

同步辐射表征技术

主要内容

1. 硬X射线吸收谱技术
2. 软X射线吸收谱技术

硬X射线吸收精细谱 (XAFS) 实验方法

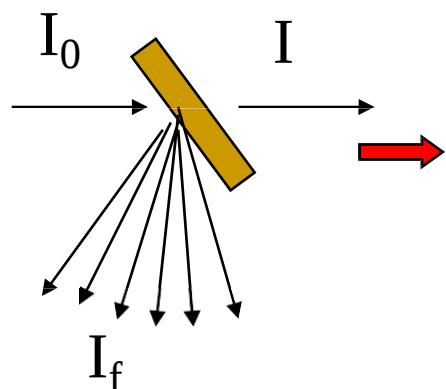
目录

- 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

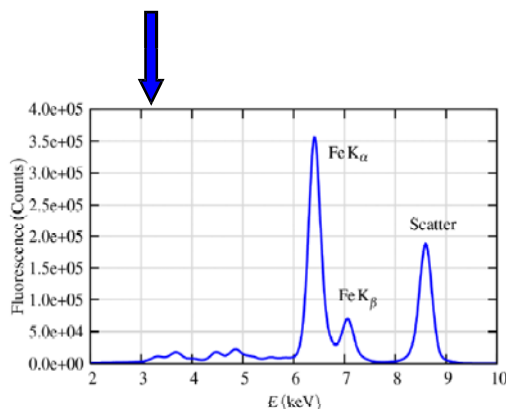


$$I = I_0 e^{-\mu(E)t}$$
$$\mu(E)t = -\ln(I/I_0)$$

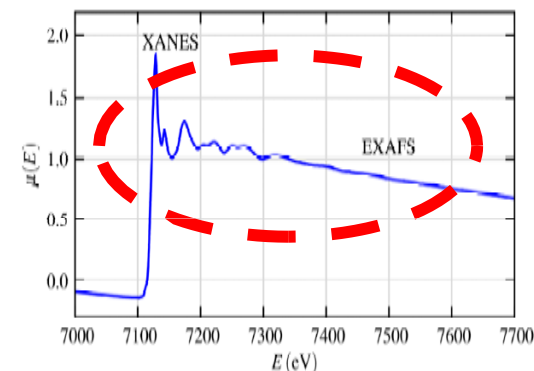
单能X射线在激发元素吸收边附件扫描，同时采集 I_0 , I or I_f ，即获得了谱

$(E) - - E$

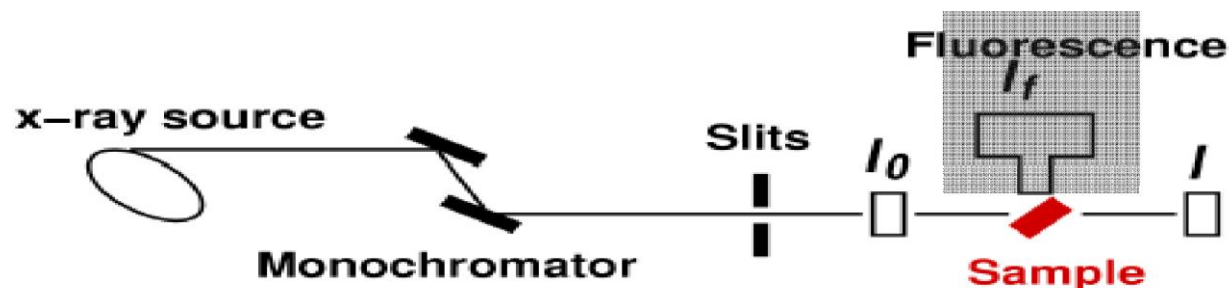
荧光方法



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



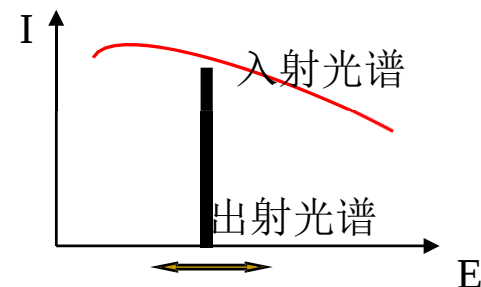
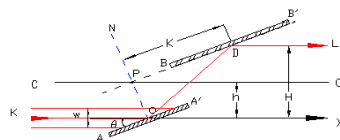
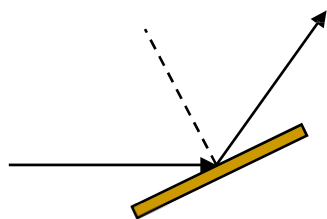
透射实验系统—透射XAFS实验



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

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

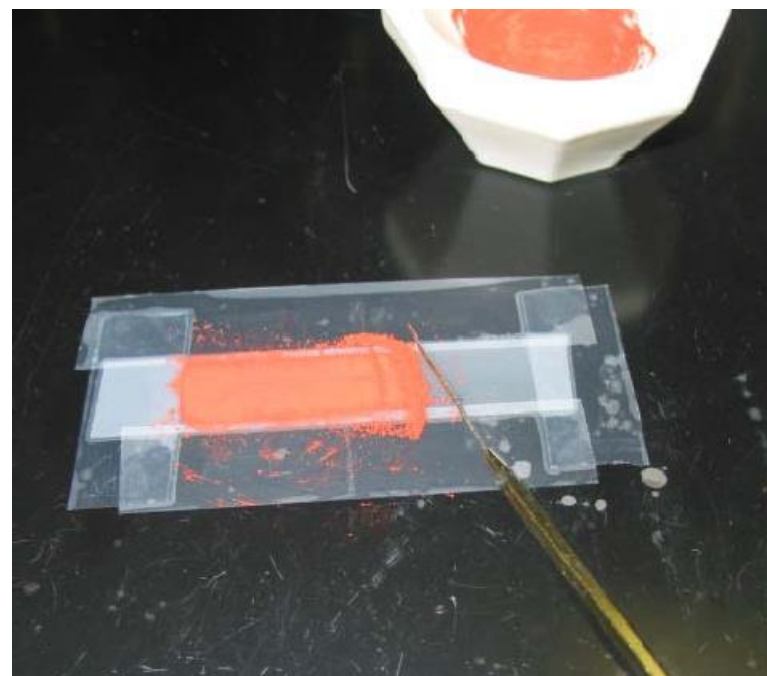


透射实验样品制备

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。

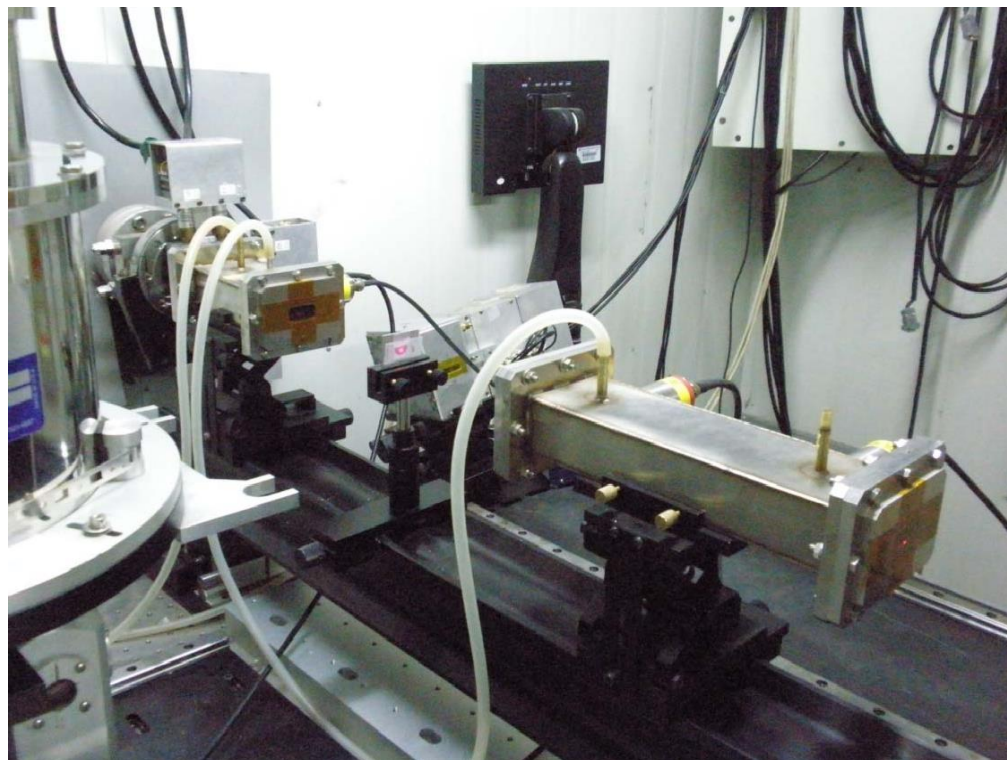
其他制样方法：

- 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。



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

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 Å ⁻¹

指定待测元素

设定扫描分段数

指定实验模式

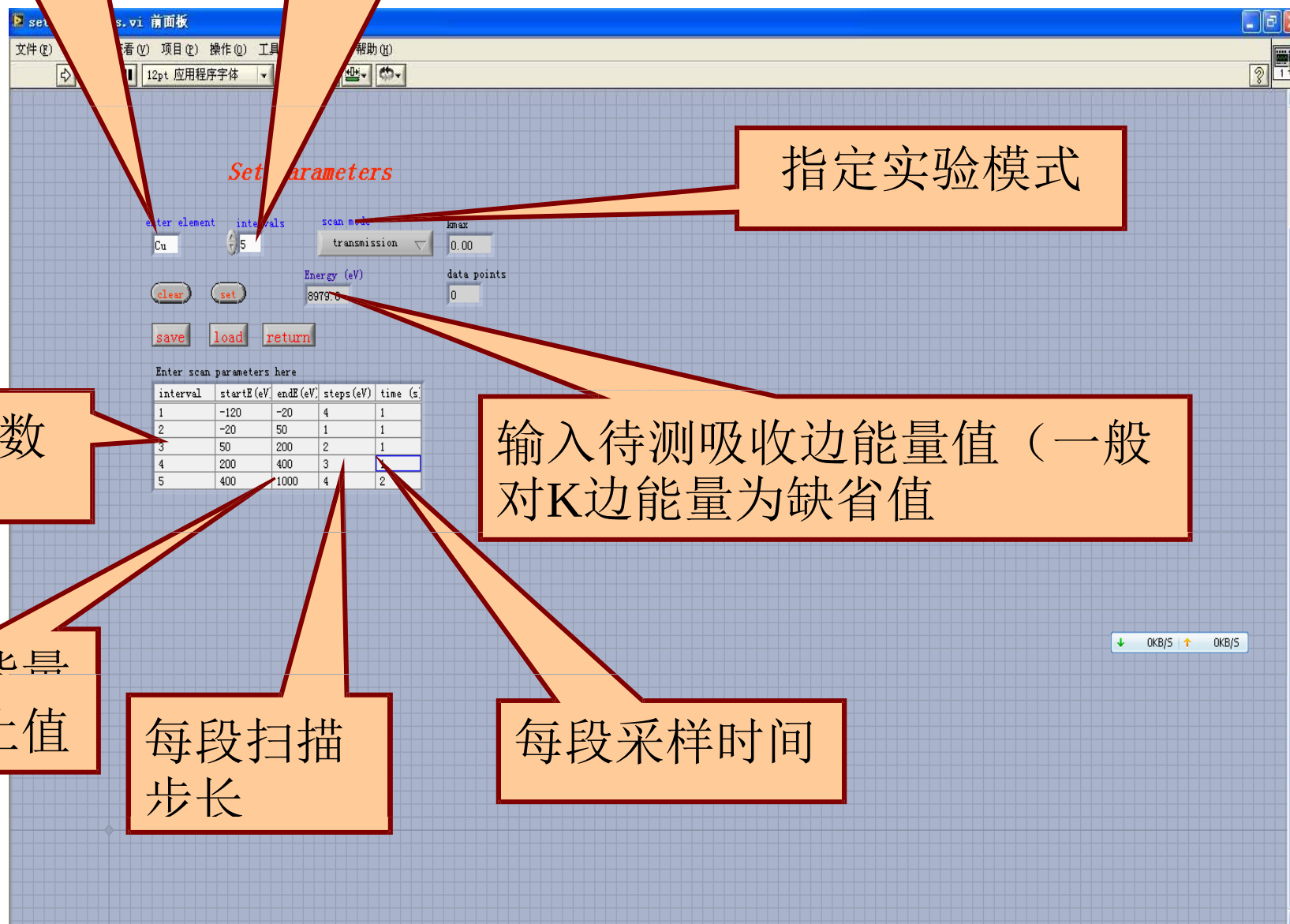
分段参数
列表

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

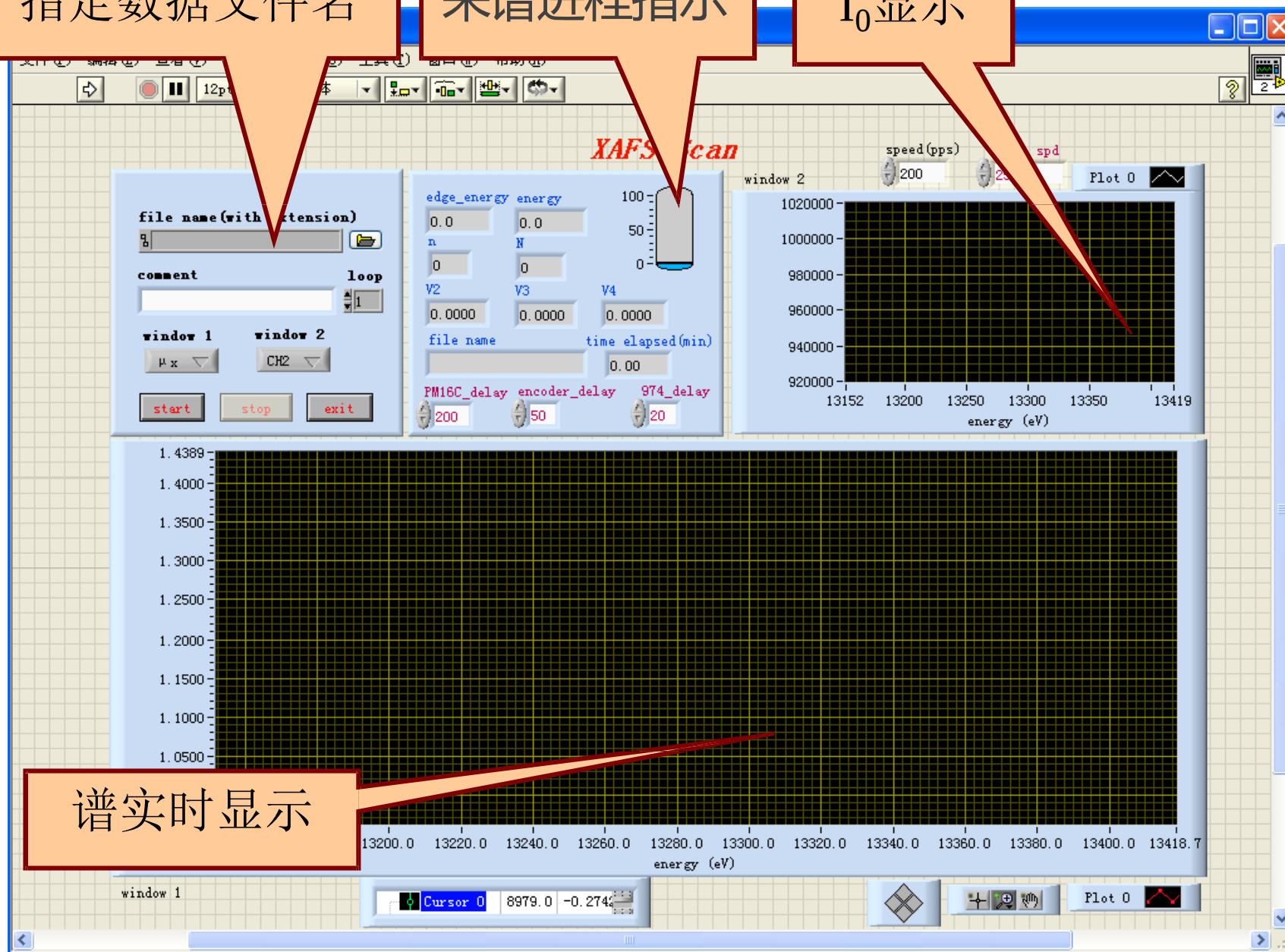
每段采样时间



指定数据文件名

采谱进程指示

I_0 显示



谱实时显示

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：

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

- ◆ 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。

信噪比及探测灵敏度

2) 信号背底比S/B

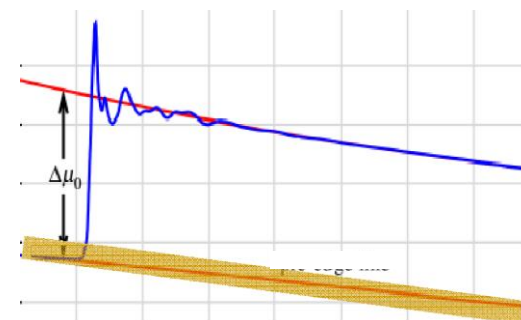
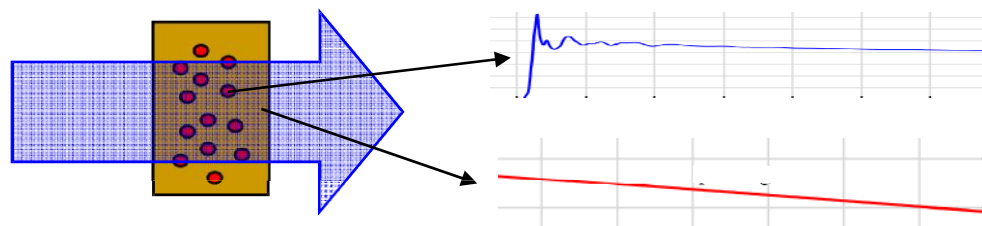
- ◆ S/B也是影响XAFS数据的S/N的重要因素。

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

S—信号，B—背底（包括散射及其他被激发元素的应该信号）

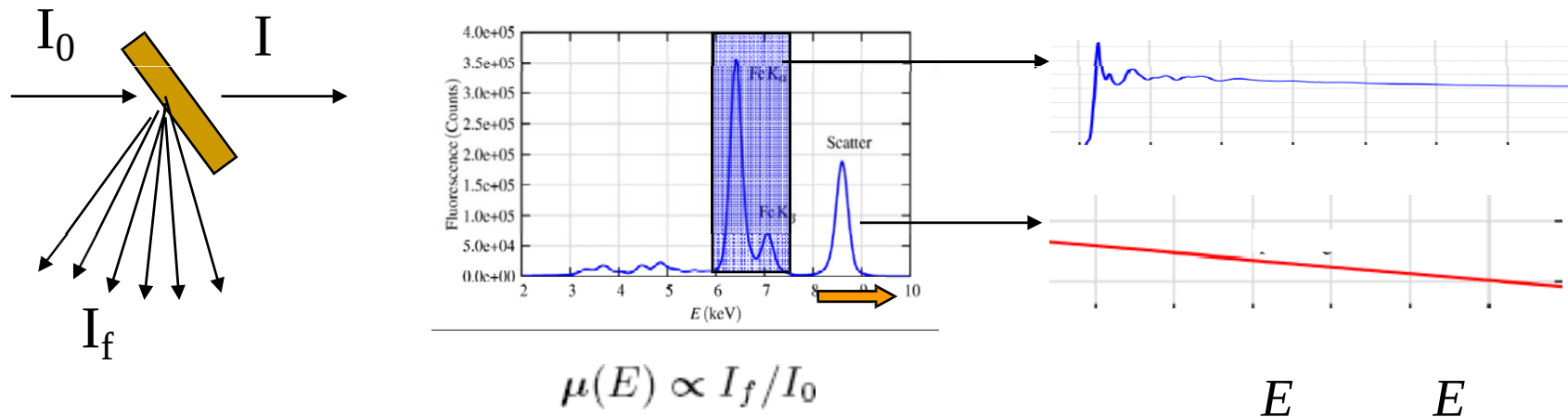
- ◆ 透射XAFS谱是由待测元素的XAFS信号及样品中其他元素贡献的吸收背底信号叠加构成。样品中待测元素含量越高，XAFS信号就越强。对于待测元素高含量的样品，XAFS信号幅度远大于吸收背底信号的影响，则采集的XAFS的实验原始谱就有高信噪比，谱的质量就好。
- ◆ 增大N（一次采样总光子计数），不能提高S/B
- ◆ 根据经验，透射XAFS实验样品中感兴趣元素含量应在10%以上

X-ray

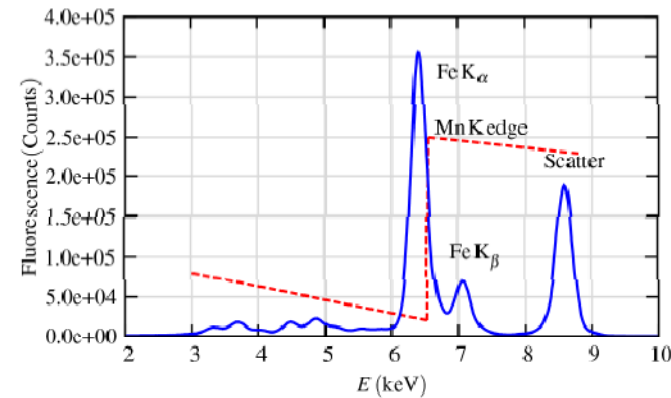
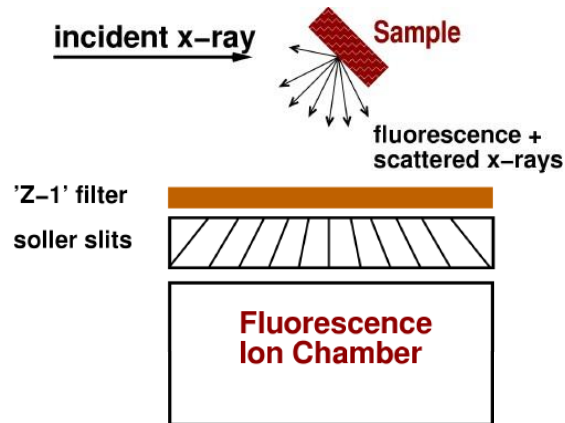


荧光XAFS原理及优势

- 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。



LYTLE探测器的原理及使用

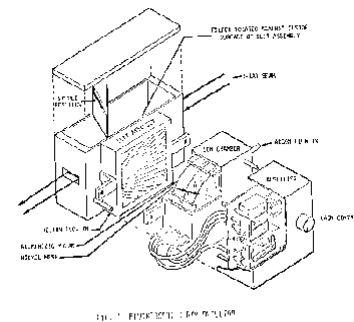
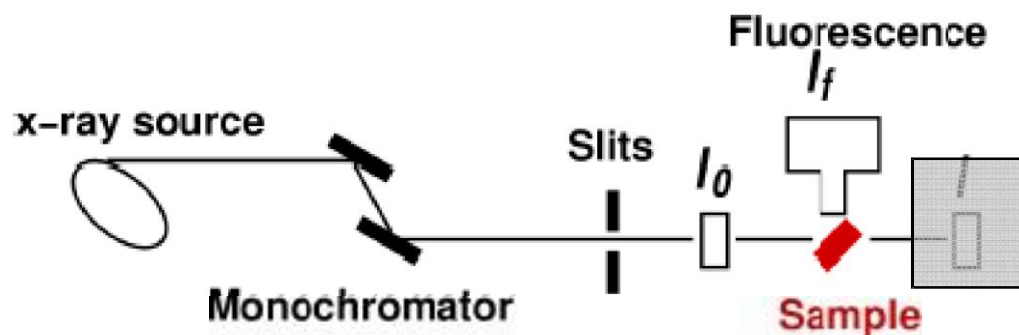


- 滤波：在样品与电离室之间插入金属或金属化合物薄片，由于元素特定的吸收边，使得边前后不同能量的X射线透过率不同，边前大，边后小
- 选择滤波片的原则：滤波片吸收元素的吸收边能量略高于样品中激发元素的荧光谱线If的能量，一般遵循Z-1原则，Z为测试元素序号。

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；

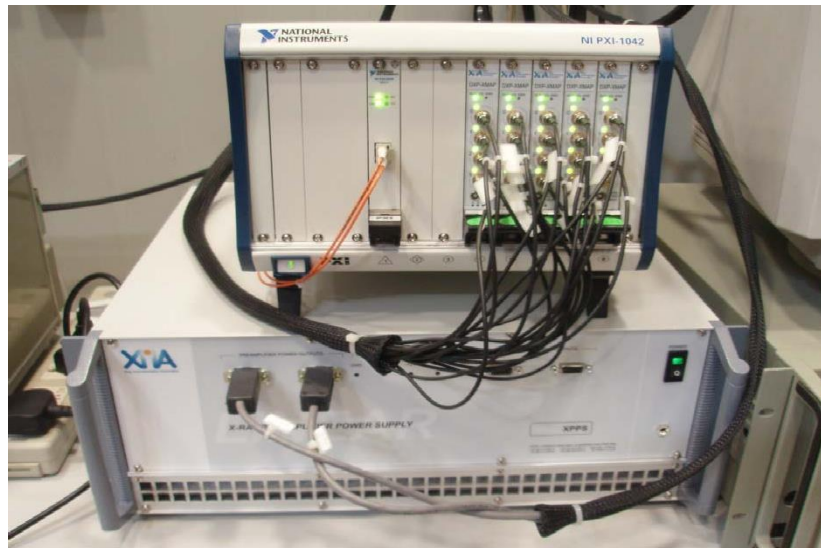
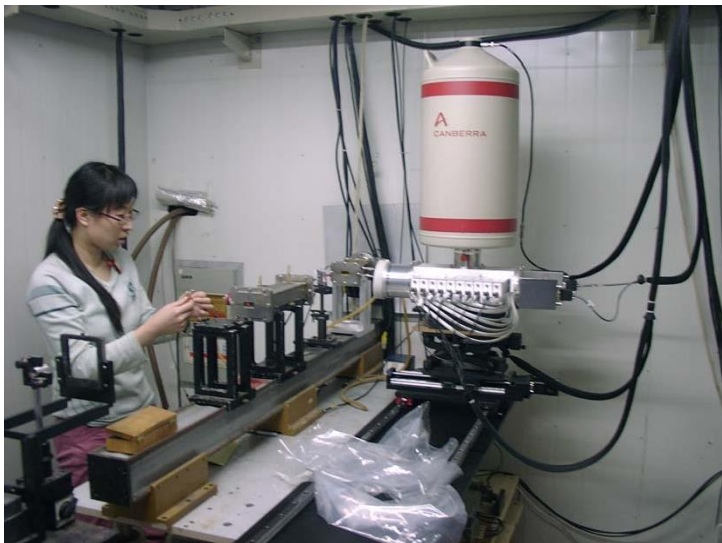
实验系统设置



- ◆ 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。

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：
 - 各道放大倍数统一校正；
 - 标定能量（铁源或确定能量的单能SR） 定位
 - 激发元素的谱线，设定上下阈值；
 - 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



荧光XAFS样品要求

薄样品荧光信号

$$(\mu t \ll 1) \quad I_f \approx I_0 \frac{\epsilon \Delta \Omega}{4\pi} \mu_{\chi}(E) t$$

厚但痕量样品荧光信号

$$(\mu t \gg 1) \quad I_f \sim I_0 \mu_{\chi}(E)$$

厚且高浓度样品荧光信号

$$I_f = I_0 \frac{\epsilon \Delta \Omega}{4\pi} \frac{\mu_{\chi}(E)}{\mu_{\text{tot}}(E)/\sin \theta + \mu_{\text{tot}}(E_f)/\sin \phi}$$

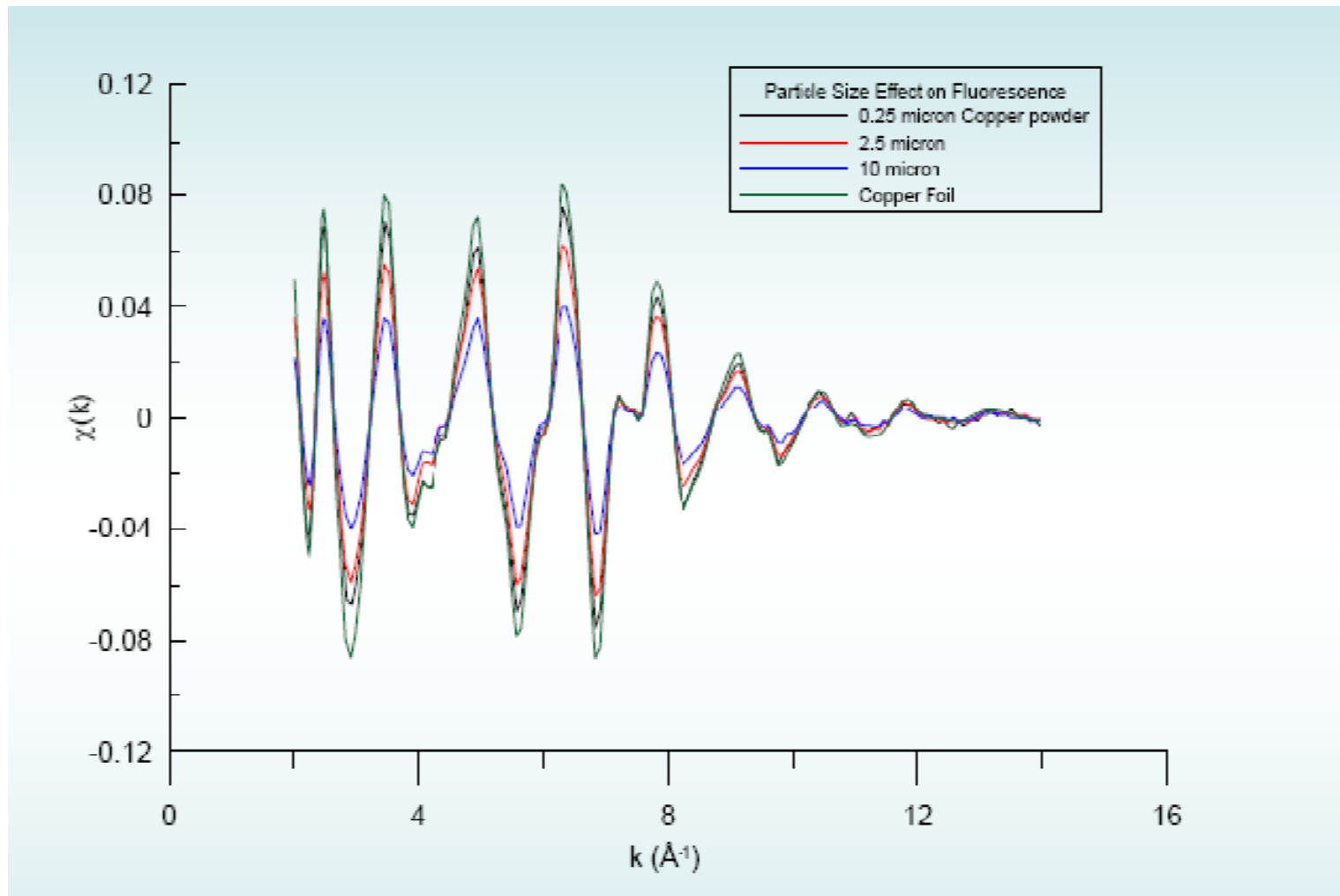
其中 μ_{tot} 一项随入射光能量变化且不可忽略，严重可完全破坏了XAFS信号，这种现象为自吸收（self-absorption），中等浓度样品谱可用数学方法（程序）修正；荧光XAFS方法对高浓度样品不适用。

结论：

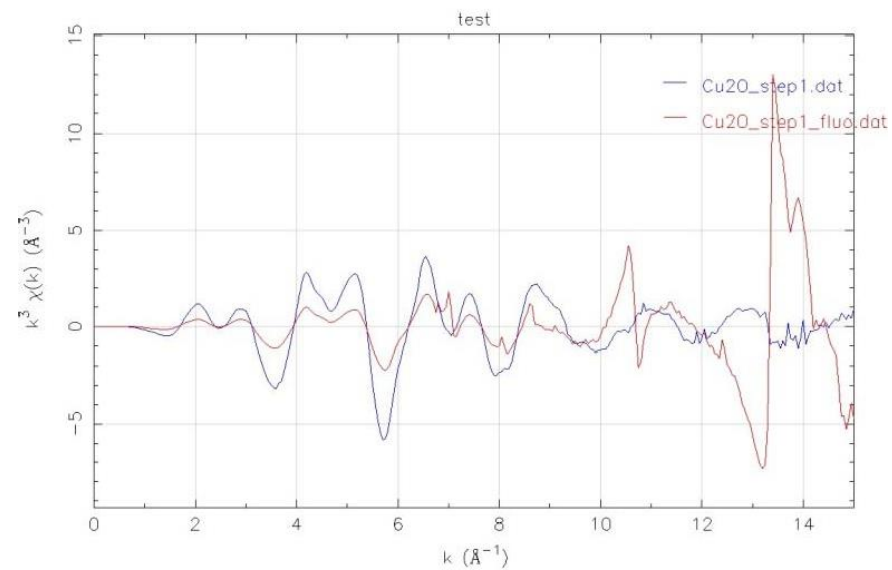
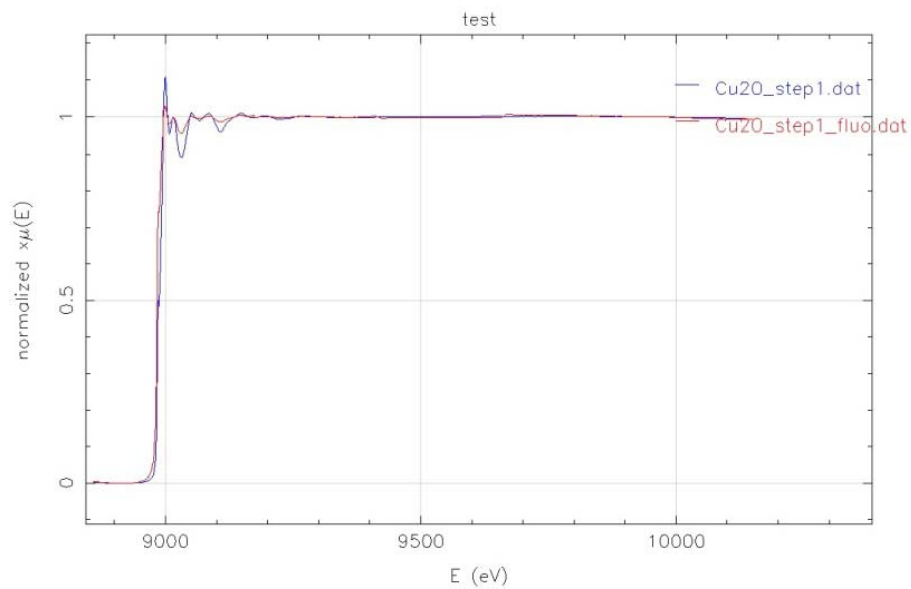
荧光XAFS实验对样品要求不高，但样品含量不可过高，适用范围：

LYTLE探测器： 1%(wt) ~100 ppm

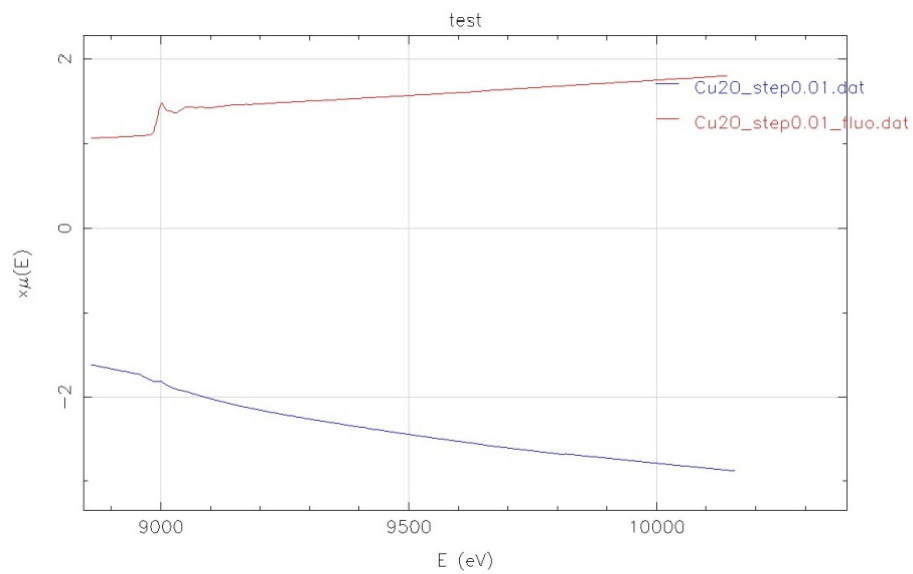
GAD探测器： 1000 ppm ~10 ppm



不同粒径的Cu K边的荧光谱



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:

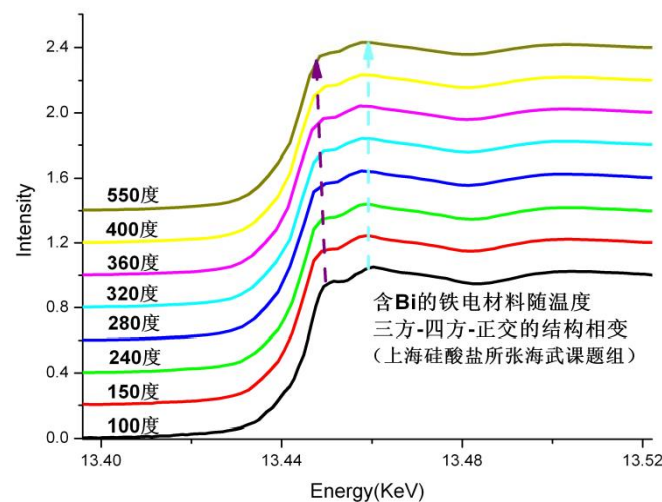
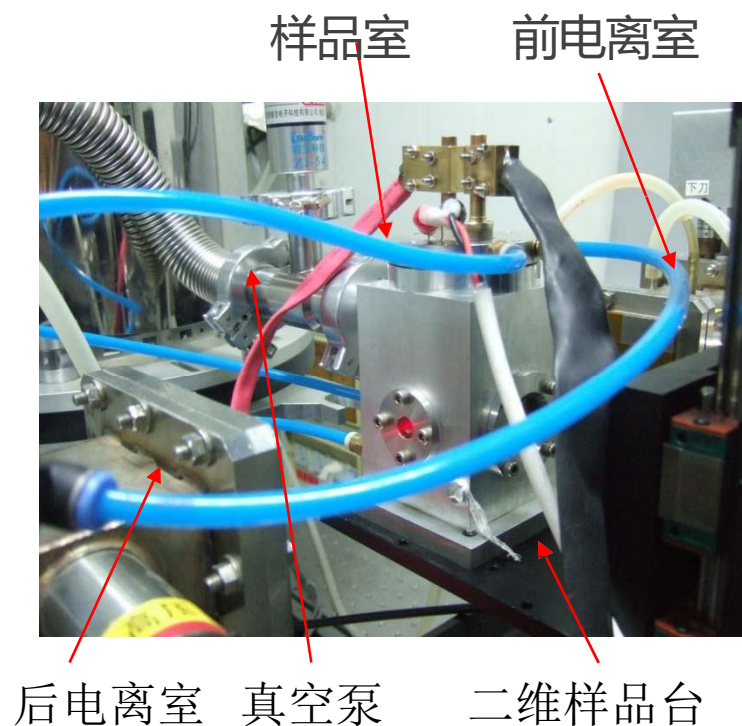
◆ 最低温度可降至9.8K

◆ 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

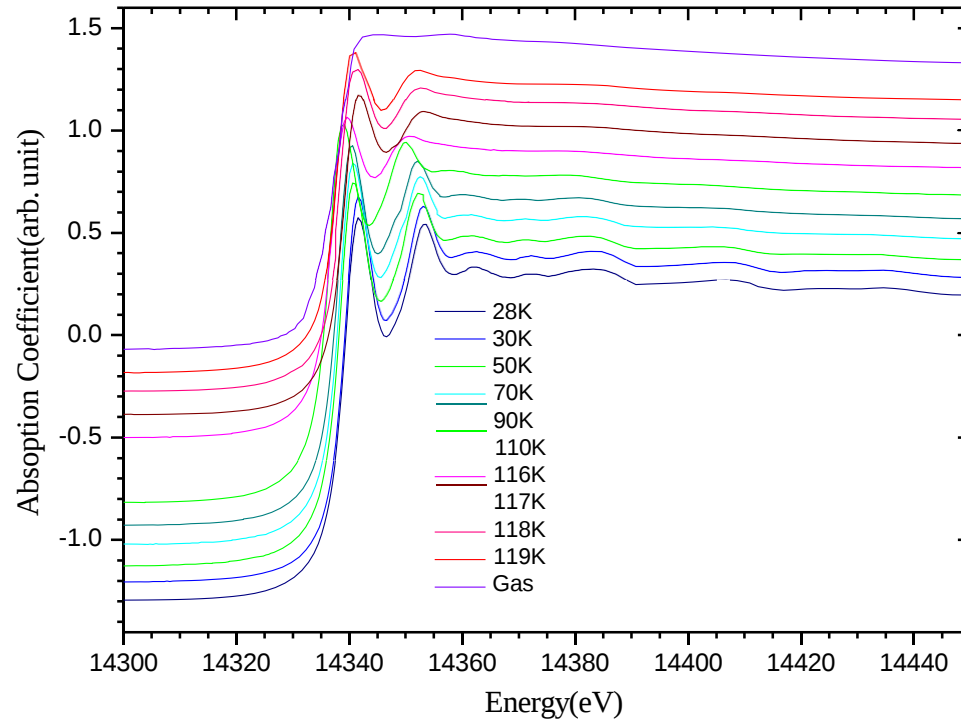


电流型高温原位室:

温度范围: 室温-1200度; 1×10^{-1} Pa真空或惰性气体;

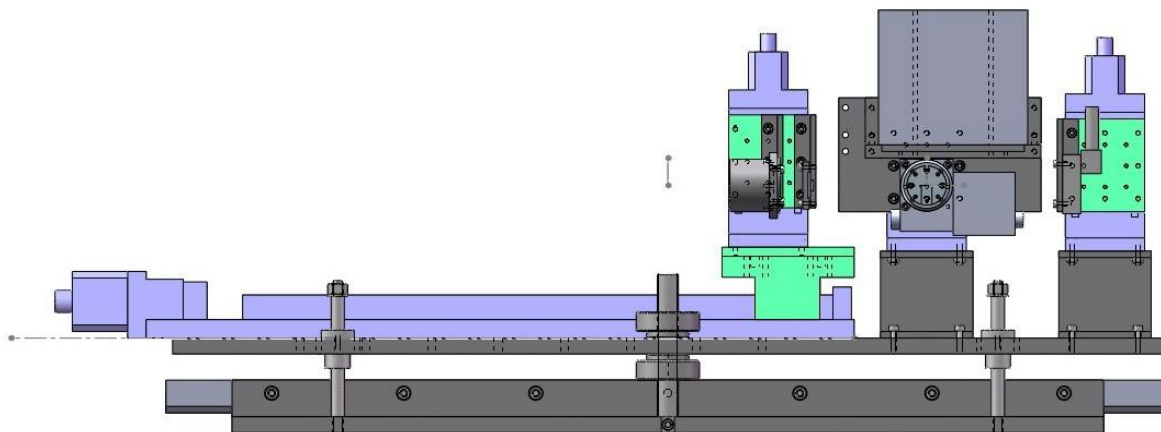
测量方式: 透射或荧光; 应用于固体样品的原位变温测量;

快速XAFS (QXAFS)



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

掠入射XAFS



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。

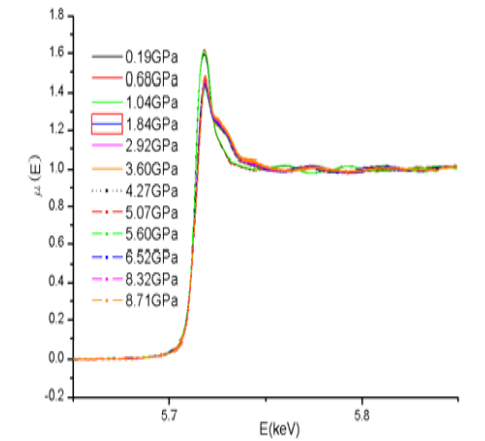
重要参数:

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

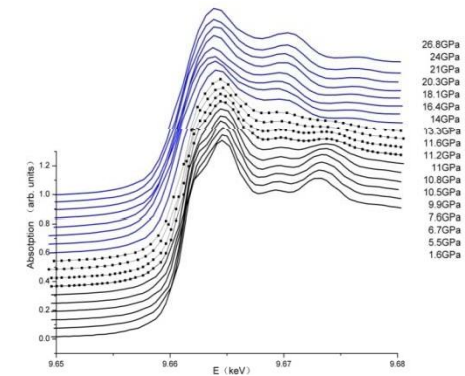


金属Ce的高压近边谱

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

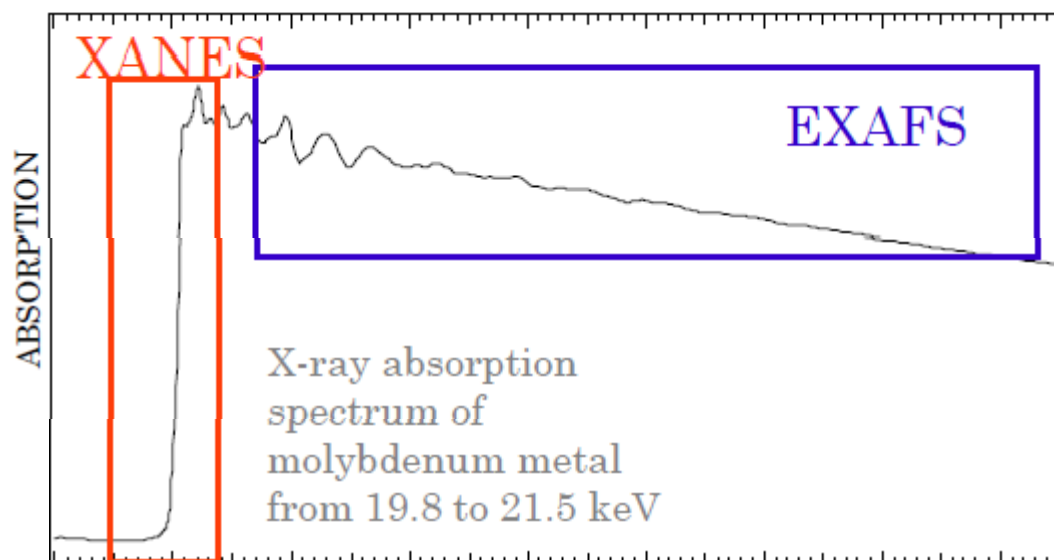
软X射线吸收谱(XAFS)

目 录

- 基本原理介绍
- 实验技术与实验方法
- 实验过程与注意事项

软X射线XAFS简介

软x射线：波长大于0.5nm，即能量低于约2000eV的x射线。



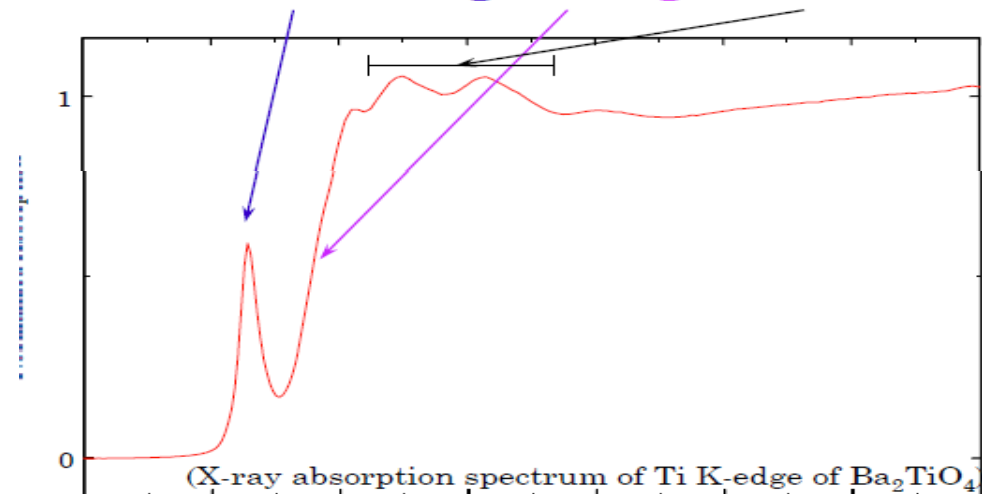
XANES

- X-ray Absorption Near Edge Structure

NEXAFS

- Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure

$$\text{XANES} = \text{Pre-edge} + \text{Edge} + \text{XANES}$$



软X射线XAFS简介

在软X射线波段（100~2000eV），吸收谱研究主要集中在：

1、C、N、O等轻元素的K边；

C的K边~280eV

N的K边~390eV

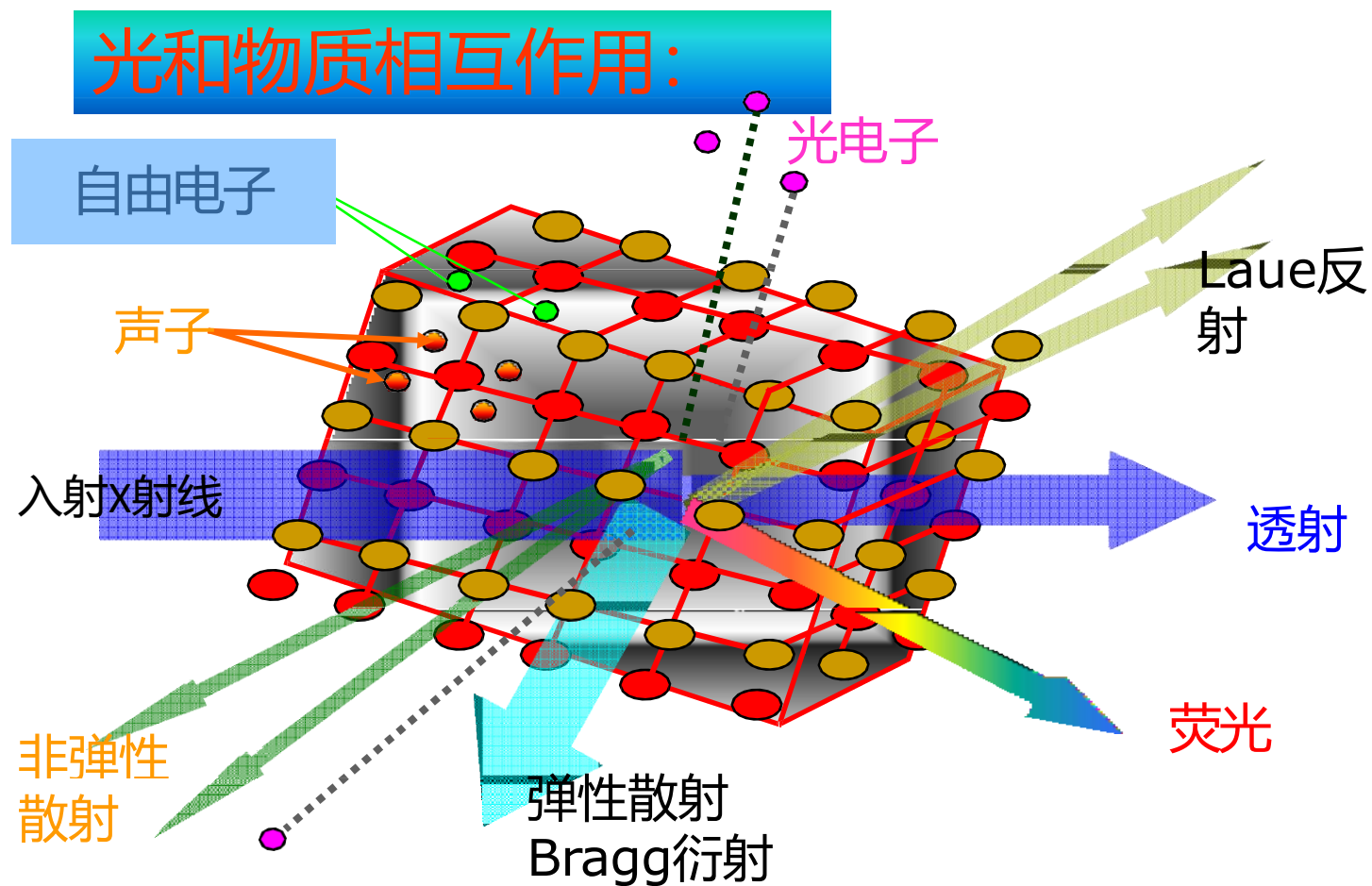
O的K边~530eV

2、钛、钒、铁、锰等过渡族元素的L边；

过渡族金属的L边大部分在400~1000eV

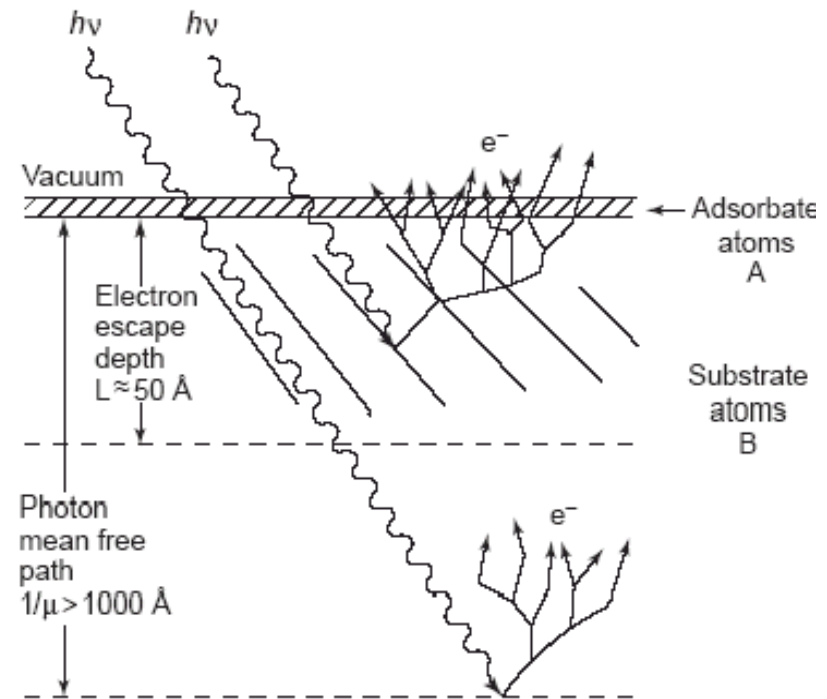
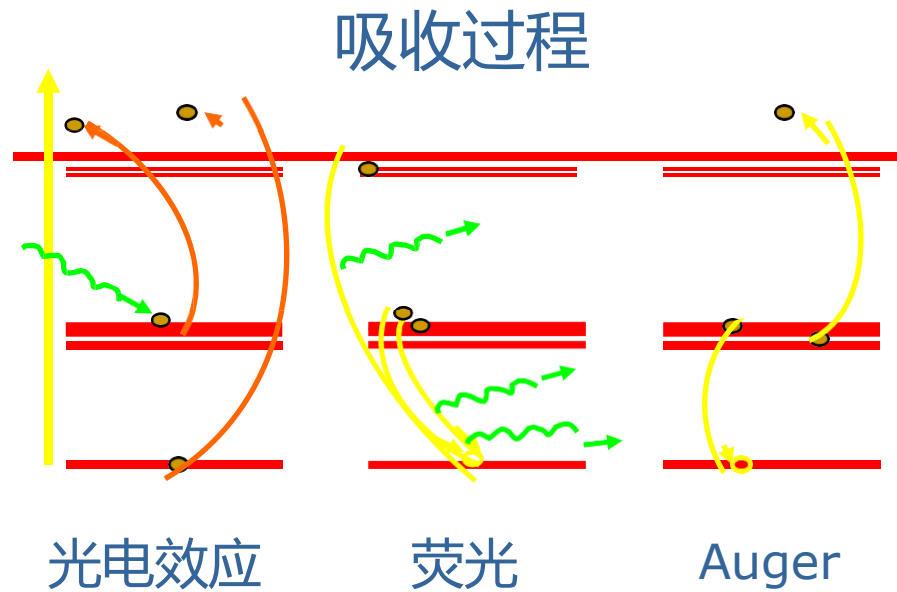
3、部分镧系稀土元素的M边；大部分集中在100eV附近

实验技术与实验方法

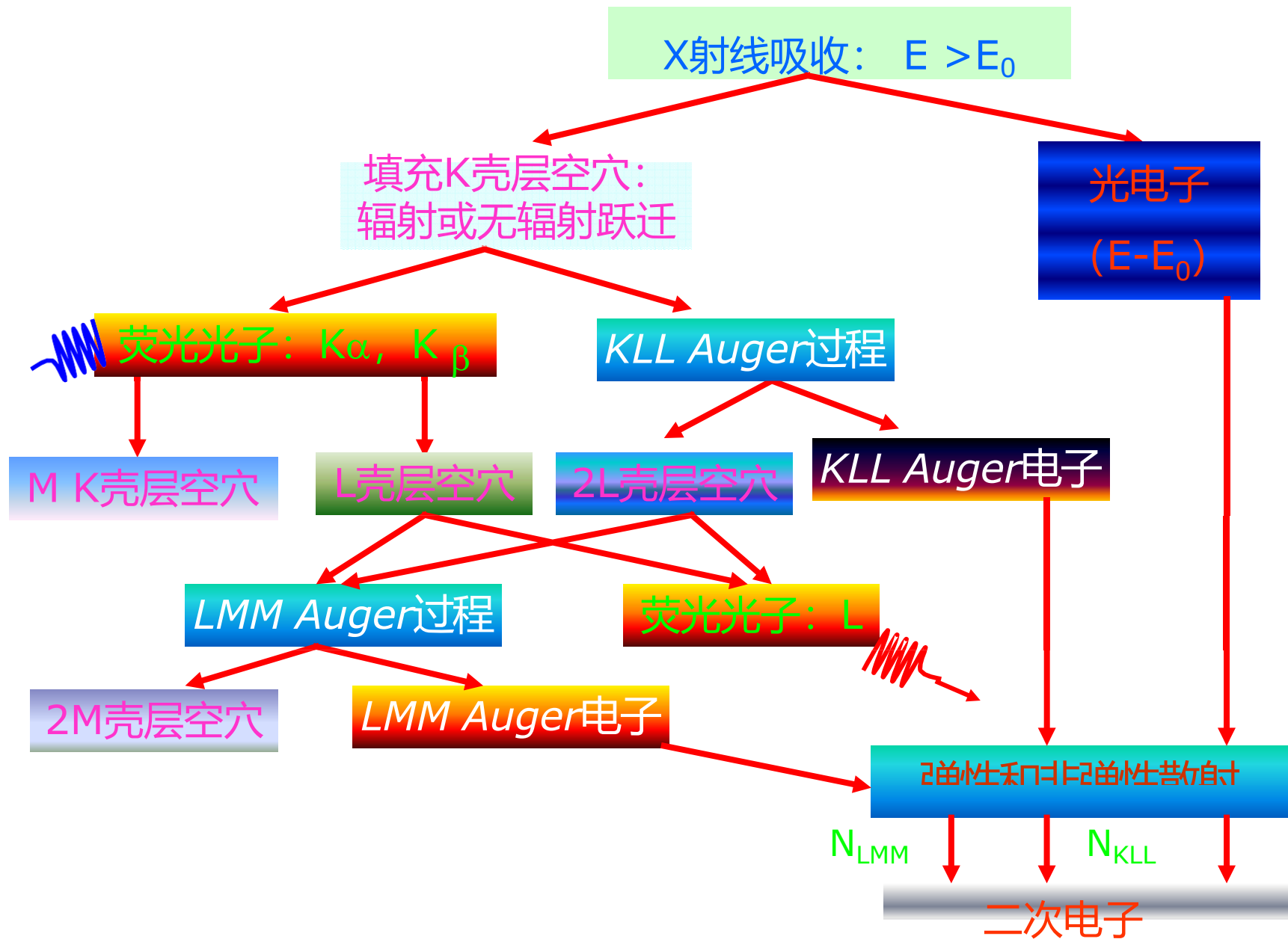


全电子产额 (TEY)

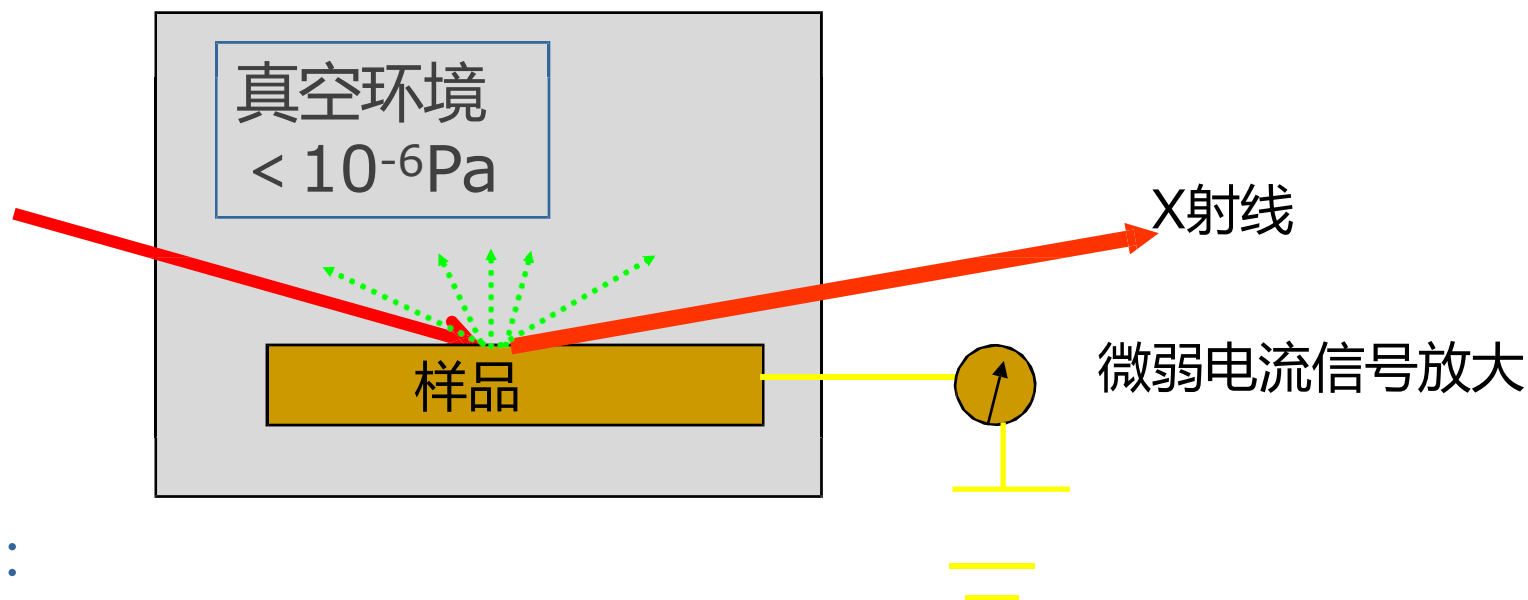
Total Electron Yield



全电子产额 (TEY)



全电子产额 (TEY)



- 优点:
 - 简单
 - 信噪比高
 - 具有一定的表面分析能力优点
- 缺点:
 - 超高真空环境：软X射线的空气吸收严重
 - 样品必须导电：电子被激发，导致表面电荷累积
 - 有效穿透深度浅：电子逃逸深度有限



北京同步辐射4B9B光束线

光电子能谱与软x射线吸收谱研究

光子能量 **15~1000eV** 连续可调

光斑尺寸~**2×0.5mm²**

能量分辨 < **0.2eV**

薄膜样品的原位生长与测量

支持同步辐射兼用模式

北京同步辐射4B7B光束线

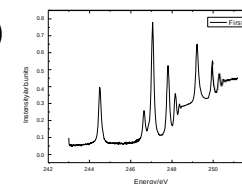
软x射线吸收谱研究与计量测量研究

光子能量 **50~1700eV** 连续可调

光斑尺寸~**1×0.1mm²**

TEY与PFY (荧光模式)

支持同步辐射兼用模式



实验过程与注意事项

第一步 样品准备

粉末样品 $\begin{cases} \xrightarrow{\text{导电胶带}} \\ \xrightarrow{\text{滴定在Si片}} \end{cases}$

单晶样品 $\rightarrow$ 固定在样品托上

薄膜样品 $\rightarrow$ 固定在样品托上

固定在样品托上



样品托



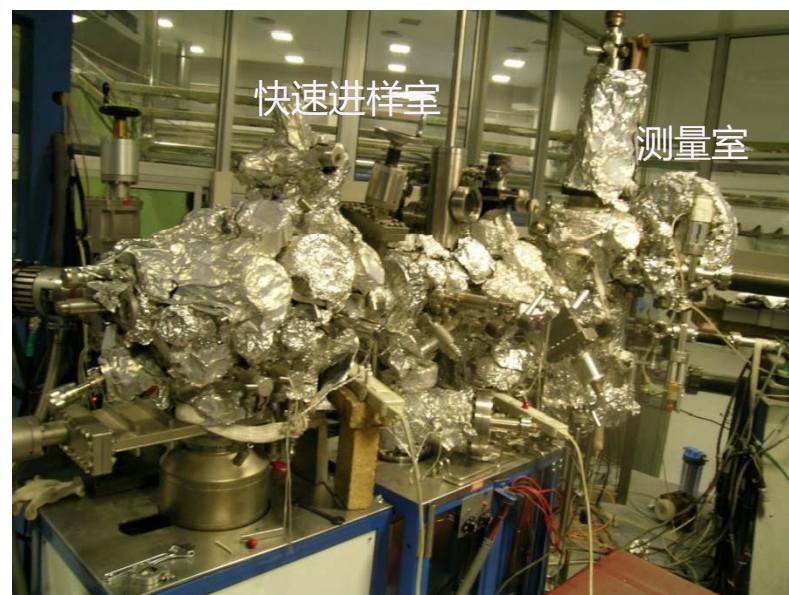
注意事项:

- 1、表面电阻小于 $M\Omega$ (经验摸索)
- 2、粉末样品小心处理, 对真空系统会带来破坏
- 3、薄膜衬底是否导电, 需要特殊处理

实验过程与注意事项

第二步 样品进真空

此过程通常为实验站人员协助完成。



注意事项：

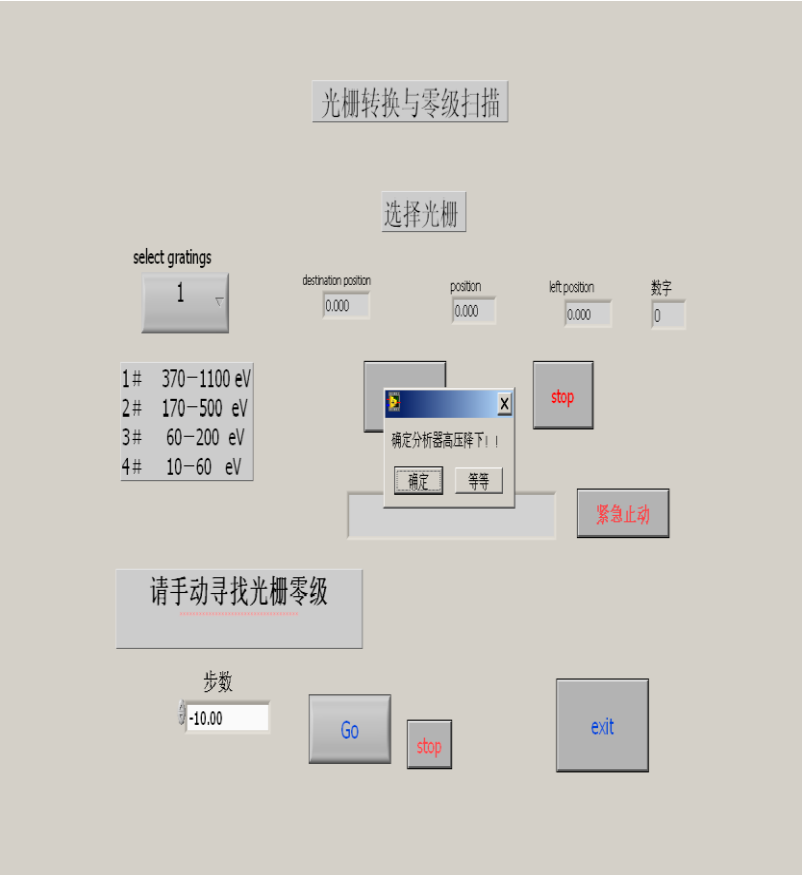
- 1、挥发性样品很难得到较高真空度
- 2、小心谨慎，不推荐后半夜进行

实验过程与注意事项

第三步 样品测试



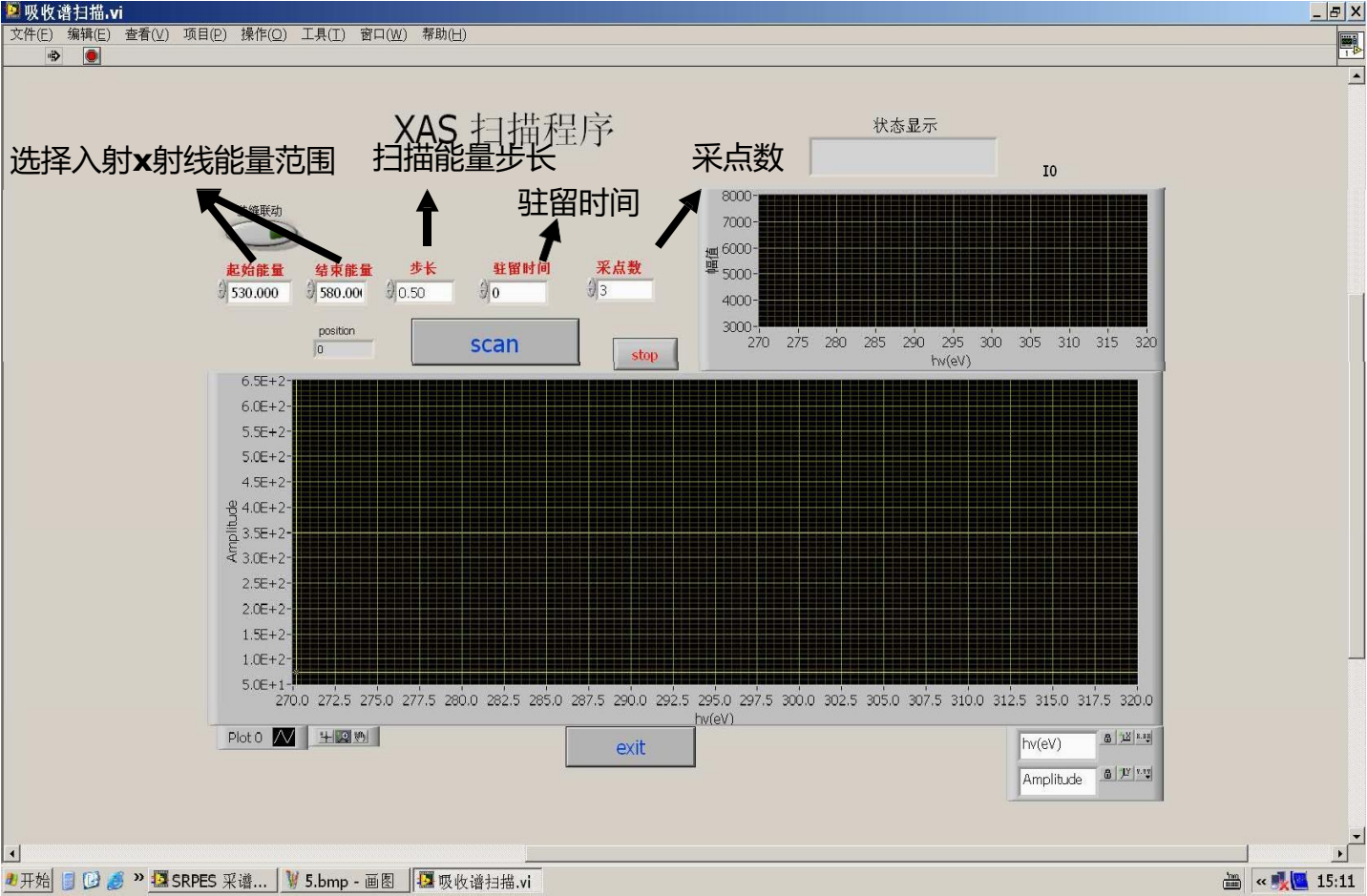
选择光栅



扫描白光调整样品位置

实验过程与注意事项

第三步 样品测试



输入参数

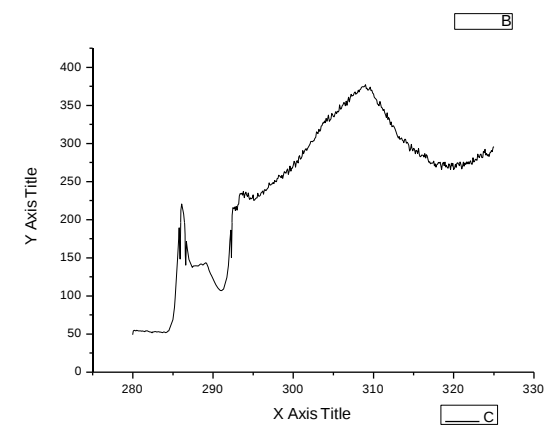
开始采谱

采谱结束后，
自动存储数据

实验过程与注意事项

第三步 样品测试

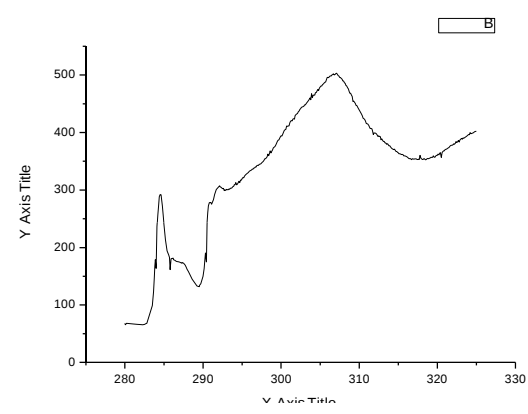
储存环或束线不稳定，信号差



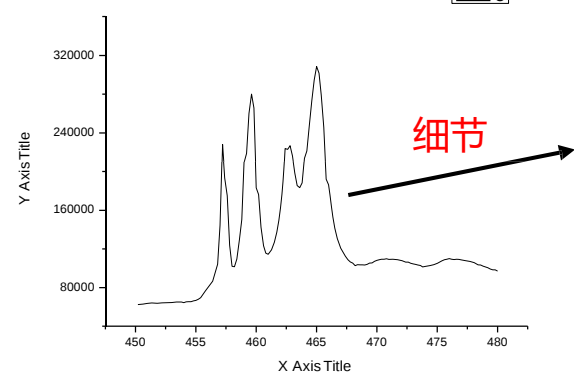
等待光源稳定
调节狭缝位置
改变样品位置



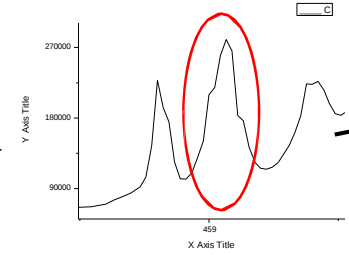
重新测量



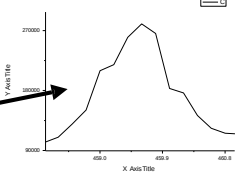
实例一



细节

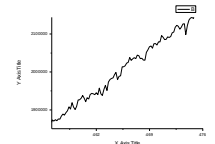


细节



后来发现是束流有小规模周期性跳动导致

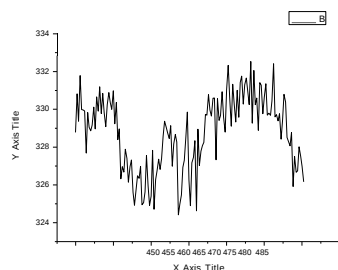
实例二



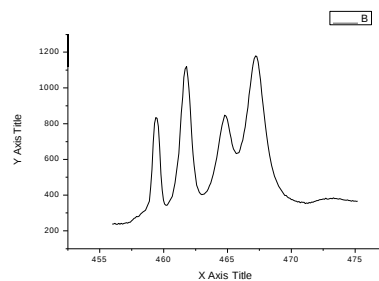
实验过程与注意事项

第三步 样品测试

样品导电性差，导致荷电现象

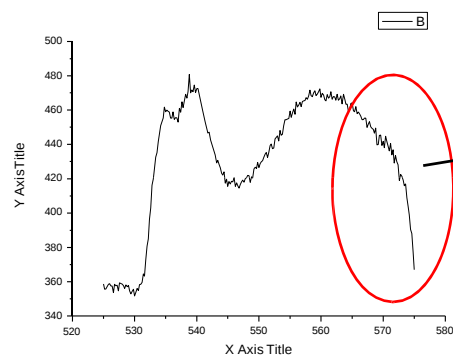


SrTiO₃不导电



Nb: SrTiO₃导电

*荷电现象是**TEY**模式测量吸收谱的最大干扰。

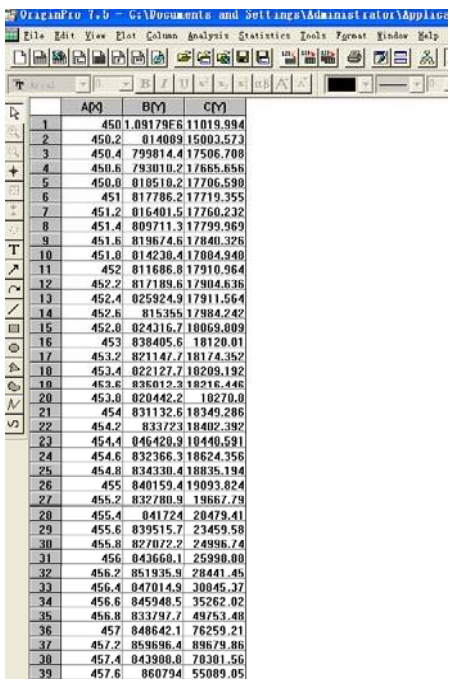


*样品荷电积累逐步增高，造成实验假象

实验过程与注意事项

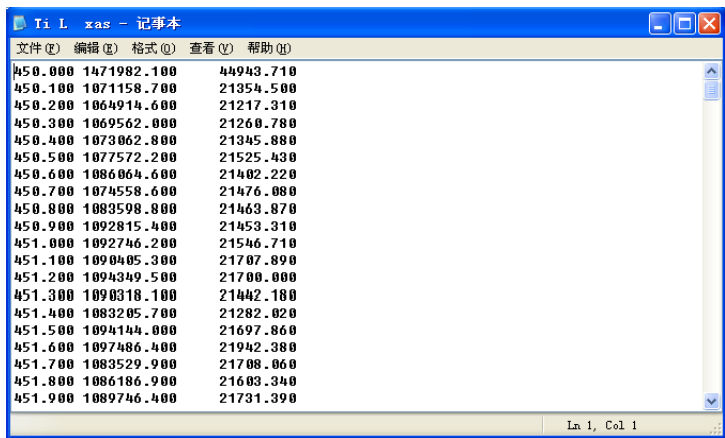
第四步 数据信息

实验数据自动存储为文本文件，*.txt
支持origin或excel等处理软件初步处理。



	A[M]	B[M]	C[M]
1	450.1	0.0917966	11019.994
2	450.2	0.14089	15003.573
3	450.4	0.799814	17506.708
4	450.6	0.793010	21766.656
5	450.8	0.185182	17706.590
6	451	0.177862	17719.355
7	451.2	0.164015	17760.232
8	451.4	0.097113	17799.969
9	451.6	0.196746	17840.326
10	451.8	0.142304	17804.940
11	452	0.116868	17910.964
12	452.2	0.117896	17904.636
13	452.4	0.259249	17911.564
14	452.6	0.15355	17984.242
15	452.8	0.243167	18069.809
16	453	0.384056	18120.01
17	453.2	0.211477	18174.352
18	453.4	0.221277	18209.192
19	453.6	0.256012	18216.446
20	453.8	0.204422	18270.8
21	454	0.311326	18349.286
22	454.2	0.33723	18402.392
23	454.4	0.464209	18440.591
24	454.6	0.323663	18624.356
25	454.8	0.343304	18835.194
26	455	0.401594	19093.824
27	455.2	0.332780	19667.79
28	455.4	0.41724	20479.41
29	455.6	0.395157	23459.58
30	455.8	0.27022	24996.74
31	456	0.43668	25990.00
32	456.2	0.519359	28441.45
33	456.4	0.470149	30845.37
34	456.6	0.459485	35262.02
35	456.8	0.337977	49753.48
36	457	0.486421	76259.21
37	457.2	0.596864	89679.86
38	457.4	0.439800	70301.56
39	457.6	0.60794	55089.05

I/I_0



450.000	1471982.100	44943.710
450.100	1071158.700	21354.500
450.200	1064914.600	21217.310
450.300	1069562.000	21260.780
450.400	1073062.800	21345.880
450.500	1077572.200	21525.430
450.600	1086064.600	21402.220
450.700	1074558.600	21476.880
450.800	1083598.800	21463.870
450.900	1092815.400	21453.310
451.000	1092746.200	21546.710
451.100	1090405.300	21707.890
451.200	1094349.500	21700.000
451.300	1090318.100	21442.180
451.400	1083205.700	21282.020
451.500	1094144.000	21697.860
451.600	1097486.400	21942.380
451.700	1083529.900	21708.060
451.800	1086186.900	21603.340
451.900	1089746.400	21731.390

