

硬X射线XAFS实验方法

谢亚宁

北京同步辐射装置
中国科学院高能物理研究所
北京, 2011.12.7-8



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日, 北京

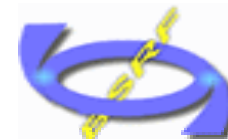
主要内容



- 1) 两种基本实验方法
- 2) 透射 XAFS 实验
 - 透射实验系统
 - 透射实验设置要点
 - 透射实验样品制备
 - 实验参数设置
 - 信噪比及探测灵敏度
- 3) 荧光 XAFS 实验
 - 荧光XAFS原理及优势
 - LYTLE探测器的原理及使用
 - 半导体阵列探测器的原理特点及设置
 - 荧光XAFS样品要求
- 4) 其他基于XAFS的实验方法简介

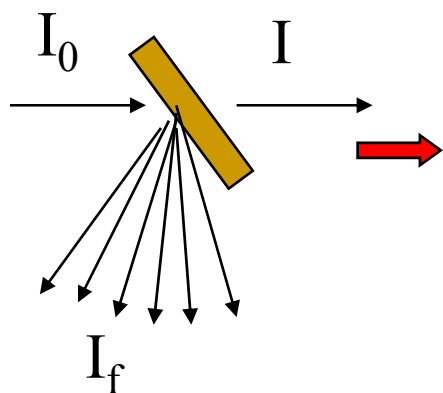


两种基本XAFS实验方法



XAFS实验的目地就是获取样品中激发元素的吸收谱。

透射方法



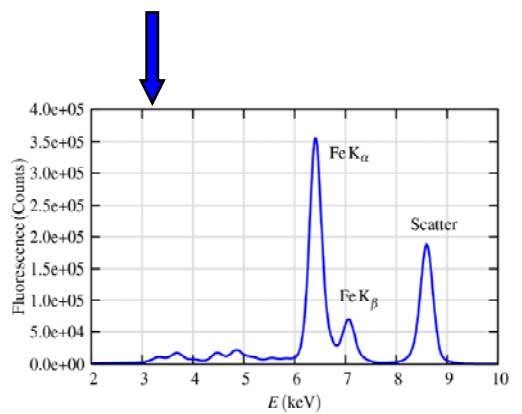
$$I = I_0 e^{-\mu(E)t}$$

$$\mu(E)t = -\ln(I/I_0)$$

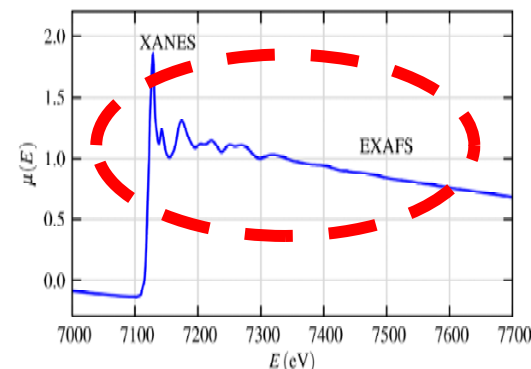
单能X射线在激发元素吸收边附近扫描，同时采集 I_0, I or I_f ，即获得了谱

$$\mu(E) \sim E$$

荧光方法

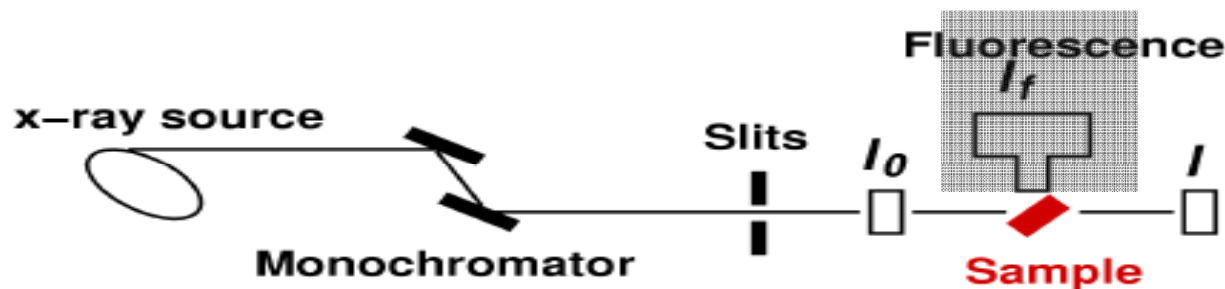


$$\mu(E) \propto I_f/I_0$$



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日，北京

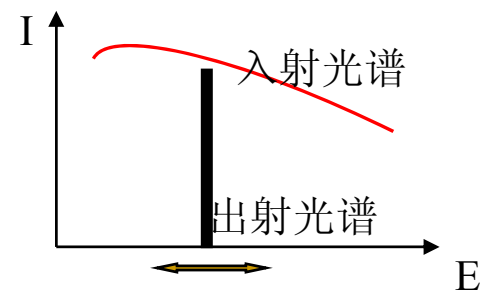
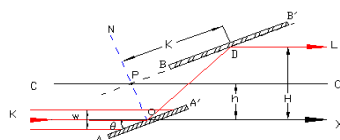
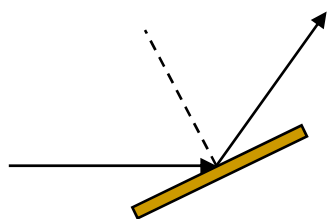
透射实验系统—透射XAFS实验



XAFS试验系统组成的

- ◆ 电子储存环：当电子束团以相对论速度在储存环中运行时，产生同步辐射。同步辐射沿电子运动切线方向出射，其能量覆盖从可见光到几百KeV的硬X射线，具有高强度，高准直，发射角小，广谱，等一系列优点。
- ◆ 单色器：基于晶体衍射布喇格公式。其作用是对入射X射线单色化，对入射的广谱X射线仅反射出满足布喇格关系的单能X射线；当转动晶体，改变X射线入射角 θ ，出射光的能量亦随之改变，实现XAFS实验要求的单能可调X射线做能量（波长）扫描。
- ◆ 线性一致的透射探测器，一般为两个电流型电离室IC，样品前后个置一个。
- ◆ 控制及数据采集电子学系统，控制单色光能量扫描，同时读取前后电离室输出信号

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$



透射实验设置要点

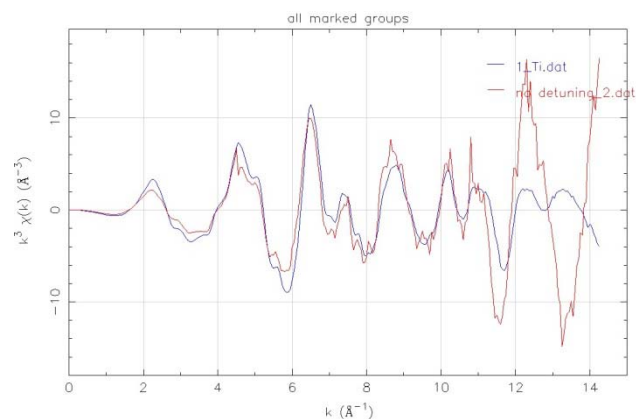
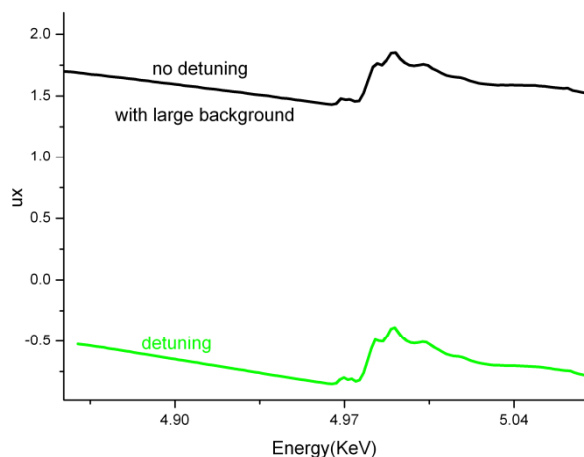


光路准直:

使用校正程序对能量标定: 单色器读出的能量值是由布拉格角度计算得出, 而由于反复机械转动单色器角度会产生飘移。在改变扫描吸收边时应进行能量标定。**方法对标样扫描, 获取吸收边附近的谱, 根据吸收边的BRAGG角度值校正角度。**

放大器放大倍数的设定: 放大倍数设置过低, 电子学系统的非线性会产生失真, 过低高, 信号饱和。设置方法: 观察**428**输出信号电压值, 全谱扫描过程中都应在**1-9 V**范围内。

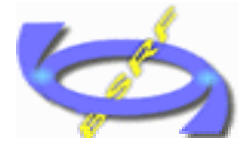
高次谐波抑制: 经单色器出射的单能X光束中含有高次谐波分量, 高次分量产生背景噪音, 降低了获取数据的质量, 需要抑制。方式: **微调单色器中双晶的失谐度(平行度)则可有效抑制光束中高次谐波分量, 同时保留大部分基波。** 调整原则: 监测通量 I_0 , 调整谐波抑制装置, 根据经验数据, 设定合适的 I_0 值;



高次谐波对谱对影响。谱: Ti的K 边

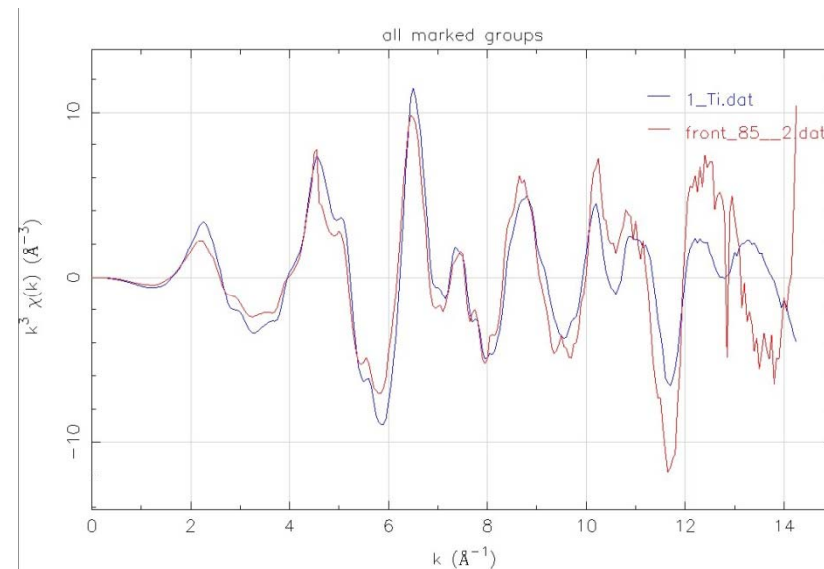
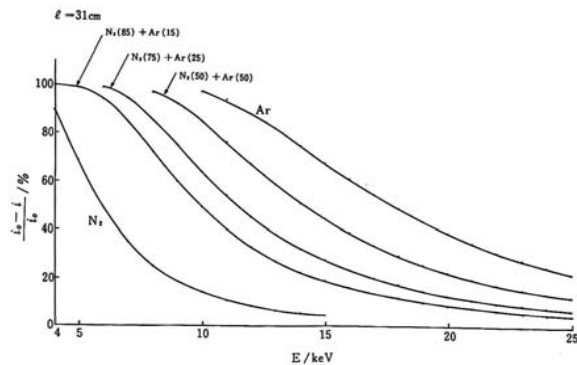
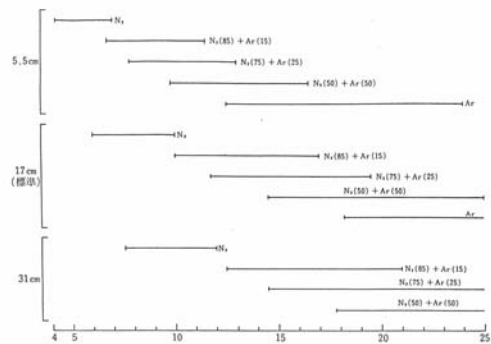


北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日, 北京



前后电离室对x束线吸收的调整

由理论分析可知前电离室吸收为20%，后电离室吸收为80%以上时，实验获取的数据信噪比最好。电离室对X射线吸收的大小与电离室长度，工作气体种类及X射线能量有关。改变实验能量而欲保持吸收比率基本不变，根据吸收公式则需改变工作气体的配比或换用不同长度的电离室；同时前后电离室工作气体一致性高有利于提高数据信噪比。



前电离室吸收率对谱对影响。前电离室吸收为20%及85%采谱的比较。样品：Ti2O掺杂Ru；谱：Ti的K边

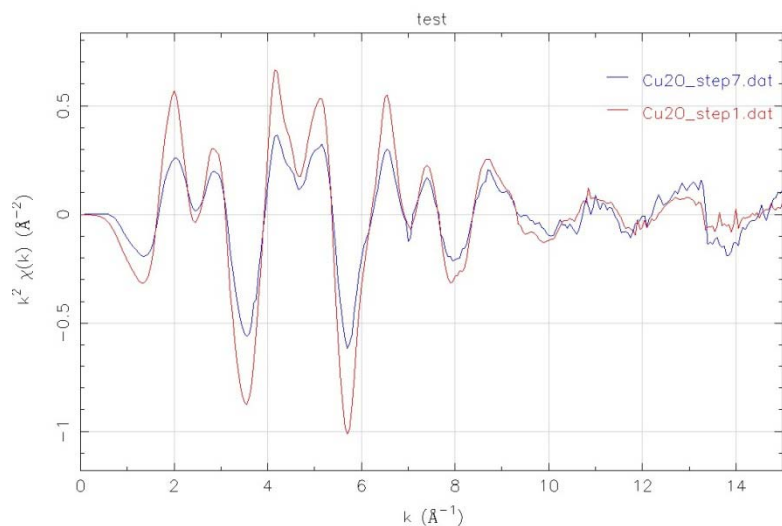


透射实验样品制备

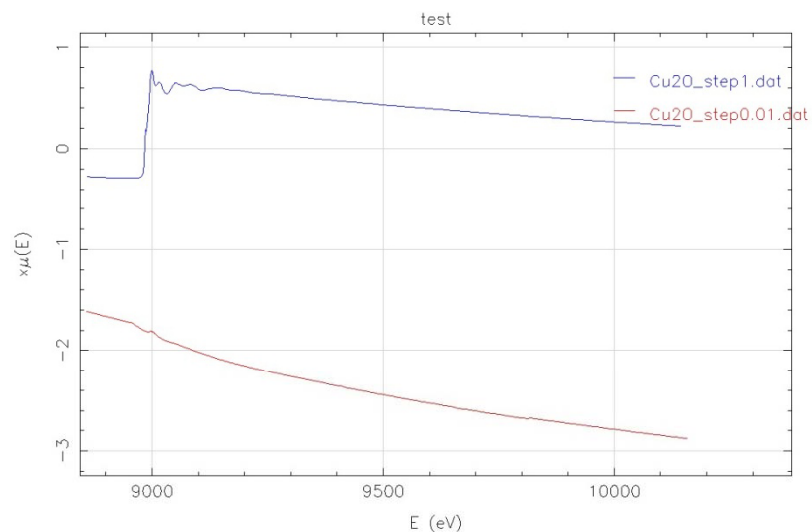


调整样品厚度

- 由理论计算可知，当 $\mu \cdot t$ 为一定值时，可得到最佳信噪比。常用样品厚度 t 取法是按：
- $\mu_{\text{后}} \cdot t - \mu_{\text{前}} \cdot t = 0.8 \sim 1.2$ ，其中 $\mu_{\text{前}}$ ， $\mu_{\text{后}}$ 为吸收限前、后的 μ 值。一般通过实验调整。可用厚度测试软件调整厚度。



Cu2O厚样与标准厚度样K边透射K空间谱比较



薄样与标准厚度样K边透射E空间谱比较

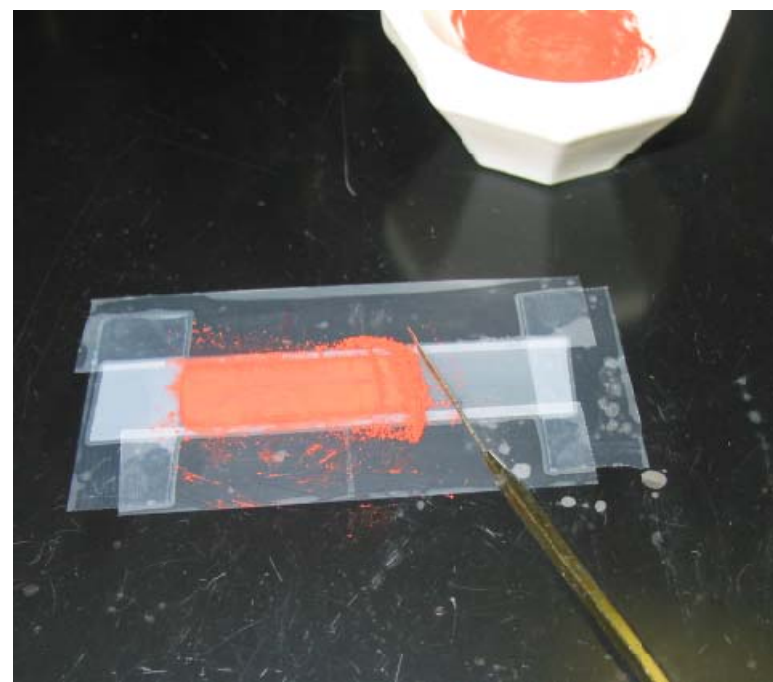


样品制备

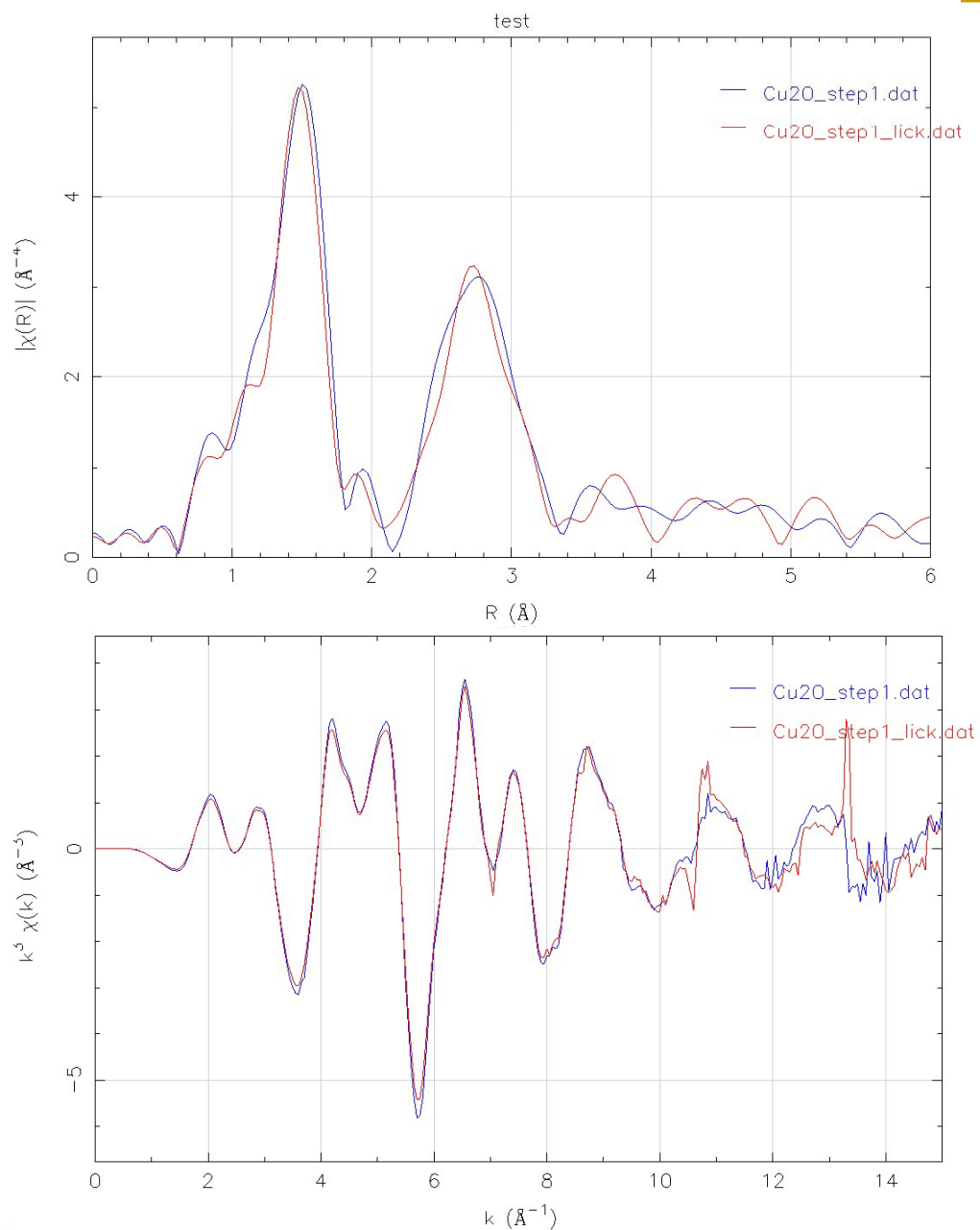
对于透射XAFS实验，推荐使用粉末样品，粉末细度要达到400#（最怕pinholes及边缘漏光）。取宽度为1-2cm的胶带（推荐使用3M牌胶带）约20cm，将粉末均匀撒在胶面上并涂匀，折叠胶带则可方便地调整厚度。

其他制样方法：

- 压片法，使用压片机，粉末样品亦可压片制样。
- 甩带或烧结等不能制成粉末的片状样品，其厚度应控制在 $10\mu\text{m}$ 左右，面积应大于 $5\times 10\text{mm}$ 且不得有孔隙。
- 对于液体状态样品，建议使用样品盒，其制做方法可与本站人员讨论。



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日，北京



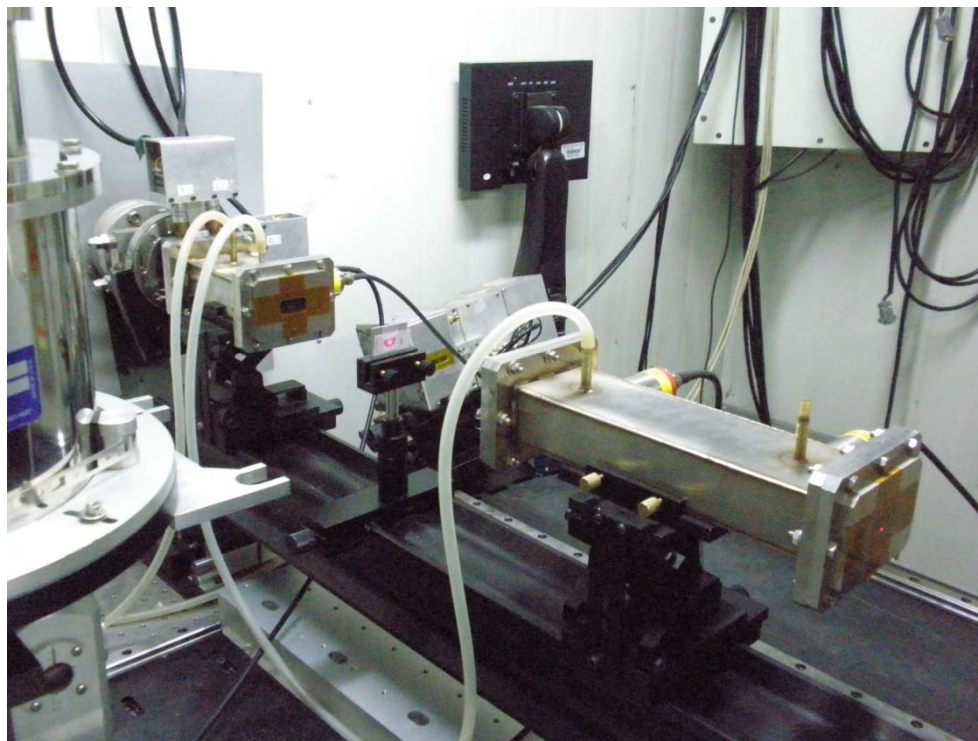
Cu2O有砂眼及标准样品K边透射K空间谱及R空间谱



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日, 北京

样品安装要点

- 引入实验棚屋的 X 光束截面直径约1mm以下，样品尺寸大于光束截面。
- 样品一般与光束垂直放置，中心重合。
- 前后电离室与样品之间的距离，在低能区实验中应为2-3cm左右在高能区实验中可适当加长到6-10cm，其原则是在保证光强的前提下，尽量减少样品散射光对电离室的影响。



实验参数设置



重要参数及设置原则

吸收边的选择

- 了解实验站提供的光子能量扫描范围，考察元素及吸收边到1keV能量范围是否能被覆盖；
- 首先考虑K边，注意取谱范围与样品中其它元素吸收边是否重叠；
- 其次考虑L边。在L诸边中要选择至少边后几百个eV范围内没有重叠，按此原则一般取LIII边。

设置采样时间

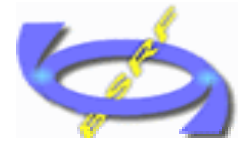
采样时间越长，采谱的统计误差越小，但整个采谱时间加长。光强和采样时间是影响数据统计误差的两个因素。就同步辐射光强情况，在透射模式一般可选1~2秒采样时间。

能量扫描范围分段

目的是在数据质量与采谱时间取得兼顾的优化效果，通常将EXAFS谱的能量扫描范围（1000eV左右）分为若干段，各段可设置不同的能量步长及采样时间。

Region	Starting Energy (eV)	Ending Energy (eV)	Step Size (eV)
Pre-edge	$E_0 - 200$	$E_0 - 20$	5.0 - 10
XANES	$E_0 - 20$	$E_0 + 30$	0.25 - 1.0
EXAFS	$E_0 + 30$	$E_0 + \sim 800$	0.05 \AA^{-1}





指定待测元素

设定扫描分段数

指定实验模式

分段参数列表

输入待测吸收边能量值（一般对K边能量为缺省值）

每段能量起，止值

每段扫描步长

每段采样时间

Set parameters

enter element: Cu

intervals: 5

scan mode: transmission

Energy (eV): 8979.6

interval	startE (eV)	endE (eV)	steps (eV)	time (s)
1	-120	-20	4	1
2	-20	50	1	1
3	50	200	2	1
4	200	400	3	1
5	400	1000	4	2

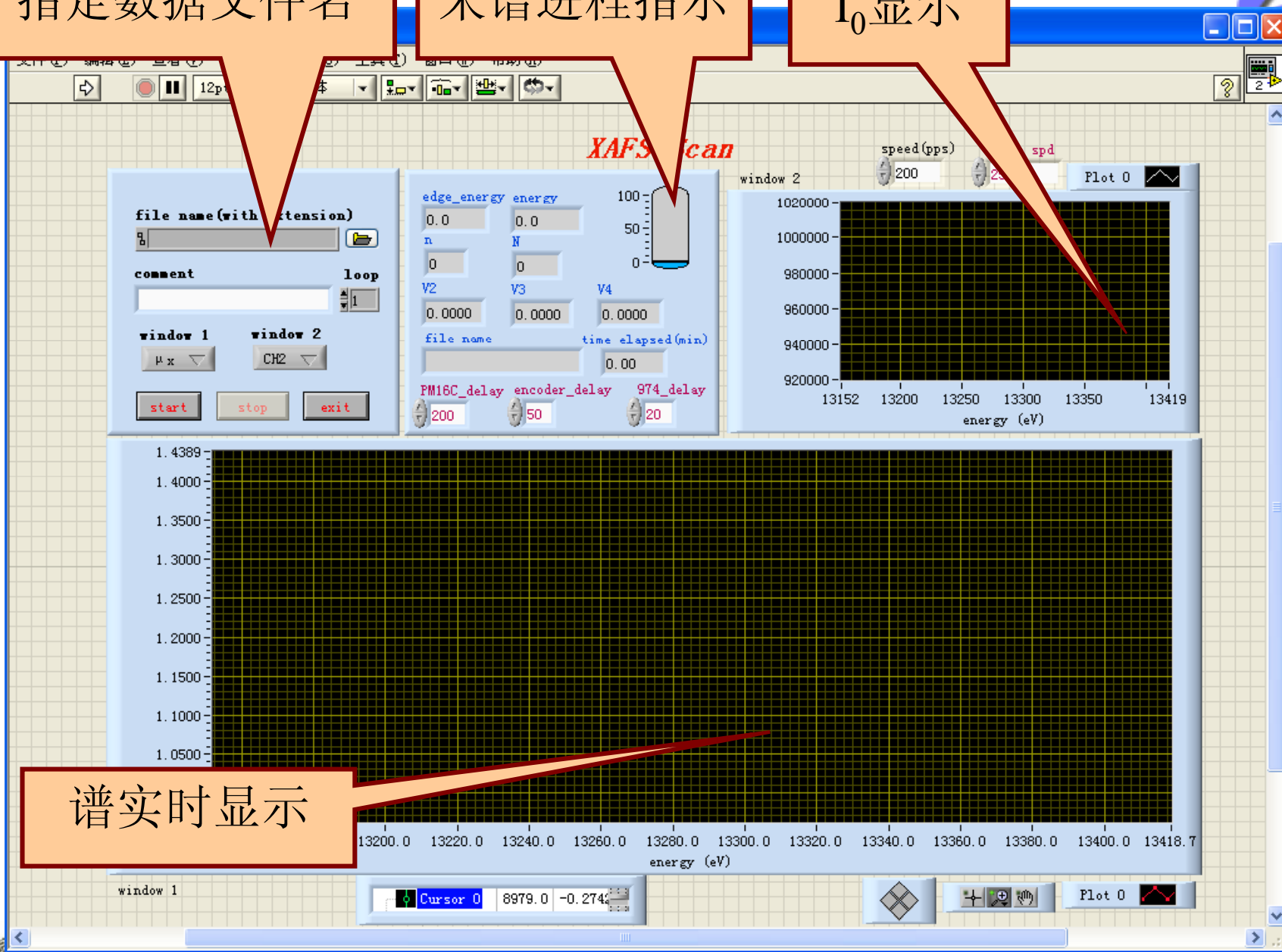
0KB/S



指定数据文件名

采谱进程指示

I_0 显示



谱实时显示

北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日, 北京



信噪比及探测灵敏度



1) 谱信噪比与测量的相对误差

- ◆ 噪声导致XAFS测量数据的误差，使 $\mu(E)$ 谱的质量降低，丢失了部分或全部的结构信息。噪声用信噪比（S/N）表达
- ◆ 同步辐射XAFS信号噪声重要来源之一是测量统计涨落误差。相对误差是从统计的角度对噪声的衡量。设某次采样光强为I，采样时间为t，则该次采样总光子计数为 $N=I \cdot t$ ，该次测量相对误差为：

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{I \cdot t}}$$

- ◆ 对相同的采样时间，光强越强相对误差越小；而对相同的光强，采样时间越长相对误差越小。
- ◆ 高质量的 $\mu(E)$ 谱，相对误差应该优于 10^{-3} ，则一次采样光子计数 N 必须大于 10^6 。
对于同步辐射而言，样品处光强I 一般大于 10^8 ，透射采样时间1秒就够了。



2) 信号背底比S/B



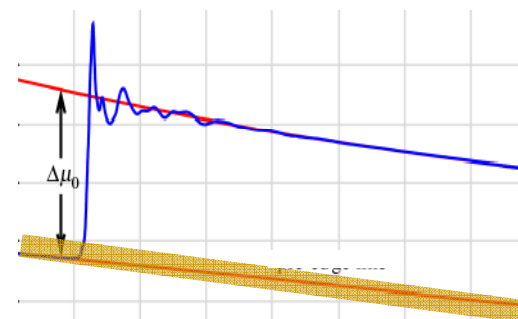
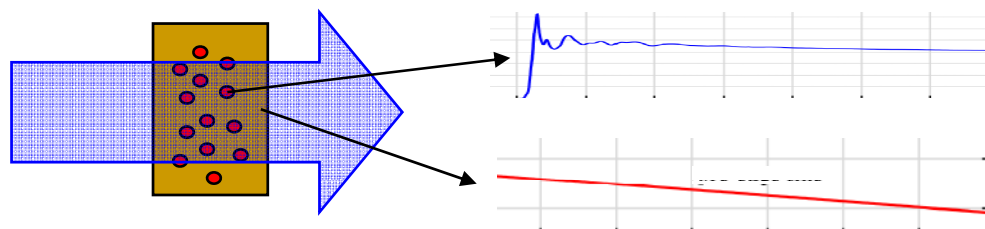
- ◆ S/B也是影响XAFS数据的S/N的重要因素。

$$S/N=S/(S+B)^{1/2}$$

S—信号， B—背底（包括散射及其他被激发元素的应该信号）

- ◆ 透射XAFS谱是由待测元素的XAFS信号及样品中其他元素贡献的吸收背底信号叠加构成。样品中待测元素含量越高，XAFS信号就越强。对于待测元素高含量的样品，XAFS信号幅度远大于吸收背底信号的影响，则采集的XAFS的实验原始谱就有高信噪比，谱的质量就好。
- ◆ 增大N（一次采样总光子计数），不能提高S/B
- ◆ 根据经验，透射XAFS实验样品中感兴趣元素含量应在10%以上。

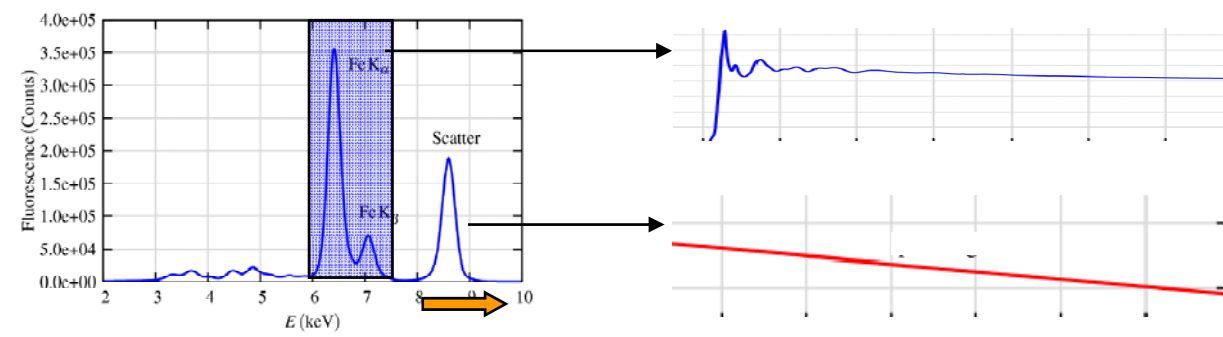
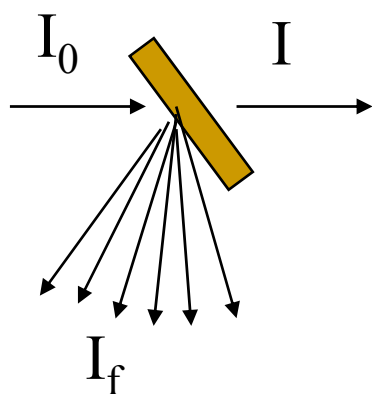
X-ray



荧光XAFS原理及优势



- 荧光信号中包含与感兴趣元素对应的荧光谱线 I_f ，这是包含结构信息的XAFS信号；又包含样品中其他元素对应的荧光谱线，以及以弹性和非弹性散射X射线，它们是背底信号。
- 背底信号与荧光谱线在能量轴上是分开的。在入射光扫描过程中，荧光谱线能量不变，强度随入射光能量改变而变化，形成了 $\mu(E)$ ，散射峰随入射光能量的提高而向高能端移动。
- 荧光探测模式基于这一特点，通过物理或电子学手段，抑制背底信号部分，提高待测元素荧光信号的比例，即提高信号背底比S/B，从而提高了S/N。
- 荧光XAFS实验方法对样品中痕量元素的探测灵敏度高（感兴趣的痕量元素含量可低至ppm量级）在环境，生命，生物大分子结构等研究领域，往往痕量元素的近邻结构信息是非常重要的。对于低浓度样品荧光测量模式被广泛采用。

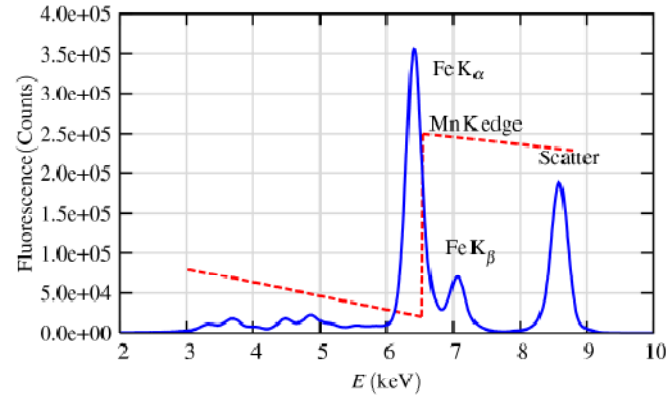
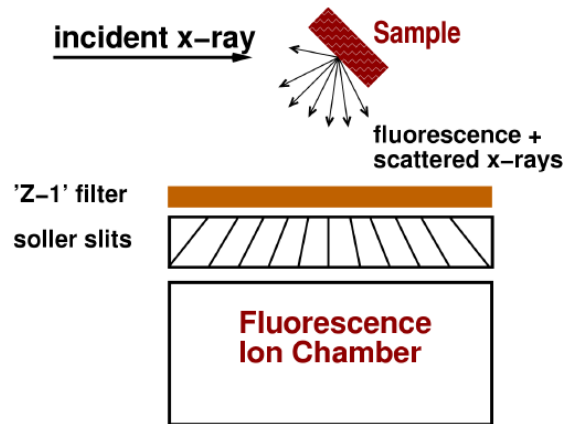
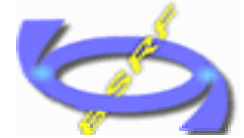


$$\mu(E) \propto I_f / I_0$$

$$\mu(E) - - E$$



LYTLE探测器的原理及使用



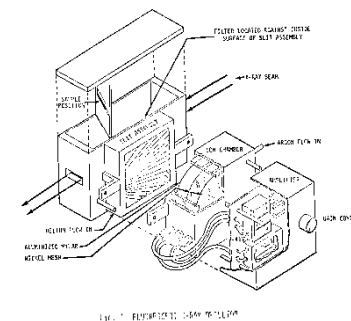
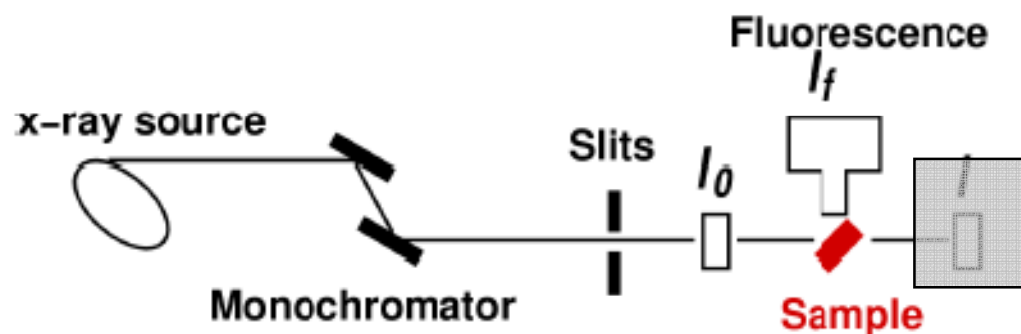
- 滤波：在样品与电离室之间插入金属或金属化合物薄片，由于元素特定的吸收边，使得边前后不同能量的X射线透过率不同，边前大，边后小
- 选择滤波片的原则：滤波片吸收元素的吸收边能量略高于样品中激发元素的荧光谱线If的能量，一般遵循Z-1原则，Z为测试元素序号。

Edge / Line	Energy (eV)
Fe K_{α}	6405
Mn K edge	6539

- 索拉狭缝：有光学“焦点”，其叶片的构形使样品的荧光信号最大限度的进入到探测器，而滤波片上产生的二次辐射被最大限度的屏蔽
- 探测器：电流型电离室；无能量分辨，动态范围大，大接收面积，大接收立体角，最大限度提高了接收的荧光信号通量，有助于S/N的提高。
- LYTLE电离室荧光XAFS方法适用于激发元素含量在10%至100ppm之间的样品；



实验系统设置



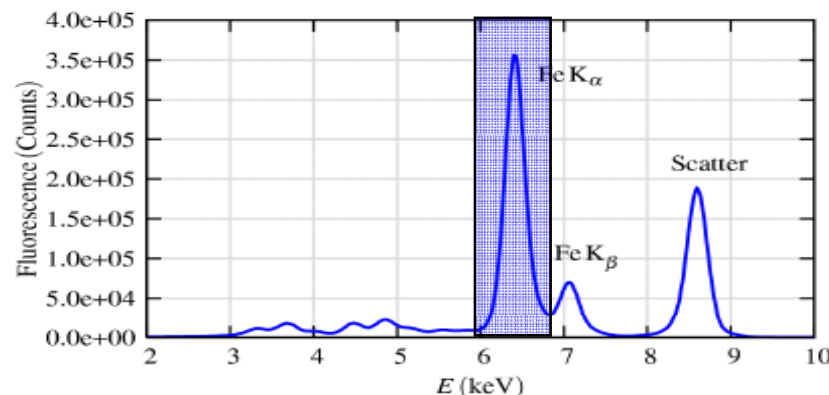
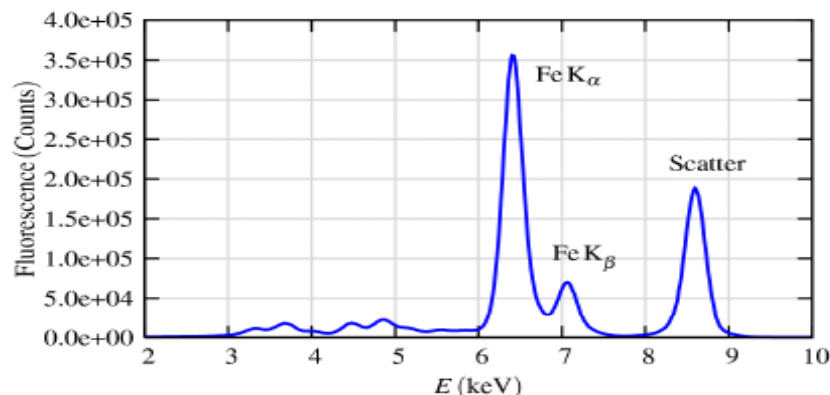
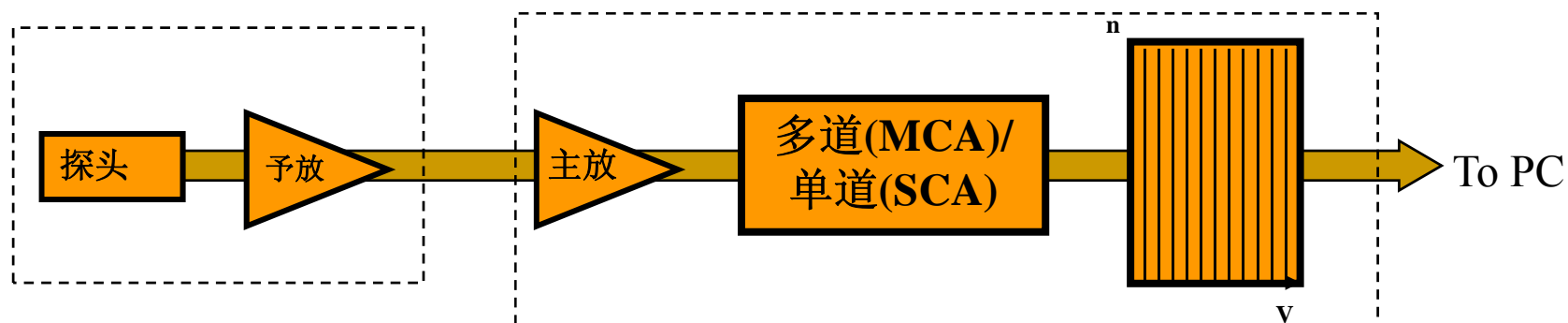
- ◆ 与透射实验系统设置比较，区别是用荧光电离室输出信号取替了后电离室输出信号；
- ◆ 探测器轴线垂直于入射光束线90角，且水平放置。原因：SR轨道平面辐射为线偏振，弹性散射在这一方向为0，则可优化S/N；
- ◆ 样品必须置于样品架并放置于样品盒中，原因：索拉狭缝：有光学“焦点”样品对于探测器位置敏感；
- ◆ 样品架有方向，原因同上；
- ◆ LYTLE探测器自带放大器，替代了428，但必要时也可用428替代；
- ◆ 荧光电离室为流气式，为得到足够的输出信号，工作气体使用应使用氩气；
- ◆ 采样时间设定一般需要比透射时间长（10秒）原因： I_f （荧光）比 I （透射）低若干量级，增加 t ，可以提高S/N；
- ◆ 滤波片选择常规采用Z-1原则，非常规情况则遵循滤波片选择的基本原则，必要时可自制滤波片。标准滤波片组的滤波片厚度有3/6两种吸收厚度可选，具体优化。



半导体阵列探测器的原理特点及设置

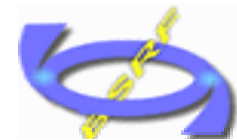


- 名称：统称 Solid State Detector，北京，上海现用 Germanium Array Detector
- 与LYTLE功能相同，探测If，原理不同，性能不同；
- 谱仪原理：探头将入射光子转变为电脉冲，脉冲高度与光子能量成比例，电子学系统有两种组态：
- 多道（MCA）将脉冲按高度分类，分别累计于存储器阵列，最后形成了“计数—能量”的谱图；
- 单道（SCA）设上下阈值，使特定高度的脉冲通过并在存储器中累计
- 用MCA模式做系统设置，用SCA模式采样

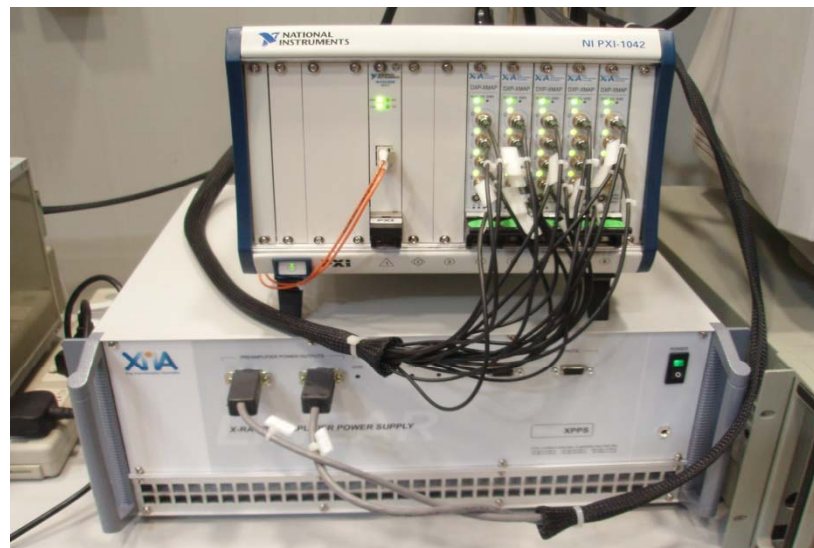
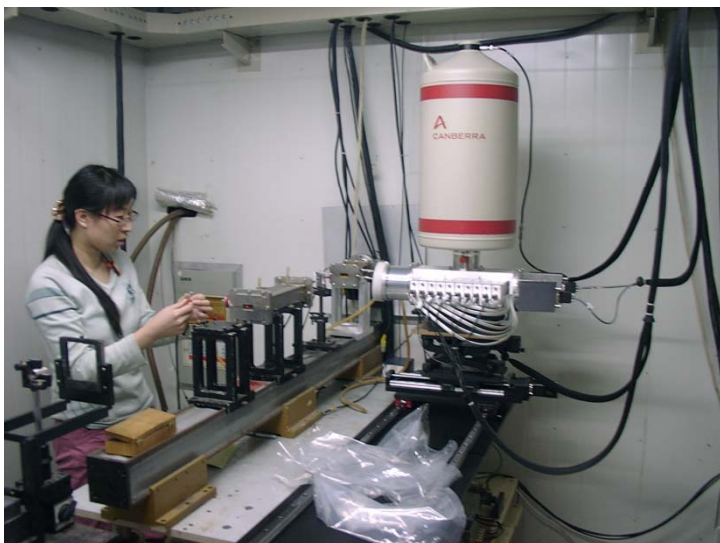


北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日，北京

GAD系统使用



- 开启硬件：高压电源，探头放大器电源，VME机箱电源，PC机电源；
- 运行X-manager程序：
 1. 各道放大倍数统一校正；
 2. 标定能量（铁源或确定能量的单能SR）；
 3. 定位激发元素的谱线，设定上下阈值；
 4. 调整样品位置，光束的强度，使各道的计数均匀，死时间控制在30%以下，计数率追求高（但应在200KPS以下）
- 运行采样程序，与透射程序设置类似给定参数，开始采样



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日，北京

荧光XAFS样品要求



薄样品荧光信号 ($\mu t \ll 1$) $I_f \approx I_0 \frac{\epsilon \Delta \Omega}{4\pi} \mu_{\chi}(E) t$

厚但痕量样品荧光信号 ($\mu t \gg 1$) $I_f \sim I_0 \mu_{\chi}(E)$

厚且高浓度样品荧光信号 $I_f = I_0 \frac{\epsilon \Delta \Omega}{4\pi} \frac{\mu_{\chi}(E)}{\mu_{\text{tot}}(E) / \sin \theta + \mu_{\text{tot}}(E_f) / \sin \phi}$

其中 μ_{tot} 一项随入射光能量变化且不可忽略，严重可完全破坏了XAFS信号，这种现象为自吸收（self-absorption），中等浓度样品谱可用数学方法（程序）修正；荧光XAFS方法对高浓度样品不适用。

结论：

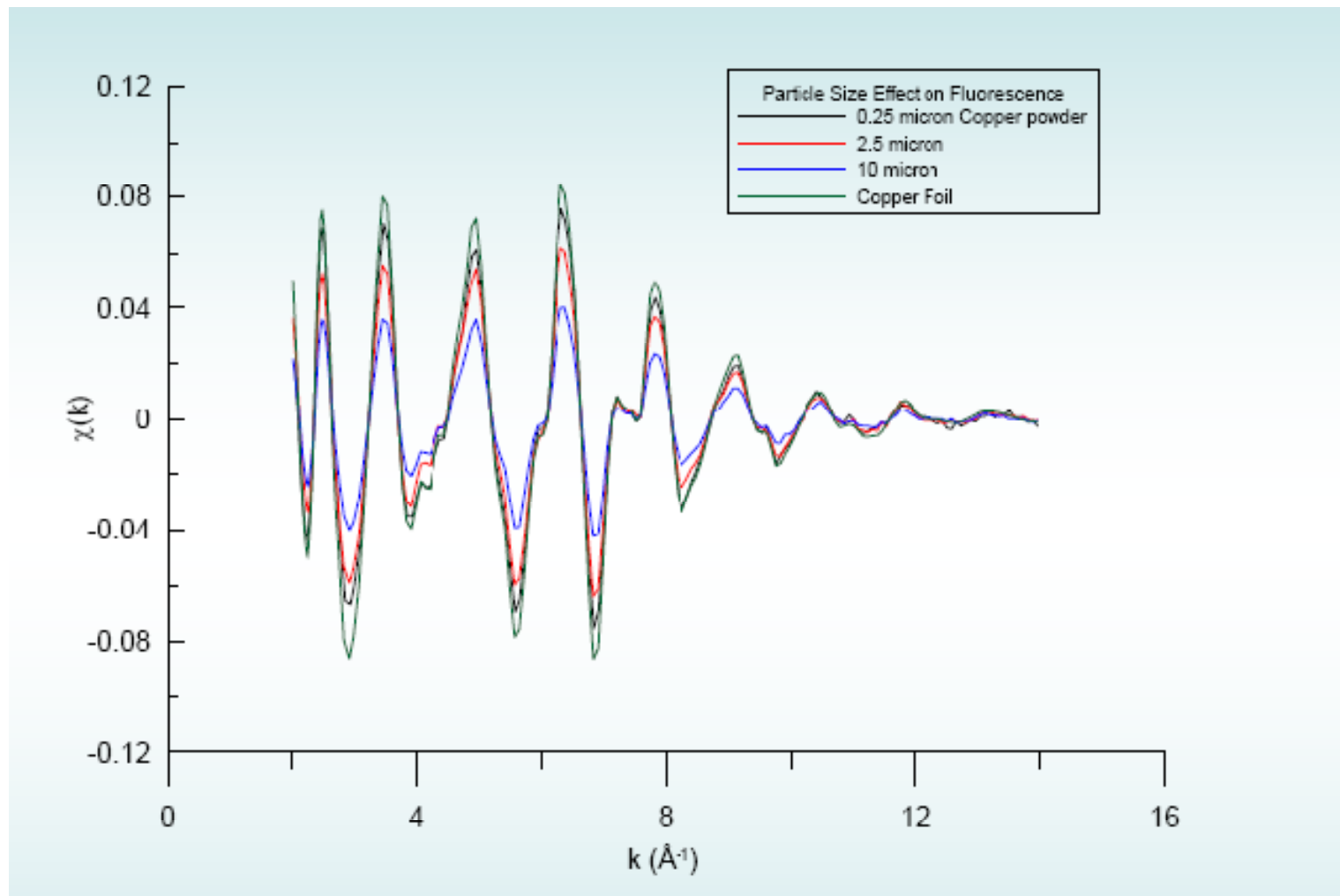
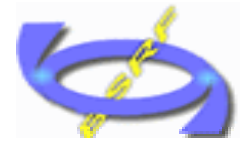
荧光XAFS实验对样品要求不高，但样品含量不可过高，适用范围：

LYTLE探测器： 1%(wt) ~100 ppm

GAD探测器： 1000 ppm ~10 ppm



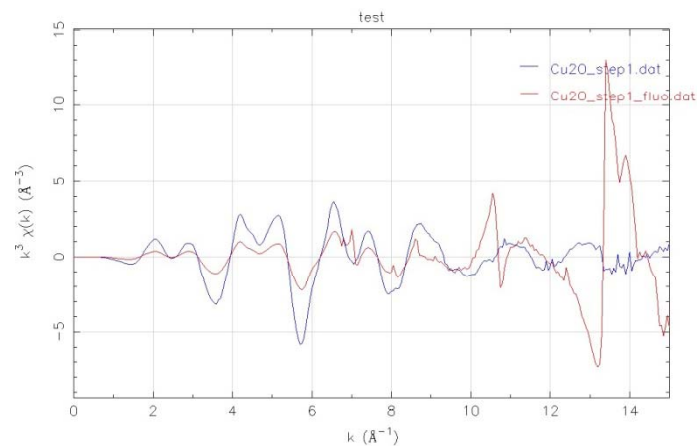
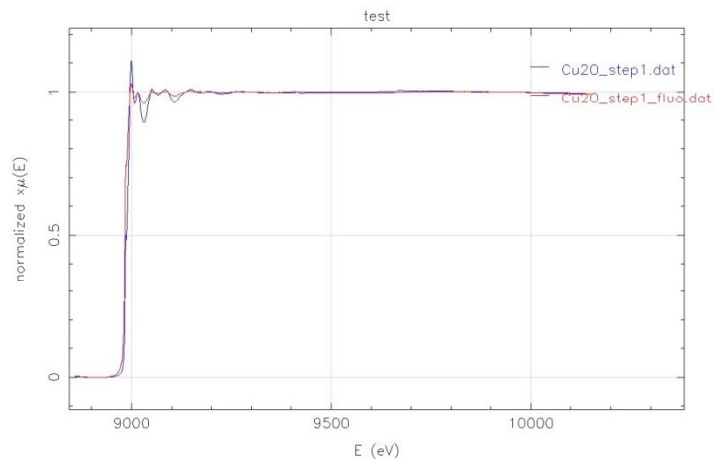
北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日，北京



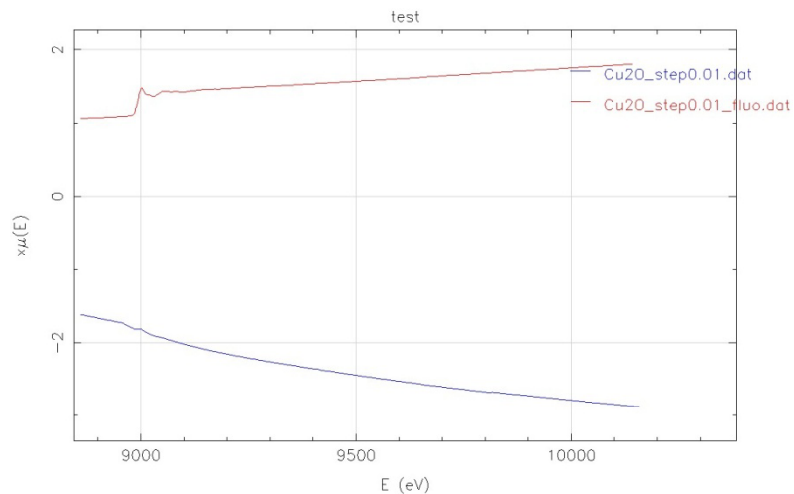
不同粒径的Cu K边的荧光谱



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日, 北京



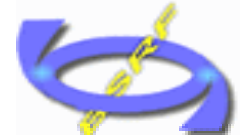
对高含量样品用透射及荧光两种方法采的谱的比较



对痕量元素透射及荧光两种方法采的谱的比较



XAFS相关实验方法



1. 原位XAFS(高温, 低温, 压力, 气氛)
2. 快速XAFS (QXAFS)
3. 掠入射XAFS (GIXAFS)
4. 高压XAFS
5. 异常衍射XAFS



低温环境室



参数:

温度范围: 10K—325K, 连续可调

◆ 制冷功率: 8W@20K

◆ 结构: 两级脉冲管结构

◆ 样品室结构: 四样品连装, 顶部可装卸式样品架, 样品可转动及线性位置调节设定

◆ 加热器为50Ω

运行状态:

◆ 最低温度可降至9.8K

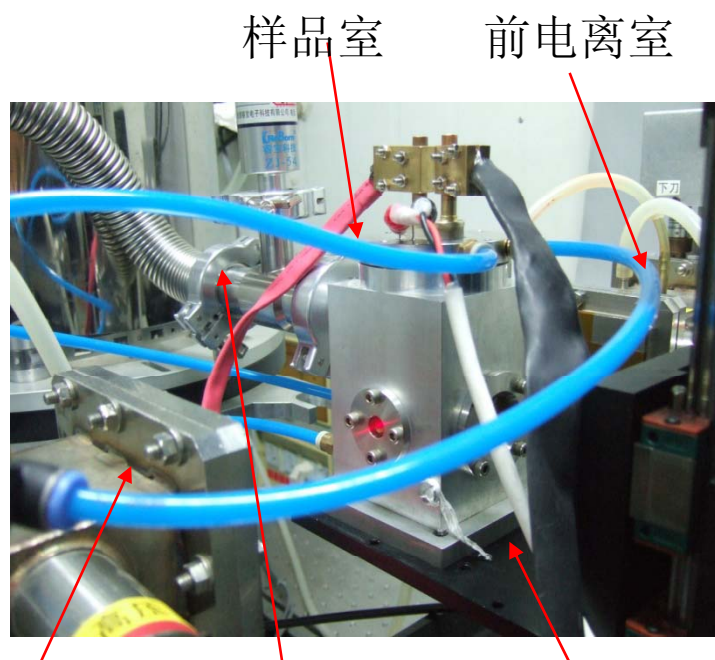
◆ 常温至9.8K降温时间: 2h

◆ 控温稳定度: 0.02K

◆ 调温速率: 30—40K/5-10min

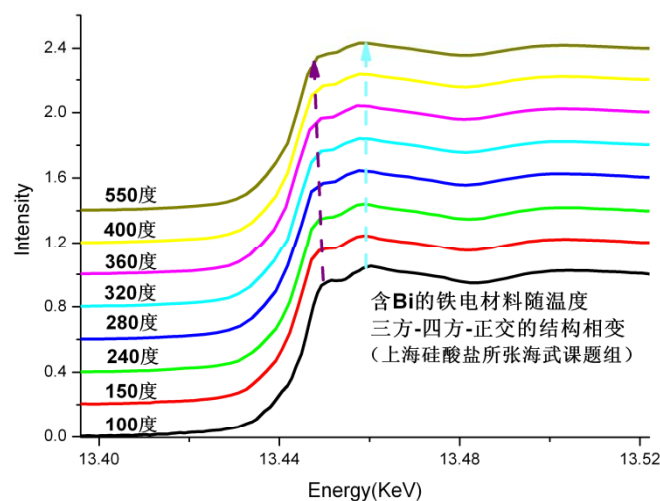


高温可变气压原位室



样品室 前电离室

后电离室 真空泵 二维样品台



电流型高温原位室:

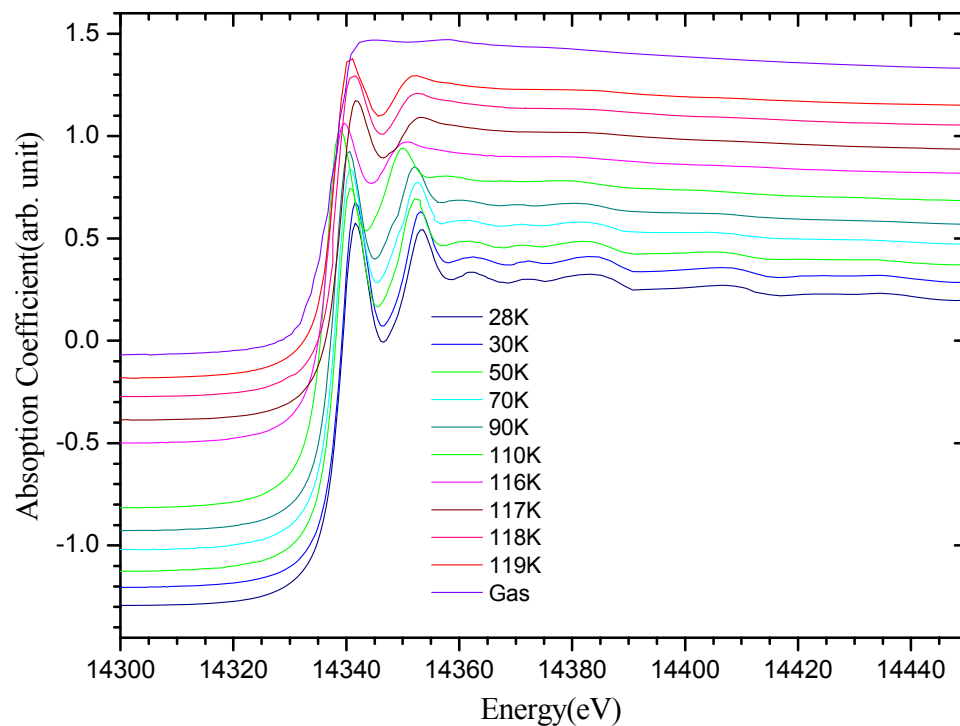
温度范围: 室温-1200度; $1 \cdot 10^{-1}$ Pa真空或惰性气体;

测量方式: 透射或荧光; 应用于固体样品的原位变温测量;



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日, 北京

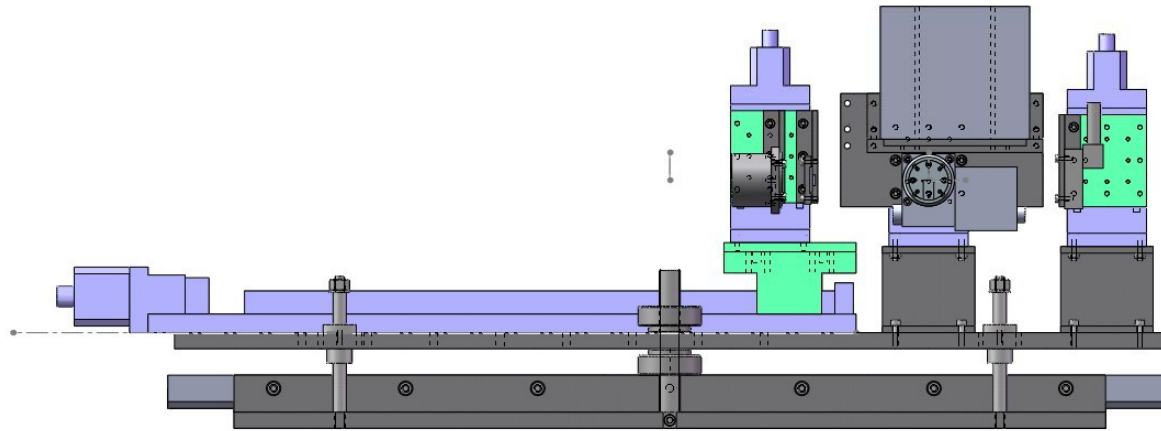
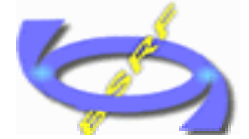
快速XAFS (QXAFS)



- 用于研究化学反应的动态过程
- 时间尺度：
 - EXAFS: 1 – 2 min / 谱
 - XANES: 5 – 10 S / 谱
- 样品，光强等因素决定速度



掠入射XAFS（发展中）



原理:

使X射线掠入射（全反射角约为 $0.2^\circ - 0.3^\circ$ ）到样品，则入射X射线在样品表面发生全反射，其入射深度为纳米量级，则获得的掠入射XAFS谱包含样品表面物质结构信息。

重要参数:

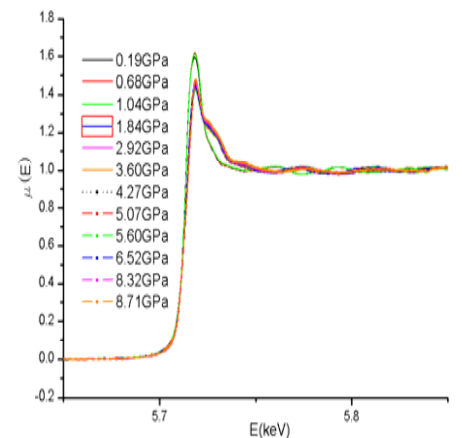
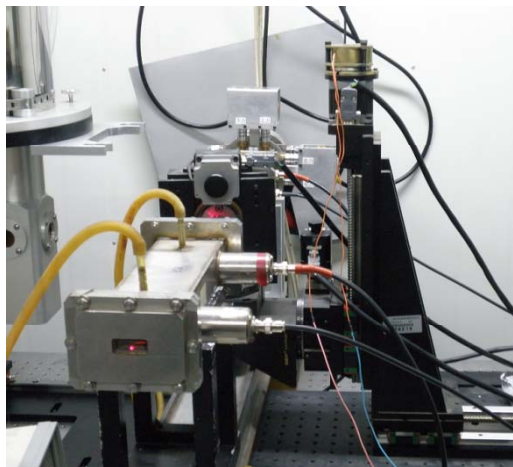
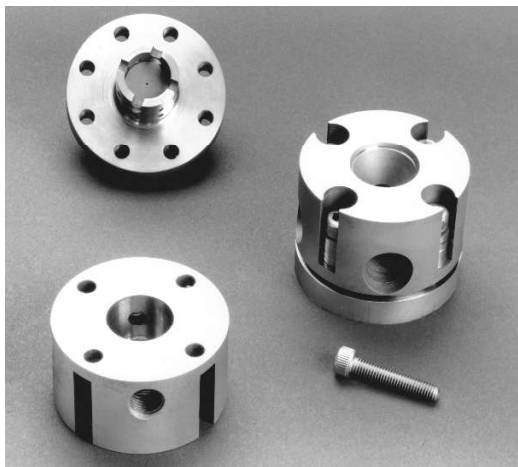
入射角调整范围： $0 - 90^\circ$

角度调整分辨率： 0.004°

垂直升降分辨率： $1 \mu\text{m}$



■ 高压XAFS

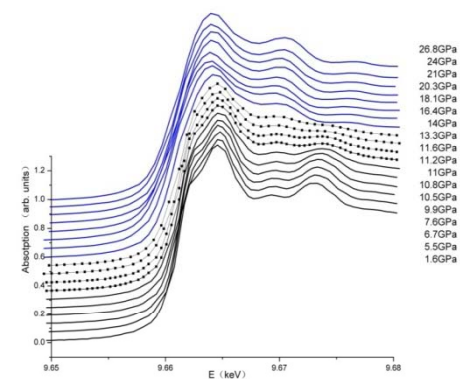


金属Ce的高压近边谱

目前，BSRF能提供的XAFS实验条件为：

5.5-8keV 10GPa以下

8keV以上 60GPa 以下



卸压过程中ZnSe的近边谱与FT变换结果

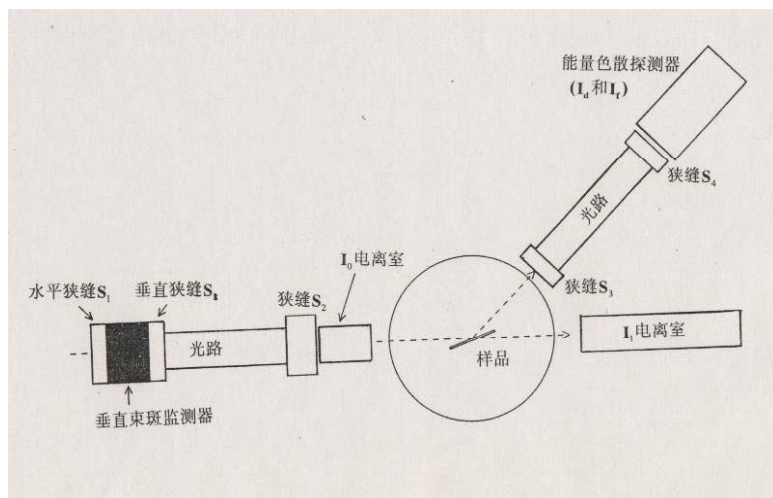


北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日，北京

DAFS (4B9A X射线衍射站)



衍射峰强度随入射X射线能量变化而引起的振荡称作衍射异常精细结构 (Diffraction Anomalous Fine Structure, 简称DAFS)。DAFS 技术将X射线衍射 (XRD) 技术和X射线吸收谱 (XAFS) 技术有机地结合在一起, 可用于研究晶体中某一晶格位置上的原子配位信息。



4B9A束线

能量范围: 4-13 keV
单色器: Si(111)双平晶
能量分辨为: 3×10^{-4} 。
角分辨率: 0.9角秒
衍射仪: Huber六圆衍射仪
光斑尺寸: $0.9 \times 1.5 \text{ mm}^2$
全光斑强度: $\sim 10^{10} \text{ cps@8keV}$



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日, 北京



谢谢!



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日, 北京