



北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

# 硬X射线实验站设备和功能简介、XAS谱实验条件和样品准备优化

郑黎荣

88235980-4

zhenglr@ihep.ac.cn



中国科学院高能物理研究所

# 主要内容

- XAFS实验方法基本要素、注意点、常见问题
- Hephaestus、SAMPLEM4M 软件功能简介
- BSRF XAFS实验站介绍（实验技术、性能指标）



北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014



中国科学院高能物理研究所

# XAFS实验设计

- 从XAFS需要得到什么信息（价态、形态、组分、局域结构等）
- 样品基本信息的了解（元素构成、比例；相构成等）
- 待测元素吸收边（排除其他元素干扰）
- 实验模式选择（待测元素浓度）
- 样品制备(粉末、液体、薄膜等)
- 原位实验装置的搭建（空间布局、窗口材料、开口大小等）
- 线站性能调研（能区、方法、原位设备等）
- **提交课题申请**（突出XAFS方法所起的作用及其他实验方法所得到信息的互补与自洽）

# XAFS实验设计



北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

首页 HOME | 关于我们 | 装置介绍 | 运行状态 | 用户导航 | 科研成果 | 工程进展 | 合作交流 | 人才培养

您现在的位置：首页 > 用户导航 > 资源下载

## 用户导航

用户须知

管理条例

表格下载

用户培训

用光总结

资源下载

## 资源下载

- ▶ XAFS实验、数据处理等相关文件下载
- ▶ XAFS样品制备视频
- ▶ XAFS开关门、实验模式切换及样品放置视频文件
- ▶ x射线荧光微分析实验站数据处理软件下载地址
- ▶ 振动谱分析处理软件（作者：李明）
- ▶ 小角数据预处理软件（作者：李明）
- ▶ 光源性能计算程序（作者：李明）
- ▶ A program for SAXS data processing and analysis(Author\_Zh...

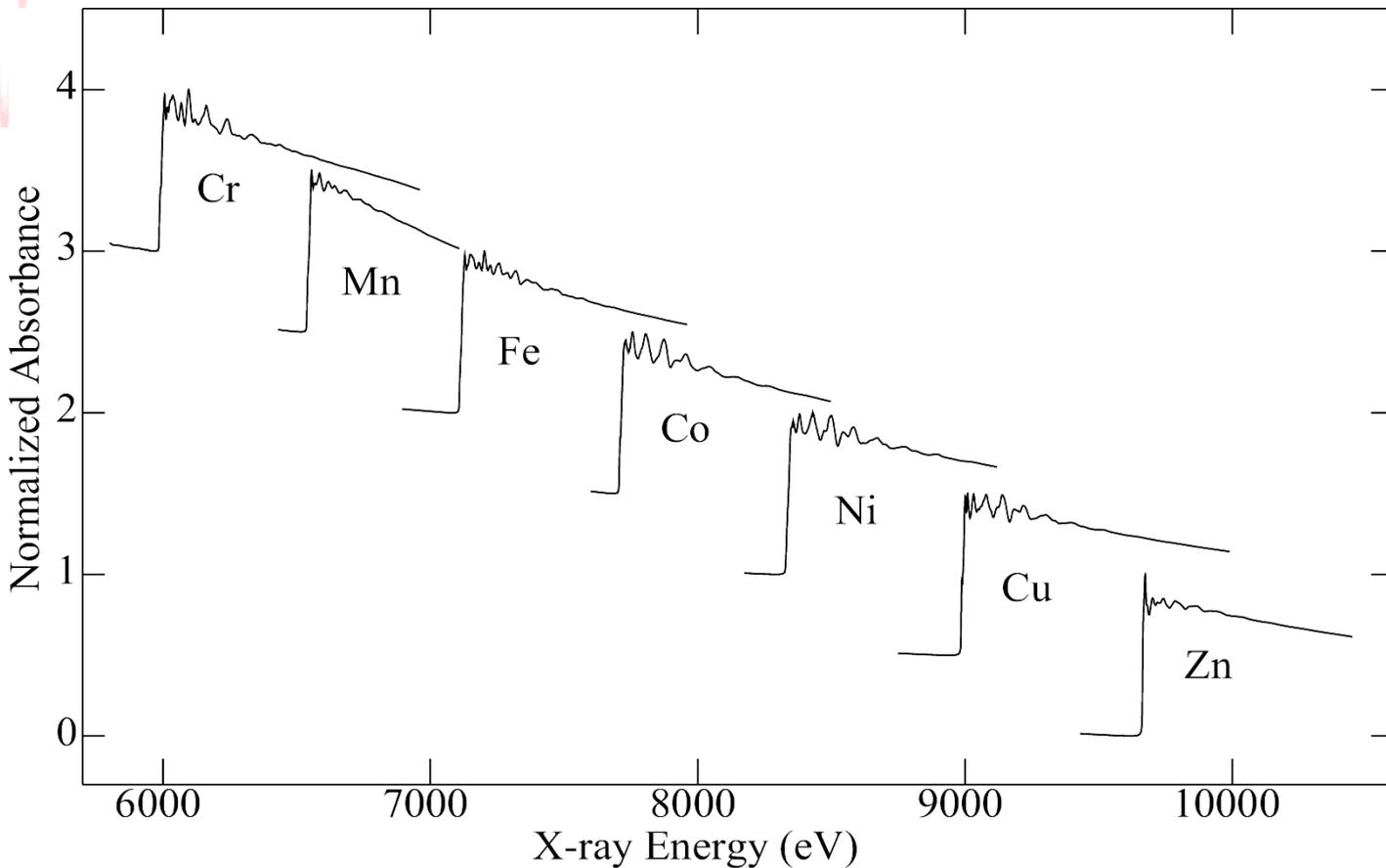
<http://www.ihep.cas.cn/dkxzz/bsrf/yonghudaohang/ziyuanxiaozai/>

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

X射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# XAFS实验的基本要素



1 光源 2 单色器 3 探测器 4 电子学系统

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

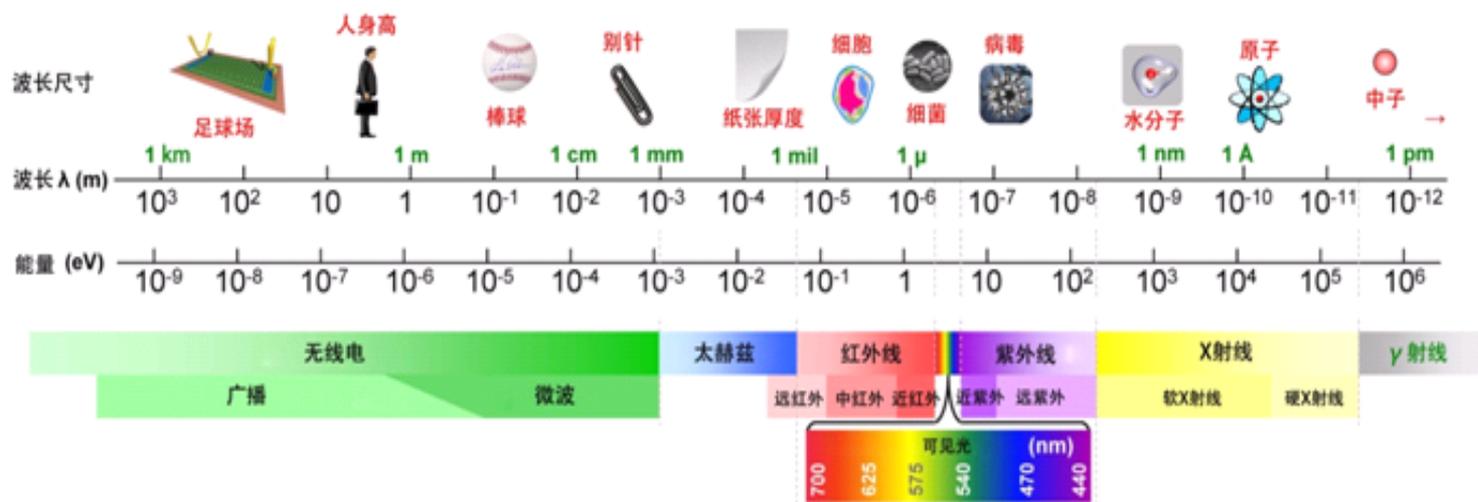
×射线吸收谱学实验  
和数据分折讲习班

武汉·2014

# 光源

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

## 同步辐射 —— 探索原子世界的钥匙



不同波长的光有其不同的用处。同步辐射是一种宽谱、连续的电磁辐射，尤其在从几十eV的紫外到数万eV的硬X射线波段都有很高的强度，是实验室光源的十万、百万倍，为人类在原子分子水平上认识物质的结构和功能提供了强大的工具和手段。

X射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

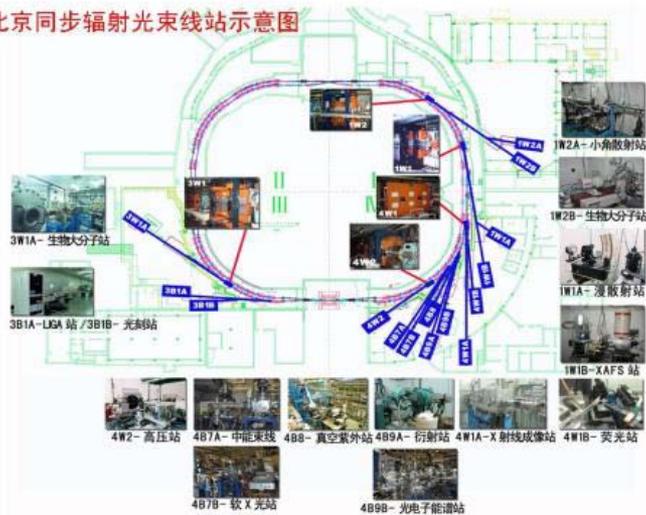
武汉·2014

# 光源

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility



北京同步辐射光束线站示意图



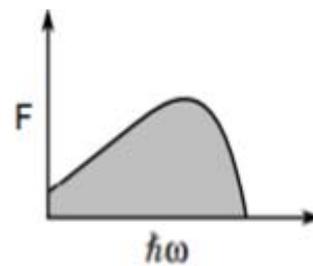
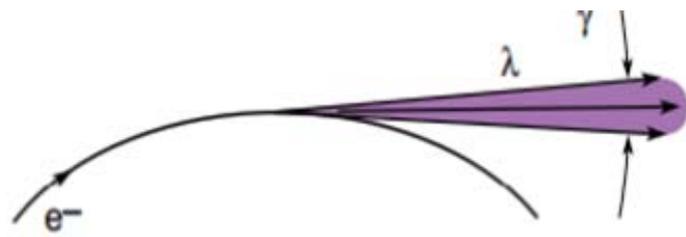
×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

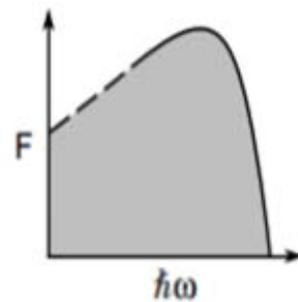
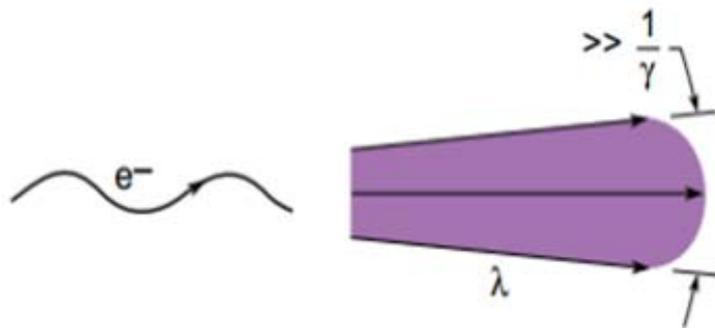
# 光源

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

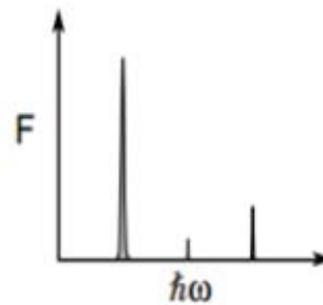
×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班



弯铁

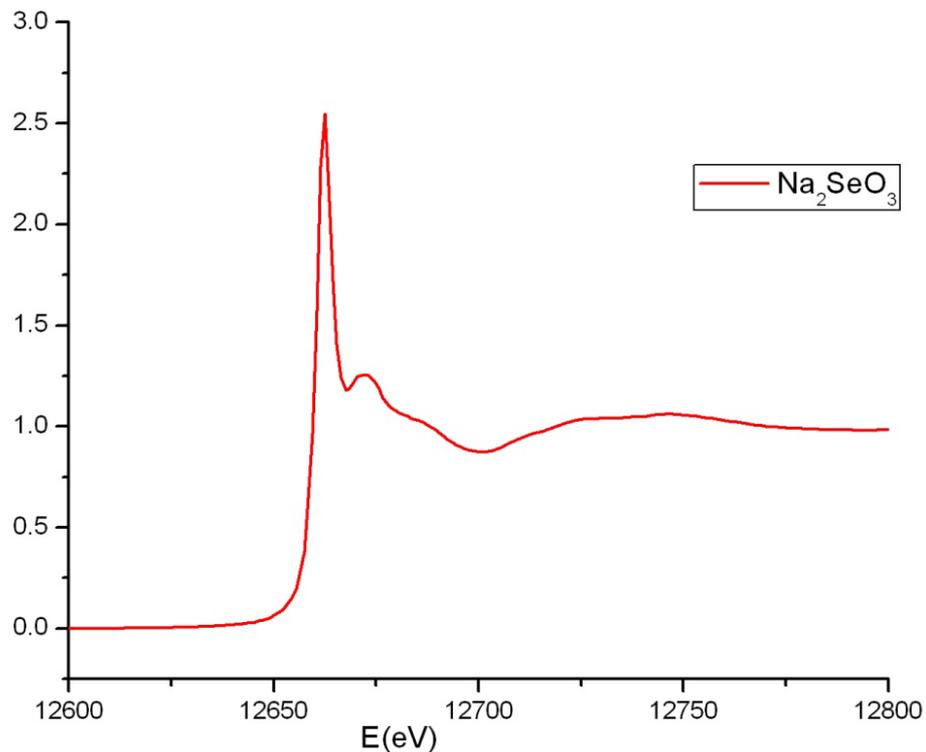
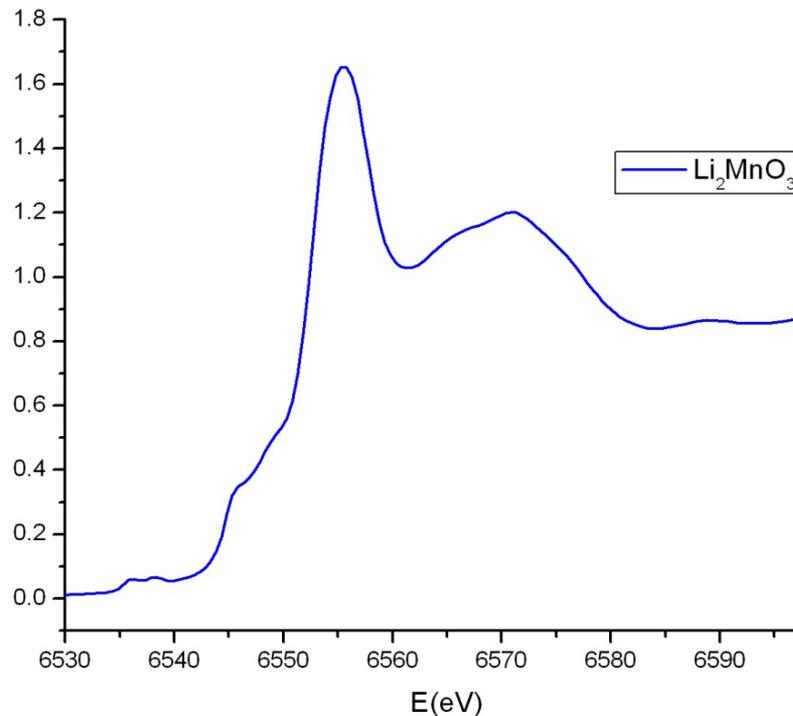


扭摆器



波荡器

# 单色器: WHY?



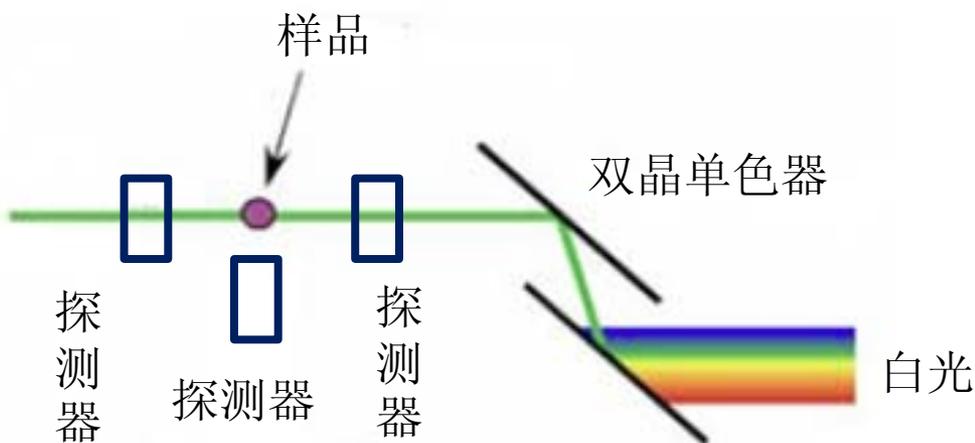
XANES存在复杂尖锐的结构对X射线能量分辨率有所要求 (1ev)

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

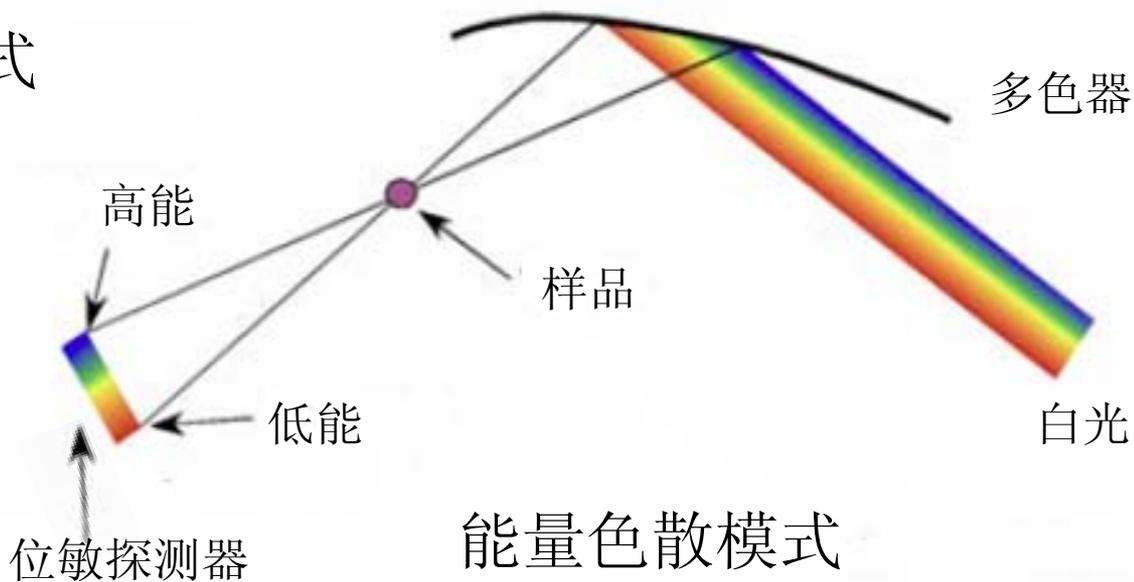
×射线吸收谱学实验  
和数据分折讲习班

武汉·2014

# 单色器



双晶模式



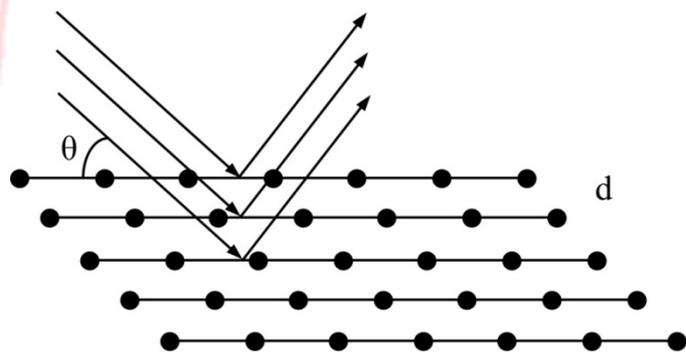
能量色散模式

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

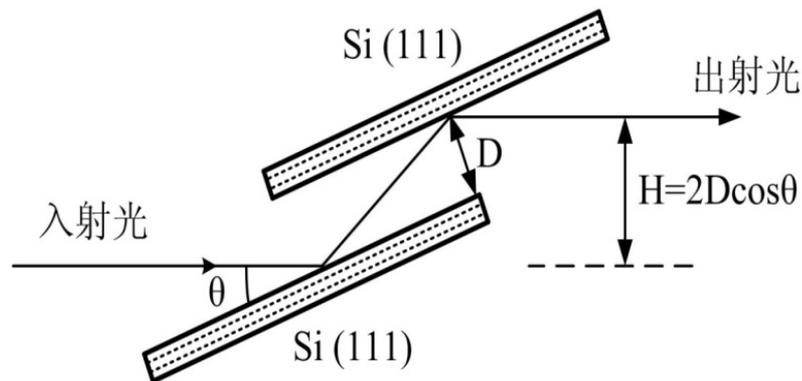
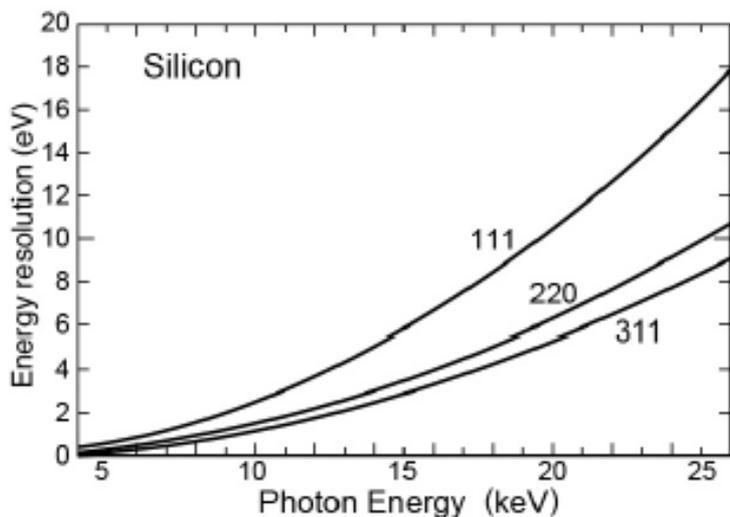
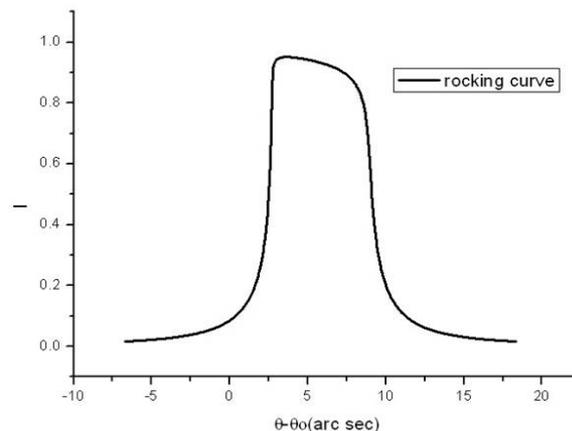
×射线吸收谱学实验  
和数据分折讲习班

武汉·2014

# 单色器：双晶单色器原理



$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

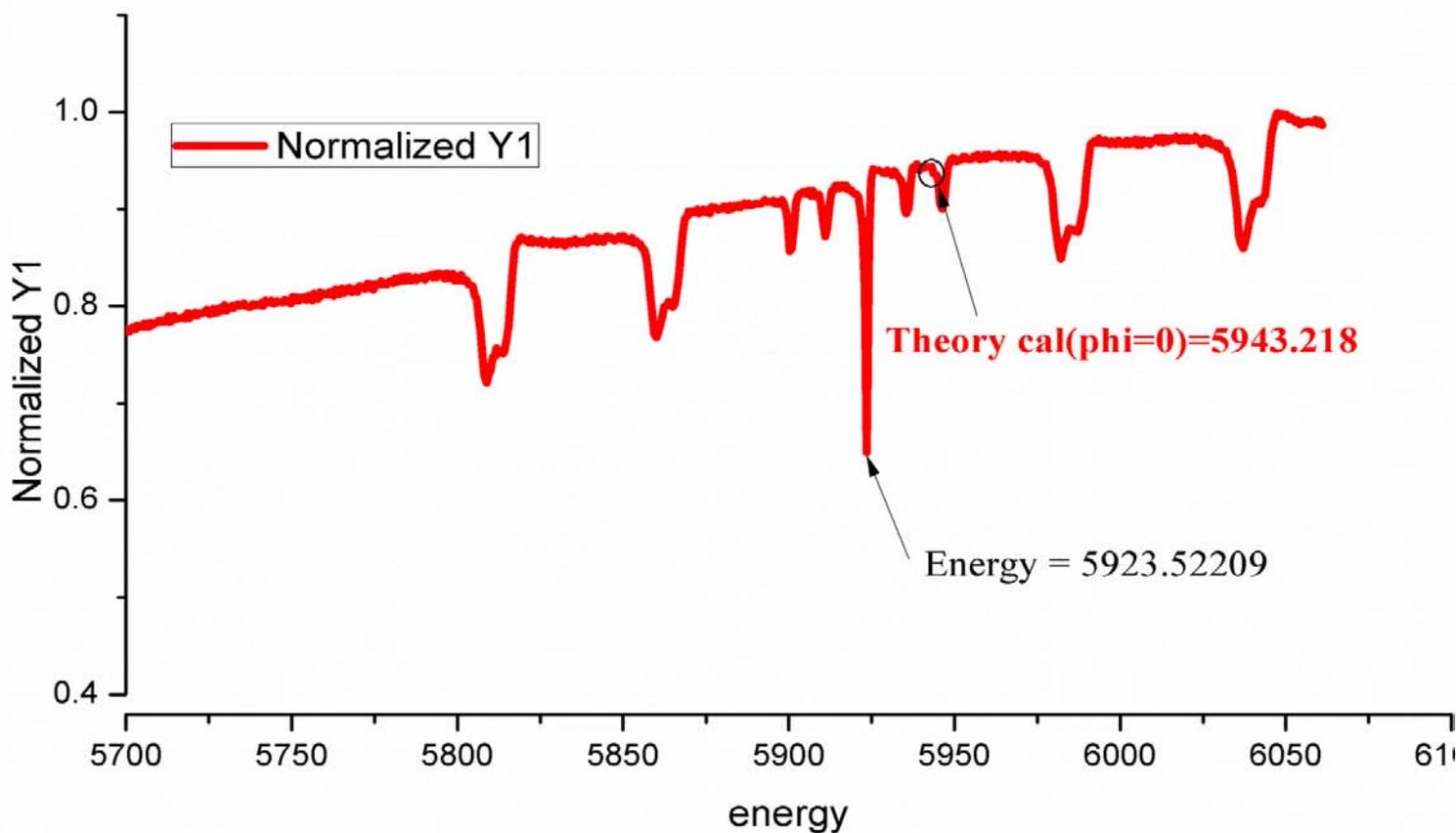


北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

X射线吸收谱学实验  
和数据分折讲习班

武汉·2014

# 单色器：多次衍射造成的GLITCH现象



BSRF 1W1B XAFS 6keV附近双晶单色器造成的glitch

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

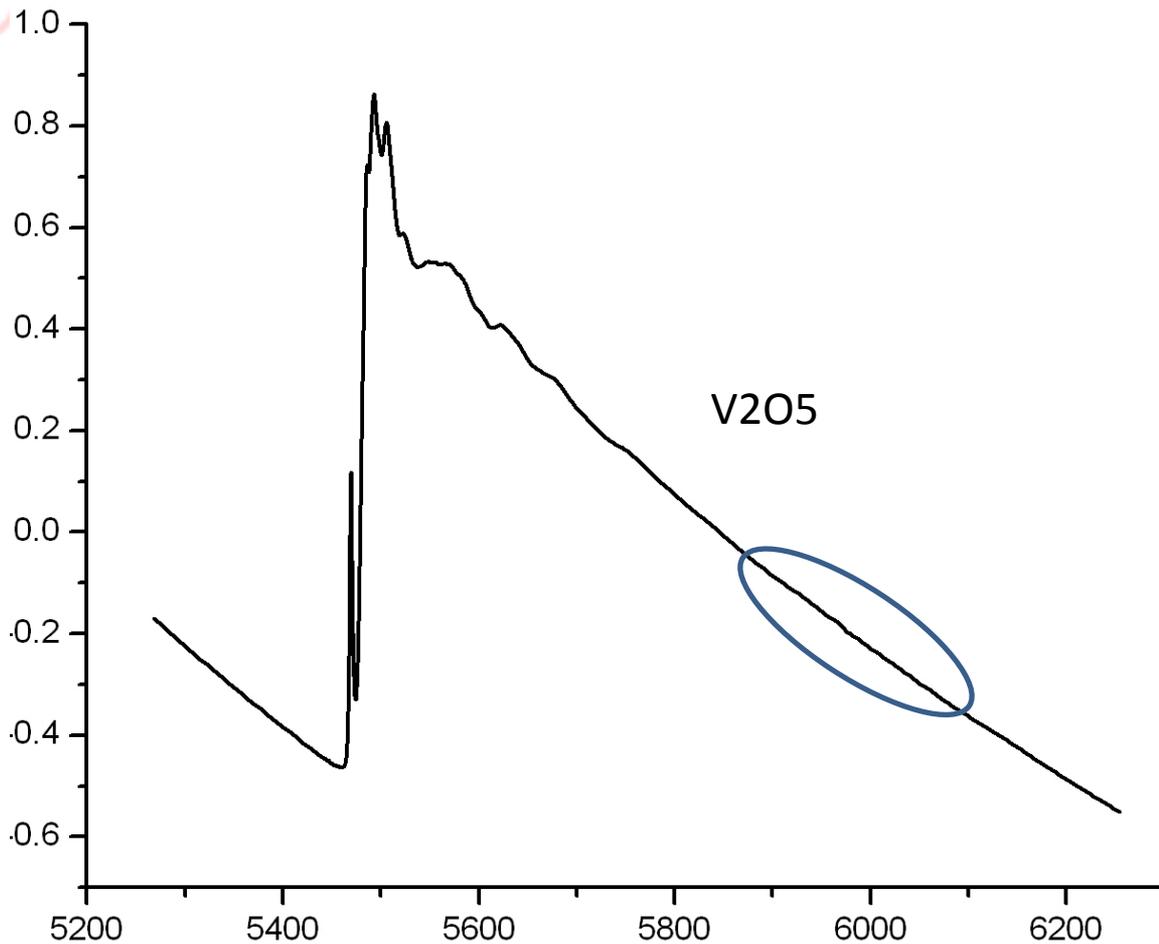
×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# 单色器

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分折讲习班

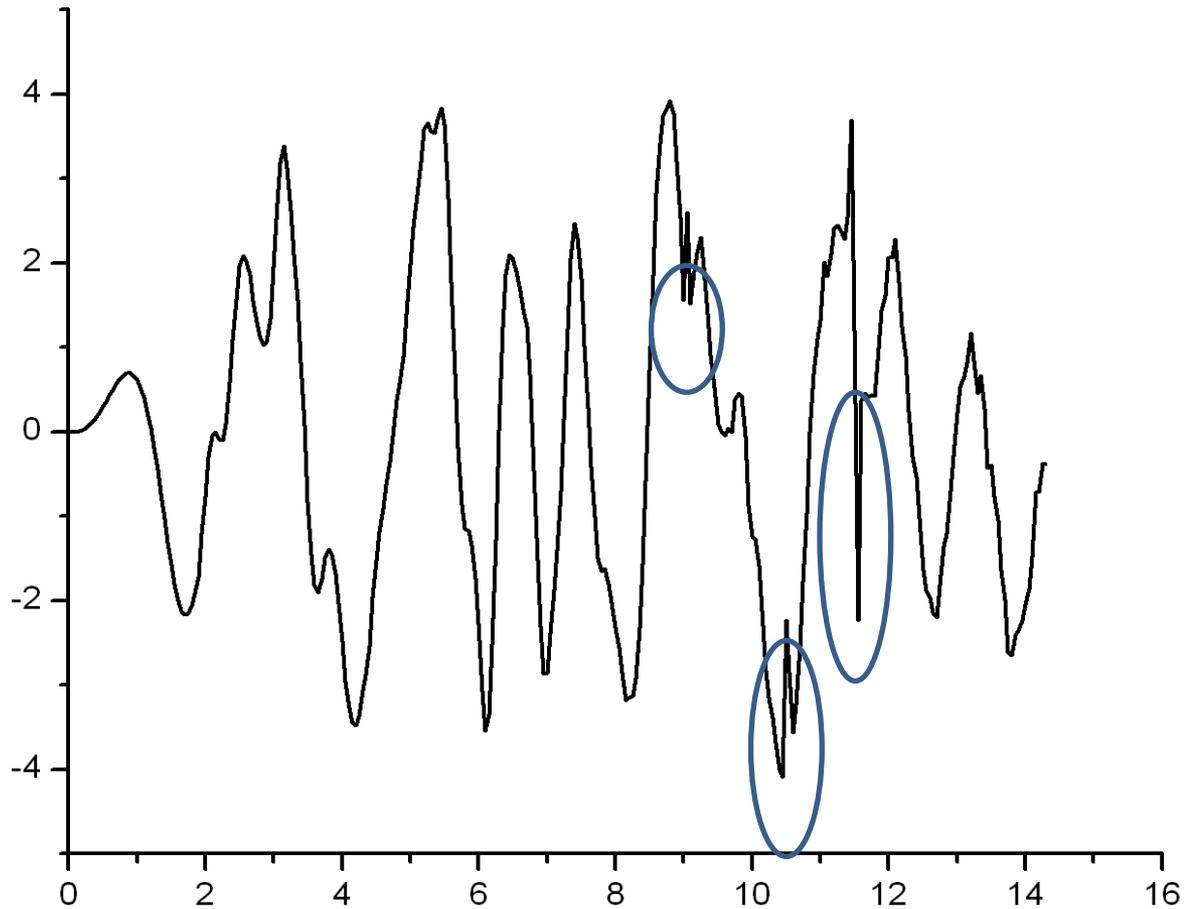


Glitch对V2O5样品造成的影响 (E空间)



# 单色器

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility



Glitch对V2O5样品造成的影响 (K空间)

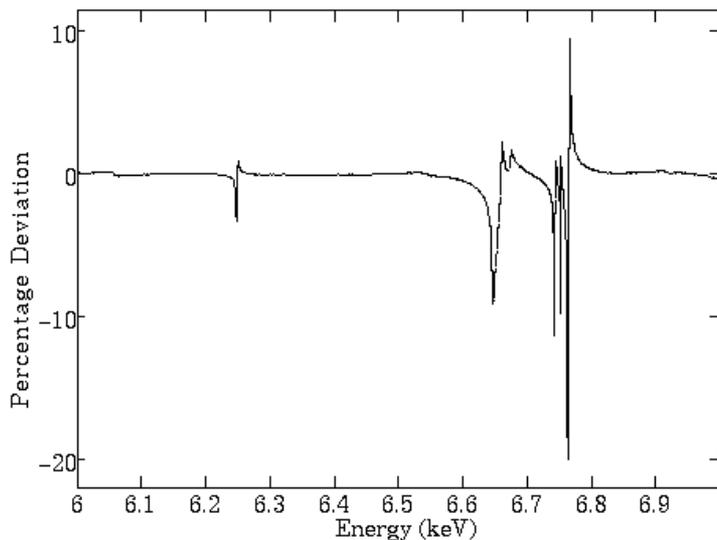
×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

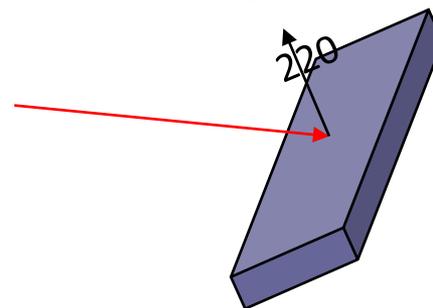
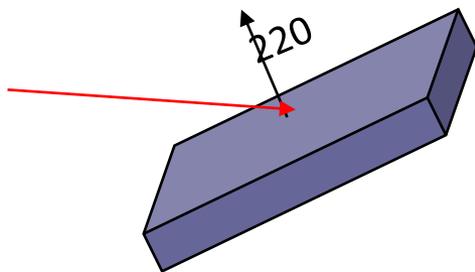
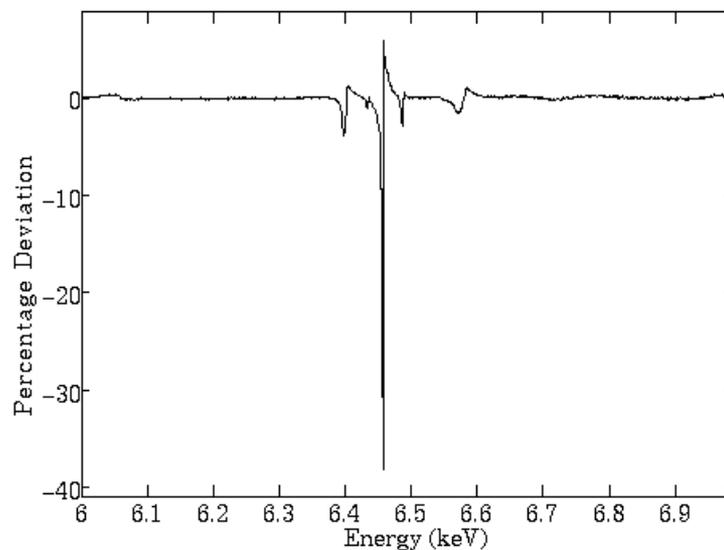
# 单色器

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

Si(220)  $\phi=0^\circ$  6-7 keV



Si(220)  $\phi=90^\circ$  6-7 keV

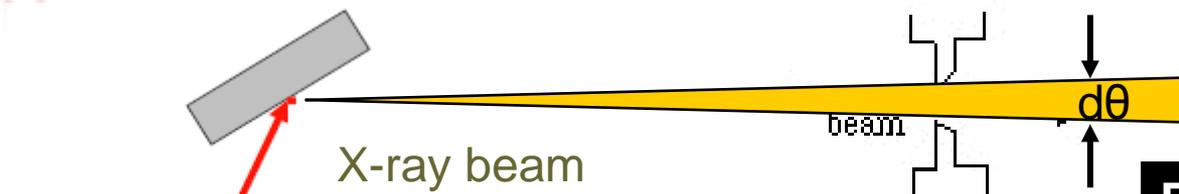


入射光相对Si 220 晶面不同入射角度（保持bragg角度相同时）不同的glitch

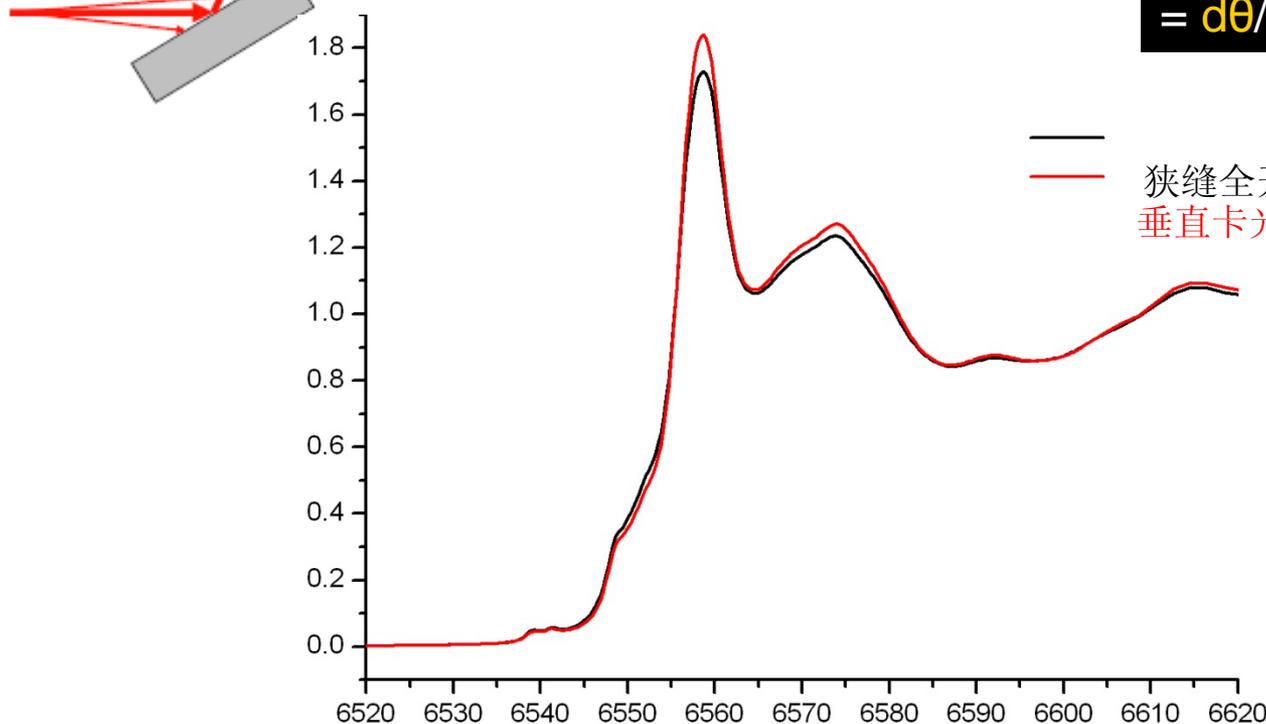
×射线吸收谱学实验  
和数据分折讲习班

武汉·2014

# 狭缝



**E resolution,  $dE/E$**   
**=  $d\theta/\text{Tan}(\theta_{\text{bragg}})$**



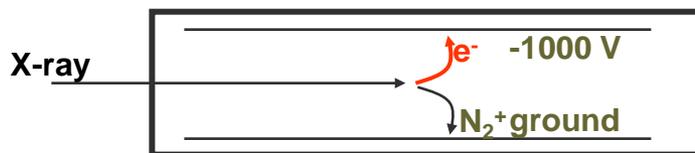
出口狭缝垂直方向卡光，提高能量分辨率对于谱形的影响

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

X射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# 探测器：电离室



$$\text{Flux [phot/sec]} = \frac{I_{\text{absorbed}}[\text{coul/sec}] \times E_{\text{loss}}[\text{eV/e}^-]}{(1 - e^{-\mu \cdot \rho \cdot L(\text{cm})}) \times (1.602 \times 10^{-19}[\text{coul/e}^-]) \times (\text{Energy}[\text{eV}])}$$

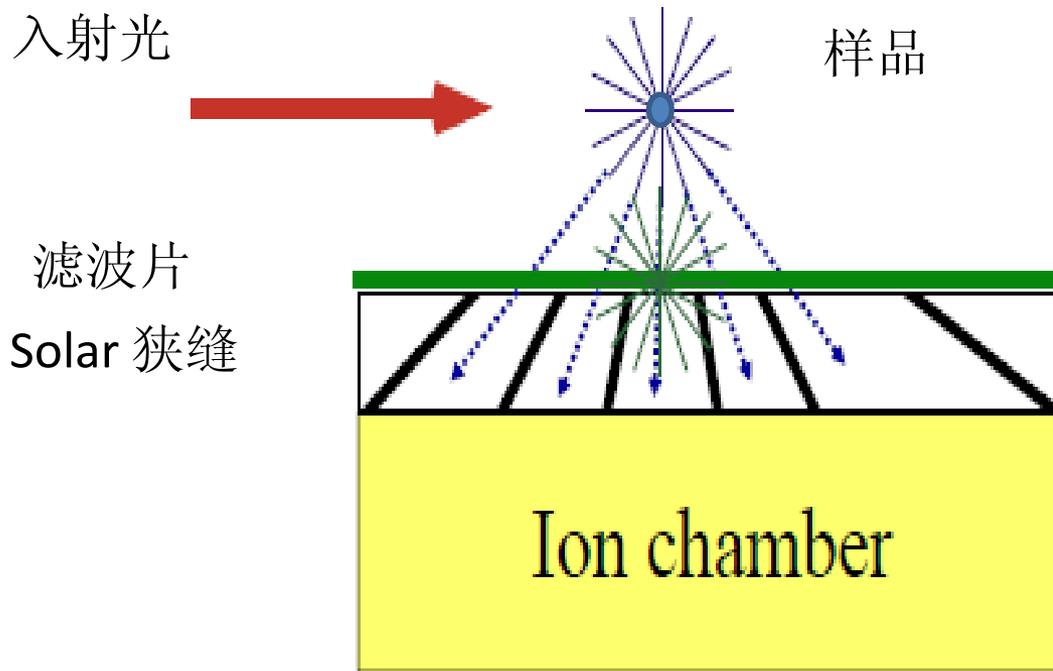
$\mu$  = absorption coefficient,  $\rho$  = density

## ELoss values for various gasses:

- $N_2$ : 34.6 eV/ $e^-$
- Ar: 26.2 eV/ $e^-$
- Air: 22.7 eV/ $e^-$
- He: 41.5 eV/ $e^-$

电离室工作原理：  
X射线激发电离室中的工作气体，  
极板收集电离出的电子后形成电  
流；（电流正比于入射光强）

# 探测器：LYTLE 电离室



LYTLE 探测器的结构原理示意图。

- ◆ 大的接收立体角
- ◆ “Z-1”滤波片，利用吸收边前、后吸收系数的差异
- ◆ solar狭缝，消除滤波片本身发出的二次辐射

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

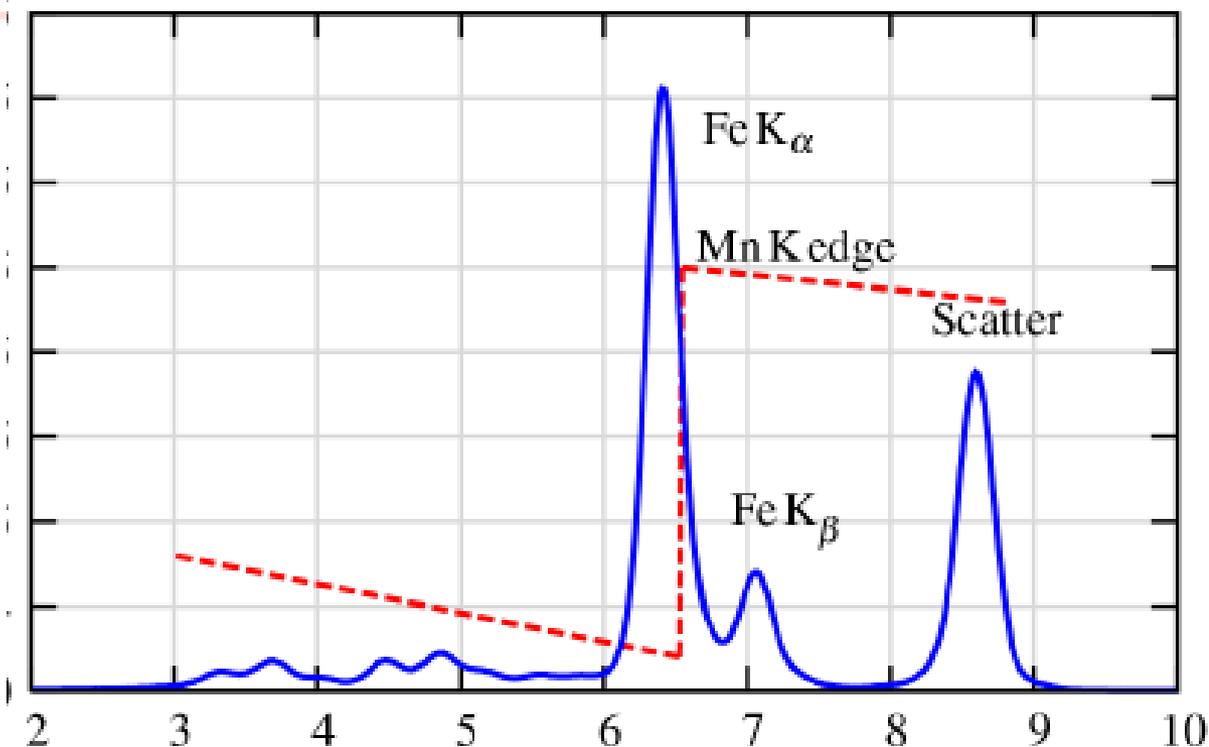
×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# 探测器



北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility



◆ 滤波片的选择是十分关键的。

(使用Hephaestus 查询；其中Ti、Sr对应的滤波片需自备)

滤波片有3、6 两种选择，其中3,6 指的是吸收长度 (X)； $e^{-\mu x}$

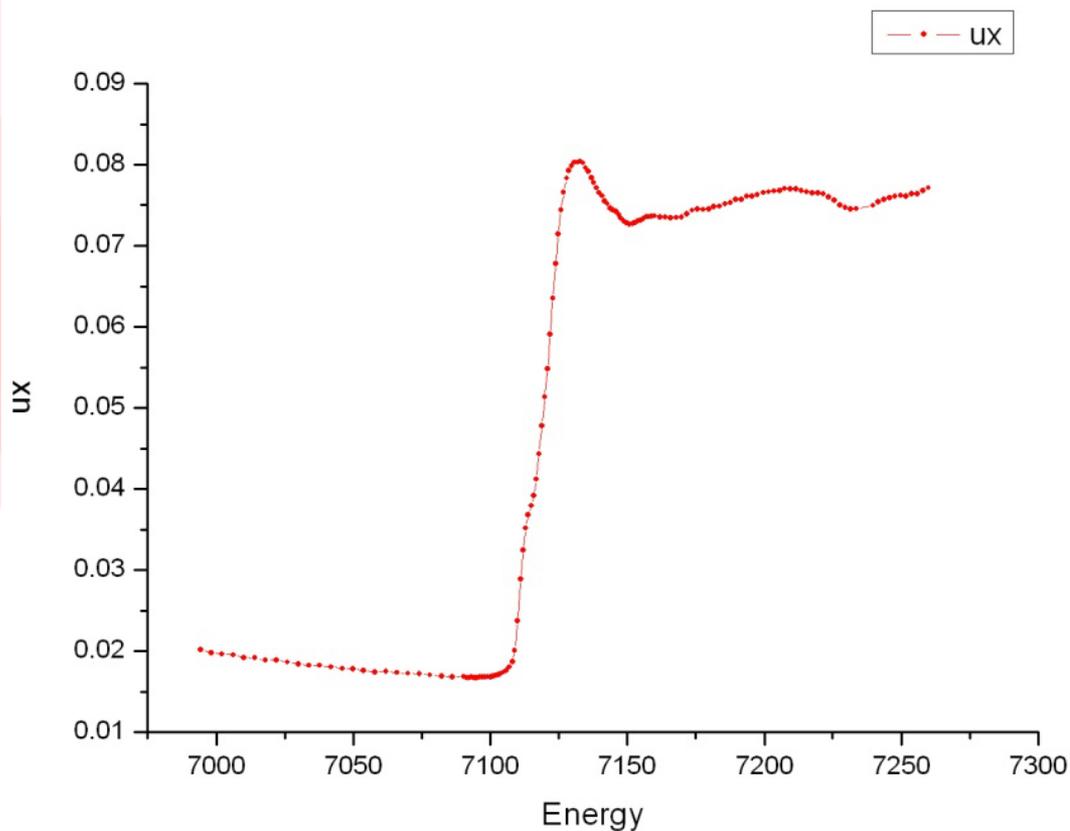
×射线吸收谱学实验  
和数据分折讲习班

武汉·2014



中国科学院高能物理研究所

# 探测器： 半导体阵列探测器



样品是美国国家标准局的产品，  
其中Fe含量（质量比）为13ppm；

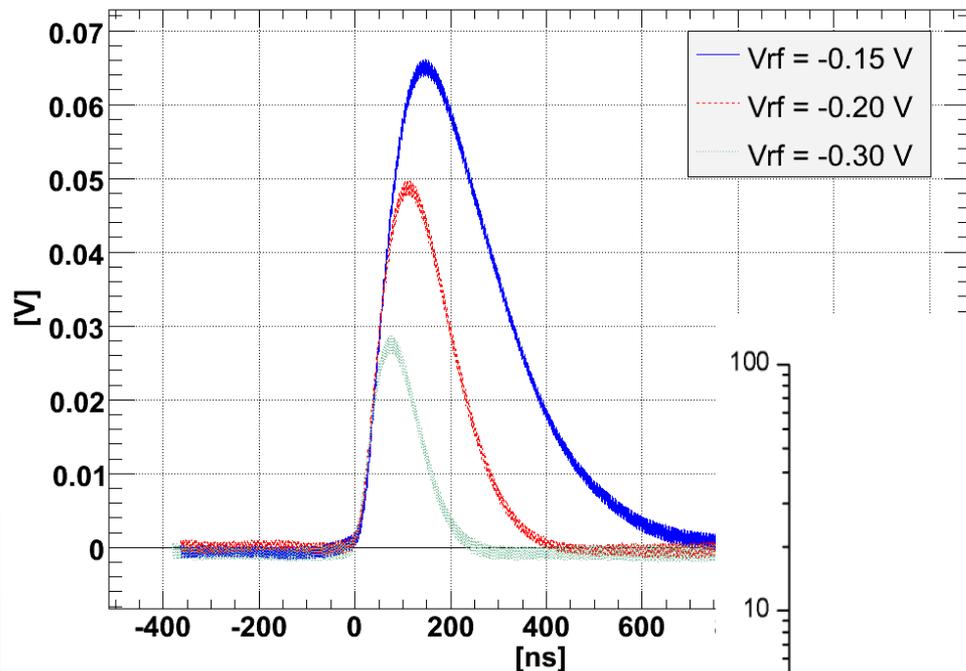


北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

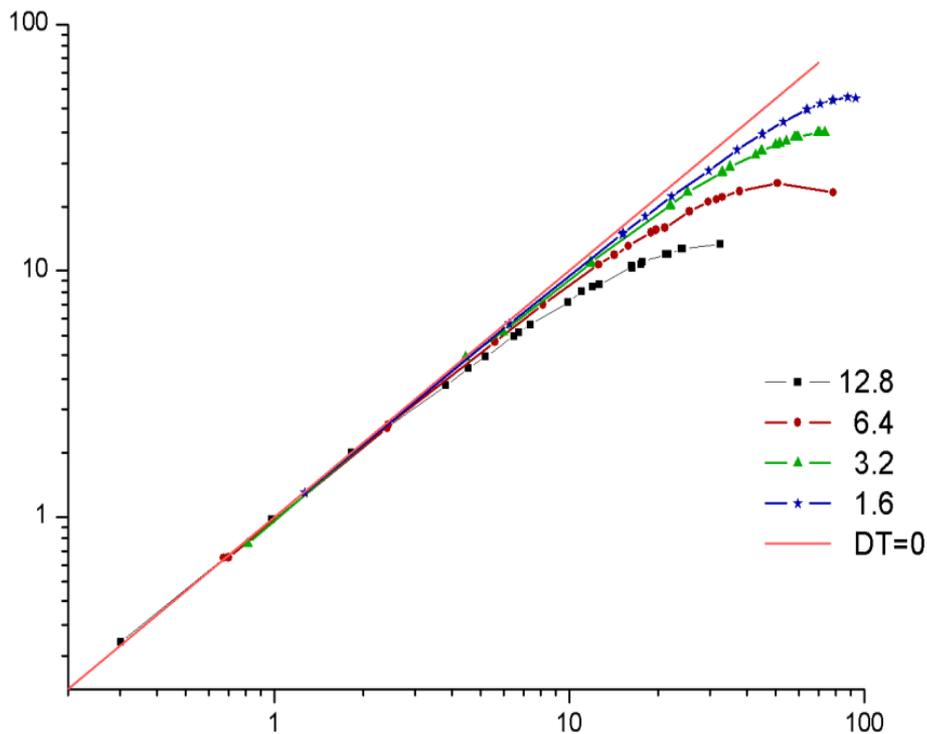
×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# 探测器



左上: 极短时间内(1、2、3)个光子形成的电压脉冲;  
右下: SDD探测器在不同光强下的响应曲线;



系统死时间成因:  
多个光子同时被记录到时,  
无法分辨;  
因此固探以及具有能量分  
辨能力的探测都会有存在  
最大计数的限制;

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

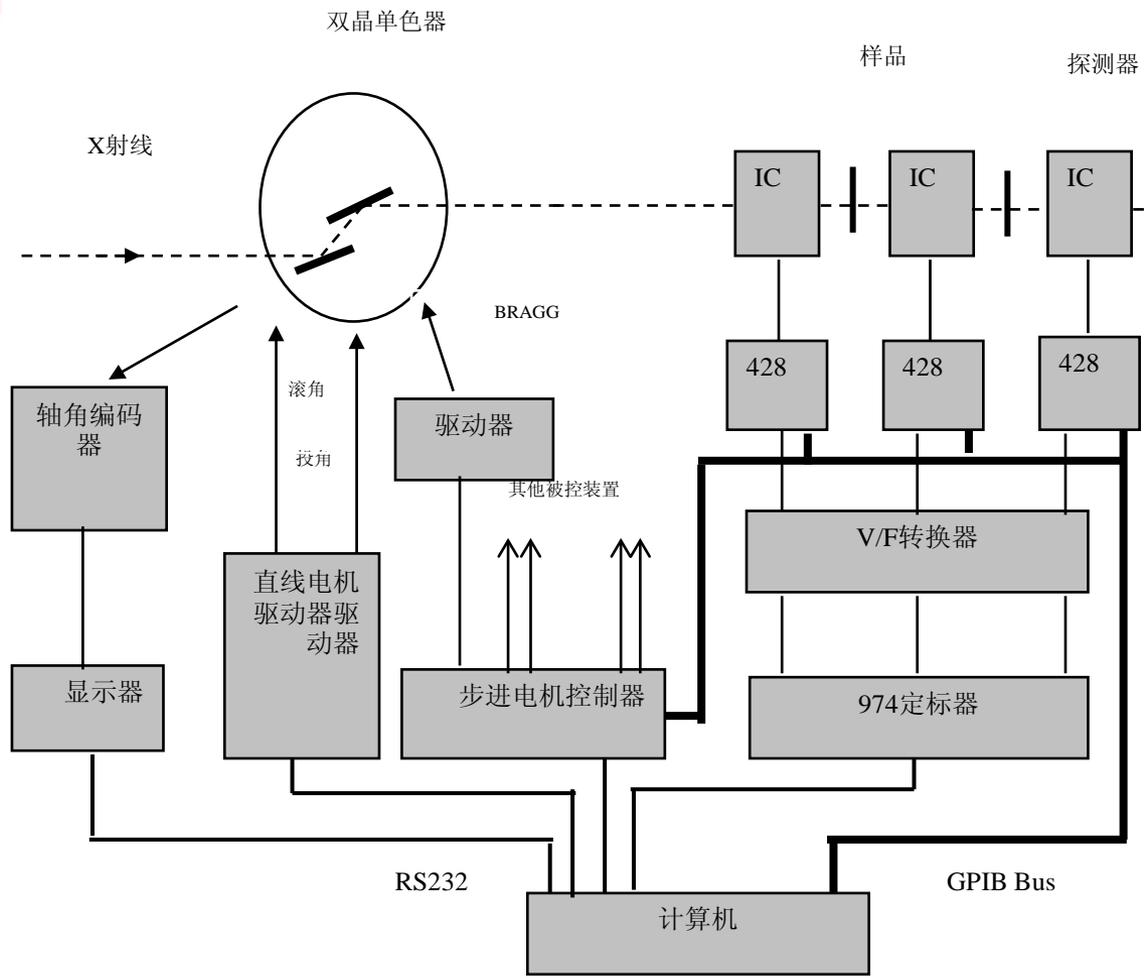
武汉·2014

# 电子学系统

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

X射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014



$$i \propto I$$

$$\downarrow$$

$$V \propto i$$

$$\downarrow$$

$$F \propto V$$

$$\downarrow$$

$$N_i \propto n_i \propto \int_0^t F(t) \cdot dt$$

# 数据采集的两个基本问题

## 测量误差与采样总光子计数:

- XAFS要求测量误差小于 $10^{-3}$ 。不准确的 $\mu(E)$ 可能会对XAFS造成不良影响,甚至彻底破坏精细结构。由于现代电子技术的发展,放大器的测量精度可达 $10^{-11}$  A,而XAFS信号一般在 $10^{-6}$  A至 $10^{-9}$  A之间,因而电子学系统的噪声可以忽略不计。**同步辐射XAFS信号噪声重要来源之一是统计涨落引起的噪声。**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 $\delta = \frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{I \cdot t}}$
- 当确定了测量相对误差要求后,即可得到每次采样总光子计数的值。(对XAFS测量,一个数据点的采样总光子计数**应高于 $10^6$** )。
- 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。

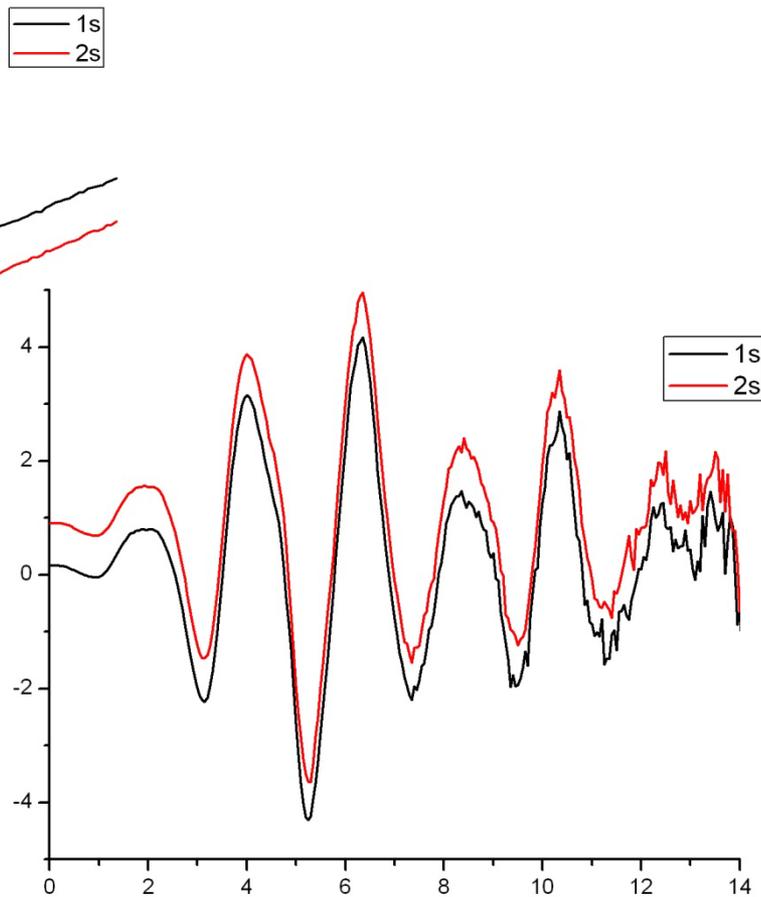
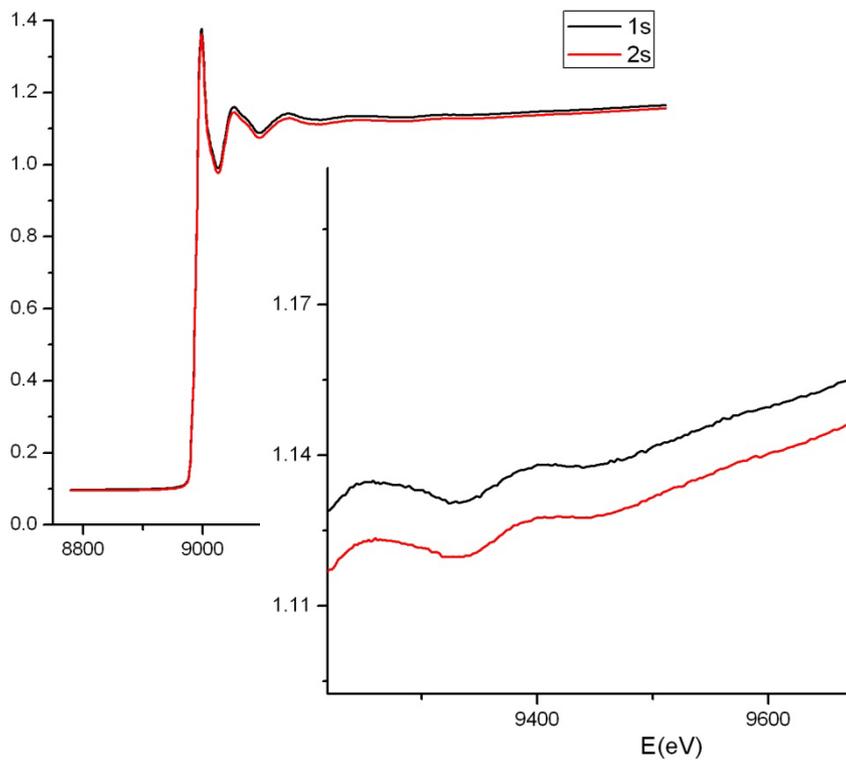
## 信号背底比S/B:

- 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。两者的比例构成了信号背底比S/B。
- 样品信号S/B小则使得XAFS信号幅度与吸收背底信号的涨落误差范围接近,导致XAFS实验数据的信噪比变差。



# 采集时间

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility



不同采样时间对信噪比的影响

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

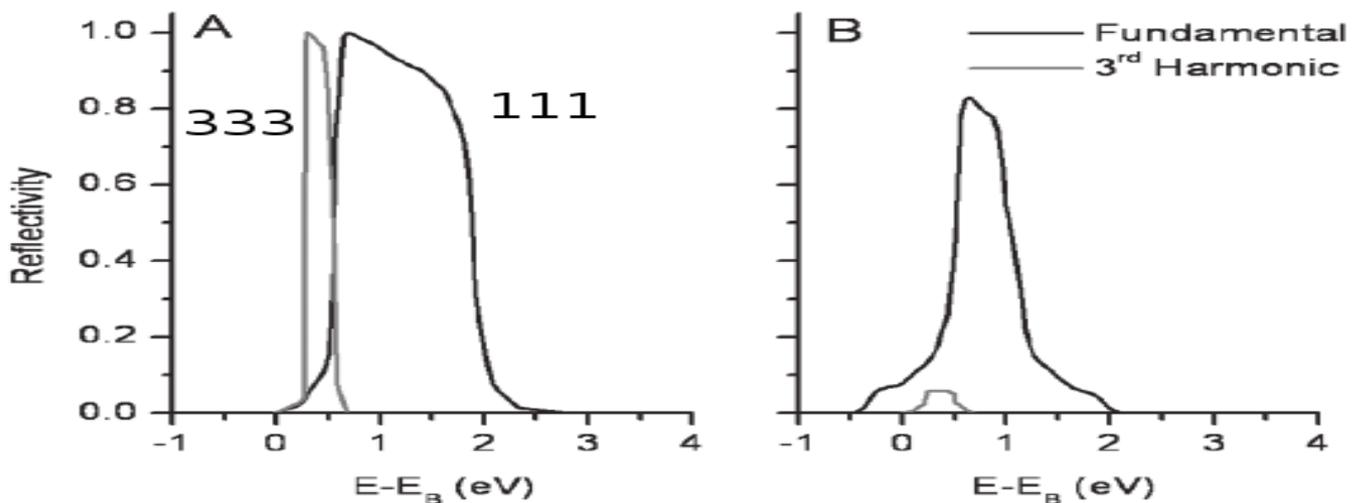


中国科学院高能物理研究所

# XAFS实验注意点

## (1) 高次谐波抑制

- ◆ 产生原因:  $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$   $n=1, 2, 3$
- ◆ 高次谐波抑制方法: 双晶失谐; 谐波抑制镜



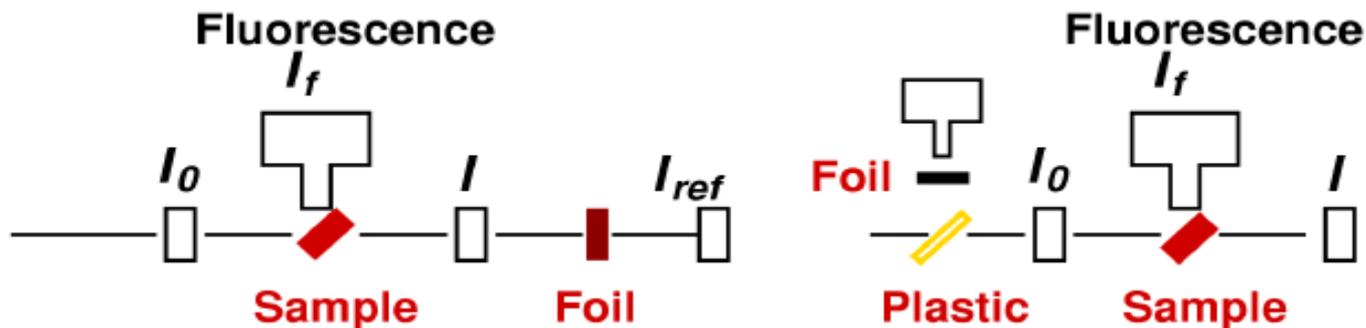
## (2) 电离室工作气体配比

- ◆ 前电离室吸收为15%—25%，采集的数据具有最佳信噪比;
- ◆ 电离室的吸收随X射线能量改变; 为保持前后电离室最佳的吸收比例, 选用不同长度的电离室或改变其工作气体 (使用Hephaestus 查询)

# XAFS实验注意点

## (3) 单色器能量的标定

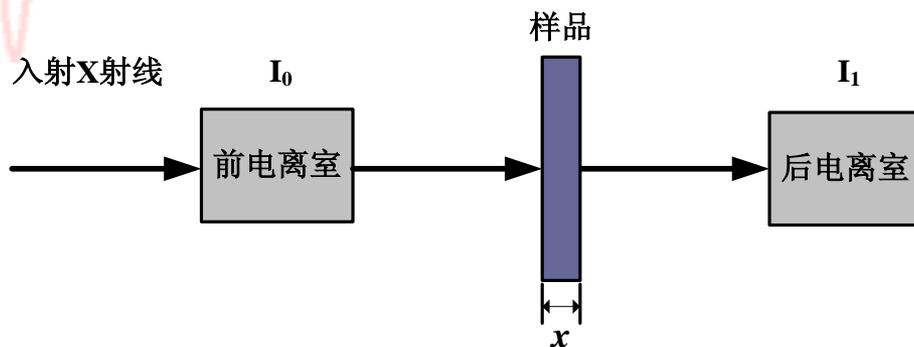
- ◆ 产生原因：机械误差产生能量漂移；
- ◆ 重新标定单色器：在标样金属箔吸收边附近扫描，以吸收边位置定能量。
- ◆ 对于需要进行LCF拟合的样品，建议采用以下同时测量标样的实验模式；



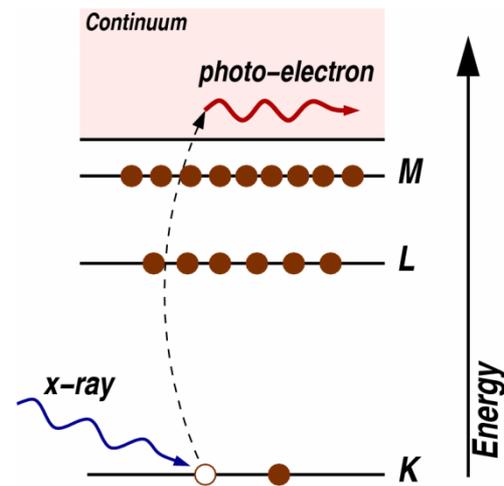
## (4) 采谱参数设定

分段	起始能量(eV)	终止能量(eV)	步长(eV)
边前	$E_0 - 200$	$E_0 - 20$	5.0 - 10
XANES	$E_0 - 20$	$E_0 + 30$	0.25 - 1.5
EXAFS1	$E_0 + 30$	$E_0 + 1000$	$\Delta k$ 小于 0.05

# 透射模式



$$\mu(E)x = \ln(I_0 / I_1)$$



$$\ln\left(\frac{I_{01}}{I_1} + \frac{I_{02}}{I_2}\right) \neq \ln\left(\frac{I_{01}}{I_1}\right) + \ln\left(\frac{I_{02}}{I_2}\right)$$

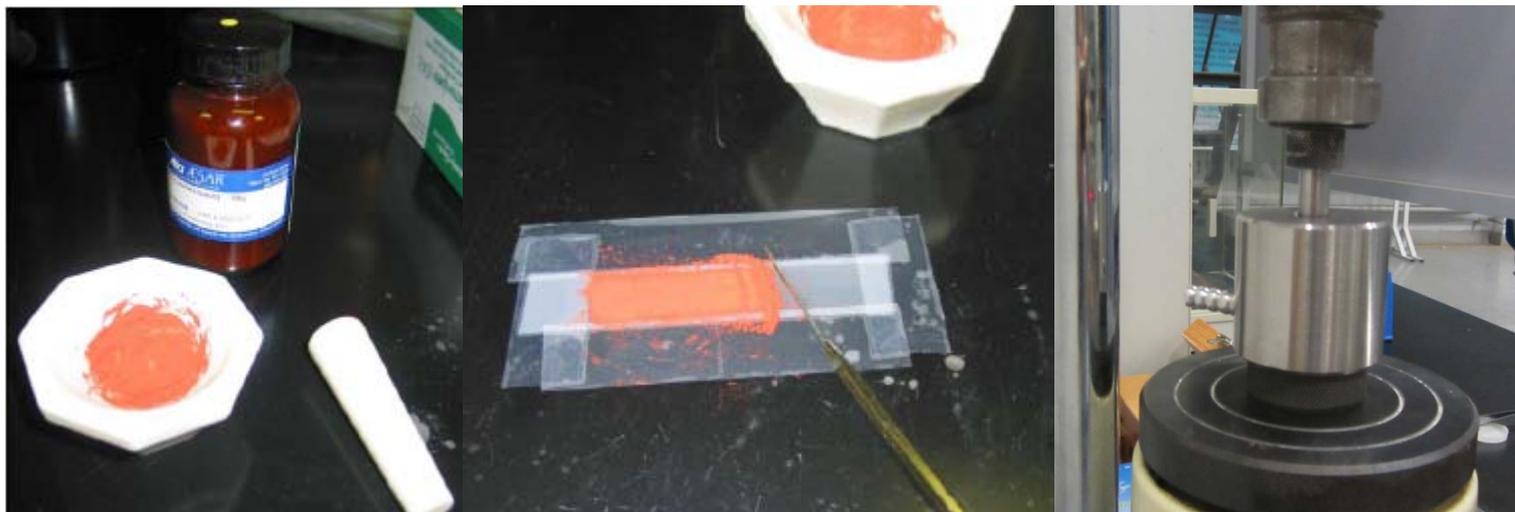
$$\mu_{\text{平均}} \neq \mu_1 + \mu_2$$

由于公式中Ln函数的存在，样品的不均匀会导致吸收谱信号的扭曲；

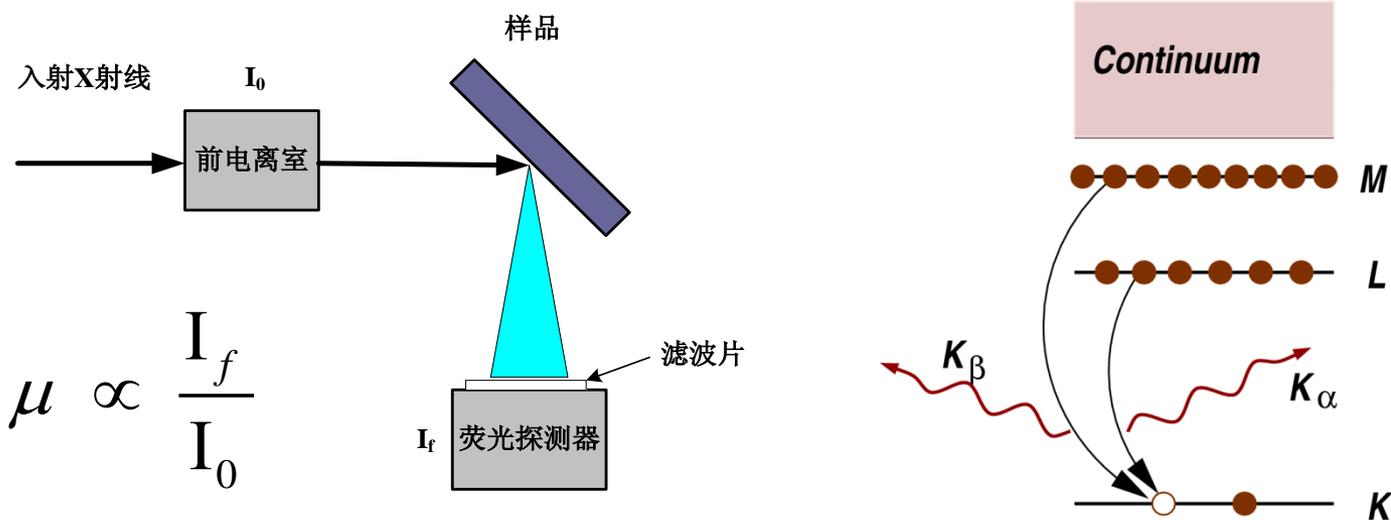
# 透射模式注意点

为达到最佳的信噪比，在进行透射法实验时，对样品的要求：

- **样品浓度**：所含吸收元素百分比  $> 5\%$
- **样品厚度**：满足吸收边跳高  $\Delta\mu(E)t \approx 1$ ;  $\mu(E)t \approx 2$  （优先满足跳高）
- **样品制备**：均质无孔：粉末样品400目（约30um）、涂胶带、压片



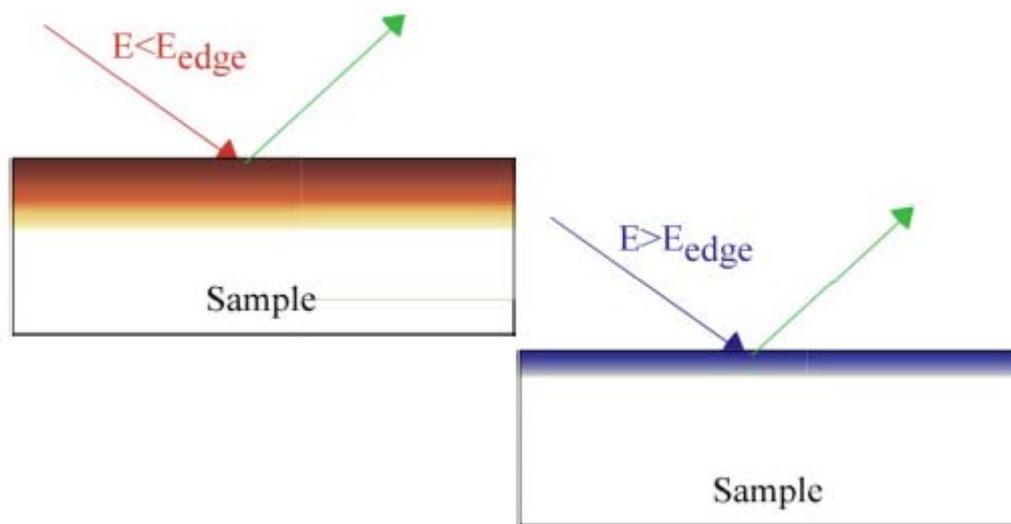
# 荧光模式



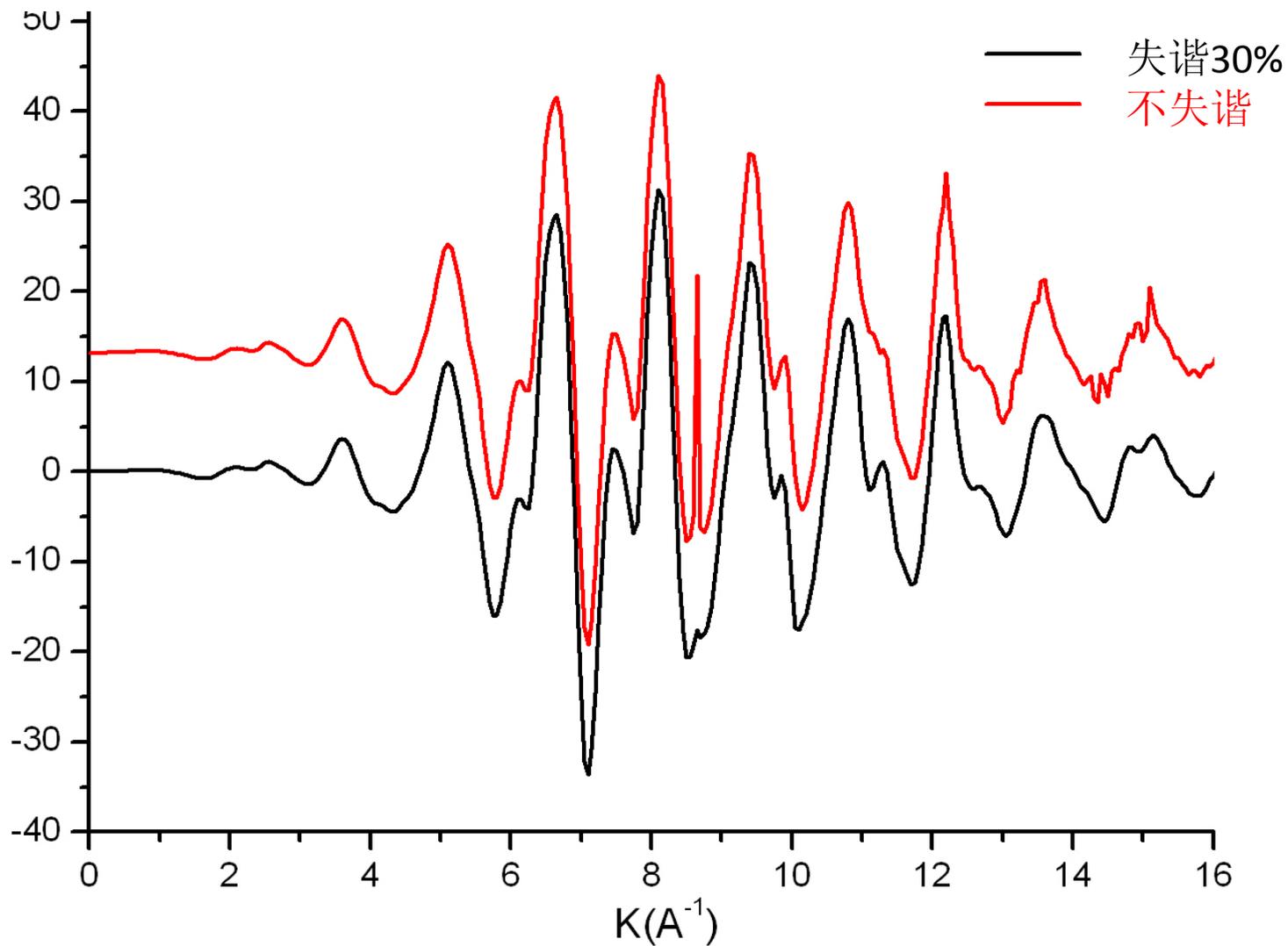
- **样品浓度**：所含吸收元素百分比含量几十ppm至5 %
  - ✓ **Lytle模式**：500 ppm至5 %
  - ✓ **19元固体探测器 (SDD)**：几十ppm至500 ppm
- 有利于**微量元素的探测**，在生命科学、土壤、环境科学和材料科学中具有十分重要的应用，例如掺杂体系，金属蛋白，催化剂上活性中心的研究。

# 荧光模式注意点

- ◆ 前电离室气体配比遵循15-25%吸收原则，调整方法相同；而LYTLE探测器的电离室则充纯氙气。
- ◆ 对样品厚度无特定要求，一般可采样压片制样，块材样品可直接使用。
- ◆ 固体探测器的死时间要保持小于25%，数据处理时需要对各道进行死时间修正；(元素干扰)
- ◆ 自吸收校正



# 一些常见问题



北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

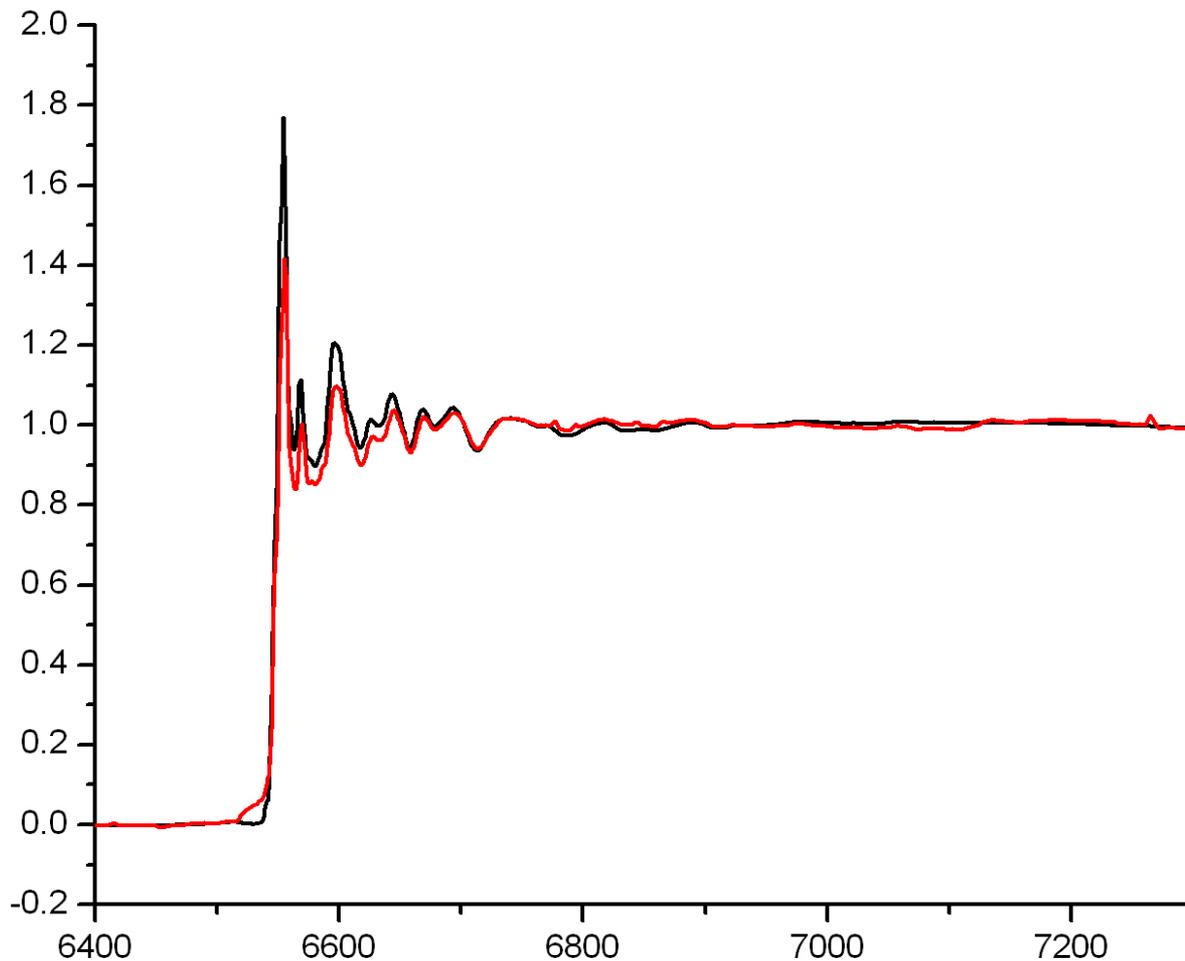
×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# 一些常见问题

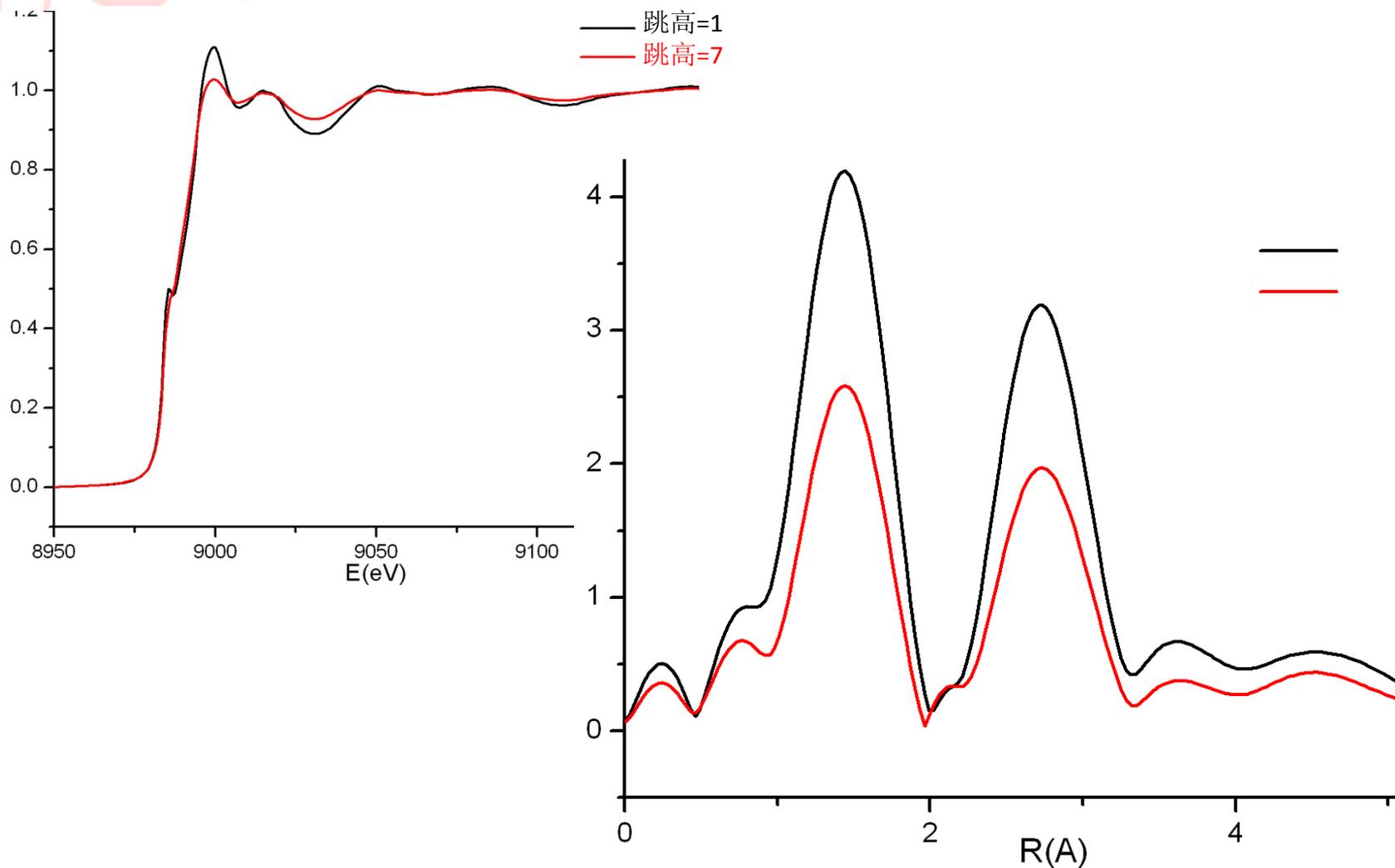
北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班



MnO 样品：红色不均匀，黑色均匀

# 一些常见问题



厚度效应：样品过厚对，信号的影响（对振荡信号的抑制，配位数降低）

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

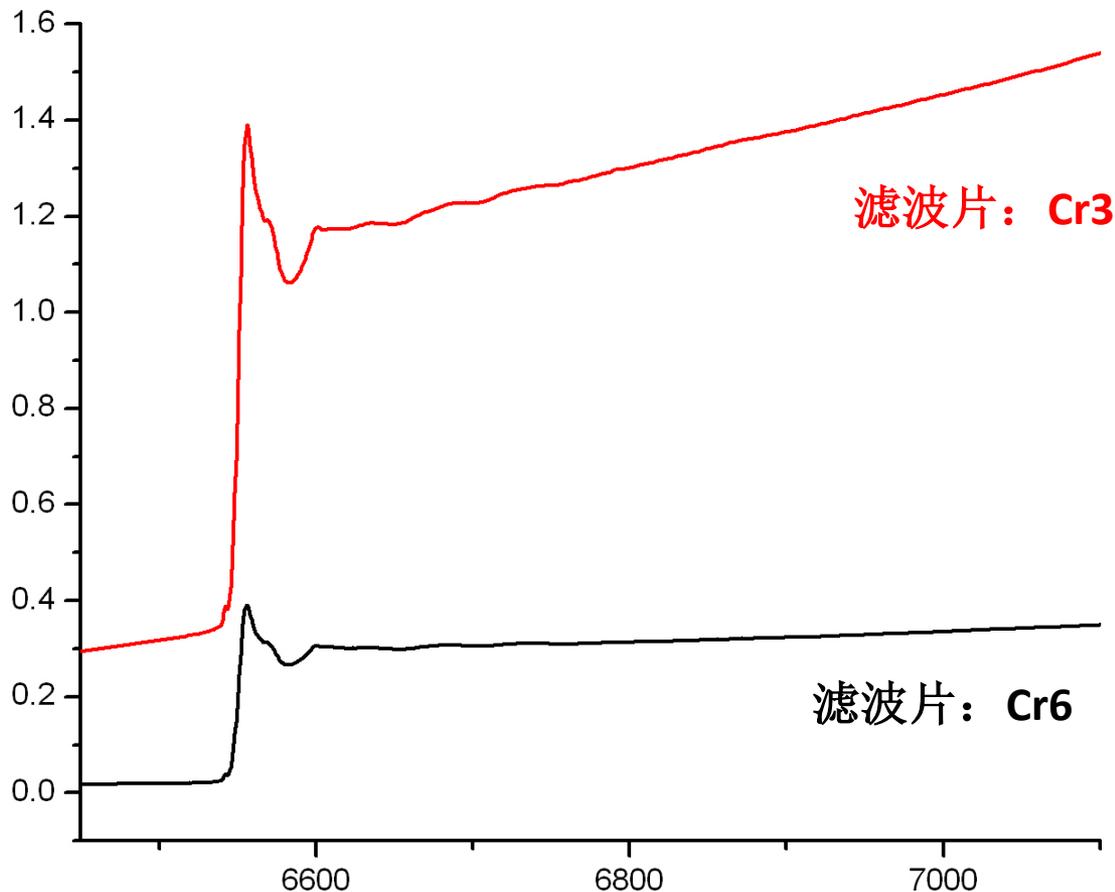
×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# 一些常见问题

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

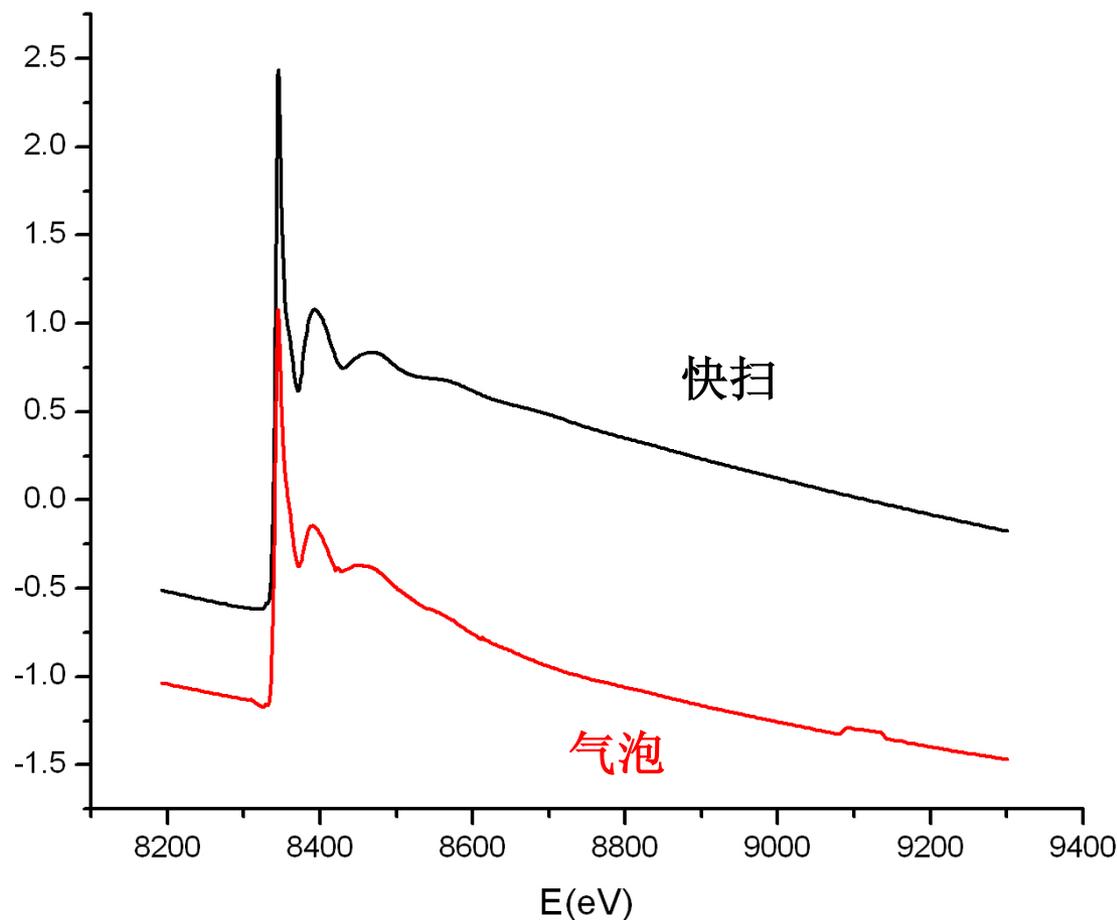
×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班



不同吸收厚度滤波片对谱形产生的影响  
(红色为滤波片对弹性散射收不够, 造成谱线整体上扬的危害)

# 一些常见问题

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

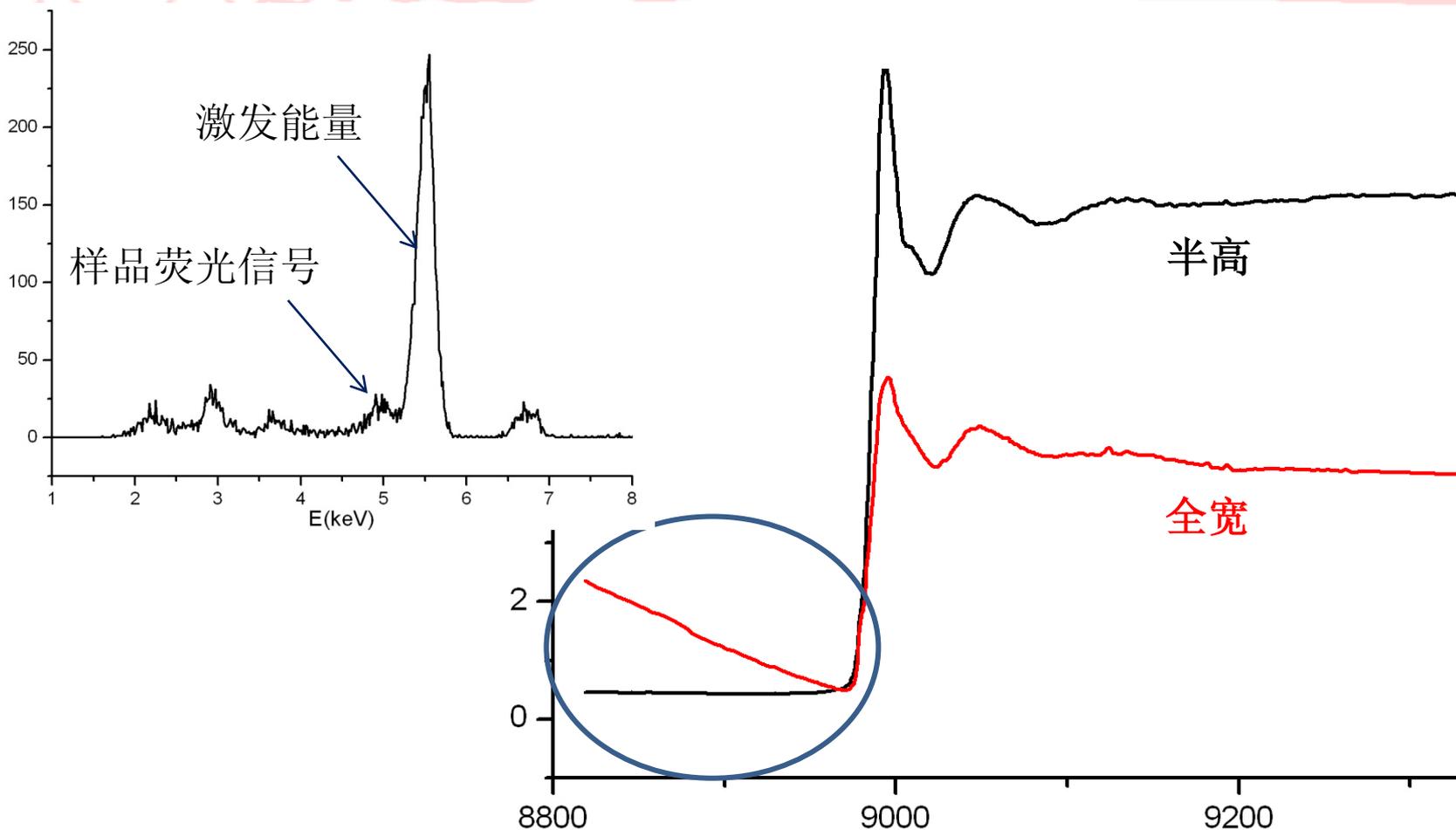


由于高浓度含Cl离子的液体在X光照射下分解，气泡上浮至光路时，谱线异常，通过QXAFS的方式，在极短的时间内测量，可以得到较好的谱线

×射线吸收谱学实验  
和数据分折讲习班

武汉·2014

# 一些常见问题



固探使用时，当选取计数区域过大时，样品荧光信号中还包含激发峰或干扰元素的荧光信号时；

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

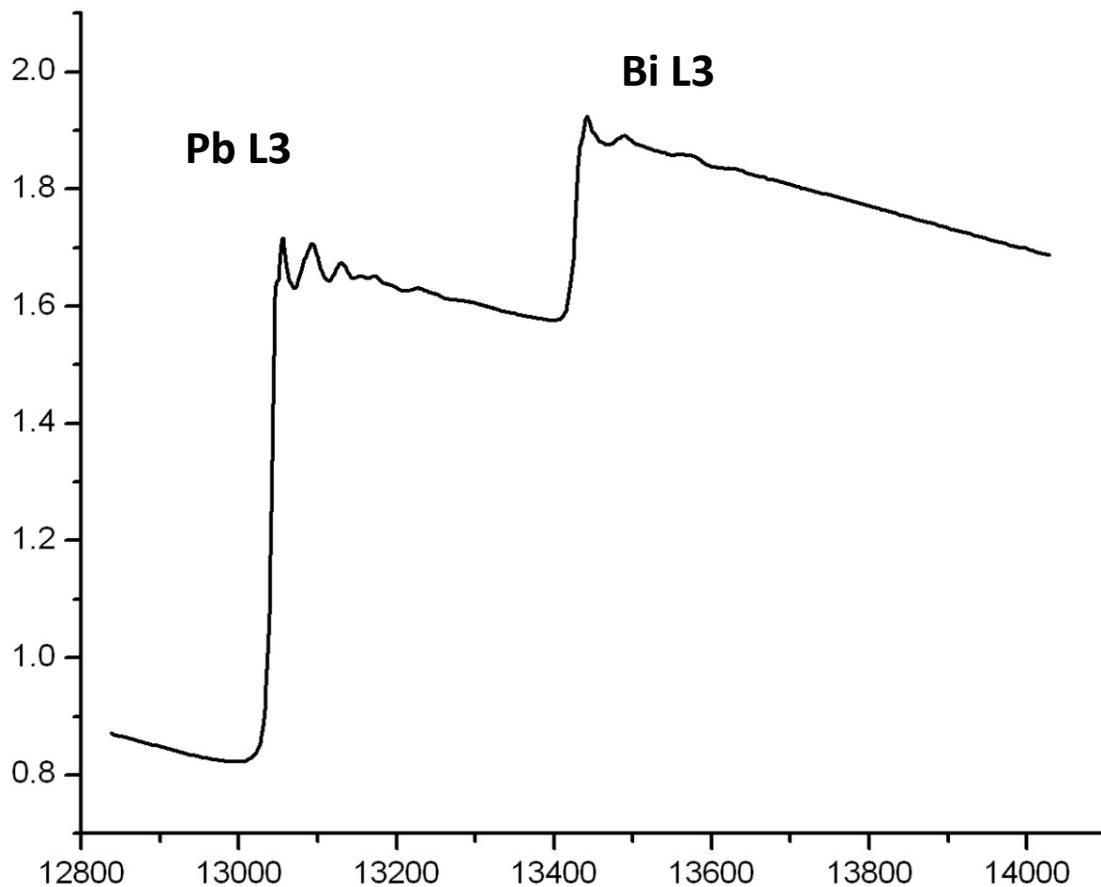
×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# 一些常见问题

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

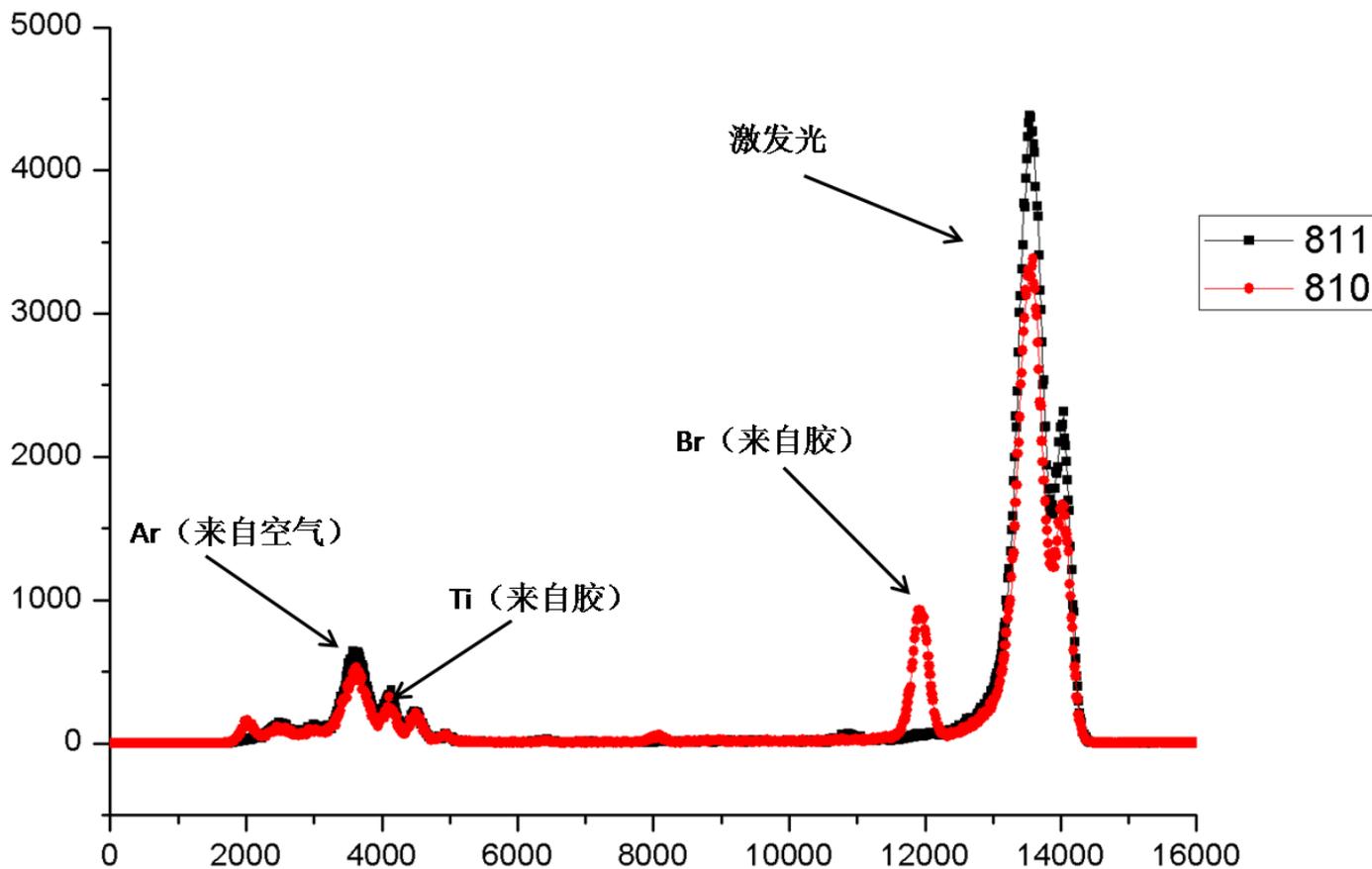


部分元素之间由于吸收边能量接近，会产生互相影响，导致EXAFS信号无法收集到足够的krange;



中国科学院高能物理研究所

# 一些常见问题



例：不同型号的3M胶带中的杂质元素对于部分待测元素存在干扰

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分折讲习班

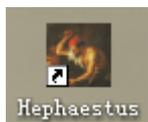
武汉·2014

# 主要内容

- XAFS实验方法基本要素、注意点、常见问题
- Hephaestus、SAMPLEM4M 软件功能简介
- BSRF XAFS实验站介绍（实验技术、性能指标）

# HEPHAESTUS软件简介

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility



Hephaestus Help

Absorption: periodic table of edge and line energies

Periodic table showing elements from H to Lr.

Element data for Promethium (Pm):

Property	Value
Name	Promethium
Number	61
Weight	147 amu
Density	6.762 g/cm <sup>3</sup>

Absorption edges:

Edge	Energy	$\nu$ (ch)
K	45184	22.36
L1	7428	-0.01
<b>L2</b>	<b>7013</b>	<b>4.15</b>
L3	6459	3.57
M1	1650	13.05
M2	1471.4	8.25
M3	1357	9.64
M4	1052	1.78
M5	1027	1.02
N1	331	9.65
N2	242	-1.52
N3	242	-1.52
N4	120	1.29
N5	120	1.29
N6	4	-0.17
N7	4	-0.17
O1	38	0.10
O2	22	0.10
O3	22	0.10
O4		
O5		

Fluorescence lines:

Line	Transition	Energy	Strength
Ka1	K-L3	38725	0.5196
Ka2	K-L2	38171	0.2861
Ka3	K-L1	37756	0.0001
Kb1	K-M3	43827	0.0978
Kb2	K-M2, 3	44942	0.0439
Kb3	K-M2	43712.6	0.0506
Kb4	K-M4, 5	45064	0.0004
Kb5	K-M4, 5	44132	0.0015
La1	L3-M5	5432	0.7482
La2	L3-M4	5407	0.0833
Lb1	L2-M4	5961	0.8433
Lb2	L3-M4, 5	6339	0.1588
Lb3	L1-M2	6071	0.4899
Lb4	L1-M2	5956.6	0.2919
Lb5	L3-O4, 5		
Lb6	L3-N1	6128	0.0066
Lg1	L2-M4	6893	0.1361
Lg2	L1-M2	7186	0.0919
Lg3	L1-M3	7186	0.1264
Lg6	L2-O4		
Ll	L3-M1	4809	0.0031

Filter: Cr

Plot filter

Pm L2 edge: 7013.0 eV = 1.76792 Angstrom ..... core-hole lifetime: 4.15 eV ~ 1.51 fs

Demeter软件包中与XAFS相关可能用到的各种数据库的一个软件;

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014