

北京同步辐射 XAFS 实验方法新进展

谢亚宁¹ 骆军² 陶冶¹ 张静¹ 胡天斗¹

1 (中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

2 (北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083)

摘要 近年来基于现有的 XAFS 站线条件, 与用户互相配合在发展实验方法, 开拓 XAFS 的应用方面做了一些新的尝试. 主要包括高温熔态 XAFS 实验、全反射 XAFS 方法、及发光 XAFS 实验方法. 文中分别介绍了以上几种实验方法的意义, 实验设置及实验结果, 并进行了讨论.

关键词 同步辐射 全反射 XAFS 发光 XAFS 熔体 液态结构

1 引言

X 射线吸收谱精细结构(XAFS)是同步辐射特有的一种实验方法, 是物质结构分析的有力工具. 基于基本的透射 XAFS 实验方法, 一些新实验方法不断出现, 它们各自强调不同的研究方面. 例如荧光 XAFS 方法适用于痕量元素体系的结构分析, 而全反射 XAFS 方法则适用于表面界面的结构分析. 这些新实验方法的出现, 大大拓展了 XAFS 实验方法的应用领域. 基于北京同步辐射 XAFS 实验站, 我们也在不断的探索发展新实验方法. 本文介绍了近年来我们所发展的高温熔态 XAFS、全反射 XAFS 及发光 XAFS 三种实验方法, 分别介绍了它们各自的物理意义, 实验设置, 并对实验结果进行了讨论.

2 高温熔态 XAFS 方法

高温熔体结构是冶金、材料和物理等领域感兴趣的研究课题. 许多固态材料(如晶态和非晶态半导体材料)是由熔体制备而得, 因此对熔体的局域结构和性质的研究有着学科和实用上的意义. 但由于加热、控温、样品厚度调整、样品约束及 X 射线透过率等诸多条件相互约束, 高温下原位 XAFS 实验的难度极大. 此外, 高温下样品无序度增加, 使得 XAFS 信息的提取与分析也具有很大的难度. 在这方面近年来开展了两项工作: 熔态 Ge 结构研究及高洁净钢的液态结构研究. 本文以后者为例介绍高温熔体 XAFS 实验的进展.

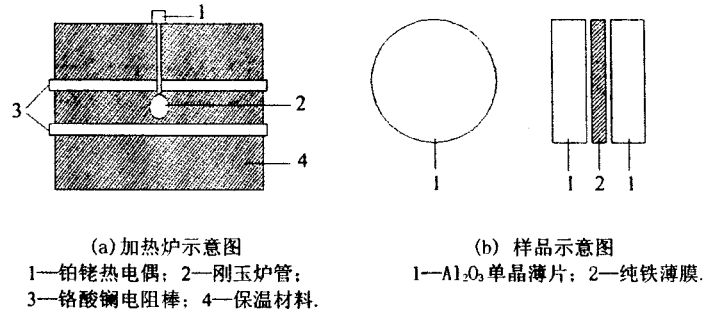
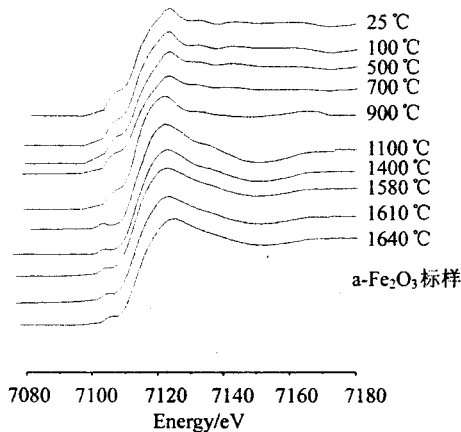


图 1 加热炉及样品安装

图 1(a)为本实验专门设计加工的高温加热炉，炉子尺寸约为 $400\text{mm} \times 300\text{mm} \times 200\text{mm}$ 。加热元件为铬酸钡电阻棒，加热炉额定功率为 800W ，最高加热温度可达 1800°C ，稳定工作温度 1700°C 。受 BSRF 实验站

图 2 Fe 向 Fe_2O_3 转变的 XANES

光强的限制，没有设计抽真空窗口。样品制备采用真空蒸镀^[1]的方法。由于入射光束为水平方向，要求样品直立放置。为此，需要用在高温下不能和样品反应的耐高温材料固定和密封样品，而且这种材料对束线的吸收不能太大。综合考虑以上两点，选用 Al_2O_3 单晶片作为夹持材料。样品厚度 d 由 $\Delta\mu_0 d \approx 1$ ^[2]确定， $\Delta\mu_0$ 为吸收系数在吸收边处的跃变。实验原料采用电解纯铁，在 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 的真空室内，使用钨丝坩埚加热，将纯铁蒸发沉积在 Al_2O_3 单晶基体上，所镀的薄膜厚度约为 $5\mu\text{m}$ 。 Al_2O_3 单晶基体为直径 10mm ，厚度 $50\mu\text{m}$ 的圆形薄片。所获得样品再用同样的 Al_2O_3 单晶薄片覆盖和夹紧，并用高温胶固定如图 1(b)所示。实验过程中，加热到给定温度后，保持温度恒定，采集数据。图 2 是温度升高过程中采集到的近边结构信息。与室温下纯 Fe 标样对比发现，一直到 700°C 仍然是纯 Fe 的结构，在 900°C 时的近边结构已经呈现 Fe 向 Fe_2O_3 转变的过渡态。随着温度的升高 Fe 的结构信息逐渐衰减， Fe_2O_3 的结构信息越来越明显。与此同时，峰后的曲线越来越光滑，这说明随着温度的升高， Fe_2O_3 无序化程度越来越高。高温下的近边结构更具 Fe_2O_3 的特征，这可解释为样品封装不好，有氧的渗透所致。虽然尚未获取纯铁及纯净钢的液态谱，但上述实验表明在高温熔态 XAFS 方法上已经有些进展。

3 全反射 XAFS 方法

应用全反射 XAFS 方法研究表面界面，在材料科学领域有广泛的应用，是 XAFS 研究的一个重要方面，开展全反射 XAFS 研究是 BSRF XAFS 实验站的发展课题之一。目前关键设备全反射实验样品台已加工完成，正处于系统调试阶段。

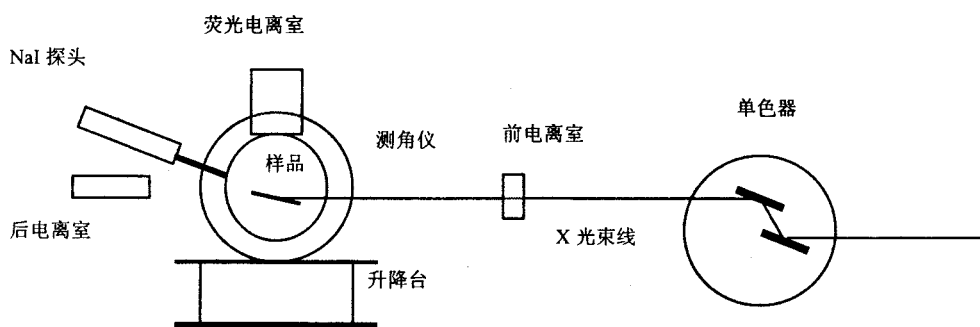


图3 同步辐射全反射实验系统设置

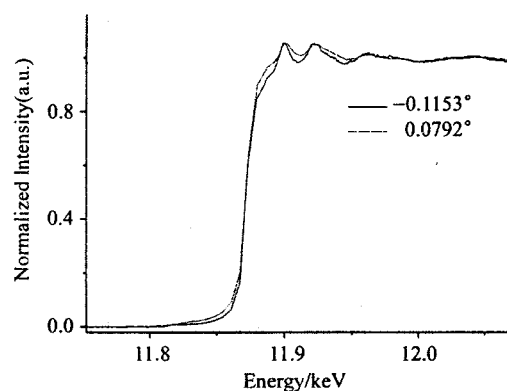


图4 为经过归一化处理的 Au/Cr 镀膜样品在其临界角上下测得的 Au 吸收谱

当 X 射线以小于临界角 θ_c 掠入射到光滑表面上时将出现全反射现象, 这时 X 射线透入样品的深度很小, 因而可利用全反射来研究近表面结构. 在 XAFS 测量中, 探测方法可选择监测反射 X 射线、荧光或电子产额. 但从全反射 X 射线束中提取 XAFS 是很困难的, 因而常用后两种方法^[3]. 在 BSRF XAFS 站上发展的全反射实验系统的基本设置如图 3 所示. 样品台具有 θ , 2θ 的转动自由度, 样品置于 θ 转动轴上. 探测器 (一般为 NaI 探头) 则固定于 2θ 转臂上, 其结构是一个垂直设置的衍射仪. 整个转台置于一个电动升降台上, 以调整其垂直高度. 在样品架上方的样品台基座上固定一个 LYTLE 型荧光电离室以接受样品产生的荧光信号. 整个样品台的运动由微机在实验棚屋外控制, 其运动模式可分为各维分别驱动及 $\theta-2\theta$ 联动. 前者适用于全反射试验设置, 而后者则适用于衍射相关实验设置^[4]. 图 4 为经过归一化处理的 Au/Cr 镀膜样品在其临界角上下测得的 Au 吸收谱. 入射角 θ 是以 Au 临界角为 0° , 负值表示入射角小于临界角. 样品是在尺寸为 $80\text{mm} \times 20\text{mm}$ 玻璃载片衬底上用蒸镀法生的 Au/Cr 膜, 其中 Au 层厚度约为 20nm . 由图可见入射角在临界角两侧, Au 吸收谱近边结构有明显变化, 这是由于表层与内部原子近邻结构差异造成.

4 发光 XAFS 方法

发光 XAFS (XEOL-XAFS) 是一种对晶格格位具有选择性的 XAFS 方法^[5]。材料中同

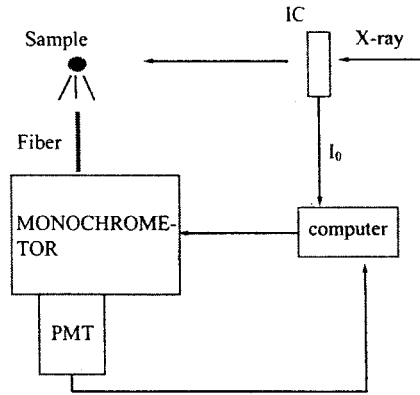


图 5 发光 XAFS 实验装置基本结构设置

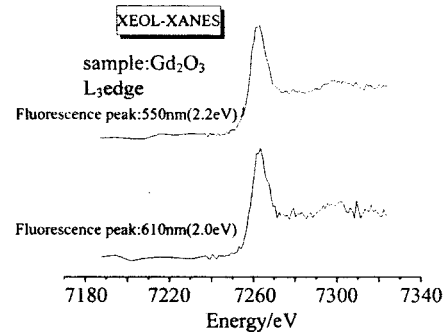


图 6 Gd_2O_3 发光 XAFS 近边结果

一种元素可能占据不同格位(不同的近邻环境), 而通常的 XAFS 方法给出的结构信息, 是不同格位结构的平均信息. 通常不同格位对应的可见、紫外发光峰位不同, 通过探测 X 射线激发的可见和紫外发光, 就有可能分别提取不同结构的信息. 图 5 为实验装置的基本结构设置. 探测系统与光束线成 90° 角放置, 样品被 X 射线激发后发射的可见荧光, 经光纤聚焦至光栅单色仪狭缝, 由单色仪(ACTON SP308, 600l/mm, 330—900nm)选择不同发射波长, 通过光电倍增管(Hamamatsu 7421)探测相应的荧光信号. 图 6 为实验采集的 Gd_2O_3 样品 550nm 及 610nm 两个荧光峰的发光 XAFS 近边谱. 它们分别对应于 Gd_2O_3 中不同格位 Gd 的近邻结构.

5 结论

本文介绍了北京同步辐射实验室 XAFS 实验站近期在实验方法研究方面所做的工作. 这些实验方法正处于发展完善的过程之中, 文中给出了仪器测试或方法可行性实验的结果. 这些结果表明上述实验方法的发展已经取得了显著的进展. 进一步的研究完善即可使其付之应用.

参考文献(References)

- 1 王其武, 刘文汉. X 射线吸收精细结构及其应用, 科学出版社, 1994, (8):201
- 2 Stern E A, Kim K. Phys. Rev., 1981, B28:3781
- 3 Martens G, Kabe P. Phys. State Solidi., 1980, 58:425
- 4 关忠华等. 物理学进展, 1997, 3:117
- 5 Pettifer R F, Bourdillon A J. J. Phys., 1987, C20:329

New Development of XAFS Experimental Methods at BSRF

XIE Ya-Ning¹ LUO Jun² TAO Ye¹ ZHANG Jing¹ HU Tian-Dou¹

¹(Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

²(Beijing Science and Technology University, Beijing 100083, China)

Abstract Based on the XAFS experimental station, jointed with the user team, we have made effort to develop new experimental methods, to expand the applications of this method. Those efforts include the XAFS of melting status; the total reflection XAFS and XEOL-XAFS. The principle, the experiment and the result of each of those methods are briefly introduced and a short discusses for the results are also given in this paper.

Key words synchrotron radiation, total reflection XAFS, XEOL-XAFS, melting status