

## 扩展 X 射线吸收精细结构的实验方法研究

陈 玉 王文采 嵇益民

(北京大学物理系)

### 一、引 言

扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)是一种新的结构分析方法<sup>[1]</sup>。测定 EXAFS 要求的实验条件较高,数据处理与分析也较复杂<sup>[2,3]</sup>。我们利用 12kW 转靶 X 射线源在衍射仪样品台上放置平晶作分光晶体,开展了 EXAFS 实验方法的研究。对有关的实验技术和数据处理等问题初步作了一些工作。

### 二、实验方法

EXAFS 的测定采用透射法,测量经吸收体吸收前、后射线强度  $I_0$  与  $I$  随能量的变化。应用 Rigaku RU-200 12kW 转靶 X 射线源及 D/max-rA 型 X 射线衍射仪。实验条件一般为:银靶 20 kV, 70—150 mA, 入射和散射狭缝取  $1/2-2^\circ$ , 接收狭缝为 0.15 mm, 分光晶体为 LiF(200) 平晶, 待测试样放置接收狭缝前。采用阶梯扫描, 定时计数。测定了铁、锗、硒及非晶硒的 K 边 EXAFS。研究表明, 由于射线强度仍较低, 测量所需的时间较长, 而且必须注意选取实验条件。

#### 1. 避免高次谐波及杂质发射线的影响

连续谱中的短波部分, 可能使分光晶体产生高次衍射, 这种高次谐波对应的波长短, 穿透性更强, 所以高次谐波几乎未经吸收就叠加在 EXAFS 上, 将使 EXAFS 大大减弱、变模糊、并发生畸变, 这必须避免。采用较低管压以防止在测定 EXAFS 的波段产生高次谐波, 或应用配

有能量滤波的探测器都能消除高次谐波的影响。我们在实验中选用管压 20kV (受设备最低管压值所限), 此值在测定铁的 EXAFS 时仍未能避免高次谐波的影响。

使用通常的 X 射线源, 另一个干扰是连续谱中伴有的发射线, 钨灯丝造成的 L, M 等发射线经常会遇到。这些线有的尽管很弱, 其强度亦在探测系统的线性区内。实验发现, 其影响难于完全消除。由于射线源稳定性和计数管角位置不完全对应等因素, 因而分别测定经吸收体吸收前后这种发射线的强度分布时, 线型基本对应, 但并非完全对应。作  $\ln \frac{I_0}{I}$ , 即补入新

的振荡起伏, 使原精细结构发生畸变。所以在测定 EXAFS 时, 须注意测定的波段内连续谱中不能包含发射线。测定铁 K 边的 EXAFS 时, 发现距吸收边约 270eV 处存在钨的  $L_c$  线, 因此, 我们采用了自己绕制的钨灯丝进行实验。由于绕制技术和钨的熔点所限, 使用银靶, 钨灯丝较长时间工作, 管压 20kV 时最大管流仅能达到 70mA。测量铁的 K 吸收时, 计数率为:  $I_0 \sim (1-2) \times 10^4$ ,  $I \sim (4-10) \times 10^3$  计数/s, 定时计数总计数取为  $(1-2) \times 10^5$ , 基本上可满足测量的要求。

#### 2. 试样制备及最优厚度

透射法需用薄膜试样, 薄膜制备可采用轧制、细粉制箔及各种镀膜技术。实验对膜的均匀性要求较高, 小的针孔、裂纹等将造成射线不经吸收直接透过, 因而使 EXAFS 减弱, 甚至一些结构消失。此外, 还需选择试样的最优厚度。考虑对比度、测量时间等, 用衍射仪测量, 一般可选取试样厚度使吸收边短波侧吸收前后射线

的强度  $I_0$  与  $I$  之比为  $I/I_0 \sim 1/3^{[2]}$ 。据统计误差、最佳信噪比, 要求  $\mu_{Tx} = 2$  或  $2.6^{[3]}$ 。当取  $\mu_{Tx} = 2$  和吸收边处  $\Delta\mu_x = 1.5$  时, 可得吸收边两侧长波与短波方面吸收后的强度  $I_1$  与  $I_2$  之比应为  $I_2/I_1 \sim 1/4.5$ 。

测定铁 K 边 EXAFS 的试样为冶金工业部钢铁研究总院轧的铁箔, 厚约  $2\mu\text{m}$ , 数层叠起。实验发现, 试样  $I_2/I_1$  达  $1/5$  时, 精细结构不如试样较薄 ( $I_2/I_1 \sim 1/3$ ) 时明显, 这可能与二次谐波的影响有关。因为试样厚时, 谐波的影响大。测量锗的吸收时, 试样是由细粉加胶制成薄膜, 数层叠加。但试样  $I_2/I_1 \sim 1/3$  时, 结果也不够好, 可能与所制试样的均匀性不够好, 存在小针孔等因素有关。

### 3. 测量方式

为保证  $\mu_x = \ln I_0/I$  测量的准确, 要求准确测量  $I_0$  和  $I$  以及二者完全对应。除了  $I_0$  强度大、稳定度高外, 还需采用适当的测量方法。最近发展的先进方法是, 对应一定的能量,  $I_0$  和  $I$  同时分别测定。另一种通用办法是: 利用试样反复地移出或置入光路的装置, 对应一定的能量依次分别测定  $I_0$  和  $I$ 。应用衍射仪连续测量时, 这两种方式都需要附加一定的装置才能实现。

因此, 我们采用了另一种  $I_0$  和  $I$  非同时测量的方法, 即  $I_0$  和  $I$  的分别连续测量。在测量的能量范围, 用阶梯扫描连续测定入射线强度随能量的变化  $I_0(E)-E$ , 再装上试样, 于同一范围测量吸收后强度的变化  $I(E)-E$ 。在入射线强度达  $(1-2) \times 10^4$  计数/s, 吸收后强度为  $(4-10) \times 10^3$  计数/s 时, 测量一次约需 6-8 小时。这种方式尽管由于测量对应同一能量的  $I_0$  和  $I$  间隔的时间较长会引入误差, 但实验表明, 当 X 射线源的电压与电流稳定度分别为 0.1% 时, 在实验期间内强度变化造成的影响与其他的实验误差相比, 此种方法是可行的。此外, 它避免了试样反复置入移出光路, 不存在试样的再现性问题, 较运用前述第二种测量方式手动操作可大大缩短测量时间, 减小了射线强度不稳定的影响, 装置和测量也都较简便。

### 4. 晶体的选用

为提高分辨率, 分光晶体及其质量要认真选择, 位置要精细调节。因能量分辨率  $E/\Delta E = \lg \theta/\Delta\theta$ , 角度越大分辨率越高。而待测吸收边波长  $\lambda$  对应的角度  $\theta$  由分光晶体的晶面间距决定:  $2d \sin \theta = \lambda$ , 因此面间距小的晶面有利。

晶体选择的另一因素是晶面的反射系数。通常选用 LiF(200), 它的反射系数大, 可获得较大的强度。但当分辨较差时, 即需选用  $d$  值小的晶面。测定铁的 K 吸收, 用 LiF(200),  $2\theta$  的测量范围在  $42.5-52.5^\circ$ , 结果很好。但对锗、硒进行测量时,  $2\theta$  处于  $19-33^\circ$ , 分辨率即差些。改用 Si(400) 测定锗的 K 边 EXAFS, 分辨率有提高, 但强度减弱。

## 三、实验结果和数据处理

实验的原始数据是吸收前后的强度随角度的变化  $I_0(\theta), I(\theta)$ 。对多次测量平均后, 数据处理主要步骤为: 计算  $\mu_x$ , 扣除背底和单原子的吸收, 将 EXAFS 函数  $\chi(k)$  作傅里叶变换求出径向结构函数  $\phi(r)$ 。

图 1, 2 分别给出测定铁的 K 吸收系数随能

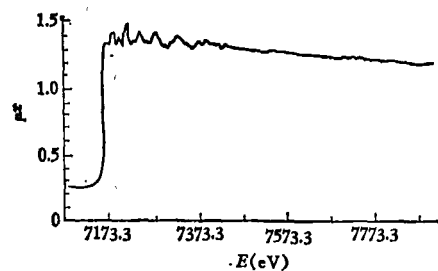


图 1 铁的 K 吸收系数  $\mu_x$  随能量  $E$  的变化

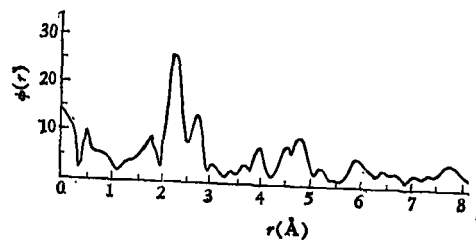


图 2 傅氏变换后求得的铁的径向结构函数  $\phi(r)$

(下转第 363 页)