

实验室 EXAFS 测量中单色器晶体 二级衍射的应用*

王文采 杨春来 陈玉

北京大学物理系, 北京, 100871

1989年12月4日收到

本文研究了实验室 EXAFS 测量中, 应用单色器晶体二级衍射的有关问题。当测定的能量范围内, X 射线连续谱上存在杂质发射线时, 将导致测定吸收谱精细结构的畸变。研究了对这种谱线畸变进行修正的方法。并对采用晶面二级衍射测定时, EXAFS 谱振幅降低的情况下如何求得正确的结构参数进行了讨论。

PACC: 7870D; 6110F; 0785

一、引 言

尽管 EXAFS 的大部分研究工作是利用同步辐射源进行的, 但是, 采用实验室方法测定 EXAFS 谱, 由于设备较简单、使用方便等优点, 在 EXAFS 研究中仍受到重视^[1,2], 实验装置和实验方法也在不断改进和完善。

实验室 EXAFS 装置必须解决的一个重要问题是 X 射线连续谱中杂质发射线的干扰问题。在通常的测量中, 采用双探测器或试样摆进/摆出光路的方法可以妥善地解决这种干扰^[3,4]。然而, 当测定吸收谱的能量范围处于较高的能量值(例如, 12—20keV) 时, 要求单色器晶体的衍射面具有较小的晶面间距值。此外, 测定 EXAFS 谱的分辨率随所用单色器晶体晶面间距的减小而增大^[5]。相应于小的晶面间距值的一种方法是利用晶面的高级衍射, 通常为二级衍射。但是, 利用晶面的高级衍射测定吸收谱时, 对连续谱中发射线的干扰, 上述两种方法都不能消除。

本文利用实验室单晶 EXAFS 谱仪, 通过采用 Si(220) 晶面的一级和二级衍射对几种试样 K 系 X 射线吸收谱的测定, 研究了二级衍射测定 EXAFS 谱及数据处理的有关问题。提出了一种对吸收谱精细结构畸变进行修正的方法, 并讨论了如何由二级衍射测定的 EXAFS 谱求得正确的结构参数的问题。

二、理论依据

采用晶面的高级衍射测定吸收谱时遇到的问题, 与利用晶面的一级衍射测定吸收谱

* 国家自然科学基金资助的课题。

高次谐波的影响有类似之处。即待测信息由某一级衍射获得, 必须消除其他级衍射的影响。例如, 对于通常采用晶面的一级衍射进行测量来说, 当存在高次谐波时, 需要对测定的 EXAFS 谱振幅的降低进行修正; 或者通过一定的实验手段, 如降低管压或利用探测线路中的脉高分析器等方法, 消除或尽量减少高次谐波的影响^[6]。然而, 当测定的能量范围内连续谱上存在杂质发射线时, 还将引起采用晶面高级衍射测定的吸收谱精细结构相当大的畸变。

下面仅以二级衍射的情况为例加以说明。

根据 X 射线吸收定律, 透射法测定吸收系数时

$$\mu_m(E)x = \ln \frac{I_{0m}(E)}{I_m(E)}. \quad (1)$$

式中 $I_{0m}(E)$ 和 $I_m(E)$ 分别为对应能量 E 处入射 X 射线和经试样吸收后测定的射线强度, $\mu_m(E)$ 为试样 X 射线吸收系数的测量值, x 为试样厚度。

当实验上采用晶面的二级衍射测定强度时, 探测器放置在接收相应能量 E 的射线发生二级衍射的角位置, 因而, 同时接收到能量低一倍的射线产生的一级衍射线。即对应于探测器的角位置 2θ , 测定的吸收系数 $\mu_m(E)$ 为

$$\mu_m(E)x = \ln \frac{I_{0m}(2\theta)}{I_m(2\theta)} = \ln \frac{I_{0m}^{(2)}(E) + I_{0m}^{(1)}(E/2)}{I_{0m}^{(2)}(E)e^{-\mu(E)x} + I_{0m}^{(1)}(E/2)e^{-\mu_1(E/2)x}} \quad (2)$$

式中 $\mu(E)$ 和 $\mu_1(E/2)$ 分别为对应能量 E 和 $E/2$ 处试样的真实吸收系数。强度上标括号中的数字表示衍射级次。

引入 $\alpha(E) = I_{0m}^{(1)}(E/2)/I_{0m}^{(2)}(E)$, 其表示测定入射线强度时, 对应探测器一定的角位置, 测定强度中一级衍射与二级衍射强度之比。因而(2)式可改写为

$$\mu_m(E)x = \ln \frac{1 + \alpha(E)}{e^{-\mu(E)x} + \alpha(E)e^{-\mu_1(E/2)x}}. \quad (3)$$

在吸收限的高能侧, 随着能量的增加吸收系数 $\mu(E)$ 存在精细结构。即相对于单调变化的孤立原子的吸收系数 $\mu_0(E)$, $\mu(E)$ 出现起伏振荡。这种振荡的幅度很小, 故可将 $\mu(E)$ 在 $\mu_0(E)$ 附近作泰勒展开, 从而求得^[6,7]

$$\begin{aligned} \delta(\mu_m x) &= \mu_m(E)x - \mu_{0m}(E)x, \\ \delta(\mu_m x) &\doteq \frac{\delta(\mu x)}{1 + \alpha(E) \exp\{[\mu_0(E) - \mu_1(E/2)]x\}}. \end{aligned} \quad (4)$$

式中下标 m 表示物理量的实验测定值。由此, 即使试样的厚度适当, 不存在厚度效应^[7], 当采用晶面的二级衍射测定吸收谱时, 测定的吸收限高能侧吸收系数振荡的幅度 $|\delta(\mu_m x)|$ 比真实的振荡幅度 $|\delta(\mu x)|$ 要小。其倍乘因子的最大值为

$$\frac{1}{1 + \alpha(E) \exp\{[\mu_0(E) - \mu_1(E/2)]x\}}.$$

据前述 $\alpha(E)$ 的定义, 其与单色器晶体和选用的晶面以及入射 X 光子的能量等有关。但是, 吸收谱测定的能量范围仅为 1000eV 左右, 对于一定的衍射晶面, 可视为常量 α_0 。然而, 当连续谱中存在杂质发射线时, 情况即大为不同。下面分两种情况讨论发射线对吸收谱测定的影响。一种情况为: 在探测器测定的角度范围, 连续谱的一级衍射谱中没有发

射线,而二级衍射谱中存在发射线.这时,在发射线处二级衍射的测量强度为: $I_{0m}^{(2)}(E) = I_{0b}^{(2)}(E) + I_{0e}^{(2)}(E)$, $I_{0b}^{(2)}(E)$, $I_{0e}^{(2)}(E)$ 分别表示发射线处背底和扣除背底后的测量强度.因此,在发射线处,一级衍射与二级衍射强度的比值 $\alpha''(E)$ 应为

$$\alpha''(E) = \frac{I_{0m}^{(1)}(E/2)}{I_{0m}^{(2)}(E)} = \frac{\alpha_0}{1 + I_{0e}^{(2)}(E)/I_{0b}^{(2)}(E)}. \quad (5)$$

式中 α_0 为无发射线处一级与二级衍射强度的比值. 显见,即使发射线强度仍保持在测量系统的线性范围内,当存在发射线时, $\alpha''(E)$ 值将小于 α_0 值,而且,随发射峰强度的变化而存在大的变化. 另一种情况为: 在探测器测量的角度范围,连续谱的一级衍射谱中包含发射线,而二级衍射谱中没有发射线. 与上同理,在一级衍射的发射线处, $I_{0m}^{(1)}(E/2) = I_{0b}^{(1)}(E/2) + I_{0e}^{(1)}(E/2)$, 因而,一级与二级衍射强度的比值 $\alpha'(E)$ 为

$$\alpha'(E) = \alpha_0(1 + I_{0e}^{(1)}(E/2)/I_{0b}^{(1)}(E/2)). \quad (6)$$

$\alpha'(E)$ 值大于 α_0 值,并随发射峰强度变化而出现大的变化.

综上所述,由于测量的吸收系数振荡 $\delta(\mu_m x)$ 与真实的振荡 $\delta(\mu x)$ 之间存在一个振幅减弱因子,该因子与 $\alpha(E)$ 值有关. 通常情况下, $\alpha(E)$ 值接近于一个常数 α_0 , 只引起精细结构的振幅整体地缩小一定的比例. 但是,当连续谱的一级或二级衍射存在发射线时,由于该处的 $\alpha'(E)$ 或 $\alpha''(E)$ 值出现大的变化,从而导致测定的精细结构产生畸变.

EXAFS 函数 $\chi(k)$ 的定义为: $\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)}$, $k = \sqrt{0.263(E - E_0)}$, 为光电子波数, E_0 为吸收的能量阈值. 数据处理时,也可以取: $\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\Delta\mu}$, $\Delta\mu$ 为吸收限处吸收系数的突变值.

由(4)式不难求得

$$|\chi_m(k)| = |\chi(k)| \frac{\Delta\mu x}{\Delta\mu_m x} \frac{1}{1 + \alpha_0 \exp\{[\mu_0(E) - \mu_1(E/2)]x\}}. \quad (7)$$

(7)式给出了 $\chi(k)$ 按吸收限处吸收系数的突变值进行归一化时,利用二级衍射测定求得的 EXAFS 振幅 $|\chi_m(k)|$ 与真实值 $|\chi(k)|$ 之间的关系. $|\chi_m(k)|$ 将小于真实值.

三、实验方法与主要实验结果

实验在 Rigaku RU-200 型 12kW 转靶 X 射线源和李晶 EXAFS 谱仪上进行. 谱仪的聚焦圆半径为 320mm. 连续谱由 Cu 靶产生,单色器晶体为 Si(220) 探测器为闪烁计数管.

实验测定了 5 种晶态试样: Ge, GeO_2 (金红石型), GaAs, Y_2O_3 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, 分别采用 Si(220) 及其二级衍射 Si(440) 测定了试样中 Ge 和 Ga 的 K 吸收谱, Y 的 K 吸收谱是采用 Si(440) 测定的.

试样均由材料的细粉,过 300 目筛,均匀涂在高分子质的透明胶带上制成薄膜,这样的薄膜数层叠在一起,以获得最佳厚度.

吸收谱采用透射法测定. 在 Si(220) 测定时,所用管压均不产生高次谐波,管流控

制在保证强度尽量大的条件下, 入射线强度 I_0 的最大值亦不超过 4×10^4 cps (强度测量系统线性区上限)。入射狭缝选用 1° (一级衍射) 或 2° (二级衍射); 接收狭缝为: 0.5mm (水平) 和 10mm (竖直)。利用试样摆进/摆出光路、阶梯扫描方式测定各点的强度。每个点的测量时间保证强度最小值处的总计数可达到 $n \times 10^4$, 以保证计数的统计误差 $< 1\%$ 。所有实验结果, 均由三次测量平均求得。

图 1 示出 c-Ge 和 GeO_2 中利用 Si(220) 和 Si(440) 测定的 Ge K 吸收谱。图中同时给出了 Si(440) 测定时入射线强度 t 秒的总计数 $I_0 t$ 。

四、数据处理及结果

当采用 Si(440) 测定 Ge 和 Ga 的 K 吸收谱时, 都存在连续谱上 W 的 L 系发射线二级衍射的干扰, 其中 $\text{W L}\gamma_1$ 二级衍射的强度相当大, 导致所测定的 Ge 吸收谱精细结构的很大畸变。由图 1 可以明显看出, 无论 c-Ge 或 GeO_2 中 Ge 的 K 吸收谱, 利用 Si(220) 和 Si(440) 的测定结果均存在差异。这种差异恰好出现在 I_0 上发射线的部位。由二级衍射 Si(440) 测定的吸收谱, 该处吸收系数变化的幅度增大, 吸收精细结构发生畸变。因此, 数据处理过程中必须首先对谱精细结构的畸变进行修正。

1. 吸收谱结构畸变的修正

1) σ_0 值的确定

吸收限处吸收系数值发生突变。若吸收限处低能和高能侧实验测定的吸收系数分别为 $\mu_m^L x$ 和 $\mu_m^H x$ 时, 则据(3)式有

$$\mu_m^L x = \ln \frac{1 + \sigma_0}{e^{-\mu^L x} + \sigma_0 e^{-\mu_1 x}},$$

$$\mu_m^H x = \ln \frac{1 + \sigma_0}{e^{-\mu^H x} + \sigma_0 e^{-\mu_1 x}},$$

故

$$\Delta \mu_m x = \mu_m^H x - \mu_m^L x = \ln \frac{e^{-\mu^L x} + \sigma_0 e^{-\mu_1 x}}{e^{-\mu^H x} + \sigma_0 e^{-\mu_1 x}}. \quad (8)$$

式中上标 H, L 分别表示吸收限高能和低能侧的吸收系数, μ_1 为相应于能量等于吸收限能量 1/2 处的吸收系数。 μ^L , μ^H 和 μ_1 均可由资料查出有关元素的对应值^[8]。当测定试样的厚度后, 根据二级衍射测定吸收限处吸收系数的突变值 $\Delta \mu_m x$, 代入(8)式即可求得 σ_0 值。

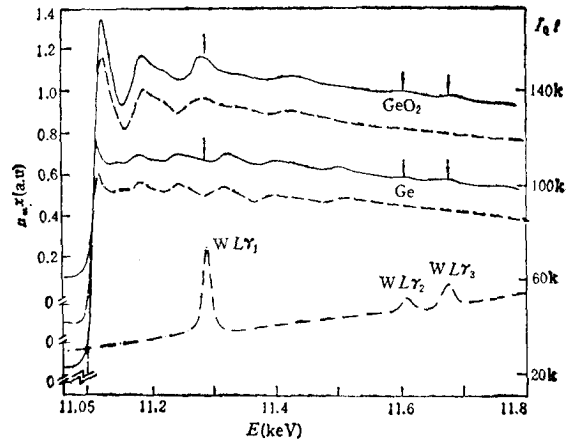


图 1 c-Ge 和 GeO_2 中 Ge 的 K 吸收谱
——表示用 Si(440) 测定; ---表示用 Si(220) 测定

2) 修正吸收谱结构畸变

吸收谱结构畸变出现在连续谱上发射线附近, 其源于该处的倍乘因子 α' 或 α'' 与 α_0 发生大的偏离. 例如, Si(440) 测定 Ge 的 K 吸收谱时, 由于连续谱 I_0 上在 2θ 为 69.8° 附近存在 $WL\gamma_1$ 的二级衍射, 67.6° 和 67.16° 附近还有 $WL\gamma_2$ 和 $L\gamma_3$ 的二级衍射, 在这些发射线附近的倍乘因子 $\alpha''(E)$ 小于 α_0 , 导致测定的吸收系数振荡的幅度增大. 与其他处 α_0 对吸收谱的影响对比, 由(4)式可以导出, 对处于 I_0 上发射线能量范围的吸收谱乘上修正因子 $A(E)$ 应能消除该处的畸变.

$$A(E) = \frac{1 + \alpha''(E) \cdot \exp[(\mu_0 - \mu_1)x]}{1 + \alpha_0 \exp[(\mu_0 - \mu_1)x]} = \frac{1 + \alpha''(E) \cdot \exp[(\mu^H - \mu_1)x]}{1 + \alpha_0 \exp[(\mu^H - \mu_1)x]} \quad (9)$$

求得 $\alpha''(E)$ 后, 即能获得 $A(E)$, 按(5)式, $\alpha''(E)$ 由 α_0 和发射峰的峰形可以求得. 应该注意, 若发射线由二级衍射引起, 则(5)式中的 $I_{0e}^{(2)}(E)$ 不难得到, 而发射线处的背底为 $I_{0b}^{(2)}(E)$ 和 $I_{0m}^{(1)}(E/2)$ 两部分的贡献. 利用实验数据确定 $\alpha''(E)$, 可将(5)式变换为

$$\alpha''(E) = \frac{\alpha_0}{[R + (R - 1)\alpha_0]} \quad (10)$$

式中 $R = I_{0e}(E)/I_{0b}$. $I_{0e}(E)$ 和 I_{0b} 分别为发射峰处对应能量 E 处实验测定的强度和背底强度.

由确定的 α_0 值, 利用入射束 I_{0m} 发射线的峰形, 对 Si(440) 测定的 c-Ge 和 GeO_2 中 Ge 的 K 吸收谱 $\mu_m x$ 扣除吸收背底 $\mu_b x$ 后, 求得的 $\mu'x = \mu_m x - \mu_b x$ 进行了修正. 修正后的结果示于图 2. 修正所用的参数为: 对纯 Ge, $x = 12 \mu\text{m}$, $\alpha_0 = 0.071$; 对 GeO_2 , $x = 16 \mu\text{m}$, $\alpha_0 = 0.076$. 与 Si(220) 测定的吸收谱对比, 发射线引起的畸变已被修正.

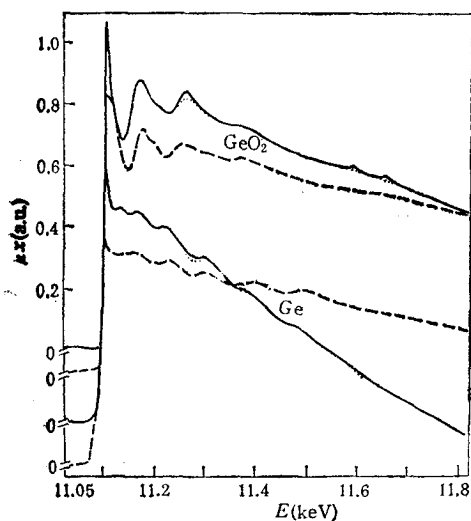


图 2 Si(440) 测定的 Ge K 吸收谱的畸变修正 修正前的谱为实线;修正后的谱为点线;虚线所示为 Si(220) 测定的相应结果,以便比较

2. 由 EXAFS 确定近邻结构参数

由吸收谱求 EXAFS 函数按通常的数据处理方法, 即扣除背底, 用三次样条函数法求 $\mu_0 x$, 并按 $\Delta \mu x$ 归一化^[9]. 将 $\chi(k)$ 倍乘权重因子 k^3 及 Hanning 窗函数作傅氏变换求得径向结构函数后, 对第一结构峰进行傅氏逆变换, 得到吸收原子为中心最近邻配位层相应的 $\chi_1(k)$. 根据 $\chi(k)$ 的理论公式和 Teo 等人计算的原子背散射振幅及相移函数的理论值, 用曲线拟合法求得近邻结构参数. 在拟合时, 并对造成测定的 EXAFS 振幅降低的一些因素, 如多体效应^[10]、分辨率的影响等进行了修正^[11]. 表 1 列出了有关结果.

表 1 列出的数据, 利用 Si(440) 测定吸收谱而求得的近邻结构参数, 由于存在 W 的

表 1 曲线拟合法确定的近邻结构参数

参 数 试 样	CN ₁	R ₁ (Å)	Δσ ² (Å ²)	ΔE ₀ (eV)	Si(220) 衍射级次
c-Ge	3.9	2.44	0.0081	-4.83	1
	3.6	2.45	0.0074	5.77	2
GeO ₂	5.7	1.85	0.0072	2.54	1
	5.5	1.87	0.0075	-5.10	2
GaAs	3.7	2.43	0.0086	-6.50	1
	3.5	2.44	0.0082	-7.02	2
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	8.3	2.40	0.0040	-14.0	2
Y ₂ O ₃ *	6.0	2.28			2

* 晶体学数据取自: M.G. Paton and E.N. Maslen, Acta Cryst., 19(1965), 307.

L系发射线的干扰, 都是先对吸收精细结构的畸变作了修正以后求得的。与由 Si(220) 测定求得的结构参数相比, 最近邻距的值非常相近, 差别在误差范围 $\pm 0.02 \text{ \AA}$ 之内; 而最近邻配位数的值, 二级衍射获得的结果均偏小。二级与一级衍射测量所求得的配位数的比值, 与根据(7)式计算得到的二级衍射测定的 EXAFS 振幅和真实值的比值相当接近。例如, 对于 c-Ge, $\alpha_0 = 0.071$, $(\mu^H - \mu_1)x = 0.1243$, 按(7)式计算得: $|X_m|/|X| = 0.96$ 。而 $CN(2)/CN(1) = 0.92$ 。这样, 采用晶面的二级衍射测量时, 只要消除了吸收精细结构的畸变, 振幅降低对确定配位数的影响, 亦可以引入一个振幅衰减因子而得到修正。

YBa₂Cu₃O_{7-x} 中 Y 的 K 吸收谱亦是用 Si(440) 测定的, 而其近邻结构参数则是以 Y₂O₃ 作为标样求得。表 1 中给出的超导体中 Y 近邻 O 分布的结构参数与中子衍射测定的结果相符合^[12]。由此表明, 在相同的实验条件下, 导致振幅降低的各种因素对试样和标样非常相近^[10, 11], 因而, 通过振幅相比基本上可以消除。所以, 采用晶面的二级衍射测定吸收谱时, 只要标样选取适当, 也可以求得正确的配位数值。

采用单色器晶体二级衍射测定吸收谱时, 实验上可以利用探测线路中的脉冲高度分析器消除一级衍射的影响。我们通过调节脉高分析器的适当参数, 用 Si(440) 测定了 GeO₂ 中 Ge 的 K 吸收谱并作了数据处理, 其有关结果与 Si(220) 的相应情况十分接近。

五、结 论

1. 当连续谱中存在杂质发射线时, 采用单色器二级衍射测定的吸收谱精细结构在发射线处将产生畸变。这种畸变可以利用一级与二级衍射强度的比值 α_0 及发射线的线形进行修正。

2. 用晶面的二级衍射测定吸收谱, 有利于提高分辨率。由于同时存在一级衍射, 将导致 EXAFS 振幅的降低。这种振幅的降低, 使确定的配位数减小, 可以通过相应的振幅衰

减因子加以修正。但是,利用适当的标样确定配位数时,则不受此影响。

- [1] K. Tohji, Y. Udagawa, T. Kawasaki and K. Masuda, *Rev. Sci. Instrum.*, **54**(1983), 1482.
- [2] A. Balerna, R. Buschert, M. D. Giardina, D. Inzaghi and S. Mobilio, *Journal De Physique, Colloque C8, supplément au n° 12*, **47** (1986), C8-117.
- [3] 陆坤权等,物理, **15**(1986), 299.
- [4] 王文采,陈玉,物理学报, **36**(1987), 1033.
- [5] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger and B. M. Kincaid, *Rev. Mod. Phys.*, **53**(1981), 769.
- [6] 陆坤权,赵雅琴,常龙存,物理学报, **33**(1984), 1693.
- [7] E. A. Stern and K. Kim, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 3781.
- [8] W. H. McMaster, N. Kerr Del Grande, J. H. Mallett and J. H. Hubbell, in "Compilation of X-Ray Cross Sections", Lawrence Radiation Laboratory UCRL-50174, Sec. 2, Rev., (1969).
- [9] E. A. Stern, D. E. Sayers and F. W. Lytle, *Phys. Rev.*, **B11**(1975), 4836.
- [10] E. A. Stern, B. A. Bunker and S. M. Heald, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 5521.
- [11] B. Lengeler and P. Eisenberger, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 4507.
- [12] J. E. Greendan, A. H. O'Reilly and C. V. Stager, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 8770.

THE APPLICATION OF SECOND ORDER DIFFRACTION OF A MONOCHROMETER IN LABORATORY EXAFS MEASUREMENT

WANG WEN-CAI YANG CHUN-LAI CHEN YU

Department of Physics, Peking University, Beijing, 100871

(Received 4 December 1989)

ABSTRACT

Some aspects on the application of second order diffraction of a monochromator in laboratory EXAFS measurement are studied. Significant distortions in measured X-ray absorption fine structure occur when there are impurities' emission lines on the continuum spectra in the investigated energy range. A method for correcting that distortion is proposed. As the EXAFS amplitude decreases, which is caused by the application of second order diffraction of a monochromator, how to obtain correct structural parameters is also discussed.

PACC: 7870D; 6110F; 0785