于银原子由表面向玻璃内部扩散。在样品表面，银主要以中性银原子存在，随着深度的增加，氧化态银离子与中性银原子浓度呈现周期性波动。由于 Ag-O 键的共价特征，使得非桥氧的键合能靠近桥氧的键合能，造成桥氧与非桥氧结合能之差小于母玻璃中桥氧和非桥氧结合能之差。

#### 参考文献 (References)

1. VOGEL E M. Glass as Nonlinear Photonic Materials. *J Am Ceram Soc*, 1989, 72 (5) : 719-724.
2. HACKE F, RICARD D, FLYTZANIS C. Optical nonlinearities of small metal particales: surface-mediated resonance and quantum size effects. *J Opt Soc Am B*, 1986, 3 (12): 1647-1655.
3. HAGLUND R F. Ion implantation as a tool in the synthesis of practical third-order nonlinear optical materials. *Materials Science and Engineering A*, 1998, 253 (2): 275-283.
4. HOSONO H. Simple criterion on colloid formation in SiO<sub>2</sub> glasses by ion implantation [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32 (9A): 3892-3894.
5. YANG X C, DUBIEL M, BRUNSCH S, et al. X-ray absorption spectroscopy analysis of formation and structure of Ag nanoparticles in soda-lime silicate glass [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2003, 328 (2): 123-136.
6. MOHR C, DUBIEL M, HOFMEISTER H. Formation of silver particles and periodic precipitate layers in silicate glass induced by thermally assisted hydrogen permeation [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2001, 13 (3): 525-536.
7. CACCAVALE F, MARCHI G D, GONELLA F, et al. Irradiation-induced Ag-colloid formation in ion-exchanged soda-lime glass [J]. *Nucl Instrum Methods B*, 1995, 96: 382-386.
8. SHIMOTSUMA Y, KAZANSKY P G, QIU J R, et al. Self-Organized Nanogratings in Glass Irradiated by Ultrashort Light Pulses [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91 (24): 247405-247408.
9. AKAI T, YAMANAKA H, WAKABAYASHI H. Preparation of Copper-Ruby Glasses by Sputtering The Effects of Atmosphere on the Growth of Copper Particle [J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79 (4): 859-864.
10. BALLESTEROS J M, SERNA R, SOLIS J, et al. Pulsed laser deposition of Cu: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystal thin films with high third-order optical susceptibility [J]. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71 (17): 2445-2447.
11. 杜天伦, 杨修春, 黄文昂. 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..
12. DUBIEL M, YANG X, SCHNEIDER R, et al. Structure and properties of nanoparticle glass composites [J]. *Phys Chem Glasses*, 2005, 46 (2): 148-152.
13. PAUL W W, ZHANG L P, TAO Y, et al. Thermal behaviour of silver in ion-exchanged soda-lime glasses [J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(9): 2285-2293.
14. 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.

15. TETSUJI Y, KOJI A, SHUICHI S, et al. Chemical state of oxygen in Ag<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> ion-exchanged sodium silicate glass[J]. J Non-Cryst Solids, 1997, 222: 102-112.

## **Diffusion of silver ion in silicate glass and its effect on the SiO<sub>2</sub> network\***

YANG Xiuchun<sup>1\*\*</sup>, DU Tianlun<sup>1</sup>, XU Faqiang<sup>2</sup>, ZHANG Wenhua<sup>2</sup>

(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:** X-ray photoelectron spectroscopy and Rutherford backscattering spectroscopy were used to study silver diffusion depth, valence state and glass network structure. Results indicate that Ag atoms in the surface of glass are neutral and total silver concentration decreased with increasing diffusion depth. Besides, the concentration of oxidized Ag atoms and neutral Ag atoms fluctuate irregularly. The difference of binding energy between bridge oxygen and non-bridge oxygen becomes smaller when Ag ions were introduced into soda-lime silicate glasses because that the strong Ag-O covalent bond induces the binding energy of such non-bridge oxygen to approach to bridge oxygen.

**Key Words:** Rutherford backscattering spectroscopy; X-Ray Photoelectron Spectroscopy; Binding Energy; Silver nanoparticles

---

\* Supported by Nanotechnology foundation of shanghai committee of science and technology and key item for basic research of Shanghai

\*\* E-mail: [yangxc@mail.tongji.edu.cn](mailto:yangxc@mail.tongji.edu.cn);

# 6H-SiC 再构表面初始氧化过程的同步辐射研究\*

徐彭寿<sup>1)</sup>, 邹崇文, 孙柏, 武煜宇, 张文华, 潘海斌, 徐法强

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥, 230029)

**摘要** 利用同步辐射光电子能谱技术, 原位研究了  $6\text{H-SiC}(000\bar{1})-(2\times 2)_c$  再构表面的初始氧化过程。我们的结果表明, 在室温下氧化后, 吸附的氧首先和表层以下的 Si 原子结合, 而最表层的 Si 原子和双原子层中的 Si 原子不宜被氧化。但在更高的氧暴露量下退火后, 氧化过程加剧, 表层的 Si 原子会全部被氧化。考虑了表面光电子的折射效应后, 我们估算了各种氧化态所对应的氧化层的厚度。

**关键词** SiC, 再构表面, 氧化, 同步辐射, 光电子能谱

## 1 引言

SiC 是一种极具潜力的第三代宽禁带半导体。由于它具有宽禁带、高临界击穿电场、高热导率、高载流子饱和漂移速率等优点, 因此特别适合于制造高温、高频、高速、高功率、抗辐射及抗腐蚀的微电子器件<sup>[1]</sup>。在半导体器件的制备中, 表面的钝化层或绝缘层的形成对于半导体工艺具有重要意义。与 Si 不同, SiC 至今还缺乏理想的氧化物钝化层或绝缘层, 因此, 对于 SiC 表面氧化的工作引起人们极大的关注。SiC 是极性半导体, 其表面可能是 Si 端面也可能是 C 端面, 而且随着退火温度的不同, 表面会具有不同的重构。对于不同的表面重构, 由于表面原子构型不同, 其表面的初始氧化行为也不一样。实验表明, SiC 表面的氧化与表面极性和表面重构都有关。因此, SiC 的氧化远比 Si 的氧化复杂。光电子能谱, 尤其是同步辐射光电子能谱是研究这类问题的重要手段。对于 SiC 各种不同再构表面的氧化, 人们已经进行了不少工作, 也提出了一些氧化模型, 但对于其氧化机理, 尚未完全搞清。在本文中, 我们利用同步辐射光电子能谱技术, 研究了  $6\text{H-SiC}(000\bar{1})-(2\times 2)_c$  再构表面在不同氧暴露量和不同退火温度下的初始氧化过程。

## 2 实验

实验是在中国科技大学国家同步辐射实验室 (NSRL) 表面物理实验站进行的。该实验站主要由一台英国 VG 公司进口的角分辨光电子能谱系统 ARUPS10 组成, 可进行 X 射线光电子能谱 (XPS)、俄歇电子谱 (AES)、低能电子衍射 (LEED) 和同步辐射光电子能谱 (SRPES) 实验。分析室的本底真空好于  $2.0\times 10^{-8}\text{Pa}$ 。实验站还包括一台与能谱仪直接连接的超高真空样品制备室, 可原位制备样品。表面物理光束线可提供 10eV-250eV 的光子能量, 其分辨本领 ( $E/\Delta E$ ) 可达到 1000。有关实验站的详细配置可参考文献 [2]。

实验中使用的样品是由 Cree 公司购买的 Si 端面的 6H-SiC。样品经丙酮、乙醇清洗后, 放在

\* 国家自然科学基金资助课题 (批准号: 50572100)

<sup>1)</sup> E-mail: psxu@ustc.edu.cn

HF 溶液中去除 SiC 表面 Si 的氧化层，经 N<sub>2</sub> 气吹干后，很快放入超高真空样品室，并在 550°C 的温度下去气 5 小时。经以上方法处理后的样品可以看到无再构的清晰的 LEED 斑点。但 XPS 测量的结果表明，表面仍存在少量的氧。经 Ar<sup>+</sup> 溅射和 950°C 退火的多次循环处理后，表面无残留的氧存在。这时可以观察到如图 1 所示的清晰的 2×2 LEED 斑点。我们得到的 LEED 图与文献[3]报道的 C 端面的 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) 2×2 LEED 图比较一致。由此可见，利用 HF 清洗和 Ar<sup>+</sup> 溅射退火的表面处理方法，使原来 Si 端面的 6H-SiC(0001) 表面，产生了 C 端面的 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) 2×2 再构。对获得的再构表面，在不同的氧气氛中分别在室温和 800°C 的温度下退火。在氧化的每一阶段，我们都利用同步辐射采集 Si 2p 芯能级的光电子能谱。

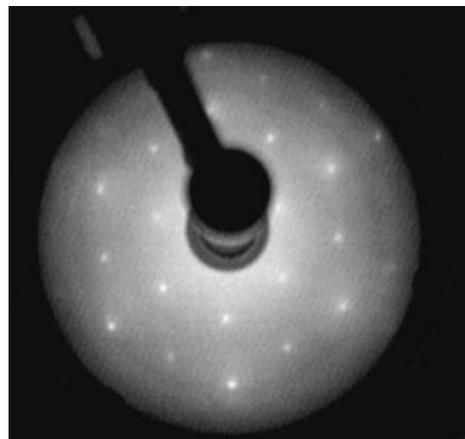


图 1 6H-SiC(000 $\bar{1}$ )-(2×2)<sub>C</sub> 的 LEED 图

### 3 结果和讨论

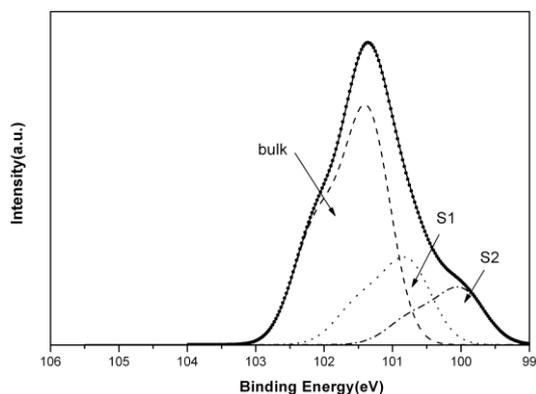


图 2 6H-SiC(000 $\bar{1}$ )-(2×2)<sub>C</sub> 清洁表面的 Si 2p 芯能级谱，hν=150eV

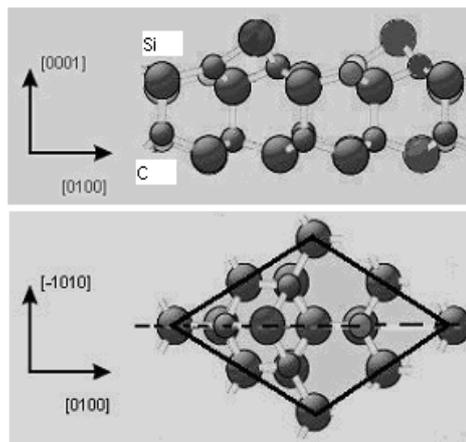


图 3 6H-SiC(000 $\bar{1}$ )-(2×2)<sub>C</sub> 的表面结构模型

图 2 是利用 150eV 光子能量激发的清洁的 6H-SiC(000 $\bar{1}$ )-(2×2)<sub>C</sub> 表面的 Si 2p 芯能级谱。它可以利用三个峰进行拟合。Si 2p 的体态包含自旋轨道耦合的双重态，其间距为 0.63eV，分支比为 0.5。而另外两个分别位于 100.82eV 的 S1 和位于 100.03eV 的 S2 则来自表面态的贡献。图 3 是 6H-SiC(000 $\bar{1}$ )-(2×2)<sub>C</sub> 的表面结构模型<sup>[4]</sup>。根据以前的报道<sup>[5]</sup>，S1 和 S2 分别来自顶层 Si-C 双原子层中的 Si 原子和 Si 增原子表面态的贡献。

图 4 (a) (b) (c) 表示样品分别在 1.2×10<sup>-8</sup>Torr、1.6×10<sup>-7</sup>Torr 和 1.4×10<sup>-6</sup>Torr 的氧气氛中室温下暴

露 5 分钟后的 Si 2p 芯能级谱，激发的光子能量为 150eV。此时，它们的氧暴露量分别为 3.6L、48L 和 420L ( $1L=1 \times 10^{-6} \text{Torr}\cdot\text{s}$ )。这三个谱图中的每个谱图都可以分解为 7 个分量。其中包括两个表面态 (S1 和 S2)，一个位于 101.50eV 的体态和四个分别位于 102.08eV, 102.92eV, 103.4eV and 104.12eV 的氧化态 ( $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$  and  $\text{Si}^{4+}$ )。由图中我们可以看到，在室温下吸附氧后，与清洁的表面 (图 2) 比较，S1 和 S2 这两个峰依然存在。由此说明，在较低的氧暴露量下，氧将首先与表层以下的 Si 原子而不是和表层的 Si 原子反应。这个结果和 Amy 等人<sup>[6]</sup>研究 6H-SiC(0001)- $3\times 3$  表面氧化的结果比较类似。将图 4 与图 2 比较，S1 和 S2 这两个峰的强度有所下降 (尤其是 S2)，这表明表面的 Si 原子已有部分被氧化。将图 4(b)和 4(a)比较，当氧暴露量由 3.6L 升高到 48L 后， $\text{Si}^{4+}$ 峰上升很快。这表明经

过这阶段的氧化后，表面形成了大块  $\text{SiO}_2$  的表区域。而在氧暴露量进一步升高到 420L 后，图 4(c)和 4(b)比较，谱峰的形状变化较小，由说明，此时吸附的氧已达到饱和。

图 5 表示在  $1.5\times 10^{-6} \text{Torr}$  的氧气氛中，在  $800^\circ\text{C}$  温度下退火 20 分钟后的 Si 2p 芯能级谱，激发的光子能量仍然为 150eV。此时的氧暴露已到 1800L。根据我们拟合的结果可以看到，表面态峰 S1 和 S2 几乎完全消失 (仅剩很弱的 S1 峰)。这表明在高温和大的氧暴露量下，表层的 Si 原子几乎全部被氧化，各个氧化态显著增强。

从 Si2p 的各个氧化态所对应的谱峰强度可以计算出各自的氧化层的厚度。F, J, Himpfel 等人<sup>[7]</sup>提供了一个基于光电子能谱信号强度衰减来计算氧化层厚度的方法，其理论模型如图 6 所示。根据光电信号的强度衰减规律可得如下计算公式：

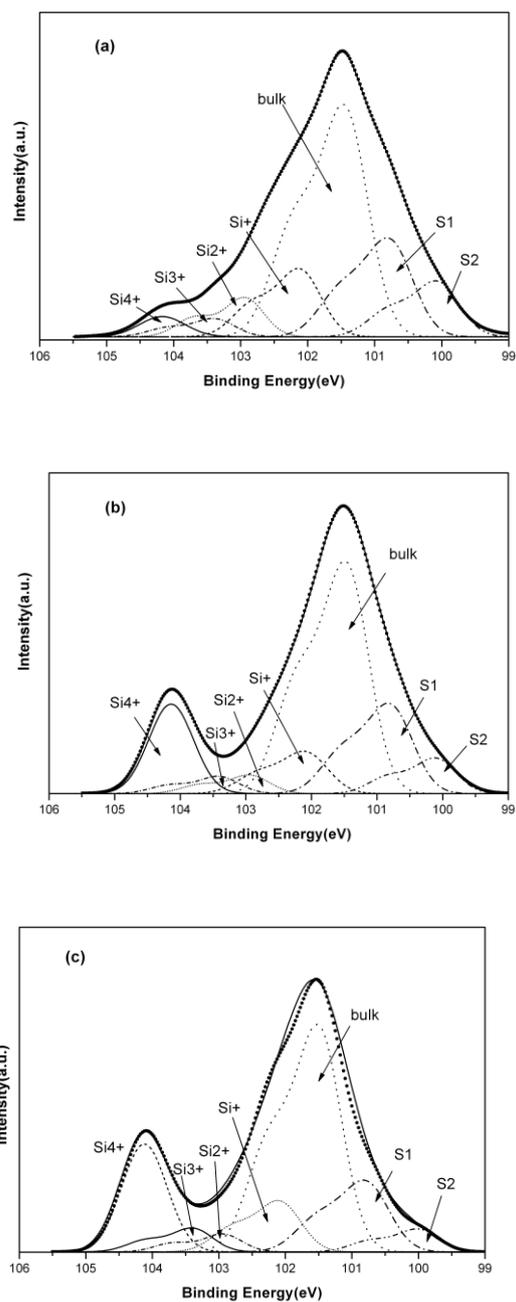


图 4 6H-SiC(0001)- $(2\times 2)_c$  表面室温下在各种氧暴露量下暴露 5 分钟后的 Si 2p 芯能级谱， $h\nu=150\text{eV}$  (a)  $1.2\times 10^{-8}\text{Torr}$  (b)  $1.6\times 10^{-7}\text{Torr}$  (c)  $1.4\times 10^{-6}\text{Torr}$

面  
将  
此  
激  
达  
面

$$I(Si^+ / Si^0) = e^{\frac{d1}{\lambda \cos \theta}} - 1$$

$$I(Si^{2+} / Si^0) = e^{\frac{d1}{\lambda \cos \theta}} (e^{\frac{d2}{\lambda \cos \theta}} - 1)$$

$$I(Si^{3+} / Si^0) = e^{\frac{d1+d2}{\lambda \cos \theta}} (e^{\frac{d3}{\lambda \cos \theta}} - 1)$$

$$I(Si^{4+} / Si^0) = e^{\frac{d1+d2+d3}{\lambda \cos \theta}} (e^{\frac{d4}{\lambda \cos \theta}} - 1)$$

其中 d1, d2, d3 和 d4 为各种氧化态的厚度, Si<sup>0</sup> 为体态, Si<sup>+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup> 为对应的四个氧化态, λ 为光电子的衰减长度, θ 为光电子的出射角. 有一点我们必须注意的是我们实验的光子能量为 150eV, 因此激发的光电子动能在 150eV 之下. 对于这种低能的光电子, 我们必须考虑表面折射效应(surface refraction effect)<sup>[8]</sup>. 这就是说内部出射角 φ 和实验探测的出射角 θ 之间存在如下关系:

$$\sin \varphi = \sqrt{\frac{E_0}{E_0 + V_0}} \sin \theta$$

其中, V<sub>0</sub> 为材料的内势 (对于 SiC, 我们取 15eV), E<sub>k</sub> 为光电子动能。

考虑了表面折射后, 我们计算了两个阶段后的氧化层的厚度. 具体结果见表 1. 可以看出, 室温下样品的曝氧量为 420L 时的 SiO<sub>2</sub> 厚度为 2.3 Å, 占总的氧化层厚度的 40%, 而在 800°C 下氧化时后 SiO<sub>2</sub> 厚度占总的氧化层厚度的 53%. 这表明高温和高氧压的条件下, SiC 的表面氧化比常温下的氧化要剧烈的多.

表 1 各个氧化态对应的氧化层厚度

	Si <sup>+</sup>	Si <sup>2+</sup>	Si <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Total thickness
室温下 420L 的氧暴露量	1.8 Å	0.65 Å	0.92 Å	2.3 Å	5.67 Å
1800L 的氧暴露量下 800°C 退火	1.23 Å	1.9 Å	1.78 Å	5.6 Å	10.51 Å

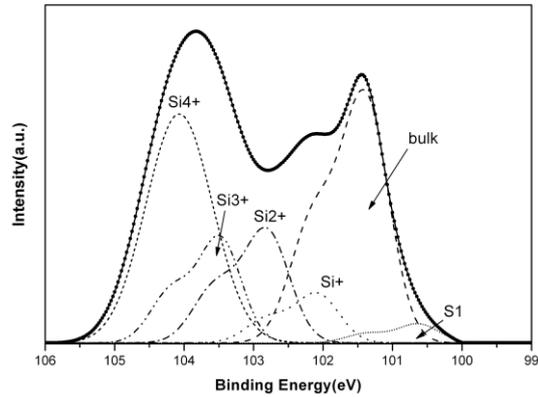


图 5 6H-SiC(0001)-(2×2)<sub>C</sub> 表面在 1.5×10<sup>-6</sup> 的氧气氛中 800°C 退火 20 分钟的 Si2p 芯能级谱, hν=150eV

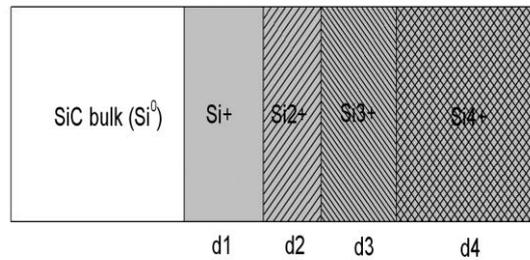


图 6 计算 Si 氧化态厚度的示意图

## 4 结论

我们利用  $\text{Ar}^+$  溅射加退火的方法，在 Si 端面的  $6\text{H-SiC}(0001)$  表面，产生了 C 端面的  $6\text{H-SiC}(000\bar{1})2\times 2$  再构。利用同步辐射光电子能谱技术原位研究了此再构表面的初始氧化过程。由 Si 2p 的芯能级谱的结果表明，室温下氧化后表面态依然存在，说明吸附的氧首先和表层以下的 Si 原子结合，而最表层的 Si 原子和双原子层中的 Si 原子不宜被氧化。但在更高的氧暴露量下退火后，氧化过程加剧，表面态几乎完全消失，表层的 Si 原子几乎全部被氧化。考虑了表面光电子的折射效应后，我们估算了各种氧化态所对应的氧化层的厚度。

## 参考文献

- 1 郝跃、彭军、杨银堂等，碳化硅宽带隙半导体技术，科学技术出版社，北京，2000。
- 2 C.W. Zou, B Sun, W.H. Zhang et.al, Nucl. Instrum. Meth A 548 (2005) 574.
- 3 J. Bernhardt, A. Seubert, M. Nerding, U. Starke and K. Heinz, Mat. Sci. Forum 338 (2000) 345.
- 4 A. Coati, M.S. Simkin, Y. Garreau et.al, Phys. Rev. B 59(1999)12224
- 5 L. I. Johansson, F.Owman, P.Martensson, Phys. Rev. B 53(1996)13793
- 6 F. Amy, H. Enriquez, P. Soukiassian, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 4342
- 7 F.J.Himpsel, F.R.McFrrly and A.Taleb-Ibrahimi wt.al., Phys. Rev. B 38(1988) 6084
- 8 P.J.Cumpson and M.P.Seah, Surf.Int.Anal. 25(1997) 430

# Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 初始生长情况的 SRPES 研究

朱燕艳<sup>1</sup> 张文华<sup>2</sup> 陈圣<sup>1</sup> 方泽波<sup>1</sup> 廖灿<sup>1</sup> 蒋最敏<sup>1</sup>

<sup>1</sup>复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433

<sup>2</sup>中国科技大学国家同步辐射实验室表面物理实验站, 合肥 230029

**摘要:** 用同步辐射光电子能谱的方法对 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜在 Si 衬底上的初始生长情况作了研究。实验结果显示, Er 对 Si 氧化有促进作用, 这可能是高 k 氧化物/Si 存在界面的一个原因。

**关键词:** 同步辐射光电子能谱, 高 k 介质

## 1 引言

现在科学界与工业界对高k材料研究的热潮, 已经从早期的ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 等氧化物到二元混合物再到后来Hf、Zr的硅酸盐和HfO<sub>2</sub>, 科研工作者的足迹逐渐向最理想的SiO<sub>2</sub>替代物靠近[1]。不管是哪一种SiO<sub>2</sub>替代物, 为了实际应用, 其中一个必须要满足的要求是获得一个良好的高k/Si衬底界面。但是迄今为止, 也没有找到任何一种高k材料能有如SiO<sub>2</sub>/Si体材料那样优良的界面结构。[1]。单晶结构的高k氧化物薄膜也是最近几年的研究热点。从原则上讲, 单晶结构不存在晶界, 能够提供比多晶结构更好的薄膜和界面质量。虽然单晶薄膜已经受到广泛关注, 但是单晶薄膜和Si衬底的一般也存在一个界面层。

因此, 研究工作者都为降低界面层厚度进行了大量工作, 也对这一界面层的形成机理提出了多种假设。一种假设是基于氧原子的扩散。随着高k薄膜的厚度在生长过程中慢慢增加, 薄膜表面的氧原子会扩散到界面和Si衬底反应从而形成一个界面层。例如, 一个4nm厚的SrTiO<sub>3</sub>薄膜从TEM图上可以观察到2nm厚的硅酸盐界面层, 但是一个2nm厚的SrTiO<sub>3</sub>薄膜却没有界面层, 这说明这一界面层不是在初始生长时就形成的, 而是后来由于氧原子的扩散而形成的[2]。而且, 在后期的退火过程中如果环境中存在氧, 氧也会通过薄膜扩散到高k/Si 界面处, 形成SiO<sub>2</sub> 或者硅酸盐界面层。第二种机理是基于金属原子的催化作用[3,4]。通常, 在氧气压低于10<sup>-5</sup> Torr时Si的氧化速率是很低的, 所以, 在这样的氧气压下Si的氧化是可以忽略的。然而, 在比较低的氧气压下在ZrO<sub>2</sub>/Si和HfO<sub>2</sub>/Si的界面上仍然发现很厚的SiO<sub>x</sub>或硅酸盐层, 这被认为是由于金属原子的催化效应引起的, 金属原子可以把氧气分子分解成氧原子, 氧原子加速了与Si衬底的反应从而形成很厚的界面层[5, 6]。

同步辐射光源具有强度高、单色性好, 而且连续可调等优点。同步辐射光电子能谱的最主要特点之一是它可以提供对表面极端灵敏的信息。根据出射光电子能量的不同, 进行实验测量使接受到的光电子来自最外面的一二个之十来个原子层。而利用同步辐射光子能量可变的优点, 可将待测光电子的动能按需要调节在以给出表面信息为主的或体内信息为主的不同

---

基金资助: 2005 年教育部“同步辐射博士生创新中心”研究生创新基金和国家自然科学基金。

email: zmjiang@fudan.ac.cn, 031019027@fudan.edu.cn

位置。对于表面研究来说，能通过调节实验参数来改变探测的表面灵敏度是莫大的优点[5]。基于界面在整个栅介质中举足轻重的作用，这一章我们利用原位同步辐射光电子能谱对  $\text{Er}_2\text{O}_3$  的初始生长进行研究。

## 2 SRPES 实验方法

实验中使用 1.5 英寸 p 型中阻 ( $2-10 \Omega \text{ cm}$ ) Si (001) 硅片作为衬底。用 Shiraki 方法清洗硅片。清洗好的硅片被立刻传样至超高真空分子束外延生长室，然后加热至  $1000^\circ\text{C}$  退火去除表面的氧化层。处理后用 x 射线光电子谱测试，发现表面的 C 和 O 峰消失。高纯度的 Er 棒放入束源炉中加热到  $1080^\circ\text{C}$ ，利用晶振膜厚仪测得的蒸发速率为  $1\text{\AA}/\text{min}$ 。对不同沉积厚度的样品进行 SRPES 实验。用  $150\text{eV}$  光子能量激发 Si 2p 芯能级和价带谱。

## 3 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 的初始生长情况探索

图 1 是在清洁的 Si (001) 衬底上，衬底温度为  $700^\circ\text{C}$ ，氧气分压为  $7 \times 10^{-6}$  Torr 的条件下每生长 1 分钟 ( $1\text{\AA}$ ) 的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  的 Si 2p 的 SRPES 谱和清洁的 Si (001) 衬底在  $700^\circ\text{C}$ ，

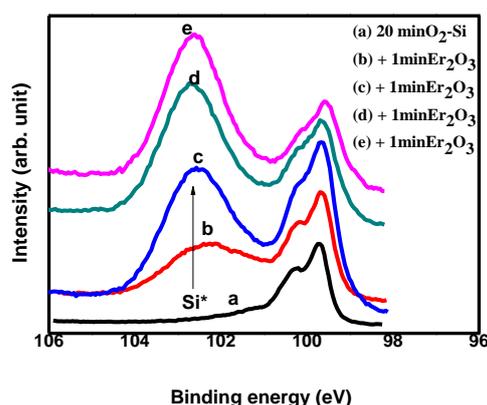


图 1: 曲线 a 是清洁的 Si (001) 衬底在  $700^\circ\text{C}$ 、氧气分压为  $7 \times 10^{-6}$  Torr 的条件下保持 20 分钟的 Si 2p 的 SRPES 谱，曲线 b、c、d、e 是在清洁的 Si (001) 衬底上，衬底温度为  $700^\circ\text{C}$ ，氧气分压为  $7 \times 10^{-6}$  Torr 的条件下每生长 1 分钟的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  的 Si 2p 的 SRPES 谱。

氧气分压为  $7 \times 10^{-6}$  Torr 的条件下保持 20 分钟的 Si 2p 的 SRPES 谱。结合能为  $99\text{eV}$  左右的峰是衬底 Si 2p 峰，它是由两个距离约  $0.6\text{eV}$  的劈裂峰组成 ( $2p_{1/2}$  和  $2p_{3/2}$ )。在 Si 2p 峰的高结合能端有一个很宽的 Si\*峰，Si\*峰和 Si 2p 峰的能量差只有  $3\text{eV}$ ，说明 Si\*峰不是由  $\text{SiO}_2$  引起的，而是富硅的硅酸盐 (Si-rich silicate) 中的 Si 信号或者不完全氧化的 Si 信号[8, 9]。因为在 Si 衬底上用热氧化的方法生长的  $\text{SiO}_2$  的 Si 2p 结合能峰比衬底的 Si 2p 峰结合能高  $3.9 \sim 4.2\text{eV}$ ，而在这儿它们两者的能量差仅为  $3\text{eV}$ 。另一个方面，Renault 等人已经报道过，处于这个能量位置的 Si 信号是来自于硅酸盐的 Si 信号[7]，但是这种硅酸盐是富硅的，金属原子的含量很少，所以仍然可以将这一层简单的记为  $\text{SiO}_x$ ，而且其他一些高 k 氧化物的光电子能谱都证实这个事实，如  $\text{HfO}_2$  [8]， $\text{Al}_2\text{O}_3$ [7]， $\text{ZrO}_2$  和  $\text{SrTiO}_3$  [4, 5]的光电子能谱结果。硅酸盐的形成是由极少量的金属原子向下扩散到了界面氧化硅里后形成的。所以，无论是没有完全氧化的 Si，还是富硅的硅酸盐，都是因为由 Si 的氧化造成的。为了简单起见，我们认为 Si\*信号来自界面的  $\text{SiO}_x$ 。从图 1 可以看出，清洁的 Si 在  $700^\circ\text{C}$ ，氧气分压为  $7 \times 10^{-6}$  Torr 的条件下保持 20 分钟后几乎没有  $\text{SiO}_x$  的信号出现。而生长了  $1\text{\AA}$  的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  后， $\text{SiO}_x$  界面层信号大大增

加, 说明  $\text{SiO}_x$  层是在薄膜的初始生长阶段就形成了的, 而且,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  的生长促进了  $\text{Si}$  的氧化。生长了 4min  $\text{Er}_2\text{O}_3$  后,  $\text{Si}^*$  峰的强度几乎保持不变, 说明  $\text{SiO}_x$  界面层到了一定厚度就达到了饱和状态。

为了做进一步证实, 我们在室温下进行了另外一组实验。图 2 (a) 是清洁的硅在室温, 氧气分压为  $7 \times 10^{-6}$  Torr 的条件下直接通氧气 2 分钟、10 分钟和 20 分钟后  $\text{Si} 2p$  的 SRPES 能谱图。从图上可以清楚地看出, 经过 32 分钟 (2+10+20) 后, 完全没有出现  $\text{SiO}_x$  的  $\text{Si} 2p$  信号。说明在室温下,  $7 \times 10^{-6}$  Torr 的条件下  $\text{Si}$  的氧化是可以忽略的。图 2 (b) 下面一条曲线是清洁的硅先覆盖了  $2 \text{ \AA}$  的金属  $\text{Er}$  的 SRPES 谱图, 这时的  $\text{Si} 2p$  和清洁的  $\text{Si}$  的谱线没有区别, 然后再通 2 分钟的  $\text{O}_2$  (图 2 (b) 上面一条曲线), 这时,  $\text{Si}^*$  峰的强度大大增强, 可以和衬底的  $\text{Si}$  信号强度相比拟, 说明这时生成的  $\text{SiO}_x$  已经很厚。所以只要有金属  $\text{Er}$  原子存在, 氧气分压为  $7 \times 10^{-6}$  Torr 时, 在室温下  $\text{Si}$  的氧化速度也会加快。

在长了  $\text{Er}$  后生成的这一很厚的  $\text{SiO}_x$  不可能用简单的扩散原理解释, 因为  $1-2 \text{ \AA}$  的  $\text{Er}$  或  $\text{Er}_2\text{O}_3$  是非常薄的, 这么薄的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  不可能有那么多的氧扩散到界面形成如此厚的  $\text{SiO}_x$  层。形成这么厚的  $\text{SiO}_x$  层可能可以用金属  $\text{Er}$  原子的催化效应来解释。因为, 一些碱金属、贵金属、过渡金属和稀土金属生长在  $\text{Si}$  上之后对  $\text{Si}$  的氧化是有催化作用的[7]。金属原子可以把  $\text{O}_2$  分子分解成  $\text{O}$  原子,  $\text{O}$  原子可以加速  $\text{Si}$  的氧化, 因此在  $\text{Er}_2\text{O}_3$  和  $\text{Si}$  的界面就会形成比较厚的硅氧化层。用 MBE 的方法,  $\text{Hf}$  金属源, 在  $\text{Si}$  衬底上生长的  $\text{HfO}_2$  薄膜同样也发现了  $\text{Hf}$  原子对  $\text{Si}$  的氧化有促进作用[10]。

上面这些结果都说明,  $\text{Si}$  衬底不管是室温还是高温  $700^\circ\text{C}$ ,  $\text{Er}$  原子的存在都会加速  $\text{Si}$  的氧化。因此, 不难想象,  $\text{Si}$  衬底上生长  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜, 在初始生长阶段就会形成比较厚的  $\text{SiO}_x$  层。

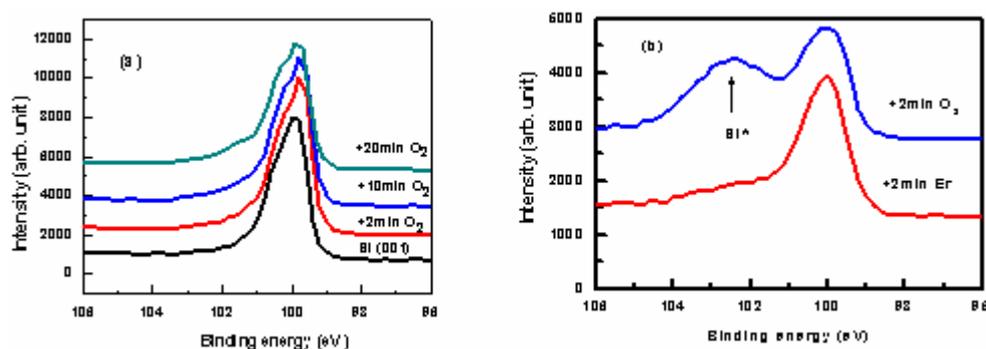


图 2 (a): 清洁的硅在室温, 氧气分压为  $7 \times 10^{-6}$  Torr 的条件下直接通氧气 2 分钟、10 分钟和 20 分钟后  $\text{Si} 2p$  的 SRPES 能谱图。 (b): 清洁的硅覆盖了  $2 \text{ \AA}$  的金属  $\text{Er}$  和随后通 2min 的  $\text{O}_2$  的 SRPES 谱图。

#### 4 小结

利用 SRPES 对  $\text{Er}_2\text{O}_3$  的初始生长情况作了初步研究。结果显示,  $\text{Er}$  对  $\text{Si}$  的氧化有促进作用。

#### 参考文献

1. G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, J. Appl. Phys. **89**, 5243 (2001).
2. R.M.C de Almeida, and I.J.R.Baumvol, Surf. Sci. Rep. **49**, 1 (2003).

3. J. Ramdani, R. Droopad, Z. Yu, J.A. Curless, C.D. Overgaard, J. Finder, K. Eisenbeiser, J.A. Hallmark, W.J. Ooms, V. Kaushik, P. Alluri, and S. Pietambaram, *Appl. Surf. Sci.* **159**, 127 (2000).
4. V.Misra, G.Lucovsky, and G.Parsons, *Mater.Res.Bull.* **27**, 212 (2002)
5. B. W. Busch, W. H. Schulte, E. Garfunkel, T. Gustafsson W. Qi, R. Nieh, and J. Lee, *Phys. Rev. B* **62**, R13290 (2002).
6. M.-Y. Ho, H. Gong, G. D. Wilk, B. W. Busch, M. L. Green, P. M. Voyles, D. A. Muller, M. Bude, W. H. Lin, A. See, M. E. Loomans, K. Lahiri, and Petri I. Raisanen, *J. Appl. Phys.* **93**, 1477 (2003).
7. O. Renault, D. Samour, J.F. Damlencourt, D. Blin, F. Martin, S. Marthon, N. T. Barrett, and P. Besson, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3627 (2002).
8. M. Kundu, N. Miyata, and M. Ichikawa, *J. Appl. Phys.* **93**, 1498 (2003).M. Copel, and M. C. Reuter, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3398 (2003).
9. M. C. Asensio, E. G. Michel, E. M. Oeillg, and R. Miranda, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1714 (1987)
10. 徐闰, 博士毕业论文。

### *In situ* photoemission study on initial growth of Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on Si(001)

ZHU Yan-yan<sup>1</sup>, ZHANG Wen-hua<sup>2</sup>, CHEN Sheng<sup>1</sup>, FANG Ze-bo<sup>1</sup>, LIAO Can<sup>1</sup>, and JIANG Zui-min<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Surface Physics Laboratory (National Key Laboratory), Fudan University, Shanghai 200433, China

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

**Abstract:** Synchrotron radiation photoemission spectroscopy was used to study the initial growth of Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on Si at O<sub>2</sub> pressures of  $7 \times 10^{-6}$  Torr. The formation of a relatively thick interface layer is attributed to the Er atom catalytic effect, which may be one of the reasons of the occurrence of a interface layer between the alternative high-k dielectrics and Si.

**Key words:** synchrotron radiation photoemission spectroscopy, high k films

# 同步辐射光电子能谱研究 Au/CdZnTe 的肖特基势垒

查钢强, 介万奇

西北工业大学材料学院, 西安, 710072

**摘要:** 本文采用分子束外延的方法在理想清洁的 CdZnTe 表面蒸金, 获得 Au/CdZnTe 肖特基接触。采用同步辐射光电子能谱研究了 Au 与 CdZnTe (110) 和 (111) A 面的肖特基接触势垒。实验测得 Au 与 CZT (110) 和 (111) A 面的接触势垒分别为 0.738 eV 和 0.566 eV。采用 X-光电子能谱测量蒸金前 CZT (110) 和 (111) A 表面成分, 发现 (111) A 面的 Te 含量大于 (110) 面。采用同步辐射光电子能谱测量蒸金前后 Au 4f<sub>7/2</sub>, Cd 4d, Te 4d<sub>5/2</sub> 芯能级位置的偏移, 发现 (111)A 面上与 Au 的电荷交换要大于 (110) 面。运用金属感应隙态模型 (MIGS) 能够很好的解释实验结果。

**关键词:** CdZnTe 肖特基势垒 同步辐射光电子能谱 金属感应隙态

## 1、前言

II-VI 族化合物半导体 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te 由于其优良的光电性能, 得到了人们的广泛重视。调整锌的含量可使其晶格常数与 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 材料达到完全匹配, 是外延生长 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 薄膜材料的最重要的衬底材料。除此之外, Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te 晶体还被广泛用来制备 X 射线及 γ 射线探测器、光电调制器、太阳能电池、激光窗口等<sup>[1-3]</sup>。

目前金属与半导体的接触研究也是一个热点, 但是由于实验条件的限制, 研究较多的是 MIS 结构, 即在金属与半导体之间存在一层绝缘层, 而对于直接接触的研究较少。对于直接接触, 金属与半导体的相互作用亦即界面效应对接触特性的影响十分明显。本文采用同步辐射光研究了 Au 与 CZT (110) 和 (111) A 面直接接触的肖特基势垒高度。

国家自然科学基金重点项目(批准号: 50336040)

E-mail: zha\_gq@hotmail.com

肖特基接触的势垒高度可以通过伏安特性<sup>[5]</sup>、容压特性<sup>[5]</sup>和光发射来测定<sup>[6]</sup>。在伏安特性测试中, 电流依赖于界面结构, 接触的横向不均匀性使整流特性变差, 而且电流中还包含有热离子发射以外的电流, 这些导致计算出来的结果与实际偏差很大<sup>[7]</sup>。而采用同步辐射光电子能谱可以精确测量其接触势垒。接触势垒高度可以根据公式<sup>[8]</sup>:

$$\Phi_{B,P} = |E_B| - E_{V-C} \quad (1)$$

得到, 式中  $\Phi_{B,P}$  为接触势垒高度,  $E_B$  为镀金芯能级,  $E_{V-C}$  为芯能级与价带顶的距离。

## 2、实验

本实验在中国科学技术大学国家同步辐射实验室(合肥)表面物理实验站 VSW(英国)光电子能谱仪上完成的。将采用 Bridgman 法生长的 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te (以下简称 CZT) 晶圆沿 (110) 和 (111) 定向切割, 获得尺寸为 5mm×5mm×0.5mm CZT 的单晶片。晶片经机械抛光后采用 2%(v/v) 的 Br-MeOH 溶液进行均匀腐蚀, 除去表面损伤层, 再经丙酮和去离子水清洗后, 将样品送入谱仪的快速进样室 (FEC) 中进行测试。VSW 谱仪的本底真空度优于  $1.33 \times 10^{-8}$  Pa。CZT 晶片经反复的 Ar<sup>+</sup>刻蚀和

300°C 真空退火后, 利用 XPS 检测无 O、C 等杂质, 说明表面已清洁。然后在 MAXYEK 公司生产的分子束外延生长室内蒸金, 金靶纯度为 99.99%, 蒸发速率为 0.001nm/s, 晶片温度保持在 300 °C。利用同步辐射光电子能谱分别测量清洁的 CZT 和蒸发 Au 后的 Cd 4d 芯能级以及价带光电子能谱。

### 3、实验结果与分析

#### 3.1 表面成分

通过XPS分析发现CZT (111) A面的Te含量要大于(110)面, 如图1所示。这可能是由于CZT (111)是极性面, 导致表面成分偏析所致。

#### 3.2 接触势垒

以能量为25eV的同步辐射光作为入射光, 采用Ta托作为有效功函数来转换光电子的动能和电子的结合能。在平衡条件下, 可以直接使用Cd 4d 芯能级EB来判断接触势垒的高度, 但是由于表面的光电效应以及表面残余电荷的存在<sup>[9]</sup>, 实验中的非平衡因素十分明显, 从而导致CZT样品的费米边与Ta托并不一致。所以我们测量了CZT (110)和 (111) A清洁表面的价带和Cd 4d 芯能级光电子能谱, 得出它们的能量差 $E_V-C$ , 如图2、4所示。蒸金以后, 因为Au信号的干扰, 价带顶位置变得不易辨认。但这时可以观察到CZT表面的费米能级。采用MBE法蒸金500s后, 获得0.5nm厚的金电极。再测量CZT (110)、(111)面上费米边和Cd 4d的光电子能谱, 如图3、5所示。从图3、5中, 我们可以得到Cd 4d相对于费米边EF的结合能。尽管存在非平衡效应, 但是因为非平衡效应对Cd 4d芯能级和费米边的影响是一致的, 因而EB不受影响<sup>[6]</sup>。所以根据EB和 $E_V-C$ , 利用公式1, 我们可以分别求出Au与CZT (110)和 (111) A面的肖特基接触势垒。得出 $E_{B(110)}$ 为11.377eV,  $E_{V-C(110)}$ 为10.639eV, 所以Au与CZT (110)面的理想肖特基接触势垒  $\Phi_{B, p(110)}$ 为0.738eV。  $E_{B(111)}$ 为11.072eV,  $E_{V-C(111)}$ 为10.506eV, 所以Au与CZT (111)A面的理想肖特基接触势垒  $\Phi_{B, p(111)}$ 为0.566eV。

#### 3.3 Au与CdZnTe (110)和(111)A的界面反应

CdZnTe (110)和 (111) A面蒸金前后的Cd 4d, Te 4d<sub>5/2</sub>, Au 4f<sub>7/2</sub>的芯能级如图5所示, 利用高斯拟合确定芯能级的精确位置。Au/CZT (111) A上的Au 4f<sub>7/2</sub>和Cd 4d的芯能级比(110)面上的要高0.5 eV, 而Te 4d<sub>5/2</sub>只高0.3eV。这个差值不可能完全是由于表面荷电效应造成的。Au/CZT (111) A上Te 4d<sub>5/2</sub>的芯能级要比Au/CZT (110)面上的低0.2eV。这有两种可能, 一是因为CZT (111) A面Te含量高于(110)面, 富余的Te的电负性小于Au, 所以Te周围的价电子偏向Au, 所以结合能变小。另一种可能是由于(111)面是极性面, 表面能大, 表面悬键密度大, 所以Te更容易与Au发生电子转移。这两种原因均造成在(111) A面有更大的界面电荷偏移。界面电荷偏移亦即界面反应对肖特基势垒的影响也十分明显, 这一点Kurtin<sup>[10]</sup>和Brillson<sup>[11]</sup>等人已有详细的论述。

#### 3.4 结果分析

实验发现Au与CZT (110)和 (111)面的接触势垒并不相同。Au与CZT (110)面的肖特基接触势垒为0.738 eV, 而与(111)面的接触势垒只有0.566 eV。由于CZT表面已经充分清洁, 在Au与CZT之间没有任何夹杂原子或界面, 形成了理想的突变界面, 从而构成一个理想的肖特基势垒。这时金导带中的费米能级往往处在半导体的禁带中, 其电子的波函数将渗透到CZT体内, 形成一个波函数

尾巴。诱生出半导体带隙中的局域态，称为金属感应隙态（MIGS）<sup>[12]</sup>。Monch<sup>[12]</sup>等人认为，电子在金属和半导体中的填充取决于金属和半导体的电负性，于是肖特基势垒高度可以写为<sup>[12]</sup>

$$\Phi_{Bi} = \Phi_{bp} + S_x(X_m - X_s) \quad (2)$$

式中 $\Phi_{bp}$ 为没有界面静电荷时的势垒高度， $X_m$ 和 $X_s$ 分别为金属和半导体的电负性。 $S_x$ 是依赖于MIGS能级密度的常数。如MIGS能级密度特别大， $S_x$ 趋近于零。

CZT是一种极性闪锌矿晶体，(110)面为非极性面，表面能比较低，更稳定，表面成分偏析小。(111)A面为极性面，表面Cd原子含有三个悬挂键，相对不稳定，而Te原子仅有一个悬挂键，所以稳定。我们通过XPS光电子能谱也证实了(111)A面比(110)面更富Te，而Te的电负性比Cd要高<sup>[13]</sup>，因而可以认为CZT(111)A面的整体电负性 $X_{S(111)}$ 大于 $X_{S(110)}$ ，所以Au与CZT(111)面的接触势垒 $\Phi_{B,p(111)}$ 小于 $\Phi_{B,p(110)}$ 。

通过同步辐射光电子能谱发现Au与CZT(111)A面接触时，发生了明显高于(110)面的电荷转移，这也从另一个角度解释了我们实验结果。

## 4、结论

采用同步辐射光电子能谱测量了Au与CZT晶体(110)和(111)A面的直接接触势垒，其测定值分别为0.738 eV和0.566 eV。这是由于CZT(111)A面Cd的缺失和Te的富余造成CZT(111)A面的整体表面电负性大于(110)面表面。实验结果与MIGS模型相符合。

### 参考文献:

- [1]李奇峰. 碲锌镉单晶体生长及碲锌镉室温核辐射探测器制备 [D], 四川大学博士学位论文, 2001.
- [2] F. P. Doty et al J. Vac. Sci. Technol. B. 1992 10 1418
- [3] Y. Eisen et al J. Crystal. Growth 1998 184 1302
- [5] E. H. Rhoderick and R. H. Williams, Metal-Semiconductor Contacts, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1988)
- [6] K. A. Rickert et al J. Appl. Phys 2002 92 6671
- [8] R. T. Tung Mater. Sci. Rep. R, 2001 35, 1
- [9] F. J. Himpsel 1990 Surf. Sci. Rep. 12 1
- [10] S. Kurtin et al, Phys. Rev. Lett. 22, 1433.
- [11] L. J. Brillson, 1978, Phys. Rev. Lett. 40, 260.
- [12] Winfried Monch 1999 J. Vac. Sci. Technol. B, 17 1867
- [13] Zhang X Y, handbook of chemistry Beijing: national defence industry press, 1986 p150  
(张向宇 1986 实用化学手册 北京: 国防工业出版社 第150页)

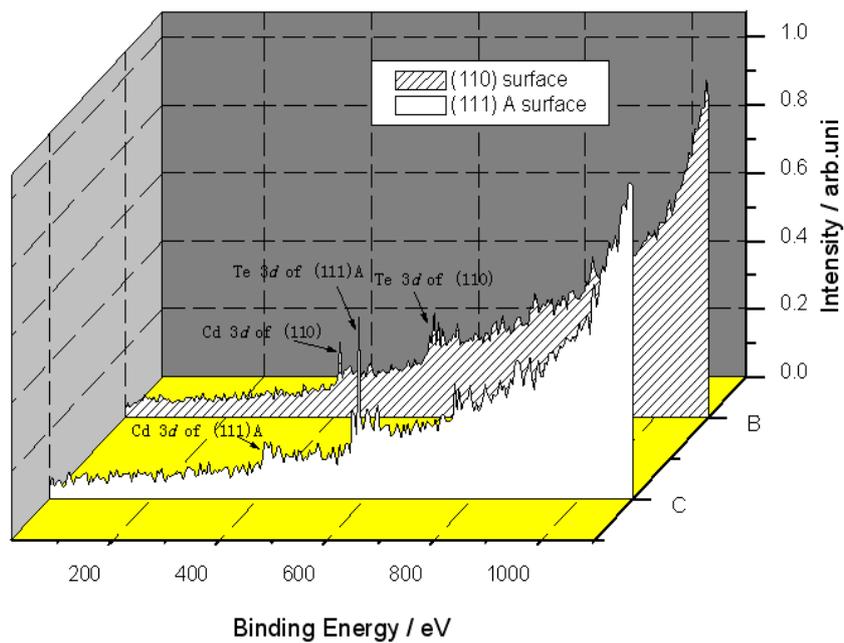


Fig.1 CdZnTe (110) 和 (111) 面的光电子能谱

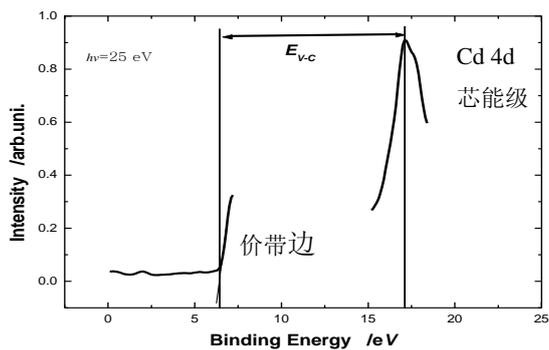


图2 蒸金前CZT(110)清洁表面光电子能谱

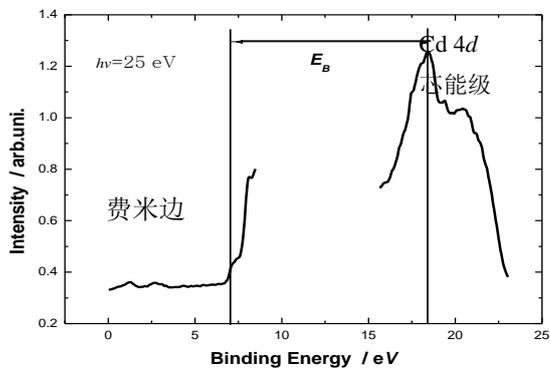


图3 蒸金后 CZT(110)清洁表面光电子能谱

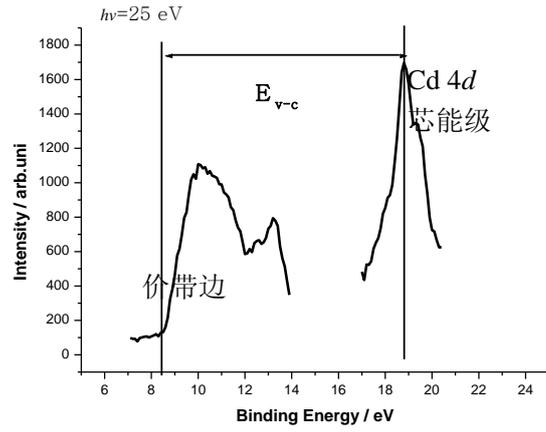


图4 蒸金前CZT(111)A清洁表面光电子能谱

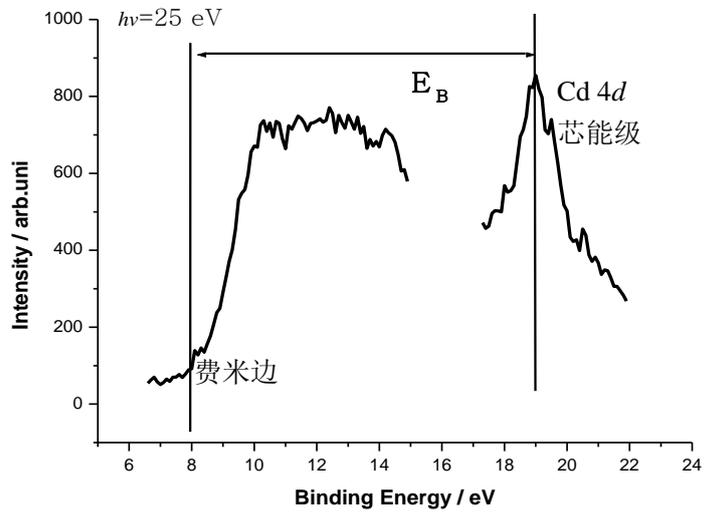


图5 蒸金后 CZT(111)A 清洁表面光电子能谱

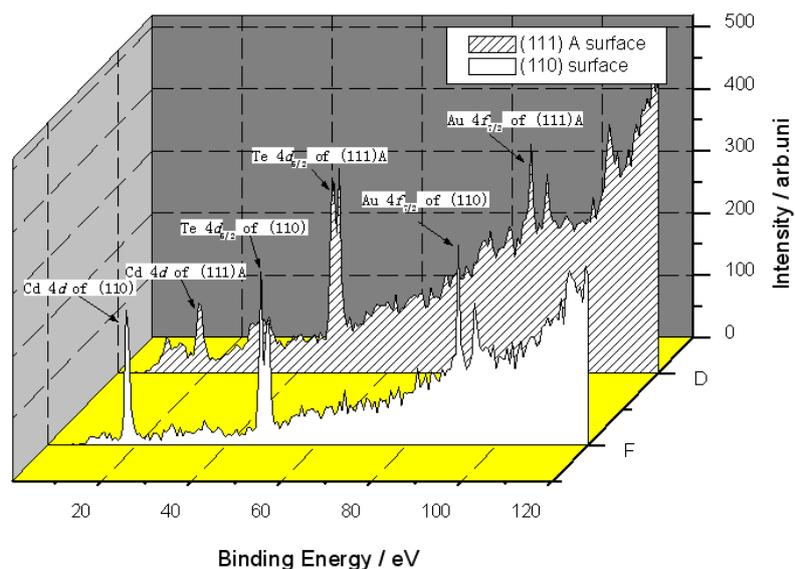


图 6、Au/CZT (110) 和(111) A 界面上的 Cd 4d, Te 4d<sub>5/2</sub>, Au 4f<sub>7/2</sub> 芯能级

## The study on Schottky barriers of Au/CdZnTe with synchrotron radiation

Zha Gangqiang, Jie Wanqi

School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 710072

**Abstract:** Synchrotron radiation photoemission spectroscopy (SRPES) was used to study the real Schottky barrier of Au contact on CdZnTe (110) and (111) A surfaces. The real Schottky barrier heights were measured to be 0.738 eV and 0.566 eV respectively. The constituents of (110) and (111) A surfaces were measured by XPS. The Te concentration on (111) A surface is higher than that of (110) surface. And the difference of chemical reactivity and charge transfer were identified by Au 4f<sub>7/2</sub>, Cd 4d, Te 4d<sub>5/2</sub> core level shifts using SRPES. Using Metal-induced gap states (MIGS) model, the results of experiment were explained.

**Key words:** CdZnTe, Schottky barrier, SRPES, Metal-induced gap states

# 有机/无机杂化钙钛矿( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3$ ) $_2\text{CuCl}_4$ 的 制备与表征<sup>♀</sup>

杨志胜<sup>1, 2</sup>, 陈红征<sup>1, 2\*</sup>, 汪茫<sup>1, 2</sup>, 贺博<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>浙江大学高分子科学与工程系, <sup>2</sup>硅材料国家重点实验室, 杭州 310027

<sup>3</sup>国家同步辐射实验室, 合肥, 230027)

**摘要:** 合成了新型的有机/无机杂化钙钛矿( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3$ ) $_2\text{CuCl}_4$ , 采用元素分析、红外光谱、X-射线衍射和X-射线吸收精细结构等手段对其结构进行了表征, 结果表明这种材料是通过无机框架诱导有机组分有序排列, 具有规则的层状结构, 有序性高。

**关键词:** 有机/无机杂化; 钙钛矿; 有序结构

有机/无机杂化钙钛矿将有机和无机半导体材料的优点结合在一个分子复合物内<sup>[1]</sup>, 可以结合二者的优势, 弥补各自的不足, 其光、电、磁和热力学等性质已引起了广泛关注<sup>[2-5]</sup>。杂化钙钛矿具有优异的半导体性质, 在电致发光器件和场效应晶体管上的研究是当前杂化钙钛矿研究的主要方向<sup>[2,6]</sup>, 通过选择不同的有机物, 可以调节钙钛矿的禁带宽度<sup>[6-8]</sup>。我们选用含有羟基的乙醇胺盐酸盐与氯化铜合成了( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3$ ) $_2\text{CuCl}_4$ , 采用元素分析、X-射线衍射和红外光谱等多种测试手段, 证实了产物的组成和结构, 并初步研究了其性质。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

向一定量的乙醇胺的无水乙醇溶液中缓慢加入适量的浓盐酸, 加热回流反应后, 减压蒸馏, 过滤, 重结晶, 得到中间产物  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}$  晶体。之后, 将物质的量之比为 1: 2 的  $\text{CuCl}_2$  与  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}$  分别混合两种溶液即迅速析出晶体, 过滤, 乙醚反复冲洗数次, 滤饼在乙醇中重结晶, 得到产物( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3$ ) $_2\text{CuCl}_4$  晶体, 置于烘箱中烘干, 保存于干燥器里。产物元素分析 (Perkin-Elmer 240C 元素分析仪, 美国) 结果 (括号内为理论值): C% 14.26 (14.58), N% 8.23 (8.50), H% 4.94 (4.89)。

### 1.2 结构表征

红外光谱(FT-IR)是在德国Brucker公司VII型傅里叶变换红外光谱测试仪上测试, 样品采

---

♀基金项目: 教育部“同步辐射博士生创新中心”同步辐射研究生创新基金以及NSFC (50225312. 50318001. 50433020. 50503021) 的资助

\*联系人: 陈红征教授, 主要从事有机复合光电功能材料研究。E-mail: hzchen@zju.edu.cn

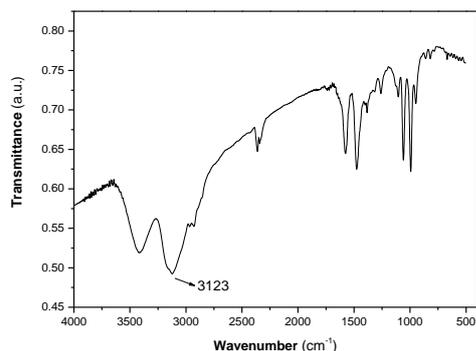
作者简介: 杨志胜 (1981-), 男, 湖南邵阳人, 在读博士, 2004 年于浙江大学获工学学士学位, 现浙江大学高分子科学与工程系, 师从陈红征教授, 从事有机无机复合半导体材料研究

用KBr压片；X-射线衍射(XRD)采用日本理学公司D/max-r型衍射仪；热分析(TGA)采用美国SDT公司 Q600型热分析仪；钙钛矿样品的Cu K吸收边XAFS谱在合肥国家同步辐射实验室(NSRL) U7C光束线的XAFS实验站上室温测量。NSRL的储存环能量和最大电流强度分别为0.8 GeV和100 mA，超导Wiggler磁铁的磁场强度为6T；单色器为Si(111)平面双晶，在Cu K吸收边8980 eV能量处的分辨率约为2~3 eV。通过偏转Si(111)平面双晶的平行度使光强比最大光强低30%来消除高次谐波对XAFS信号的干扰。NSRL的探测器为充入Ar/N<sub>2</sub>混合气的电离室，采用透射法和Keithley Model 6517 Electrometer直接测量由光电离产生的电荷值收集数据。Cu K吸收谱的测量范围为8700—10100 eV，每条XAFS谱线进行三次测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱 (FT-IR) 分析

从(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>的红外光谱图(图1)中可以看出，(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>在3123 cm<sup>-1</sup>出现一个新的宽峰。此频率值比相应的乙醇胺的ν(NH)低，而又比相应的乙醇胺盐酸盐的ν(NH)高，说明(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>中形成了较强的N—H·····Cl氢键，并且此氢键的强度比相应的烷基胺盐的要弱。在(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>中，每一个NH<sub>3</sub><sup>+</sup>基团与三个Cl形成氢键，而Cl与无机层中的Cu<sup>2+</sup>形成配位键<sup>[9]</sup>。



(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of (HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>

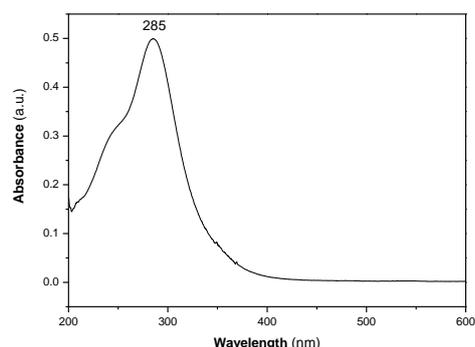


图2 (HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>的紫外-可见光光谱图

Fig. 2 UV-Vis spectrum of (HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>

图 1

### 2.2 紫外-可见光光谱 (UV-Vis) 分析

从(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>的乙醇溶液的紫外-可见光光谱图(图2)中可以看出285nm处有一吸收峰，单纯的有机组分和无机组分都没有紫外吸收，这也证实了有机和无机组分之间，形成了新的钙钛矿结构。

### 2.3 X-射线衍射

图3为(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>粉末的X-射线衍射(XRD)图。从图中可以看出，粉末衍射峰非常强，主要为等间距的垂直于C轴的(00*l*, *l*=2, 4, 6, 8……)面的衍射峰，说明产物结晶性能很好，并且产物为二维层状结构。从XRD在小角范围内的(002)面上的第一级衍射峰(2θ=8.04°)可以计算出层间距*d*值为10.99 Å。

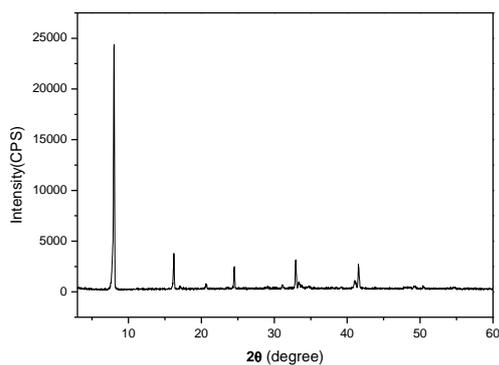


图 3 (HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> 粉末的 XRD 谱图

Fig.3 XRD pattern of (HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> powder

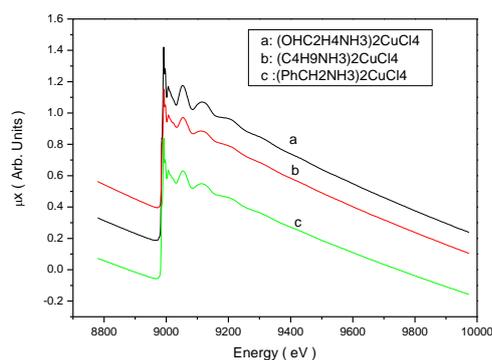


图 5 (HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> 的 X-射线吸收精细结构谱图

Fig.5 XAFS patterns of (HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> powder

N.V. Venkataraman 发现，在直链烷基化合物中，烷基铵链采取全反式构象，而且与无机层并不是垂直排列，所有的有机链几乎具有同样的倾斜角<sup>[5, 10, 11]</sup>。层状(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> 杂化物中有机链的结构和取向示意图见图 4<sup>[12]</sup>。

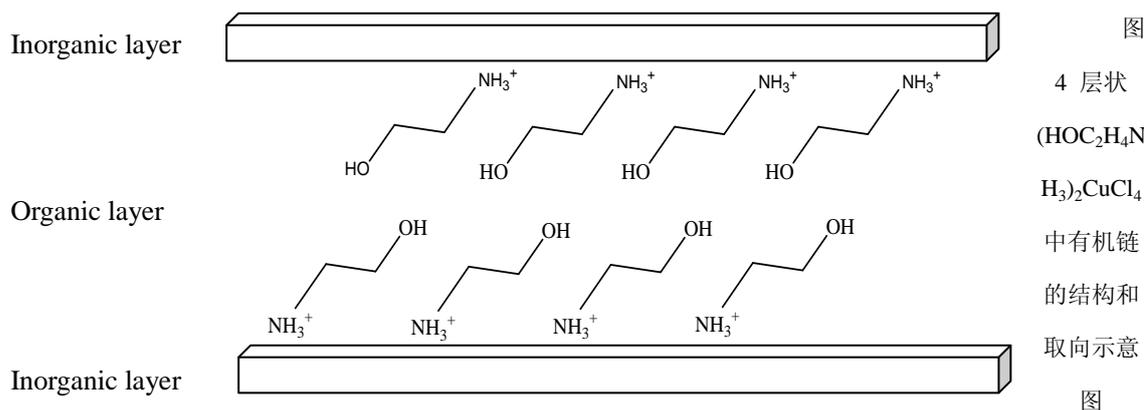


图 4 层状 (HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> 中有机链的结构和取向示意图

Fig.4 A schematic illustration of the structure and orientation in the layered (HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> hybrid

## 2.4 X-射线吸收精细结构 (XAFS) 分析

图 5 是杂化钙钛矿(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>、(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> 和(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> 的 X-射线吸收精细结构比较图。从图中可以看出，不同有机组分和 CuCl<sub>2</sub> 形成的钙钛矿其 X-射线吸收精细结构谱图中峰的位置和相对大小基本上是一致的。因此我们可以得出，基于 CuCl<sub>2</sub> 体系的钙钛矿结构中 Cu<sup>2+</sup>周围的配位情况不变，即有机框架对无机层的排列影响很小，杂化钙钛矿是通过无机框架诱导有机组分有序排列的。

## 2.5 热分析

样品(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> 的 TGA 见图 6(温度范围: 20~600℃, N<sub>2</sub> 保护, 10℃/min 的升温速率)。从 TGA 曲线可以看出, 样品的分解温度为 212℃。由于并且在有机分子中含有羟基, 可能会出现可逆的热力学结构转变<sup>[13]</sup>。

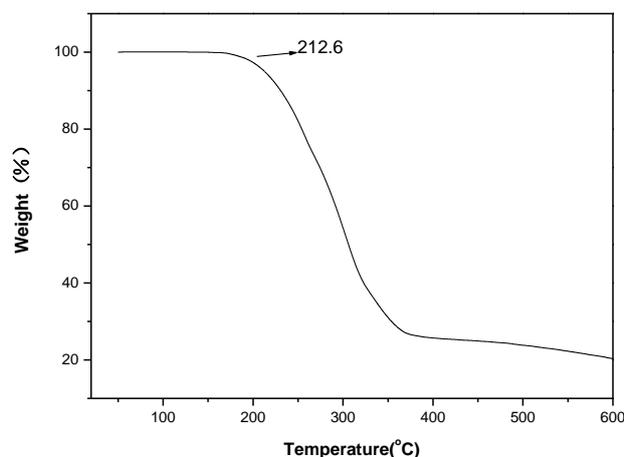


图 6  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  的 TGA

Fig. 6 TGA curves of  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$

热重分析说明在较宽的温度范围内材料一直都保持结晶有序结构，用于制备器件时有望在较广的使用范围都能获得高载流子迁移率。

### 3 结论

成功获得具有层状钙钛矿结构的新颖的有机/无机杂化材料 $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ ，该材料具有规则的层状结构，层间距为 10.99 Å。通过 X-射线吸收精细结构分析证实了基于  $\text{CuCl}_2$  体系的钙钛矿结构中  $\text{Cu}^{2+}$  周围的配位情况完全相似。

### 参考文献 (References)

- [1] Mitzi D. B. Prog.Inorg.chem. [J], 1999,**48**: 1-121
- [2] Mitzi D. B., Chondroudou K., Kagan C. R., IBM J. Res. & Dev. [J], 2001, **45**(1): 29
- [3] Kagan C. R., Mitzi D. B., Dimitrakopoulos C., Science [J], 1999, **286**: 945
- [4] Lee K. W., Lee C. E.. Solid State Commun.[J], 2003, **126**: 343
- [5] Barma S., Venkataraman N. V., Vasudevan S., J. Phys. Chem. B. [J], 2003, **107**: 1875
- [6] Xu Z., Mitzi D. B., Dimitrakopoulos C.. Inorg. Chem. [J], 2003, **42**: 2031
- [7] Mitzi D. B. Dimitrakopoulos C.. Kosbar,L.L. Chem. Mater. [J], 2001, **42**: 3728
- [8] Xu Z., Mitzi D. B., Medeiros,D.R.. Inorg.chem. [J], 2003,**42**: 1400
- [9] Cheng Z. Y., Gao B. X., Pang M. L. *et al.*. Chem. Mater. [J], 2003, **15**: 4705
- [10] Venkataraman N. V., Bhagyalakshmi S., Vasudevan S. *et al.*. Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2002, (4): 4533
- [11] Venkataraman N. V., Barma S., Vasudevan S. *et al.*. Chem. Phys. Lett. [J], 2002, **358**: 139
- [12] 肖泽龙, 陈红征, 汪茫等, 功能材料[J], 2005, **36**(8): 1217
- [13] Nicolas M., Sylvain P., *et al.*. Inorg Chem. [J], 2004, 43, **8361**: 8366139

# Preparation and Characterization of a Novel Organic-inorganic Hybrid Perovskite $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$

Zhi-Sheng YANG<sup>1, 2</sup>, Hong-Zheng CHEN<sup>1, 2\*</sup>, Mang WANG<sup>1, 2</sup>, Bo He<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>Department of Polymer Science and Engineering, <sup>2</sup>State Key Lab of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

<sup>3</sup>National Synchron Radiation Laboratory, Hefei 230027, China)

**Abstract:** A novel organic-inorganic hybrid material,  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  with perovskite structure, was synthesized and characterized by elemental analysis, FT-IR, XRD and XAFS techniques. XRD patterns showed that the hybrid material was well-ordered and in layered frame. XAFS patterns revealed that organic-inorganic hybrid materials based on  $\text{CuCl}_2$  have the same inorganic framework structures.

**Keywords:** Organic-inorganic hybrid; Perovskite; Well-ordered structure

# Sm 掺杂的 $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ 的同步辐射光电子能谱研究

王晓雄<sup>1</sup>, 李宏年<sup>1</sup>, 张文华<sup>2</sup>, 徐法强<sup>2</sup>

<sup>1</sup> (浙江大学物理系 杭州 310027)

<sup>2</sup> (中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230029)

## 摘要

利用光电子能谱技术 (PES) 研究了掺 Sm 的  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  样品. X 射线光电子能谱 (XPS) 表明, 在  $130^\circ\text{C}$  时, Sm 原子能有效地扩散进  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  样品, 并形成  $\text{Sm}_x\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ . 样品的价带同步辐射光电子能谱 (SR-UPS) 显示, 在往  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  掺入 Sm 的过程中, (LUMO+1) 轨道可以被部分填充, 在费米面处存在光电子发射, 样品是金属性的.

## 关键词

$\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  的 Sm 填隙化合物; 同步辐射光电子能谱

## 1 引言

由于  $\text{C}_{60}$  结构及其性质的特殊性, 自从被发现以来就吸引了大量科学家的注意力. 特别是在  $\text{C}_{60}$  的化合物中发现的诸如超导电性<sup>1,2,3</sup>, 铁磁性和巨磁阻效应<sup>4,5,6</sup> 使这一领域更受关注. 多年来人们一直致力于合成碱金属, 碱土金属, 稀土金属的  $\text{C}_{60}$  化合物, 并且已经取得了一系列结果, 例如  $\text{RE}_{2.75}\text{C}_{60}$  (RE=Sm, Yb)<sup>7,8</sup>,  $\text{Sm}_6\text{C}_{60}$ <sup>9</sup>,  $\text{Rb}_x\text{C}_{60}$  ( $x=1, 3, 4, 5, 6$ )<sup>10,11</sup>,  $\text{Eu}_{6-x}\text{Sr}_x\text{C}_{60}$ <sup>12</sup> 等等化合物的合成及其特性研究. 这一系列化合物的合成给我们提供了合成其他三元化合物的可能性. 考虑到人们已经成功合成了  $\text{Rb}_6\text{C}_{60}$  和  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ , 而 Sm 的离子半径又比 Rb 离子的半径小, 因此, Sm 离子理论上可以掺入  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  而形成类似  $\text{Rb}_6\text{C}_{60}$  结构的化合物. 由于光电子能谱技术可以确定样品的电子结构、价态和化学配比, 我们利用它来探索和研究  $\text{Sm}_x\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  ( $0 < x \leq 3$ ).

## 2 实验

样品制备和测量在国家同步辐射实验室 (NSRL) 表面物理实验站完成. 实验站包括测量室, 具有监测样品生长的 RHEED 的制备室, 和一个处理样品的配有 Ar 离子刻蚀和 AES 的中间室, 也配备了常规 XPS 光源. 所用能量分析器是 VG ARUPS10. 同步辐射光子能量范围覆盖  $10\text{eV} \sim 200\text{eV}$ . 本实验采用的是  $23.0\text{eV}$ , 综合分辨率约  $0.1\text{eV}$ . 分析室的真空度优于  $1 \times 10^{-10}$  托.  $\text{C}_{60}$  和 Sm 源装在两个陶瓷坩锅中, 通过控制炉的温度来控制蒸发速率. 而 Rb 使用的是 SAES 释放剂. 衬底采用的是经过严格化学处理的硅片, 其平整度达到原子级别. 在实验前, 样品架, 蒸发源, 衬底都经过了彻底的除气. 我们先用常规光源 XPS 研究得到 Sm 能够扩散进  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  形成三元化合物 (具体的实验数据在本文中未给出). 为了得到均匀的样品, 在本文的样品制备过程中衬底温度保持在  $130^\circ\text{C}$ , 在沉积过程结束以后,

样品仍然保持在这一温度约 15 分钟. 在制备  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  的过程中, 逐步在  $\text{C}_{60}$  薄膜中扩散进 Rb 原子, 然后用 XPS 表征  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  样品<sup>13,14</sup>. 在制得  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  后, 我们逐步的在样品上沉积 Sm 原子, 并利用 UPS 观察样品价带的变化. 掺 Sm 的过程直到 XPS 测量表明 Sm 已经在样品表面形成金属膜时才结束, 这样最终的样品是 Sm 饱和的样品.

### 3 结果和分析

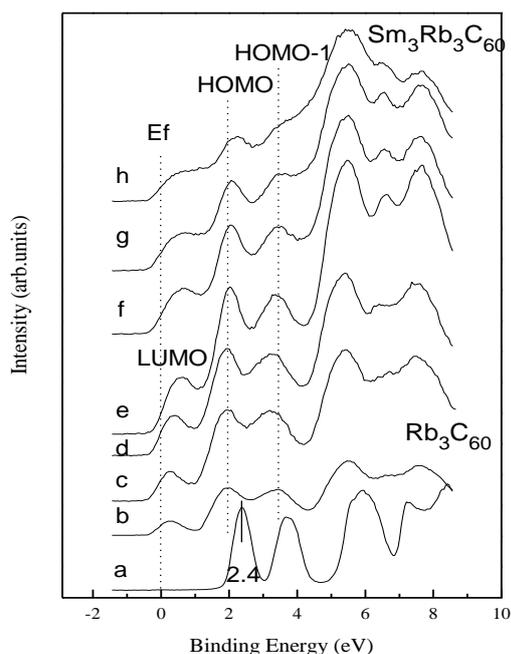


图 1 Sm 掺杂的  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  的价带 UPS. 曲线 a 是纯  $\text{C}_{60}$  膜的 UPS. 曲线 b 是  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  的价带结构. 从 c 开始逐步掺入 Sm 原子, 到曲线 h, 样品达到饱和, 形成  $\text{Sm}_3\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ .

图 1 是掺入 Sm 的  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  的价带 UPS. 最下面一条谱线是纯  $\text{C}_{60}$  膜的价带谱, 曲线 b 是  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  的 UPS. 从曲线 c 开始, 逐步掺入 Sm 原子. 随着 Sm 原子的掺入, Sm 原子的 6s 电子转移到了  $\text{C}_{60}$  的被部分填充的 LUMO 轨道上, 导致 LUMO 的信号逐步增强. 由于 Sm 原子的 4f, 6s 电子在入射光子能量是 23.0eV 时的光电离截面很小<sup>15</sup>, 不足以导致在费米面附近的发射强度发生大的变化, 因此我们可以确定, 在费米面以下  $\sim 1.0\text{eV}$  区间信号的增强是由于 Sm 的价电子转移到  $\text{C}_{60}$  分子上引起的. 由此可见, Sm 原子可以被掺入  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ , 并跟它形成化合物. 从曲线 c 到曲线 e, 随着 Sm 原子的增加, LUMO 的信号强度单调的增强. 但从曲线 f 开始, 除 LUMO 的信号继续增强外, 同时还伴随着最高占据分子轨道 (HOMO) 向高结合能方向发生了明显的移动, 这种移动意味着, 随着 Sm 原子的增加,  $\text{C}_{60}$  最低未占据分子轨道 (LUMO) 已经被完全填充, 并且已经开始填充 LUMO+1 轨道, 这样导致了费米面由 LUMO 移动到了 LUMO+1 内, 从而产生了 HOMO 峰的移动. XPS 结果的组分分析表明 (本文中所有 XPS 数据都未给出), 最后生成的化合物是  $\text{Sm}_3\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ , 所以, 谱线 h 代表了  $\text{Sm}_3\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  的价带结构. 图 1 还表明在从  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  到  $\text{Sm}_3\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  的整个掺杂过程中, 在费米面附近的光电子发射强度始终不为零, 可见, 在整个 Sm 掺杂过程中, 样品一直保持金属的特性. 这点与  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ ,  $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ ,  $\text{Sm}_6\text{C}_{60}$  明显不同, 后面三者或为半导体或为绝缘体. 为了计算到底有多少电子从 Sm 原子转移到了  $\text{C}_{60}$  分子上, 我们计算了 HOMO, HOMO-1 及前面的 LUMO 和 LUMO+1 的峰强. 以图 1 中的 h 曲线为例, 首先根据文献 11 中的方法, 扣除 HOMO-2 的前沿延伸到 HOMO-1 的部分. 然后, 再对 HOMO 和 HOMO-1 用高斯峰拟合, 考虑到 LUMO 和 LUMO+1 的峰形严重偏离了高斯峰形, 因此我们拟合好 HOMO 和 HOMO-1 之后, 通过在整体曲线中减掉 HOMO 和 HOMO-1 部分得到 LUMO 和 LUMO+1 的峰形. 结果如图 2 所示. 由于 HOMO 和 HOMO-1 共有 28 个电子, 因此 LUMO 和 LUMO+1 上的电子数可以通过  $n = 28 * (S_L / S_H)$  估算, 其中  $S_L$  和  $S_H$  分别是 LUMO 和 LUMO+1 的面

积及HOMO和HOMO-1的面积.最后可得 $n=9.1$ .可见共有9.1个电子转移到了 $C_{60}$ 分子上.考虑到 $Rb_3C_{60}$ 中,Rb原子已经转移了3个电子给 $C_{60}$ 分子,所以Sm原子给 $C_{60}$ 分子的电子数是6.1个.由于XPS结果证明Sm离子在Sm填隙的 $Rb_3C_{60}$ 中是+2价的,因此共有3个Sm原子填到了 $Rb_3C_{60}$ 晶胞中,即最后的化合物是 $Sm_3Rb_3C_{60}$ ,与XPS的分析结果吻合.

## 4 结论

Sm原子在 $130^\circ\text{C}$ 时可以顺利的被掺入 $Rb_3C_{60}$ ,并形成 $Sm_3Rb_3C_{60}$ 的最终化合物.UPS结果表明,LUMO+1轨道被部分填充,样品是金属性的.

## 参考文献

- 1 Özdás E, Kortan A R, Kopylov N, Ramirez A P, Siegrist T, Rabe K M, Bair H E, Schuppler S, & Citrin P H *Nature* **375** 126 (1995)
- 2 Chen X H and Roth G *Phys. Rev. B* **52** 15534 (1995)
- 3 Takeuchi J, Tanigaki K, and Gogia B, in *Nanonetwork Materials: Fullerenes, Nanotubes, and Related Systems*, edited by Saito S, Ando T, Iwasa Y, Kikuchi K, Kobayashi M, and Saito Y, *AIP Conf. Proc.* No. 590 (AIP, New York, 2001), p. 361
- 4 Takenobu T, Chi D H, Margadonna S, Prassides K, Kubozono Y, Fitch A N, Kato K, and Iwasa Y *J. Am. Chem. Soc.* **125** 1897 (2003)
- 5 Margiolaki I, Margadonna S, Prassides K, Hansen T, Ishii K, and Suematsu H *J. Am. Chem. Soc.* **124** 11288 (2002)
- 6 Ishii K, Fujiwara A and Suematsu H *Phys. Rev. B* **65** 134431 (2002)
- 7 E. Özdás, A.R.Kortan, N.Kopylov, A.P.Ramirez, T.Siegrist, K.M.Rabe, H.E.Bair, S.Schuppler & P.H.Citin *Nature* **375** 126 (1995)
- 8 Z.Sun, X.H.Chen,T.Takenobu and Y.Iwasa *J.Phys Conndens.Matter* **12** 8919 (2000)
- 9 X.H.Chen,Z.S.Liu,S.Y.Li,D.H.Chi and Y.Iwasa *Phys. Rev. B* **60** 6183 (1999)
- 10 Q.Zhu, Otto Zhou, Nicole Coustel, Gavin B.M.Vaughan, JohnP.McCauley,Jr.,William J.Romanow,John E.Fischer,Amos B.Smith III *Science* **254** 545 (1991)
- 11 H.N.Li, I.Kurash, FQ.Liu, Y.B.Xu *Surf.Sci.* (2003)]
- 12 Kenji Ishii,Akizhizuki Fujiwara,Hiroyoshi Suematsu and Yoshihiro Kubozono *Phys. Rev. B* **65** 134431 (2002)
- 13 D.M.Poirier, T.R.Ohno, G.H.Kroll, P.J.Benning, F.Stepniak, J.H.Weaver *Phys.Rev.B* **47** 9870 (1991)

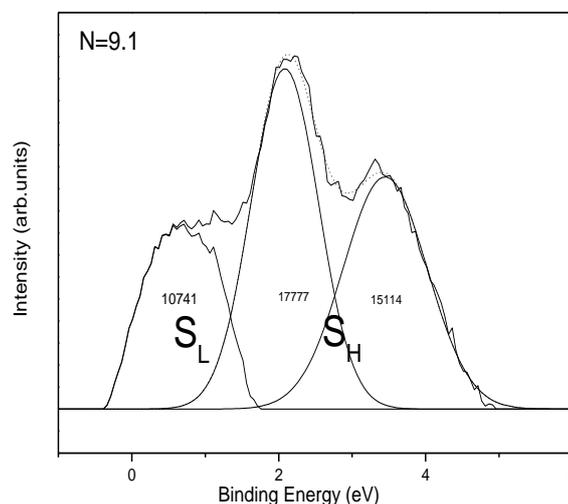


图 2 图 1 中曲线 h 的一部分.实线是 h 扣除本底后的结果,虚线是拟合的结果. $S_L$  是 LUMO 加 LUMO+1, $S_H$  是 HOMO 加 HOMO-1 部分.经计算,共有 9.1 个电子转移到了  $C_{60}$  分子上.

14 D.M.Poirier,D.W.Owens,J.H.Weaver Phys.Rev. B 51 1830 (1995)

15 J. J. Yeh and I. Lindau, Atomic Subshell Photoionization Cross Section and Asymmetry Parameters:  $1 \leq Z \leq 103$  (Academic, New York, 1985), pp. 7–11.

## **Synchrotron radiation photoemission study of Sm intercalated $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$**

**Wang Xiao-Xiong<sup>1</sup>, Li Hong-Nian<sup>1</sup>, Zhang Wen-Hua<sup>2</sup>, Xu Fa-Qiang<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup> (National Synchrotron Radiation Laboratory, 中国科学技术大学, Hefei 230029)

### **Abstract**

Sm intercalated  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  is studied with synchrotron radiation photoemission technique. X ray photoemission reveals Sm can diffuse into  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  sample to form  $\text{Sm}_x\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ . Synchrotron radiation valence band photoemission exhibits the metallic property of  $\text{Sm}_x\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  samples and the filling of LUMO+1 band.

### **Keywords**

Sm intercalated  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ ; Synchrotron radiation photoemission

# Co 掺杂 ZnO 铁磁绝缘体中的局磁矩现象

宋成<sup>1)</sup> 曾飞 潘峰

(清华大学材料系先进材料教育部重点实验室, 清华大学材料与工程系 北京 100084)

## 摘要

铁磁绝缘体可以潜在应用于自旋器件的磁性绝缘层和量子计算机中的固态量子点. 本文用反应磁控共溅射的方法在 LiNbO<sub>3</sub> (104) 铁电基片上得到了巨原子磁矩为  $6.1 \mu_B/\text{Co}$  和高居里温度的 (4 at. %) Co 掺杂的 ZnO 绝缘薄膜. X 射线光电子能谱和 X 射线近边吸收谱表明 Co 以 2+ 价存在, 并取代 ZnO 中的 Zn 的位置. 我们提出了基于局域磁极子 (BMP) 的超耦合机制来解释铁磁绝缘体中的高磁矩和高居里温度.

## 关键词

Co 掺杂的 ZnO; 铁磁绝缘体; 局域磁极子

## 1. 引言

自从 Esaki 等人发现在 EuS 铁磁绝缘体组成的隧道结中有大的场效应, 铁磁绝缘体的研究引起了人们的兴趣<sup>[1]</sup>. 最近的实验发现在绝缘态量子点中的自旋退相干时间和距离可以分别达到纳秒和微米级使研究者更加关注这一领域<sup>[2,3]</sup>. 但是, EuS 等体系的居里温度远低于室温<sup>[4]</sup>, 从而有室温磁有序的铁磁绝缘体的出现才能让基于自旋效应的固态量子点在室温条件下工作成为事实. 最近在 Co 和 Cr 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 的绝缘薄膜中实现了室温磁性, 原子磁矩分别是  $1.1 \mu_B/\text{Co}$  和  $0.6 \mu_B/\text{Co}$ <sup>[5,6]</sup>. 另一方面, 由于经典的载流子调制模型在高绝缘态下并不适用, 局域磁极子和 *F*-中心机制提出用于解释铁磁绝缘体中的磁有序<sup>[7,8]</sup>. 不幸的是, 已经制备出来的铁磁绝缘体薄膜磁矩低而且居里温度不高 (<350 K) 限制了其应用<sup>[9]</sup>.

本文采用 ZnO 作为薄膜材料是考虑到其优越的性能, 可以广泛的应用到光和电的领域. 尤其是从理论预测过渡金属掺杂的 ZnO 能呈现室温磁性<sup>[10]</sup>, 很多的掺杂 ZnO 薄膜具有室温磁性, 但是这些用激光脉冲沉积, 金属有机物化学气相沉积等方法得到的 ZnO 薄膜是导电或者半导体<sup>[11-15]</sup>, 并不适用于量子计算的量子点和隧道结.

## 2. 实验方法

我们采用反应磁控共溅射的方法在 LiNbO<sub>3</sub> (104) 铁电基片上沉积 (4 at. %) Co 掺杂的 ZnO 绝缘薄膜. 背底真空是  $4 \times 10^{-6}$  Torr, 工作真空是  $2.5 \times 10^{-3}$  Torr 氩气和  $4.2 \times 10^{-3}$  Torr 氧气的混合气体. 沉积速率是 0.05 nm/s 和基片温度是 ~200 °C. 我们用 X 射线衍射 (XRD), 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM), 选区电子衍射 (SAD), 和能谱 (EDS) 表征薄膜的结构和成分, 用 X 射线光电子能谱和 X 射线近边吸收谱表征 Co 掺杂物的价态. 超导量子磁强计 (SQUID) 和振动样品磁强计分别用于表征低温 (5–350 K) 和高温 (300 < T < 800 K) 磁性. 样品的电性能 (包括介电常数和漏电流) 是用 TF Analyser 2000 铁电分析仪测试的.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 50371040), 杰出青年基金 (No. 50325105), 国家同步辐射实验室研究生创新基金

<sup>1)</sup> 联系人: E-mail: song-c04@mails.tsinghua.edu.cn

### 3. 实验结果与分析

如图 1 所示, Co:ZnO 薄膜表现出 (002) 强织构, 晶格常数为  $c=5.288 \text{ \AA}$ . 从内插图可以看出, Co:ZnO (002) 衍射峰比纯 ZnO 的半高宽降低了  $0.12^\circ$ , 说明 Co 的掺入有利于晶体生长. 另外, (002) 峰往低的角度移动, 说明 Co 进入了 ZnO 晶格. 尤其重要的是 XRD 的谱图中并没有发现第二相.

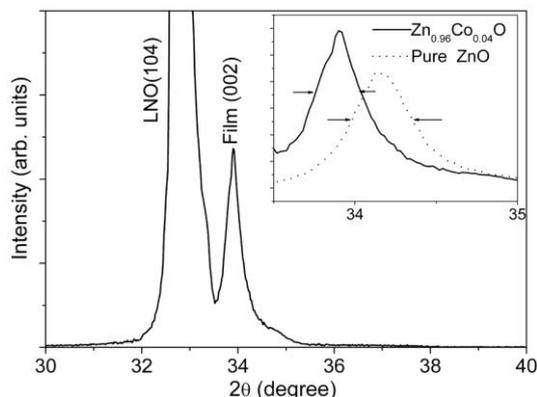


图 1  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  薄膜的 XRD 谱. 内插图是纯 ZnO 和  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  (002) 衍射峰比较.

图 2(a) 是  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}/\text{LNO}$  的 HRTEM 截面像和 SAD 图谱. 同时, EDS 表明 Co 的成分为 3.8–4.7 at. %, 在整个薄膜范围内没有发现富 Co 的金属颗粒. 图中两根箭头之间是一个的典型 (002) 取向的柱状晶. 它相对应的快速 Fourier 变换图及反 Fourier 变换图, 如图 2(b) 所示. 从图 2(c) 可以看出薄膜有均匀的厚度  $\sim 120 \text{ nm}$  并表现出强的柱状晶结构.

薄膜大范围内的成分由 XPS 深度分析完成. 图 3(a) 是 Zn, Co, O, Li, 和 Nb 成分归一化的深度分析图. 当 Li 和 Nb 的成分增加也标志着薄膜的厚度约为  $120 \text{ nm}$ , 与 HRTEM 的结果一致. 薄膜的成分曲线是比较平缓的也说明薄膜在深度方向上成分均匀的, 没有含 Co 的金属相分离在表面或者界面上. 图 3(a) 的内插图说明 Co 是以  $2+$  价存在的.

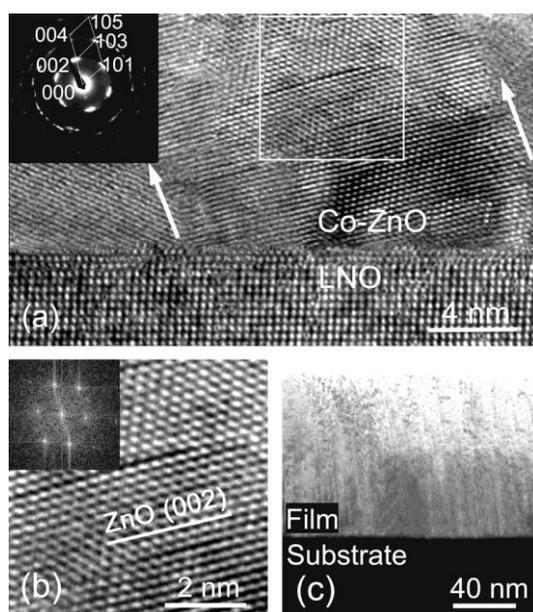


图 2 (a)  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}/\text{LNO}$  的 HRTEM 截面像和 SAD 图谱;

(b) 快速 Fourier 变换图及反 Fourier 变换图; (c)  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}/\text{LNO}$  截面低倍像.

但是, 2+价有可能是由于  $\text{Co}^{2+}$  进入  $\text{ZnO}$  晶格或者是  $\text{CoO}$  的形式存在的, 所以我们采用与紧邻环境敏感的  $\text{Co}$   $K$  边 XANES 谱来表征  $\text{Co}^{2+}$  的起源和  $\text{Co}$  的局域结构. 图 3(b) 是  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  和参考材料(金属  $\text{Co}$  和  $\text{CoO}$ )的  $\text{Co}$   $K$  边 XANES 谱.  $\text{Co}$  金属谱中的  $E-E_0=3$  eV ( $E_0=7708.8$  eV) 是独特的, 它不同于  $\text{Co}:\text{ZnO}$  谱中的小的特征  $E-E_0=0$  eV, 这是当  $\text{Co}$  与  $\text{O}$  键合时有  $1s$  到  $3d$  跃迁引起的边前振荡<sup>[16]</sup>. 从而可以看出, 金属  $\text{Co}$  的特征并没有在  $\text{Co}:\text{ZnO}$  的谱中出现. 另外, 两者的归一化高度也不一样, 这就说明没有金属  $\text{Co}$  在  $\text{Co}:\text{ZnO}$  薄膜中. 在另一方面,  $\text{Co}:\text{ZnO}$  的谱与  $\text{CoO}$  的谱差别非常明显, 就如文献中  $\text{Co}:\text{TiO}_2$  的谱与  $\text{CoO}$  谱差别很大一样. 因此, 在我们的  $\text{Co}:\text{ZnO}$  薄膜中  $\text{Co}$  不是以  $\text{Co}$  金属, 也不是以  $\text{CoO}$  形式存在的, 而是进入到  $\text{ZnO}$  晶格中, 这是因为  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{Zn}^{2+}$  的晶格常数相差不大(10%) 和  $\text{Co}$  在  $\text{ZnO}$  中的溶解度很大<sup>[15]</sup>. 我们用 XANES 的第一性原理多重散射计算进一步验证了  $\text{Co}^{2+}$  取代了  $\text{Zn}^{2+}$ .

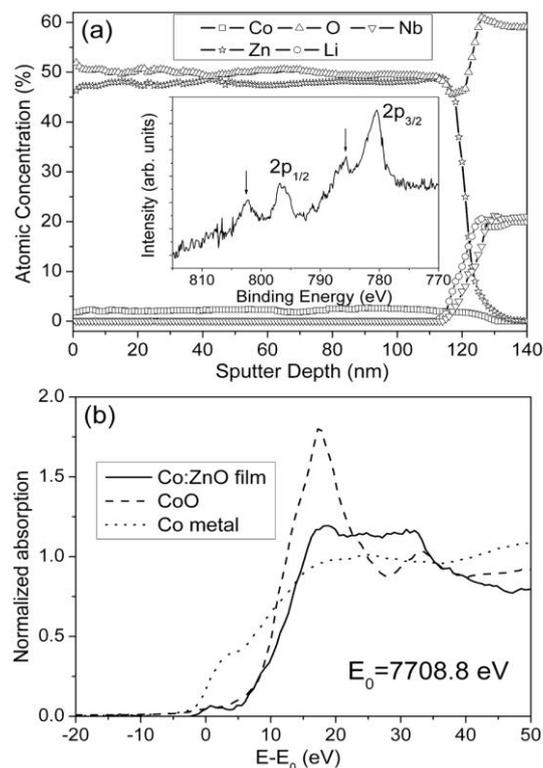


图 3 (a) XPS 成分分析和价态分析; (b)  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  和参考材料的  $\text{Co}$   $K$  边 XANES 谱.

图 4 是  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  的磁滞回线, LN 基片的抗磁性回线已经在数据测量后扣除了. 有意思的是, 沉积态的  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  薄膜表现出可重复测量的  $6.1 \mu_B/\text{Co}$ , 饱和磁场为 3.5 kOe, 矫顽力为 610 Oe. 相似的高磁矩  $7.2 \mu_B/\text{Co}$  曾在  $\text{Co}:\text{SnO}_2$  薄膜中观察到<sup>[17]</sup>. 随后, 我们进行居里温度测量发现居里温度达 790 K. 高温磁性类似于非 Brillouin 行为<sup>[18]</sup>, 这在以前的理论预测中得到过. 当居里温度测量后回到室温再测量室温磁性, 我们发现磁性很大程度的降低, 为  $0.55 \mu_B/\text{Co}$ , 这说明高温会降低铁磁绝缘体的磁性, 这与以前高温过程得到弱的铁磁性一致.

我们还用同样的方法制备了一系列 ( $x$  at.%)  $\text{Co}:\text{ZnO}$  ( $x=1, 2, 3, 10$ ). 电性能测量表明  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  薄膜的介电常数 ( $\epsilon_r$ ) 为 25 高于纯  $\text{ZnO}$  ( $\epsilon_r=8$ ).  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  薄膜漏电流为  $5.56 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ , 相对应的电阻为  $\sim 10^9 \Omega \text{ cm}$ . 这种高电阻是由高氧分压和  $\text{ZnO}$  是宽禁带的半导体引起的<sup>[19]</sup>, 而高真空得到的掺杂  $\text{ZnO}$  薄膜为良好的稀磁半导体<sup>[11-15]</sup>.

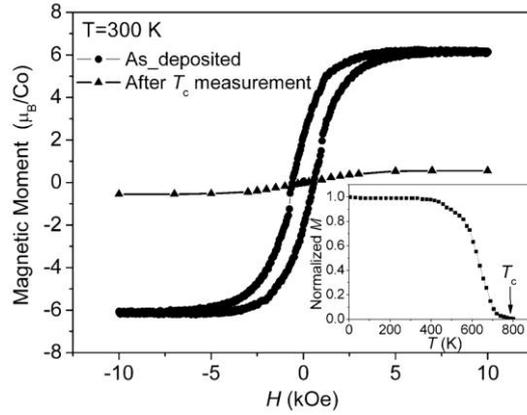


图 4  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  的磁滞回线，内插图是居里温度测量曲线。

由于我们的薄膜是高阻值和低载流子浓度，磁有序不可能是由载流子交换相互作用引起的，同时，由于  $Co^{2+}$  进入  $ZnO$  晶格，如图 5 (a) 所示.  $Co^{2+}$  与  $Zn^{2+}$  同为 2+ 价，我们也可以排除是  $F$  中心机制引起磁性. 所以，在  $Co:ZnO$  薄膜中的磁有序涉及到 BMP 机制. 因为磁控溅射过程中在薄膜中会产生缺陷，这些缺陷将在磁有序过程中起着非常重要的作用. 缺陷所带的电荷杂化轨道半径为  $r_H = \epsilon_r(m/m^*)a_0$  和  $\gamma = \epsilon_r(m/m^*)$ ,<sup>[20]</sup> 这里  $\epsilon_r$  是介电常数， $m$  是电子质量， $m^*$  是有效电子质量，和  $a_0$  是 Bohr 半径 (0.53 Å). 对于 (4 at.%)  $Co:ZnO$ ， $m/m^* = 0.28$ ， $\epsilon_r = 25$ ，所以  $\gamma = 7$ . 考虑到杂化轨道足够的展开，能够和近邻的  $Co^{2+}$  发生交换相互作用，用 Heisenberg 交互作用 Hamiltonian 量表示为<sup>[21]</sup>

$$\hat{H}_{ij} = \sum J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (1)$$

其中， $S$  是  $Co^{2+}$  的自旋， $s$  是缺陷的自旋. 这些缺陷形成 BMP，在它的轨道内极力与  $Co^{2+}$  耦合. 更进一步，如将公式 (1) 中的  $j$  用  $j_1$  和  $j_2$  表示则可以说明两个 BMP 之间的相互作用.

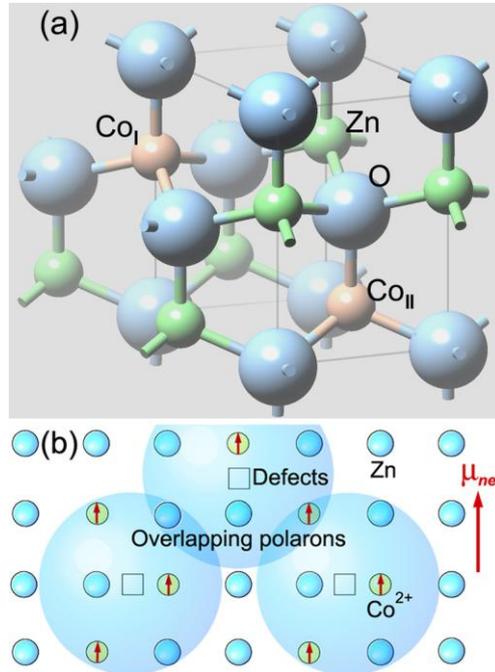


图 5 (a) (4 at.%)  $Co:ZnO$  结构示意图; (b) 基于 BMP 的超耦合机制示意图.

过去的研究表明当磁性元素以单原子或者纳米团簇形式存在由于轨道磁矩的存在而磁矩升高. 在当前情况下，自旋磁矩和轨道磁矩共同贡献了高的磁矩. 更有意思的是，用 Lande  $g$  因子和  $Co^{2+}$  全角动量量子

数 ( $J$ ) 去评价有效磁矩<sup>[22]</sup>

$$\mu_{\text{eff}} = g\mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (2)$$

实验所得的  $6.1 \mu_B/\text{Co}$  接近计算值  $6.6 \mu_B/\text{Co}$ 。相反,如果只有自旋磁矩, 则用  $\mu_{\text{eff}} = g\mu_B \sqrt{S(S+1)}$  得到的磁矩只有  $3.9 \mu_B/\text{Co}$ 。由于有大的 BMP 存在于我们的 Co:ZnO 薄膜中, 在其轨道范围内与  $\text{Co}^{2+}$  耦合, 几乎没有孤立的  $\text{Co}^{2+}$  离子。这种相互作用满足 Loss 等人<sup>[23]</sup>提出的固态量子计算机中量子点中电子通过交换作用而实现计算的要求。而较低的掺杂量, 如(1 at.%) Co:ZnO, 由于较远的间距作用较弱, 磁矩较低。相反, 很高的掺杂含量会由于 Co-Co 互连导致轨道磁矩的淬灭而磁矩急剧降低, 同时, 我们在居里温度测量后磁性降低也是这种原因。

## 4. 结论

总之, 我们观察到了高的居里温度 ( $\sim 790 \text{ K}$ )和巨磁矩 ( $6.1 \mu_B/\text{Co}$ ) 在(4 at.%) Co 掺杂的 ZnO 绝缘薄膜中。我们证明了  $\text{Co}^{2+}$  溶入 ZnO 的晶格并取代 Zn 的位置。一定的 Co 掺杂量 ( $\sim 4 \text{ at. \%}$ ) 和低温 ( $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 的结合是得到良好磁性的关键。我们的结果潜在应用于自旋器件的各部件。

## 参考文献

- [1] L. Esaki, P. J. Stiles, and S. von Molnar, Phys. Rev. Lett. **19**, 852 (1967).
- [2] J. M. Kikkawa and D. D. Awschalom, Nature **397**, 139 (1999).
- [3] M. Paillard, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**, 1634 (2001).
- [4] S. A. Wolf, *et al.*, Science **294**, 1488 (2001).
- [5] K. A. Griffin, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 157204 (2005).
- [6] T. Droubay, *et al.*, J. Appl. Phys. **97**, 046103 (2005).
- [7] A. Kaminski and S. Das Sarma, Phys. Rev. Lett. **88**, 247202 (2002).
- [8] J. M. D. Coey, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **84**, 1332 (2004).
- [9] A. H. Macdonald, P. Schiffer, and N. Samarth, Nature Mater. **4**, 195 (2005).
- [10] T. Dietl, *et al.*, Science **287**, 1019 (2000).
- [11] S. J. Pearton, *et al.*, J. Appl. Phys. **93**, 1 (2003).
- [12] W. Prellier, A. Fouchet, and B. Mercey, J. Phys.: Condens. Matter. **15**, R1583 (2003).
- [13] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, Appl. Phys. Lett. **79**, 988 (2001).
- [14] P. Sharma, *et al.*, Nature Mater. **2**, 673 (2003).
- [15] Z. Jin, M. *et al.*, J. Cryst. Growth **214/215**, 55 (2000).
- [16] S. A. Chambers, S. M. Heald, and T. Droubay, Phys. Rev. B **67**, 100401(R) (2003).
- [17] S. B. Ogale, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 077205 (2003).
- [18] S. Das Sarma, E. H. Hwang, and A. Kaminski, Phys. Rev. B **67**, 155201 (2003).
- [19] J. J. Chen, *et al.*, Appl. Surf. Sci. **223**, 318 (2004).
- [20] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, Nature Mater. **4**, 173 (2005).

[21] P. A. Cox, Transition metal oxides. (Clarendon press, Oxford, 1992).

[22] K. W. Edmonds, *et al.*, Phys. Rev. B **60**, 472 (1999).

[23] D. Loss, and D. P. DiVincenzo, Phys. Rev. A **57**, 120 (1998).

## Giant magnetic moment in an anomalous ferromagnetic insulator: Co-doped ZnO\*

C. Song, F. Zeng, F. Pan

Laboratory of Advanced Materials, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing  
100084, P. R. China

Ferromagnetic insulators that exhibit strong ferromagnetism at the atomic level are believed to be suitable for magnetic dielectric barriers in spintronic devices and solid state qubits in quantum computing. Direct current reactive magnetron co-sputtering is used to grow  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  dilute magnetic insulator on  $\text{LiNbO}_3$  (104) substrates to obtain a giant magnetic moment of  $6.1 \mu_B/\text{Co}$  and a high Curie temperature  $T_c$  of 790 K, which is not carrier mediated, but co-exists with the dielectric state. X-ray photoelectron spectroscopy and x-ray absorption spectroscopy reveal a solid solution of cobalt in ZnO, where Co is in the 2+ state substituting for Zn. Super-coupling mechanism in terms of bound magnetic polarons is proposed to discuss the ferromagnetism in the dielectric ground state of Co: ZnO.

Keywords: Co-doped ZnO; Ferromagnetic insulator; Bound magnetic polarons

\*Supported by the NSF of China (Grant Nos. 50325105 and 50371040) and “Innovation Plan of Education Ministry of China” in NSRL.

E-mail: song-c04@mails.tsinghua.edu.cn

# DC-RF 对靶磁控溅射制备波长 13.9nm 的 Mo/Si 多层膜\*

秦俊岭<sup>1</sup> 周洪军<sup>2</sup> 霍同林<sup>2</sup> 易葵<sup>1</sup>

1 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

2 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029

**摘要** 用 DC-RF 对靶磁控溅射法制备了波长在 13.9nm 的 Mo/Si 多层膜。用小角 X 射线衍射研究了多层膜的分层结构, 并在国家同步辐射实验室进行了软 X 射线反射率的测量。结果表明, 在不同近正入射角度下的 Mo/Si 多层膜均具有较高的反射率, 达到了激光打靶实验的要求。

**关键词** Mo/Si, 多层膜, 软 X 射线, 反射率, 磁控溅射

## 1 引言

软 X 射线多层膜是利用布拉格衍射的 X 射线光学元件, 它是当今软 X 射线光学技术的核心<sup>[1-3]</sup>。包括软 X 射线多层膜反射镜、软 X 射线多层膜光栅和软 X 射线多层膜分束镜在内的软 X 射线光学元件是 X 射线光学技术的基础, 是软 X 射线激光、软 X 射线光学及其应用中的重要元件。目前, 波长 13.9nm 的软 X 射线投影光刻已被公认为是实现深亚微米级微电子工艺最有前途的方向<sup>[4]</sup>。在该系统中最重要光学元件就是 Mo/Si 软 X 射线多层膜。国外在该领域的研究已相当先进, 但国内的研究相对落后, 加快发展国内的 Mo/Si 多层膜研究是很必要的。

在波长 13nm 左右的波段, Mo/Si 多层膜是公认最好的材料组合, 它们具有低的互扩散系数和较高的软 X 射线反射率<sup>[5]</sup>。Mo/Si 多层膜通常可由电子束蒸发、直流 (DC) 或射频 (RF) 磁控溅射技术制备。本文用 DC-RF 对靶磁控溅射法制备了波长 13.9nm 的 Mo/Si 多层膜, 它们的实测反射率完全满足激光打靶试验的要求。

## 2 Mo/Si 多层膜的设计

在 13nm 附近 Mo/Si 是制备多层膜的一对很好的材料, 理想多层膜的反射率直接由 Parratt 的回归方法计算<sup>[5]</sup>。以 5°入射的 13.9nm Mo/Si 多层膜为例, 表 1 给出了它的理论设计结构参数、反射率。设计中采用的是由 Henke 给出的原子散射因子推得的光学常数。

表 1 正入射角 5° 的 13.9nm Mo/Si 多层膜的理论设计参数

膜系	波长	入射角	膜层数	$d_{\text{Mo}}$	$d_{\text{Si}}$	R
Mo/Si	13.9nm	0°	61	2.856	4.284	69.76%

\*国家高技术研究发展计划 (2005AA847033) 和教育部“同步辐射博士生创新中心”研究生创新基金资助

E-Mail: [qinjl@siom.ac.cn](mailto:qinjl@siom.ac.cn) Tel: 021-69918476

### 3 Mo/Si 多层膜的制备

超薄多层膜如软 X 射线多层膜对制备条件尤其是膜厚监控精度的要求十分严格。现有监控方法有很多种，如 X 光实时监控、石英晶体振荡频率监控、椭偏监控、激光脉冲监控等<sup>[6]</sup>，这些方法各有优缺点。在溅射时间监控法的基础上，我们提出用转速控厚法来监控膜厚<sup>[7]</sup>，并在实际制备各类软 x 射线多层膜中取得了理想的结果。

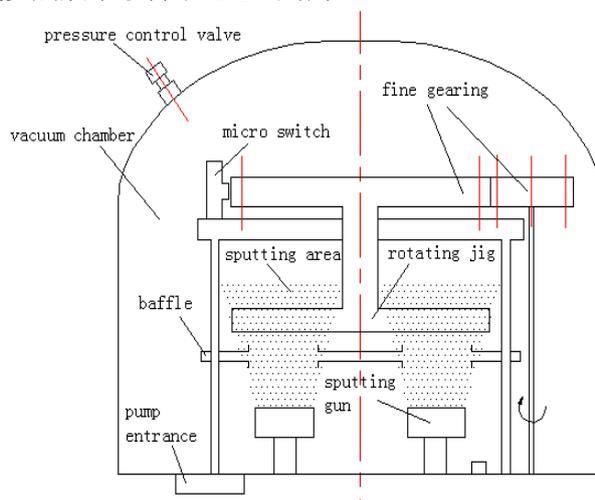


图 1 自动转速控厚法真空室内装置示意图

图 1 是自动转速控厚法的真空室内装置示意图。外围设备还包括一台射频与直流电源、自动压强控制仪、转速控制电源和一台计算机。图中，两个磁控溅射枪在同一直径上对称放置。基片放在旋转夹具架上，由精密传动装置带动。基片每经过溅射枪上方一次，就能镀上一层对应靶材的薄膜。为了防止材料间的交叉污染，在溅射枪的周围和上方安置了一块特制挡板，只有在小孔的上方，才能镀上膜层。带动夹具架转动的慢速电机性能良好，其控制电流在  $0\sim 100\mu\text{A}$ ，对应转速在  $0\sim 200\text{rpm}$  间连续可调。计算机通过控制一个转速控制电源，来达到控制转速的目的。

多层膜的制备是在平面磁控溅射装置上进行的。在制备该多层膜时，我们使用了直流电源溅射 Mo 靶，其电流是  $0.2\text{A}$ ；Si 靶用射频电源驱动，使用的功率是  $400\text{W}$ 。其本底真空是  $2.2\times 10^{-3}\text{Pa}$ ，溅射真空  $0.5\text{Pa}$ 。溅射气体是高纯 Ar 气，标定纯度为  $99.99\%$ 。

### 4 Mo/Si 多层膜的测试

#### 4.1 小角 X 射线衍射

利用小角 X 射线衍射谱，可以分析多层膜的周期结构及膜层的缺陷等。可以根据小角 X 射线衍射曲线的峰值位置可以推算出多层膜的周期厚度，多层膜结构周期结构的好坏可以通过衍射峰的级次多少定性地说出。

以镀制的  $5^\circ$  正入射 Mo/Si 多层膜为例，Mo/Si 多层膜的结构性能测试是用一台由计算机控制的日本理学 D/max-3C 全自动 X 射线衍射仪完成，其扫描步长为  $0.01^\circ$ ，扫描速度为  $2^\circ/\text{min}$ ，测试中根据不同的掠入射角度而改变加速电压和束流，分了  $0.5^\circ\sim 2^\circ$ ， $2^\circ\sim 5^\circ$ ， $5^\circ\sim 8^\circ$  三个角度区域扫描。图中还给出了理论拟合曲线。这是根据上述给出的多层膜结构中膜厚监控的系统误差和随机误差结果，将这两个参数代入小角衍射谱的理论计算程序中，模拟得出的该多层膜在

波长 0.154nm (CuK $\alpha$ 射线) 的反射率曲线, 如图 2 中的实线所示。图 2 中的点线是样品的实测小角 X 射线衍射谱, 实线是根据实验数据模拟得到的反射率曲线。可以看出两条曲线非常吻合。

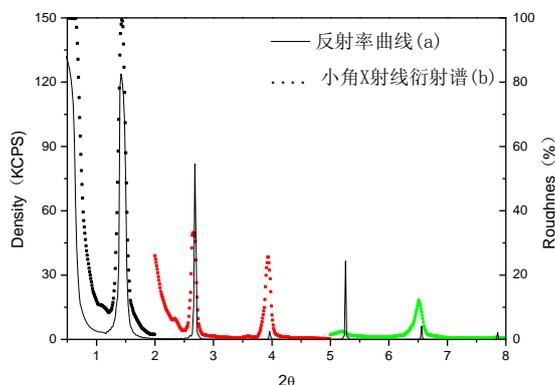


图 2 Mo/Si 多层膜的小角 X 射线衍射曲线和反射率曲线对比图

各曲线的峰值位置列于表 2。

表 1 实测小角 X 射线衍射曲线和模拟的反射率曲线的峰值位置  $2\theta$  (degree)

	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak	3 <sup>rd</sup> peak	4 <sup>th</sup> peak	5 <sup>th</sup> peak
SAXD	1.43	2.66	3.94	5.19	6.51
theoretic curve	1.42	2.68	3.96	5.26	6.56

本样品给出了直到五级的衍射主峰, 这说明该样品的多层膜结构是明显的超晶格, 亦即具有极薄的分层结构。通过拟合得到多层膜的实际周期厚度为 7.18nm, 与设计的多层膜周期厚度非常吻合。

#### 4.2 软 X 射线反射率

软 X 射线反射率的测量在中国科技大学国家同步辐射实验室进行。以下分别列出了所设计制备的近正入射角  $5^\circ$ 、 $7.2^\circ$ 、 $10.6^\circ$  的 Mo/Si 多层膜的软 X 射线反射率曲线图。

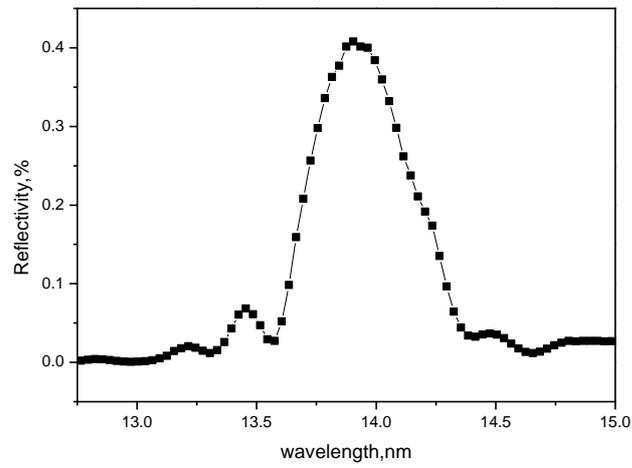


图3 正入射角  $5^\circ$  ，反射率对波长的测量曲线，13.9nm 处反射率为 40.8%

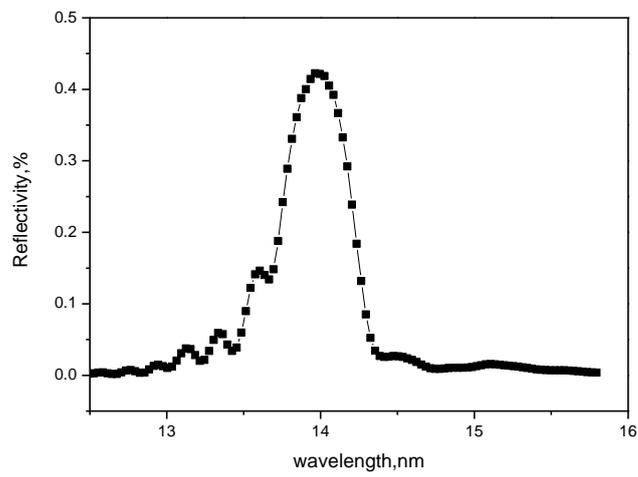


图4 正入射角  $7.2^\circ$  ，反射率对波长的测量曲线，13.9nm 处反射率为 42%

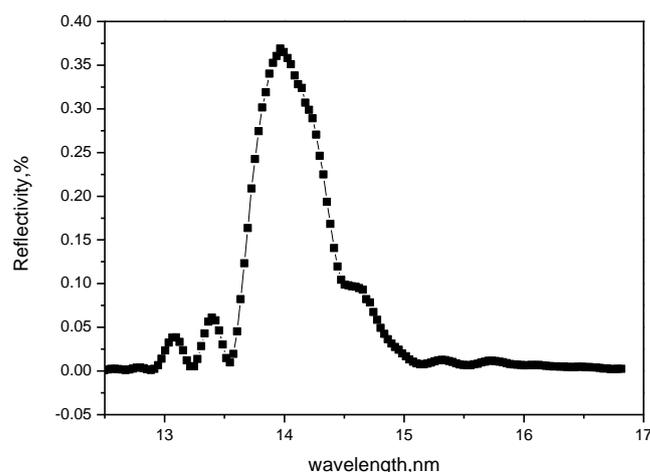


图5 正入射角  $10.6^\circ$  时, 反射率对波长的测量曲线, 13.9nm 处反射率为 37%

从以上结果可以看出, 所制备的 Mo/Si 多层膜在波长 13.9nm 处具有较高的反射率, 也说明我们的制备工艺是比较稳定的, 但与国外相比还需要进一步的提高。

## 5 结论

用 DC-RF 对靶磁控溅射配合自动转速控厚法制备了波长在 13.9nm 的 Mo/Si 多层膜。从小角 X 射线衍射谱图上看出所制备的多层膜具有较好的分层结构。所制备的 Mo/Si 多层膜在近正入射角  $5^\circ$ 、 $7.2^\circ$ 、 $10.6^\circ$  的反射率分别达到了 40.8%、42%、37%, 完全满足了激光打靶实验的要求。

## 参考文献

- [1] 邵建达, 易葵, 范正修, 王润文. 激光与光电子学进展, 1998, (9): 1~7
- [2] 王占山, 柯常军, 马月英, 张铁强, 曹健林, 陈星旦. 科学通报, 1999, (9): 36~39
- [3] 白海力, 姜恩永, 吴萍, 姜志东. 科学通报, 1999, (8): 3~10
- [4] A.M.Hawryluk, L.G.Seppala. J.Vac.Sci.Technol., 1989, B6: 2162~2167
- [5] Parratt L.G. Phys.Rev., 1954, 95(2): 359~369
- [6] E.Spiller. AIPConf.Proc., 1981, 75:124~130
- [7] 祝国龙, 冯仕猛, 邵建达, 汤兆胜, 易葵, 范正修. 中国激光, 2001, (11): 68~72

## Preparation of Mo/Si multilayers using a dual-target DC / RF magnetron sputtering method\*

---

\* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2005AA847033).

Qin JunLing<sup>1</sup> Zhou HongJun<sup>2</sup> Huo TongLin<sup>2</sup> Yi Kui<sup>1</sup>

1 Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Science, Shanghai 201800

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

**Abstract** Mo/Si multilayers were prepared using a dual-target DC/RF magnetron sputtering method. Their layer structure were studied by small angle X-ray diffraction and soft X-ray reflectivity were measured in National Synchrotron Radiation Laboratory. Those results showed Mo/Si multilayers had a higher reflectivity, which meet the need of laser target practice.

**Key words** Mo/Si, multilayers, soft X-ray, reflectivity, magnetron sputtering

# 软 x 射线金属薄膜 Au、Ag、Al、Cu 光吸收截面测量\*

陈凯, 崔明启\*\*, 郑雷, 赵屹东

(中国科学院高能物理研究所, 北京, 100049)

## 摘要

文章介绍了两种通过同步辐射光源测量软 x 射线能区原子光吸收截面的方法: 反射率拟合法和透过法, 介绍了这两种方法的实验原理并利用这两种方法分别测量得到 50eV - 250eV 能量范围内金属薄膜材料 Au、Ag 和 Al、Cu 的光吸收截面。实验结果和已发表数据做了比较, 低能段差别较大而高能段符合很好。透射法测量得到的 Al 光吸收截面在  $L_2$  吸收边后出现了固体修正引起的振荡, 并观察到  $L_1$  吸收边引起的跃迁峰。文章分析了实验结果和已发表数据之间的差别, 并讨论了其产生的来源。

## 关键词

软 x 射线 光吸收截面 反射法 透射法

## 1 引言:

物质的原子光吸收截面是反映光与物质相互作用的重要物理量, 不同能量光吸收截面绝对数值的获得对于材料科学, 薄膜技术, 天文科学以及 X 射线谱学研究等有重大意义。Henke<sup>[1]</sup>、Hubell<sup>[2]</sup>、Chantler<sup>[3]</sup> 分别发表了不同能区各种物质的光吸收截面, 建立了光吸收截面数据库。这些数据中一部分来源于实验和理论计算, 更多的采用插值和外推法获得, 由于理论计算模型在吸收边附近不能很好符合原子实际情况, 插值和外推也无法得到吸收边附近精确结果, Soufli<sup>[4]</sup>、Tarrío<sup>[5]</sup> 等进行了大量实验测量材料光学常数并反推得到光吸收截面, 对相关材料光吸收截面数据库进行修正和补充, 与此同时, 理论计算结果和光吸收截面数据库需要得到更多精确实验结果的验证和补充。

在软 X 射线能区, 固体材料的原子光吸收截面测量主要有两种方式: 间接方式和直接方式。间接方式主要包括光电子产额法<sup>[6]</sup>、反射法<sup>[4,5]</sup>; 直接方式则通常指透射法<sup>[7]</sup>, 直接获得原子光吸收截面。光电子产额法由于拟合参数太多, 目前已经很少采用; 反射法是通过测量不同能量下薄膜样品表面反射率随掠入射角变化曲线来拟合得到光学常数吸收因子并转换得到材料光吸收截面, 透射法则采用测量自支撑薄膜样品的透过率直接得到材料的原子光吸收截面。前者样品制备容易而测量方法复杂, 后者测量方法及数据处理简单直接, 却因为需要自支撑薄膜样品而较难实现。

实验分别测量了 50eV - 250eV 能量范围金属材料 Au、Ag、Cu、Al 的光吸收截面, 其中采用反射法测量了 Au、Ag 光吸收截面, Cu、Al 的光吸收截面结果则是通过透射法获得, 实验结果和 CXRO 相关数据做了比较, 相对于反射法测量 Au、Ag 结果, 透射法获得 Cu、Al 结果和 CXRO 数据符合更好。实验结果在验证了 CXRO 数据<sup>[8]</sup>的同时, 也是对 CXRO 数据库部分数据的修正和补充。

## 2 实验原理和装置

实验在同步辐射国家实验室 (NSRL) 辐射计量光束线站反射率计中进行<sup>[9]</sup>。实验样品由中国原子能科学研究院提供, 其中反射样品 Au、Ag 薄膜以平板玻璃为衬底, 采用热蒸镀膜法镀制, 厚度约为数百纳米, 透射样品中 Al 薄膜样品为自支撑薄膜, 而 Cu 薄膜则以 160nm 厚的 C 薄膜为支撑。

\* 国家自然科学基金 (批准号 10374088) 资助的课题. 国家同步辐射实验室博士生创新资助.

\*\* cuimq@ihep.ac.cn

透射样品也采用热蒸镀法，薄膜样品附在中间有圆孔的样品支架

上，并采用  $\alpha$  粒子能量损失法<sup>[10]</sup>测量薄膜样品厚度，两块 Al 薄膜样品厚度分别为 100nm、200nm，Cu 薄膜样品厚度分别为：50nm、85nm。实验分为反射模式和透射模式两种，实验装置如图【1】所示：样品台可以 360° 转动，可以安装反射和透射样品。反射模式中，样品台表面和入射光高度

相同，样品固定平贴于样品台，测首先将样品退出光路，扫描单色器 50eV—250eV 光强信号  $I_0(E)$ ，并此时储存环束流强度  $N_0$  做为修正，样品进入光路，调整单色器获得并在某一固定能量  $E$  单色光，样品在台上转动角度  $\theta$ ，探测器则随之转  $\theta$  以获得反射信号  $I(\theta, E)$ ，样品 0 度开始转动，直到反射率低于 0.001 为止，并记录此时刻束流强度  $(E)$ 。然后，调整单色器以获得下

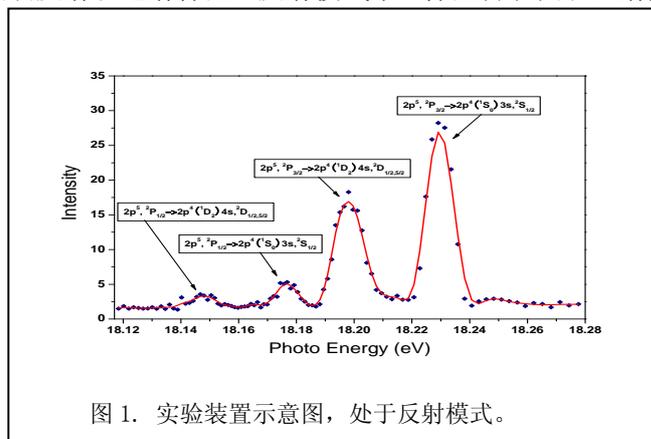


图 1. 实验装置示意图，处于反射模式。

量，重复以上步骤，直至测量完此能量范围。透射模式则相对较为简单，样品通过支架立在样品台上并使光处于样品中心，探测器始终处于 0 度位置，测量中首先样品退出光路，扫描单色器获得 50eV—250eV 光强信号  $I_0(E)$ ，并记下此时储存环束流强度  $N_0$  做为修正，将不同厚度同种材料样品移入光路测量得到透射信号  $I_1(E)$  和  $I_2(E)$ ，以及测量时相应的束流强度  $N_1$ 、 $N_2$ 。实验中采用 A-XUV100 探测器探测信号，并采用 Keithley6517 电流计读取信号。

如前面所述在反射模式中，实验中获得光强信号  $I_0(E)$ 、随角度变化的反射信号  $I(E, \theta)$  以及相应的束流修正信号，由此获得薄膜样品表面的反射率：

$$R(E, \theta) = \frac{I(E, \theta) / N(E)}{I_0(E) / N_0(E)} \quad (1)$$

而在某一固定能量  $E$  下，薄膜样品表面反射率由以下公式决定<sup>[4, 5]</sup>：

$$R(\theta) = \frac{\left| \frac{\sin \theta - \sqrt{(1 - \delta + i\beta)^2 - \cos^2 \theta}}{\sin \theta + \sqrt{(1 - \delta + i\beta)^2 - \cos^2 \theta}} \right|^2}{\left[ -4 \left( \frac{2\pi\sigma_0 \sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right]} \quad (2)$$

上式中  $\delta$ 、 $\beta$  为材料光学常数， $\sigma_0$  为样品表面粗糙度， $\theta$  为 X 光掠入射角度而  $\lambda$  则为相应入射光波长，因为同步辐射有很好的偏振特性，此处认为 X 射线为 S 偏振。上式中光学常数的虚部吸收因子  $\beta$  与原子光吸收截面  $\sigma$  关系如下<sup>[11]</sup>：

$$\sigma = \frac{4\pi}{\lambda n_a} \beta \quad (3)$$

$n_a$  为单位质量原子数密度。从式【2】中可以看到，反射率  $R$  是入射角  $\theta$  的函数， $\theta$  为自变量，在此，可以通过最小二乘法拟合得到材料光学常数  $\delta$ 、 $\beta$  以及样品表面粗糙度  $\sigma_0$ 。对于一组连续变化的  $\theta$  值（大于需要拟合的参数个数），可以获得相应的反射率值  $R_{fit}(\theta)$ 。采用最小二乘法拟合以上参数，评价函数为：

$$\chi^2 = \sum_i \left[ R(\theta_i) - R_{fit}(\theta_i) \right]^2 \quad (4)$$

上式中  $R_{fit}$  是对应于拟合参数和自变量的拟合反射率，当评价函数  $\chi^2$  获得最小值时，所采用的上述拟合参数即为拟合结果，理论上认为此拟合结果最接近真实值。而在实际拟合中，反射率数值

量中  
获得  
记下  
然后  
固定  
样品  
动 2  
品从  
度 N  
一能

从 1 到 0.001 之间变化，如采用上述评价函数，会发现拟合结果虽然绝对偏差很小，但相对偏差很大，结果可信度不高。为了减小相对偏差，平衡不同反射率值对拟合结果的权重<sup>[12]</sup>采用对数评价函数：

$$\chi^2 = \sum_i \left[ \log R(\theta_i) - \log R_{fit}(\theta_i) \right]^2 \quad (5)$$

拟合得到材料光学常数  $\delta$ 、 $\beta$  以及样品表面粗糙度  $\sigma_0$ ，并且通过式【3】从  $\beta$  得到原子光吸收截面。

在透射模式中，采用两种不同厚度样品透过率之比来获得光吸收截面可以大幅度减小表面氧化对实验结果的影响。考虑束流修正后，两种厚度样品透过率之比可以表示为：

$$T_{12} = \frac{I_1(E)/N_1(E)}{I_2(E)/N_2(E)} \quad (6)$$

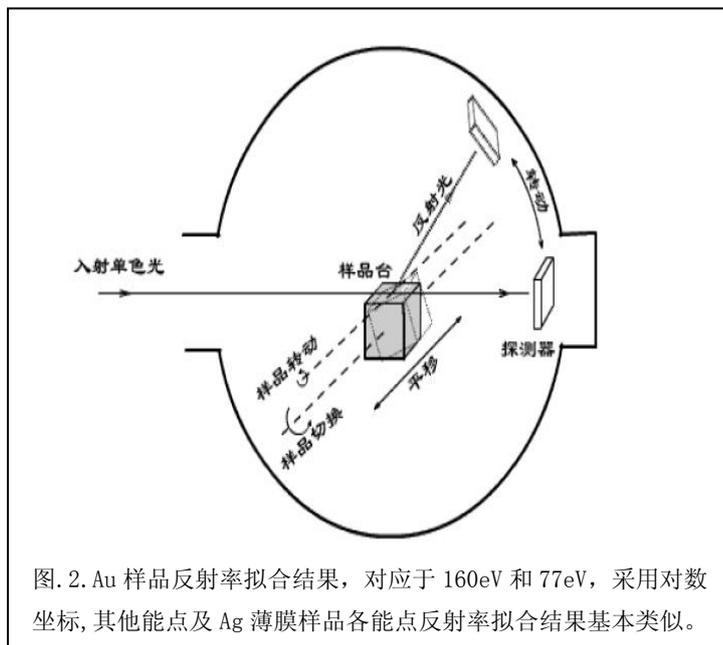
而光吸收截面可由样品透过比表示为<sup>[7]</sup>：

$$\sigma(E) = \frac{1}{\rho(d_1 - d_2)} \ln T_{12} = \frac{1}{\rho(d_1 - d_2)} \ln \left[ \frac{I_1(E)/N_1(E)}{I_2(E)/N_2(E)} \right] \quad (7)$$

光强信号只是做为参考信号，对最后实验结果没有影响。

### 3 实验结果及讨论

实验中，针对不同样品分别采用了反射法和透射法，其中 Au、Ag 薄膜样品是以平板玻璃为衬底，因此采用反射法测量 Au 薄膜和 Ag 薄膜光吸收截面，而 Al 薄膜和 Cu 薄膜则是无衬底的自支



撑薄膜，更适合采用透射法测量得到光吸收截面。

对于采用反射率拟合方法测量的 Au、Ag 薄膜来说，测量了样品在 50eV—250eV 间 19 个能量点的反射率，图【2】即为 Au 薄膜材料在两个能量点 77eV 和 130eV 处的反射率及拟合结果，采用对数评价参数，分别拟合得到 Au 在此两能量点处的光学常数和表面粗糙度，77eV：吸收因子  $\beta$  为 0.10142 色散因子  $\delta$  为 0.11037，130eV：吸收因子  $\beta$  为 0.01286 色散因子  $\delta$  为 0.04468，粗糙度分别为 2.48nm 和 2.68nm。对于其他全部能点采用同样方法一一拟合后所得到的粗糙度在

2.4nm 至 2.7nm 之间, 此粗糙度拟合结果在拟合精度范围内, 相互间偏差不大。对于拟合得到各能量点的光学常数吸收因子  $\beta$ , 通过式【3】可以直接计算得到光吸收截面。对于同样采用反射法测量的 Ag 薄膜样品, 按如上处理步骤, 获得 Ag 薄膜在此能量范围内光吸收截面, 并得到其粗糙度拟合结果在 2.9nm 至 3.4nm 范围内, 相互间偏差略大于 Au 的结果。图【3】【4】为 Au 和 Ag 在 50eV—250eV 能量范围光吸收截面测量结果, 图中同时列出了 CXRO 数据做为比较。从图中可以看出, 在 80eV—250eV 这一段, Au 和 Ag 结果和 CXRO 数据符合很好, 而在能量更低的区域, 80eV 以下, 两者测量结果和 CXRO 区别很大, 一方面原因是此能区薄膜样品表面氧化对实验结果影响很

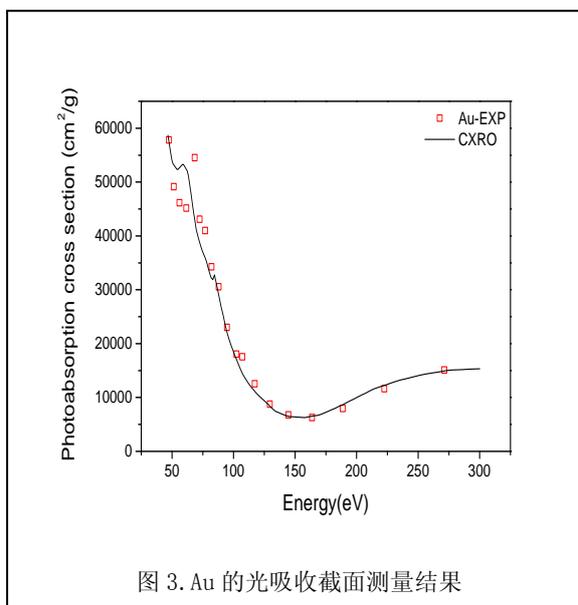


图 3. Au 的光吸收截面测量结果

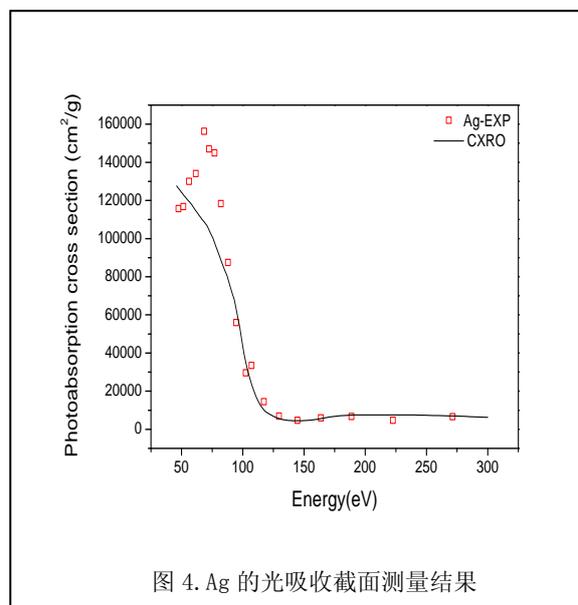


图 4. Ag 的光吸收截面测量结果

大, 另一方面原因则是此能区 CXRO 光吸收截面数据库缺乏足够的实验结果, 不够准确。反射法测量结果是 CXRO 以及其他光吸收截面的实验验证和补充, 但由于其测量结果能量点比较少, 不能反映物体形态对光吸收截面的修正, 而在吸收边附近的测量结果不确定度也很高。

Al 和 Cu 光吸收截面是采用透射法测量得到, 如前面所述, 实验中分别采用不同厚度样品透过率之比获得光吸收截面结果, 并减小表面氧化对实验测量结果的影响。实验中分别通过测量厚度为 100nm、200nm 的 Al 薄膜及共同厚度 C 膜衬底的厚度为 50nm、85nm 的 Cu 薄膜的透过率之比获得了厚度 100nm 的 Al 薄膜及 35nm 的 Cu 薄膜的透过率, 并根据公式【7】计算得到 Al 和 Cu 的

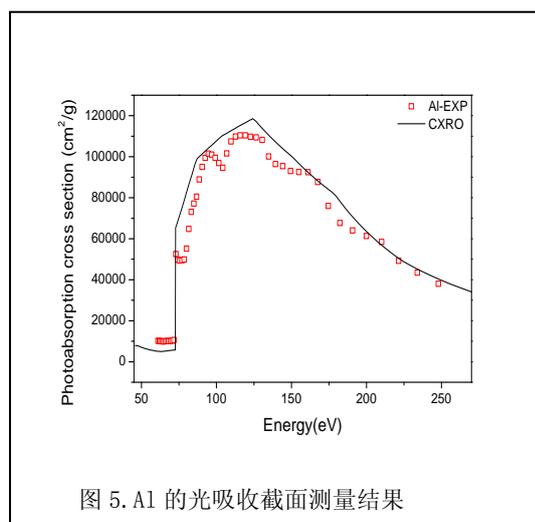


图 5. Al 的光吸收截面测量结果

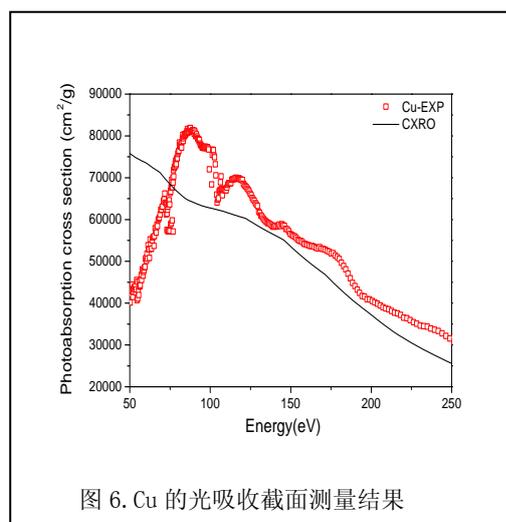


图 6. Cu 的光吸收截面测量结果

光吸收截面。图【5】【6】分别是 Al、Cu 光吸收截面测量结果, 图中同时列出 CXRO 数据做为比较。从图中可以看到: 透射法所得结果由于数据点较密而更能反映 X 光与物质相互作用的细节, 特别

是 Al 的光吸收截面结果, 在  $L_2$  吸收边后 (80eV—200eV) 可以看到光吸收截面的振荡, 这种振荡是由固体材料中相邻原子散射引起。Al 的光吸收截面在 72.5eV 前 ( $L_2$ 、 $L_3$  吸收边) 与 CXRO 数据差别较大, 但与 HENKE 数据<sup>[11]</sup> 符合很好;  $L_2$  边后结果则符合很好, 并且可以在 118eV ( $L_1$  吸收边) 前看到光吸收截面的跃迁边。透射法测得 Cu 的结果则与 CXRO 数据相差较大, 特别是 50eV—100eV 段, 出现这种情况可能是实验结果受 160nm 厚的 C 衬底影响较大, 也有可能是 CXRO 数据本身不够准确引起。

对于上述实验结果的不确定度, 反射法和透射法来源不一样。对于反射法, 准确的反射率测量, 合适的评价参数的选取是关键, 样品表面氧化的影响也随能量降低而增加。从实验结果和以往发表的数据来看, Au 薄膜因为表面不易氧化而测量结果一致, Ag 薄膜则可能因为表面氧化严重而结果偏差很大。透射法的精确度则更取决于样品厚度和透射率的测定, 比较 100nm 厚度 Al 薄膜和 35nm 厚度 Cu 薄膜的测量结果, Al 薄膜厚度更为合适因而结果准确性更高。

从实验结果和 CXRO 数据比较结果来看, CXRO 数据库还存在很多不够准确的地方, 需要更多的实验结果的修正和补充。

## 4 结论

在国家同步辐射实验室同步辐射光源进行了软 X 射线能区 (50eV—250eV) 金属薄膜 Au、Ag、Cu、Al 的光吸收截面的测量, 其中 Au、Ag 光吸收截面采用反射率拟合方法测量, Al、Cu 光吸收截面则采用透射法测量, 实验结果和 CXRO 数据等做了比较。总体来说, 两者在低能段 (50—80eV) 差别较大, 而随着能量升高测量结果和 CXRO 结果趋于一致。现有的光吸收截面数据库中, 某些材料、某些能段结果不够准确, 做为实验结果, Au、Ag、Al、Cu 的光吸收截面数据是对现有光吸收截面数据库的补充和验证。

做为两种获得光吸收截面的方法, 反射法和透射法各有优缺点。但若获得光吸收截面在吸收边附近的细节和精确测量结果, 必须采用透射法。透射法的难点在于自支撑薄膜的制备及薄膜厚度的精确测量, 对于有些不能获得自支撑薄膜的材料, 反射法则可以用来测量此种材料光吸收截面。用反射法和透射法结合, 才可以获得更多材料的光吸收截面结果, 从而使得光吸收截面数据库更加准确而全面。稳定而纯净的实验光源, 则是光吸收截面测量实验的基础。

感谢国家同步辐射实验室提供的博士生创新资助, 并感谢辐射计量光束线站的周红军老师在实验中的帮助, 原子能科学院许国基老师提供样品。

### 参考文献:

1. B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at  $E=50-30000\text{eV}$ ,  $Z=1-92$ , At. Data Nucl Data Tables, Vol 54, 1993, p181-343
2. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/cover.html>
3. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/Text/cover.html>
4. R. Soufli and E. M. Gullikson, Reflectance measurement on clean surfaces for the determination of optical constants of silicon in the extreme ultraviolet-soft-x-ray region, App. Opt. Vol 36, 1997, p5499-5507
5. C. Tarrío, R. N. Watts, et al, Optical constants of in situ-deposited films of important extreme-ultraviolet multilayer mirror materials, App. Opt. Vol 37, 1998, p4100-4104
6. Birken H G, Blessing C, Kunz C, et, al. Investigations on the consistency of optical constants in the XUV determined by different methods. Rev. Sci. Instrum, 1989, **60**:2223~2226
7. Z. H. Levine and S. Grantham, Mass absorption coefficient of tungsten for 1600-2100eV, Phys. Rev. B, Vol 65, 2002, p064111
8. [http://www.cxro.lbl.gov/optical\\_constants/filter2.html](http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants/filter2.html)
9. [http://www.nslr.ustc.edu.cn/exp\\_department/beamline\\_station/lfsjizhun.html](http://www.nslr.ustc.edu.cn/exp_department/beamline_station/lfsjizhun.html)

10. Zheng lei, Cui Mingqi, Zhu jie et al, Determination of the Photoabsorption Cross sections of Al and Fe Films in the Soft X-Ray Region Using Synchrotron Radiation, HEP&Np, Vol 28, 2004, p1121-1125
11. B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000eV, Z=1-92, At. Data Nucl Data Tables, Vol 54, 1993, p181-343
12. Cao Jianlin, Yanagihara M, Yamamoto M, et, al. Simultaneous determination of the optical constants and thickness of very thin films by using soft-x-ray reflectance measurements. Appl. Optics, 1994, 33: 2013~2017

## Measurements of photoabsorption cross sections in soft x ray region: in application of Au, Ag, Cu, and Al films\*

Chen Kai    Cui Mingqi\*\*    Zheng Lei    Zhao Yidong

(Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

### Abstrate

Two methods were introduced to measure the photoabsortion cross section in soft x ray region: angle dependent reflectance measurement and transmission measurement. From 50eV to 250eV, photoabsorption cross section of Au and Ag were obtained from angle dependent reflectance measurement while Al and Cu from transmission measurement. Present results we get were compared with published data, they are in good agreements in high energy region while different from 50eV to 80eV. In the results of Al we get, L edge(including L2,L1) and the surge after edge caused by solid state modification can also be found. At last the difference between present data and published data were discussed.

### Keyword

soft x ray, photoabsorption cross section, reflectance, transmission

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10374088), and NSRL sustentation fund

\*\* cuimq@ihep.ac.cn

# 真空紫外波段（12nm~34nm）Ar 吸收截面 和二次电离系数的测量

刘金元<sup>1)</sup>

（中国计量科学研究院 北京 100013）

**摘要：**本文利用双极型稀有气体电离室对 Ar 在 12~34nm 波段的电离吸收截面进行了测量。讨论了利用稀有气体电离室进行绝对光强测量时，二次电离对测量结果的影响，对二次电离通过建立适当的数学模型来确定二次电离系数。

**关键词：**吸收截面 电离室 二次电离

## 1 前言：

原子分子的光吸收和光电离过程，在许多科学领域有着广泛的应用。稀有气体的光子吸收截面的精确测量，不仅可以为原子分子的光吸收和光电离本身的理论和计算研究提高实验依据，而且在利用稀有气体电离室进行真空紫外波段光强绝对测量中，稀有气体的光子吸收截面数据有重要应用<sup>[1]</sup>。自 Samson 发明了电离室<sup>[2]</sup>以来，国际上不断有人对惰性气体的光电离截面进行着精确测量的研究<sup>[3~5]</sup>，国内对于光子吸收截面也进行了测量研究<sup>[6]</sup>。因此，对于稀有气体的光子吸收和电离截面的测量研究有着重要意义。

在利用稀有气体电离室进行真空紫外~软 X 射线波段光强的绝对测量中，当测量光子的能量大于两倍的稀有气体平均电离能的时候，必须考虑由于二次电离和多重电离所引起的测量误差<sup>[7]</sup>。以往在实验和对于实验数据的处理中，采用外推零压强的方法进行二次电离和多重电离所带来的误差的修正<sup>[8]</sup>，对于二次电离所产生的测量影响并没有给出一个数学形式的解。本文探讨了通过建立适当的气体电离数学模型，对二次电离系数进行求解，以便建立一个完整统一的测量系统的数学形式，在进行真空紫外~软 X 射线波段光强的绝对测量中，提高测量准确度和进行不确定度的准确分析。

## 2 实验装置和方法

### 2.1 实验装置

实验在合肥国家同步辐射实验室的计量光束线上进行，光束线分为两束，一条为掠入射光束线，配有 TGM（超环面）单色仪，有三块光栅，波长范围 5nm—110nm。可进行稀有气体电离室标定光电二极管的工作。本实验在此光束线上进行。图 1 为光束线示意图。

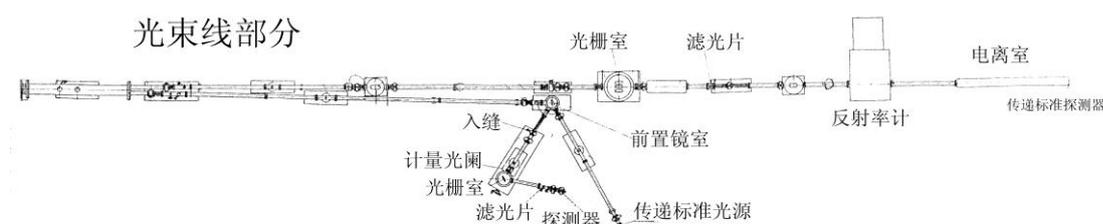
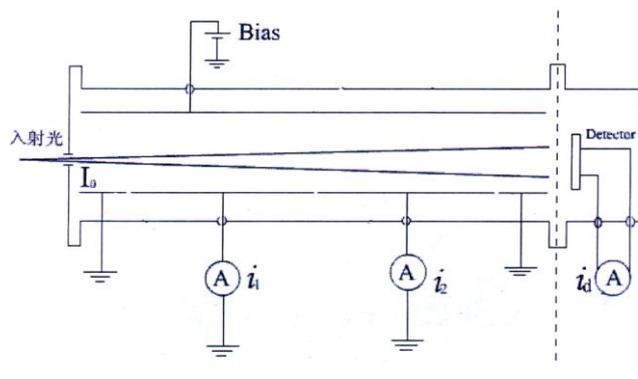


图 1 NSRL 计量光束线示意图

本文受 NSRL 同步辐射研究生创新基金资助

1) Email: liujinyuan@nim.ac.cn

电离室信号的测量为微电流测量，选用 Keithley 6517 微电流计，并配有 Keithley6521 扫描卡。该微电流计经过标定。电流的最小分辨为  $10^{-16}$ A，六位半数字显示，由计算机控制分时采集多路信号。信号通过低噪声同轴电缆引出。气体电离室阳极所需偏压也通过同轴电缆由 Keithley 6517 提供。为了修正同步辐射光源随时间衰减所带来的测量误差，需要对出射光强进行监测，利用光束线前端的 BPM 探针来监测光强变化并对数据进行修正，为抑制高次谐波的影响，采用了 Al 滤光片。数据采集软件在 Labview 平台上运行。图 2 为电离室装置示意图。



## 2.2 工作气体电离吸收截面的测量方法

有两种方法可以测量光电离吸收截面。

方法 1: 利用气体电离室的两个吸收极电流来计算，由 Lamber-Beer 吸收定律和电离室光电离效率定义，有：

$$\sigma = \frac{1}{nd} \ln\left(\frac{i_1}{i_2}\right) \quad (2.1)$$

其中， $d$  为电离室收集极长度， $n$  为实验气体的粒子数密度由下式得到：

$$P = nkT \quad (2.2)$$

$P$  为工作气体压强， $k$  为波尔兹曼常数， $T$  为温度。

由公式 (1) 可知，电离室两个收集极电流的比值的对数曲线为一条与压强有关的直线：

$$\ln\left(\frac{i_1}{i_2}\right) = \sigma nd = \frac{\sigma d}{kT} \cdot P \quad (2.3)$$

由不同压强下测量的收集极电流的数据，通过曲线拟合的数学方法，可以求出 (2.3) 式所表达直线的斜率，即：

$$t = \frac{\sigma d}{kT} \quad (2.4)$$

即可求得工作气体的吸收截面  $\sigma$ 。

方法二：通过气体电离室末端的探测器 D 来测量光电离吸收截面。

$$i_D = I_0 \eta e^{-\sigma n L} \quad (2.5)$$

则

$$\ln\left(\frac{i_{D0}}{I_0 \eta}\right) = n \cdot \sigma L \quad (2.6)$$

其中， $i_D$  为探测器电流， $\eta$  为探测器的量子效率， $L$  为吸收气体的长度，即探测器到入射窗口的距离。由 (2.4) 式可知，探测器的光电流的对数曲线，是一个与工作气体压强有关的直线。在电

离室压强为 0 时，有：

$$i_{D0} = I_0 \eta \quad (2.7)$$

通过测量不同压强下探测器 D 的光电流的数据，通过曲线拟合的数学方法，可以求得由 (2.6) 式所表示的工作气体压强有关的直线的斜率：

$$t = \frac{\sigma L}{kT} \quad (2.8)$$

这两种测量的方法可以避免在固定压强点测量时，由于压强不均匀等因素引起的测量结果的波动，通过不同压强下的大量数据来减小测量不确定度。

### 2.3 光强的绝对测量中二次电离系数的测量和修正

在利用稀有气体电离室进行光强的绝对测量中，当光子能量大于两倍的工作气体的平均电离能的时候，必须考虑二次电离和多重电离所带来的影响。假设只考虑二次电离的影响，并且工作气体吸收一个光子只电离出一个电子，则由电离室的基本公式，有：

$$i = I_0 e [1 - \exp(-\sigma n L)] [1 + (1 - \exp(-\mu n)) Y] \quad (2.9)$$

其中  $(1 - \exp(-\mu n)) Y$  即为由初次电离产生的光电子的二次电离系数。 $\mu$  为电子在工作气体中的与散射吸收截面和平均路径有关的系数，为一常数， $Y$  为有效光电子电离产额，它等于每个光电子在漂移过程中所产生的总的二次离子数目。通过测量不同压强下（即不同的原子数密度  $n$  下）电离室的收集极电流  $i$ ，可以得到一系列的数据，再根据这些数据对 (2.9) 式进行曲线拟合来求解  $\mu$  和  $Y$ ，以此得到一个完整的电离室收集极电流和入射光强之间的数学方程式，这样就可以通过数学的方法来对二次电离所带来的影响进行修正。

## 3 测量结果和讨论

### 3.1 Ar 在 12nm~34nm 波段电离吸收截面的测量

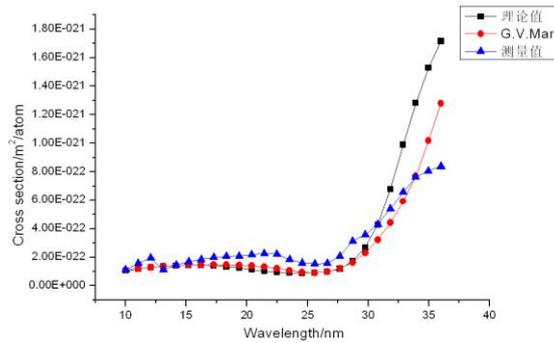


图 3 Ar 在 12nm~34nm 波段电离吸收截面

在实际测量结果中发现，采用方法一来进行电离吸收截面的测量，数据有较大的发散性。原因在于所采用的电离室系统为流气式，压强的稳定是一种动态平衡过程，而由 (2.9) 式可知，电离室收集极电流的大小还包括二次电离和多重电离的结果，在电离室内径向压强分布的不均匀，会对收集极电流产生较大的影响。采用方法二测量，数据有很好的一致性，图 4 为 12nm 处的测量数据：

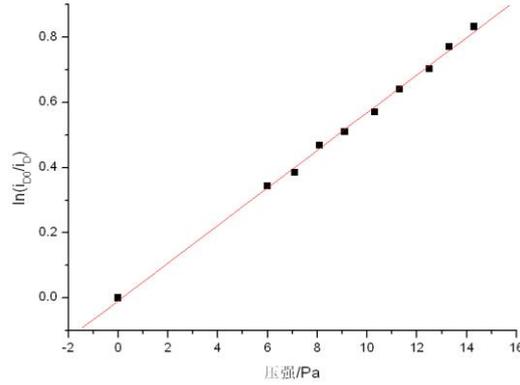


图 4  $12\text{nm} \sim 34\text{nm}$  的  $\ln\left(\frac{i_{D0}}{i_D}\right)$  曲线

曲线拟合引起的不确定度为 1%~3%。

### 3.2 二次电离的误差修正的数学讨论

利用稀有气体电离室作为绝对探测器进行光辐射的绝对测量时，理想情况下是每吸收一个光子，产生一个电子，这样入射光子数和收集极电流的关系为：

$$i = Ie \exp(1 - \sigma nd) \quad (3.1)$$

其中

$$I = I_0 \exp(-\sigma nl) \quad (3.2)$$

$I_0$  为入射到电离室的光子数， $l$  为电离室保护极长度， $d$  为收集极长度。

在入射光子的能量大于两倍工作气体的平均电离能时，入射光子产生的光电子能量较高，在电场作用下向收集极漂移的过程中，会产生二次电离的现象。此时收集极电流由公式 (2.9) 所示。所采用的系统，公式为：

$$\begin{aligned} i &= I_0 e \cdot \exp(-\sigma nl) [1 - \exp(-2\sigma nd)] \{1 + [1 - \exp(-\mu m)] Y\} \\ \Rightarrow \frac{i \cdot \exp(-\sigma nl)}{e \cdot [1 - \exp(-2\sigma nd)]} &= I_0 (1 + Y) - I_0 Y \exp(-\mu m) \end{aligned} \quad (3.3)$$

构造拟合函数：

$$y = a + b \exp(-cx) \quad (3.4)$$

来拟合测量数据  $(n, \frac{i \cdot \exp(-\sigma nl)}{e \cdot [1 - \exp(-2\sigma nd)]})$ ，从而可以确定二次电离系数。

实验测量数据，在不同的机器注入期间测量的数据计算结果有很大的发散性，原因是使用束流监测电流 IBPM 来修正入射光束衰减所带来的影响，而 IBPM 的大小不能反映入射光强的变化，所以不同的同步辐射注入期测量的数据有很大的发散性。在下次改进实验中，应该在电离室前段加一个光束监测探测器用于修正束流衰减的影响。

## 4 结论

利用气体电离室对 Ar 在  $12\text{nm} \sim 34\text{nm}$  的电离吸收截面进行了测量，测量结果与理论和文献报道值在不确定度范围内有较好的符合；讨论了通过数学方法建立适当的数学模型来确定二次电离系数，以便修正在利用稀有气体电离室作为绝对探测器测量同步辐射光强时由此引起的误差。由于所采用的电离室结构为流气平衡方式，电离室工作气体压强的不均匀性对于测量结果有较大影

响,同时,对于束流衰减,由于bpm探针并不能反映实际入射光强的大小,所以,采用bpm探针的信号作为修正数据产生较大的测量偏差,使数据有较大的发散性,需要在今后的实验中改进。

(感谢合肥国家同步辐射实验室的周洪军和霍桐林两位老师的大力帮助。)

### 参考文献 (References)

- 1、N. Saito, I.H. Suzuki. Absolute soft X-ray measurements using an ion chamber. *J. Synchrotron Rad.*, 5. 1998 (3):869-871.
- 2、James A. R. Samson; Absolute photon-flux measurements in the vacuum ultraviolet, *Journal of the optical society of America*, Vol. 64, No. 1, 1974.
- 3、J. A. R. Samson, Z. X. He, L. Yin, G. N. Haddad. Precision measurements of the absolute photoionization cross sections of He. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 27, 1994:887-898.
- 4、I. H. Suzuki, Norio. Saito. Photoabsorption cross-section for Kr in the sub-keV energy region. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2002(123):239-245.
- 5、G. V. Marr, J. B. West, Absolute photoionization cross-section tables for helium, neon, argon, and krypton in VUV spectral regions. *Atomic Data Nucl. Data Tables*, 18, 1976(5):497-508.
- 6、刘付轶, 原子分子真空紫外光吸收和光电离绝对截面的精确测量, *光学学报*, 1998, 18(12).
- 7、L. Randall Canfield and Nils Swanson; Far ultraviolet detector standards; *Journal of research of the National Bureau of Standards*, Vol. 92, Num. 2, 1987.
- 8、Korde R., Cable J. S., Canfield L. R.; *IEEE Tran. Nucl. Sci.*, 1993, 40(6), 1655-1659.

## The measurements of the absolute photoionization cross section and the secondary ionization coefficient of Ar in the wavelength 12nm~34nm

Liu Jinyuan<sup>1)</sup>

(National institute of metrology, Beijing, 100013)

**Abstract:** The absolute photoionization cross section of Ar is measured utilizing the double ion chamber in the wavelength 12nm~34nm. The effective of the secondary ionization is discussed in this thesis when utilizing the double ion chamber measure the absolute intensity, and to make suitable model to solve the secondary ionization coefficient.

**Key words:** cross section, ion chamber, secondary ionization

---

\*supported by NSRL "synchrotron radiation graduate student innovation fund"

1) Email: liujinyuan@nim.ac.cn

<sup>i</sup> K. Liu, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 52, 139(2001).

<sup>ii</sup> D. M. Neumark, A. M. Wodtke, G. N. Robinson, C. C. Hayden, Y. T. Lee, *Phys. Rev. Lett.* 53, 226(1984).

- 
- <sup>iii</sup> F. Dong, S-H Lee, K. Liu, *J. Chem. Phys.* 9, 3633(2000).
- <sup>iv</sup> S-H Lee, F. Dong, K. Liu, *Faraday Discuss.* 127, 49(2004).
- <sup>v</sup> Y-R Tzeng, M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* 121, 5183(2004).
- <sup>vi</sup> Feng Dong, Shih-Huang Lee, and Kopin Liu, *J. Chem. Phys.* 115, 1197(2001).
- <sup>vii</sup> M. Qiu, L. Che, Z. Ren, D. Dai, X. Wang, X. Yang, *Rev. Sci. Instrum.* 76, 083107(2005).
- <sup>viii</sup> M. Qiu, Z. Ren, L. Che, D. Dai, S. Harich, X. Wang and X. Yang, C. Xu, D. Qian, M. Gustafsson, R. T. Skodje, Z. Sun, D. H. Zhang, *Science* 311, 1440(2006).
- <sup>ix</sup> M. Qiu, Z. Ren, L. Che, D. Dai, S. Harich, X. Wang and X. Yang, *Chinese J. Chem. Phys.*
- <sup>x</sup> Z. Ren, M. Qiu, L. Che, D. Dai, X. Wang and X. Yang, *Rev. Sci. Instrum.* 77, 016102(2006).
- <sup>xi</sup> M. Roth, C. Maul, K.-H. Gericke, T. Senga and M. Kawasaki, *Chem. Phys. Lett.* 305, 319(1999).
- <sup>xii</sup> B. Ruscic, J. P. Greene and J. Berkowitz, *J. Phys. B* 17, 79(1984).
- <sup>xiii</sup> V. Aquilanti, E. Luzzatti, F. Pirani, G. G. Volpi, *J. Chem. Phys.* 89, 6165(1988).
- <sup>xiv</sup> 私人通讯。