物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

Z型光催化材料的研究进展

李平　李海金　涂文广　周勇　邹志刚

Photocatalytic application of Z-type system

Li Ping　Li Hai-Jin　Tu Wen-Guang　Zhou Yong　Zou Zhi-Gang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 094209 (2015)　DOI: 10.7498/aps.64.094209
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094209
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

$BaMgF_4$:Er^{3+}, Yb^{3+} 上转换纳米晶的合成及其发光性能研究
Synthesis and upconversion luminescent properties of $BaMgF_4$:Er^{3+}, Yb^{3+} nanocrystals
物理学报.2014, 63(15): 154211　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.154211

高浓度 Er^{3+} 掺杂 $Y_3Sc_2Ga_3O_{12}$ 晶体的吸收光谱与晶体场模型研究
Absorption spectra and crystal-field modeling of Er^{3+} doped in $Y_3Sc_2Ga_3O_{12}$ crystal
物理学报.2014, 63(14): 144205　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.144205

基于电磁超材料的两种等效参数提取算法的比较分析
The comparisons between two retrieve algorithms for metamaterials
物理学报.2013, 62(4): 044218　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.044218

Sr 和 Ba 替代对 Eu 掺杂 $Ca_{2.955}Si_2O_7$ 的结构和发光特性的影响研究
The influences of Sr or Ba substitution on the structure and luminescence properties for $Ca_{2.955}Si_2O_7$:0.045Eu^{2+}phosphor
物理学报.2012, 61(14): 144209　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.144209

电场辅助溶解法实现玻璃表面金纳米粒子的形貌控制
Morphology control of gold nanoparticles on glass surface realized by electric field assisted dissolution method
物理学报.2012, 61(10): 104208　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.104208

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

Z型光催化材料的研究进展*

李平[2)3)] 李海金[3)4)] 涂文广[2)3)] 周勇[1)2)3)†] 邹志刚[1)2)3)‡]

1) (南京大学固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

2) (南京大学物理系, 南京 210093)

3) (南京大学环境材料与再生能源研究中心, 南京 210093)

4) (安徽工业大学数理学院, 马鞍山 243002)

(2014 年 12 月 30 日收到; 2015 年 3 月 4 日收到修改稿)

与植物光合作用相似, Z 型光催化材料体系是由电子传输介质、光还原剂和光氧化剂组成的双光子体系, 其应用于光催化反应具有很大的优势: 借助双光子激发过程, 在不同光催化剂上分别完成氧化反应和还原反应, 有效促进了光生电荷的分离和迁移. Z 型反应体系中的光催化剂只需分别满足各自的光激发过程和对应的半反应, 为光催化材料的选择和设计提供了很大的空间. 光催化还原位点和氧化位点分别在两个光催化半导体上, 还原和氧化过程相互分离, 可以有效抑制逆反应的发生. 同时, 催化材料光还原剂中的光生空穴被来自光氧化剂中的光生电子复合, 光催化体系的稳定性随之增强. Z 型光催化材料体系, 表现出了宽光谱响应, 高稳定性, 高光生载流子的分离效率, 强氧化还原能力, 具有广阔的应用前景.

关键词: 光催化材料, Z 型光催化材料, 光生电子传输介质, 光生载流子分离

PACS: 42.70.–a, 78.20.–e, 82.45.Jn **DOI:** 10.7498/aps.64.094209

1 引 言

由于化石能源储量有限及其使用中带来的环境污染, 开发新的、可再生的清洁能源成为关系人类生存和可持续发展的重大课题. 太阳能是最洁净而又取之不尽的自然能源. 光合作用是绿色植物在光照作用下将二氧化碳和水转化为碳水化合物的过程, 人类赖以生存的能源和材料都直接和间接地来自光合作用. 人工光合作用 (即模拟自然界中的光合作用) 是在光辐照下, 利用光催化剂将太阳能转化为氢能 (或碳氢燃料), 也可以净化环境. 因此, 光催化剂有望成为新能源利用和环境净化的关键, 为未来能源利用和环境污染处理提供一个可行的突破口. 它的应用代表了当前最前沿的新能源利用和环境净化的发展趋势, 展现新能源开发和利用的广阔前景[1]. 1972 年日本东京大学的 Fujishima 和 Handa 利用金红石 TiO_2 作为光电极进行试验, 发现可将 H_2O 分解为 H_2 和 O_2, 光催化剂的广泛研究由此开始.[2]. 以 H_2O 分解为例, 一方面, 光催化 H_2O 分解必须在动力学上可行, 半导体光催化材料吸收能量大于禁带宽度的光子并产生光生电子和空穴对, 未复合的光生电子与空穴分离并迁移至半导体的表面. 光生电子具有很强的还原能力, 可参与光催化还原反应, 将 H_2O 还原为 H_2; 光生空穴具有很强的氧化能力, 可参与光催化氧化反应, 将 H_2O 氧化为 O_2 (图 1)[3]. 另一方面, 要想光催化 H_2O 分解在热力学上可行, 半导体材料必须满足 H_2O 的氧化电

* 国家重点基础研究发展计划 (937 计划)(批准号: 2014CB239302, 2011CB933303, 2013CB632404)、国家自然科学基金 (批准号: 21473091, 51272101, 51202005)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK2012015, BK20130053)、江苏省高校研究生科研创新计划 (批准号: KYLX_0025) 和安徽省教育厅高等学校省级自然科学重点研究项目 (批准号: KJ2011A053) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhouyong1999@nju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zgzou@nju.edu.cn

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

位 (E_{H_2O/O_2} = 0.82 eV, 相对于氢电极, pH = 7), H_2O 的还原电位 (E_{H_2O/O_2} = −0.41 eV, 相对于氢电极, pH = 7). 以 TiO_2 为例, TiO_2 的导带位置比 E_{H_2O/H_2} 更负, TiO_2 的价带位置比 E_{H_2O/O_2} 更正, 理论上讲, TiO_2 可将 H_2O 光分解为 H_2 和 O_2. 而 TiO_2 对水的全分解必须借助偏压或复合其他材料才能实现 [4]. 半导体光催化剂的禁带宽度 (带隙 E_g) 决定了其太阳光谱的响应范围, 禁带宽度越窄, 太阳光谱响应范围越宽, 能更好地利用太阳能. 所以从理论上来讲, 只要合成的半导体光催化剂禁带宽度与光的能量相匹配, 其导带和价带位置与 H_2O 的还原和氧化电位相匹配, 光生载流子有效分离并迁移至半导体的表面, 就可以进行光催化分解 H_2O 得到 H_2 和 O_2. 但是对于单一半导体来说很难实现水的全分解. 光激发和光生载流子迁移过程都集中在一个半导体上, 光生载流子易于体相复合. 光催化还原位点和氧化位点在同一光催化半导体的表面, 光生电子和空穴容易表面复合 [1]. 并且, 对于单一半导体光催化材料, 禁带宽度越窄, 越利于太阳光的利用. 但是导带底 (CBM) 越靠上 (越负), 光还原能力越强, 价带顶 (VBM) 越靠下 (越正), 光氧化能力越强, 这与半导体的光吸收范围对禁带宽度的要求相矛盾 [5,6]. 单一半导体材料的光吸收率, 与导价带位置相关的氧化还原能力, 光生载流子有效分离是制约光催化效率的主要原因. 因此, 设计和制备多相复合光催化材料是提高光催化性能的重要途径.

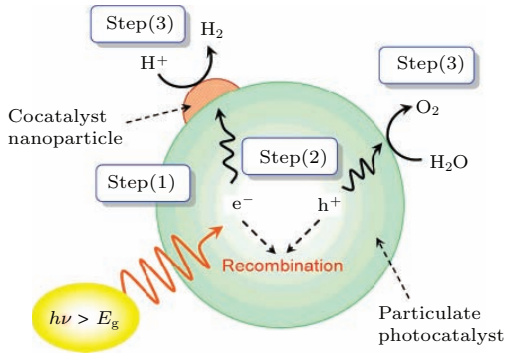


图 1 半导体光催化 H_2O 分解过程 (E_g: 半导体禁带宽度, 来自文献 [3])

Fig. 1. Semiconductor Photocatalytic Water Splitting Process. E_g: band gap of semiconductor. Reproduced from Ref. [3] with permission. Copyright 2007, American Chemical Society.

纳米复合催化材料扩大了光响应范围, 增加了材料比表面积、增加了活性位点及促进了光生电荷的分离与迁移, 从而提高光催化性能. TiO_2/CdS, MoS_2/C_3N_4, ZnO/ZnGaON, $BiVO_4/V_2O_5$ 等异质结光催化材料的光生电荷在内建势场的作用下从一种光催化剂的导带 (价带) 跃迁到另一种光催化剂的导带 (价带), 促进了光生电荷的分离与传输, 有利于光催化效率的提高 [7−11]. 光激发半导体 I, II, 光生电子和空穴分别聚集至半导体的导带, 价带上. 电位差的存在使得半导体 I 导带上的光生电子易于通过半导体接触面迁移至半导体 II 导带上, 参与光催化还原反应, 半导体 II 价带上的光生空穴易于通过半导体接触面迁移至半导体 I 价带上, 参与光催化氧化反应 (图 2). 异质结光催化材料的氧化和还原反应分别发生在半导体 I 和半导体 II 上, 有利于光生电子和空穴的分离, 但半导体 I 的 VBM 相对于 II 靠上, 氧化能力减弱, 半导体 II 的 CBM 相对于 I 靠下, 还原能力减弱. 因此, 异质结光催化材料相对于半导体 I, II 的氧化、还原能力下降, 限制了它的广泛应用. 复合 Z 型光催化材料既能保证宽的光响应范围, 又能提高材料 I, II 的氧化、还原能力.

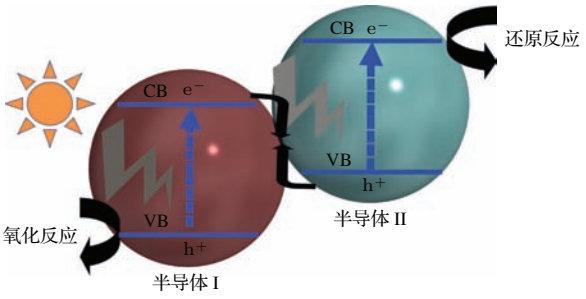


图 2 异质节光催化材料体系模型

Fig. 2. Heterojunction Photocatlysts system.

2 Z 型光催化体系的反应机理

Z 型光催化反应是类比植物光合作用而被定义的. 它包括两个光系统 (光系统 I, II) 的光激发过程和一系列氧化还原中间体的转换 [12]. 光系统 II (PS II) 吸收光后发生 H_2O 的氧化反应, 其产生的电子通过传输通道-氧化还原中间体传递给光系统 I(PS I); 光系统 I 吸收光能产生电子, 形成具有强还原态辅 II(NADP) 用以还原 CO_2 生成糖类物质, 而自身被由 PSII 系统传来的电子所还原. 该反应中电子传递呈 Z 字形, 因此称为 Z 型 (Z-scheme) 反应 (图 3), 该反应的量子效率接近 100%. Z 型反应一个重要的特点就是氧化还原中间体 (电子传输介质) 的存在实现了电子和空穴的有效传递和分离, 其独特之处最先应用于光催化分解 H_2O 体系

的设计. 选取导带和价带电位匹配的两种不同光催化材料构成光系统 PS I, PS II 以及电子传输介质 (氧化还原中间体), 构筑人工Z型光催化反应体系. PS I和PS II吸光后分别产生电子空穴对, PS II 中的空穴氧化 H_2O 产生 O_2, 光生电子则还原氧化剂 Ox (Oxidizing reagents) 生成还原剂 Red (Reducing reagents). PS I 中的光生电子还原 H_2O 产生 H_2, 而空穴氧化还原剂 Red 生成氧化剂 Ox(如图 4) [13].

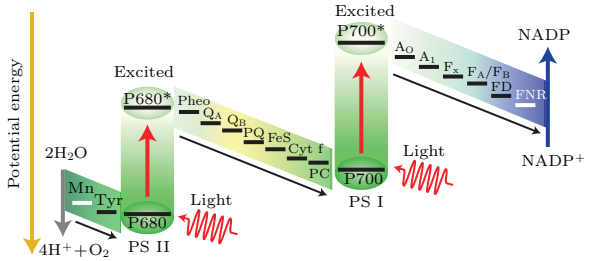


图3 植物光合作用过程 (P680 : 叶绿素, 吸收 680 nm 的光; P680*: 叶绿素的激发态; P700: 叶绿素, 吸收 700 nm 的光, P700*: 叶绿素的激发态; Mn: 锰钙氧化物; Tyr: 酪氨酸; Pheo: 脱镁叶绿素; Q_A, Q_B: 电子受体; PQ: 质体醌; Cyt. f: 细胞色素 f; PC: 质体蓝素; A_o: 电子受体; A_1: 叶绿醌; F_X, F_A, F_B: Fe, S 中心; FD: 铁氧化还原蛋白; FNR: NADP 的还原剂; NADP: 辅酶 II. 来自文献 [12])

Fig. 3. Natural Photosynthesis Process. Charge-separation processes, including type I and II reaction centres (simplified Z-scheme). P680: pigment (chlorophyll) that absorbs 680 nm light in photosystem II (PSII); P680*: the excited state of P680; P700 : pigment (chlorophyll) that absorbs 700 nm light in photosystem I (PSI); P700*: the excited state of P700. Mn: manganese calcium oxide cluster; Tyr: tyrosine in PSII; Pheo: pheophytin, the primary electron acceptor of PSII; Q_A plastoquinone electron acceptor; Q_B: secondary plastoquinone electron acceptor; PQ: plastoquinone; FeS: Rieske iron sulphur protein; Cyt. f: cytochrome f; PC: plastocyanin; A_o phylloquinone; F_X, F_A, F_B: primary electron acceptor of PSI; A_1: : three separate iron sulphur centres; FD: ferredoxin; FNR: nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADP) reductase. Reproduced from Ref. [12] with permission. Copyright 2012, Nature photonics.

Z型光催化体系首先被用于液相光催化反应 [14], 通常离子型氧化还原对 (例如 Fe^{3+}/Fe^{2+}, IO^{3-}/I 等) 作为光生电子的传输载体 (图 3). 电子接收体 Ox 被 PSII 导带上的电子光还原为 Red, 电子给体 Red 被 PSI 价带上的空穴光氧化为 Ox. 最终实现 PSI 导带上的光生电子参与光催化还原反应, PSII 价带上的光生空穴参与光催化氧化反应. 因此, Ox/Red(光生电子传输对) 有利于光生载流子的界面传输. 然而, 在Z型光催化剂表面 Ox/Red 的转换不利于光催化反应的进行. PSI 导带上的电子被 Ox 俘获, PSII 价带上的空穴被消耗减少了参与光催化的光生载流子的数目, 从而影响光催化效率. 这可以通过担载共催化剂来减弱离子型光生载流子传输介质表面反应的影响. 而 Ox/Red 吸收光, 一定程度上减少了光催化剂俘获的光子数量, 但不能避免 [15]. 另外 Ox/Red 的稳定性也是Z型光催化体系应用于光催化要考虑的问题. Ox/Red 作为电子传输介质的Z型光催化材料很难应用于光降解因为有机物的降解阻碍 Ox/Red 的还原氧化反应. 因此, 人们在Z型光催化光解水体系中开发出全固态Z型光催化体系, 更广泛地用于气相光催化和降解反应.

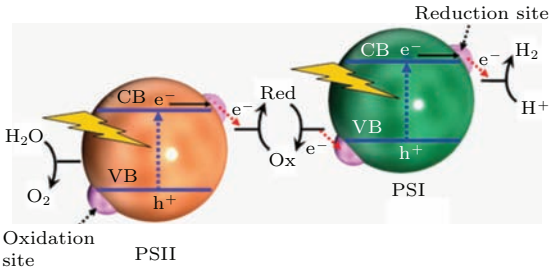


图4 Z模型水分解体系模型 (来自文献 [13])

Fig. 4. Z Scheme Photocatalytic Water Splitting System. Reproduced from Ref. [13] with permission. Copyright 2012 Wiley Online Library.

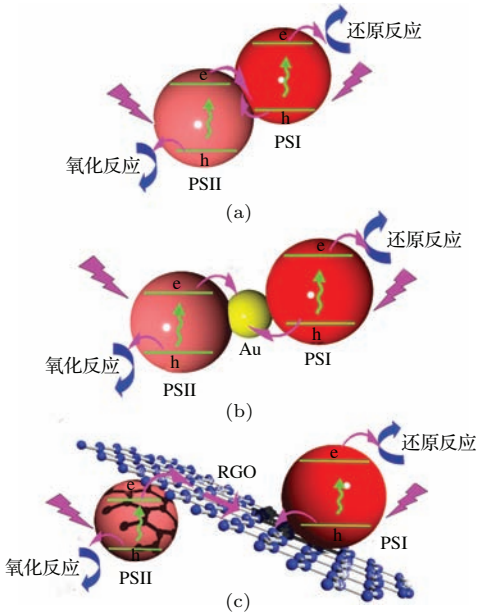


图5 全固态Z模型体系 (a) PSI-PSII; (b) PSI-Au-PSII; (c) PSI-RGO-PSII

Fig. 5. All Solid State Z-Scheme Phtocatalysts. (a) PSI-PSII; (b) PSI-Au-PSII; (c) PSI-RGO-PSII.

光生载流子可以通过PSII, PSI的接触界面复合, 接触面的紧密程度是制约光催化效率的主要因素(图5(a)). 固相导体因良好的导电性, 稳定, 无逆向反应, 作为光生电子传输介质被越来越多的考虑. 导体在两半导体(PSII, PSI)接触面间形成低电阻的欧姆接触, PSII导带上的光生电子通过导体转移至PSI的价带, 一定程度上缩短了光生电子的传输距离[16]. 并且这种Z型光催化体系不再受液相反应和光降解的限制. 光生载流子也可以通过半导体的接触面传输, 但接触面的紧密程度和面间电阻限制了它的广泛应用.

目前, 具有良好导电性的Au, Ag, Cd, W等金属和层状石墨烯RGO已经被选为全固态Z型光催化材料光生载流子的传输介质[5,6]. 光激发半导体(PSII, PSI), 分别在其导带、价带处产生光生电子、空穴, PSII导带上的电子经由金属或RGO传至PSI价带复合, 这样PSII, PSI上的光生载流子就不会自相复合. PSI导带上的光生电子最终参与光催化还原反应, PSII价带的光生空穴最终参与光催化氧化反应(如图5).

Z型反应电子传输介质经历了从离子态到固态的转变. 1997年, Sayama等首次报道了以WO_3, Fe^{3+}/Fe^{2+}组成的双光子激发光催化分解水制氢悬浮体系的研究结果.[14]. Fe^{2+}吸收光产生的Fe^{2+}·和H^+作用放出H_2, 生成的Fe^{3+}则被光激发WO_3产生的电子还原为Fe^{2+}, 而光激发产生的价带空穴则把H_2O氧化成O_2. 1998年, Fujihara等报道了利用TiO_2组成的Z型光分解水反应[17]. Kudo及其合作者将Pt/$SrTiO_3$: Rh与$BiVO_4$, Bi_2MoO_6等作为光催化剂, Fe^{2+}/Fe^{3+}为电荷传递体, 建立了具有可见光响应的Z型反应体系, 在440 nm的量子产率达到了0.3%, 把光响应拓展到了520 nm[18]. 此后Z型体系在太阳能水的全分解中广泛报道, 如Pt/$SrTiO_3$: Rh-$BiVO_4$-Fe^{3+}/Fe^{2+}, Pt/TaON-PtO_x/WO_3-IO_3/I^-, Fe^{3+}/Fe^{2+}, IO_3/I^-是电子传输介质[19]. Z型水分解体系中的两种光催化剂以及电子介体往往悬浮在液体中, 影响光的高效吸收, 电子亦不能进行有效传递; 在一定条件下, 离子型电子介质可能会被光生电子(或空穴)选择性的还原(或氧化), 或与H_2(O_2)发生反应; 离子型电子介质还可能会引起一些逆反应; 有颜色的离子型电子介质还可能会吸收一部分入射光. 因此, 在光催化水分解体系中, 人们开发出全固态Z型反应体系. 2006年, Tada等报道了利用Au作为空间电子传输介质的Z型结构[20]. CdS导带上的光生电子用于光还原, TiO_2价带上的光生空穴用于光氧化, Au@CdS/TiO_2电子吸收光谱的波长偏移证实TiO_2导带上的光生电子经Au传输至CdS价带上与空穴复合. 半导体面间接触也可实现Z型反应[21], 而具有良好导电性的Au, W、还原石墨烯(RGO)等成为光生电荷传输通道, 与半导体形成欧姆接触, 有利于光生电子空穴界面转移和传输.

3 Z型光催化材料的应用

3.1 H_2O分解

氢能具有无污染, 燃烧值高, 资源广泛等优点. 目前主要的制氢途径有化石资源重整和电解水, 但是化石资源重整需要消耗自然界有限的化石资源且造成环境污染, 电解水需要消耗额外的电能. 而利用丰富的太阳能和水资源, 光分解水制氢, 不会产生环境污染和消耗额外的能源, 被认为是最理想的制氢途径, 因而受到世界各国的广泛重视. 因此, 利用太阳能分解水制氢气是未来新能源发展的方向. 对于单个半导体, 吸收大于能带的光子, 电子被激发至半导体的导带用于H_2O还原产生H_2, 同时空穴在价带上产生并用于H_2O氧化产生O_2. 半导体必须满足水分解的对氧化还原电位的要求, 导带底要比H^+的还原电势更负($E_{H_2O/H_2} = -0.41$ eV, 相对于氢电极, pH = 7), 价带顶要比H_2O的氧化电势更正($E_{H_2O/O_2} = 0.82$ eV, 相对于氢电极, pH = 7)[22]. 因此, 对半导体带隙E_g的要求是大于1.23 eV. 自Fujishima和Honda发现光催化分解水成H_2和O_2后, 光催化分解水制氢研究成为全世界关注的研究方向, 开发了一系列半导体光催化剂[2]. 早期光催化研究主要集中在紫外光响应的TiO_2($\lambda < 400$ nm)上, 但紫外线仅约占太阳光谱4%, 对太阳能的利用率很低. 窄带隙的半导体有利于光吸收, 但还原氧化能力受限. 到目前为止, 仅仅利用太阳光在一个半导体上水的全分解很难实现, 原因可能是对于单个半导体材料, Ox/Red不能分别俘获光生电子和空穴实现转换, 半导体氧化还原能力有限; 同时, 还原位点和氧化位点在同一半导体而产生的逆向反应($2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$)也制约了水的全分解[19]. Z型光催化材料可以选择窄带隙, 导带底比H^+的还原电势更负的PSI, 价带顶比H_2O的氧化电势更正的PSII, 既能保证对光的充分利用, 强的氧化还原能力, 还为水的全分解实现提供途径.

表 1 目前报道的 Z 型光催化水分解体系

Table 1. Summary of Z-Scheme water splitting systems that have reported so far.

列数	PSI (响应波长/nm)	PSII (响应波长/nm)	电子传输介质	产率 (/μmol·h^{-1})	最大量子效率/%	文献
1	Fe^{2+}(<280)	RuO_2/WO_3 (<460)	Fe^{2+}/Fe^{3+}	H_2: 38 O_2: 15		[14]
2	Br_2/Br(<400)	Fe^{3+}/Fe^{2+}(<280)		H_2: 2.8 O_2: 1.3		[17]
3	Pt/$SrTiO_3$: Cr-Ta(<700)	Pt/WO_3(<460)	I/IO_3	H_2: 0.21 O_2: 0.11	0.1 (420.7 nm)	[28]
4	Pt/TiO_2 锐钛矿相 (<400)	TiO_2 金红石相 (<400)	I/IO_3	H_2: 3.1 O_2: 1.5		[29]
5	Pt/$SrTiO_3$(<52)	$BiVO_4$(<520)	Fe^{2+}/Fe^{3+}	H_2: 15 O_2: 7.2	0.3 (440 nm)	[18]
6	Pt/TaON(<500)	Pt/WO_3(<460)	I/IO_3	H_2: 24 O_2: 12	0.4 (420 nm)	[30]
7	$PbBi_2Nb_{1.9}Ti_{0.1O9}$(<430)	WO_3(<460)	W	H_2: 49.3 O_2: 741		[31]
8	Pt/TiO_2(<40)	NO_3(<260)	$NO_2/NO_2(N_2O_4)$	H_2: 170 O_2: 80.4		[32]
9	Pt/CdS(<540)	TiO_2(<400)	Au	H_2: 0.01		[20]
10	m-ZrO_2/TaON(<500)	Pt/WO3(<460)	I/IO_3			[33]
11	Pt/$ATaO_2N$ (A = Ca, Sr, Ba)	Pt/WO_3(<460)	I/IO_3		0.1(420-440 nm)	[34]
12	Pt/$SrTiO_3$(<520)	$BiVO_4$(<520)	Fe^{2+}/Fe^{3+}	H_2: 0.24 O_2: 0.12		[35]
13	染料吸附的 Pt/$H_2K_2Nb_6O_{17}$ (<750)	IrO_2−Pt/WO_3 (<460)	I_3^-/I^-		<0.1 (500 nm) 产 H_2	[36]
14	Pt/$SrTiO_3$(<520)	$BiVO_4$(<520)	Fe^{2+}/Fe^{3+}		1.7 (420 nm)	[23]
15	Pt/ZrO_2/TaON (<520)	Ir/TiO_2/Ta_3N_5(<600)	I/IO_3			[37]
16	Pt/ZrO_2/TaON (<520)	Ir/R-TiO_2/Ta_3N_5(<600)	I/IO_3			[38]
17	CdS (<540)	$Ti_{O1.96}C_{0.04}$(<477)	Au	H_2: 433.2	23.6(420 nm)	[39]
18	Ru/$SrTiO_3$: Rh (<520)	$BiVO_4$ (<520)	RGO	H_2: 11 O_2: 5.5	1.03 (420 nm)	[26]
19	Pt/ZrO_2/TaON (<520)	RuO_2/TaON (<520)	I/IO_3			[40]
20	CdS(<540)	ZnO (<387)	Cd	H_2: 1920		[27]
21	Pt/$SrTiO_3$: Rh (<520)	Ru/$SrTiO_3$: In/V (<520)	I/IO_3		0.33 (360 nm) 0.056 (420 nm) 0.039 (480 nm)	[41]
22	Ru/$SrTiO_3$: Rh (<520)	Ta_3N_5(<600)		H_2: 0.3 O_2: 0.1		[42]
23	Pt/$SrTiO_3$: Cr/Ta (<550)	Cs^+−PtOx/WO_3 (<460)	I/IO_3, I/I_3			[15]
24	Ru/$SrTiO_3$: Rh (<520)	$BiVO_4$ (<520)	$[Co(bpy)_3]^{3+/2+}$ 或 $[Co(phen)_3]^{3+/2+}$		2.1 (420 nm)	[43]
25	CdS (<540)	TiO_2 (<387)	Au	H_2: 3.2		[44]
26	$SrTiO_3$: Rh (<520)	$BiVO_4$ (<520)	Fe^{2+}/Fe^{3+}	H_2: 1.2 O_2: 0.6	3.9–4.2 (420 nm)	[24]
27	Pt/Si (<1060)	IrO_2 /TiO_2 (锐钛矿相)(<387)		H_2: 2.1 O_2: 1.1		[21]
28	Pt/$Sm_2Ti_2S_2O_5$ (<650)	TiO_2 (<387)	I/IO_3	H_2, O_2 摩尔比约 2 : 1		[45]

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
(PSI 导带上的电子光还原H^+至H_2), (1)

$$2H_2O + h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$$
(PSII 价带上的空穴光氧化H_2O至O_2). (2)

H^+ 在 PSI 上被还原成 H_2, H_2O 在 PSII 上被氧化成 O_2, 还原, 氧化位点在不同的半导体上有利于光生载流子的有效分离, 有利于产物 H_2, O_2 的分离, 有效抑制逆向反应的进行. 近年来, Z 型光催化材料已经被广泛的用于水的全光解 (如表 1). 随着 Z 型光催化材料广泛应用, 光催化全水分解的量子效率得到很大提升. 例如, 2004 年 Kudo 首次报道了 Z 型光催化材料 Pt/$SrTiO_3$-$BiVO_4$- Fe^{2+}/Fe^{3+} 体系具有 0.3% 的量子效率 [18], 2009 年其量子效率增加到 1.7%, 为原来的六倍左右 [23], 而到 2013 年它的最高效率达到了 4.2% [24]. 因此, Z 型光催化体系表现出在光解水制氢方面的巨大潜力. 另一方面, 固态电子传输介质被首先应用于 Z 型光解水体系 [20], 2006 年, Tada 等用电子吸收谱的偏移首次证实了 Au 可以作为 CdS-TiO_2-Au Z 型光催化材料的电子传输介质 [20]. 此后, Ag, RGO, Cd 等具有良

好导电性的固体被依次的应用于Z型复合材料结构中[25−27], 近几年, Z型光催化材料被广泛地应用到气相和光降解反应体系中.

3.2 CO_2还原

CO_2还原, 即人工光合作用, 将CO_2还原为碳氢燃料(如甲烷), 是一个多电子参与的光催化还原反应[46−48]. 当入射光的能量大于或等于半导体的带隙E_g时, 半导体价带上的电子吸收光子被激发, 进入能量较高的导带, 而在价带上留下空穴, 即在半导体中产生光生电子-空穴对, 并从半导体内部迁移至表面[49,50]. 光生电子具有很强的还原能力, 以H_2O作为还原剂, 能将CO_2还原从而得到HCHO, HCOOH, CH_3OH, CH_3COOH和CH_4等碳氢化合物[51]. 光生空穴是强氧化剂, 具有很强的氧化能力, 可以氧化H_2O, 放出O_2. 要想光还原CO_2在热力学上可行, 半导体材料必须满足H_2O的氧化电位(E_{H_2O/O_2} = 0.82 eV, 相对于氢电极, pH=7), CO_2的还原电位(CO: −0.53 eV, HCHO: −0.48 eV, CH_4: −0.24 eV), 相对于水分解对材料的还原能力有更高的要求. Z模型要选择价带电位比O_2/H_2O氧化电位更正的材料提供氧化反应位点, 导带电位比CO_2/碳氢化合物的还原电位更负的材料提供还原反应位点. Z模型要满足CO_2还原对导价带位置的要求, 未来可能用来通过Z模型中半导体的选择实现对Z模型中氧化还原电位的调控, 从而实现对CO_2还原产物的选择.

表2 目前报道的Z型光催化CO_2还原体系

Table 2. Summary of Z-scheme CO_2 reduction systems that have reported so far.

列数	PSI (响应波长/nm)	PSII (响应波长/nm)	电子传输介质	产率	转化效率/%	文献
1	InP/[MCE_2 A+MCE_4] (<918)	Pt/TiO_2 (<387)	Cu	HCOOH: 0.22 μmol· cm^{-2}·h^{-1}		[53]
2	CuO (<730)	TiO_2(<387)		甲酸甲酯		[55]
3	InP/[RuCP](<900)	Reduced $SrTiO_3$(<400)	Ag	HCOOH: 0.31 μmol·h^{-1}	0.14 (太阳光)	[54]
4	RuBLRu′(<614)	TaON (<500)	Ag	HCOOH: 2.4 nmol·h^{-1} H_2: 730.6 nmol·h^{-1}		[58]
5	Pt/$Fe_2V_2O_{14}$g(<677)	CdS (<540)	RGO	CH_4: 1.57 μmol·g^{-1}·h^{-1}		[56]
6	CdS (<540)	TiO_2(<387)		甲酸环己酯: 22.21.57 μmol·g^{-1}·h^{-1} 环己酮: 20 μmol·g^{-1}·h^{-1}		[59]
7	Si(<1107)	TiO_2 (<387)		CH_3OH	光子: 18.1	[60]

PSI导带上的电子参与的反应:

$$CO_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow CO + H_2O$$
(E°_{redox} = −0.53 eV, 相对于氢电极, pH=7), (3)

$$CO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow HCHO + H_2O$$
(E°_{redox} = −0.48 eV, 相对于氢电极, pH=7), (4)

$$CO_2 + 6e^- + 6H^+ \rightarrow CH_3OH + H_2O$$
(E°_{redox} = −0.38 eV, 相对于氢电极, pH=7), (5)

$$CO_2 + 8e^- + 8H^+ \rightarrow CH_4 + H_2O$$
(E°_{redox} = −0.24 eV, 相对于氢电极, pH=7). (6)

PSII价带上的空穴参与的反应:

$$2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$$
(E°_{redox} = 0.82 eV, 相对于氢电极, pH=7). (7)

PSI导带的光电子在H^+的作用下把CO_2还原为CO, HCHO, CH_3OH, CH_4等, PSII价带上的空穴把H_2O氧化为O_2. 相比于Z型光解水体系, 作为最接近植物光合作用的Z型光催化还原CO_2体系还处于刚起步阶段(如表2). 原因可能是光分解H_2O是4个电子转移过程, 产物相对单一(H_2和O_2). 而CO_2还原过程不仅涉及到H_2O的氧化, 而且还关系到形成的电子和H^+传递给CO_2, 如CO_2转化成CH_4反应, 是一个8电子转移过程, 光催化还原CO_2所涉及的体系和反应机理、中间态和产物更为复杂[52]. 2011年Arai等构建了双电极还原CO_2的Z型反应体系, 将CO_2选择性还原为$HCOO^-$, 在AM1.5模拟太阳光下转化效率为0.03%—0.04%[53]. 随后他们所报道的Z型$STiO_3$-InP-RuCP光催化还原CO_2体系, 转化效率达到了0.14%[54]. 天津大学辛峰教授报道了利用CH_3OH还原CO_2为甲酸甲酯的Z型光催化反应体系CuO/TiO_2[55]. 南京大学周勇教授开发出可见光响应($\lambda \geqslant 420$ nm) Z型光催化还原CO_2体系$Fe_2V_4O_{13}$/RGO/CdS, CdS的光生空穴将H_2O氧化释放出O_2, $Fe_2V_4O_{13}$的光生电子将CO_2还

原为 CH_4 [56]. 尽管光催化还原 CO_2 制备碳氢燃料取得了长足进展, 人们通过多种举措提高光催化性能, 但是转化效率仍然比较低. 一方面由于 CO_2 作为碳的最高价化合物具有非常高的化学稳定性. CO_2 的还原过程不论从热力学角度还是动力学角度来讲都是非常不容易的. 将 CO_2 单电子还原为 CO_2^- 自由基需要较高的还原电位 (-1.9 V 相对于标准氢电极), 所以多电子还原在热力学上更有利于进行 [57]. 然而, 多电子还原过程不仅涉及到 H_2O 的氧化, 还关系到光生电荷的分离与传输, 而且两者必须同时进行. 另一方面, 单一的光催化剂以及一些复合光催化材料中的光生电子与空穴复合率仍然很高, 只有很少部分参与了光催化反应, 很难高效地还原 CO_2. 因此, 设计和制备高效还原 CO_2 光催化体系仍然是未来 Z 型光催化材料的发展方向.

3.3 环境净化

半导体光催化技术具有低能耗、易操作的特点, 能使几乎所有有机污染物降解为 CO_2, H_2O 和其他无机物, 不产生二次污染, 是目前光化学方法应用于污染控制的诸多研究中的一个热点. 光催化方法能将多种有机污染物彻底矿化去除, 特别是生物难降解的有毒有害物质, 为环境污染深度净化提供了一种极具前途的技术. 1976 年, Carey 等发现在紫外光的照射下, TiO_2 半导体颗粒水溶液体系可以氧化对多氯联苯, 反应物即可全部脱氯, 且中间产物中没有联苯, 使其完全矿化转变为 H_2O 和 CO_2 等小分子, 从而开辟了光催化降解污染物的研究. [61]. 1981 年, Fujihira 等采用 TiO_2 催化剂对水中芳香烃类化合物进行光催化降解研究, 结果表明这些有机污染物能够基本完全降解, 被降解为 CO_2 和 H_2O 等无害物质. [62]. 大量研究结果表明几乎所有的有机污染物包括染料、简单芳香族化合物、苯类、醇类、烷烃、卤代烃、油类、表面活性剂等都能光催化降解, 大多数染料的降解率可达 95% 以上. 由于染料抑制离子型电子传输介质 Ox/Red 的转换, 离子型 Z 型光催化体系不适用于光降解, 固态 Z 型光催化剂的出现有效提高了光降解效率.

PSI 导带上的电子参与的反应:

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{-\cdot}, \tag{8}$$

$$O_2^{-\cdot} + \text{染料} \rightarrow CO_2 + H_2O. \tag{9}$$

PSII 价带上的空穴参与的反应:

$$\text{染料} + h^+ \rightarrow \text{染料氧化产物}. \tag{10}$$

PSI 导带的光电子被 O_2 俘获用来还原染料, 最终还原为二氧化碳和水, PSII 价带上的空穴被用来氧化. 2009 年, Wong 等用 AgBr-Ag-Bi_2WO_6, 固态 Z 型光催化体系, 利用可见光对普施安红和五氯苯酚进行降解, Ag 作为 AgBr, Bi_2WO_6 光生载流子复合中心, AgBr 导带上的光电子用于染料光还原, Bi_2WO_6 价带上的光空穴用于染料的光氧化 [25]. 固态 Z 模型体系用于光降解由此开始 (如表 3). Z 型光催化材料相对于单一半导体材料性能得到大大提升, 这归因于 Z 型光催化剂高的载流子分离效率, 宽的光响应范围和相对强的氧化还原能力.

表 3 目前报道的 Z 型光催化降解体系

Table 3. Summary of Z-scheme organic matter degradation systems that have reported so far.

列数	PSI (响应波长/nm)	PSII (响应波长/nm)	电子传输介质	降解物质	降解率/%	文献
1	AgBr (<490)	Bi_2 WO_6(<470)	Ag	普施安红, 五氯苯酚	85 (1 h) 62(1 h)	[25]
2	CdS (<540)	TiO_2 (<387)	Au	亚甲基蓝	72(2 h)	[16]
3	$CaFe_2O_4$ (<670)	WO_3(λ < 60)	Ag	乙醛	99(48 h)	[63]
4	AgCl (<382)	$H_2WO_4{\cdot}H_2O$ (<500)	Ag	甲基橙	87(4 h)	[64]
5	AgBr (<490)	BiOBr (<427)	Ag	罗丹明 B	99(44 min)	[65]
6	AgI (<521)	AgBr (<490)	Ag	甲基橙	97 (16 h)	[66]
7	AgCl (<382)	TaON (<453)	Ag	罗丹明 B 橙黄 7	96.6(140 min) 98(100 min)	[67]
8	$CaFe_2O_4$ (<670)	WO_3 (<460)		乙醛	51 (4 h)	[68]
9	AgI (<521)	Ag_3PO_4 (<512)	Ag	甲基橙	84(18 min)	[69]
10	g-C_3N_4(<450)	Ag_3PO_4(<512)	Ag	甲基橙	99 (5 min)	[70]
11	石墨烯 (<885)	AgCl (<382)	Ag	亚甲基蓝	>90 (50 min)	[71]
12	AgCl (<382)	α/β-Bi_2O_3(<443)	Ag	罗丹明 B 橙黄 7	94(30 min) 99(30 min)	[72]
13	Cu_2O (<450)	$Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$(<345)	Au	罗丹明 B	> 80 (2 h)	[73]

4 结论和展望

Z型光催化反应体系具有很大的优势: 借助双光子激发过程, 在不同光催化剂上分别完成氧化反应和还原反应; Z型反应体系中的光催化剂只需分别满足各自的光激发过程和对应的半反应, 为光催化材料的选择和设计提供了很大的空间; 还原和氧化过程相互分离, 可以有效抑制逆反应的发生; Z型反应体系中的光生电子与空穴能有效分离与传输; 发生还原反应的催化材料中的光生空穴被来自发生氧化反应的催化材料中的光生电子复合, 光催化体系的稳定性随之增强. Z型光催化反应体系已在H_2O分解, CO_2还原, 光降解中广泛应用. Z型光催化反应体系中电子传输介质分为离子型介质和固态介质. 离子型电子传输介质主要用于液相反应, 它可能会引起一些逆反应; 有颜色的离子型电子介质还可能会吸收一部分入射光. 因此, 人们开发出全固态 Z型光催化反应体系. 然而, 全固态Z型光催化剂的应用仅仅处于起步阶段, 目前报导的一些 Z型光催化体系的光催化效率还是很低, 它的光俘获, 稳定性, 氧化还原能力, 光生载流子的分离效率与实际应用还有很长的距离, 需要继续探索.

参考文献

[1] Chen X, Shen S, Guo L, Mao S 2010 *Chem. Rev.* **110** 6503

[2] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37

[3] Maeda K, Domen K 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 7851

[4] Zhang Z, Zhang L, Hedhili M N, Zhang H, Wang P 2013 *Nano Lett.* **13** 14

[5] Wang Z, Huang B, Dai Y, Liu Y, Zhang X, Qin X, Wang J, Zheng Z, Cheng H 2012 *CrystEngComm* **14** 1687

[6] Zhou P, Yu J, Jaroniec M 2014 *Adv. Mater.* **26** 4920

[7] Sun W T, Yu Y, Pan H Y, Gao X F, Chen Q, Peng L M 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 1124

[8] Cheng H, Huang B, Dai Y, Qin X, Zhang X 2010 *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **26** 6618

[9] Su J, Zou X X, Li G D, Wei X, Yan C, Wang Y N, Zhao J, Zhou L J, Chen J S 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 8064

[10] Hou Y, Wen Z, Cui S, Guo X, Chen J 2013 *Adv. Mater.* **25** 6291

[11] Zhong M, Ma Y, Oleynikov P, Domen K, Delaunay J J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1693

[12] Tachibana Y, Vayssieres L, Durrant J R 2012 *Nat. Photonics* **6** 511

[13] Li H, Zhou Y, Tu W, Ye Y, Zou Z 2014 *Adv. Funct. Mater.* **DOI:** 10.1002adfm.201401636

[14] Sayama K, Yoshida R, Kusama H, Okabe K, Abe Y, Arakawa H 1997 *Chem Phys Lett* **277** 387

[15] Miseki Y, Fujiyoshi S, Gunji T, Sayama K 2013 *Catal. Sci. Technol.* **3** 1750

[16] Zhu H, Yang B, Xu J, Fu Z, Wen M, Guo T, Fu S, Zuo J, Zhang S 2009 *Applied Catalysis B: Environmental* **90** 463

[17] Fujihara K, Ohno T, Matsumura M 1998 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94** 3705

[18] Kato H, Hori M, Konta R, Shimodaira Y, Kudo A 2004 *Chemistry Letters* **33** 1348

[19] Abe R, Sayama K, Sugihara H 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 16052

[20] Tada H, Mitsui T, Kiyonaga T, Akita T, Tanaka K 2006 *Nat Mater.* **5** 782

[21] Liu C, Tang J, Chen H M, Liu B, Yang P 2013 *Nano Lett.* **13** 2989

[22] Kudo A, Miseki Y 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 253

[23] Sasaki Y, Nemoto H, Saito K, Kudo A 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 17536

[24] Kato H, Sasaki Y, Shirakura N, Kudo A 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 12327

[25] Zhang L, Wong K H, Chen Z, Yu J C, Zhao J, Hu C, Chan C Y, Wong P K 2009 *Applied Catalysis A: General* **363** 221

[26] Iwase A, Ng Y H, Ishiguro Y, Kudo A, Amal R 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 11054

[27] Wang X, Liu G, Wang L, Chen Z, Lu G Q, Cheng H 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 42

[28] Sayama K, Mukasa K, Abe R, Abe Y, Arakawa H 2001 *Chem. Commu.* 2416

[29] Abe R, Sayama K, Domen K, Arakawa H 2001 *Chemical Physics Letters* **344** 339

[30] Abe R, Takata T, Sugihara H, Domen K 2005 *Chem. Commun.* 3829

[31] Kim H G, Jeong E D, Borse P H, Jeon S, Yong K, Lee J S, Li W, Oh S H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 064103

[32] Sayama K, Abe R, Arakawa H, Sugihara H 2006 *Catalysis Communications* **7** 96

[33] Maeda K, Terashima H, Kase K, Higashi M, Tabata M, Domen K 2008 *Bull. Chem. Soc. Jpn* **81** 927

[34] Higashi M, Abe R, Teramura K, Takata T, Ohtani B, Domen K 2008 *Chemical Physics Letters* **452** 120

[35] Sasaki Y, Iwase A, Kato H, Kudo A 2008 *Journal of Catalysis* **259** 133

[36] Abe R, Shinmei K, Hara K, Ohtani B 2009 *Chem. Commun.* 3577

[37] Maeda K, Higashi M, Lu D, Abe R, Domen K 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 5858

[38] Tabata M, Maeda K, Higashi M, Lu D, Takata T, Abe R, Domen K 2010 *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **26** 9161

[39] Yun H J, Lee H, Kim N D, Lee D M, Yu S, Yi J 2011 *ACS Nano* **5** 4084

[40] Maeda K, Abe R, Domen K 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 3057

[41] Hara S, Yoshimizu M, Tanigawa S, Ni L, Ohtani B, Irie H 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 17458
[42] Ma S S, Maeda K, Hisatomi T, Tabata M, Kudo A, Domen K 2013 *Chem. Eur. J.* **19** 7480
[43] Sasaki Y, Kato H, Kudo A 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 5441
[44] Ding L, Zhou H, Lou S, Ding J, Zhang D, Zhu H, Fan T 2013 *Int J Hydrogen Energy* **38** 8244
[45] Zhao W, Maeda K, Zhang F, Hisatomi T, Domen K 2014 *Phys.Chem.Chem.Phys., 16* 12051
[46] Tu W, Zhou Y, Liu Q, Tian Z, Gao J, Chen X, Zhang H, Liu J, Zou Z 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 1215
[47] Li P, Zhou Y, Tu W, Wang R, Zhang C, Liu Q, Li H, Li Z, Dai H, Wang J, Yan S, Zou Z 2013 *CrystEngComm* **15** 9855
[48] Wang F, Zhou Y, Li P, Li H, Tu W, Yan S, Zou Z 2014 *RSC Adv.* **4** 43172
[49] Habisreutinger S N, Schmidt-Mende L, Stolarczyk J K 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 7372
[50] Li P, Zhou Y, Tu W, Liu Q, Yan S, Zou Z 2013 *ChemPlusChem* **78** 274
[51] Inoue T, Fujishima A, Konishi S, Honda K 1979 *Nature* **277** 637
[52] Tu W, Zhou Y, Liu Q, Yan S, Bao S, Wang X, Xiao M, Zou Z 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 1743
[53] Sato S, Arai T, Morikawa T, Uemura K, Suzuki T M, Tanaka H, Kajino T 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 15240
[54] Arai T, Sato S, Kajino T, Morikawa T 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1274
[55] Qin S, Xin F, Liu Y, Yin X, Ma W 2011 *Journal of colloid and interface science* **356** 257
[56] Li P, Zhou Y, Li H, Xu Q, Meng X, Wang X, Xiao M, Zou Z 2015 *Chem. Commun.* **51** 800
[57] Indrakanti V P, Kubicki J D, Schobert H H 2009 *Energy Environ. Sci* **2** 745
[58] Sekizawa K, Maeda K, Domen K, Koike K, Ishitani O 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 4596
[59] Song G, Xin F, Chen J, Yin X 2014 *Applied Catalysis A: General* **473** 90
[60] Liu Y, Ji G, Dastageer M A, Zhu L, Wang J, Zhang B, Changa X, Gondal M A 2014 *RSC Adv.* **4** 56961
[61] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M 1976 *Bulletin of Environmental Contamination Toxlcology* **16** 697
[62] Fujihira M, Satoh Y, Osa T 1981 *Nature* **293** 206
[63] Liu Z, Zhao Z G, Miyauchi M 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 17132
[64] Wang X, Li S, Ma Y, Yu H, Yu J 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 14648
[65] Ye L, Liu J, Gong C, Tian L, Peng T, Zan L 2012 *ACS Catal.* **2** 1677
[66] Lin H, Cao J, Luo B, Xu B, Chen S 2012 *Catalysis Communications* **21** 91
[67] Hou J, Yang C, Wang Z, Ji Q, Li Y, Huang G, Jiao S, Zhu H 2013 *Applied Catalysis B: Environmental* **142-143** 579
[68] Miyauchi M, Nukui Y, Atarashi D, Sakai E 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 9770
[69] Chen Z, Wang W, Zhang Z, Fang X 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 19346
[70] Katsumata H, Sakai T, Suzuki T M, Kaneco S 2014 *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** 8018
[71] Min Y, He G, Xu Q, Chen Y 2014 *J. Mater. Chem. A.* **2** 1294
[72] Cheng H, Hou J, Zhu H, Guo X M 2014 *RSC Adv.* **4** 41622
[73] Pu Y C, Lin W H, Hsu Y J 2015 *Applied Catalysis B: Environmental* **163** 343

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Photocatalytic application of Z-type system*

Li Ping[2)3)] Li Hai-Jin[3)4)] Tu Wen-Guang[2)3)] Zhou Yong[1)2)3)†] Zou Zhi-Gang[1)2)3)‡]

1) (*National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

2) (*Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

3) (*Eco-materials and Renewable Energy Research Center (ERERC), Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

4) (*School of Mathematics and Physics, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China*)

(Received 30 December 2014; revised manuscript received 4 March 2015)

Abstract

Z-type photocatlytic system, resembling natural photosynthesis, consists of two different photocatalysts and a shuttle redox mediator, involving two-photon excitation process for photocatlysis. One photocatalyst as a photoreduction system offers the reduction sites by conduction band (CB) electrons, and the other photocatalyst as a photooxidation system provides the oxidation sites by valence band (VB) holes. A shuttle redox mediator as an electron conductor transfers the electrons from the CB of the photooxidation system to the VB of the photoreduction system. On the one hand, the separation of photocatalytic reactive sites is advantageous for spatial separation of the electrons and holes, which is beneficial for enhancing the photocatlytic activities. On the other hand, photoreduction system and photooxidation system of different materials effectively inhibit the reverse reaction involvement of photoreductive and photooxidative products. The Z-type photocatlytic system simultaneously possesses a wide light absorption range and strong redox ability.

Keywords: photocatlayst, Z-scheme photocatlayst, electron shuttle mediator, photocarriers separation

PACS: 42.70.–a, 78.20.–e, 82.45.Jn **DOI:** 10.7498/aps.64.094209

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2014CB239302, 2011CB933303, 2013CB632404), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21473091, 51272101, 51202005), the National Science Foundation of Jiangsu Province (Grant Nos. BK2012015, BK20130053), the College Postgraduate Research and Innovation Project of Jiangsu Province (Grant No. KYLX_0025), and the Provincial Science Key Foundation of Higher Education Institutions of Anhui (Grant Nos. KJ2011A053).

† Corresponding author. E-mail: zhouyong1999@nju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zgzou@nju.edu.cn

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

磁场中的拓扑绝缘体边缘态性质*

王青[1)] 盛利[1)2)†]

1) (南京大学物理系和固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

2) (人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2014年12月30日收到; 2015年2月22日收到修改稿)

用数值方法研究了拓扑绝缘体薄膜体系在外加垂直磁场作用下其边缘态的性质. 磁场的加入通过耦合 $\boldsymbol{k}+e\boldsymbol{A}$, 即 Peierls 势替换关系和该作用导致的 Zeeman 交换场体现在哈密顿量中. 考虑窄条圆环状结构的二维 InAs/GaSb/AlSb 薄膜量子阱材料, 当其处于拓扑非平庸状态, 即量子自旋霍尔态时, 会出现受时间反演对称性保护的两支简并边缘态, 而在垂直磁场的作用下, 时间反演对称性被破坏, 这时能带将形成一条条的朗道能级, 原来简并的两支边缘态也会分开到朗道能级谱线的两侧, 从电子态密度的空间分布情况则可以看到边缘态分别局域在材料的两个边界. 随着磁场的增大, 位于同一边界上的不同自旋极化的边缘态将出现分离: 一支仍然局域在边缘, 另一支则随外加磁场的增加而有逐渐演化到材料内部的趋势. 文中还计算了同一边界上的两支边缘态之间的散射, 结果表明由于两个边缘态在空间发生分离, 相互之间的散射被很大的压制, 得到了其散射随磁场增加没有明显变化的结论, 所以磁场并不会增强散射过程, 也没有破坏体拓扑材料的性质, 说明了量子自旋霍尔态在没有时间反演对称的情况下也可以有较强的稳定性.

关键词: 拓扑绝缘体, 量子自旋霍尔态, 朗道能级, 边缘态

PACS: 73.20.At, 73.43.–f, 73.63.Hs **DOI:** 10.7498/aps.64.097302

1 引 言

量子霍尔效应[1]是指二维电子气在低温强磁场中电子能谱形成分立的朗道能级, 并且当电子费米能处于朗道能级之间的能隙中时, 体系便会呈现量子化整数霍尔电导率的现象, 这时在材料边缘也会存在手征的边缘态: 电子在一个边的边缘只朝一个方向运动. 手性边缘态提供了一个理想的导电通道, 电子通过它的传播是无能量耗散的, 即不会产生焦耳热. 另一方面, 体系的边缘态霍尔电导也直接跟块体能带结构有关: 即块体如果存在一个绝缘带隙, 且不改变块体的这种能带结构 (主要是指带隙是否封闭或重新打开), 那么这种量子化的霍尔电导将保持不变, 并且可以用拓扑量 Chern 数 (绕数, 或 TKNN 量子数[2]) 直接描述, 也可以说边缘电流是由块体的拓扑性质保护的. 量子霍尔效应并非只能在磁场下才能发生, 比如 *Haldane* 模型[3]就是一个定义在具有交错磁通和 AB 子格交错势的二维六角格子的无自旋电子模型, 这个模型拥有量子化的整数霍尔电导跟与之对应的拓扑量, 并且也会在开边界形成手征边缘态, 但是没有外加磁场, 因而首次实现了无朗道能级的量子霍尔效应, 也被称为量子反常霍尔效应.

最近, 一个新的研究方向: 拓扑绝缘体[4,5], 引起了人们越来越广泛的关注. 拓扑绝缘体是一种全新的物质状态, 从能带的图像上来理解, 拓扑绝缘体是一种内部具有体能隙 (绝缘态), 而表面 (或边缘) 存在无能隙金属态的绝缘体材料. 其表面态 (边缘态) 是由自旋轨道耦合导致的受时间反演对称性保护的金属态, 因此可以避免非磁性杂质散射, 非拓扑形变不会改变该性质, 其中二维情形下的拓扑绝缘体, 也被称为量子自旋霍尔效应, 可以看

* 国家科技部重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB921202, 2014CB921103) 和国家自然科学基金 (批准号: 11225420) 资助课题.

† 通信作者. E-mail: shengli@nju.edu.cn

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

做是量子霍尔效应的推广. 这一概念提出不久后, Bernevig, Hughes 和 Zhang [6] 预言在 HgTe 量子阱中可能观察到这种效应, 在随后的实验中 [7] 得到证实. 与量子霍尔效应的手性边缘态不同, 量子自旋霍尔态的边缘模式被称为螺旋边缘态, 对于边缘态上的两种自旋, 具有相反的手征性. 也就是说, 自旋向上的电子和自旋向下的电子沿着相反的方向传导, 且数目相等, 因此存在净的自旋流. 这个重要特征是因为体系具有比较强的自旋–轨道耦合, 其作用类似于一个与自旋相关的磁通和电子轨道动量之间的耦合. 理想的情况下, 即当电子自旋守恒时, 一个量子自旋霍尔体系的两个自旋组分的运动情况就像是两个独立的无朗道能级的量子霍尔体系, 每个边界有两支携带不同自旋的边缘态相向运动, 无序的存在也无法改变它的传播. 在一个时间反演对称的量子自旋霍尔体系中, 同一边缘上两个相向运动的边缘态自旋极化处处相反, 因而任何非磁杂质散射无法导致两个边缘态之间的背散射, 确保了边缘态输运的无耗散特性, 这种拓扑保护源自于材料的时间反演对称性, 只要保证体系的时间反演对称性不被破坏并且体能带带隙依然存在, 则自旋流可以无耗散地在量子自旋霍尔样品的边缘上传导 [4,8]. 但是, 在这种情况下, 由于总霍尔电导率为零, 不能用传统的第一陈数描写, 需要用一种新的拓扑不变量, 即 Z_2 拓扑数 [9−11] 或者自旋陈数 [12−15] 来刻划, Z_2 拓扑数表示了无能隙边缘态的 Kramers 对的个数, 因而是受时间反演对称性保护的, 在破坏时间反演对称性的情况下将无法适用; 自旋陈数也是一种描述拓扑性质的不变量, 可由自旋依赖的边界相位计算得到, 之后 Prodan [16] 重新了定义自旋陈数, 使得解析计算更为方便. 即自旋陈数受体能隙和体的自旋谱隙保护而与对称性无关, 所以在破坏时间反演对称性的系统中仍然是适用的. 这些拓扑不变量将具有量子自旋霍尔效应的绝缘体和普通的绝缘体区分开来.

近来有实验也表明当时间反演对称性被破坏时, 量子自旋霍尔效应仍然可以是稳定的 [17], 该实验中使用砷化铟/锑化镓 (InAs/GaSb/AlSb) 量子阱材料, 在加入时间反演对称性的垂直磁场并逐渐增加到 8 T 的过程中, 材料并没有发生相变, 表明了量子自旋霍尔态存在的条件是可以更加广泛的. 本文将选用砷化铟/锑化镓 (InAs/GaSb/AlSb) 量子阱作为研究对象, 该材料具有倒转能带结构, 通过调节材料的尺寸和其他一些参数, 该拓扑绝缘体薄膜系统可以成为拓扑平庸或非平庸的绝缘体. 实验上, 通过增加其厚度达到一定值, 使系统发生相变: 从能隙闭合的绝缘体态到半金属相, 同时经过自旋耦合机理打开能隙, 实现量子自旋霍尔态. 本文将以此为基础, 加入破坏时间反演对称的磁场项, 以此研究量子自旋霍尔态在时间反演对称破坏的情况下其边缘态的相关性质.

2 BHZ 模型

2.1 理论模型

二维 InAs/GaSb/AlSb 薄膜量子阱的量子自旋霍尔效应可以用一个比较简单的等效理论模型来描述。从文献 [6] 提出的 BHZ 模型出发, 其有效哈密顿量是一个描述四能带结构的 4×4 矩阵, 由三部分构成, 基矢为自旋和轨道直积空间的四个矢量: $|e,\uparrow\rangle$, $|h,\uparrow\rangle$, $|e,\downarrow\rangle$ 和 $|h,\downarrow\rangle$. 我们对哈密顿量在长波近似下, 在 Γ 附近对波矢 $k=\sqrt{k_x^2+k_y^2}$ 展开到 k 的二次形式可以得到

$$H = H_0 + H_{\rm BIA} + H_{\rm SIA}. \tag{1}$$

其中,

$$H_0 = \epsilon(k)\boldsymbol{I}_{4\times4} + \begin{pmatrix} \mathcal{M}(k) & Ak_+ & 0 & 0 \\ Ak_- & -\mathcal{M}(k) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{M}(k) & -Ak_- \\ 0 & 0 & -Ak_+ & -\mathcal{M}(k) \end{pmatrix}, \tag{2}$$

$\boldsymbol{I}_{4\times4}$ 为 4×4 单位矩阵, $\epsilon(k)=C_0+C_2k^2$, $\mathcal{M}(k)=M_0-M_2k^2$ 是二阶展开的质量项, 上下能带间的能隙为 $2M_0$, 能带的曲率由 M_2 描述, 当 $M_0\cdot M_2<0$ 时, 材料为拓扑平庸状态: 当 $M_0\cdot M_2>0$ 时, 材料为拓扑非平庸状态, 而拓扑非平庸的能带结构会导致材料边界上产生具有螺旋手征性的边缘态. 在考虑到实际材料的厚度会对模型参数造成一定影响, 标记为体不对称 BIA [18] 项, 表示为

$$H_{\rm BIA} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \Delta_{\rm e}k_+ & -\Delta_0 \\ 0 & 0 & \Delta_0 & \Delta_{\rm h}k_- \\ \Delta_{\rm e}k_- & \Delta_0 & 0 & 0 \\ -\Delta_0 & \Delta_{\rm h}k_+ & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{3}$$

其中 $k_\pm = k_x \pm \mathrm{i}k_y$, 最后考虑结构反演不对称 SIA 项[19] 为

$$H_{\mathrm{IA}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \mathrm{i}\xi_{\mathrm{e}}k_- & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\mathrm{i}\xi_{\mathrm{e}}^* k_+ & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{4}$$

其中的 Δ_{h}, Δ_{e}, Δ_0, ξ_{e} 参数皆依赖于材料的物理性质.

为了更加清楚的描述这一模型在磁场下的性质, 现在只考虑主要哈密顿量 H_0, 并解析求解此种情况下的能谱以及加入磁场后朗道能级的性质, 而具体带入材料参数, 并考虑哈密顿量 H_{BIA} 跟 H_{SIA} 的情况将在后文的数值求解部分中详细给出. 模型的主要哈密顿量 H_0 可以被严格对角化, 并求得两支简并的能带

$$E_s^{\pm}(k) = \epsilon(k) + s\sqrt{\mathcal{M}^2(k) + A^2k^2}, \tag{5}$$

$s = +1(1)$ 标记了导带价带指标, 能量 E 上的 $\pm$ 则代表了自旋分量, 此时自旋处在简并状态. 若考虑外加磁场 $\boldsymbol{B}$, 加入矢势形式的轨道磁场 $\boldsymbol{A} = (-By, 0, 0)$, 则有

$$\boldsymbol{k} \to \boldsymbol{k} - \frac{e}{\hbar c}\boldsymbol{A}. \tag{6}$$

定义梯子算符:

$$a_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\frac{y - y_0}{l_{\mathrm{B}}} - l_{\mathrm{B}}\partial_y\Big), \tag{7}$$

$$a_k = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\frac{y - y_0}{l_{\mathrm{B}}} + l_{\mathrm{B}}\partial_y\Big). \tag{8}$$

其中 $y_0 = l_{\mathrm{B}}^2 k_x$, $l_{\mathrm{B}} = \sqrt{\dfrac{\hbar c}{eB}} \simeq \dfrac{25}{\sqrt{B(\mathrm{T})}}(\mathrm{nm})$ 为磁长度. 将梯子算符带入哈密顿量最后可得

$$H_0(a, a^\dagger) = \begin{pmatrix} \mathcal{X}_{11} & \eta a^\dagger & 0 & 0 \\ \eta a & \mathcal{X}_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{X}_{33} & 0 \\ 0 & 0 & \eta a^\dagger & \mathcal{X}_{44} \end{pmatrix}, \tag{9}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{X}_{11} &= (\omega_2 - \omega_1)\Big(a^\dagger a + \frac{1}{2}\Big) - M_0, \\ \mathcal{X}_{22} &= (\omega_2 + \omega_1)\Big(a^\dagger a + \frac{1}{2}\Big) + M_0, \\ \mathcal{X}_{33} &= (\omega_2 + \omega_1)\Big(a^\dagger a + \frac{1}{2}\Big) + M_0, \\ \mathcal{X}_{44} &= (\omega_2 - \omega_1)\Big(a^\dagger a + \frac{1}{2}\Big) - M_0. \end{aligned}$$

此时哈密顿量对应的本征向量为

$$\begin{aligned} &(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4) \\ &= (|\, e\uparrow, n-1\rangle, |\, h\downarrow, n-1\rangle, |\, h\uparrow, n\rangle, |\, e\downarrow, n\rangle) \end{aligned}$$

相应的朗道能级表达式为

$$\begin{aligned} E_{n,s}^{\pm} &= \frac{1}{2}\Big[\pm\omega_1 + 2n\omega_2 \\ &\quad + s\sqrt{(\omega_2 \pm 2(M_0 + n\omega_1))^2 + 4n\eta^2}\Big], \end{aligned} \tag{10}$$

其中 $\eta = -\sqrt{2}A/l_{\mathrm{B}}$, $\omega_1 = -2M_2/l_{\mathrm{B}}$ 和 $\omega_2 = -2C_2/l_{\mathrm{B}}$. n 为整数, 当磁场 B 为零时, 上式退化为简并的能量表达式 (5) 式, 而非零磁场会造成朗道能级的劈裂, 后面的数值计算结果也会看到, 交换场会使能带原来简并的自旋部分劈裂, 但体能隙保持的非常完整, 当费米面处在体能隙中间时, 交叉的边缘态谱线从体态中伸展出来跨越能隙与处在能隙中的费米面相交, 分别贡献量子自旋霍尔电导, 并且在较大范围磁场的情况下, 该性质也非常稳定[20–22].

2.2 讨 论

这部分我们将讨论能谱对磁场的依赖关系以及相应边缘态的空间分布情况. 在长波极限下, 连续模型的哈密顿量可以用格点标记的紧束缚模型来描写, 两者在此种情况下是等价的. 下面我们就用紧束缚格点模型来研究二维 InAs/GaSb/AlSb 薄膜量子阱. 考虑最近邻跃迁的紧束缚模型, 其实空间格点模型的哈密顿量可以写作

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_{\mathrm{BIA}} + H_{\mathrm{SIA}} \\ &= \sum_{I,J}\Big\{[(M_0 - 4M_2)\tau_z\mathbf{1} + \mathrm{i}\Delta_0\tau_y\sigma_y]c_{I,J}^\dagger c_{I,J} \\ &\quad + \Big[-\mathrm{i}\frac{A}{2}\tau_x\sigma_z + M_2\tau_z\mathbf{1} - \frac{\mathrm{i}\Delta_e}{4}(\tau_z + 1)\sigma_x \\ &\quad - \frac{\mathrm{i}\Delta_h}{4}(1 - \tau_z)\sigma_x - \frac{\xi_e^*}{4}(1 - \tau_z)\sigma_y\Big]c_{I+1,J}^\dagger c_{I,J} \\ &\quad + \Big[\mathrm{i}\frac{A}{2}\tau_y\mathbf{1} + M_2\tau_z\mathbf{1} + \frac{\mathrm{i}\Delta_e}{4}(\tau_z + 1)\sigma_y \\ &\quad - \frac{\mathrm{i}\Delta_h}{4}(1 - \tau_z)\sigma_y + \frac{\xi_e}{4}(1 - \tau_z)\sigma_x\Big]c_{I,J+1}^\dagger c_{I,J} \\ &\quad + \mathrm{h.c.}\Big\}. \end{aligned} \tag{11}$$

薛定谔方程满足 $H\psi(x, y) = E\psi(x, y)$, 其中 τ 表示轨道空间的泡利矩阵, 而 σ 表示自旋空间的指标, $\mathbf{1}$ 表示单位矩阵, I, J 分别是 x , y 方向单位矢量. 考虑 InAs/GaSb/AlSb 薄膜量子阱量子阱的一个 y 方

向取有限格点, 宽度为L_y的条形样品, x方向做周期性边界条件连接(窄条圆环状结构, 这一条件可以对应于傅里叶变换)

$$c^{\dagger}_{x,y} = \Sigma_{kx}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}k_x x} c^{\dagger}_{k_x,y}. \tag{12}$$

则得到由x方向傅里叶变换得到的动量$p_x = \hbar k_x$依然是好量子数, 对应的哈密顿量

$$\begin{aligned}\mathbb{H} = \sum_{k_x,y}\Big\{ & [(M_0 - 4M_2)\tau_z \mathbf{1} + \mathrm{i}\Delta_0 \tau_y\sigma_y] c^{\dagger}_{k_x,y} c_{k_x,y} \\ & + \Big[(A\tau_x\sigma_z + \frac{\Delta_{\mathrm{e}}}{2}(\tau_z+1)\sigma_x \\ & + \frac{\Delta_h}{2}(1-\tau_z)\sigma_x)\sin k_x a + \Big(2M_2\tau_z\mathbf{1} \\ & - \frac{\xi^*_e}{2}(1-\tau_z)\sigma_y\Big)\cos k_x a\Big] c^{\dagger}_{k_x,y} c_{k_x,y} \\ & + \Big[\mathrm{i}\frac{A}{2}\tau_y\mathbf{1} + M_2\tau_z\mathbf{1} + \frac{\mathrm{i}\Delta_e}{4}(\tau_z+1)\sigma_y \\ & - \frac{\mathrm{i}\Delta_h}{4}(1-\tau_z)\sigma_y \\ & + \frac{\xi_e}{4}(1-\tau_z)\sigma_x\Big] c^{\dagger}_{k_x,y+1} c_{k_x,y} + \mathrm{h.c.}\Big\}. \end{aligned} \tag{13}$$

此时对应的波函数与实空间波函数有关系

$$\psi(x,y) = \Sigma_{k_x} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_x x}}{\sqrt{L_y}} \phi(kx,y),$$

且

$$\mathbb{H}\psi(kx,y) = E\psi(kx,y),$$

方程 (13) 即为材料的理论模型哈密顿量, a 标记的格点间距, 其他参数与前文一致. 假定磁场在条形样品$0 < y < L$不为零, 且外加磁场$\boldsymbol{B}$的效果将包括两部分: 交换场(塞曼场$\boldsymbol{g}\tau_z\sigma_z$)和矢势形式的轨道磁场$\boldsymbol{A} = (-By, 0, 0)$, 则有交换场部分$\boldsymbol{g} = g_0\mu_{\mathrm{B}}B$, $g_0 = \frac{1}{2}(G_{\mathrm{h}} - G_{\mathrm{e}})$. $2G_{\mathrm{e}}$ ($2G_{\mathrm{h}}$) 分别是电子(空穴)的磁交换劈裂项[19]. 将矢势取朗道规范带入动量k, 可得

$$k_x \to k_x + \frac{eB}{\hbar c}y = \frac{eB}{\hbar c}\Big(y + \frac{\hbar c k_x}{eB}\Big), \tag{14}$$

进一步简化得到

$$k_x \to k_x + \frac{eB}{\hbar c}y = \frac{1}{l^2_{\mathrm{B}}}(y + l^2_{\mathrm{B}}k_x) = \frac{1}{l^2_{\mathrm{B}}}(y + y_0). \tag{15}$$

这个形式表明了哈密顿量的主要形式可以是一个以$-y_0 = l^2_{\mathrm{B}}k_x$为中心的动量的函数, 这个中心与磁场大小成正比. 在以下数值计算中, 样品宽度取$L_y = 500a$, 其中$a = 0.5$ nm为格点间距, 费米能$E_{\mathrm{f}} = -0.01$ eV, 材料各参数: $M_0 = -0.07$ eV, $M_2 = -0.4$ eV·nm^2, $A = 0.03$ eV·nm, $\Delta_0 = 0.01$ eV, $\Delta_{\mathrm{e}} = 0.01$ eV·nm, $\Delta_{\mathrm{h}} = 0.001$ eV·nm, $\xi_{\mathrm{e}} = 0.001$ eV·nm.

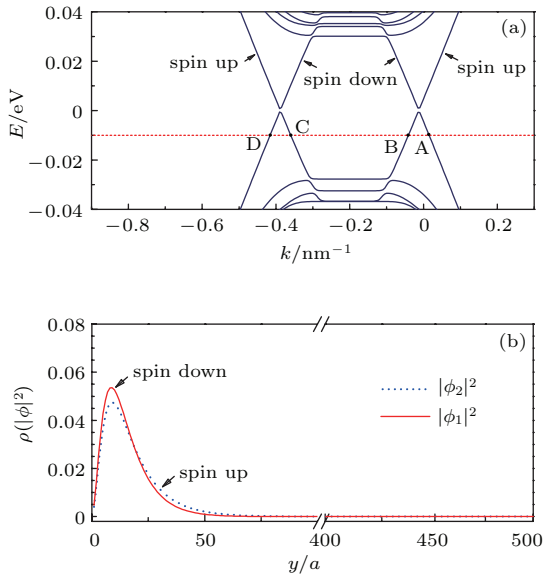


图1 (a) 能谱示意图; (b) 相应的电子态密度分布$\rho(k_x,y) = |\phi(k_x,y)|^2$ (对应参数: 材料宽度$L = 500a$, 磁场$B = 1$ T, 其中实(虚)线分别表示费米面上不同动量k_x对应的电子态密度. 红色虚线标记费米面)

Fig. 1. (a) Calculated energy spectrum and (b) corresponding spatial state density distribution $\rho(k_x,y) = |\phi(k_x,y)|^2$ of selected states for $L = 500a$ and $B = 1$ T, where solid and dotted lines represent different k_x depends on the two states of the Fermi surface.

为了符合实际物理的参数范围, 磁长度

$$l_{\mathrm{B}} = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}} \simeq \frac{25}{\sqrt{B(\mathrm{T})}}(\mathrm{nm})$$

远小于材料宽度$L = 500a = 250$ nm. 如果我们将费米能选在带隙中, 那么对应一个给定的费米能, 会与能隙中交叉的边缘态有四个交点, 表明有四个不同的边缘态, 这里统一从左向右依次标记为A, B, C, D. 通过对波函数的空间分布分析, 我们发现边缘态A和B局域在样品的一个边界, C和D局域在另一个边界. 拿A和B这两个态作为例子进行研究, 从A和B点所在的色散曲线的斜率很容易看出两个边缘态是反向传播的($v_k = \partial E(k)/\partial k$). 也就是说在样品的一个边界上存在着两个反向传播的具有相反自旋极化的边缘态, 所以这两支边缘态不会导致净的电荷流, 但会贡献一个净自旋流, 费米面与边缘态的交点也直接对应材料边缘上的电子通道, 从而可以由这些电子的空间态密度分布看出边缘态随磁场变化的趋势. 正如前面所提到的, 对

于磁场 $B = 0$ 的情况, 系统满足时间反演对称性. 是标准的量子自旋霍尔态, 在此不再赘述. 本文的几幅图给出了 $B \neq 0$ 的几种情况下材料一个边界上两支电子的空间波函数 $\phi_a(k_x, y)$ 和 $\phi_b(k_x, y)$ 的模平方, 即空间态密度分布随空间位置 y 的变化: 随着磁场 B 的增长, $\rho_a(k_x, y) = |\phi_a(k_x, y)|^2$ 依然处于边缘 $y = 500a$, 相反, $\rho_b(k_x, y) = |\phi_b(k_x, y)|^2$ 的形状变矮变宽, 说明了它在空间上朝中心运动的趋势.

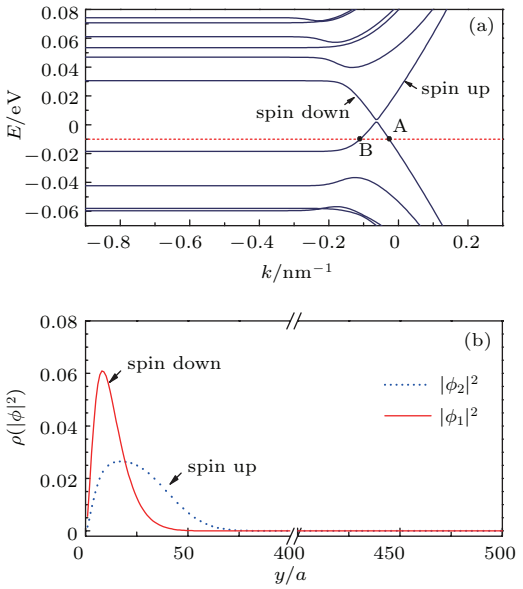


图 2 (a) 能谱示意图 (黑点为边缘态与费米能的交点); (b) 相应的电子态密度分布 $\rho(k_x, y) = |\phi(k_x, y)|^2$ (对应参数: 材料宽度 $L = 500a$, 磁场 $B = 5$ T, 其中实 (虚) 线分别表示费米面上不同动量 k_x 对应的电子态密度. 红色虚线标记了费米面的位置)

Fig. 2. (a) Calculated energy spectrum and (b) corresponding spatial state density distribution $\rho(k_x, y) = |\phi(k_x, y)|^2$ of selected states for $L = 500a$ and $B = 5$ T, where solid and dotted lines represent different k_x depends on the two states of the Fermi surface. Red point represents the intersection of band and Fermi surface.

如图 1 (a) 所示, 在非零磁场 $B = 1$ T 的情况下, 系统的能谱形成了水平的朗道能级, 从 (15) 式也可知, 以 $-y_0 = l_B^2 k_x$ 为动量中心的能谱发生了整体朝 $-k$ 方向的移动, 朗道能级间距 ($\propto l_B$) 也随之增大导致原来体带中轨道部分简并的能态发生劈裂, 但因为此时磁场较小, 轨道部分的劈裂并不是非常明显, 两个交叉的边缘态在能谱图上的距离并不明显. 从图 1 (b) 可以看出: 材料 $y = 0$ 边界上两条自旋极化的边缘态空间部分的重合依然很大.

为了更加简单清楚, 各图 (a) 部分都只画出部分能谱, 对应于条形圆环状材料的一条边界. 对比图 1 (a), 图 2 (b) 可以看出, 增大的磁场 ($B = 5$ T) 导致了更加明显的朗道能级, 动量中心位置有了很大移动, 朗道能级的间距也随之变大, 同时交换场 $\boldsymbol{g} \propto |\boldsymbol{B}|$ 的作用, 导致两种不同自旋能级差变大: 一种自旋的电子能态升高, 而另一种降低, 从而在能费米面 E_f 上两支自旋极化相反的电子会表现为: 其中一支自旋极化边缘态与费米面的交点向动量中心移动, 更加靠近能带的中心, 另一支的交点几乎不发生移动. 而从电子空间态密度分布可以看出, 此时其中一支边缘态依然留在边界位置, 而另一支自旋极化相反的边缘态已经朝中心移动.

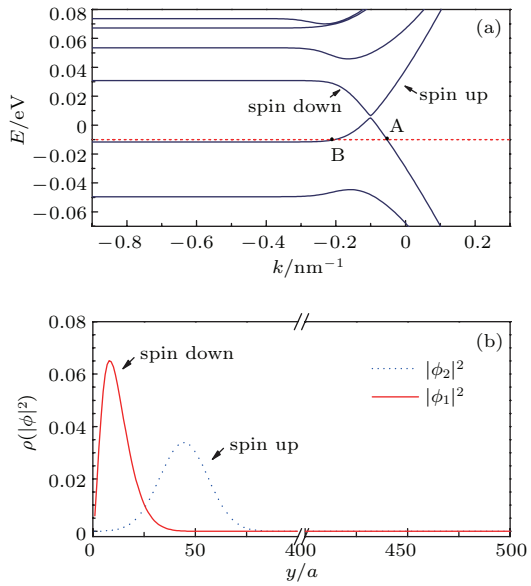


图 3 (a) 能谱示意图 (黑点为边缘态与费米能的交点); (b) 相应的电子态密度分布 $\rho(k_x, y) = |\phi(k_x, y)|^2$ (对应参数: 材料宽度 $L = 500a$, 磁场 $B = 8.8$ T, 其中实 (虚) 线分别表示费米面上不同动量 k_x 对应的电子态密度)

Fig. 3. (a) Calculated energy spectrum and (b) corresponding spatial state density distribution $\rho(k_x, y) = |\phi(k_x, y)|^2$ of selected states for $L = 500a$ and $B = 8.8$ T, where solid and dotted lines represent different k_x depends on the two states of the Fermi surface. Red point represents the intersection of band and Fermi surface.

对比图 2 (a), 图 3 (b) 所示: 随着磁场的增加, 朗道能级间距继续增大, 边缘态与费米面的交点也说明了其中一支缓慢进入体能隙的趋势. 通常情况下, 对有限大小的拓扑绝缘体外加磁场, 并增大到某一临界值 B_c, 系统才会发生相变, 并且这个相变会导致能隙的关闭再打开, 同时伴随着边缘态的消失. 而本文中的磁场处于 $0 < B < B_c$ 的范围, 这由体能隙未发生闭合可以看出. 在这个磁场

范围内, 量子自旋霍尔效应的演变是随磁场增加缓慢进行的: 不同自旋极化的边缘态随外场分离, 其中之一局域在原来的边界, 另一支则渐渐进入材料的内部, 在这一过程中没有发生相变, 材料块体内部依然是拓扑非平庸的, 边缘态的变化则反映了材料边缘性质受外加场的影响. 当给定费米能量 $E_{\rm f} = -0.01$ eV, 对于上述三个不同磁场, 费米面上的边缘态在样品表面上的典型空间概率分如各图 (b) 所示. 对于磁场 $B = 1$ T, 自旋向上和自旋向下极化的两个边缘态都局域在 $y = 0$ 附近, 在空间上有显著的重叠, 对比较大磁场 $B = 5$ T 跟 $B = 8.8$ T, 尽管自旋向下的边缘态依然在 $y = 0$ 附近, 可以明显看到自旋向上的边缘态已经从 $y = 0$ 向材料中心移动.

在实际材料的应用当中, 磁场以及杂质的影响几乎是不可避免的, 所以量子自旋霍尔效应在磁场跟杂质影响下的稳定性至关重要, 我们的计算结果和前面定性讨论所建立的物理图像非常一致 [20−22], 说明了即使在较大范围磁场的作用下 (时间反演对称破坏的情况下) 量子自旋霍尔效应的稳定性依然很好, 这也为其在实际实验材料的可行性提供了理论支持.

接下来我们将讨论系统在杂质散射 (考虑非磁性掺杂, 如硅 (Si) 的情形) 作用下的情况. 假设 Si 原子的位置是随机分布的, $\boldsymbol{r}$ 是电子坐标算符, $\boldsymbol{r}_\alpha$ 是第 α 个 Si 原子的位置, $n_{\rm Si}$ 表示原子面密度, 则 $N = L_y \times I_x \times n_{\rm Si}$ 是单位长度窄条状材料面积内的杂质密度, 即 x 方向单位长度 $\times Ly$ 面积内的 Si 原子个数, 最后, 设杂质散射势的大小为 V_0, 于是得到掺杂对系统的作用哈密顿量 H' 表达式为

$$H' = -\frac{1}{\pi}\sum_{\alpha=0}^{N=L_y\times n_{si}} V_0\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_\alpha). \tag{16}$$

边缘通道中出现的散射, 我们定义为不同边缘态之间的弹性散射, 而发生该散射的概率可以定义为散射动量弛豫时间的倒数, 由费米黄金规则的跃迁概率求出, 于是有边缘上两支电子之间的散射可以写为

$$T_{r\to r'} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle\psi(x',y')|H'|\psi(x,y)\rangle\right|^2\rho(E_{\rm f}), \tag{17}$$

其中 $\psi(x,y) = \Sigma_{k_x}\dfrac{{\rm e}^{{\rm i}k_x x}}{\sqrt{L_y}}\phi(k_x,y)$ 代表了实空间波函数, $\rho(E_{\rm f}) = \delta(E-E_{\rm f})$ 为电子的费米分布, 在零温近似下, 可以假设费米面之下的电子不参与散射, 而只考虑费米面处电子间的散射, 此时, 固定费米面 $E = E_{\rm f}$ 上两支边缘态的散射强度:

$$\begin{aligned} T_{r\to r'} &= \frac{2V_0^2}{\pi\hbar}\left|\sum_{\alpha=0}^{N}\sum_{k_x,k_x'}\frac{1}{L_y}{\rm e}^{{\rm i}k_x'x'-{\rm i}k_x x}\delta(x-x_\alpha)\right.\\ &\quad\left.\times\,\delta(y-y_\alpha)\langle\phi(k_x',y)|\phi(k_x',y')\rangle\right|^2\\ &= \frac{2V_0^2}{\pi\hbar}\left|\sum_{\alpha=0}^{N}\frac{1}{L_y}\langle\phi(k_x',y)|\phi(k_x,y)\rangle\right|^2\\ &= \frac{2V_0^2}{\pi\hbar}\left|n_s\langle\phi(k_x',y)|\phi(k_x,y)\rangle\right|^2\\ &= \frac{2V_0^2n_s^2}{\pi\hbar}\left|\langle\phi(k_x',y)|\phi(k_x,y)\rangle\right|^2. \end{aligned} \tag{18}$$

根据以上公式, 我们在图 4 画出了不同费米面大小情况下的散射强度, 为了使结果清晰明了, 图中取散射强度的单位为 $\dfrac{2V_0^2n_s^2}{\pi\hbar}$, 在费米能取值一定的情况下, 散射强度的大小由杂质散射势 V_0 与杂质掺杂面密度 n_s 决定.

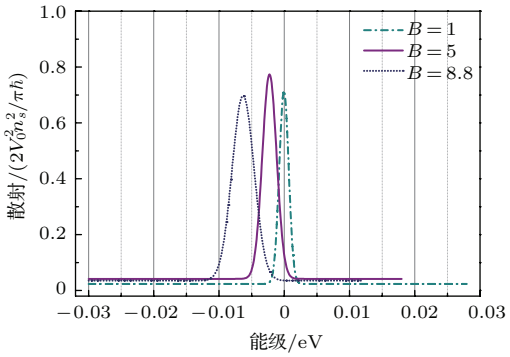


图 4 不同边缘态之间的散射概率

$$T_{r\to r'} = \frac{2V_0^2n_s^2}{\pi\hbar}\left|\langle\phi(k_x',y)|\phi(k_x,y)\rangle\right|^2,$$

V_0 为杂质散射强度 (n_s 为单位长度窄条装材料面积内的杂质密度, 磁场的变化用不同虚线表示)

Fig. 4. The scattering of the two edge states is defined as the transition probability from the state

$$T_{r\to r'} = \frac{2V_0^2n_s^2}{\pi\hbar}\left|\langle\phi(k_x',y)|\phi(k_x,y)\rangle\right|^2,$$

V_0. Scattering intensity of the impurity represented as V_0, n_s is the area density of impurities per unit length of material, different lines corresponding to the different magnetic field situations.

如图 4 所示, 这里的散射概率代表了在边缘区域, 两支边缘态受杂质散射的散射程度, 我们考虑了随机分布的点状杂质, 并假设只有费米面上的电子参与这个散射过程, 所以在改变费米能 (即横轴的数值), 并保证费米面处于能隙之间的情况下, 会看到不同磁场下的散射有以下区别: 1) 费米能的

取值范围, 磁场的大小会导致朗道能级间距的变化, 也使得体能带间的能隙大小随磁场发生变化, 而为了清楚的看到边缘态的性质, 我们将费米面取在体能隙之间, 不去讨论体电子的性质, 所以体能隙的宽度对应了费米面的取值范围. 因此可以看到, 图中三个不同磁场对应散射曲线其横轴的宽度是不同的. 2) 散射的位置, 交换场与外加磁场大小成正比, 效果是会导致不同自旋的电子能带升高或降低, 这个过程也表现为能谱上两只边缘态交点的位置也变化, 由于两支边缘态之间的散射会受电子耦合作用的影响, 因而两支边缘态交点的位置对应的散射强度最大, 从图中可以看到, 磁场的变化改变了散射峰值的位置, 这正是因为交换场的作用改变了边缘态交点的位置, 所以会使得在不同大小磁场的作用下, 散射强度的峰值随费米面位置变化发生偏移. 同时, 对比三种不同磁场大小的散射曲线可以看出, 散射强度的峰值并没有明显的变化, 说明了磁场在一定范围内的变化, 并不会明显增加或减小散射强度, 因此对材料的杂质散射没有太大影响.

3 结 论

量子自旋霍尔边缘态在时间反演对称性或有其他对称性的系统中存在, 在时间反演对称性系统, 拓扑数保证了存在量子自旋霍尔的边缘态, 就像整数霍尔效应用陈数来表征. 一旦破坏了系统的时间反演对称性, 物理现象就会变得丰富起来. 我们讨论了窄条圆环状结构的InAs/GaSb/AlSb材料在外加垂直磁场作用下其边缘态的的性质. 外加磁场破坏了时间反演对称的要求, 通过磁场的变化引起朗道能级的移动, 导致费米面上的边缘态电子空间分布发生变化. 两个运动方向及自旋极化相反的边缘态在空间上被分成了两个通道, 表现为相向运动的两个量子自旋霍尔态的一支边缘态推向材料内部, 而另一个边缘态仍然留在外边界, 并且它们的自旋极化方向和运动方向均没有改变, 所以在磁场比较小的情况下, 依然存在一个时间反演对称性破缺的量子霍尔效应, 体能隙没有闭合也表明了体能带的拓扑性并没有受到太大的影响, 外加磁场对边缘态的扰动则是导致同边界两支边缘态发生空间分离的原因. 我们还考虑了非磁性杂质的散射作用对这一性质的影响, 发现增大磁场的过程没有使散射强度 (弛豫时间的倒数) 有明显变化, 说明了边缘态受磁场作用而推移的过程并不会受到杂质散射的影响. 综合以上, 证明了即使存在破坏时间反演对称性的微扰, 量子自旋霍尔效应也具有一定的稳定性.

参考文献

[1] Klitzing K V, Dorda G, Pepper M 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 494

[2] Thouless D J, Kohmoto M, Nightingale M P, den Nijs M 1982 *Phys. Rev. Lett.* **49** 405

[3] Haldane F D M 1988 *Phys. Rev. Lett.* **45** 61

[4] C L Kane, E J Mele 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 226801

[5] Bernevig B A, Mele E J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **96** 106802

[6] Bernevig B A, Hughes T L, Zhang S C 2006 *Science* **314** 1757

[7] König M, Wiedmann S, Brüne C, Roth A, Buhmann H, Molenkamp L W, Qi X L, Zhang S C 2007 *Science* **318** 766

[8] Wu C, Bernevig B A, Zhang S C 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 106401

[9] Kane C L, Mele E J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 226801

[10] Kane C L, Mele E J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 146802

[11] Bernevig B A, Hughes T L, Zhang S C 2006 *Science* **314** 1757

[12] Sheng L, Sheng D N, Ting C S, Haldane F D M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 136602

[13] Sheng D N, Weng Z Y, Sheng L, Haldane F D M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 036808

[14] Prodan E 2009 *Phys. Rev. B* **80** 125327

[15] Li H C, Sheng L, Sheng D N, Xing D Y 2010 *Phys. Rev. B* **82** 165104

[16] Prodan E 2010 *New J. Phys.* **12** 065003

[17] Du L J, Knez I, Sullivan G, Du R R 2013 *arXiv:1306.1925*. http:arxiv.orgabs1306.1925

[18] Liu C X, Hughes T L, Qi X L, Wang K, Zhang S C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 236601

[19] Liu C X, Qi X L, Dai X, Fang Z, Zhang S C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 146802

[20] Yang Y, Xu Z, Sheng L, Wang B G, Xing D Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 066602

[21] Li H C, Sheng L, Xing D Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196806

[22] Li H C, Sheng L, Shen R, Wang B G, Sheng D N, Xing D Y 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 266802

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Edge mode of InAs/GaSb quantum spin hall insulator in magnetic field*

Wang Qing[1)] Sheng Li[1)2)†]

1) (*National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

2) (*Center of Artificial Microstructure Science and Technology Innovation, Nanjing 210093, China*)

(Received 30 December 2014; revised manuscript received 22 February 2015)

Abstract

The properties of the edge states in the topological insulator InAs/GaSb/AlSb quantum well in the presence of a perpendicular magnetic field are studied numerically. The effect of the magnetic field is included in our model by adding an on-site Zeeman term and a vector potential to the electron wave vector: $\boldsymbol{k} + e\boldsymbol{A}$. When the material is in the topologically nontrivial state, a pair of degenerate counter-propagating spin-polarized edge states exist in the bulk band gap on each edge of the sample, which are gapless in the absence of the magnetic field due to the protection of the time reversal symmetry.

Nonzero magnetic field breaks the time reversal symmetry, and leads to Landau levels in the electron energy spectrum. However, one can still find a pair of counter-propagating spin-polarized edge states in the bulk energy gap near each sample boundary.The edge states are gapped, and their distributions relative the sample edge depend on the strength of the magnetic field. With the increase of the magnetic field, one edge state remains located near the sample boundary, but the other tends to evolve into the bulk gradually. Furthermore, we study the scattering between the two edge states caused by impurities. We show that the scattering rate is suppressed because of the spatial separation of two edge states, and shows no significant enhancement when the magnetic field increases, which suggests that even though the time reversal symmetry is broken, the quantum spin Hall state remains to be relatively robust.

Keywords: topological insulator, quantum spin hall effect, landau levels, edge state

PACS: 73.20.At, 73.43.–f, 73.63.Hs **DOI:** 10.7498/aps.64.097302

* Project supported by the State Key Program for Basic Researches of China (Grants Nos. 2015CB921202, 2014CB921103), and the National Natural Science Foundation of China (Grants No. 11225420).

† Corresponding author. E-mail: shengli@nju.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

单线态分裂的超快光谱学研究

张博 张春峰 李希友 王睿 肖敏

Ultrafast spectroscopic study for singlet fission

Zhang Bo Zhang Chun-Feng Li Xi-You Wang Rui Xiao Min

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 094210 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.094210
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094210
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

采用瞬态EL和延迟EL测试方法研究磷光掺杂体系的内部发光过程
Research on the emission process of doped PhOLED by transient EL and delay luminescence measurement
物理学报.2014, 63(21): 217801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217801

掺铒光纤中亚稳态粒子振荡和慢光时间延迟关系研究
Study on the relationship between the population of metastable state and time delay in an erbium-doped optical fiber
物理学报.2013, 62(21): 214205 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.214205

基于注入半导体激光器的微波副载波相位调制信号产生
Generation of microwave subcarrier phase modulation signal based on optical injection into a semiconductor laser
物理学报.2012, 61(5): 054208 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.054208

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

单线态分裂的超快光谱学研究*

张博[1)] 张春峰[1)†] 李希友[2)] 王睿[1)] 肖敏[1)3)‡]

1) (南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 物理学院, 南京 210093)

2) (中国石油大学 (华东), 理学院, 青岛 266580)

3) (阿肯色大学物理系, 费耶特维尔市, 美国 72701)

(2015 年 2 月 9 日收到; 2015 年 3 月 18 日收到修改稿)

有机分子中的单线态分裂过程能将单个光激发的单线态激子转化成两个三线态激子. 借助此载流子倍增效应, 太阳能电池可以更有效地利用太阳光谱中的高能光子, 进而突破单结太阳能电池效率的理论极限. 因此, 单线态分裂备受关注. 本文回顾学术界对单线态分裂物理图像的认识以及争议, 结合课题组近年来的一些结果, 重点总结此领域中运用瞬态光谱学方法取得的实验进展, 讨论有关多激子中间暗态机理的不同观点, 并介绍单线态分裂材料的发展以及器件应用.

关键词: 瞬态光谱, 分子间作用, 三线态激子, 有机光伏电池

PACS: 42.50.Md, 78.47.jb, 78.47.jd, 78.47.jm **DOI:** 10.7498/aps.64.094210

1 引 言

近些年, 以光电转换为代表的太阳能利用技术得到巨大发展, 使太阳能在能源结构中逐渐占据重要地位. 这一技术的发展对于缓解化石能源危机, 减少环境污染, 具有突出意义. 随着半导体工艺水平的进步, 太阳能电池的效率日益接近理论极大值. 如何降低成本, 突破现有理论框架下的效率极限, 成为太阳能电池研究的核心问题.

一般认为, 单结太阳能电池的效率极值为33%, 此即细致平衡效率极限 (detailed balance limit of efficiency) [1]. 这是诺贝尔奖得主 Shockley 教授和他的助手 Queisser 在 1961 年通过理论计算得出的, 因而也被称为 Shockley-Queisser 极限 (简称为 SQ 极限) [1]. 细致平衡原理的推导过程中设定了一些物理假设, 其中最重要的是吸收一个光子只能产生一个电子空穴对, 且高于带宽的能量将以热能的形式损失. 然而, 如果重新审视相应的物理基础, 这一假设是有可能避开的. 最近, 一些新的太阳能电池设计理念被提出, 如热载流子电池 [2−4] 和多激子产生电池概念 [5−7]. 多激子产生 (multiple exciton generation, 简称为 MEG), 指吸收一个光子可以产生多个电子空穴对 [8]. Hanna 和 Nozik 提出具备多激子效应的单结太阳能电池能有效减少热损失, 将光电转换效率极限由原来的 33% 提高到 45% [8].

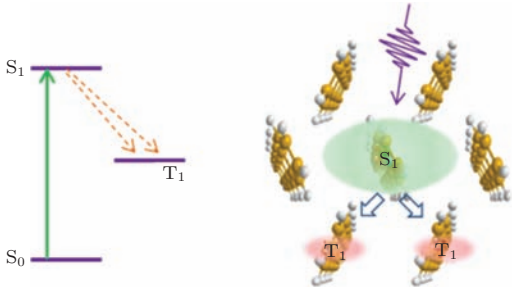


图 1 单线态分裂过程示意图 [9]

Fig. 1. The schematic diagram of singlet-fission process [9].

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB932903, 2012CB921801) 和国家自然科学基金 (批准号: 91233103, 61108001, 11227406, 11321063) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cfzhang@nju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: minxiao@nju.edu.cn

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

多激子产生过程包括两类: 一是在半导体量子点材料中由尺寸限制效应引起的载流子倍增现象 (carrier multiplication) [10,11]; 二是在有机半导体材料中与自旋相关的单线态分裂现象 (singlet fission) [12], 也是本文重点关注的对象. 这两个过程都避开了SQ极限中的物理假设, 为器件效率的突破奠定了物理基础. 在有机材料体系中, 单线态分裂是指当单线态激子的能量两倍于三线态激子能量时, 光激发产生的一个单线态激子转化为两个三线态激子的过程 (图1) [12,13]. 它不同于单线态三线态之间的系间窜越 (intersystem crossing) 过程. 因为后者需要自旋翻转, 所以发生的速度缓慢. 而单线态分裂满足自旋守恒条件, 可具有极高的转换速率.

1965年, 在解释蒽晶体的光物理现象时, 单线态分裂概念被第一次提出 [14]. 随后, 这一机理在并四苯晶体荧光的磁场效应中进一步证实 [15−17]. 尽管早在上世纪四五十年前单线态分裂就已发现, 但当时未得到足够关注. 直到近些年, 由于其在有机光电器件特别是有机光伏电池方面的应用前景, 才使单线态分裂的研究受到重视. 目前已在众多体系中观察到单线态分裂现象, 包括并苯 (acenes) 及其衍生物 [12,18−23]、聚合物 (polymers) [24−27]、类胡萝卜素 (carotenoids) [28] 等, 其中并苯材料的研究最引人注目, 以此为基础的器件应用也取得了一些突破性进展 [13,29]. 目前, 基于单线态分裂的有机光伏器件, 其峰值外量子效率已经超过100% [30]. 另外, 科学家在并五苯晶体和硒化铅量子点的界面处获得高效而快速地共振三线态激子能量转移 [31]. 这些工作有助于优化光伏器件结构以及提高最终的转换效率, 为有机与无机材料的复合提供了方向.

本文将结合课题组关于并四苯材料的一些研究结果, 简单回顾在并苯分子晶体材料中围绕单线态分裂过程所展开的最新超快光谱研究, 并尝试总结目前大家关注争论的主要问题, 同时对单线态分裂太阳能电池的现状与未来进行了说明和展望.

2 物理图像

2010年, Michl教授曾总结了早期单线态分裂机理的研究结果 [12], 其主要物理框架是基于Merrifield的描述三线态激子湮没过程的理论 [32,33]. 近些年这方面的研究又取得了一系列显著进步, 在一系列关键问题上提出了诸多新的观点. 单线态分裂过程一般表示为

$$S_0 + S_1 \rightleftharpoons {}^1(TT) \rightleftharpoons T_1 + T_1. \qquad (1)$$

也就是说, 一个处于基态 (ground state, 简称为S_0态) 的分子被光激发到第一单线态 (the lowest-excited singlet state, 简称为S_1态), 然后将其能量分享给邻近处于S_0态的分子, 二者形成一个中间态. 这个中间态为关联的三线态激子对 (triplet pair, 简称为^1(TT) 态), 整体表现为自旋单线态, 其总能量与S_1态相近. 经过一段时间后, 三线态激子对失去相干性, 扩散形成两个独立的三线态激子 (triplet state, 简称为T_1态). 此中间态又称为多激子态 (multiexciton state, 简称为ME态), 尽管其在激子分裂过程中起到非常重要的作用, 但它的物理实质还有待揭示.

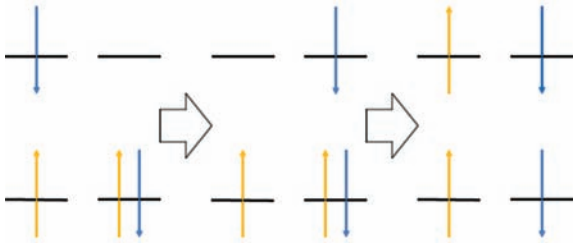


图2 单线态分裂间接机理示意图

Fig. 2. The charge-transfer mechanism of singlet fission.

理解从单线激子态转换到中间态的过程是揭示单线态分裂机理的关键, 也是被广泛争论的问题. 传统的观点认可电荷转移的物理图像, 即单体间的连续单电子跳跃模式 [12,34]. 当电荷转移态 (charge transfer state, 简称为CT态) 与初始单线激子态在能量上接近时, S_1态先转变成CT态, 再由CT态生成^1(TT) 态, “两步”完成单线激子态向中间态的转换过程, 这一机理也被称作“间接”模型 (图2). 这里, 电子局域在单分子中, 量子态用单电子模型近似描述. 近几年, 一些新的理论和实验开始倾向于初始单线态直接转换到中间态的物理图像, 这一“直接”模型主要是从量子力学的角度来全新阐释单线态分裂现象. 事实上, 近距离的电子间具有高度关联性, 其能态特性有别于单电子近似下的性质, 传统理论存在一定缺陷. 对此, Zimmerman等用关联波函数的量子计算方法, 不仅从理论上推导出多激子中间态的存在, 而且计算出电荷转移态的能级位置过高, 因而单线态分裂不

太可能通过绝热的电荷转移过程发生[35−37]. 考虑到近距离分子间存在强关联作用, 并苯晶体中的π电子在短程相互作用的主导下, 能级特性会产生变化. 同时, 分子间的运动导致了近简并的S_1态和ME态直接耦合, 从而促使二者之间发生非绝热的布居转移[36,37]. 如图3所示, 系统最初被激发到具有亮态(S_1态)特性的高绝热曲线, 然后在势能面交叉处转移到具有暗态(ME 态)特性的低绝热曲线上, 完成粒子数的转移. 总的来说, 分子间的相互作用是 “直接” 机理的关键因素.

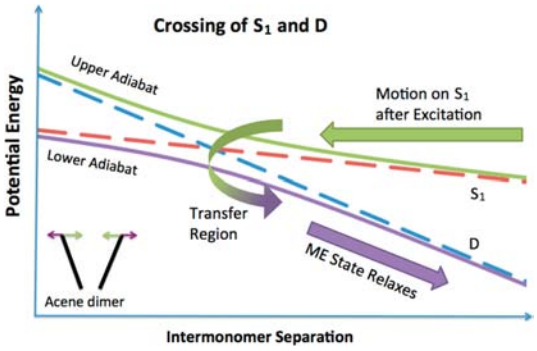


图3 并五苯中的电子和原子核的相互作用导致粒子数由亮态转移到暗态[37]

Fig. 3. Electronic and nuclear coupling that leads to population transfer from the bright to dark state in pentacene[37].

在继承Zimmerman等的理论的基础上, Zhu提出S_1态和ME态最开始就处于量子相干叠加状态下, 所以光激发单线态激子后立刻就会出现伴随的多激子态[38−40]. 把经过一段时间退相干后达到的多激子态称为ME′态, 则单线态分裂过程的表达式更改为

$$[S_1 \Leftrightarrow ME] \rightleftharpoons ME' \rightleftharpoons T_1 + T_1. \qquad (2)$$

可以说, S_1态和ME态之间必须存在强电子耦合效应才能导致量子叠加态, 这里的相互作用比Zimmerman理论中的更强.

Friend和Baldo教授等对并苯体系内结构截然不同的分子晶体的分裂速率进行了总结, 试图给出一个适用广泛的统一理论模型[41]. 初始的单线激发态与生成的三线态激子对之间耦合能的大小($V = \langle S_1S_0|\hat{H}|TT\rangle$, 简称为$V$)在影响单线态分裂速率的因素中担当重要角色. 一方面, 早期计算的V值很小, 以致无法从能态耦合的角度推断出可观测的分裂速率, 故提出激发的电荷跳跃机理[34]或电荷转移中间态参与的超交换作用[12,42]. 另一方面, Zhu的观点中最初被激发的亮态处于S_1和^1(TT)的量子相干叠加态[39], 则又把V值预估过强. 综合来看, 随着S_1和^1(TT)态的电子耦合能V增加, 单线态分裂机理由非绝热能量转移过程逐渐演变成绝热的能量转移过程(图4). 另外, 在理论计算与实验结果的匹配过程中, Zhu发现S_1与^1(TT)态的相干叠加并不是必要条件, 甚至在忽略相干性的前提下单线态分裂的速率也可达到最大值. 反倒是CT态在分裂中的作用不可忽视, 在时间分辨双光子光电子发射谱中观察到的光激发量子叠加态, 很可能是S_1和CT态的叠加[38−40]. 在最新设计的给体受体结合的分子内部单线态分裂研究中, CT态的重要性被进一步证实[43].

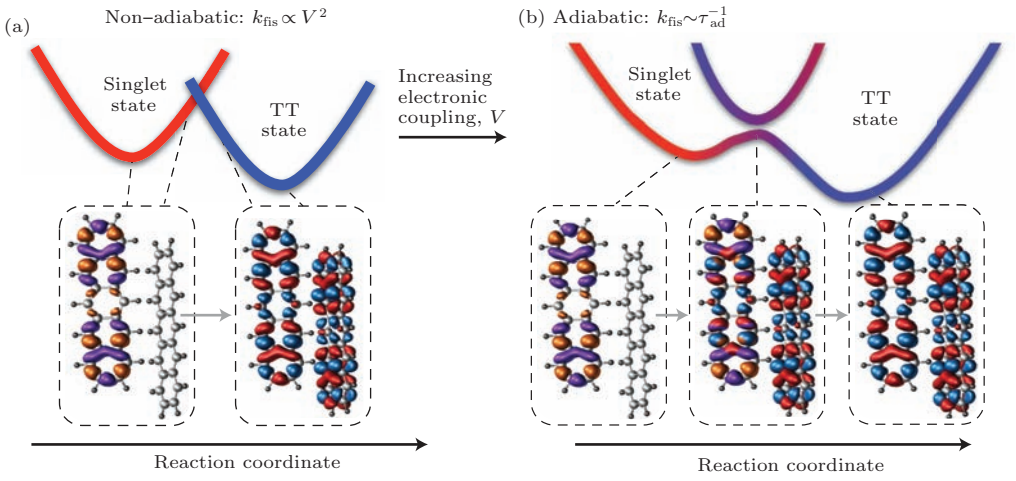


图4 随着S_1和TT能级之间的耦合能V的增加, 分裂机理由(a)非绝热能量转移, 变为(b)绝热能量转移[41]

Fig. 4. As the coupling V between the S1 and TT states increases, the fission process transitions from non-adiabatic (a) to adiabatic (b) energy transfer[41].

3 实验进展

“单线态分裂”材料家族的成员在持续壮大[12,44], 但到目前为止, 还只有并四苯[45]、并五苯[46,47] , 1, 3-二苯基异苯并呋喃[48−50]、苝二酰亚胺[51]和玉米黄素等[28]少数化合物中三线态激子的产率能接近200%. 大部分相对无序的固体材料中的结果并不理想, 人们对于究竟是哪些因素促使分裂的发生始终缺乏足够认知. 例如加州大学河滨分校的Bardeen教授在几种合成的并四苯共价连接二聚体结构中发现了单线态分裂现象, 其效率相对并四苯晶体却低很多[20,52]. 类似地, 在一系列共价键连接的1, 3-二苯基异苯并呋喃二聚体中, 单线态分裂的效率也显著小于其晶体材料[34,53]. 另外, 并五苯单晶和真空沉积薄膜的对比实验反映出单线态分裂在多晶薄膜中被一定程度抑制[54]. 通过这些实验容易推断, 固体结晶度对单线态分裂的效率有一定影响. 然而, 研究人员随后在某些无定型固体[55]和溶液体系[23]中均观测到高效的分裂现象, 这又说明长程有序性或许并非是必要条件. 因此, 寻找更适合单线态分裂进行的分子间排列方式和作用强度值得科研工作者继续努力.

本文总结了有关并四苯和并五苯材料的最新实验进展, 这是两种研究最广泛的非常典型的体系. 在并五苯中, 单线态激子的能量高于三线态激子能量的两倍($E_{S_1} > 2E_{T_1}$), 单线态分裂是一个放热过程, 其高效快速的分裂过程易于接受; 在并四苯中, 单线态激子的能量低于三线态激子能量的两倍 ($E_{S_1} < 2E_{T_1}$), 因而理解能量差的补偿机理就变得重要, 不同模型给出的解释具有极大争议. 早年对于单线态分裂的研究方法主要涉及荧光、光电流等稳态特征的磁场效应以及温度依赖关系[17,56−62]. 随着超短脉冲激光技术的不断发展, 各种瞬态光谱技术为单线态分裂领域的研究提供了更直观的动力学信息, 使人们对其物理图像的认识不断深入.

3.1 瞬态吸收光谱

瞬态吸收(transient absorption, 简称为TA)光谱技术是一种常用的时间分辨手段, 它是探测电子激发态动力学信息最有效的工具. 这一技术基于抽运探测(pump-probe)实验配置, 用一束抽运脉冲光激发样品, 再用另一束脉冲光探测样品被激发前后所产生的透过率(transmission, 简称为T)变化, 即瞬态吸收, 并通过改变抽运光和探测光之间的时间延迟来获得样品在不同时刻下的透过率微分($\Delta T/T$). $\Delta T/T$为负值的区域对应光致吸收(photoinduced absorption, 简称为PIA)的瞬态组分, $\Delta T/T$为正值的区域对应受激辐射(stimulated emission, 简称为SE)或者基态漂白(ground state bleaching, 简称为GSB)的瞬态组分. 这些不同的组分往往交织在一起, 给数据处理和具体认定增加了难度. 不同的激发态类型(单线态激子、三线态激子、极化子、电荷)都具有一个独特的PIA谱, 如果它们各自的特征被区分和确认, 那么就可以推断出其粒子数动力学过程. 至今, 有关并苯材料及其衍生物的瞬态吸收光谱实验不断涌现[9,19,23,41,45,47,54,63−74].

3.1.1 并五苯

并五苯中, 单线态激子能量比三线态激子能量的两倍约高出110 meV, 分裂过程是放热且不可逆的[19]. 起初, 并五苯的研究不如并四苯[16,17,45,75,76]和并三苯[62,77,78]的多, 一是因为并五苯体系几乎不发光, 二是因为其内部过程发生太快, 对测试要求高. 这造成了并五苯的光物理机理比较模糊. 尽管已有一些超快光谱的实验[19,47,54,63,79,80]及理论[35]出现, 并五苯中单线态激子的弛豫通道被分别解读为准分子[63]、阳离子[54]或者内部转换双激子[81]的形成, 而单线态分裂的参与仍具争议性. 为此, Friend教授研究组实施了改变温度和入射角度的宽谱抽运探测实验[66], 最终确认了TA谱中620 nm和650 nm处的负信号是抽运光热效应导致的伪迹, 并非形成了准分子、阳离子等粒子, 而720 nm的PIA峰和正入射时隐藏的530 nm PIA峰均归结为三线态激子的跃迁($T_1 \rightarrow T_n$) (图5). 另外, 并五苯/富勒烯双层膜结构中电荷的产生也被证明是由长寿命的三线态激子经过远距离扩散在异质结处分离所致[47]. 并五苯中快速的单线态分裂过程有力地超越辐射跃迁等其他过程, 也完全排除了系间窜越的可能性. Friend组还进行了改变激发波长的宽谱瞬态吸收实验[67], 其TA谱的时间分辨率小于20 fs, 光谱覆盖范围在500—1000 nm之间. 结果表明, 三线态激子产生时间只需80 fs, 并且不依赖于激发波长的改变, 证实了分裂起源于非平衡的离域态.

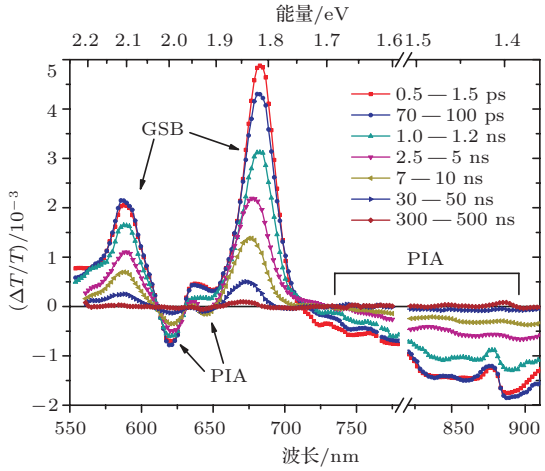


图 5 蒸镀在硅衬底上的并五苯薄膜瞬态吸收光谱 [66]

Fig. 5. TA spectra for a pentacene film deposited on a silica substrate [66].

3.1.2 并四苯

并四苯中单线态激子能量低于两倍的三线态激子能量, 分裂缺失的能量需额外的热能或其他渠道的能量弥补. 过去, 荧光强度对磁场大小和取向的依赖效应 [17,58]、延迟荧光中的量子拍现象 [82,83] 都直接证明: 常温下, 并四苯晶体中存在单线态分裂. 然而逐渐冷却样品, 上述效应的强度均减弱, 甚至在低温下消失, 于是热能驱动单线态分裂的观点就显得顺理成章. 针对并四苯多晶薄膜的飞秒脉冲整形实验也恰恰说明了激发适当的声子模式可以提高单线态分裂的效率, 晶格振动是促使粒子数转移的驱动力 [64]. 2009 年, Thorsmølle 等从测得的并四苯晶体 TA 谱中得出三线态激子有两种产生渠道的结论 [54]: 一部分由较高能量的振动能级 (S_n) 直接分裂获得 ($S_n \rightarrow 2T_1$), 因为能量上满足 $E_{S_n} > 2E_{T_1}$, 时间量级为亚皮秒; 剩下一部分则是由最低激发单线态获得的 ($S_n \rightarrow 2T_1$), 因为需要额外的热能驱动, 速度较慢 (50 ps). 作者把 1.67 eV 检测波长的抽运-探测曲线对应三线态激子的动力学过程 ($T_1 \rightarrow T_n$), 其快慢两个上升沿恰好反映上述两种渠道. 变温实验表明: 低温下 0.3 ps 的上升沿依然存在, 而 50 ps 的上升过程消失, 从而支持了热驱动理论.

2013 年, 剑桥大学卡文迪什实验室的 Friend 教授研究组采用低功率宽谱变温的瞬态吸收实验, 直接监控辐射的单线态和非辐射的三线态粒子数变化情况 [70]. 从整个 10—270 K 温度范围的数据来看, 单线态激子初始的衰减过程 (< 200 ps) 完全不随温度改变, 并且此衰减过程与三线态激子的增长过程在各个温度下都严格匹配. 于是, Wilson 等断定单线态激子分裂的本征动力学过程与温度无关. 但是, 紧随初始衰减之后的过程 (>200 ps) 却显示出清晰的温度依赖关系. 如图 6 所示, 当温度降到 100 K 以下, 最初 100 ps, 单线态分裂顺利进行, 单线态和三线态激子保持动态平衡. 随后 100 ps 到 1 ns, 三线态激子数迅速下降到峰值的 50%. 这一方面是因为能量缺失导致三线态激子对的分离过程被冻结 [84]; 另一方面是因为光直接激发了一部分粒子到缺陷态, 缺陷态激子并不能进行单线态分裂 [68,85]. 至于低温下单线态分裂的能量守恒如何得到满足, 作者推测三线态激子对与单线态激子的能量可能比之前评估的更接近, 或者仍然存在某种迄今未明的物理现象促使了低温下的内部转换过程.

为解释并四苯材料中单线态分裂机理的争议, 我课题组对并四苯单晶和多晶薄膜样品细致地进行了一系列宽波段抽运探测实验 [9,73]. 其中, 1.50 eV 检测波长的动力学过程可类比 Thorsmølle 文章中 1.67 eV 检测波长的过程. 我们认为此信号是由单线态和三线态激子的光致吸收共同组成, 亚

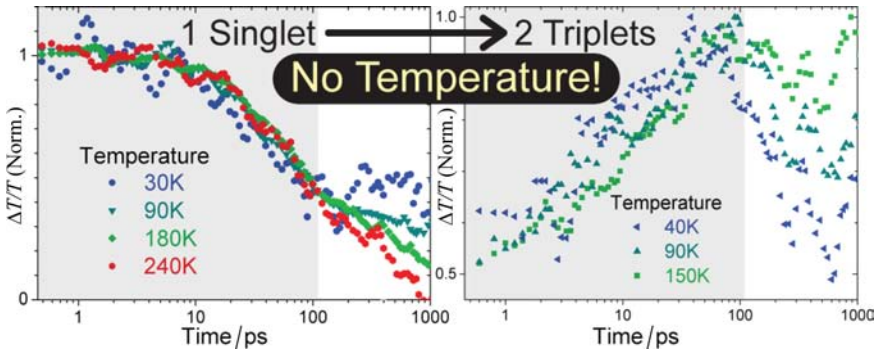


图 6 并四苯薄膜单线态和三线态激子动力学过程在温度变化下的曲线 [70]

Fig. 6. The temperature-dependent dynamics of the TA signal for singlet and triplet excitons in a tetracene film [70].

皮秒的上升沿实际对应单线态激子的光激发过程, 而高能量振动能级上的粒子在极短时间内通过电声子耦合弛豫到了最低单线激发态(图7). 正是由于GSB, SE、单线态和三线态的PIA跃迁均对TA信号有贡献, 把单一波长的信号纯粹归结为特定跃迁过程是不合理的. 多过程叠加的数据阻碍了进一步准确分析单线态分裂过程, 这里我们采用了奇异值分解(singular value decomposition, 简称为SVD)的数学办法, 分别得到了更精确的单线态和三线态激子动力学过程(图8).

在实际应用中, 材料体系的单线态分裂速率大小是决定器件效率的关键因素之一; 在基础研究中,

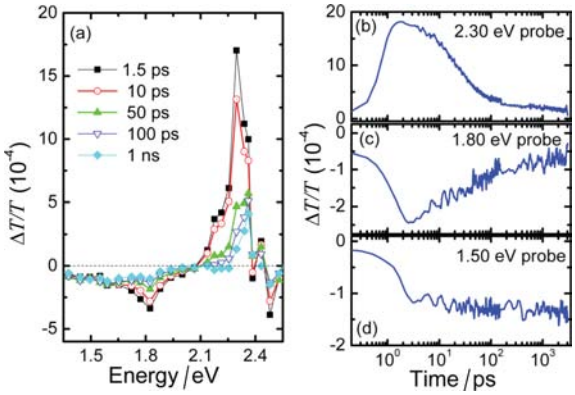


图7 (a) 不同时间延迟下并四苯薄膜瞬态吸收谱; (b)—(d) 抽运光为3.1 eV, 检测光分别为2.30, 1.80, 和1.55 eV的抽运探测曲线[9]

Fig. 7. (a) The TA spectra of the tetracene film are shown at different pump−probe delays. (b)—(d) The pump-probe traces probed at 2.30, 1.80, and 1.55 eV with the pump at 3.1 eV, respectively[9].

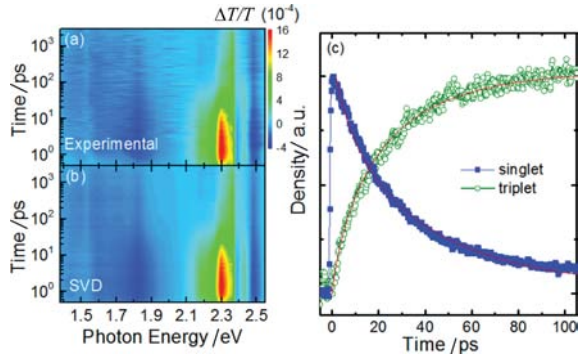


图8 (a) 瞬态吸收光谱的原始实验值; (b) 奇异值分解时间-能量矩阵得到的模拟瞬态吸收谱; (c) 通过奇异值分解办法获得的单线态和三线态激子归一化动力学曲线[9]

Fig. 8. (a) Experimental data and (b) simulation results with SVD of time-energy matrices for photoinduced transmission change (ΔT/T). (c) The normalized dynamics of singlet and triplet populations extracted from the experimental data with the SVD method[9].

准确评估单线态分裂速率的依赖条件也是理解物理机理的渠道. 最初科研人员对并四苯中单线态分裂的速率未达成统一共识. Bardeen曾把观测到的单线态激子衰减中9.2 ps的快过程归为单线态分裂的时间尺度[45], 随后确认了此快过程是由单线态激子密度较高引起的激子激子湮没过程[68], 最终单线态分裂的速率被普遍认同在百皮秒左右[69,70,86].

我们用简化的速率方程, 成功地把三线态激子数$N_{\mathrm{T}}(t)$和单线态激子数$N_{\mathrm{S}}(t)$之间通过分裂速率k_{SF}建立联系, 公式为

$$\mathrm{d}N_{\mathrm{T}}(t)/\mathrm{d}t \approx 2k_{\mathrm{SF}}N_{\mathrm{S}}(t), \tag{3}$$

其中t代表时间, $N_{\mathrm{T}}(t)$代表t时刻三线态激子数, $N_{\mathrm{S}}(t)$代表t时刻单线态激子数, k_{SF}代表单线态分裂的速率. 随后用$N_{\mathrm{T0}}-N_{\mathrm{T}}(t)$的曲线代替$\mathrm{d}N_{\mathrm{T}}(t)/\mathrm{d}t$(二者呈正比关系), 我们发现$N_{\mathrm{T0}}-N_{\mathrm{T}}(t)$更接近于$N_{\mathrm{S}}^2(t)$的曲线($t<10$ ps), 这里N_{T0}指$t=0$时刻的三线态激子数. 这一结果意味着单线态分裂的速率并不是传统观念的固定常数, 而是极有可能依赖于激子数密度, 即$k_{\mathrm{SF}}=k_{\mathrm{SF0}}(1+\alpha N_{\mathrm{S}})$. 这一关系在不同的激发功率密度下均成立(图9).

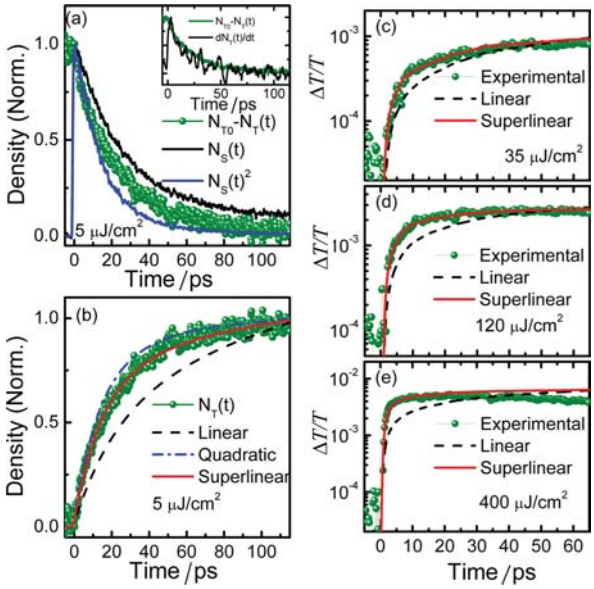


图9 单线态分裂速率与激子数密度间存在非线性依赖关系[9]

Fig. 9. The rate of singlet fission is superlinearly dependent on the density of singlet excitons[9].

单线态分裂速率出现非线性的激子数密度依赖关系所反映的内部机理还不十分清晰. 一般说来, 激子间的相互作用可引起速率对激子浓度的非线性依赖. 有机晶体材料中, 激子间相互作用

以及分子间振动模式可以导致超辐射荧光的发生[2,8,65,87]. 在并四苯晶体中, 一些关联的辐射体协同作用, 发出具有相干性的荧光[65]. 由于超辐射复合的速率在较低的激子数密度下具有非线性特性, 我们推测超辐射激子也是单线态分裂速率出现非线性关系的诱因. 另外, 能发出超辐射荧光的单线态激子也不再是局域在单个分子上的, 而是离域化的. 激子离域化和速率非线性关系都反映出激子间相互作用可能在分裂过程中起到尚未意识的重要作用.

3.2 瞬态荧光光谱

尽管瞬态吸收光谱是研究超快物理过程的有力实验手段, 但其信号产生的根源非常复杂, 给数据分析带来了困难. 瞬态荧光光谱技术是探测被脉冲激光激发后的样品在不同时刻下所发射的荧光强度. 它基本反映的是最低激发态的动力学过程, 结果易于分析且物理意义明确. 由于并五苯等体系几乎不发荧光, 本节报道的有关时间分辨荧光(time-resolved fluorescence, 简称为TRFL)光谱的实验主要是针对并四苯材料进行的.

并四苯晶体S_1态略微低于两倍T_1态的能级结构, 不仅使得单线态分裂和辐射发光(即时荧光)过程几乎在同一时间尺度下发生, 而且分裂的逆过程三线态激子融合(exciton fusion)也可以进行, 其重新产生的单线态激子又导致了延迟荧光的出现. 原则上, 监测即时荧光和延迟荧光就可以分别跟踪单线态激子和三线态激子的动力学轨迹. 为了进一步解释和确认并四苯TA谱中观察到的现象, Burdett等实施了并四苯多晶薄膜的变温皮秒时间分辨荧光实验[45,68,86]. 这类测试的优点在于灵敏度高, 可以在低于阈值的激发密度下进行, 从而避免激子-激子湮没等多体效应的干扰, 并且可测试的时间尺度更长. 并四苯中的单线态分裂原本被视为需额外热能驱动的过程[15,34,47,88], 然而如图10所示, 并四苯薄膜在298 K, 77 K和4 K三个温度下, 即时荧光的初始衰减速率几乎没有差别, 均为100 ps左右. 另外在298 K和77 K温度下, 即时荧光的衰减也不依赖于激发波长的改变. 这些都说明单线态激子最初的弛豫并无能量门槛, 并且主要弛豫到一个暗态上. 这一工作反驳了单线态分裂需要热驱动的说法. 至于在4 K温度下出现的异于即时荧光和延迟荧光现象的新辐射能级, 则可能是低温下的相变等其他因素造成的[89].

随后, Tayebjee等在不同时间范围内进行了并四苯的变温荧光动力学实验[69]. 他们统一了之前看似矛盾的实验现象, 提出科研人员各自关注的动力学时间尺度不同是造成温度依赖问题上得出相反结论的重要原因. 实际上, 皮秒量级的荧光不依赖于温度; 反之, 纳秒量级下的荧光依赖于温度. 前者表明单线态激子最初必须弛豫到某个能量更低的暗态, 作者把它称为缓和态. 只有当温度足够高时, 并四苯体系依靠热振动才能正常产生独立的三线态激子(图11).

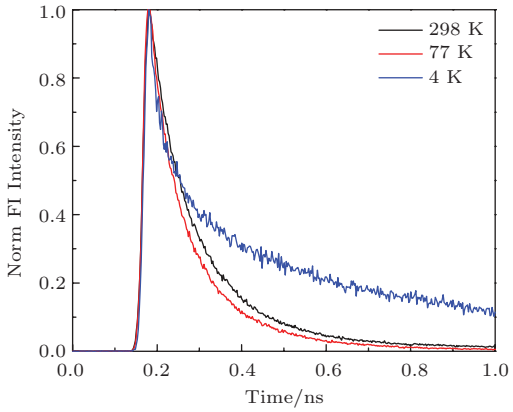


图10 真空蒸镀并四苯薄膜分别在298 K(黑), 77 K(红), 和4 K(蓝)温度下的时间分辨荧光光谱均存在一个快速衰减过程[68]

Fig. 10. The TRFL spectra of a vacuum evaporated tetracene film at 298 K(black), 77 K(red), and 4 K(blue), exhibiting a fast initial decay at all temperatures[68].

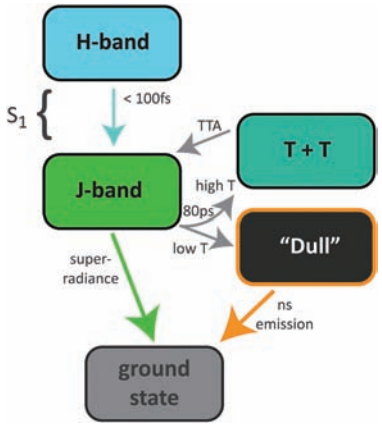


图11 并四苯薄膜荧光动力学涉及的激子能态和物理过程示意图[69]

Fig. 11. A cartoon representation of the exciton states and processes involved in the luminescence dynamics of tetracene thin films[69].

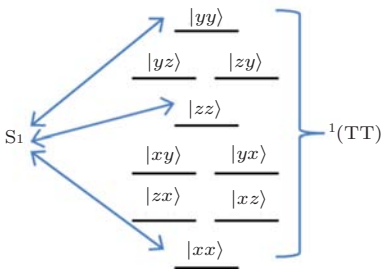


图 12 三线态激子对的九个本征态能级图

Fig. 12. The Schematic diagram of the nine triplet pair states.

简单的并四苯 TRFL 光谱实验无法回答一些关键问题, 诸如中间态在分裂中所起的作用, "间接"机理和"直接"机理如何取舍等. 科学家发现, 单线态分裂产生的三线态激子对这一中间过程可在 TRFL 光谱上产生有趣的效应, 分析这一效应可帮助了解中间态的物理本质. 分析通过单线态分裂产生的三线态激子特性是回答这些疑惑的关键. 1980 年, Chabr 等发现了并四苯晶体延迟荧光中的振荡, 称之为量子拍 [82]. 其原理如图 12 所示, 中间多激子态对应于三线态激子对能量, 包括九个精细能级. 无磁场时, 不同精细能级间存在相干叠加, 体现在 S_1 态的粒子数布居上, 量子拍的频率正好对应这些态的能级差. 2012 年, Bardeen 教授研究组重新利用超快荧光手段来分析并四苯延迟荧光中的物理机理 [83]. 实验显示, 相比多晶薄膜, 并四苯单晶的延迟荧光中相干振荡更强, 这说明多晶薄膜中的无序性破坏了一部分三线态激子对的自旋相干性. 图 13 为我课题组在并四苯薄膜的 TRFL 光谱中观测到的量子拍 [9], 与 Bardeen 组的结果一致. 并且经过傅里叶变换, 所得三个拍频与过去预测的三线态激子的零场劈裂常数也是一致的 [90].

量子拍的理论分析采用密度矩阵模型, 假设存在四个态, 一个单线态和三个相干叠加的三线态 [91]. 如果三线态激子在零场情况下的三个本征态用 $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$ 来表示, 对于一个忽略相互作用的三线态激子对, 两个三线态激子的本征态将组合形成九个新的本征态 (图 12). 由于单线态分裂是一个自旋守恒的过程, 分裂前后的总自旋应当保持一致, 即均为零. 所以这九个本征态并不能全部参与单线态分裂的过程, 只有那些在单线态上投影不为零的态才能参与单线态分裂过程. 也就是说, 只有三个三线态激子对的本征态 ($|xx\rangle$, $|yy\rangle$, $|zz\rangle$) 可以参与单线态分裂的过程, 它们之间的能级差正好对应了量子拍的三个振动频率. 总的单线态激子可以表示为

$$|\text{Singlet}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(|xx\rangle + |yy\rangle + |zz\rangle\right), \qquad (4)$$

其中 $|\text{Singlet}\rangle$ 代表单线态激子量子态, $|xx\rangle$, $|yy\rangle$, $|zz\rangle$ 分别代表三线态激子对的三个本征态.

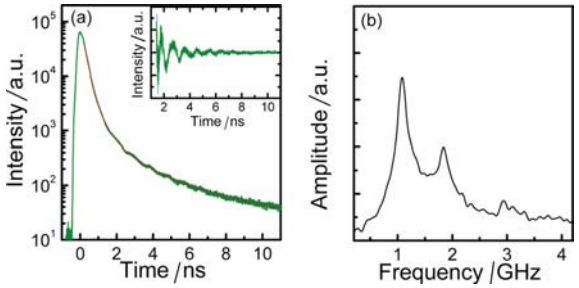


图 13 (a) 并四苯多晶薄膜的时间分辨荧光, 内图为减去多指数衰减部分后留下的振荡部分; (b) 振荡经傅里叶变换后得到频谱下的三个峰, 分别对应 1.07, 1.84, 和 2.95 GHz

Fig. 13. (a) A typical TRFL trace of the tetracene film. Inset shows the oscillations obtained by subtracting the multiexponential decay component in the TRFL trace; (b) the Fourier transform of the extracted oscillations with peaks at 1.07, 1.84, and 2.95 GHz [9].

总之, 因为量子拍的产生需要单线态分裂发生的速率很快, 它不仅确认了中间多激子态的存在, 也反映了分裂过程更倾向于通过"直接"机理进行, 并且单线态激子和三线态激子对之间不存在非常强的电子耦合作用 [83].

3.3 时间分辨双光子光电子发射谱

大量的实验和理论工作提示可能存在 ME 态, 但是依赖光学跃迁的瞬态吸收和瞬态荧光技术无法直接观测到 ME 态 [35,68,69]. 2011 年和 2012 年, Zhu 教授团队利用时间分辨的双光子光电子发射 (time-resolved two-photon photoemission, 简称为 TR-2PPE) 谱技术, 直接从电子发射谱上检测并五苯和并四苯多晶薄膜中暗的多激子中间态 [38,39]. 简略来说, 就是用第一束可见波段的脉冲光激发样品, 再用第二束具有一定延迟的紫外波段的脉冲光将处于激发态的电子电离, 最后检测电离出的电子动能. 如图 14 所示, 并四苯和并五苯多晶薄膜分别在 2.32 eV 和 2.15 eV 的光激发下, 立即产生了高能量的 S_1 态. 并五苯薄膜中低能量的 T_1 态在 100 fs 后出现. 受限于测试时间范围, 并四苯薄膜中还未出现 T_1 态. 上述结果都符合预期的认知背景. 而出人意料的是实验结果中显示出一个和 T_1 态的能量、强度相似但却与 S_1 态同时产生的

能级, 作者把它归结为ME态. 先前报道的ME态指经过单线态激子退相干后达到的多激子态, 而这里的ME态是随着光激发立刻出现的. 也就是说, S_1 态和ME态是量子相干叠加在一起的, 亮的 S_1 态和暗的ME态之间存在强电子耦合效应, 也就是 (2) 式.

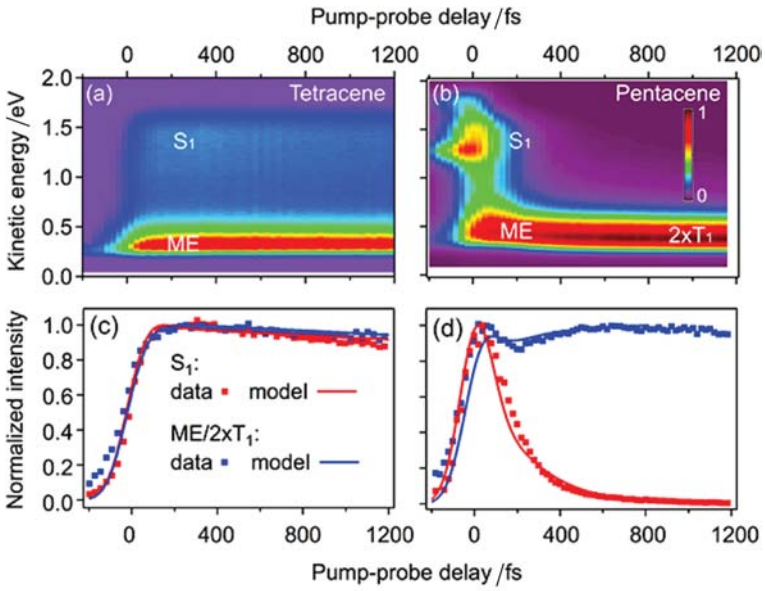


图 14 (a) 用 2.32 eV 光激发的并四苯薄膜的时间分辨双光子光电子发射谱伪彩图; (b) 用 2.15 eV 光激发的并五苯薄膜的时间分辨双光子光电子发射谱伪彩图; (c) 并四苯中归一化的 S_1 和 ME/2 × T_1 的双光子光电子发射强度曲线; (d) 并五苯中归一化的 S_1 和 ME/2 × T_1 的双光子光电子发射强度曲线 [40]

Fig. 14. Pseudocolor plots of TR-2 PPE spectra of tetracene (a) and pentacene (b) thin films, excited at $h\nu 1 = 2.32$ and 2.15 eV, respectively. The lower panels show the normalized 2 PPE intensities of the S_1 and the ME/2 × T_1 states for tetracene (c) and pentacene (d) [40].

尽管时间分辨的双光子光电子发射实验为量子相干机理奠定了基础, 但 S_1 态与ME态之间究竟如何耦合在一起则成为一个有趣话题. Zhu 教授组随后用基于多激子态的密度泛函理论给出了详细的哈密顿计算过程. 其结果表明: 如果 S_1 态与ME态直接耦合在一起, 则相互作用很弱以致无法在超快时间尺度上形成实验中观测到的多激子态 [40]; 如果 S_1 态与ME态通过电荷转移中间态而间接耦合在一起, 则作用强度比直接耦合模型高两个数量级. 鉴于包含单线态、电荷转移中间态以及多激子态的密度矩阵模型能很好地解释实验现象, 作者推测电荷转移态在单线态分裂中可能起到关键作用.

4 器件应用

如引言所述, 单线态分裂可以把高能激发态分割成两个低能激发态, 将其应用在有机光伏电池上, 可通过产生额外的激子使得传统太阳能电池中以热形式浪费的能量被利用. 然而考虑到分裂产生的三线态激子能量大约为单线态激子的一半, 所以光电流倍增的同时开路电压却减半, 也就是说, 实际的功率转换效率并不能大幅提高 [29]. 为尽可能提高单线态分裂电池的效率, 主要需解决三方面问题: 1) 最好选择能级结构符合 $E_{S_1} \geqslant 2E_{T_1}$ 的单线态分裂材料, 保证其内部分裂速度足够快, 以便竞争其他不利的弛豫过程, 如辐射发光、三线态激子-激子湮没 [29]. 2) 鉴于 $S_0 \rightarrow T_1$ 的跃迁是自旋禁忌的, 要吸收处于 S_1 和 T_1 能级间的光, 需结合额外的窄带半导体 [92−94]. 这样, 复合光伏器件整体的吸收范围可以覆盖大部分太阳光, 且避免了部分热损耗, 从而有希望打破SQ极限 [1]. 3) 三线态激子在界面处的电荷分离 (能量转移) 速度也要足够快, 这样才能有效减少界面处的能量损失以及单线态激子直接电离的过程 [29].

目前实验室制造出的器件主要为层状复合结构和体异质结混合结构. 单线态分裂材料集中在分裂效率高的并五苯、并四苯和红荧烯晶体及其衍生物, 用于吸收长波长光的既包括有机材料如铜酞菁 [95], 也包括无机量子点半导体如硫化铅、硒化铅 [92−94], 富勒烯 (C_{60}) 则是作为受体材料来收集

电荷[30].

4.1 并五苯双层膜单线态分裂电池

并五苯(Pentacene, 简称为Pc)晶体是目前比较理想的单线态分裂材料, 这得益于并五苯的超快速分裂性质[19,54,63,67,80]. 事实上, 研究人员已经在并五苯型光伏电池中观察到很高的内、外量子效率. Yoo等第一次报道了峰值(668 nm附近)外量子效率(external quantum efficiency, 简称为EQE)达到69%的Pc/C_{60}双层膜结构[96,97], 其中外量子效率的定义为器件输出电子数与吸收光子数的比值. 随后Pc/C_{60}组成的光电探测器[46]和太阳能电池[30,98]分别实现了峰值EQE超越100%(图15). 层状结构电池的弊端在于尽管Pc薄膜层越厚吸收的光子数越多, 但激子扩散到边界的距离亦随之增加从而阻碍了电荷分离. 此外, Michel研究组选择了给体、受体混合的体异质结型器件结构[99,100]. 这种组合形式虽然大大增加了给体、受体的接触面积从而促进能量转移, 但从混合层中提取出电荷并不容易.

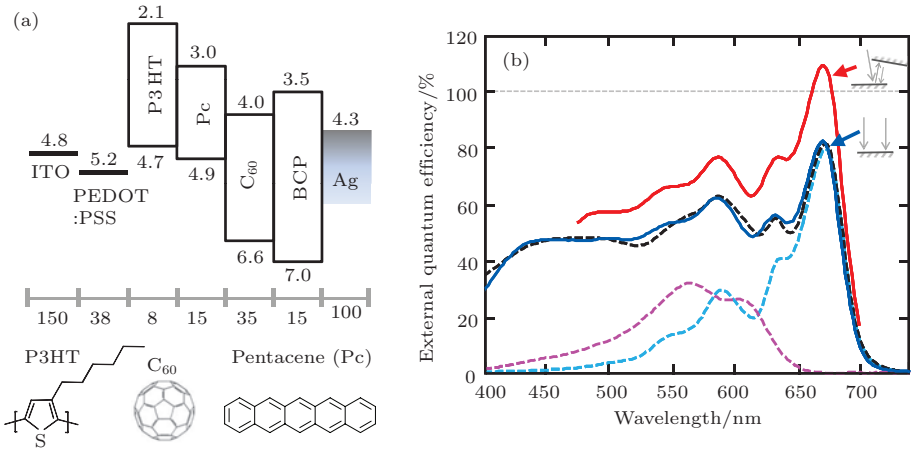


图15 (a)基于单线态分裂的Pc/C_{60}太阳能电池结构; (b)未采取光学俘获的器件外量子效率(蓝线), 和利用相对垂直入射倾斜10°的光抽运并增加收集剩余光的反射镜后的器件外量子效率(红线)[30]

Fig. 15. Device architecture and EQE of a pentacene solar cell. (a) Chemical structures and architecture of the solar cell. (b) External quantum efficiency of devices without optical trapping (blue line), and device measured with light incident at 10° from normal with an external mirror reflecting the residual pump light (red line)[30].

有关Pc/C_{60}双层膜结构的超快光谱方面工作同样受到关注. Rao等用瞬态吸收光谱技术检测Pc/C_{60}界面的电荷分离过程, 得到电荷形成的时间尺度为2—10 ns[47]. Chan等分别用时间分辨二次谐波和双光子光电子发射谱追踪了三线态激子的动力学过程[38], 发现电荷的产生要比Rao观察的结果快许多. 这是因为Chan使用的几乎是单层Pc薄膜, 而Rao使用的Pc薄膜厚度为150 nm, 使三线态激子经过较慢的扩散才到达异质结. 可见薄膜厚度对器件中的物理过程影响较大. Jadhav和Ehrler等通过替换材料来调节给体的最高占据分子轨道能级(Highest Occupied Molecular Orbital, 简称为HOMO)和受体的最低未占据分子轨道能级(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 简称为LUMO), 探究不同组合下三线态激子的分离情况[92,93]. 科研人员发现Pc/C_{60}界面的电荷分离过程对能级结构的微小变化很敏感, 表明选择合适的受体配对尤为关键.

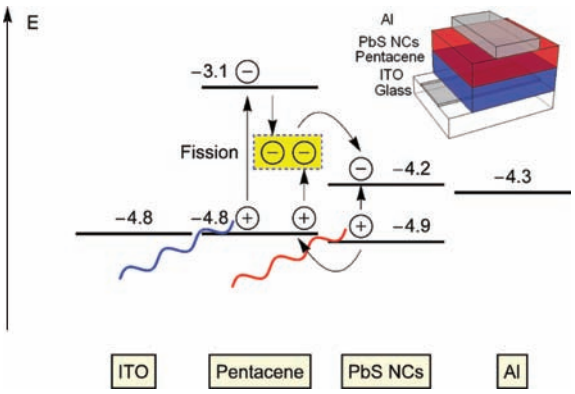


图16 并五苯与硫化铅量子点结合的器件结构以及各部分能级图[94]

Fig. 16. The Pc/PbS device schematic and energy diagram and proposed working mechanism of the solar cells[94].

除了Pc/C_{60}组合, 并五苯和吸收近红外光的硒化铅(PbSe)、硫化铅(PbS)胶体量子点(nanocrystal, 简称为NC)配对预示了良好的前景[92−94] (图16). 这两种纳米晶体能吸收. 7 eV以下的光, 恰好与并五苯三线态激子的能量匹配. 因为PbSe比PbS拥有更低的电离势能, 因而更有利于三线态激子的分离[101,102].

有机半导体的低介电常数导致存在着紧密束缚的激子, 根据自旋的不同分为单线态激子和三线态激子. 如何实现能量在有机与无机半导体之间高效转移或利用受体把产生的多激子分离出电子或空穴是制造单线态分裂太阳能电池的关键[29,92]. 过去关于有机与无机界面的激子能量转移方面的工作大多集中在单线态激子的Förster共振能量转移(Förster resonance energy transfer, 简称FRET)[103,104]. 然而, 三线态激子的FRET是自旋禁戒的. 不过, 单线态分裂所产生的三线态激子寿命可以达到微秒级, 相应的, 扩散距离可以达到微米级, 这一优势使得长距离的能量转移模式成为可能[105]. 不久前, Friend和Rao教授的团队在Pc/PbSe界面获得高效而快速的三线态激子能量转移[31]. 事实上, 早在30年前Dexter便提出了三线态激子电荷分离机理[3]. 由于调节量子点的尺寸可以改变其能级结构, 试验中选择不同带隙宽度的硒化铅量子点与并五苯晶体结合, 最终发现只有当量子点的能带宽度(0.78 eV和0.93 eV)接近并五苯中三线态激子能级水平(0.86 eV)时, 激子能量转移才能有效进行. 可以说, 共振的三线态激子能量转移为如何将有机与无机半导体材料复合在一起提供了新的方向.

4.2 并四苯三层膜单线态分裂电池

并四苯(Tetracene, 简称为Tc)晶体是另一个典型的高效单线态分裂材料[95], 但比并五苯慢很多的分裂速度限制了其部分应用. 不过并四苯的能级结构比较理想, 其三线态激子能量在1.2 eV, 接近于单结电池SQ极限的最大值所对应的能量(~1 eV). 同时, 并四苯晶体中三线态激子的扩散距离比较长. Jadhav等在Tc/C_{60}双层膜结构[106,107]基础上增加了一层铜酞菁(copper phthalocyanine, 简称为CuPC)[95], 用来吸收波长700 nm以下的光(图17). 三线态激子穿过CuPC, 在CuPC/C_{60}界面分离电荷. 结果证明, 嵌入CuPC的三层膜结构在外量子效率和光伏特性上都有明显提升. 当然, 三层膜结构的限制因素在于对三线态激子的扩散距离要求更高, 且激子和电荷的无障碍迁移需要材料的HOMO和LUMO能级排布合适.

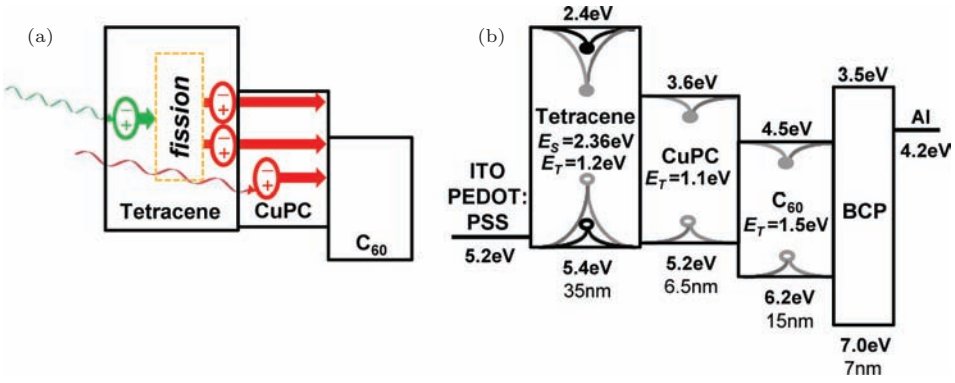


图17 (a)基于单线态分裂的Tc/CuPC结构电池; (b) Tc/CuPc电池的能级图[95]

Fig. 17. (a) A schematic of a solar cell exhibiting singlet fission; (b) energy diagram of a tetracene/CuPC photovoltaic cell[95].

4.3 基于单线态分裂敏化剂的太阳能电池

包括并苯在内的单线态分裂材料通常都存在吸收系数低的问题, 影响了太阳能电池的转换效率. 为克服这个缺点, Reusswig等设计了一种将单线态分裂材料作为敏化剂夹在给体和受体之间的结构(图18)[108]. 给体吸光后产生的单线态激子通过共振能量转移机理迁移到敏化层, 在这里发生分裂, 激子数倍增, 最后三线态激子在界面处发生电荷分离. 此结构把激子分裂过程和光吸收过程剥离开, 从而可以结合利用许多高吸收率的材料. 另外, 在单线态分裂材料作为给体的三层膜结构中三线态激子需穿过中间层到达受体, 而这里分裂材料作为敏化剂处于中间层, 削弱了对激子扩散距离的要

求. Reusswig 等选择红荧烯材料制作出了实际的器件, 并用磁场下的光电流实验证实了外部量子效率的增强.

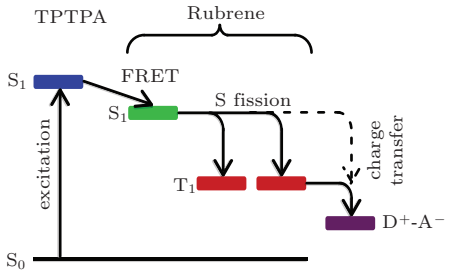


图 18 基于单线态分裂敏化剂的太阳能电池原理示意图 [108]

Fig. 18. A schematic representation of singlet fission sensitization scheme in an OPV [108].

5 结 论

本文回顾了近些年有机分子材料中单线态分裂的超快光学研究, 尝试总结了相关的物理图像、瞬态光谱实验和器件成果. 科学家在实验和理论方面都积累了丰富的知识, 为器件应用提供了可能, 但一些具体的物理机理, 如关于耦合强弱、电荷转移态的介入与否、暗态的特性、分子构型等因素对单线态分裂的影响仍然存在分歧. 对这些问题的深入研究将有助于揭示单线态分裂的基础物理原理, 为寻找和合成新的高效分裂材料提供依据, 也为器件设计和应用提供指导. 有朝一日, 如果能发展出光谱覆盖更良好且单线态分裂更高效的有机材料, 将可以利用成本低廉的丝网印刷技术大规模商业制备有机光伏电池 [109].

参考文献

[1] Shockley W, Queisser H J 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 510
[2] Würfel P 1997 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **46** 43
[3] O'Dwyer M F, Humphrey T, Lewis R A, Zhang C 2008 *Microelectron. J.* **39** 656
[4] Conibeer G, Jiang C W, König D, Shrestha S, Walsh T, Green M 2008 *Thin Solid Films* **516** 6968
[5] Ellingson R J, Beard M C, Johnson J C, Yu P R, Micic O I, Nozik A J, Shabaev A, Efros A L 2005 *Nano Lett.* **5** 865
[6] Beard M C, Knutsen K P, Yu P R, Luther J M, Song Q, Metzger W K, Ellingson R J, Nozik A J 2007 *Nano Lett.* **7** 2506
[7] Nozik A J, Beard M C, Luther J M, Law M, Ellingson R J, Johnson J C 2010 *Chem. Rev.* **110** 6873
[8] Hanna M, Nozik A 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 074510
[9] Zhang B, Zhang C F, Wang R, Tan Z A, Liu Y L, Guo W, Zhai X L, Cao Y, Wang X Y, Xiao M 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 3462
[10] Schaller R D, Klimov V I 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 186601
[11] Xiao J, Wang Y, Hua Z, Wang X Y, Zhang C F, Xiao M 2012 *Nat. Commun.* **3** 1170
[12] Smith M B, Michl J 2010 *Chem. Rev.* **110** 6891
[13] Smith M B, Michl J 2013 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64** 361
[14] Singh S, Jones W, Siebrand W, Stoicheff B, Schneider W 1965 *J. Chem. Phys.* **42** 330
[15] Swenberg C, Stacy W 1968 *Chem. Phys. Lett.* **2** 327
[16] Merrifield R, Avakian P, Groff R 1969 *Chem. Phys. Lett.* **3** 155
[17] Geacintov N, Pope M, Vogel F 1969 *Phys. Rev. Lett.* **22** 593
[18] Merrifield R 1971 *Pure Appl. Chem.* **27** 481
[19] Jundt C, Klein G, Sipp B, Le Moigne J, Joucla M, Villaeys A 1995 *Chem. Phys. Lett.* **241** 84
[20] Müller A M, Avlasevich Y S, Schoeller W W, Müllen K, Bardeen C J 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 14240
[21] Ma L, Zhang K K, Kloc C, Sun H D, Michel-Beyerle M E, Gurzadyan G G 2012 *PCCP* **14** 8307
[22] Piland G B, Burdett J J, Kurunthu D, Bardeen C J 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 1224
[23] Walker B J, Musser A J, Beljonne D, Friend R H 2013 *Nat. Chem.* **5** 1019
[24] Kraabel B, Hulin D, Aslangul C, Lapersonne-Meyer C, Schott M 1998 *Chem. Phys.* **227** 83
[25] Lanzani G, Stagira S, Cerullo G, De Silvestri S, Comoretto D, Moggio I, Cuniberti C, Musso G, Dellepiane G 1999 *Chem. Phys. Lett.* **313** 525
[26] Lanzani G, Cerullo G, Zavelani-Rossi M, De Silvestri S, Comoretto D, Musso G, Dellepiane G 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 187402
[27] Guo J M, Ohkita H, Benten H, Ito S 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 16869
[28] Wang C, Tauber M J 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 13988
[29] Lee J, Jadhav P, Reusswig P D, Yost S R, Thompson N J, Congreve D N, Hontz E, Van Voorhis T, Baldo M A 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1300
[30] Congreve D N, Lee J, Thompson N J, Hontz E, Yost S R, Reusswig P D, Bahlke M E, Reineke S, Van Voorhis T, Baldo M A 2013 *Science* **340** 334
[31] Tabachnyk M, Ehrler B, Gélinas S, Böhm M L, Walker B J, Musselman K P, Greenham N C, Friend R H, Rao A 2014 *Nat. Mater.* **13** 1033
[32] Merrifield R 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 4318
[33] Johnson R, Merrifield R 1970 *Phys. Rev. B* **1** 896
[34] Greyson E C, Vura-Weis J, Michl J, Ratner M A 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 14168
[35] Zimmerman P M, Zhang Z Y, Musgrave C B 2010 *Nat. Chem.* **2** 648
[36] Zimmerman P M, Bell F, Casanova D, Head-Gordon M 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 19944
[37] Zimmerman P M, Musgrave C B, Head-Gordon M 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1339

[38] Chan W L, Ligges M, Jailaubekov A, Kaake L, Miaja-Avila L, Zhu X Y 2011 *Science* **334** 1541
[39] Chan W L, Ligges M, Zhu X Y 2012 *Nat. Chem.* **4** 840
[40] Chan W L, Berkelbach T C, Provorse M R, Monahan N R, Tritsch J R, Hybertsen M S, Reichman D R, Gao J L, Zhu X Y 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1321
[41] Yost S R, Lee J Y, Wilson M W, Wu T, McMahon D P, Parkhurst R R, Thompson N J, Congreve D N, Rao A, Johnson K 2014 *Nat. Chem.* **6** 492
[42] Beljonne D, Yamagata H, Brédas J, Spano F, Olivier Y 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 226402
[43] Busby E, Xia J L, Wu Q, Low J Z, Song R, Miller J R, Zhu X Y, Campos L M, Sfeir M Y 2015 *Nat. Mater.* **14** 426
[44] Paci I, Johnson J C, Chen X D, Rana G, Popovic D, David D E, Nozik A J, Ratner M A, Michl J 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 16546
[45] Burdett J J, Müller A M, Gosztola D, Bardeen C J 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 144506
[46] Lee J, Jadhav P, Baldo M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 033301
[47] Rao A, Wilson M W, Hodgkiss J M, Albert-Seifried S, Ba sler H, Friend R H 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 12698
[48] Schwerin A F, Johnson J C, Smith M B, Sreearunothai P, Popovic D, Černý J ii, Havlas Z, Paci I, Akdag A, MacLeod M K 2009 *J. Phys. Chem. A* **114** 1457
[49] Johnson J C, Nozik A J, Michl J 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 16302
[50] Akdag A, Havlas Z k, Michl J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 14624
[51] Eaton S W, Shoer L E, Karlen S D, Dyar S M, Margulies E A, Veldkamp B S, Ramanan C, Hartzler D A, Savikhin S, Marks T J 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 14701
[52] Müller A M, Avlasevich Y S, Müllen K, Bardeen C J 2006 *Chem. Phys. Lett.* **421** 518
[53] Johnson J C, Nozik A J, Michl J 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1290
[54] Thorsmølle V K, Averitt R D, Demsar J, Smith D, Tretiak S, Martin R, Chi X, Crone B, Ramirez A, Taylor A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 017401
[55] Roberts S T, McAnally R E, Mastron J N, Webber D H, Whited M T, Brutchey R L, Thompson M E, Bradforth S E 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 6388
[56] Geacintov N, Pope M 1969 *J. Chem. Phys.* **50** 814
[57] Vaubel G, Baessler H 1970 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **12** 47
[58] Groff R, Avakian P, Merrifield R 1970 *Phys. Rev. B* **1** 815
[59] Ghosh A K, Feng T 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 2781
[60] Sokolik I, Frankevich E 1974 *Sov. Phys. Usp* **16** 687
[61] Najafov H, Lee B, Zhou Q, Feldman L, Podzorov V 2010 *Nat. Mater.* **9** 938
[62] Silva C 2010 *Nat. Mater.* **9** 884
[63] Marciniak H, Fiebig M, Huth M, Schiefer S, Nickel B, Selmaier F, Lochbrunner S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 176402
[64] Grumstrup E M, Johnson J C, Damrauer N H 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 257403
[65] Camposeo A, Polo M, Tavazzi S, Silvestri L, Spearman P, Cingolani R, Pisignano D 2010 *Phys. Rev. B* **81** 033306
[66] Rao A, Wilson M W, Albert-Seifried S, Di Pietro R, Friend R H 2011 *Phys. Rev. B* **84** 195411
[67] Wilson M W, Rao A, Clark J, Kumar R S S, Brida D, Cerullo G, Friend R H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 11830
[68] Burdett J J, Gosztola D, Bardeen C J 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 214508
[69] Tayebjee M J, Clady R G, Schmidt T W 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 14797
[70] Wilson M W, Rao A, Johnson K, Gélinas S, di Pietro R, Clark J, Friend R H 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 16680
[71] Wilson M W, Rao A, Ehrler B, Friend R H 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1330
[72] Birech Z, Schwoerer M, Schmeiler T, Pflaum J, Schwoerer H 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 114501
[73] Zhang B, Zhang C F, Xu Y Q, Wang R, He B, Liu Y L, Zhang S M, Wang X Y, Xiao M 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 244303
[74] Wu Y S, Liu K, Liu H Y, Zhang Y, Zhang H L, Yao J N, Fu H B 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 3451
[75] Tomkiewicz Y, Groff R, Avakian P 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 4504
[76] Swenberg C, Ratner M, Geacintov N 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 2152
[77] Kepler R 1960 *Phys. Rev.* **119** 1226
[78] Helfrich W, Schneider W 1965 *Phys. Rev. Lett.* **14** 229
[79] Marciniak H, Pugliesi I, Nickel B, Lochbrunner S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 235318
[80] Johnson J C, Reilly III T H, Kanarr A C, van de Lagemaat J 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 6871
[81] Kuhlman T S, Kongsted J, Mikkelsen K V, Møller K B, Sølling T I 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 3431
[82] Chabr M, Wild U, Fünfschilling J, Zschokke-Gränacher I 1981 *Chem. Phys.* **57** 425
[83] Burdett J J, Bardeen C J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 8597
[84] Suna A 1970 *Phys. Rev. B* **1** 1716
[85] Voigt M, Langner A, Schouwink P, Lupton J, Mahrt R, Sokolowski M 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 114705
[86] Burdett J J, Bardeen C J 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1312
[87] Lim S H, Bjorklund T G, Spano F C, Bardeen C J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 107402
[88] Greyson E C, Stepp B R, Chen X D, Schwerin A F, Paci I, Smith M B, Akdag A, Johnson J C, Nozik A J, Michl J 2009 *J. Phys. Chem. B* **114** 14223
[89] Venuti E, Della Valle R G, Farina L, Brillante A, Masino M, Girlando A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 104106
[90] Wappelt A, Bergmann A, Napiwotzki A, Eichler H, Jüpner H, Kummrow A, Lau A, Woggon S 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 5192
[91] Smith A, Weiss C 1972 *Chem. Phys. Lett.* **14** 507

[92] Jadhav P J, Brown P R, Thompson N, Wunsch B, Mohanty A, Yost S R, Hontz E, Van Voorhis T, Bawendi M G, Bulović V 2012 *Adv. Mater.* **24** 6169

[93] Ehrler B, Walker B J, Böhm M L, Wilson M W, Vaynzof Y, Friend R H, Greenham N C 2012 *Nat. Commun.* **3** 1019

[94] Ehrler B, Wilson M W, Rao A, Friend R H, Greenham N C 2012 *Nano Lett.* **12** 1053

[95] Jadhav P J, Mohanty A, Sussman J, Lee J Y, Baldo M A 2011 *Nano Lett.* **11** 1495

[96] Yoo S, Domercq B, Kippelen B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5427

[97] Yoo S, Potscavage Jr W J, Domercq B, Han S H, Li T D, Jones S C, Szoszkiewicz R, Levi D, Riedo E, Marder S R 2007 *Solid-State Electron.* **51** 1367

[98] Thompson N J, Congreve D N, Goldberg D, Menon V M, Baldo M A 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 263302

[99] Pandey A K, Dabos-Seignon S, Nunzi J M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 113506

[100] Monestier F, Pandey A K, Simon J J, Torchio P, Escoubas L, Nunzi J M 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 034512

[101] Griffith O L, Anthony J E, Jones A G, Lichtenberger D L 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 580

[102] Jasieniak J, Califano M, Watkins S E 2011 *ACS nano* **5** 5888

[103] Blumstengel S, Sadofev S, Xu C, Puls J, Henneberger F 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 237401

[104] Zhang Q, Atay T, Tischler J R, Bradley M S, Bulovi V, Nurmikko A 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 555

[105] Agranovich V, Gartstein Y N, Litinskaya M 2011 *Chem. Rev.* **111** 5179

[106] Chu C W, Shao Y, Shrotriya V, Yang Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 243506

[107] Shao Y, Sista S, Chu C W, Sievers D, Yang Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 103501

[108] Reusswig P D, Congreve D N, Thompson N J, Baldo M A 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 113304

[109] Shaheen S E, Radspinner R, Peyghambarian N, Jabbour G E 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2996

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Ultrafast spectroscopic study for singlet fission*

Zhang Bo[1)] Zhang Chun-Feng[1)†] Li Xi-You[2)] Wang Rui[1)] Xiao Min[1)3)‡]

1) (*National Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

2) (*Department of Science, China University of Petroleum (Huadong), Qingdao 266580, China*)

3) (*Department of Physics, University of Arkansas, Fayetteville, Arkansas 72701, USA*)

(Received 9 February 2015; revised manuscript received 18 March 2015)

Abstract

Singlet fission is a spin-allowed process that creates two triplet excitons from one photo-excited singlet exciton in organic semiconductors. This process of carrier multiplication holds the great potential to break the theoretical efficiency limit in single-junction solar cells by making better use of high-energy photons, while capturing lower-energy photons in the usual style. Photovoltaic devices based on singlet fission have achieved external quantum efficiencies in excess of 100%. In this paper, we first introduce the basic concept about singlet fission and review the history of the field briefly. Then, we report some recent advances in the research of singlet fission progress with the combination of our group's productions. Tetracene and pentacene are chosen as typical polyacene materials for discuss. We describe how scientists make progresses in understanding the underlying physics in singlet fission process. The experimental methods of transient absorption spectra, time-resolved fluorescence spectra and time-resolved two-photon photoemission spectra render numerous results for analysis. Moreover, a survey about the debate on the direct or indirect mechanism with transient optical study is provided. It has been verified that multiexciton state intermediates in singlet fission process and the factors of energy level alignments, intermolecular interaction as well as lattice vibrations play a role in it. Last, we briefly summarize the implications of singlet fission in organic solar devices by introducing several composite architectures for singlet-fission photovoltaics. Designing efficient and cheap solar cells is the ultimate goal for understanding the intrinsic photophysics of singlet fission. To obtain high efficiencies, it is important to adapt proper materials and new organic/inorganic architectures may become a promising direction. Also, finding a way for efficient triplet exciton dissociation should be considered seriously. It is believable that these guidelines can lead to the development of cheap and efficient fission–based devices.

Keywords: transient spectrum, intermolecular coupling, triplet exciton, organic photovoltaic

PACS: 42.50.Md, 78.47.jb, 78.47.jd, 78.47.jm **DOI:** 10.7498/aps.64.094210

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2013CB932903, 2012CB921801), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91233103, 61108001, 11227406, 11321063).

† Corresponding author. E-mail: cfzhang@nju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: minxiao@nju.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

声单向操控研究进展

梁彬　袁櫻　程建春

Recent advances in acoustic one-way manipulation

Liang Bin　Yuan Ying　Cheng Jian-Chun

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 094305 (2015)　DOI: 10.7498/aps.64.094305
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094305
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

脉冲微波辐射场空间分布的热声成像研究
Pulsed microwave energy spatial distribution imaging by means of thermoacoustic tomography
物理学报.2015, 64(1): 014301　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.014301

纵向带状裂隙形貌的逆时偏移超声成像
Ultrasonic imaging for appearance of vertical slot by reverse time migration
物理学报.2014, 63(15): 154302　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.154302

水下高斯界面背向散射超声散斑场的相位奇异
Phase singularities of an ultrasonic speckle field back-scattered from an underwater Gaussian interface
物理学报.2014, 63(5): 054301　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.054301

声波在含气泡液体中的线性传播
Linear wave propagation in the bubbly liquid
物理学报.2013, 62(6): 064304　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.064304

固-固无限周期声子晶体諷H波全反射隧穿的谐振理论
Resonance theory of SH wave total reflection tunnel effect in 1D solid-solid infinite cycle phononic crystal
物理学报.2013, 62(4): 044301　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.044301

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

声单向操控研究进展*

梁彬[1)] 袁樱[2)] 程建春[1)†]

1) (南京大学物理学院, 近代声学教育部重点实验室, 南京 210093)

2) (江苏理工学院数理学院, 常州 213001)

(2015 年 1 月 9 日收到; 2015 年 1 月 28 日收到修改稿)

电子二极管的发明标志着现代电子学的诞生, 在整个人类社会中引起了科技的深刻变革. 声波是一种具有非常悠久的研究历史的经典波, 却始终被认为仅具有对称的传播形式. 若能制造出可像电子二极管控制电流般实现声波单向导通的声学器件, 显然将对整个声学研究领域产生重大影响, 具有重要的科学意义及应用价值. 第一个基于非线性媒质与声子晶体的声二极管利用非线性突破声学互易原理的局限, 首次实现了将声能流限制在单一方向上的声整流效应. 针对非线性系统转换效率低下的固有缺陷, 在线性体系内围绕声单向传播这个重要科学问题开展了一系列理论和实验研究, 设计与制备了多种具有特殊结构和性能的线性声学单向结构, 在器件的效率、带宽及尺寸方面产生了突破. 在声二极管研究的基础上, 第一个可以像电子三极管操控电流般对声流进行操控与放大的声三极管理论模型也被提出. 本文介绍了声单向传播这一新兴且富有蓬勃生机的研究领域中的主要进展.

关键词: 声单向传播, 声二极管, 声子晶体, 声三极管

PACS: 43.35.+d, 43.25.+y **DOI:** 10.7498/aps.64.094305

1 引 言

众所周知, 电子二极管是第一个可产生整流作用的人造器件, 它的出现标志着现代电子学的诞生, 是科学发展史上的一个重要里程碑. 人类得以由工业社会逐渐进入丰富多彩的信息社会, 从根本上说是有赖于电子二极管的发明. 因此, 认为电子二极管是20世纪最伟大的创造之一是毫不为过的. 受电子二极管的启示, 对其他能量载体的单向操控研究开始得到广泛的关注. 对于电磁波, 人们利用磁光晶体的法拉第效应方便的设计出了可实现单向光传输的光隔离器. 在热学研究领域中, 可实现单向热传导的热二极管先后由新加坡国立大学的Li课题组[1]和美国加州州立大学伯克利分校的Chang等[2]及日本早稻田大学的Kobayashi等[3]分别在理论及实验上实现. 利用钢球组成的非线性系统, 美国加州州立大学圣地亚哥分校的Nesterenko课题组也在实验上实现了对孤立波的整流作用[4].

声与电是不同形式的能量载体, 但人类对声波进行研究和利用的历史要更为悠久, 声在自然界及日常生活中亦比电要常见得多. 因此, 若能够设计出一种声二极管器件来像电子二极管控制电流般产生声波的单向操控, 即当声波分别由这种器件两侧入射时有着类似电子二极管的单向传输特性, 显然将具有重要的科学意义及应用价值. 例如若将声单向传播机理应用于噪音或语音信号的处理, 将有可能实现类似单向可视玻璃的单向声屏障或吸声体. 此外, 声学学科具有极强的外延性, 一个典型的例子就是医学上应用超声进行诊断和治疗. 若能利用声学单向器件降低在医学超声成像过程或聚焦超声治疗中反射声波的不良影响, 将有望提

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB327803, 2012CB921504) 和国家自然科学基金 (批准号: 11174138, 11174139, 11222442, 81127901, 11274168) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jccheng@nju.edu.cn

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

高成像的对比度及分辨率, 或降低对组织及声源的损害, 改善医学超声成像与治疗的质量与疗效, 甚至引发超声成像和治疗方式上的变革. 因此, 声波单向操控的实现将对于整个声学领域产生深远的影响.

然而, 声学理论中经典的互易原理决定了在任何线性声学系统中的传输特性都是互易的 (如图 1). 这与人们日常生活中直观感觉是一致的, 例如在某人能听到对方声音的同时, 对方也应能听到他/她的声音. 此外, 声波作为因媒质疏密变化而产生的机械波, 与电磁波具有迥然不同的本质属性, 并不具备类似电磁波的偏振特性或类似法拉第旋转的非互易效应, 使人们无法方便地利用这些效应来对其进行单向操控. 因此, 尽管声学是一门极为经典的学科, 但如何实现声波单向传播这样一个违反常规思维的现象始终是物理研究领域的难题之一.

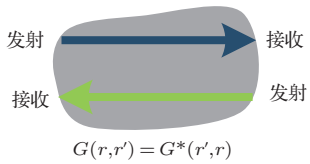


图 1 线性声学系统中必须满足的互易原理示意图. $G(r,\boldsymbol{r}')$ 为声源与测量点分别位于 r 与 r' 时的 Green 函数. $G^*(r',r)$ 为声源与测量点位置互换后的 Green 函数

Fig. 1. Schematic illustration of the reciprocity principle in linear acoustic systems. $G(r,r')$ ($G^*(r',r)$) is the Green's function in the case when the source (receiver) and the receiver (source) are located at r and r' respectively.

2 非线性系统中的声整流效应

由声学互易原理可知, 线性声学系统显然不能满足实现非互易声传输的需要. 要实现声能流的整流作用, 必须引入非线性机理来打破整个系统的对称性. 2009 年, 南京大学程建春课题组利用声子晶体与非线性声学媒质的巧妙组合, 创新性的提出了第一个简单却有效的声二极管理论模型, 首次实现了声能流的单向传输现象 [5]. 声二极管的理论模型由一维声子晶体 (亦称超晶格结构, 由厚度分别为 $d_{\rm I}$ 与 $d_{\rm II}$ 的媒质 I 与 II 交替层叠形成) 与具有强声学非线性的媒质 (厚度为 $d_{\rm III}$ 的媒质 III) 组合构成, 如图 2 所示. 声学非线性机理的引入破坏了系统对称性, 使入射声能量可被部分转移到二次谐波. 另一方面, 声子晶体特有的禁带特性被用于产生滤波, 通过系统参数的合理调节, 使其对二次谐波呈带通而对基波呈带阻. 该声二极管模型的正方向 (负方向) 可一般性的定义为声波由非线性媒质 (声子晶体) 一侧入射时的传播方向 (如图 1). 图 3 直观的表示了声二极管模型的基本工作原理. 当频率为 ω 的声波沿正向传播时, 经声学非线性效应产生的二次谐波的频率变为 2ω, 处于声子晶体通带中, 因此可以通过整个系统. 此时整个声二极管系统部分导通, 且导通率随入射声强的提高不断增大, 而沿反方向入射的频率为 ω 声波则基本被声子晶体完全反射, 表现出与电子二极管伏安关系极其类似的基本关系, 如图 4 所示. 图 4 中入射声波声压幅值 p_0 用大气压 $P_0(=1.01\times10^5$ Pa) 进行了归一化, 其取值符号表征了声波入射的方向: 取正 (负) 值代表声波沿正向 (反向). 由图中可看出由声子晶体与非线性媒质构成的声二极管模型的一个重要特点, 即沿反方向入射时的声透射系数仅由声子晶体在禁带内的声衰减量决定, 其取值极小, 表明声二极管对反向入射的强声有极好的耐受性, 而电子二极管在反向电压过大时则容易被反向击穿, 这是声二极管较之电子二极管的一个显著优势, 对其高强度聚焦超声治疗等重要领域方面的应用具有重要意义.

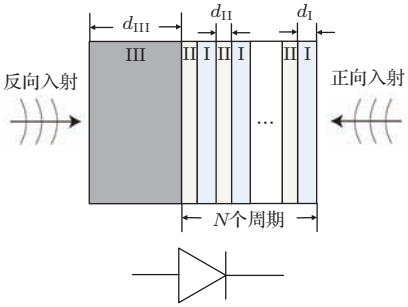


图 2 一维声子晶体与非线性声学材料构成的声二极管理论模型剖面示意图 (图中标出了声二极管的正方向和负方向)

Fig. 2. Schematic cross section of an acoustic diode consisting of a one-dimensional phononic crystal and a nonlinear medium with the positive and negative directions marked.

Physical Review Focus 与 Nature News 等学术网站对声二极管的理论工作进行了专文评论与报道, 认为该工作开辟了一种全新的设计可能性, 但继续开展相关实验研究仍是非常必要的. 南京大学程建春课题组在 2010 年继续开展了相关实验研究并取得了突破, 制造了第一个有效的声二极管器件 [6]. 声二极管器件的样品由一个声子晶体 (由 6 片厚度均为 1.4 mm 的玻璃以 1.1 mm 的相同间距放在水中形成) 与一块声学非线性材料 (利用超声造影剂微泡溶液制作) 组合而成, 实验测量则是通过在水槽中利用一对宽带声学换能器分别测量声

波沿样品两侧入射时的透射系数来完成, 如图5所示. 实验中选用超声造影剂微泡溶液的主要原因有两方面: 1) 超声造影剂微泡溶液已在理论上及实验上被证明具有很强的声学非线性效应, 十分有利于声二极管器件的设计制备; 2) 超声造影剂微泡已在医学超声等领域得到了广泛的临床应用, 这对于声二极管器件未来在相关领域的应用具有重要意义.

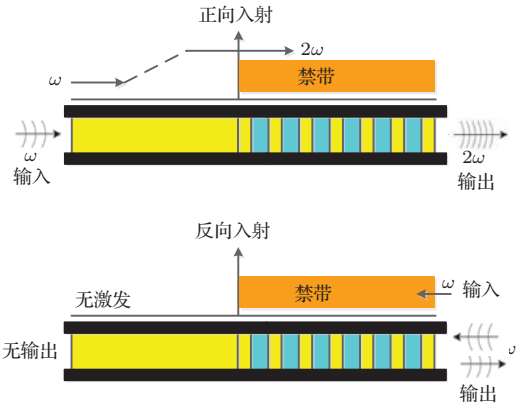


图3 声二极管工作原理示意图

Fig. 3. Schematic illustration of the basic mechanism of an acoustic diode.

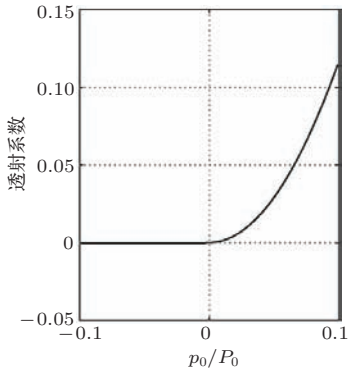


图4 声二极管中声能量透射系数随入射声波幅度的变化关系

Fig. 4. The dependence of the total transmission on the amplitude of incident wave in an acoustic diode.

对由三个不同的非线性媒质样品构成的声二极管样品, 在[0.5 MHz, 2.3 MHz]频段内测量了可定量表征声二极管的整流特性的声整流比(定义为T_+/T_-, 其中T_+与T_-分别为正方向与反方向上的能量透射系数), 结果如图6(a)所示. 结果表明声二极管样品在理论预测的整流频带(图中绿色区域)内表现出了极高的整流效率, 实验中观测到的最大整流比接近10^4. 图6(b)为实验测得的透射声能流随入射声压的变化曲线, 其基本关系与电子二极管的伏安关系极其类似. 在反方向声波的作用下系统始终保持截止状态, 而正向声能流可以高次谐波的方式通过整个系统, 使系统呈现出部分导通的现象, 且导通率随入射声强的提高不断增大. 但过强的入射声将导致微气泡的破裂, 反而引起透射率降低. 此外, 由图可看出声二极管的工作效率受超声造影剂微泡浓度的影响, 存在一个相对的最优化值. 微泡浓度的增加可增强器件的透射效率, 但过高的微泡浓度却会造成气泡对声波的衰减效应过大. 因此, 声二极管器件的效率仍然较为低下, 有待进一步优化.

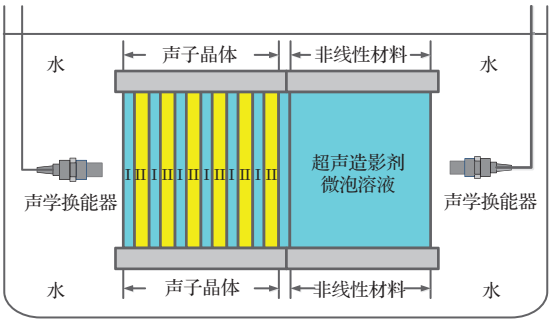


图5 声二极管样品及部分测量装置的剖面示意图

Fig. 5. The schematic cross section of experimental set-up.

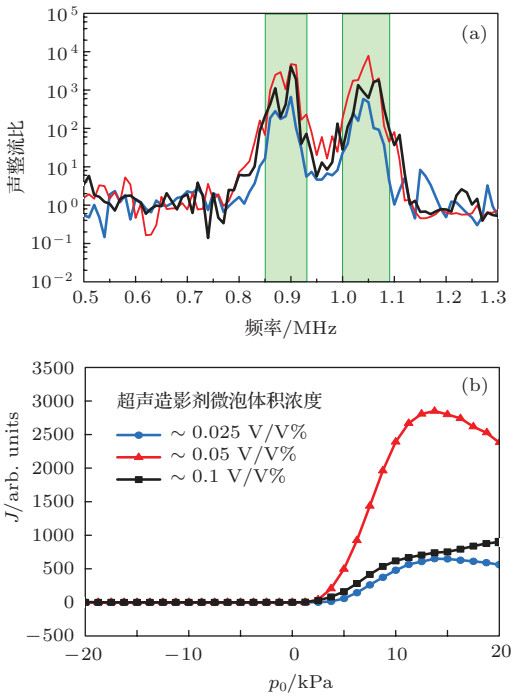


图6 对三个不同的非线性媒质样品构成的声二极管模型测量得到的(a)声整流比曲线和(b)透射声能流的幅度依赖关系曲线(三个非线性媒质样品的造影剂微泡体积浓度分别为~0.025% (蓝线), 0.05% (红线)及0.1% (黑线))

Fig. 6. The measured (a) rectifying-ratio and (b) amplitude-dependence of transmitted energy flux for three particular prototypes with different bubble concentrations: ~0.025% (blue line), 0.05% (red line) and 0.1% (black line).

声二极管的实验研究工作迅速引起了物理学界与声学界的广泛关注, Nature News, Physics Today 及 American Institute of Physics 等重要学术网站相继对其进行专文介绍与报道, 认为声二极管的出现对于声学领域可能有着不亚于电子二极管对于电子学般的重要意义.

声二极管结构启发了一系列后续的理论与实验工作. 例如 Boechler 等利用一维周期性链球结构实现了孤波的整流作用 [7]. 该结构由一系列具有非线性相互作用的钢球构成 (如图 7 所示), 允许低于某个截止频率 ω_{C} 的孤立波通过. 当另一个不同的钢球作为缺陷引入时, 在缺陷附近会产生一个新的局域模式, 其频率 $\omega_{\mathrm{D}} > \omega_{\mathrm{C}}$. 当角频率满足 $\omega_{\mathrm{C}} < \omega < \omega_{\mathrm{D}}$ 的波沿反方向入射时, 由于周期性结构中禁带的存在, 将无法通过该链球结构. 然而, 当沿正方向入射时, 频率为 ω 的小振幅孤波虽然无法通过, 但将激发作为缺陷引入的钢球附近的局域模式. 当入射波振幅增加时, 其能量将被转移到满足 $\omega < \omega_{\mathrm{C}}$ 的模式上去. 该频率处于禁带之外, 因此入射波将能够通过整个系统, 产生单向传输效果.

声二极管首次实现了声波的单向传播, 但是由于一般情况下非线性谐波转换效率极低, 极大的限制了此类器件产生实际应用的可能性. 针对该问题, 程建春课题组设计了一种由非线性 Fabry-Perot 型谐振腔和一维声子晶体构成的声二极管结构模型 [8], 其基本结构如图 8 所示, 图 8 (a) 中 W 和 G 分别代表水层和玻璃层, NLM 代表非线性媒质 (nonlinear medium), 图 8 (b)—(d) 中频率 f 用谐振腔的本征频率 f_0 进行了归一化. 利用高品质因数谐振腔中的共振效应, 该结构可以极大的增强入射声波与非线性材料层之间的相互作用, 高效地将声能量从基波转到二次谐波, 更有效的对声能流进行单向控制. 相比于原有的声整流结构, 该结构从根本上改变了透射声波与入射声波幅度之间的依赖关系, 透射率不再随入射声幅度的增加而单调增长, 使小振幅声波入射时的谐波转换效率得到了数量级上的提高 (图 9), 显著降低了器件尺寸及其对非线性系数的要求, 并有望应用于声强相对更低的超声环境中.

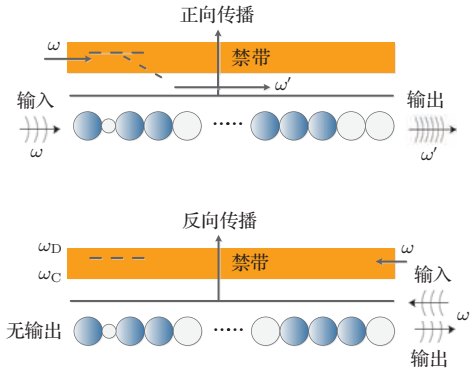


图 7 一维链球结构中的整流效应示意图

Fig. 7. Schematic of the rectification in one-dimensional granular crystal.

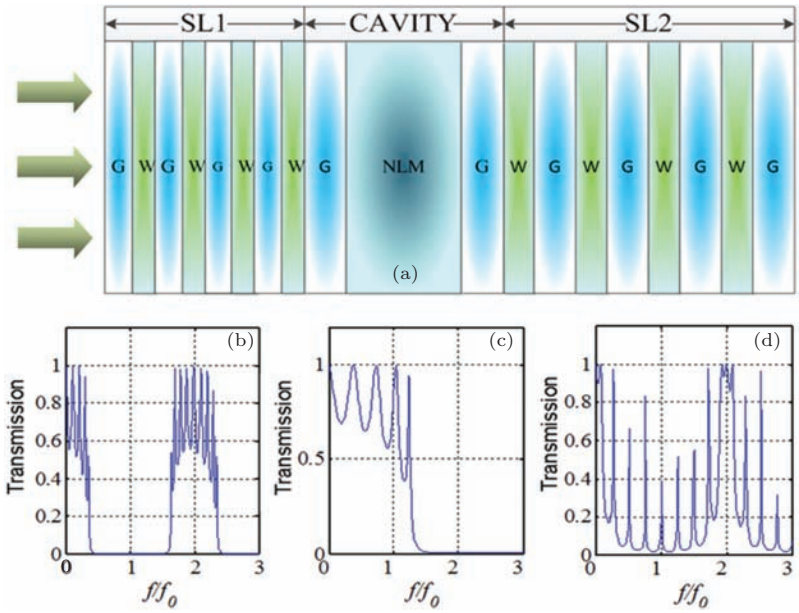


图 8 基于非线性 Fabry-Perot 型谐振腔的声整流结构示意图 (a) 和各部分结构透射特性: (b), (c) 和 (d) 分别为右侧、左侧声子晶体及中间非线性材料层的透射谱

Fig. 8. The schematic of acoustic diode based on nonlinear Fabry-Perot resonance cavity (a) and the transmission spectra of the superlattices on the right (b) and the left (c) and the nonlinear medium in between (d).

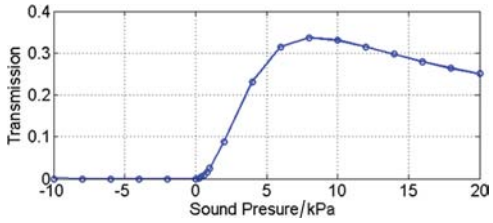


图 9 基于非线性 Fabry-Perot 型谐振腔的声整流结构中能量透射率随入射声强的变化关系

Fig. 9. The dependence of the transmission on the acoustic pressure of the incident wave for acoustic diode based on nonlinear Fabry-Perot resonance cavity.

3 线性系统中的声单向传播

可使声波沿单行道传播的声二极管的实现, 不仅富含基础性的科学意义, 亦有望表现出广阔的应用前景. 然而, 由于声学非线性转换效率方面的固有缺陷, 导致了基于非线性效应的声学单向结构的导通率相对较低, 上述利用共振结构提升效率的做法亦是以牺牲带宽为代价, 远无法满足实际应用的需求. 此外, 从现代电子学的发展历程及趋势可知, 基本元件的出现必然伴随着对其小型化、集成化等特性的强烈需求. 显然, 声二极管表现出的样品尺寸大、材料鲁棒性差等缺点, 无法直接应用于相关的声学集成化器件的开发.

与非线性声学系统相比, 线性声学系统在声能量的传输效率与带宽方面均具有天然的优势. 若能用线性系统实现声波的单向控制, 将显著提高声学单向结构的能量导通率及工作带宽等方面性质, 有利于进一步提高可真正产生实际应用的声单向器件的可能性. 因此, 人们也开展了一系列对线性系统中声单向传播的理论与实验研究, 以期取得声单向器件性能方面的突破 [9−18]. 这里需要强调的是, 利用线性声学系统来实现声学单向传输, 并非是对经典的互易原理的违背. 此类单向传输现象仅能对特定方向入射的、特定模式的声波实现, 不属于声学非互易传输的范畴. 然而, 与非线性声二极管结构相比, 基于线性系统的声学单向器件在效率与带宽等方面的特性确实得到了极大的改善.

程建春课题组提出了一种由对称结构与反对称结构构成的板状结构 (如图 10 (a)), 利用此类结构中存在的不对称模式转换效应实现了 Lamb 波的单向导通 [9]. 该单向结构的基本原理如图 10 (b) 所示, 正向入射的情况下, 反对称 (对称) 模式的 Lamb 波先被反对称结构转换为两种模式共存的杂化模式, 再由对称结构选择其中的对称 (反对称) 模式通过, 而反向入射的反对称及对称模式的 Lamb 波均直接被对称结构反射. 数值计算表明该线性结构能在所设计的频带内有效产生 Lamb 波的单向传输现象, 典型结果如图 11 所示. 图中红线和蓝线分别表示正向与反向传播 Lamb 波的透射系数, 黑线为用于对比的无结构均匀薄板的相应结果. 由图可看出, 与非线性声整流结构相比, 该线性系统中声单向传播的导通效率得到了显著提高. 此外, 声波在通过这种线性声学单向结构时并不改变频率, 其制备亦较之非线性单向结构要简单得多.

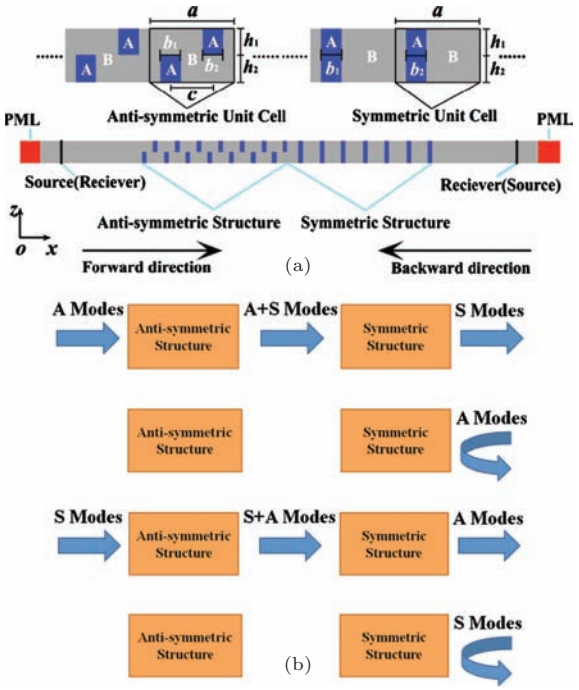


图 10 (a) 基于不对称模式转换的线性单向声学结构; (b) 相关工作原理示意图

Fig. 10. (a) The schematic illustration and (b) the basic mechanism of the linear one-way plate based on asymmetric mode conversion.

2011 年, 南京大学陈延峰课题组也提出了利用线性声学结构来实现声单向传播的理论方法并制备了原理性器件 [10]. 该单向结构的基本结构及工作原理如图 12 所示, 其关键特性在于一侧的外表面是光滑的, 而对侧则是粗糙的. 当频率范围处于声子晶体禁带内 (∼ 10 kHz) 的平面声波垂直入射到光滑表面时 (该方向可定义为负方向), 入射声能量基本被声子晶体全部反射. 但当声波沿粗糙一侧垂直入射时 (可定义为正方向), 声能量能够被允许部分透过整个系统. 由于沿正方向入射的声波在出射时的方向并不与原来的入射方向平行, 声能量实际上是通过高阶衍射效应转换为了其他模式, 因而能够不受声子晶体禁带的限制作用.

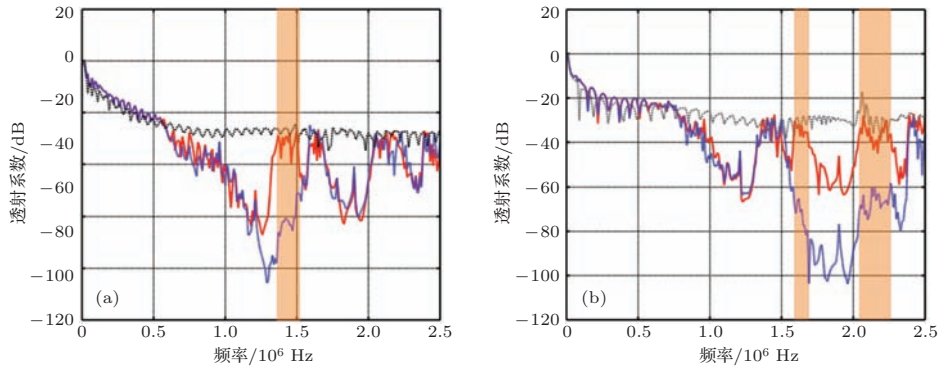


图 11 反对称模式与对称模式的 Lamb 波入射下, 单向导通板的能量透射谱 (a) 反对称模式; (b) 对称模式

Fig. 11. The transmissions in the one-way plate for (a) A mode and (b) S mode of Lamb waves.

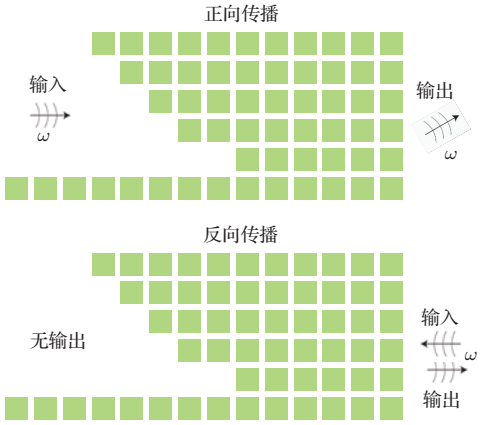


图 12 二维声子晶体 (由半径 4 mm 的方形钢柱构成, 晶格常数为 7 mm) 与衍射结构构成的线性声二极管模型及其工作原理示意图

Fig. 12. A linear acoustic diode comprising a two-dimensional phononic crystal, made of steel rods with diameter of 4 mm in a square lattice with lattice constant of 7 mm, and a diffraction structure.

上述工作中仅考虑了无限大/半无限大系统中的声单向传输现象, 尚未考虑有限系统中的单向声传播问题. 然而, 实际的声学系统显然都不可避免的具有有限的尺寸, 且各种声学器件中的声信号通常通过波导结构进行传播. 因此对波导这一典型声学环境中的声单向传播的研究显得尤为重要. 2012 年程建春课题组利用声子晶体的部分禁带的特性, 设计了一种线性的单向声学波导结构并制备了原理性器件 [19]. 其基本结构如图 13 (a) 所示, 通过在一个具有拐角的声学波导结构中放置一个二维声子晶体结构构成 (图中 a 表示声子晶体的晶格常数). 图 13 (a) 中分别用带 "+" 号和 "−" 号的箭头标出了该单向结构的正方向和负方向. 该结构中声子晶体的参数可根据波导结构的具体结构进行设计, 使其表现出部分禁带特性, 如图 13 (b) 中的能带结构所示 (其中 Γ, M 及 X 点所围区域为第一布里渊区). 当平面声波沿正向入射时, 相当于沿声子晶体的 ΓM 方向入射, 此时入射波矢的方向使其不受声子晶体部分禁带的作用, 入射声波能够透过整个波导系统. 而反向入射的平面声波则相当于沿声子晶体的 ΓX 方向入射, 受部分禁带作用而无法传播, 从而在较宽的频率范围内实现了高效率的单向声传播, 如图 14 所示. 本文中用 c_0 表示背景媒质中声速大小, 此处背景媒质选为空气, 因而有 $c_0 = 340$ m/s).

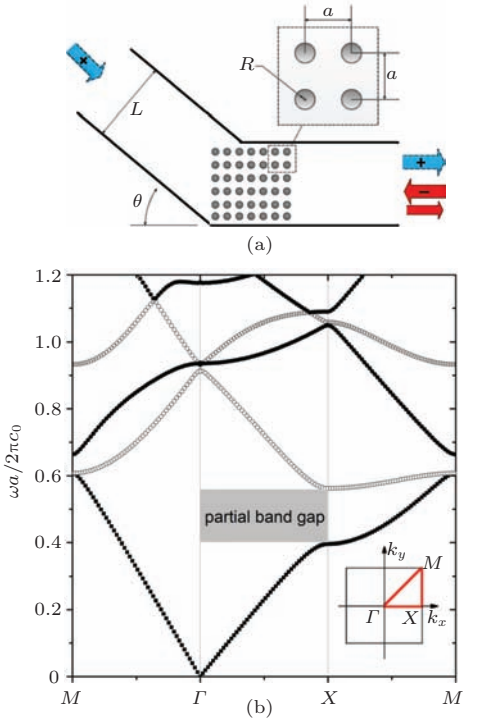


图 13 (a) 单向声波导结构示意图; (b) 所含的声子晶体的色散关系曲线

Fig. 13. (a) Schematic illustration of directional waveguide and (b) the dispersion curve of the phononic crystal.

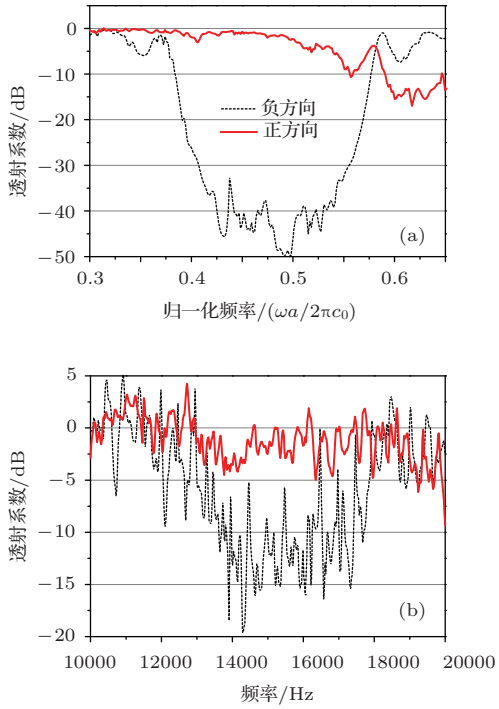


图 14 理论计算 (a) 与实验测量 (b) 得到的声波由波导两个开口入射时的透射曲线

Fig. 14. The numerical (a) and experimental (b) results of the transmissions for acoustic waves incident from the two openings of the waveguide.

但是, 声子晶体的晶格尺寸与声波波长密切相关, 因此基于声子晶体的声单向结构的尺寸都相对较大, 特别是在低频段. 这给此类结构的实际应用带来了很大困难. 2012 年程建春课题组设计并制备了一种薄层结构的声波单向器件 [11]. 提出的声学单向结构如图 15 所示, 由一块均匀金属板 (厚度 t_2) 和一个声栅 (厚度 t_1, 栅格宽度 w, 单个周期宽度 p) 结构组合而成 (间距 s). 其基本工作原理如图 16 所示, 其中给出了单个元胞在不同情况下的声能量分布对比. 由图可看出, 当平面声波垂直入射到栅格上, 栅格和金属板之间存在的腔体会使原本均匀的声能量被重新周期分布, 这种周期激励能强迫金属板发生弯曲振动, 然后通过板和周围介质的耦合使得声波辐射出去. 相反, 当平面声波从反向入射到金属板上时, 由于金属与水的声阻抗严重失配, 根据声学中经典的质量隔声定理可知声波基本不能够透过金属板. 该薄层单向声学结构尽管整体厚度仅与工作波长相当, 却能以很高的效率实现声波的单向传播, 这对于声二极管器件的小型化与集成化是很有意义的.

上述声学单向器件的基本结构均由两部分构成, 即一个能够改变入射波频率或波矢的转换器, 以及一个能够对入射波和转换后声波产生不同透射特性的滤波器. 因此, 这些模型可以使相反方向入射的声波具有不对称的透射性质. 然而, 这种工作机理显然会导致一些共有的缺陷. 一方面, 这种转换及滤波机理通常利用衍射或能带效应产生, 仅对特定波长的入射波有效, 因此不对称声传播现象只能在较窄频带内存在. 另一方面, 声波发生衍射或非线性转换的过程不仅降低了能量的传输效率, 更造成出射波形十分混乱. 这些缺陷对于声单向器件在超声成像及治疗等实际场合中的应用非常不利.

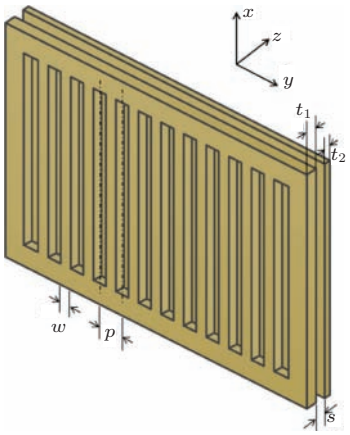


图 15 薄层声单向结构的三维示意图

Fig. 15. Three-dimensional illustration of the one-way structure with thin thickness.

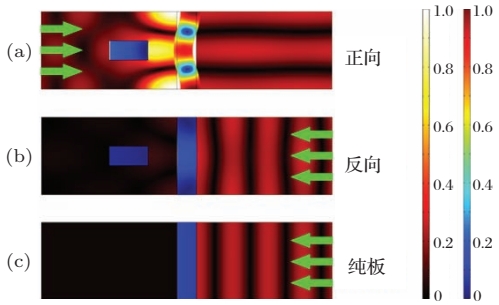


图 16 (a) 正向入射, (b) 反向入射以及 (c) 金属板的声能量分布图. 绿色箭头表示声波的入射方向.

Fig. 16. The spatial distribution of acoustic intensity for the case of (a) positive incidence, (b) negative incidence and (c) pure metal plate. The incidence directions are indicated by the green arrows.

针对单向声传播仅能在较窄频带内实现的难题, 程建春课题组于 2012 年提出了一种不同的设计思想, 即利用声学梯度材料使两个相反方向入射的声波具有不同的传播路径, 从而在极宽的频率范围内实现了不对称声传输 [13]. 该结构的基本模型

如图 7 (a) 所示, 图中渐变的颜色表明声速的空间分布. 主要由三部分构成. 第一部分 (梯形 ABCD) 由所设计的声学梯度结构填充, 其折射率沿 x 方向从 n_0 以线性方式渐变至某一特定值 n_1(其中 n_0 为背景媒质的折射率, 并假定 $n_1 < n_0$), 上边界设置为吸收边界. 第二部分 (三角形 DEC) 是声速等于 c_1 的均匀结构, 第三部分 (矩形 EFGC) 是声速由 c_1 渐变至 c_0 的梯度结构. 第一部分主要用于产生不对称声传播效应, 而第二及第三部分主要用于在边界上消除声阻抗的不匹配. 其基本工作机理如图 17 (b) 和 (c) 所示, 图中箭头标识了声波入射方向. 当平面波由左侧入射时, 由于声速在 x 增大的方向上始终减小, 声波相当于由高折射率媒质进入低折射率媒质, 因此会不断向法线方向偏转, 大部分声能量能够透过整个模型. 因此该方向可定义为正方向. 而当声波沿右侧入射时, 由于始终相当于进入高折射率媒质, 传播方向会不断向模型的上边界偏转, 而最终被吸收. 因此该方向可定义为负方向. 图 18 的数值计算结果表明该结构可以在极宽的频率范围内产生声波的不对称的传播现象, 与利用声线理论所得解析结果进行的预测能够很好符合.

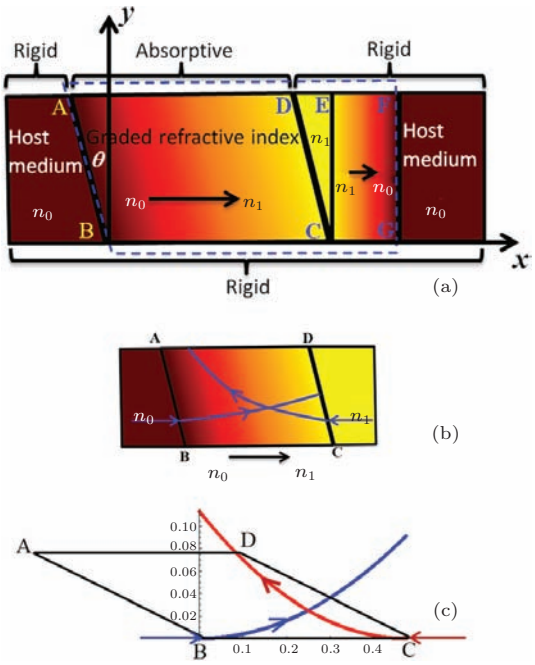


图 17 宽带非对称声学结构模型 (a) 及非对称声轨迹 (b) 示意图; (c) 利用声线理论严格计算得到的不对称声轨迹

Fig. 17. The theoretical model (a) and the asymmetric trajectory (b) in the broadband asymmetric structure. (c) The asymmetric trajectory strictly derived by geometric acoustic theory.

为解决前述的声单向器件中出射波通常波形混乱且效率较低的问题, 程建春课题组于 2013 年提出了一种由近零折射率材料构成的二维声棱镜结构 (如图 19 所示), 并通过这个结构实现了高效的声单向传输效应 [14]. 由于近零折射率材料固有的隧穿效应, 其等效相速度趋向于无穷大. 因此, 可以很方便的由图 19 (b) 所示的慢度图推算出, 只有沿近零折射率材料表面法向入射时, 其切向波矢方可与空气匹配 (图中 $k_{\rm n}$ 和 $k_{\rm t}$ 分别为空气中的法向与切向波矢, $k'_{\rm n}$ 和 $k'_{\rm t}$ 分别为近零折射率材料中的法向与切向波矢). 换言之, 此类材料的临界角 $\theta_{\rm cr}$ 接近零度. 因此, 当平面声波沿棱镜结构左侧入射时, 相当于斜入射至左侧的界面 1, 因入射角远大于临界角而无法进入棱镜结构; 而沿右侧入射的声波则因垂直入射到界面 2 上能被允许进入棱镜结构, 并在穿过整个系统后沿界面 1 的法向出射, 如图 19 (a) 所示. 因此, 该结构可以对两侧垂直入射

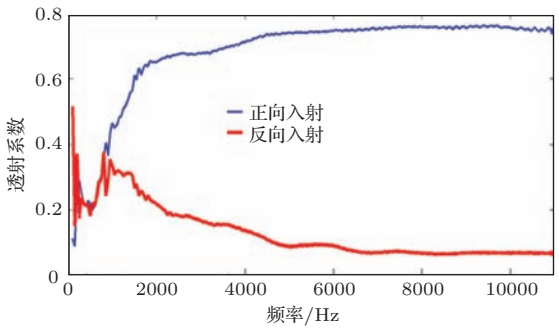


图 18 声波沿结构两侧入射时的透射系数频率响应曲线

Fig. 18. Transmission spectra of acoustic waves incident from two opposite sides.

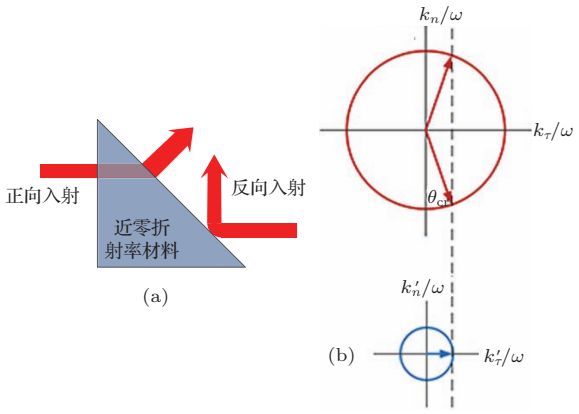


图 19 (a) 零折射率材料构成的单向棱镜结构; (b) 从空气和零折射率材料的慢度图可以推出临界角

Fig. 19. (a) The schematic illustration of the one-way prism made of near-zero index medium. (b) The critical angle can be derived from the slowness surface of air and the near-zero index medium.

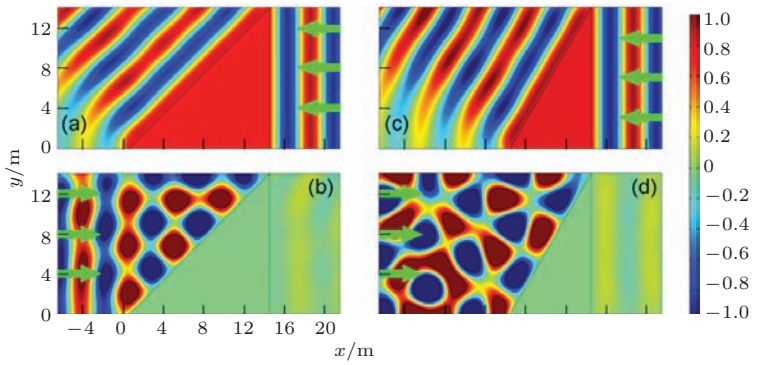


图 20 倾角为 45° 的声棱镜系统在 (a) 正向和 (b) 反向入射下的声压分布图. 倾角为 60° 的声棱镜系统在 (c) 正向和 (d) 反向入射下的声压分布图

Fig. 20. The spatial distribution of acoustic pressure for one-way prism with 45° incline in the cases of (a) positive incidence and (b) negative incidence. The corresponding results for prism with 60° incline in the cases of (c) positive incidence and (d) negative incidence.

的声波实现高效的单向调控, 且正向传播声波的出射角度可以非常方便的通过调节棱镜的倾角进行调控. 数值计算结果证明了该结构能够以极高的效率实现声波的单向传输, 且正向情况下的出射波的波形都几乎和入射波的波形相同 (图 20). 这种单向结构特有的波形保持及出射角可调的性质对于声学单向器件在超声医学成像及治疗领域的潜在应用是非常重要的. 该工作被 American Institute of Physics 以作为研究亮点形式专文报道, 其后得到 Science Daily, Physics News, PHYSORG 等多家科学网站相继转载, 并被顶级学术科普网站 Scientific American 制作成“科学 60 s”节目.

4 声学三极管效应

尽管电子二极管的发明对于现代电子学的发展具有至关重要的作用, 但当代数字电路技术的诞生实际是以电子三极管的出现为真正标志. 对于光学或热学而言, 亦有着同样的发展历程: 光学二极管/热二极管的出现催生了能够实现光波/热流放大及开关作用的光学三极管/热三极管的发明. 上述工作中已经提出了可以像电子二极管控制电流一样实现声能流单向传播的声二极管模型并制备了原理性器件. 因此, 如能实现可对声波的放大及开关作用的声三极管, 将有望对整个声学领域产生重要的影响, 尤其对于聚焦超声治疗等需要对声能流实现特殊操控的领域意义重大. Nature Material 杂志在 2010 年的一篇关于声二极管的评论文章中就展望了这种可能性 [20].

2014 年程建春课题组提出了第一个声三极管理论模型, 可以像电子三极管操控电流般对声流进行操控与放大 [21]. 该模型为一个三端口的波导系统, 分别对应于电子三极管中的射极、基极和集电极, 如图 21 (a) 所示. 图中 NLM 代表非线性媒质, $\mathrm{LP}_{1,2}$ 代表两个不同的声学低通 (Low Pass) 滤波器, 其频响特性在下面的图 22 中给出. 当声波波长远大于波导截面尺寸时, 可将其简化为图 21 (b) 的一维模型进行分析. 作为电子三极管的声学类比, 由基极端口输入的信号波 (频率为 ω_s) 可以用来控制集电极端口输出的另一个具有更强能量的输出信号 (频率为 ω_s), 由射极端口输入的抽运声波 (频率为 ω_p) 则作为放大声能量所需的能量来源. 这种声波的放大和开关效应的物理机理是通过非线性系统中三波混频作用转移到信号波上的声能量大于因非线性作用损失的能量. 基本的工作原理如图 22 所示. 在此基础上系统研究了非线性强度及抽运波强度等参数对声三极管性能的影响规律, 典型结果如图 23 所示, 图中 I_s 和 I_O 分别为输入

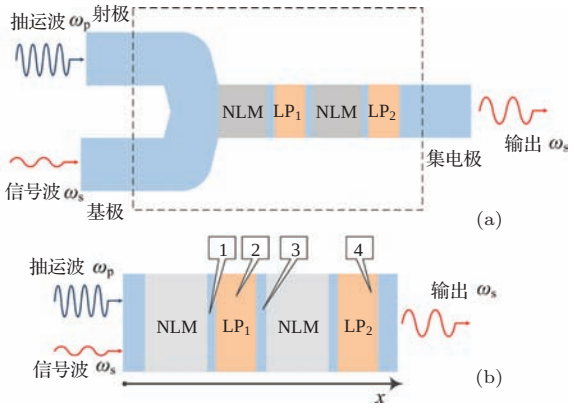


图 21 (a) 声三极管示意图; (b) 简化一维模型

Fig. 21. (a) Schematic illustration of an acoustic transistor (b) simplified one-dimensional model.

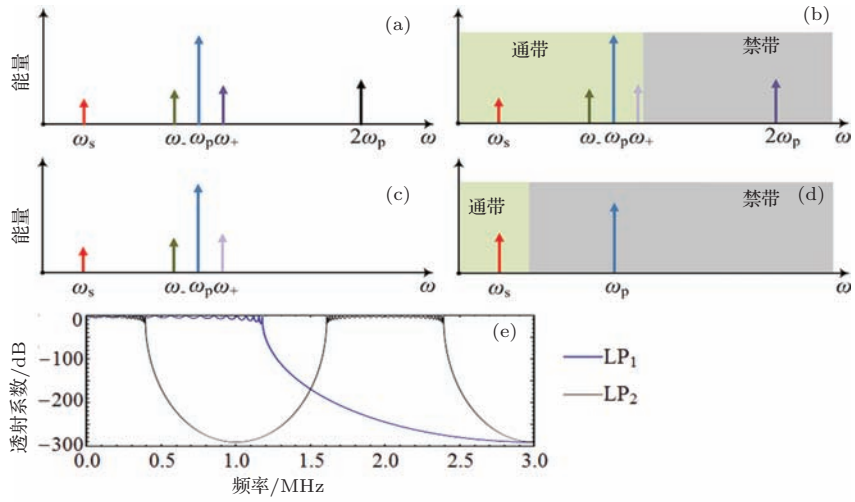


图 22 (a)—(d) 图 21 中 1—4 区域中的频谱成分示意图; (e) 图 21 中标记为 LP_1 和 LP_2 的两个声子晶体的透射谱

Fig. 22. (a)—(d) The schematic illustration of the spectral components in regions 1–4 marked in Fig. 21. (e) The transmission spectra of the two phononic crystals LP_1 and LP_2 in Fig. 21.

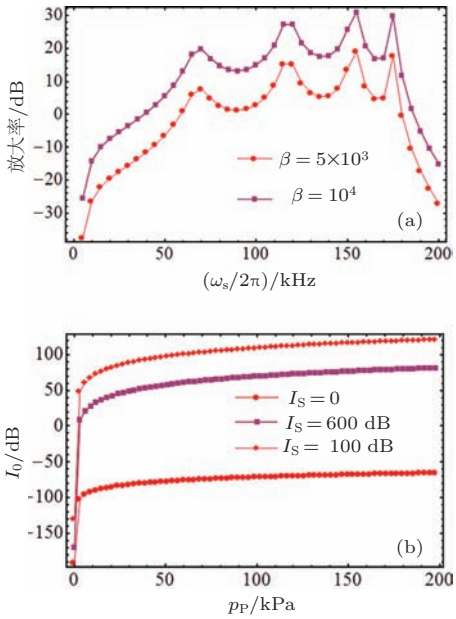


图 23 (a) 两种不同非线性强度下的声三极管放大率对比; (b) 输出信号强度与抽运波强度间的关系曲线

Fig. 23. (a) The amplification ratio of the acoustic transistor with two particular nonlinearities. (b) The dependence of the output signal on the amplitude of the pump wave.

与输出信号的声强, β 为非线性媒质的等效非线性参数大小. 数值计算结果表明声三极管模型可以像电子三极管调控电流般实现对声能流的控制, 尤其是该结构中输出声信号与输入声信号具有相同频率, 表明其具有用于实现级联以及逻辑运算的潜力. 声三极管首次实现了声能流的放大与开关效应, 并提供了实现声学逻辑门等新概念器件的可能性, 有望在声学信号处理等领域产生广泛应用并启发新的设计思想.

参考文献

[1] Li B, Wang L, Casati G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 184301
[2] Chang C W, Okawa D, Majumdar A, Zettl A 2006 *Science* **314** 1121
[3] Kobayashi W, Teraoka Y, Terasaki I 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 171905
[4] Nesterenko V F, Daraio C, Herbold E B, Jin S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 158702
[5] Liang B, Yuan B, Cheng J C 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 104301
[6] Liang B, Guo X S, Tu J, Zhang D, Cheng J C 2010 *Nature Mater.* **9** 989
[7] Boechler N, Theocharis G, Daraio C 2011 *Nature Mater.* **10** 665
[8] Kan W W, Liang B, Zhu X F, Zou X Y, Yang J, Cheng J C 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 134508
[9] Zhu X F, Zou X Y, Liang B, Cheng J C 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 124909
[10] Li X F, Ni X J, Feng L, Lu M H, He C, Chen Y F 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 084301
[11] Li Y, Tu J, Liang B, Guo X S, Zhang D, Cheng J C 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 064504
[12] Yuan B, Liang B, Tao J C, Zou X Y, Cheng J C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 043503
[13] Li R Q, Liang B, Li Y, Kan W W, Zou X Y, Cheng J C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 263502
[14] Li Y, Liang B, Gu Z M, Zou X Y, Cheng J C 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 053505
[15] Zou X Y, Liang B, Yuan Y, Zhu X F, Cheng J C 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 164504
[16] Li C H, Ke M Z, Ye Y T, Xu S J, Qiu C Y, Liu Z Y 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 023511
[17] Jia H, Ke M Z, Li C H, Qiu C Y, Liu Z Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 153508
[18] Danworaphong S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 201910
[19] Yuan B, Liang B, Tao J C, Zou X Y, Cheng J C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 043503
[20] Li B W 2010 *Nature Mater.* **9** 962
[21] Liang B, Kan W W, Zou X Y, Yin L L, Cheng J C 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 083510

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Recent advances in acoustic one-way manipulation*

Liang Bin[1)] Yuan Ying[2)] Cheng Jian-Chun[1)†]

1) (*Key Laboratory of Modern Acoustics, MOE, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

2) (*The School of Mathematics and Physics, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China*)

(Received 9 January 2015; revised manuscript received 28 January 2015)

Abstract

Realizations of one-way manipulations in various kinds of energy flux are always highly desirable. The most famous example should be the invention of electric diodes which marked the emergence of modern electronics and resulted in worldwide technology revolutions. Acoustic wave, albeit a classical wave with much longer research history in comparison with the electricity, has long been thought to propagate easily along two opposite directions in any path. Hence it should be intriguing to realize the one-way transmission of acoustic waves by designing the acoustical analogy of electric diodes, which would have deep implications in all the acoustics-based applications and the field of acoustics in general. In this review, we briefly describe recent advances in acoustic one-way manipulation which has become a new frontier of science and is of remarkable significance in both the physics and engineering communities. The emergence of the first "acoustic diode", formed by coupling a phononic crystal (PC) with a nonlinear medium, offers the possibility of rectifying acoustic energy flux by breaking through the barrier of reciprocity principle via the introduction of nonlinearity. Despite of the efforts in enhancing the performances of nonlinear acoustic diodes by updating their structures, the inherent shortcomings in nonlinear systems such as low efficiency and narrow bandwidth still attract considerable attentions on the potential of linear structures, aiming at constructing a one-way manipulation on particular modes of an acoustic wave without breaking the reciprocity principle. A series of linear acoustic one-way devices have already been designed and fabricated with significantly improved performances. On the basis of asymmetric mode conversion, a linear one-way plate for Lamb waves is designed. High efficient one-way transmission for plane waves propagating along two opposite directions is realized by coupling a PC and a diffraction structure. Unidirectional waveguide is designed and fabricated which only allows for a plane wave incident from one of the two openings to pass. A unidirectional structure with a total thickness as thin as the wavelength is realized by reconstructing the otherwise plane wavefront with acoustic gratings. An acoustic gradient-index structure is proposed that can directly manipulate the wave trajectory asymmetrically and then yield asymmetric acoustic transmission within a considerably broad band. Acoustic metamaterials with near-zero indexes have also been employed to realize unidirectional transmission with a controllable transmitting angle and consistent wavefront. These advances are important steps towards the practical applications which generally require integration and minimization of devices having high efficiency and broad bandwidth. The recently emerged "acoustic transistor" has been described as well, which can be regarded as the acoustical counterpart of an electric transistor and enables the amplification and switch of acoustic waves by an acoustic wave, or by exploiting the three-wave mixing effect. We also discuss the challenge and promise of the usage of acoustic one-way devices in controlling acoustic waves.

Keywords: acoustic one-way transmission, acoustic diode, phononic crystal, acoustic transistor

PACS: 43.35.+d, 43.25.+y **DOI:** 10.7498/aps.64.094305

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2010CB327803, 2012CB921504), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11174138, 11174139, 11222442, 81127901, 11274168).

† Corresponding author. E-mail: jccheng@nju.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

超声造影剂微泡非线性动力学响应的机理及相关应用

于洁 郭霞生 屠娟 章东

Mechanism and applications of the nonlinear dynamic response to ultrasound contrast agent microbubbles

Yu Jie Guo Xia-Sheng Tu Juan Zhang Dong

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 094306 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.094306
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094306
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

超声造影剂微气泡的包膜黏弹特性的定量表征研究
Quantitative characterization of viscoelasticity of microbubbles in ultrasound contrast agent
物理学报.2015, 64(11): 114301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.114301

微结构固体中的孤立波及其存在条件
Solitary waves and their existence conditions in microstructured solids
物理学报.2014, 63(19): 194301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.194301

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

超声造影剂微泡非线性动力学响应的机理及相关应用*

于洁[1)2)] 郭霞生[1)] 屠娟[1)†] 章东[1)]

1) (近代声学教育部重点实验室, 南京大学物理学院, 南京 210093)

2) (江苏省中医院, 南京 210029)

(2015 年 1 月 5 日收到; 2015 年 2 月 10 日收到修改稿)

随着生命科学及现代医学的发展, 一体化无创精准诊疗已经日益成为人们关注的焦点问题, 而关于超声造影剂微泡的非线性效应的相关机理、动力学建模及其在超声医学领域中的应用研究也得到了极大的推动. 本文对下列课题进行了总结和讨论, 包括: 1) 基于 Mie 散射技术和流式细胞仪对造影剂微泡参数进行定征的一体化解决方案; 2) 通过对微泡包膜的黏弹特性进行非线性修正, 构建新的包膜微泡动力学模型; 3) 探索造影剂惯性空化阈值与其包膜参数之间的相关性; 4) 研究超声联合造影剂微泡促进基因/药物转染效率并有效降低其生物毒性的相关机理.

关键词: 超声造影剂微泡, 非线性动力学, 瞬态空化, 基因/药物转染

PACS: 43.35.Ei, 43.80.Vj **DOI:** 10.7498/aps.64.094306

1 引 言

尺度在微米量级的包膜微泡作为超声造影剂 (ultrasound contrast agent, UCA) 作用于临床已有 30 多年的历史. 通常所指的造影剂微泡是用白蛋白、脂质或聚合物等有助于防止气体溶解的薄层材料来包裹难溶的大分子气体内核 (如全氟化碳或六氟化硫) 构成的. 由于具有较强的声散射特性 [1], 造影剂微泡最初被注射到血液中, 用于增强与超声心动图或影像学特征有关的诊断超声图像的对比度 [2]. 近年来, 人们对造影剂的关注点则更多集中在一些新的诊断和治疗应用上 (如果靶向分子成像、溶栓治疗, 基因/药物转染, 肿瘤治疗和止血等) [3−10]. 而这些应用中的大部分都得益于微泡的非线性动力学行为, 如谐波的生成和超声激发的声空化效应等.

大多数被批准用于临床的商业化造影剂都是由脂质体或白蛋白包膜封装, 与较硬的包膜材料 (如聚合物) 相比, 弹性软包膜使得造影剂微泡能承受较大振幅的振荡. 最初关于造影剂微泡动力学研究的假设前提是微泡仅仅在小振幅超声驱动下做线性振动, 而造影剂的非线性响应直到 90 年代中期才得到足够的重视 [11]. 最初, 通过对著名的 Rayleigh Plesset (RP) 方程中微泡包膜参数进行修正, 研究者们针对白蛋白包膜的 Albunex® 微泡开发出了多种包膜微泡动力学模型 [12−19]. 而得益于更薄的包膜厚度 [15,20,21] 和更大的弹性, 脂质体微泡近年来也得到了更为广泛的应用, 并有效推动了新型微泡动力学模型的发展. 在这些模型中, 辐射阻尼 [22]、牛顿界面的流变性能或麦克斯韦定律 [23,24] 都被用来描述薄层脂质体包膜的黏弹特性 [25].

除了数值模拟计算外, 一些新的实验技术也被用于探索造影剂微泡的物理特性的定征. 在高速成

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB707900)、国家自然科学基金 (批准号: 61072027, 81127901, 81227004, 11374155, 11174141, 11274170, 11474001 和 11474161) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2012AA022702) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: juantu@nju.edu.cn

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

像技术的帮助下[22], 微气泡的特殊行为, 如只压缩和剪切变薄等都被首次发现, 而这些发现可能会导致造影剂的超常非线性响应, 并促使微泡模型得到进一步修正和完善[26−38]. 在一项由Marmottant等完成的可以有效模拟造影剂微泡只压缩行为的建模工作中, 微泡包膜的表面张力被一个经验半径阈值和一个临界张力值所不完全表征, 低于前者微泡将皱缩坍塌, 而高于后者微泡外壳将会破裂[39]. Doinikov等提议, 剪切变薄的现象可以通过考虑黏性应力与包膜剪切速率之间的函数相关性来解释[40]. 然而, 上述建模工作总是受到包膜黏弹性参数和初始气泡半径之间依赖关系的影响, 这被认为是与自然材料的一般物理特性相冲突的. 因此, 有人提出, 应当寻求一个更加全面的模型, 同时考虑外壳弹性和黏度的非线性变化来描述造影剂微泡在动力学研究方面的复杂性.

同时, 为了验证包膜微气泡动力学模型的有效性, 我们需要对包膜的黏弹特性进行实验定征. 一般情况下, 包膜参数可以通过包膜微泡动力学模型拟合实验测量所得的微泡声学响应数据来获得. 测量微泡声学响应的现有技术包括微泡声学响应的测量、光学高速摄影法、Mie散射技术和流式细胞术等[21,22,38,41−45]. 但是, 上述方法却都很难提供一种可以快速有效表征造影剂包膜物理特性的一体化系统方案.

在超声造影剂的应用领域, 一个最重要的跟超声非热效应相关的物理机理是声空化效应, 其中又分为瞬态空化和非瞬态空化(即稳态空化)[42]. 瞬态空化是指在超过一定阈值的声压下, 微泡体积先增大然后剧烈塌缩内爆的现象[46]. 与瞬态空化不同的是, 气泡受迫产生幅度较小的振动的过程被认为是稳态空化. 在实际的诊断和治疗过程中, 强烈的瞬态空化是要受到严格限制的, 以防产生的有害的副作用, 如血管内皮损伤, 毛细血管破裂导致出血, 不可逆的细胞损伤, 以及DNA断裂等[47−52]. 在超声驱动下, 微泡声空化效应可能在细胞或生物组织周围产生射流、剪切应力等机械作用, 导致细胞膜上短暂出现一定量的孔隙(即声穿孔现象), 并可由此增强细胞膜的通透性, 促进细胞内外介质之间的物质交换或基因/药物的传递[50,53−61]. 尽管声穿孔效应被认为在基因治疗和靶向给药的发展中很有应用前景, 但目前仍受到细胞靶向、声穿孔效率、微泡寿命、声参数优化等因素的制约. 尤为重要的是, 微泡动力学行为对声穿孔效应产生影响的确切机理仍然没有获得共识.

因此, 我们如今面对的关于造影剂微泡的主要问题, 也是生物医学超声领域中的热点问题, 至少应当包括以下内容: 1) 以准确和可靠的方式对造影剂的参数进行表征; 2) 找到可以描述实验观察到的造影剂各种非线性行为的动力学模型; 3) 探索造影剂微泡在生物医学领域的新应用及其相关物理机理.

在这篇综述文章中, 我们首先对微泡的物理特性及其非线性响应的基本原理和动力学建模进行了介绍, 由此引申到超声联合造影剂微泡介导的基因/药物的相关机理研究, 并将所得到的结果与已发表的文献报道做了对比.

2 造影剂微泡物理特性的一体化定征

考虑到微泡包膜层对微泡稳定性、声散射特性和分子靶向特性等方面的重要性, 迅速而准确地对微泡物理特性进行一体化全面定征是研发者们关注的焦点. 诸如DEFINITY®(美国Lantheus Medical Imaging)和SonoVue®(瑞士Bracco Diagnostic Inc)公司都已经尝试通过在商业流式细胞仪中纳入Mie散射技术来实现对微泡物理特性的定征.

微泡定征实验装置的示意图如图1所示. 经过稀释的微泡溶液通过流式石英管中间位置时, Mie散射入射激光束照射到石英管中的微泡上, 被微泡散射的激光光束经过聚光镜后被光电倍增管探测并记录, 最终基于Mie散射理论对流式细胞仪的输出电压进行校准就可以得到微泡的瞬时半径. 经过改制的流式石英管通常内径为150 μm, 其侧面贴合一个小型PZT超声换能器用于驱动微泡振动.

如果超声换能器处于关闭状态, 此装置基本类似普通的商用流式分析仪可用于测量微泡的尺寸分布特性. 把充分稀释的微泡溶液悬浮液注射到实验系统中, 当单个微泡进入激光束区域时, PMT输出的电压值会增大, 当这个微泡流出时, 电压值减弱. 图2 (a)显示了单个微泡流经测试管时电压随时间变化的典型曲线. 电压的峰值与微泡的半径大小相关, 同时其脉冲宽度取决于微泡经过激光束所需的时间. 为了得到平衡半径R_0, 我们把测得的信号通过低通滤器, 所得结果如图2 (a)中虚线所示. 让2万个造影剂微泡通过光散射区后, 通过测量数据校准我们可以得到造影剂微泡的半径分布曲线(如图2 (b)).

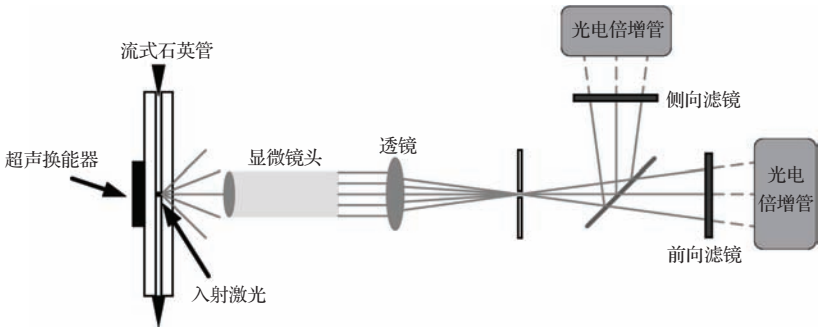


图 1 结合 Mie 散射技术的流式分析系统示意图

Fig. 1. Diagram of the experimental setup.

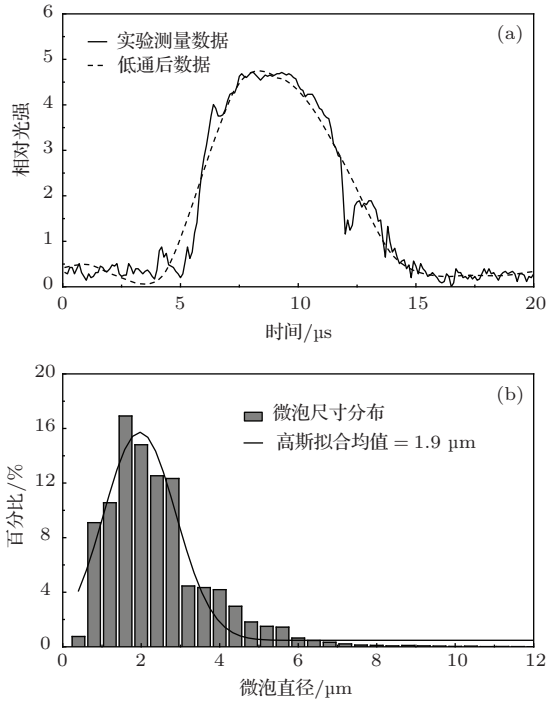


图 2 造影剂微泡的尺寸分布测量 (a) 气泡通过流式细胞仪光散射区域是散射光强随时间变化曲线; (b) 20000 个 Definity 微泡的尺寸分布图

Fig. 2. Size distribution characterization of one sample UCA bubble. (a) The temporal evaluation of scattered light intensity as the bubble passing through the sampling tube. (b) Size distribution of 20000 Definity microbubbles.

而当超声换能器启动后, 微泡在通过激光照射区域的同时回受到声场作用, 此时将会有一个动态高频振动信号叠加在低频散射信号上, 而高频散射信号的光强变化可以准确标准微泡半径随时间演变的瞬时特征[21,45]. 图 3 中是采用上述系统对超声驱动下微泡振动行为进行定征的一个典型示例. 该图中的微泡半径随时间演化曲线实际上包含两重信息[21,45,62,63]: 1) 单个微泡平衡半径所对应的低频输出部分 (图 3 中矩形框内虚线部分), 2) 在低频信号上调制的对应于微泡振动行为的高频信号 (图 3 中矩形框内高频振动曲线部分). 将此信号进行低通滤波, 可以获得造影剂微泡大小分布和气泡浓度信息; 反之, 对信号进行高通滤波后可获得微泡振动的 R-T 曲线, 再选择某个恰当的包膜微泡动力学模型对此 R-T 曲线进行拟合则可以实现对微泡包膜黏弹参数的定征. 这种一体化解决方法的一个主要优点是可以根据需要在不同的声压水平上对数以千计的微泡进行测量和定征.

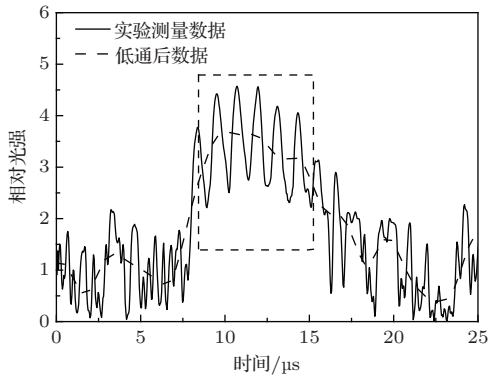


图 3 1 MHz 超声波脉冲驱动下的单个微泡里的散射光强测量值

Fig. 3. Measured light intensity scattered from a Definity microbubble driven by a 1-MHz ultrasound pulse. The signal within the rectangle could be high-pass filtered and converted to a radius-time curve.

3 包膜微泡动力学模型的非线性修正

除了可以用于微泡物理特性的定征之外, 基于这一测量系统所获得的数据还可以为研究者们验证微泡动力学模型的正确性和有效性提供大量的实验依据. 我们选用 Marmottant 模型对所测得的 SonoVue 微泡的 R-T 曲线进行拟合时发现, SonoVue 微泡的脂类包膜的黏度随着微泡初始半径 R_0 的增加而增加, 这一结论与此前的

很多微泡动力学实验观测文献中报道的结果一致[22,38,40,43,45]. 然而, 基于此模型拟合实验数据发现在整个测量过程中, 微泡包膜弹性模量基本保持不变, 而Doinikov等曾预测包膜弹性应当遵守应变软化的规则, 即随着R_0的增加而增加[40]. 这种理论和实验结果的不一致是推动气泡模型进一步完善的动力, 研究者们一直希望可以建立一种更合适的非线性模型来解释造影剂包膜弹性和黏度的复杂流变特性. Paul等建立的二阶指数弹性模型可以比Marmottant模型更好地解释包膜微泡的次谐波阈值[64]. Tsiglifis和Pelekasis则分别通过定义Mooney-Rivlin应变软化或Skalak应变硬化规律来解释包膜弹性随着微泡半径的改变[11,65]. 但Doinikov等认为包膜弹性对气泡半径的依赖性可能是一个假象, 因为这与材料的基本物理特性相冲突[40]. 因此, 微泡非线性动力学的建模工作仍然急需突破.

此前文献中多次提到的微泡包膜黏度和弹性对R_0的依赖性应该分别来自于所谓的剪切变薄和应变软化两种流变行为. Marmottant模型中已经实现了对包膜弹性的非线性修正并有效抑制了包膜弹性对微泡半径的依赖性. 在此基础上, 我们课题组对Marmottant模型中的包膜黏度项进行了进一步的非线性修正, 使其可以更好地对剪切变薄现象进行描述[66]. 通过拟合实验数据, 我们发现该非线性包膜动力学新模型(NSEV模型)不仅可以很好地模拟大振幅驱动下微泡的非线性"仅压缩"行为, 还可以同时减低包膜弹性和黏度对R_0的依赖性, 使结果更符合自然材料的物理本质.

通常, 在微泡动力学模型中, 可以利用Kelvin-Voigt本构关系来描述包膜的黏弹特性[15,19]. 当包膜厚度很小时, Kelvin-Voigt本构关系可以简化为

$$\begin{aligned} S &= S_{\text{elasticity}} + S_{\text{viscosity}} \\ &= 4\chi\frac{R_{\text{e}}}{R}\left(\frac{1}{R_{\text{e}}}-\frac{1}{R}\right)+4\kappa_{\text{s}}\frac{\dot{R}}{R^2}, \end{aligned} \tag{1}$$

其中R和$\dot{R}$分别表示瞬时气泡半径和它的时间导数, R_{e}是微泡的平衡半径, χ和κ_{s}分别代表包膜弹性模量和黏度. 在早期的微泡动力学建模工作中, χ和κ_{s}都被视为常数, 所以更适合描述气泡的小振幅振荡(即线性振动). 在微泡线性模型基础上, 考虑到每个磷脂分子表面积都将随着磷脂包膜气泡的振荡而改变, Marmottant等将气泡包膜当作一个二维黏弹性介质, 通过考虑特定条件下包膜的皱缩和破裂, 给出了包膜表面张力关于随半径变化的分段表达式:

$$\sigma(R)=\begin{cases} 0, & R\leqslant R_{\text{buckling}}\approx R_0 \\ \chi\left(R^2/R_{\text{buckling}}^2-1\right), & \\ & R_{\text{buckling}}<R\leqslant R_{\text{breakup}}, \\ \sigma_{\text{water}}=0.072N\cdot m^{-1}, & \\ & R>R_{\text{breakup}}, \end{cases} \tag{2}$$

其中R_{buckling}是气泡半径的最小值, 低于这个值气泡包膜将进行皱缩; 高于R_{breakup}气泡将破裂, 同时表面张力将等同于理想气-液界面模型. 此时, 方程(1)描述的包膜黏弹特性可以写为

$$\begin{aligned} S &= S_{\text{elasticity}} + S_{\text{viscosity}} \\ &= \frac{2\sigma(R)}{R}+4\kappa_{\text{s}}\frac{\dot{R}}{R^2}. \end{aligned} \tag{3}$$

Marmottant模型仅仅完成了包膜弹性的非线性修正, 而包膜黏度κ_{s}仍然被设定为常数. 考虑到脂类体的流变特性, 其黏度通常可以为是剪切速率$(\dot{R}/R)$的函数, 而不是一个常数, 因此, 我们进一步对包膜材料的黏度参数进行了非线性修正:

$$4\kappa\left(\frac{\dot{R}}{R}\right)\frac{\dot{R}}{R^2}=\frac{4\kappa_0}{1+\alpha|\dot{R}|/R}\frac{\dot{R}}{R^2}, \tag{4}$$

其中κ_0是外壳黏度参数, α是一个特征时间常数. 最终包膜气泡非线性黏弹特性模型NSEV被写完如下形式:

$$\begin{aligned} &\rho_{\text{l}}\left(R\ddot{R}+\frac{3}{2}\dot{R}^2\right) \\ &=\left[P_0+\frac{2\sigma\left(R_0\right)}{R_0}\right]\left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\gamma}\left(1-\frac{3\gamma}{c}\dot{R}\right) \\ &\quad-\frac{2\sigma\left(R\right)}{R}-4\eta_{\text{l}}\frac{\dot{R}}{R}-4\kappa\left(\frac{\dot{R}}{R}\right)\frac{\dot{R}}{R^2} \\ &\quad-P_0-P_{\text{ac}}(t). \end{aligned} \tag{5}$$

在方程(5)中, ρ_{l}和η_{l}是牛顿液体的密度和黏度, P_0是大气压, γ是气体多方指数, $P_{\text{ac}}(t)$则表示入射声压[66].

我们利用NSEV模型对测量得到的脂类微泡的R-T曲线进行拟合, 并将其结果与现有模型进行了比较. 如图4(a)所示, 与Doinikov模型相比, 我们所提出的NSEV模型可以更好地拟合微泡的只压缩行为. 图4(b)则给出了NSEV模型和Marmottant模型之间的比较结果, 从R-T曲线和最小拟合均方根误差来看, NSEV模型可以比Marmottant模型更好的拟合Sonovue微泡的非线性响应.

除了可以很好地拟合微泡的动力学响应曲线外, 建立NSEV模型的主要目的是解决以往大多数气泡动力学模型中的包膜参数对 R_0 的依赖性问题. 图5中显示, 基于NSEV模型拟合实验测量曲线获得的包膜黏弹参数几乎保持恒定, 有效地抑制了包膜参数对气泡初始半径的依赖性.

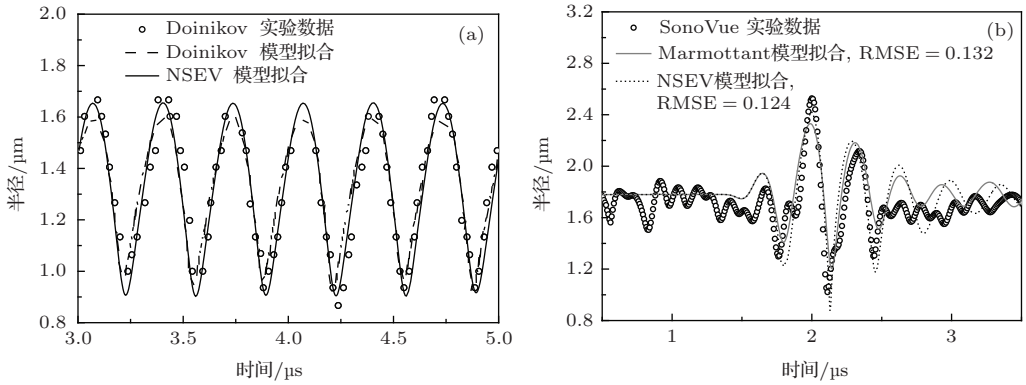


图4 基于实验测量的微泡 *R-T* 曲线, 分别对比NSEV模型与 (a) Doinikov模型和 (b) Marmottant模型的拟合效果

Fig. 4. Validation of the proposed NSEV model by (a) fitting the bubble dynamic responses acquired with high-speed optical imaging system; (b) fitting the radius-time curve of a SonoVue microbubble measured with light scattering technology.

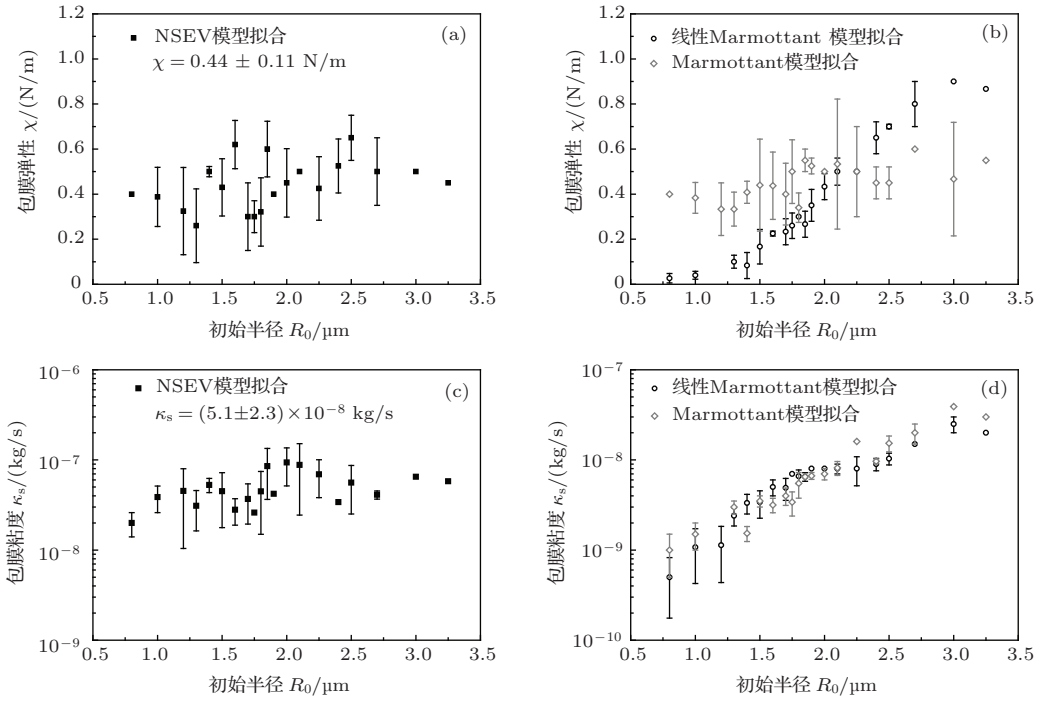


图5 基于微泡动力学模型拟合实验数据估算SonoVue微泡的包膜参数: (a) NSEV模型和 (b) 线性化和全Marmottant模型估算得到的弹性模量; (c) NSEV模型和 (d) 线性化和全Marmottant模型估算得到的黏度参数

Fig. 5. Shell parameters of SonoVue bubbles: elastic modulus estimated using (a) the NSEV model; and (b) the linearized and full Marmottant models; viscosity parameter estimated through (c) the NSEV model; and (d) the linearized and full Marmottant models.

4 造影剂微泡瞬态空化声压阈值

当入射波的声压大于某个阈值时, 造影剂微泡在超声驱动下将出现瞬态空化行为. 通常情况下, 被动的空化检测 (PCD) 系统由于灵敏度较高常被用来检测瞬态空化微泡发出的宽带噪声信号[67,68]. 所谓的瞬态空化剂量 (ICD) 通常被量化为一段超声辐照时间内累积的瞬态空化能量. 而当ICD突然跃变增强时刻对应的声压值即被定义为瞬态空

化阈值. 简言之, PCD 检测到时域波形信号首先通过傅里叶变化 (FFT) 被转化为 FFT 频谱; 在两个相邻谐波之间的特定频率窗口内, 对每个被测波形都可以确定一个宽带噪声频谱的均方根 (RMS) 幅值; 而 ICD 则可以通过将所求得的均方根幅值在有效辐照时间内积分得到[42,68,69]. 在对每个驱动声压条件下测的的 ICD 进行统计分析, 得到相应的瞬态空化阈值.

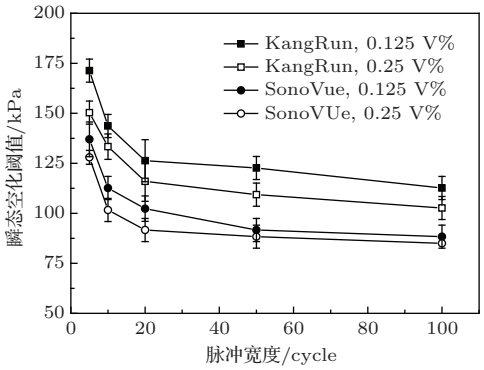


图 6 不同体积浓度下 SonoVue 和 KangRun 微泡的瞬态空化阈值与超声脉冲宽度之间的关系

Fig. 6. The IC thresholds as functions of pulse lengths measured for lipid-coated SonoVue and albumin-coated KangRun microbubbles at different volume concentrations.

我们已经通过上述方法研究过两种临床上使用的商业化造影剂微泡的瞬态空化阈值及其对超声驱动参数和微泡包膜参数的相关性[42]. 这两种微泡分别是脂质体包膜的 SonoVue 微泡和白蛋白包膜的 KangRun 微泡 (湖南康润药业有限公司, 中国). 如图 6 所示, SonoVue 和 KangRun 微泡的瞬态空化阈值都随着微泡体积浓度和超声脉冲宽度的增加而降低[68−71]. 值得注意的是, 当超声脉冲宽度大于 20 cycle 时, 微泡的瞬态空化阈值将趋向饱和. 而对于不同的包膜材料而言, 白蛋白包膜的 KangRun 气泡较之脂质体包膜的 SonoVue 气泡具有较大的弹性和黏度, 因此前者的瞬态空化阈值比后者稍高, 意味着较大弹性和黏性参数引起的阻尼效应对微泡的瞬态空化行为将起到阻碍作用.

5 利用超声作用下微泡的声穿孔效应促进基因/药物转染

研究表明, 超声介导的微泡声穿孔行为无论在离体还是活体实验中都可以将基因/药物转染效率提高几个数量级, 而超声驱动下的微泡瞬态空化行为被认为是引发细胞膜声穿孔的重要物理机理

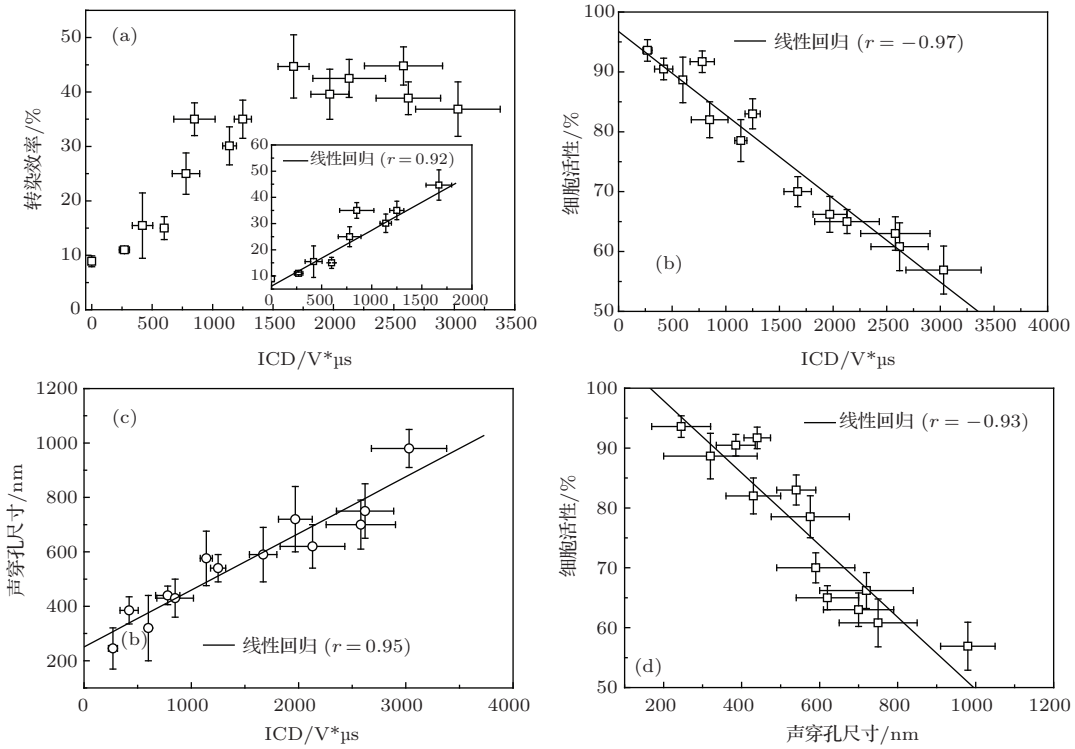


图 7 (a) ICD 与 DNA 转染效率之间的关系; (b)ICD 与细胞活性之间的关系; (c) ICD 与细胞膜声穿孔尺寸之间的关系; (d) 细胞膜声穿孔尺寸与细胞活性之间的关系

Fig. 7. The relationship between (a) the DNA transfection efficiency and ICD; (b) the cell viability and ICD; (c) ICD and sonopore size; and (d) the size of sonopores and cell viability.

之一[7,72−77]. 我们在之前的实验研究中[76]利用1 MHz的脉冲超声辐照MCF-7 细胞(人乳腺癌细胞)与PEI: DNA以及造影剂微泡的混合溶液. 此后, 通过PCD系统量化其瞬态空化剂量, 利用流式细胞仪分析DNA转染效率和超声辐照后的细胞活性, 并利用扫描电子显微镜(SEM) 的观察细胞膜声穿孔大小. 图7 中的结果表明, 随着ICD的增强, DNA转染效率首先线性增加约50%, 并逐渐趋于饱和(图7 (a)); 同时细胞膜声穿孔尺寸不断增大(图7 (c)); 与此同时, 细胞活性将呈线性衰减趋势(图7 (b)), 这意味着细胞活性与细胞膜声穿孔大小之间具有负相关性(图7 (d)).

尽管众多的研究结果(如图7)为微泡瞬态空化行为促进超声介导DNA转染提供了重要的实验依据, 仍然有人认为, 小振幅振动微泡周围的声微流场产生的剪切应力也是声穿孔效应形成的原因之一[78,79]. 正如Tran等指出的, 微泡周围的声微流可以产生适度的剪切应力, 并由此刺激细胞的电生理活动, 并最终促进基因/药物转染效率的提升[79]. 然而, 由于低声压下声微流与高声压下微泡瞬态空化产生的DNA转染效率相比较低, 大多数研究者们仍然认为微泡瞬态空化产生的声穿孔效应该在促进基因/药物转染中起主导作用.

6 结 论

鉴于越来越多的研究者对造影剂微泡的非线性行为产生了浓厚的兴趣, 因此我们在此针对这一主题将我们近期的一些相关研究工作进行了总结和讨论. 我们发现, 通过将流式细胞分析系统与Mie散射技术相结合可以构成一体化系统对造影剂微泡的物理特性尤其是其包膜参数进行快速方便的定征. 此外, 我们针对微泡包膜的黏弹特性对造影剂微泡的动力学模型进行了非线性修正, 使其不仅可以很好地对实验测量的微泡动力学响应曲线进行拟合, 还可以有效降低包膜黏弹特性对气泡平衡半径的依赖性, 更符合自然材料的固有物理特性. 我们还对不同包膜材料的造影剂微泡的瞬态空化阈值的参数相关性进行了研究. 结果表明, 微泡体积浓度和声脉冲宽度的增加或包膜黏弹参数的降低将有导致微泡瞬态空化阈值的下降. 最后, 我们基于被动空化测量系统对微泡的的瞬态空化剂量进行了量化研究, 实验结果证实, 超声驱动下微泡瞬态空化引起的细胞膜声穿孔效应是促进基因/药物转染的重要机理, 同时可以通过调节声空化剂量来优化超声联合微泡介导基因/药物转染的效应和细胞活性.

参考文献

[1] Pace N G, Cowley A, Campbell A M 1997 *J. Acoust. Soc. Am.* **102** 1474
[2] Goldberg B B, Raichlen J S, Forsberg F 2001 *Ultrasound contrast agents: basic principles and clinical applications* (2nd Ed.) (London: Martin Dunitz)
[3] Hernot S, Klibanov A L 2008 *Adv. Drug Deliver. Rev.* **60** 1153
[4] Lindner J R 2009 *Nat Rev Cardiol* **6** 475
[5] Stride E P, Coussios C C 2010 *P. I. Mech. Eng. H* **224** 171
[6] Mitragotri S 2005 *Nat. Rev. Drug Discov.* **4** 255
[7] Ferrara K, Pollard R, Borden M 2007 *Annu.Rev. Biomed. Eng.* **9** 415
[8] Kennedy J E 2005 *Nat. Rev. Cancer* **5** 321
[9] Everbach E C, Francis C W 2000 *Ultrasound Med. Biol.* **26** 1153
[10] Escoffre J M, Mannaris C, Geers B, Novell A, Lentacker I, Averkiou M, Bouakaz A 2013 *IEEE T. Ultrason. Ferr.* **60** 78
[11] Faez T, Emmer M, Kooiman K, Versluis M, Van der Steen A, De Jong N 2013 *IEEE T. Ultrason. Ferr.* **60** 7
[12] Dejong N, Hoff L 1993 *Ultrasonics* **31** 175
[13] Dejong N, Cornet R, Lancee C T 1994 *Ultrasonics* **32** 455
[14] Dejong N, Cornet R, Lancee C T 1994 *Ultrasonics* **32** 447
[15] Church C C 1995 *J. Acoust. Soc. Am.* **97** 1510
[16] Rayleigh 1917 *Philos Mag* **34** 94
[17] Plesset M S 1949 *J. Appl. Mech.-T. Asme* **16** 277
[18] Roy R A, Madanshetty S I, Apfel R E 1990 *J. Acoust. Soc. Am.* **87** 2451
[19] Hoff L, Sontum P C, Hovem J M 2000 *J. Acoust. Soc. Am.* **107** 2272
[20] Chomas J E, Dayton P, Allen J, Morgan K, Ferrara K W 2001 *IEEE Trans. Ultrason. Ferr.* **48** 232
[21] Tu J, Swalwell J E, Giraud D, Cui W C, Chen W Z, Matula T J 2011 *IEEE Trans. Ultrason. Ferr.* **58** 955
[22] Morgan K E, Allen J S, Dayton P A, Chomas J E, Klibanov A L, Ferrara K W 2000 *IEEE Trans. Ultrason. Ferr.* **47** 1494
[23] Chatterjee D, Sarkar K 2003 *Ultrasound Med. Biol.* **29** 1749
[24] Sarkar K, Shi W T, Chatterjee D, Forsberg F 2005 *J. Acoust. Soc. Am.* **118** 539
[25] Doinikov A A, Dayton P A 2007 *J. Acoust. Soc. Am.* **121** 3331
[26] Sijl J, Dollet B, Ouvervelde M, Garbin V, Rozendal T, De Jong N, Lohse D, Versluis M 2010 *J. Acoust. Soc. Am.* **128** 3239
[27] Emmer M, Van Wamel A, Goertz D E, De Jong N 2007 *Ultrasound Med. Biol.* **33** 941
[28] Viti J, Mori R, Guidi F, Versluis M, De Jong N, Tortoil P 2012 *IEEE Trans. Ultrason. Ferr.* **59** 2818

[29] Van der Meer S M, Marmottant P G, Hilgenfeldt S, Versluis M, Lohse D, Chin C T, Bouakaz A, Mastik F, Emmer M 2005 *2005 IEEE Ultrasonics Symposium* **1-4** 974

[30] De Jong N, Emmer M, Chin C T, Bouakaz A, Mastik F, Lohse D, Versluis M 2007 *Ultrasound Med. Biol.* **33** 653

[31] Sijl J, Overvelde M, Dollet B, Garbin V, De Jong N, Lohse D, Versluis M 2011 *J. Acoust. Soc. Am.* **129** 1729

[32] Emmer M, Van Wamel A, Goertz D E, Versluis M, De Jong N 2006 *2006 IEEE Ultrasonics Symposium* **1-5** 1545

[33] Overvelde M, Garbin V, Sijl J, Dollet B, De Jong N, Lohse D, Versluis M 2010 *Ultrasound Med. Biol.* **36** 2080

[34] Hay T A, Ilinskii Y A, Zabolotskaya E A, Hamilton M F 2013 *J. Acoust. Soc. Am.* **134** 1454

[35] Shams M M, Dong M Z, Mahinpey N 2014 *Aiche J.* **60** 2660

[36] Shen Y Y, Longo M L, Powell R L 2008 *J. Colloid Interf. Sci.* **327** 204

[37] Faez T, Emmer M, Docter M, Sijl J, Versluis M, De Jong N 2011 *Ultrasound Med. Biol.* **37** 958

[38] Van der Meer S M, Dollet B, Voormolen M M, Chin C T, Bouakaz A, De Jong N, Versluis M, Lohse D 2007 *J. Acoust. Soc. Am.* **121** 648

[39] Marmottant P, Van der Meer S, Emmer M, Versluis M, De Jong N, Hilgenfeldt S, Lohse D 2005 *J. Acoust. Soc. Am.* **118** 3499

[40] Doinikov A A, Haac J F, Dayton P A 2009 *Ultrasonics* **49** 269

[41] De Jong N, Emmer M, Van Wamel A, Versluis M 2009 *Med. Biol. Eng. Comput.* **47** 861

[42] Guo X S, Li Q, Zhang Z, Zhang D, Tu J 2013 *J. Acoust. Soc. Am.* **134** 1622

[43] Dayton P A, Morgan K E, Klibanov A L, Brandenburger G H, Ferrara K W 1999 *IEEE Trans. Ultrason. Ferr.* **46** 220

[44] Matula T J, Swalwell J, Tu J, Cui W C, Chen W Z 2011 *IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS)* Orlando, FL, USA, October 18–21, 2011 p156

[45] Tu J, Guan J F, Qiu Y Y, Matula T J 2009 *J. Acoust. Soc. Am.* **126** 2954

[46] Wu J, Nyborg W L 2008 *Adv. Drug Deliver. Rev.* **60** 1103

[47] Kobayashi N, Yasu T, Yamada S, Kudo N, Kuroki M, Kawakami M, Miyatake K, Saito M 2002 *Ultrasound Med. Biol.* **28** 949

[48] Maruvada S, Hynynen K 2004 *Ultrasound Med. Biol.* **30** 67

[49] Feril L B, Kondo T, Zhao Q L, Ogawa R, Tachibana K, Kudo N, Fujimoto S, Nakamura S 2003 *Ultrasound Med. Biol.* **29** 331

[50] Yu H, Xu L 2014 *J. Control. Release* **174** 151

[51] Miller D L, Thomas R M 1995 *Ultrasound Med. Biol.* **21** 1059

[52] Flynn H G, Church C C 1988 *J. Acoust. Soc.* **84** 985

[53] Newman C, Bettinger T 2007 *Gene Ther.* **14** 465

[54] Chen S Y, Shohet R V, Bekeredjian R, FrenkelP, Grayburn P A 2003 *J. Am. Coll. Cardiol.* **42** 301

[55] Sheyn D, Kimelman-Bleich N, Pelled G, Zilberman Y, Gazit D, Gazit Z 2008 *Gene Ther.* **15** 257

[56] Duvshani-Eshet M, Benny O, Morgenstern A, Machluf M 2007 *Mol. Cancer Ther.* **6** 2371

[57] Duvshani-Eshet M, Machluf M 2007 *Cancer Gene Ther.* **14** 306

[58] Collins C G, Tangney M, Larkin J O, Casey G, Whelan M C, Cashman J, Murphy J, Soden D, Vejda S, Mckenna S, Kiely B, Collins J K, Barrett J, Aarons S, O'Sullivan G C 2006 *Cancer Gene Ther.* **13** 1061

[59] Craig R, Cutrera J, Zhu S, Xia X, Lee Y H, Li S 2008 *Mol. Ther.* **16** 901

[60] Marston P L 1991 *Appl. Optics* **30** 3479

[61] Bohren C F, Huffman D R 1998 *Absorption and scattering of light by small particles* (Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH)

[62] Paul S, Katiyar A, Sarkar K, Chatterjee D, Shi W T, Forsberg F 2010 *J. Acoust. Soc. Am.* **127** 3846

[63] Tsiglifis K, Pelekasis N A 2008 *J. Acoust. Soc. Am.* **123** 4059

[64] Li Q, Matula T J, Tu J, Guo X S, Zhang D 2013 *Phys. Med. Biol.* **58** 985

[65] Chang P P, Chen W S, Mourad P D, Poliachik S L, Crum L A 2001 *IEEE Trans. Ultrason. Ferr.* **48** 161

[66] Chen W S, Matula T J, Brayman A A, Crum L A 2003 *J. Acoust. Soc. Am.* **113** 643

[67] Tu J, Matula T J, Brayman A A, Crum L A 2006 *Ultrasound Med. Biol.* **32** 281

[68] Apfel R E, Holland C K 1991 *Ultrasound Med. Biol.* **17** 179

[69] Deng C X, Xu Q H, Apfel R E, Holland C K 1996 *Ultrasound Med. Biol.* **22** 939

[70] Deshpande M C, Prausnitz M R 2007 *J. Control. Release* **118** 126

[71] Mitragotri S 2005 *Nat. Rev. Drug Discov.* **4** 255

[72] Tsivgoulis G, Alexandrov A V 2007 *Neurotherapeutics* **4** 420

[73] Miller D L, Pislaru S V, Greenleaf J E 2002 *Somat Cell Mol Genet* **27** 115

[74] Qiu Y, Luo Y, Zhang Y, Cui W, Zhang D, Wu J, Zhang J, Tu J 2010 *J. Control. Release* **145** 40

[75] Zhang C B, Cao H L, Li Q, Tu J, Guo X S, Liu Z, Zhang D 2013 *Ultrasound Med. Biol.* **39** 161

[76] Park J, Fan Z Z, Deng C X 2011 *J. Biomech.* **44** 164

[77] Ohl C D, Wolfrm B 2003 *Bba-Gen. Subjects* **1624** 131

[78] Qiu Y Y, Zhang C B, Tu J, Zhang D 2012 *J.Biomech* **45** 1339

[79] Tran T A, Roger S, Le Guennec J Y, Tranquart F, Bouakaz A 2007 *Ultrasound Med. Biol.* **33** 158

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Mechanism and applications of the nonlinear dynamic response to ultrasound contrast agent microbubbles*

Yu Jie[1)2)] Guo Xia-Sheng[1)] Tu Juan[1)†] Zhang Dong[1]

1) (*Institute of Acoustics, Key Laboratory of Modern Acoustics (MOE), School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

2) (*Jiangsu Province Hospital of TCM, Nanjing 210029, China*)

(Received 5 January 2015; revised manuscript received 10 February 2015)

Abstract

Ultrasound contrast agent (UCA) refers to the agent that has specific acoustic properties to enhance the contrast in ultrasound imaging by composition of gas-filled microbubbles with micrometer-diameters. In a diagnostic ultrasound field, microbubbles in fluid create an acoustic impedance mismatch between fluid and surrounding tissue to increase the reflection of sound and achieve a better contrast. Ongoing developments improve diagnostic possibilities of UCA remarkably, whereas their potential therapeutic applications have also been investigated for a couple of decades. The nonlinear response of UCA microbubbles has clinical relevance from both diagnostic and therapeutic perspectives. The aim of this review is to introduce the latest research progress of our group regarding the mechanism and applications of the nonlinear dynamic response to UCA, which include (1) an all-in-one solution characterizing coated bubble parameters with the help of the light scattering technique and flow cytometry, which makes it possible to quickly integrate the size distribution with dynamic motions of thousands of microbubbles and easily verify the validities of different shelled bubble dynamic models; (2) the development of a new bubble dynamics model that takes into account both nonlinear shell elasticity and viscosity, which can not only be capable of simulating the "compression-only" behavior of microbubbles excited by large amplitude ultrasound but also eliminate the dependence of bubble shell parameters on bubble size; (3) the estimation of UCA inertial cavitation thresholds of two types of commercial UCA microbubbles (viz. , SonoVue microbubbles coated with lipid shells and KangRun microbubbles coated with albumin shells) and the evaluation of the relationship between microbubble inertial cavitation thresholds and their shell parameters; and (4) the researches of DNA transfection efficiency and the reduction of cytotoxicity in gene delivery facilitated by UCA excited by 1-MHz focused ultrasound pulses, and the results indicate that the measured DNA transfection efficiency and sonoporation pore size generally increase with the enhancement of inertial cavitation dose, while the cell viability decreases linearly with the increase of International Classification of Diseases (ICD). These studies are of significance for better understanding the mechanism of ultrasound-induced microbubble nonlinear dynamics and investigating the effective quantification technique for microbubble cavitation activity, which are important for further optimizing therapeutic ultrasound effects and avoiding the side-effects.

Keywords: ultrasound contrast agent microbubbles, nonlinear responses, inertial cavitation, gene/drug delivery

PACS: 43.35.Ei, 43.80.Vj **DOI:** 10.7498/aps.64.094306

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2011CB707900), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61072027, 81127901, 81227004, 11374155, 11174141, 11274170, 11474001, 11474161), and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2012AA022702).

† Corresponding author. E-mail: juantu@nju.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

铁基超导体 $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ 表面隧道谱的研究

杜增义 方德龙 王震宇 杜冠 杨雄 杨欢 顾根大 闻海虎

Investigation of scanning tunneling spectra on iron-based superconductor $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$

Du Zeng-Yi Fang De-Long Wang Zhen-Yu Du Guan Yang Xiong Yang Huan Gu Gen-Da Wen Hai-Hu

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 097401 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.097401
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097401
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

辅助永磁体磁化方式对单畴GdBCO超导块材捕获磁场分布及其磁悬浮力的影响
The effect of additional permanent magnet magnetizing methods on magnetic field distribution and the levitation force of single domain GdBCO bulk superconductor
物理学报.2013, 62(22): 227401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227401

MgB_2 超导膜的厚度与其 J_c(5K,0T) 的关系
Thickness dependence of critical current density in MgB_2 films fabricated by hybrid physical-chemical vapor deposition
物理学报.2013, 62(19): 197401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.197401

Au-Si-Au结点电子输运性质的第一性原理计算
First-principles calculations of the electronic transport in Au-Si-Au junctions
物理学报.2013, 62(10): 107401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.107401

辅助永磁体的引入方式对单畴GdBCO超导块材磁场分布及其磁悬浮力的影响
The effects of magnetization methods with additional permanent magnet on the magnetic field distribution and levitation force of single domain GdBCO bulk superconductor
物理学报.2012, 61(13): 137401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.137401

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

铁基超导体$FeSe_{0.5}Te_{0.5}$表面隧道谱的研究*

杜增义[1)] 方德龙[1)] 王震宇[2)] 杜冠[1)] 杨雄[1)] 杨欢[1)†]
顾根大[3)] 闻海虎[1)‡]

1) (人工微结构科学与技术协同创新中心, 固体微结构国家实验室, 南京大学物理学院, 南京 210093)

2) (中国科学院物理研究所超导国家重点实验室, 北京 100190)

3) (美国布鲁克海文国家实验室凝聚态物理和材料科学系, 美国 纽约 11973-5000)

(2015年1月28日收到; 2015年3月19日收到修改稿)

用扫描隧道显微镜/谱仪仔细研究了铁基超导单晶$FeSe_{0.5}Te_{0.5}$样品的表面形貌和隧道谱, 测量到了清晰的表面原子形貌和在空间比较稳定的隧道谱结构. 在样品中测量的隧道谱零能态密度比较高, 说明样品里面有比较强的非弹性准粒子散射. 在正能5 mV附近有个较大的背景鼓包, 这一背景在很高温度也未消失. 空间中Se和Te集中的位置会带来高能背景的变化, 超导能隙附近谱的形状大致相同. 较强的非弹性准粒子散射破坏了超导的准粒子散射, 因此没有在二维微分电导图中发现超导准粒子相干散射的特征亮斑.

关键词: 铁基超导体, 扫描隧道谱, 非常规超导电性

PACS: 74.55.+v, 74.25.–q, 74.70.Xa **DOI:** 10.7498/aps.64.097401

1 引 言

自2008年F掺杂的LaFeAsO被发现26 K超导电性后[1], 铁基超导迅速成为凝聚态物理的前沿研究热点. 通过元素的掺杂和替换铁基超导体的转变温度(superconducting critical temperature, T_c)迅速提高并突破了麦克米兰极限, 其最高超导转变温度为56 K[2,3], 使铁基超导体成为继铜氧化物高温超导体后的第二类高温超导体[4,5]. 由于铁基超导体与铜氧化物超导体都具有相似的准二维层状结构以及与反铁磁邻近的相图[6–9], 因此铁基家族成为研究非常规超导体的平台. 铁基超导体母体不超导, 而电阻表现为坏金属行为[10], 反铁磁序与超导在欠掺杂区共存或竞争[11–13], 反铁磁相消失的掺杂点在零温可能存在量子临界[10], 存在电子态向列相[14]以及铁基超导体自身的电子结构等[4,7–9]特点使得该超导体有着丰富的物理内涵. 铁基超导体内超导电性的起源不同于常规金属或合金超导体的电声子相互作用, 而自旋反铁磁涨落被认为起到了至关重要的作用[15], 但是实验上缺乏明确的证据. 了解铁基超导体的电子如何形成库珀对, 对于全面理解和解决高温超导机理问题有重要参考价值. 原则上, 只要知道了超导波函数的对称性, 就能准确预测超导体的很多物理性质. 目前, 铁基超导体有两种主流配对模式, 一种是基于磁关联的S± 超导配对形式[16], 另一种是基于轨道涨落的S++超导配对形式[17]. 我们先前通过Cu掺杂的$NaFe_{0.96}Co_{0.03}Cu_{0.01}As$样品, 用磁化测量确定了掺杂的Cu杂质为非磁性或磁性很弱的杂质, 并用扫描隧道显微镜发现了Cu杂质的位置, 隧道谱显示Cu杂质可以压制超导相干峰并诱导出能隙内束缚态, 这与S± 模型的预期结果一致, 为铁基超导配对的S± 模型提供了坚实的证据[18].

铁基超导体家族成员众多, 总体来说可按

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CBA00102)、国家自然科学基金(批准号: 11374144)和美国能源部材料科学与工程学部基础能源科学办公室(项目合同号: DE-AC02-98CH10886)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: huanyang@nju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: hhwen@nju.edu.cn

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

照化学配比分为五大类: 11体系如FeSe, 111体系如LiFeAs, 122体系如$BaFe_2As_2$系列、1111体系如$LaFe_2AsO_2$[4,7–9] 和其他复杂结构, 如Sr_2VO_3FeAs等[19]. 这些材料的共同点是均为层状结构, 都包含FeX层 (X = As, P; Se, Te), 超导发生在FeX层. 不超导的$Fe_{1+y}Te$单晶作为11体系母体, 属于铁基超导体中关联最强的材料之一, 因此是联系铁基超导体与铜氧化物超导体的关键, 其特殊的双共线反铁磁序[20]丰富了铁基超导体的磁结构, 并为铁基超导体的机理研究提供线索; 而超导的FeSe单晶由于组分简单无插层, 单层FeSe薄膜超导临界转变温度甚至超过了50 K[21,22], 而且从相图上看没有磁相变只有从四方相到正交相的结构相变, 对于我们理解反铁磁序与超导电性的关系提供了一个重要研究平台, 并一直得到广泛的关注[23]. 从FeTe单晶出发掺杂50%的Se得到$FeSe_{0.5}Te_{0.5}$材料, 该材料对于研究铁基超导体机理至关重要并取得了一系列进展. 2010年, Liu等[24]利用输运测量和中子散射等方法确立了FeSeTe单晶的相图. 同年, Hanaguri等[25]在FeSeTe单晶上突破性地利用扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscopy, STM) 获得了超导准粒子相干图像, 并利用其在磁场下的变化特征证明了该体系超导电子的配对态为S± 态. 最近, Lin等[26]利用STM在FeSeTe单晶中测量了孪晶附近结构畸变与超导电性的关系; 而Yin等[27]详细测量了FeSeTe系统中间隙铁对超导电性的影响, 并在间隙铁处观测到非常稳定的零能束缚态, 对研究超导电性的机理提出了的新的挑战.

2 样品制备及实验方法

本实验中所研究的$FeSe_{0.5}Te_{0.5}$单晶样品是用单向固化法 (unidirectional solidification method) 生长的[28], 烧结材料的名义组分没有含有过量铁, 烧结的样品成亮黑色. 单晶样品的低温磁化标定测量是在Quantum Design公司生产的SQUID-VSM中进行的. 图1显示了在外加磁场为20 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m) 时在零场冷测量条件下所测量到的体积磁化率随温度上升的转变曲线, 从中可以判断样品的超导转变温度约为13.5 K. 因为样品比较薄, 所以样品的退磁因子相对较大, 测量得到低温下的体积磁化率数值较大.

扫描隧道显微镜和扫描隧道谱仪 (scanning tunneling spectroscopy, STS) 实验是在超高真空、极低温 (^{4}He减压降温最低温度约为1.7 K)、高磁场 (最高磁场为11 T) 的扫描隧道显微镜USM-1300(Unisoku Co., Ltd.) 中进行的. 准备好的样品室温下在STM的超高真空环境即小于2×10^{-10} Torr (1 Torr = 1.33322×10^2 Pa) 压强下进行解理, 获得干净和平整的表面. 解理后的样品被迅速传递到STM测量头中并降温到测量温度. 在本文报道的所有实验中, STM 测量所使用的针尖是铂铱合金材料的. 表面的形貌图像一般是在偏置电压 (bias voltage, $V_{\rm bias}$) 为50 mV、隧道电流 (tunneling current, $I_{\rm t}$) 为 50 pA 的条件下测量的. 当针尖在样品上表面进行扫描时, 反馈电路快速调节加在Z方向压电陶瓷管上的电压来调整针尖和样品的距离z, 使得电流稳定在预设值$I_{\rm t}$. 针尖的高度作为(x, y)的函数被记录下来, 获得恒流形貌图像. 在隧道谱测量中, 使用0.5 mV, 987.5 Hz的交流信号加到直流偏置电压$V_{\rm bias}$并输入到样品中, 用这样的锁相放大技术来测量微分电导$({\rm d}I/{\rm d}V)$隧道谱以减少测量噪音. 另外, 将STM的实空间扫描能力和测量隧道微分电导谱的功能结合起来, 可进行微分电导空间成像, 它的具体做法是把样品的某个区域划分成为一定的网格, 针尖在每个格点上按照$V_{\rm bias}$和$I_{\rm t}$的设定值由反馈电路稳定针尖的高度, 然后断开反馈采集该点设定能量范围内的微分电导${\rm d}I/{\rm d}V$数值. 采集完毕后, 反馈电路恢复工作, 针尖移动到下一个格点重复上述测量, 这样测量得到微分电导随空间变化的图像. 测量时选取一定的偏置电压 (电子能量), 就可以得到该能量下电子态密度的空间分布图, 称为微分电导图 (${\rm d}I/{\rm d}V$ mapping). 这是实空间电子结构十分重要的信息, 通过对比不同能量的成像还可以表征实空间电子

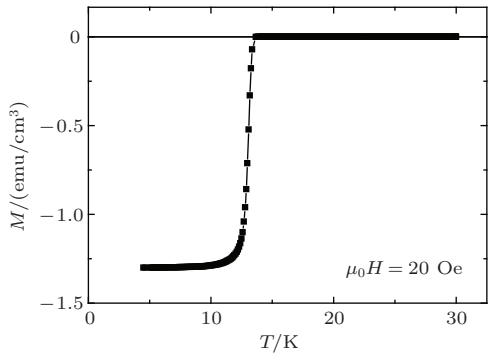


图1 $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$样品在20 Oe外加磁场零场冷条件下的体积磁化率随温度变化曲线

Fig. 1. Temperature dependence of volume magnetization of the $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ single crystal after zero-field cooling at the magnetic of 20 Oe.

态的分布随能量的演变. 对微分电导图进行傅里叶变化, 可以得到动量空间中关于散射波矢 $\boldsymbol{q}$ 的信息[29].

3 扫描隧道显微镜/谱仪测量结果

图2 (a) 显示了用STM测量解理后的样品表面, 得到的原子级分辨的图像. 该形貌与以前文献报道的测量结果一致[25−27], 整个视野范围内为规则的正方晶格, 其周期长度 a_0 约为3.73±0.03 Å, 与该材料Se/Te之间的晶格常数3.78 Å相对应, 而且根据晶格结构该材料的解理面应该为Se/Te面. 在图1 (a) 中取一小块并放大在图1 (b) 中, 可以看到表面的原子分两种, 一种相对较高在图中相对较亮, 另一种相对较低在图中相对较暗, 两者都在周期性的晶格格点位置. 通过图1 (c) 的高度量化分析发现这两者之间的高度差距约为0.35 Å, 这可能是解理表面上相对较大的Te原子和相对较小的Se原子因为大小不一致导致的高度差别. 另外, 在样品表面并没有观测到过量的铁原子的杂质, 在所有表面形貌测量过程中很少测量到表面的杂质原子, 这可能是因为在样品制备过程中铁的名义组分并未过量.

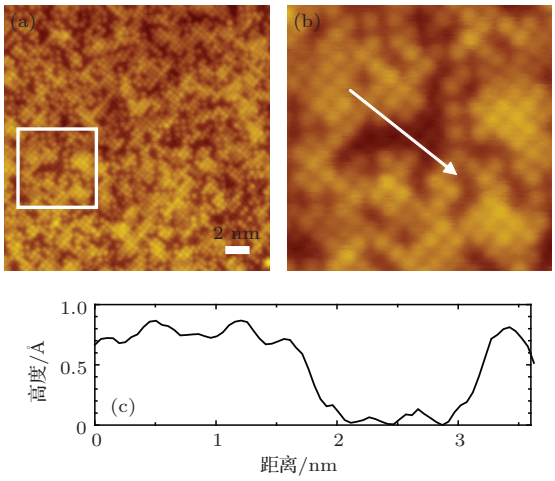


图2 $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ 样品表面高分辨原子形貌图 (a) 22 nm × 22 nm范围内原子分辨的形貌图(测量条件 $V_{\rm bias}=50$ mV, $I_{\rm t}=50$ pA); (b) 图(a)形貌图中方框部分放大; (c) 沿图(b)中白色箭头样品表面高度随距离的变化曲线

Fig. 2. High-resolution topography on $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ single crystal (a) Topography in a region of 22×22 nm^2 (tunneling condition $V_{\rm bias}=50$ mV, $I_{\rm t}=50$ pA); (b) An enlarged image of the area in the white square of (a); (c) The spatial dependence of height measured along the white arrow shown in (b).

进一步, 对于样品表面的隧道谱进行了测量, 图3 (b) 显示了典型的一条隧道谱, 它的测量温度1.7 K远小于样品的 $T_{\rm c}$, 但是零能处的态密度较大, 只下降到正常态的40% 左右. 先前其他小组数据[25]显示在同种样品超导态的隧道谱在零能及附近显示了零微分电导值, 证明在能隙内大部分电子都配对凝聚, 零能附近没有自由电子态密度, 相应的谱形表现出了S波的能隙特性. 而图3 (b) 由于材料散射较强, 使得隧道谱展宽, 无法判定超导能隙函数的对称形式. 通过在不同气氛下对样品进行退火处理, 能够改善样品的超导转变质量[30], 本文使用的样品虽然没有观测到多余间隙铁的存在, 但是样品的超导质量和参考文献比还有待提高, 可能是因为样品不够纯净, 表面散射势太大, 导致超导谱的结构被抹平. 测量的数据显示超导的两个相干峰分别在 −2.5 mV和3 mV的位置, 两个峰位置的不对称可能是由很不对称的背景所引起. 取相干峰位置差5.5 mV作为超导能隙 2Δ, 得到该超导体的BCS耦合常数 $2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c}=4.9$, 其中 $k_{\rm B}$ 为玻尔兹曼常数, 大于BCS弱耦合理论所预言的3.5. 但考虑到隧道谱零能态密度比较高, 因此展宽效应会使得隧道谱的相干峰位置大于其实际能隙值, 而先前的实验得到的能隙差约为3—3.4 mV[25−27], 因此本实验用相干峰确定的能隙值略偏大. 另外本实验测量的相干峰相对较宽, 有可能是 α 带和 β 带的这两个能带对应的不同能隙相干峰结合在一起所导致的宽峰. 在测量的样品表面形貌图3 (a) 中选取三个比较典型的位置C, D和E进行变温隧道谱测量, 其中C为较普通点, D为高度较低的点, E为高度较高的点, 谱线结果如图3 (c), (d) 所示. 可以看到, 无论在比较高的位置还是比较低的位置, 超导态的隧道谱主要特征都未有很大改变, 均有两个可见的相干峰, 三个点超导态正能量的相干峰宽度和高度要大于负能量的相干峰, 位置较高的E点负能相干峰特别弱. 随着温度升高相干峰逐渐减弱, 零能态密度进一步提高, 接近 $T_{\rm c}$ 可以发现在+4 mV左右看到一个较大的鼓包背景, 这一背景一直延伸到29 K这一两倍于 $T_{\rm c}$ 的温度也并未有明显变化. 出现在正能的背景鼓包增加了两个相干峰的不对称性, 而且这个背景鼓包随温度变化不大, 能够到存在于很高的温度. 铁基不同体系的很多材料中均表现出类似于鼓包的不对称背景, 例如在 $NaFe_{1-x}Co_xAs$ 材料中正常态背景不对称, 在负能量 −5 meV附近出现一个鼓包, 该鼓包直到55 K左右才消失[31], 它的存在使得超导隧道谱曲线即

使扣除高温背景后也很难用Dynes模型来完全拟合; 在同样的Co掺杂体系内, 清华大学小组也探测到了类似的鼓包并解释为过掺样品中出现的赝能隙行为[32]. 在本实验中, 测量到的样品鼓包背景更大, 这也可能是该样品超导谱零能态密度比其他实验发现的值较高的原因. 这个鼓包背景和我们前期在$NaFe_{0.096}Co_{0.03}Mn_{0.01}As$样品表面发现的磁性杂质的近藤效应所表现出来Fano 型的谱形有些类似[33], 这个鼓包背景也有可能有磁性的起源.

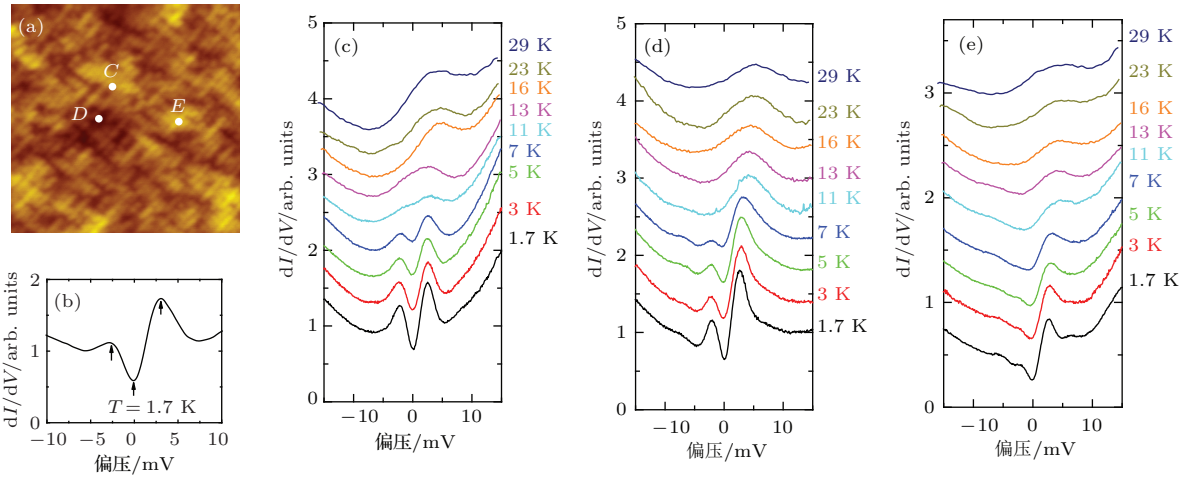


图3 $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$单晶表面不同区域的升温谱 (a) 14 nm × 14 nm范围内表面形貌图(测量条件V_{bias} = 50 mV, I_t = 50 pA); (b) $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$样品表面的典型超导隧道谱; (c)—(e) 在图(a)中所标示的三个区域C, D和E分别测量的隧道谱随温度的变化, 除最低1.7 K外其他温度曲线均做平移以更好地显示数据

Fig. 3. STS spectra and their temperature dependence (a) Topography in a region of 14 × 14 nm^2 (tunneling condition V_{bias} = 50 mV, I_t = 50 pA); (b) A typical spectrum on the surface of $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$; (c)–(e) The evolutions of the STS spectra with temperature increased from 1.7 K to 29 K at three different areas marked as C, D and E in (a), and the STS spectra are off-set for clarity.

进一步, 对于样品表面的隧道谱进行了系统测量, 图4(b)和(c)分别显示了不同电压扫描范围沿着图4(a)中箭头所指的方向均匀间隔测量的隧道谱. 可以发现, 超导能隙和谱线大致形状并不随Se或者Te所造成的高度不一致而有较大的变化, 但零能态密度、负能相干峰有比较明显的变化. 在一些位置, 如图4(b)最上面蓝色箭头所指的一些隧道谱在负能峰值约−5 mV的位置, 能发现一个宽的峰, 这可能和在$Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$和$NaFe_{1-x}Co_xAs$材料中发现的玻色模[34]比较一致, 在正能方向, 玻色模所在的能量处有较大的相干峰以及鼓包背景, 所以并不能很好地鉴别. 如果取这个负能峰的左边上升沿能量约7.5 mV和样品的超导能隙约为2 mV, 计算出两者的差即玻色模能量Ω约为5.5 meV, 计算得到的比值$\Omega/k_BT_c \approx 4.7$, 和先前得到的统一的线性系数4.3比较接近[34]. 随着箭头所指的方向, 超导相干峰逐渐减弱, 上面观测到负能的玻色模也有一定的减弱直至消失, 这也进一步验证了它和超导之间的密切关系. 在图4(c)所示的高能量谱中, 可以看到较大的V形背景, 这一背景在Te原子比较集中的亮区域和Se原子比较集中的较暗区域有一定的区别, 我们取出其中两个特征点及Se原子比较集中位置较低的A点和Te原子比较集中位置较高的B点, 可以发现高能谱线有很大的区别, 而且差别保持到±300 mV以上, 可能是由两者电子态有轻微的差别所造成的.

为了获得电子配对形式的信息, 我们进一步测量了样品的微分电导在空间的分布图像. 在图5(a)所示的13 nm × 13 nm范围内, 选取如图2(b)的三个黑色箭头所指在两个相干峰以及零能位置, 我们测量了微分电导谱的二维图像, 如图5(b), (d)所示. 在图中, 我们没有发现如前期Hanaguri 等发现的较为明显的散射波[25]. 通过傅里叶变换, 我们得到了形貌和微分电导图的傅里叶变化结果图, 如图5(e)—(h)所示, 在微分电导傅里叶变化图中, 除了傅里叶变换得到的中间亮斑以及和形貌图像中布拉格点相同位置处很弱的小亮点, 也未得到很明显的并与相关散射波矢匹配的亮斑. 回到我们得到的超导隧道谱, 零能态密度非常高, 证明样品中的某些破坏超导的其他散射和展宽效应非常强, 可能导致了与超导相关的动量空间的准粒子相干散射被其他散射抹平, 使得我们未得到更多的超导配对相关的散射信息.

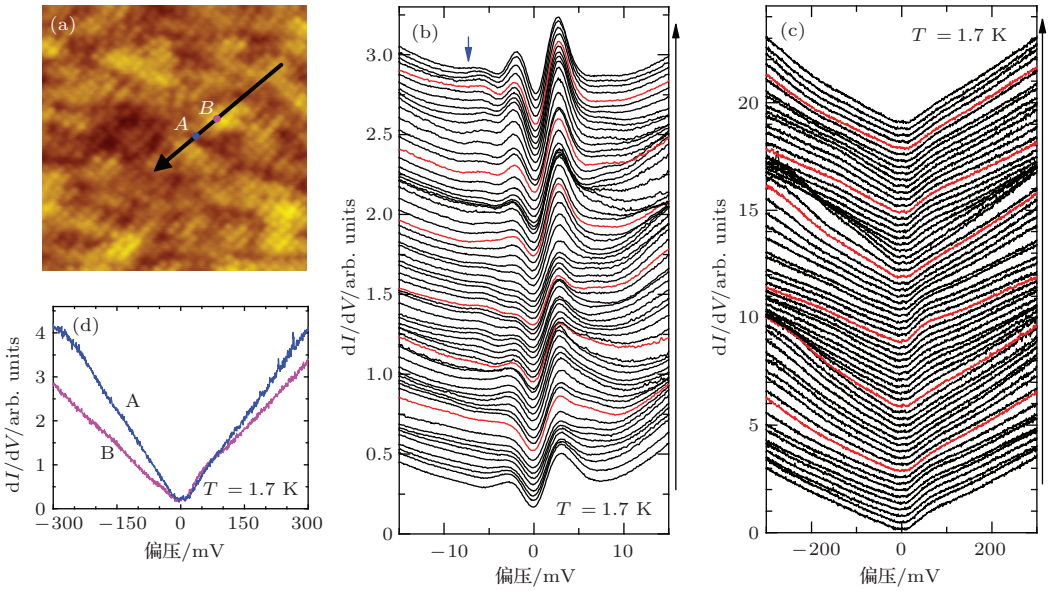


图 4 $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ 单晶表面隧道谱的空间变化 (a) 13 nm × 13 nm 范围内表面形貌图 (测量条件 V_{bias} = 50 mV, I_t = 50 pA); (b), (c) 沿图 (a) 中黑色箭头所测的扫描隧道谱; (d) 亮区和暗区 (如图 (a) 中所示) 的高温谱对比

Fig. 4. STS spectra and their space dependence (a) Topography in a region of 13 × 13 nm^2(tunneling condition V_{bias} = 50 mV, I_t = 50 pA); (b), (c) The evolution of the STS spectra along the black arrow marked in (a); (d) Comparison of the STS spectra measured on the dark and bright areas marked as dots in (a).

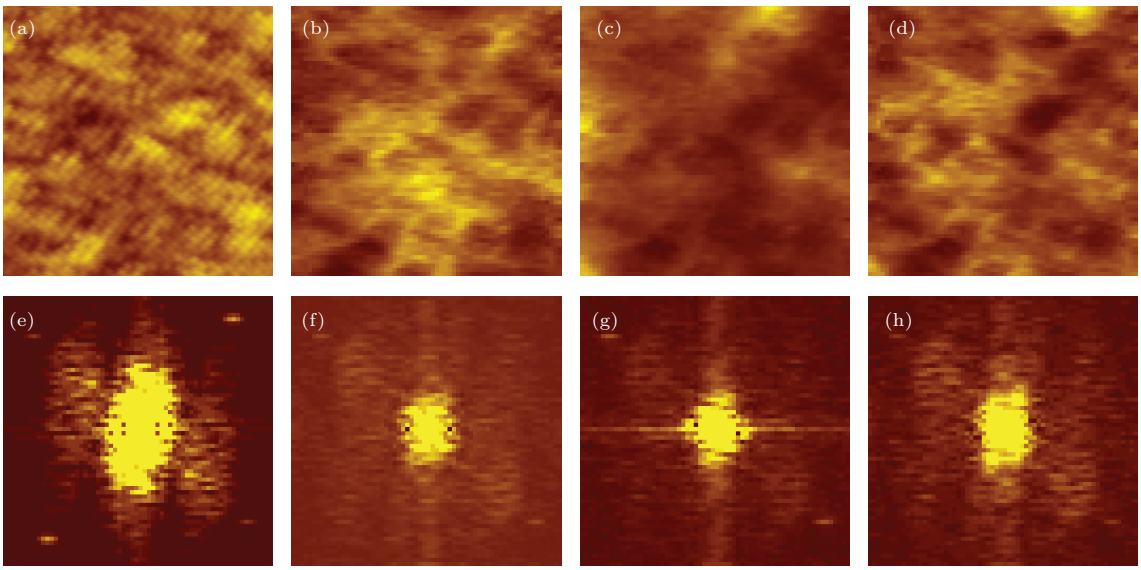


图 5 微分电导谱图以及它们的傅里叶变换 (a) 13 nm × 13 nm 范围内表面形貌图 (测量条件 V_{bias} = 50 mV, I_t = 50 pA); (b)—(d) 在图 (a) 所示区域分别在 3 mV, 0 mV, −2.5 mV 测量的微分电导谱图; (e)—(h) 形貌图和微分电导谱图的傅里叶变换图像

Fig. 5. Real-space differential conductance mapping and their Fourier transforms (a) Topography in a region of 13 × 13 nm^2 (tunneling condition V_{bias} = 50 mV, I_t = 50 pA); (b)–(d) dI/dV maps on the region shown in (a) measured at bias voltage of 3 mV, 0 mV, −2.5 mV, respectively; (e)–(h) The Fourier transformation results on the topography and dI/dV maps of (a)–(d).

4 结 论

本文用扫描隧道显微镜 / 扫描隧道谱仪研究了 $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ 超导单晶的表面原子形貌和超导隧道谱. 在解理表面清晰观测到了 Se 原子和 Te 原子组成的正方点阵的结构, 并且测量到了超导的隧道谱, 超导谱形在实空间分布比较一致, 正能的鼓包背景影响了超导相干峰的不对称性, 这个背景保持存在到了超导临界温度以上很高的温度. 在有些超导谱比较好的位置发现了玻色模, 其能量和超导临

界温度的比值和前期对铁基超导体的总结规律比较一致. Se原子或Te原子集中的地方隧道谱的主要差别在高能部分的斜率. 因为样品零能态密度较大, 其他散射破坏了超导准粒子相干散射, 因此未在二维微分电导图中获得超导配对相关信息.

参考文献

[1] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Ame. Chem. Soc.* **130** 3296

[2] Ren Z A, Lu W, Yang J, Yi W, Shen X L, Li Z C, Che G C, Dong X L, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2215

[3] Chen X H, Wu T, Wu G, Liu R H, Chen H, Fang D F 2008 *Nature* **453** 761

[4] Jiang H, Sun Y L, Xu Z A, Cao G H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 087410

[5] Luo H Q 2014 *Physics* **43** 430 (in Chinese) [罗会仟 2014 物理 **43** 430]

[6] Scalapino D J 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1383

[7] Wen H H, Li S L 2011 *Annu. Rev. Condens.Matter Phys.* **2** 121

[8] Stewart G R 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1589

[9] Zhao Z X, Yu L 2013 *Basic research on the physical properties of iron-based superconductor* (Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers) p163 (in Chinese) [赵忠贤, 于渌 2013 铁基超导体物性基础研究 (上海: 上海科学技术出版社) 第163页]

[10] Shen B, Yang H, Wang Z S, Han F, Zeng B, Shan L, Ren C, Wen H H 2011 *Phy. Rev. B* **84** 184512

[11] Cai P Zhou X D, Ruan W, Wang A F, Chen X H, Lee D H, Wang Y Y 2013 *Nature Commun* **4** 1596

[12] Zhou X D, Cai P, Wang Y Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 087413

[13] Yi M Zhang Y, Liu Z K, Ding X X, Chu J H Kemper A F, N. Plonka N Moritz B, Hashimoto M, Mo S K, Hussain Z, Devereaux T P Fisher I R, Wen H H, Shen Z X Lu D H 2013 *Nature Common.* **5** 3711

[14] Fernandes R M, Chubukov A V Schmalian J 2014 *Nature Phys.* **10** 97

[15] Yu S L and Li J X 2013 *Chin. Phys. B* **22** 087411

[16] Mazin I I, Singh D J, Johannes M D, Du M H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 057003

[17] Kuroki K, Onari S, Arita R, Usui H, Tanaka Y, Kontani H, Aoki H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 087004

[18] Yang H, Wang Z Y, Fang D L, Deng Q, Wang Q H, Xiang Y Y, Yang Y, Wen H H 2013 *Nature Common.* **4** 2749

[19] Zhu X Y, Han F, Mu G, Cheng P, Shen B, Zeng B, Wen H H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 220512

[20] Bao W, Qiu Y, Huang Q, Green M A, Zajdel P, Fitzsimmons M R, Zhernenkov M, Chang S, Fang M H, Qian B, Vehstedt E K, Yang J H, Pham H M, Spinu L, Mao Z Q 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 247001

[21] Wang Q Yan, Li Z, Zhang W H, Zang Z C, Zhang J S, Li W, Ding H, Ou Y B, Deng P, Chang K, Wen J, Song C L, He K, Jia J F, Ji S H, Wang Y Y, Wang L L, Chen X, Ma X C, Xue Q K 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402

[22] Zhang W H, Sun Y, Zhang J S, Li F S, Guo M H, Zhao Y F, Zhang H M, Peng J P, Xing Y, Wang H C, Fujita T, Hirata A, Li Z, Ding H, Tang C J, Wang M, Wang Q Y, He K, Ji S H, Chen X, Wang J F, Xia Z C, Li L, Wang Y Y, Wang J, Wang L L, Chen M W, Xue Q K, Ma X C 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 017401

[23] Kasahara S, Watashige T, Hanaguri T, Kohsaka Y, Yamashita T, Shimoyama Y, Mizukami Y, Endo R, Ikeda H, Aoyama K, Terashima T, Uji S, Wolf T, Hilbert von Löhneysen H V, Shibauchi T, Matsuda Y 2014 *PNAS* **111** 16309

[24] Liu T J, Hu J, Qian B, Fobes D, Mao Z Q, Bao W, Reehuis M, Kimber S A J Prokeš K Matas S, Argyriou D N, Hiess A, Rotaru A, Pham H, Spinu L, Y. Qiu Y Thampy V, Savici A T, Rodriguez J A Broholm C 2010 *Nature Mater* **9** 716

[25] Hanaguri T, Niitaka S Kuroki K Takagi H 2010 *Science* **328** 474

[26] Lin W Z Li Q, Sales B C Jesse S Sefat A S Kalinin S V, Pan M H 2013 *ACS Nano* **7** 2634

[27] Yin J X, Wu Z, Wang J H, Ye Z Y, Gong J, Hou X Y, Shan L, Li A, Liang X J, Wu X X, Li J, Ting C S, Wang Z, Hu J P, Hor P H, Ding H, Pan S H 2014 Preprinted at http://arxiv.org/abs/1403.1027

[28] Wen J S, Xu G Y, Xu Z J, Lin Z W, Li Q, Chen Y, Chi S X, Gu G D, Tranquada J M2010 *Phys. Rev. B* **81** 100513(R)

[29] Wang Z Y 2014 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Institute of Physics, CAS) (in Chinese) [王震宇 2014 博士学位论文 (北京: 中科院物理研究所)]

[30] Sun Y, Tsuchiya Y, Taen T, Yamada T, Pyon S, Sugimoto A, Ekino T, Shi Z X, Tamegai T 2014 *Sci. Rep.* **4** 4585

[31] Yang H, Wang Z Y, Fang D L, Li S, Kariyado T, Chen G F, Ogata M, Das T, Balatsky A V, Wen H H 2012 *Phys. Rev. B* **86** 214512

[32] Zhou X D, Cai P, Wang A F, Ruan W, Ye C, Chen X H, You Y Z, Weng Z Y, Wang Y Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 037002

[33] Wang Z Y, Fang D L, Deng Q, Yang H, Ren C, Wen H H 2014 *Phys. Rev. B* **89** 214515

[34] Wang Z Y, Yang H, Fang D L, Shen B, Wang Q H, Shan L, Zhang C L, Dai P C, Wen H H 2013 *Nature Phys.* **9** 42

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Investigation of scanning tunneling spectra on iron-based superconductor $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$*

Du Zeng-Yi[1)] Fang De-Long[1)] Wang Zhen-Yu[2)] Du Guan[1)] Yang Xiong[1)]
Yang Huan[1)†] Gu Gen-Da[3)] Wen Hai-Hu[1)‡]

1) (*Center for Superconducting Physics and Materials, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

2) (*National Laboratory for Superconductivity, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

3) (*Condensed Matter Physics & Materials Science Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973-5000, USA*)

(Received 28 January 2015; revised manuscript received 19 March 2015)

Abstract

$FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ single crystals with superconducting critical temperature of 13.5 K are investigated by scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS) measurements in detail. STM image on the top surface shows an atomically resolved square lattice consisted by white and dark spots with a constant of about 3.73±0.03 Å which is consistent with the lattice constant 3.78 Å. The Se and Te atoms with a height difference of about 0.35 Å are successfully identified since the sizes of the two kinds of atoms are different. The tunneling spectra show very large zero-bias conductance value and asymmetric coherent peaks in the superconducting state. According to the positions of coherence peaks, we determine the superconducting gap $2\Delta = 5.5$ meV, and the reduced gap $2\Delta/k_{\rm B}T_{\rm c} = 4.9$ is larger than the value predicted by the weak-coupling BCS theory. The zero-bias conductance at 1.7 K only have a decrease of about 40% compared with the normal state conductance, which may originate from some scattering and broadening mechanism in the material. This broadening effect will also make the superconducting gap determined by the distance between the coherence peaks larger than the exact gap value. The asymmetric structure of the tunneling spectra near the superconducting gap is induced by the hump on the background. This hump appears at temperature more than twice the superconducting critical temperature. This kind of hump has also been observed in other iron pnictides and needs further investigation. A possible bosonic mode outside the coherence peak with a mode energy Ω of about 5.5 meV is observed in some tunneling spectra, and the ratio between the mode energy and superconducting transition temperature $\Omega/k_{\rm B}T_{\rm c} \approx 4.7$ is roughly consistent with the universal ratio 4.3 in iron-based superconductors. The high-energy background of the spectra beyond the superconducting gaps shows a V-shape feature. The slopes of the differential conductance spectra at high energy are very different in the areas of Te-atom cluster and Se-atom cluster, and the difference extends to the energy of more than 300 meV. The differential conductance mapping has very little information about the quasi-particle interference of the superconducting state, which may result from the other strong scattering mechanism in the sample.

Keywords: iron-based superconductor, scanning tunneling spectrum, unconventional superconductivity

PACS: 74.55.+v, 74.25.–q, 74.70.Xa **DOI:** 10.7498/aps.64.097401

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2011CBA00102), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11374144). Work at Brookhaven National Laboratory was supported by the Office of Basic Energy Sciences, Division of Materials Science and Engineering, U. S. Department of Energy, under Contract DE-AC02-98CH10886.

† Corresponding author. E-mail: huanyang@nju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: hhwen@nju.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

铁基超导体 $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ 中磁性的中子散射研究

李世超　甘远　王靖珲　冉柯静　温锦生

Magnetic neutron scattering studies on the Fe-based superconductor system $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$

Li Shi-Chao　Gan Yuan　Wang Jing-Hui　Ran Ke-Jing　Wen Jin-Sheng

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 097503 (2015)　DOI: 10.7498/aps.64.097503
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097503
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

水泥老化过程中水动态的准弹性中子散射 (QENS) 谱分析
Spectral analysis of water dynamics in cement paste by quasi-elastic neutron scattering
物理学报.2015, 64(5): 056101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.056101

量子线/铁基超导隧道结中隧道谱的研究
Tunneling spectra for quantum wire/iron-based superconductor junction
物理学报.2015, 64(5): 057401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.057401

$K_{0.8}Fe_2Se_2$ 晶体 c 轴向载流子输运特性的研究
Investigation of carrier transport properties along the c-axis in $K_{0.8}Fe_2Se_2$ superconducting crystals
物理学报.2014, 63(3): 037401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.037401

一种等效于反铁磁海森伯混合自旋链的铁磁-反铁磁交替自旋链
A kind of ferromagnetic-antiferromagnetic alternating spin chain equivalent to the mixed spin Heisenberg chain
物理学报.2012, 61(6): 067502　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.067502

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

铁基超导体$Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$中磁性的中子散射研究*

李世超 甘远 王靖珲 冉柯静 温锦生†

(南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 超导物理和材料研究中心, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京, 210093)

(2015 年 1 月 28 日收到; 2015 年 2 月 28 日收到修改稿)

本文对本研究组主要的研究领域——利用中子散射研究铁基超导体系$Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$中磁性与超导的相互作用进行简要综述. $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$具有和其他铁基、铜基超导体相似的相图——母相$Fe_{1+y}Te$是反铁磁体, 随着Se掺杂的增加, 母相的反铁磁序受到抑制, 随后在x ~30%处体超导出现, 在x ~50%处达到最佳掺杂, 此时超导转变温度$T_c \sim 15$ K, 达到整个体系在常压下的T_c最大值. 它们的相图又存在着差别: 在相图末端, 即当Se掺杂达100%时, $Fe_{1+y}Se$仍然超导, $T_c \sim 8$ K. 该体系母相磁有序的面内波矢大致为$(0.5, 0)$ (采用每个原胞含2个铁原子的四方结构), 随着Se含量的增加, 在超导逐渐发展的同时, 磁激发谱的谱重被逐渐转移到波矢为$(0.5, 0.5)$处. $(0.5, 0.5)$处在温度低于T_c时出现中子-自旋共振峰. 施加外磁场后, 超导受到抑制, 该共振峰也被压制. 从这些实验结果我们得到以下的结论: 在这个体系中磁性和超导紧密耦合在一起——$(0.5, 0)$处的静态磁有序与超导互相竞争, $(0.5, 0.5)$附近的自旋激发则可能对超导电性的形成具有重要的促进作用. 本文还将简要讨论磁性的来源和$3d$过渡金属的替代效应.

关键词: 铁基超导体, 中子散射, 磁有序, 自旋激发

PACS: 75.30.Fv, 61.05.fg, 74.70.Xa, 75.25.–j **DOI:** 10.7498/aps.64.097503

1 绪 论

1.1 简述

由Bardeen、Cooper以及Schrieffer等人发展起来的多体理论——BCS理论(以三人姓氏首字母命名)成功地解释了在金属(合金)中出现的常规低温超导电性[1]. 其核心概念是电子在电子-声子相互作用下形成的电子库珀对在系统温度降到超导转变温度T_c时发生玻色- 爱因斯坦凝聚(BEC)[1]. 1986年, 铜氧化合物高温超导体的发现对这一被认为是非常成功的超导理论提出了挑战[2−4], 但是在实际应用方面, 它们的超导温度可以高于液氮的沸点, 意味着可以用廉价的液氮代替昂贵的液氦对它们进行冷却, 使人们看到了超导体能够被大规模应用的曙光[5,6]. 在铜氧化合物超导体中, 电声子耦合强度难以支持它们那么高的超导转变温度[5,6]. 因此, 高温超导一出现, 科学家们就开始寻求可以替代BCS 理论的高温超导机理. 在高温超导材料中, 超导电性是通过用载流子对反铁磁的莫特绝缘体进行掺杂得到的[5−9]. 莫特绝缘体是指根据能带理论预测为金属但实际上由于其巨大的电子关联效应使得巡游电子被局域而形成绝缘体的一种材料[10,11]. 大量的实验结果表明, 高温超导相和反铁磁相有着紧密的联系[5−9]. 因此, 研究人员希望通过研究磁性与超导的相互作用, 解决这一困扰凝聚态物理学界多年的难题. 这个问题的解决, 对于设计、合成性能更佳, 更符合实际应用的超导体具有

* 国家自然科学基金(批准号: 11374143)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: 13-0282)和中央高校基本科研业务费专项资金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jwen@nju.edu.cn

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

重要的指导意义.

2008年, 超导研究进入了新的纪元. 日本科学家率先在一类含有铁的化合物中发现了超导现象[12,13], 这类材料后来被称为铁基超导体. 最先引起人们兴趣的工作是由Hosono小组报道的, 在$LaFeAsO_{1-x}F_x$(基于母体材料各元素化学组分比例以1111标记)中存在$T_c = 26$ K的超导电性[13]. 这一小组早些时候还报道了$LaFePO_{1-x}F_x$中$T_c \sim 5$ K的超导[12]. 这一发现在超导研究领域激起了极大的热情. 在随后非常短的时间内, 大量新型铁基超导体井喷般地被报道出来. 迄今, 包括1111系统在内, 已经发现了五类主要的铁基超导体, 各类的代表分别是$BaFe_2As_2$ (122)[14−17]、LiFeAs (111)[18,24]、$Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ (11)[25−29]、Sr_2VO_3FeAs (21311)[30,31]以及$K_xFe_{2-y}Se_2$[32−36]. 以上几类超导体的晶体结构如图1所示($K_xFe_{2-y}Se_2$与122结构相同)[12,22,37−40]. 在室温下它们都是四方相的层状结构. 目前块状材料T_c的最高纪录是$Gd_{1-x}Th_xFeAsO$化合物的56 K[41,42], 仅次于铜氧化合物超导体. 因此铁基超导体被广泛认可为铜基超导体外的又一类高温超导体. 比较研究铜基和铁基超导体性质的异同, 对高温超导机理的发展将起到重要作用.

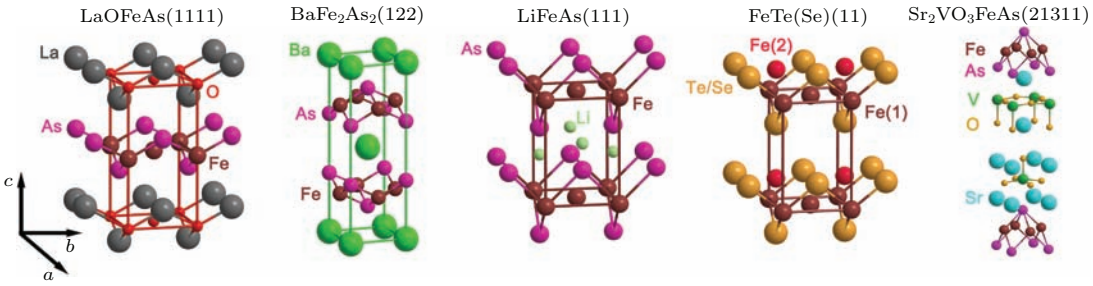


图1 1111、122、111、11以及21311等5类主要铁基超导体晶体结构示意图

Fig. 1. Schematic crystal structures for the 1111, 122, 111, 11, and 21311 type Fe-based superconductors.

铁基超导体具有独特的母体是它们区别于铜氧化合物超导体的一个显著特征. 无掺杂的铜氧化合物是莫特绝缘体[5,6], 而铁基化合物的母体则具有金属性[43]. 这个差异自然而然地导致在考虑二者性质时出发点有所不同: 对于铁基超导体, 研究人员更倾向于用弱耦合理论进行处理[44,45]. 另外, 不同于铜氧化合物能带中起主要作用的仅有铜的一个3d轨道, 铁基化合物中铁原子的4—5个3d能带同时穿过费米能级[45], 这在一定程度上使得铁基超导体的物理本质更加复杂难懂[46]. 抛开这些差异, 铜基和铁基这两类高温超导体有着惊人相似的相图[47]——除了少数几个例外的情况, 在铁基超导体中母体化合物都存在着长程反铁磁序, 而随着掺杂浓度的提高, 反铁磁序受到抑制, 超导电性则在掺杂达到一定程度后开始出现, 并逐渐优化, 再到消失[38−40,48−66]. 这样的相似性使得不少物理学家认为它们的超导配对机理可能相同, 即磁激发代替声子参与电子配对过程[43−45,67−70]. 然而, 由于Fe的多个d轨道都靠近费米能级, 电子的轨道激发也被认为会对配对机理有所贡献[46,71,72]. 尽管目前关于高温超导机理还未能达成共识, 但是, 运用中子散射研究磁性与超导的关联已经取得了丰硕的成果, 已经并将继续大力地推动业内对高温超导的认知进程.

由于国内外学者针对铁基超导体做了大量的工作, 这一领域的文章已不胜枚举. 在综述性文章方面, 不仅有大量全面的综述, 也有不少专题类的文章[47,65,73−85]. 在本文中, 我们将专注于$Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$(11体系), 并以磁性的中子散射研究结果作为重点, 作一概述.

1.2 $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$体系

$Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$体系的超导最先于$Fe_{1+y}Se$中被发现; 该材料在$T \approx 8$ K时表现出零电阻[25]. 常压下, 当硒浓度在$x = 0.5$左右时, 材料的T_c达到最高, 约为15 K[26,27,29]. 在加压情况下, $Fe_{1+y}Se$的T_c能够达到37 K[86−88]. 扫描隧道显微镜(STM)对于单层铁硒薄膜的研究表明, 其T_c可能远高于37 K[89]; 在该工作中[89], 虽然从输运测量结果来看, 零电阻仅在30 K以下时才出现, 但该材料具有一个约20 meV的能隙——如果该能隙为超导能隙, 则意味着该材料的T_c可能超过液氮的沸点

77 K [89]. 之后的角分辨光电子能谱 (ARPES) 测量显示, 在单层铁硒薄膜中有一个 20 meV 的能隙在温度升到 65 K 左右时才闭合 [90−92]. 最近的输运测量得到的 T_c 较最初的输运工作高了不少 [89,93,94]. 值得一提的是, 上海交通大学的贾金锋研究组通过在薄膜上原位加载四根探针进行输运测量, 在超过 100 K 的温度观测到了可能跟超导相关的电输运性质 [93]. 这个结果表明铁基超导体 56 K 的转变温度纪录或许已经被打破了 [41,42,95].

除了可能存在的高 T_c, 11 系统中还有其他几个特性值得关注. 例如: 1) 其母体化合物的磁性起源可能和其他铁基化合物不同. 这一点我们会在第 2 节进行讨论; 2) 如图 1 所示, 其晶体结构是最简单的; 3) 如其化学式所表明的, 11 系统不含砷, 毒性低; 4) 这一体系能够生长出大尺寸的单晶 (在 $x \leqslant 0.7$ 的范围内). 这对于中子散射实验尤其重要. 由于中子源的强度有限, 而中子与物质作用的散射截面小, 所以导致中子散射信号较弱. 因此, 在给定的实验机时内, 为了得到可靠的数据, 需要通过增加样品的量进行弥补, 样品尺寸最好为 $\gtrsim 1$ cm^3.

1.3 中子散射实验

在进一步讨论之前, 我们首先介绍表征材料磁性关联最有力的工具——中子散射. 中子散射与 X 射线散射类似 [96], 二者都能用于探测晶体结构和晶格动力学 (即声子). 但由于中子带有 1/2 的自旋, 它能够与孤对电子的自旋发生相互作用, 因此可以用来探索材料的磁性质. 同时中子呈电中性, 与物质的作用为短程的弱相互作用, 因此中子的入射深度很大, 这为利用中子散射探索块材的体性质带来极大的便利. 在这里我们主要对磁散射感兴趣, 其散射截面为 [97−99]

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega \mathrm{d}E_\mathrm{f}} = \frac{N}{\hbar}\cdot\frac{k_\mathrm{f}}{k_\mathrm{i}}\cdot p^2\mathrm{e}^{-2W}S(\boldsymbol{Q},E), \quad (1)$$

其中 N 是单胞总数, k_i 和 k_f 是中子的入射和出射波矢, $p=\frac{\gamma r_0}{2}gf(\boldsymbol{Q})$, $\frac{\gamma r_0}{2}=0.2695\times10^{-12}$ cm, g 是朗德因子, $f(\boldsymbol{Q})$ 是与波矢 $\boldsymbol{Q}$ 有关的磁形状因子, e^{-2W} 是德拜瓦勒因子, $S(\boldsymbol{Q},E)$ 是与 $\boldsymbol{Q}$ 和能量 E 有关的自旋动力学关联函数, 是通过实验所要获得的最终的量. $S(\boldsymbol{Q},E)$ 与自旋磁化率虚部 $\chi''(\boldsymbol{Q},E)$ 有关, 根据涨落耗散定理有 [100]

$$S(\boldsymbol{Q},E)=\frac{\hbar}{\pi g^2\mu_\mathrm{B}^2}\cdot\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-E/k_\mathrm{B}T}}\cdot\chi''(\boldsymbol{Q},E), \quad (2)$$

其中 μ_B 是玻尔磁子, $(1-\mathrm{e}^{-E/k_\mathrm{B}T})^{-1}$ 为玻色因子. 在自旋为 S 的系统中, 在一个布里渊区内, $S(\boldsymbol{Q},E)$ 还满足一个简单的求和关系, 即

$$\int_\mathrm{BZ} S(\boldsymbol{Q},E)d^3\boldsymbol{Q}\mathrm{d}E = S(S+1)\ [97,98]. \quad (3)$$

本文讨论的中子散射的结果主要来源于在三轴谱仪 (triple-axis spectrometer, TAS) 和时间飞行谱仪 (time-of-flight spectrometer, TOFS) 上进行的实验. 这两类谱仪都可以用来进行弹性与非弹性散射实验. TAS 的三个轴分别对应于单色仪、样品台和分析仪. 在 TAS 上进行实验时, 一般采取固定出射能量 E_f, 改变入射能量 E_i 的做法. 中子的能量由波长通过 $E=81.79/\lambda^2$ 这一式子确定. 波长通过单晶的晶面衍射根据布拉格定律, $2d\sin\theta=\lambda$ 确定. 其中 d 是反射平面的面间距. 入射波矢与反射平面的夹角为 θ. 单色仪和分析仪通常用热解石墨的 (002) 晶面来选择和分析中子能量. 利用 TAS 对 $S(\boldsymbol{Q},E)$ 在某一特定的 $\boldsymbol{Q}$-E 点处进行精确测定是十分方便的, 其动量和能量分辨率也非常理想. 它们适合用来测量信号局域在某一区域的体系; 其缺点是每次仪器只能采集动量-能量空间中一个点的信息. 如果需要采集的信息分布在比较大范围的 $\boldsymbol{Q}$ 和 E, 用 TAS 将会非常耗时, 并且 TAS 的能量范围也往往比较局限. TOFS 拥有一系列对位置敏感的探测器, 它们能够同时对一个区域而不仅仅是某一个点进行采样. 对于 TOFS, 中子的能量则是通过测量中子的飞行时间而得到的. 相较于 TAS, TOFS 仪器数量更少, 选择余地较小, 而且对某一类时间飞行谱仪, 其分辨率通常也更粗糙. 由于它们各自都有优缺点, 在实验中通常是根据感兴趣的信息的特征, 互为补充地加以选择使用.

处理中子散射的实验数据时, 波矢 $\boldsymbol{Q}$, $(\boldsymbol{Q}_x,\boldsymbol{Q}_y,\boldsymbol{Q}_z)$ 表示为 (HKL); 以倒格矢 $(a^*, b^*, c^*)=(2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c)$, 即 (rlu) 为单位. 本文我们采用每个晶胞含有两个铁原子的四方晶胞坐标系统, 如图 3 所示, 该晶格常数 $a\approx3.8$ Å.

2 静态磁有序

我们将结合如图 2 所示的相图进行讨论. 图 2 是对通过 Bridgman 方法 [77] 合成的 $\mathrm{Fe}_{1+y}\mathrm{Te}_{1-x}\mathrm{Se}_x$ 单晶进行电阻、磁化率以及中子散射测量得到的相图. 其他数个研究组 [61−66] 也

得到了和图2类似的相图. 初看上去, 该相图和铜氧化合物以及铁砷超导体的相图大致类似. 但是又与它们有三个重要的差别: 1) 与大多数其他非等价掺杂, 即用非等价元素进行取代的超导体不同, $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ 中的掺杂是由同价的Se取代Te; 2) 其他超导体在载流子掺杂到一定程度后 (未到完全掺杂前) 超导电性消失, 而对于该体系, 即使掺杂到 $x=1$ 依然存在超导电性[81]; 3) 该体系的性质不仅可以通过调节Se, 而且还能通过控制Fe的量来进行调控. 因此, 在该体系的化学式中出现第二个变量 y. 实际上, 在Se掺杂较低的样品中, 需要一定量的多余的Fe来稳定晶体结构[77].

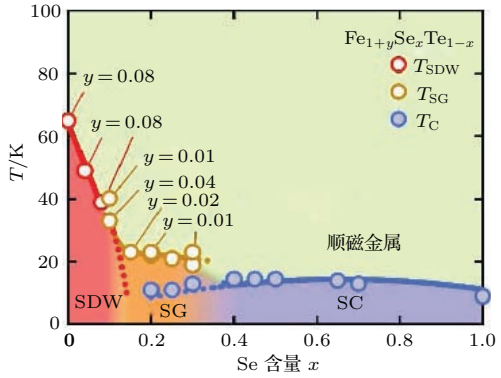


图2 从单晶的电阻率、磁化率和中子散射等测量手段得到的 $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ 的相图 (SDW、SG 和 SC 分别代表自旋密度波、自旋玻璃和超导相[64]. 除了图上特别标明的情况, 相图中 $y=0$)

Fig. 2. Phase diagram of $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$, constructed from resistivity, magnetization and neutron scattering data on single crystals. The nominal Fe content is $y=0$, unless specified. SDW, SG, and SC stand for antiferromagnetic, spin-glass and superconducting phase respectively. Reprinted from Ref. [64].

位于相图 (图2) 最左端的 $Fe_{1+y}Te$ 通常是不超导的; 在65 K时同时发生磁和结构相变[62,101−103]. 这些性质跟1111和122系统的不掺杂材料类似[39,48−61,63,65], 因此 $Fe_{1+y}Te$(而不是相图另一端的 $Fe_{1+y}Se$) 通常被认为是11系统的母相[29,101,102,104,105]. 根据最初的能带计算, $Fe_{1+y}Te$ 的费米面应该跟铁砷体系类似[106]; 这个预测后来也被ARPES实验所证实[107,108]. 根据费米面嵌套理论[106], 人们预计在 $Fe_{1+y}Te$ 中能够观察到共线的自旋密度波 (SDW) 反铁磁序, 其 a-b 面内磁结构如图3 (b) 所示, 对应的面内波矢为 $(0.5, 0.5)$. 但实际情况是, Fruchart 等人[109] 几十年前已经在 $Fe_{1.125}Te$ 中发现该材料的反铁磁序对应的面内波矢为 $(0.5, 0)$. Bao等人[101] 在 $Fe_{1.075}Te$ 中, 以及Li 等人[102] 在 $Fe_{1.068}Te$ 中也观测到了跟Fruchart等人所发现的类似的结果. 这些磁结构如图3 (a) 所示, 为双共线的自旋结构. 但是, ARPES 实验没有观测到沿着 $[0.5, 0]$ 方向有任何SDW失稳的迹象[107,110]. 很显然, 简单的费米面嵌套理论很难解释这些实验结果.

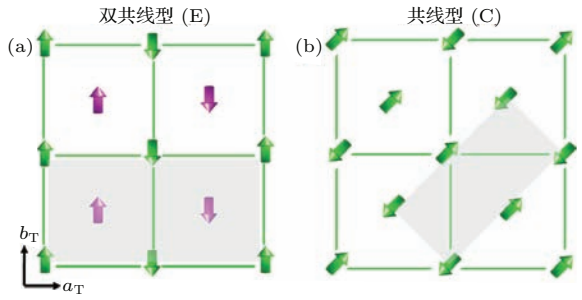


图3 (a) 11体系四方坐标系统下的双共线型 (E型) 面内自旋结构示意图; (b) 铁磷族化合物共线型 (C型) 磁结构. 阴影部分表示磁结构原胞

Fig. 3. (a) Schematic for the bicollinear (E-type) in-plane spin structure in tetragonal notation for the 11 compound; (b) collinear (C-type) magnetic structure for iron pnictides. Shadow represents the magnetic unit cell.

$Fe_{1+y}Te$ 中的磁有序是长程的. 在 $y=0.05$ 时其磁矩 $\sim 2.5\ \mu_B$/Fe[101,102,109]. 该磁矩远大于铁砷反铁磁体的磁矩 (不超过1 μ_B/Fe)[48,52], 但是比通过顺磁相磁化率估算出的有效磁矩小[111]. 磁矩方向大致沿着 b 轴, 如图3 (a) 所示[101−103]. 如此大的磁矩以及磁有序波矢上费米面嵌套的缺失, 似乎都表明这个体系的磁性同其他巡游电子占主导地位的铁砷超导体不同. 第一性原理计算表明, 如果考虑局域磁矩以及洪特耦合的作用, 可以得到跟实验观测吻合得更好的计算结果[51,112−117].

间隙铁原子的量对磁有序会产生影响[101,118−120]. 过量的Fe原子处在间隙中心, 位于四个Fe所构成的平面之上 (或者之下)[103,121]. 间隙Fe原子与最近邻的Fe原子的磁性相互作用导致了局域的铁磁关联[111,122] 以及电荷载流子的弱局域化[123]. Rodriguez 等人建立了 $Fe_{1+y}Te$ 的磁-晶体结构相图[124]. 他们发现, 磁有序会随着间隙Fe的量 (y) 的增加而变化, 并存在一个临界值 y_c, 在这一点磁序发生由双共线公度到螺旋非公度有序的转变[101,102,118,124,125]. 磁有序的改变与低温下结构对称性由单斜到正交的转变相关[124,126]. 最近的理论计算解释了磁序随过量铁的演变过程: 过量铁改变了局域磁矩之间的Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 相互作用, 该相互作用依

赖于巡游电子和局域磁矩之间的洪特耦合, 耦合大小随y而改变[127]. 值得一提的是, 最近有报道利用自旋极化的STM观测$Fe_{1+y}Te$中磁有序在实空间中的图像, 和中子衍射测量得到的结果基本一致[128].

随着Se掺杂的增加, 静态磁有序被抑制, 具体表现为: 有序温度降低(从65 K降到$x = 0.1$时的$\lesssim$30 K)[64]; 有序磁矩变小(从2.1到0.27 μ_B/Fe)[62]; 关联长度变短(在母相中得到的磁性峰宽度基本为仪器的分辨率, 关联长度很大. 当掺杂$x = 0.25$时, 磁有序变成关联长度为$\sim$ 4 Å的短程序[101,129]). 在Se含量超过0.15的区域, 自旋玻璃相和超导相共存[61,62,64,103,129]. 有趣的是, 实验上仅在公度反铁磁波矢$(0.5, 0)$一侧观察到一个磁性峰, 即在$(0.5 - \delta, 0)$处, 而不是$(0.5\pm\delta, 0)$处(δ为非公度量); 这可能是近邻自旋之间铁磁、反铁磁关联所占比重失衡的结果[129]. 进一步提高Se的含量(在$y \sim 0$的情况下), 掺杂在$x \approx 0.5$时达到最佳水平(超导临界温度最高), 此时没有静态磁有序[61,62,130].

过量的铁原子也会影响Se掺杂样品中的磁性关联. 我们[131]对两对、四个样品进行了测量: $FeTe_{0.7}Se_{0.3}$和$Fe_{1.05}Te_{0.7}Se_{0.3}$; $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$和$Fe_{1.05}Te_{0.55}Se_{0.45}$. 其中, $y = 0$的两个样品都超导, 有着相同的$T_c \sim 15$ K, 不过$x = 0.3$的样品超导含量较低. 此外, $x = 0.3$的样品在$(0.5, 0)$附近存在短程静态磁有序, 然而$x = 0.5$的样品则没有表现出任何磁有序(不论是长程还是短程的). 在含过量Fe的$y = 0.05$的两个样品中, 超导电性完全受到抑制, 从而导致$(0.5, 0)$附近的磁散射谱重增强, 表现出短程静态有序. 这些结果清楚地表明, 过量的Fe稳定了反铁磁有序, 同时抑制了超导电性. Bendele等人给出了一幅同时以Se (x)和过量Fe (y)为变量的三维相图[132]. 从该相图[132]中的图3 (b)] 可以清楚地看出超导与磁有序随x和y的变化关系.

在$Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ($x \gtrsim 70\%$) 中, Se元素的大蒸汽压给单晶生长带来了很大的困难, 因此对于这些成份的中子散射结果十分有限[77,81]. 在该体系位于相图最右端的一个成员$Fe_{1+y}Se$中, 尽管在温度下降到$\sim$ 90 K时有使得对称性降低的结构转变[133−135], 但是一些局部探测手段, 例如Mössbauer谱[133,136]和^{77}Se核磁共振(NMR)[137]都没有发现静态磁有序的存在. 在一个加压下T_c达到37 K的样品中, Mössbauer测量结果显示, 一直到$\sim$ 30 GPa都没有出现静态磁有序[86]. 与之相反, Bendele等人[138]基于μ子自旋旋转(μSR)的测量结果, 发现了在$P \gtrsim 0.8$ GPa时出现短程磁有序. 然而, 压强对于这个样品超导电性的影响不太显著, 在0.7 GPa时达到的最高T_c仅为13 K[138]. 两个不同小组对于$Fe_{1+y}Se$薄膜样品进行了ARPES测量, 他们的结果表明, 在一定的掺杂范围内磁有序可能存在于这些膜中[90,91]. 第一性原理的计算表明, 该磁有序可能跟铁砷化合物中的一样, 是共线型的[139], 也可能是独特的块状棋盘格子类型的[140].

3 自旋动力学

3.1 自旋色散关系

早期, 有两个研究组独立地报道过在奈耳温度T_N下呈现反铁磁有序态的母相$Fe_{1+y}Te$中的自旋激发[111,141]. 美国田纳西大学的戴鹏程研究组的结果显示, 他们的数据可以通过考虑各向异性的最近邻和次近邻耦合的海森堡模型的自旋波进行拟合[141]. 美国布鲁克海文国家实验室的Zaliznyak等人发现, 以四个铁磁排列的最近邻铁原子的自旋作为一种新的作用单元, 并考虑相邻单元的关联作用是反铁磁相互作用, 可以更好地解释他们的实验结果[111].

关于磁激发的研究更多集中在Se掺杂的没有长程反铁磁有序的样品上. 与母相的有序波矢$(0.5, 0)$不同的是, 在Se掺杂较多的材料中, 自旋激发的谱重主要在面内波矢$(0.5, 0.5)$附近[142,143]. 从$(0.5, 0)$到$(0.5, 0.5)$的磁散射演变过程将在3.3节中进行讨论. 图4是一个超导样品$FeTe_{0.35}Se_{0.65}$($T_c = 14$ K)的自旋激发谱[144,145]. 如图4 (a)所示, 在超导相, 能量小于5 meV时只有很少的谱重, 表明此时出现了能量为5±1 meV的能隙. 在能量为5 meV时的磁散射表现为公度, 在更高能量则表现为非公度, 这样使得色散形成一个向上开口的抛物线形状. 多个研究组都报道过相似的结果[142,143,146,147]. 事实上, 这个色散关系是各向异性的, 即在$(HK0)$面内散射图样只沿着$[1\bar{1}0]$方向延伸, 尽管晶体结构呈四重对称[77,143]. 我们认为通过考虑自旋轨道耦合效应可以解释这种各向异性[143]. 温度升高时, 激发谱形状发生改变, 如图4 (b)所示, 在高温时(如100 K), 散射在整个能量范围内变得明显的非公度, 整个谱图呈瀑布状[144].

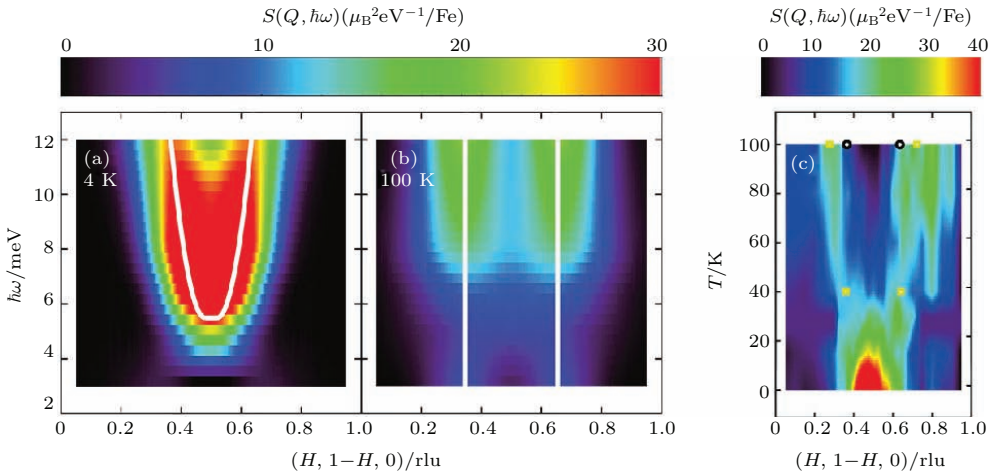


图 4 (a) 和 (b), 超导样品 $FeTe_{0.35}Se_{0.65}$ 在低于和远高于 T_c = 14 K 时的磁激发谱; (c), 能量 $\hbar\omega$ = 5 meV 的磁散射随温度的变化关系. 数据取自文献 [144,145]

Fig. 4. (a) and (b), magnetic spectrum of a superconducting $FeTe_{0.35}Se_{0.65}$ sample at temperature below and well above the T_c of 14 K; (c), temperature dependence of the magnetic scattering at $\hbar\omega$ = 5 meV. Data are extracted from Refs. [144,145].

对于 Se 掺杂但不超导的样品 (如加入过量的铁原子), 磁散射是非公度的, 和超导样品在高温下的情况类似 [148,149]. 这表明超导样品中低能磁散射的非公度到公度的转变可能是和超导关联的发展联系在一起的. 但有趣的是, 这个转变发生在远高于 T_c 的温度 [145,49]. 从能量为 5 meV 时磁散射对温度的依赖关系 (图 4 (c)) 可以看出, 低温下散射峰中心位于 $(0.5, 0.5)$, 但是在 ~ 40 K 时散射在偏离 $(0.5, 0.5)$ 的非公度位置出现两个峰. 理论上, Fe 的 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道的短程有序会改变费米面的形状, 促使电子和空穴口袋发生嵌套 [150,151]. 基于费米面嵌套的图像, 这样的费米面拓扑结构能够产生公度散射 [106]. 在当前的理论框架下, 如果费米面嵌套不是强到诱发对超导有抑制作用的长程反铁磁有序的话, 嵌套的费米面对于超导的形成是有利的 [44,45,68,152,153]. 那么, 随着无序的增加或温度的升高, 短程轨道有序消失, 最终导致了非公度激发的产生和超导关联的消失 [145]. Lee 等人做过详细的无规相近似 (RPA) 计算 [154], 阐明了轨道关联的作用; 计算出的自旋磁化率的虚部和实验数据比较吻合.

3.2 自旋共振模

磁激发中的中子-自旋 "共振" 模是非传统超导体最显著的特征之一 [155]. 这里, 共振是指在非弹性中子散射实验中观察到的在材料体系进入超导相后, 在特定的 E 和 $\boldsymbol{Q}$ 的磁散射的强度较正常态显著地增强. 理论预测共振模出现的波矢应为连接费米面上超导能隙函数符号相反的不同部位的波矢, 因此对共振模的研究可提供关于超导配对对称性的信息 [156−159]. 这使得非弹性中子散射成为一种对相敏感 (phase sensitive) 的手段. 目前, 在几类铁基超导体中已经发现了共振磁激发 [160,161], 印证了之前认为铁基超导体的超导能隙函数在空穴和电子口袋处符号相反的观点 [162]. 在 $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ 中, 多个研究组在波矢靠近 $(0.5, 0.5)$ 处都观察到了共振磁激发 [130,143,146−148,163,164]. 值得注意的是这个波矢对应于磁有序波矢旋转了 45°, 并且长度拉伸了 $\sqrt{2}$ 倍, 然而对于铁磷族化合物, 磁有序和共振模出现在相同的波矢, 即 $(0.5, 0.5)$ 处 [160,161]. 该共振模是非公度的, 峰值位于 $(0.5 \pm \delta, 0.5 \mp \delta)$ [143]. 与 T_c 之上的磁激发谱比较, 低温下 $\boldsymbol{Q}$ 为 $(0.5, 0.5)$ 和能量为 6.5 meV 处的谱重大大增强, 如图 5 (a) 所示 [163]. 与其他高温超导体相似的是, 共振模的能量 ~ $5k_BT_c$ [81]. 伴随着共振模出现一个能量为 5 ± 1 meV 的自旋能隙; 能量低于自旋能隙的谱强度被转移到共振峰上 [130,163]. 如图 5 (b) 的内插图所示, 共振峰强度随温度的变化与超导序参量的变化非常相似, 揭示了中子-自旋共振与超导之间的紧密联系.

由于超导会受到外磁场的抑制, 如果以上讨论的共振峰与超导配对紧密相关, 那么外加磁场也应当会如在 $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ [165] 和

$La_{1.82}Sr_{0.18}CuO_4$ [166] 中所观察到的那样影响自旋共振. 对 $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$ 的研究印证了这一猜测. 在一个 7 T 的外磁场下, 共振现象在 $T_c \sim 12$ K 时出现, 起始温度低于零场下的 15 K; 同时, 随着超导受到抑制, 共振峰强度也被削弱, 但能量和峰宽没有明显变化 [130]. 美国田纳西大学的戴鹏程研究组在 $BaFe_{1.9}Ni_{0.1}As_2$ 中发现 [167], 施加 14.5 T 的磁场后, 共振能量和强度均变低, 并且共振峰的宽度也变大.

许多研究者认为自旋共振是库珀对从自旋单态到三态的一种激发 [158,159,168]. 理论上, 在磁场下进行非弹性中子散射实验能够检验这个假设, 因为外磁场能够导致 Zeeman 劈裂, 消除该自旋三态的三重简并 [165]. 人民大学的鲍威等人在 $FeTe_{0.4}Se_{0.6}$ 上施加 14 T 的磁场后, 在原共振模能量的左右两边各产生了一个额外峰, 这一发现与共振峰是自旋三重态的假设一致 [169]. 但是后来有实验表明磁场只是抑制了共振模的强度 [170]. 最近一个研究磁场下重费米子超导体 $CeCoIn_5$ 共振模的报道跟这个问题有一定的关系——Stock 等人发现, 磁场将原来的单个共振峰劈裂为两个, 说明该共振模是自旋双重态 [171]. 但是这个研究与之前报道的磁场仅仅降低共振能量而没有产生劈裂的结果不尽相同 [172,173]. 毫无疑问, 关于共振模本质的讨论仍将继续.

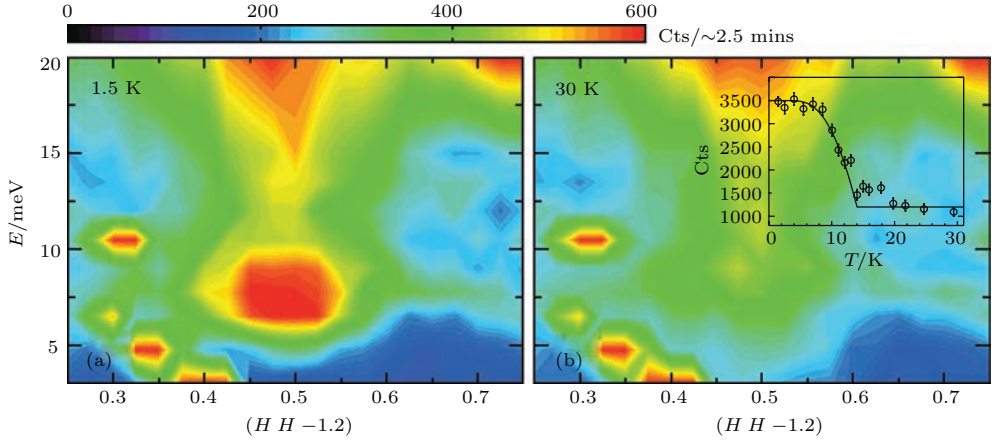


图 5 $FeTe_{0.6}Se_{0.4}$ 中的中子-自旋共振模 (a) 和 (b) 分别是 1.5 K 和 30 K 的自旋激发谱; (b) 中的插图是共振峰强度对温度的依赖关系 [163]

Fig. 5. Spin resonance in $FeTe_{0.6}Se_{0.4}$. (a) and (b) show the spin excitation spectrum as a function of $\boldsymbol{Q}$ and energy at 1.5 and 30 K respectively. Inset in (b) shows the resonance intensity as a function of temperature [163].

3.3 磁激发随掺杂的演化

如第 2 节所述, 不超导的母相 $Fe_{1+y}Te$ 的静态磁有序是双共线型的, 自旋激发从 $(0.5, 0)$ 往外发散. 但是, 如 3.1 和 3.2 中所讨论的那样, 在掺 Se 较多的超导性能较好的样品中, 在 $(0.5, 0.5)$ 附近出现很强的磁散射, 并且在温度低于 T_c 时出现自旋共振. 这种磁激发对应的是共线型自旋结构. 这很自然地引出这样的一个问题: 从母相到最佳掺杂的材料其自旋动力学是如何演化的? 关于磁关联 (静态和动态的) 随掺杂的演化以及对超导产生的影响已经进行了大量的理论 [115,117] 和实验研究 [62,131,142,148]. Lumsden [142] 等人对不超导的 $Fe_{1.04}Te_{0.73}Se_{0.27}$ 和超导的 $FeTe_{0.51}Se_{0.49}$ 等两个样品进行了 TOFS 的测量. 对于不超导的样品, 如图 6 (a) 中所示, 在能量范围为 5—7 meV 时, 大部分谱重集中在 $(0.5, 0)$ 附近, 也就是静态磁有序被观察到的位置. 对于超导样品, 如图 6 (b) 所示, 磁激发集中在 $(0.5, 0.5)$ 附近. 另一方面, 两个样品在高能 (大于 120 meV) 时的激发谱定量上相似. 其他几个研究组也得到了相似的结果并作出了类似的结论: $(0.5, 0)$ 处的磁激发谱重是与双共线的静态磁有序相关的, 与超导存在着竞争关系; 在最佳掺杂时共线的自旋关联占主导地位 [62,131,148,149].

在 $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ 的化学式中, 第二个变量 y 同样影响着磁激发. 通过对掺杂过量 Fe 效应的系统研究可以得知, 加入过量的 Fe 和减少 Se 的含量对改变自旋激发有相似的作用——随着过量 Fe 的增加, $(0.5, 0)$ 附近的低能磁激发被增强, 而 $(0.5, 0.5)$ 处的被减弱, 同时超导也受到抑制 [131].

过量Fe会在无静态磁有序的样品中诱发短程静态有序[131]. 这些结果再次表明双共线的自旋关联对超导是不利的, 而共线的自旋关联对其则可能是有利的. Stock等人[174]在$Fe_{1+y}Te$中, 通过改变y显著改变其低能磁激发谱, 说明了过量Fe的重要影响.

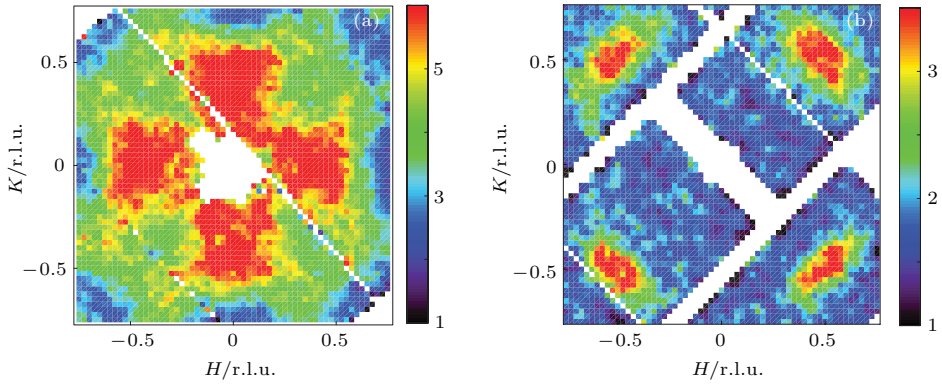


图6 (a) 非超导样品$Fe_{1.04}Te_{0.73}Se_{0.27}$在5 K时在能量交换为5—7 meV的磁激发谱的等能截面图; (b) 超导样品$FeTe_{0.51}Se_{0.49}$在3.5 K时的截面图[142]

Fig. 6. (a) Constant-energy cut of the magnetic excitation spectrum at an energy transfer of 5—7 meV for the non-superconducting sample $Fe_{1.04}Te_{0.73}Se_{0.27}$ at 5 K; (b) plot for the superconducting sample $FeTe_{0.51}Se_{0.49}$ at 3.5 K[142].

4 磁性的本质

正如铜氧化合物一样, 铁基化合物中磁性的起源也是一个热门话题[175]. 关于磁性的起源主要有三种认识: 第一种是基于强关联与洪特耦合占主导地位的局域磁矩图像[114,176,177]; 第二种与前者刚好相反, 认为反铁磁有序是由低温下的巡游电子在发生费米面嵌套导致的自旋密度波失稳的情况下产生的[44,68,106,112,123,178−182]. 由于铁基超导体具有的金属性行为, 该观点比较流行; 第三种介于前两种情况之间, 认为一些d电子是巡游的, 而其他的则是局域的, 这使得磁矩的大小也介于前两者之间[78,127,183,184]. 此外还有种观点认为以上的看法都不正确——磁有序仅仅是因为单电子态密度谱重转移到更低能够降低系统能量而造成的[51].

对于$Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$, 关于其磁性来源比其他铁基超导体更富争议[101,185]. 因为它存在更强的电子关联[186]、更大的磁矩[101]、以及更弱的金属性[77]. 更重要的是, 如第2节所讨论的, 靠一个简单的基于巡游电子模型的费米面嵌套图像无法解释其磁有序[107]. 然而, 对于(0.5, 0.5)附近的磁激发, Argyriou等人认为基于电子和空穴能带间的准粒子散射就可以将非公度的自旋激发拟合得很好[147]. 但问题是, 该材料的磁激发谱重在能量上的积分随温度几乎没有依赖关系; 同时估算出来的磁矩也比根据巡游电子模型所得到的结果大几个数量级[144]. 利用X射线发射谱(XES)对$Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$测量发现其磁性具有双重属性, 即局域化的自旋和巡游电子都对磁矩有贡献[187]. 这与从输运和磁化率测量得到的巡游电子和局域磁矩都存在于这个系统的结果是一致的[28,188]. 进一步的研究表明, 这两个组份并非彼此独立[111].

5 3d过渡金属的替代效应

在铁基超导体中, 对3d过渡金属(如Co, Ni, Cu等)的替代效应有着大量的研究[189−192]. 早期一些关于$BaFe_2As_2$的研究显示: 例如Co等3d金属在部分替换Fe时产生的效果相当于引入了电子, 因为它比Fe多一个d电子[189,192,193], 而这个替代过程可以用刚带模型进行定性描述[194−196]. 然而, 这个模型的有效性受到了来自实验和理论方面的双重挑战[190,191,197−199]. 此外, Co和Ni这两种元素与Cu的替换效应在诱发超导方面的表现迥然不同[189,190,192,193,198,200,201]. 在$Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$中, 相对于Co和Ni, Cu的引入会对其导电性和超导电性有着更强的抑制[82,202−208].

我们对$Fe_{0.98-z}Cu_zTe_{0.5}Se_{0.5}$样品($z = 0$, 0.02, 0.1, 分别标记为Cu0, Cu02, Cu10)进行了电阻率和中子散射测量[209]. 电阻率结果表明随着Cu掺杂量的增多, 样品逐渐表现出绝缘性. 与Cu

掺杂FeSe在掺杂量大于4%时的情况一样, Cu02 (在其正常态) 和Cu10样品的电阻率具有三维莫特绝缘体的性质[203,204]. 同时, 低能 ($\leqslant$ 12 meV) 磁激发被增强, 表现为具有更高的散射强度和更大的自旋关联长度 (见图7 (a) 和 (d)). 这种由于Cu掺杂引起的低能磁散射的加强 (而不是减弱) 的结果是很有意思的. 一种可能的解释是Cu的掺杂主要是在体系中引入了局域化, 从而抑制了电子的巡游性, 导致其磁矩的局域化, 从而增强了其磁关联[177,201]. 在Cu掺杂FeSe的情况下, Cu的替换会引入局域磁矩; 当Cu掺杂为0.12时, 样品在低温时会发生向自旋玻璃相的转变[203]. 另外, 在对$Fe_{0.98-z}Ni_zTe_{0.5}Se_{0.5}$样品 ($z$ = 0.02, 0.04, 0.1分别标记为Ni02, Ni04, Ni10) 上进行的研究发现: Ni掺杂对材料的电导和超导电性的抑制远比Cu要弱, 但比Co的替代效果要强 (见文献[210]的图2); 与此同时Ni掺杂并未显著改变自旋关联长度, 而且对磁激发强度的增强比Cu弱很多, 如图7所示[210]. 我们认为Ni和Cu在这些方面表现出的不同, 是由于它们杂质势的强弱不同所造成的. 对于铜而言, 它的杂质势强, 引入Cu的主要效果是使得系统变得局域化, 因此对电导、超导电性的削弱和磁激发的增强效果比较明显; 而对于Co, Ni等散射势较弱的元素, 掺杂效果较弱. 这一结论对于122、111等系统也应当具有普适性[210].

我们对母相$Fe_{1.1}Te$的Cu掺杂效应也进行的研究发现[211]: 1) 在$Fe_{1.06}Cu_{0.04}Te$中仍保留着长程近公度磁有序, 而在$FeCu_{0.1}Te$中只存在短程非公度磁有序, 而后者的结构相变并不明显, 仅在22 K时发生了向自旋玻璃态的转变; 2) 在$Fe_{1.06}Cu_{0.04}Te$中, 最初的结构转变和磁有序发生在41 K处, 随后在低于36 K时发生从短程非公度序向长程近公度序的突然转变; 3) 非弹性散射测量表明在近公度相处存在一个4.5 meV的自旋各向异性能隙. 这些结果与Stock等人[174]和Parshall等人[118]在无Cu掺杂的样品中得到的测量结果很类似. 这些现象可以用掺杂更多的Cu后耦合的Fe原子间自旋超交换相互作用被减弱进行解释. 尽管随着Cu掺杂的增加其结构相变和磁有序都受到抑制, 但是超导现象并没有出现[211]. 其关键点似乎在于自旋关联类型. 尽管我们在 (0.5, 0) 处观察到磁有序被抑制, 却并没有观测到C型自旋关联被加强的证据. 这也是另外一个表明位于 (0.5, 0.5) 附近的低能磁激发对$Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$中的超导电性有着重要作用的证据.

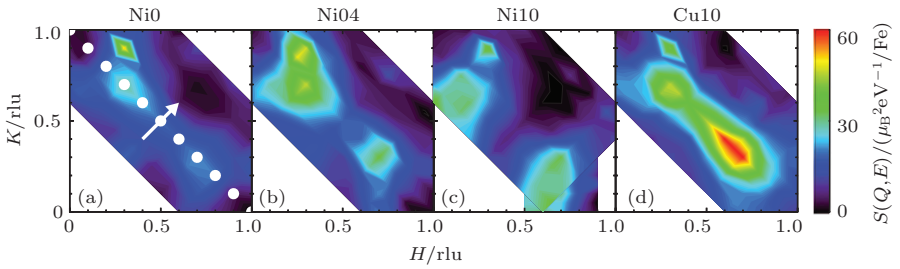


图7 Ni0, Ni04, Ni10, Cu10在100 K时6 meV的磁激发等能量截面图[210]

Fig. 7. Contour plots of the magnetic scattering at a constant energy of 6 meV at 100 K for Ni0, Ni04, Ni10, and Cu10[210].

6 结 论

我们对中子散射研究铁基超导体$Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$的进展进行了综述. 迄今为止, 许多关于自旋、超导、以及它们之间相互作用的结果被陆续报道出来. 从这些结果来看, 双共线的自旋关联与超导竞争, 而共线的自旋结构则对超导具有促进作用. 局域自旋与巡游电子都能够对磁激发产生贡献; 而11系统里3d金属的替代作用更主要取决于替代元素本身的化学势. 对于Cu这种具有很强杂质势的取代元素, 其主要效果是增加系统的局域性.

尽管这个领域的研究已经取得了长足的进展, 但仍有很多问题存在. 例如, 尽管对于$Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ($x \leqslant 0.7$) 来说相对容易得到大的单晶, 但是要使它们成分均匀仍然比较困难[212−214]. 同时, 过量的Fe有时则会使一些实验现象变得更为复杂. 因此制备出具有精确的化学成分的均匀样品对于更好地理解其中的物理机理有很大的帮助. 这个目标可以通过采用在晶体生长中使用更小的降温速率, 以及对长出来的晶体

进行退火等方法来帮助实现[66,215−218]. 到目前为止, 11体系的单晶研究大多局限在$x \leqslant 0.7$的样品中. 考虑到$Fe_{1+y}Se$材料中诸多新奇的特性[89−94], 在生长$Fe_{1+y}Se$单晶方面应当付出更多的努力. 最近已经有关于生长无杂相的超导$Fe_{1+y}Se$单晶的报道[219−220]. 在物理性质研究方面, 也还有许多的工作值得去做, 比如, 共振峰的本质和磁性的来源尚未完全理解, 仍需更深入的探索; 关于$Fe_{1+y}Se$性质的认识也还远远不足, 亟需更多的研究.

作者十分感谢文献中所列的合作者, 特别是通讯作者曾经工作过的美国布鲁克海文国家实验室和加州大学伯克利分校以及作者当前所在的南京大学的同事.

参考文献

[1] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R 1957 *Phys. Rev.* **108** 1175

[2] Bednorz J G, Müller K A 1986 *Z. Phys. B* **64** 189

[3] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, Hor P H, Meng R L, Gao L, Huang Z J, Wang Y Q, Chu C W 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 908

[4] Zhao Z X, Chen L Q, Yang Q S, Huaug Y Z, Chen G H, Tang R M, Liu G R, Cui C G, Chen L, Wang L H, Guo S Q, Li S L, Bi J Q 1987 *Kexue Tongbao* **6** 412

[5] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 17

[6] Carlson E W, Emery V J, Kivelson S A, Orgad D 2002 *The Physics of Conventional and Unconventional Superconductors* chapter Concepts in High Temperature Superconductivity (Springer-Verlag)

[7] Birgeneau R J, Stock C, Tranquada J M, Yamada K 2006 *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 111003

[8] Kastner M A, Birgeneau R J, Shirane G, Endoh Y 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 897

[9] Orenstein J, Millis A J 2000 *Science* **288** 468

[10] Mott N F 1949 *Proc. Phys. Soc. A* **62** 416

[11] Mott N F, Peierls R 1937 *Proc. Phys. Soc. London* **49** 72

[12] Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, Kawamura R, Yanagi H, Kamiya T, Hosono H 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 10012

[13] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296

[14] Sefat A S, Jin R, McGuire M A, Sales B C, Singh D J, Mandrus D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 117004

[15] Rotter M, Tegel M, Johrendt D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 107006

[16] Chen G F, Li Z, Li G, Hu W Z, Dong J, Zhang X D, Zheng P, Wang N L, Luo J L 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 3403

[17] Inosov D S, Leineweber A, Yang X, Park J T, Christensen N B, Dinnebier R, Sun G L, Niedermayer C, Haug D, Stephens P W, Stahn J, Khvostikova O, Lin C T, Andersen O K, Keimer B, Hinkov V 2009 *Phys. Rev. B* **79** 224503

[18] Deng Z, Wang X C, Liu Q, Zhang S J, Lv Y X, Zhu J L, Yu R, Jin C 2009 *Euro. Phys. Lett.* **87** 37004

[19] Wang X C, Liu Q Q, Lv Y X, Gao W B, Yang L X, Yu R C, Li F Y, Jin C Q 2008 *Solid State Commun.* **148** 538

[20] Pitcher M J, Parker D R, Adamson P, Herkelrath S J C, Boothroyd A T, Clarke S J 2008 *Chem. Commun.* **45** 5918

[21] Chu C W, Chen F, Gooch M, Guloy A M, Lorenz B, Lv B, Sasmal K, Tang Z J, Tapp J H, Xue Y Y 2009 *Physica C* **469** 326

[22] Tapp J H, Tang Z, Lv B, Sasmal K, Lorenz B, Chu P C W, Guloy A M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 060505

[23] Deng Z, Wang X C, Liu Q Q, Zhang S J, Lv Y X, Zhu J L, Yu R C, Jin C Q 2009 *Euro. Phys. Lett.* **87** 37004

[24] Zhang S J, Wang X C, Liu Q Q, Lv Y X, Yu X H, Lin Z J, Zhao Y S, Wang L, Ding Y, Mao H K, Jin C Q 2009 *Euro. Phys. Lett.* **88** 47008

[25] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, Chen T K, Huang T W, Wu P M, Lee Y C, Huang Y L, Chu Y Y, Yan D C, Wu M K 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 14262

[26] Yeh K W, Huang T W, Huang Y L, Chen T K, Hsu F C, Wu P M, Lee Y C, Chu Y Y, Chen C L, Luo J Y, Yan D C, Kuen Wu M 2008 *Euro. Phys. Lett.* **84** 37002

[27] Sales B C, Sefat A S, McGuire M A, Jin R Y, Mandrus D, Mozharivskyj Y 2009 *Phys. Rev. B* **79** 094521

[28] Chen G F, Chen Z G, Dong J, Hu W Z, Li G, Zhang X D, Zheng P, Luo J L, Wang N L 2009 *Phys. Rev. B* **79** 140509

[29] Fang M H, Pham H M, Qian B, Liu T J, Vehstedt E K, Liu Y, Spinu L, Mao Z Q 2008 *Phys. Rev. B* **78** 224503

[30] Zhu X, Han F, Mu G, Cheng P, Shen B, Zeng B, Wen H H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 220512

[31] Ogino H, Matsumura Y, Katsura Y, Ushiyama K, Horii S, Kishio K, Shimoyama J i 2009 *Supercon. Sci. Tech.* **22** 075008

[32] Guo J, Jin S, Wang G, Wang S, Zhu K, Zhou T, He M, Chen X 2010 *Phys. Rev. B* **82** 180520

[33] Mizuguchi Y, Takeya H, Kawasaki Y, Ozaki T, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 042511

[34] Wang A F, Ying J J, Yan Y J, Liu R H, Luo X G, Li Z Y, Wang X F, Zhang M, Ye G J, Cheng P, Xiang Z J, Chen X H 2011 *Phys. Rev. B* **83** 060512

[35] Krzton-Maziopa A, Shermadini Z, Pomjakushina E, Pomjakushin V, Bendele M, Amato A, Khasanov R, Luetkens H, Conder K 2011 *J. Phys. Conden. Matter* **23** 052203

[36] Wang H D, Dong C H, Li Z J, Mao Q H, Zhu S S, Feng C M, Yuan H Q, Fang M H 2011 *Euro. Phys. Lett.* **93** 47004

[37] Zhao J, Huang Q, de la Cruz C, Lynn J W, Lumsden M D, Ren Z A, Yang J, Shen X, Dong X, Zhao Z, Dai P 2008 *Phys. Rev. B* **78** 132504

[38] Lester C, Chu J H, Analytis J G, Capelli S C, Erickson A S, Condron C L, Toney M F, Fisher I R, Hayden S M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 144523

[39] Qiu Y, Bao W, Huang Q, Yildirim T, Simmons J M, Green M A, Lynn J W, Gasparovic Y C, Li J, Wu T, Wu G, Chen X H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 257002

[40] Kumar N, Chi S, Chen Y, Rana K G, Nigam A K, Thamizhavel A, Ratcliff W, II, Dhar S K, Lynn J W 2009 *Phys. Rev. B* **80** 144524

[41] Wang C, Li L, Chi S, Zhu Z, Ren Z, Li Y, Wang Y, Lin X, Luo Y, Jiang S, Xu X, Cao G, Xu Z 2008 *Euro. Phys. Lett.* **83** 67006

[42] Ren Z A, Lu W, Yang J, Yi W, Shen X L, Li Z C, Che G C, Dong X L, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2215

[43] Ma F, Lu Z Y 2008 *Phys. Rev. B* **78** 033111

[44] Mazin I I, Singh D J, Johannes M D, Du M H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 057003

[45] Kuroki K, Onari S, Arita R, Usui H, Tanaka Y, Kontani H, Aoki H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 087004

[46] Kontani H, Onari S 2010 *Phys. Rev. Lett. 104* **15** 157001

[47] Mazin I 2010 *Nature* **464** 183

[48] de la Cruz C, Huang Q, Lynn J W, Li J, Ratcliff W, Zarestzky J L, Mook H A, Chen G F, Luo J L, Wang N L, Dai P 2008 *Nature* **453** 899

[49] Huang Q, Qiu Y, Bao W, Green M A, Lynn J W, Gasparovic Y C, Wu T, Wu G, Chen X H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 257003

[50] Chen Y, Lynn J W, Li J, Li G, Chen G F, Luo J L, Wang N L, Dai P, Cruz C, Mook H A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 064515

[51] Johannes M D, Mazin I I 2009 *Phys. Rev. B* **79** 220510

[52] Wilson S D, Yamani Z, Rotundu C R, Freelon B, Bourret-Courchesne E, Birgeneau R J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 184519

[53] Kofu M, Qiu Y, Bao W, Lee S H, Chang S, Wu T, Wu G, Chen X H 2009 *New J. Phys.* **11** 055001

[54] Zhao J, Huang Q, Cruz C, Li S, Lynn J W, Chen Y, Green M A, Chen G F, Li G, Li Z, Luo J L, Wang N L, Dai P 2008 *Nature Mater.* **7** 953

[55] Luetkens H, Klauss H H, Kraken M, Litterst F J, Dellmann T, Klingeler R, Hess C, Khasanov R, Amato A, Baines C, Hamann-Borrero J, Leps N, Kondrat A, Behr G, Werner J, Buechner B 2009 *Nature Mater.* **8** 305

[56] Drew A J, Niedermayer C, Baker P J, Pratt F L, Blundell S J, Lancaster T, Liu R H, Wu G, Chen X H, Watanabe I, Malik V K, Dubroka A, Roessle M, Kim K W, Baines C, Bernhard C 2009 *Nature Mater.* **8** 310

[57] Rotter M, Pangerl M, Tegel M, Johrendt D 2008 *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 7949

[58] Chen H, Ren Y, Qiu Y, Bao W, Liu R H, Wu G, Wu T, Xie Y L, Wang X F, Huang Q, Chen X H 2009 *Euro. Phys. Lett.* **85** 17006

[59] Fang L, Luo H, Cheng P, Wang Z, Jia Y, Mu G, Shen B, Mazin I I, Shan L, Ren C, Wen H H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 140508

[60] Chu J H, Analytis J G, Kucharczyk C, Fisher I R 2009 *Phys. Rev. B* **79** 014506

[61] Khasanov R, Bendele M, Amato A, Babkevich P, Boothroyd A T, Cervellino A, Conder K, Gvasaliya S N, Keller H, Klauss H H, Luetkens H, Pomjakushin V, Pomjakushina E, Roessli B 2009 *Phys. Rev. B* **80** 140511

[62] Liu TJ, Hu J, Qian B, Fobes D, Mao Z Q, Bao W, Reehuis M, Kimber S A J, Prokes K, Matas S, Argyriou D N, Hiess A, Rotaru A, Pham H, Spinu L, Qiu Y, Thampy V, Savici A T, Rodriguez J A, Broholm C 2010 *Nature Mater.* **9** 718

[63] Paulose P L, Yadav C S, Subhedar K M 2010 *Euro. Phys. Lett.* **90** 27011

[64] Katayama N, Ji S, Louca D, Lee SH, Fujita M, Sato T J, Wen J S, Xu Z J, Gu G D, Xu G, Lin Z W, Enoki M, Chang S, Yamada K, Tranquada J M 2010 *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 113702

[65] Mizuguchi Y, Takano Y 2010 *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 102001

[66] Dong C, Wang H, Li Z, Chen J, Yuan H Q, Fang M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 224506

[67] Dong J, Zhang H J, Xu G, Li Z, Li G, Hu W Z, Wu D, Chen G F, Dai X, Luo J L, Fang Z, Wang N L 2008 *Euro. Phys. Lett.* **83** 27006

[68] Cvetkovic V, Tesanovic Z 2009 *Euro. Phys. Lett.* **85** 37002

[69] Graser S, Maier T A, Hirschfeld P J, Scalapino D J 2009 *New J. Phys.* **11** 025016

[70] Kotegawa H, Masaki S, Awai Y, Tou H, Mizuguchi Y, Takano Y 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 113703

[71] Onari S, Kontani H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 137001

[72] Kontani H, Inoue Y, Saito T, Yamakawa Y, Onari S 2012 *Solid State Communications* **152** 718

[73] Stewart G R 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1589

[74] Norman M R 2011 *Science* **332** 196

[75] Hirschfeld P J, Korshunov M M, Mazin I I 2011 *Reports on Progress in Physics* **74** 124508

[76] Wang F, Lee DH 2011 *Science* **332** 200

[77] Wen J, Xu G, Gu G, Tranquada J M, Birgeneau R J 2011 *Rep. Pro. Phys. 74* **12** 124503

[78] Dai P, Hu J, Dagotto E 2012 *Nat Phys. 8* **10** 709

[79] Ishida K, Nakai Y, Hosono H 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 062001

[80] Lynn J W, Dai P 2009 *Physcia C* **469** 469

[81] Lumsden M D, Christianson A D 2010 *J. Phys.: Conden. Matter* **22** 203203

[82] Wu M, Hsu F, Yeh K, Huang T, Luo J, Wang M, Chang H, Chen T, Rao S, Mok B, Chen C, Huang Y, Ke C, Wu P, Chang A, Wu C, Perng T 2009 *Physica C* **469** 340

[83] Canfield P C, Bud' ko S L 2010 *Annual Rev. Conden. Matter Phys.* **1** 27

[84] Johnston D C 2010 *Adv. Phys.* **59** 803

[85] Paglione J, Greene R L 2010 *Nature Phys.* **6** 645

[86] Medvedev S, McQueen T M, Trojan I, Palasyuk T, Eremets M I, Cava R J, Naghavi S, Casper F, Ksenofontov V, Wortmann G, Felser C 2009 *Nature Mater.* **8** 630

[87] Margadonna S, Takabayashi Y, Ohishi Y, Mizuguchi Y, Takano Y, Kagayama T, Nakagawa T, Takata M, Prassides K 2009 *Phys. Rev. B* **80** 064506

[88] Masaki S, Kotegawa H, Hara Y, Tou H, Murata K, Mizuguchi Y, Takano Y 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 063704

[89] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, Zhang Z C, Zhang J S, Li W, Ding H, Ou Y B, Deng P, Chang K, Wen J, Song C L, He K, Jia J F, Ji S H, Wang Y, Wang L, Chen X, Ma X, Xue Q K 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402

[90] Tan S, Zhang Y, Xia M, Ye Z, Chen F, Xie X, Peng R, Xu D, Fan Q, Xu H, Jiang J, Zhang T, Lai X, Xiang T, Hu J, Xie B, Feng D 2013 *Nat. Mater.* **12** 634

[91] He S, He J, Zhang W, Zhao L, Liu D, Liu X, Mou D, Ou YB, Wang QY, Li Z, Wang L, Peng Y, Liu Y, Chen C, Yu L, Liu G, Dong X, Zhang J, Chen C, Xu Z, Chen X, Ma X, Xue Q, Zhou X J 2013 *Nat. Mater.* **12** 605

[92] Liu D, Zhang W, Mou D, He J, Ou Y B, Wang Q Y, Li Z, Wang L, Zhao L, He S, Peng Y, Liu X, Chen C, Yu L, Liu G, Dong X, Zhang J, Chen C, Xu Z, Hu J, Chen X, Ma X, Xue Q, Zhou X J 2012 *Nat. Commun.* **3** 931

[93] Ge J F, Liu Z L, Liu C, Gao CL, Qian D, Xue Q K, Liu Y, Jia J F 2015 *Nat Mater 14* **3** 285

[94] Sun Y, Zhang W, Xing Y, Li F, Zhao Y, Xia Z, Wang L, Ma X, Xue Q K, Wang J 2014 *Sci. Rep.* **4** 6040

[95] Bozovic I, Ahn C 2014 *Nat. Phys.* **10** 892

[96] Currat R 2006 *Neutron and X-Ray Spectroscopy* chapter Three-Axis Inelastic Neutron Scattering Springer

[97] Shirane G, Shapiro S M, Tranquada J M 2002 *Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometer: Basic Techniques* (Cambridge: Cambridge University Press)

[98] Squires G L 1996 *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering Mineola* (NY: Dover)

[99] Zaliznyak I A, Lee S H 2005 *Modern Techniques for Characterizing Magnetic Materials chapter Magnetic Neutron Scattering* (Heidelberg: Springer)

[100] Xu G, Xu Z, Tranquada J M 2013 *Rev. Sci. Instr.* **84** 083906

[101] Bao W, Qiu Y, Huang Q, Green M A, Zajdel P, Fitzsimmons M R, Zhernenkov M, Chang S, Fang M, Qian B, Vehstedt E K, Yang J, Pham H M, Spinu L, Mao Z Q 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 247001

[102] Li S, de la Cruz C, Huang Q, Chen Y, Lynn J W, Hu J, Huang Y L, Hsu F C, Yeh K W, Wu M K, Dai P 2009 *Phys. Rev. B* **79** 054503

[103] Martinelli A, Palenzona A, Tropeano M, Ferdeghini C, Putti M, Cimberle M R, Nguyen T D, Affronte M, Ritter C 2010 *Phys. Rev. B* **81** 094115

[104] Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 012503

[105] Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y 2009 *Physica C* **469** 1027

[106] Subedi A, Zhang L, Singh D J, Du M H 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134514

[107] Xia Y, Qian D, Wray L, Hsieh D, Chen G F, Luo J L, Wang N L, Hasan M Z 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 037002

[108] Nakayama K, Sato T, Richard P, Kawahara T, Sekiba Y, Qian T, Chen G F, Luo J L, Wang N L, Ding H, Takahashi T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 197001

[109] Fruchart D, Convert P, Wolfers P, Madar R, Senateur J P, Fruchart R 1975 *Mater. Res. Bull.* **10** 169

[110] Balatsky A V, Parker D 2009 *Physics* **2** 59

[111] Zaliznyak I A, Xu Z, Tranquada J M, Gu G, Tsvelik A M, Stone M B 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 216403

[112] Han M J, Savrasov S Y 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 067001

[113] Ma F, Ji W, Hu J, Lu Z Y, Xiang T 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 177003

[114] Turner A M, Wang F, Vishwanath A 2009 *Phys. Rev. B* **80** 224504

[115] Fang C, Bernevig B A, Hu J 2009 *Euro. Phys. Lett.* **86** 67005

[116] Moon C Y, Choi H J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 057003

[117] Yin W G, Lee C C, Ku W 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 107004

[118] Parshall D, Chen G, Pintschovius L, Lamago D, Wolf T, Radzihovsky L, Reznik D 2012 *Phys. Rev. B* **85** 140515

[119] Stock C, Rodriguez E E, Green M A 2012 *Phys. Rev. B* **85** 094507

[120] Fobes D, Zaliznyak I A, Xu Z, Zhong R, Gu G, Tranquada J M, Harriger L, Singh D, Garlea V O, Lumsden M, Winn B 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 187202

[121] Liu X, Lee C C, Xu Z J, Wen J S, Gu G, Ku W, Tranquada J M, Hill J P 2011 *Phys. Rev. B* **83** 184523

[122] Thampy V, Kang J, Rodriguez-Rivera J A, Bao W, Savici A T, Hu J, Liu T J, Qian B, Fobes D, Mao Z Q, Fu C B, Chen W C, Ye Q, Erwin R W, Gentile T R, Tesanovic Z, Broholm C 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 107002

[123] Zhang L, Singh D J, Du M H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 012506

[124] Rodriguez E E, Stock C, Zajdel P, Krycka K L, Majkrzak C F, Zavalij P, Green M A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 064403

[125] Zaliznyak I A, Xu Z J, Wen J S, Tranquada J M, Gu G D, Solovyov V, Glazkov V N, Zheludev A I, Garlea V O, Stone M B 2012 *Phys. Rev. B* **85** 085105

[126] Mizuguchi Y, Hamada K, Goto K, Takatsu H, Kadowaki H, Miura O 2012 *Solid State Commun. 152* **12** 1047

[127] Ducatman S, Fernandes R M, Perkins N B 2014 *Phys. Rev. B* **90** 165123

[128] Enayat M, Sun Z, Singh U R, Aluru R, Schmaus S, Yaresko A, Liu Y, Lin C, Tsurkan V, Loidl A, Deisenhofer J, Wahl P 2014 *Science* **345** 653

[129] Wen J H, Xu G Y, Zhijun Xu, Zhi Wei Lin, Qiang L i, Ratcliff W, Gu G, Tranquada J M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 104506

[130] Wen J, Xu G, Xu Z, Lin Z W, Li Q, Chen Y, Chi S, Gu G, Tranquada J M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 100513

[131] Xu Z, Wen J, Xu G, Jie Q, Lin Z, Li Q, Chi S, Singh D K, Gu G, Tranquada J M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 104525

[132] Bendele M, Babkevich P, Katrych S, Gvasaliya S N, Pomjakushina E, Conder K, Roessli B, Boothroyd A T, Khasanov R, Keller H 2010 *Phys. Rev. B* **82** 212504
[133] McQueen T M, Williams A J, Stephens P W, Tao J, Zhu Y, Ksenofontov V, Casper F, Felser C, Cava R J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 057002
[134] Margadonna S, Takabayashi Y, McDonald M T, Kasperkiewicz K, Mizuguchi Y, Takano Y, Fitch A N, Suard E, Prassides K 2008 *Chem. Commun.* p5607
[135] Pomjakushina E, Conder K, Pomjakushin V, Bendele M, Khasanov R 2009 *Phys. Rev. B* **80** 024517
[136] McQueen T M, Huang Q, Ksenofontov V, Felser C, Xu Q, Zandbergen H, Hor Y S, Allred J, Williams A J, Qu D, Checkelsky J, Ong N P, Cava R J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 014522
[137] Imai T, Ahilan K, Ning F L, McQueen T M, Cava R J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 177005
[138] Bendele M, Amato A, Conder K, Elender M, Keller H, Klauss H H, Luetkens H, Pomjakushina E, Raselli A, Khasanov R 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 087003
[139] Cao H Y, Tan S, Xiang H, Feng D L, Gong X G 2014 *Phys. Rev. B* **89** 014501
[140] Cao H Y, Chen S, Xiang H, Gong X G 2015 *Phys. Rev. B* **91** 020504
[141] Lipscombe O J, Chen G F, Fang C, Perring T G, Abernathy D L, Christianson A D, Egami T, Wang N, Hu J, Dai P 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 057004
[142] Lumsden M D, Christianson A D, Goremychkin E A, Nagler S E, Mook H A, Stone M B, Abernathy D L, Guidi T, MacDougall G J, De La Cruz C, Sefat A S, McGuire M A, Sales B C, Mandrus D 2010 *Nature Phys.* **6** 182
[143] Lee S H, Xu G, Ku W, Wen J S, Lee C C, Katayama N, Xu Z J, Ji S, Lin Z W, Gu G D, Yang H B, Johnson P D, Pan Z H, Valla T, Fujita M, Sato T J, Chang S, Yamada K, Tranquada J M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 220502
[144] Xu Z, Wen J, Xu G, Chi S, Ku W, Gu G, Tranquada J M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 052506
[145] Xu Z, Wen J, Zhao Y, Matsuda M, Ku W, Liu X, Gu G, Lee D H, Birgeneau R J, Tranquada J M, Xu G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 227002
[146] Li S, Zhang C, Wang M, Luo Hq, Lu X, Faulhaber E, Schneidewind A, Link P, Hu J, Xiang T, Dai P 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 157002
[147] Argyriou D N, Hiess A, Akbari A, Eremin I, Korshunov M M, Hu J, Qian B, Mao Z, Qiu Y, Broholm C, Bao W 2010 *Phys. Rev. B* **81** 220503
[148] Babkevich P, Bendele M, Boothroyd A T, Conder K, Gvasaliya S N, Khasanov R, Pomjakushina E, Roessli B 2010 *J. Phys. Conden. Matter* **22** 142202
[149] Xu Z, Wen J, Schneeloch J, Christianson A D, Birgeneau R J, Gu G, Tranquada J M, Xu G 2014 *Phys. Rev. B* **89** 174517
[150] Zhai H, Wang F, Lee D H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 064517
[151] Fernandes R M, Chubukov A V, Knolle J, Eremin I, Schmalian J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 024534
[152] Ikeda H, Arita R, Kuneš J 2010 *Phys. Rev. B 81* **5** 054502
[153] Chubukov A V, Vavilov M G, Vorontsov A B 2009 *Phys. Rev. B* **80** 140515
[154] Lee W C, Lv W, Tranquada J M, Phillips P W 2012 *Phys. Rev. B* **86** 094516
[155] Yu G, Li Y, Motoyama E M, Greven M 2009 *Nature Phys.* **5** 873
[156] Maier T A, Scalapino D J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 020514
[157] Maier T A, Graser S, Scalapino D J, Hirschfeld P 2009 *Phys. Rev. B* **79** 134520
[158] Demler E, Zhang S C 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4126
[159] Batista C D, Ortiz G, Balatsky A V 2001 *Phys. Rev. B* **64** 172508
[160] Christianson A D, Goremychkin E A, Osborn R, Rosenkranz S, Lumsden M D, Malliakas C D, l S Todorov, Claus H, Chung D Y, Kanatzidis M G, Bewley R I, Guidi T 2008 *Nature* **456** 930
[161] Shamoto Si, Ishikado M, Christianson A D, Lumsden M D, Wakimoto S, Kodama K, Iyo A, Arai M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 172508
[162] Mazin I I, Schmalian J 2009 *Physica C* **469** 614
[163] Qiu Y, Bao W, Zhao Y, Broholm C, Stanev V, Tesanovic Z, Gasparovic Y C, Chang S, Hu J, Qian B, Fang M, Mao Z 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 067008
[164] Mook H A, Lumsden M D, Christianson A D, Nagler S E, Sales B C, Jin R, McGuire M A, Sefat A S, Mandrus D, Egami T, dela Cruz C 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 187002
[165] Dai P, Mook H A, Aeppli G, Hayden S M, Doğan F, Yu J, Yanagida Y, Takashima H, Inaguma Y, Itoh M, Nakamura T 2000 *Nature* **406** 965
[166] Tranquada J M, Lee C H, Yamada K, Lee Y S, Regnault L P, Rønnow H M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 174507
[167] Zhao J, Regnault L P, Zhang C, Wang M, Li Z, Zhou F, Zhao Z, Fang C, Hu J, Dai P 2010 *Phys. Rev. B* **81** 180505
[168] Bourges P, Keimer B, Pailh'oes S, Regnault L, Sidis Y, Ulrich C 2005 *Physica C* **424** 45
[169] Bao W, Savici A T, Granroth G E, Broholm C, Habicht K, Qiu Y, Hu J, Liu T, Mao Z Q 2010 *arXiv:1002.1617*
[170] Li S, Lu X, Wang M, Luo Hq, Wang M, Zhang C, Faulhaber E, Regnault L P, Singh D, Dai P 2011 *Phys. Rev. B* **84** 024518
[171] Stock C, Broholm C, Zhao Y, Demmel F, Kang H J, Rule K C, Petrovic C 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 167207
[172] Raymond S, Panarin J, Lapertot G, Flouquet J 2011 *Journal of the Physical Society of Japan* **80SB Supplement B** SB023
[173] Panarin J, Raymond S, Lapertot G, Flouquet J 2009 *Journal of the Physical Society of Japan 78* **11** 113706
[174] Stock C, Rodriguez EE, Green M A, Zavalij P, Rodriguez-Rivera J A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 045124
[175] Xu G, Gu G D, H¨ucker M, Fauque B, Perring T G, Regnault L P, Tranquada J M 2009 *Nature Phys.* **5** 642
[176] Klingeler R, Leps N, Hellmann I, Popa A, Stockert U, Hess C, Kataev V, Grafe H J, Hammerath F, Lang G, Wurmehl S, Behr G, Harnagea L, Singh S, B¨uchner B 2010 *Phys. Rev. B* **81** 024506

[177] Chadov S, Schärf D, Fecher G H, Felser C, Zhang L, Singh D J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 104523
[178] Singh D J, Du M H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 237003
[179] Diallo S O, Antropov V P, Perring T G, Broholm C, Pulikkotil J J, Ni N, Bud'ko S L, Canfield P C, Kreyssig A, Goldman A I, McQueeney R J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 187206
[180] Yin Z P, Leb'egue S, Han M J, Neal B P, Savrasov S Y, Pickett W E 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 047001
[181] Matan K, Morinaga R, Iida K, Sato T J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 054526
[182] Ke L, van Schilfgaarde M, Pulikkotil J, Kotani T, Antropov V 2011 *Phys. Rev. B* **83** 060404
[183] Wu J, Phillips P, Castro Neto A H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 126401
[184] Liu M, Harriger L W, Luo H, Wang M, Ewings R A, Guidi T, Park H, Haule K, Kotliar G, Hayden S M, Dai P 2012 *Nat Phys.* **8** 376
[185] Tesanovic Z 2009 *Physics* **2** 60
[186] Qazilbash M M, Hamlin J J, Baumbach R E, Zhang L, Singh D J, Maple M B, Basov D N 2009 *Nature Phys.* **5** 647
[187] Gretarsson H, Lupascu A, Kim J, Casa D, Gog T, Wu W, Julian S R, Xu Z J, Wen J S, Gu G D, Yuan R H, Chen Z G, Wang N L, Khim S, Kim K H, Ishikado M, Jarrige I, Shamoto S, Chu J H, Fisher I R, Kim Y J 2011 *Phys. Rev. B* **84** 100509
[188] Hu R, Bozin E S, Warren J B, Petrovic C 2009 *Phys. Rev. B* **80** 214514
[189] Canfield PC, Bud'ko SL, Ni N, Yan JQ, Kracher A 2009 *Phys. Rev. B* **80** 060501
[190] Ideta S, Yoshida T, Nishi I, Fujimori A, Kotani Y, Ono K, Nakashima Y, Yamaichi S, Sasagawa T, Nakajima M, Kihou K, Tomioka Y, Lee C H, Iyo A, Eisaki H, Ito T, Uchida S, Arita R 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 107007
[191] Levy G, Sutarto R, Chevrier D, Regier T, Blyth R, Geck J, Wurmehl S, Harnagea L, Wadati H, Mizokawa T, Elfimov I S, Damascelli A, Sawatzky G A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 077001
[192] Liu C, Palczewski A D, Dhaka R S, Kondo T, Fernandes R M, Mun E D, Hodovanets H, Thaler A N, Schmalian J, Bud' ko S L, Canfield P C, Kaminski A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 020509
[193] Ni N, Thaler A, Yan J Q, Kracher A, Colombier E, Bud' ko S L, Canfield P C, Hannahs S T 2010 *Phys. Rev. B* **82** 024519
[194] Neupane M, Richard P, Xu Y M, Nakayama K, Sato T, Takahashi T, Federov A V, Xu G, Dai X, Fang Z, Wang Z, Chen G F, Wang N L, Wen H H, Ding H 2011 *Phys. Rev. B* **83** 094522
[195] Nakamura K, Arita R, Ikeda H 2011 *Phys. Rev. B* **83** 144512
[196] Konbu S, Nakamura K, Ikeda H, Arita R 2011 *Journal of the Physical Society of Japan 80* **12** 123701
[197] Wadati H, Elfimov I, Sawatzky G A 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 157004
[198] Berlijn T, Lin C H, Garber W, Ku W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 207003
[199] Bittar E M, Adriano C, Garitezi T M, Rosa P F S, Mendon cça Ferreira L, Garcia F, Azevedo GdM, Pagliuso P G, Granado E 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 267402
[200] Kuo H H, Chu J H, Riggs S C, Yu L, McMahon P L, De Greve K, Yamamoto Y, Analytis J G, Fisher I R 2011 *Phys. Rev. B* **84** 054540
[201] McLeod J A, Buling A, Green R J, Boyko T D, Skorikov N A, Kurmaev E Z, Neumann M, Finkelstein L D, Ni N, Thaler A, Bud'ko S L, Canfield P C, Moewes A 2012 *Journal of Physics: Condensed Matter* **24** 215501
[202] Thomas E L, Wong-Ng W, Phelan D, Millican J N 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 073906
[203] Williams A J, McQueen T M, Ksenofontov V, Felser C, Cava R J 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 305701
[204] Huang T W, Chen T K, Yeh K W, Ke C T, Chen C L, Huang Y L, Hsu F C, Wu M K, Wu P M, Avdeev M, Studer A J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 104502
[205] Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 074712
[206] Gawryluk D J, Fink-Finowicki J, Wisniewski A, Puzniak R, Domukhovski V, Diduszko R, Kozlowski M, Berkowski M 2011 *Supercond. Sci. Tech.* **24** 065011
[207] Shipra R, Takeya H, Hirata K, Sundaresan A 2010 *Physica C* **470** 528
[208] Zhang S B, Lei H, Zhu X, Li G, Wang B, Li L, Zhu X, Song W, Yang Z, Sun Y 2009 *Physica C* **469** 1958
[209] Wen J, Li S, Xu Z, Zhang C, Matsuda M, Sobolev O, Park J T, Christianson A D, Bourret-Courchesne E, Li Q, Gu G, Lee D H, Tranquada J M, Xu G, Birgeneau RJ 2013 *Phys. Rev. B* **88** 144509
[210] Wang J, Zhong R, Li S, Gan Y, Xu Z, Zhang C, Ozaki T, Matsuda M, Zhao Y, Li Q, Xu G, Gu G, Tranquada J M, Birgeneau R J, Wen J 2015 *Phys. Rev. B* **91** 014501
[211] Wen J, Xu Z, Xu G, Lumsden M D, Valdivia P N, Bourret-Courchesne E, Gu G, Lee DH, Tranquada J M, Birgeneau R J 2012 *Phys. Rev. B* **86** 024401
[212] Joseph B, Iadecola A, Puri A, Simonelli L, Mizuguchi Y, Takano Y, Saini N L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 020502
[213] Hu H, Zuo J M, Wen J, Xu Z, Lin Z, Li Q, Gu G, Park W K, Greene L H 2011 *New J. Phys.* **13** 053031
[214] He X, Li G, Zhang J, Karki A B, Jin R, Sales B C, Sefat A S, McGuire M A, Mandrus D, Plummer E W 2011 *Phys. Rev. B* **83** 220502
[215] Taen T, Tsuchiya Y, Nakajima Y, Tamegai T 2009 *Phys. Rev. B* **80** 092502
[216] Noji T, Suzuki T, Abe H, Adachi T, Kato M, Koike Y 2010 *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 084711
[217] Yeh K W, Ke C T, Huang T W, Chen T K, Huang Y L, Wu P M, Wu M K 2009 *Cryst. Growth Des.* **9** 4847
[218] Mizuguchi Y, Deguchi K, Kawasaki Y, Ozaki T, Nagao M, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 013914
[219] Hu R, Lei H, Abeykoon M, Bozin E S, Billinge SJL, Warren J B, Siegrist T, Petrovic C 2011 *Phys. Rev. B* **83** 224502
[220] Huynh K K, Tanabe Y, Urata T, Oguro H, Heguri S, Watanabe K, Tanigaki K 2014 *Phys. Rev. B* **90** 144516

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Magnetic neutron scattering studies on the Fe-based superconductor system $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$*

Li Shi-Chao Gan Yuan Wang Jing-Hui Ran Ke-Jing Wen Jin-Sheng†

(*Center for Superconducting Physics and Materials, National Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics, and Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 28 January 2015; revised manuscript received 28 February 2015)

Abstract

We present a brief overview on the interplay between magnetism and superconductivity in one of the Fe-based superconductor systems, $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$. The parent compound $Fe_{1+y}Te$ is an antiferromagnet; with Se doping, antiferromagnetic order is suppressed, followed by the appearance of superconductivity; optimal superconductivity is achieved when $x \sim 50\%$, with a superconducting temperature T_c of $\sim$ 15 K. The parent compound has an in-plane magnetic ordering wave vector around (0.5, 0) (using the tetragonal notation with two Fe atoms per cell). As Se concentration increases, the spectral weight appears to shift to the wave vector around (0.5, 0.5), accompanying the optimization of superconductivity. A neutron-spin resonance is observed around (0.5, 0.5) below T_c, and is suppressed, along with superconductivity, by an external magnetic field. Taking these evidences into account, we conclude that magnetism and superconductivity in this system couple to each other closely—while the static magnetic order around (0.5, 0) competes with superconductivity, the spin excitations around (0.5, 0.5) may be an important ingredient for it. We also discuss the nature of magnetism and substitution effects of 3d transition metals.

Keywords: Fe-based superconductors, neutron scatering, magnetic order, spin excitations

PACS: 75.30.Fv, 61.05.fg, 74.70.Xa, 75.25.–j **DOI:** 10.7498/aps.64.097503

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11374143), Ministry of Education (Grant No. NCET-13-0282), and Fundamental Research Funds for the Central Universities.

† Corresponding author. E-mail: jwen@nju.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

Co/Co_3O_4/PZT 多铁复合薄膜的交换偏置效应及其磁电耦合特性

李永超 周航 潘丹峰 张浩 万建国

Exchange bias effect and magnetoelectric coupling behaviors in multiferroic Co/Co_3O_4/PZT composite thin films

Li Yong-Chao Zhou Hang Pan Dan-Feng Zhang Hao Wan Jian-Guo

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 097701 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.097701
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097701
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

基于能量转换原理的磁电层合材料低频磁电响应分析
Low frequency magnetoelectric response analysis of magnetoelectric laminate material based on energy conversion principle
物理学报.2014, 63(20): 207501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207501

$YMnO_3$ 薄膜的铁电行为及其纳米尺度铁电畴的研究
Study on ferroelectric behaviors and ferroelectric nanodomains of $YMnO_3$ thin film
物理学报.2014, 63(18): 187701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187701

铁磁非铁磁夹层中电子自旋波的传输及应用
Transmission and application of electron spin wave function in alternating ferromagnetic and nonmagnetic layers
物理学报.2013, 62(22): 227701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227701

多铁材料 $HoMnO_3$ 中光学吸收和畸变驱动的第一性原理研究
Research on optical absorption and distortion driving in multiferroic $HoMnO_3$ from the first principles
物理学报.2013, 62(12): 127502 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.127502

$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-$LiSbO_3$-$BiFeO_3$/$CuFe_2O_4$ 复合陶瓷的制备与磁电性能研究
Preparation and magnetoelectric characteristics of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-$LiSbO_3$-$BiFeO_3$/$CuFe_2O_4$ composite ceramics
物理学报.2013, 62(4): 047501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.047501

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

$Co/Co_3O_4/PZT$多铁复合薄膜的交换偏置效应及其磁电耦合特性*

李永超[1)] 周航[1)] 潘丹峰[1)] 张浩[2)] 万建国[1)3)†]

1) (南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京大学物理学院, 南京 210093)

2) (肯塔基大学物理与天文系, 肯塔基 40506-0055 美国)

3) (人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京大学, 南京 210093)

(2014年12月30日收到; 2015年2月16日收到修改稿)

本文采用溶胶-凝胶工艺并结合脉冲激光沉积技术, 在$Pt/Ti/SiO_2/Si$衬底上制备了$Co/Co_3O_4/PZT$多铁复合薄膜. 对复合薄膜的微结构和组分进行了表征, 并系统研究了复合薄膜中的交换偏置效应及其对磁电耦合作用的影响. 研究结果表明, 复合薄膜在77 K具有明显的交换偏置效应, 交换偏置场达到80 Oe, 且交换偏置场及矫顽场均随温度降低而增大. 当温度降低到10 K时, 交换偏置场增至160 Oe. X射线光电子能谱(XPS)测试结果证实在Co和Co_3O_4界面处存在约5 nm厚的CoO层, 表明77 K下的交换偏置效应源自反铁磁的CoO层对Co的钉扎作用. 观察到复合薄膜的电容-温度曲线随着外加磁场大小和方向的改变而呈现出规律性的变化, 表明复合薄膜存在磁电耦合效应. 进一步研究发现, 在低温下复合薄膜呈现出各向异性的磁电容效应, 与磁场大小和方向密切相关. 复合薄膜的这种磁电耦合特性主要与复合体系的交换偏置效应及基于界面应力传递的磁电耦合作用有关, 本文对其中的物理机理进行了详细讨论与分析.

关键词: 多铁复合薄膜, 交换偏置, 磁电耦合效应, 磁电容

PACS: 77.55.Nv, 75.85.+t, 77.80.bn, 73.21.Ac **DOI:** 10.7498/aps.64.097701

1 引 言

多铁材料因其丰富的物理内涵与巨大的应用前景而成为当前国际上物理及材料领域的一大研究热点[1−7]. 单相多铁材料由于对称性、离子种类等方面的限制, 种类较少[8], 其磁电耦合普遍较弱且大部分只能在低温下发生, 这大大限制了单相多铁材料的应用. 不同于单相多铁材料, 将具有室温铁电性和磁性的材料进行复合而形成的多铁异质结可在室温下实现较大的磁电耦合, 因此具有广阔的应用前景[6,9,10]. 在以往的研究中, 人们主要是将铁电材料和铁磁材料进行复合构成多铁异质结[11−15], 而较少考虑反铁磁材料. 1956年, Meikleijohn和Bean在CoO包裹的Co颗粒中发现其磁滞回线偏移[16,17], 易轴方向发生变化, 此后人们在诸多铁磁/反铁磁体系中均发现了这种磁滞回线的偏移[18−21], 并将该现象称之为交换偏置. 若在铁电、铁磁复合膜的基础上人为引入反铁磁层, 那么由于交换偏置效应的存在, 磁场的大小和方向均可调控复合薄膜的电学性质, 使这种多铁复合薄膜有可能具有更加丰富的磁电耦合作用.

在本文中, 我们将着重研究交换偏置效应对复合薄膜磁电耦合特性的影响. 在研究中, 我们选取铁电性质优良的PZT作为铁电层, 并分别将Co_3O_4和Co沉积到其上作为磁性层构成多铁异质结. 一方面, Co_3O_4的奈尔温度约为$T_N = 40$ K, 其

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2015CB921203)、国家自然科学基金(批准号: 51472113, 11134005)和宁夏高等学校科学研究项目(批准号: NGY2013105)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wanjg@nju.edu.cn

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

在不同温度下呈现出不同的磁结构[22]. 另一方面, 考虑到Co层与Co_3O_4层之间会发生界面氧扩散而在界面处形成CoO层[23,24], CoO的奈尔温度约为$T_N = 290$ K, 其在不同温度下也会呈现出不同的磁结构, 因此整个复合体系在不同温度下将出现不同结构形式的铁磁/反铁磁异质结, 这为我们研究交换偏置效应对复合体系磁电耦合作用提供了极好条件. 在这种复合薄膜中, 我们观察到复合薄膜呈现出独特的磁电耦合特性, 发现磁电耦合与交换偏置效应密切相关, 由此揭示了交换偏置效应对磁电耦合作用的影响机理.

2 样品制备及测量

首先采用溶胶-凝胶方法制备PZT(分子式为$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$)薄膜[14]. 以醋酸铅(Pb $(CH_3COO)_2{\cdot}3H_2O$, 分析纯), 硝酸锆($Zr(NO_3)_3{\cdot}\ 5H_2O$, 分析纯), 钛酸四丁酯($Ti(C_4H_9O)_4$, 分析纯)为溶质, 乙二醇甲醚为溶剂, 乙酰丙酮作为催化剂, 冰乙酸为稳定剂, 配制Zr:Ti = 52:48的PZT溶胶. 随后, 在$Pt/Ti/SiO_2/Si$衬底上, 采用旋涂- 快速退火工艺制备厚度为180 nm的PZT薄膜. 在PZT薄膜上放置直径为0.2 mm的掩膜板, 采用脉冲激光沉积技术(PLD)在PZT薄膜表面沉积20 nm厚的Co_3O_4层. 沉积参数为: 衬底温度为450 °C, 氧分压为10 Pa, 脉冲激光能量为250 mJ/cm^2, 频率为5 Hz, 沉积时间为10 min. 然后将样品移至磁控溅射腔, 沉积30 nm厚的Co层. 溅射参数为: 真空度为2×10^{-5} Pa, 溅射功率为30 W, 溅射速率为1.6 Å/s, 最终得到$Co/Co_3O_4/PZT$复合薄膜. 为了进行电学测量, 采用离子溅射方法在复合薄膜表面沉积厚度为200 nm的Au层.

采用X射线衍射(XRD)、电子扫描显微镜(SEM)对复合薄膜的物相及微观形貌进行了表征. 为确定复合薄膜中Co的价态变化, 采用Ar离子刻蚀和X射线光电子能谱(XPS, PHI 5000 VersaProbe), 测量了复合薄膜中不同深度处Co的能谱信息[25−27]. 在XPS测量中, 首先采用Ar离子束轰击刻蚀复合薄膜表面(刻蚀速率为0.06 nm/s), 每刻蚀一段时间记录下样品表面的XPS能谱信息(其X射线源为AlK_α线, $h\nu = 1486.6$ eV, 分辨率为0.5 eV, 真空度低于6.7×10^{-8} Pa). 采用铁电测试仪(Precision Multiferroic, Radiant)、阻抗分析仪(TH2828S)测量复合薄膜的电滞回线及电容随频率的变化曲线. 采用振动样品磁强计(VSM)测量薄膜在不同温度下的磁滞回线. 最后, 将复合薄膜放入综合物性测量系统(PPMS)中, 测量在不同磁场作用下(0—5000 Oe, 1 Oe = (1000/4π) A/m)电容随温度的变化曲线及不同温度下电容变化量随磁场的变化曲线.

3 结果与讨论

图1为$Co/Co_3O_4/PZT$复合薄膜横断面的扫描电子显微镜图像. 从图中可以看出, 薄膜中每层结构致密, 层间分明, 无明显过渡层. 整个薄膜的厚度为230 nm, 其中Co层、Co_3O_4层、PZT层厚度分别为30 nm, 20 nm和180 nm. 此外, 根据X射线衍射初步测量结果, 薄膜中存在四方相的PZT、尖晶石结构的Co_3O_4及六角结构的Co. 不过, 由于测量精度有限, 未观察到其他相的存在(在后面部分的XPS实验中, 我们会证实还存在CoO相).

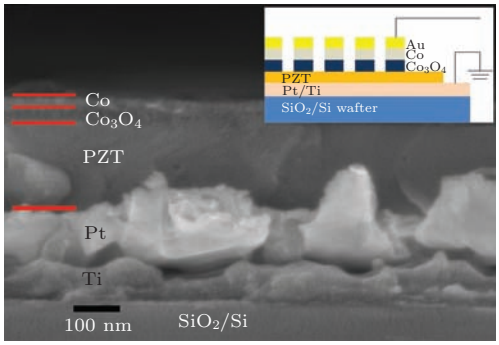


图1 $Co/Co_3O_4/PZT$复合薄膜横断面的SEM图像(插图为薄膜的电学性质测量结构示意图)

Fig. 1. Cross-sectional SEM image of the $Co/Co_3O_4/PZT$ composite film. Inset is the schematic drawing of electric measurement.

采用图1中插图的结构形式对复合薄膜进行电学性质测量. 图2(a)为纯PZT薄膜与$Co/Co_3O_4/PZT$复合薄膜在室温下的电滞回线, 测量频率为500 Hz, 测量电压为10 V. 从图中可以看出, 复合薄膜的饱和极化值与剩余极化值分别为$P_s \sim 42$ μC/cm^2, $P_r \sim 17$ μC/cm^2, 仅比纯PZT薄膜稍低, 表明其具有良好的铁电性. 图2(b)为纯PZT薄膜与$Co/Co_3O_4/PZT$复合薄膜在室温下的电容-频率曲线, 可见复合薄膜呈现出典型的多晶薄膜的电容-频率特征, 其电容先随频率的增大而快速减小, 当频率增至5×10^4 Hz后趋于平稳. 另外, 可以看出, 由于Co_3O_4层的引入, 复合薄膜的电容相比纯PZT薄膜有较大幅度的减小.

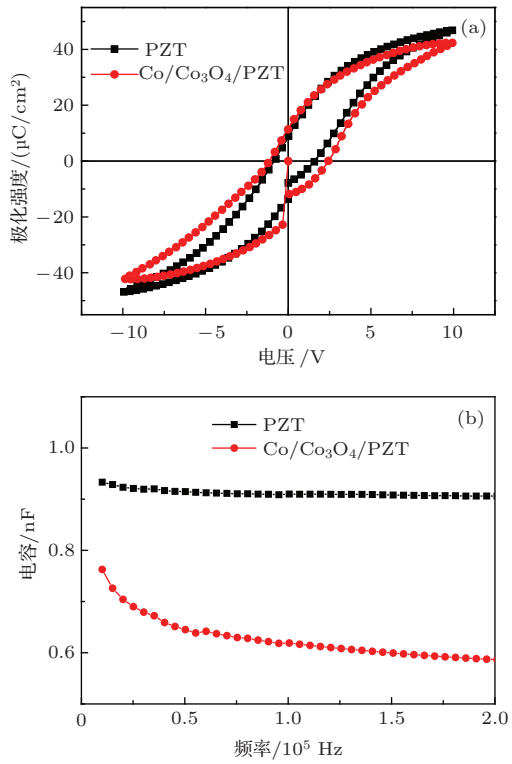


图 2 PZT 薄膜与 $Co/Co_3O_4/PZT$ 复合薄膜在室温下的电滞回线及电容-频率曲线 (a) 电滞回线图; (b) 电容-频率曲线

Fig. 2. Ferroelectric hysteresis loops and capacitance-frequency curves of PZT film and $Co/Co_3O_4/PZT$ composite film (a) Ferroelectric hysteresis loops; (b) capacitance-frequency curves.

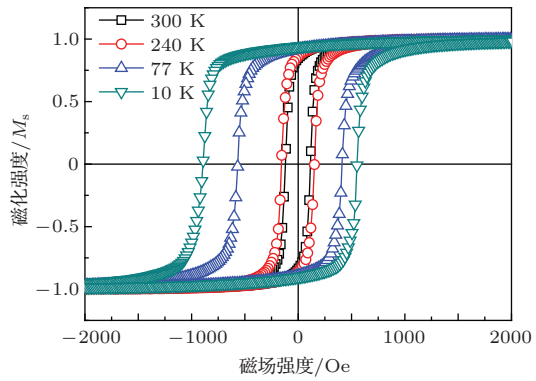
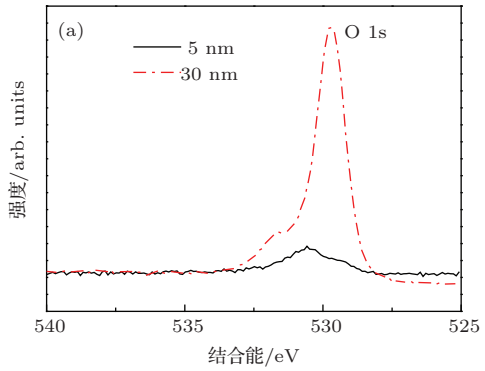


图 3 $Co/Co_3O_4/PZT$ 复合薄膜在不同温度下的磁滞回线 (曲线经归一化处理, M_s 表示饱和磁化强度)

Fig. 3. Magnetic hysteresis loops of the $Co/Co_3O_4/PZT$ composite film at different temperatures(The loops are normalized. M_s is the saturated magnetic moment.)

图3为复合薄膜在不同温度下经归一化处理后的磁滞回线, 测量时磁场平行于膜面方向. 从图中可见, 300 K时, 复合薄膜的矫顽场 (H_c) 为120 Oe; 240 K时, 矫顽场增至150 Oe. 当温度降至77 K时, 磁滞回线有一明显的左移, 交换偏置效应开始出现, 交换偏置场 (H_{eb}) 达到80 Oe, 同时矫顽场增至500 Oe. 10 K时, 交换偏置场增至160 Oe, 矫顽场达到700 Oe. 复合薄膜的交换偏置场及矫顽场均随温度的降低而增大, 此结果与文献报道一致[28−30]. 由于截至温度较低 (约200 K), 所以300 K, 240 K并未出现交换偏置现象. Co_3O_4 的奈尔温度为40 K, 77 K时出现的交换偏置现象显然不是 Co_3O_4 层对Co层的钉扎作用. 考虑到在Co层与 Co_3O_4 层的界面处可能存在氧扩散, 因此界面处上层的Co薄膜与下层的 Co_3O_4 层中的O之间有比较强的结合, 由此可能导致CoO层的形成[23,24]. 已知CoO的奈尔温度为 $T_N = 290$ K, 如果存在CoO层, 则其对Co层的钉扎作用将导致在77 K时出现交换偏置效应.



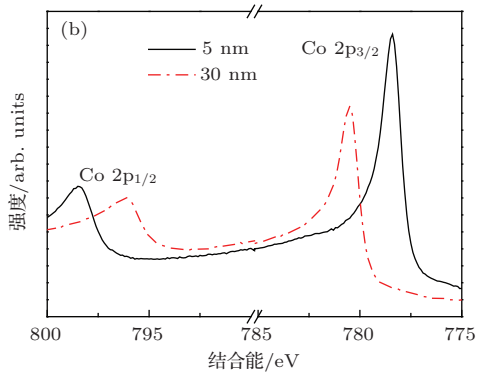


图 4 $Co/Co_3O_4/PZT$ 复合薄膜的XPS能谱图 (a) O 1s的XPS能谱图; (b) Co 2p的XPS能谱图

Fig. 4. XPS spectra of the $Co/Co_3O_4/PZT$ composite film. (a) O 1s XPS spectra; (b) Co 2p XPS spectra.

为了验证上述猜测, 我们对复合薄膜进一步做了XPS测量. 我们对复合薄膜进行了氩离子刻蚀, 并检测XPS能谱随膜厚减小的变化. 当膜厚减小5 nm时, 如图4所示, 氧的图谱中无任何氧的特征峰出现, 同时钴的结合能峰值出现在798.4 eV和778.4 eV处, 与单质Co的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 的结合能一致[31], 表明此处仅存在金属Co. 进一步刻蚀, 当膜厚减小至27 nm时, 在氧的图谱中开始出现单一尖峰 (529.7 eV), 同时钴的Co2p的结合能峰值变为796.2 eV和780.5 eV. 当刻蚀深度为30 nm

时, O1s和Co2p的峰位和强度依然保持不变, 如图4所示. 根据文献报道, CoO中Co^{2+}的结合能分别为796.3 eV($2p_{1/2}$)和780.5 eV($2p_{3/2}$)[31−33], 对应的O1s峰值为529.6 eV; 而Co_3O_4中Co有两个价态, 除了会出现Co^{2+}的结合能峰值外, 还会出现Co^{3+}的结合能峰值794.5 eV($2p_{1/2}$)和779.6 eV($2p_{3/2}$)[31−33], 且O1s的结合能会在529.4 eV和531.2 eV处出现双峰结构. 由此, 我们可以判断在27—30 nm深度处Co的价态为Co^{2+}, 即可能存在CoO. 进一步刻蚀, 当刻蚀深度超过32 nm时, 我们发现O 1s图谱中开始出现双峰结构, 表明CoO层消失, 此处结构应该为Co_3O_4. (由于Co_3O_4层中的部分氧扩散到Co层, 因此Co的价态随之降低, 将有部分Co_3O_4转变成CoO.)根据上面的实验结果及分析, 我们认为在Co层与Co_3O_4层的界面处很有可能存在约5 nm厚度的CoO层, 这与以前Vac等的研究结果基本一致[23,24].

我们进一步分析CoO层的存在对复合体系磁性质的影响. 在77 K时, CoO层出现磁有序, Co/CoO界面处的交换耦合使界面处CoO层内的自旋沿Co的磁矩方向或磁矩反方向排列, CoO层为反铁磁序, 其净磁矩应为零, 其余的自旋随界面处的自旋排列为反铁磁序. 但一部分自旋并未被完全补偿, 部分未被补偿的自旋被钉扎, 形成钉扎层, 使反铁磁层CoO的净磁矩并不为零, 且1 T左右的典型外场不能翻转钉扎层, 钉扎层的出现导致了交换偏置场的出现, 且场的大小与被钉扎的自旋数成正比[30]. 10 K时, Co_3O_4及Co/Co_3O_4界面处的CoO层均处于反铁磁态, 两者的钉扎作用共同导致了交换偏置现象的产生, 钉扎作用增强, 交换偏置场增大. 除相变影响外, 界面各向异性随温度降低而增大[29], 也导致了交换偏置场随温度的降低而增大. CoO, Co_3O_4层磁有序及各向异性随温度的变化同样影响着复合薄膜的矫顽场. 当温度为300 K时, CoO层及Co_3O_4层均处于磁无序状态, Co层磁矩的翻转与CoO层及Co_3O_4层无关, 故矫顽场最小. 当CoO(T_N = 290 K)和Co_3O_4(T_N = 40 K)分别进入反铁磁态后, 其各向异性均随温度降低而增加, 矫顽场随之增大.

为了研究复合薄膜的磁电耦合特性, 我们首先测量了复合薄膜在不同磁场下电容随温度(*C*-*T*)的变化曲线, 测量频率为200 kHz, 电平为U_0 = 1.0 V, 温度范围为10—270 K, 降温速率为1.5 K/min, 磁场为0, ±1000 Oe. 如图5所示, 在零磁场下, 复合薄膜的电容整体上随温度的降低而缓慢减小, 该减小来源于PZT的介电常数随温度的降低而减小[34]; 同时, 分别在180 K, 79 K及45 K出现峰值. 当施加外磁场时, 复合薄膜的*C*-*T*曲线开始发生明显变化. 在高温段(180 K), 当外加磁场为1000或者−1000 Oe时, 电容峰均移到192 K, 且电容峰值明显增大, 表明体系中存在磁电耦合作用. 由于180 K下的电容峰源于PZT四方相—三方相的转变[35], 因此这种磁电耦合作用主要是基于界面应力传递的磁-力-电耦合作用过程, 即在磁场作用下, Co层发生磁致伸缩, 应力通过界面传递至Co_3O_4层和PZT层, 引起Co_3O_4层和PZT层形变, PZT层形变引发部分铁电畴的翻转, 导致铁电极化, 从而使电容增大. 在低温段(45 K), 0, ±1000 Oe的*C*-*T*曲线均出现峰值且相互重合, 说明电容变化与磁场无关. 由于Co_3O_4的顺磁—反铁磁转变温度(即奈尔温度)是T_N = 40 K[36], 与45 K时电容突变峰位置基本一致, 因此45 K下的电容突变峰应该是由Co_3O_4的顺磁—反铁磁相变引起的.

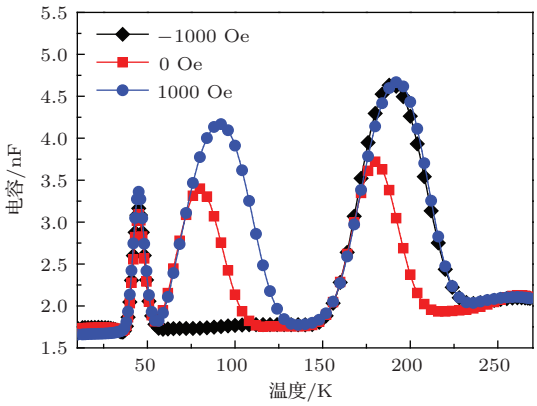


图5 Co/Co_3O_4/PZT复合薄膜的电容在不同磁场下随温度的变化曲线

Fig. 5. Capacitance vs temperature curves at different magnetic field for the Co/Co_3O_4/PZT composite film.

有意思的是, 在79 K温度附近, 当外加磁场方向不同时, 复合薄膜的电容-温度响应表现出完全不同的特性, 呈现出各向异性的磁电耦合特性, 即: 在1000 Oe磁场作用下, 电容突变峰移到91 K, 且电容峰值明显增大; 而在−1000 Oe磁场作用下, 79 K附近的电容峰完全消失. 根据前面的磁滞回线测量结果, 复合薄膜在77 K时存在明显的交换偏置效应, 其交换偏置场达到80 Oe, 我们由此推断, 这种磁电耦合各向异性应该与交换偏置效应密切相关.

为进一步探索交换偏置效应对磁电耦合作用的影响, 我们进一步测量了不同温度下复合薄膜

的磁电容随磁场(MC-H)的变化曲线, 如图6所示. 定义磁电容为

$$\mathrm{MC} = [C(H) - C(0)]/C(0) \times 100\%, \qquad (1)$$

其中$C(0)$为零磁场下的电容, $C(H)$为施加磁场下的电容. 从图中我们可以看出, 当磁场为正时, MC值为负; 当磁场为负时, MC值为正; 而且, 随着温度降低, 磁电容在不同磁场方向下随磁场强度的变化趋势明显不一致, 呈现出各向异性. 例如, 当温度为300 K时, 正向磁场下的|MC|最大值为1.85%, 负向磁场下的|MC|最大值为5.49%. 当温度降至80 K时, 正向磁场下的|MC|最大值增大为4.5%, 而负向磁场下的|MC|最大值减小为3.4%. 进一步降低温度至10 K时, 正向磁场下的|MC|最大值继续增大至5.4%, 而负向磁场下的|MC|最大值则进一步减小, 仅为0.64%.

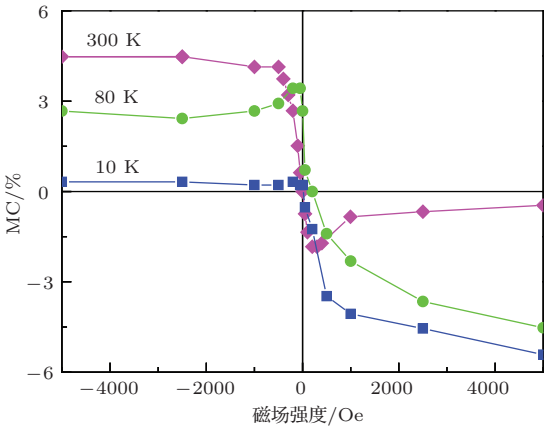


图6 复合薄膜磁电容在不同温度下随磁场的变化曲线

Fig. 6. Magnetocapacitance vs magnetic field curves at different temperatures for the $Co/Co_3O_4/PZT$ composite film.

下面我们分析上述现象的物理机理. Co的磁致伸缩系数为负[37], 在室温(300 K)下, 当外加磁场平行于膜面时, Co层由于负磁致伸缩效应产生压缩应变, 该应变通过CoO层与Co_3O_4层传递至PZT层, 导致PZT层产生面内压缩, 部分铁电畴转至面内方向, 电容减小. 减小磁场时, PZT层面内压缩减弱, 部分铁电畴开始翻转, 所以|MC|值随磁场的减小而增大. 当磁场减小至Co层的矫顽场时, |MC|出现极大值. 当温度降至80 K及以下时, 交换偏置场的出现使情况又有所不同. 在80 K时, 交换偏置场约为80 Oe, 磁滞回线整体向左移动80 Oe, 此左移由反铁磁的CoO层的钉扎作用导致, 该钉扎作用可等效为一80 Oe的正向磁场, 此时正向磁场方向为易轴方向, 负磁场方向为难轴方向. 所以在负向磁场下, Co层的磁畴翻转比较困难, 致使|MC|值变小, 仅为3.4%; 而在正向磁场下, Co层的磁畴翻转较为容易, 磁-力-电耦合效率提高, 致使|MC|值增大. 当温度降至10 K时, Co_3O_4层也转变为反铁磁性, Co_3O_4层与CoO层一同充当反铁磁层, 交换偏置场增大至160 Oe, 可等效为一160 Oe的正向磁场, Co层中的磁畴在负向磁场下翻转受到的阻力进一步增大, 磁致伸缩效应减弱, 因此在负向磁场下, |MC|值进一步变小, 仅为0.64%. 而在正向磁场下, 由于额外等效的160 Oe正向磁场的存在, Co层中的磁畴翻转更加容易, 磁致伸缩效应增强, 所以|MC|值增大至5.4%.

4 结 论

制备了$Co/Co_3O_4/PZT$复合薄膜, 并对其磁性质和磁电耦合特性进行了研究. XPS结果表明在Co/Co_3O_4界面由于氧原子扩散可能形成CoO层, 导致在低于室温下复合体系出现交换偏置效应, 200 K—40 K区间的交换偏置效应主要源于反铁磁性的CoO层, 而在40 K以下时CoO层与Co_3O_4层一同充当反铁磁层, 导致交换偏置效应增强. 观察到复合薄膜的电容-温度曲线随着磁场变化而发生明显变化, 表明复合薄膜中存在磁电耦合效应, 同时观察到不同温度下的磁电容对磁场的响应呈现出各向异性. 揭示出复合薄膜中独特的磁电容各向异性与交换偏置效应密切相关, 即主要源于CoO层和Co_3O_4层对Co层的钉扎作用使基于界面应力传递的磁电耦合作用过程发生变化.

参考文献

[1] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wutting M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
[2] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55
[3] Spaldin N A, Fiebig M 2005 *Science* **309** 391
[4] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
[5] Ramesh R, Spaldin N A 2007 *Nat. Mater.* **6** 21
[6] Nan C W, Bichurin M I, Dong S X, Viehland D, Srinivasan G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 031101
[7] Wang K F, Liu J M, Ren Z F 2009 *Adv. Phys.* **58** 321
[8] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
[9] Bibes M, Barthélémy A 2008 *Nat. Mater.* **7** 425
[10] Ma J, Hu J M, Li Z, Nan C W 2011 *Adv. Mater.* **23** 1062

[11] Radaelli G, Petti D, Plekhanov E, Fina I, Torelli P, Salles B R, Cantoni M, Rinaldi C, Gutiérrez D, Panaccione G, Varela M, Picozzi S, Fontcuberta J, Bertacco R 2014 *Nat. Commun.* **5** 3404

[12] Lu X L, Kim Y, Goetze S, Li X G, Dong S N, Warner P, Alexe M, Hesse D 2011 *Nano Lett.* **11** 3202

[13] Cherifi R O, Ivanovskaya V, Phillips L C, Zobelli A, Infante I C, Jacquet E, Garcia V, Fusil S, Briddon P R, Guiblin N, Mougin A, Ünal A A, Kronast F, Valencia S, Dkhil B, Barthélémy A, Bibes M 2014 *Nat. Mater.* **13** 345

[14] Wan J G, Wang X W, Wu Y J, Zeng M, Wang Y, Jiang H, Zhou W Q, Wang G H, Liu J M 2005 *Appl. Pys. Lett.* **86** 122501

[15] Chen B, Li Y C, Wang J Y, Wan J G, Liu J M 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 044102

[16] Meiklejohn W H, Bean C P 1956 *Phys. Rev.* **102** 1413

[17] Meiklejohn W H, Bean C P 1957 *Phys. Rev.* **105** 904

[18] Qu T L, Zhao Y G, Yu P, Zhao H C, Zhang S, Yang L F 2014 *Appl. Pys. Lett.* **100** 242410

[19] Lage E, Kirchhof C, Hrkac V, Kienle L, Jahns R, Knöchel R, Quandt E, Meyners D 2012 *Nat. Mater.* **11** 523

[20] Fan Y, Smith K J, Lüpke G, Hanbicki A T, Goswami R, Li C H, Zhao H B, Jonker B T 2013 *Nat. Nanotech.* **8** 438

[21] Nogués J, Schuller K 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **192** 203

[22] Przybylshi K, Smeltzer W W 1981 *J. Electrochem. Soc.* **128** 897

[23] Wang Y X, Zhang Y J, Gao Y M, Lu M, Yang J H 2008 *J. Alloys. Compd.* **450** 128

[24] Vaz C A, Altman E I, Henrich V E 2010 *Phys. Rev. B* **81** 104428

[25] Yu G H, Chai C L, Zhu F W, Xiao J M, Lai W Y 2001 *Appl. Pys. Lett.* **78** 1706

[26] Wang S G, Huan G, Yu G H, Jiang Y, Wang C, Kohn A, Ward R C C 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 1935

[27] Wang S G, Ward R C C, Hesjedal T, Zhang X G, Wang C, Kohn A, Ma Q L, Zhang J, Liu H F, Han X F 2012 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12** 1006

[28] Miltényi P, Gierlings M, Keller J, Beschoten B, Güntherodt G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4224

[29] Zhou S M, Sun L, Searon P C, Chien C L 2004 *Phys. Rev. B* **69** 024408

[30] Hong J, Leo T, Smith D J, Berkowitz A E 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 117204

[31] Kim W, Oh S J, Nahm T U 2002 *Sci. Rev. Lett.* **9** 931

[32] Chuang T J, Brundle C R, Rice D W 1976 *Sur. Sci.* **59** 423

[33] Petitto S C, Langell M A 2004 *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 1690

[34] Martienssen W, Warlimont H 2005 *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data* (Berlin:Springer Berlin Heidelberg) p916

[35] Bouzid A, Bourim E M, Gabbay M, Fantozzi G 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 3213

[36] Iliev M, Angelov S, Kostadinov I Z, Bojchev V, Hadjiev V 1982 *Phys. Stat. Sol.* **71** 627

[37] Lee E W 1955 *Rep. Prog. Phys.*. **18** 184

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Exchange bias effect and magnetoelectric coupling behaviors in multiferroic $Co/Co_3O_4/PZT$ composite thin films*

Li Yong-Chao[1)] Zhou Hang[1)] Pan Dan-Feng[1)] Zhang Hao[2)] Wan Jian-Guo[1)3)†]

1) (*National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physicss, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

2) (*Department of Physics and Astronomy, University of Kentucky, Lexington, Kentucky 40506-0055, USA*)

3) (*Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 30 December 2014; revised manuscript received 16 February 2015)

Abstract

The multiferroic $Co/Co_3O_4/PZT$ composite films are prepared on $Pt/Ti/SiO_2/Si$ wafers by sol-gel process combined with pulsed laser deposition method. The phase structures, microstructural topographies and element valence states of the composite films are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectrum (XPS). The ferroelectric, electrical and magnetic properties as well as the magnetoelectric coupling behaviors are measured, and the exchange bias effect and its influence on the magnetoelectric coupling behavior of the composite film are studied systematically.

The results show the composite films have well-defined ferroelectric hysteresis loops with a remanent polarization value of ~17 $\mu C/cm^2$. The composite film exhibits evidently an exchange bias effect. Typically, a exchange bias field of ~80 Oe is observed at 77 K. Both the exchange bias field and magnetic coercive field increase with reducing the temperature. The exchange bias field increases to 160 Oe when the temperature decreases to 10 K. The XPS results confirm that an about 5 nm-thick CoO layer appears at the Co/Co_3O_4 interface due to the oxygen diffusion during the preparation, indicating that the exchange bias effect at 77 K is caused by the pinning effect of the antiferromagnetic CoO layer while the exchange bias effect at 10 K originates from the combining effect of antiferromagnetic CoO and Co_3O_4 layers.

The measurement results of magnetocapacitance versus magnetic field curves at different temperatures show that the composite films have remarkable magnetoelectric coupling properties. The response of capacitance to temperature changes with the variation of external magnetic field. Further investigations show that the composite film possesses distinct anisotropic magnetocapacitance effect. When the direction of the magnetic field changes, the magnetocapacitance of the composite film changes from positive value to negative value. Moreover, the magnetocapacitance value changes with the variations of temperature and magnetic field magnitude. Typically, at 300 K a maximum value of positive magnetocapacitance (5.49%) and a minimum value of negative magnetocapacitance of (1.85%) are obtained at −4000 and 4000 kOe, respectively. When the temperature is reduced to 10 K, the positive magnetocapacitance decreases to a minimum value (0.64%) while the negative magnetocapacitance increases to a maximum value (5.4%). We perform a detailed analysis on such a magnetoelectric coupling behavior, and elucidate its origin, which should be attributed to the exchange bias effect and interface-mediated magnetism-stress-electricity coupling process.

Keywords: multiferroic composite film, exchange bias, magnetoelectric coupling, magnetocapacitance

PACS: 77.55.Nv, 75.85.+t, 77.80.bn, 73.21.Ac **DOI:** 10.7498/aps.64.097701

* Projects supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2015CB921203), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51472113, 11134005), and the the Scientific Research Foundation of the Higher Education Institutions of NingXia Province, China (Grant No. NGY2013105).

† Corresponding author. E-mail: wanjg@nju.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

溶胶凝胶自燃烧法合成金属与合金材料研究进展

张新伟　华正和　蒋毓文　杨绍光

Progress in sol-gel autocombustion synthesis of metals and alloys

Zhang Xin-Wei　Hua Zheng-He　Jiang Yu-Wen　Yang Shao-Guang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 098101 (2015)　DOI: 10.7498/aps.64.098101
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.098101
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

钛酸锶钡纳米管的制备及其红外吸收性能研究
Preparation of BST nanotube and its infrared absorption properties
物理学报.2015, 64(11): 118101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.118101

离子镀制备 Cr/W 混合过渡层的氢氘辐照效应研究
Irradiation effect of deuterium or hydrogen on Cr/W mixed transitional layers prepared by double ion beam deposition
物理学报.2015, 64(2): 026101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.026101

铌对钨中氦行为影响的第一性原理研究
Effects of niobium on helium behaviors in tungsten：a first-principles investigation
物理学报.2014, 63(4): 046103　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.046103

两相钛合金再结晶退火组织与织构演变的蒙特卡罗模拟
Monte Carlo simulations of microstructure and texture evolution during annealing of a two-phase titanium alloy
物理学报.2013, 62(18): 186103　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.186103

采用 Al/TaN 叠层电极提高 Si 基 Ge PIN 光电探测器的性能
Improvement on performance of Si-based Ge PIN photodetector with Al/TaN electrode for n-type Ge contact
物理学报.2012, 61(18): 186105　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.186105

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

溶胶凝胶自燃烧法合成金属与合金材料研究进展*

张新伟 华正和 蒋毓文 杨绍光†

(南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2014年12月30日收到; 2015年2月17日收到修改稿)

本文综述了溶胶凝胶自燃烧法制备金属与合金材料的研究进展, 详细介绍了该方法的实验原理和技术路线, 通过实例介绍了该方法在制备金属和合金材料中的具体应用. 通过这一系列的工作介绍, 我们证实可以把传统的溶胶凝胶法制备氧化物材料的技术拓展到金属与合金材料的制备, 希望能够对材料研究的实验工作有所帮助.

关键词: 溶胶凝胶, 自燃烧, 金属与合金, 磁性材料

PACS: 81.20.Fw, 81.20.Ka, 61.82.Bg, 75.50.Cc **DOI:** 10.7498/aps.64.098101

1 引 言

金属与合金在建筑业、制造业以及人们的日常生活中有着广泛的应用, 其重要性不言而喻. 金属磁性材料是金属材料很好的例子, 如金属Fe, Co, Ni或者它们的合金, 以及它们与氧化物组成的复合材料, 在许多领域都有重要的应用: 例如高密度磁记录、磁性吸波、磁致热治疗、磁性催化、环境治理等. 传统的金属磁性纳米材料的合成方法有: 共沉淀法、化学气相沉积法、化学还原法、声化学法、微波法、激光热解法、氢气退火法、热蒸发冷凝法等[1−4].

溶胶凝胶法是材料制备的常用方法, 它具有工艺简单、设备价格低廉、节约能源、材料的掺杂范围广泛、反应过程易于控制等优点; 更重要的是这种方法能够在原子分子层次上实现均匀混合, 对于制备均匀材料和均匀掺杂具有特别的优势, 使得在其发明一百多年以来, 在材料制备领域得到了非常广泛的应用[5−8]. 但是一直以来, 溶胶凝胶方法基本被局限在氧化物材料的合成制备方面. 自燃烧法也是材料合成的常用方法[9−12], 它的最大特点是利用反应过程中的持续放热从而实现整个反应过程的自我维持, 除了最初的点燃程序之外, 反应过程中不需要额外提供能量, 这在大规模生产中可以有效地节约能源.

人们把溶胶凝胶和自燃烧两种制备材料的方法结合起来, 利用两种方法的优点, 提出了一种新型的材料制备的方法: 溶胶凝胶自燃烧法(sol-gel autocombustion)[13]. 由于这种方法的种种优势, 该方法被提出之后, 在金属氧化物的合成方面得到了广泛应用[14−17], 取得了大量的研究成果. 最近几年, 经过我们研究小组的研究探索, 成功地把溶胶凝胶自燃烧法拓展到金属与合金材料的制备方面, 合成了多种金属及合金材料[18], 并研究了相关材料的性质. 在溶胶凝胶自燃烧法合成金属与合金材料的研究中, 国内研究者主要侧重于实验参数调控、产物形貌、磁学性质等基础研究; 而国外研究者主要侧重于材料的应用研究. 本文结合我们前期的实验工作, 就溶胶凝胶自燃烧方法的技术、原理、条件优化, 以及该方法在多种材料的合成与应用方面的研究进展做一个简单综述.

2 溶胶凝胶自燃烧法

溶胶凝胶自燃烧法是一种结合了传统溶胶凝

* 江苏省自然科学基金(批准号: BK2009245)和国家自然科学基金(批准号: 61176087)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sgyang@nju.edu.cn

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

胶法和自燃烧法的新型材料合成方法, 传统溶胶凝胶法和自燃烧法的优点在溶胶凝胶自燃烧法中得到保留, 同时, 该方法还弥补了传统溶胶凝胶法和自燃烧法各自的不足之处. 在利用传统溶胶凝胶法制备材料时, 需要外界提供高温环境和长时间的退火过程; 自燃烧法过程中化学反应产生的热量, 刚好可以提供高温环境. 在利用传统自燃烧法制备材料时, 原料的混合是一系列机械过程(比如固体原料的搅拌、压制等)[19], 费时费力而且混合效果不好; 溶胶凝胶法却能够非常简单地实现原料的原子分子级均匀混合. 溶胶凝胶自燃烧法制备氧化物的反应利用了两者的优势, 现在我们进一步利用了反应中产生的还原性气氛在自身高温环境下的还原作用, 把这种方法拓展到金属材料的制备领域.

2.1 典型的实验方法和技术路线

典型的溶胶凝胶自燃烧法合成金属与合金材料的流程图如图1 所示. 以溶胶凝胶自燃烧法合成金属Ni 的过程为例, 图1 可以表述如下: 第一步, 把5 mmol 的硝酸镍($Ni(NO_3)_2{\cdot}6\ H_2O$) 溶解在30 ml 蒸馏水中, 用磁力搅拌器搅拌, 彻底溶解. 第二步, 加入5 mmol 的柠檬酸($C_6H_8O_7{\cdot}H_2O$), 继续搅拌, 直到获得澄清透明溶液, 接着一边搅拌一边缓慢地滴入氨水调节pH 值(当溶液中出现的沉淀随着搅拌消失速度变慢的时候即可, 此时测pH 值一般为6—7 之间). 第三步, 把调节好 pH 值的溶液倒入塑料烧杯, 放入烘箱中, 在90 °C 到95 °C 下烘干得到亮绿色的透明干凝胶. 第四步, 将制得的干凝胶放在石英管中, 再把石英管放在水平管式炉中, 在氮气或氩气保护下点燃干凝胶. 点燃后可以观察到石英管内有大量白色气体涌出, 把产生的气体通入盛有水的烧杯, 可以看到水中有大量气泡冒出. 第五步, 当不再有气体释放时, 在惰性气体保护下关掉炉子或将石英管中装有产物的区域移出炉腔便于冷却. 第六步, 样品冷却到室温后便可以取出, 得到蓬松状样品. 整个过程无需利用H_2 等还原性气体进行退火处理, 工艺简单, 操作方便.

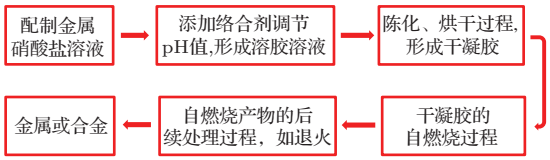


图1 溶胶凝胶自燃烧法合成金属与合金的流程图[18]

Fig. 1. Flow diagram of the sol-gel autocombustion synthesis of metals and metal alloys[18]

2.2 较为重要的影响因素

溶胶凝胶自燃烧法虽然工艺简单, 但是影响产物纯度、形貌、物理化学性质的因素有很多. 比如, 溶胶溶液配制过程中的搅拌时间、是否做超声处理、是否煮沸, 凝胶的烘干温度、烘干时间, 空气湿度, 干凝胶自燃烧时的环境气氛, 等等; 除了这些因素之外, 较为重要的影响因素有: 络合剂的选择、燃料(柠檬酸、氨基乙酸等)和氧化剂(硝酸盐)的比例、pH 值的调节、点燃温度等.

溶胶凝胶过程可以认为是: 络合剂分子在金属硝酸盐溶液中与金属离子生成络合物(或者叫做配合物), 络合物之间相互交联缩聚逐渐形成三维立体网络, 随着水分和其他溶剂的蒸发, 溶胶慢慢失去流动性从而向凝胶转变, 进一步脱水并降温之后形成干凝胶. 可以看出, 络合剂在这一过程中起着至关重要的作用. 常见的络合剂有: 柠檬酸(citric acid)、氨基乙酸(glycine)、草酸(oxalic acid)、联氨(hydrazine)、聚丙烯酸(polyacrylic acid)等. 不同的络合剂因为含有不同的官能团所以它们的络合能力也就不同. 而络合能力的差异使得最终产物的物相、形貌、性质也有很大的差异. 比如, Wu 等[20]在二氧化硅掺杂镍锌铁酸盐的制备和研究中发现, 使用三种不同的络合剂: 柠檬酸、联氨、氨基乙酸, 产物的晶粒大小分别为18 nm, 22 nm, 34 nm.

pH 值的调节也是影响溶胶凝胶自燃烧反应的重要因素之一, 它不但能影响原料溶液中金属络合物的形成, 而且能够影响自燃烧反应的剧烈程度. 在用柠檬酸作为络合剂的溶胶凝胶自燃烧实验中研究者发现, 随着pH 值的升高自燃烧反应会更加剧烈[21,22]. 研究发现, 调节pH 值时使用的氨水是造成这种现象的原因. 氨水容易跟原料溶液中的硝酸根形成硝酸铵, 他们在干凝胶的XRD 图谱中观察到了硝酸铵的衍射峰, 这说明氨水在凝胶烘干后以硝酸铵的形式保留在干凝胶中, 硝酸铵在自燃烧反应发生时受热分解放出大量热量从而加速了自燃烧反应的速度[23].

在溶胶凝胶自燃烧反应时, 络合剂的分解会产生还原性气氛, 硝酸盐的分解会产生氧化性气氛. 为表述简单起见, 我们把原材料中的络合剂称为燃料, 把硝酸盐称为氧化剂. 关于燃料跟氧化剂的比例对最终产物的影响, 在后面关于制备金属镍的研究中将会有比较清楚的讨论. 另外, 干凝胶的自燃烧反应过程可以用不同的温度点燃, 不同的点燃温

度也会影响最终产物的纯度和性质, 这一点在后面关于溶胶凝胶自燃烧法制备Co-Ni合金的讨论中会有更为清楚的认识.

溶胶凝胶自燃烧法的这些重要的影响因素同时也是实验的可控因素, 通过对这些因素的控制可以实现对金属与合金材料的颗粒大小、晶粒大小、物相组成、物理化学性质等进行细致调节, 这也是溶胶凝胶自燃烧法制备金属与合金的优点之一.

3 溶胶凝胶自燃烧法合成金属的实验探索过程

把溶胶凝胶自燃烧法从传统的制备金属氧化物材料拓展到制备金属材料是一个重要的突破. 从对该方法的探索中, 我们能够更为清楚地了解到该方法的实验原理. 下面对这方面的探索过程进行简单介绍.

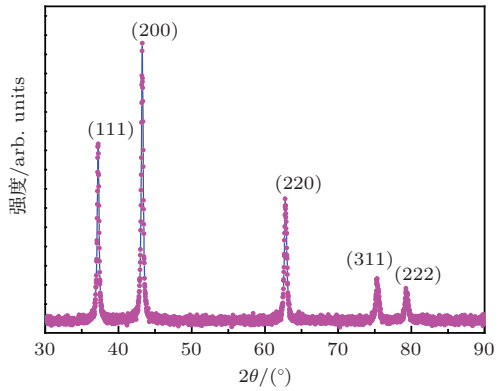


图2 溶胶凝胶自燃烧法制备NiO时产物的XRD图谱

Fig. 2. XRD pattern of the product from the preparation of NiO by sol-gel autocombustion.

溶胶凝胶自燃烧法是比较有效的制备纳米金属氧化物的方法, 我们曾经尝试用该方法制备NiO纳米颗粒. 工作中采用硝酸镍为原材料, 柠檬酸作为络合剂. 跟前人的工作相似, 在相关研究中, 我们发现产物的XRD图谱确实显示为纯相的NiO (如图2). 但是利用SQUID对产物的磁性测量发现, 如图3 (a)的*M*-*H*曲线所示, 在温度为5 K和300 K下样品都表现出明显的铁磁性. 众所周知, NiO是典型的反铁磁材料, 其奈尔温度约为523 K[24], 那么5 K和300 K时NiO的铁磁性应该另有来源. 为了分析其中的原因, 我们又测量了产物在外磁场为$H = 100$ Oe时的*M*-*T*曲线, 测量结果如图3 (b)所示. 结果显示, 磁矩随着温度的升高有一个明显的跃变点, 该跃变点对应的温度为630 K, 这正是金属Ni的居里温度. 该样品630 K以上表现为顺磁性, 在此温度以下表现为铁磁性, 所以我们有理由怀疑该样品中含有金属Ni, 图3 (a)中出现的铁磁性应该来自于金属Ni而不是NiO, 也就是说产物中极有可能存在金属Ni. 这是一个意外的结果, 我们发现溶胶凝胶方法可以制备金属材料. 我们尝试了各种实验条件, 经过细致调节各个实验参数, 最终用惰性气体保护下燃烧干凝胶的溶胶凝胶自燃烧方法制备出了纯的金属Ni[25]. 研究发现, 实验参数对产物的影响很大, 图4是柠檬酸和硝酸镍在不同比例条件下产物的XRD图谱, 可以看出比例太大或太小都不能得到纯的金属Ni, 两者摩尔比在1 : 1附近才可以得到纯的金属Ni.

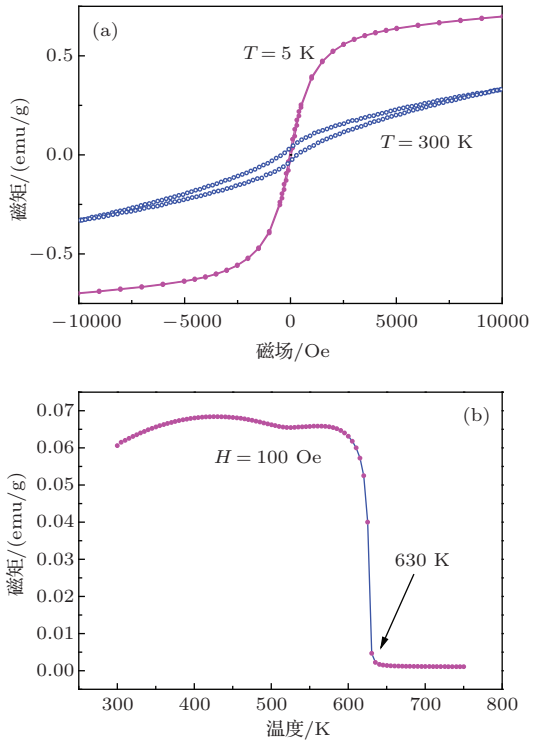


图3 (a) 溶胶凝胶自燃烧法制备NiO时产物的*M*-*H*曲线; (b) *M*-*T*曲线 (1 Oe=(1000/4π)/A/m)

Fig. 3. Magnetic measurements of the product from the preparation of NiO by sol-gel autocombustion. (a) *M*-*H* curve; (b) *M*-*T* curve.

溶胶凝胶法制备氧化物是一种常识性的技术, 溶胶凝胶法制备出金属有点出人意料. 为了探究溶胶凝胶自燃烧法合成出金属Ni的原理, 我们对Ni的干凝胶的燃烧过程做了质谱联动的热重-差热分析 (MS-TG-DTA), 在氩气环境下从室温加热到600°C, 对燃烧产生的气体进行质谱分析. 从图5 (a)所示干凝胶的TG-DTA曲线[25]可以看出, 在244 °C附近出现一个非常尖锐的放热峰, 该放

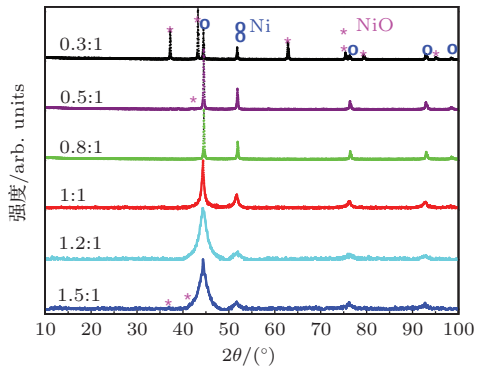


图 4 不同柠檬酸和硝酸镍比例下合成金属 Ni 时产物的 XRD 图谱 [25]

Fig. 4. XRD patterns of the products from sol–gel autocombustion with different citric acid/nickel nitrate stoichiometric ratios as indicated [25].

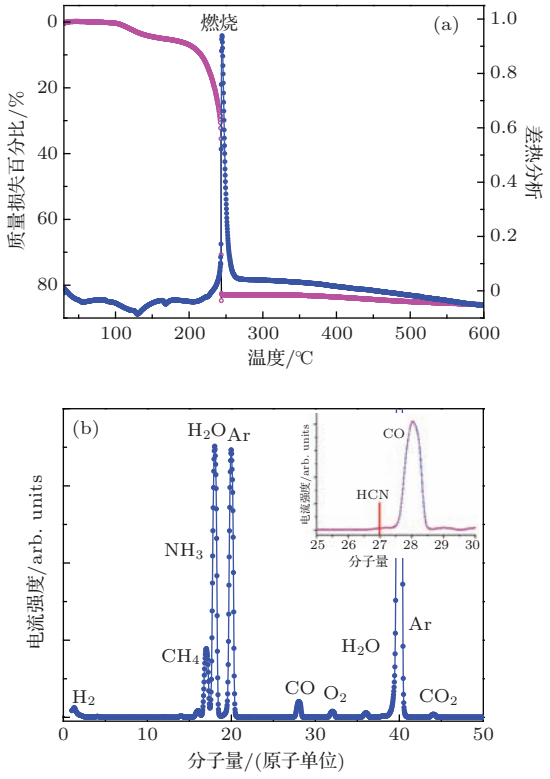


图 5 (a) 溶胶凝胶自燃烧法合成金属时处理干凝胶的 TG-DTA 曲线 [25]; (b) MS 曲线 [26]

Fig. 5. The thermal and mass spectrometry measurements of the gel. (a) TG-DTA curves [25]; (b) mass spectrometry curves [26].

热峰伴随着样品质量的剧烈下降. 这一剧烈的放热过程毫无疑问就是干凝胶的自燃烧过程, 说明该反应在非常低的温度下就可以进行, 这对于材料的合成来说显然是一个大的优势. 图 5 (b) 是燃烧过程中放出气体的质谱分析结果 [26], 可以清晰地看出, 除了有 H_2O, CO_2, O_2, NH_3 等气体和保护气体 Ar 气之外, 还有 H_2, CH_4 和 CO 三种还原性气体. 我们推断, 在干凝胶的自燃烧过程中可能存在如下的五个反应: 1) 燃料 (如柠檬酸) 跟氧化剂 (如硝酸镍) 的氧化还原反应; 2) 硝酸镍分解产生氧化镍的反应; 3) 一部分的柠檬酸受热分解释放出 H_2, CH_4 和 CO; 4) 还原性气体 H_2, CH_4 和 CO 与氧化性气体的放热反应; 5) 新鲜生成的 H_2, CH_4 和 CO 具有非常强的还原性, 它们在燃烧放热形成的高温环境下将氧化镍还原成 Ni 的金属单质. 这就是溶胶凝胶自燃烧法合成金属的原理.

4 溶胶凝胶自燃烧法合成各种金属与合金材料

4.1 溶胶凝胶自燃烧法合成金属 Ni, Co, Ag, Bi, Cu 与 Co-Ni 合金等

作为溶胶凝胶自然烧法制备金属的应用例证, 我们又使用相应金属硝酸盐作为金属来源制备 Co, Cu, Ag, Bi 四种金属, 按照实验流程图, 实验过程跟制备金属镍相近. 合成过程中各种干凝胶前驱物的光学照片如图 6 所示. 可以看出, 不同金属与合金的干凝胶的颜色差别很大; Ni 的干凝胶为亮绿色, Co 的干凝胶为紫红色, Ag 的干凝胶为白色, Bi 的干凝胶为淡黄色, Cu 的干凝胶为蓝绿色. 最终产物的 XRD 图谱如图 7 所示, 从图中可以清晰地看出各种纯相金属单质已经制备成功.

值得一提的是, 图 7 中金属 Co 的 XRD 图谱显示为面心立方 (fcc) 结构, 这显然与一般块体金属 Co 的六角密堆 (hcp) 结构不同. Deshpande 等 [27] 的研究发现, 溶胶凝胶自燃烧存在一个快速的升温和降温过程. 如图 8 所示, 时间-温度曲线在 700 s 附近有一个尖锐的峰 (最高温度 T_m 可达 1200 °C), 这代表着温度的急剧升高和急剧下降, 温度变化率 $\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$ 约为 1000 °C/s. 这与前面图 5 (a) 所示的 TG-DTA 曲线中在自燃烧时所出现的尖锐放热峰是一致的. 自燃烧过程中产生的快速升温和快速降温 (类似淬火) 过程使得产物的物相可能保持在亚稳相.

溶胶凝胶自燃烧法合成的金属与合金的颗粒尺寸一般比较小, 大都在几纳米到一百纳米之间 [25]. 图 9 (a) 是金属 Ni 的透射电镜照片, 颗粒尺寸为 20 nm 左右; 图 9 (b) 是金属 Ag 的透射电镜照片, 颗粒尺寸为 50 nm 左右. 从 Ni 晶粒的高分辨像可以看出清晰的晶格条纹, 这说明产物中的金属 Ni 晶化效果良好. Ni 的条纹间距为 0.203 nm, 刚好

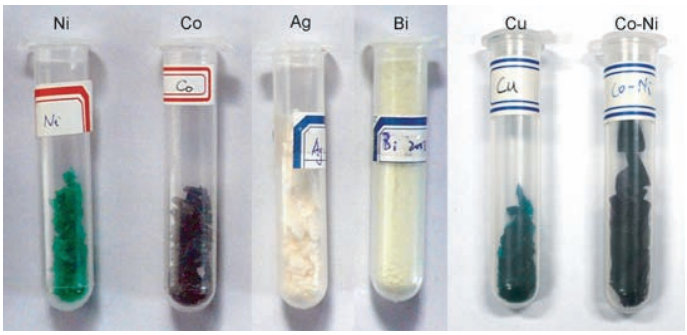


图 6 几种干凝胶的光学照片 [18]

Fig. 6. Optical photographs of several dried gels [18].

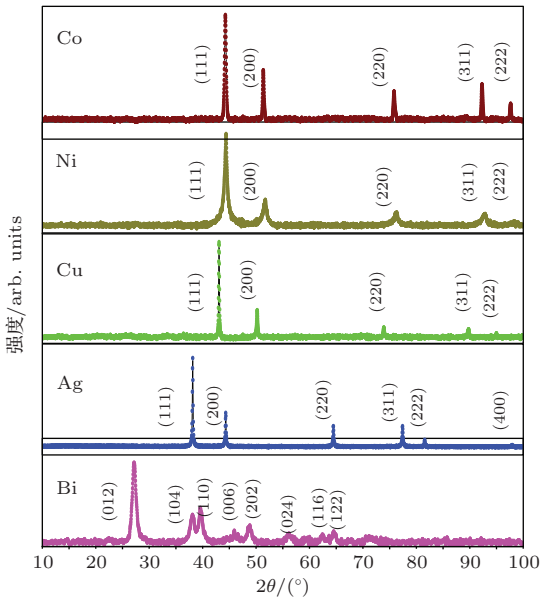


图 7 溶胶凝胶自燃烧法合成的几种金属单质的 XRD 图谱 [25]

Fig. 7. XRD patterns of the simple metals from sol-gel autocombustion [25].

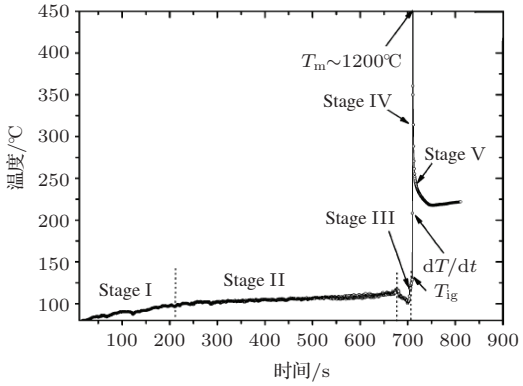


图 8 甘氨酸-硝酸铁凝胶在空气中燃烧过程的时间-温度曲线 [27]

Fig. 8. Temperature-time profile for the glycine-iron nitrate system in air [27].

对应于面心立方结构的 Ni 的 (111) 晶面间距, 这与 XRD 图谱中 (111) 面的衍射峰对应的晶面间距符合. 对产物的高分辨电镜研究同样证实了金属 Ag 的形成. 由于纳米材料表现出很多优于块体材料的性质, 所以溶胶凝胶自燃烧方法在金属纳米材料的合成领域有重要的应用前景.

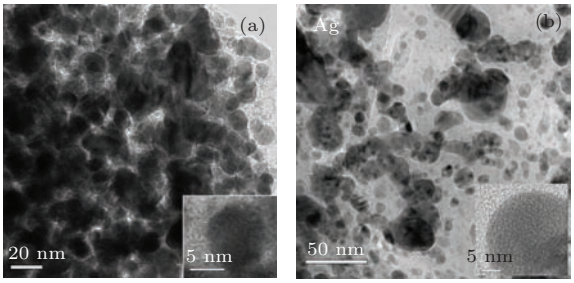


图 9 (a) 溶胶凝胶自燃烧法合成的金属 Ni 的 TEM 图 [25]; (b) 金属 Ag 的 TEM 图 [25] (插图为高分辨电镜照片 [25])

Fig. 9. (a) TEM images of the prepared nickel (b) TEM images of the prepared silver metals. Inset: high-resolution TEM images of one grain [25].

以上实验结果说明了溶胶凝胶自燃烧法制备金属是完全可以实现的. 在初期实验的基础上, 我们根据溶胶凝胶自燃烧法的特点, 把该方法拓展到其他金属与合金的合成. 下面再介绍利用溶胶凝胶法易于对金属原子均匀混合这一特点制备 Co-Ni 合金的研究结果.

Co-Ni 合金粉末是典型的磁性金属纳米材料, 在催化、软磁材料、磁性吸波材料等领域具有很好的应用前景. 利用硝酸钴和硝酸镍做为金属源, 制备出的 Co-Ni 合金的干凝胶为深紫色 (如图 6 所示). 用溶胶凝胶自燃烧法合成出的 Co-Ni 合金在氮气或氩气保护下继续退火 10 到 20 min 可以获得 Co-Ni 合金粉末 [28]. 通过优化实验条件, 能够显著增强 Co-Ni 合金粉末的磁性. 如图 10 (a) 所示, $Co_{0.5}Ni_{0.5}$ 合金的饱和磁矩随着点燃温度的提高而变大, 在 600 °C 之后饱和磁矩基本不再变化; 在配制溶胶溶液时加入乙醇与不加乙醇相比, 可以使各

点燃温度下 $Co_{0.5}Ni_{0.5}$ 合金的饱和磁矩明显增大. 饱和磁矩增大的原因, 我们认为是: 这些实验条件的变化提高了 Co-Ni 合金的纯度. 图 10 (b) 是最优实验条件下 $Co_{1-x}Ni_x$ 合金的饱和磁矩随 Co 含量的变化曲线, 其中实线为理论值, 实心点为该实验的实验值; 可以看出, 饱和磁矩随 Co 含量的增加成线性变大趋势, 这与斯莱特-泡利曲线非常符合. 另外, 从图 10 (b) 还可以看出, 实验值与理论值相比的误差很小, 这除了能说明产物的纯度很高之外, 还说明了产物中 Co 和 Ni 两种组分能够得到精确控制并达到原子级均匀混合, 这正是溶胶凝胶自燃烧法优点的体现.

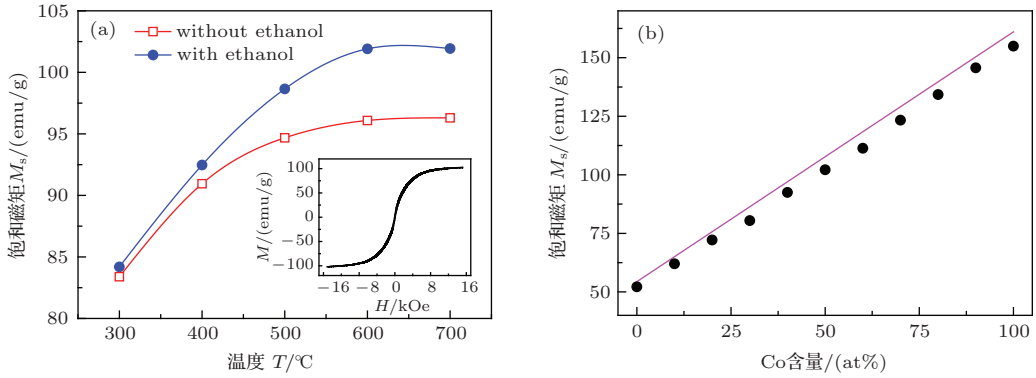


图 10 (a) $Co_{0.5}Ni_{0.5}$ 合金的饱和磁矩随点燃温度的变化曲线 [28]; (b) $Co_{1-x}Ni_x$ 合金的饱和磁矩随 Co 含量的变化曲线 [28]

Fig. 10. (a) The saturation magnetization of $Co_{0.5}Ni_{0.5}$ alloys with and without ethanol as a function of activating temperature [28]; (b) the saturation magnetization of $Co_{1-x}Ni_x$ alloys as a function of Co content [28].

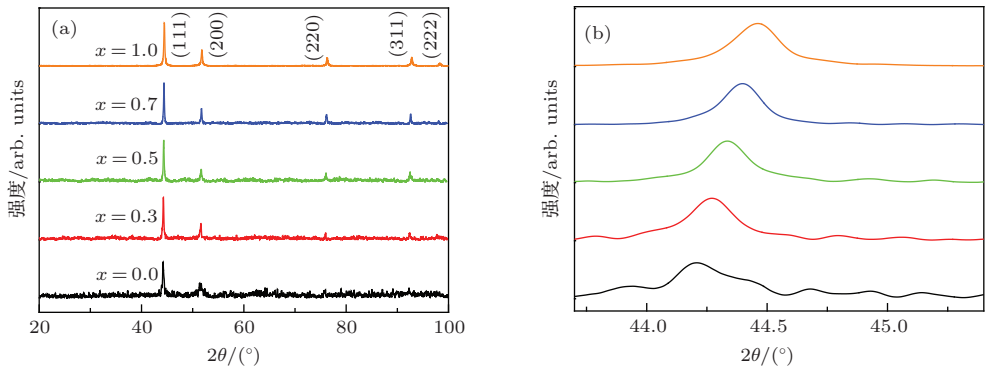


图 11 (a) $Co_{1-x}Ni_x$ 合金的 XRD 图谱 [28]; (b) (111) 面衍射峰的放大图 [28]

Fig. 11. (a) XRD patterns of $Co_{1-x}Ni_x$ alloys [28]; (b) amplified XRD patterns of $Co_{1-x}Ni_x$ alloys [28].

不同成分 $Co_{1-x}Ni_x$ 合金的 XRD 图谱如图 11 (a) 所示, 可以看出, 这里制备出的所有 Co-Ni 合金都具有 fcc 结构, 除了两个单质样品外没有分离的 Co 或者 Ni, XRD 没有探测到其他杂相. 另外, 从图 11 (b) 可以看出, 不同成分 $Co_{1-x}Ni_x$ 合金 (111) 面的衍射峰随着 Ni 元素的比例增加缓慢向高角度移动, 这种现象非常符合 Vegard's law [29]. 根据 Vegard's law, $Co_{1-x}Ni_x$ 合金 (111) 面的晶面间距可表示为 $d = (1-x)d_{Co} + xd_{Ni}$, 其中 d_{Co} 为 Co 的 (111) 面的晶面间距, d_{Ni} 为 Ni 的 (111) 面的晶面间距; 因为 $d_{Co} > d_{Ni}$, 所以当 x 增大时 d 的值会减小, 根据 Bragg 公式, $Co_{1-x}Ni_x$ 合金 (111) 面的衍射峰自然要向高角度方向移动. 利用溶胶凝胶自燃烧法成功制备 Co-Ni 合金充分体现了溶胶凝胶自燃烧法的优点, 同时为我们提高金属纳米材料的磁性能提供了很好的启示.

Li 等 [30–32] 通过改变溶胶凝胶自燃烧法中不同的实验参数, 甚至在空气中 (不需要氩气或氮气作为保护气体) 也能制备出金属 Ni 纳米颗粒. 他们发现, 在 250 到 350 °C 之间煅烧的产物为 hcp 结构的金属 Ni, 而 750 °C 煅烧的产物为 fcc 结构的金属 Ni; 产物颗粒的大小随煅烧温度的升高而增大. 此外, 他们还用溶胶凝胶自燃烧法制备出了 Ni-Co, Ni-Fe 合金纳米颗粒 [33,34], 结果发现, 在加入表面活性剂的情况下颗粒的尺寸可小至 10 nm 以下, Ni_3Fe 合金在室温下表现出典型的铁磁性.

Kumar 等用相似的方法在溶液中也合成了金属Ni 纳米颗粒, 他们发现金属Ni 能够形成的原因同样是来源于自燃烧过程中产生的还原性气体对金属氧化物的还原作用[35].

4.2 溶胶凝胶自燃烧法制备Ni-Ag不互溶合金

在前面的讲述中, 我们提到自燃烧时存在一个快速升温后快速降温的过程, 这一过程类似于淬火, 可以用于制备亚稳相的材料. 我们曾经尝试用溶胶凝胶自燃烧法制备非常特殊的Ni-Ag 合金材料. 之所以说该材料特殊是因为Ni 和Ag完全不互溶, 即使在熔化状态下也是两相分离的. 完全不互溶合金是指不同元素的金属原子相互混合时, 混合热为正值的合金, 它在热力学平衡状态下是两相分离的. 对于Ni-Ag不互溶体系来说, 它的混合热可以达到 +23 kJ/mol, 这使得Ni-Ag体系不但在固体状态下无法均匀混合, 而且即使在高温液态下仍然不互溶. 那么, 寻找合适的Ni-Ag合金的制备方法, 就是一项很有挑战性而且非常有意义的工作. 常见的Ni-Ag合金的制备方法有: 蒸汽淬火法、机械研磨法、激光脉冲沉积法等[36]. 这些方法都是通过一个剧烈的非平衡过程来克服大的混合热, 从而实现了Ni-Ag不互溶合金的合成.

我们尝试利用溶胶凝胶自燃烧法的淬火特性合成了Ni-Ag合金. 合成过程中, 使用络合能力更强、使自燃烧过程更为剧烈的氨基乙酸代替柠檬酸作为络合剂, 硝酸镍与硝酸银的摩尔比配置为1 : 1. 干凝胶自燃烧过程中发现, 燃烧反应明显比之前合成金属的过程更加剧烈, 燃烧产生的气体成爆炸式地一次性从石英管中排出.

从产物的XRD 图谱(如图12)可以明显地看出, Ni-Ag 不互溶合金(倒三角符号所标识的)已经生成[37]. 同时, 图12 中还出现了属于面心立方结构的金属Ni的全套衍射峰(圆点符号所标识的)和同样属于面心立方结构的金属Ag的全套衍射峰(方框符号所标识的), 除此之外图谱中不含其他杂相. 图12 中有四个衍射峰分别被标识为Ni-Ag合金的(100), (110), (012), (112)晶面的衍射峰, 这四个面都是面心立方结构的衍射消光面, 由于Ag和Ni的原子散射因子的巨大差异使得这四个面的几何结构因子的平均值不为零, 导致了本该消光的衍射晶面被观察到. 高分辨电镜研究的结果也观察到了这几个晶面. 从XRD图谱的结构精修计算结果可以看出, Ni-Ag不互溶合金所占的摩尔百分比为33.1%. 另外, 产物的透射电镜高分辨率像同样证明了Ni-Ag不互溶合金的合成成功. 而且产物在长时间(几个月)放置后, 物相的稳定性很好.

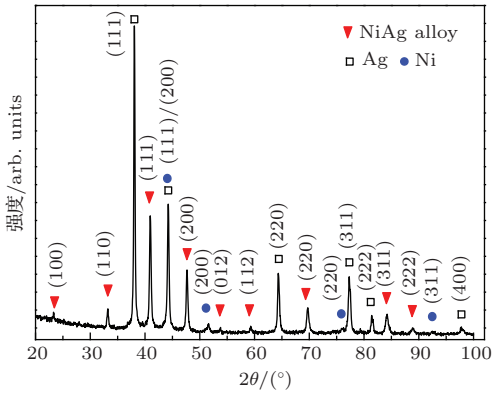


图12 溶胶凝胶自燃烧法合成Ni-Ag时产物的XRD图谱[37]

Fig. 12. The XRD pattern of the as-synthesized product from sol-gel autocombustion[37].

溶胶凝胶自燃烧法制备Ni-Ag不互溶合金的机理与之前制备金属单质和普通合金的机理基本上是一样的, 简单地说就是在干凝胶的自燃烧过程中把金属从氧化物中还原出来. 制备Ni-Ag合金的关键问题是, 如何阻止热力学驱动力带来的合金相的分离. 类似的问题有人做过研究[38], 他们发现, 已经均匀混合的不互溶合金降温时, 热力学驱动力会促使同类金属原子相互团聚, 而这个热力学驱动力的大小与环境温度和临界混合温度的间距有关. 所谓临界混合温度是指, 在这个温度以上不同金属原子可以自发地均匀混合, 在这个温度以下不同金属原子不能自发地均匀混合. 比如对于Ag-Cu不互溶合金, 虽然固态下不互溶, 但是在液态下能互溶, 它的临界混合温度接近于800 K[39], 800 K同时也是Ag-Cu 合金的液化温度. 对于Ni-Ag合金来说, 在液态下也不互溶, 它的临界混合温度大概为2800 K. 另外, 在热力学驱动力的作用下金属原子的团聚是需要一定时间的, 而这种团聚会受到物质分布梯度能量(gradient energy term)的阻止. 而且随着温度的降低原子的移动性也会下降, 这也能进一步减弱原子的团聚. 所以, 降温速度是问题的关键. 如果降温速度足够快, 在同类金属原子的团聚导致合金相分离发生之前温度下降到常温, 那么就会有足够多的金属原子均匀混合, 形成不互溶合金. 因此, 溶胶凝胶自燃烧法的快速降温过程使得完全不互溶合金的制备得以实现.

4.3 溶胶凝胶自燃烧法制备金属 Fe, Ni 多孔泡沫

多孔纳米结构材料具有大比表面积、超低密度、高强重比等众多优点, 所以在催化、气敏、光学、机械等方面[40−42]具有很好的应用前景. 许多具有多孔纳米结构的金属氧化物泡沫, 如 V_2O_5 [43], TiO_2 [44], SiO_2 [45], Fe 的氧化物等[27]相继被合成出来并有着广泛的应用. 对于具有多孔结构的金属泡沫来说除了具有多孔结构的优点之外, 还具有其独特的金属特性, 比如良好的导电性、导热性、可选择催化活性、金属延展性等. 这使得多孔结构金属泡沫成为材料制备领域的前沿课题[46]. 但是, 在这些制备过程中还存在一些问题, 比如, 产物中含有剧毒的氰根和氰化物(如氰氢酸 HCN); 合成工艺复杂, 原料比较昂贵; 产量较低, 产物性质不太理想. 这些问题的存在促使我们寻找新型的合成多孔结构金属泡沫的方法. 溶胶凝胶自燃烧法合成金属的过程工艺简单、原料廉价、产量高; 干凝胶的自燃烧过程中能够迅速释放出大量气体, 使产物形成多孔结构的可能性较大; 而且释放出的气体中不含有毒的 HCN(图 5 (b) 的内插图中分子量为 27 处未出现任何峰). 所以溶胶凝胶自燃烧法合成多孔结构的金属泡沫是非常值得尝试的工作.

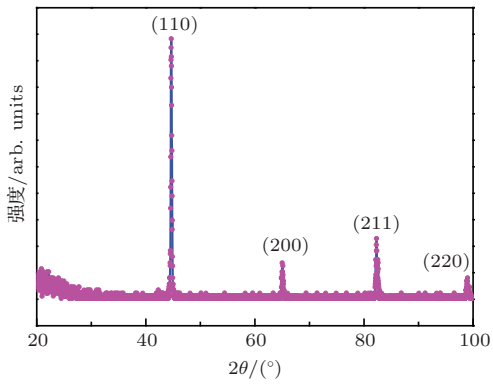
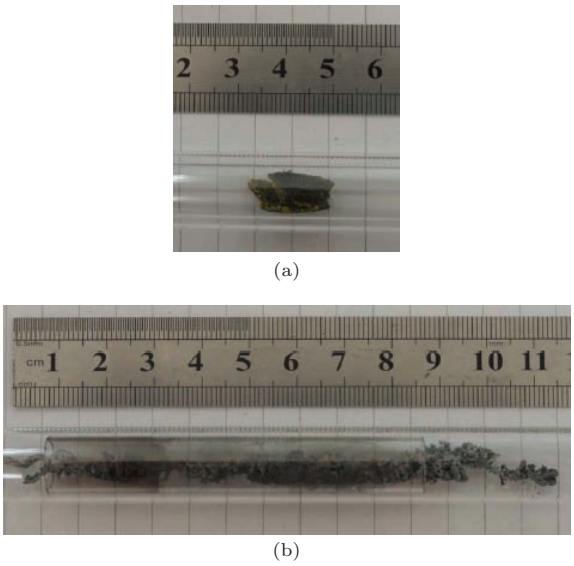


图 13 金属 Fe 泡沫的 XRD 图谱[26]

Fig. 13. XRD pattern of the iron foam[26].

金属 Fe 的活泼性比 Co, Ni, Ag 等金属的活泼性更强, 所以要把 Fe 从它的金属氧化物中还原出来要比 Co 和 Ni 更加困难. 研究中发现, 溶胶凝胶自燃烧过程的还原性可以通过在原料溶液中添加适量的无水乙醇得到提高[26]. 经过细致的调试工作, 优化实验条件, 溶胶凝胶自燃烧法制备多孔结构的金属 Fe 泡沫终于获得成功. 实验流程与前面的介绍类似, 具体的实验细节这里不再赘述. 对实验条件的调节过程中发现, 燃料氧化剂比例对实验结果的影响巨大, 柠檬酸的含量过少或者过多都会导致实验的失败, 燃料/氧化剂摩尔比例为 1.25 : 1 时能得到纯的金属 Fe(如图 13).



(a)

(b)

图 14 (a) 溶胶凝胶自燃烧法制备金属 Fe 时的干凝胶[26]; (b) 干凝胶自燃烧后产物的光学照片[26]

Fig. 14. (a) Optical photographs of the iron dried gel[26]; (b) product from the autocombustion of the same dried gel[26].

如图 14 (a) 和 (b) 所示, 比较干凝胶和干凝胶自燃烧后产物的光学照片可以看出, 产物的体积与干凝胶的体积相比明显发生了膨胀, 产物体积大约是干凝胶体积的 10 倍. 我们知道干凝胶自燃烧过程中还伴随着质量的急剧减少, 所以产物的密度会非常小. 测量发现, 产物密度大约为 0.002 g/cm^3, 那么该产物毫无疑问可以称为金属 Fe 泡沫. 产物的颜色与之前溶胶凝胶自燃烧法合成金属的颜色有所不同, 不是黑色, 而是银灰色. 在对产物进行研磨时还发现, 在研钵表面残留的产物发出明亮的金属光泽. 另外, 从图 15 (a) 所示的 SEM 和图 15 (b) 所示的 TEM 图片中可以清晰地看到产物的多孔结构[26]. 从 SEM 图上看出, 这些孔径大都在 50—500 nm 之间; 从 TEM 图上看出, 多孔结构是由尺寸约为 200 nm 宽、600 nm 长的无规则纳米颗粒连接而成的. 多孔结构产生的原因, 很有可能是由干凝胶自燃烧时剧烈的气体释放过程造成的.

用振动样品磁强计 (VSM) 对产物的磁性进行测量, 发现常温下样品具有清晰的磁滞回线(如图 16 所示), 饱和磁矩为 155 A·m^2/kg, 矫顽力为 1.59 kA/m, 说明产物是磁性很强的软磁材

料[26]. 但是与常温下块体金属Fe的饱和磁矩(217 A·m^2/kg)相比较小. 可以推断, 多孔纳米结构的金属Fe泡沫应该含有少量非晶杂质, 这些杂质极有可能是金属Fe纳米颗粒在取样时表面被部分氧化形成的, 包括α-Fe_2O_3和Fe_3O_4. 其中α-Fe_2O_3是反铁磁的; Fe_3O_4是铁磁性的, 但是Fe_3O_4的饱和磁矩(常温下约为92 A·m^2/kg)远小于金属Fe的饱和磁矩. 所以, 实验测量到的Fe泡沫较大的饱和磁矩也能说明产物的纯度较高.

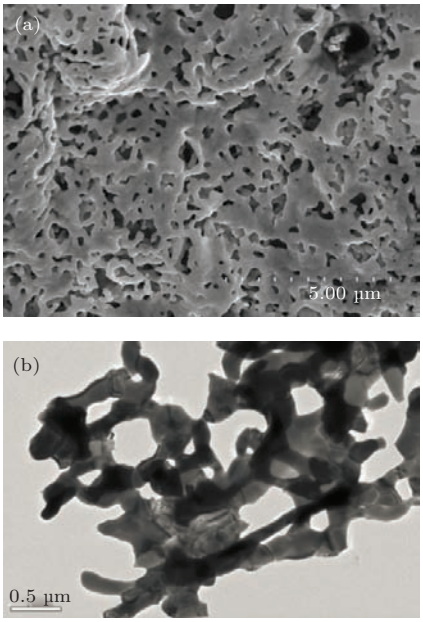


图15 (a) 溶胶凝胶自燃烧法制备的多孔结构金属Fe的SEM图[26]; (b) TEM图 (b)[26]

Fig. 15. (a) SEM images[26]; (b) TEM images of the 600 °C-ignited sample from the sol-gel autocombustion[26].

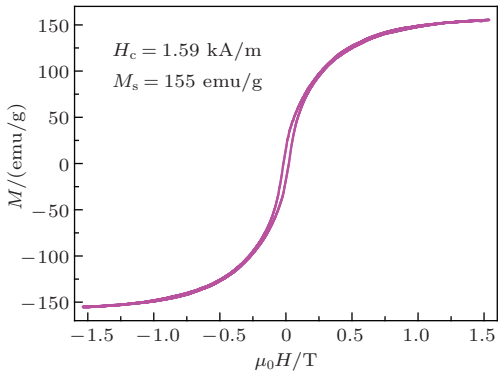


图16 金属Fe泡沫在室温下的磁滞回线[26]

Fig. 16. Room temperature magnetic hysteresis loop of iron foam[26].

Gao等用溶胶凝胶自燃烧法制备出了金属Ni泡沫, 他们同样发现产物具有明显的多孔结构和很大的比表面积, 而多孔结构中的孔径在300 nm左右[47].

这种多孔结构的金属Fe或金属Ni泡沫具有良好的透气性、导电性、导热性、软磁性, 在隔音、电磁屏蔽、燃料电池、催化、等离子共振等领域具有很好的应用前景.

4.4 溶胶凝胶自燃烧法制备$Zn_xCd_{1-x}S$纳米颗粒

ZnS, CdS和三元合金Zn-Cd-S是重要的半导体材料, 由于其特殊的光学和电学性质, 使得它们在许多领域有着广泛的应用[48,49]. 传统的$Zn_xCd_{1-x}S$纳米颗粒的制备方法主要有两种: 第一种方法是水热法或溶剂热法[50], 第二种方法是注入法[51]. 这两种方法各有利弊, 水热法实验操作简便但是产物的具体组分很难控制, 注入法能实现产物组分的精确控制但是制备过程太复杂且不易大规模生产. 我们首次用溶胶凝胶自燃烧法制备出了不同组分的$Zn_xCd_{1-x}S$纳米颗粒[52], 弥补了水热法和注入法各自的不足之处同时保留了它们各自的优点, 并成功实现了$Zn_xCd_{1-x}S$纳米颗粒的高含量Mn掺杂[53].

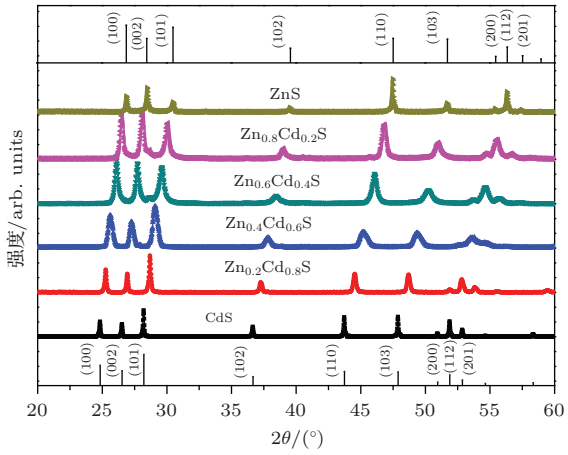


图17 溶胶凝胶自燃烧法制备的$Zn_xCd_{1-x}S$纳米颗粒的XRD图谱[52]

Fig. 17. The XRD patterns of the $Zn_xCd_{1-x}S$ samples from sol-gel autocombustion[52].

制备过程中Zn和Cd的离子源仍为相应硝酸盐, 而络合剂选为硫脲(CH_4N_2S), 硫脲在高温分解时能释放出H_2S气体, 从而提供一个硫化环境. 整个过程的反应原理如前所述. 如图17所示, 所制备出的ZnS, CdS和$Zn_xCd_{1-x}S$纳米颗粒均为纤锌矿结构. 为了便于比对, 图17的底部和顶部分别提供了CdS和ZnS的纤锌矿结构的标准衍射谱. 通过比对可以发现, 所制备的CdS和ZnS纳

米颗粒的衍射谱与标准衍射谱完全一致; 随着产物中 Zn 含量的增加, 所有 $Zn_xCd_{1-x}S$ 产物的衍射峰向高角度缓慢移动 (符合 Vegard's law); 这证明了溶胶凝胶自燃烧法制备 ZnS, CdS 和 $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米颗粒的成功. 经过 TEM 分析, 颗粒尺寸平均为 100 nm 左右. 另外, 通过分析晶格参数与组分的相互关系, 还说明了 $Zn_xCd_{1-x}S$ ($0 \leqslant x \leqslant 1$) 固溶体中各组分是均匀混合的. 对产物的 EDX 分析又证明了各组分是能够得到精确控制的.

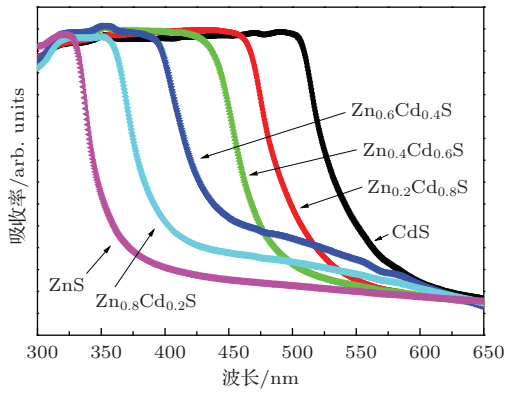


图 18 溶胶凝胶自燃烧法制备的 $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米颗粒的 UV-Vis 吸收谱 [52]

Fig. 18. UV-Vis spectrums of the $Zn_xCd_{1-x}S$ samples from sol-gel autocombustion [52].

从图 18 所示的 $Zn_xCd_{1-x}S$ 的紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis 谱) 可以看出, 6 种产物都具有陡峭的吸收边, 吸收边随着产物中 Zn 含量的增加从 CdS 的 500 nm 蓝移到 ZnS 的 326 nm, 经过分析这并非来源于纳米颗粒的小尺寸产生的量子限制效应 [50], 而是来源于 $Zn_xCd_{1-x}S$ 中组分的改变所引起的带隙宽度的改变. 另外, 从这六种产物的 PL 发光光谱可以看出, 随着产物中 Zn 含量的增加, 缺陷发光峰一致向短波长移动, 产物的本征发光峰也同样随着 Zn 含量的增加而蓝移.

上述结果充分说明了溶胶凝胶自燃烧法可以通过精确控制产物的组分来实现对产物能带的控制, 从而使 $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米颗粒在发光二极管 (LED)、平板显示、光感应器件等方面的应用具有更为精确的可控因素.

4.5 溶胶凝胶自燃烧法制备金属-非金属复合材料

由于不同元素的原子被还原为单质的条件不同, 可以利用溶胶凝胶自燃烧法制备金属-非金属复合材料 [54], 比如以 SiO_2 为基体的金属- SiO_2 复合材料. 这方面的工作本质部分是运用溶胶凝胶自燃烧合成金属. 2012 年 Warren 等在该方向做了一些拓展工作 [55]. 他们以异氰酸丙基三乙氧基硅烷 (ICPTS) 作为制备 SiO_2 的 Si 源, 以 *N*, *N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 作为溶剂, 以金属醋酸盐作为金属离子源, 以氨基酸或缩氨酸作为形成金属配合物的络合剂, 通过比较复杂的工艺制备出溶胶凝胶前驱体. 制备过程中他们把溶胶凝胶前驱体与四氢呋喃 (THF) 均匀混合, 然后把经过 pH 值调节之后的溶胶凝胶浇注到多孔聚苯乙烯模板的孔洞里面 (如图 19), 再经过热处理过程形成多孔结构的以碳和二氧化硅为基体的金属纳米材料. 这种方法制备出的金属 Pd 多孔纳米复合材料可以显著提高其导电性, 它的导电率比 SiO_2 纳米材料的导电率大三个数量级, 所以这种材料有望成为电池、燃料电池、太阳能电池的电极材料.

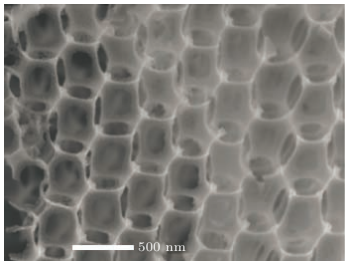


图 19 用聚苯乙烯小球阵列形成的胶体模板成型 Pd-L 异亮氨酸溶胶凝胶前驱体 [55]

Fig. 19. Colloidal crystal templating of a palladium-L-isoleucine sol-gel precursor by a polystyrene sphere array [55].

2014 年, Xu 等改进并简化了上述方法, 制备出 SiO_2 包裹金属 Ni 与合金 Ni_3Fe 的磁性纳米颗粒 [56,57]. 在他们的制备工作中, 不是把溶胶凝胶前驱体浇注到多孔模板里面进行热处理, 而是把通过低温蒸发与烘干得到的干凝胶直接放入石英管式炉中在氩气环境、不同温度下进行煅烧获得最终产物. 这里的煅烧过程就包含了干凝胶自燃烧过程中的点燃-燃烧-退火过程. 在他们的研究中, 对 750°C 下煅烧 2 h 的产物进行了 EDX 分析. 分析发现, 煅烧后的产物中明显含有 C, O, Si, Ni 四种元素. 四种元素中 Ni 的原子百分比含量为 4.53%, 根据 XRD 分析产物中不存在 NiO 的相, 所以可以认为 4.53% 为金属 Ni 的含量. 虽然该含量相对其他三种元素来说并不高, 但是与其他磁性纳米复合物材料 [55] 相比金属含量并不算低 [56]. 对产物的磁性分析如图 20 所示. 从图中的 ZFC(零场冷却) 曲线可以看出, 随着温度的变化, 磁化率存在

一个最大值, 这个最大值所对应的温度称为阻塞温度 (blocking temperature, T_B). 对于 350 °C 下煅烧 8 h 产物的阻塞温度约为 8 K (如图 20), 这说明该产物具有超顺磁性. 他们对产物在 300 K 时的 M-H 磁化曲线的分析发现, 金属 Ni 纳米颗粒的磁矩即使在外磁场达到 30 kOe 时仍然没有饱和, 矫顽力也近乎为零, 这同样说明产物是超顺磁性的. 另外, 他们用同样的方法制备出的 Ni_3Fe/SiO_2 纳米颗粒也具有相似的磁学性质 [57], 这里不再做过多介绍.

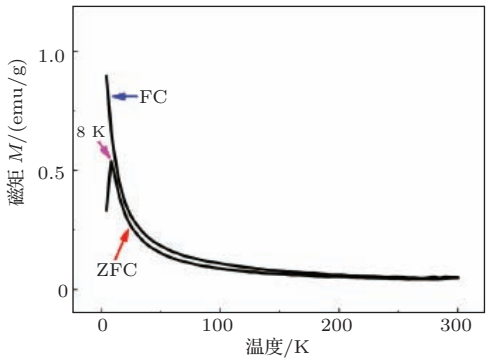


图 20 溶胶凝胶自燃烧法制备金属 Ni-SiO_2 磁性纳米颗粒的 ZFC/FC 曲线 [56]

Fig. 20. Field-cooled (FC) and zero-field-cooled (ZFC) Ni-SiO_2 samples from sol-gel autocombustion [56].

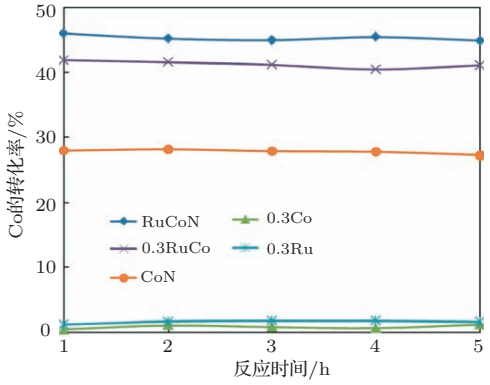


图 21 溶胶凝胶自燃烧法在不同条件下制备的 Ru–Co/SiO_2 催化剂的费托合成反应活性曲线 [62]

Fig. 21. Fischer–Tropsch synthesis activity curves of the Ru–Co/SiO_2 catalysts prepared by sol-gel auto-combustion in different conditions [62].

Xu 等制备的金属与合金纳米颗粒尺寸较小 (5—20 nm), 是以 C 和 SiO_2 为基体的纳米复合材料. 这种磁性纳米复合材料不但能够有效地防止磁性纳米颗粒在空气中的氧化, 而且可以防止磁性颗粒在磁偶极子的相互作用下产生的聚集现象.

我们用溶胶凝胶自燃烧法制备出不同含量 Al 掺杂的反铁磁-铁磁复合材料 Cr_2O_3/Co, 研究了这类材料的交换偏置效应 (exchange bias effect). 发现 Al 含量的不同可以显著影响交换偏置效应的强弱, Cr_2O_3 与金属 Co 之间的耦合作用提高了 Co 纳米颗粒的超顺磁性的截止温度 [58]. 这类复合材料有望应用在高密度存储器件上.

最近, 溶胶凝胶自燃烧法已经应用到制备金属-非金属复合催化剂的工作中. 比如, Shi 等用该方法制备出了低温合成用的 Cu/ZnO 催化剂 [59] 和 Cu–ZnO/SiO_2 催化剂 [60] 以及费托合成用的 Co/SiO_2 催化剂 [61], Phienluphon 等用该方法制备了费托合成用的 Ru 促进的 Co/SiO_2 催化剂 [62], Tao 等用该方法制备了用于把 CO_2 转化成甲烷的 Ni–$Ce_xZr_{1-x}O_2$ 催化剂 [63]. 图 21 是费托合成反应活性曲线, 从中可以看出, 溶胶凝胶自燃烧法制备的这类催化剂具有很好的反应活性和长时间的稳定性.

5 结论与展望

溶胶凝胶方法制备氧化物材料是一门非常成熟的材料制备技术, 现在我们结合自燃烧手段把这个技术拓展到制备金属与合金材料方面. 该方法结合了溶胶凝胶和自燃烧两种技术的优点, 在材料制备方面具有几个明显的优势: 所需要的原材料容易获取, 价格便宜; 工艺过程简单易行; 工作温度非常低, 不需要高温设施; 材料成分可以达到原子级均匀; 产品呈现纳米尺度且大小比较均匀; 自然产生一个急剧升温后又急剧降温的过程; 容易跟其他物质形成均匀复合材料; 自燃烧过程具有自维持性, 不需要外界额外提供能量; 易于实现工业化生产. 正是在利用这些优势的基础上, 人们已经成功地通过溶胶凝胶自燃烧方法制备了 Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Bi 等单质金属, Co-Ni, Ni-Ag, Fe-Ni, Zn-Cd-S 等合金, 以及 Pd-SiO_2, Co-SiO_2, Ni-SiO_2 等金属-非金属复合材料等. 可以预计, 这种新的方法必将在纳米材料、磁性材料、轻质多孔材料、电池电极材料、催化材料等领域发挥重要的作用.

参考文献

[1] Shin S J, Kim Y H, Kim C W, Cha H G, Kim Y J, Kang Y S 2007 *Current Applied Physics* **7** 404

[2] Sun Y P, Li X Q, Cao J, Zhang W X, Wang H P 2006 *Advances in Colloid and Interface Science* **120** 47

[3] Inaba M, Awa M, Akiyoshi E, Otake Y 1986 *Journal of Materials Science Letters* **5** 16
[4] Gleiter H 1989 *Progress in Materials Science* **33** 223
[5] Hench L L, West j K 1990 *Chemical Reviews* **90** 33
[6] Lu Y F, Ganguli R, Drewien C A, Anderson M T, Brinker C J, Gong W L, Guo Y X, Soyez H, Dunn B, Huang M H, Zink J I 1997 *Nature* **389** 6649
[7] Lu Y, Yin Y D, Mayers B T, Xia Y N 2002 *Nano Letters* **2** 183
[8] Murata K, Aoki M, Suzuki T, Harada T, Kawabata H, Komori T, Ohseto F, Ueda K, Shinkai S 1994 *Journal of the American Chemical Society* **116** 6664
[9] Moore J J, Feng H J 1995 *Progress in Materials Science* **39** 243
[10] Kecskes L J, Niiler A 1989 *Journal of the American Ceramic Society* **72** 655
[11] Rice R W 1991 *Journal of Materials Science* **26** 6533
[12] Mukasyan A, Dinka P 2007 *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* **16** 23
[13] Roy S, Dassharma A, Roy S N, Maiti H S 1993 *Journal of Materials Research* **8** 2761
[14] Chakrabarti N, Maiti H S 1997 *Materials Letters* **30** 169
[15] Sivakumar P, Ramesh R, Ramanand A, Ponnusamy S, Muthamizhchelvan C 2011 *Materials Research Bulletin* **46** 2204
[16] Ahlawat A, Sathe V G, Reddy V R, Gupta A 2011 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323** 2049
[17] Hou J G, Qu Y F, Ma W B, Shan D 2007 *Journal of Materials Science* **42** 6787
[18] Jiang Y W 2012 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing: Nanjing University) (in Chinese) [蒋毓文 2012 博士学位论文 (南京: 南京大学)]
[19] Rice R W 1991 *Journal of Materials Science* **26** 6533
[20] Wu K H, Ting T H, Li M C, Ho W D 2006 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **298** 25
[21] Pathak L C, Singh T B, Das S, Verma A K, Ramachandrarao P 2002 *Materials Letters* **57** 380
[22] Pradeep A, Priyadharisini P, Chandrasekaran G 2008 *Materials Chemistry and Physics* **112** 572
[23] Yue Z X, Guo W Y, Zhou J, Gui Z L, Li L T 2004 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **270** 216
[24] Srinivasan G, Seehra M 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6295
[25] Jiang Y W, Yang S G, Hua Z H, Huang H B 2009 *Angewandte Chemie* **121** 8681
[26] Hua Z H, Deng Y, Li K N, Yang S G 2012 *Nanoscale Research Letters* **7** 129
[27] Deshpande K, Mukasyan A, Varma A, 2004 *Chem. Mater.*, **16** 4896
[28] Hua Z H, Cao Z W, Deng Y, Jiang Y W, Yang S G 2011 *Materials Chemistry and Physics* **126** 542
[29] Denton A R, Ashcroft N W 1991 *Physical Review A* **43** 3161
[30] Li P Y, Jiang W, Li F S 2013 *Chem. Lett.* **42** 816
[31] Li P Y, Zhang P, Li F S, Jiang W, Cao Z H 2013 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **68** 261
[32] Li P Y, Jiang W, Li F S 2013 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **66** 533
[33] Li P Y, Syed X, Meng X K 2012 *Journal of alloys and compounds* **512** 47
[34] Li P Y, Cao Z H, Meng X K 2012 *Dalton Trans* **41** 12101
[35] Kumar A, Wolf E E, Mukasyan A S 2011 *AIChE Journal* **57** 2207
[36] Liu Q X, Wang C X, Zhang W, Wang G W 2003 *Chemical Physics Letters* **382** 1
[37] Jiang Y W, Yang S G, Hua Z H, Gong J F, Zhao X N 2011 *Materials research bulletin* **46** 2531
[38] Ma E 2005 *Progress in Materials Science* **50** 413
[39] Murray J L 1984 *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* **15** 261
[40] Xu J, White T, Li P, He C H, Han Y F 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 13172
[41] Kucheyev S O, Hayes J R, Biener J, Huser T, Talley C E, Hamza AV 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 053102
[42] Biener J, Hodge A M, Hamza A V, Hsiung L M, Satcher J H 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 024301
[43] Chandrappa G T, Steunou N, Livage J 2002 *Nature* **416** 702
[44] Arabatzis I M, Falara P 2003 *Nano. Lett.* **3** 249
[45] Carn F, Saadaoui H, Masse P, Ravaine S, Julian-Lopez B, Sanchez C, Deleuze H, Talham D R, Backov R 2006 *Langmuir* **22** 5469
[46] Bao Z H, Ernst E M, Yoo S, Sandhage K H 2009 *Adv. Mater.* **21** 474
[47] Gao D Q, Yang G J, Zhu Z H, Zhang J, Yang Z L, Zhang Z P, Xue D S 2012 *Journal of Materials Chemistry* **22** 9462
[48] Fang X S, Ye C H, Zhang L D, Wang Y H, Wu Y C 2005 *Advanced Functional Materials* **15** 63
[49] Ye C H, Fang X S, Li G H, Zhang L D 2004 *Applied Physics Letters* **85** 3035
[50] Kim M R, Park S Y, Jang D J 2010 *Journal of Physical Chemistry C* **114** 6452
[51] Li Y C, Ye M F, Yang C H, Li X H, Li Y F 2005 *Advanced Functional Materials* **15** 433
[52] Jiang Y W, Gong J F, Yang S H, Lan C Y, Yang S G 2012 *Materials Research Innovations VOL* **16** 257
[53] Jiang Y W, Lan C Y, Yang S H, Yang S G 2012 *Materials Letters* **89** 269
[54] Yang S G, Jiang Y W, Hua Z H, Huang H B 2009 *CN Patent* ZL2009 1 0030207 2
[55] Warren S C, Perkins M R, Adams A M, Kamperman M, Burns A A, Arora H, Herz E, Suteewong T, Sai H, Li Z 2012 *Nature Materials* **11** 460
[56] Xu L Q, Huang H F, Tang S L, Chen L Y, Xie R, Xia W B, Wei J, Zhong W, Du Y W 2014 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **69** 130
[57] Xu L Q, Chen L Y, Huang H F, Xie R, Xia W B, Wei J, Zhong W, Tang S L, Du Y W 2014 *Journal of Alloys and Compounds* **593** 93
[58] Yang S H, Liu S J, Jiang Y W, Yang S G 2012 *Materials Research Innovations* **16** 47
[59] Shi L, Zeng C Y, Jin Y Z, Wang T J, Tsubaki N 2012 *Catalysis Science & Technology* **2** 2569
[60] Shi L, Yang R Q, Tao K, Yoneyama Y, Tan Y S, Tsubaki N 2012 *Catalysis Today* **185** 54
[61] Shi L, Jin Y Z, Xing C, Zeng C Y, Kawabata T, Imai K, Matsuda K, Tan Y S, Tsubaki N 2012 *Applied Catalysis A: General* **435-436** 217
[62] Pienluphon R, Shi L, Sun J, Niu W Q, Lu P, Zhu P F, Vitidsant T, Yoneyama Y, Chen Q J, Tsubaki N 2014 *Catalysis Science & Technology* **4** 3099
[63] Tao K, Zhou S H, Zhang Q J, Kong C L, Ma Q X, Tsubaki N Chen L 2013 *RSC Advances* **3** 22285

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Progress in sol-gel autocombustion synthesis of metals and alloys*

Zhang Xin-Wei Hua Zheng-He Jiang Yu-Wen Yang Shao-Guang†

(*School of Physics, Nanjing University, National Laboratory of Solid State Microstructures, Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing 210093, China*)

(Received 30 December 2014; revised manuscript received 17 February 2015)

Abstract

This paper is an overview of the progress of sol-gel autocombustion synthesis of metals and metal alloys. Sol-gel is a convenient method to synthesize a variety of oxides by mixing of different elements at an atomic level. Autocombustion synthesis is a self-sustaining process caused by the heat generated from its exothermic reaction. By combining these two methods, the sol-gel autocombustion method is introduced in the synthesis of metals and metal alloys. The experimental principle and technological route are introduced in detail in this review. By using metal nitrate, citric acid etc. as starting materials, the dried gels are prepared through sol-gel routine. Under the protection of inert gas, the autocombustion could be activated at low temperature in a tube furnace. After the autocombustion was activated, the gel burned violently, and a large amount of white gas was released. During heating the gel, mass spectrum shows that the H_2, CO and CH_4 are evidently identified near the combustion temperature. They are well known reducing agents, which can be used in the redox reaction for synthesizing metals from oxides. Based on the data obtained from the TG-DTA and mass spectrum analysis, it is speculated that there are mainly five reactions appearing during the burning of the gel at high temperature: exothermic reaction between fuel and oxidant; metal oxide(s) formation by decomposition of the nitrate(s); generation of CH_4, CO and H_2 by the decomposition of CH_x containing groups of complexing agent; exothermic reaction between CH_4/CO/H_2 and oxidant; the reduction of metals from their corresponding metal oxides by CH_4 and H_2 in nascent product. The application of this method to the synthesis of metals and metal alloys is shown by realized examples. This method shows many advantages in the synthesis of metals, such as simple apparatus, inexpensive raw materials, a relatively simple preparation process, and fine powder products with high homogeneity. Moreover, very low temperature is required to activate the reaction, and then the combustion can continue to take place without needing additional energy supply. This method has potential applications in experimental material researches.

Keywords: sol-gel, autocombustion, metals and alloys, magnetic materials

PACS: 81.20.Fw, 81.20.Ka, 61.82.Bg, 75.50.Cc **DOI:** 10.7498/aps.64.098101

* Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2009245), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61176087).

† Corresponding author. E-mail: sgyang@nju.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

生物大分子多尺度理论和计算方法

李文飞　张建　王骏　王炜

Multiscale theory and computational method for biomolecule simulations

Li Wen-Fei　Zhang Jian　Wang Jun　Wang Wei

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 098701 (2015)　DOI: 10.7498/aps.64.098701
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.098701
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

基于改进的符号转移熵的心脑电信号耦合研究
Coupling analysis of electrocardiogram and electroencephalogram based on improved symbolic transfer entropy
物理学报.2013, 62(23): 238701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.238701

系统规模对群体行为的效果
Effects of system size on population behavior
物理学报.2013, 62(11): 118701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.118701

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

生物大分子多尺度理论和计算方法*

李文飞† 张建 王骏 王炜‡

(南京大学物理学院, 固体微结构国家实验室, 南京 210093)

(人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2015 年 1 月 19 日收到; 2015 年 3 月 5 日收到修改稿)

分子模拟是研究生物大分子的重要手段. 过去二十年来, 人们将分子模拟与实验研究相结合, 揭示出生物大分子结构和动力学方面的诸多重要性质. 传统分子模拟主要采用全原子分子模型或各种粗粒化的分子模型. 在实际应用中, 传统分子模拟方法通常存在精度或效率瓶颈, 一定程度上限制了其应用范围. 近年来, 多尺度分子模型越来越受到人们的关注. 多尺度分子模型基于统计力学原理, 将全原子模型和粗粒化模型相耦合, 有望克服传统分子模拟方法中的精度/效率瓶颈, 进而拓展分子模拟在生物大分子研究中的应用范围. 根据模型之间的耦合方式, 近年来发展起来的多尺度分子模拟方法可归纳为如下四种类型: 混合分辨多尺度模型、并行耦合多尺度模型、单向耦合多尺度模型、以及自学习多尺度模型. 本文将对上述四类多尺度模型做简要介绍, 并讨论其主要优缺点、应用范围以及进一步发展方向.

关键词: 生物大分子, 多尺度模型, 分子模拟, 粗粒化

PACS: 87.15.ap, 87.15.Cc, 87.18.–h, 87.16.A– **DOI:** 10.7498/aps.64.098701

1 引 言

蛋白质、核酸等生物大分子主要通过多个尺度上的相互作用和构象涨落运动行使其生物学功能[1]. 例如, 各种与 ATP 水解相关的蛋白质分子马达 (如 F_1-ATPase[2], DNA 解旋酶[3], 蛋白酶体中的转运马达等[4]) 的功能过程通常是通过蛋白质分子的全局大尺度构象运动和 ATP/ADP 与蛋白质分子在原子层次的局域相互作用紧密耦合、协同作用来完成的. 显然, 要完全理解蛋白质等生物大分子体系行使功能的物理机理, 需要从多个尺度上同时刻画其结构、相互作用与构象运动动力学. 然而, 要精确刻画这种多尺度的相互作用与功能运动是非常困难的. 实验上, 尽管 X 射线衍射、核磁共振等高分辨结构生物学方法能够给出蛋白质/核酸天然态结构的高分辨原子位置信息, 但通常不能直接提供分子功能运动的动态信息. 相反地, 以光谱学技术为代表的各种生物物理方法以及单分子实验技术能够给出分子功能运动的动态信息[5,6], 却很难同时提供功能运动过程中高分辨的原子位置等结构信息. 这些实验上的困难和局限性很大程度上限制了人们对生命过程分子机理的深入理解. 而以分子模拟为主的理论方法由于其能够同时提供结构和动力学等信息[7−19], 被认为是联系结构生物学方法与生物物理/单分子技术的重要桥梁, 在人们认识生物大分子功能运动机理中发挥着越来越重要的作用. 特别是近年来, 由于计算机技术的高速发展, 以分子模拟为主的理论方法已成为研究蛋白质等生物大分子功能运动的主要手段之一.

从物理的角度看, 生物大分子体系在多个尺度上的功能运动动力学完全由原子层次的微观相互

* 国家自然科学基金 (批准号: 11174134, 11334004, 11274157, 11174133) 和江苏省自然科学基金 (批准号: BK2011546) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wfli@nju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wangwei@nju.edu.cn

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

作用(包括生物大分子内部原子之间以及生物大分子原子与溶剂等环境分子之间的相互作用)所决定. 因此, 原则上基于全原子水平的微观分子动力学(甚至量子力学方法), 人们可以模拟生物大分子的完整功能运动过程[7,11]. 然而, 由于生物大分子的多体复杂性以及构象运动的多尺度特征, 完全基于原子分辨的微观动力学模型所能描述的生物大分子体系功能过程十分有限. 特别是, 由于蛋白质/核酸等的全原子模型的庞大自由度数以及原子间复杂相互作用导致的粗糙能量面特征, 在合理的计算时间内仅能够模拟亚微秒尺度的蛋白质分子构象运动. 而典型的蛋白质/核酸功能运动时间涉及皮秒、纳秒、微妙、毫秒、甚至秒以上等多个时间尺度(见图1), 因此常规的全原子水平的微观分子动力学方法通常适合于描述局域的小尺度构象涨落运动或极端条件下的快动力学过程[20,21]. 在模拟更长时间尺度的动力学过程时, 人们需要引入粗粒化近似, 建立粗粒化的生物大分子理论模型[8,20,22].

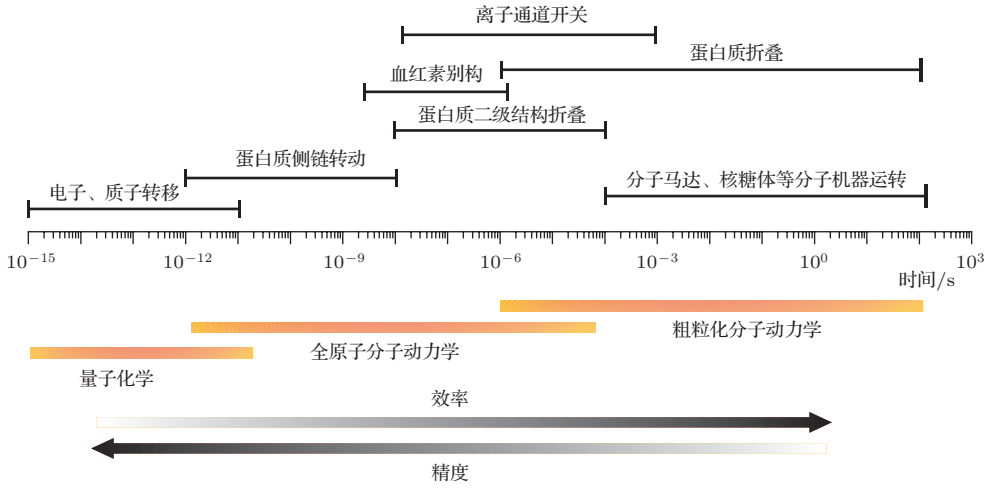


图1 典型生物大分子动力学的时间尺度以及常用模拟计算方法

Fig. 1. Time scale of typical motions of biomolecules and the related simulation methods.

在粗粒化模型中, 通常每个残基由一个(或几个)相互作用粒子代替, 从而很大程度上降低了相关的自由度数[20,23]. 同时, 在粗粒化模型下, 蛋白质功能运动能量面更为光滑. 这些特征使得粗粒化模型具有较高的构象空间采样效率, 因而适用于描述蛋白质分子体系的大尺度、长时间构象运动(图1). 近年来, 在高精度结构数据以及单分子实验观测的基础上, 人们利用粗粒化层次的分子模型揭示了一系列蛋白质/核酸分子体系功能过程的物理机理[9,23–32]. 然而, 建立能够合理反应真实相互作用特征的粗粒化力场是十分困难的. 目前, 人们尚缺乏有效而通用的方法来确定粗粒化模型的力场参数. 这将不可避免地导致对一些关键的特异性相互作用的描述缺乏精确性. 另一方面, 生物大分子体系的功能过程涉及多个层次的相互作用与构象运动, 粗粒化模型由于丢失了原子层次的相互作用和动力学等信息, 因此通常不能够全面刻画蛋白质等生物大分子体系的多尺度耦合动力学特征.

总的来说, 常规的全原子模拟方法具有力场精确度高、采样效率低的特征. 相反地, 粗粒化模型具有采样效率高、力场精度低的特征(图1). 显然, 要实现高精度、高效率的分子模拟, 需要分别克服全原子模型的效率瓶颈和粗粒化模型的精度瓶颈. 理想的做法是, 将全原子模型与粗粒化模型相耦合, 结合全原子力场的高精度特性和粗粒化模型的高效率特性, 实现高效率、高精度分子模拟, 此即为多尺度模型的核心思想[33–47] (见图2), 近年来受到了高分子物理以及生物物理领域科学家的重视, 被认为是最有望突破生物大分子理论模拟精度与效

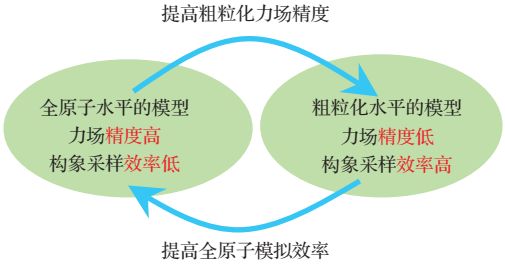


图2 生物大分子多尺度模型示意图

Fig. 2. Schematic of multiscale models for biomolecule simulations.

率瓶颈的计算策略. 通过将全原子模型与粗粒化模型相耦合, 一方面可以提高分子模拟的精度和效率; 另一方面, 可以更真实地刻画原子层次的局域相互作用与大尺度构象运动的耦合, 这对理解一些生物大分子体系的功能过程至关重要.

2 生物大分子多尺度模拟方法简介

结合全原子模型和粗粒化模型的多尺度方法在高分子物理研究中已经是比较成熟的理论方法了. 但是, 类似的多尺度方法在蛋白质、核酸等生物大分子模拟中的应用还处于理论与计算方法的探索阶段. 根据全原子模型和粗粒化模型之间的耦合方式, 我们可以将目前文献中已报道的典型多尺度模型归纳为如下四类: 1) 混合分辨多尺度模型[44,48−50]; 2) 并行耦合多尺度模型[39,41−43,45,51,52]; 3) 单向耦合多尺度模型[34,40,46,47,53−55]; 4) 自学习多尺度模型[35,36]. 以下将对上述四类多尺度模型做简要介绍, 重点强调这些多尺度模型的基本物理思想、模型的优缺点和应用范围, 期望能提供一个关于多尺度模型在生物大分子研究领域应用的概貌, 更详尽的介绍请读者参考相关文献.

2.1 混合分辨多尺度模型

在很多情况下, 生物大分子只有特定区域的原子细节对其生物功能起关键作用, 而其他区域只起到结构支撑作用. 例如, 在酶识别底物时, 其活性位点原子层次的结构和动力学特性相比其他位点更为重要. 在蛋白质分子与靶蛋白形成复合物时, 其界面区域的物理化学性质最为关键. 因此, 在对此类过程做分子模拟时, 可以只对关键区域使用原子细节的模型, 而对其他区域使用粗粒化模型 (见图 3). 这样能够在确保一定精确度的前提下提高计算效率. 基于这一想法, 人们建立了一系列混合分辨多尺度模型. 代表性的工作包括 Neri 等建立的混合 MM/CG (hybrid MM/CG) 模型[44] 以及 Kremer 等建立的自适应分辨 (AdResS) 模型[37,48−50]. 混合 MM/CG 模型主要用于蛋白质活性位点构象涨落动力学的模拟[44]. 其中, 活性位点使用原子细节的分子力场模型, 其他区域使用残基水平的粗粒化模型. 对应的能量函数由下式给出[44]:

$$V = V_{\mathrm{MM}} + V_{\mathrm{CG}} + V_{\mathrm{I}} + V_{\mathrm{MM/I}} + V_{\mathrm{CG/I}} + V_{\mathrm{SD}}, \quad (1)$$

其中, V_{MM}, V_{CG}, V_{I} 分别表示活性位点区域, 粗粒化区域以及二者界面区域的相互作用势. 活性位点区域和界面区域包含所有原子细节, 并使用全原子分子力场. 在粗粒化区域, 每个残基只用 C_α 和 C_β 原子表示, 其粗粒化原子之间的相互作用使用天然态结构为最稳定态的 Morse 势, 以使整个分子体系能够维持在天然态活性结构附近涨落. $V_{\mathrm{MM/I}}$ 和 $V_{\mathrm{CG/I}}$ 项是为实现两种不同模型的自洽连接所引入的交叉相互作用. 最后一项描述随机和摩擦效应. 由于粗粒化模型的计算效率相比于全原子分子力场可以忽略, 因此最终的计算效率取决于只占整个蛋白质分子小部分的活性位点的全原子分子模拟, 从而能够提高计算效率, 扩展分子模拟能够实现的时间和空间尺度范围. 对两个重要蛋白质 (HIV-1 蛋白酶和人类 β 分泌酶) 活性位点结构和涨落动力学的测试模拟结果表明, 该混合 MM/CG 模型能够合理描述蛋白质分子的关键功能运动[44].

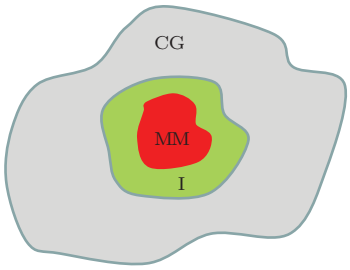


图 3 混合分辨多尺度模型示意图. 其中 CG, MM 和 I 分别代表粗粒化区域, 全原子分子力学区域以及二者界面区域

Fig. 3. Schematic of multiscale models with hybrid resolutions. The CG, MM, and I represent the coarse grained region, all-atom molecular mechanics region, and their interface, respectively.

在混合 MM/CG 方法中, 活性位点区域和粗粒化区域通常是固定的, 不允许两者之间有粒子交换. 然而, 有时我们需要在模拟系统中考虑多个底物或溶剂分子. 由于这些底物或溶剂分子随机地进入蛋白质的活性区域并参与功能过程, 因而需要全原子模型部分和粗粒化模型部分能够实现实时动态交换. Kremer 和合作者提出的自适应分辨模型 (AdResS) 能够合理描述不同分辨模型区域的粒子交换, 并能够根据问题需要在模拟中实时调整全原子模型区域的范围[37,49,50].

事实上, 上述混合分辨多尺度模型非常类似于

量子化学领域人们在描述涉及电子自由度的催化反应中所广泛使用的混合 QM/MM 方法 [56].

2.2 并行耦合多尺度模型

混合分辨多尺度模型要求模拟体系可划分为活性区域和非活性区域. 然而, 很多情况下, 模拟体系并非总能进行如此划分. 这时, 为保证足够精确度, 需要对整个模拟体系考虑全原子细节. 对此类情形, 上述混合分辨多尺度模型不再适用, 而各种并行耦合多尺度模型成为合适的选择 [39,41−43,45,52].

在并行耦合多尺度模型中, 对整个分子体系同时使用高分辨全原子模型和低分辨粗粒化模型. 不同分辨的模型之间通过统计力学原理引入适当耦合, 实现粗粒化模型对全原子模型构象搜索过程的引导. 由于粗粒化模型具有比全原子模型更高的采样效率, 两种模型的耦合能够对全原子模拟的构象搜索过程加速, 提高全原子模拟效率. 代表性的并行耦合多尺度模型包括分辨交换 (resolution exchange) 分子动力学 [41,42,45]、多粒化 (multigraining) 分子动力学 [43]、以及多尺度重要性采样法 (multiscale essential sampling) [51,52].

在 Zuckerman 等所建立的分辨交换分子动力学方法中, 模拟体系同时包含全原子副本和粗粒化副本, 其动力学演化分别由全原子分子力场和给定的粗粒化力场独立支配 [41,42]. 每隔一定时间间隔, 不同分辨的副本之间尝试进行构象交换. 接受交换与否由 Monte-Carlo 方法按如下 Metropolis 判据确定 [41,42]:

$$P(X_i \to X_j) = \min(1, \exp(-\Delta_{\rm AC})), \qquad (2)$$

其中

$$\Delta_{\rm AC} = \beta(E_{\rm CG}(X_j) - E_{\rm CG}(X_i)) + \beta(E_{\rm AA}(X_i) - E_{\rm AA}(X_j));$$

$\beta = 1/k_{\rm B}T$; $E_{\rm CG}(X_j)$ 和 $E_{\rm CG}(X_i)$ 分别表示结构为 X_j 和 X_i 的两个副本在粗粒化能量函数下对应的能量; $E_{\rm AA}(X_j)$ 和 $E_{AA}(X_i)$ 表示结构为 X_j 和 X_i 的两个副本在全原子能量函数下对应的能量. 在计算粗粒化副本的全原子能量时, 需要重建其全原子结构细节. 类似地, 在计算全原子副本的粗粒化能量时, 需要将其约化为粗粒化结构 (图 4). 以上 Metropolis 交换判据能够保证模拟体系在不同副本之间的跃迁满足细致平衡原理, 从而使各对应分辨水平下采样得到的构象满足正则分布. 由于粗粒化模拟能够遍历较大的构象空间范围, 通过构象交换, 实现对全原子副本构象搜索的引导, 从而提高了全原子模拟的采样效率. 在实际应用中, 还可以引入具有不同粗粒化程度的多个中间副本, 通过减小相邻副本的能量差异来提高交换成功率.

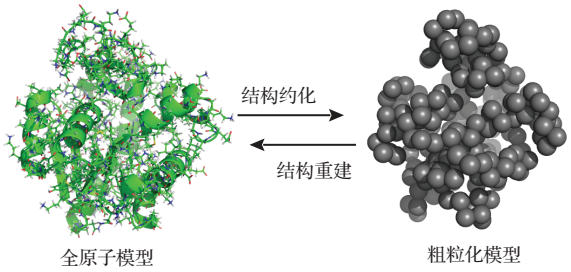


图 4 结构重建和结构约化示意图

Fig. 4. Schematic of the structure reduction from atomistic model to coarse grained model and structure reconstruction from coarse grained model to atomistic model.

在分辨交换分子动力学中, 每次尝试构象交换之前, 需要将粗粒化结构重建出对应的全原子细节 (图 4). 频繁地由粗粒化结构重建其全原子结构将大大降低模拟效率, 是分辨交换分子动力学方法的应用瓶颈之一. van Gunsteren 与其合作者提出的多粒化分子动力学可以避免频繁地进行结构重建 [43]. 在多粒化分子动力学中, 同一模拟体系以一定的权重同时在全原子分子力场和粗粒化力场支配下演化, 其能量函数由下式给出 [43]:

$$\begin{aligned} &V(r^{\rm FG}, \lambda) \\ &= V^b_{\rm FG}(r^{\rm FG}) + (1-\lambda)V^{nb}_{\rm FG}(r^{\rm FG}) \\ &\quad + \lambda V^b_{\rm CG}(M(r^{\rm FG})) + \lambda V^{nb}_{\rm CG}(M(r^{\rm FG})), \end{aligned} \qquad (3)$$

式中, λ 为 (0, 1) 之间的耦合参数, 决定了全原子力场和粗粒化力场的相对权重. $M(r^{\rm FG})$ 为结构约化算符, 将全原子分子结构约化为粗粒化结构. 在模拟中, 可以同时进行具有不同 λ 值的多个副本的分子动力学模拟, 相邻副本之间根据类似 (2) 式给出的 Metropolis 判据尝试构象交换. 其中, $\lambda = 0$ 的系综给出了不依赖于粗粒化力场的构象分布和统计性质.

Moritsugu 等发展的多尺度重要性采样法使用了另一种方法来实现全原子模型和粗粒化模型之间的耦合 [51,52]:

$$V = V_{\rm FG}(r^{\rm FG}) + k_{\rm CG}V_{\rm CG}(M(r^{\rm FG}))$$

$$+k_{\mathrm{FG/CG}}\sum_{i=1}^{L}\left[g_i(M(r^{\mathrm{FG}}))-g_i((r^{\mathrm{CG}}))\right]^2/2, \tag{4}$$

式中, 最后一项是全原子模型和粗粒化模型之间的耦合项, k_{CG} 和 $k_{\mathrm{FG/CG}}$ 分别是粗粒化模型以及耦合项的标度参数. g_i 是由分子结构计算出的几何量, 如粗粒化粒子对距离、二面角等. 粗粒化模型及其力场的选取要求尽量用较少的自由度能够描述重要的构象运动. 通过耦合项, 全原子结构的运动被高效率的粗粒化结构运动所加速, 从而能够在重要的构象空间充分采样. 类似地, 可以通过基于Metropolis的副本交换, 同时模拟多个具有不同标度参数的副本, 来消除由于粗粒化模型的耦合所导致的偏差. 值得一提的是, 在副本交换模拟中, 为保证足够的交换效率, 所需的副本数目随体系的自由度数呈指数增加, 这在很大程度上限制了副本交换方法在大体系中的应用. 在多尺度重要性采样法中, 不同副本的能量差只取决于包含较小自由度数目的粗粒化结构的差异, 因此由能量差所决定的交换效率随系统的尺寸变化较慢, 具有良好的系统标度行为, 因此可应用于较大的分子体系. 该模型能够成功描述小蛋白的折叠以及大蛋白的无序区域由无规结构状态向折叠状态的转变过程[52].

2.3 单向耦合多尺度模型

如本文引言部分所述, 粗粒化模型具有较高的构象采样效率, 但通常缺少有效的手段提取粗粒化力场. 另外, 上述分辨交换多尺度方法对粗粒化力场的精度有较高要求. 根据Metropolis判据, 只有当粗粒化力场与全原子力场的平均行为比较接近时, 才能够保证较高的副本交换效率. 但由于通常的粗粒化力场精确度很低, 与全原子力场的平均行为偏差较大, 使得对于真实系统, 实现高效率分辨交换十分困难, 从而限制了其应用范围. 因此提取较高精度的粗粒化力场非常重要.

以往, 人们在发展粗粒化力场时, 主要采取由实验数据以及高精度理论模型给出的宏观性质来优化粗粒化模型. 近年来, 人们开始使用另一条途径来提取粗粒化力场, 即由全原子分子力场自下而上提取粗粒化力场的单向耦合多尺度模型. 代表性的方法包括Bolzmann inversion[47], 力匹配(force match)[46,57], 涨落匹配(fluctuation matching)[26,40,58,59]以及能量分解(energy decomposition)等[60]. 在Bolzmann inversion中, 对给定的生物大分子做一定时间尺度的全原子分子模拟, 得到对应粗粒化自由度q的统计分布函数$P(q)$, 如粗粒化粒子对的距离分布函数, 粗粒化键角、二面角分布函数等. 通过选取合适的参考态分布函数$P_R(q)$, 由下式给出对应粗粒化自由度的能量函数[47]:

$$V_{\mathrm{CG}}(q)=-k_{\mathrm{B}}T\ln(P(q)/P_{\mathrm{R}}(q)). \tag{5}$$

由此得到的粗粒化力场可用于更大体系或更长时间尺度的分子模拟.

不同于Boltzmann inversion, 在力匹配和能量分解中, 粗粒化力场中的相关参数通过匹配全原子力场给出的粗粒化粒子的受力或粗粒化粒子对之间的相互作用能来确定. 而涨落匹配是通过匹配对应自由度在粗粒化模型中的涨落幅度和全原子模型中的涨落幅度来确定. 在具体应用中, 单向耦合多尺度模型中通常需要同时用到多个方法来由全原子模拟提取粗粒化力场.

最近, 本文作者与合作者利用单向耦合多尺度策略建立了一套"基于原子相互作用的粗粒化(AICG)"模型[34,53−55,61], 并成功应用于具有复杂拓扑结构的蛋白质折叠以及蛋白质大尺度功能运动研究中. 在AICG模型中, 残基用C_α原子表示(也可用$C_\alpha+C_\beta$原子表示), 并使用了如下基于结构的能量函数[53]:

$$\begin{aligned}V=&\sum_I k_b(r^I-r_0^I)^2+\sum_I V_a^I(\theta^I)+\sum_I V_{\mathrm{dih}}^I(\phi^I)\\&+\sum_{J=I+2}\varepsilon_{1,3}^{IJ}\exp\left(-\frac{(r^{IJ}-r_0^{IJ})^2}{2w^2}\right)\\&+\sum_{J=I+3}\varepsilon_{1,4}^{IJ}\exp\left(-\frac{(\phi^I-\phi_0^I)^2}{2w_\phi^2}\right)\\&+\sum_{I>J+3}^{\mathrm{native}}\varepsilon_{\mathrm{nloc}}^{IJ}[5(r_0^{IJ}/r^{IJ})^{12}-6(r_0^{IJ}/r^{IJ})^{10}]\\&+\sum_{I>J+3}^{\mathrm{non-native}}\varepsilon(C/r^{IJ})^{12},\end{aligned} \tag{6}$$

其中r^I, θ^I以及ϕ^I是粗粒化键长、键角以及二面角. r^{IJ}是粗粒化粒子之间的距离. r_0^I, ϕ_0^I和r_0^{IJ}是对应变量在天然态结构中的取值. (6)式中的$V_a^I(\theta^I)$和$V_{\mathrm{dih}}^I(\phi^I)$由蛋白质结构数据库中的无规结构片段通过Boltzmann inversion给出, 能合理描

述序列相关的链柔性[62]. 第4, 5, 6项代表天然态接触相互作用, 即只有在天然态结构中距离比较靠近的残基对之间才有相互吸引的相互作用. 最后一项表示体排斥效应. 以上粗粒化能量函数能够确保天然态结构具有最低能量, 通常称为Gō 模型[29,30,32], 是近年来最为成功和广泛使用的蛋白质折叠模型, 其理论基础是蛋白质折叠的最小阻挫原则[31,63]. 在AICG能量函数中, 蛋白质的氨基酸序列信息主要体现在第4, 5, 6项中依赖于残基对的相互作用系数$\varepsilon_{1,3}^{IJ}$ (1–3局域项), $\varepsilon_{1,4}^{IJ}$ (1–4局域项), 和$\varepsilon_{\mathrm{nloc}}^{IJ}$(非局域项), 并由全原子分子力场给出. 具体地, 对给定的蛋白质分子, 基于全原子分子力场在常温下做一定时间尺度的分子模拟, 并计算粗粒化自由度的涨落幅度. 另外, 基于全原子分子力场, 由能量分解法计算天然态结构中残基对之间的全原子相互作用强度, 称为接触能. (6)式中第4, 5, 6项相互作用系数的相对权重由归一化的接触能给出. 相互作用系数的平均强度根据涨落匹配法由全原子模拟得到的涨落幅度确定. 由此得到的粗粒化模型参数能够合理描述氨基酸的序列信息以及氨基酸链柔性分布. 而这两点特性对正确描述蛋白质折叠和功能运动问题至关重要. 例如, 传统的未显式包含氨基酸链序列信息以及氨基酸链柔性分布的蛋白质折叠模型在描述多域蛋白和打结蛋白折叠时遇到困难. 对具有多结构域的腺甘酸激酶的折叠模拟研究表明, 基于单向耦合多尺度策略所建立的AICG模型能够正确重现单分子实验观察到的多折叠路径行为[54,64]. 另外, 对具有三叶草结构的打结蛋白2 ouf-knot的折叠研究也取得了成功, 能够在很大程度上提高打结蛋白折叠的成功率[54,65]. 随着人们对更为庞大的生物大分子机器关注程度的提高, 此类具有一定精确度和较高效率优势的粗粒化模型将会得到越来越广泛的应用. 目前, AICG模型已成为通用粗粒化生物分子模拟软件CafeMol的重要部分[66], 可以方便地下载使用.

2.4 自学习多尺度模型

上述单向耦合多尺度方法中, 粗粒化力场的精度完全由全原子模拟所确定. 但是, 由于全原子模拟的低效率特性, 其构象采样只能局限在有限的构象空间. 由此提取的粗粒化力场原则上只在全原子模拟所覆盖的构象范围内才是精确的, 这在很大程度上限制了所提取粗粒化力场的应用范围. 由引言中所讨论的粗粒化模型和全原子模型的优缺点, 一个理想的做法是: 所有的构象采样都由粗粒化模型完成, 而所有的能量估算都由全原子模型给出. 基于这一原则构建的算法才能最大程度地体现多尺度模型的优势. 基于该原则, 我们最近发展了一套自学习多尺度算法[34–36], 其主要实现过程由图5给出. 首先, 基于任意的初始粗粒化力场(其精度可能很低)进行粗粒化分子模拟. 对采样得到的粗粒化构象系综重建其全原子结构细节, 并进行短时间尺度的全原子平衡模拟. 对任一粗粒化结构, 可获得一系列相对应的全原子结构和能量. 通过整合所得粗粒化结构、能量以及全原子结构、能量信息, 并利用统计力学原理(reweighting)可将粗粒化构象系综转化为全原子构象系综[67]. 在此基础上, 利用2.3小节所讨论的单向耦合多尺度模型, 可由全原子构象系综提取新的粗粒化力场(自学习过程). 由于此过程有全原子能量信息的输入, 因此所得到的粗粒化力场将比初始的粗粒化力场有更高的精度. 重复以上过程, 直到所得粗粒化力场不再有显著改变, 这时所得粗粒化力场即为最终的优化力场. 基于短肽和小蛋白的测试计算表明, 以上自学习多尺度方法得到的粗粒化力场能够达到和长时间全原子分子模拟直接提取的平均力势相比拟的精确度, 同时能够极大提高计算效率. 由粗粒化分子模拟计算所给出的统计分布和最稳定结构性质与全原子分子模拟结果接近[35,36].

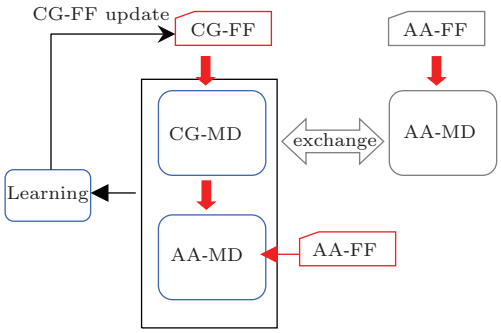


图5 自学习多尺度分子模拟流程图(其中CG, AA, FF和MD分别代表粗粒化, 全原子, 力场, 以及分子动力学)
Fig. 5. Flow chart of the self-learning multiscale simulations. The CG, AA, FF, MD represent coarse grained, all-atom, force field, and molecular dynamics, respectively.

以上提取的较高精度粗粒化力场, 除直接用于粗粒化分子模拟外, 也可用于分辨交换分子动力学模拟中. 由自学习多尺度算法优化的粗粒化力场接近全原子力场的平均行为, 因此在分辨交换分子模

拟中能够得到较高的交换成功率, 从而克服以往分辨交换分子模拟中低交换率困难.

3 结 论

得益于理论方法和计算机硬件的发展, 近年来分子模拟已经成为除实验方法外的另一种研究生物大分子的重要手段, 并已经取得了很大成功. 常规的全原子模型和粗粒化模型分别存在效率和精度瓶颈. 基于多尺度的策略, 人们能够克服常规分子模拟的主要瓶颈, 从而同时实现高精度高效率分子模拟. 目前, 耦合全原子模型和粗粒化模型的多尺度方法在生物大分子模拟中的应用刚刚起步, 但已经展现出其独特的优势和应用前景. 未来一段时间, 人们需要集中解决多尺度模型中尚存在的主要技术困难. 例如, 大多数多尺度方法依赖粗粒化模型的全原子细节重建过程. 目前虽然已有一些重建算法可供使用 [59,68−70], 但结构重建效率仍然是多尺度模型应用的主要障碍. 因此, 人们需要发展更高效率的全原子结构重建算法. 另外, 如何更有效地实现模型之间的耦合仍是需要进一步探索的问题. 随着这些关键技术的改进, 未来多尺度模拟将会在生物大分子结构和动力学研究中得到越来越广泛的应用.

作者感谢京都大学 Shoji Takada 教授在发展生物大分子多尺度理论方面的合作和讨论.

参考文献

[1] Alberts B, Johnson A, Lewis J, Raff M, Roberts K, Walter P 2007 *Molecular Biology of the Cell* (1st Ed.) (New York: Garland Science, Taylor & Francis Group)

[2] Abrahams J P, Leslie A G W, Lutter R, Walker J E 1994 *Nature* **370** 621

[3] Sun B, Wei K J, Zhang B, Zhang X H, Dou S X, Li M, Xi X G 2008 *Embo. J.* **27** 3279

[4] Glynn SE, Martin A, Nager AR, Baker TA, Sauer RT 2009 *Cell* **139** 744

[5] Stigler J, Ziegler F, Gieseke A, Gebhardt J C, Rief M 2011 *Science* **334** 512

[6] Lv C, Gao X, Li W, Xue B, Qin M, Burtnick L D, Zhou H, Cao Y, Robinson R C, Wang W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4623

[7] Lindorff-Larsen K, Piana S, Dror RO, Shaw D E 2011 *Science* **334** 517

[8] Zhang J, Li W F, Wang J, Qin M, Wu L, Yan Z Q, Xu W X, Zuo G H, Wang W 2009 *Iubmb Life* **61** 627

[9] Levitt M, Warshel A 1975 *Nature* **253** 694

[10] Li W F, Zhang J, Wang J, Wang W 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 892

[11] Duan Y, Kollman P A 1998 *Science* **282** 740

[12] Zhao G P, Perilla J R, Yufenyuy E L, Meng X, Chen B, Ning J Y, Ahn J, Gronenborn A M, Schulten K, Aiken C 2013 *Nature* **497** 643

[13] Guo C, Luo Y, Zhou R H, Wei G H 2012 *ACS Nano* **6** 3907

[14] Xie L G, Luo Y, Lin D D, Xi W H, Yang X J, Wei G H 2014 *Nanoscale* **6** 9752

[15] He J B, Zhang Z Y, Shi Y Y, Liu H Y 2013 *J. Chem. Phys.* **119** 4005

[16] Li W F, Zhang J, Su Y, Wang J, Qin M, Wang W 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 13814

[17] Bian Y, Tan C, Wang J, Sheng Y, Zhang J, Wang W 2014 *PLoS Comput. Biol.* **10** e1003562

[18] Inanami T, Terada T P, Sasai M 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **111** 15969

[19] Huang Y D, Shuai J W 2013 *J. Phys. Chem. B* **7** 11

[20] Takada S 2012 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **22** 130

[21] Vendruscolo M, Dobson CM 2011 *Current Biology* **21** R68

[22] Tozzini V 2010 *Q. Rev. Biophys.* **43** 333

[23] Tozzini V 2005 *Curr. Opin. Struc. Biol.* **15** 144

[24] Xu W X, Lai Z Z, Oliveira R J, Leite V B P, Wang J 2012 *J. Phys. Chem. B* **116** 5152

[25] Yao X Q, Kenzaki H, Murakami S, Takada S 2010 *Nature Commun.* **1** 1116

[26] Moritsugu K, Smith J C 2007 *Biophys. J.* **93** 3460

[27] Marrink S J, Risselada H J, Yefimov S, Tieleman D P, de Vries A H 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 7812

[28] Zuo G H, Wang J, Wang W 2006 *Proteins* **63** 165

[29] Koga N, Takada S 2001 *J. Mol. Biol.* **313** 171

[30] Clementi C, Nymeyer H, Onuchic J N 2000 *J. Mol. Biol.* **298** 937

[31] Onuchic J N, Luthey-Schulten Z, Wolynes P G 1997 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48** 545

[32] Go N 1983 *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* **12** 183

[33] Zhou H X 2014 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **25** 67

[34] Li W F, Yoshii H, Hori N, Kameda T, Takada S 2010 *Methods* **52** 106

[35] Li W F, Takada S 2010 *Biophys. J.* **99** 3029

[36] Li WF, Takada S 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 214108

[37] Praprotnik M, Delle Site L, Kremer K 2008 *Annu. Rev Phys. Chem.* **59** 545

[38] Liu P, Shi Q, Lyman E, Voth G A 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 114103

[39] Liu P, Voth G A 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 045106

[40] Chu J W, Ayton G S, Izvekov S, Voth G 2007 *Mol. Phys.* **105** 167

[41] Lyman E, Zuckerman D M 2006 *J. Chem. Theory Comput.* **2** 656

[42] Lyman E, Ytreberg F M, Zuckerman D M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 028105

[43] Christen M, van Gunsteren W F 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 154106
[44] Neri M, Anselmi C, Cascella M, Maritan A, Carloni P 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 218102
[45] Lwin T Z, Luo R 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 194904
[46] Izvekov S, Voth G A 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 2469
[47] Reith D, Putz M, Muller-Plathe F 2003 *J. Comput. Chem.* **24** 1624
[48] Peter C, Kremer K 2010 *Faraday Discuss* **144** 9
[49] Peter C, Kremer K 2009 *Soft Matter* **5** 4357
[50] Praprotnik M, Delle Site L, Kremer K *J. Chem. Phys.* **123** 224106
[51] Moritsugu K, Terada T, Kidera A 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 224105
[52] Moritsugu K, Terada T, Kidera A 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 7094
[53] Li W F, Wang W, Takada S 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 10550
[54] Li W F, Terakawa T, Wang W, Takada S 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 17789
[55] Li W F, Wolynes P G, Takada S 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 3504
[56] Warshel A, Levitt M 1976 *J. Mol. Biol.* **103** 23
[57] Thorpe I F, Zhou J, Voth G A 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 13079
[58] Trylska J, Tozzini V, McCammon J A 2005 *Biophys. J.* **89** 1455
[59] Hori N, Takada S 2012 *J. Chem. Theory Comput.* **8** 3384
[60] Gohlke H, Kiel C, Case D A 2003 *J. Mol. Biol.* **330** 891
[61] Li W F, Wang J, Zhang J, Wang W 2014 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **30** 25
[62] Terakawa T, Takada S 2011 *Biophys. J.* **101** 1450
[63] Bryngelson J D, Onuchic J N, Socci N D, Wolynes P G 1995 *Proteins* **21** 167
[64] Pirchi M, Ziv G, Riven I, Cohen SS, Zohar N, Barak Y, Haran G 2011 *Nat. Commun.* **2** 493
[65] King N P, Jacobitz A W, Sawaya M R, Goldschmidt L, Yeates T O 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 20732
[66] Kenzaki H, Koga N, Hori N, Kanada R, Li W, Okazaki K I, Yao X Q, Takada S 1992 *J. Chem. Theory Comput.* **7** 1979
[67] Kumar S, Bouzida D, Swendsen R H, Kollman P A, Rosenberg J M 2013 *J. Comput. Chem.* **13** 1011
[68] Heath A P, Kavraki L E, Clementi C 2007 *Proteins* **68** 646
[69] Gront D, Kmiecik S, Kolinski A 2007 *J. Comput. Chem.* **28** 1593
[70] Canutescu A A, Shelenkov A A, Dunbrack R L 2003 *Protein Sci.* **12** 2001

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Multiscale theory and computational method for biomolecule simulations*

Li Wen-Fei† Zhang Jian Wang Jun Wang Wei‡

(*National Laboratory of Solid State Microstructure, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(*Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 19 January 2015; revised manuscript received 5 March 2015)

Abstract

Molecular simulation is one of the most important ways of studying biomolecules. In the last two decades, by combining the molecular simulations with experiments, a number of key features of structure and dynamics of biomolecules have been revealed. Traditional molecular simulations often use the all-atom model or some coarse grained models. In practical applications, however, these all-atom models and coarse grained models encounter the bottlenecks in accuracy and efficiency, respectively, which hinder their applications to some extent. In recent years, the multiscale models have attracted much attention in the field of biomolecule simulations. In the multiscale model, the atomistic models and coarse grained models are combined together based on the principle of statistical physics, and thus the bottlenecks encountered in the traditional models can be overcome. The currently available multiscale models can be classified into four categories according to the coupling ways between the all-atom model and coarse gained model. They are 1) hybrid resolution multiscale model, 2) parallel coupling multiscale model, 3) one-way coupling multiscale model, and 4) self-learning multiscale model. All these multiscale strategies have achieved great success in certain aspects in the field of biomolecule simulations, including protein folding, aggregation, and functional motions of many kinds of protein machineries. In this review, we briefly introduce the above-mentioned four multiscale strategies, and the examples of their applications. We also discuss the limitations and advantages, as well as the application scopes of these multiscale methods. The directions for future work on improving these multiscale models are also suggested. Finally, a summary and some prospects are presented.

Keywords: biomolecules, multiscale model, molecular simulations, coarse grained

PACS: 87.15.ap, 87.15.Cc, 87.18.–h, 87.16.A– **DOI:** 10.7498/aps.64.098701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11174134, 11334004, 11274157, 11174133), and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Grant No. BK2011546).

† Corresponding author. E-mail: wfli@nju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wangwei@nju.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

基于可调控多肽纳米管和石墨烯复合纳米结构的光吸收催化平台

薛斌　王洪阳　秦猛　曹毅　王炜

A photocatalysis system based on composite nanostructures of controlable peptide nanotubes and graphene

Xue Bin　Wang Hong-Yang　Qin Meng　Cao Yi　Wang Wei

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 098702 (2015)　DOI: 10.7498/aps.64.098702
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.098702
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

激光波长对纳米光纤俘获和输送聚苯乙烯微球的影响
Laser wavelength influence on capture and delivery of polystyrene microspheres using nanofibers
物理学报.2014, 63(4): 048703　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.048703

空间散斑场捕获大量吸光性颗粒及其红外显微观测
Trapping of multiple particles by space speckle field and infrared microscopy
物理学报.2014, 63(2): 028701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.028701

红外显微观测被俘获吸光性颗粒
Infrared microscopic observation of trapped absorbing particles
物理学报.2013, 62(20): 208702　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.208702

基于自回归模型的光阱中粒子运动模拟
Simulation of the Brownian motion of particle in an optical trap based on the auto-regressive model
物理学报.2013, 62(18): 188701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.188701

时间飞行法测量光阱刚度的实验研究
Calibration of optical tweezers using time of flight method
物理学报.2012, 61(22): 228702　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.228702

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

基于可调控多肽纳米管和石墨烯复合纳米结构的光吸收催化平台*

薛斌† 王洪阳 秦猛 曹毅 王炜

(人工微结构科学与技术协同创新中心, 固体微结构国家实验室, 南京大学物理学院, 南京 210093)

(2015年1月5日收到; 2015年3月23日收到修改稿)

近年来, 自组装纳米结构因为其容易制备、稳定、环保以及与各种功能基团、粒子等的多样结合能力吸引了科学家们的目光, 成为人们研究的热点课题, 在光电池、光催化、水凝胶、药物缓释等方面的实验科学领域得到了广泛的应用. 尤其是光催化方面, 自组装结构的重复性为激子的传递创造了比较良好的条件, 成为众多激子传递平台中的佼佼者. 本文报道了一种以苯丙氨酸二肽纳米管和羧基石墨烯为基础的自组装光吸收催化平台, 对其结构进行研究, 并使用该体系进行了烟酰胺腺嘌呤二核苷酸到它的还原态的催化实验. 该体系的微观结构由纳米管和石墨烯膜复合而成, 羧基石墨烯的存在能够降低纳米管直径, 实现纳米管的形态操控, 石墨烯与多肽纳米管复合纳米结构的存在实现了多通道协同激子传递, 降低了激子传递的距离, 极大增强了催化中心对于激子的接受和使用效率. 在复合了光敏剂和催化中心之后, 该体系具有较高的稳定性, 均一的分散性, 很强的光能吸收和转化能力等性质. 对于从$NADP^+$往NADPH转变的催化实验表明, 该体系有较高的反应速率和催化效率, 并且比两种单一结构催化平台效果之和更好, 实现了一加一大于二的效应, 展现了复合纳米结构光吸收催化平台的巨大潜力和广阔应用前景.

关键词: 多肽纳米管, 羧基石墨烯, 光吸收, 催化

PACS: 87.80.cc, 82.45.Jn, 34.50.fa, 64.75.Yz **DOI:** 10.7498/aps.64.098702

1 引 言

近些年来, 自组装纳米结构由于其独特的微观结构, 极大的表面积, 与多种化合物, 离子及其他特殊功能结构结合的性质[1], 在光电池, 生物医药, 电子等领域引起了关注, 特别是在光吸收和催化领域有了比较多的进展[2,3]. 光能转化和催化的效率太低是困扰光吸收这一领域多年的问题, 而自组装纳米结构的出现, 推动了光吸收催化领域的发展. 其更大的表面积, 更均匀的光敏基团分布, 更好的激子传递性能, 都适合于光吸收和催化的需求, 但是更高效, 更快速的光吸收催化系统仍然是人们研究的热点.

近些年来, 对于自组装纳米结构光吸收和催化系统的设计有比较多的思路, 通过对于自然中的光吸收模拟[4,5], 可以使用带荧光基团的化合物进行聚合, 利用其高效的光子捕捉能力进行光吸收[6]; 可以使用自组装的微纳结构平台吸附荧光物质进行吸收, 利用其激子传递功能获得比较高的光能吸收转化效率; 还可以使用水凝胶载体搭配光吸收媒介, 使用水凝胶相对较大的表面积和纵横交错的纤维网络进行光吸收和转化. 对于催化的部分则基本均为在光吸收系统中结合催化中心[7,8], 激子的传递使得催化位点[9]被激活, 从而进行催化, 催化速率和效率主要取决于催化中心的激活快慢和效率. 由此可见, 在光吸收催化系统中, 光吸收过程的速率及效率值得我们继续研究, 力求获得更高的催化

* 国家重点基础研究发展计划(973计划)(批准号: 2013CB834100)和国家自然科学基金(批准号: 11334004, 91127026)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: apang22@163.com

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

效率.

最近人们使用多肽纳米管结合荧光进行了模拟光合作用的光吸收和催化实验, 并且获得了较高的催化效率[10,11], 同时也有人使用石墨烯水凝胶作为载体进行了制备氢气的光催化实验[12]并获得成功, 但是在这些实验中, 使用的光吸收平台均是单态的系统, 其中的微观结构基本为一种, 结合上光敏剂和催化中心之后的催化速率仍然需要进一步提升. 本文报道了一种新型的复合纳米结构光吸收和催化平台, 由苯丙氨酸二肽(FF)纳米管, 絮膜状羧基石墨烯(carboxyl graphene, CG)结合上三联吡啶氯化钌六水合物(tris(2, 2′-bipyridyl) dichlororuthenium(II) hexahydrate)以及纳米铂颗粒组成, 并且成功使用该系统进行了烟酰胺腺嘌呤二核苷酸($NADP^+$)到它的还原态(NADPH)的催化实验, 其光吸收催化速率相对于其他系统有比较大的提升, 这种复合结构光吸收系统的催化速率比两种纯单态系统催化速率之和高一倍以上.

2 两态结构光吸收平台和催化过程的设计及原理

如图1所示, 在本实验设计中, 使用FF自组装形成的纳米管与CG结合作为骨架, 在其上沉积三联吡啶氯化钌和纳米铂颗粒, 三联吡啶氯化钌作为光吸收基团, 纳米铂颗粒作为催化中心. 我们选用FF自组装纳米管和石墨烯结合作为骨架的原因在于, 第一, FF能够在水中自组装形成长直管状的纳米结构[13], 具有比较高的化学稳定性和热稳定性[14−18], 同时它的导电性能也比较出色, 便于激子的传输[19]; 第二, 石墨烯作为新兴的一种热门材料, 具有更加出色的导电性, CG除了继承石墨烯的导电性之外还具有较高的亲水性, 能够完全溶于水, 从而与FF进行共自组装, 增加整个体系激子传递的速率; 第三, 石墨烯能够调控FF自组装形成的纳米管的直径[20], 使得最终形成的纳米管直径由微米级降低到到纳米级, 从而增大微结构表面积, 可以吸附更多的钌配合物体和胶体铂, 同时也能使得两态结合的光吸收体系能够更好的均匀悬浮于液体中, 具有更大的吸光面积; 第四, FF多肽纳米管和CG形成的复合结构, 使得微观结构除了纳米管之外还存在絮膜状结构, 极大地增加了体系中激子传递通道的数目, 激子可以在单纯的FF纳米管通道, 单纯石墨烯膜通道以及二者复合的通道上传递. 使用荧光级的钌配合物作为荧光基团是因为它已经被广泛应用于工业生产和实验室工作中, 已经渐渐成为最具潜力的人工光吸收基团之一[21−25]. 在本实验中, 具体采用三联吡啶氯化钌为荧光基团, 其上有三个联吡啶配体, 疏水性的联吡啶配体与FF上的苯环之间形成π-π堆积作用, 从而比较紧密地吸附在多肽纳米管表面, 同时联吡啶配体与CG上的大π键之间也能形成π-π堆积, 使得钌配合物与CG之间也能比较好的结合. 催化中心是纳米铂, 由纳米铂沉积而成, 它能够通过原位沉积作用完美地吸附在复合纳米结构表面. 整个光吸收及催化的过程表述如下, 三联吡啶氯化钌中的金属钌吸收光子产生激子, 机子传递到钌的

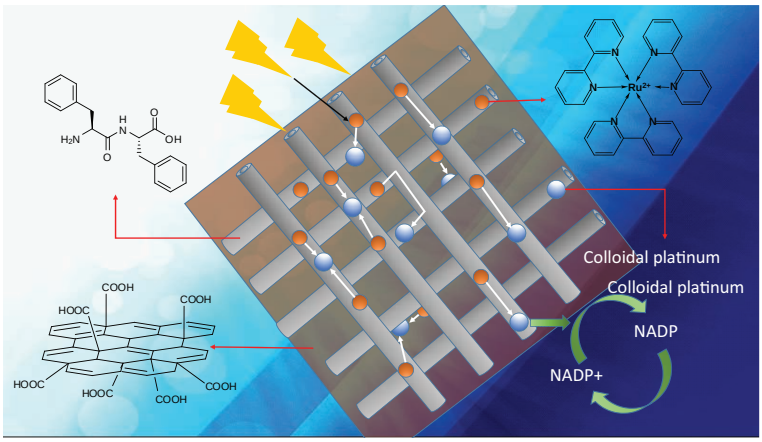


图1 两态光吸收平台及催化的实验示意图(图中白色箭头表示激子移动方向, 绿色箭头表示电子转移方向, 黑色箭头表示光子移动方向, 右下角显示化烟酰胺腺嘌呤二核苷酸($NADP^+$)与它的还原态(NADPH)之间的转化)

Fig. 1. Schematic of the structure and biocatalytic reaction about the peptide and carboxyl graphene based light harvesting system. The White and black arrows indicate photo induced electron excitation and photon transfer, respectively. The caton in the bottom right shows the conversion between $NADP^+$ and NADPH.

配体上, 由于配体与FF纳米管上的苯环, 配体与CG的大π键, 以及FF上的苯环与CG之间均存在π-π相互作用, 使得激子在多肽纳米管和絮状CG复合纳米结构表层的π-π键和配体之间传递, 通过多种传递通道, 降低激子传递的距离, 激子能够较容易地到达纳米铂, 然后电荷分离形成游离的电子和空穴, 激活纳米铂的催化位点, 催化$NADP^+$到NADPH, 而$NADP^+$到NADPH的转化是植物光合作用中卡尔文循环的一个重要过程.

3 实验及测量方法

3.1 实验样品的制备

实验中FF纳米管与CG结合的复合纳米结构光吸收平台制备过程如下, 首先, 将CG溶于磷酸盐缓冲液(PB, 100 mm, pH 6.0), 超声一小时进行溶解, 使得CG的浓度达到要求浓度, 然后将FF溶于六氟异丙醇(HFIP)中, 使得其浓度达到100 mg/ml; 其次, 将溶于六氟异丙醇的FF稀释到含有CG的磷酸盐缓冲液中, 使得苯丙氨酸最终浓度达到目标浓度, 则FF在其中自组装形成多肽纳米管的同时, CG参与共自组装, 形成纳米管与絮状膜状物共存的复合纳米结构; 在制备好的样品中加入三联吡啶氯化钌, 使其溶解, 则三联吡啶氯化钌会在原位沉淀以及π-π相互作用下螯合在FF和CG表面; 最后将混合物加入含有氯铂酸钾和抗坏血酸钠的磷酸盐缓冲溶液中(PB, 100 mm, pH 6.0), 然后在350 W的氙灯光源照射下反应0.5 h, 氯铂酸钾在抗坏血酸钠的作用下还原成纳米铂颗粒, 自然沉积在实验体系中纳米管和石墨烯表面, 则最终形成以纳米管和CG复合纳米结构为基础螯合了光敏剂和催化中心的光吸收催化平台. 在本实验中, 我们尝试了多种CG以及三联吡啶氯化钌的浓度, 改变其配比, 寻求最佳光吸收和催化效果. 为了进行对比, 我们也制备了只含有FF纳米管、三联吡啶氯化钌和纳米铂以及只含有CG、三联吡啶氯化钌和纳米铂的光吸收催化平台, 所有操作均在室温下进行.

3.2 实验样品的形态学表征

在形态表征和光电性质测量方面, 本实验制备的样品通过环境扫面电镜和X射线衍射图谱进行表征, 实验中进行电镜扫描和X射线衍射测量的样品均为冻干样品; 实验样品的紫外光谱和荧光光谱的测量均在液相中进行, 溶剂均为磷酸盐缓冲液(PB, 100 mm, pH 6.0), 荧光光谱测量中激发光波长选用450 nm; 实验样品的电导率为先使用高精度万用表进行电阻测量, 然后进行计算得到.

3.3 催化实验方法及测量

本实验中催化$NADP^+$到它的还原态NADPH的操作过程如下: 首先, 在室温下, 将$NADP^+$溶解到含有15%(质量体积比, w/v)三乙醇胺(TEOA)的磷酸盐缓冲液(PB, 100 mm, pH 6.0)中, 使其浓度为1 mol/L, 此时, 三乙醇胺作为溶液中的电子供体; 然后加入制备好的光吸收催化体系, 使其均匀悬浮于反应溶液中, 将整个体系放在石英比色皿中, 然后置于氙灯光源照射下进行催化反应, 氙灯功率为350 W; 反应过程中$NADP^+$和NADPH的浓度使用紫外分光光度计进行测量, $NADP^+$和NADPH分别在260 nm和340 nm处有特征吸收峰, 使用特征吸收峰的强度来表征其浓度. 随着反应的进行, 260 nm处的吸收峰会降低, 340 nm处的吸收峰会升高.

4 实验结果及讨论

我们使用扫面电镜对FF纳米管, CG, 结合了三联吡啶氯化钌的FF纳米管, 以及FF纳米管, 三联吡啶氯化钌, CG三者结合的微观结构进行了表征, 所有表征均未进行喷金操作. 如图2(a)所示, FF纳米管呈现长直管状结构, 其直径在1—6 μm之间, 长度一般大于500 μm; 图2(b)显示了单独的CG的微观结构, 单独的CG是片状结构, 与一般石墨烯的微观结构相同, 表面平整, 片层面积大小达到毫米量级; 图2(c)呈现了三联吡啶氯化钌与三联吡啶氯化钌结合之后的微观结构, 呈现为长直管状结构, 与单纯多肽纳米管相比形态并无变化, 管子直径也未发生变化, 说明结合三联吡啶氯化钌不会改变多肽纳米管结构; 图2(d)为FF纳米管, CG, 三联吡啶氯化钌结合之后的电镜图片, 很明显可以看到其微观结构由纳米管和絮膜状物两种类型组成, 纳米管主要由FF自组装形成, 絮膜状物主要由CG形成, 正如之前所说, 石墨烯对于FF纳米管的形成起调控作用, 在有石墨烯存在的情况下, FF纳米管的直径会降低到纳米级, 图中可以看出, 此时多肽纳米管的直径在300—900 nm之间, 为单独的FF纳米管直径的数分之一, 同时在多肽纳米管周

围可以看到絮膜状结构, 是由CG形成, 激子可以在纳米管、石墨烯膜上同时传输, 这样的复合结构使得激子在其中的传递效率大大增加, 相比于单独的石墨烯或者纳米管传递具有很大的优势. 图2 (e)是上面四种样品的X射线衍射图谱, 单纯CG没有比较明显的晶型结构; FF纳米管具备明显晶型结构, 同时在结合三联吡啶氯化钌之后, 其晶型结构并未发生变化[26,27]; FF纳米管、三联吡啶氯化钌以及CG 相互结合之后晶型依然没有发生变化, 因为CG不具备明显的晶体结构, 所以此时晶体结构部分仍然主要表现为纳米管结构. X射线衍射图谱的结果与电镜照片显示保持一致, 显示了实验设计的复合纳米结构的正确性.

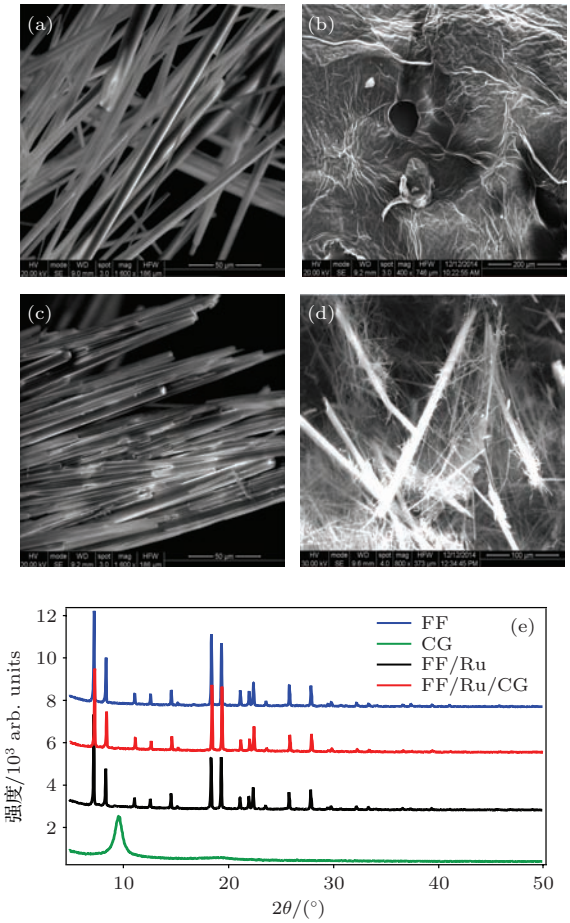


图2 催化平台微观结构的电镜照片 (a) FF纳米管; (b) CG; (c) 复合三联吡啶氯化钌的FF纳米管; (d) 复合了三联吡啶氯化钌和CG的FF纳米管; (e) FF纳米管、CG、复合三联吡啶氯化钌的FF纳米管以及FF纳米管, 三联吡啶氯化钌, CG三者复合的X射线衍射图谱

Fig. 2. Structures of FF/CG/Ru nanotubes. (a)–(d) SEM images of FF, CG, FF/Ru and FF/CG/Ru, respectively. (e) XRD patterns of FF, CG, FF/Ru, FF/Ru and FF/CG/Ru. Incorporation of ruthenium complexes and CG into FF nanotubes does not change the molecular arrangement of FF peptides in the nanotubes.

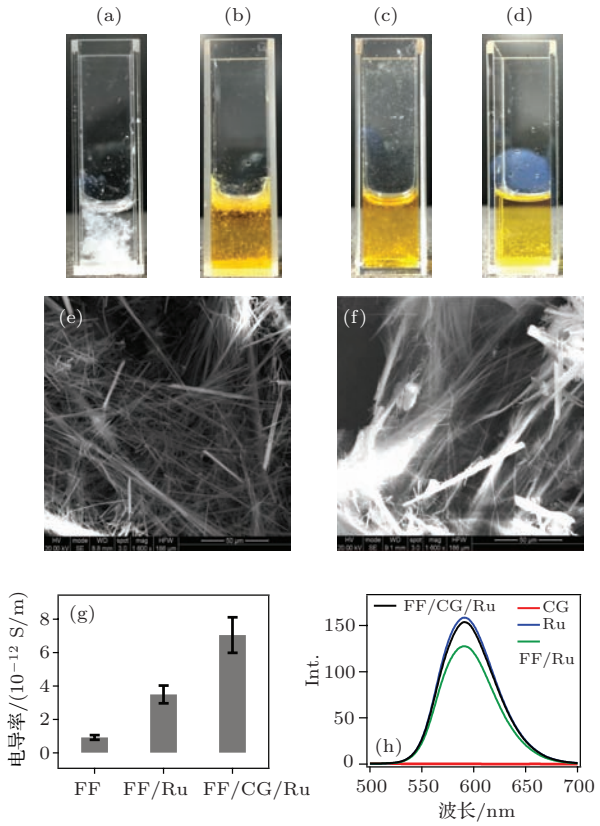


图3 不同组分复合之后在磷酸盐缓冲溶液中的分散情况 (a)—(d) 分别为FF, FF/Ru, 高浓度FF/CG/Ru和低浓度FF/CG/Ru; (e)—(f) 不同比例的FF纳米管、三联吡啶氯化钌与CG复合电镜照片; (g) FF纳米管, FF纳米管复合三联吡啶氯化钌以及FF纳米管、三联吡啶氯化钌、CG三者复合的电导率; (h) 不同组分以及不同组分复合之后的荧光光谱图, 分别为CG, Ru, FF/Ru, CG/Ru和FF/CG/Ru

Fig. 3. The morphology and physical properties of the catalytic system after the addition of ruthenium complex. (a)–(d) Photographs of FF, FF/Ru and FF/CG/Ru at high concentration and low concentrations for the light harvesting reaction; (e)–(f) SEM images of FF/CG/Ru at low and high concentrations, respectively; (g) conductivities of FF, FF/Ru and FF/CG/Ru; (h) fluorescence spectra of CG, Ru, FF/Ru, CG/Ru and FF/CG/Ru.

为了进一步表征不同反应体系在溶液中反应时候的分散状态, 我们拍摄了各种样品在反应溶液中的照片, 如图3所示, 图3 (a)为2 mg/ml FF纳米管, 可以明显看到, 单独FF纳米管在反应溶液中分布极不均匀, 并且透光度极差; 图3 (b)为FF纳米管与三联吡啶氯化钌结合, 浓度分别为2 mg/ml和0.2 mg/ml, 结合了三联吡啶氯化钌之后, 纳米管有变粗的趋势, 在反应溶液中分为两部分, 一部分聚集浮在溶液上层, 一部分直接沉在溶液底部, 透光度有所增加, 但纳米管接受光照的面积较小; 图3 (c)为高浓度的FF纳米管、三联吡啶氯化

钌与CG结合, 此时三者浓度分别为2 mg/ml, 0.2 mg/ml和0.06 mg/ml, 与图3 (b)进行对比可以发现此时溶液中样品均匀悬浮, 透光度好, 并未出现沉淀和聚集悬浮于上层的现象, 这也是复合纳米结构光吸收催化效果比单纯一种纳米结构更好的原因之一; 图3 (d)为低浓度的FF纳米管、三联吡啶氯化钌与CG结合, 浓度分别为0.6 mg/ml, 0.06 mg/ml和0.06 mg/ml, 可以看到此时反应溶液呈透明态, 是因为此时反应体系浓度较低, 同时纳米管直径在CG的调节之下达到了纳米量级, 可以看到不同浓度的复合纳米结构体系分散性都很均一, 透光性也相当高, 光吸收面积相对较大. 图2 (e)和(f)为对应图2 c和(d)的电镜照片, 我们可以看到对于FF纳米管、三联吡啶氯化钌与CG结合的复合纳米结构, 改变样品的浓度对最终催化平台的微观结构有一定影响, 浓度较高状态下, CG表现出的絮膜状结构存在, 但是相对不明显, 而在浓度较低状态下, 絮膜状结构表现较为明显. 我们还测量了不同样品的电导率来比较不同组分结合之后的导电性能, 这也是影响光吸收催化过程速率的重要因素, 优良的导电性有利于光吸收催化过程中的激子传输, 正如图3 (g)所显示, 单独的FF纳米管的电导率极低, 只有9.2×10^{-13} S/m, 在结合三联吡啶氯化钌之后其电导率有了较大的增强, 达到了3.5×10^{-12} S/m, 而对于我们的复合纳米结构光催化平台, 其电导率在7. $\times10^{-12}$ S/m左右, 导电能力增长了一个量级, 这就意味着这样的结构在进行光吸收和催化的过程中激子的传输速率方面具有极大的优势. 此外, 我们也对不同样品的荧光性质进行了测量, 荧光性质决定了反应体系吸收光子的能力, 荧光性越强, 体系俘获光子的能力越强, 图3 (h)所示为450 nm波长激发光照射下等物质量的各组分荧光光谱, 从图上可以看出作为光敏剂的三联吡啶氯化钌其本身的荧光性是比较强的, 在590 nm处有强度约为159的发射峰; 而CG本身并没有荧光性质, 并无吸收峰; FF和三联吡啶氯化钌也表现出一定的荧光性质, 峰位未发生移动, 但是荧光强度降低到127, 这说明二者之间有一定的荧光猝灭现象存在, 因而相对于三联吡啶氯化钌吸收光子的能力有所下降; 在FF、三联吡啶氯化钌和CG三者结合之后, 荧光峰位仍未移动, 但是荧光强度回到了三联吡啶氯化钌最初的强度158, 所以复合体系的光子吸收能力与单独的三联吡啶氯化钌持平, 其金属到配体的电荷转移并未因为三者的结合受到影响[28], 这也是复合体系的光吸收催化效果比单独FF和三联吡啶氯化钌结合体系更高效的原因之一.

制备复合光吸收催化系统之后, 我们进行了光吸收催化实验. 本实验中采用三乙醇胺作为电子供体, 使用光吸收催化系统催化$NADP^+$到它的还原态NADPH这一反应. 只有反应体系中含有光敏剂三联吡啶氯化钌和催化剂纳米铂的时候才能发生反应, 并且需要有激子传递的载体存在, 例如FF纳米管或者CG, 如果没有则反应不能发生, 此处可以参考我们之前发表的工作[10]. 图4 (a)到(c)显示了典型的光催化反应过程中紫外光谱检测的结果, 我们可以看到对于每一条紫外光谱曲线, 在290 nm处都有明显的峰, 即为表征$NADP^+$的峰位, 而表征NADPH的峰位于340 nm处, 随着催化反应的进行, 290 nm处的峰强降低, 340 nm处的峰强升高, 但是由于浓度与紫外峰值的对比不一致, 340 nm处的峰位不明显, 此处我们采用$NADP^+$的降低来表征反应进行. 图4 (a)表示使用FF纳米管、三联吡啶氯化钌和纳米铂结合的催化体系, 图4 (b)表示使用CG、三联吡啶氯化钌和纳米铂结合的催化体系, 图4 (c)表示使用FF纳米管、CG、三联吡啶氯化钌和纳米铂结合的催化体系, 可以看到, 这三种体系均有催化效果, 但是催化效率以第三种体系为最好, 催化速率也远高于前两种. 如果将紫外光谱260 nm处峰强经过归一化计算, 按照时间进行排布, 则可以得到图4 (d)到(f)中的曲线, 这些曲线直观表现了光吸收催化反应的程度随时间的变化. 图4 (d)表示使用FF纳米管和CG复合的光吸收催化平台, 改变光敏剂三联吡啶氯化钌的浓度得到的反应进程, 可以看到, 随着光敏剂浓度的增加, 反应的速率逐渐加快, 催化效果也更好, 三联吡啶氯化钌的浓度为分别为1 mg/ml, 1.5 mg/ml, 2 mg/ml和3.3 mg/ml, 此时体系中FF和CG的浓度分别为2 mg/ml和0.06 mg/ml. 本文还重点研究了CG的量对于反应体系反应速率的影响, 图4 (e)显示了使用FF纳米管和CG复合的光吸收催化平台, 改变CG的浓度得到的反应进程, 此时FF和三联吡啶氯化钌的浓度为2 mg/ml和0.2 mg/ml, CG的浓度分别为0.02 mg/ml, 0.04 mg/ml, 0.06 mg/ml和0.08 mg/ml. 可以看到对于复合光吸收催化平台, 其催化的速率均比单独只含FF纳米管或者只含CG的体系更好, 而其中又以CG石墨烯在0.06 mg/ml浓度时速率为最高, 同时两者复合的体系催化效率比较高, 在CG浓度为0.06 mg/ml时30 min的催化效率达到了15%; 图4 (f)表示三联吡啶氯化

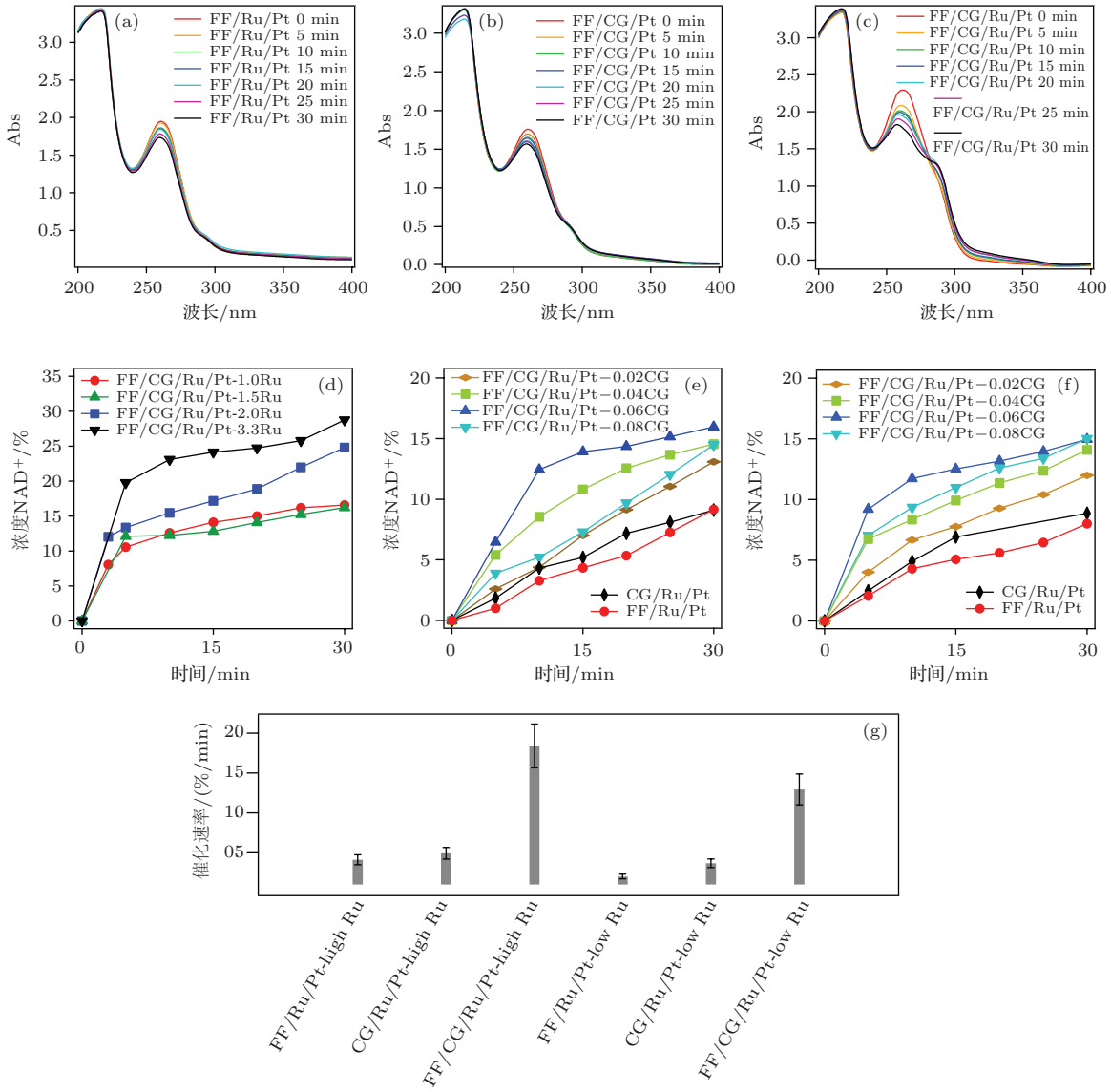


图 4 光吸收催化效果测量和分析 (a)—(c) 使用 FF、三联吡啶氯化钌复合, CG 与三联吡啶氯化钌复合以及 FF、三联吡啶氯化钌和 CG 三者复合的三种光吸收催化体系进行光吸收催化不同时间点的紫外光谱; (d) 不同三联吡啶氯化钌浓度之下, FF、三联吡啶氯化钌和 CG 三者复合的光吸收催化体系中烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 ($NADP^+$) 浓度的归一化百分比变化; (e) 不同 CG 浓度之下, FF、三联吡啶氯化钌和 CG 三者复合的光吸收催化体系中烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 ($NADP^+$) 浓度的归一化百分比变化, 此时体系中三联吡啶氯化钌浓度为 0.33 mg/ml; (f) 不同 CG 浓度之下, FF、三联吡啶氯化钌和 CG 三者复合的光吸收催化体系中烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 ($NADP^+$) 浓度的归一化百分比变化, 此时体系中三联吡啶氯化钌浓度为 1 mg/ml; (g) 两种不同三联吡啶氯化钌浓度 (0.33 mg/ml 和 1 mg/ml) 情况下光吸收催化速率比较, 此时体系中 CG 浓度均为 0.06 mg/ml

Fig. 4. Photocatalytic properties. (a)–(c) The UV spectra of typical catalytic experiments with FF/Ru/Pt, CG/Ru/Pt and FF/CG/Ru/Pt respectively; (d) normalized photo-reduction of $NADP^+$ to NADPH catalyzed by FF/Ru/CG/Pt in different concentrations of Ru. Conditions: 1 mmol/L $NADP^+$, 100 mmol/L ammonium sulphate, and 15 w/v% TEOA in a phosphate buffer (100 mmol/L, pH 6.0); (e) photo-reduction of $NADP^+$ to NADPH catalyzed by FF/CG/Ru/Pt in different concentrations of CG while the Ru is 0.33 mg/ml; (f) photo-reduction of $NADP^+$ to NADPH catalyzed by FF/CG/Ru/Pt in different concentrations of CG while the Ru is 1 mg/ml; (g) the comparison of reaction rate while the Ruthenium is in low concentration (0.33 mg/ml) and high concentration (1 mg/ml). The concentration of CG in these system is 0.06 mg/ml.

钌浓度为 0.06 mg/ml 时改变 CG 的浓度对于体系的影响, FF 和 CG 的浓度与图 2 (e) 一样, 可以发现, 在三联吡啶氯化钌浓度降为原本三分之一的时候, 仍然是复合结构的催化速率和催化效率更好, 并且 CG 浓度为 0.06 mg/ml 的时候 30 min 催化效率也达到了 15 %. 可以发现, 无论三联吡啶氯化钌浓度高低, CG 的浓度为 0.06 mg/ml 的时候反应速率均为最快, 我们认为这是因为在该浓度下, 羧基

石墨烯与FF多肽纳米管的结合结构为最优, 纳米管与石墨烯膜的结合所构筑的结构最为均为, 吸收光子效率和传递激子的效率最高. 由以上两图明显可见, 我们设计的复合结构光吸收催化平台在催化速率和效率方面都具有很大的优势, 特别是在催化速率方面, 与之前一些报道相比[3,10], 有了数倍的提升. 为了进一步表征本体系的速率优势, 我们对CG浓度在0.06 mg/ml时的反应速率进行了计算, 图2 (g)显示了两种三联吡啶氯化钌浓度下的前5 min反应速率比较, 其中低三联吡啶氯化钌低浓度和高浓度分别为0.06 mg/ml和0.2 mg/ml. 在低浓度的时候, 单独FF, 单独CG以及FF与CG结合之后反应速率分别为0.20 %/min, 0.36 %/min和1.29 %/min, 由此可见在二者结合的时候光催化反应的速率比二者单独的速率之和的2.3倍; 同样在高浓度的时候, 单独FF, 单独CG以及FF与CG结合之后反应速率分别为0.41 %/min, 0.49 %/min和1.84 %/min, 二者结合的催化速率为单独速率之和的2.0倍. 由以上分析可以发现在复合纳米结构光吸收催化平台中, 我们实现了一加一大于二的催化效果, 充分展现了这种复合纳米结构在光吸收和催化方面的巨大优势.

5 结 论

在本文中, 我们成功制备了基于可调控多肽纳米管和石墨烯复合纳米结构的光吸收催化平台, 并对其结构和光电性质进行了测量表征, FF多肽纳米管在CG的调控下, 管径由微米级下降到纳米级, 二者复合的微观结构表现为纳米管与絮膜相结合, 表现出比较良好的导电性能, 激子在其中能够高效传输, 并且整个体系在分散系中分布均匀, 透光性好; 在沉积了三联吡啶氯化钌之后并无荧光猝灭发生, 具备比较强的荧光性质, 三联吡啶氯化钌发的光吸收效能并不因为与本体系的螯合而降低, 并且钌的配体与FF纳米管以及CG三者之间的π-π相互作用不仅使得体系成为一个整体, 还有利于反应进行时的激子传递; 同时, 我们成功地使用该催化平台对$NADP^+$到NADPH的转化进行催化, 并与单独的只含FF纳米管和只含CG的体系进行比较, 发现本催化平台催化效率和速率都比较高, 特别是催化速率相比于之前我们的报道和Chan Beum Park等的报道高了数倍, 同时还发现复合结构的催化速率大于单独结构催化速率之和, 实现了一加一大于二的效应. 根据本实验的结果, 激子传输对于光催化反应的速率和效率是具有比较大的影响的, 我们认为纳米管与石墨烯更有序的排列会对整个体系的催化效果有更大提升, 所以本体系还有比较大的发展空间. 同时本体系对于其他常见的催化体系也有比较好的催化效果, 例如光解水制氢, 正如Weingarten等的报道[12], 自组装形成的网状结构对于光催化制氢具有比较好的催化效果, 我们正在准备进行进本体系普适性的进一步实验, 其中包括光解水制氢. 总之, 本文展示了一种具有复合纳米结构的完整结合荧光基团和催化中心的光吸收催化平台, 具备比较高效的光吸收催化速率和效率, 除了在光吸收和催化行业具有良好的应用前景之外, 其高效的光吸收和转化性能还可以应用于光能电池, 新能源等行业, 具有多样的工业应用可能性.

参考文献

[1] Jordan P, Fromme P, Witt H T, Klukas O, Saenger W, Krauss N 2001 *Nature* **411** 909
[2] Hasobe T 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 44
[3] Kim J H, Lee M, Lee J S, Park C B 2011 *Angew. Chem.* **123** 1196
[4] Chen L, Honsho Y, Seki S, Jiang D 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 6742
[5] Peng H Q, Chen Y Z, Zhao Y, Yang Q Z, Wu L Z, Tung C H, Zhang L P, Tong Q X 2012 *Angew. Chem.* **51** 2088
[6] Ryu J, Lim S Y, Park C B 2009 *Adv Mater.* **21** 1577
[7] Nam D H, Lee S H, Park C B 2010 *Small* **6** 922
[8] Zouni A, Witt H T, Kern J, Fromme P, Krauss N, Saenger W, Orth P 2001 *Nature* **409** 739
[9] Amunts A, Drory O, Nelson N 2007 *Nature.* **447** 58
[10] Kim J H, Lee M, Lee J S, Park C B 2012 *Angew. Chem.* **51** 517
[11] Xue B, Li Y, Yang F, Zhang C F, Qin M, Cao Y, Wan W 2014 *Nanoscale* **6** 7832
[12] Weingarten A S, Kazantsev R V, Palmer L C, McClendon M, Koltonow A R, Samuel A P S, Kiebala D J, Wasielewski M R, Stupp S I 2014 *Nature Chemistry* **6** 964
[13] Reches M, Gazit E 2003 *Science* **300** 625
[14] Adler-Abramovich L, Reches M, Sedman V L, Allen S, Tendler S J B, Gazit E 2006 *Langmuir* **22** 1313
[15] Kol N, Adler-Abramovich L, Barlam D, Shneck R Z, Gazit E, Rousso I 2005 *Nano Lett.* **5** 1343
[16] Reches M, Gazit E 2003 *Science* **300** 625
[17] Amdursky N, Molotskii M, Aronov D, Adler-Abramovich L, Gazit E, Rosenman G 2009 *Nano Lett.* **9** 3111
[18] Andrade-Filho T, Ferreira F F, Alves W A, Rocha A R 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 7555
[19] Ryu J, Park C B 2008 *Adv. Mater.* **20** 3754
[20] Li P, Chen X, Yang W 2013 *Langmuir* **29** 8629

[21] Schmidt-Mende L, Kroeze J E, Durrant J R, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2005 *Nano Lett.* **5** 1315

[22] Fry N L, Mascharak P K 2011 *Acc. Chem. Res.* **44** 289

[23] Jiang K J, Masaki N, Xia J B, Noda S, Yanagida S 2006 *Chem. Commun.* 460

[24] Chen C Y, Wang M, Li J Y, Pootrakulchote N, Alibabaei L, Ngoc-le C H, Decoppet J D, Tsai J H, Gratzel C, Wu C G, Zakeeruddin S M, Gratzel M 2009 *ACS Nano* **3** 3103

[25] Happ B, Winter A, Hager M D, Schubert U S 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 2222

[26] Wang M, Xiong S, Wu X, Chu P K 2011 *Small* **7** 2801

[27] Ryu J, Lim S Y, Park C B 2009 *Adv. Mater.* **21** 1577

[28] Baitalik S, Wang X Y, Schmehl R H 2004 *J. Photochem. Photobiol C* **5** 55

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

A photocatalysis system based on composite nanostructures of controlable peptide nanotubes and graphene*

Xue Bin† Wang Hong-Yang Qin Meng Cao Yi Wang Wei

(*Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, National Laboratory of Solid State Microstructure and Department of Physics, Nanjing 210093, China*)

(Received 5 January 2015; revised manuscript received 23 March 2015)

Abstract

Self-assembly is the way that is used by Mother Nature to create complex materials of hierarchical shapes and diverse functionalities. The photosynthesis apparatus of plant is an example of such complex materials that can direct convert the sunlight energy into chemical energy. Inspired by this, many artificial photosynthesis systems have been successfully engineered. However, most of these systems were based on only one type of simple nanostructure, such as nanosphere or nanotube. The charge separation and exciton transfer in such systems may be further improved by combining multiple nano-structures. Here, we report a novel photo catalysis system based on composite nanostructures of controllable peptide nanotubes and graphene. We use the mixture of diphenylalanine (FF) and carboxyl graphene for the photo catalysis because they are stable under different solvent conditions and highly conductive, which can provide more paths for exciton transfer. Moreover, the diameters of the peptide nanotubes become thinner in the presence of carboxyl graphene, leading to a more uniformly distributed system than simply using the peptide nanotubes alone. The FF peptide nanotubes can connect with the carbonyl graphene (CG) to form the composite nanostructures because of the π-π stacking interaction between benzene rings of FF and conjugated π bond of CG. The composite nanostructures of controllable peptide nanotubes and graphene provide more transmission channels for the excitions since they can travel on the nanotubes, CG or the compound of the both. We also demonstrate that when the photo-harvesting ruthenium complex and catalytic platinum nanoparticles are deposited on the system, the nicotinamide adenine dinucleotide ($NADP^+$) can reduce to NADPH. The catalytic efficiency and rate are much higher than thaose of other artificial photosynthesis systems reported in the literature. Surprisingly, we find that the catalytic efficiency of the combined system is better than the sum of separated systems with only FF nanotubes or carboxyl graphene. The high turnover frequency, high reaction rate, and low toxicity of this artificial photosynthesis system will make the combined system attractive for large-scale applications, including optoelectronic industry, energy industry, etc.

Keywords: peptide nanotubes, carboxyl graphene, light harvesting, photocatalysis

PACS: 87.80.cc, 82.45.Jn, 34.50.fa, 64.75.Yz **DOI:** 10.7498/aps.64.098702

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB834100), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11334004, 91127026).

† Corresponding author. E-mail: apang22@163.com

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

探索基于人工超晶格 $LaFeO_3$-$YMnO_3$ 和自然超晶格 n-$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 薄膜多铁性

陈延彬　张帆　张伦勇　周健　张善涛　陈延峰

Exploring multiferroic materials based on artificial superlattice $LaFeO_3$-$YMnO_3$ and natural superlattice n-$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ thin films

Chen Yan-Bin　Zhang Fan　Zhang Lun-Yong　Zhou Jian　Zhang Shan-Tao　Chen Yan-Feng

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, **64**, 097502 (2015)　DOI: 10.7498/aps.64.097502
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097502
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

Co/Co_3O_4/PZT 多铁复合薄膜的交换偏置效应及其磁电耦合特性
Exchange bias effect and magnetoelectric coupling behaviors in multiferroic Co/Co_3O_4/PZT composite thin films
物理学报.2015, 64(9): 097701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097701

$YMnO_3$ 薄膜的铁电行为及其纳米尺度铁电畴的研究
Study on ferroelectric behaviors and ferroelectric nanodomains of $YMnO_3$ thin film
物理学报.2014, 63(18): 187701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187701

铁磁非铁磁夹层中电子自旋波的传输及应用
Transmission and application of electron spin wave function in alternating ferromagnetic and nonmagnetic layers
物理学报.2013, 62(22): 227701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227701

自旋为 1/2 的 XY 模型亚铁磁棱型链的物性和有序-无序竞争
Properties and order-disorder competition of spin-1/2 XY model in the ferrimagnetic diamond chain
物理学报.2012, 61(18): 187502　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.187502

Y 对 Fe-Si-B 合金非晶形成能力及软磁性能的影响
Influence of Y addition on the glass forming ability and soft magnetic properties of Fe-Si-B amorphous alloy
物理学报.2012, 61(15): 157502　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.157502

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

探索基于人工超晶格$LaFeO_3$-$YMnO_3$和自然超晶格n-$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$薄膜多铁性*

陈延彬[1)†] 张帆[2)] 张伦勇[2)] 周健[2)] 张善涛[2)] 陈延峰[2)]

1) (南京大学微结构国家重点实验室, 南京大学物理学院, 南京 210093)

2) (南京大学微结构国家重点实验室, 南京大学材料科学与工程系, 南京 210093)

(2015年1月5日收到; 2015年2月4日收到修改稿)

基于纳米尺寸下复合铁电材料和反铁磁性材料是一个探索多铁性材料有效的方法. 利用激光脉冲沉积制备出$LaFeO_3$-$YMnO_3$人工超晶格和掺入不同层$LaFeO_3$, $BiFeO_3$的$Bi_4Ti_3O_{12}$的外延薄膜. 通过系统的X射线衍射、透射电子显微术、扫描透射电子显微术下的能量损失谱表征证明这些样品具有原子尺寸上清晰的界面和完整的层状结构. 磁性测试证明这些材料具有亚铁磁性. 特别是在0.5和1.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$中的亚铁磁性甚至能保持到室温. 就铁电性而言, 铁电性测试显示出$LaFeO_3$-$YMnO_3$和插入$BiFeO_3$的$Bi_4Ti_3O_{12}$样品中存在较大的漏电流, 而在0.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$样品中存在铁电性. 因此在0.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$中能够实现亚铁磁和铁电共存. 其次发现当掺入多层的钙钛矿(3层$SrTiO_3$或2.5层$LaFeO_3$)后, $Bi_4Ti_3O_{12}$的层状结构将出现结构失稳现象. 这些工作对于利用纳米复合开发新颖多铁性提供一些实例.

关键词: 多铁性材料, 纳米复合多铁性, 外延薄膜, 微结构与物性的关系

PACS: 75.50.Gg, 75.70.Cn, 77.55.Nv, 68.37.Lp **DOI:** 10.7498/aps.64.097502

1 引 言

由于同时具有两种或两种以上的可翻转自发有序性(铁电性、铁/亚铁磁性、铁弹性等)[1,2], 多铁材料(multiferroics materials)在现代电子与信息技术, 特别是磁存储介质、电磁传感器应用等领域展现出诱人的前景.[3]. 多铁材料的制备、性能优化和应用技术已成为自旋电子学(spintronics)、强关联电子学研究的焦点工作. 铁酸铋($BiFeO_3$)[4]和锰酸铽($TbMnO_3$)[5]等单相多铁材料相继被发现, 但在性能上它们各有不足. 比如$BiFeO_3$漏电较明显, 抗疲劳性能差[4], 而$TbMnO_3$铁电性转变温度较低[5], 这些都严重阻碍了它们的应用开发. 与单相多铁材料相比, 多相复合的多铁材料具有的优势是材料的选择更加丰富, 更有可能实现较好的多铁物理性能. 目前研究发现, 陶瓷基的复合材料能够实现更多的多铁性材料, 但是其缺点是二相间的界面耦合/临近效应较弱. 这主要是由于二相的颗粒尺寸都在微米或几百纳米以上, 而耦合主要是发生在界面区间, 导致了磁和电的耦合强度较弱[6]. 考虑到上述问题, 我们认为: 利用人工制备纳米尺寸的外延超晶格薄膜或者基于人工超晶格, 在纳米尺寸上对铁电性和铁磁性进行复合, 从而可能实现较好的多铁性, 或可提高二者间的耦合. 在下面的讨论中, 我们将这些材料称为纳米复合多铁材料.

根据以上的思路我们主要研究了两类纳米复合多铁材料. 第一类是基于$LaFeO_3$/$YMnO_3$的人工超晶格. $YMnO_3$是一个多铁材料, 具有E型反铁磁结构, 磁性很弱, 并且居里温度较低, 只有40 K[7]. 而$LaFeO_3$是一个典型的G型反铁磁材料, 其

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2015CB921203)和国家自然科学基金(批准号: 11374149, 51032003, 51472112, 10974083)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ybchen@nju.edu.cn

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

奈尔点高达700 K[8]. 那么由这两种材料复合而形成的纳米复合多铁材料, 其磁性性质和多铁性性质能否提高呢?

第二类就是在$Bi_4Ti_3O_{12}$天然钙钛矿超晶格母体中插入反铁磁性材料, 例如$LaFeO_3$或$BiFeO_3$层, 以期实现多铁性. 选取$Bi_4Ti_3O_{12}$材料主要有两个原因, 一方面因为钛酸铋($Bi_4Ti_3O_{12}$)本身就是铁电体, 其铁电居里温度高达948 K[9], 而且表现出优良的疲劳抗力, 经过上百亿次铁电翻转后仍能保持较好的铁电性能[10,11]. 另一方面因为$Bi_4Ti_3O_{12}$的结构是由Bi_2O_2层与三层钙钛矿沿着c-方向堆垛而成, 而钙钛矿层正好与反铁磁性的钙钛矿层匹配, 这样是否能复合出理想的多铁性材料?

在以上两类材料的研究中要注意两个问题: 1) 不论是人工超晶格还是天然超晶格, 磁性方面我们都是挑选反铁磁性材料. 这样做是考虑到反铁磁材料一般绝缘性较好, 能较好地避免漏电问题, 而漏电问题对铁电性是致命的. 在反铁磁材料中, 通过纳米尺寸上的复合能够有效诱导出亚铁磁性. 2) 不论是人工超晶格还是天然超晶格, 是否能形成原子级清晰的界面? 制备出的样品是否是一个二相混合物? 要弄清楚这些问题, 基于透射电镜的微结构分析就显得非常重要[12].

在具体讨论我们自己的工作之前, 我们先总结一下过去以$Bi_4Ti_3O_{12}$为基体插入钙钛矿层获得多铁性的工作. 磁性元素掺杂是在材料中引入磁性的一种常用方法[13−16]. 对于$Bi_4Ti_3O_{12}$而言, 已有研究证明Fe^{3+}部分替代Ti^{4+}便可在$Bi_4Ti_3O_{12}$中引入微弱的铁磁性($M_s = 3\times10^{-3}$ emu·g^{-1}, $H_c = 218$ Oe (1 Oe = (1000/4π) A/m), M_s和H_c分别是饱和磁化强度和矫顽场), 其机理被认为与$Sn_{0.95}Fe_{0.05}O_2$系统磁性产生的原因相同, Fe^{3+}通过氧空位形成的F中心桥连交换作用[17](F centre exchange, F表示氧空位)[18]所致, 然而这仅是一种猜测. 实际上F中心桥连交换作用要求形成Fe^{3+}-F-Fe^{3+}结构, 而这在Fe掺杂$Bi_4Ti_3O_{12}$似乎较难形成, 因为$Bi_4Ti_3O_{12}$是一种典型的Aurivillius结构[19]氧化物, 氧空位倾向于聚集在$(Bi_2O_2)^{2+}$层中, 而非$(Bi_2Ti_3O_{10})^{2-}$层中. 由于$Bi_4Ti_3O_{12}$内$(Bi_2Ti_3O_{10})^{2-}$层具有明显的氧八面体钙钛矿结构特点, 将具有较好磁性的ABO_3钙钛矿结构整层掺入$Bi_4Ti_3O_{12}$层间是一种引入磁性的更好方法. Singh等发现$Bi_4Ti_3O_{12}$内掺入单层$BiFeO_3$[20]不仅可产生16 mV·cm^{-1}·Oe^{-1}[13]的磁电输出, 还可引入奈尔温度为80 K左右的反铁磁性[21]. 四层$BiFeO_3$的掺入亦可产生0.07 emu·g^{-1} (H = 10000 Oe)的剩余磁化强度[14]. 若在多层$BiFeO_3$掺杂的$Bi_4Ti_3O_{12}$内进一步进行Bi位的稀土元素替代(Gd^{3+}, La^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+})可使得M_s大幅提高, $DyBi_5Fe_2Ti_3O_{18}$在15 K下M_s达到7 emu·g^{-1}, 室温磁化率达到6×10^{-4}emu·g^{-1}Oe^{-1}[22]. 此外, $BiMnO_3$[23], $LnFeO_3$(Ln = Nd, Eu, Gd, Tb)[24]掺杂也都可使$Bi_4Ti_3O_{12}$表现出弱的磁性[25].

近来, 本课题组利用脉冲激光沉积技术(pulsed laser deposition, PLD)在不同衬底上生长出具有不同掺杂层数n的$LaFeO_3$, $BiFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$和一系列不同周期厚度的$LaFeO_3$/$YMnO_3$超晶格薄膜. 根据磁性、铁电性和微结构的测试发现, 相较已有的$Bi_4Ti_3O_{12}$掺杂体系而言, 半整数$LaFeO_3$掺杂的$Bi_4Ti_3O_{12}$薄膜的亚铁磁性要高出很多[26], 而$LaFeO_3$/$YMnO_3$超晶格经诱导产生较大的亚铁磁性[27]. 本文将对这些工作进行一一总结.

2 纳米复合多铁材料薄膜的物理性能与结构表征

2.1 $LaFeO_3$/$YMnO_3$人工超晶格薄膜系统

2.1.1 生长在(001)和(111) $SrTiO_3$衬底上的$LaFeO_3$/$YMnO_3$人工超晶格的结构与微结构表征

我们在(001) $SrTiO_3$衬底上生长了三个不同周期的$LaFeO_3$/$YMnO_3$超晶格薄膜, 在(111) $SrTiO_3$衬底上生长了两个超晶格样品. 详细的制备条件和表征方法可见附录A. 表1显示出样品的代号和相应的周期厚度和周期数(重复的单元数).

表1 五个典型$LaFeO_3$/$YMnO_3$超晶格样品的基本信息

Table 1. The general information of five typical $LaFeO_3$/$YMnO_3$ superlattice samples.

样品号	周期厚度/nm	周期数	所用衬底
I	8.0	10	(001) STO
II	4.0	20	(001) STO
III	1.6	30	(001) STO
IV	5.1	5	(111) STO
V	7.8	5	(111) STO

图1是这五个样品的X射线衍射(XRD) θ—2θ 结果, 从图上我们可以看出这五个样品都是外延生长在相应的$SrTiO_3$衬底上. 相应的卫星峰非常明显, 这表明我们生长的薄膜具有非常好的周期性. 卫星峰的位置和相应的周期长度也符合得非常好[28]. 然后我们利用透射电子显微术和高分辨透射电子显微术表征这些样品. 图2(a) 和(b)显示出样品II和样品IV的低倍透射电子显微术照片. 从中我们可以看出这些样品具有非常清晰的层状结构(layer-by-layer). 图2(c)—(e)是相应的高分辨透射电子显微术照片, 我们也能够清楚看到不论是生长在(001)还是(111) $SrTiO_3$衬底上, $LaFeO_3/YMnO_3$超晶格薄膜的相邻层之间均具有原子分辨率的清晰界面.

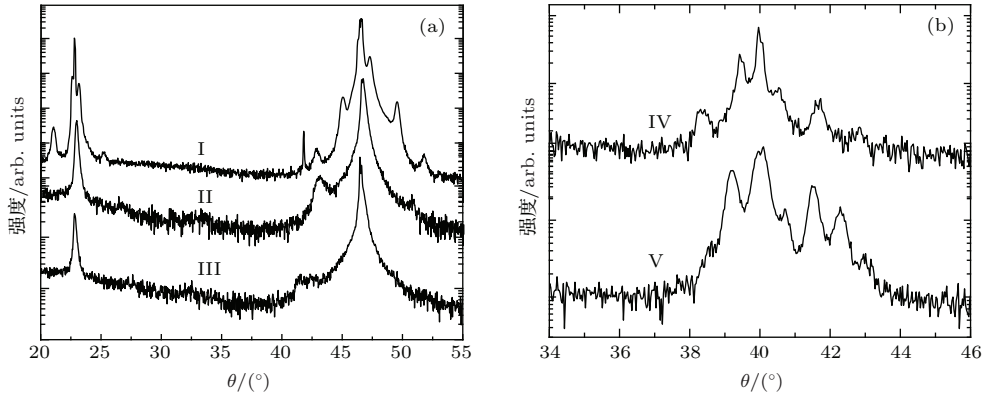


图1 (a) 生长在(001) $SrTiO_3$衬底上的样品I—III的XRD θ—2θ 结果; (b) 生长在(111) $SrTiO_3$衬底上的样品IV和V的XRD θ—2θ 结果

Fig. 1. (a) The XRD θ–2θ results of samples I–III grown on (001) STO substrates; (b) The XRD θ–2θ results of samples IV and V grown on (111) STO substrates.

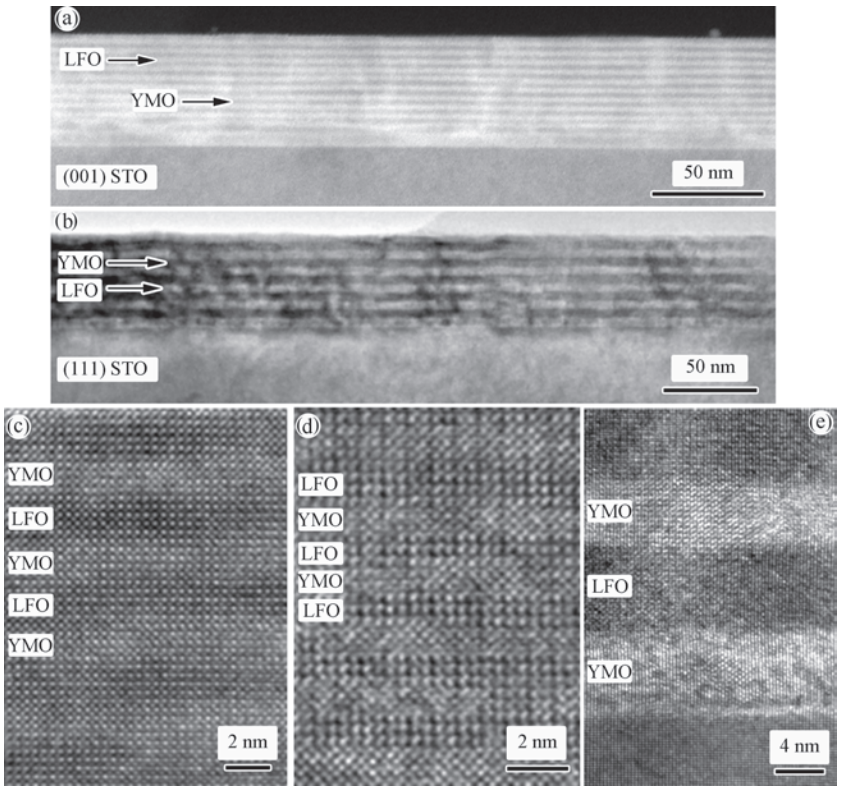


图2 (a), (b) 是样品II和样品IV的低倍透射电子显微术照片; (c)—(e) 是样品II—IV相应的高分辨透射电子显微术照片

Fig. 2. (a), (b) are TEM images of sample II and IV; (c)–(e) are the HRTEM images of samples II, III, and IV, respectively.

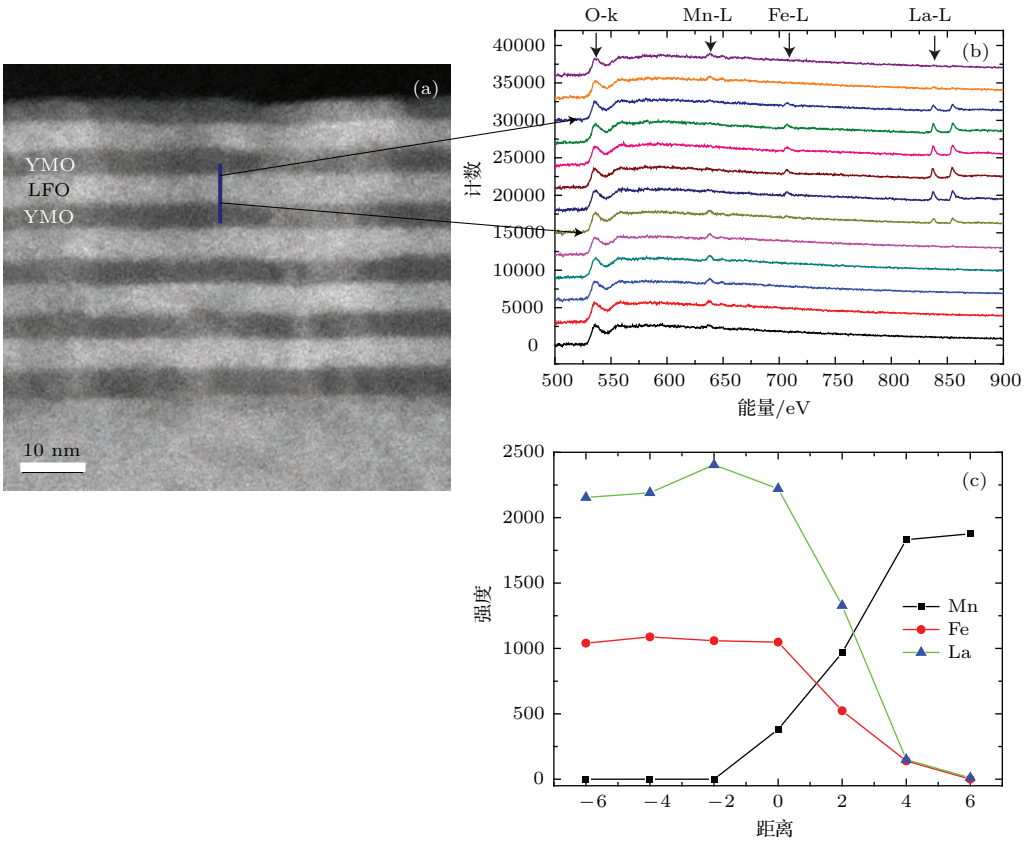


图 3 (a) 样品 IV 的暗场像; (b) EELS 的线性扫描结果 (扫描线在 (a) 中用深蓝色线标出来, 黑色箭头分别对应界面最高点和最低点的 EELS 谱); (c) $LaFeO_3/YMnO_3$ 界面处 La, Fe, Mn 元素的强度分布 (黑色箭头标明界面位置)

Fig. 3. (a) Annual dark field micrograph of sample IV. (b) The line-scan profile of EELS results. The scanned line is indicated by dark blue line in (a). Two black arrows highlight the two EELS spectra taken at top and bottom interface. (c) Intensity profiles of La, Fe, and Mn elements across a $LaFeO_3/YMnO_3$ interface. Two black arrows indicate the position of interface.

在扫描透射电子显微术下的线扫描的电子能量损失谱 (图 3) 进一步证明在界面处, $LaFeO_3/YMnO_3$ 界面非常尖锐, 相邻的元素仅在 2 Å 的空间尺寸上有一定的互扩散. 以上的结构表征充分证明我们制备出来的 $LaFeO_3/YMnO_3$ 超晶格具有原子尺寸上清晰的界面.

2.1.2 生长在 (001) 和 (111) $SrTiO_3$ 衬底上的 $LaFeO_3/YMnO_3$ 人工超晶格的磁性性能表征

图 4 (a) 显示出样品 I—III 的在零场冷却 (zero field cooling) 与有场冷却 (field cooling) 条件下的磁矩-温度关系图. 从这三条曲线来看, 零场冷却与有场冷却的曲线都是分开的, 这说明样品都表现出反铁磁的耦合性质. 图 4 (b) 显示出样品 II 和样品 III 在 10 K 下的磁滞回线, 插图是在零磁场附近的放大图. 从中我们看出该样品确实具有非零的剩余磁化强度. 因此我们可以推断出生长在 (001) $SrTiO_3$ 衬底上的 $LaFeO_3/YMnO_3$ 超晶格薄膜表现出亚铁磁性. 而当衬底换成 (111) $SrTiO_3$ 时, 情况不太一样. 图 4 (c) 显示出样品 IV 和 V 在零场与有场的情况下的磁矩-温度曲线. 我们可以看到有场下和零场下的磁化曲线也是分开的, 因此该超晶格还是表现出反铁磁的耦合性质. 但是和 (001) $SrTiO_3$ 衬底不一样的是, 生长在 (111) $SrTiO_3$ 衬底上的超晶格显示出一个明显的铁磁的背景信号. 图 4 (e) 显示出样品 IV 的磁化率倒数与温度的关系, 以高温数据拟合可以看出系统表现出反铁磁. 图 4 (f) 表示我们在 10 K 温度下测出的剩余磁矩, 并将其归结到每一个 $LaFeO_3/YMnO_3$ 超原胞. 从中可以看出当归结到一个 $LaFeO_3/YMnO_3$ 超原胞时, 不论是生长在 (001) 还是 (111) $SrTiO_3$ 衬底上的 $LaFeO_3/YMnO_3$ 超晶格薄膜, 其剩余磁矩都在 0.5 到 0.9 个玻尔磁矩 (Bohr magneton, μ_B) 之间.

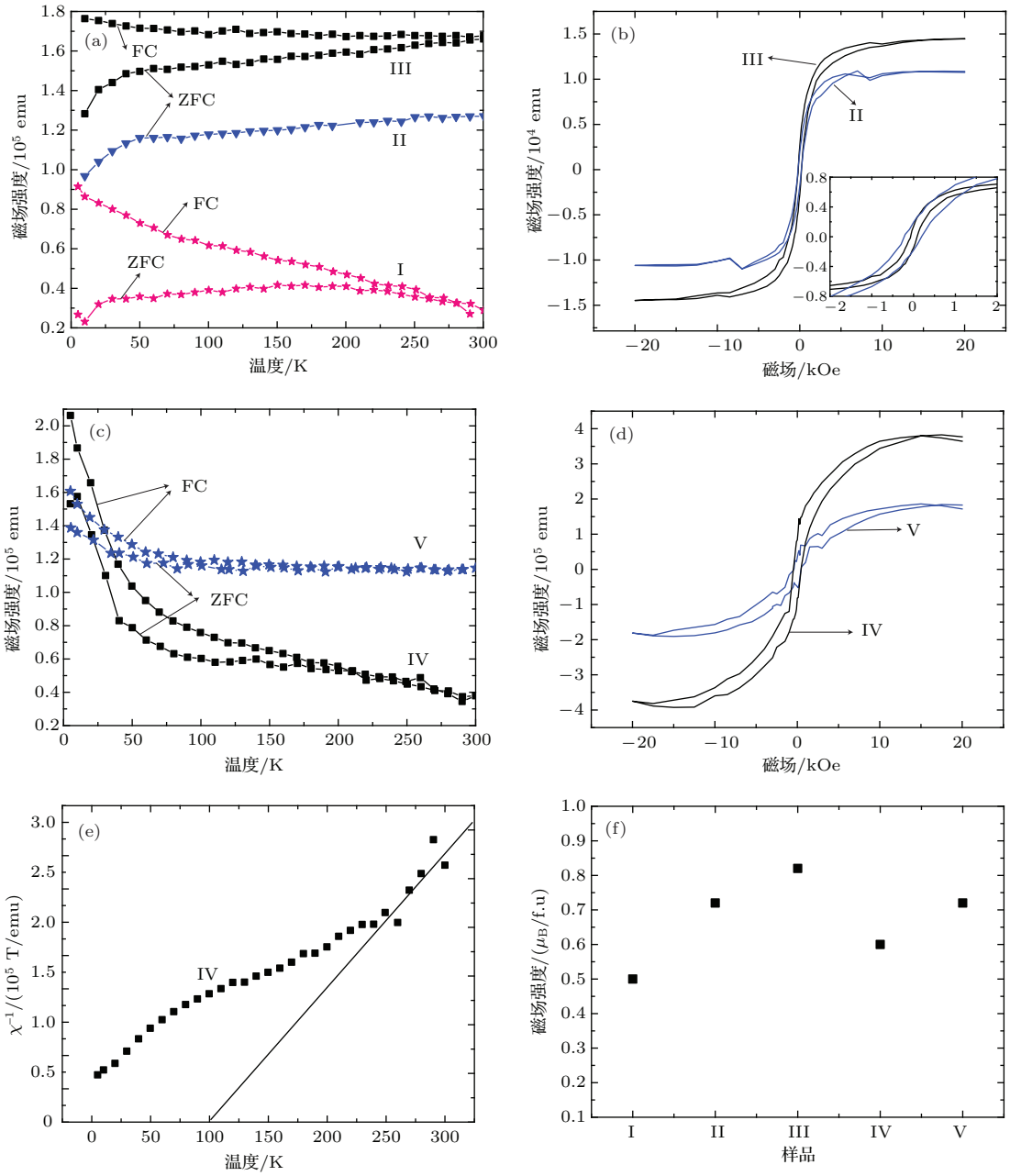


图 4 (a) 样品 I—III 的在零场冷却与有场冷却的磁矩-温度关系图; (b) 样品 II 和样品 III 在 10 K 下的磁滞回线 (插图放大磁滞回线显示出有限剩余磁矩); (c) 样品 IV 和 V 在零场与有场的情况下的磁矩-温度曲线; (d) 样品 IV 和样品 V 在 10 K 下的磁滞回线; (e) 样品 IV 的磁化率倒数与温度的关系图; (f) 本文中总结出的五个特征样品的剩余磁矩

Fig. 4. (a) Temperature-dependent magnetization under ZFC and FC conditions of samples I to III. (b) Magnetic hysteresis loops of samples II and III measured at 10 K. Inset is the enlarged hysteresis loops showing the finite remnant magnetization. (c) Temperature-dependent magnetization under ZFC and FC conditions of samples IV and V. (d) Magnetic hysteresis loops of samples IV and V measured at 10 K. (e) Temperature-dependent magnetic susceptibility of sample IV. (f) The extracted remnant magnetization of five typical samples characterized in this work.

2.1.3 产生 $LaFeO_3/YMnO_3$ 人工超晶格的亚铁磁性的可能机理

本节我们将讨论产生 $LaFeO_3/YMnO_3$ 人工超晶格薄膜的亚铁磁磁性的可能机理[27]. 从 $LaFeO_3$ 和 $YMnO_3$ 的磁性结构来看 (见图 5, 为了清楚仅画出磁性原子), $LaFeO_3$ 层中的 Fe 层沿着 [111] 方向自旋朝上和朝下交替排布, 而 $YMnO_3$ 是一个 E 型反铁磁性的材料 (注意 $YMnO_3$ 的磁结构还有一定的非公度调制, 但该分量较小). 当 $LaFeO_3/YMnO_3$ 超晶格薄膜生长在 (001) $SrTiO_3$ 衬底上时, 这时候在 $LaFeO_3$ 和 $YMnO_3$ 中都显示出抵消的磁矩, 但是在界面处有可能出现剩余磁矩. 以离子图象来看 Mn^{3+} 和 Fe^{3+} 离子都有未配

对的d电子, 它们的磁矩分别是4 μ_B和5 μ_B. 如果界面处是铁磁耦合, 那么最后的剩余磁矩将是9 μ_B. 而实验结果介于0.5—1.0 μ_B之间, 因此可以推断在$LaFeO_3$/ $YMnO_3$的界面处磁性的耦合是亚铁磁耦合. 而当$LaFeO_3$/$YMnO_3$薄膜生长在(111) $SrTiO_3$衬底上时, 在一个Fe(111)面内是铁磁耦合, 所以此时的薄膜有一个铁磁的背景. 所以导致了实验上测出的生长在(111) $SrTiO_3$上的超晶格样品的磁化温度曲线不同于在(001)上生长的样品(见图4). 当然在每一个Fe-Mn的界面处, 其磁性耦合仍然是亚铁磁耦合. 上述的定性分析和实验所得结果也是符合的.

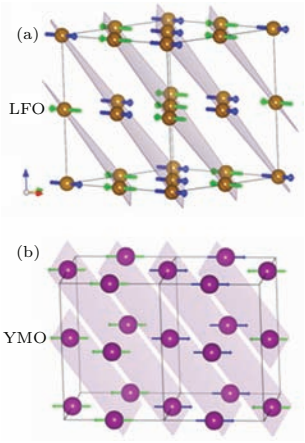


图5 G-型反铁磁性$LaFeO_3$(LFO)和E-型反铁磁性$YMnO_3$(YMO)的磁性结构原理图

Fig. 5. The schematic of magnetic structure of G-type antiferromagnetic $LaFeO_3$(LFO) and E-type antiferromagnetic $YMnO_3$(YMO).

2.2 n-$LaFeO_3$, $BiFeO_3$插入$Bi_4Ti_3O_{12}$系统

2.2.1 生长在(001) $SrTiO_3$衬底上的n-$LaFeO_3$, $BiFeO_3$插入$Bi_4Ti_3O_{12}$母体薄膜的结构与微结构表征

在讨论实验结果前, 我们介绍一下在$Bi_4Ti_3O_{12}$中掺入整数和分数层反铁磁钙钛矿的结构. $Bi_4Ti_3O_{12}$的晶体结构由两个$Bi_4Ti_3O_{12}$化学单元沿着c方向堆垛, 但两个$Bi_4Ti_3O_{12}$沿着[110]方向平移了半个原胞. 因此以一个原胞作为整体而言, 我们可以在这两个半个$Bi_4Ti_3O_{12}$元胞中不等量地掺入ABO_3(ABO_3代表一个钙钛矿). 比如在连续两个$Bi_4Ti_3O_{12}$化学单元中, 仅有一个掺入了一个ABO_3单元(见图6(b)), 这种称作$0.5ABO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$. 类似地, 整数ABO_3掺杂就是一个ABO_3单元简单地等量地掺入一个$Bi_4Ti_3O_{12}$原胞中(见图6(c)).

图7显示的是n-$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ (n = 0.5, 1.0, 1.5)薄膜的XRD θ—2θ线. 从图中可以看出在n = 1.5和0.5的样品中存在(00L, L是奇数和偶数)的衍射峰, 而在n = 1的样品中仅存在(00L, L是偶数)的衍射峰. 由此可以推断n = 1.5和0.5的样品中沿c方向不存在中心反演对称操作.

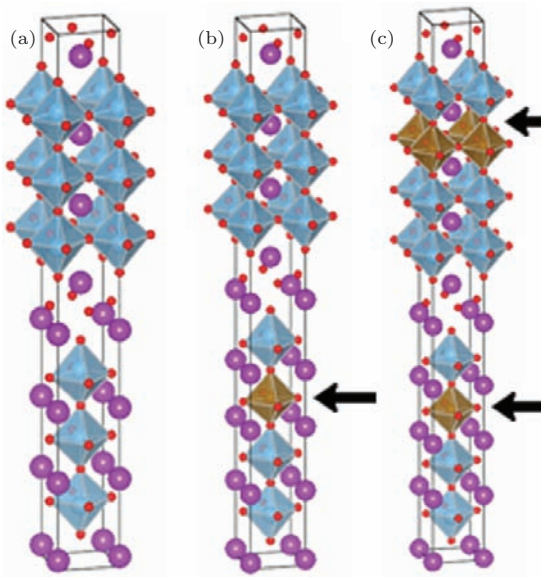


图6 (a) $Bi_4Ti_3O_{12}$的原子模型图; (b)在$Bi_4Ti_3O_{12}$中掺入分数层反铁磁钙钛矿的模型结构图; (c)在$Bi_4Ti_3O_{12}$中掺入整数层反铁磁钙钛矿的模型结构图

Fig. 6. (a) Atomic schematic of $Bi_4Ti_3O_{12}$; (b) Atomic schematic of $Bi_4Ti_3O_{12}$ doped with fraction number of antiferromagnetic perovskite; (c) Atomic schematic of $Bi_4Ti_3O_{12}$ doped with integer number of antiferromagnetic perovskite.

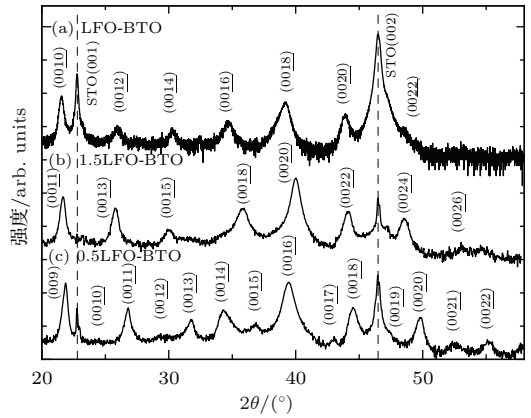


图7 n-$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ (n = 0.5, 1.0, 1.5)的薄膜的XRD θ—2θ结果

Fig. 7. XRD θ—2θ patterns of n-$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ (n = 0.5, 1.0, 1.5) films.

图8是这些样品的透射电子显微术低倍照片. 从图中可以看到这些样品依然保持着完整的Aurivillius层状结构, 同时我们也注意到这些系统中存在着一些线缺陷(具体而言是反相畴界anti-phase boundary).

图9显示的是这些样品的高分辨照片. 从这些照片可以看出在0.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$中确实存在钙钛矿的层数为3-4-3-4 (3和4在这里代表钙钛矿单胞的数目)的堆垛结构, 而在1.0$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$中为4-4-4-4. 此结果证明, 我们成功实现了在一个$Bi_4Ti_3O_{12}$的原胞内对称或非对称地掺入$LaFeO_3$钙钛矿层. 这里我们要强调我们不能区分Fe在哪一层, 最近的初步结果表明Fe在样品中分布是随机的.

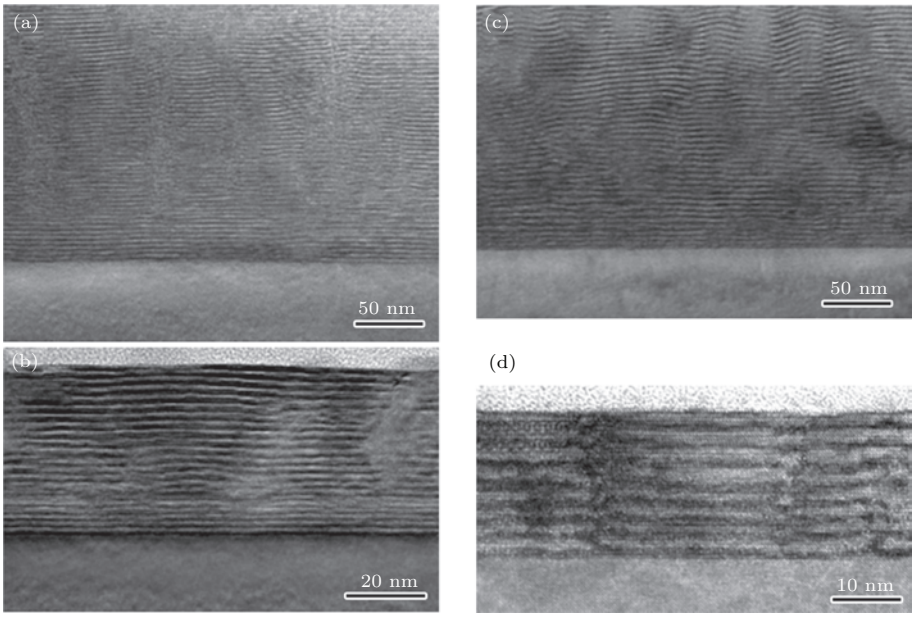


图8 (a)—(d) n-$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ (n = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0)薄膜的透射电子显微术低倍照片

Fig. 8. (a)–(d) are Low-magnification TEM images of n-$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ films (n = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0), respectively.

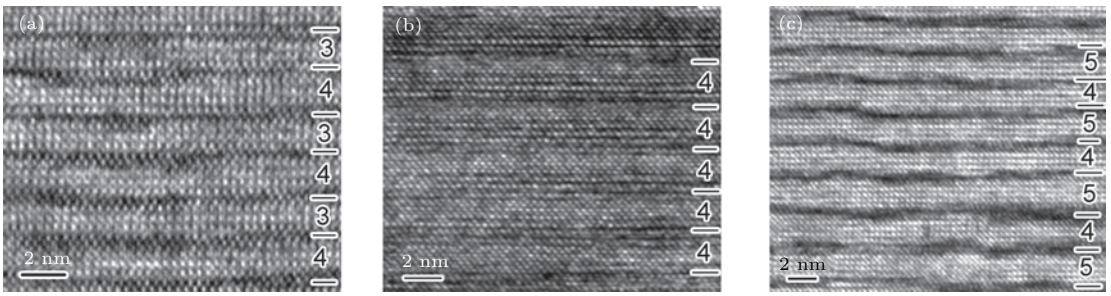


图9 0.5, 1.0和1.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$薄膜的高分辨照片

Fig. 9. The HRTEM images of 0.5, 1.0, and 1.5 $LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ films.

2.2.2 生长在(001) $SrTiO_3$衬底上的n-$LaFeO_3$, $BiFeO_3$插入$Bi_4Ti_3O_{12}$母体薄膜的磁性与铁电性的表征

图10显示的是0.5,1.0和1.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$薄膜在零场和非零场条件下的磁矩-温度曲线. 从零场下的曲线和非零场下的曲线分开的性质可知: 在这些样品中均存在反铁磁耦合. 图10(b)显示出在10 K时的磁滞回线, 我们可以看到0.5$LaFeO_3$和1.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$样品中均出现明显的磁滞回线, 因此这两个样品中依然表现出亚铁磁性. 而1.0$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$中回线非常不明显, 表明是反铁磁性. 图10(c)显示出0.5$LaFeO_3$和1.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$样品在室温下的回线, 可以看出在室温下该系统中仍然存在亚铁磁性.

我们也测试了沿c方向的铁电回线, 结果如图11所示. 从该图中我们可以看到0.5 $LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$样品中沿着c方向有清楚的电滞回线, 因此证明在0.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$中具有铁电性和

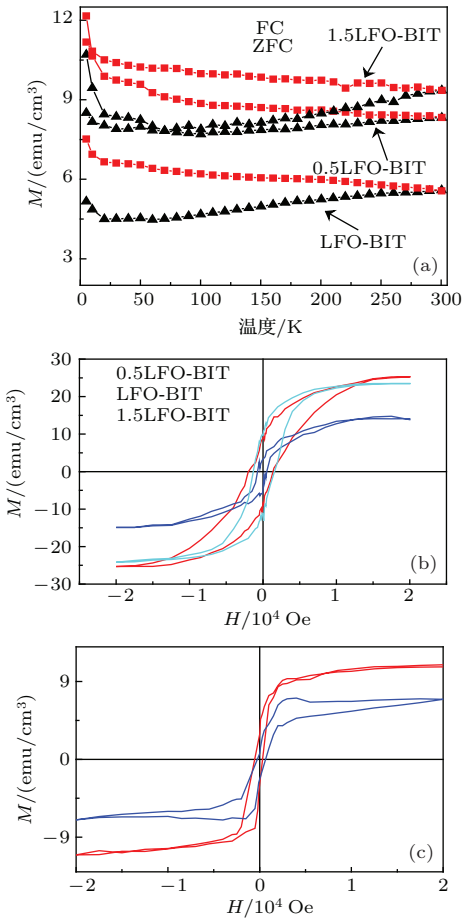


图 10 (a) 0.5, 1.0 和 1.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 薄膜在零场和非零场条件下的磁矩-温度曲线; (b) 0.5, 1.0 和 1.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 薄膜在 10 K 时的磁滞回线; (c) 0.5 和 1.5 $LaFeO_3$- $Bi_4Ti_3O_{12}$ 薄膜在室温下的磁滞回线

Fig. 10. (a) Shows the dependence of magnetization on temperature of 0.5, 1.0, and 1.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ films, respectively. (b) is the magnetic hysteresis loops of these films measured at 10 K. (c) is the hysteresis loops of 0.5 and 1.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ films measured at room temperature.

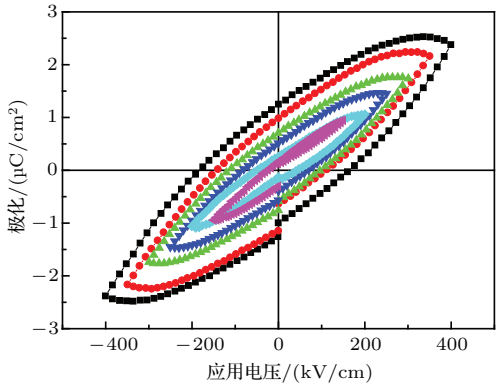


图 11 样品 0.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 在室温下沿 c 方向不同电压下测出的铁电回线

Fig. 11. The ferroelectric loop of 0.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ film along the c axis measured under different maximum voltages at room temperature.

亚铁磁性共存. 因此该系统是一个多铁材料. 在结束这部分前, 特别指出在掺入 $BiFeO_3$ 的 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 样品中存在巨大的漏电流, 因此我们对该系统没有作进一步深入的研究.

2.2.3 产生 n-$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 薄膜的亚铁磁性的可能机理

现在我们讨论导致 0.5 和 1.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 出现亚铁磁性的可能机理. 在 0.5 和 1.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 系统中, 我们可以把晶体结构看作是在两个 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 中存在不对称的 $LaFeO_3$ 层, 而在最靠近 Bi_2O_2 层的 $LaFeO_3$ 层有很大的畸变, 这个氧八面体被压得很扁, 如果铁占此位, 它产生的磁矩将和处在其他位置的铁不一样, 这样即使 Fe-O-Fe 之间的互作用是反铁磁作用, 但依然能够产生剩余的磁化强度, 相当于是产生了亚铁磁磁性. 而整数的 $LaFeO_3$ 掺杂时会产生等量而方向相反的磁矩, 因此在整数 $LaFeO_3$ 掺杂的样品中仅体现出反铁磁性. 上述图象与实验结果是符合的[26].

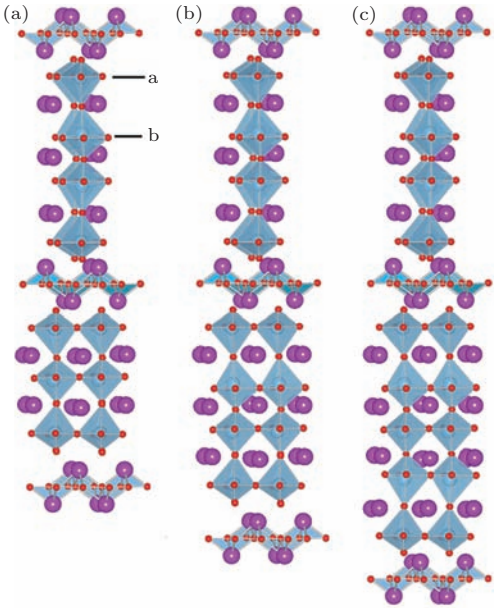


图 12 (a)—(c) 是 0.5, 1.0 和 1.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 在 a-c 平面的晶体结构图

Fig. 12. (a)–(c) are the crystal structures of 0.5, 1.0, and 1.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ projected to a-c plane, respectively.

2.3 n-$LaFeO_3$, $BiFeO_3$ 和 $SrTiO_3$ 插入 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 母体的结构稳定性问题

在上述工作中我们产生了一个问题: 是否能在 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 中掺入任意层数的 ABO_3 钙钛矿层

呢? 还是掺入多层 ABO_3 钙钛矿后结构将发生变化? 为了验证这种想法, 首先我们生长了插入3.0 $SrTiO_3$- $Bi_4Ti_3O_{12}$, 2.5 $LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 和3.0 $BiFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 的薄膜. 然后使用了透射电子显微术研究了三个样品. 结果如图13所示. 可以看出3.0 $SrTiO_3$- $Bi_4Ti_3O_{12}$ 尽管保持了Aurivillius的基本结构, 但是出现大量的混杂生长(intergrowth)现象, 即在3.0 $SrTiO_3$- $Bi_4Ti_3O_{12}$ 中存在4.0或5.0 $SrTiO_3$- $Bi_4Ti_3O_{12}$ 的局域相(图13(a)), 而2.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 的Aurivillius结构完全坍塌(图13(b)), 成了一个 ABO_3 的混合物(compound). 和以上二个系统不一样, 3.0 $BiFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 依然保持着非常完整的Aurivillius结构(图13(c)).

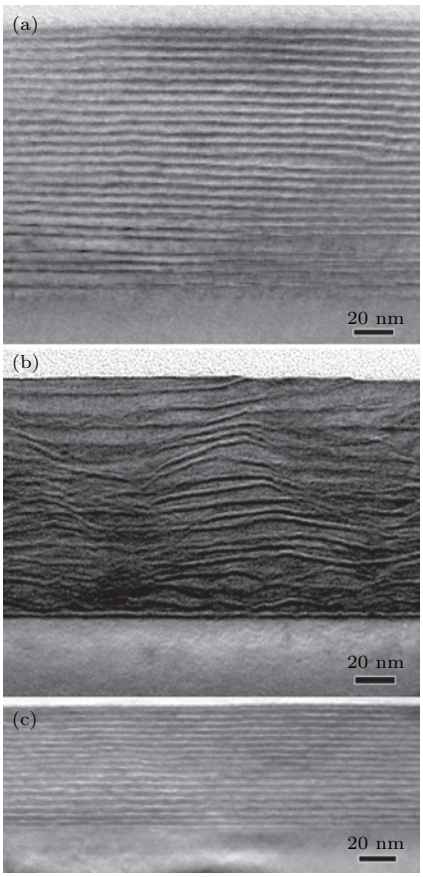


图13 (a)—(c) 分别是3.0 $SrTiO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$, 2.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 和3.0 $BiFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 薄的透射电子显微术低倍照片

Fig. 13. (a)–(c) are Low-magnification TEM images of 3.0 $SrTiO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$, 2.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$, and 3.0-$BiFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$films, respectively.

为了理解上述现象, 我们利用第一性原理密度泛函理论计算了 n-$SrTiO_3$, $BiFeO_3$ 和 $LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 的生成焓. 图14显示了上述系统的生成焓随 n 的变化关系. 从图中可以看出生成焓均是负值, 因此系统相对于钙钛矿和 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 单质而言都是稳定的. 但是随着 n 的增加, 在 $SrTiO_3$ 和 $LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 的系统中, 生成焓都趋近于简并, 从热力学的角度考虑, 这种情况非常不利, 它意味着系统在每个相都是稳定的, 因此容易出现混杂生长甚至是结构坍塌的现象. 而在 $BiFeO_3$ 系统中, 系统保持较好的非简并性, 因此结构仍然较好地保持完整性. 上述理论分析与实验结果是非常符合的. 当考虑到有限温度的效应时应考虑亥姆霍兹自由能(Helmholtz free energy), 上述的基本结论不变(详见文献[29]).

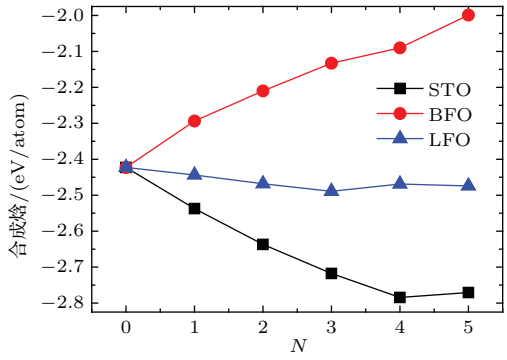


图14 n-$SrTiO_3$, $BiFeO_3$ 和 $LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 的合成焓随 n 变化关系图

Fig. 14. The inserted perovskite layer number dependence of theoretical enthalpy in n-$SrTiO_3$, $BiFeO_3$, and $LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ systems.

3 结 论

利用纳米尺寸下反铁磁性和铁电性的复合概念, 我们在 $LaFeO_3$/$YMnO_3$ 人工超晶格和 n-$LaFeO_3$- $Bi_4Ti_3O_{12}$ (n = 0.5, 1.5) 的外延薄膜系统中均成功发现了亚铁磁性. 铁电测试证明在0.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 存在铁电性. 而在 $LaFeO_3$/$YMnO_3$ 超晶格和掺入 $BiFeO_3$ 的 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 中则有较大的漏电. 因此证明0.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 中存在铁电和亚铁磁性共存. 在掺入不同层数 ABO_3 的 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 系统中发现: 层数的增加会导致出现Aurivillius 结构失稳的现象. 从目前的结果来看, 实现铁电和亚铁磁的共存比较容易, 但是是否能实现有效的耦合仍有待研究. 这主要是由于薄膜的测试信号非常弱, 目前无法测得清晰有效的耦合信号. 我们认为进一步的工作是生长相应的单晶样品, 探索是否在这些系统中能够实现较强的磁性和铁电性的耦合?

感谢导师朱永元教授的指导; 感谢本组毕业的吴飞翔博士、张冲硕士、陈忠硕士、马春露硕士; 感谢南京大学物理

学院万贤刚教授、材料系吴迪教授的讨论; 感谢程建春教授的鼓励.

附录A 实验方法的细节

实验首先按制备样品成分配比将高纯 TiO_2, La_2O_3, Fe_2O_3 和 Bi_2O_3 粉料混合均匀, 然后在1050 °C空气环境下烧结5 h预制成PLD用靶, 其中为防止挥发损耗 Bi_2O_3 含量多出15%, 再经PLD (355 nm Nd:YAG 激光光源) 以200 mJ脉冲功率和10/3 Hz脉冲频率分别在(001) $SrTiO_3$, (111) $SrTiO_3$, (001) MgO和 (001) YSZ衬底上生长1—3 min成膜. PLD生长前抽真空至3 $\times 10^{-5}$ Pa; 生长氧压为20 Pa, 温度为730 °C. 生长结束, 样品在200 Pa氧气氛里730 °C等温退火10 min然后在20 min内降温至500 °C. 采用X射线衍射分析技术(Rugaku Ultima III)表征薄膜晶体结构, 薄膜微观结构通过透射电子显微技术(Tecnai F20)进行表征. 薄膜表面形貌的观察采用Veeco-NanoScope IIIa型原子力显微镜. 磁性测量在MPMSXL-7型超导量子干涉磁强计上进行.

参考文献

[1] Spaldin N, Cheong S W, Ramesh R 2010 *Phys. Today.* **63** 38

[2] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759

[3] Wang K F, Liu J M, Wang Y 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 1098 (in Chinese) [王克锋, 刘俊明, 王雨 2008 科学通报 **53** 1098]

[4] Catalan G, Scott J F 2009 *Adv. Mater.* **21** 2463

[5] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55

[6] Fiebig M 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 123

[7] Wadati H, Okamoto J, Garganourakis M, Scagnoli V, Staub U, Yamasaki Y, Nakao H, Murakami Y, Mochizuki M, Nakamura M, Kawasaki M, Tokura Y 2012 *Phys. Rev. Lett* **108** 047203

[8] Peterlin-Neumaier T, Steichele E 1986 *J. Mag. Mag. Mater.* **59** 351

[9] Jardiel T, Caballero A C, Villegas M 2008 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **116** 511

[10] Joshi P C, Krupanidhi S B 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 1928

[11] Kuima T, Satoh S, Matsunaga H, Koba M 1996 *Jpn. J. Appi. Phys.* **35** 1246

[12] Dietl T 2010 *Nature Mater.* **23** 965

[13] Singh R S, Bhimasankaram T, Kumar G S, Suryanarayana S V 1994 *Solid State Commun.* **91** 567

[14] Srinivas A, Kim D W, Hong K S, Suryanarayana S V 2004 *Mater. Res. Bull.* **39** 55

[15] Dong X W, Wang K F, Wan J G, Zhu J S, Liu J M 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 094101

[16] Suryanarayana S 1994 *Bull. Mater. Sci.* **17** 1259

[17] Coey J M D, Douvalis A P, Fitzgerald C B, Venkatesan M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1332

[18] Chen X Q, Yang F J, Cao W Q, Wang D Y, Chen K 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 065001

[19] Jeon M K, Woo S I, Kim Y I, Nahm S H 2004 *J. Korean Phys. Soc.* **45** 1240

[20] Silva J, Reyes A, Esparza H, Camacho H, Fuentes L 2011 *Integr. Ferroelectr.* **126** 47

[21] Singh R S 1996 *Ph. D. Dissertation* (Hyderabad: Osmania University)

[22] Prasad N V, Kumar G S 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **213** 349

[23] Zurbuchen M A, Freitas R S, Wilson M J, Schiffer P, Roeckerath M, Schubert J, Biegalski M D, Mehta G H, Comstock D J, Lee J H, Jia Y, Schlom D G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 033113

[24] Peña O, Guizouarn T, Moure C, Gil V, Tartaj J 2008 *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.* **47** 129

[25] James A R, Kumar G S, Suryanarayana S V, Bhimasankaram T 1996 *Ferroelectrics* **189** 81

[26] Wu F X, Chen Z, Chen Y B, Zhang S T, Zhou J, Zhu Y Y, Chen Y F 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 212501

[27] Chen Y B, Zhou J, Zhang S T, Wu F X, Yao S H, Gu Z B, Wu D, Chen Y F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 042403

[28] Wu F X 2012 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing: Nanjing University) (in Chinese) [吴飞翔 2012 博士学位论文 (南京: 南京大学)]

[29] Zhou J, Wu F X, Chen Y B, Zhang S T, Chen Y F 2012 *J. Mater. Res.* **27** 2956

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Exploring multiferroic materials based on artificial superlattice $LaFeO_3$-$YMnO_3$ and natural superlattice n-$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ thin films*

Chen Yan-Bin[1)†] Zhang Fan[2)] Zhang Lun-Yong[2)] Zhou Jian[2)]
Zhang Shan-Tao[2)] Chen Yan-Feng[2)]

1) (*National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

2) (*National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 5 January 2015; revised manuscript received 4 February 2015)

Abstract

Combining ferroelectric with antiferromagentic materials in nanometer scale is an effective method for exploring multiferroic materials. We present two kinds of systems to show the possibility of multiferroic properties in such nanometer composites. One is the artificial superlattice $LaFeO_3$-$YMnO_3$, and the other is the natural layered Aurivillius material $Bi_4Ti_3O_{12}$ doped with different layers of $LaFeO_3$, $BiFeO_3$. Both materials were synthesized by pulsed laser deposition method on $SrTiO_3$ substrates. Microstructural charterizations with XRD, TEM, and EELS in scanning transmission electron microscopy mode substantiate that the samples have atomically sharp interfaces between neighboring layers; this is important for producing possible magneto-electric coupling in multiferroic materials. Magnetic characterization proves that these materials have ferrimagnetic properties, in spite of their anti-ferromagnetic nature before coupling. Magnetic characterization also proves that there is 0.55—0.9 μ_B remanant magnetization generated at $LaFeO_3$-$YMnO_3$ interface. And the 0.5 and 1.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ samples show ferrimagnetism which can remain even up to room temperature. Ferroelectric tests prove that there is a large leakage current in $LaFeO_3$-$YMnO_3$ superlattice and $BiFeO_3$-inserted $Bi_4Ti_3O_{12}$, but 0.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ shows ferroelectric hysteresis loops. It can be therefore concluded that 0.5$LaFeO_3$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ is a multiferroic material. If more perovskite layers (3-layer $SrTiO_3$ or 2.5-layer $LaFeO_3$) are inserted, the Aurivillius structure of $Bi_4Ti_3O_{12}$ may appear structural instability that can be observed in our HRTEM measurement. Our first principles calculations show that the degeneracy of formation enthalpies is the reason why the intergrowth in these materials forms and their structures are not stable. Our work may provide some examples for exploring new multiferroics by means of nano-meter composite.

Keywords: multiferroic materials, nanometer engineering multiferroics, epitaxial thin films, microstructure-property relationship

PACS: 75.50.Gg, 75.70.Cn, 77.55.Nv, 68.37.Lp **DOI:** 10.7498/aps.64.097502

* Project supported by the National Key Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB921203), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374149, 51032003, 51472112, 10974083).

† Corresponding author. E-mail: ybchen@nju.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

多参量光声成像及其在生物医学领域的应用

殷杰　陶超　刘晓峻

Multi-parameter photoacoustic imaging and its application in biomedicine

Yin Jie　Tao Chao　Liu Xiao-Jun

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 098102 (2015)　DOI: 10.7498/aps.64.098102
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.098102
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

脉冲微波辐射场空间分布的热声成像研究
Pulsed microwave energy spatial distribution imaging by means of thermoacoustic tomography
物理学报.2015, 64(1): 014301　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.014301

纵向带状裂隙形貌的逆时偏移超声成像
Ultrasonic imaging for appearance of vertical slot by reverse time migration
物理学报.2014, 63(15): 154302　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.154302

水下高斯界面背向散射超声散斑场的相位奇异
Phase singularities of an ultrasonic speckle field back-scattered from an underwater Gaussian interface
物理学报.2014, 63(5): 054301　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.054301

声波在含气泡液体中的线性传播
Linear wave propagation in the bubbly liquid
物理学报.2013, 62(6): 064304　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.064304

基于二阶矢量位的矩形截面回折线圈阻抗和脉冲磁场的解析建模与计算
Analytical modelling and calculation of impedance and pulsed magnetic field for rectangular meander coil based on second order potential
物理学报.2011, 60(7): 078103　http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.078103

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

多参量光声成像及其在生物医学领域的应用*

殷杰 陶超† 刘晓峻‡

(南京大学物理学院声学研究所, 近代声学教育部重点实验室, 南京 210093)

(2015年1月5日收到; 2015年3月2日收到修改稿)

光声成像兼具声学成像和光学成像两者的优点, 因而成为近十年来发展最迅速的生物医学成像技术之一. 本文介绍了光声成像的特点及其相对于广泛应用的光学成像技术和声学成像技术的优点; 其次, 解释了光声成像的成像原理, 在此基础上介绍了光声断层成像和光声显微镜这两种典型的光声成像方案, 并介绍了它们的技术特点; 然后, 介绍了光声成像对生物组织的生化特性、组织力学特性、血液流速分布、温度分布参数、微结构特性等多信息参量的提取能力, 及其在生物系统的结构成像、功能成像、代谢成像、分子成像、基因成像等多领域的应用; 最后, 展望了光声成像在生物医学领域的应用潜力并讨论了其局限性.

关键词: 光声成像, 断层成像, 光声显微镜, 多参量成像

PACS: 81.70.Cv, 43.35.+d **DOI:** 10.7498/aps.64.098102

1 引 言

光声成像是一种通过检测光声效应产生的声学信号, 从而获取样品的光学吸收特性, 并构建样品的二维断层图像或者三维立体图像的一种新颖的复合成像方法[1−5]. 所谓的光声效应是指当物质受到脉冲或幅度调制电磁波[6]照射时, 由于吸收电磁波能量而转换为热能, 进而由于热胀冷缩引起应力变化并激发声波的现象. 光声效应产生的声信号称为光声信号, 其强度和相位由光源及被照射物质的光学、热学、力学、运动等多种特性共同决定. 由于光声成像兼具光学成像和声学成像两者的优点, 基于光声效应的生物医学成像技术已经成为近十年来发展最迅速的生物医学成像技术.

首先, 相比于声学成像, 光声成像的主要成像参数是光吸收系数, 所以, 光声图像也像光学图像一样在组织的化学成分分析、功能成像等方面具备先天的优势. 声波是一种机械波, 它能够有效地获取组织的力学特性, 如密度、弹性参量等等. 声学成像的成像参数是组织的力学参数, 在动物组织中, 这些力学参数的差异以及它们与组织功能的关联往往并不显著, 从而导致超声成像的对比度不高, 在获取生物组织的功能信息、分子和化学信息方面有其固有的局限性. 然而, 由于各种原子和分子都有其独特的光谱特性, 光学参数成像方法可以有效地获取被成像样品的特异性的化学分子信息, 因此, 光声成像能够灵敏地反映生物体的生理结构并提供生物体的功能信息.

其次, 相对于纯光学成像, 光声成像又具有声学成像方法对深层组织成像分辨率高的优势. 但是, 由于生物组织是光的强散射媒质[1−4], 纯光学成像通常只能提供组织表层1 mm深度以内的高质量图像, 超过1 mm时, 光学成像的空间分辨率仅为成像深度的1/3左右[7]. 因此, 非侵入地获取组织深处的高分辨率图像仍然是光学成像所要面临的一个巨大挑战. 声波在生物组织特别是软组织中的散射强度要比光波小两到三个数量级[5]. 光声成像过程中, 光学吸收信息是通过对光声信号的检测

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB921504)、国家自然科学基金 (批准号: 11422439, 11274171, 11274167) 和教育部博士点基金 (20120091110001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: taochao@nju.edu.cn;

‡ 通信作者. E-mail: liuxiaojun@nju.edu.cn

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

获得的, 光声信号的本质为超声波, 其在生物组织中传播时具有低散射低耗散的特性, 从而保证了光声成像也兼具了声学成像成像深度大、深层组织成像分辨率高的优势, 光声成像的空间分辨率可达到成像深度的1/200[1].

其三, 光声成像对生物组织更加安全. 一方面, 光声成像中采用微波和激光等非电离辐射照射生物组织, 要比CT, X射线等成像方式采用的电离辐射更加安全; 另一方面, 在生物组织中, 对于纳秒脉冲激光, 光声效应导致组织产生1 mK的温度升高, 就可以产生约800 Pa的初始声压, 这一声压值足以达到目前大多数超声换能器的本底噪声水平, 这意味着, 只需要很低的电磁辐射能量密度, 就可以获得很高信噪比的光声信号, 从而避免高强度电磁辐射对生物组织可能产生的热损伤.

第四, 光声成像是集多种成像参数于一体的多参量成像方法, 其在病变组织的特异性成像、病患的早期发现等方面有其独特的优势. 有机融合多种成像参数于一体的复合成像是目前生物医学成像技术的重要发展趋势[8]. 同一成像区域多参量信息的有效综合, 可以帮助人们获取单一成像参数不能反映的生物组织的功能、结构、生理信息, 解决单一参数成像不能解决的医学成像难题.

可以这样说, 光声成像以光声效应为纽带, 将光学成像和声学成像有机地融为一体.

2 光声成像原理和典型成像方案

当脉冲激光或调制激光照射生物组织时, 电磁波能量可以有效地穿透生物组织50—60 mm. 光吸收体吸收电磁波能量, 并将其转换为热能, 吸收体的热胀冷缩效应使其成为声源, 向周围传播声波, 即光声信号. 光声信号的激发和传播满足以下方程[9−11]:

$$\nabla^2 p(\boldsymbol{r},t)-\frac{1}{c^2}\frac{\partial}{\partial t^2}p(\boldsymbol{r},t)=-p_0(\boldsymbol{r})\frac{\partial \tau(t)}{\partial t}, \quad (1)$$

其中$p(\boldsymbol{r},t)$代表在空间位置$\boldsymbol{r}$处、t时刻的声压; c是声速; $\tau(t)$是激光脉冲的时间包络; $p_0(\boldsymbol{r})$是光声效应产生的初始声压分布, 其正比于Grüneisen系数$\Gamma(\boldsymbol{r})$和光吸收系数$A(\boldsymbol{r})$, 即$p_0(\boldsymbol{r})=\Gamma(\boldsymbol{r})A(\boldsymbol{r})$. 布置在生物组织外部的超声换能器或换能器阵列可以有效地接收生物组织内部发出的光声信号, 光声信号中包含了相位与幅度两个方面的基本信息. 通过分析信号的相位延迟, 可以计算出声源位置; 根据信号幅值, 可以反推出声源的初始声压及声源处光吸收系数的相对大小, 从而重构出生物组织的断层或3D图像. 光声成像根据其具体的实现方案可分为光声断层成像(photoacoustic tomography, PAT), 和光声显微镜(photoacoustic microscopy, PAM)两大类.

典型的光声断层成像系统如图1 (a)所示[12]. 光声断层成像系统使用非聚焦激光照射成像样品来产生光声信号, 并利用非聚焦或线聚焦超声换能器接收光声信号, 通过单个超声换能器机械扫描方式或者多单元超声换能器阵列获取包围被成像区域的闭合曲线或曲面S_0上的光声信号, 随后通过求解光声传播逆问题来重构光声图像. 假设在空间位置$\boldsymbol{r}_0$处的光声信号为$p(\boldsymbol{r}_0,t')$, 其中$t'=ct$, 据此可以用如下方程反演光声效应在组织中激发的初始光声声压的空间分布[13]

$$p_0(\boldsymbol{r})=\int_{S_0}[2p(\boldsymbol{r}_0,t')-2t'\partial p(\boldsymbol{r}_0,t')/\partial t']\,\mathrm{d}\Omega_0 /\Omega_0|_{t'=|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0|}, \quad (2)$$

其中Ω_0是闭合曲面S_0包围区域内的点相对曲面S_0的立体角. 光声断层成像的图像重构依赖于特定的图像重构算法, 目前常用的重构算法包括反投影法[13]、拉东变换[14]、傅里叶变换算法[15]、时间反转法等[16,17]等.

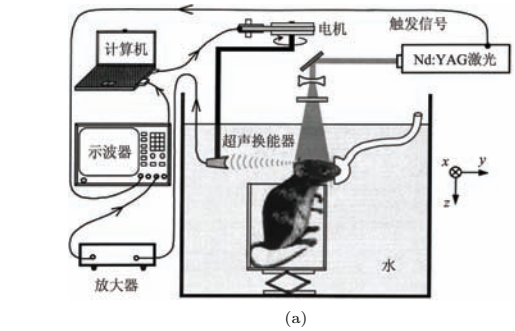


图1 光声成像典型实现方案 (a) 光声断层成像[12]; (b) 光声显微镜[18]

Fig. 1. Typical implementation schemes of PAI. (a) Photoacoustic tomography[12]; (b) photoacoustic microscopy[18].

光声断层成像的空间分辨率及其成像深度取决于超声换能器的工作频率. 光声断层成像系统的侧向分辨率为 $R_{\mathrm{L}} = 0.71c/(\mathrm{NA_c}f_0)$, 其中 c 是声速, f_0 是换能器的中心频率, $\mathrm{NA_c}$ 是超声换能器的数值孔径. 系统的轴向分辨率为 $R_{\mathrm{A}} = 0.88c/\Delta f$, 其中 Δf 为换能器的带宽. 光声断层成像的成像深度主要受制于声波传播的衰减特性.

光声显微镜成像系统或者采用聚焦激光激发光声信号, 或者使用球聚焦超声换能器捕捉光声信号, 或者两者同时采用, 典型的光声显微镜如图 1 (b) 所示 [18]. 光声显微镜采用逐点扫描的方式获得图像, 因而, 光声显微镜并不需要特定的图像重构算法. 由于光声显微镜在扫描平面内的分辨率取决于光学焦点或者声学焦点的大小, 光声显微镜又可以细分为光学分辨率光声显微镜 (optical resolution PAM, OR-PAM) 和声学分辨率光声显微镜 (acoustical resolution PAM, AR-PAM) 两种类型. 当光声显微镜的聚焦激光焦斑小于聚焦超声焦斑时, 称之为光学分辨率光声显微镜, 反之, 称其为声学分辨率光声显微镜.

光学分辨率光声显微镜使用聚焦激光激发光声信号, 聚焦或非聚焦超声换能器一般采用与光学透镜共焦的布置方式, 以此获得最大探测灵敏度. 光学分辨率光声显微镜的轴向分辨率由超声换能器的带宽 Δf 决定, 即 $0.88c/\Delta f$ [5]; 其侧向分辨率由激光波长 λ_{opt} 和光学透镜的数值孔径 NA 决定, 即 $0.51\lambda_{\mathrm{opt}}/\mathrm{NA}$. 声学分辨率光声显微镜的轴向分辨率依然由 $0.88c/\Delta f$ 确定, 侧向分辨率则取决于 $0.71cl/(f_0 \cdot \mathrm{NA_c}/2)$, 其中 $\mathrm{NA_c}$ 是超声换能器的数值孔径, l 是超声换能器焦距 [5].

光声内窥镜 (photoacoustic endoscope, PAE) 是一种经过特殊设计用于检查人体内部器官的微型光声显微镜 [19]. 与目前临床医学中使用的各种内窥镜相比, 光声内窥镜除能提供相同的空间分辨率外, 还能提供丰富的功能性信息. 由于光声内窥镜在对体内管腔 (例如食道、肠道、血管等) 的检查方面拥有巨大的优势, 因此近年来得到了极大的关注 [3,19].

3 多参量的光声图像

光声成像的优势不仅在于其能提供深层组织的高分辨率图像, 更重要的是它能够利用多种成像参量进行多尺度成像, 从而揭示丰富的生物体结构和功能信息.

定性化学参量成像. 组织的光吸收系数与其化学成分和生理功能密切相关. 因此, 利用组织中不同化学成分对特定波长电磁波的选择性吸收, 选取合适的激发电磁波的波长, 光声成像可以选择性地提供对组织中特定化学成分进行成像, 从而提供生物系统解剖、功能、代谢, 分子、基因过程的丰富生物信息. 例如, DNA 和 RNA 对紫外线有着强烈的吸收, 因此使用紫外线作为激发光源可以获得细胞核的高对比度图像 [20]. 由于细胞核形态的异常往往意味着癌症细胞中 DNA 复制的障碍, 因此, 细胞核形态的光声成像能够为癌症的早期诊断提供有价值的信息. 血红蛋白对可见光频段的电磁波有着强烈的吸收, 因此, 使用可见光作为激发源, 光声成像可以获得血液循环系统的高对比影像, 如图 2 (a) 所示 [21]. 而水和油脂则对微波段和近红外段电磁波的有着较强的吸收, 采用微波或近红外激光作为照射光源, 可以有效地检测生物体中水或者油脂的

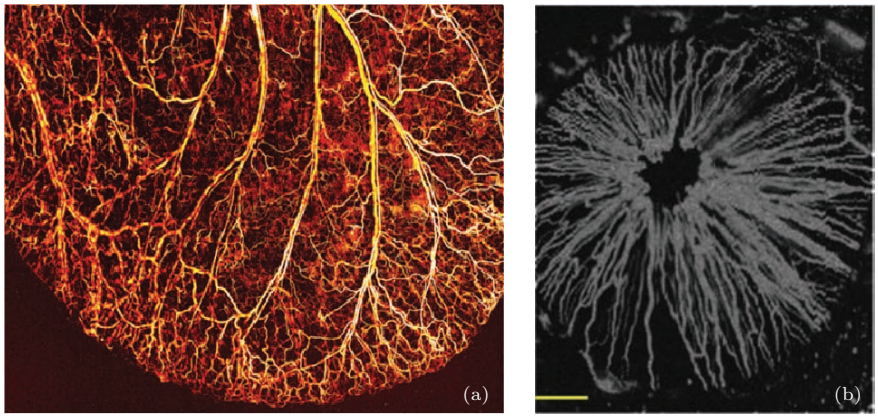


图 2 光声化学参量成像 (a) 小鼠耳部微血管循环系统光声图像 [21]; (b) 小鼠虹膜光声图像 [24]

Fig. 2. PA images presenting the chemical information of biological tissues. (a) Vasculature structure in a mouse ear [21]; (b) mouse iris [24].

异常聚集[22,23]. 使用532 nm激光作为激发源的光声/超声双模成像系统, 可以对小鼠虹膜血管、眼底血管以及黑色素上皮层进行清晰成像, 获得眼部组织高分辨率三维空间结构, 并实现了两种模态的精确融合, 如图2 (b)所示[24]. 此外, 一种基于532 nm激光的反射式光声显微系统, 实现了320 nm的空间分辨率, 能够对活体组织微血管, 毛细血管中单个红细胞进行高精度的无外源标记成像, 其有望为探索肿瘤血管生成机理及开发针对血管的抗肿瘤治疗策略提供新的技术手段[25].

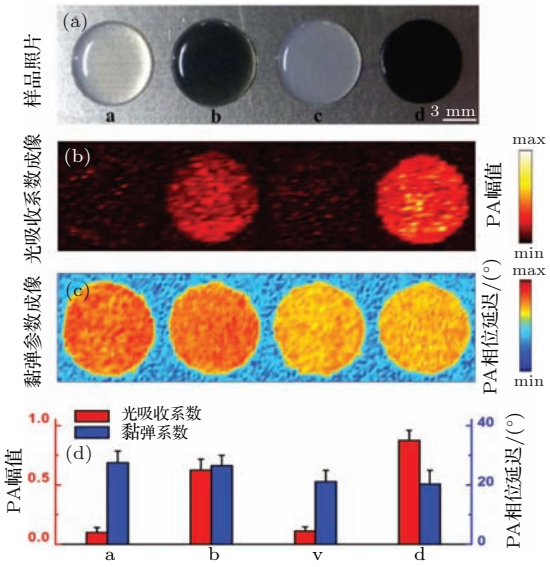


图3 光声黏弹性成像[30] (a) 样品照片; (b) 光吸收参数图像; (c) 黏弹参数图像; (d) 每个样品光声信号的平均信号幅度和平均信号相位延迟

Fig. 3. Viscoelasticity imaging based on photoacoutic measurement[30]. (a) Photograph of the samples; (b) optial absorption image; (c) viscoelasticity image of the tissuemimicking phantoms; (d) the averaged amplitude and phase delay of the PA signal from each phantom.

定量化学参量成像. 由于组织中的每种化学成分都对应着特定的光吸收特性, 可以采用多波长激光照射组织, 并通过光声成像获得组织的光吸收谱信息, 进而可以定量地分析生物组织的化学组份的溶度. 血红蛋白具有氧合血红蛋白与脱氧血红蛋白两种形式, 它们对不同波长的电磁波有着不同的吸收特性, 利用双波长光声成像系统对活体生物组织进行成像, 不仅可以得到该区域血红蛋白总含量, 还可得到氧合血红蛋白与脱氧血红蛋白的相对含量, 进而可以计算出血氧饱和度信息, 进而从光声影像中区分出动脉和静脉系统[21]. 由于血红蛋白是最主要的氧载体, 它与生物体的新陈代谢过程密切相关, 血红蛋白的光声成像可以灵敏地反映生物体的新陈代谢以及与之有关的生理功能信息, 这对研究肿瘤[26], 脑功能[27]及皮肤疾病[28], 有着重要的医学意义.

黏弹参量成像. 光声成像也可以无损地检测生物组织的黏弹特性. 采用幅度调制的连续激光照射生物样本, 其激发的光声信号强度正比于光吸收系数, 而光声信号相位则与组织的黏弹参数有关, 分别通过分析光声信号的强度和相位可以同时获取被成像区域相对光吸收系数和黏弹参数[29,30]. 如图3所示[30], 光声成像可以同时反映样本的光学吸收特性和黏弹特性. 相对于光吸收特性, 组织的黏弹特性从组织力学的角度反映了组织的生理功能特性, 如血液等体液的黏稠度、肿瘤组织的硬度, 因此, 通过光声成像同时获取组织的光学参量和生物力学参数, 可以为组织病变提供更加可靠的特异性成像, 从而为诸如肿瘤诊断、心血管疾病的早期预防等生物医学检测提供更为可靠的影像学信息.

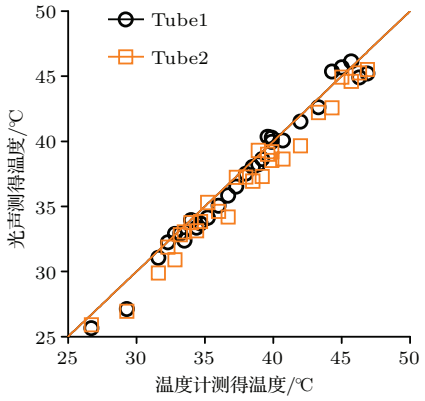


图4 采用光声方法测量深层组织的绝对温度[32] 光声方法测得的绝对温度与温度计测量结果一致

Fig. 4. Photoacoustic measurement of absolute temperature in deep tissue[32]. Absolute temperatures measured at the top and bottom tubes as a function of the thermometer readings.

温度参量成像. 光声成像还可以灵敏地反映组织中的温度分布. 由于光声信号强度不仅正比于光吸收系数, 还正比于媒质的Grüneisen系数. 因此, 光声成像也可以利用Grüneisen系数作为成像参数. 由于Grüneisen系数会随着媒质温度的升高而升高, 因此利用Grüneisen 系数作为成像参数的光声图像, 可以对热疗过程的温度变化实现非侵入的实时监测. 实验表明媒质温度每升高1°, Grüneisen系数的增大会导致初始光声声压升高大约5%, 利用光声成像对温度进行检测, 灵敏度已经可以达到0.16°C[31−33]. 如图4所示[32], 采用光声成像的方法可以非侵入地准确测得组织中的绝对温度值.

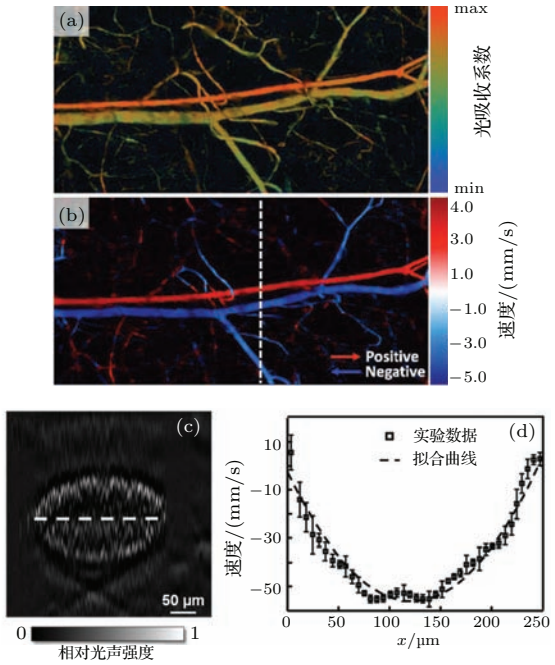


图 5 光声速度成像 [34,35] (a) 血管网络的光声幅度图像 [34]; (b) 血管网络的光声多普勒速度成像 [34]; (c) 实验所用微管的界面影像 [35]; (d) 微管中沿 x 轴, 即图 (c) 中虚线的流速分布 [35]

Fig. 5. Flow velocity measurement based on PAI system [34−35]. (a) Optial absorption image of blood flow in a mouse ear [34]; (b) velocity image of (a) [34]; (c) cross-sectional image of the microtube [35]; (d) flow velocity profile along the x axis highlighted by the dashed-line in panel (c) [35].

速度参量成像. 光声成像还可以利用光声多普勒效应或者通过对光声信号进行相关性分析来获取组织中的血流速度分布信息. 光声源的运动会导致光声信号的频率偏移, 即所谓的光声多普勒效应. 通过检测来自运动目标的光声信号的多普勒频移, 可以推测成像目标的运动速度, 利用该原理, 可以实现对血流速度的精细成像 [34]. 如图 5 (a), (b) 所示, 利用光声多普勒效应测量获得了毛细血管中的血流速度分布图像 [34]. 此外, 通过分析运动目标产生的各帧光声信号的相关性可以推测出低速流体的速度信息, 图 5 (c), (d) 是采用光声成像测量获得的毛细管中的流体的绝对速度分布 [35].

声学功率谱参量成像. 利用光声信号的声学功率谱参数作为成像参数, 光声成像还可以同时揭示组织的亚波长微结构特性. 光声信号的声学功率谱特性与细胞形态 [36,37] 以及细胞分布聚集特性密切相关 [38], 因此, 利用光声信号的声学功率谱特性可以用来快速量化单个红细胞的形态特性 [36]、鉴别癌细胞 [37]、以及监测早期血栓的形成 [38]. 进一步的理论分析和系统的实验研究表明, 对一个窄带低频光声成像系统获得的光声信号进行频谱分析, 并利用频谱斜率作为成像参数, 可以有效地对组织深处亚波长尺寸微结构进行定征 [39,40], 如图 6 所示 [39]. 光声功率谱斜率与组织内微结构的尺寸存

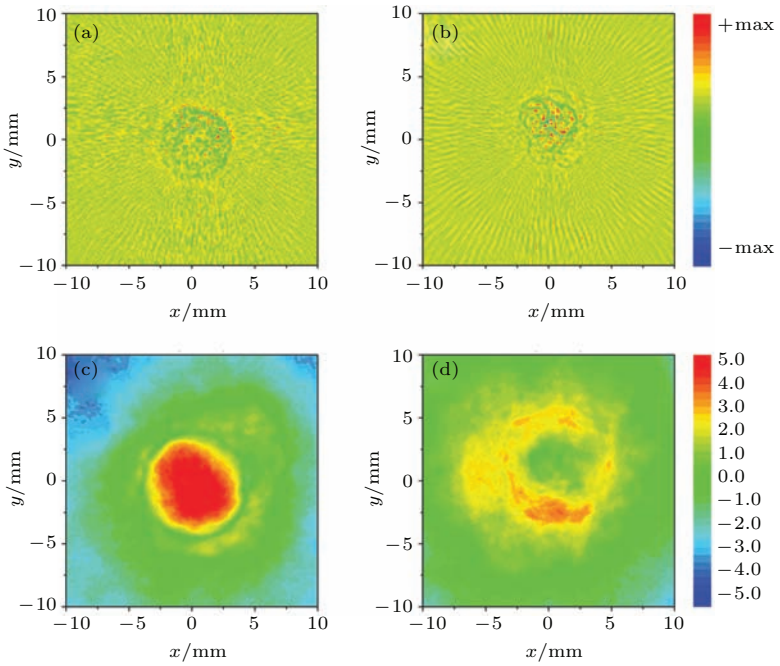


图 6 频谱参数光声成像 [39] (a), (b) 含 49 μm 颗粒和含 199 μm 颗粒样品的光声幅度图像; (c), (d) 含 49 μm 颗粒和含 199 μm 颗粒样品的光声频谱图像

Fig. 6. PAI based on spectral parameter [39]. (a) and (b), Optical absorption images of phantoms containing 49 μm and 199 μm microspheres, respectively; (c) and (d) PA spectral parameter images corresponding to (a) and (b), respectively.

在确定性对应关系, 因此采用功率谱匹配法可对浑浊媒质中随机分布的微结构实现定量分析[41], 如图7所示[41]. 由于微米量级的微结构在生物组织中普遍存在, 例如黑素瘤, 微钙化斑点, 红细胞等等, 因此, 光声信号的频谱参数成像可在组织微结构特性层面为相关的医学诊断提供有价值的生理信息.

物化谱参量成像. 将光声信号的光学吸收谱分析和声学功率谱分析有机结合起来, 可以更加有效地对组织的物理化学特性进行研究, 这种分析方法称为物化谱 (physio-chemical spectrum) 分析[42]. 这种分析方法, 采用一系列不同波长的激光脉冲对生物组织进行照射, 得到一个携带组织化学成分信息的一维光吸收谱; 随后, 对每一个波长激发的光声信号的声学功率谱进行分析, 可以得到一个携带组织微结构信息的一维功率谱; 最后, 将两者在一个二维参数平面中结合起来, 便得到了二维的物理化学谱, 如图8所示[42]. 物化谱同时展现了组织的化学成分特性和微结构特性. 光声物化谱可为每种不同类型的生物组织贴上一个特异化的标签, 从而可以更加准确地检查组织的生理病理变化, 如脂肪肝筛查, 肝脏纤维化检测等等[42].

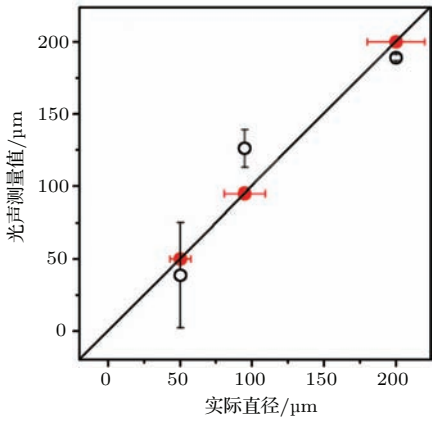


图7 光声频谱成像定量测量亚波长颗粒直径[41] (空心圆圈: 测量值; 实心圆点: 真实值)

Fig. 7. PA power spectrum measured subwavelength particle diameters (empty circles) against actual diameters (solid circles)[41].

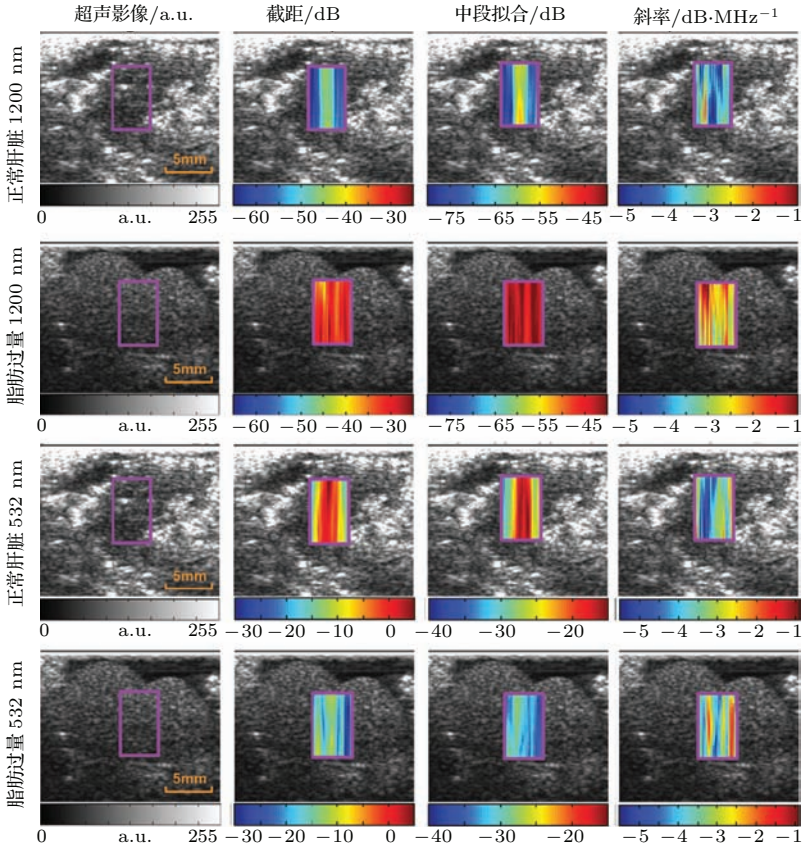


图8 光声物化谱成像. 使用1200 nm和532 nm激光分别对正常肝脏和脂肪过量肝脏进行照射得到的光声信号频谱分析图, 分析参量依次为截距、中段拟合、斜率, 从图中可见正常肝脏和脂肪过量肝脏的频谱图存在明显差异[42]

Fig. 8. Pixelwise parameters (intercept, midband fit, and slope) of typical sample specimen (fatty and normal livers) at 1200 nm and 532 nm. At 1200 nm, normal liver shows lower intercept, midband-fit, and slope values compared with fatty liver. At 532 nm, normal liver shows higher intercept and midband-fit values but lower slope values compared with fatty liver[42].

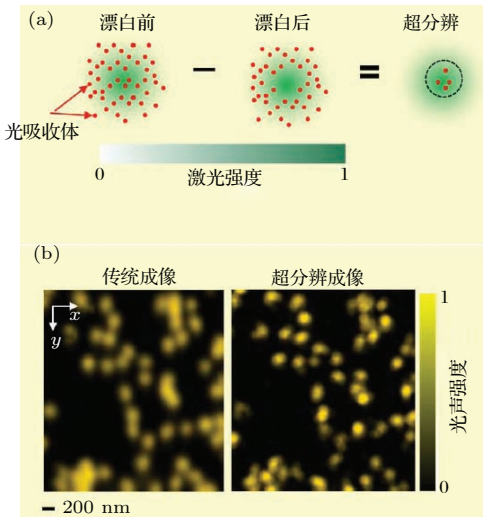


图 9 基于光漂白效应的光声超分辨成像 (a) 成像基本原理: 第一次激光照射对照射区域中心的漂白效果强于照射区域的边缘, 致使第二次激光照射产生的光声效应主要来自边缘区域的光吸收体, 对两次照射得到的信号做差分处理, 可得到一个小于光照射面积的等效激发区域, 从而实现超分辨; (b) 金纳米颗粒的传统光声图像与超分辨光声图像对比 [45]

Fig. 9. PA super-resolution imaging based on photobleaching. (a) Super resolution PA microscopy based on the photobleaching rate dependence on the local excitation intensity. The first excitation bleaches the center part of the illuminated region more than the periphery, leaving an imprint in the sample. The differential signal between the before- (left panel) and after-bleaching (middle panel) images results in a smaller effective excitation size and thus a resolution enhancement, as shown by the dashed circle in the right panel; (b) super resolution imaging of gold nanoparticles with enhanced lateral resolution of 80 nm [45].

超分辨成像. 光声成像可以为我们提供毫米至纳米量级的空间分辨率, 同时具备 1—50 mm 的成像深度, 可以满足多种尺度的成像需求. 但是, 如何将分辨率突破光衍射极限, 一直是研究的难点和重点. 近年来, 人们在这一领域取得一系列进展. 一种方法是借助于显影剂: 借助金纳米颗粒的吸附作用, 使用 532 nm 光源的光声显微镜获得了 230 nm 的成像分辨率 [43]; 基于纳米泡沫对非线性光声信号的放大作用, 使用 532 nm 光源的光声显微镜获得了 100 nm 的成像分辨率 [44]. 另一种方法是基于光漂白效应的光声超分辨成像方案: 在光声信号的激发过程中采用双脉冲激发, 由于第一次脉冲的漂白作用, 第二次照射在同一区域的光脉冲激发的光声信号被偏置, 将两次脉冲激发的光声信号做差分处理后, 得到的信号主要来自被照区域的中心附近, 由于这一方法无需额外的造影剂, 因此可以这样说, 它实现了非侵入式的超分辨成像, 如图 9 所示 [45].

4 展 望

光声成像既具有声学方法对深层组织成像空间分辨率高的优点, 又具有光学方法成像对比度高、对组织功能信息敏感的优点. 光声成像能够同时从生物组织的生化成分、组织力学特性、血液流速分布、温度分布参数、微结构特性等多个方面提供有关生物系统的解剖、功能、代谢、分子、基因等多维度的丰富信息; 同时, 通过选择合适的成像模式和超声换能器工作频率, 光声成像可以提供毫米、微米、纳米量级的空间分辨率甚至可以实现突破衍射极限的超分辨成像, 其成像深度可以从 1—2 mm 提高到 50 mm, 这样的成像分辨率和成像深度能够满足从亚细胞结构、细胞、直到组织器官等多尺度的成像要求. 因此, 光声成像顺应了生物医学成像领域从宏观成像向微观成像、从结构成像向功能成像、从定性成像向定量成像、从单一参量成像向多参量成像的发展趋势, 它满足了生物医学领域对宏观形态学、微观形态学、生物代谢、直到基因成像等多方面的成像需求, 因而具有巨大的实际应用潜力.

光声成像目前仍有一些局限性急需突破, 尤其是涉及到的一些重要声学难题:

首先, 光声成像的理论基础是建立在生物组织具有相对均匀的声学特性这一重要前提条件之下, 这也决定了光声成像主要适用于光学特性不均匀, 而声学特性相对均匀的生物组织 [9]. 但是, 实际的生物组织总是具有非常复杂且非均匀的声学特性分布. 首先, 生物组织中普遍存在的骨骼、空穴等具有极大或者极小的声阻抗, 它们与软组织之间存在严重的声阻抗失配, 这会导致声传播强烈的散射、反射; 其次, 即使是不同的软组织, 其声学特性也存在着一定差异, 比如脂肪组织的声速约为 1440 m/s, 而肌肉组织的声速约为 1540 m/s. 因此, 对于具有非均匀声学特性的生物组织, 声速分布的不均匀会导致图像重构时光声信号传播距离的计算存在误差; 强烈的声散射会导致光声信号波形畸变甚至屏蔽掉部分直达光声信号; 组织的随机散射特性还会导致斑点噪声增强. 总之, 生物组织非均匀的声学特性会导致光声图像的畸变、位置偏差、对比度降低、甚至完全无法获得可辨识的影像. 因此, 生物组织中普遍存在的非均匀声学特性不仅可

能严重降低光声成像的图像质量, 更极大地限制了光声成像在生物医学领域的应用范围. 人们提出一系列的成像方案来解决这一难题, 例如, 将超声CT和光声成像相结合克服声速不均匀导致的图像质量下降[46], 利用统计算法[47]、相干系数优化[48]、全波迭代重构算法[49]、以及基于光声信号内在相关性的图像重构算法[50], 有效地提高了声速不均匀组织的光声成像精度. 此外, 时间反转[16,17]、虚拟换能器等[51]方法被用来改善有限视角以及散射环境中的光声成像质量. 然而, 上述方法或者需要知道组织声学特性的先验信息、或者只适用于一些较为简单的声学特性不均匀情况, 如弱散射、单次散射等. 因此声学特性不均匀组织的光声成像仍然有很多问题有待解决, 克服声学特性不均匀性对光声成像的影响, 将极大地拓展光声成像的应用范围.

其次, 目前的光声成像深度已经可达50—60 mm, 这一成像深度已经能满足小动物全身成像甚至部分临床医学成像的需求. 但是对更深层组织的成像, 光声成像仍有其局限性, 人们已经从多个方面做出了卓有成效的工作, 例如, 通过利用超短微波脉冲提高光声激发效率[6], 有效地提高了光声成像的成像深度和空间分辨率. 从声学角度而言, 光声信号是光声成像过程中信息的载体, 对它的正确检测是高质量成像的前提, 因此, 高性能超声换能器的研制也是提高光声成像成像深度、空间分辨率、图像质量的另一有效途径. 光声成像所需超声换能器的高性能主要体现在如下三个方面: 一方面是要求换能器具有高灵敏度, 高灵敏度意味着可以有效地检测到来自更深层组织的微弱信号, 从而提高成像深度; 高灵敏度也意味着可以降低电磁辐射能量, 从而进一步提高光声成像的安全性并拓宽应用领域. 另一方面是要求换能器频率高、频带宽. 无论是光声断层成像, 还是光声显微镜成像, 其成像分辨率都取决于接收到的光声信号的频率和带宽, 因此宽带高频超声换能器能够提供更丰富的影像细节. 其三, 针对光声成像系统自身特点的超声换能器匹配层优化设计是提高光声信号探测效率、提高成像分辨率、扩展成像区域的另一关键因素.

我们可以期待, 在不久的将来, 随着光声成像理论和成像系统的进一步完善, 光声成像凭借其不可代替的优越性, 将在从基础生命科学到临床医学等诸多领域都具有广阔的应用前景. 同时, 我们也可以期望, 光声成像在临床实践中, 可以为相关疾病的早期发现、正确诊断以及治疗方案制定、治疗过程引导和治疗效果评估等众多环节提供有价值的影像参考, 从而为改善人类的健康水平、提高生活质量做出重要贡献.

参考文献

[1] Wang L V, Hu S 2012 *Science* **335** 1458

[2] Zeng Z P, Xie W M, Zhang J Y, Li L, Chen S Q, Li Z F, Li H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 097801 (in Chinese) [曾志平, 谢文明, 张建英, 李莉, 陈树强, 李志芳, 李晖 2012 物理学报 **61** 097801]

[3] Chen B Z, Yi H, Yang J G, Chi Z H, Rong J, Hu B, Jiang H B 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 084204 (in Chinese) [陈炳章, 易航, 杨金戈, 迟子惠, 荣健胡兵, 蒋华北 2014 物理学报 **63** 084204]

[4] Wang L V 2009 *Nat. Photonics* **3** 503

[5] Li C, Wang L V 2009 *Phys. Med. Biol.* **54** R59

[6] Lou C, Yang S, Ji Z, Chen Q, Xing D 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 218101

[7] Culver J P, Ntziachristos V, Holboke M J, Yodh A G 2001 *Opt. Lett.* **26** 701

[8] Savage N 2013 *Nature* **502** S90

[9] Xu M, Wang L V 2006 *Rev. Sci. Instrum.* **77** 041101

[10] Calasso I G, Craig W, Diebold G J 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3550

[11] Diebold G J, Khan M I, Park S M 1990 *Science* **250** 101

[12] Wang X D, Pang Y J, Ku G, Xie X Y, Stoica G, Wang L V 2003 *Nat. Biotechnol.* **21** 803

[13] Xu M H, Wang L V 2005 *Phys. Rev. E* **71** 016706

[14] Haltmeier M, Scherzer O, Burgholzer P, Nuster R, Paltauf G 2007 *Math. Mod. Meth. Appl. S* **17** 635

[15] Köstli K P, Beard P C 2003 *Appl. Optics* **42** 1899

[16] Wu D, Tao C, Liu X J 2013 *Opt. Express* **21** 18061

[17] Wu D, Tao C, Liu X J 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 084702

[18] Zhang H F, Maslov K, Stoica G, Wang L V 2006 *Nat. Biotechnol.* **24** 848

[19] Yang J M, Favazza C, Chen R M, Yao J J, Cai X, Maslov K, Zhou Q F, Shung K K, Wang L V 2012 *Nat. Med.* **18** 1297

[20] Yao D K, Maslov K, Shung K K, Zhou Q, Wang L V 2010 *Opt. Lett.* **35** 4139

[21] Hu S, Maslov K, Wang L V 2011 *Opt. Lett.* **36** 1134

[22] Xu Z, Zhu Q, Wang L V 2011 *J. Biomed. Opt.* **16** 066020

[23] Xi L, Grobmyer S R, Wu L, Chen R M, Zhou G Y, Gutwein L G, Sun J J, Liao W J, Zhou Q F, Xie H K, Jiang H B 2012 *Opt. Express* **20** 8726

[24] Wu N, Ye S H, Ren Q S, Li C H 2014 *Opt. Lett.* **39** 2451

[25] Song W, Zheng W, Liu R M, Lin R Q, Huang H T, Gong X J, Yang S S, Zhang R, Song L 2014 *Biomed. Opt. Express* **5** 4235

[26] Huang G J, Si Z, Yang S H, Li C, Xing D 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 22575

[27] Ku G, Wang X D, Xie X Y, Stoica G, Wang L V 2005 *Appl. Optics* **44** 770

[28] Favazza C P, Cornelius L A, Wang L V 2011 *J. Biomed. Opt.* **16** 026004

[29] Gao G D, Yang S H, Xing D 2011 *Opt. Lett.* **36** 3341

[30] Zhao Y, Yang S H, Chen C G, Xing D 2014 *Opt. Lett.* **39** 2565
[31] Sethuraman S, Aglyamov S R, Smalling R W, Emelianov S Y 2008 *Ultrasound Med. Biol.* **34** 299
[32] Yao J J, Ke H X, Tai S, Zhou Y, Wang L V 2013 *Opt. Lett.* **38** 5228
[33] Wang B, Emelianov S 2011 *Biomed. Opt. Express* **2** 3072
[34] Yao J J, Maslov K, Shi Y F, Taber L, Wang L V 2010 *Opt. Lett.* **35** 1419
[35] Song W, Liu W Z, Zhang H F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 203501
[36] Strohm E M, Berndl E S L, Kolios M C 2013 *Biophys. J.* **105** 59
[37] Kumon R E, Deng C X, Wang X 2011 *Ultrasound Med. Biol.* **37** 834
[38] Saha R K, Kolios M C 2011 *J. Acoust. Soc. Am.* **129** 2935
[39] Yang Y Q, Wang S H, Tao C, Wang X D, Liu X J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 034105
[40] Xu G, Dar I A, Tao C, Liu X J, Deng C X, Wang X D 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 221102
[41] Wang S H, Tao C, Wang X D, Liu X J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 114102
[42] Xu G, Meng Z X, Lin J D, Yuan J, Carson P L, Joshi B, Wang X D 2014 *Radiology* **271** 248
[43] Rao B, Maslov K, Danielli A, Chen R M, Shung K K, Zhou Q F, Wang L V 2011 *Opt. Lett.* **36** 1137
[44] Nedosekin D A, Galanzha E I, Dervishi E, Biris A S, Zharov V P 2014 *Small* 10135
[45] Yao J Y, Wang L D, Li C Y, Zhang C, Wang L V 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 014302
[46] Jin X, Wang L V 2006 *Phys. Med. Biol.* **51** 6437
[47] Jose J, Willemink R G H, Steenbergen W, Slump C H, Leeuwen T G, Manohar S 2012 *Med. Phys.* **39** 7262
[48] Yoon C H, Kang J, Han S H, Yoo Y M, Song T K, Chang J H 2012 *Opt. Express* **20** 3082
[49] Huang C, Wang K, Nie L M, Wang L V 2013 *IEEE T. Med. Imaging* **32** 1097
[50] Zhang C, Wang Y Y 2008 *Phys. Med. Biol.* **53** 4971
[51] Wu D, Wang X D, Tao C, Liu X J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 244102

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Multi-parameter photoacoustic imaging and its application in biomedicine*

Yin Jie Tao Chao† Liu Xiao-Jun‡

(*MOE Key Laboratory of Modern Acoustics, Institute of Acoustics, Physical School, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 5 January 2015; revised manuscript received 2 March 2015)

Abstract

Photoacoustic imaging is a hybrid imaging technique based on the photoacoustic effect. As a non-invasive and non-ionizing modality, photoacoustic imaging takes the both merits of the conventional acoustic imaging and optical imaging. Firstly, the contrast of photoacoustic imaging primarily depends on the optical absorption. The unique optical spectra of atoms and molecules makes optical methods to be a widely used modality to probe the molecular and chemical information of biological tissue. Therefore, photoacoustic imaging has its inherent advantage in high-contrast functional and physiological imaging of biological tissue, as well as the optical imaging method. Secondly, photoacoustic imaging has the high spatial resolution in deep tissue in comparison with the pure optical imaging method. Since the strongly optical scattering in biological tissue, pure optical imaging method is difficult to obtain the high-resolution image in the tissue deeper than ∼1 mm. Whereas, acoustic wave suffers much less from scattering than optical wave, the acoustic scattering coefficient is about 2–3 orders of magnitude less than the optical scattering coefficient. Photoacoustic imaging can achieve a fine resolution in deep tissue, which equivalent to 1/200 of the imaging depth. Thirdly, non-ionizing radiation used for photoacoustic imaging is much safer than X-ray. Moreover, the low-temperature rises make photoacoustic imaging be safely used in live tissue. A laser-induced temperature rise of 1 mK yields an initial pressure of ∼800 Pa in soft tissue. Such a sound pressure level has reached the sensitivities of typical ultrasonic transducers. Fourthly, photoacoustic imaging has the ability of extracting multiple contrasts, including biochemical parameter, biomechanical parameter, blood velocity distribution, tissue temperature, and microstructure information. Photoacoustic imaging can capture more specific and reliable information about the tissue structure, function, metabolism, molecule, and gene. As a result, photoacoustic imaging has become one of the fastest growing biomedical imaging techniques in the past decade.

In this review, we will explain photoacoustic effect and the principle of photoacoustic imaging. Then, we introduce the two classical photoacoustic imaging schemes, including photoacoustic tomography and photoacoustic microscopy. Their main specifications, such as resolution, are also presents. We review the ability of photoacoustic imaging in extracting multiple contrasts and discuss their biomedicine applications. In addition, we also introduce the remarkable breakthroughs in super-resolution photoacoustic imaging. Finally, we look the further development and the limitations of photoacoustic imaging.

Keywords: photoacoustic, tomography, microscopy, multi-parameter

PACS: 81.70.Cv, 43.35.+d **DOI:** 10.7498/aps.64.098102

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB921504), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11422439, 11274171, 11274167), and SRFDP (Grant No. 20120091110001).

† Corresponding author. E-mail: taochao@nju.edu.cn;

‡ Corresponding author. E-mail: liuxiaojun@nju.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

金属微结构纳米线中等离激元传播和分光特性

徐地虎　胡青　彭茹雯　周昱　王牧

Plasmonic propagation and spectral splitting in nanostructured metal wires

Xu Di-Hu　Hu Qing　Peng Ru-Wen　Zhou Yu　Wang Mu

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 097803 (2015)　DOI: 10.7498/aps.64.097803
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097803
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

Au 的金属颗粒对二硫化钼发光增强
PL enhancement of MoS_2 by Au nanoparticles
物理学报.2014, 63(21): 217802　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217802

内嵌圆饼空心方形银纳米结构的光学性质
Optical properties of silver hollow square embedded disk nanostructures
物理学报.2014, 63(10): 107803　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.107803

超小间距纳米柱阵列中的谐振调制
Tuning surface plasmons in nanorod arrays with ultrasmall spacing
物理学报.2013, 62(23): 237806　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.237806

纳米表面二维周期半圆凹槽增强硅薄膜太阳能电池光吸收
Nano surface two-dimensional periodic half-round grooves enhanced light absorption in silicon film solar cell
物理学报.2013, 62(16): 167801　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167801

金纳米球壳表面等离激元共振波长调谐特性研究
Tunable properties of localized surface plasmon resonance wavelength of gold nanoshell
物理学报.2013, 62(3): 037805　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.037805

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

金属微结构纳米线中等离激元传播和分光特性*

徐地虎[1)] 胡青[1)2)] 彭茹雯[1)†] 周昱[1)] 王牧[1)]

1) (南京大学物理学院和固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

2) (Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, USA)

(2015 年 2 月 5 日收到; 2015 年 4 月 16 日收到修改稿)

本文从理论和实验两方面探讨了具有微结构的金属纳米线系统中表面等离激元传播规律和分光特性. 我们由麦克斯韦方程组出发, 利用严格耦合波近似和有限元差分等方法首先从理论上给出了金属纳米线系统中等离激元的色散关系和能带特征, 然后基于微结构的银纳米线及其等离激元能带结构, 设计并制备出等离激元分光原型器件, 实验展示其将不同频率的光在微小空间分离的特性. 该研究结果是我们前期相关工作的延续和补充, 可应用于构造多功能集成的光子芯片和新型亚波长光电材料和器件.

关键词: 表面等离激元学, 微结构金属纳米线, 光谱分离

PACS: 78.67.–n, 68.65.–k, 42.70.Qs, 42.79.–e **DOI:** 10.7498/aps.64.097803

1 引 言

表面等离激元是光与金属中自由电子之间相互作用而形成的局域在金属与介质界面的电磁模式[1,2], 具有局域电场增强、亚波长尺度上的能量局域以及传播对表面结构敏感等特性, 吸引了人们很大的研究兴趣. 目前与表面等离激元相关的许多物理现象已经被研究, 如异常光学透射[3−7]、表面荧光拉曼增强[8−10]、亚波长成像[11,12]、电磁感应透明[13−15]、偏振转换和完美吸收[16−22]等; 此外, 人们也开展了等离激元的调控与应用方面的研究, 如等离激元传播调制[23,24]、等离激元纳米天线[25−27]、纳米激光[28,29]、金属宽带透明[30−37]、光探测[38,39]等. 表面等离激元因其独特的物理性质被认为极有可能成为未来光通讯的信息载体.

近年来人们正致力于研制功能集成的纳米光子材料和器件, 由于表面等离激元波长较短并且能量局域性好等特点, 等离激元型光子材料和器件很受重视. 人们已提出的等离激元器件包括等离激元传输线[40,41]、逻辑门[42−44]、波分复用器[45−47]、等离激元光束聚焦与波形控制器[48−50]、等离激元光源[28,51]以及最近提出的等离激元分光器[52]等. 这些器件的设计思路大多以表面等离激元的传播为基础, 因此等离激元的传播特性和相关波导设计很受关注, 目前人们发展出的等离激元波导包括金属-介质结构、金属-介质-金属结构、介质-金属-介质等基本构型[53,54], 以及由这些基本构型拓展的介质加载 (dielectric-loaded) 型结构[55,56]、金属V形槽和脊形结构[57,58]、金属-低折射率介质-高折射率介质结构 (hybrid plasmonic waveguide)[59,60], 以及金属 (半导体) 纳米线结构等[42,43,61−65]. 其中, 由化学方法制备得到的纳米线具有很多有趣的特性, 例如单晶材料大大降低传输损耗[66]、优良的柱形结构支持多种局域模式 (如回音壁模式 (Whispering Gallery mode)[67,68]、局域杂化模式 (localized hybrid mode) 的传播[28,29]), 等等.

在本文中, 我们研究具有微结构的金属纳米线系统中表面等离激元传播规律和分光特性. 我们首先探讨表面光滑的金属纳米线 (如银纳米线) 系统中等离激元传播, 给出这类结构作为等离激元波导

* 国家自然科学基金 (批准号: 11034005, 61475070, 11474157) 和国家重大科学研究计划 (批准号: 2012CB921502) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: rwpeng@nju.edu.cn

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

的性能, 分析该系统中影响等离激元传播的因素, 如衬底材料、纳米线几何尺寸等; 然后, 我们在银纳米线中再引入周期纳米结构, 通过纳米结构中等离激元能带来调控该系统中等离激元的传播, 进而利用微结构的金属纳米线实现空间分光性能, 从理论和实验两方面展示不同频率的光在微小空间分离的特性. 实验中我们用硅片作为纳米线的衬底, 使得该纳米线系统与半导体工艺相兼容, 为纳米线等离激元器件的实用化提供可能性. 该研究结果是我们前期相关工作[52]的延续和补充, 可应用于构造多功能集成的光子芯片和新型亚波长光电材料和器件.

2 理论模型和等离激元色散关系

纳米线系统中电磁场传播遵循麦克斯韦方程, 在柱坐标系 $(\rho,\ \theta,\ z)$ 中电磁场满足如下亥姆霍兹方程[69]:

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial\psi}{\partial\rho}\right)+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\omega^2\varepsilon\mu\psi=0, \quad (1)$$

其中 ψ 为电磁场分量, ε, μ 分别为介质的介电常数和磁导率. 通过分离变量求解满足自然周期条件的本征方程, 得到沿圆柱轴向传播的电磁场分量

$$\begin{aligned}&\psi_z(z,r,\theta)\\&=[aA_{\rm m}(kr)+bB_{\rm m}(kr)]\left(c_1\,{\rm e}^{{\rm i}m\theta}+c_2\,{\rm e}^{-{\rm i}m\theta}\right)\\&\quad\times\,{\rm e}^{{\rm i}(\omega t-k_z z)},\end{aligned} \quad (2)$$

其 ψ_z 代表 E_z 或 H_z, $A_{\rm m}$ 和 $B_{\rm m}$ 代表第 m 阶 Bessel 函数, k 是横向波矢, k_z 是轴向波矢, 它们满足关系 $k=\sqrt{(n\omega/c)^2-k_z^2}$. 其他场分量 $E_{\rm r}$, E_θ, $H_{\rm r}$, H_θ 可以用 E_z 和 H_z 表示如下:

$$E_{\rm r}=\frac{{\rm i}k_z}{(\omega/c)^2n^2-k_z^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}E_z+\frac{\omega\mu_0}{k_z}\frac{\partial}{r\partial\theta}H_z\right), \quad (3)$$

$$E_\theta=\frac{{\rm i}k_z}{(\omega/c)^2n^2-k_z^2}\left(-\frac{\omega\mu_0}{k_z}\frac{\partial}{\partial r}H_z+\frac{\partial}{r\partial\theta}E_z\right), \quad (4)$$

$$H_{\rm r}=\frac{{\rm i}k_z}{(\omega/c)^2n^2-k_z^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}H_z-\frac{\omega\varepsilon_0n^2}{k_z}\frac{\partial}{r\partial\theta}E_z\right), \quad (5)$$

$$H_\theta=\frac{{\rm i}k_z}{(\omega/c)^2n^2-k_z^2}\left(\frac{\omega\varepsilon_0n^2}{k_z}\frac{\partial}{\partial r}E_z+\frac{\partial}{r\partial\theta}H_z\right). \quad (6)$$

假定金属纳米线半径为 r, 介电常数为 $\varepsilon_1({\rm Re}[\varepsilon_1]<0)$, 周围介质的介电常数为 ε_2. 利用界面 $(r=R)$ 上 E_z 和 H_θ 连续的边界条件, 我们可以得到金属纳米线中的零阶等离激元 (基模) 色散关系:

$$\frac{\varepsilon_1}{k_1}\frac{I_1(k_1r)}{I_0(k_1r)}+\frac{\varepsilon_2}{k_2}\frac{K_1(k_2r)}{K_0(k_2r)}=0, \quad (7)$$

其中 $I_0(I_1)$, $K_0(K_1)$ 分别为零阶 (一阶) 虚宗量第一类, 第二类贝塞尔函数. $k_{1,2}=\sqrt{k_{\rm sp}^2-\varepsilon_{1,2}k_0^2}$, $k_{\rm sp}$ 为等离激元波矢.

3 数值计算和等离激元传播性质分析

3.1 表面光滑的金属纳米线系统

在真实系统中金属纳米线放置于衬底上, 衬底的存在将打破纳米线基模呈轴对称的电场分布, 从而改变等离激元色散关系. 衬底对纳米线中等离激元传播模式的影响可以采用耦合模式理论来处理, 利用二维矩阵来描述模式间的杂化过程. 我们利用严格耦合波理论 (RCWA)[70] 并借助有限元方法 (FEM, Comsol3.5 a) 及有限时域差分方法 (FDTD, Lumerical 8.0.1) 研究了硅基银纳米线中等离激元色散关系和传播性质, 计算中使用洛伦兹多项式拟合的银介电常数[71]以及硅介电常数[72]. 图 1 (a) 中所示为硅片上不同直径纳米线表面的最低阶等离激元模式 (波矢实部与频率的关系) 以及平面银-空气界面上的等离激元模式 (该模式由 FEM 方法求得, 以下简称平面模式). 经对比可看出, 硅基纳米线上的最低阶模式 (基模) 与平面模式有类似的线型, 均为光锥线以下的倏逝波. 同频率下纳米线模式具有比平面模式更大的波矢, 并且随着纳米线直径减小, 波矢数值增大, 表明纳米线上的等离激元比平面模式具有更高的动量及更短的波长, 因而具有更好的光场局域能力, 由此可见银纳米线作为亚波长波导比平面结构更有优势. 然而, 较大的波矢意味着激发等离激元时所需补偿的动量更大, 使得在实验上将自由空间的光耦合成等离激元较为困难. 我们计算了银与不同折射率衬底界面及直径为 260 nm 纳米线上的等离激元模式 (见图 1 (b)). 从图中曲线可知, 平面情形中介质的折射率影响等离激元色散关系 (黑色曲线所示), 表现为同一频率下等离激元波矢 $(k_{\rm sp})$ 随介质折射率增加而增加, 因而其波长减小. 由于 $\beta^2+k_\perp^2=\varepsilon k_0^2$, $\beta>k_0$,($k_\perp$ 为垂直于等离激元传输的横向波矢), 高介质折射率使得光场局域在更靠近界面的空间. 另一方面,

随着衬底折射率的增大, 波矢虚部 (红色曲线所示) 增大, 由传播长度 $L = 1/2\mathrm{Im}\{\beta\}$ 可知, 等离激元传播距离减小. 与平面情形相比, 银纳米线中等离激元模式的波矢实部与虚部更大, 因而纳米线结构能传播更短波长的等离激元且具有更好的光场局域性 [73], 有利于设计更小尺寸的光学器件.

为了进一步了解金属纳米线中等离激元模式特点, 我们用 FDTD 方法计算了该纳米线系统中电磁场分布. 计算系统为放置于半空间无限大硅片上的两银纳米线, 纳米线长度均 10 μm 但直径分别为 260 nm 和 170 nm. 为使模拟结果尽可能接近真实, 设置激发光为垂直于纳米线轴向入射高斯光. 高斯光束腰为 1.5 μm、聚焦面积为 1 μm, 偏振方向沿纳米线轴向. 模拟结果如图 1 (c) 和 (d) 所示, 电场不再沿纳米线表面对称分布, 一部分分布在衬底以上空间纳米线表面区域, 一部分分布在银纳米线与衬底之间. 这种模式是银纳米线基模在衬底影响下的杂化模式, 也是硅基-金属纳米线系统中等离激元传播的主要模式 [52].

金属纳米线系统中等离激元杂化模式的传播性质可以由传播长度、模式有效折射率和模式面积等物理量来表征. 它们的定义分别为: 传播长度即

$$L = 1/2\mathrm{Im}\{\beta\}; \tag{8}$$

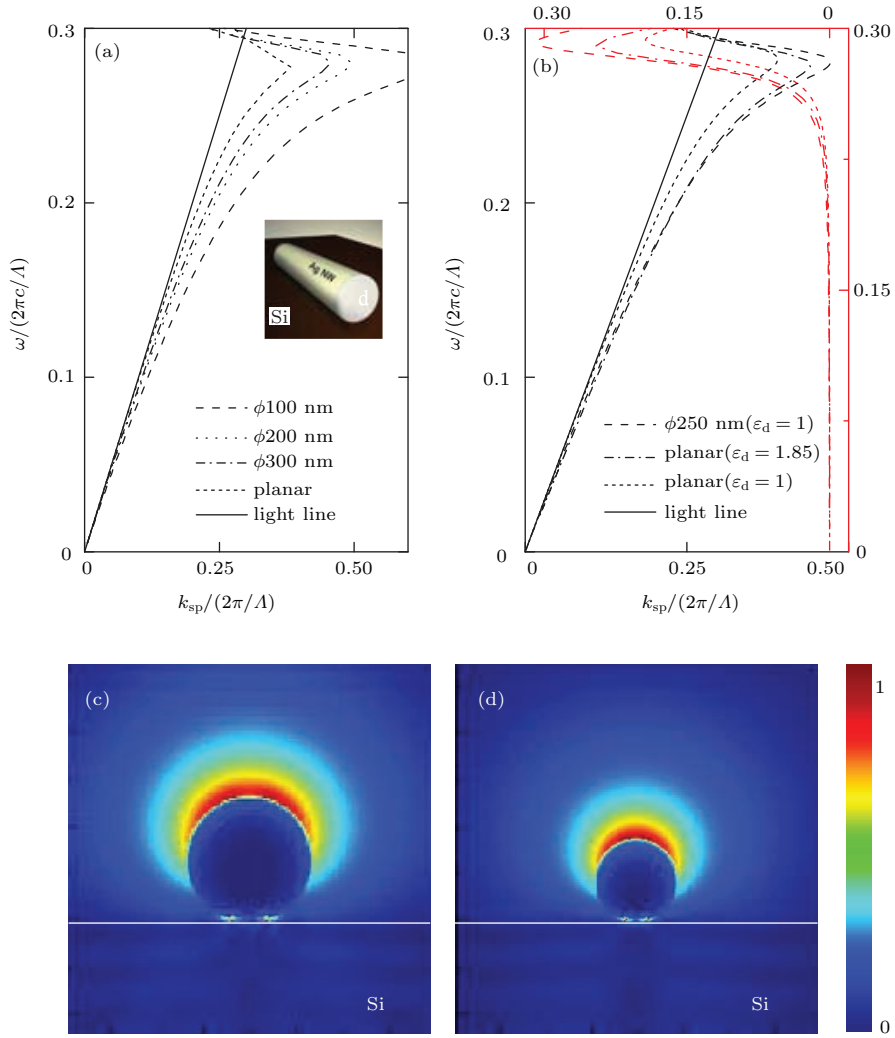


图 1 (a) 硅片上不同直径银纳米线以及银平面上等离激元色散关系; (b) 在不同衬底上以及银平面上的等离激元色散关系, 其中黑线对应的是波矢实部与频率之间的关系, 红线对应为波矢虚部与频率之间的关系; 硅片上直径分别为 (c) $\phi = 260$ nm 和 (d) $\phi = 170$ nm 的银纳米线中基模电场分布. 本图部分引自文献 [52] 的补充材料

Fig. 1. (a) The dispersion relationship of surface plasmon polaritons on silver nanowires with different diameters and on flat silver film; (b) the dispersion relationship of silver nanowires with diameter $\phi = 250$ nm on different substrate; electric field distribution of fundamental mode for silver nanowire on silicon substrate with diameter (c) $\phi = 260$ nm and (d) $\phi = 170$ nm, respectively. Partially adapted from the supplementary of Ref. [52].

模式有效折射率即

$$n_{\rm eff} = \beta/k_0; \tag{9}$$

以及有效模式面积即

$$A = A_{\rm m}/A_0. \tag{10}$$

其中 β 为模式波矢, k_0 为真空中的波矢, $A_0 = \lambda^2/4$ 为自由空间中衍射极限下的最小模式面积, $A_{\rm m}$ 为纳米线上等离激元的模式面积, 即

$$A_{\rm m} = \frac{W_{\rm m}}{\max\{W(\rho,\theta)\}} = \frac{1}{\max\{W(\rho,\theta)\}} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{0}^{2\pi} W(\rho,\theta)\,{\rm d}\rho{\rm d}\theta, \tag{11}$$

其中 $W_{\rm m}$ 为电磁场能量, $W(\rho,\theta)$ 为系统总能量密度

$$W(\rho,\theta) = \frac{1}{2}\left(\frac{{\rm d}(\varepsilon(\rho,\theta)\omega)}{{\rm d}\omega}\left|E(\rho,\theta)\right|^2 + \mu_0\left|H(\rho,\theta)\right|^2\right). \tag{12}$$

计算结果如图 2 (a) 所示, 可以看出较细的纳米线具有更小的模式面积, 因而具有更强的模式束缚能力. 图 2 (b) 所示为不同衬底情况下银纳米线的有效折射率与传播长度, 可看出在空气中的纳米线具有最小的有效折射率和最大的传播长度, 而在硅片的情况与之相反, 说明高折射率衬底上的银纳米线具有更高的色散和更大的损耗.

近年来硅光电器件取得较大发展并已部分投入使用, 人们希望利用现有的硅基技术实现集成电路的进一步小型化和集成化, 然而大部分硅器件工作频段位于通讯波段 $\lambda = 1.55$ μm. 已有研究表明, 绝缘体上硅 (silicon on insulator, SOI) 集成工艺有可能用于可见光频段光子器件的研制. 为了展示硅基-银纳米线作为等离激元器件的可行性, 本文对硅基-银纳米线与 SOI 上硅纳米线的光传输效果在可见光波段进行了对比. 考虑到半导体加工工艺中制备的的硅线大多为正方形或长方形, 我们在计算中将硅纳米线的横截面设为正方形. 我们设计置于硅片上的圆柱形银纳米线和置于 SOI 基底上的方形硅纳米线, 银纳米线的直径和硅纳米线的边长均为 170 nm, 长均为 6 μm. 在这两种结构中传播的光波长为 647 nm. 利用 FDTD 方法, 我们得到银纳米线和硅纳米线中该波长下的轴向电场分布, 分别如图 3 (d) 和 (e) 所示. 可见在银纳米线的传播损耗更小, 传播距离更远. 图 3 (b) 和 (c) 所示分别为该波在银纳米线和硅纳米线上的横向场分布, 可见电场能量在散布在硅线周围而局域在银线表面附近, 因此银纳米线具有更好的传播性能. 两种纳米线的衰减可由用轴向电场强度 ($|E|^2$) 定量表征, 如图 3 (a) 所示, 沿轴 3 μm 处硅纳米线中的电场强度约为入射光的 1/10, 位于同样位置处银纳米线上的电场强度约为入射光的 1/2, 后者是前者的 5 倍. 由此可见, 硅基-银纳米线作为亚波长波导在可见光波段更具优势. 另外, 最近有研究指出, SOI 基底上的银纳米线也具有优良的传输性能, 有望成为另一种亚波长光波导 [74].

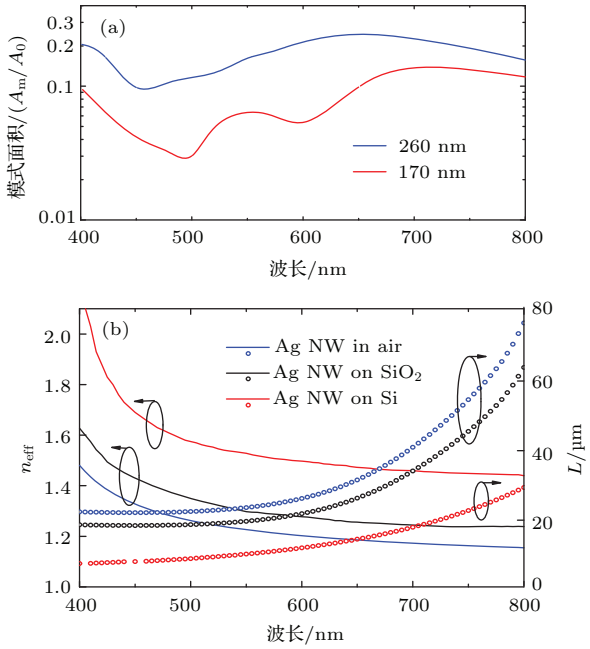


图 2 (a) 硅片上直径分别为 $\phi = 260$ nm 和 $\phi = 170$ nm 的银纳米线中等离激元模式面积; (b) 衬底分别为空气、二氧化硅和硅, 直径均为 $\phi = 170$ nm 的银纳米线中有效模式折射率 ($n_{\rm eff}$) 与传播长度 (L) (本图部分引自文献 [52] 的补充材料)

Fig. 2. (a) The plasmonic mode area of silver nanowires on silicon substrate with diameter $\phi = 260$ nm and $\phi = 170$ nm, respectively; (b) effective Mode index and propagation length of SP modes sustained by Ag nanowire with a diameter as 170 nm in air, on SiO_2 substrate, and on Si substrate, respectively. Partially adapted from the supplementary of Ref. [52].

由以上的讨论可知, 置于硅衬底上的光滑 (无结构) 银纳米线支持等离激元杂化模式的传播, 该模式被局域在银纳米线上部表面和银纳米线与衬底之间, 具有很小的模式面积和相对长的传播长度. 由图 2 可知, 对于波长为 647 nm 的等离激元模式, 其模式面积约为 $0.06A_0$ ($A_0 = \lambda^2/4$), 传播距离约为 15 μm. 这些参数表明银纳米线中等离激元杂化模式在可见区具有很好的传播性质.

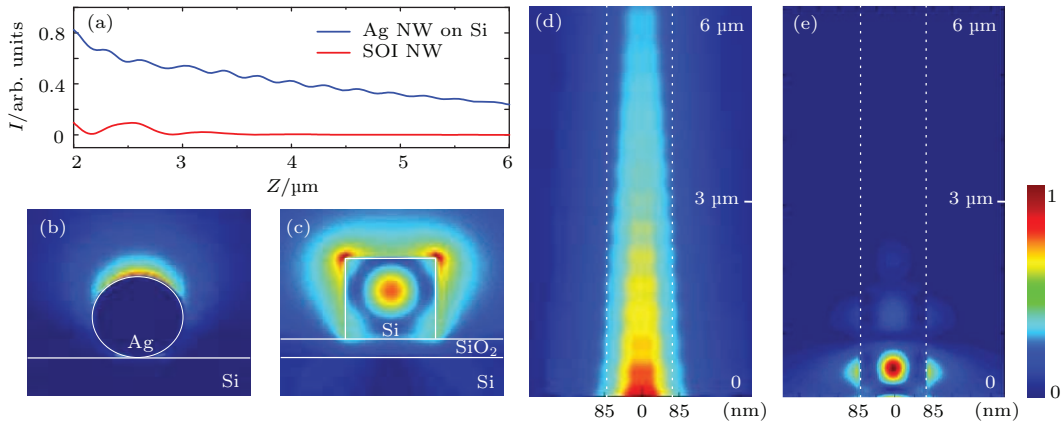


图 3 有限元方法计算得到的硅片上直径为 170 nm 的银纳米线以及硅片上覆盖一层 500 nm 二氧化硅的边长为 170 nm 的硅纳米线中光学传输性质 (a) 沿着银纳米线 (红线) 和绝缘体上硅纳米线 (红线) 轴线的归一化光强 ($|E|^2$); (b) 银纳米线与 (d) 硅线的横截面电场分布; (c) 在银纳米线和 (e) 硅纳米线沿着轴向方向的电场分布 (本图部分引自文献 [52] 的补充材料)

Fig. 3. The FDTD calculations show optical propagation of a 170 nm-diameter Ag wire on Si substrate and a 170 nm-wide square Si wire on a 50 nm-thick SiO_2 layer coated on Si substrate, respectively, at the wavelength of $\lambda = 647$ nm. (a) Normalized electric-field intensity ($|E|^2$) of Ag nanowire (blue line) and SOI nanowire (red line) along the nanowires. Cross-sectional electric-field distribution in: (b) the Ag nanowire, and (d) the Si nanowire, respectively. And the electric-field distribution along: (c) the Ag nanowire, and (e) the Si nanowire, respectively. Partially adapted from the supplementary of Ref. [52]

3.2 具有微结构的金属纳米线系统

等离激元在传输过程中对金属表面结构非常敏感, 考虑到表面的微结构将可能有效地调制等离激元能带结构, 进而影响等离激元在系统中的传播行为, 我们接下来探讨具有微结构的金属纳米线系统中等离激元传播.

首先讨论具有周期性光栅结构的金属纳米线中等离激元能带结构. 对于具有周期性光栅结构的金属纳米线, 考虑到其色散关系线型与平面情况类似, 我们利用 RCWA 方法来计算其等离激元能带结构. 我们计算了直径为 260 nm 的银纳米线上周期分别为 520 nm 和 440 nm、宽度和深度均为 30 nm 的光栅结构的等离激元能带结构. 结构示意图与计算的能带结构如图 4 所示, 周期为 $P = 520$ nm 的光栅在 520—540 nm, 605—630 nm 有两个带隙, 周期为 $P = 440$ nm 的光栅在 570—600 nm 有一个带隙. 从物理上看, 等离激元带隙出现在 $n(\pi/P)$ 处 (n 为整数), 即布里渊区边界, 带隙中等离激元受到强烈的反射而不能继续向前传输, 而导带中等离激元能够穿过光栅结构而继续传输, 从而此光栅结构具有分光和滤波特性.

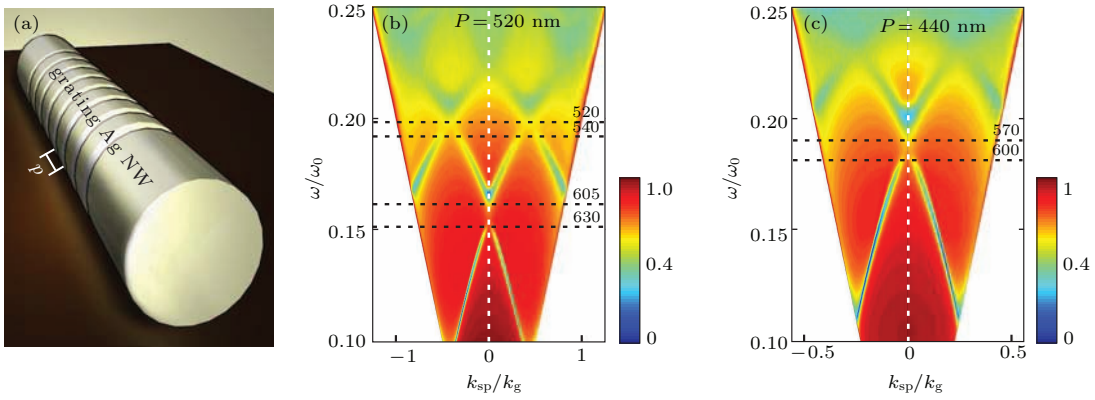


图 4 (a) 具有光栅结构的纳米线示意图; (b) 具有空间周期为 $P = 520$ nm 和 (c) $P = 440$ nm 光栅结构的纳米线的等离激元能带结构, 光栅条的宽度和深度都为 30 nm, 纳米线的直径为 260 nm, $k_g = 2\pi/P$, $\omega_0 = 2\pi c/a$, $a = 100$ nm, c 为真空中光速, 黑色虚线对应带边位置 (本图部分引自文献 [52] 的补充材料)

Fig. 4. (a) The schematic illustration of a corrugated nanowire; the band structure of corrugated nanowire with spatial period (b) $P = 520$ nm and (c) $P = 440$ nm, respectively, the depth and width of one slit are both 30 nm, and the diameter of the nanowire is 260 nm, $k_g = 2\pi/P$, $\omega_0 = 2\pi c/a$, $a = 100$ nm, and c the speed of light in vacuum, the dash black lines present the band edges. Partially adapted from the supplementary of Ref. [52].

不同周期的光栅具有不同的等离激元能带结构, 因而能让不同频率的等离激元选择性通过或禁止通过. 基于这一基本思想, 我们在银纳米线上依次排列多个不同周期的级联光栅结构. 当具有多种模式的等离激元沿纳米线传至第一个光栅处, 频率位于导带中的等离激元通过该光栅继续传播, 频率位于禁带中的等离激元被阻拦于该光栅入口附近; 当通过第一个光栅的等离激元到达第二个光栅时, 与之前类似, 频率位于第二个光栅导带中的等离激元通过, 频率位于禁带中的等离激元被阻拦. 因此, 纳米线上依次排列的不同周期光栅结构可以调控等离激元在纳米线中的传播. 进一步地, 被禁止通过的等离激元, 由于带隙的存在而成为局域型等离激元. 为了充分利用这部分等离激元所携带的信息, 我们可以在光栅入口附近设置诸如纳米槽等结构, 通过局域等离激元与纳米槽等结构的相互作用, 将等离激元转化为自由空间光波输出. 因此, 具有级联光栅结构的金属纳米线能够将不同频率的等离激元在空间上分离并释放出来, 实现亚波长空间分光.

基于以上分析, 我们可以利用具有级联光栅结构的银纳米线来实现亚波长分光. 如图6 (a) 所示, 周期分别为520 nm和440 nm的光栅依次排列在纳米线表面 (分别标记为grating1与grating2), 在两个光栅之间与第一级光栅之前各引入一个V形纳米槽 (分别标记为output1与output2), 用来导出被光栅反射的局域等离激元. 因此, grating1与grating2相当于等离激元滤波器, 而output1与output2相当于等离激元发射器, 将不能通过滤波器的等离激元释放出来. 因此, 当具有多个频率的可见光被汇聚到具有光栅结构的银纳米线输入端时, 宽带等离激元被激发并沿着纳米线传播. 之后, grating1允许频率位于导带中的等离激元通过而禁止频率位于带隙中的等离激元通过, 被禁止的等离激元被output1散射出来. 与此类似, 能通过grating1而不能通过grating2的等离激元被output2散射出来, 通过两个光栅的等离激元最后经output3释放. 在这个过程中我们发现, 能带调控将传播型等离激元转化为局域型等离激元, V形纳米槽将等离激元由局域模式转化为泄露模式, 最终实现了空间分光功能. 这个传输机理使得这种微结构金属纳米线具有独特的亚波长空间分光性质, 可应用于亚波长空间分光器 (position-sensitive spectral splitting)、解复用器 (demultiplexer) 和光信号输入/输出控制器 (light in/out coupling), 等等. 此外, 该传输机理也展示, 我们可以通过构造微纳结构来控制等离激元的传播与辐射、不同模式之间的等离激元转化、等离激元与物质之间的相互作用等.

4 实验结果和讨论

我们在实验上首先研究硅片上银纳米线中等离激元传播性质. 我们选用化学方法合成的长约10 μm的银纳米线, 通过旋涂方法分散到去除氧化层的硅片上. 实验测量装置如图5 (a) 所示, 实验中的光源为多线激光器 (Spectra-Physics Laser, 2018-RM, 主要谱线为 647 nm, 568 nm, 530 nm, 520 nm, 514 nm和488 nm), 通过自由光路的方法将入射激光由显微镜 (Olympus BX51) 汇聚到纳米线端面, 之间经过偏振片和扩束器等光学元件对光束进行调制, 使之具有良好的光束形状和偏振方向, 同时利用反射共聚焦方式, 散射光通过半透半反片后被CCD和光谱仪接收. 实验采集CCD拍摄照片如图5 (b)—(d) 所示, 其中较大的亮斑来自于被反射和散射的入射光, 较小的亮点为等离激元沿纳米线传播至另一端后经由端面散射的散射光, 该照片展示了自由空间的光在银纳米线端面耦合成等离激元、沿银纳米线传至另一端、再次耦合成自由空间的光等物理过程, 该实验证实了上文中的理论分析. 图5 (e) 中所示为输出端的散射光光谱, 光谱中包括激光器主要谱线及其他杂线, 展示银纳米线中等离激元宽带传播特性.

实验上, 我们进一步制备出具有级联光栅结构的银纳米线, 并证实其空间分光的性质. 我们选择分散到硅片上的银纳米线, 利用聚焦离子束刻蚀 (Focus Ion Beam, Helios Nanolab 600i) 方法在纳米线上依次刻蚀周期分别为P = 440 nm和P = 520 nm的光栅结构, 光栅宽度和深度控制在30 nm左右. 最后在预留位置刻蚀V形槽, 以增大耦合输出效率. 样品结构如图6 (b) 所示, 其中放大了光栅凹槽和V形槽部分.

显微镜将激光器多个光谱线同时聚焦在纳米线的输入端, 被激发的等离激元沿纳米线传播. 通过物镜收集各个输出端口的散射光, 由光谱仪分析其频率成分, 同时CCD采集实时照片. 图6 (d)—(f) 中黑色线为输出光的实验光谱, 红色线为计算结果, 从图中可以看出实验结果与计算结

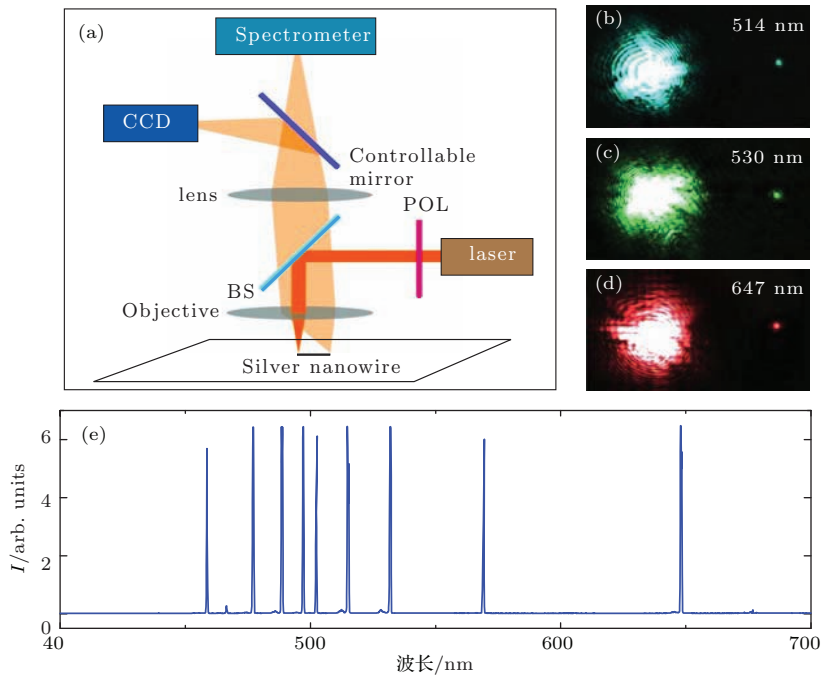


图 5 (a) 测量装置示意图 (其中 POL 与 BS 分别代表偏振片与分束片) 不同入射激光下硅片为衬底的银纳米线中光传播的显微镜照片, 波长分别为 (b) 514 nm, (c) 530 nm, (d) 647 nm; (e) 多线激光 (波长主要包括 488 nm, 514 nm, 520 nm, 530 nm, 568 nm 和 647 nm) 入射 8 μm 长的银纳米线时实验测量得到的光谱 (本图部分引自文献 [52] 的补充材料)

Fig. 5. (a) Schematic of measurement system, and POL and BS represent polarizer and beam splitter, respectively; Microscopic images taken by CCD for illuminated laser source with wavelength as (b) 514 nm; (c) 530 nm; (d) 647 nm, respectively; (e) measured output spectra of a silver nanowire with length around 8 μm under multiple lasers illumination with the wavelengths as 488 nm, 514 nm, 520 nm, 530 nm, 568 nm, 647 nm. Partially adapted from the supplementary of Ref. [52].

果符合得很好. 如图 6 (d) 所示, 在 output1 处, 测量光谱与计算结果中 568 nm 波长的光占主要成分, 在图 6 (c) 中显示为 output1 处的黄色亮点; 如图 6 (e) 所示, 在 output2 处, 530 nm 左右波长的光占主要成分, 在图 6 (c) 中显示为 output2 处的绿色亮点; 由 output3 输出的光谱如图 5 (f) 所示, 主要成分为红色. 从图 6 (d)—(f) 中我们注意到 output1, output2, output3 处输出光强的实验值低于理论预期, 并且测量光谱与计算结果之间也有一定偏差. 对此我们分析如下三个原因导致这些偏差: 1) 实验中银纳米线表面不平整, 如缺陷、破损、杂质污染等, 增加了等离激元的传输损耗; 2) 实验中银纳米线不是标准的圆柱状. 化学方法合成的银纳米线横截面多为五边形 [75], 与计算中的圆柱模型有偏差; 3) 硅衬底为能量泄露提供了额外的途径. 硅衬底造成的能量泄露体现在两个方面, 即高折射率材料本身对光波的吸收, 以及等离激元在高折射率衬底和纳米线构成的新系统中以杂化模式存在, 较无衬底 (或低折射率衬底上) 纳米线的零阶对称模式有更大损耗. 尽管如此, 实验中我们仍采用硅片作为纳米线的衬底, 使得该纳米线系统与半导体工艺相兼容, 从而为纳米线等离激元器件的实用化提供可能性.

以上实验测量和计算结果表明, 金属纳米线可以作为一种宽带等离激元波导, 并且具有微结构的金属纳米线可以将不同频率的光在微小空间分离, 实现亚波长分光. 我们知道分光器件的光谱分离性能可以用边带抑制 (side-band suppression) 和耦合效率 (coupling efficiency) 等来表征. 所谓边带抑制即指信号被抑制后的强度与原始信号强度之间的比值, 对应某个频段的边带抑制反映了器件对该频段信号的调制能力 [76,77]. 在我们的银纳米线系统中, 边带抑制可由 $S_{\rm dB} = -10\log_{10}[I(\lambda)/I_0(\lambda)]$ 给出, 其中 $I(\lambda)$ 是波长 λ 的光在 output1 或 output2 处的散射光强, $I_0(\lambda)$ 是在相同尺寸但表面光滑 (无结构) 纳米银线上同样位置处的光强度. 分析表明, 图 5 (a) 所示纳米线结构在 output1 处 $S_{\rm dB} = 28$ dB ($\lambda = 568$ nm), 在 output2 处 $S_{\rm dB} = 26$ dB ($\lambda = 520$ nm). 通过改变银纳米线直径, 该系统的边带抑制 $S_{\rm dB}$ 能被大幅度提高. 另一方面, 耦合效率也是表征分光器件的一个重要指标, 我们所讨论的微结构银纳米线

的耦合效率可以定义为 $\eta(\lambda) = P(\lambda)/P_0(\lambda)$, 其中 $P_0(\lambda)$ 是纳米线上波长 λ 的光的初始强度, $P(\lambda)$ 为银纳米线上 output1 或 output2 处该光的散射强度. 研究表明, 该纳米线结构在 output1 处耦合效率为 $\eta_1 = 74\%$ ($\lambda = 568$ nm); 在 output2 处耦合效率 $\eta_2 = 17\%$ ($\lambda = 530$ nm). 从耦合效率上看, 该纳米线结构中三个空间位置处的光波输出能量呈递减趋势, 主要原因如下: 首先, 等离激元在传播过程中存在较强的能量损耗. 为了减小这种损耗, 制备样品时应尽量避免缺陷和污染. 值得一提的是, 单晶材料, 如化学合成的纳米线等[66], 能从根本上减少等离激元的损耗. 其次, 等离激元通过 V 形纳米槽耦合输出时也存在能量损耗. 事实上, 等离激元与纳米结构相互作用时总伴有能量损耗, 但可以通过优化纳米槽的几何结构等来进一步提高耦合效率. 此外, 将量子点附着于纳米线表面[43], 通过光与物质相互作用能将衰减波携带的能量转移到远场, 也可以提高器件效率.

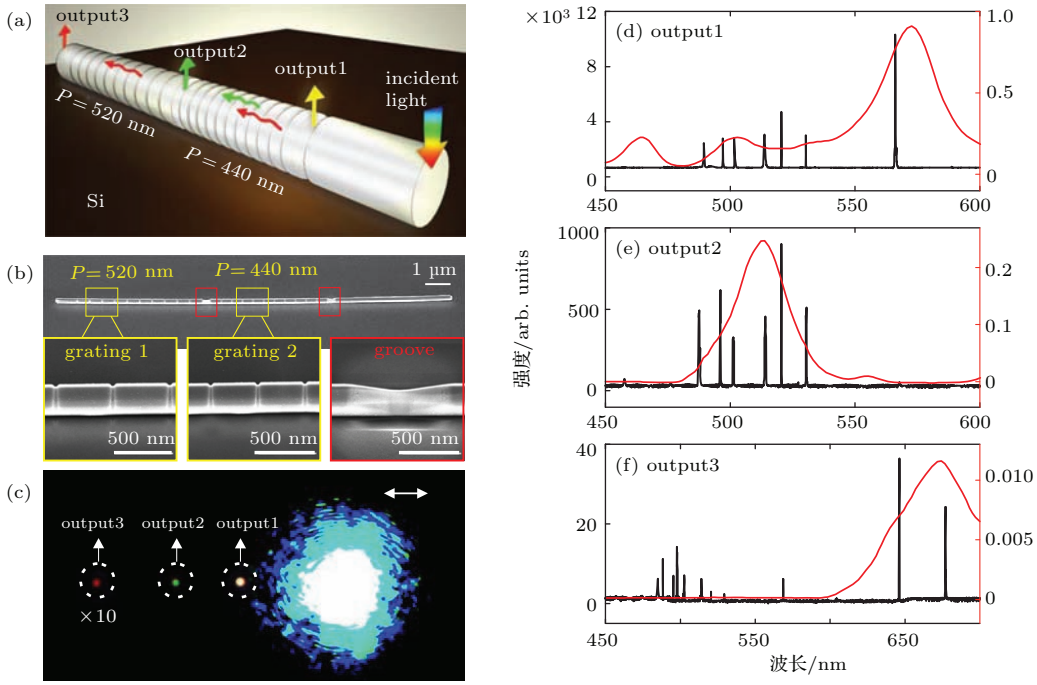


图 6 (a) 具有级联纳米结构的银纳米线示意图 (其中光栅周期分别为 $P = 440$ nm (标记为 grating1), 和 $P = 520$ (标记为 grating2), 两个槽分别标示为 output1 和 output2); (b) 具有级联结构的纳米银线样品的各部分扫描电子显微镜照片 (周期为 $P = 520$ nm 的光栅结构 (左图), 周期为 $P = 440$ nm 的光栅结构 (中图), 单个槽 (右图)); (c) 多线激光从纳米线最右端照射得到的显微发光照片 (由白色虚线圆标注的亮点对应的是光从 output1, output2 和 output3 中散射出来. 白色双箭头部分代表入射光偏振方向); (d)—(f) 分别对应 output1, output2 和 output3 处的散射光谱实验值 (黑线) 与计算值 (红线)(本图引自文献 [52] 的补充材料)

Fig. 6. (a) Schematic illustration of a silver nanowire with cascading corrugation with period $P = 440$ nm (termed as grating 1) and $P = 520$ nm (termed as grating 2), respectively. Two grooves are marked as output 1 and output 2, respectively; (b) SEM images of the configuration of the structures: corrugations with $P = 520$ nm (left), corrugations with $P = 440$ nm (middle), and one groove (right). (c) Emission micrograph of the structured nanowire illuminated by a multiple-wavelength laser beam from the input end (right most). The bright spots marked by the dash white circles indicate the light scattered from grooves as output 1, output2 and output 3. The white double-arrow segment indicates the polarization direction of the input beam. (d)–(f) Experimental (black lines) and calculated (red lines) scattered light spectra taken from sites output 1, output 2 and output 3, respectively. Adapted from the supplementary of Ref. [52].

5 结 论

本文以硅基微结构纳米银线为例探讨了微结构金属纳米线系统中表面等离激元传播规律和亚波长分光性质. 我们从理论上给出了该金属纳米线系统中等离激元的色散关系和能带特征, 并在实验中制备出一些硅基微结构银纳米线, 实验展示其将不同频率的光在微小空间分离的特性. 该研究结果在多功能集成的光子芯片、芯片光谱仪、亚波长波分复用材料和器件等方面颇具应用前景.

此文为“纪念南京大学物理学科成立 100 周年”专辑而撰稿, 故相关研究工作主要提及了我们课题组所涉及的内容, 期望借此机会与同仁们共勉, 也特别感谢同仁们长期的支持和帮助.

参考文献

[1] Ritchie R H 1957 *Phys. Rev.* **106** 874

[2] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W 2003 *Nature* **424** 824

[3] Ebbesen T W, Lezec H J, Ghaemi H F, Thio T, Wolff P A 1998 *Nature* **391** 667

[4] Tang Z H, Peng R W, Wang Z, Wu X, Bao Y J, Wang Q J, Zhang Z J, Sun W H, Wang M 2007 *Phys. Rev. B* **76** 195405

[5] Bao Y J, Peng R W, Shu D J, Wang M, Lu X, Shao J, Lu W, Ming N B 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 087401

[6] Gao F, Li D, Peng R W, Hu Q, Wei K, Wang Q J, Zhu Y Y, Wang M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 011104

[7] Li D, Qin L, Xiong X, Peng R W, Hu Q, Ma G B, Zhou H S, Wang M 2011 *Opt. Express* **19** 22942

[8] Xu H X, Bjerneld E J, Käll M, Börjesson L 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4357

[9] Xu H X, Aizpurua J, Käll M, Apell P 2000 *Phys. Rev. E* **62** 4318

[10] Garcia-Vidal F J, Pendry J B 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1163

[11] Fang N, Lee H, Sun C, Zhang X 2005 *Science* **308** 534

[12] Kawata S, Inouye Y, Verma P 2009 *Nat. Photon.* **3** 388

[13] Zhang S, Genov D A, Wang Y, Liu M, Zhang X 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 047401

[14] Qin L, Zhang K, Peng R W, Xiong X, Zhang W, Huang X R, Wang M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 125136

[15] Zhang K, Wang C, Qin L, Peng R W, Xu D H, Xiong X, Wang M 2014 *Opt. Lett.* **39** 3539

[16] Xiong X, Sun W H, Bao Y J, Peng R W, Wang M, Sun C, Lu X, Shao J, Li Z F, Ming N B 2009 *Phys. Rev. B* **80** 201105

[17] Xiong X, Sun W H, Bao Y J, Wang M, Peng R W, Sun C, Lu X, Shao J, Li Z F, Ming N B 2010 *Phys. Rev. B* **81** 075119

[18] Xiong X, Wang Z W, Fu S J, Wang M, Peng R W, Hao X P, Sun C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 181905

[19] Jiang S C, Xiong X, Sarriugarte P, Jiang S W, Yin X B, Wang Y, Peng R W, Wu D, Hillenbrand R, Zhang X, Wang M 2013 *Phys. Rev. B* **88** 161104

[20] Xiong X, Xue Z H, Meng C, Jiang S C, Hu Y H, Peng R W, Wang M 2013 *Phys. Rev. B* **88** 115105

[21] Xiong X, Jiang S C, Hu Y H, Peng R W, Wang M 2013 *Adv. Mater.* **25** 3994

[22] Jiang S C, Xiong X, Hu Y S, Hu Y H, Ma G B, Peng R W, Sun C, Wang M 2014 *Phys. Rev. X* **4** 021026

[23] Gonzalez M U, Weeber J C, Baudrion A L, Dereux A, Stepanov A L, Krenn J R, Devaux E, Ebbesen T W 2006 *Phys. Rev. B* **73** 155416

[24] Xu D H, Zhang K, Shao M R, Wu H W, Fan R H, Peng R W, Wang M 2014 *Opt. Express* **22** 25700

[25] Zhang Z J, Peng R W, Wang Z, Gao F, Huang X R, Sun W H, Wang Q J, Wang M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 171110

[26] Kosako T, kadoya Y, Hofmann H F 2010 *Nat. Photon.* **4** 312

[27] Curto A G, Volpe G, Taminiau T H, Kreuzer M P, Quidant R, Hulst N F V 2010 *Science* **329** 930

[28] Oulton R F, Sorger V J, Zentgraf T, Ma R M, Gladden C, Dai L, Bartal G, Zhang X 2009 *Nature* **461** 629

[29] Ma R M, Oulton R F, Sorger V J, Bartal G, Zhang X 2011 *Nat. Mater.* **10** 110

[30] Huang X R, Peng R W, Fan R H 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 243901

[31] Alu A, D'Aguanno G, Mattiucci N, Bloemer M J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 123902

[32] Fan R H, Peng R W, Huang X R, Li J. Liu Y M, Hu Q, Wang M, Zhang X 2012 *Adv. Mater.* **24** 1980

[33] Fan R H, Zhu L H, Peng R W, Huang X R, Qi D X, Ren X P, Hu Q, Wang M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 195444

[34] Fan R H, Li J, Peng R W, Huang X R, Qi D X, Xu D H, Ren X P, Wang M 2013 *Appl. Phys, Lett.* **102** 171904

[35] Shen Y C, Ye D X, Celanovic I, Johnson S G, Joannopoulos J D, Soljacic M 2014 *Science* **343** 1499

[36] Ren X P, Fan R H, Peng R W, Huang X R, Xu D H, Zhou Y, Wang M 2015 *Phys. Rev. B* **91** 045111

[37] Fan R H, Zhou Y, Ren X P, Peng R W, Jiang S C, Xu D H, Xiong X, Huang X R, Wang M 2014 *Adv. Mater.* **27** 1201

[38] Cubukcu E, Zhang S, Park Y S, Bartal G, Zhang X 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 043113

[39] Chang C C, Sharma Y D, Kim Y S, Bur J A, Shenoi R V, Krishna S, Huang D H, Lin S Y 2010 *Nano Lett.* **10** 1704

[40] Alu A, Engheta N 2006 *Phys. Rev. B* **74** 205436

[41] Compaijen P J, Malyshev V A, Knoester J 2013 *Phys. Rev. B* **87** 205437

[42] Wei H, Wang Z X, Tian X R, Kall M, Xu H X 2011 *Nat. Comm.* **2** 387

[43] Wei H, Li Z P, Tian X R, Wang Z X, Cong F Z, Liu N, Zhang S P, Nordlander P, Halas N J, Xu H X 2011 *Nano Lett.* **11** 471

[44] Fu Y L, Hu X Y, Lu C C, Yue S, Yang H, Gong Q H 2012 *Nano Lett.* **12** 5784

[45] Drezet A, Koller D, Hohenau A, Leitner A, Aussenegg F R, Krenn J R 2007 *Nano Lett.* **7** 1697

[46] Fang Y R, Li Z P, Huang Y Z, Zhang S P, Nordlander P, Halas N J, Xu H X 2010 *Nano Lett.* **10** 1950

[47] Wang G X, Lu H, Liu X M, Mao D, Duan L N 2011 *Opt. Express* **19** 3513

[48] Lerman G M, Yanai A, Levy U 2009 *Nano Lett.* **9** 2139

[49] Li L, Li T, Wang S M, Zhang C, Zhu S N 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 126804

[50] Li L, Li T, Wang S M, Zhu S N 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 046807

[51] Falk A L, Koppens F H L, Yu C L, Kang K, Snapp N D L, Akimov A V, Jo M H, Lukin M D, Park H K 2009 *Nat. Phys.* **5** 475

[52] Hu Q, Xu D H, Zhou Y, Peng R W, Fan R H, Fang N X, Wang Q J. Huang X R, Wang M 2013 *Sci. Rep.* **3** 3095

[53] Maier S A 2007 *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (New York: Springer) pp25–34

[54] Bozhevolnyi S I 2009 *Plasmonic Nanoguides and Circuits* (Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.) pp1–30

[55] Holmgaard T, Bozhevolnyi S I 2007 *Phys. Rev. B* **75** 245405

[56] Krasavin A V, Zayats A V 2008 *Phys. Rev. B* **78** 045425

[57] Gramotnev D K, Pile D F P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 6323

[58] Jin E X, Xu X F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 111106

[59] Oulton R F, Sorger V J, Genov D A, Pile D F P, Zhang X 2008 *Nat. Photon.* **2** 496

[60] Yang X D, Liu Y M, Oulton R F, Yin X B, Zhang X 2011 *Nano Lett.* **11** 321

[61] Ditlbacher H, Hohenau A, Wagner D, Kreibig U, Rogers M, Hofer F, Aussenegg F R, Krenn J R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 257403

[62] Guo X, Qiu M, Bao J M, Wiley B J, Yang Q, Zhang X N, Ma Y G, Yu H K, Tong L M 2009 *Nano Lett.* **9** 4515

[63] Zhang S P, Wei H, Bao K, Hakanson U, Halas N J, Nordlander P, Xu H X 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 096801

[64] Wu X Q, Xiao Y, Meng C, Zhang X N, Yu S L, Wang Y P, Yang C X, Guo X, Ning C Z, Tong L M 2013 *Nano Lett.* **13** 5654

[65] Yu H K, Fang W, Wu X Q, Lin X, Tong L M, Liu W T, Wang A M, Shen Y R 2014 *Nano Lett.* **14** 3487

[66] Wu Z, Li H M, Xiong X, Ma G B, Wang M, Peng R W, Ming N B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 041120

[67] Vahala K J 2003 *Nature* **424** 839

[68] Min B, Ostby E, Sorger V, Ulin-Avila E, Yang L, Zhang X, Vahala K 2009 *Nature* **457** 455

[69] Stratton J A 1941 *Electromagnetic Theory*(New York: McGraw-Hill Book Company Inc) pp349-361

[70] Moharam M G, Grann E B, Pommet D A 1995 *J. Opt. Soc. Am. A* **12** 1068

[71] Rakic A D, Djurisic A B, Elazar J M, Majewski M L 1998 *Appl. Opt.* **37** 5271

[72] Palik E D 1998 *Handbook of Optical Constants of Solids* (San Diego: Academic Press)

[73] Li Z P, Bao K, Fang Y R, Guan Z Q, Halas N J, Nordlander P, Xu H X 2010 *Phys. Rev. B* **82** 241402

[74] Zhang S P, Xu H X 2012 *ACS Nano* **6** 8128

[75] Wei H, Zhang S P, Tian X R, Xu H X 2013 *PNAS* **110** 4494

[76] Frankel M Y, Esman R D 1998 *J. Lightwave Technol.* **16** 859

[77] Nguyen H G, Cabon B, Poette J, Yu Z, Fonjallaz P Y 2009 *IEEE RWS* **590**

Special Issue: Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Plasmonic propagation and spectral splitting in nanostructured metal wires*

Xu Di-Hu[1)] Hu Qing[1)2)] Peng Ru-Wen[1)†] Zhou Yu[1)] Wang Mu[1)]

1) (*National Laboratory of Solid State Microstructures and School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

2) (*Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, USA*)

(Received 5 February 2015; revised manuscript received 16 April 2015)

Abstract

Due to the coupling of photons with the electrons at a metal-dielectric interface, surface plasmons (SPs) can achieve extremely small wavelengths and highly localized electromagnetic fields. Hence, plasmonics with subwavelength characteristics can break the diffraction limit of light, and thus has aroused great interest for decades. The SP-inspired research, in the application aspect, includes extraordinary optical transmission, surface enhanced Raman spectroscopy, sub-wavelength imaging, electromagnetic induced transparency, perfect absorbers, polarization switches, etc.; and in the fundamental aspect, includes plasmon-mediated light-matter interaction, such as plasmonic lasing, plasmon-exciton strong coupling, etc.

Recently a series of studies has been performed to push the dimensions of plasmonic devices into deep subwavelength by using nanowires. The chemically synthesized metallic nanowires have good plasmonic properties such as low damping. The reported silver nanowire structures show great potential as plasmonic devices for communication and computation. Now we develop the nanostructured metal wires for plasmonic splitters based on the following considerations. One is that we introduce cascade nano-gratings on a metallic nanowire, enabling a single nanowire to act as a spectral splitting device at subwavelength; and the other is that we use silicon as a substrate for the metallic nanowire, making the plasmonic nanowire device compatible with silicon based technologies.

In this paper, we continue and develop our previous work on position-sensitive spectral splitting with a plasmonic nanowire on silicon chip (see *Scientific Reports* (2013) **3** 3095). The three parts are organized as follows. In the first part, we derive analytically the dispersion relation of the SPs in a suspended silver nanowire based on Maxwell equations. In the second part, we place a silver nanowire in the silicon substrate, and use the finite-element method (FEM) to obtain the dispersion relation of the SPs for the practical applications. The calculations show that the SP mode can be confined better in this system, howbeit with larger loss. Starting from the dispersion relation, we then calculate the mode area, the propagation length and the effective index of the SP modes, with respect to the nanowire dimension and the substrate materials. It is shown that a thinner nanowire has smaller mode area and a higher-index substrate induces larger loss. We also perform the finite-difference time-domain (FDTD) simulation to investigate the electromagnetic field distribution in this system. We find that the SP mode is mainly confined around the top surface of the nanowire, and in the crescent gap between the nanowire and the substrate. In the third part, we demonstrate both experimentally and theoretically that the silver nanowire

* Project supported by th National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11034005, 61475070, 11474157), and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB921502).

† Corresponding author. E-mail: rwpeng@nju.edu.cn

with two cascaded gratings can act as a spectral splitter for sorting/demultiplexing photons at different spacial locations. The geometry of the grating is optimized by rigorous coupled wave analysis (RCWA) calculation. The carefully designed gratings allow the SPs with the frequencies in the plasmonic band and prohibit the SPs with the frequencies in the plasmonics bandgap. Those prohibited SPs are emitted out through a single groove in front of each grating. Both the detected images and the measured optical spectra demonstrate that the SPs with different colors can be emitted at different grooves along a single nanowire. Thus the structured metal nanowire shows potential applications in position-sensitive spectral splitting and optical signal processing on a nanoscale, and provides a unique approach to integrating nanophotonics with microelectronics.

Keywords: plasmonics, nanostructured metal wires, spectra splitting

PACS: 78.67.–n, 68.65.–k, 42.70.Qs, 42.79.–e **DOI:** 10.7498/aps.64.097803

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

拓扑绝缘体的普适电导涨落

李兆国　张帅　宋凤麒

Universal conductance fluctuations of topological insulators

Li Zhao-Guo　Zhang Shuai　Song Feng-Qi

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 097202 (2015)　DOI: 10.7498/aps.64.097202
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097202
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

拓扑绝缘体 $(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_2Te_3$ 薄膜中的线性磁阻
Linear magnetoresistance in topological insulator $(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_2Te_3$ thin films
物理学报.2015, 64(7): 077201　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077201

扶手椅型石墨烯介观环中的持续电流
Persistent currents in mesoscopic graphene rings with armchair edges
物理学报.2015, 64(1): 017302　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017302

GaAs 自旋注入及巨霍尔效应的研究
Spin injection in GaAs and giant Hall effect
物理学报.2011, 60(7): 077203　http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.077203

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

拓扑绝缘体的普适电导涨落*

李兆国 张帅 宋凤麒†

(南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2015年3月16日收到; 2015年4月28日收到修改稿)

拓扑绝缘体因其无能量耗散的拓扑表面输运而备受关注, 揭示拓扑表面态因其π的贝利相位而产生的拓扑输运现象, 将有助于拓扑绝缘体相关器件的应用开发. 本文回顾了普适电导涨落(UCF)揭示拓扑绝缘体奇异输运性质的研究进展. 通过调控温度、角度、门电压、垂直磁场和平行磁场等外部参量, 实现了对拓扑绝缘体的UCF效应的系统研究, 证实了拓扑绝缘体中二维UCF的输运现象, 并通过尺寸标度规律获得了UCF的拓扑起源的实验证据, 讨论了拓扑表面态的UCF的统计对称规律. 从而实现了对拓扑绝缘体UCF效应的较为完整的理解.

关键词: 拓扑绝缘体, 量子输运, 普适电导涨落, 贝利相位

PACS: 72.15.Rn, 73.23.–b, 73.25.+i, 72.15.Gd **DOI:** 10.7498/aps.64.097202

1 引 言

拓扑绝缘体[1,2]是一种新奇的量子态物质, 它的体内是普通的能带型绝缘体, 而在表面上存在传导性的表面载流子. 这种表面载流子的动力学特性满足狄拉克方程, 因而也称为狄拉克费米子. 在动量空间中, 表面狄拉克费米子的能量色散关系形成一个线性狄拉克锥, 它贯穿于整个体能隙中. 拓扑绝缘体中传导表面态的存在直接联系于晶体能带结构的整体拓扑性, 且受时间反演对称性保护, 使得拓扑表面态不因材料氧化或非磁性原子掺杂而破坏. 同时, 狄拉克费米子在动量空间中沿着费米面旋转一周将获得一个π的贝利相位, 这保证了拓扑表面态的无能量耗散的输运特性. 因此, 拓扑绝缘体在自旋电子学和量子计算机中具有诱人的应用前景.

在材料学研究方面[3], 数十种材料被理论指认为拓扑绝缘体, 并立即被角分辨光电子能谱实验和扫描隧道谱实验所证实. 在这些材料中, Bi_2Se_3[4,5]类材料因其简单的能带结构而备受实验学家们青睐. 然而, 由于其难以抑制的过剩体相载流子, 使得$Bi_2Te_{3-x}Se_x$[6]和$Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$[7]类材料正逐渐成为实验学家的新宠. 在拓扑绝缘体的物性研究[8]方面, 通过输运实验揭示拓扑表面态的奇异特性, 将有助于拓扑绝缘体相关的电子器件的应用研究, 特别是揭示拓扑表面态的π的贝利相位所产生的拓扑输运现象是问题的关键. 到目前为止, Shubnikov-de Haas (SdH)振荡[9,10]、量子霍尔效应[11], Aharonov-Bohm (AB)振荡[12,13]和弱反局域化(weak antilocalization, WAL)效应等[14,15]输运实验都表现出对拓扑表面态的贝利相位的灵敏响应. 普适电导涨落(universal conductance fluctuation, UCF)作为一种重要的介观量子干涉效应[16], 在揭示拓扑表面态的量子输运性质方面, 表现出其独特而有趣的视角.

本文将回顾拓扑绝缘体的UCF研究进展, 梳理其中取得的成果和存在的问题, 以期能启发未来的研究工作. 限于作者的知识, 本文将以我们自2011年以来系统探索拓扑绝缘体的UCF效应[17]

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2013CB922103, 2011CB922103, 2014CB921103)、国家自然科学基金(批准号: 91421109, 11023002, 11134005, 61176088)和江苏省自然科学基金(批准号: BK20130054)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: songfengqi@nju.edu.cn

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

为线索展开, 并概要地评价其他研究组的工作. 全文的内容安排如下: 第2部分将给出一个关于UCF效应的基础介绍; 第3部分介绍拓扑绝缘体大块单晶中电导涨落现象的发现; 第4部分介绍拓扑绝缘体纳米带中UCF特征的识别及其二维特性的鉴定, 并进一步考察其拓扑起源的初步证据; 第5部分讨论拓扑绝缘体中UCF效应的统计对称性; 第6部分将简要回顾国际上其他研究组对拓扑绝缘体UCF效应的最新研究进展; 最后是总结和展望.

2 普适电导涨落效应

普适电导涨落效应首先在小尺寸导体的磁电阻中被观察到. 1984年, IBM的Webb研究组[18]在研究普通金属环的AB效应时, 使用了一个环直径280 nm、环臂宽度为45 nm的金环, 但其磁电阻并未表现出期待的周期AB振荡, 而是测量到非周期的电导涨落. 这种现象后来被Lee等[19]指认为UCF效应, 它同样是一种介观量子干涉效应. Webb等[20]随后将Au环的直径增大到825 nm而保持环臂宽度不变, 终于观察到了叠加在缓慢涨落背景上的清晰的AB效应. 在UCF理论[19]提出后, 人们才明白在直径较小的Au环中没有观察到AB振荡的原因, 这是由于电子在有限宽度的环臂上扩散式输运产生的UCF振幅超过了AB干涉振幅的缘故. 而在较大直径的Au环中, 电子在环臂中扩散路径的增长将抑制UCF的振幅, 而使得AB振荡得以表现出来. 下面简单介绍UCF的物理机理.

对于宏观尺度的导体, 其电阻与尺寸的关系可以表示为

$$R = \rho\frac{L}{S}, \tag{1}$$

其中ρ是电阻率, L和S分别是导体长度和横截面积. 为了比较不同导体之间的导电能力, 通常使用与尺寸无关的电阻率ρ或电导率$\sigma = 1/\rho$. 如果将宏观导体不断分割成相同形状的小块(即所谓等比例缩小), 随着导体的尺寸不断减小, (1)式是否总是成立呢? 事实上, 当导体的尺寸与某个特征长度[即相干长度L_ϕ (coherence length), 也称为退相位长度(dephasing length)]同数量级时, (1)式不再成立, 此时, 导体的导电能力将直接用电导$G = 1/R$来描述. 该现象可以用图1显示的电子在导体中的扩散输运机理来解释. 电子在导体中从源极(source)扩散至漏极(drain), 由于杂质散射的缘故, 电子的扩散路径将异常复杂, 如其中形成的许多自封闭路径, 甚至有的电子又扩散回源极. 在扩散输运区, 电子在导体中运动有无数的扩散路径(也称为费曼路径)可选, 每条费曼路径可以用一个波函数$A_i = |A_i|\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi_i}$来表达, 导体总的电导应由全部费曼路径的波函数叠加来决定, 从而电子从源到达漏的概率P_{SD}可以用下式来表达,

$$\begin{aligned} P_{\mathrm{SD}} &= \left|\sum_i A_i\right|^2 \\ &= \sum_i |A_i|^2 + \sum_{i\neq j} |A_i||A_j|\cos(\varphi_i - \varphi_j), \end{aligned} \tag{2}$$

式中的右边第二项是量子干涉项. 显然, 系统的电导$G \propto P_{\mathrm{SD}}$. 考虑一个杂质系综(impurity ensemble), 它是一个具有材料、形状、尺寸、杂质种类和浓度等相同宏观参数, 具有同样的平均无序程度, 但杂质缺陷分布细节不同的全部样品的总和. 如果样品的尺寸足够大, 则全部费曼路径的叠加导致干涉项的平均值为零, 杂质系综中所有的样品都将得到一个相同的电导, 即由(1)式描述. 如果样品的尺寸逐渐减小, 对应着系统中电子扩散的费曼路径也逐渐减少. 当尺寸小到一定程度(即与相干长度L_ϕ同量级)时, 所有费曼路径的平均不足以消除干涉项, 此时, 量子修正开始显现. 对于杂质系综中的每个样品, 它们具有不同的杂质分布细节, 对应着不同的费曼路径, 每个样品中的费曼路径的干涉情形也不一样. 所以, 每个样品的电导G将有所不同, 相对于其平均值$\langle G\rangle$ (其中$\langle\cdots\rangle$表示杂质系综平均), 电导涨落$\delta G = G - \langle G\rangle$表现出一定的统计分布. 但$\delta G$的统计均方根(root mean square, RMS)值却是一个普适的量[21]:

$$\delta G_{\mathrm{RMS}} = \left[\langle(\delta G)^2\rangle\right]^{1/2} \approx \frac{\mathrm{e}^2}{h}, \tag{3}$$

与样品的材料、尺寸、无序程度无关, 所以称为普适电导涨落. 理论研究表明, δG_{RMS}只与样品的形状和维度存在微弱的依赖关系. 对于一个尺寸为L^d

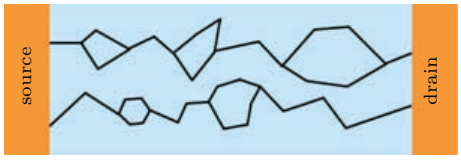


图1 电子在导体中的扩散输运

Fig. 1. Electrons diffused transport in a metal.

的导体(d为系统的维度), 理论证明在零温时[21], $\delta G_{\rm RMS} = c \cdot e^2/h$, 其中常数$c = 0.729$ (准一维), 0.862(二维), 1.088(三维). (注意, 这里考虑了电子的自旋简并.)

UCF作为一种量子干涉效应, 其普适性只限于导体是一个相干系统, 即$L < L_\phi$. 如果$L > L_\phi$, 则不同相干区域(L_ϕ^d, d为系统维度)之间的平均效应会抑制$\delta G_{\rm RMS}$ (尺寸平均效应). 温度对UCF的影响更为显著. 首先, 有限大小的温度会影响费米能级处的电子分布(费米-狄拉克分布), 从而改变系统的电导. 其次, 温度升高会导致L_ϕ减小, 间接导致尺寸平均效应. 最后, 电子的热扩散运动也会导致电子失去相干性, 其特征尺寸为热扩散长度$L_T = \sqrt{\hbar D/(k_{\rm B}T)}$, 其中$D$是系统的扩散常数, $\hbar$为约化普朗克常数, $k_{\rm B}$为玻尔兹曼常数, T代表温度. 总之, L, L_ϕ和L_T的相互竞争使得金属导体的输运行为分成若干个输运区, $\delta G_{\rm RMS}$在每个区的标度关系有所不同, 它们可以从文献[16]中找到.

如果存在外磁场, 则每条费曼路径都会附加一个磁相位$\propto \int \boldsymbol{A}\cdot {\rm d}\boldsymbol{l}$. 由于每条费曼路径的磁相位不同, 因而所有费曼路径叠加的结果就形成了电导随外磁场的无规振荡. 这种特殊的磁电导涨落是与样品中杂质分布状态一一对应的, 只要样品的杂质分布没有改变, 这种电导涨落的样式就是可重复的. 一旦样品的杂质分布改变(例如, 将样品回温到室温, 热扩散会驱使一部分杂质改变位置), 其对应的电导涨落样式也会发生改变[22]. 所以, UCF的涨落样式也被称为样品的"磁指纹". 在实验上, 测量样品的磁电导涨落(δG-B曲线)是研究UCF的最主要方法. 如果按照上述UCF的定义来研究, 则需要测量大量样品的电导, 以获得统计意义上的$\delta G_{\rm RMS}$, 而且需要保证所有样品具有相同的尺寸、形状、无序度等参数, 这在实验上是无法达到的. 而测量样品的磁电导时, 随着磁场的增加, 当某条费曼路径累积的磁相位超过h/e时(h为普朗克常数, e为元电荷), 之后的电导与之前的电导就不再关联, 它对应着一个新的杂质分布. 所以, 只需要一个样品就可以模拟出所有的杂质分布, 从而遍历整个系综. 定量上, 则是计算δG-B曲线的自关联函数(autocorrelation function)[21]:

$$F(\Delta B) = \langle \delta G(B)\delta G(B+\Delta B)\rangle. \qquad (4)$$

显然, $\delta G_{\rm RMS} = [F(0)]^{1/2}$. 而关联场(correlation field) $\Delta B_{\rm c}$则定义为$F(\Delta B)$的半高宽, 即$F(\Delta B_{\rm c}) = F(0)/2$. 相位相干长度$L_\phi$则可以通过$\Delta B_{\rm c} L_\phi W \simeq \gamma h/e$而估算得到[23], 其中$W$是样品的宽度, 常数$\gamma \simeq 0.95 (L_\phi \gg L_T)$和$\gamma \simeq 0.42 (L_\phi \ll L_T)$.

除了磁电导涨落之外, UCF还有多种表现形式. 例如, 门电压调控使得系统的费米能改变, 也可以观察到电导涨落(δG-$V_{\rm G}$)现象[24]; 如果扫描源漏极间施加的电压ΔV, 使无规杂质势附加上$-e\Delta V x$势能项, 从而出现电流依赖的电导涨落(δG-I)[25]; 如果导体中的部分杂质存在两个以上的亚稳态, 则在低温下, 杂质仍能在这些亚稳态间发生量子隧穿, 从而产生时间依赖的电导涨落(δG-t)[26]. 所有这些电导涨落的现象都得到e^2/h的涨落幅度, 这正是UCF的遍历对称性(ergodic symmetry)[19,27]. UCF的幅度还与系统的统计对称性有关[28], 这部分内容将在本文的第5节中讨论.

3 Bi_2Se_3大块单晶中电导涨落现象的发现

普林斯顿大学的Ong研究组[29]最先在非金属性的拓扑绝缘体Bi_2Se_3大块单晶中观察到了反常的电导涨落现象. 如图2 (a)—(c)所示, 在减去光滑的磁电阻背景后, 不同温度下的电导随磁场的涨落特征几乎一致. 而且, 在最低温下, 改变磁场的扫描方向获得的磁电导涨落几乎完全一样. 随着温度升高, 磁电导涨落的幅度也逐渐降低. 所有这些特征都符合UCF理论的预期. 然而, 一般认为, UCF只有在样品尺寸与相干长度同量级时才会出现, 在如此大的块体样品(2 mm × 2 mm × 50 μm)中观察到类似UCF的电导涨落特征尚属首次. 计算该样品的电导涨落RMS幅度得到的大小为$\delta G_{\rm RMS} = 5.9e^2/h$. 如果根据UCF理论的标度关系, 可以从理论上估算出该样品所预期的UCF幅度为$(0.01—0.05)e^2/h$的量级. 可见, 在该Bi_2Se_3单晶中观察到的电导涨落幅度比UCF理论预期大了近500倍, 而其中的原因至今尚未明了.

他们还考察了不同磁场倾角下的电导涨落输运行为, 结果展示在图2 (d)—(f)中. 图2 (e)展示了电导涨落幅度$\delta G_{\rm RMS}$与θ的关系, 它们可以由函数$(a + b\cos^2\theta)e^2/h$来描述, 这里的第一项是自旋相关项, 而第二项表示轨道耦合效应. 角度依赖的

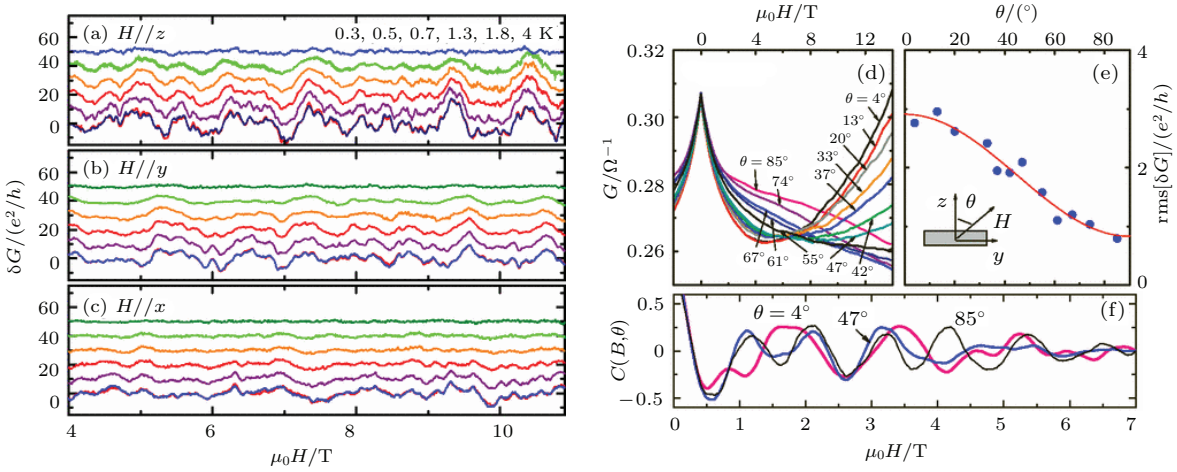


图 2 Bi_2Se_3 大块单晶的电导涨落输运现象 (a)—(c) 分别展示了外磁场平行于单晶的三个晶向时的电导随磁场的涨落特征, 曲线自下向上分别代表温度为 0.3, 0.5, 0.7, 1.3, 1.8, 4 K; (d) 样品在不同 θ 角时的磁电导曲线, 其中 θ 角的定义如图 (e) 插图所示; (e) 电导涨落 RMS 值随 θ 角的变化; (f) 不同角度时的自关联函数, 其中函数 $C(B)$ 定义为 $C(B) = F(B)/F(0)$

Fig. 2. Conductance fluctuation phenomena of Bi_2Se_3 bulk: (a)–(c) show the δG-B curves at different temperatures while the field aligned with three crystal axes, curves from up to down corresponding to 0.3, 0.5, 0.7, 1.3, 1.8, 4 K, respectively; (d) the MC curves at different angle θ; (e) $\delta G_{\rm RMS}$ as a function of θ; (f) the self-correlation functions at different angles, where function $C(B)$ defined as $C(B) = F(B)/F(0)$ [29].

电导涨落现象说明了载流子的自旋在磁输运行为中扮演了重要的角色, 而相关现象中拓扑表面态的贡献仍是一个需要继续研究的课题.

后来, 日本京都大学的 Matsuo 等 [30] 研究了分子束外延生长的 Bi_2Se_3 低维纳米结构的磁输运行为, 观察到的电导涨落幅度在 $\delta G_{\rm RMS} = 0.01e^2/h$ 的量级, 这是符合 UCF 的理论预期的, 从而可以纳入传统 UCF 理论的框架下. 由于该类样品具有严重的体相载流子掺杂, 所以不利于拓扑表面态的输运性质研究. 因此, 基于体相绝缘的拓扑绝缘体材料, 以及设计丰富而精巧的实验测量方案, 将更有利于拓扑表面态的 UCF 性质研究.

4 体相绝缘的 Bi_2Te_2Se 纳米带中二维 UCF 现象的发现

我们课题组在获得体相绝缘的拓扑绝缘体单晶的基础上, 对拓扑绝缘体介观尺寸器件的 UCF 性质进行了系统的研究, 获得了关于拓扑表面态的 UCF 性质的若干实验证据. 接下来将概要地介绍这方面的研究进展.

我们制备了体相绝缘的 Bi_2Te_2Se 单晶, 采用机械剥离的方法从大块上解理出纳米带, 并转移到 300 nm SiO_2/Si 衬底上 [31]. 运用微加工技术和电子束蒸发技术在纳米带样品上制备出金属电极, 在综合物性测量系统 (physical property measurement system, PPMS) 等设备上对样品开展输运测量研究.

4.1 Bi_2Te_2Se 纳米带中 UCF 特征的识别

图 3 所示为一个 Bi_2Te_2Se 纳米带典型器件的磁输运特征. 其中图 3 (a) 所示为其电阻温度 (R-T) 曲线, 在高温段 ($T > 60$ K), 电阻随温度下降而升高, 表现出载流子热激活输运特征, 利用 Arrhenius 公式 $R(T) = R_0 e^{\Delta/(2k_{\rm B}T)}$ 拟合实验数据 (图 3 (a) 右插图), 可以获得一个大小为 $\Delta = 4.9$ meV 的激活能隙, 从而说明系统的费米能级是位于体能隙中的. 在低温段 ($T < 60$ K), 电阻随着温度下降而减小, 表现出金属态的输运特征, 这时应该是表面态输运的贡献. 因此, 在 $k_{\rm B}T \ll \Delta$ 的温度下, 进一步调控磁场, 将获得表面态占主导的输运.

图 3 (b) 为该样品在 $T = 2$ K 时的磁电导曲线 (磁场垂直于样品表面, 即 $\theta = 0°$, 其中 θ 定义为磁场方向与样品平面的法向的夹角), 可见在零场附近存在一个尖锐的电导峰, 即 WAL 效应, 它是响应拓扑表面态 π 的 Berry 相位的结果. 而在高场区域, 可以观察到一系列无规的电导涨落. 如果减去光滑的背景曲线 (图中的红色曲线), 则可以得到显著的

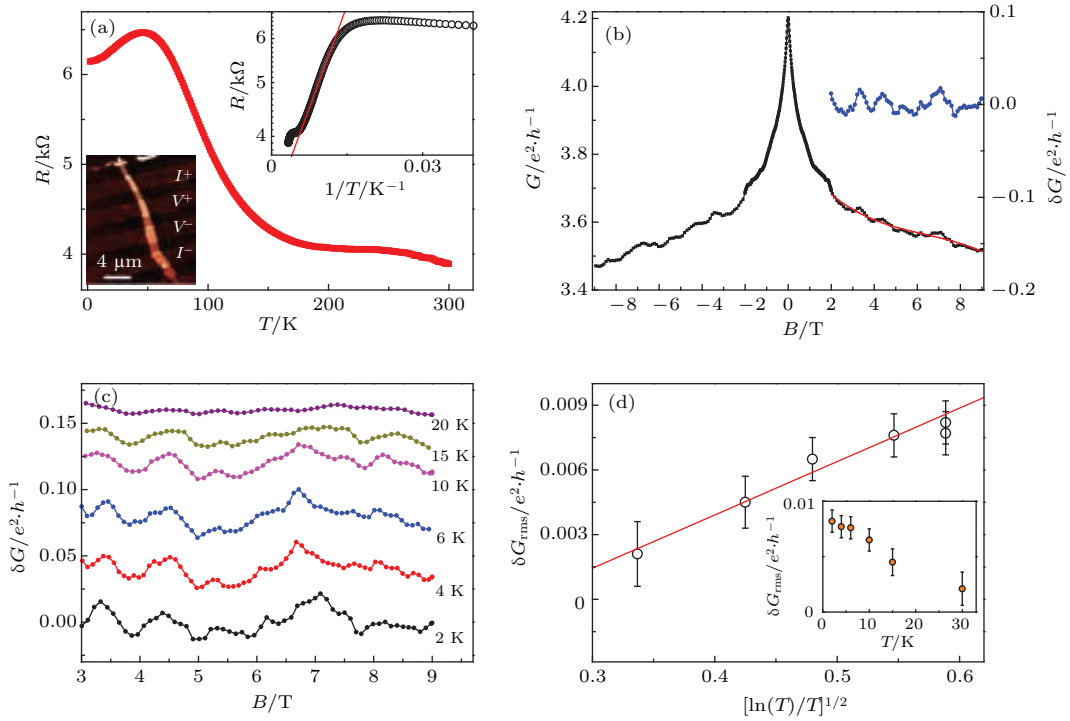


图 3 UCF 信号的提取 (a) *R*-*T* 曲线, 左下插图为样品的原子力显微镜 (AFM) 图像, 右上插图为 Arrhenius 公式拟合; (b) $T = 2$ K 时的 MC 曲线, 红色实线是多项式拟合的背景, 蓝色曲线是减去多项式背景后的电导涨落图像; (c) 不同温度下的 δ*G*-*B* 曲线; (d) $\delta G_{\rm RMS}$ 随温度变化的标度分析

Fig. 3. Analysis of UCF data: (a) the *R*-*T* curve, the left inset is the AFM image and the right inset is the Arrhenius fitting of *R*-*T* curve; (b) the MC curve at $T = 2$ K, the red curve is the polynomial fitting result. The blue curve is the conductance fluctuation curve after substracting background; (c) the δ*G*-*B* curves at various temperatures; (d) temperature dependence of $\delta G_{\rm RMS}$.

电导涨落曲线 (δ*G*-*B* 曲线). 图 3 (c) 所示为不同温度下的 δ*G*-*B* 曲线, 可见, 相应的电导峰在每个温度下都重复可现. 而且, 随着温度升高, 电导涨落幅度逐渐减小, 这就排除了电导涨落来源于热噪声的可能. 因为: 一方面, 热噪声的幅度是随着温度升高而越来越显著; 另一方面, 热噪声是完全随机的电导涨落, 不同温度下的热噪声是毫无关联的, 它们不可能表现出相同的涨落特征. 即使在同一温度下, 改变磁场的扫描方向, 仍能获得完全相同的 δ*G*-*B* 曲线 (这在另一个样品的磁输运曲线中得到证明, 文中未展示). 所以, 如此顽强的无规电导涨落一定起源于量子效应, 而 UCF 理论正好可以描述该现象.

UCF 效应还有一个特征就是其电导涨落的均方根值 ($\delta G_{\rm RMS}$) 约为一个量子电导 e^2/h, 但该结果要求样品的尺寸小于退相干长度 ($L < L_\phi$), 即整个样品就是一个相干区. 而我们的样品的 L_ϕ 约为 100 nm (这可以从计算 δ*G*-*B* 曲线的自关联函数 $F(\Delta B)$ 而得到), 样品尺寸在微米量级, 导致一个尺寸为 L 和 W 的样品包含了 $N = L \times W/L_\phi^2$ 个相干区, 它们之间的平均效应导致我们的实验结果总是观察到较小的 $\delta G_{\rm RMS}$. 例如, 图 3 所示的样品在 $T = 2$ K 时 $\delta G_{\rm RMS} = 0.008e^2/h$. 图 3 (d) 显示的是该样品的 $\delta G_{\rm RMS}$ 随温度的变化关系. 假设我们的系统是一个二维系统 (后面会证明确实是这样), 根据二维 UCF 理论 [16], 可以得到 $\delta G_{\rm RMS}$ 随温度的标度关系为 $\delta G_{\rm RMS} \propto (\ln T/T)^{1/2}$. 从图 3 (d) 可以看出, 实验与理论符合很好.

4.2 Bi_2Te_2Se 纳米带中二维 UCF 特征的鉴定

上述 $\delta G_{\rm RMS}$ 随温度的标度关系暗示 UCF 具有二维特征, 而二维 UCF 可以通过变角度的磁电导测量来进一步验证 [32], 这正是本节的主要内容.

如前文所述, 系统的 UCF 磁指纹是由不同费曼路径的相位干涉引起的. 对于一个严格的二维系统, 当二维平面与外磁场存在一个夹角 θ 时 (如图 4 (a) 所示), 每条费曼路径所累积的有效磁相位只与外磁场在平面法向的分量有关, 即

$\int \boldsymbol{A}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} \propto B\cos\theta$. 于是, 所有费曼路径的量子干涉结果也只依赖于 $B\cos\theta$. 所以, 二维UCF的电导涨落峰位也应服从这一规律. 图4 (b) 展示了不同 θ 时的 δG-B 曲线, 随着 θ 增大, 电导峰位向高场方向单调移动并逐渐展宽. 图4 (b) 中标记出了三个典型电导峰p1, p2, p3的位置随 θ 的变化, 将它们的峰位描绘为 θ 的函数, 可以发现它们正好符合 $1/\cos\theta$ 的规律 (图4 (c)). 从而证明了UCF的二维特性, 这是首次在拓扑绝缘体中观察到二维的UCF 现象. 这种二维UCF的特征随后被国际上的其他小组在 Bi_2Se_3 [33], $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_{1.7}Se_{1.3}$ [34] 和Kawazulite(一种成分近似为 $Bi_2(Te, Se)_2(Se, S)$ 的矿物) [35] 中重现了.

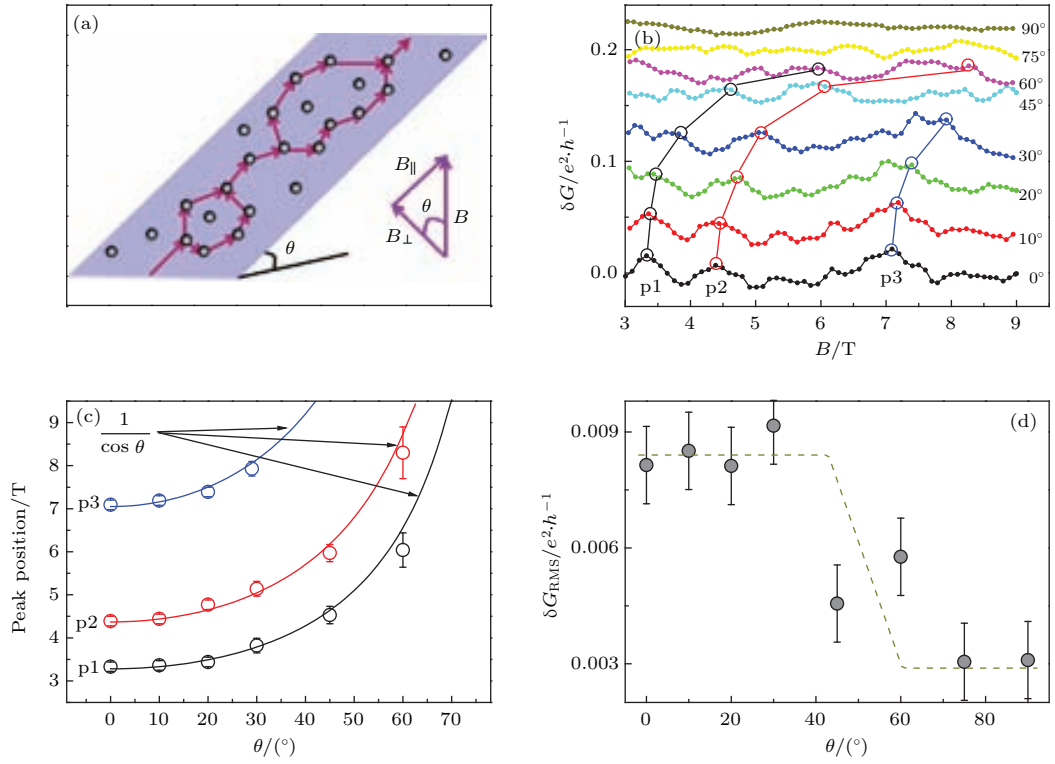


图4 图3样品的二维UCF特征 (a) 二维UCF的原理示意图; (b) 不同 θ 值时的 δG-B 曲线, 其中p1, p2, p3标记了三个电导峰随 θ 的演化; (c) p1, p2, p3 的峰位与 θ 的关系, 实线是 $1/\cos\theta$ 函数拟合; (d) $\delta G_{\rm RMS}$ 与 θ 的关系, 虚线是引导人们的视线

Fig. 4. The two-dimensional (2D) UCF nature: (a) the schematic diagram of 2D UCF; (b) the δG-B curves at 2 K, the black, red and blue circle-marked lines respectively show the similar features, namely p1, p2 and p3, in all the δGB curves; (c) the positions of the UCF features plotted against θ, the black, red and blue data are from those of p1, p2 and p3 in (b), respectively, the solid curves are the $1/\cos\theta$ fitting; (d) θ dependent $\delta G_{\rm RMS}$, the dashed curve is for eye guiding.

我们知道, 拓扑绝缘体的电学输运主要由三维体相和二维表面态构成. 在 Bi_2Te_2Se 体系中, 尽管费米能级已经处于能隙中, 但体相杂质形成的杂质态有可能在能隙内形成杂质带 [6,36,37] 而贡献一定的电导. 但是, 三维体相的UCF特征不会呈现 $1/\cos\theta$ 的规律. 所以, 上述二维UCF应该来自于二维表面态. 另外, $\delta G_{\rm RMS}$ 随 θ 的变化也支持该结论 (图4 (d)). 由于三维系统的电子在不同方向上都能够感受到磁场的调控, 其 $\delta G_{\rm RMS}$ 对 θ 不敏感. 但对于二维体系, 当磁场位于平面内时, 其上的电子运动将不受磁场影响, 从而导致 $\delta G_{\rm RMS}$ 对 θ 产生严重依赖. 如图4 (d) 所示, 在 $\theta < 45°$ 时, $\delta G_{\rm RMS}$ 几乎不受 θ 影响, 这是表面态占主导输运的影响; 而在 $\theta > 45°$ 时, 表面态的贡献逐渐减小, 导致 $\delta G_{\rm RMS}$ 迅速减小至 $0.003\,e^2/h$ 左右. 在 $\theta = 90°$ 时, 磁场平行于纳米带轴向, 表面态在此时不再产生磁电阻, 这时的MR应由体相贡献. 所以, $\theta = 90°$ 时的UCF应来自于体相 (图4 (b)). 但如此微弱的UCF也有可能只是测量系统的噪声导致的. 不同 θ 角度下的WAL测量结果也表现出二维输运的特性, 从而进一步证明了该样品中二维表面态输运占主导的结论.

上述通过调控θ的方式证明输运特征(UCF, WAL)的二维特性, 并自然地把这些二维的输运特征归因于二维表面态. 该结论成立的前提是, 系统的体相处于三维状态. 这需要考察体相的相干长度, 这里讨论两种方法. 其一是通过UCF效应估算, 认为图4(b)中$\theta = 90°$时微弱的电导涨落来源于体相, 再根据三维经典平均效应可以反推出一个12 nm长的相干长度, 它显然远小于该样品的厚度(62 nm). 所以, 系统的体相的确处于三维区域, 上述论断成立. 另一种估算体相相干长度的方法是WAL效应, 即用三维WAL理论[38]分析样品在$\theta = 90°$的MR, 得到的结果是相干长度约为34 nm, 该尺寸也小于样品的厚度. 最终说明在该样品中观察到的二维UCF和WAL特征是由表面态引起的.

我们测量了许多样品的磁输运性质[39], 在其中都观察到了二维UCF和WAL特征. 但并不是所有样品都存在严格的三维体相, 绝大多数样品的体相相干长度在60 nm左右, 而样品厚度也在60 nm左右, 甚至更小. 例如, 图5展示了一个47 nm厚的样品的输运行为, 其体相相干长度为50 nm, 这就说明其体相实际上处于三维向二维转变的跨越区. 这种情形的体相载流子也能表现出一种准二维的输运特性, 这就干扰了对表面态输运行为的鉴别, 需要发展其他方法来排除准二维体相的贡献. 而面内磁场调控是一种合适的选择[39].

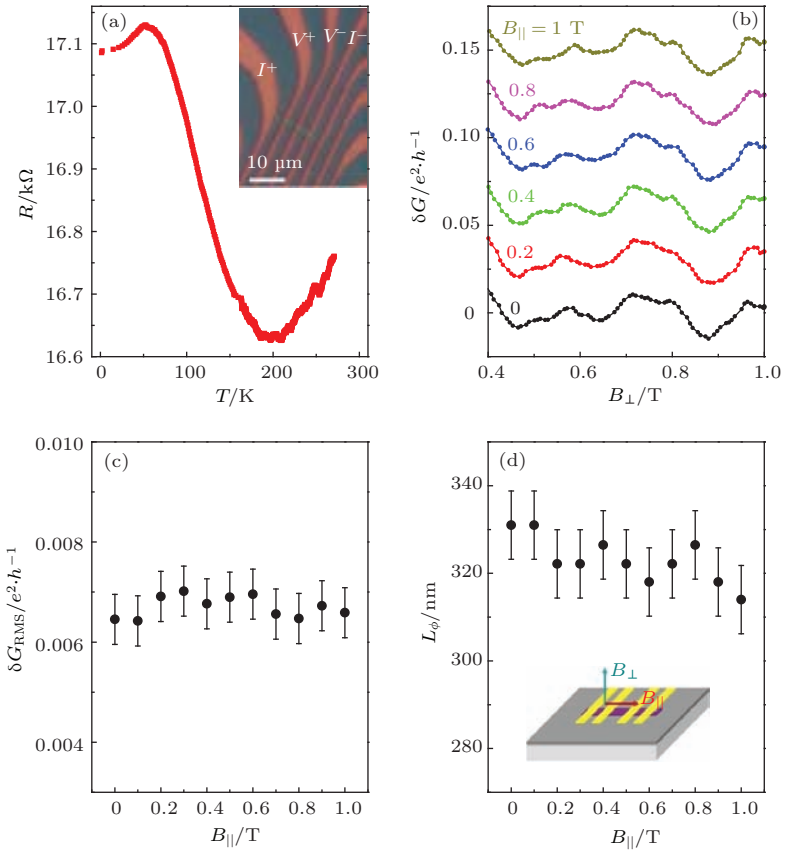


图5 面内磁场对UCF的调控 (a) R-T曲线, 插图是样品的光学图像; (b) 不同$B_{||}$值时的δG-B曲线; (c) $\delta G_{\rm RMS}$与$B_{||}$的关系; (d) L_φ与$B_{||}$的关系, 插图描绘了样品测量过程中的磁场配置示意图

Fig. 5. Tuning UCF by a parallel field ($B_{||}$): (a) The R-T curve, the inset is the optical image of the sample; (b) the δG-B curves at various $B_{||}$; $B_{||}$ dependence of $\delta G_{\rm RMS}$ (c) and L_φ (d), the inset of (d) shows the magnetic field configuration.

如图5(d)的插图所示, 同时为样品施加上一垂直磁场($B_\perp$)和一平行(面内)磁场($B_{||}$), 由于$B_{||}$不会影响表面态的磁输运, 却会抑制体相载流子的相干性. 因而固定$B_{||}$而扫描$B_\perp$, 通过分析G-$B_\perp$曲线的UCF性质, 就可以判断体相对表面态输运的影响. 根据UCF理论可知[16], 在$L_\phi \ll L$时有$\delta G_{\rm RMS} \propto L_\phi^{(4-d)/2}$, 其中$d$为系统维度, 即系统的UCF幅度敏锐地依赖于其相干长度. 因此, 如果准

二维的体相也存在UCF贡献, 则其UCF幅度将随着$B_{||}$的增加而减小, 而表面态的UCF幅度却不受$B_{||}$影响.

图5 (b)展示了该47 nm厚的样品在不同$B_{||}$值的δG-$B_{\perp}$曲线, 其$\delta G_{\rm RMS}$和L_ϕ在图5 (c)和图5 (d)中已经描绘为$B_{||}$的函数. 我们可以看出, $\delta G_{\rm RMS}$几乎不受$B_{||}$的影响, 这符合表面态的预期. 而体相载流子的相干长度随着$B_{||}$从增加到1 T已从50 nm减小到17 nm, 它预示着$\delta G_{\rm RMS}$的显著变化, 这与实验不符. 从而再一次证明了Bi_2Te_2Se纳米带中表面态主导的量子输运行为.

至此, 我们通过倾斜磁场和面内磁场两种调控手段证明了Bi_2Te_2Se纳米带的输运行为是由表面态主导的. 尽管体相载流子也贡献一定的电导, 但两种手段的调控结果都证明体相对磁输运行为的修正极为微弱. 从而, 垂直磁场引起的拓扑绝缘体的电导响应可以直接看做表面态的响应, 最终获得拓扑表面态的输运性质.

4.3 二维UCF的拓扑性研究

通过上述讨论, 我们可以确信Bi_2Te_2Se纳米带的UCF效应来源于表面载流子, 而非体载流子. 但我们还不能确定该UCF是由拓扑表面态引起的, 因为在拓扑绝缘体表面还存在一层拓扑平庸的二维电子气(two-dimensional electron gas, 2DEG). 而本节将尝试将它们区分开来.

拓扑绝缘体表面上出现的拓扑平庸2DEG是由于其体能带在表面附近的能带弯曲引起的[40]. 在拓扑绝缘体与真空的界面上, 由于界面两侧系统的费米能级不匹配而产生一静电势. 它引起导带和价带在界面附近下移, 从而在界面附近形成一量子阱结构. 该量子阱能够束缚来自体相和环境掺杂(例如暴露在空气中)的载流子而形成一层拓扑平庸的2DEG, 而强烈的SOC环境也使2DEG发生显著的Rashba分裂, 从而使自旋向上和向下子带分离开来. 表面静电势不但使体能带和2DEG的能级发生重构, 它还使拓扑表面态的狄拉克锥进一步下移, 而使狄拉克点远离费米能级, 使得探测狄拉克点附近的输运行为更加困难. 拓扑绝缘体表面平庸的2DEG已经被角分辨光电子谱(angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES)实验观察到[40,41], 而且随着样品在空气中暴露时间的增长, 系统的费米能级越来越向体带内部移动, 2DEG的Rashba分裂也越显著[42,43]. 这就说明环境的掺杂是形成2DEG的重要来源. 输运实验也能揭示出拓扑绝缘体表面存在2DEG[15,44,45]. 总之, 来自ARPES、输运实验和理论计算的证据, 都证明拓扑平庸的2DEG在拓扑绝缘体表面坚实地存在着, 从而为我们指认二维UCF的真正起源提出了挑战.

这里, 我们提出可以通过测量UCF的内禀RMS幅度来判断其起源. 根据近来发展的拓扑表面态的UCF理论[46,47], 我们可知其UCF幅度为$\delta G_{\rm RMS} = (0.43—0.54)e^2/h$. 而平庸2DEG的UCF幅度为$\delta G_{\rm RMS} = 0.86e^2/h$. 所以, 直接比较UCF的实验值更接近于哪一个理论值, 就可以判断UCF的起源了. 但是, 正如图2—图4的实验结果所示, 实验上只测量到了$0.01e^2/h$量级的UCF幅度. 这是由于我们的样品尺寸总是大于其相干长度($L > L_\phi$), 不同相干区的平均效应导致UCF幅度减小的结果, 而上述理论预期却是在$L < L_\phi$的情形下的结果. 所以, 我们需要考虑适当的标度律, 从实验UCF值反推得到单个相干区的UCF 幅度(我们称之为内禀UCF幅度), 这时才能够与理论值进行比较.

考虑一种经典的自平均效应, $N = L \times W/L_\phi^2$个相干区的统计平均使得内禀UCF幅度被抑制了$1/\sqrt{N}$. 由于理论计算结果是系统的电导率, 所以还需要考虑系统的二维电导率$G_\square = G \cdot (L/W)$. 最终, 实验测量UCF幅度$\delta G_{\rm RMS}$与单个相干区的内禀UCF 幅度$\delta G^\square_{\rm RMS}$之间的关系为:

$$\delta G_{\rm RMS} \simeq \beta \frac{\delta G^\square_{\rm RMS}}{\sqrt{N}} \cdot \frac{W}{L} = \delta G^\square_{\rm RMS} \cdot \beta \frac{L_\phi W^{1/2}}{L^{3/2}}, \tag{5}$$

其中β为常数, 它与系统的对称性有关, 在这里取$\beta = 1/(2\sqrt{2})$[48].

在本工作中, 我们一共测量了14个样品的UCF输运行为. 对于每一个样品, 其长度L和宽度W可以从AFM测量获得, 从δG-B曲线可以求出$\delta G_{\rm RMS}$和L_ϕ. 于是, 应用(5)式就可以获得每个样品的内禀UCF幅度$\delta G^\square_{\rm RMS}$, 其结果显示在图6中, 其中还展示了不同温度下的结果. 我们可以发现, $\delta G^\square_{\rm RMS}$的实验结果没有呈现一个集中统一的趋势, 其分布有些弥散, 有几点原因可以解释该现象. 其一, 尽管所有样品都剥离自同一晶体, 但每个样品的杂质浓度和分布细节仍有所区别, 从而导致不

同的UCF大小. 其二, UCF的幅度还依赖于系统的费米能级位置, 显然, 本实验中不能保证所有样品的费米能级都处于相同位置, 所以, 它们的UCF幅度也各异. 第三, (5)式只考虑了UCF的尺寸平均效应而忽略了其他效应(如能量平均效应), 而两种平均效应在每个样品中的比重是有区别的, 所以如(5)式的简化处理有可能放大实验误差而导致图6中的实验点弥散分布.

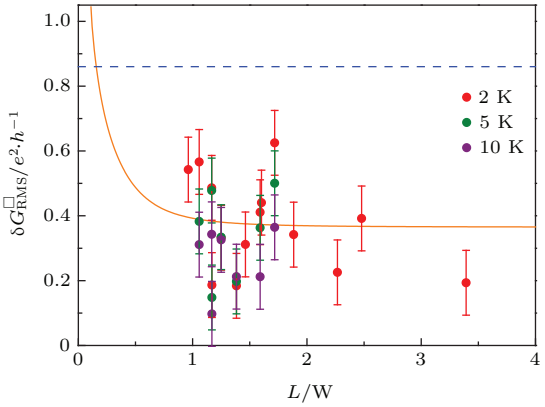


图6 内禀UCF幅度随L/W的变化, 其中实线为(6)式的预期, 虚线为平庸2DEG的预期值

Fig. 6. Intrinsic UCF amplitudes as a function of L/W: the closed-circle markers present the experimental data and the solid curve shows the theoretically expected values according to Eq. (6), the dashed line presents the expected values for a topologically trivial 2DEG.

理论上, 一个具有二维几何形状的拓扑表面态的UCF幅度可以用下式描述[49]:

$$\delta G_{\rm RMS} = \frac{e^2}{\pi^2 h}\left(\sum_{\substack{n_x=1,\\ n_y=-\infty}}^{+\infty}\frac{12 g_{\rm s} g_{\rm v}}{\left[n_x^2+4(L/W)^2 n_y^2\right]^2}\right)^{1/2}, \quad (6)$$

对于拓扑表面态, 其中$g_{\rm s}g_{\rm v}=1$. 该曲线已描绘在图6中(如实线所示). 可见, 随着L/W增加, UCF幅度逐渐减小; 当$L/W \gtrsim 1$时, UCF幅度饱和至$\delta G_{\rm RMS}=0.37e^2/h$的水平. 而我们的所有样品都满足$L/W>1$, 所以没有观察到$\delta G^{\square}_{\rm RMS}$对尺寸的显著依赖. 尽管如上文讨论的诸多原因引起的实验值的弥散分布, 我们仍然观察到所有实验点都分布在拓扑表面态的理论值附近, 而远离拓扑平庸2DEG的预期水平(图6中的虚线). 这就说明, 在Bi_2Te_2Se纳米带中观察到的UCF是拓扑表面态响应的结果, 而不是拓扑平庸的2DEG. 从而最终确定了二维UCF的起源.

正如上文提到的, 诸多原因(如杂质浓度、费米能级位置、平均效应等)的影响, 使得提取到的表面态的内禀UCF幅度存在较大的误差, 所以, 这里通过比较UCF的幅度而判定UCF由拓扑表面态贡献的结论只是一个初步结果, 更可靠的证据仍需要进一步的实验研究. 例如, 为了规避平均效应的影响, 需要制作尺寸更小($L<L_\phi$)的纳米带样品; 为了避免不同样品的杂质浓度不同对UCF的影响, 可以在同一个样品上制作不同间距的电极, 以研究UCF的尺寸标度效应; 再通过门电压调控可以研究UCF随费米能级的演化行为. 另外, 更低的温度也是必要的, 它可以避免热平均效应的影响, 而且, 更长的相干长度预示着更强的UCF幅度, 将会更准确地反映拓扑表面态的贡献. 而在下一节中, 将会展示一个这方面的初步探索示例.

5 拓扑表面态的统计对称性初探

上文对拓扑绝缘体UCF的讨论是基于一种微观的视角[21], 即考虑样品在一个杂质系综中所有的无序杂质分布状态, 再采用数值模拟的方式计算每种杂质分布的电导, 最后统计得到UCF的均方根幅度, 再与实验结果进行对比. 而本节将从一种宏观的视角来考察UCF现象[50], 它比微观视角更加简洁, 更能反映UCF的普适性.

5.1 普适电导涨落的统计对称性

在宏观视角下, 系统的电导由Landauer-Büttiker公式确定[51], 即由系统的转移矩阵(transfer matrix) $\boldsymbol{T}$确定. 此时, 原来对一个杂质系综的研究转变为对满足一定条件的$\boldsymbol{T}$矩阵集合的研究. 因为杂质系综内每一种杂质分布都对应一个$\boldsymbol{T}$矩阵, 无穷多的杂质分布状态对应着无穷多各不相同的$\boldsymbol{T}$矩阵. 事实上, 如此众多的$\boldsymbol{T}$矩阵构成的集合完全可以看成一个随机矩阵(random matrix)集合. 于是, 对某个杂质系综的研究就可以转为直接对某个随机矩阵集合的研究, 而不用再去考虑每个杂质分布的细节, 通过限制该随机矩阵集合满足一定的条件以对应原杂质系综的总体特性, 对随机矩阵的统计结果就可以得到UCF的特征. 这就是UCF的随机矩阵理论[28,52–59], 在这里, 材料的哈密顿细节将不会对最终统计结果产生影响,

系统的UCF 特征将由随机矩阵集合的对称性决定. 由随机矩阵理论给出的UCF 幅度可以表示为

$$\delta G_{\rm RMS} \simeq c_d \frac{e^2}{h}\sqrt{ks^2/\beta}, \tag{7}$$

其中, c_d 是一个与维度 d 有关的系数, k 是矩阵 $\boldsymbol{tt}^{\dagger}$ 的统计独立的本征值序列数 ($\boldsymbol{t}$ 是透射矩阵), s 是本征值序列的简并度, β 是一个与对称性有关的常数. 由 Dyson [60] 引入哈密顿量的高斯型分布, 将具有不同对称性的随机矩阵归入如下三种系综 (也称为三种普适对称类): 高斯正交系综 (Gaussian orthogonal ensemble, GOE) 描述同时具有时间反演对称性和自旋旋转对称性的系统, 对应 Wigner-Dyson 参数为 $\beta = 1$; 高斯幺正系综 (Gaussian unitary ensemble, GUE) 描述时间反演对称性破缺的系统, $\beta = 2$; 高斯辛系综 (Gaussian symplectic ensemble, GSE) 则描述时间反演对称性保持而自旋旋转对称性破缺的系统, 即存在自旋轨道相互作用 (spin-orbit interaction, SOI) 的系统由 GSE 描述, 其 $\beta = 4$.

从 (7) 式可以看出, 属于不同普适对称类的系统具有不同的UCF 幅度. 而系统的普适对称性可以由外参量进行调控, 从而可以从实验上观察到UCF 幅度在不同普适类之间的转变. 一般说来, 外磁场的出现可以打破系统的时间反演对称性, 从而可以引起 GOE(或 GSE) 向 GUE 的转变; 而系统的 SOI 强度可以通过门电压 (gate voltage) 调控实现, 从而导致 GSE 向 GOE 的转变. 不同的系统在各个普适类之间转变时对应的 UCF 幅度的变化可以根据 (7) 式计算, 其结果已总结在表 1 中 (为方便计, 表中只显示了 $\sqrt{ks^2/\beta}$ 的值), 接下来将对其分别讨论.

对于一般的无序金属, 首先考虑没有 SOI 效应 (或 SOI 很弱) 的系统. 在没有外磁场 ($B = 0$) 时, 系统的对称性属于 GOE ($\beta = 1$), 这时的本征值简并度只有自旋简并 ($s = 2$, $k = 1$), 对应的 UCF 幅度为 $\sqrt{ks^2/\beta} = 2$. 当外磁场超过阈值 $B_{\rm c} = \phi_0/L_\phi^2$ 时 (其中, $\phi_0 = h/e$ 为量子磁通), 时间反演对称性被打破, 系统进入 GUE ($\beta = 2$), s 和 k 依然如故, 于是 $\sqrt{ks^2/\beta} = \sqrt{2}$. 可见, 在发生 GOE→GUE 转变时, 系统的 UCF 幅度减小了 $1/\sqrt{2}$. 如果进一步增加磁场, 使得系统发生显著的塞曼分裂而发生自旋退简并 ($s = 2 \to s = 1$), 此时, 自旋向上和自旋向下的本征值序列变得统计独立 ($k = 1 \to k = 2$), 而系统仍然处于 GUE, 于是 $\sqrt{ks^2/\beta} = 1$. 最终, 对于弱 SOI 的无序金属系统, 随着外磁场的增加, 当时间反演对称性被打破时 ($B > B_{\rm c}$), 其 UCF 幅度会减小 $1/\sqrt{2}$; 当磁场超过塞曼场时 ($B > B_Z$), 其 UCF 幅度会再减小 $1/\sqrt{2}$. 上述转变已被实验证实 [61−65].

再来考虑具有强 SOI 的无序金属系统. 在零场时, 系统属于 GSE ($\beta = 4$); 尽管 SOI 已经使自旋退简并, 但由于此时时间反演对称性仍然成立, 从而引入一个二度的 Kramers 简并 ($s = 2$, $k = 1$), 于是有 $\sqrt{ks^2/\beta} = 1$. 当磁场超过 $B_{\rm c}$ 以使时间反演对称性破缺时, 系统进入 GUE ($\beta = 2$), 同时 Kramers 简并解除 ($s = 2 \to s = 1$), 但 k 依然不变. 此时有 $\sqrt{ks^2/\beta} = 1/\sqrt{2}$. 磁场继续增加时, UCF 幅度不再减小. 所以, 对于具有强 SOI 的无序金属, 其 UCF 幅度随外磁场的增加将减小 $1/\sqrt{2}$. 该效应同样获得实验证明 [66].

另外, 从表 1 中可以看到, 对于普通金属系统, 在零磁场时, 系统可以发生 GOE→GSE 的转变, 它对应 UCF 的幅度会减小 1/2. 尽管在一些量子阱中已经实现门电压对 SOI 强度的有效调控 [67], 但关于 UCF 的上述转变仍然没有实验报道.

表 1 不同对称性下的 UCF 幅度 (单位为 $c_d e^2/h$)

Table 1. UCF amplitude of different symmetry (Unit: $c_d\,{\rm e}^2/h$).

系统	情形	$B = 0$	$B_{\rm c} < B < B_Z$	$B > B_Z$
正常金属	弱 SOI	2	$\sqrt{2}$	1
	强 SOI	1	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
石墨烯	靠近狄拉克点	4	$2\sqrt{2}$	2
	远离狄拉克点	2	$\sqrt{2}$	1
单一拓扑表面态	靠近狄拉克点	1	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
	远离狄拉克点	1/2	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$

接下来考虑石墨烯系统, 这里仍然要分成两种情形来讨论: 靠近狄拉克点和远离狄拉克点. 首先考虑系统的费米能级靠近狄拉克点的情形, 此时, 两个狄拉克锥之间的散射 (即谷间散射) 被抑制, 使得赝自旋发生简并 ($s_{\rm valley}=2$) 而使旋转对称性破缺. 所以, 这时的石墨烯在零磁场时属于GSE ($\beta=4$). 再考虑到电子的自旋简并 ($s_{\rm spin}=2$) 和狄拉克点的Kramers简并 ($s_{\rm Kramers}=2$), 最终得到总的简并度为 $s=s_{\rm valley}\times s_{\rm spin}\times s_{\rm Kramers}=8$, 而 $k=1$. 于是计算得到 $\sqrt{ks^2/\beta}=4$. 当外磁场增加以打破时间反演对称性时, 石墨烯归于GUE ($\beta=2$). 此时, Kramers简并解除 ($s_{\rm Kramers}=1$), 而赝自旋和自旋简并依然存在 ($s_{\rm valley}=2$, $s_{\rm spin}=2$), 于是有 $s=4$ 和 $k=1$, 而 $\sqrt{ks^2/\beta}=2\sqrt{2}$. 如果外磁场进一步增大使电子自旋发生塞曼分裂, 此时有 $s_{\rm valley}=2$, $s_{\rm spin}=1$, $s_{\rm Kramers}=1$, 以及 $s=2$ 和 $k=2$. 系统仍然属于GUE, 所以有 $\sqrt{ks^2/\beta}=2$.

再考虑石墨烯的费米能级远离狄拉克点的情形, 此时, 强烈的谷间散射使赝自旋简并解除 ($s_{\rm valley}=1$), 系统满足自旋旋转对称性. 由此判断, 这时的石墨烯在零磁场时属于GOE ($\beta=1$). 费米能级远离狄拉克点也使Kramers简并解除 ($s_{\rm Kramers}=1$), 于是, 系统的简并度由自旋简并度决定, $s=s_{\rm spin}=2$. 再有 $k=1$, 得到 $\sqrt{ks^2/\beta}=2$. 当 $B>B_{\rm c}$ 时, 时间反演对称性打破, 系统属于GUE ($\beta=2$), 以及 $s=2$ 和 $k=1$, 得到 $\sqrt{ks^2/\beta}=\sqrt{2}$. 当 $B>B_Z$ 时, 电子的自旋简并解除, 有 $s=1$ 和 $k=2$, 以及 $\beta=2$, 得到 $\sqrt{ks^2/\beta}=1$.

总结一下石墨烯中UCF的统计规律. 第一, 不论系统费米能级处于何处, UCF幅度随外磁场增加先减小 $1/\sqrt{2}$ (时间反演对称性破缺), 然后进一步再减小 $1/\sqrt{2}$ (自旋退简并). 第二, 不论外磁场的大小 (即时间反演对称性是否成立和电子自旋是否发生塞曼分裂), 调控门电压以使系统的费米能级远离狄拉克点时, 将观察到UCF幅度减小1/2. 实验证实了上述论断[48,68,69].

最后再讨论拓扑表面态的情况. 由于拓扑绝缘体中只有一个狄拉克锥 ($s_{\rm valley}=1$), 而且自旋轨道锁定使得表面态总是自旋极化的 ($s_{\rm spin}=1$), 所以系统总的简并度由Kramers简并决定, 这也使得拓扑表面态在零磁场时属于GSE ($\beta=4$). 仍然先讨论费米能级靠近狄拉克点的情形, 零磁场时存在狄拉克点的Kramers简并, 所以有 $s=s_{\rm Kramers}=2$. 根据 $\beta=4$ 和 $k=1$, 得到 $\sqrt{ks^2/\beta}=1$. 当 $B>B_{\rm c}$ 时, 系统进入GUE ($\beta=2$), Kramers简并因时间反演对称破缺而解除, 有 $s=s_{\rm Kramers}=1$ 和 $k=1$, 得到 $\sqrt{ks^2/\beta}=1/\sqrt{2}$. 进一步增大磁场不会导致额外的效应发生.

在系统的费米能级远离拓扑表面态的狄拉克点时, 这里不存在Kramers简并而使 $s=1$. 在零磁场时, 拓扑表面态属于GSE ($\beta=4$), 再有 $s=1$ 和 $k=1$, 得到 $\sqrt{ks^2/\beta}=1/2$. 当外磁场出现 ($B>B_{\rm c}$) 使系统进入GUE ($\beta=2$) 时, 仍有 $s=1$ 和 $k=1$, 此时将得到 $\sqrt{ks^2/\beta}=1/\sqrt{2}$. 更强磁场不会导致额外效应.

总结一下单个拓扑表面态的情形, 可以得到如下结论. 第一, 当费米能级靠近狄拉克点时, 拓扑表面态的UCF幅度随磁场增加会减小 $1/\sqrt{2}$. 第二, 当费米能级远离狄拉克点时, 拓扑表面态的UCF幅度随磁场增加会增大 $\sqrt{2}$ 倍, 这是与其他系统完全不同的特点. 第三, 当费米能级在逐渐远离狄拉克点的过程中, 拓扑表面态的UCF幅度在零磁场下会减小1/2, 而在有限磁场 ($B>B_{\rm c}$) 下时却保持不变.

5.2 两个拓扑表面态共存时的统计对称性

在上一节中只讨论了单个拓扑表面态的统计对称性, 而在实际系统中, 拓扑绝缘体薄膜总是存在着两个相对的表面[15,70,71], 从而表1的理想系统不能直接应用于实验. 在这里, 我们将讨论在两个拓扑表面态共存的情形下的UCF统计规律. 此时, 两个表面之间会发生相互作用, 因此需要分耦合和独立两种情况. 而每种情况中又要分靠近和远离狄拉克点的两种类型, 所以, 当两个拓扑表面态共存时, 总共有四种情形需要讨论 (图7). 接下来分别介绍.

第一种情形, 两个拓扑表面态之间相干耦合在一起, 费米能级靠近狄拉克点 (图7 (a)). 在零磁场时, 由于两个表面的狄拉克锥可以相互通信, 因而表现得只有一个锥, 即 $s_{\rm valley}=1$; 两个狄拉克锥重合的结果导致自旋简并 ($s_{\rm spin}=2$), 从而自旋旋转对称性成立, 使得系统属于GOE ($\beta=1$). 狄拉克点的Kramers简并导致 $s_{\rm Kramers}=2$, 于是

总的简并度为 $s = s_{\rm valley} \times s_{\rm spin} \times s_{\rm Kramers} = 4$. 再有 $k = 1$, 计算得到 $\sqrt{ks^2/\beta} = 4$. 当外场增加到时间反演对称性破缺时 ($B > B_{\rm c}$), 系统归于GUE ($\beta = 2$). 此时, Kramers简并解除 ($s_{\rm Kramers} = 1$), 但两个拓扑表面态仍然保持耦合状态, 即 $s_{\rm valley} = 1$ 和 $s_{\rm spin} = 2$. 于是, $s = 2$ 和 $k = 1$, 得到 $\sqrt{ks^2/\beta} = \sqrt{2}$. 当外场进一步增加, 此时两个拓扑表面态退耦 (记临界磁场为 $B_{\rm D}$), 即 $s_{\rm valley} = 2$ 而 $s_{\rm spin} = 1$. 再有 $s_{\rm Kramers} = 1$, 得到 $s = 2$. 再根据 $\beta = 2$ 和 $k = 1$, 得到 $\sqrt{ks^2/\beta} = \sqrt{2}$. 同理, 可以推得两个表面耦合而费米能级远离狄拉克点时 (第二种情形, 如图7 (b) 所示) 的UCF统计规律, 结果列在表2中.

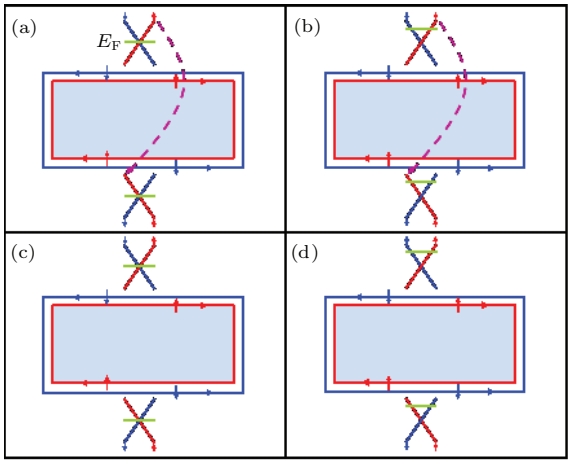


图7 两个拓扑表面态发生耦合的示意图

Fig. 7. The schematic diagram of the two TSSs coupling/decoupling.

第三种情形, 两个拓扑表面态之间相互独立, 费米能级靠近狄拉克点 (图7 (c)). 在 $B = 0$ 时, 由于两个表面的狄拉克锥之间的通讯被切断, 使得它们相互独立 ($s_{\rm valley} = 2$, $s_{\rm spin} = 1$), 从而系统的旋转对称性破缺而属于GSE ($\beta = 4$). 另外, 狄拉克点的Kramers简并使得 $s_{\rm Kramers} = 2$, 于是 $s = 4$. 利用 $k = 1$, 从而计算得 $\sqrt{ks^2/\beta} = 2$. 当 $B > B_{\rm c}$ 时, 时间反演对称性破缺, 系统进入GUE ($\beta = 2$), 狄拉克点的Kramers简并解除 ($s_{\rm Kramers} = 1$), 但仍有 $s_{\rm valley} = 2$ 和 $s_{\rm spin} = 1$, 于是 $s = 2$. 再根据 $k = 1$, 得到 $\sqrt{ks^2/\beta} = \sqrt{2}$. 显然, 磁场进一步增加不会引起额外的效应了. 同理可以得到费米能级远离狄拉克点时的结果 (图7 (d) 所示的第四种情形).

以上四种情形的结果都总结在表2中, 可以发现UCF幅度具有如下特点: 1) 不论两个拓扑表面态是处于耦合或退耦状态, 也不论费米能级处于何位置, 只要时间反演对称性破缺, 系统的UCF幅度都一样 ($\sqrt{2}$). 2) 不论系统的费米能级处于何位置, 当时间反演对称性成立时, 两个拓扑表面态从耦合向退耦状态转变的过程中, 将伴随着UCF幅度减小1/2. 3) 不论两个表面处于何种状态 (耦合或退耦), 只要时间反演对称性成立, 当系统的费米能级从狄拉克点逐渐远离时, 系统的UCF 幅度将减小1/2. 4) 两个拓扑表面态处于如下两种状态时, UCF 不能区分它们: i) 两表面耦合, 费米能级远离狄拉克点; ii) 两表面退耦, 费米能级靠近狄拉克点. 这两种情况下的UCF 幅度大小一样, 都随磁场增加减小 $1/\sqrt{2}$. 5) 当两个表面耦合, 其费米能级靠近狄拉克点时, UCF 幅度随磁场增加将减小 $1/(2\sqrt{2})$ 倍. 6) 当两个表面相互独立, 系统费米能级远离狄拉克点时, UCF幅度随磁场增加将增大 $\sqrt{2}$ 倍.

表2 两个拓扑表面态共存时的UCF幅度 (单位为 $c_d\,{\rm e}^2/h$)

Table 2. UCF amplitude with two TSSs coexisting (Unit: $c_d e^2/h$).

	情形	$B = 0$	$B_{\rm c} < B < B_{\rm D}$	$B > B_{\rm D}$
相干耦合	靠近狄拉克点	4	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
	远离狄拉克点	2	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
相互独立	靠近狄拉克点	2	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
	远离狄拉克点	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$

5.3 实验结果与讨论

图8展示了一个厚度为42 nm的Bi_2Te_2Se纳米带器件的输运行为, 其 R-T 曲线依然表现出非金属性 (图8 (a)). 图8 (b) 显示的是该样品在零磁场和30 mK的极低温下的 G-$V_{\rm G}$ 曲线, 由于并没有观察到电阻极大值出现, 即在 −60—30 V 的门电压范围内没有成功访问到下表面的狄拉克点. 但是, 叠加在光滑背景上的电导涨落却清晰可见. 如果减去光滑的多项式背景, 从而得到电导涨落随门电压

的变化曲线 (δG-$V_{\rm G}$), 如图 8 (d) 所示. 从图中可以看到电导随 $V_{\rm G}$ 剧烈振荡, 已不能清楚分辨电导涨落的峰谷特征. 为了证明该无规的电导振荡是源于 UCF 效应, 我们研究了不同温度下的电导涨落现象. 图 8 (c) 所示为不同温度下的 δG-$V_{\rm G}$ 曲线, 可以看到一些较大的涨落峰在不同温度时都重复出现了. 如果把其中的某一小范围振荡放大, 如图 8 (e) 中显示的 −4—2 V 之间的 δG-$V_{\rm G}$ 曲线, 此时, 清晰的电导涨落峰呈现出来, 而且在不同温度下都表现出相似的电导涨落. 事实上, 我们还测量了在改变门电压扫描方向时的 δG-$V_{\rm G}$ 曲线, 观察到了在相反的 $V_{\rm G}$ 扫描方向下得到相同的电导涨落图像 (文中未展示该结果). 所有这些都说明了, 图 8 (b)—(e) 中展示的无规的电导随门电压的涨落是可以重复实现的, 它可以用作样品中杂质分布的指纹特征. 计算 δG-$V_{\rm G}$ 曲线的电导涨落幅度 (即电导涨落的 RMS 值: $\delta G_{\rm RMS}$), 结果如图 8 (f) 所示, 可以看出 $\delta G_{\rm RMS}$ 随温度升高而逐渐减小, 从而排除了热噪声的可能. 根据以上实验证据, 我们最终可以认定该门电压引起的电导振荡现象是由量子干涉效应引起的 UCF 现象.

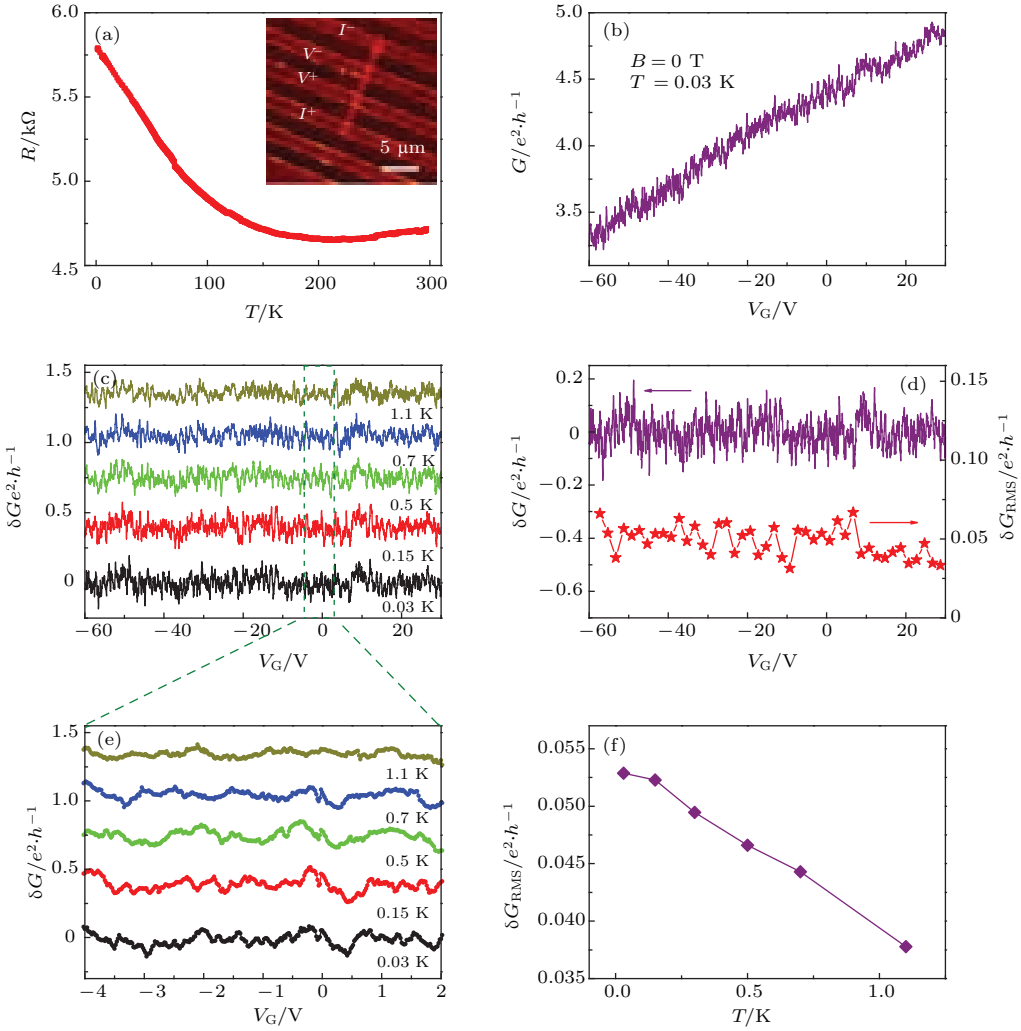


图 8 门电压引起的 UCF 现象 (a) R-T 曲线, 插图为样品的 AFM 图像; (b) G-$V_{\rm G}$ 曲线; (c) 不同温度时的 δG-$V_{\rm G}$ 曲线; (d) T = 0.03 K 时的 δG-$V_{\rm G}$ 和 $\delta G_{\rm RMS}$-$V_{\rm G}$ 曲线; (e) 图 (c) 在 −4—2 V 区间的放大图; (f) $\delta G_{\rm RMS}$ 随温度的变化

Fig. 8. Tuning UCF by a gate-voltage: (a) the R-T curve, the inset is the AFM image; (b) the G-$V_{\rm G}$ curve at T = 0.03 K and B = 0 T; (c) the δG-$V_{\rm G}$ curves at various temperatures; (d) the δG-$V_{\rm G}$ and $\delta G_{\rm RMS}$-$V_{\rm G}$ curves at T = 0.03 K; (e) the enlarged curves of (c) in the $V_{\rm G}$ range of −4—2 V; (f) temperature dependence of $\delta G_{\rm RMS}$.

在证实电导振荡的 UCF 起源后, 重新考察图 8 (d) 中 $V_{\rm G}$ 引起的 UCF 现象. 如果取电压间隔为 ΔV = 2 V, 在 ΔV 范围内计算电导涨落的 RMS 值, 从而得到 $\delta G_{\rm RMS}$ 随 $V_{\rm G}$ 的变化关系, 如

图 8 (d) 的下半幅图所示. 根据表 1 的结论可知, 当费米能级 E_F (即 V_G) 从狄拉克点逐渐远离的过程中, δG_{RMS} 会减小 1/2. 从图 8 (d) 中可以看到, δG_{RMS} 随 V_G 在 −60—10 V 的范围内基本保持不变 ($\delta G_{RMS} \approx 0.05e^2/h$), 而在 $V_G > 10$ V 时开始呈现减小的趋势. 特别是在 $V_G = 30$ V 时, δG_{RMS} 已经接近 $0.025e^2/h$, 即减小了将近 1/2. 这似乎预示着 $V_G = -60$—10 V 的范围是靠近狄拉克点的区域, 而 $V_G > 10$ V 的范围是远离狄拉克点区域. 但这是显然违背实验事实的. 一方面, *R-T* 曲线给出的热激活能隙只有约 1 meV, 它表明 $V_G = 0$ V 时的费米能级是接近导带底的. 另一方面, 从图 8 (b) 可以判断狄拉克点位于 $V_G < -60$ V 的范围内. 所以, 这里的 $V_G = -60$—10 V 的范围事实上都是位于远离狄拉克点的区域. 于是, 图 8 (d) 中的 δG_{RMS} 随 V_G 的减小不能解释为拓扑表面态的 Kramers 退简并引起的, 其原因或许是由于在 $V_G > 10$ V 时体相贡献逐渐显现的缘故.

图 9 (a) 展示了在不同的恒定垂直磁场 B 时, 该样品的电导涨落 δG 随门电压 V_G 的变化 (δG-V_G 曲线). 计算每条 δG-V_G 曲线的电导涨落 RMS 值, 最终得到 δG_{RMS} 随磁场 B 的演化关系, 如图 9 (b) 所示, 图中同时显示了关联场 $B_c = 0.035$ T 的位置. 从图 9 (b) 中可以看到, δG_{RMS} 随磁场增加减小了 $1/\sqrt{2}$ 之后而达到饱和值, 而且, B_c 的位置正好处于转变区的中间, 从而说明该 δG_{RMS} 的减小是时间反演对称性破缺的结果. 对照表 1, 发现该实验结果应该对应狄拉克点附近的拓扑表面态的统计规律. 而事实上, 我们已经指认了该样品中门电压工作的范围是远离狄拉克点的拓扑表面态区域, 而该区域所预期的 UCF 统计规律却是 δG_{RMS} 随磁场增加应该增大 $\sqrt{2}$ 倍, 这是与实验结果相矛盾的. 另外, 图 9 (b) 显示的实验规律也满足具有强 SOC 的拓扑平庸 2DEG 的统计预期. 但是, 上一节已经证明了系统中的 2DEG 不会引起显著的 UCF 效应. 所以, 图 9 所示的实验结果不能被单个拓扑表面态的统计规律所解释, 必须考虑存在两个拓扑表面态的情形.

事实上, 根据 WAL 分析的结果显示, 该样品的体相载流子的相干长度超过了样品的厚度, 即上下两个拓扑表面态通过体相载流子为媒介而相干耦合在一起 [15]. 再考虑到系统的费米能级远离狄拉克点, 对照表 2 的结果, 可以发现, 在这种情形下, 理论预期磁场增加将导致 δG_{RMS} 减小 $1/\sqrt{2}$, 正好与实验结果一致.

因此, 我们的实验展示了一个拓扑表面态处于耦合情形下的 UCF 统计规律, 实验结果也证明了两个拓扑表面态发生耦合时其拓扑性消失的结论. 而关于两个拓扑表面态在退耦情形下的 UCF 统计规律的实验研究仍在进展中.

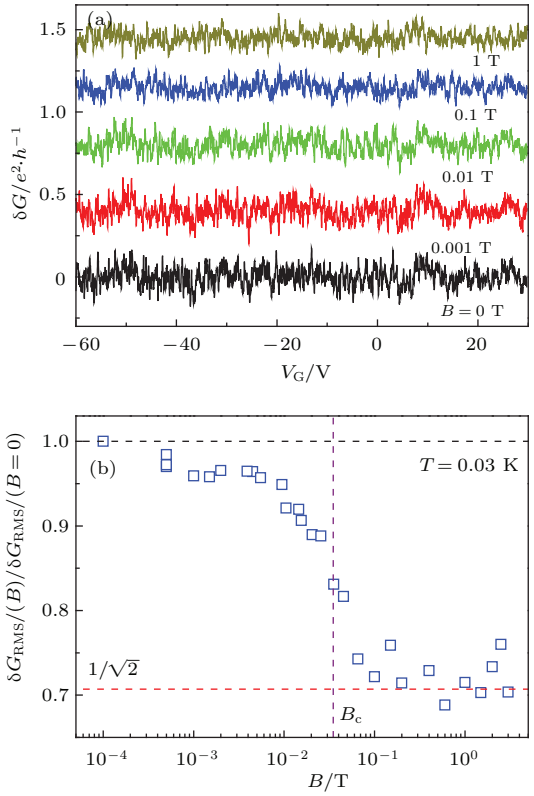


图 9 磁场对 UCF 的调控 ($T = 0.03$ K) (a) 不同磁场 B 的 δG-V_G 曲线; (b) δG_{RMS} 随磁场 B 的演化

Fig. 9. Tuning UCF by field at $T = 0.03$ K: (a) the δG-V_G curves at various field; (b) the magnetic field dependence of δG_{RMS}.

6 拓扑绝缘体 UCF 研究的其他进展

在介绍了大块拓扑绝缘体单晶中的电导涨落现象之后, 本文的第 4, 5 节回顾了我们课题组在拓扑绝缘体的 UCF 研究中的若干进展. 除此之外, 国际上关于拓扑绝缘体的 UCF 性质也有若干零星的研究工作报道, 本节将简要介绍这些工作.

在理论研究方面 [46,47,49,72,73], Adroguer 等 [46] 讨论了拓扑表面态的扩散输运, 就 UCF 性质而言, 他们得到的结果与普通金属无异. 由于拓扑表面态的自旋非简并特性, 所以, 其 UCF 幅度比普通金属要小. Rossi 等 [49] 研究了狄拉克材料 (石墨烯和拓扑绝缘体) 在长程无序情形下的量子扩散输运,

推导出一个普适的UCF幅度随系统形状(不同长宽比L/W的二维矩形状几何)变化的关系, 即(6)式. 但在某些条件下(例如, 临近狄拉克点和远离狄拉克点), 系统的数值计算结果表现出对(6)式明显的偏离. 在Rossi等的结果中, 仍未发现拓扑表面态的奇异特性在UCF中的显现. 而Zhang等[47]的研究发现, 重无序拓扑表面态的电导平均值$\langle G\rangle$量子化为特定的分数值: $\langle G_{zz}\rangle = 1$, $\langle G_{xx}\rangle = 4/3$, $\langle G_{zx}\rangle = 6/5$, 其中的下标$zz$等表示电流方向, 它们的单位都是$e^2/h$. 上述三种配置所对应的均方根电导涨落$\delta G_{\rm RMS}$分别为$0.54e^2/h$, $0.47e^2/h$, $0.50e^2/h$. 但是, 要在实验上测量这些量子化的UCF会比较困难. 一方面, 实验中测量的电导应是包含zz, xx, zx等情形在内的所有配置, 综合的结果不一定出现量子化电导; 另一方面, 不可避免的体相或者拓扑平庸的二维电子气总会贡献一定的电导, 分离出纯粹表面态的UCF电导仍是一项艰巨的挑战.

在实验研究方面[29,30,74–77], Xia等[74]在$Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_{1.8}Se_{1.2}$纳米薄片中观察到了随时间变化的UCF现象, 这是由于样品中的散射中心(如缺陷、杂质等)随时间发生了位置迁移或者杂质态在基态与亚稳态之间跃迁而导致电子干涉相位发生变化所致. Matsuo等[77]研究了Bi_2Se_3准一维纳米结构的UCF尺寸标度行为, 图10(c)为MBE生长的Bi_2Se_3薄膜制备出微结构, 以研究不同长度L的Bi_2Se_3纳米带的UCF性质, 结果如图10(a)所示. 根据一维UCF理论[16], 在$L_T \ll L_\phi \ll L$时, UCF的RMS幅度可以表达为

$$\delta G_{\rm RMS} = C\frac{e^2}{h}\left(\frac{L_T L_\phi^{1/2}}{L^{3/2}}\right), \tag{8}$$

其中的常数C在具有SOI及时间反演破缺的情形下为$\sqrt{\pi/3} = 1.023\cdots$. 图10(b)展示了$\delta G_{\rm RMS}$与$L^{-3/2}$的关系, 可见他们之间满足一个良好的线性关系, 从而定性地说明了准一维的Bi_2Se_3纳米带的电导涨落现象满足一维的UCF规律. 为了更加准确地揭示其UCF本质, 图10(d)展示了$\delta G_{\rm RMS}$与$L_T L_\phi^{1/2}/L^{3/2}$的标度关系, 对实验数据进行线性拟合, 就可以从实验上确定(8)式中的常数C. 实验结果得到$C = 0.51 \pm 0.02$, 可见该结果与理论值1.02

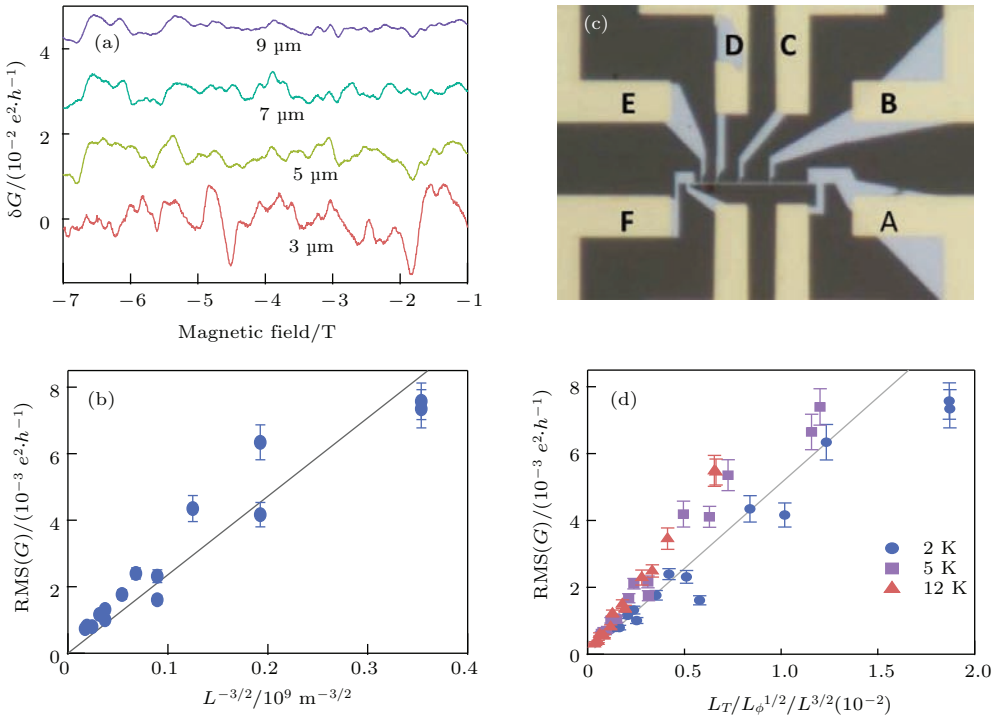


图10 Bi_2Se_3准一维纳米结构的UCF效应 (a) 不同样品长度的δG-B曲线; (b) $\delta G_{\rm RMS}$与样品长度L的关系; (c) 样品的光学像, 整张图片的长度为50 μm; (d) $\delta G_{\rm RMS}$随$L_T L_\varphi^{1/2}/L^{3/2}$的标度关系[77]

Fig. 10. UCF features of a Bi_2Se_3 quasi-one-dimensional nanostructure: (a) the δG-B curves of different sample length; (b) the relationship between $\delta G_{\rm RMS}$ and sanple length L; (c) optical image of the Bi_2Se_3 wire sample, the width of the whole image is 50 μm; (d) $\delta G_{\rm RMS}$ as a function of $L_T L_\varphi^{1/2}/L^{3/2}$ [77].

相比小了将近1/2. 作为对其原因的猜测, 一方面或许是(8)式的前提条件 $L_T \ll L_\phi \ll L$ 在实验中并不总是得到满足; 另一方面或许是拓扑表面态的奇异输运行为导致了实验结果对传统UCF理论的偏离. 总之, 该实验展示了拓扑绝缘体中UCF输运特征的一些奇异行为, 为揭示拓扑表面态的UCF特性提供了一些新的思路.

7 结论与展望

本文主要回顾了我们课题组在拓扑绝缘体的UCF研究方面的工作进展. 主要结果可以概括为: 观察到在Bi_2Te_2Se纳米带的低温磁电阻曲线上高场区的无规电导振荡, 通过改变磁场扫描方向和改变温度证明了该无规电导涨落是本征的, 电导涨落幅度随温度升高而减小证明其量子特性, 从而将其起源归因于UCF效应. 改变外磁场与纳米带平面法线之间的夹角, 观察到电导涨落峰位置随夹角以$1/\cos\theta$的规律变化, 说明该UCF具有二维特性, 从而自然地联想到这是二维的表面态产生的结果. 但是, 尽管已经实现非金属的体相, 但仍有少量的低迁移率的体载流子残存, 考察其WAL效应(外磁场平行于纳米带轴线时), 获得的体载流子的相干长度与样品厚度相当. 于是, 如果体相也能贡献UCF, 则准二维的体载流子也会表现出二维的UCF特性, 这就干扰了对二维UCF起源的判断. 考虑到UCF幅度对载流子相干长度的敏锐依赖性, 我们向纳米带轴向施加一独立的平行磁场以抑制体载流子的相干性, 而通过扫描垂直磁场获得UCF信号. 结果表明UCF幅度与平行磁场无关, 从而证明在Bi_2Te_2Se系统中, 体相不贡献UCF信号, 而将二维UCF 的起源毫无疑问的指向表面态. 然而, 已有实验报道在拓扑绝缘体的表面上存在一层拓扑平庸的2DEG, 它也有可能表现出二维的UCF效应. 一种直观的想法是, 不受时间反演对称性保护的2DEG 的相干性不如拓扑表面态, 因而最终的UCF信号应该主要由拓扑表面态贡献. 为了证明这一点, 我们注意到拓扑平庸的2DEG和拓扑表面态引起的UCF幅度是不同的. 于是, 我们研究了一系列样品的UCF效应, 并通过自平均标度获得本征的UCF幅度, 与理论预期比较的结果是: 我们的实验结果更倾向于UCF来源于拓扑表面态, 而不是拓扑平庸的2DEG. 另外, 我们还考察了Bi_2Te_2Se 纳米带的UCF统计规律, 通过测量在不同外磁场下电导随门电压的涨落以获得UCF幅度随外磁场的变化, 发现UCF 幅度随外磁场增加而减小了$1/\sqrt{2}$. 该结果符合耦合拓扑表面态的统计规律.

通过这部分的研究工作, 我们窥探到拓扑绝缘体中表面态引起的UCF效应, 尽管多种证据都证明该UCF效应来自于拓扑表面态, 但更加直接而可信的证据仍在期待中, 特别是拓扑表面态的π的贝利相位在UCF中的表现仍然不明朗. 另外, 拓扑绝缘体中多个导电通道之间的相互作用对UCF 的影响仍有待进一步的实验证明. 尽管尚有如此多的工作需要进展, 但UCF在研究拓扑表面态的输运性质方面, 仍表现出其独特而有趣的特点.

回顾国内国际上关于拓扑绝缘体的UCF研究进展, 可以发现关于这方面的研究工作仍然很薄弱, 需要更多的实验和理论工作者的参与. 关于UCF未来的研究工作, 作者认为, 设法证明拓扑绝缘体中UCF特征的拓扑性是当务之急. 正如在引言中介绍的, 输运实验如SdH, WAL和AB效应都能够揭示拓扑表面态的π的贝利相位, 如此才使得拓扑绝缘体的相关效应获得广泛关注. 因此, 只有证明UCF在揭示系统的贝利相位方面的独特性, 才能保证UCF效应在拓扑绝缘体研究中的强劲生命力. 而要达到这一点, 深入的理论探索和精巧的实验设计的同步开展都是必要的.

参考文献

[1] Hasan M Z, Kane C L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 3045
[2] Qi X L, Zhang S C 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1057
[3] Ando Y 2013 *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 102001
[4] Zhang H, Liu C X, Qi X L, Dai X, Fang Z, Zhang S C 2009 *Nat. Phys.* **5** 438
[5] Chen Y L, Analytis J G, Chu J H, Liu Z K, Mo S K, Qi X L, Zhang H J, Lu D H, Dai X, Fang Z, Zhang S C, Fisher I R, Hussain Z, Shen Z X 2009 *Science* **325** 178
[6] Ren Z, Taskin A A, Sasaki S, Segawa K, Ando Y 2010 *Phys. Rev. B* **82** 241306
[7] Ren Z, Taskin A A, Sasaki S, Segawa K, Ando Y 2011 *Phys. Rev. B* **84** 165311
[8] Bardarson J H, Moore J E 2013 *Rep. Prog. Phys.* **76** 056501
[9] Qu D X, Hor Y S, Xiong J, Cava R J, Ong N P 2010 *Science* **329** 821
[10] Chen T, Chen Q, Schouteden K, Huang W, Wang X, Li Z, Miao F, Wang X, Li Z, Zhao B, Li S, Song F,

Wang J, Wang B, Haesendonck C V, Wang G 2014 *Nat. Commun.* **5** 5022

[11] Xu Y, Miotkowski I, Liu C, Tian J, Nam H, Alidoust N, Hu J, Shih C K, Hasan M Z, Chen Y P 2014 *Nat. Phys.* **10** 956

[12] Peng H, Lai K, Kong D, Meister S, Chen Y, Qi X L, Zhang S C, Shen Z X, Cui Y 2010 *Nat. Mater.* **9** 225

[13] Li Z G, Qin Y Y, Song F Q, Wang Q H, Wang X F, Wang B G, Ding H F, Haesondonck C V, Wan J G, Zhang Y H, Wang G H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 083107

[14] Chen J, Qin H J, Yang F, Liu J, Guan T, Qu F M, Zhang G H, Shi J R, Xie X C, Yang C L, Wu K H, Li Y Q, Lu L 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 176602

[15] Li Z G, Garate I, Pan J, Wan X G, Chen T S, Ning W, Zhang X O, Song F Q, Meng Y Z, Hong X C, Wang X F, Pi L, Wang X R, Wang B G, Li S Y, Reed M A, Glazman L, Wang G H 2015 *Phys. Rev. B* **91** 041401

[16] Akkermans E, Montambaux G 2007 *Mesoscopic Physics of Electrons and Photons* (New York: Cambridge University Press)

[17] Li Z G 2014 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing: Nanjing University) (in Chinese) [李兆国 2014 博士论文 (南京: 南京大学)]

[18] Umbach C P, Washburn S, Laibowitz R B, Webb R A 1984 *Phys. Rev. B* **30** 4048

[19] Lee P A, Stone A D 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 1622

[20] Webb R A, Washburn S, Umbach C P, Laibowitz R B 1985 *Phys. Rev. Lett.* **54** 2696

[21] Lee P A, Stone A D, Fukuyama H 1987 *Phys. Rev. B* **35** 1039

[22] Yang P Y, Wang L Y, Hsu Y W, Lin J J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 085423

[23] Beenakker C W J, Houten H V 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6544

[24] Licini J C, Bishop D J, Kastner M A, Melngailis J 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2987

[25] Webb R A, Washburn S, Umbach C P 1988 *Phys. Rev. B* **37** 8455

[26] Lien A S, Wang L Y, Chu C S, Lin J J 2011 *Phys. Rev. B* **84** 155432

[27] Altshuler B L 1985 *JETP Lett.* **41** 648

[28] Altshuler B L, Shklovskii B I 1986 *Sov. Phys. JETP* **64** 127

[29] Checkelsky J G, Hor Y S, Liu M H, Qu D X, Cava R J, Ong N P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 246601

[30] Matsuo S, Koyama T, Shimamura K, Arakawa T, Nishihara Y, Chiba D, Kobayashi K, Ono T, Chang C Z, He K, Ma X C, Xue Q K 2012 *Phys. Rev. B* **85** 075440

[31] Li Z G, Qin Y Y, Y. Mu W, Chen T S, Xu C H, He L B, Wan J G, Song F Q, Zhou J F, Han M, Wang G H 2011 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11** 7042

[32] Li Z G, Chen T S, Pan H Y, Song F Q, Wang B G, Han J H, Qin Y Y, Wang X F, Zhang R, Wan J G, Xing D Y, Wang G H 2012 *Sci. Rep.* **2** 595

[33] Kandala A, Richardella A, Zhang D, Flanagan T C, Samarth N 2013 *Nano Lett.* **13** 2471

[34] Lee J, Park J, Lee J H, Kim J S, Lee H J 2012 *Phys. Rev. B* **86** 245321

[35] Gehring P, Benia H M, Weng Y, Dinnebier R, Ast C R, Burghard M, Kern K 2013 *Nano Lett.* **13** 1179

[36] Tang C S, Xia B, Zou X, Chen S, Ou H W, Wang L, Rusydi A, Zhu J X, Chia E E M 2013 *Sci. Rep.* **3** 3513

[37] Xiong J, Khoo Y, Jia S, Cava R J, Ong N P 2013 *Phys. Rev. B* **88** 035128

[38] Baxter D V, Richter R, Trudeau M L, Cochrane R W, Strom-Olsen J O 1989 *J. Phys. France* **50** 1673

[39] Li Z G, Meng Y Z, Pan J, Chen T S, Hong X C, Li S Y, Wang X F, Song F Q, Wang B G 2014 *Appl. Phys. Express* **7** 065202

[40] Bianchi M, Guan D, Bao S, Mi J, Iversen B B, King P D C, Hofmann P 2010 *Nat. Commun.* **1** 128

[41] Bahramy M S, King P D C, de la Torre A, Chang J, Shi M, Patthey L, Balakrishnan G, Hofmann P, Arita R, Nagaosa N, Baumberger F 2012 *Nat. Commun.* **3** 1159

[42] King P D C, Hatch R C, Bianchi M, Ovsyannikov R, Lupulescu C, Landolt G, Slomski B, Dil J H, Guan D, Mi J L, Rienks E D L, Fink J, Lindblad A, Svensson S, Bao S, Balakrishnan G, Iversen B B, Osterwalder J, Eberhardt W, Baumberger F, Hofmann P 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 096802

[43] Benia H M, Lin C, Kern K, Ast C R 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 177602

[44] Tian M, Ning W, Qu Z, Du H, Wang J, Zhang Y 2013 *Sci. Rep.* **3** 1212

[45] Cao H, Liu C, Tian J, Xu Y, Miotkowski I, Hasan M Z, Chen Y P 2014 *arXiv* **1409** 3217

[46] Adroguer P, Carpentier D, Cayssol J, Orignac E 2012 *New J. Phys.* **14** 103027

[47] Zhang L, Zhuang J, Xing Y, Li J, Wang J, Guo H 2014 *Phys. Rev. B* **89** 245107

[48] Pal A N, Kochat V, Ghosh A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 196601

[49] Rossi E, Bardarson J H, Fuhrer M S, Sarma S D 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 096801

[50] Imry Y 1986 *Europhys. Lett.* **1** 249

[51] Buttiker M, Imry Y, Landauer R, Pinhas S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207

[52] Muttalib K A, Pichard J L, Stone A D 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2475

[53] Mello P A, Akkermans E, Shapiro B 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 459

[54] Zanon N, Pichard J L 1988 *J. Phys. France* **49** 907

[55] Stone A D 1989 *Phys. Rev. B* **39** 10736

[56] Mello P A 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 1089

[57] Meir Y, Entin-Wohlman O 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1988

[58] Beenakker C W J 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1155

[59] Lyanda-Geller Y B, Mirlin A D 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 1894

[60] Dyson F J 1962 *J. Math. Phys.* **3** 140

[61] Debray P, Pichard J L, Vicente J, Tung P N 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 2264

[62] Mailly D, Sanquer M, Pichard J L, Pari P 1989 *Europhys. Lett.* **8** 471

[63] Moon J S, Birge N O, Golding B 1996 *Phys. Rev. B* **53** R4193

[64] Moon J S, Birge N O, Golding B 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15124

[65] Hoadley D, McConville P, Birge N O 1999 *Phys. Rev. B* **60** 5617

[66] Millo O, Klepper S J, Keller M W, Prober D E, Xiong S, Stone A D, Sacks R N 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 1494

[67] Koga T, Nitta J, Akazaki T, Takayanagi H 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 046801

[68] Bohra G, Somphonsane R, Aoki N, Ochiai Y, Akis R, Ferry D K, Bird J P 2012 *Phys. Rev. B* **86** 161405

[69] Rahman A, Guikema J W, Markovic N 2014 *Phys. Rev. B* **89** 235407

[70] Garate I, Glazman L 2012 *Phys. Rev. B* **86** 035422

[71] Fatemi V, Hunt B, Steinberg H, Eltinge S L, Mahmood F, Butch N P, Watanabe K, Taniguchi T, Gedik N, Ashoori R C, Jarillo-Herrero P 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 206801

[72] Takagaki Y 2012 *Phys. Rev. B* **85** 155308

[73] Cheianov V, Glazman L I 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 206803

[74] Xia B, Ren P, Sulaev A, Liu P, Shen S Q, Wang L 2013 *Phys. Rev. B* **87** 085442

[75] Alegria L D, Schroer M D, Chatterjee A, Poirier G R, Pretko M, Patel S K, Petta J R 2012 *Nano Lett.* **12** 4711

[76] Checkelsky J G, Hor Y S, Cava R J, Ong N P 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 196801

[77] Matsuo S, Chida K, Chiba D, Ono T, Slevin K, Kobayashi K, Ohtsuki T, Chang C Z, He K, Ma X C, Xue Q K 2013 *Phys. Rev. B* **88** 155438

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Universal conductance fluctuations of topological insulators*

Li Zhao-Guo Zhang Shuai Song Feng-Qi†

(*National Laboratory of Solid State Microstructures, Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 16 March 2015; revised manuscript received 28 April 2015)

Abstract

As an exotic quantum condensed matter, the topological insulator (TI) is a bulk-insulating material with a Dirac-type conducting surface state. Such a dissipationless transport of topological surface state (TSS) is protected by the time-reversal symmetry, which leads to the potential applications in spintronics and quantum computations. Understanding the topological symplectic transport of the Dirac fermions is a key issue to the study and design of the TI-based devices. There are many transport properties about Dirac fermions. And universal conductance fluctuation (UCF) is one of the most important transport manifestations of mesoscopic electronic interference. So the UCF effect in TI is a very meaningful research field It can provide an intriguing and special perspective to reveal the quantum transport of TSSs In this review, we introduce the research progress on the UCF of TSSs in a pedagogical way We review the achievements and the existing problems in order to inspire future research work.

We start this review with the basic UCF theory and the experimental observation. The UCF has been observed in TI earlier, but weather it originates from TSS has not been further studied. Then a series of work is carried out to prove the topological nature of UCF in TI Firstly, the UCF phenomenon in TIs is demonstrated to be from two-dimensional (2D) interference by magnetoconductance measurements. But the residual bulk state and the 2D electron gas (2DEG) on the surface can also bring about the 2D UCF The field-tilting regulation helps us exclude the distribution from the bulk And the classic self-averaging of UCF is investigated then to obtain the intrinsic UCF amplitude. By comparing with the theoretical prediction, the possibility has been ruled out that the 2D UCF may originate from the 2DEG So its topological nature is demonstrated. Secondly, we discuss the UCF effect in TI by a macroscopic perspective, i.e. the statistical symmetry of UCF, which should be more concise and reflect its universality. For a single TSS, the applied magnetic field will drive the system from a Gaussian symplectic ensemble into a Gaussian unitary ensemble. It results in a $\sqrt{2}$ fold increase of the UCF amplitude. However, the experiment reveals that the UCF amplitude is reduced by $1/\sqrt{2}$. This is contradictory to the theoretical prediction. Actually, there are two TSSs and they are coherently coupled to each other in TIs since the sample's thickness is smaller than its bulk dephasing length. This leads to a Gaussian orthogonal ensemble of the intersurface coupling system without an external field. In such a case, the UCF amplitude will be reduced by $1/\sqrt{2}$ with field increasing. It is consistent with the experimental result. Finally, the other progress on UCFs is discussed, and the general outlook is also mentioned briefly.

Keywords: topological insulators, quantum transport, universal conductance fluctuations, Berry phase

PACS: 72.15.Rn, 73.23.–b, 73.25.+i, 72.15.Gd **DOI:** 10.7498/aps.64.097202

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2013CB922103, 2011CB922103, 2014CB921103), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91421109, 11023002, 11134005, 61176088), and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20130054).

† Corresponding author. E-mail: songfengqi@nju.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

控制纳米结构以调控氧化锌的发光、磁性和细胞毒性

章建辉　韩季刚

Tuning the photoluminescence, magnetism and cytotoxicity of ZnO by tailoring the nanostructures

Zhang Jian-Hui　Han Ji-Gang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 097702 (2015)　DOI: 10.7498/aps.64.097702
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097702
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

氧化锌纳米颗粒薄膜的近紫外电致发光特性研究
Near ultraviolet luminescence characteristics of ZnO nanoparticle film
物理学报.2014, 63(15): 157702　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157702

水热合成ZnO:Cd纳米棒的微结构及光致发光特性
Microstructure and photoluminescence of ZnO:Cd nanorods synthesized by hydrothermal method
物理学报.2014, 63(15): 157701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157701

Ag-N共掺p型ZnO的第一性原理研究
First-principles study of Ag-N dual-doped p-type ZnO
物理学报.2013, 62(16): 167701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167701

N离子注入富氧ZnO薄膜的p型导电及拉曼特性研究
Study on the p-type conductivities and Raman scattering properties of N^+ ion-implanted O-rich ZnO thin films
物理学报.2013, 62(3): 037703　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.037703

ZnO:Sb薄膜的光致发光及拉曼特性研究
Photoluminescence and Raman properties of Sb-doped ZnO thin film
物理学报.2012, 61(24): 247701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.247701

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

控制纳米结构以调控氧化锌的发光、磁性和细胞毒性*

章建辉† 韩季刚

(南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2015年3月16日收到; 2015年4月23日收到修改稿)

氧化锌(ZnO)纳米材料因其在UV激光器、发光二极管、太阳能电池、稀磁半导体、生物荧光标示、靶向药物等领域中的广泛应用而成为最热门的研究课题之一. 调节和优化ZnO纳米结构的性质是ZnO的实际应用迫切所需. 在此, 通过发展聚乙烯吡咯烷酮导向结晶法、微波加热强制水解法、表面活性剂后处理法, 成功地制备出了尺寸、表面电荷或成分可调的球、半球、棒、管、T型管、三脚架、片、齿轮、两层、多层、带盖罐子、碗等一系列ZnO纳米结构. 通过简单地改变ZnO纳米粒子的尺寸、形貌和表面电荷或成分, 有效地调控ZnO本身的发光强度和位置, 并近90倍地增强了荧光素染料的荧光强度; 诱使了强度可调的室温铁磁性; 实现了对ZnO纳米颗粒的细胞毒性的系统性调控.

关键词: 氧化锌纳米结构, 光致发光, 铁磁性, 细胞毒性

PACS: 77.55.hf, 78.55.–m, 96.12.Hg **DOI:** 10.7498/aps.64.097702

1 引 言

氧化锌(ZnO)是一种两性白色氧化物(俗称锌白), 既可溶于酸, 也可溶于强碱, 但难溶于水. ZnO晶体主要有两种结构, 六方纤锌矿[1]和立方闪锌矿. 另外在10^{10} Pa的高压下氧化锌也能形成氯化钠式的八面体结构[2]. 纤锌矿结构氧化锌最稳定, 因此最为常见. 它的结构有中心对称性但没有轴对称性, 点群为$6mm$ (赫尔曼–莫甘记号表示)或$C6v$ (熊夫利记号表示), 空间群为$P63mc$, 晶胞参数a等于3.25 Å, c等于5.2 Å, c/a比率约为1.60, 接近1.633的理想六方晶胞比例[3]. 纤锌矿结构氧化锌中, 锌与氧是以离子键形式进行键合的, 其中锌离子和氧离子半径分别为0.074和0.140 nm[4]. 如图1所示, 锌离子和氧离子占据的晶格位置分别是(1/3, 2/3, 0)和(1/3, 2/3, 0.3817). 每个锌离子或氧离子都与相邻的离子以sp3方式杂化组成以其为中心的四面体结构[5,6]. 在晶体内部, 锌离子和氧离子的配位结构是连续对称的.

然而在晶体表面, 晶格出现断面, 氧离子或锌离子的配位不能够保持而出现悬空键. 不同的断面将表现出不同的特性, 如锌离子终结的(0001)晶面呈现正极性, 氧离子终结的$(000\bar{1})$晶面呈现负极性, 而锌氧离子共存的$(01\bar{1})$晶面则没有极性. 当氧化锌晶体尺寸很大时, 晶体表面离子与晶体内部离子的数目比例非常小, 表面断面的特性对晶体的

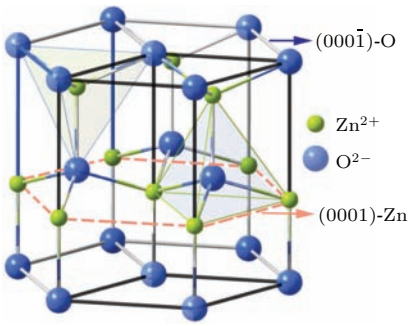


图1 理想的氧化锌纤锌矿结构

Fig. 1. Ideal wurzite crystalline structure of ZnO.

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB932304)、新世纪人才项目和自然科学基金地区项目(批准号: 61264008)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangjh@nju.edu.cn

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

整体性质影响微乎其微, 可以忽略. 然而, 当晶体的尺寸不断减小到纳米尺度时, 晶体表面断面的比例变得非常大, 表面结构特性可以显著影响甚至完全改变晶体本身原来的属性. 因此通过控制氧化锌的纳米结构, 如尺寸、形貌或表面晶面取向、表面成分、表面电荷等, 可以大幅度地调节或改变氧化锌的性质特性, 从而获得应用所需要的发光[5,7,8]、荧光增强[9]、铁磁性[10−12]、细胞选择毒性等[12−15].

已报道的有关氧化锌纳米结构的合成和调控的方法非常多, 主要可以分为三类: 固态烧结法(如sol-gel法[16])、气相沉积法[17]和湿化学合成法(如电化学沉积法[18]、水热法或溶剂热法[19]、生物模拟合成法[5]、微波加热水解法[11,12]、微乳液法等[20]). 湿化学合成法因具有经济、产量高、产品尺寸形貌可控性强等优点而受到最为广泛的研究. 如, Ghosh等[21]通过改变醋酸锌和氢氧化钠的比例和反应试剂, 用水热法制备了不同尺寸的氧化锌纳米球、棒和六边形片等. Li等[20]用NaAOT微乳液方法合成了单晶纳米六边形片和环. 然而, 在大多数已报道的湿化学法制备纳米氧化锌的过程中, 为有效地控制产物的形貌尺寸和克服产物团聚问题, 通常都会用到昂贵的锌金属有机化合物、各种有机表面活性剂(如二甲亚砜, 十二烷胺等[22])、不易获得的人工模板(如聚苯乙烯单层自组装模板[23])等其中一种或多种. 有机表面活性剂通常会吸附到氧化锌纳米颗粒上而难以完全通过洗涤除去, 除非高温烧结, 但高温烧结又通常会改变纳米粒子的尺寸和形貌. 这些残留的有机表面活性剂不但会影响氧化锌的性质(如使抗磁性的氧化锌变成铁磁性[11]), 也可能会给氧化锌纳米粒子带来未知的生物细胞毒性(如二甲亚砜会刺激眼睛皮肤等)从而影响氧化锌的大量使用. 针对这个问题, 我们发展了一种以聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 经实验证明毒性很低且生理相溶性好[15])作为导向结晶剂的方法, 成功地在室温下制备出了各种形貌和尺寸的氧化锌纳米结构、氧化锌-染料复合纳米结构等[5,7−9]. 另外在不使用任何表面活性剂的情况下, 发展了微波强制水解法, 制备了表面清洁的氧化锌纳米结构[12]. 在此基础上, 通过改变反应条件或后继处理, 给这些表面清洁的氧化锌纳米粒子包覆上各种不同溶度的物质如表面活性剂、氢氧根粒子等, 以研究氧化锌粒子的形貌、尺寸、表面成分、电荷等纳米结构对氧化锌的发光、磁性、细胞毒性等的影响[11,15]. 之所以选择研究氧化锌的发光、磁性、细胞毒性这三种性质, 主要基于以下原因: 1) 氧化锌的发光在激光器、生物荧光标示、紫外光LD和LED等领域有重要的应用; 2) 在电子传送速度快的氧化锌这种宽带隙半导体纳米结构中引入室温铁磁性, 有利于制备出在自旋电子学和信息处理领域中有着重要应用前景的优质稀释磁性半导体; 3) 研究氧化锌纳米结构的细胞毒性不仅有利于安全大量使用氧化锌纳米结构, 而且已揭示的氧化锌纳米结构所具有的细胞选择毒性将有利于发展出靶向药物试剂[13].

2 实验系统及测量

2.1 实验用的试剂

聚乙烯吡咯烷酮(PVP, Mw = 15000, K15; Mw = 30000, K30; Mw = 58000, K58; Mw = 90000, K90), $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, $Zn(Ac)_2{\cdot}2H_2O$, NaOH、三辛基膦(TOPO)、聚丙烯酸(PAA, Mw = 1800)、荧光素FITC、正戊醇、甲醇、无水乙醇、无水甘二醇、Jurkat T细胞、10% 胎牛血清(FBS)、左旋谷酰胺(L-glutamine)、碳酸氢钠、葡萄糖, 羟乙基哌嗪乙磺酸(4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid, HEPES)、丙酮酸钠、Namalwa, Daudi和Raji B淋巴瘤细胞、左旋谷氨酰胺(L-glutamin), 1X青霉素-链霉素(1X penicillin-streptomycinx)、磷酸盐缓冲盐水(PBS), 碘化丙啶(PI)、锚定蛋白(Annexin V), 2', 7'-二氯荧光素二乙酸酯(2', 7'-dichlorouorescein diacetate, DCFH-DA), 所有试剂均为分析纯, 且在使用前都没有进一步提纯.

2.2 各种氧化锌纳米结构的制备

2.2.1 PVP导向结晶室温合成氧化锌纳米结构

纯氧化锌纳米结构的合成: 将定量的NaOH水溶液和$Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$乙醇溶液在搅拌的情况下依次加入到20 mL溶解有PVP的正戊醇溶液中, 每次加入试剂后搅拌30 min, 然后视合成的氧化锌最终纳米结构的需要, 可以在室温下静置或继续搅拌数小时到2 d, 或放入烘箱中95 °C静置加热1 d. 反应后所得的样品用乙醇通过超声和离心洗三遍, 随后放入烘箱中50 °C 烘干制得粉末

样品. 通过改变PVP的分子量和用量、NaOH和$Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$的计量比、反应时间、温度等可以获得不同尺寸形貌的氧化锌纳米结构. 另外, 根据所需产量的要求, 反应所使用的试剂用量可以等比例放大.

氧化锌-染料复合纳米结构的合成: 将0.8 mL的3 mM (1 M = 1 mol/L) FITC乙醇溶液在搅拌下加入到溶解有1.0 g PVP的100 mL正戊醇溶液中. 搅拌5 min后, 加入0.8 mL的0.25 M $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$水溶液并继续搅拌30 min, 随后加入0.8 mL的0.5 M $NaOH{\cdot}H_2O$甲醇溶液, 搅拌反应4 h后, 将获得的产物用乙醇通过超声和离心洗3遍, 随后放入烘箱中50 °C烘干制得粉末样品.

2.2.2 微波加热强制水解法制备表面清洁的氧化锌纳米球

将0.5 g $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$加入到100 mL二甘醇后, 用微波加热溶液到180 °C以充分溶解$Zn(Ac)_2{\cdot}2H_2O$. 待溶液冷却到室温后, 搅拌下加入0.8 mL去离子水, 搅拌10 min后, 将溶液用微波加热到180 °C反应6 min. 所得产物用乙醇通过离心和超声洗3遍, 随后放入烘箱中50 °C烘干制得粉末样品.

2.2.3 调节氧化锌纳米颗粒的表面成分或表面电荷

对于用PVP导向结晶方法制备的氧化锌纳米颗粒, 可以通过改变PVP的含量及NaOH和$Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$的计量比来直接改变纳米颗粒表面吸附的离子, 如氢氧根离子等, 从而直接调节纳米颗粒的表面成分和表面电荷. 而对于表面清洁的氧化锌纳米粒子表面成分的调节用的是后继处理的方法. 首先用表面活性剂的乙醇溶液(20 mL, 0—80 mg/mL)在超声下充分分散上述制备的氧化锌纳米颗粒(约350 mg). 超声50 min后, 将所得产物用乙醇通过离心和超声洗涤两次, 随后放入烘箱中50 °C烘干制得粉末样品. 通过改变表面活性剂的溶度可以调节其在氧化锌纳米粒子表面的包覆量. 值得注意的是PAA的包覆略有不同, 区别在于用PAA和NaCl (1 mM)的混合水溶液超声分散已制备的氧化锌纳米粒子, 随后用去离子水洗涤两次. 此处1 mM NaCl的加入主要是为了有效防止纳米粒子的团聚而能被充分地分散开. 通过调节PAA的溶度来调节其在纳米粒子表面的包覆量, 从而有效地调节纳米粒子的表面电荷.

2.3 氧化锌样品的性能测试

2.3.1 氧化锌样品的微结构测试

所得氧化锌样品的结晶相使用X射线粉末衍射仪(Philips X'pert MPD, Cu K_α射线)进行鉴定. 样品的形貌尺寸用扫描电镜(SEM/EDS; LEO1530VP)和透射电子(TEM, Technai F20, 200 kV)分析. 样品的成分用吸收光谱分析仪(U-3410或UV1800)、远红外光谱分析仪(Nicolet 5700或NEXUS870)和X射线能谱仪(XPS, VG-ESCALAB-MK-II)进行分析. 在吸收谱分析中, 氧化锌样品分散到水或其他溶剂中进行测试, 所用的比色皿的光路径长为1 mm(针对吸光度大的样品)或1 cm(针对吸光度小的样品); 在远红外光谱分析中, 将氧化锌样品均匀沉积到硅片上再进行测试; 在XPS分析中, 样品的Zn $2p_{3/2}$峰位置用C 1s进行标定. 样品的表面电荷用马尔文电位分析仪(NanoZS)加以分析. 所有氧化锌样品均分散成5 mM的水溶液并恒温在25 °C后, 再进行表面电荷测定.

2.3.2 氧化锌样品的光致发光、磁性等物理性能的测试

根据实验需要, 氧化锌样品被均匀沉积到硅片上或分散到水或其他溶剂中进行光致发光测试. 所用的荧光光谱分析仪为T64000(激发光源为功率约0.6 W/mm^{2}的442 nm He-Cd激光和功率约0.25 W/mm^{2}的325 nm He-Cd激光)或F97XP(激发光源为各种波长的Xe灯光源). 沉积到硅片上的样品均用激光作为激发光源在室温真空下进行发光测试, 而分散到溶液中的样品均用Xe灯作为激发光源在室温常压下进行发光测试. 所有样品的磁性均用振动样品磁强计进行磁滞回线测量.

2.3.3 氧化锌样品的细胞毒性测试

将从ATCC购买的Namalwa, Daudi和Raji B淋巴瘤细胞在37 °C和5% CO_2的条件下悬浮培养在RPMI 1640(GIBCO), 10%胎牛血清、羟乙基哌嗪乙磺酸(10 mM)、左旋谷酰胺(2 mM), 1X青霉素-链霉素等混合液中. 将细胞按每孔1×10^5个在96孔板中用刚在磷酸盐缓冲盐水中超声30 min并离心出来的纳米粒子处理. 处理完后, 对细胞

用碘化丙啶和锚定蛋白染色, 然后用细胞流量计和FlowJo和GraphPad Prism软件统计分析细胞的死亡率. 所有的分析结果都重复4次以上. 根据边散射强度正比于细胞内部密度的原理, 使用细胞流量计的光散射来统计细胞对纳米粒子的内吞数.

3 结果与讨论

3.1 纳米氧化锌的尺寸、形貌、表面成分、表面电荷等的有效控制

3.1.1 PVP导向结晶法对氧化锌纳米结构的控制

如图1所示, 氧化锌是一种极性晶体, 包含有富锌离子的正极晶面(0001)、富氧离子的负极性晶面$(000\bar{1})$和非极性的晶面$(01\bar{1}0)$. 一般情况下, 在溶液中, 氧化锌的晶体生长速度顺序为$V_{0001} > V_{01\bar{1}0} > V_{000\bar{1}}$, 沿着$c$轴生长的一维结构通常是氧化锌最常见的形貌[5,7,8,24–28]. 只要能够控制好3个晶面的生长速度, 在理论上我们就可以制备出任意结构的氧化锌纳米机构. 氧化锌中正极性晶面(0001)的锌离子或负极性晶面$(000\bar{1})$的氧离子因为缺失或富有电子, 容易与溶液中的其他离子或官能团产生键合反应而将它们吸附到表面. 这些表面吸附的物质必然会影响对应氧化锌晶面的生长速度, 从而为我们调节氧化锌的晶面生长和最终纳米结构提供了一种有效的途径. 在此我们选择用PVP来辅助调节氧化锌的纳米结构, 主要基于PVP的以下几个特点: 1) PVP是一种毒性低且生理相溶性好的常见聚合物, 廉价而且可以广泛地用在各种反应溶液中; 2) PVP官能团中的N和O拥有一对孤立电子, 容易与锌离子形成键合反应; 3) 重要地, PVP在正戊醇中能够将一定浓度或含量的水束缚住[5], 这为我们控制氧化锌的生成反应及最终结构提供了一种特别的方法. 因此我们设计了PVP/水/正戊醇(WPN)这种独特的反应体系来可控地合成氧化锌纳米结构, 通过改变反应试剂的计量、PVP的分子量、反应温度、搅拌状况等, 获得了一系列独特的氧化锌纳米结构.

3.1.1.1 PVP的用量对最终氧化锌纳米结构的尺寸和形貌的调控作用

将0.8 mL NaOH水溶液(0.15 M)和0.6 mL $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$乙醇溶液(0.10 M)依次加入溶解有0.2 g K30的20 mL正戊醇溶液, 每次加入试剂后搅拌30 min, 然后在35 °C静置反应36 h. 如图2(a)所示, 所得产物(样品1)主要是平均边长约145 nm的六边形纳米片. 图2(b)是六边形片的高分辨率TEM图, 插图中的选择面积电子衍射(SAED)花样是将电子束垂直打在六边形片平面上获得的. 图内显示的六边形晶格和0.28 nm的晶格条纹间距与ZnO的(100)晶面相符合. SAED中的衍射点可以指标化为$10\bar{1}0$, $\bar{1}100$和$0\bar{1}10$等晶面的映像. 这些结果表明所得六边形片平面是(001)晶面. XRD图谱(图2(c))确认了这些六边形片的六角纤锌矿晶体结构($P6_3mc$, $a = 0.322$ nm, $c = 0.521$ nm). 其中(002)和(004)峰成为主要衍射峰, 表明所得氧化锌颗粒的主要晶面是(001)面, 这与上述TEM结果一致.

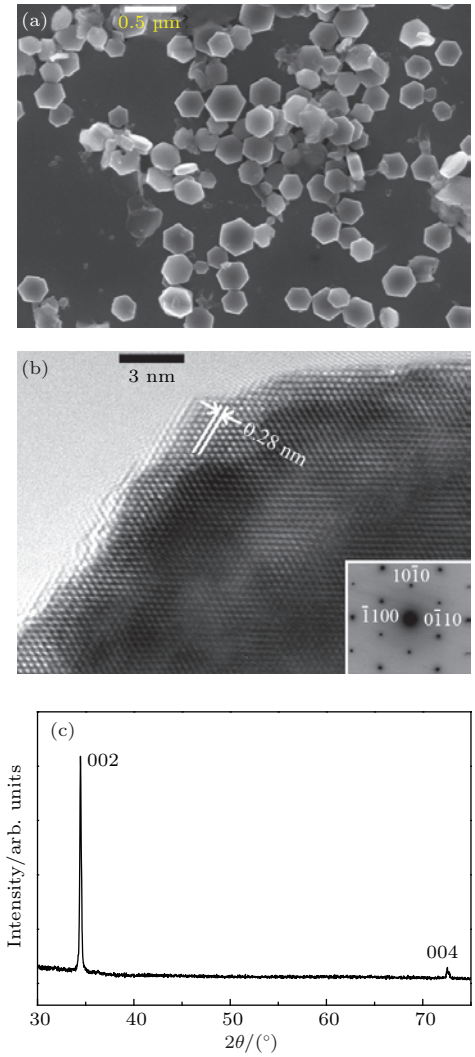


图2 六边形氧化锌纳米片的SEM (a)和HRTEM (b)照片及XRD (c)图谱. (b)中的插图是对应的SAED花样

Fig. 2. SEM (a) and HRTEM (b) images, and XRD patterns (c) for hexagonal ZnO nano-plates. Inset of (b) is the corresponding SAED pattern.

在保持其他反应条件不变的情况下, 将K30的用量从0.2 g减到0.1 g后, 产物的形貌从六边形片变成六边形双层结构(HBS, 图3(a)), 同时氧化锌的生成温度可以降到33 °C. 进一步将K30的用量降到0.05 g后, 产物保持HBS结构但平均边长减少到80 nm, 而且氧化锌的生成要求更高的温度(38 °C)和更长的反应时间(48 h). 将K30用量从0.2 g增加到0.3 g也会抑制反应的进行, 即使过了48 h反应也没完成, 但最终产物仍然主要是六边形片(边长约70 nm). 进一步将K30的用量增加到0.35 g以上, 反应被有效抑制, 即使在35 °C反应了48 h, 也只有一些无规则非晶片生成.

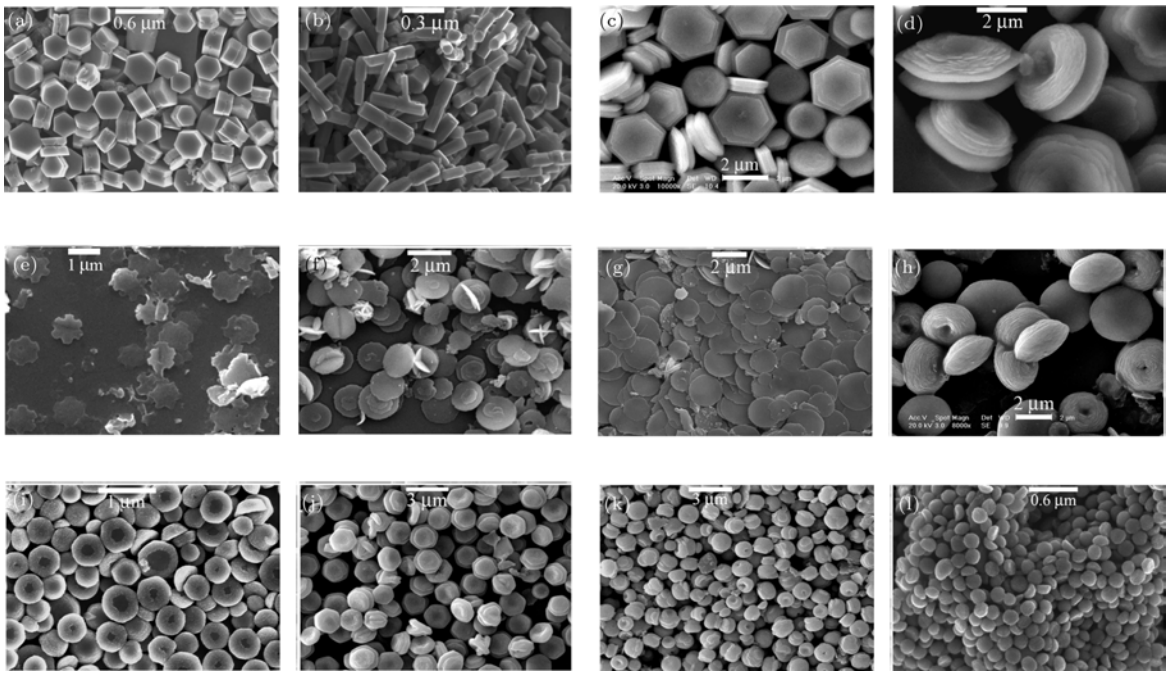


图3 在不同反应条件下合成的代表性氧化锌纳米结构的SEM图. 纵横比为0.5 ((a), 0.1 g K30, 0.8 mL 0.15 M NaOH, 33 °C, 36 h)和4的((b), 0.1 g K30, 1.2 mL 0.1 M NaOH, 35 °C, 36 h)的六边形双层结构; (c)准多层结构 (1.2 g K30, 0.8 mL 0.15 M NaOH, 95 °C, 24 h); (d)有一个赤道带的多层结构 (1.5 g K30, 0.8 mL 0.15 M NaOH, 95 °C, 24 h); (e)齿轮 (1.0 g K30, 0.8 mL 0.15 M NaOH, 75 °C, 4 h) (f)准双层 (1.0 g K30, 0.8 mL 0.15 M NaOH, 80 °C, 8 h); (g)圆片 (1.0 g K15, 0.8 mL 0.15 M NaOH, 65 °C, 8 h); (h) 多层 (1.0 g K15, 0.8 mL 0.15 M NaOH, 75 °C, 8 h); (i)碗 (0.5 g K90, 0.8 mL 0.15 M NaOH, 95 °C, 4 h); (j)中心凹陷的六边形双层 (1.0 g K30, 0.4 mL 0.3 M NaOH, 95 °C, 4 h); (k)戴盖罐 (1.0 g K30, 0.2 mL 0.6 M NaOH, 95 °C, 4 h); (l)半球形 (1.0 g K30, 0.05 mL 2.4 M NaOH, 95 °C, 24 h)

Fig. 3. SEM images of the typical ZnO nanostructures made with different reaction conditions: Hexagonal bilayer with aspect ratio of 0.5 ((a), 0.1 g of K30, 0.8 ml of 0.15 M NaOH, 33 °C, 36 h) and 4 ((b), 0.1 g of K30, 1.2 ml of 0.1 M NaOH, 35 °C, 36 h); (c) semi-multilayer (1.2 g of K30, 0.8 ml of 0.15 M NaOH, 95 °C, 24 h); (d) multilayer with an equator gap (1.5 g of K30, 0.8 ml of 0.15 M NaOH, 95 °C, 24 h); (e) gears (1.0 g of K30, 0.8 ml of 0.15 M NaOH, 75 °C, 4 h); (f) semi-bilayer (1.0 g of K30, 0.8 ml of 0.15 M NaOH, 80 °C, 8 h); (g) wafers (1.0 g of K15, 0.8 ml of 0.15 M NaOH, 65 °C, 8 h); (h) multilayer (1.0 g of K15, 0.8 ml of 0.15 M NaOH, 75 °C, 8 h); (i) bowls (0.5 g of K90, 0.8 ml of 0.15 M NaOH, 95 °C, 4 h); (j) hexagonal bilayer with concave centers (1.0 g of K30, 0.4 ml of 0.3 M NaOH, 95 °C, 4 h); (k) capped pots (1.0 g of K30, 0.2 ml of 0.6 M NaOH, 95 °C, 4 h); (l) hemispheres (1.0 g of K30, 0.05 ml of 2.4 M NaOH, 95 °C, 24 h).

3.1.1.2 水的含量对最终氧化锌纳米结构的尺寸、形貌的调控作用

如上所述, 使用0.1 g K30, 0.8 mL NaOH水溶液(0.15 M), 0.6 mL $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$乙醇溶液(0.10 M)等条件在35 °C静置反应36 h得到HBS氧化锌纳米结构. 在此基础上逐渐将反应体系中的水含量从0.8 mL增加到1.2 mL, 所得产物保持HBS结构, 但纵横比(片厚和边长的比例)逐渐从0.5增加到4 (图3(b)). 进一步增加水含量到1.4 mL以上后, 水的含量超过其在WPN体系中均匀分布的上限, 水和正戊醇产生相分离, 产物形貌不受控制而成无规则分布. 保持以上条件不变的前提下, 将水的含量从0.8 mL减少到0.4 mL后(注意NaOH的含量保持不变), 氧化锌的生成受到大

幅抑制, 即使过了48 h都没有反应完全, 而且产物的形貌从HBS变成平均边长约50 nm的六边形片. 进一步将水的含量降低到0.2 mL 或之下, 氧化锌的结晶完全受到抑制, 反应48 h后只得到一些非晶无定形的产物.

3.1.1.3 反应温度对最终氧化锌纳米结构的尺寸、形貌的调控作用

通过提高反应温度可以激活上述因PVP和水用量不足或PVP过量而受到抑制的反应, 这为我们提供更多的参数来调节氧化锌产物形貌. 第一, 通过提高反应温度, 可以将PVP的用量范围扩大到0—2 g来控制产物形貌尺寸. 例如, 设定在95 °C静置反应24 h, 当将K30的用量从0.05 g增加到1.0 g, 产物保持HBS结构, 但边长可以从40 nm增加到1.2 μm. 进一步增加K30 的用量到1.2 g后, HBS结构还是被基本上保持, 但六边形的角和边出现了类似多层结构的形貌, 而且中心产生轻微凹陷(图3 (c)). 增加K30的用量到1.5 g后, 主要产物变成带有赤道的多层结构(图3 (d)). 第二, 调节温度本身可以直接调控产物的形貌. 例如, 使用1.0 g K30时, 将反应温度从75 °C升到80 °C和95 °C可以将氧化锌产物的主体形貌从齿轮(图3 (e))变成准双层(图3 (f))和HBS结构. 使用1.0 g K15时, 将反应温度从从65 °C升到75 °C和95 °C可以将氧化锌产物的主体形貌从圆片(图3 (g))变成带凹陷中心的多层结构(图3 (h))和带凹陷中心和赤道的多层结构(图3 (d)). 使用0.5 g K90时, 将反应温度从从65 °C升到95 °C可以将氧化锌产物的主体形貌从表面粗糙的球变成碗状颗粒(图3 (i)). 第三, 提高温度可以使用少量水来调控产物形貌. 当使用1.0 g K30时, 将水的用量从0.4 mL降低到0.2 mL和0.05 mL可以将产物的形貌从带凹陷中心的六边形双层结构 (图3 (j))变成带盖罐(图3 (k))和半球形(图3 (l)).

3.1.1.4 PVP的分子量对最终纳米氧化锌结晶温度的影响

如上所述, 不仅PVP的用量对氧化锌产物的结晶和形貌有决定性作用, PVP本身分子量或链的长度对氧化锌的结构形成也有重要的影响. 因此我们仔细研究了PVP的用量及分子量对氧化锌结晶温度的影响. 如图4所示, 随着PVP用量的增加, 氧化锌的结晶温度刚开始时降低, 到了一个极小值后, 反向逐渐增加. 另外, 随着PVP分子量的增加, 氧化锌的结晶温度极小值逐渐降低, 表明PVP的分子量越大或分子链越长, 在一定浓度的情况下越有利于氧化锌的结晶. PVP对氧化锌结晶温度的以上复杂影响关系可以归因为以下两个原因: 一方面, PVP在正戊醇中会束缚水分子, 这可能会消耗掉反应生成的水分子而加速Zn^{2+}和OH^-反应产物脱水生成氧化锌的反应, 从而提高氧化锌的结晶反应. 当分子量增加时, PVP 对水分子的束缚能力可能增加, 从而进一步提高氧化锌的结晶. 事实上, 随着分子链长的增加, PVP水溶液的黏稠度会增加[5], 这表明长链PVP分子比短链PVP分子更

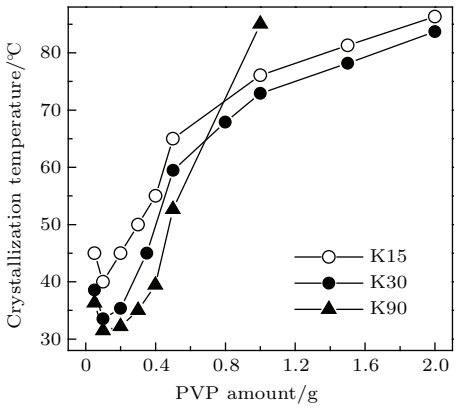
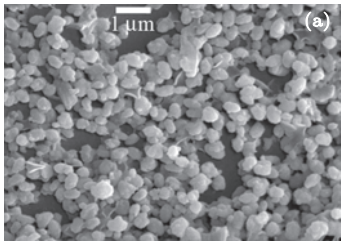


图4 氧化锌的结晶温度和PVP的分子量及用量的关系

Fig. 4. ZnO crystallization temperature as function of the amount of PVP with different molecule weight.



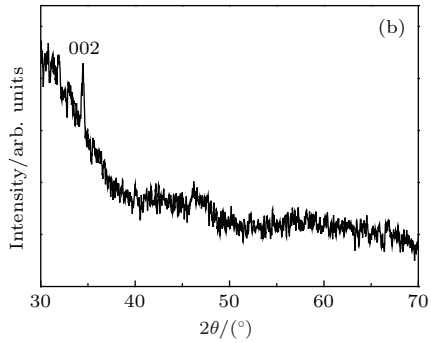


图5 用水溶液取代戊醇溶液合成的图2所示样品(样品1)的对比样品的SEM (a)和XRD (b)图谱

Fig. 5. (a) SEM image (a) and XRD pattern (b) for the control sample prepared by repeating the synthesis of sample1 (shown in Fig. 2) in water solution.

能束缚水分子. 为了确认PVP在正戊醇中对水的束缚作用可以提高氧化锌的结晶, 在此对图2和图3(d)中显示的样品做了两个对比重复合成实验. 保持其他反应条件不变, 只是将正戊醇溶液换成水溶液. 如图5(a)所示, 图2所示样品的对比样品主要是结晶质量很差(见图5(b)) 的梭形粒子. 而图3(d)所示样品的对比样品则是无定形的非晶样品. 以上对比实验结果充分表明在WPN 体系中PVP对水分子的束缚有利于提高氧化锌的结晶. 另一方面, 如前所述, PVP分子中的N和O原子拥有孤对电子, 它们与氧化锌中的锌离子可能会产生络合作用而将PVP分子吸附到氧化锌的结晶核上, 从而抑制氧化锌的生长. 以上两种不同作用的竞争结果导致了PVP对氧化锌的结晶温度的影响随浓度的变化产生一个极值.

3.1.1.5 PVP分子对氧化锌纳米结构的调控机理

为了证实氧化锌和PVP分子间可能存在的络合作用, 我们研究了所制备的代表性的氧化锌样品的红外光谱. 为方便分析, 也测试了纯的PVP(K30)和硅片衬底(用于制作氧化锌光谱样品)的红外光谱. 如图6所示, 纯PVP在1284, 1427, 1666, 2925和3433 cm^{-1}显示了特征红外吸收峰, 分别对应PVP分子的N→H—O杂合、吡咯环、C═O和 C—H的振动及水杂质的 O—H键[5]. 在图2所示的样品(样品1)中, 除了在1066和1163 cm^{-1} 处出现的对应氧化锌晶体多声子的吸收峰外[5], 还出现了PVP分子的特征红外吸收峰. 与纯的PVP相比, 在样品1中, 对应C—H键的红外吸收峰保持位置不变, 但对应N→H—O 杂合、吡咯环和C═O键的吸收峰分别蓝移到1381, 1453和1728 cm^{-1}. 这种大的蓝移可以归因于PVP分子中吡咯环的O/N与氧化锌中锌离子的络合反应. 对于样品1的对比样品, 因氧化锌的结晶质量差, 没有观察到氧化锌晶体的多声子吸收峰. 在样品1及其对比样品中, 除了C—H键外, 所有PVP特征吸收峰的位置和形状都不相同, 这表明在这两个样品中PVP的吸附形式是不一样的. 图6(b)所示的各种代表性形貌的氧化锌的红外吸收谱进一步表明, 不同形貌的氧化锌样品具有不同的PVP特征吸收峰. 这些结果表明在不同的制备条件下, PVP分子在氧化锌成核晶体上具有不同的吸附行为, 从而导向氧化锌晶体核生长成不同的纳米结构.

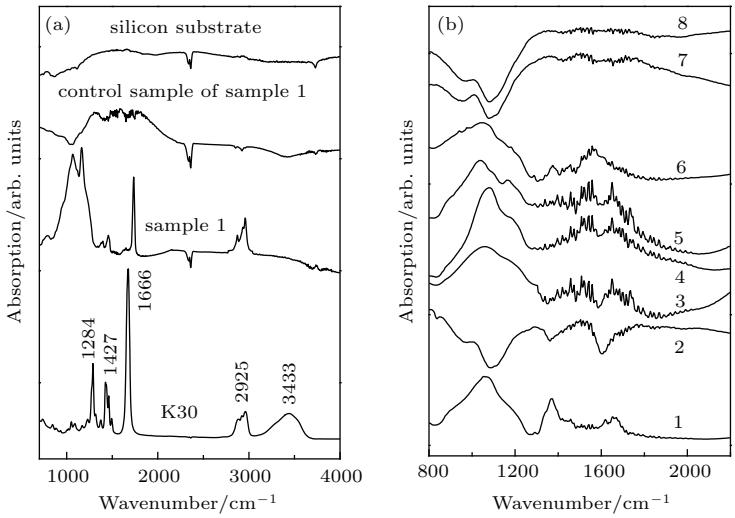


图6 纯的PVP (K30)、图2所示的样品(样品 1)及其在水溶液中合成的对比样品、硅片衬底的红外吸收光谱(a); 图3(a)(1), (d)(2), (e)(3), (f)(4), (h)(5), (i)(6), (k)(7)和(l)(8)所示样品的红外吸收光谱(b)

Fig. 6. (a) Infrared absorption spectra of pure PVP (K30), sample1 (shown in Fig. 2), control sample of sample1, and silicon substrate. Infrared absorption spectra (b) for the samples shown in Fig. 3. (a)(1), (d)(2), (e)(3), (f)(4), (h)(5), (i)(6), (k)(7) and (l)(8).

根据以上实验结果, 我们提出了以下的氧化锌生长模型. 如图7(a)所示, 首先, 锌离子与PVP中吡咯环的O/N 作用形成配合物, 该配合物和溶液中的OH^- 离子反应脱水生成ZnO, PVP对水分子的束缚作用可以加速这一脱水生成反应. 但当PVP的用量小于0.05 g时, PVP对水分子的束缚

力太弱, 不能够有效地提升氧化锌的结晶反应. 当氧化锌结晶核 (图 7 (b)) 生成后, 通过与锌离子的络合作用, 溶液中的 PVP 分子优先吸附到富含锌离子的 (0001) 晶面上, 从而抑制该晶面的生长. 如前文所述, (0001) 晶面的生长速度最快, PVP 含量比较低时, 氧化锌依然可以生长成常见的一维六方棱柱结构 (如图 7 (c)). 随着 PVP 的用量增加, 它在 (0001) 晶面上吸附的量越来越多, 从而显著抑制该晶面的生长, 导致生成的一维棱柱结构越来越短. 因为氧化锌的极性结构, 短的一维棱柱结构不稳定, 随后氧化锌倾向于在没有吸附 PVP 的 $(000\bar{1})$ 晶面的继续生长, 以平衡极性电荷结构, 使得产物结构保持稳定, 从而生成 HBS 结构 (图 7 (d)). 该 HBS 结构的纵横比随 PVP 的用量或对 (0001) 晶面生长的抑制程度增加而减少. 为确认上述 HBS 的生成机理, 我们分析了 HBS 的微区 EDS(如图 8). 如机理所期, HBS 片之间界面区域的 Zn/O 比例为 0.92, 表明是富氧的 $(000\bar{1})$ 晶面, 而六边形表面区域的 Zn/O 比例为 1.12, 表明是富锌的 (0001) 晶面.

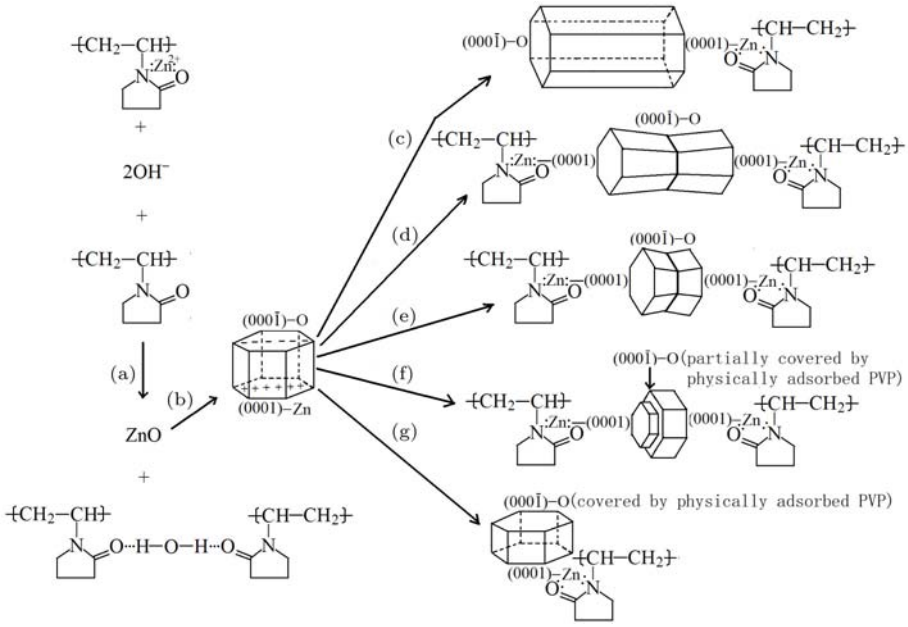


图 7 氧化锌生长模型 (a) 通过束缚水分子而加速 PVP-锌离子络合物与氢氧根离子反应的脱水生成氧化锌; (b) 起始生成的氧化锌晶体核具有一个富锌的正极性 (0001) 晶面和富氧的负极性 $(000\bar{1})$ 晶面; (c) 一维六边形棱柱氧化锌结构; (d) 具有大的纵横比的 HBS 结构; (e) 具有小的纵横比的 HBS 结构; (f) 准双层结构; (g) 薄片结构

Fig. 7. Proposed growth models of ZnO: (a) PVP urges the dehydration of the Zn^{2+}-PVP coordination compound to form ZnO by binding water with PVP; (b) initially formed ZnO nuclei comprising of a positive polar (0001) plane rich in Zn cations and a negative polar $(000\bar{1})$ plane rich in O anions; (c) one-dimensional hexagonal prismatic ZnO structure; (d) HBS structure with large aspect ratio; (e) HBS with small aspect ratio; (f) semi-bilayer ZnO structure; (g) thin plate ZnO structure.

当 PVP 增加到一定量的时候, PVP 开始物理吸附到 $(000\bar{1})$ 晶面上并部分抑制它的生长 (图 7 (e)), 于是生成准 HBS 结构 (图 7 (f)). 当 $(000\bar{1})$ 晶面上物理吸附的 PVP 量大到完全抑制该晶面的生长后, 氧化锌只能从侧面生长成六边形片状结构 (图 7 (g)). 当 PVP 用量大到将所有的氧化锌核的晶面包裹住后, 氧化锌的生长被阻止. 通过实时监测代表性氧化锌纳米结构 HBS 生长过程中的 SEM 图片, 发现其他的纳米结构都可以在上述生长机理的基础上通过老化作用形成. 如图 9 (a) 所示, 在用 1.0 g K30 和 95 °C 的反应条件合成 HBS 的过程中, 反应半小时后的产物主要是单分散的六边形片, 不过在有些片上面已经长出了另外一个小的六边形片. 反应进行 1 h 后, 所有先生成的片上都长出了另外一个小片. 反应进行 2 h 后, 这些后期长出的小片快速长大到和起始生长的片差不多大, 从而形成 HBS 结构. 这些 HBS 结构随着反应的进行继续长大并在 4 h 后达到最大 (图 9 (b)), 表明氧化锌的生成反应达到终点. 继续延长反应时间后, 所生成的氧化锌晶体产生溶解和重结晶的老

化现象. 所得的HBS结构逐渐产生变形, 不仅片之间的间隙增加, 而且片本身中间凹陷成碗的形状(图9(c)). 氧化锌晶体的溶解优先出现在没有或只有少量PVP吸附保护的$(000\bar{1})$和$(01\bar{1}0)$晶面上. 从图9(c)中的颗粒2的不同区域的厚度变化可以看出, 从颗粒中心/角到边/边中心, 颗粒的溶解速度增加, 这可以归因为晶体的缺陷和悬空键随着该区域的移动而增加. 这种区域依赖的溶解速度会优先溶解六边形片的六个角而依次导致齿轮(如颗粒4)和圆形(如颗粒5)形貌的生成. 当颗粒的溶解达到饱和后, 氧化锌倾向于在颗粒的倾斜面(如颗粒2)而不是有PVP钝化保护的六边形平面上重新生长. 因为上述取向的溶解和重结晶现象, 起始生成的HBS结构慢慢减少厚度并沿着颗粒边缘往上生长, 从而导致碗型颗粒的产生(如颗粒5). 幸运的是, 5种不同的老化程度(分别在图9中用1—5标示)都在同一个样品中发现. 这可能来源于静置反应中, 一些大颗粒会随机沉积在反应容器底部, 与反应溶液的接触面积不同而产生了不同程度的老化现象.

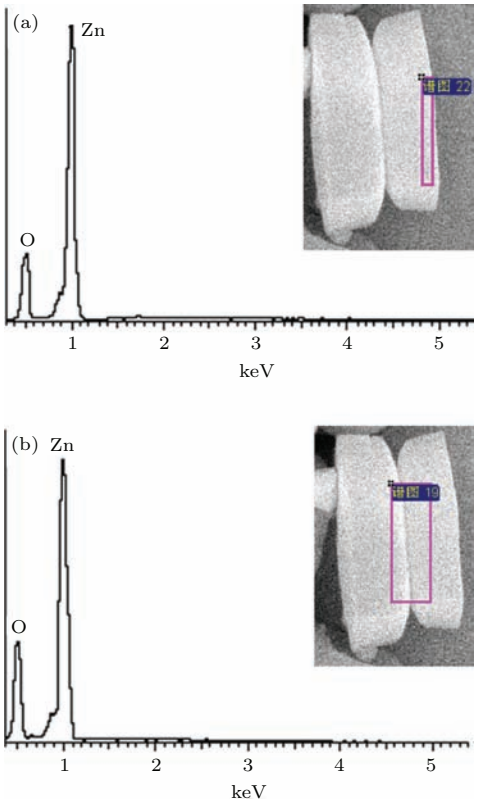


图8 HBS单个颗粒的六边形表面(a)和两片之间的连接界面(b)处微区EDS谱. 插图表明了所选的区域

Fig. 8. EDS spectra around the hexagonal surface (a) and the interface (b) of an individual HBS. Insets show the corresponding region.

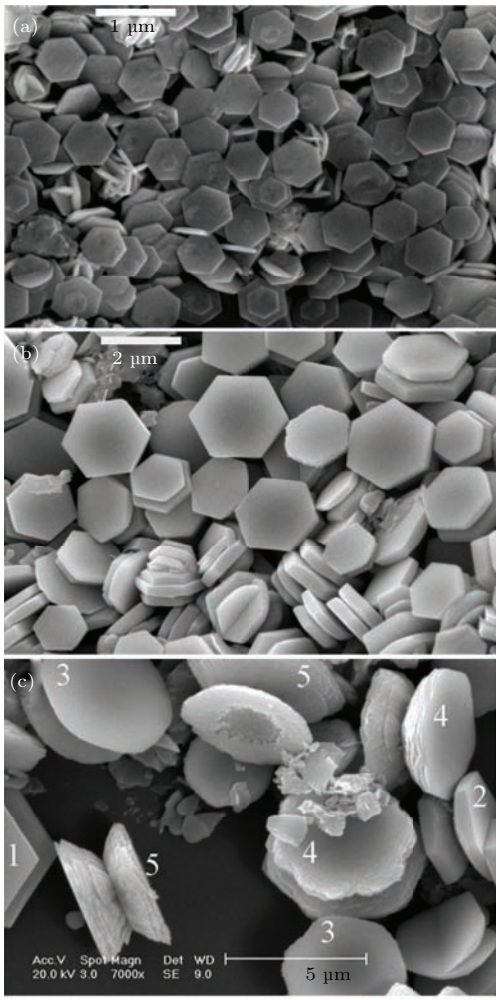


图9 采用1.0 g K30和95 °C的反应温度反应0.5 h (a), 4 h(b) 和 48 h ((c), 1—5表示不同程度的老化结果)后产物的SEM图片

Fig. 9. SEM images of the samples made using 1.0 g of K30 at 95 °C after reaction of 0.5 h (a), 4 h (b), and 48 h ((c), 1—5 show the different ripening degree).

3.1.1.6 搅拌和非计量对最终氧化锌纳米结构的尺寸、形貌的调控

如上所述, 氧化锌的最终纳米结构取决于起始生成晶核各个晶面的生长速度比例和后期的老化程度, 因此对反应溶液的搅拌和反应试剂之间的计量比也必将影响氧化锌的最终结构. 采用1.8 mL NaOH水溶液(0.5 M), 2.4 mL $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$乙醇溶液(0.25 M), 2.4 g K58, 60 mL正戊醇溶液等实验条件, 在搅拌下反应2 h, 所得产物为新颖的三脚架纳米结构(图10(a)). HRTEM表明该结构是由3个单晶支架在根部链接而成, 这与前面不搅拌下合成的HBS结构(图3(a), (b)有些类似, 只是多了一根支架. 随着OH^-/Zn^{2+} ($NaOH/Zn(NO_3)_2$)

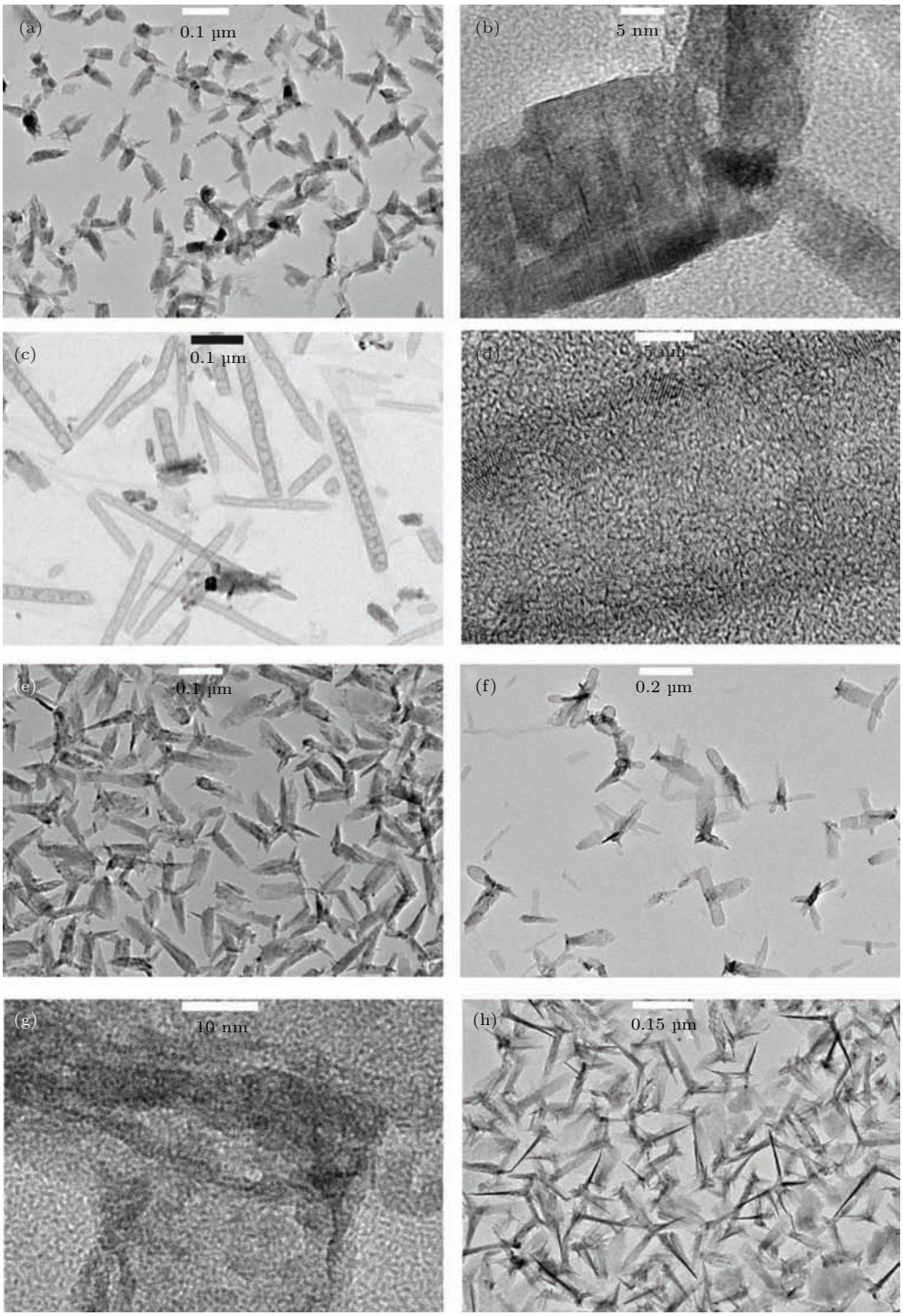


图 10 在搅拌下, 用 2.4 g PVP 和 1.5 (a), (b), 1.75 (c), (d), 2.0 (e), 2.25 (f), (g), 2.75 (h) 等比例的 OH/Zn^{2+} 所制得样品的 TEM 和 HRTEM 图

Fig. 10. TEM and HRTEM images of ZnO samples made with 2.4 g of PVP and OH/Zn^{2+} ratios of 1.5 (a), (b), 1.75 (c) (d), 2.0 (e), 2.25 (f), (g), and 2.75 (h) under stirring.

比例从 1.5 增加到 1.75, 三角支架的生成受到抑制, 末端封闭直径约 20 nm 的纳米管结构成为主要产物 (图 10 (c)). HRTEM 表明该管的壁由许多约 2 nm 大小的微晶组成 (图 10 (d)). 当 OH^-/Zn^{2+} 比例升到 2.0(计量比的比例) 后, 产物变成纯的大三角纳米架 (图 10 (e)). 当 OH^-/Zn^{2+} 比例增加到 2.25 后, 产物变成主要是 T 型纳米管 (图 10 (f)). HRTEM(图 10 (g)) 表明该管的壁也由许多约 2 nm 的微晶组成 (图 10 (d)). 当 OH^-/Zn^{2+} 比例继续增加到 2.75 后, 产物又变成三角纳米架 (图 10 (h)), 只是该结构的支架比上述支架更长, 而且直径从根部到顶部逐渐缩小变成针尖状. 以上新的纳米结构

表明搅拌情况下的氧化锌生长与其在静置情况下有很大不同. 为揭示搅拌下氧化锌的生成机理, 我们用TEM检测了管(图10(c))和三脚架(图1(h))这两种代表性纳米结构的反应过程产物(刚反应完10 min). 如图11(a), (b)和图11(c), (d)分别所示, 这两种结构的初始产物分别是被无定形鞘包覆(经XPS验证是由PVP构成的)的不完全结晶的管(图11(a), (b))和三脚架(图11(c), (d)). 这表明这些新的纳米结构依然是由PVP导向结晶生成的, 只不过是由于搅拌作用改变了PVP在氧化锌晶核各个晶面的吸附方式, 从而生成与不搅拌情况下不同的纳米结构. 通过在反应过程中添加FITC这种染料, 在相似的反应条件和搅拌下, 我们成功合成了FITC-ZnO三脚架复合结构这种新颖的纳米结构(图12). XRD和HRTEM结果表明, FITC均匀地分散到氧化锌的晶格结构中, 从而导致了氧化锌支架晶格的不连续结构(图12(b)), 这与纯的氧化锌支架的连续单晶结构(图10(b))不同.

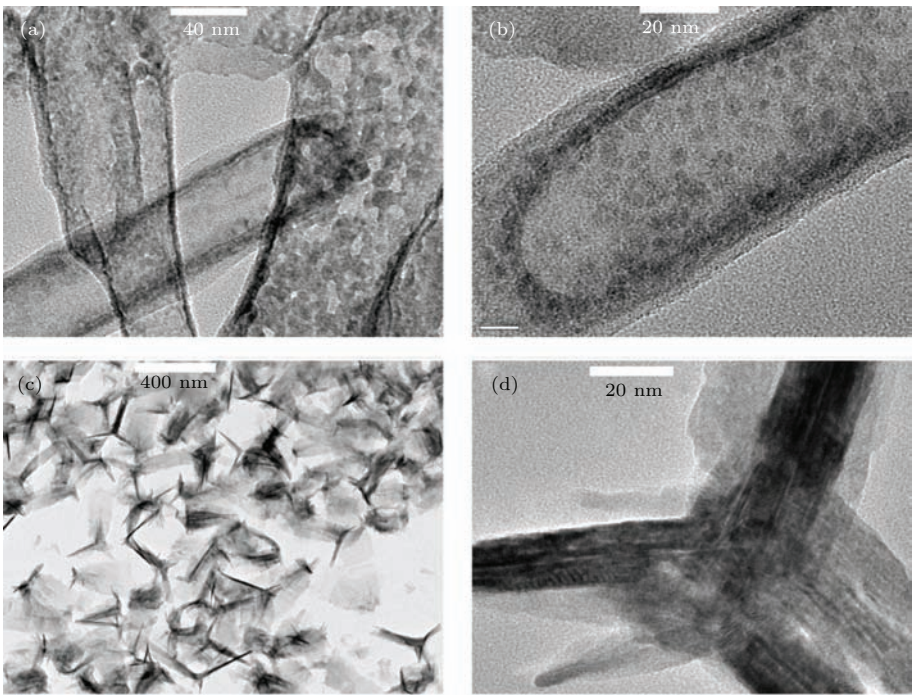


图11 图10(c)所示的纳米管(a), (b)和图10所示的三角架(c), (d)的反应过程产物(刚反应完10 min)的TEM和HRTEM图

Fig. 11. TEM and HRTEM images of the as-formed nanoparticles after 10 min of reaction for the tube shown in Fig. 10(c) (a), (b) and tripod shown in Fig. 10(h) (c), (d) samples.

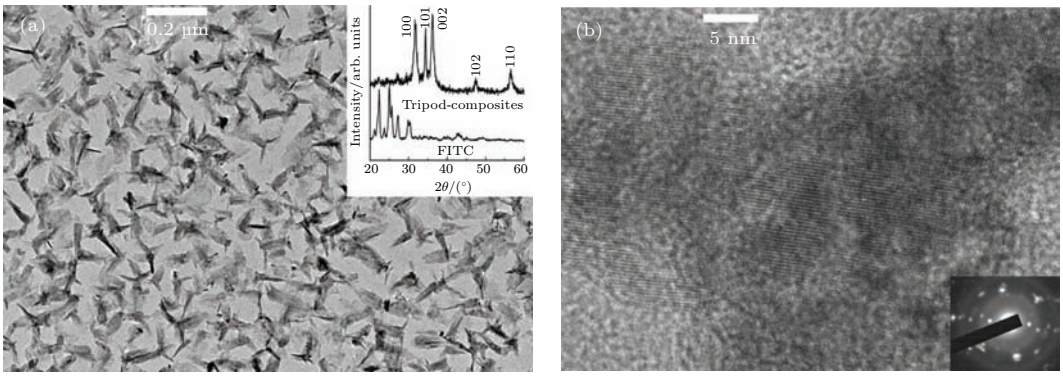


图12 FITC-ZnO三脚架复合结构的代表性TEM (a)和HRTEM (b)图, 其中内插图分别是对应的XRD和SAED图谱

Fig. 12. Typical TEM (a) and HRTEM (b) image of FITC-ZnO tripod-composites. Insets of (a) and (b) show the relevant XRD and SAED patterns, respectively.

3.1.2 微波加热强制水解法制备不含任何表面活性剂的氧化锌纳米结构

为制备出表面清洁的不含任何表面活性剂的氧化锌纳米颗粒, 在此发展了一种微波加热强制水解的方法. 反应在甘二醇为主体的有机溶剂中进行, 甘二醇不仅可以防止氧化锌成核太快产生团聚现象, 而且可以用乙醇从产物中轻松洗掉. 而微波可以均匀快速地加热反应溶液, 使氧化锌均匀成核, 得到单分散氧化锌纳米颗粒. 如图13所示, 所制得的氧化锌颗粒为平均直径约11 nm的单分散纳米球.

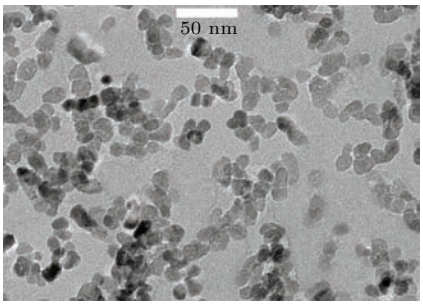


图13 微波加热水解法制备的氧化锌纳米球TEM图

Fig. 13. Typical TEM image of the ZnO nanospheres made by the microwave heating assisted-forced hydrolysis method.

3.1.3 纳米氧化锌表面电荷或表面成分的调控

在水溶液中纯的氧化锌纳米颗粒通常带正电荷[12,15,29], 我们用微波加热合成方法制备的氧化锌纳米球同样带有较多的正电荷, 表面电动电势(zetal potential, ZP)高达约21.4 mV, 这可能来源于氧化锌晶体(0001)晶面富含的Zn^{2+}离子. 然而, 用PVP导向结晶制备的氧化锌纳米结构却通常呈现负电性. 如前所述, 通过与锌离子的络合作用, PVP容易取向吸附到富含锌离子的(0001)晶面, 从而抑制该晶面的生长, 富含氧离子的$(000\bar{1})$更易生长, 使最终氧化锌纳米结构呈现负电性. 对于PVP导向结晶方法制备的氧化锌纳米结构, 由于用到了富含离子的试剂, 如NaOH, 我们只要简单改变NaOH和$Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$的计量比, 就可以改变最终氧化锌纳米粒子表面吸附的氢氧根离子的量, 从而改变它们的表面电荷. 例如, 如图10所示的用2.4 g PVP制备的氧化锌纳米结构, 当所用的OH^-/Zn^{2+}比例从1.5变到1.75, 2.0, 2.25和2.75后, 所得氧化锌纳米粒子的表面ZP相应地从−4.9变到−7.6, −12.4, −19.1和−22.6 mV (见表1). 在保持与制备图10所示样品相似的条件下, 减少PVP的用量到0.6 g以减少PVP对富含锌离子的(0001)晶面的生长抑制, 氧化锌纳米粒子的表面电荷变为正的. 随着制备所用的OH^-/Zn^{2+}比例从1.6变到2.0和2.67后, 所得氧化锌纳米粒子的表面ZP相应地从19.9 变到15.3和10.5 mV (见表1). 对于微波加热制备的氧化锌纳米粒子, 由于没有用到含有离子的试剂, 我们采用了以PAA对纳米粒子进行后处理的方法来调控表面电荷. 作为一种弱酸, PAA在水溶液中会失去氢离子而呈现负电性. 失去氢离子的PAA分子吸附到氧化锌粒子上后, 可以使粒子变成负电性. 另外, 经试验证明, 高达4 mg/mL浓度的PAA不仅对氧化锌的腐蚀性是可以忽略的, 而且对细胞的毒性也是可以忽略的. 这使PAA非常适合于调控氧化锌纳米粒子表面电荷, 同时保持氧化锌纳米结构的尺寸和形貌不变, 保证了我们能够有效地研究表面电荷对氧化锌

表1 用不同的PVP含量和OH^-/Zn^{2+}比例制备的ZnO样品在水洗之前和之后的表面电势ZP和基于XPS测试结果计算的N含量和O/Zn比例

Table 1. Zeta potential, N atomic concentrations, calculated O/Zn ratio before and after water washing based on the XPS results of the ZnO samples made with different PVP amounts and OH^-/Zn^{2+} ratio.

Sample	PVP/g	OH^-/Zn^{2+} ratio	ZP/mV	N 1s/%	O/Zn ratio-unwashed	O/Zn ratio-washed
1	2.4	1.50	−4.9	2.28	1.11	0.95
2	2.4	1.75	−7.6	1.88	1.18	0.98
3	2.4	2.00	−12.4	1.31	1.26	1.00
4	2.4	2.25	−19.1	1.26	1.33	1.02
5	2.4	2.75	−22.6	1.15	1.42	1.05
6	0.6	1.60	19.9	0.11	1.13	0.93
7	0.6	2.00	15.3	0.26	1.24	0.99
8	0.6	2.67	10.5	0.49	1.39	1.07

纳米结构的性质影响. 当将用来后处理氧化锌纳米粒子的PAA浓度从0增加到0.37, 1.0, 3.0和10 mg/mL后, 氧化锌纳米粒子表面吸附的PAA分子增加, 相应地粒子的表面ZP从21.4逐渐降低到11.1, 1.7, −11.0和−21.6 mV, 表明氧化锌的表面电荷被有效地从正的变成负的. 采用与PAA 后处理纳米粒子类似的方法, 我们使用各种不同浓度的各种表面活性剂来后处理所制的纳米粒子, 从而有目的地改变它们的表面成分, 同时保证氧化锌纳米结构的形貌和尺寸不变.

3.2 纳米氧化锌的形貌、表面成分、表面电荷等对氧化锌的光致发光的调控和染料荧光的增强效应

首先我们检测了PVP导向结晶合成的各种代表性纳米结构的室温PL谱, 以研究纳米氧化锌的形貌和表面成分对PL的影响. 如图14所示, 这些样品都只有一个对应于氧化锌本征带隙的自由激子发射峰. 峰的不对称性可归因于硅基片的基线在短波长处的逐渐翘起. 单片型结构的氧化锌如六边形片(样品1)和齿轮(线3)拥有相似的发射峰. 然而, 当氧化锌纳米结构从单片变成双层、多层、碗状, 发射峰红移并且变宽. 因为这些结构的纯纤锌矿结构和大的尺寸, 可以排除杂质和量子效应的干扰[5]. 如图8所示, 因氧化锌的极性结构, 所制备的HBS 粒子的成分随区域不同而不同. 因此, 根据以上阐述的生长机理, 随着氧化锌的结构从单层变成双层、多层、碗状, 氧化锌颗粒内部的成分不均匀应该逐渐增加. 而成分不均匀性对氧化锌的光致发光有重要的影响[5,30], 因此上述氧化锌粒子的发光峰随纳米结构的变化可以归因于形貌变化所导致的成分不均匀. 为进一步验证这个结论, 我们刻意改变氧化锌合成反应的试剂OH^-/Zn^{2+}计量比以改变氧化锌产物的表面成分, 以期调控氧化锌的光致发光性质. 如图15(a)所示, 用0.6 g PVP和计量比($OH^-/Zn^{2+}=2$)合成的氧化锌产物在约356 nm有一个对应于氧化锌本征带隙的自由激子发射峰. 用非计量比($OH^-/Zn^{2+}=1.6$, 2.67)合成的氧化锌产物也有一个对应于氧化锌本征带隙的自由激子发射峰, 但峰的位置显著地红移到372 nm处. 这种非计量比引起的能带窄化效应得到了吸收谱(图15(b))的证实. 如表1所示, XPS测试结果表明, 非计量反应使得最终生成的氧化锌产物表面的O/Zn比例出现非计量, 这可能会导致氧化锌的导带降低或价带的提升[31], 从而窄化氧化锌的能带结构. 以上结果清楚表明, 通过引入非计量, 或者调控氧化锌纳米粒子的成分分布, 可以显著地调控氧化锌的光致发光, 这为氧化锌的发光调控提供了一种新方法.

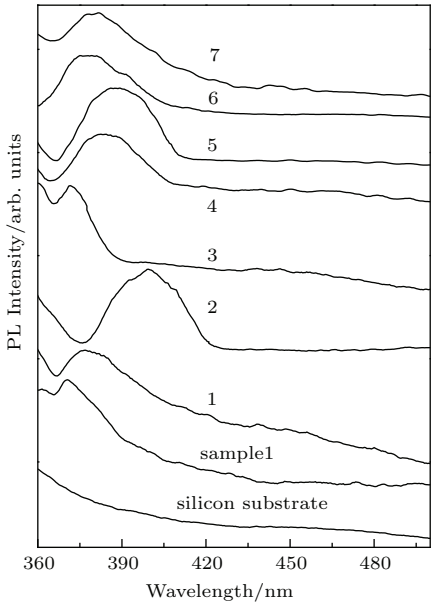


图14 图3(a)(1), (d)(2), (e)(3), (f)(4), (h)(5), (i)(6)和(k)(7)所示的代表性PVP导向合成的氧化锌纳米结构、样品1和硅片衬底的室温PL 图

Fig. 14. Room-temperature PL spectra for silicon substrate, sample1, and the samples (made by PVP) shown in Fig. 3. (a)(1), (d)(2), (e)(3), (f)(4), (h)(5), (i)(6) and (k)(7).

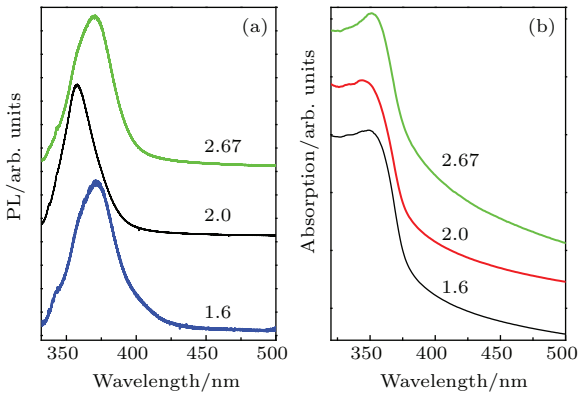


图15 用0.6 g PVP和不同的OH^-/Zn^{2+}制备的ZnO样品的PL谱(a)和吸收谱(b)

Fig. 15. PL (a) and absorption (b) spectra of ZnO samples made with 0.6 g of PVP and different OH^-/Zn^{2+} ratios.

为了有效地研究表面电荷对氧化锌发光的影响, 我们选择了用微波水解方法制备的表面清洁的氧化锌纳米球作为表面电荷的调控对象, 以免氧

化锌表面的残留物如PVP产生干扰. 如图16所示, 所有具有不同表面电荷的氧化锌纳米球都只有一个对应于本征带隙的自由激子发射峰, 而且峰的位置相同. 对应地, 这些样品的吸收谱具有相同的吸收边. 这些结果不仅表明不同浓度的PAA包覆没有改变氧化锌纳米球的尺寸而引起量子尺寸效应改变发光峰位置, 而且表明表面电荷的变化不会影响氧化锌纳米结构的能隙. 然而, 随着表面ZP从21.4 mV逐渐降低到−21.6 mV, 发光峰的强度先是快速降低, 在1.7 mV(接近中性)时达到一个最低值(约起始值的1/25), 随后开始反向缓慢增加. 这表明无论是正的还是负的表面电荷都能增加发光峰的强度, 但正电荷增加的更显著. 类似地, Richters等[32]发现将氧化锌纳米线内嵌在PAA中后可以增强氧化锌的发光强度. PAA包覆导致的电子结构变化应该是氧化锌的发光增强的主要原因. 虽然表面电荷增强氧化锌发光的机理有待进一步研究, 然而这为调控氧化锌的发光提供了一种新思路.

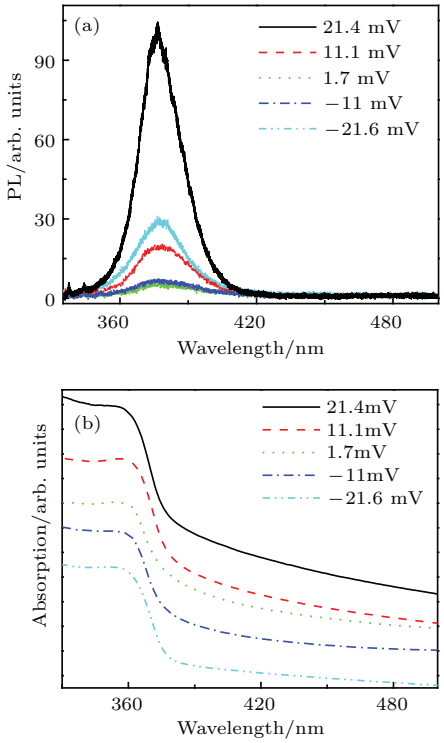


图16 具有不同表面电荷的氧化锌纳米球的PL谱(a)和吸收谱(b)

Fig. 16. PL (a) and UV-Vis absorption (b) spectra of ZnO nanospheres with different surface charge.

众所周知, 通过偶极耦合作用, 受激发的发色团能够将能量迁移到与它相距1—10 nm间的基态发色团[9,33]. 这种色团间的能量传输将导致荧光自猝灭而大幅降低发色团的发光效率. 因此有效地隔开发色团是保证高效荧光的基础. 如图11所示, 利用PVP导向结晶的办法, 我们首次将FITC染料分子均匀地分散到氧化锌的晶格中, 成功地隔开染料分子以避免它们间的能量传输, 近90倍地增强了染料的荧光强度(如图17). 根据PL谱和吸收谱的结果, 与没有氧化锌纳米粒子生成的模拟溶液相比, FITC-ZnO复合纳米结构的生成使FITC的荧光量子产率提高到2.25倍. 量子产率是根据公式

$$\phi = \phi_R \times \frac{\mathrm{Int} \times A_R \times n^2}{\mathrm{Int}_R \times A_\times n_R^2}$$

进行推算的. 其中ϕ是量子产率, Int是荧光峰面积, A是在激发波长处的吸光度, n是样品的折射率, 角标R代表各自的参比物数值. 因此真实和模拟完全反应溶液的量子产率比例R_ϕ可用公式

$$R_\phi = \frac{\mathrm{Int_{com}} \times A_{\mathrm{moc}} \times n_{\mathrm{com}}^2}{\mathrm{Int_{moc}} \times A_{\mathrm{com}} \times n_{\mathrm{moc}}^2}$$

计算. 其中, 角标com和moc分别表示复合纳米结构和模拟样品. 因为没查到FITC的折射率, 计算时把真实和模拟反应完全溶液的折射率近似相等. 这种近似考虑基于以下两个原因: 1)氧化锌的折射率2.02与溶液主体正戊醇的折射率1.41相差不太大; 2)反应完全后, 即使是100%的产率, 溶液中出现的ZnO-FITC复合物的比例也非常低(约8.9 mM, 见实验部分). 这么低的比例对整个溶液折射率造成的影响可以忽略不计.

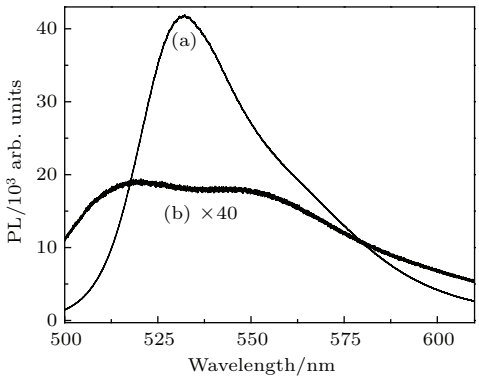


图17 合成FITC-ZnO纳米三脚架的反应完全溶液(a)和对比模拟反应溶液((b), 不加$Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$和NaOH)的PL谱

Fig. 17. PL spectra of the completed reaction solution (a) for FITC-ZnO nanotripods and the control mock completed reaction solution ((b), without adding either $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ or NaOH).

3.3 纳米氧化锌的表面电荷对氧化锌纳米粒子的磁性调控

因为没有静的自旋磁矩, 氧化锌本身是抗磁性的, 没有铁磁性. 然而, 对于表面占比巨大的氧化锌纳米粒子, 表面出现的杂质将显著地改变氧化锌的电子结构, 诱使铁磁性的出现. 例如, Liu 等[34]用第一性原理计算了表面 NH_3 的包覆对氧化锌纳米粒子的磁性影响, 发现 NH_3 会吸附在氧化锌 (0001) 晶面上的 Zn 离子位置上, 并将电子传输给 Zn 离子, 使 NH_3 的 N 原子上出现带有少量自旋态的 2p 空穴. 实验上因 Ag[35], ZnS[36], TOPO[37] 等包裹诱使氧化锌纳米粒子出现的铁磁性, 也被归因于氧化锌核与包覆物间产生的电荷传输. 为直接研究氧化锌纳米粒子表面电子结构的重构对铁磁性的影响, 我们系统地研究了表面电荷对氧化锌纳米粒子磁性的影响. 为避免其他杂质的干扰, 我们选用微波加热合成的表面清洁的氧化锌纳米球 (图 13) 作为核, 包覆上不同浓度的 PAA, 以保持氧化锌纳米粒子的形貌尺寸不变, 系统地将氧化锌纳米粒子的表面电荷从正的逐渐变成负的. 如图 18 所示, 随着氧化锌纳米球的表面电荷 ZP 值从 21.4 逐渐降低到 11.1, 1.7, −21.6 mV, 样品的饱和磁化强度先增加, 然后降低. XPS 结果发现随着 PAA 包裹浓度的增加, Zn $2p_{3/2}$ 峰向结合能低的方向移动, 表明 ZnO 纳米球从包覆的 PAA 接受了电子, 从而导致了非配对电子和观察到的磁性变化[12].

为进一步探索表面电子迁移对氧化锌纳米粒子铁磁性的影响, 最近我们系统地研究了氧化锌纳米球内核和包覆分子间的电子传输数目对磁性的影响. 图 19 显示了 ZnO 纳米球的饱和磁化强度 M_s 随着由不同浓度 TOPO, PVP, PAA 的包裹所诱使的 Zn $2p_{3/2}$ XPS 峰漂移值的变化关系. 如图所示, 随着 Zn $2p_{3/2}$ XPS 峰向低的结合能方向漂移的增加, 也就是包覆物向氧化锌核传输电子数目的增加, 被不同表面活性剂包裹的纳米粒子的 M_s 都是先增加, 到了一个最大值后降低, 然后重复这种变化趋势. 这些结果清楚地表明氧化锌纳米球的磁性会随着表面包覆物给予电子数目的增加而呈现涨落性变化. 另外我们也注意到纳米球的磁性随着电子传输数目的涨落频率因包覆的表面活性剂不同而不同. 这可归因于不同的表面活性剂的官能团具有不同的电负性[38], 从而与氧化锌核产生不同的作用强度和价键结构.

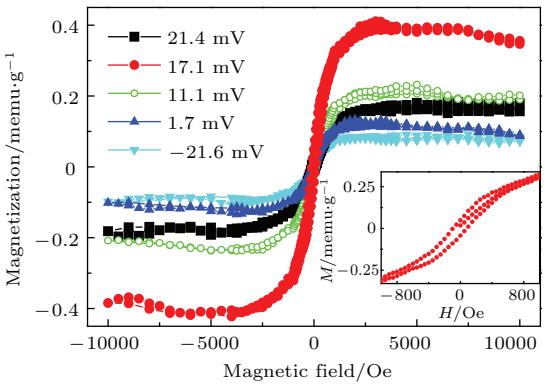


图 18 具有不同表面电荷 (ZP 值) 的 ZnO 纳米球的磁化回滞曲线. 插图是 ZP 为 17.1 mV 的 ZnO 纳米球的低场磁化回滞曲线, 以显示典型的回滞环. 所有曲线都扣除了抗磁或顺磁的背景

Fig. 18. Magnetization versus magnetic field for the ZnO NPs with different SC. The magnetization versus magnetic field in the low-field region magnetization for the ZnO NPs with ZP of 17.1 mV is shown in inset to show the typical hysteresis loop. The diamagnetic/paramagnetic background was subtracted for all the curves.

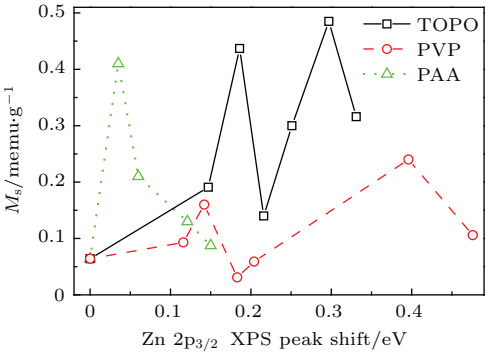


图 19 ZnO 纳米球的饱和磁化强度与由不同浓度 TOPO, PVP, PAA 的包裹所诱使的 Zn $2p_{3/2}$XPS 峰漂移值的关系

Fig. 19. ZnO NP M_s versus the Zn $2p_{3/2}$ XPS peak shift induced by the capping of TOPO, PVP, and PAA at different concentrations.

为了从理论上解释氧化锌纳米粒子的磁性随转移电子数目发生的涨落现象, 我们用第一性原理计算优化了表面覆盖有一个 TOPO 分子的氧化锌纳米球模型的结构和电子密度分布. 如图 20 所示, 因纳米球和 TOPO 分子的作用, 纳米球的几个 O 原子被拉向 TOPO 分子. 这些 O 原子都带有致密的电子云, 表明有净的电子从 TOPO 转移到纳米球. 据此, 我们用第一性原理计算了纳米球的自旋随获得的电子数的变化关系. 我们用带有不同

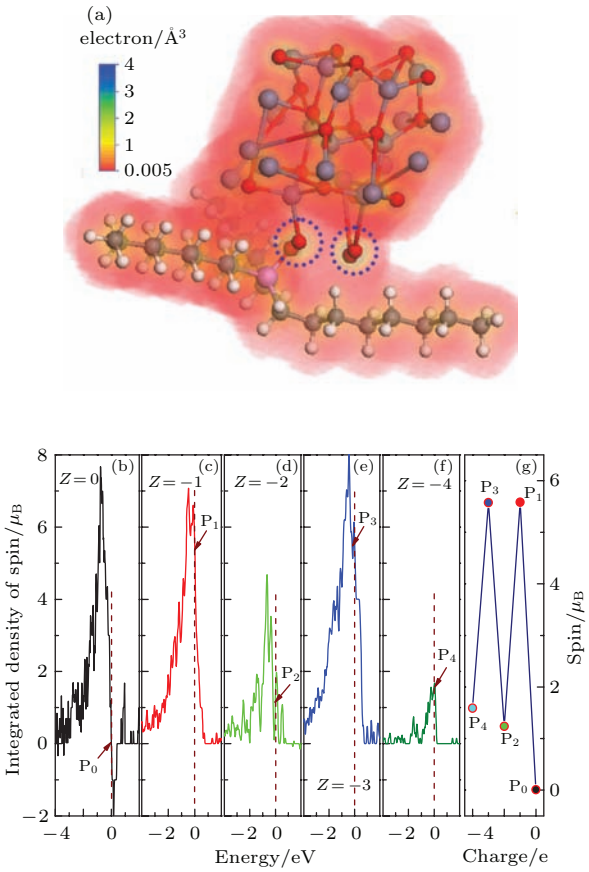


图 20 (a) 用第一性原理计算优化的覆盖有一个 TOPO 分子的 ZnO 纳米粒子的结构和电子密度分布. 灰蓝、红色、紫色、灰色和白色球分别代表 Zn, O, P, C 和 H 等原子. (b)—(f) 得到不同转移电荷 Z 的 ZnO 纳米粒子的整体自旋密度, 费米能量设为零. (g) ZnO 纳米粒子的自旋随获得的转移电子数的变化关系

Fig. 20. (a) Optimized structure and electron density distribution of a ZnO NP with an adsorbed TOPO molecule, taken from the first-principle calculation. The gray-blue, red, violet, gray, and white balls represent Zn, O, P, C, and H atoms, respectively. (b)—(f) Integrated density of spin of a ZnO NP with different transferred charges Z given in the legend. The Fermi level is at the zero energy. (g) The variation of spin in the NP with transferred charge.

电荷的纳米球来模拟表面活性剂转移给纳米球不同的电子数目. 图 20 (b)—(f) 给出了带有不同电荷的氧化锌纳米粒子的整体自旋密度 $I(E)$. $I(E)$ 被定义为

$$I(E) = \int_{-\infty}^{E} \mathrm{d}\varepsilon\,[\rho_{\uparrow}(\varepsilon) - \rho_{\downarrow}(\varepsilon)],$$

其中 $\rho_{\uparrow}(\varepsilon)$ 和 $\rho_{\downarrow}(\varepsilon)$ 分别是纳米粒子中电子的自旋向上和向下的密度. 所以 $I(E)$ 对应了纳米粒子中能量低于 E 的电子的全部自旋. $I(E)$ 在费米能级 $E = 0$ 处的值, 正好是能量低于零的态被占据时的电子的所有自旋. 图 20 (g) 给出了 $I(E = 0)$ 随电荷数目的变化关系. 就像预期的一样, 纳米粒子中电荷数的变化不仅使费米能级发生移动, 而且大幅地改变了自旋态的密度. 随着电荷数目从零开始增加, 纳米粒子的自旋不再是零, 而且大小出现震荡变化, 这与上述实验结果相符. 这些结果表明我们可以将氧化锌纳米粒子包裹上不同浓度的表面活性剂以改变它的表面电荷, 进而优化它的磁性.

3.4 纳米氧化锌的尺寸、形貌、表面成分、表面电荷等对氧化锌细胞毒性的调控

我们首先检验了用 PVP 和变计量合成的氧化锌纳米结构 (如图 10 和表 1 所示) 对被广泛研究的淋巴肿瘤细胞 Daudi, Namalwa 和 Raji 的毒性作用, 以研究氧化锌纳米粒子的尺寸、形貌、表面成分或电荷对细胞毒性的影响和调控作用. 与用 2.4 g PVP 合成的带负电荷的纳米粒子相似, 用 0.6 g PVP 合成的带正电荷的纳米粒子的细胞毒性随着纳米粒子的浓度和合成用的 OH^-/Zn^{2+} 比例增加而增加, 而无视纳米粒子的形貌和尺寸的变化 (见图 21). 如表 1 所示, 随着 OH^-/Zn^{2+} 比例的增加, 纳米粒子表面的 O/Zn 比例增加, 这也意味着粒子表面吸附的 OH^- 离子量增加. 实验证明即使是低至 0.03 mM 的 OH^- 离子对细胞都是致命的 [15]. 因此以上纳米粒子的毒性变化应是由剧毒的 OH^- 离子浓度变化而主导的. 为证实这个结论, 我们对合成的纳米粒子用去离子水额外洗三遍, 以洗去表面吸附的 OH^- 离子及其毒性影响. 如所预期, 经过水洗后, 纳米粒子表面的 O/Zn 比例大幅降低, 而且即使是毒性最强的用最高的 OH^-/Zn^{2+} 比例 2.75 (sample 5) 和 2.67 (sample 8) 合成的纳米粒子对 Raji 细胞的毒性都能被大幅降低到先前的约 1/5(在纳米粒子浓度约为 0.02 mg/mL 时, 见图 22 (a)). 需要说明的是纳米粒子表面吸附的 PVP(见表 1, 根据 N 含量估算很少) 的细胞毒性影响可以忽略不计, 因为实验证明就是高达 5 mg/mL 的 PVP 对细胞的毒性都是难以测试到的 [15]. 纳米粒子可能溶解出的 Zn^{2+} 离子对细胞毒性的影响在此也被排除. 因为实验表明, 用于测试细胞毒性的纳米粒子溶液在储存 24 h 并用离心方法去除纳米粒子后, 对细胞不产生明显毒性 [15].

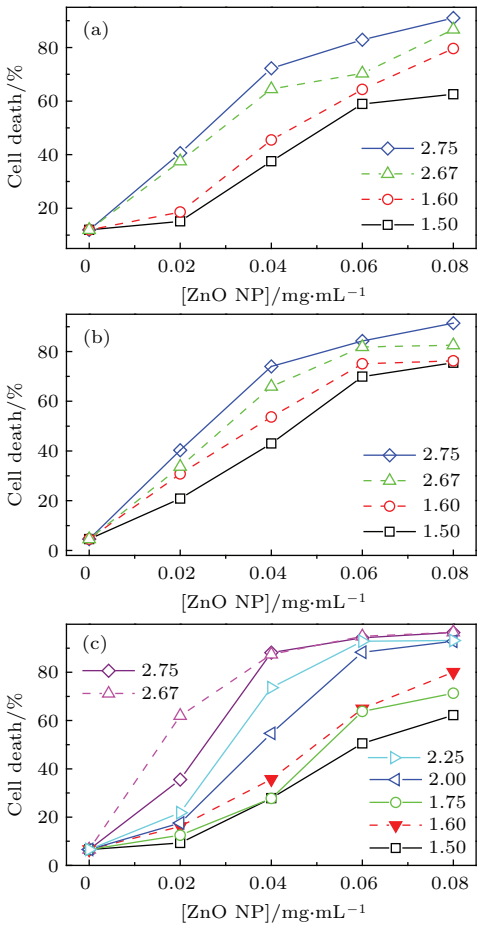


图 21 作用 24 h 后, 用 2.4 g PVP(负电性, 实线) 和 0.6 g PVP(正电性, 虚线) 与不同 OH^-/Zn^{2+} 比例制备的 ZnO 纳米粒子对 Daudi (a), Namalwa (b) 和 Raji (c) 细胞产生的细胞死亡率

Fig. 21. Following 24 h treatment of NPs at different concentrations, the cell death of B lymphoma cell lines Daudi (a), Namalwa (b), and Raji (c), induced by ZnO NPs made with 2.4 g (negative, solid line) and 0.6 g (positive, dash line) of PVP and different OH^-/Zn^{2+} ratios.

经过三遍额外水洗后, 先前负电性的 sample 5 (−22.6 mV) 和正电性的 sample 8 (10.5 mV) 都变成有相似表面 ZP 值 (约 22 mV) 的高度正电性. 水洗后, 与 sample 8 相比, sample 5 的细胞毒性稍微高些. 这可归因于后者具有更小的尺寸. 实验上确实发现 Raji 细胞对尺寸小的 sample 5 的内吞率要比尺寸大的 sample 8 高 [15]. 然而, 尺寸更小的用微波法制备的表面清洁的 ZnO 纳米球 (如图 13 所示) 拥有与 sample 5 和 sample 8 类似的正的表面电荷值 ZP (~21.4 mV), 却表现了更小的细胞毒性 (在 0.04 mg/mL 的纳米粒子浓度时只有 ~ 1/3) [12]. Sample 5 和 sample 8 所具有的针状结构 (如图 10 所示) 可能是导致细胞毒性的主要原因. 相似地, 具有绳状结构的碳纳米颗粒被发现比球形碳纳米颗粒具有更高的细胞毒性 [39].

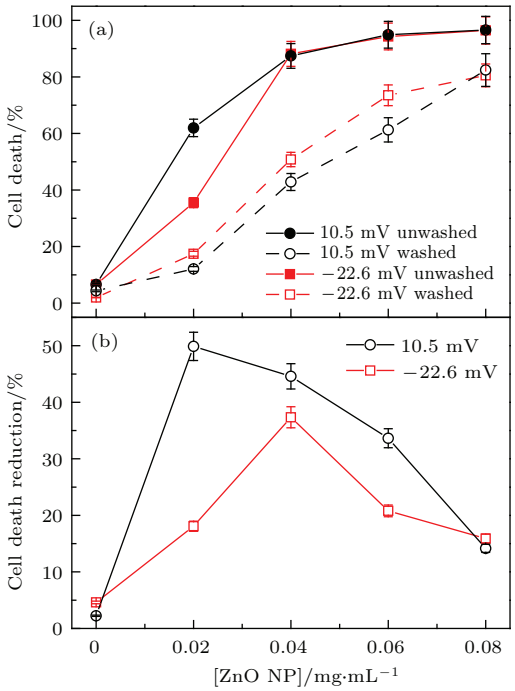


图 22 (a) 作用 24 h 后, 不同浓度的用 OH^-/Zn^{2+} 比例为 2.75 (10.5 mV) 和 2.67 (−22.6 mV) 制备的 ZnO 纳米粒子在水洗前 (实线) 后 (虚线) 诱使的 Raji 细胞死亡率; (b) 水洗导致的细胞死亡减少率随纳米粒子浓度的变化关系

Fig. 22. (a) Following 24 h treatment of NPs at different concentrations, the cell death of Raji cells, induced by ZnO NPs made with OH^-/Zn^{2+} ratios of 2.75 (10.5 mV) and 2.67 (−22.6 mV) before (solid line) and after (dash line) water washing; (b) the corresponding reduction value of cell death induced by water washing.

从图 8 (b) 可以看出, 水洗后, 正电性的 sample8 降低的细胞毒性要比负电性的 sample 5 要大得多, 尤其是在低的纳米粒子浓度区域. 这可归因于水洗前两个样品不同性质的表面电荷. 通常细胞的膜呈现负电性, 正电性的粒子会因静电吸引而加快与细胞的接触而产生毒性, 负电性的粒子则会因静电排斥而延缓粒子与细胞的作用. 因此正电性的 sample 8 比负电性的 sample 5 在水洗后降低更多的细胞毒性. 当纳米粒子浓度很低时, 纳米粒子与细胞的距离很大, 不易产生作用, 静电吸引产生的毒性加速更明显, 从而使水洗后产生的毒性降低更显著. 为进一步明确上述表面电荷的作用, 我们检测了不同浓度的 sample 5 和 sample 8 对 Raji 的细胞毒性随时间的变化. 如图 23 (a), (b) 所示, 经过与细胞作用 10 h 后, sample 5 和 sample 8 产生的细

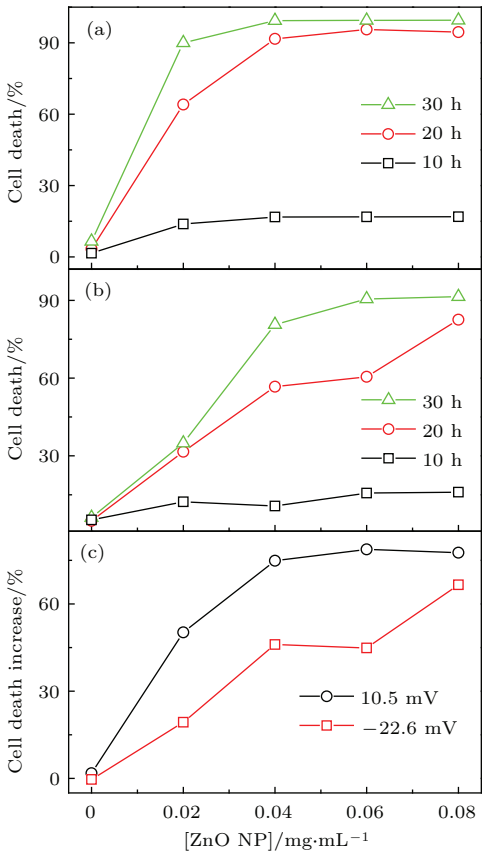


图 23 分别作用 10, 20, 30 h 后, 不同浓度的用 OH^-/Zn^{2+} 比例为 2.75 (10.5 mV, (a)) 和 2.67 (−22.6 mV, (b)) 制备的 ZnO 纳米粒子诱使的 Raji 细胞死亡率; (c) 将作用时间从 10 h 延长到 20 h 细胞死亡增长率随纳米粒子浓度的变化关系

Fig. 23. Cell death of Raji cells induced by ZnO NPs made with OH^-/Zn^{2+} ratios of 2.75 (10.5 mV, (a)) and 2.67 (−22.6 mV, (b)) at different concentrations, after treating for 10, 20, and 30 h; (c) the corresponding increase of cell death after prolonging the treatment from 10 to 20 h.

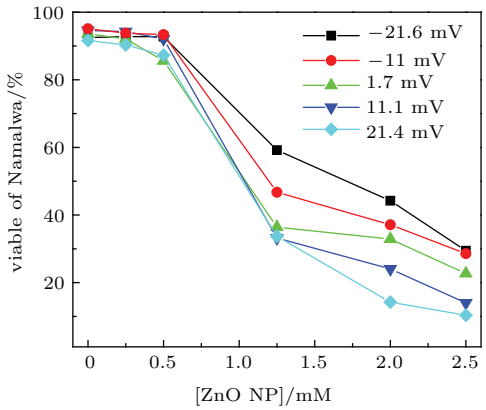


图 24 作用 24 h 后, 不同表面电荷的 ZnO 纳米球对淋巴肿瘤细胞 Namalwa 的细胞毒性

Fig. 24. Following 24 h NP treatment, the toxicity of ZnO nanospheres with different surface charge to B lymphoma cell lines Namalwa.

胞毒性很低而且几乎与浓度无关, 这表明纳米粒子对细胞的毒性作用需要一定的时间. 当把作用时间延长到 20 和 30 h 后, 两种样品的细胞毒性都随作用时间和纳米粒子浓度的增加而迅速增加. 对于正电性的 sample 8, 作用 20 h 产生的细胞毒性与作用 30 h 产生的细胞毒性非常接近, 并且在高的纳米粒子浓度区域趋近饱和状态. 而对于负电性的 sample 5, 作用 20 h 产生的细胞毒性比作用 30 h 产生的细胞毒性低得多, 而且随着纳米粒子浓度的增加而继续快速增加. 如图 23 (c) 所示, 与负电性 sample 5 相比, 正电性 sample 8 因作用时间从 10 h 延长到 20 h 而增加的细胞毒性要大得多. 这些结果清楚地表明正的表面电荷可以大幅缩短纳米粒子与细胞的作用时间, 从而导致更高的细胞毒性. 因此我们可以通过简单地调控纳米粒子的表面电荷, 有效地调控纳米粒子的细胞毒性, 从而最终实现靶向药物的制备. 如图 24 所示, 通过逐渐降低用微波法制备的表面清洁的 ZnO 纳米球 (如图 13 所示) 的表面电荷电势, 我们逐步降低了 ZnO 纳米球对淋巴肿瘤细胞 Namalwa 的细胞毒性.

4 结 论

设计和制备了各种 ZnO 纳米结构, 通过改变纳米结构, 成功地调控了 ZnO 的发光、磁性和细胞毒性. 具体的研究结果包括以下五个方面.

1) 发展了一种 PVP 导向结晶的方法, 在低至室温的条件下制备出了尺寸可调的各种单分散 ZnO 纳米结构, 如球、半球、棒、管、T 型管、三脚架、片、齿轮、两层、多层、夹心层、带盖罐子、碗等. PVP 通过束缚水分子、在 ZnO 晶核表面取向吸附、构筑软模板等方式对 ZnO 的结晶和生长起着主导性作用. 通过简单改变 PVP 含量、OH^-/Zn^{2+} 计量比、温度、搅拌条件等, 就可实现对 ZnO 纳米结构的尺寸、形貌、表面成分或电荷的调控. 在此基础上, 首次将 FITC 染料分子均匀掺杂到 ZnO 纳米晶格中, 制备出了一种新型的 ZnO-FITC 复合纳米结构.

2) 发展了一种微波加热强制水解的方法, 制备出了表面清洁不含任何表面活性剂的 ZnO 纳米球, 通过后期 PAA, TOPO 等表面活性剂的处理, 在保证纳米粒子的形貌尺寸不变的前提下, 成功地实现了对这类纳米粒子的表面电荷或成分的调控.

3) 通过改变 ZnO 纳米粒子的形貌、尺寸、表面

成分或者电荷, 有效地调控了ZnO的发光强度和位置, 而且通过有效隔离FITC分子以避免能量传输效应, 近90倍地增强了FITC染料的发光.

4) 通过系统改变ZnO纳米粒子的表面电荷结构, 诱使和调控了ZnO的室温铁磁性, 并通过理论模拟进一步指出, ZnO的铁磁性会随着纳米粒子表面接受电子数目的变化而呈现涨落性变化, 为调控ZnO的磁性提供了一种新思路.

5) 发现ZnO纳米结构的尺寸、形貌、表面成分或者电荷对其细胞毒性都有重要的影响. 通过改变表面电荷, 实现了对ZnO纳米粒子的细胞毒性的系统性调控.

参考文献

[1] Fierro J L G 2006 *Metal Oxides: Chemistry & Applications* (Boca Raton: Taylor & Francis Group) p182

[2] Özgür Ü, Alivov Ya I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Doan S, Avrutin V, Cho S J 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301

[3] Rossler U 1999 *Landolt-Bornstein, New Series, Group III* (Heidelberg: Springer) p41B

[4] Klingshirn C F, Meyer B K, Waag A, Hoffmann A, Geurts J M M 2010 *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications* (Springer) p9

[5] Zhang J, Liu H, Wang Z, Ming N, Li Z, Biris A S 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 3897

[6] Escudero R, Escamilla R 2011 *Solid State Commun.* **151** 97

[7] Zhang J, Liu H, Wang Z, Ming N 2008 *J. Crystal Growth* **310** 2848

[8] Zhang J, Liu H, Wang Z, Ming N 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 113117

[9] Zhang J, Thurber A, Tenne D A, Rasmussen J W, Wingett D, Hanna C, Punnoose A 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 4358

[10] Thurber A T, Beausoleil G L, Alanko G A, Anghel J J, Jones M S, Johnson L M, Zhang J, Hanna C B, Tenne D A, Punnoose A 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 07C305

[11] Zhang J, Xiong S, Wu X, Thurber A, Jones M, Gu M, Pan Z, Tenne D A, Hanna C B, Du Y, Punnoose A 2013 *Phys. Rev. B* **88** 085437

[12] Zhang J, Dong G, Thurber A, Hou Y, Gu M, Tenne D A, Hanna C B, Punnoose A 2012 *Adv. Mater.* **24** 1232

[13] Hanley C, Thurber A, Hanna C, Punnoose A, Zhang J, Wingett D G 2009 *Nanoscale Res. Lett.* **4** 1409

[14] Thurber A, Wingett D G, Rasmussen J, Layne J, Johnson L, Tenne D A, Zhang J, Hanna C B, Punnoose A 2012 *Nanotoxicology* **6** 440

[15] Zhang J, Dong G, Thurber A, Hou Y, Tenne D A, Hanna C B, Gu M, Pan Z, Wang K, Du Y, Punnoose A 2014 *Particle & Particle Systems Characterization*, DOI: 10.1002/ppsc.201400188

[16] Joo J, Kwon S G, Yu J H, Hyeon T 2005 *Adv. Mater.* **17** 1873

[17] Lao J Y, Wen J G, Ren Z F 2002 *Nano Lett.* **2** 1287

[18] Pradhan D, Su Z, Sindhwani S, Honek J F, Leung K T 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 18149

[19] Choy J H, Jang E S, Won J H, Chung J H, Jang D J, Kim Y W 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 287

[20] Li F, Ding Y, Gao P, Xin X, Wang Z L 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 5238

[21] Ghosh M, Raychaudhuri A K 2008 *Nanotechnology* **19** 445704

[22] Norberg N S, Gamelin D R 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 20810

[23] Wang X, Summers C J, Wang Z L 2004 *Nano Lett.* **4** 423

[24] Huang M H, Mao S, Feick H, Yan H, Wu Y, Kind H, Webber E, Russo R, Yang P 2001 *Science* **292** 1897

[25] Park W I, Yi G C, Kim J W, Park S M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4358

[26] Rensmo H, Keis K, Lindström H, Södergren S, Solbrand A, Hagfeldt A, Lindquist S E, Wang L N, Muhammed M 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 2598

[27] Song J, Zhou J, Wang Z L 2006 *Nano Lett.* **6** 1656

[28] Tian Z R, Voigt J A, Mckenzie B, Mcdermott M J 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 12954

[29] Degen A, Kosec M 2000 *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** 667

[30] Xie R, Li D, Zhang H, Yang D, Jiang M, Sekiguchi T, Liu B, Bando Y 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 19147

[31] Das S C, Green R J, Podder J, Regier T Z, Chang G S, Moewes A 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 12745

[32] Richters J P, Voss T, Wischmeier L, Rückmann I, Gutowski J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 011103

[33] Helms V 2008 *Principles of Computational Cell Biology* (Weinheim: Wiley-VCH) p202

[34] Liu E Z, Jiang J Z 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 16116

[35] Deng S, Loh K P, Yi J B, Ding J, Tan H R, Lin M, Foo Y L, Zheng M, Sow C H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 193111

[36] Yazaki Y, Suda M, Kameyama N, Einaga Y 2010 *Chem. Lett.* **39** 594595

[37] Ortega D, Chen S J, Suzuki K, Garitaonandia J S 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07C314

[38] Liu E Z, Jiang J Z 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 16116

[39] Xie R, Li D, Zhang H, Yang D, Jiang M, Sekiguchi T, Liu B, Bando Y 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 19147

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Tuning the photoluminescence, magnetism and cytotoxicity of ZnO by tailoring the nanostructures*

Zhang Jian-Hui† Han Ji-Gang

(*National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 16 March 2015; revised manuscript received 23 April 2015)

Abstract

ZnO nanomaterials have been extensively investigated for its broad applications such as room-temperature UV lasers, light-emitting diodes, solar cells, dilute magnetic semiconductors, bio-labeling, and target medicines. Tuning and optimizing the properties of ZnO nanostructures are urgent for the practical applications. Here, the photoluminescence, magnetism, and cytotoxicity of ZnO nanparticles have been effectively tuned by adjusting the nanostructures. Firstly, by developing the novel polyvinylpyrrolidone(PVP)-directed crystallization route, microwave heating-assisted forced hydrolysis method, and post-treating with surfactants, a series of high pure ZnO nanostructures including spheres, semi-spheres, rods, tubes, T-type tubes, tripods, wafers, gears, double layers, multilayer, capped pots, and bowls with tunable size and surface component/charge has been successfully prepared. The PVP can greatly promote the ZnO nucleation by binding water, and direct the ZnO growth by forming a variety of soft-templates and/or selectively capping the specific ZnO facet which is confirmed by the infrared absorption spectra. Secondly, the band-edge UV emission of ZnO has been greatly modified in both intensity and peak position by simply changing the sizes, shapes, and surface component of the ZnO nanoparticles. However, changing the surface charge of ZnO nanoparticles can only vary the intensity of the band-edge UV emission of ZnO. Significantly, the fluorescence of fluorescein isothiocyanate (FITC) is increased by up to ∼90 fold through doping the FITC molecules into the ZnO naoncrystals, which can effectively separate the FITC molelcules and avoid the energy transfer and the resulting fluorescence self-quenching. Thirdly, the room temperature ferromagnetism with tunable intensity is induced in the ZnO nanoparticles by coating them with different surfactants at different concentrations. As confirmed by the x-ray photoemission spectra, the coated surfactant molecules can donate electrons to the ZnO nanoparticles and induce the ferromagnetism. The electron number varies with the surfactant and the surfactant concentration, leading to the fluctuant ferromagnetism. The theoretical calculation further reveal the fluctuant nature of ferromagnetism in the ZnO nanoparticles coated with surfactants. This explains the previously reported seemingly irreconcilable ZnO ferromagnetism induced by capping surfactants, and provides a general chemical approach to tuning the ferromagnetism of ZnO nanoparticles by modifying the capping-surfactant concentration. Finally, it is revealed that the shape, size, surface charge/composition, and band-gap of ZnO nanostructures have different influences on the ZnO-induced cytotoxicity. The surface composition or adsorbed species of NPs may contain the toxic matter such as OH- ions that determine the NP-induced cytotoxicity, and should be detected before cytotoxicity assays are conducted. The rod-like NPs are more toxic than the spherical NPs. The positive surface charge can accelerate the nanoparticle-induced toxic action and enhance the cytotoxicity. Compared with the effects of shape and surface composition/charge, the influence of the nanoparticle-size variation on the nanparticle-induced cytotoxicity is less significant, and can be overwhelmed by other factors. These results will be conducible to the cytotoxicity assay and safe usage of ZnO NPs.

Keywords: ZnO nanostructures, photoluminescence, ferromagnetism, cytotoxicity

PACS: 77.55.hf, 78.55.–m, 96.12.Hg **DOI:** 10.7498/aps.64.097702

* Project supported by the National Basic Research Programs of China (Grant No. 2012CB932304), the Program for New Century Excellent Talents, and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61264008).

† Corresponding author. E-mail: zhangjh@nju.edu.cn