

## 谐波对 EXAFS 振幅的影响

陆坤权 赵雅琴 常龙存

(中国科学院物理研究所)

1983年11月9日收到

### 提 要

本文讨论了晶体单色器高次衍射形成的谐波对 EXAFS 振幅的影响。给出了一般计算表达式和计算实例。这种影响是使 EXAFS 振幅减小,它与谐波和基波强度之比、样品厚度及吸收系数等因素有关。分别测量了不同厚度的铜箔样品有谐波与无谐波时的  $K$  吸收 EXAFS 谱,得出的单配位层 EXAFS 振幅的变化测量值与计算值相符。从而提供了对谐波影响进行修正的方法。

近年来,扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS) 已发展成为研究原子近邻结构的一种有效方法。它对于有序系统和无序系统都可研究。而且通过调节 X 射线能量可分别测量不同元素原子的近邻结构,提供键长,配位数及原子均方偏移等参数,因此在很多方面得到应用<sup>[1]</sup>。在测量 EXAFS 谱时,需要用晶体单色器将连续 X 射线谱单色化。由于通常用的 X 射线源,无论是同步辐射 X 射线源,还是普通 X 射线管发出的 X 射线,波长范围都很宽广。在同一布喇格角,晶体单色器同一晶面的高次衍射会产生高次谐波,这些谐波与基波同时入射到样品上。 $n$  次谐波的能量为基波能量的  $n$  倍,由于样品对高能 X 射线的吸收很小,即这些高次谐波穿透能力较强,会使用透射法测量得到的吸收限台阶高度及 EXAFS 振荡部分发生变化,结果使 EXAFS 的振幅变小,影响对于原子配位数及无序度的测量。而原子间距的确定对 EXAFS 振幅值的改变不敏感。

本文讨论了高次谐波对 EXAFS 振幅影响的一般表达式,对一些实例进行了计算,并实际测量和分析了铜样品在无谐波与有谐波时的 EXAFS 振幅的变化,与计算结果相一致。

### 一、谐波对 EXAFS 振幅的影响

关于影响 EXAFS 振幅的样品厚度效应,以前曾有人讨论过<sup>[2]</sup>。我们采用类似的方法,具体讨论高次谐波对 EXAFS 影响的情况。X 射线源发出的 X 射线经单色器入射到样品上,若不包含高次谐波,强度为  $I_0$ ,通过厚度为  $x$  线吸收系数为  $\mu$  的样品后,强度  $I = I_0 e^{-\mu x}$ 。如果入射 X 射线中包含高次谐波,谐波强度为  $\sum_{n=2} \alpha_n I_0$ ,  $n$  为谐波级次,  $\alpha_n$  为

$n$  次谐波强度与基波强度  $I_0$  之比. 通过样品后谐波强度为  $\sum_{n=2} \alpha_n I_0 e^{-\mu_n x}$ ,  $\mu_n$  为  $n$  次谐波能量时样品吸收系数, 则样品吸收前后的强度分别为  $I_0 + \sum_{n=2} \alpha_n I_0$  及  $I_0 e^{-\mu x} + \sum_{n=2} \alpha_n I_0 e^{-\mu_n x}$ . 这时测量得到的吸收系数就与只有基波时不同. 设测得的吸收系数为  $\mu'$ , 则有

$$I_0 e^{-\mu x} + \sum_{n=2} \alpha_n I_0 e^{-\mu_n x} = \left( I_0 + \sum_{n=2} \alpha_n I_0 \right) e^{-\mu' x},$$

即

$$\mu' x = \ln \frac{1 + \sum_{n=2} \alpha_n}{e^{-\mu x} + \sum_{n=2} \alpha_n e^{-\mu_n x}} \quad (1)$$

由 EXAFS 的一般原理可知<sup>[3,4]</sup> EXAFS 的振荡部分在吸收限高能一侧 30eV 以上, 定义为

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} = \frac{\mu(k)x - \mu_0(k)x}{\Delta\mu_0 x} \quad (2)$$

式中  $\mu(k)$  为吸收系数的振荡部分,  $\mu_0(k)$  为吸收系数的平滑背底, 对应于孤立原子的吸收系数. 但上式分母实际上采用吸收限台阶两侧吸收系数之差  $\Delta\mu_0$ .  $k$  为光电子波数, 对应的光电子动能为  $E - E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ,  $E_0$  为光电子吸收阈能,  $E$  为 X 射线能量,  $\hbar$  为普朗克常数,  $m$  为电子质量. 由于吸收系数  $\mu(k)$  在  $\mu_0(k)$  附近振荡幅度很小, 将 (1) 式中  $\mu(k)x$  在  $\mu_0(k)x$  处展开, 忽略高次项可得

$$\begin{aligned} \mu'(k)x = & \ln \frac{1 + \sum_{n=2} \alpha_n}{e^{-\mu_0 x} + \sum_{n=2} \alpha_n e^{-\mu_n x}} + \frac{\delta(\mu x)}{1 + e^{\mu_0 x} \sum_{n=2} \alpha_n e^{-\mu_n x}} \\ & - \frac{1}{2} \cdot \frac{e^{\mu_0 x} \sum_{n=2} \alpha_n}{1 + e^{\mu_0 x} \sum_{n=2} \alpha_n e^{-\mu_n x}} \delta^2(\mu x). \end{aligned} \quad (3)$$

其中谐波吸收系数  $\mu_n$  不产生 EXAFS, 即不会在所测吸收谱能量范围内振荡, 作为常数处理.  $\delta(\mu x)$  一般为百分之几.

从 (3) 式知, 存在谐波时  $\mu'x$  值包括两部分, 第一项为非振荡部分, 即平滑背底  $\mu'_0 x$ , 其它项为振荡部分. 由 (2) 和 (3) 式, 可求得有谐波时 EXAFS 表达式为

$$\begin{aligned} \chi'(k) = & \frac{\mu'(k)x - \mu'_0(k)x}{\Delta\mu'_0 x} \\ = & \frac{1}{\Delta\mu'_0 x} \cdot \frac{\delta(\mu x)}{1 + e^{\mu_0 x} \sum_{n=2} \alpha_n e^{-\mu_n x}} \\ & \cdot \left[ 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{e^{\mu_0 x} \sum_{n=2} \alpha_n e^{-\mu_n x}}{1 + e^{\mu_0 x} \sum_{n=2} \alpha_n e^{-\mu_n x}} \delta(\mu x) \right]. \end{aligned}$$

因为在一般情况下谐波强度很低,而且样品不太厚(通常  $\mu_0 x \lesssim 2.6$ )<sup>[2]</sup>, 上式括号中第二项  $\ll 1$ , 可忽略, 则有

$$\chi'(k) = \frac{1}{\Delta\mu'_0 x} \cdot \frac{\delta(\mu x)}{1 + e^{\mu_0 x} \sum_{n=2} \alpha_n e^{-\mu_n x}}. \quad (4)$$

其中  $\Delta\mu'_0 x$  为有谐波时吸收限台阶高度, 可从测量得到. 若吸收限台阶低能及高能侧基波吸收系数分别为  $\mu_1^F$  和  $\mu_2^F$ , 谐波吸收系数  $\mu_n$  在此小范围可取同一值.  $\mu_1^F$ ,  $\mu_2^F$  及  $\mu_n$  都可查表得到<sup>[9]</sup>. 利用(1)式, 可知

$$\Delta\mu'_0 x = \mu'_2 x - \mu'_1 x = \ln \frac{e^{-\mu_1^F x} + \sum_{n=2} \alpha_n e^{-\mu_n x}}{e^{-\mu_2^F x} + \sum_{n=2} \alpha_n e^{-\mu_n x}}. \quad (5)$$

此式提供了在实验上测定  $\alpha_n$  值的方法, 后面将讨论.

没有谐波时 EXAFS 的表达式为

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\Delta\mu_0} = \frac{\delta(\mu x)}{\Delta\mu_0 x}. \quad (6)$$

比较(4)与(6)式, 可得

$$\frac{|\chi'(k)|}{|\chi(k)|} = \frac{\Delta\mu_0}{\Delta\mu'_0} \cdot \frac{1}{1 + e^{\mu_0 x} \sum_{n=2} \alpha_n e^{-\mu_n x}}. \quad (7)$$

这就是有谐波时 EXAFS 振幅与真实 EXAFS 振幅之比. 其中  $\Delta\mu_0 = \mu_2^F - \mu_1^F$ ,  $\mu_0 = \mu_2^F$ , 由于(7)式中  $\chi'(k)$  及  $\chi(k)$  不再包括振荡部分, 只是振幅部分, 故用模表示.

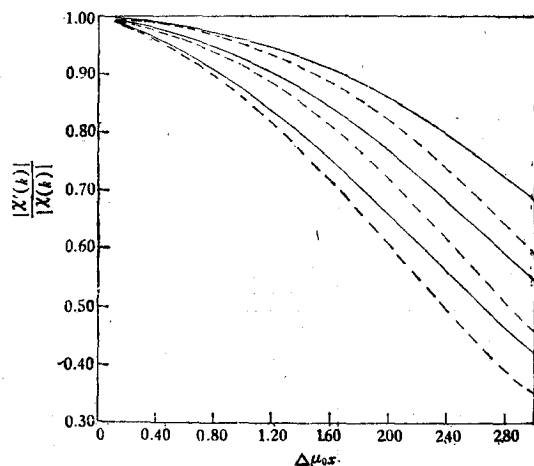


图1 对 Cu 的 K 吸收  $|\chi'(k)|/|\chi(k)|$  随  $\Delta\mu_0 x$  及  $\alpha_n$  变化的计算值  
实线表示  $\alpha_2$ ; 虚线表示  $\alpha_3$ ; 从上至下分别为 5%, 10%, 20%

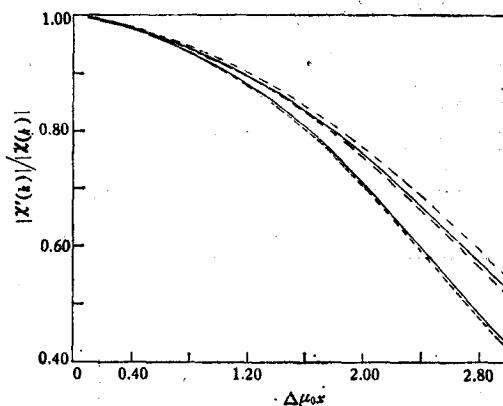


图2 几种不同元素在二次谐波  $\alpha_2 = 10\%$  时, 谐波对振幅影响的计算值  
从上至下次序为 Cu, Ge, Y, La, Pt

由(5)和(7)式,可计算出  $\frac{|X'(k)|}{|X(k)|}$  随不同  $\alpha_n$  及  $x$  的变化关系. 在通常情况下,较高级次  $n$  时  $\alpha_n$  很小. 根据不同晶体单色器的晶面情况,取比基波高级次的谐波计算即够. 例如,用 Si(111) 晶面,会产生 Si(333) 衍射,即  $n = 3$ , Si(400) 晶面,会有 Si(800) 衍射,即  $n = 2$ . 其他高次衍射都很弱,可以忽略. 图 1 分别表示,对于 Cu 的 K 吸收 ( $\approx 9000\text{eV}$ ), 取  $n = 2$ , ( $E_2 \approx 18000\text{eV}$ ) 及  $n = 3$  ( $E_3 \approx 27000\text{eV}$ ) 时  $\frac{|X'(k)|}{|X(k)|}$  的计算值与  $\Delta\mu_0 x$  及  $\alpha_n$  的关系. 可看出当  $\alpha_n$  或  $\Delta\mu_0 x$  愈大时, EXAFS 振幅的减小愈严重.

很显然,不同原子的不同吸收限处谐波对 EXAFS 振幅的影响也不会相同. 图 2 给出了二次谐波  $\alpha_2 = 10\%$  Cu (K 吸收), Ge (K 吸收), Y (K 吸收), Pt ( $L_{III}$  吸收), La ( $L_{III}$  吸收)  $\frac{|X'(k)|}{|X(k)|}$  的计算值. 一般说来,对于重元素的 L 吸收,谐波的影响更为严重.

## 二、实验及数据分析

用不同厚度的铜箔样品,分别在室温下测量无谐波及有谐波的 EXAFS, 并进行数据分析,与上述计算结果进行比较.

实验在 RU-1000 转靶 X 射线装置上用普通衍射仪进行. 单色器用 Si(111) 平晶. 由于不存在(222)衍射,高次谐波主要是 Si(333) 衍射所致. 对于 Cu 的 K 吸收 ( $8980\text{eV}$ ), 三次谐波能量  $E_3$  为  $26940\text{eV}$ , X 射线连续谱的短波极限值取决于所加管压. 当管压小于  $26.94\text{kV}$  时,则不会产生高于  $26940\text{eV}$  能量的 X 射线,因而可通过控制管压来确定是否产生谐波. 本实验中分别采用了  $25\text{kV}$  和  $40\text{kV}$  的管压进行无谐波及有谐波的 EXAFS 测量. 用两种不同厚度的纯铜箔 A 及 B 作样品,它们是将  $15\mu\text{m}$  厚的铜箔分别腐蚀后得到的,没有孔洞及裂隙,厚度均匀. 用  $M_0$  靶,管压为  $25\text{kV}$ , 测量无谐波时的 EXAFS, A, B 样品吸收边台阶高度  $\Delta\mu_0 x$  值分别为  $0.96, 2.21$ . 有谐波时的 EXAFS, 测量用  $40\text{kV}$  的管压,测得  $\Delta\mu_0 x$  分别为  $0.86, 1.73$ . 各个样品的无谐波及有谐波时测量的计数率相近,以得到相近的信噪比. 探测器为闪烁计数管. 衍射仪  $2\theta$  角扫描步距为  $0.01^\circ$ , 计数时间为  $10''$ , 分别测得  $I_0$  及  $I$  值.  $I_0$  计数率为  $7 \times 10^4/\text{s}$ , 分辨率  $\Delta E \approx 8\text{eV}$ . 从测得的  $\Delta\mu_0 x$  值,利用  $\Delta\mu_0 x$  值及 (5) 式,可求出  $\alpha_n$ , 其数值与用脉高分析器基线扫描测量的谐波与基波的比值相一致. 以上数值列于表 1 中.

表 1 不同厚度的铜样品有谐波及无谐波时 EXAFS 振幅的测量值与计算值的比较

| 样品 | 厚度 $x$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $\Delta\mu_0 x$ | $\Delta\mu_0 x$ | $\alpha_3$        | $\frac{ X'(k) }{ X(k) }$ 测量值 | $\frac{ X'(k) }{ X(k) }$ 计算值 |
|----|-----------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------------------|------------------------------|
| A  | 4.3                         | 0.96            | 0.86            | $0.065 \pm 0.005$ | 0.96                         | $0.95 \pm 0.02$              |
| B  | 9.8                         | 2.21            | 1.73            | $0.065 \pm 0.005$ | 0.72                         | $0.75 \pm 0.03$              |

对于所测量的有谐波和无谐波的 EXAFS 数据用通常的分析方法<sup>[1,6]</sup>进行处理. 计算及绘图均在 TRS80-II 型微计算机上完成,其中背底扣除采用三次样条函数拟合. 傅里叶

变换时用 Hanning 窗函数<sup>[7]</sup>,以减小截断效应.为了更好地比较有谐波与无谐波时 EXAFS 振幅的变化,以及对结构参数分析的影响,我们用傅里叶滤波的方法,将径向结构函数的第一配位峰分离开,仅变换得第一配位层的  $\chi_1(k)$  函数来进行比较.以样品 B 为例,所得径向结构函数  $\phi(r)$  及  $\chi_1(k)$  示于图 3 和图 4. 图中实线表示无谐波的结果,虚线表示有谐波的结果.

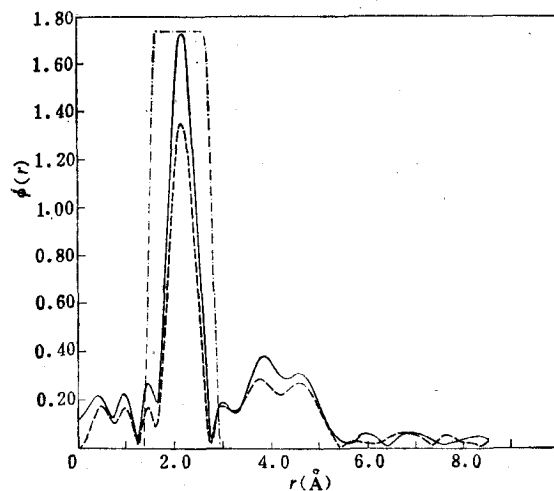


图 3 铜(B)样品的  $\phi(r)$ - $r$  关系  $\phi(r)$  为径向结构函数,其中点划线表示窗函数

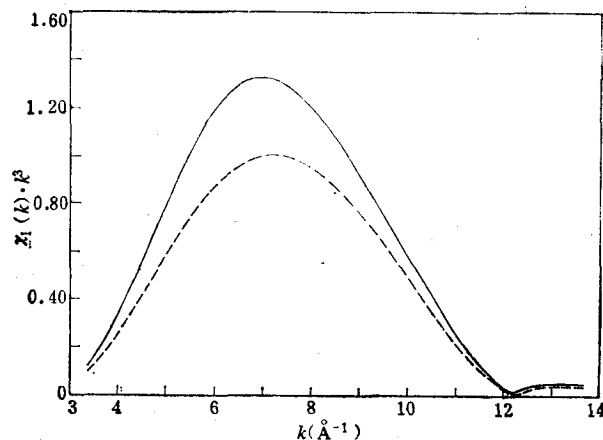


图 4 铜(B)样品的  $\chi_1(k)$ - $k$  关系

需要说明的是,我们只为了分析第一配位层,在实验时并没有用较高的分辨率进行测量.

$\frac{|\chi_1'(k)|}{|\chi_1(k)|}$  的测量值及利用 (7) 式得到的计算值也分别列于表 1 中,其中计算值的误差来源于测量  $\alpha_3$  的误差.

### 三、结果与讨论

通过分析 EXAFS 数据,可求出原子间距、配位数及原子均方位移等参数。原子间距由 EXAFS 的相位确定,其它各个参数都由振幅确定。但无论在理论上还是实验上,影响振幅的因素比较多,误差也较大。理论上由于单电子近似模型会引起误差,需考虑多体效应等修正<sup>[8]</sup>。实验上的测量误差,如样品的均匀性、厚度<sup>[2]</sup>、粉末样品的粒度大小<sup>[9]</sup>、X 射线源的稳定性、高次谐波的存在等因素使 EXAFS 振幅产生误差。一般都是使 EXAFS 振幅值减小,由于  $\frac{\chi'_1(k)}{\chi_1(k)} \propto \frac{N'_1}{N_1}$ ,  $N_1$  为配位数,这种影响是使所测定的原子配位数减小。因此或需要尽量避免这些因素,或需作某些修正。

以上的计算及实验都表明,高次谐波对于 EXAFS 振幅的影响与样品的厚度、谐波的相对强度、谐波的能量以及样品对基波和谐波的吸收系数等有关。在同种样品中,一定  $\alpha_n$  的情况下,  $\Delta\mu_0 x$  值愈大,则 EXAFS 振幅衰减愈大。对于铜样品,用 Si(111) 单色器  $\alpha_3 = 10\%$ ,  $\Delta\mu_0 x = 1$  时也会引起将近 10% 的振幅衰减,  $\Delta\mu_0 x$  更大时衰减更为严重。我们这里使用第一配位层  $\frac{|\chi'_1(k)|}{|\chi_1(k)|}$  的值与  $\frac{|\chi'_1(k)|}{|\chi_1(k)|}$  比较是因为(7)式表示的值对于不同配位层是一常量。

为了避免高次谐波,在实验上可以采取多种方法。对于同步辐射 X 射线源,通常使用的方法有两种:一是调节反射镜的临界入射角,使高能 X 射线不反射;二是利用谐波摇动曲线较窄的特点,略微调整双晶单色器的两块晶体的相对位置,使高次谐波大大减弱。对于普通 X 射线源,也有两种方法:一是降低管压,使短波极限能量低于谐波能量;二是利用脉高分析器将探测得到的谐波部分去掉。在我们的实验中,用闪烁计数管和脉高分析器,对于 40kV 管压时(有谐波产生)的 X 射线用积分档(记数包含谐波)和微分档(截去谐波)分别测量 EXAFS 谱,并进行数据分析,得出的  $\frac{|\chi'_1(k)|}{|\chi_1(k)|}$  结果与前面用降低电压法对比的结果一致。这表明脉高分析器可以有效地去除高次谐波。如果在实验上无法完全去掉高次谐波,则可以根据(7)式对结果进行修正。对于较薄的样品,  $\Delta\mu_0 x$  较小,对 EXAFS 振幅的影响也较小。考虑谐波及其它厚度效应的影响,要求样品较薄,而为了得到较高的信噪比又要求有合适的厚度。一般情况下,对透射法,吸收边高能侧,  $\mu x$  值取 2.0—2.5 较好,  $\Delta\mu_0 x$  取 1.5 以下,例如  $\Delta\mu_0 x \simeq 1$  左右较为合适。对于各种不同样品,只能根据具体情况来进行选择,例如对测定 L 吸收或所测元素含量较少的样品,  $\Delta\mu_0 x$  就更小了。

姜伟同志参加了部分实验及数据处理工作,谨致谢意。

### 参 考 文 献

- [1] EXAFS Spectroscopy, Techniques and Applications, Edited by B. K. Teo and D. C. Joy, Plenum Press, New York, (1981).
- [2] E. A. Stern and K. Kim, *Phys. Rev. B*, 23 (1981), 3781.

- [3] E. A. Stern, *Phys. Rev. B*, **10** (1974), 3027.
- [4] F. W. Lytle, D. E. Sayers and E. A. Stern, *Phys. Rev. B*, **11** (1975), 4825.
- [5] W. H. McMaster, N. Nerr Del Grande, J. H. Mallett and J. H. Hubbell, *Compilation of X-Ray Cross Section* (Lawrence Radiation Laboratory UCRL-50174, Sec. 2, Rev., 1969).
- [6] E. A. Stern, D. E. Sayers and E. W. Lytle, *Phys. Rev. B*, **11**(1975), 4836.
- [7] E. O. 布赖姆著, 柳群译, 快速傅里叶变换, 160页(1979).
- [8] E. A. Stern, B. Bunker and S. M. Heald, *Phys. Rev. B*, **11**(1980), 5521.
- [9] Kunquan Lu (陆坤权) and E. A. Stern, *Nucl. Instr. Methods*, **212**(1983), 475.

## HARMONIC EFFECT ON EXAFS AMPLITUDE

LU KUN-QUAN ZHAO YA-QIN CHANG LONG-CUN

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The effect on amplitude of EXAFS from harmonic caused by high order diffraction of crystal monochromator is discussed. The general expression and calculated results are presented. It is shown that the harmonic decreases the amplitude of EXAFS and the amount of decrease is related to such factors as intensity ratio of harmonic to fundamental, thickness and absorption coefficient of specimen. K edge EXAFS spectra with and without harmonic for different thickness copper foils have been measured respectively, and the distortion of single shell EXAFS amplitudes have been extracted. The measured results are consistent with calculated ones. Consequently, a method to correct the harmonic effect on EXAFS amplitude is proposed.