

特约专栏

X射线吸收精细结构在材料科学中的应用

王 宇, 李 炯, 张 硕, 马静远, 汪丽华, 魏向军, 黄宇营, 姜 政

(中国科学院上海应用物理研究所 上海光源, 上海 201204)

摘 要: X射线吸收精细结构(XAFS)方法是随着同步辐射发展起来的独特技术,是研究材料局域原子结构和电子结构的一种重要方法。相比于X射线衍射,XAFS仅仅对于吸收原子周围局域结构敏感,样品可以是固体、液体甚至是气体。概述了XAFS的基本原理及几种常用的实验方法,结合上海光源的XAFS光束线站成果,介绍了近年来不同XAFS方法在催化、能源、纳米和半导体等材料科学热门研究领域的最新进展,展示了目前XAFS方法在材料科学研究中所发挥的重要作用。最后根据国内同步辐射光源和相关XAFS研究方法的进一步发展,展望了XAFS技术在材料科学研究中的应用前景。

关键词: 材料科学;同步辐射;XAFS;时间分辨的XAFS;原位XAFS

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2017)03-0188-06

Applications of X-Ray Absorption Fine Structure in Materials Science

WANG Yu, LI Jiong, ZHANG Shuo, MA Jingyuan, WANG Lihua,
WEI Xiangjun, HUANG Yuying, JIANG Zheng

(Shanghai Synchrotron Radiation Facility Co., Ltd, Shanghai Institute of Applied Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

Abstract: X-ray absorption fine structure (XAFS) is a very powerful technique to investigate the local electronic and geometrical structure around the photoabsorber, which is developed along with synchrotron radiation. Compared with x-ray diffraction (XRD), XAFS is solely sensitive to the local structure of atoms neighboring the absorbing one, and has been exploited for studying condensed matter, solution, even gas. In this review, the basic principle and several experiment methods of XAFS have been reported. Combined with scientific results of XAFS station (Beamline 14W1), we highlight recent applications of XAFS on catalytic materials, energy materials, nanomaterials, semiconductor materials and other hot fields of materials science research, as well as introduce the important roles XAFS played in materials science research. At last, possible applications of XAFS are discussed according to the developing trend of XAFS method at home.

Key words: materials science; synchrotron radiation; XAFS; time-resolved XAFS; *in situ* XAFS

1 前 言

X射线穿过厚度为 d 的样品后,其强度 I_0 会因为样品的吸收而衰减为 I ,由此可以定义样品的X射线吸收系数:

$$\mu(E) = -\frac{\ln(I/I_0)}{d} \quad (1)$$

X射线吸收谱就是测量X射线吸收系数随X射线能量的变化曲线。吸收边之后,会出现一系列的摆动或者振荡,这种小结构一般为吸收截面的百分之几,即X射线吸收精细结构(X-Ray Absorption Fine Structure, XAFS)^[1],XAFS谱仅仅对目标原子的近邻结构敏感而不依赖长程有序结构,合理地分析XAFS谱,能够获得关于材料的局域几何结构(如原子的种类、数目以及所处的位置等)以及电子结构信息,在物理、化学、生物、材料、环境等众多科学领域有着重要意义。XAFS方法对样品的形态要求不高,可测样品包括晶体、粉末、薄膜以及液体等,同时又不破坏样品,可以进行原位测试,具有其它分析技术无法替代的优势^[2]。

收稿日期: 2017-01-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(11275258, 11135008, 11405252); 科技部“973”计划项目(2013CB933104)

第一作者: 王 宇,男,1984年生,副研究员

通讯作者: 姜 政,男,1977年生,研究员,博士生导师

Email: jiangzheng@sinap.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.03.05

XAFS 谱主要包括两部分: X 射线吸收近边结构 (XANES) 和扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS), 如图 1 所示^[2]。

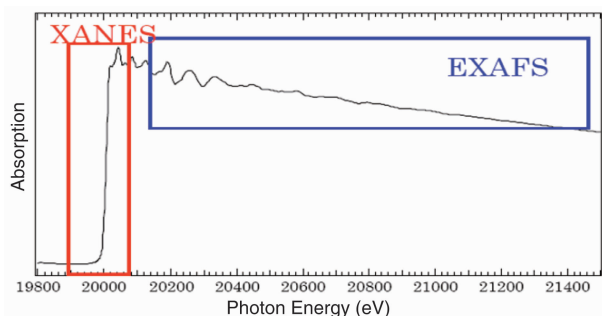


图1 Mo单质的K边X射线吸收谱^[2]

Fig. 1 Mo K-edge XAFS spectrum for Mo-foil^[2]

EXAFS 的能量范围大概在吸收边后 50 eV 到 1000 eV, 来源于 X 射线激发出来的内层光电子在周围原子与吸收原子之间的单电子单次散射效应的结果。20 世纪 70 年代, Sayers 等^[3]基于单电子单次散射的理论(如图 2a)推出的理论表达式通过傅立叶变换后,发现傅立叶空间上的峰的位置刚好对应着吸收原子周围近邻配位原子的位置,而峰的高度则与配位原子的种类和数量相关,这一推论也得到了实验证实。这个工作的完成,证实了 EXAFS 的短程有序理论,即 EXAFS 信号的产生是由邻近原子对光电子的散射而对光电子的终态波函数进行调制而形成的。自此,EXAFS 分析方法能够广泛地应用于各个领域的研究,能够定量的得到吸收原子周围的局域结构信息,为 EXAFS 的应用发展奠定了坚实的基础^[4]。XANES 包含了吸收边前约 10 eV 至吸收边后约 50 eV 的范围,其主要来源于 X 射线激发出的内壳层光电子在周围原子与吸收原子之间的单电子多重散射效应(如图 2b),理论处理相对 EXAFS 要复杂很多,发展则相对比较缓慢。虽然在 20 世纪 70 年代已经能够利用多重散射效应来解释 XANES,但真正发展起来应该是在 80 年代^[5]。随着对 XANES 的认识的提高,XANES 解析也逐渐成为了重点发展对象。

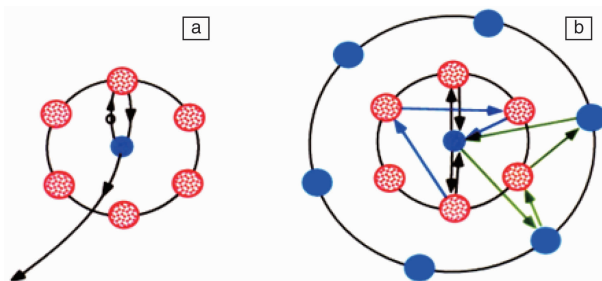


图2 光电子单次散射(a)和多重散射(b)示意图^[3]

Fig. 2 Schematics for XAFS processes: (a) single scattering and (b) multiple scattering^[3]

XAFS 成为受众多领域科学家欢迎的结构测定工具,主要是由于 XAFS 具有以下的特点:

(1) XAFS 现象来源于吸收原子周围最邻近的几个配位壳层原子的贡献,主要取决于短程有序作用,不依赖晶体结构,因此可用于非晶态材料的研究,像催化剂上活性中心、表面层结构、生物酶中金属蛋白和无定形材料的研究,甚至溶液的研究等,比通常 X 射线衍射的应用要更加广泛。

(2) X 射线吸收边具有原子特征,可以调节 X 射线光子能量到某一特定原子的吸收边处,只测量感兴趣原子的局域环境,而不受其它元素原子的干扰。对不同种类的原子,可由吸收边位置不同分别研究,进而得到更全面的信息。

(3) 由散射振幅对于配位原子的依赖性可以探测配位原子的种类;由散射振幅的大小可知配位原子的个数,由 Debye-Waller 因子可知原子围绕其平衡位置的变化,对原子间距的测定可精确到 0.01 Å。

目前国内共有两条正在运行的 XAFS 光束线站,分别位于北京同步辐射装置 (BSRF) 和上海光源 (SSRF),中国科学技术大学的国家同步辐射实验室 (NSRL) 二期工程中也建立过 XAFS 光束线站 (U7C 光束线站)。国家同步辐射实验室^[6]是我国第一个国家实验室以及第一台专用型同步辐射装置,也是我国重要的同步辐射研究中心,为国内外科学家提供性能优良的研究平台。储存环能量 800 MeV, XAFS 光束线站使用三极 6T 的超导 Wiggler 插入件,使用 Si(111) 双晶单色器,可以提供最高 15 keV 的 X 射线。北京同步辐射装置^[7]是我国大型公共科学仪器之一,是我国材料科学、物理、化学、生命科学以及环境科学等交叉学科的重要研究基地,为我国的科学发展做出了很大的贡献。目前已经建有多条光束线和同步辐射实验站,储存环的电子能量为 2.5 GeV,其中 1W1B-XAFS 光束线是 BSRF 的 XAFS 专用光束线,它是从一个七周期永磁 Wiggler 1W1 中引出,采用 Si(111) 双晶单色器对入射 X 射线进行单色化。上海光源 (SSRF)^[8]是 2009 年新建成的第三代同步辐射光源,性能指标可以和世界上其他先进的同步辐射光源媲美。BL14W1 光束线站是一条通用的高性能 X 射线吸收光谱实验装置,它从 38 级 Wiggler 引出,实验站有 Si(111) 和 Si(311) 两种双晶单色器,可进行透射、荧光、掠入射、快时间分辨、高低温原位 XAFS 等实验。BL14W1 光束线站目前已稳定运行了 7 年,使得国内的 XAFS 实验变得更加便捷,被越来越广泛地应用于各个学科的研究之中。

2 XAFS 实验方法

XAFS 实验主要使用透射法、荧光法和全电子产额

法,其中透射法是最早使用也是应用最多的实验方法。透射法的原理是直接通过对入射 X 射线和透过样品后剩余 X 射线强度进行测量,计算出样品对入射 X 射线的吸收;荧光法的原理是芯态电子吸收 X 射线光子能量后被激发为光电子后,因为芯态空穴的产生导致了荧光 X 射线的出现,其强度与吸收成正比,因此对荧光 X 射线的测量,也能够正确地反映出样品对入射 X 射线的吸收情况。由于荧光 X 射线的能量是固定的,因此实验中可以采用滤波片、具有能量分辨的固体探测器或分析晶体来减少背底,这样能在很大程度上提高信噪比。荧光法很适用于低浓度样品的 XAFS 实验,特别是生物环境体系中的一些样品。全电子产额法与荧光法类似,是通过测量样品目标元素被激发后产生的二次电子和俄歇电子形成的电流来获得 XAFS 信号,样品要求导电。

2.1 透射法

透射法的实验原理图如图 3a 所示^[9,10]。经双晶单色器后,入射的 X 射线成为波长可调的单色光。利用前后电离室分别测量通过厚度 d 的样品前后 X 射线强度 I_0 和 I_1 ,利用式(1)就可以计算得到样品吸收系数 $\mu(E)$ 。透射法通常用于待测元素质量百分比含量大于 5% 的样品。

实验过程中,前电离室吸收的入射光强 I_0 约为 20% 的时候信噪比较好。一般情况下,根据待测元素的吸收边能量的不同,前后电离室需要通入不同比例的气体,从而保证适当的光子被吸收。

2.2 荧光法

荧光法的实验方法如图 3b 所示^[9,10]。荧光法利用荧光探测器收集到的样品发出的荧光信号,除以前电离室

的信号 I_0 来获得吸收系数,如式(2)所示:

$$\mu \propto \frac{I_f}{I_0} \quad (2)$$

为了保证荧光探测器有最大的接收角,同时散射光强度最小,样品与入射的 X 射线成 45° 角,荧光探测器与样品也成 45° 角,并且垂直于入射的 X 射线的方向。荧光法主要适合测量待测元素含量浓度较低或绝对量较少的样品。荧光法常使用的探测器为 Lytle 探测器和固体探测器。对于待测元素浓度不是特别低的样品(大于千分之一),可以使用 Lytle 探测器。Lytle 本质上是一个加了滤波片和索拉狭缝的气体电离室,索拉狭缝的存在是为了减少杂散光对荧光计数率的影响。实验中根据要探测元素的不同,为了减少散射的 X 射线对荧光信号造成影响,要在探测器前放置合适的滤波片,滤波片一般选择待测元素的荧光能量和入射 X 射线能量之间有吸收边的元素单质薄片。具体到 K 吸收边,滤波片材料一般采用 Z-1 号元素作为滤波片即可(Z 为测试元素序号,4d 元素选择 Z-2 号元素作为滤波片)。

当待测元素的浓度很低(几十个 ppm 以下甚至几个 ppm),Lytle 探测器就很难收集到信噪比较好的 XAFS 数据了,这时就需用固体探测器来作为荧光探测器。固体探测器是以半导体材料为探测介质,工作区域为半导体的耗散层,它最大的优点之一是具有很好的能量分辨能力。因此在 XAFS 实验中,能够滤除掉非需要的信号,包括散射、其它元素的荧光信号等,极大地减少背底干扰。因此固探非常适合那些体系复杂的样品。

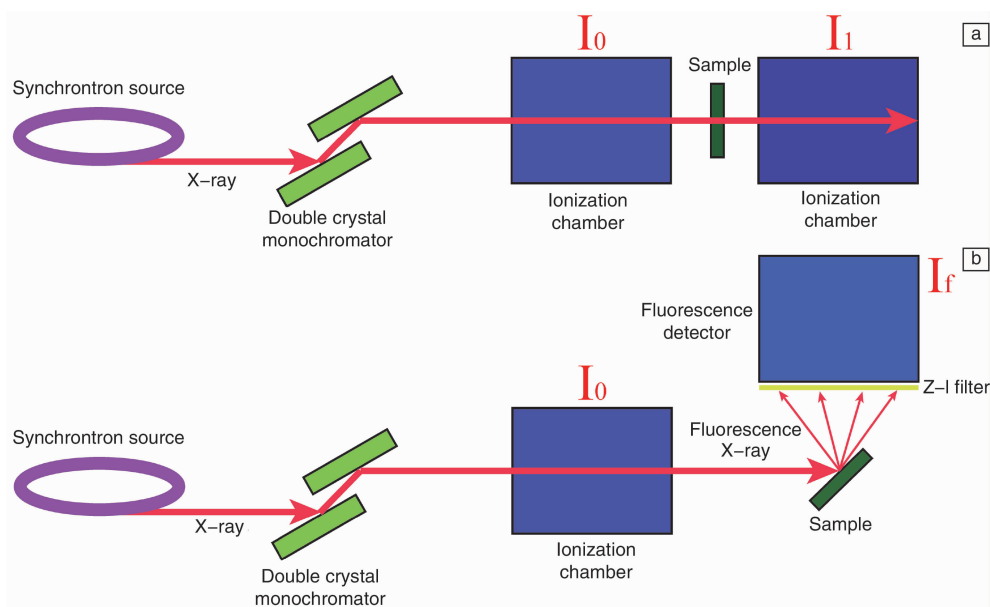


图 3 XAFS 透射法实验示意图(a)和 XAFS 荧光法实验示意图(b)^[9,10]

Fig. 3 Schematic experimental set-ups for XAFS experiment: (a) transmission method and (b) fluorescence method^[9,10]

2.3 全电子产额法

全电子产额法(TEY)是通过测量样品的电流来获得XAFS信号^[9,10]。在这种模式下进行测量,从样品中出射的所有电子都将被收集作为信号,这些电子包括弹性光电子、俄歇电子和一些非弹性电子。俄歇电子的数量远远多于二次电子,所以在TEY模式下测量的有用信息主要是俄歇电子。在这些电子中的俄歇电子和其他二次电子也与吸收系数 $\mu(E)$ 成正比,因此可以通过探测二次电子和俄歇电子来获得XAFS信号。全电子产额方法的优点是装置简单,有一定的表面分析能力,缺点是样品要求导电,有较大的背底,不适合于高浓度厚样品。

3 XAFS 方法在材料科学中的应用

3.1 常规XAFS 方法在材料科学中的应用

XAFS谱仅对目标原子的近邻结构敏感而不依赖长程有序结构,通过对XAFS谱的解析能够获得关于材料中目标元素的局域原子结构及电子结构信息,对于不具有周期性结构的样品有着重要意义,目前XAFS方法已经成为催化和材料研究领域的一种重要表征手段^[11-22],以上海光源BL14W1光束线站为例,如图4所示^[1],目前材料、催化等相关领域的用户数量已占总用户数的一半以上。

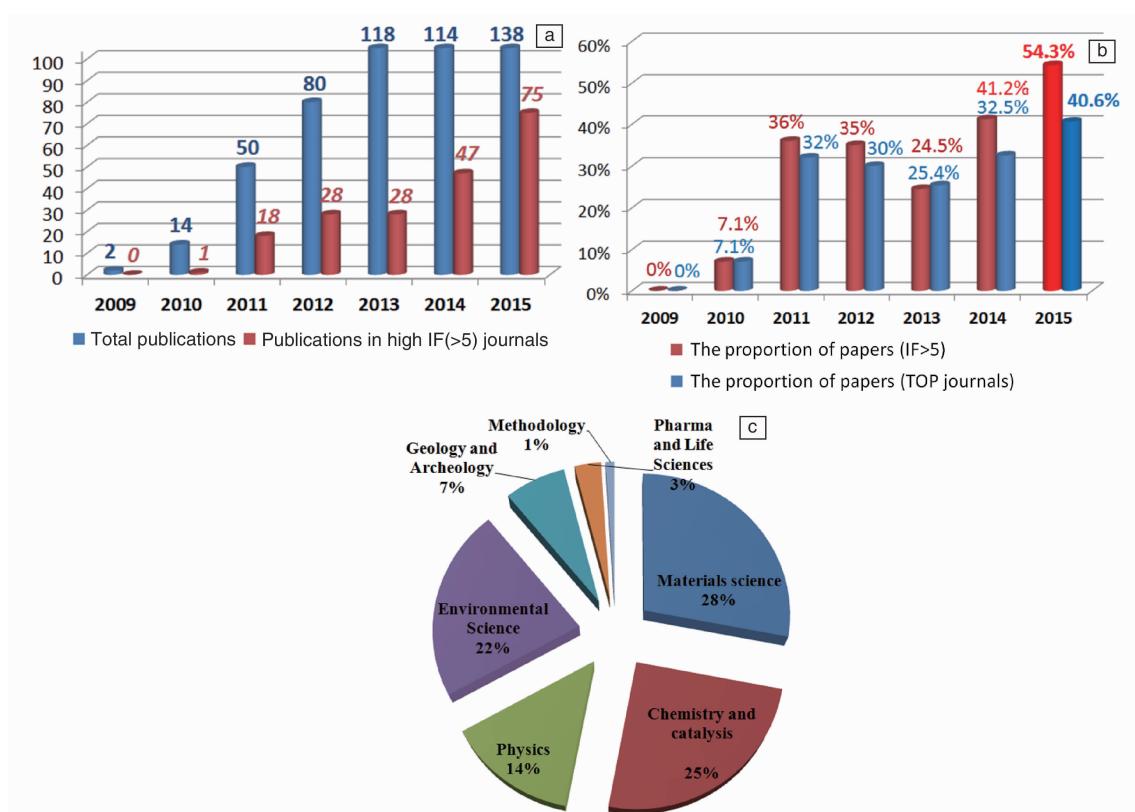


图4 上海光源 BL14W1 光束线站用户历年发表的文章数量和影响因子大于 5 的文章数量(a), BL14W1 光束线站用户历年发表的影响因子大于 5 和一区文章所占的比例(b)和 BL14W1 光束线站用户的学科分布(c)^[1]

Fig. 4 Numbers of papers and the papers (IF>5) that published by BL14W1 beamline users in SSRF per year(a), proportions of papers that published on IF>5 journals and TOP journals per year(b), and subject distribution of BL14W1 beamline users (c)^[1]

单原子催化剂可以最大限度提高催化材料的金属原子利用率,因此逐渐成为近几年催化领域的研究热点。但其由于含量较低,没有晶态的长程结构,常规表征比较困难,XAFS成为此类材料不可或缺表征手段。例如中科院大连化物所张涛课题组^[11]以氧化铁为载体成功制备出首例具有实用意义的“单原子”铂催化剂,利用XAFS方法(荧光模式)和高分辨电镜技术证实了“单原子”铂的存在,无任何亚纳米或纳米聚集体。该研究工作

对于从原子水平理解多相催化具有重要意义,同时也为开发低成本高效贵金属工业催化剂提供了可能。在这之后利用XAFS方法研究单原子催化剂取得了一系列突破性进展,成为了整个材料领域的研究热点。厦门大学郑南峰课题组^[12]采用乙二醇修饰的超薄二氧化钛纳米片作为载体,应用光化学辅助的方法,成功地制备了钼负载量高达1.5 wt%的单原子分散钼催化剂,利用球差电镜,XAFS方法(透射模式)等表征手段和密度泛函理论计算,

证实紫外光照将表面乙二醇基激发生成乙二醇自由基, 脱除钼上的氯离子, 同时以 Pd-O 键的形式将钼原子锚定在载体上, 形成了独特的“钼-乙二醇-二氧化钛”的界面。

能源转换过程中材料的电子结构往往起着决定性的作用, XAFS 结合 DFT 计算手段可以给出活性中心的特定价态, 对理解能源转换机理有着重要的作用。例如中国科学技术大学韦世强课题组^[18,19]以过渡金属氧化物 CoOOH 为模型材料, 制备出一种原子级厚度的 CoOOH 超薄纳米片光催化剂, 大幅提升了可见光区的光生电荷分离效率和光催化产氢性。同步辐射 XAFS 和超快瞬态吸收谱等技术揭示了这一高活性 CoOOH 超薄纳米片的构效关系, 发现二维薄层结构极大地抑制了光生载流子的复合, 其表面的 Co-O 悬空键改变了 Co 3d 电子结构和分布, 降低了材料的活化能, 从而显著提高了 CoOOH 纳米片光催化水分解产氢活性。

掺杂材料体系中起重要作用的往往是浓度极低的杂质原子, 其材料结构常规表征极其困难, XAFS 的原子选择性能给出特定的掺杂原子周围的局域原子电子结构, 对材料的构效关系理解提供了有力依据。例如北京理工大学张加涛课题组^[23]开发了一种低温、高效的全新离子交换法, 实现了异价金属离子(如 Ag^+ , Cu^+ 等)在 II-VI 族半导体纳米晶(尺寸范围从量子点到微米片)中的深度、稳定的取代性掺杂, 进而实现了高效、高纯度的掺杂发光, 掺杂发光能够稳定一年以上, 利用 XAFS 方法证明了 Ag(I)、Cu(I) 离子在 II-VI 族半导体纳米晶中取代 Cd 的取代性掺杂, 为通过此种新型离子交换法实现异价金属离子在半导体纳米晶中的取代性掺杂及普适性推广提供了重要的实验证据。稀磁半导体体系的磁性决定于磁性离子之间的磁相互作用, 如何对这一磁相互作用进行调控是当前稀磁半导体研究领域的核心问题。中国科学技术大学韦世强课题组^[24]首次提出可以通过形成量子点核壳结构来调控掺杂磁性离子能级在带隙间的相对位置, 进而操纵磁相互作用的方法, 在 5 nm 直径的 Co 掺杂 ZnO 量子点外面包覆一层 0.5 nm 厚的半导体材料 ZnS 或 Ag_2S 壳层以后, 成功地将 Co 离子之间的反铁磁相互作用转变成铁磁相互作用, 利用 XAFS 方法证明包覆 ZnS 或 Ag_2S 壳层引起的 Co 3d 能级在 ZnO 带隙间位置的改变是导致 ZnO 量子点中掺杂 Co 离子间磁性相互作用转变的微观原因。

3.2 XAFS 新方法在材料科学中的应用

随着实验装置的不断发展, XAFS 方法学也在不断地创新, 例如时间分辨的 XAFS 包括快速扫描 XAFS 方法(QXAFS)、能量色散 XAFS 方法(DXAFS)、泵浦探测

XAFS 方法(Pump-Probe XAFS)、掠入射荧光 XAFS 和全反射荧光 XAFS 方法及高分辨 XAFS 方法等, 并已经在材料科学领域获得了广泛的应用。

XAFS 方法的一个重要优势是可以对样品在各种实验条件下(如高温, 低温, 氧化、还原气氛等)进行原位实时测试, 这在研究材料的相变、生长过程及催化剂催化性能、催化原理方面有很广泛的应用。中国科学院大连化物所包信与课题组^[14]将具有高催化活性的单中心低价铁原子通过两个碳原子和一个硅原子镶嵌在氧化硅或碳化硅晶格中(0.5% Fe@SiO₂ 体系), 形成高温稳定的催化活性中心, 通过对纳米 0.5% Fe@SiO₂ 体系开展了原位 XAFS 实验, 证明在催化剂活化前, 具有明显的 Fe-O 配位, 而在催化剂活化后, 变为 Fe-C 以及 Fe-Si 配位。该结果充分说明催化剂的性能来源于不饱和配位 Fe 原子的高活性。中科院宁波材料技术与工程研究所韩伟强课题组^[25,26]利用改进多元醇的湿化学方法, 合成了系列 MSn_5 ($M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$) 合金纳米负极材料, 作为锂电池负极材料时, 其理论容量为 929 mAh/g⁻¹, 是报道的 M-Sn(M 为电化学惰性金属)合金中理论比容量最高的材料, 并利用原位 XAFS、原位 XRD 和电化学测试方法, 对其充放电机理进行了深入探讨。

时间分辨 QXAFS 方法能够用于研究能源催化、环境科学和生命科学等领域中动力学过程的关键科学问题, 可以在原来认识基础上更加深入地理解材料的制备和工作等化学反应过程, 这也是目前国际上 XAFS 方法发展的热点。中科大韦世强课题组^[27]利用 QXAFS 方法详细研究了金纳米颗粒在液相合成过程中的反应动力学过程, 发现在弱还原剂反应条件下, 初始成核阶段经历还原生成 $\text{Cl}_3\text{-Au-AuCl}_3$ -二聚体, 而后形成更复杂的 $\text{Au}_n\text{Cl}_{n+x}$ 团簇的新成核机理, 并提出了金纳米颗粒的初期成核、缓慢生长和最终聚集的三步生长机理。

掠入射 XAFS 方法的信号主要来自表面原子, 通过改变掠入射角的大小可以达到一定范围内的深度分辨, 特别适合用来研究材料的表面及界面结构。了解五价 As(V) 在金属氧化物/水界面处的局域结构对于理解其在环境中的存在和运输至关重要, 2014 年中科院生态中心的景传勇课题组^[28]利用掠入射 XAFS 研究 As(V) 在 TiO₂(110) 表面的吸附结构, 结果发现 As(V) 以四面体形式结合于 TiO₂(110) 面, 该结果有助于探索单晶表面的分子吸附机制。

4 结 语

目前在材料科学研究领域, XAFS 方法已成为了研究材料的局域原子和电子结构的一种重要表征手段, 相关

的实验技术发展迅速。目前国际上的主要发展方向集中在快时间分辨 XAFS 方法($\text{fs} \sim \text{ps}$), 高能量分辨率 XAFS 方法($\sim \text{meV}$)、高空间分辨 XAFS 方法($\sim 10 \text{ nm}$)原位 XAFS 结合多种外场(光、电、磁、温度)条件表征及 XAFS 耦合其它表征(红外、拉曼、质谱、衍射)手段等。

随着 XAFS 方法越来越广泛的应用, 目前国内同步辐射 XAFS 光束线站的运行压力也越来越大, 机时严重供不应求。随着今年上海光源二期光束线站工程开工建设, 多条涵盖了高能量分辨、高时间分辨、高空间分辨、宽能谱等前沿实验方法的 XAFS 方法光束线站即将在 6 年内相继建成, 此外, 随着未来北方光源和合肥新光源的建设计划提上日程, 将共同为国内材料科学领域的用户提供更为广阔的 XAFS 研究平台。

参考文献 References

- [1] Wang Qiwu(王其武), Liu Wenhan(刘文汉). *X-Ray Absorption Fine Structure and Application*(X射线吸收精细结构及其应用)[M]. Beijing: Science Press, 1994.
- [2] Ma Lidun(马礼敦), Yang Fujia(杨福家). *Introduction to Synchrotron Radiation Applications*(同步辐射应用概论)[M]. Shanghai: Fudan University Press, 2001, 287–292.
- [3] Sayers D E, Stern E A, Lytle F W. *Physical Review Letters*[J], 1971, 27(18): 1204–1207.
- [4] Winick H, Doniach S. *Synchrotron Radiation Research* [M]. New York: Plenum Press, 1980.
- [5] Bianconi A, Inoecia L, Stipcich S. *EXAFS and Near Edge Structure* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
- [6] Liu Wenhan(刘文汉), Xu Faqiang(徐法强), Wei Shiqiang(韦世强), et al. *Physics*(物理)[J], 2000, 29(1): 42–44.
- [7] Xie Yaning(谢亚宁), Hu Tiandou(胡天斗), Liu Tao(刘涛), et al. *Nuclear Techniques*(核技术)[J], 2004, 27(12): 881–884.
- [8] Yu H S, Wei X J, Li J, et al. *Nuclear Science & Techniques* [J], 2015, 26(5): 4–10.
- [9] Lee P A, Citrin P H, Eisenberger P, et al. *Review of Modern Physics* [J], 1981, 53(4): 769–806.
- [10] Stern E A, Heald S M. *Basic Principle and Application of EXAFS* [M]. New York: North-Holland Physics Publishing, 1983: 995.
- [11] Qiao B, Wang A, Yang X, et al. *Nature Chemistry*[J], 2011, 3(8): 634–641.
- [12] Liu P, Zhao Y, Qin R, et al. *Science*[J], 2016, 352(6287): 797–800.
- [13] Yang F, Wang X, Zhang D, et al. *Nature*[J], 2014, 510(7506): 522–4.
- [14] Guo X, Fang G, Li G, et al. *Science*[J], 2014, 344(6184): 616–9.
- [15] Gao Z, Dong M, Wang G, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2015, 54(31): 9006–9010.
- [16] Yan H, Cheng H, Yi H, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137(33): 10484–7.
- [17] Ge H, Zhang B, Gu X, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2016, 55(25): 7081–7085. 352(6287): 797–800.
- [18] Huang J, Chen J, Yao T, et al. *Angewandte Chemie*[J], 2015, 127(30): 8722–8727.
- [19] Huang J, Shang Q, Huang Y, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2016, 55(6): 2137–2141.
- [20] Zhang B, Zheng X, Voznyy O, et al. *Science*[J], 2016, 352(6283): 333–337.
- [21] Yang L, Guo G Q, Chen L Y, et al. *Physical Review Letters*[J], 2012, 109(10): 1–6.
- [22] Sun Y, Sheng P, Di C, et al. *Advanced Materials*[J], 2012, 24(14): 932–7.
- [23] Liu J, Zhao Q, Liu J L, et al. *Advanced Materials*[J], 2015, 27(17): 2753–2761.
- [24] Yan W, Liu Q, Wang C, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 136(3): 1150–5.
- [25] Xin F, Wang X, Bai J, et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(13): 7170–7178.
- [26] Xin F X, Tian H J, Wang X L, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(15): 7912–7919.
- [27] Yao T, Sun Z, Li Y, et al. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2010, 132(22): 7696–701.
- [28] Yan L, Hu S, Duan J, et al. *Journal of Physical Chemistry A*[J], 2014, 118(26): 4759–65.

(编辑 吴琛)