

# 基于荧光发射的低原子序数软 X 射线吸收谱方法

李俊琴<sup>1,2</sup>, 陈振华<sup>1,2</sup>, 赵子龙<sup>1,2</sup>, 邹鹰<sup>1,2\*</sup>, 王勇<sup>1,2\*\*</sup>, 邵仁忠<sup>1,2\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800;

<sup>2</sup>中国科学院上海高等研究院, 张江实验室, 上海光源科学中心, 上海 201204

**摘要** 利用上海同步辐射光源扫描显微光束线站(08U1A)搭建了一套基于荧光发射的低原子序数吸收谱的测量系统,探索部分荧光产额(PFY)的吸收谱方法在软凝聚态(低原子序数元素,原子序数  $Z < 10$ )和半导体领域的可行性及适用性。以含低原子序数元素的四氟化碳( $\text{CF}_4$ )气体和半导体样品甲胺铅碘( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )为研究对象验证了 PFY 吸收谱方法在该系统上的可行性,并确定其样品浓度的测量下限。

**关键词** X 射线光学; 低  $Z$  元素; 低含量元素; 荧光发射谱

中图分类号 O433.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.1034002

## Soft X-Ray Absorption Spectroscopy of Low $Z$ Element Based on Fluorescence Emission

Li Junqin<sup>1,2</sup>, Chen Zhenhua<sup>1,2</sup>, Zhao Zilong<sup>1,2</sup>, Zou Ying<sup>1,2\*</sup>,  
Wang Yong<sup>1,2\*\*</sup>, Tai Renzhong<sup>1,2\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

<sup>2</sup>Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Zhangjiang Laboratory, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China

**Abstract** We establish a measurement system based on low atomic number absorption spectrum of fluorescence emission via the beamline station 08U1A of Shanghai Synchrotron Radiation Source, and explore the partial fluorescence yield (PFY) based on absorption method. The feasibility and applicability of this setup is verified on low  $Z$  elements in soft condensed matter and semiconductor areas. The research objects of  $\text{CF}_4$  gas and iodine methylamine lead ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) verify the feasibility of PFY absorption spectroscopy. Then the low limit of sensitivity to sample concentration is determined.

**Key words** X-ray optics; low  $Z$  element; low-concentration element; fluorescence emission spectrum

**OCIS codes** 340.7480; 300.6170; 300.6560

## 1 引 言

同步辐射 X 射线吸收谱方法是基于同步辐射光源研究物质结构的重要谱学技术,可以用来获取原子的价态、电子态和周围原子的种类、数量及局域结构等信息<sup>[1-3]</sup>。基于部分荧光产额(PFY)的 X 射线吸收谱方法通过在元素吸收边附近扫描入射光子能量,同时采用具有能量分辨的探测器来收集样品发出的荧光信号,样品出射的荧光信号会随着入射光能量的变化而变化,因而感兴趣元素在每个能量点的荧光信号被探测和记录下来形成吸收谱线。基

于 PFY 的同步辐射 X 射线吸收谱方法能够对物质进行元素分布分析和原位测定,具有高灵敏度、低检出限和无损检测等特点<sup>[4-6]</sup>。目前,PFY 方法主要应用在硬 X 射线领域(光子能量大于 4000 eV),一方面是由于荧光发射产额随着原子序数的增大而增加<sup>[7]</sup>,而早期荧光探测器的灵敏度有限,所以通常选择高原子序数 ( $Z > 10$ ) 元素作为研究对象,这些元素的芯态能级通常在数千 eV 以上;另一方面,硬 X 射线的工作能区所提供的样品测量的便利性,诸如大气条件、易于施加高低温、高压等各种原位环境,也使得 PFY 方法在硬 X 能区便于开展。

收稿日期: 2019-04-16; 修回日期: 2019-04-18; 录用日期: 2019-06-24

基金项目: 国家科技部项目(2017YFA0403400)、国家自然科学基金(11875314, 11805260, 11505280)

\* E-mail: zouying@zjlab.org.cn; \*\* E-mail: wangyong@zjlab.org.cn; \*\*\* E-mail: tairenzhong@zjlab.org.cn

随着高通量的第三代同步辐射光源投入应用,以及新型高灵敏度谱仪、拥有新窗口材料探测器的发展,国际上出现了 PFY 方法在软 X 能区的应用<sup>[8-10]</sup>。与传统的全电子产额(TEY)模式相比,基于 PFY 的吸收谱方法在样品体相信息、低含量元素、不良导电样品的研究方面更具优势<sup>[11]</sup>。不过,这些应用多数仍针对的是高原子序数元素,只不过选取其在软 X 能区的 L 边或 M 边来进行研究。然而,对于低原子序数的原子,尤其是软凝聚态物质和半导体样品中的碳、氮、氧,其荧光产额较低,如氧原子 1s 轨道的荧光产额小于 1%<sup>[9]</sup>,故而在软 X 射线荧光吸收谱方面的研究较少<sup>[12]</sup>。

本工作借助高通量的上海同步辐射光源扫描显微光束线站(08U1A)及高灵敏度的薄氮化硅窗硅漂移探测器(SDD),以包含低原子序数元素的四氟化碳(CF<sub>4</sub>)气体及半导体样品甲胺铅碘为靶物质,对低原子序数元素基于荧光探测的吸收谱方法的可行性进行研究。在国内实现了 PFY 模式低原子序数元素的软 X 射线近边吸收谱方法,并对该方法的灵敏度(样品浓度的下限)进行了确定。

## 2 实验系统的搭建

实验系统包括激发源同步辐射软 X 射线源(激发对象为含有待测元素的靶气体)、半导体样品及荧光探测器系统和数据处理系统。

### 2.1 同步辐射软 X 射线源

该系统的同步辐射 X 射线光源是一台椭圆偏振波荡器 EPU100,其经过一台自主研发的 SX700 型平面光栅单色器可以在 250~2000 eV 之间提供 10<sup>11</sup> photon/s 以上通量的单色光<sup>[13]</sup>。在 244 eV 下光束线的能量分辨本领指标  $R = E/\Delta E = 10000$ (其中  $E$  指能量,  $\Delta E$  指能量误差),在 410 eV 下  $R = 7400$ 。同步辐射光源的能量具有可调谐性,使得开展元素的近边吸收谱测量成为可能。

### 2.2 靶气体的引入和气压的控制

半导体样品的引入可通过常规的真空腔体破空手段进行,此处不作详细介绍,这里主要对气体靶的引入和气压控制进行详细介绍。本实验是基于实验站原有的真空腔体开展的,该腔体的本底真空度为  $1.33 \times 10^{-5}$  Pa,由机械泵和分子泵共同维持。当进行吸收谱的测量时,需通过减压阀向实验站腔体内注入可调浓度的靶气体(通过腔室的气压来监控)。为避免气体扩散进入实验站上游的超高真空光束线,在实验站入口处放置 100 nm 厚的薄氮化硅窗

与上游进行真空隔离。向实验站注入靶气体前,需要停止分子泵的运行,然后注入靶气体直到达到所需气压时关闭气体注入阀,此时气压可维持 2 h 左右,足以完成后续荧光吸收谱的测量。

### 2.3 荧光探测系统和数据处理系统

对于低原子序数的原子( $Z < 10$ ),在软 X 射线范围可观测其 K 边(主量子数  $n = 1$ )的荧光,其荧光产额小于 1%<sup>[7]</sup>,而高原子序数的原子则只能观测其 L 边(主量子数  $n = 2$ ),甚至是 M(主量子数  $n = 3$ )边,且荧光产额更小,比硬 X 射线范围的产额小 2~3 个数量级。为提高数据采集效率,改善实验结果,采用针对软 X 射线能区优化的高灵敏度 SDD 系统测量样品的荧光信号。该探测器系统由美国 AMPTEK 公司生产的 XR-100 SDD、PX5 脉冲放大大多道处理器及计算机组成。该探测器采用 C1 窗口,该窗口由 150 nm 厚的氮化硅窗覆 250 nm 铝膜构成,窗口的直径为 6.3 mm,窗口面积为 30 mm<sup>2</sup>,可允许对原子序数低至 5 的硼的荧光发射(主量子数  $n = 1$  中波长最长的线  $K_{\alpha}$  为 183 eV)软 X 射线进行测量,能量分辨率可达 125 eV@5.9 keV (Mn  $K_{\alpha}$ )。图 1 为厂家给出的 C1 窗口对不同能量 X 射线的透过率,其对碳、氮、氧和氟元素的透过率分别为 4.3%、20.2%、29.4% 和 46.1%。脉冲放大器的增益在 0.75~516 连续可调,多道分析器的通道数可通过计算机远程设定,可在 256、512、1024、2048、4096、8192 中选择。

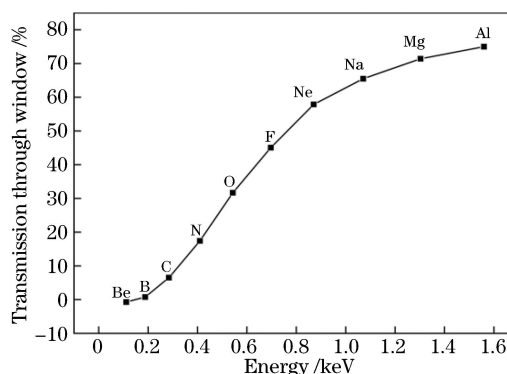


图 1 C1 窗口对不同能量 X 射线的透过率

Fig. 1 Transmission of X-ray for C1 windows with different energies

图 2 为基于荧光发射的软 X 射线吸收谱的测量系统,SDD 探头置于实验站真空腔体中,探头距离样品(测量气体时,样品为软 X 射线束线路径下的靶气体分子,即阴影区内气体分子;而测量半导体样品时,也必须将其定位于阴影区内)为 5~10 mm。PX5 放大及多道电源单元位于实验腔体

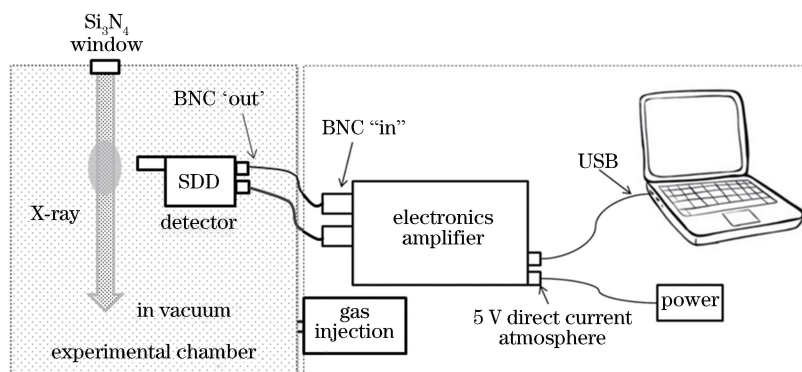


图 2 基于荧光发射的软 X 射线吸收谱的测量系统

Fig. 2 Experimental setup of fluorescence-detected soft X-ray absorption measurement

外,通过真空法兰和导线与腔体内部的探测器连接。该放大及多道电子学数据处理单元通过 USB 接口与计算机连接,以便实现后续对探测器的控制和数据的采集与处理。

## 2.4 数据采集与分析

利用 SDD 获得的谱学数据是样品的荧光发射谱<sup>[14]</sup>,即某一特定能量的入射 X 射线与样品作用产生的所有元素的荧光的能量-强度谱。要想获得样品吸收谱,可以利用 SDD 所具有的能量色散特性(能量分辨),测量不同入射 X 射线下的荧光发射谱,然后对特定荧光发射能量区间进行积分,从中提取该区间的部分荧光产额,其随入射光能量的变化即为吸收谱。要想获得所需元素的精细结构吸收谱,一般需要采集上百个能量点的荧光发射谱,若单凭手动操作改变光子能量,将极大地增加数据采集的时间和提取数据的繁重度。

SSRF 储存环及光束线控制系统主要采用实验与物理工业控制系统(EPICS)<sup>[15]</sup>。但是基于 SDD 及其电子学数据处理单元的探测系统,没有与 EPICS 连接的接口,无法满足实验站数据采集的需求,必须开发专用的谱学采集软件。为提高实验效率、快速获取待测元素的近边吸收谱,基于 LabView 编写了一套可自动扫描 X 射线能量的吸收谱数据获取软件,该软件可同时实现对束线单色器和 SDD 数据采集设备的控制,图 3 为数据采集软件的界面显示和流程框图。数据采集软件通过 EPICS 提供的 LabView 接口库 CALAB 与 EPICS 进行通信。一个 EPICS 通常由底层的 Soft IOC (Input/Output Controller)和顶层的人机交互界面(OPD)组成。每个 Soft IOC 包括多个通道和过程变量,每一过程变量由记录名和域名组成。在 LabView 中,CALAB 利用通信网络,可直接通过记

录名和域名对 Soft IOC 服务器中的过程变量进行访问。该数据获取软件首先对探测器 SDD 的曝光时间、多道分析器的道数、单色器的初始能量、转动步长和步数等重要参数进行设置;然后发出指令将单色器行进到初始能量点,请求探测器进行采谱,获得单个入射能量下的荧光发射谱;待数据采集完成并保存后发出下一指令,请求单色器行进到下一个能量点,依此类推,直到最后一个能量点,从而完成整套数据的采集。

## 3 实验测量与结果

基于搭建的实验平台,测量氟元素及氮元素这两种低原子序数元素的 K 边荧光吸收谱。

将  $\text{CF}_4$  作为靶气体,观测其部分荧光产额的吸收精细结构谱。单色器能量扫描范围为 680 ~ 714 eV,步长为 0.4 eV,放大器的增益设定为 3,多道分析器的通道数为 2048。图 4 中的实线为平衡气压  $1.6 \times 10^3$  Pa 下,当入射能量为 700 eV(氟元素的 K 吸收边附近)时得到的荧光发射谱。图中 674.4 eV 处最强峰是氟元素的  $\text{K}_\alpha$ ,在 387.6 eV、521.5 eV 处可辨别两个小峰,分别为氮元素和氧元素的  $\text{K}_\alpha$  荧光谱峰,这是由充气管道中残余的空气造成的。当平衡气压减至 6.7 Pa 时(虚线),氟峰强度减弱而氮峰和氧峰的强度增强,这一相对变化得到验证。将入射能量为 680 ~ 714 eV 内所有的荧光发射谱整合到一幅图中,可获得 680 ~ 714 eV 范围的二维荧光发射映射(2D-mapping),如图 5 所示。在该二维映射图上可以清楚地看到荧光共振吸收在 685 eV 以上显著加强。在该映射图上,沿激发能量轴,取氟元素 K 边的部分荧光产额(积分窗口 571.6 ~ 790 eV,中心 674.4 eV)绘制成 F 元素的吸收谱,如图 6 中方点线所示。而圈点线为采用同样

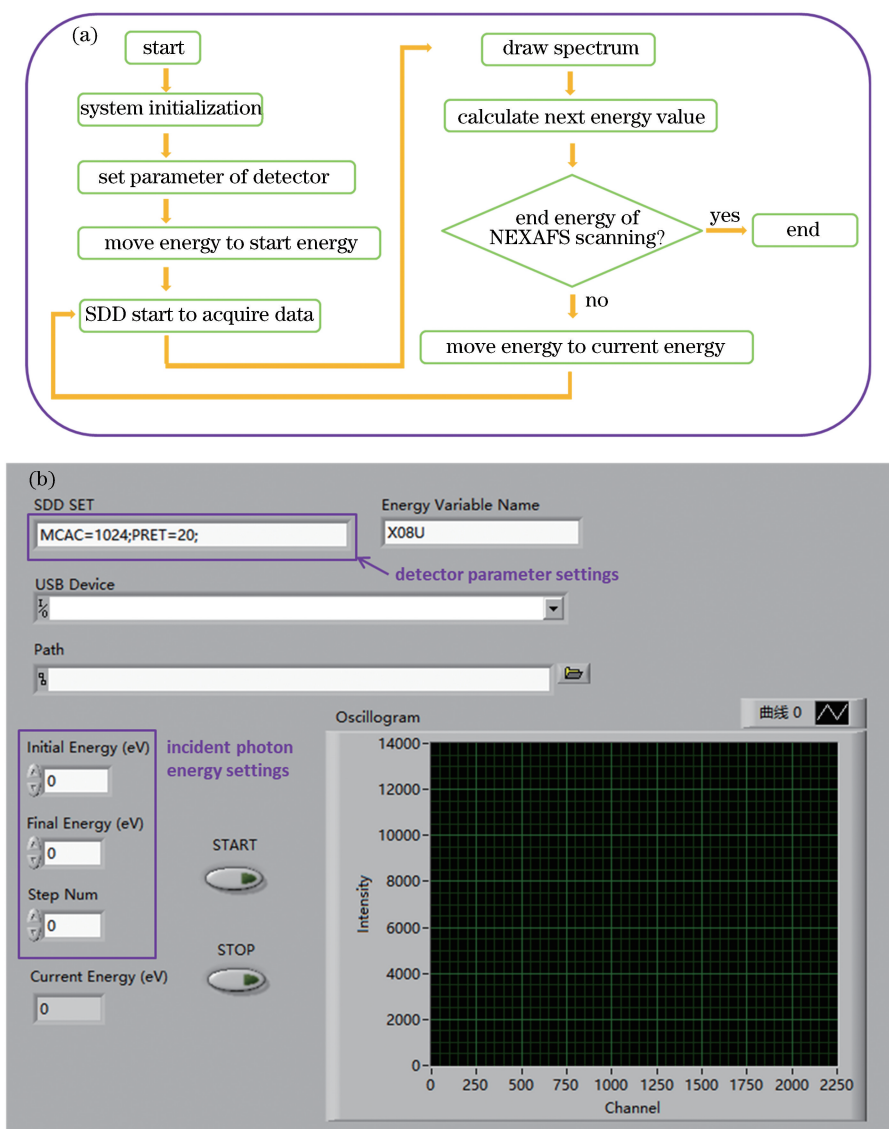


图 3 基于 LabView 的吸收谱数据获取流程图与软件界面。(a)数据获取流程图;(b)用户界面  
Fig. 3 Absorption spectrum data acquisition flow chart and software interface based on LabView.

(a) Flow chart of data acquisition; (b) user interface

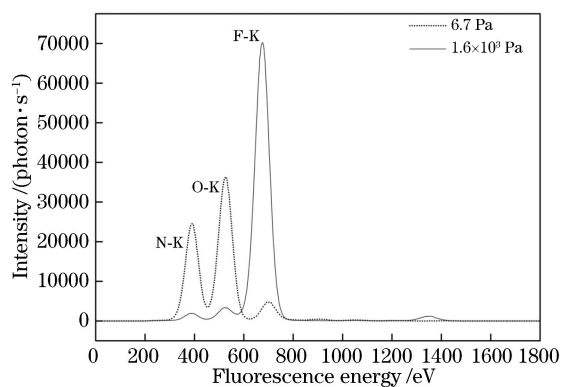


图 4 入射光子能量为 700 eV 时的荧光发射谱  
Fig. 4 Fluorescence spectra at photo energy of 700 eV  
方法获取的腔体气压为 66.7 Pa 时 F 元素的吸收

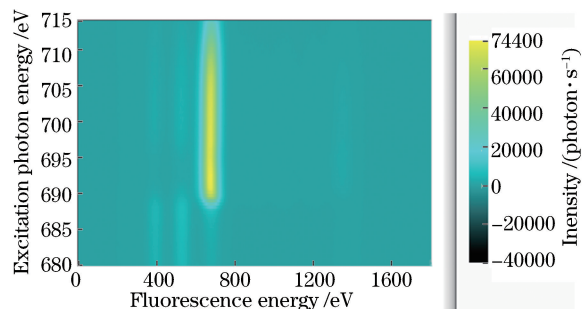


图 5 680~714 eV 入射能量下的二维荧光发射强度映射  
Fig. 5 2D-mapping of fluorescence intensity with incident photon energy varied from 680 eV to 714 eV

谱。两者均在 690~695 eV 区域呈现氟元素的主峰,但腔体气压为 66.7 Pa 测得的峰形更接近文献



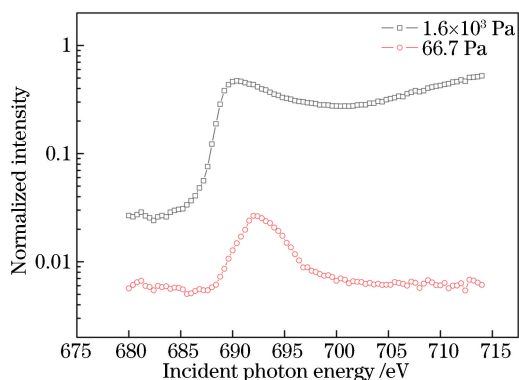


图 6 CF<sub>4</sub>在氟 K 边基于荧光发射部分产额的吸收谱  
Fig. 6 F K-edge absorption spectra of target gas CF<sub>4</sub>

obtained through partial fluorescence yield

[16]的结果,说明在气压  $1.6 \times 10^3$  Pa 下荧光发射谱已出现自吸收的饱和现象。

用此方法能推测可测量的样品浓度的下限。采用调节气体平衡气压的方式,通过理想气体状态方程推算其对应的浓度。常温常压下,实验腔体内充满 1 个大气压的 CF<sub>4</sub> 气体为状态“1”,此时腔体内压强  $P_1 = 1.01 \times 10^5$  Pa,体积  $V_1 = V_0$  (即腔体内容积);在抽成真空的腔体(指达到本底真空度)中充入压强为  $P_2$  的 CF<sub>4</sub> 气体为状态“2”,此时的体积  $V_2 = V_0$ 。假设将状态“2”气体经等温压缩至 1 个大气压 ( $P'_2$ ) 得到体积  $V'_2$ ,将其与原来状态“1”下的  $V_1$  求比值,就得到体积比  $r = V'_2/V_1$ ,所以  $r = V'_2/V_1 = (P_2 V_2 / P'_2) / V_1 = P_2 / P'_2$ 。实际实验中充气至 6.7 Pa 时即可初见氟的荧光 K<sub>α</sub> 发射峰,如图 4 中虚线所示。图 7 为 CF<sub>4</sub> 气体在 6.7 Pa 的气压下,氟 K 边基于荧光发射部分产额的吸收谱,此时的信号已非常微弱,扣除本底后,将 695 eV 附近的强度作为信号 S,约为 0.0017,以 a 标示;将整个谱图中的强度涨落作为噪声 N,约为 0.0015,以 b 标示,可知信噪比  $R_{SN}$  为  $0.0017/0.0015=1.1$ ,此值接近 1,说明噪声和信号已经相当,可作为探测下限。此时对应的体积比  $r = 6.7/(1 \times 10^5)$ ,约为 0.007%。因此,本探测方案能对气体吸收谱实行测量的下限高于 0.005%。

此外,对原子序数更低的氮元素的荧光吸收谱进行测量,采用的样品是甲胺铅碘(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>),其中 N 元素的质量分数约为 2.5%,测量结果如图 8 所示。在每一个入射能量下,探测器的扫描时间均为 20 s,增益为 3,多道分析器的通道数为 2048。应用 TEY 模式与 PFY 模式对比测量该样品 N 元素的吸收谱,可以看到基于 PFY 的吸收谱方法的测量是可靠的,具有更高的信噪比。

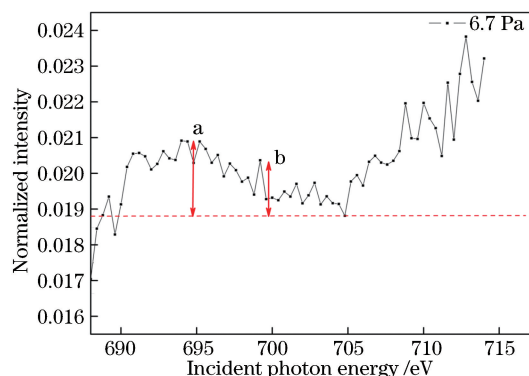


图 7 CF<sub>4</sub>气体在 6.7 Pa 的气压下,氟元素 K 边基于荧光发射部分产额的吸收谱

Fig. 7 F K-edge absorption spectrum of target gas CF<sub>4</sub> obtained through partial fluorescence yield when the pressure is 6.7 Pa

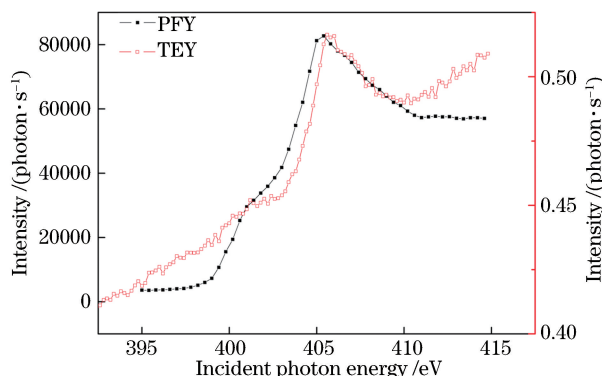


图 8 甲胺铅碘(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>)中氮元素的荧光吸收谱

Fig. 8 Fluorescence absorption spectrum for N element in iodine methylamine lead (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>)

## 4 结 论

基于荧光发射的低原子序数吸收谱搭建了一套测量系统。应用 LabView 软件设计开发了一套数据获取软件,用以实现 SDD 系统与 EPICS 下光束线单色器的控制与数据交互。基于搭建的研究含低原子序数元素样品,尤其是半导体样品和有机样品的实验平台,以 CF<sub>4</sub> 气体和甲胺铅碘为测试对象进行初步研究,验证了本测量系统的可靠性,为后续研究奠定了实验基础。通过对 CF<sub>4</sub> 气体的研究获可知基于 PFY 的吸收谱方法在测量系统上的探测极限在 0.005% 左右。

## 参 考 文 献

- [1] Wang Q W, Liu W H. X-ray absorption fine structure and its application [M]. Beijing: Science Press, 1994: 52-139.  
王其武, 刘文汉. X 射线吸收精细结构及其应用

- [M]. 北京: 科学出版社, 1994: 52-139.
- [2] Lytle F W, Sayers D E, Stern E A. Report of the international workshop on standards and criteria in X-ray absorption spectroscopy [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 1989, 158(1/2/3): 701-722.
- [3] Uo M, Asakura K, Yokoyama A, *et al.* Analysis of titanium dental implants surrounding soft tissue using X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis[J]. *Chemistry Letters*, 2005, 34(6): 776-777.
- [4] Oprea C, Szalanski P J, Gustova M V, *et al.* XRF detection limits for dental tissues of human teeth[J]. *Vacuum*, 2009, 83(S1): S166-S168.
- [5] Hu T, Hua W Q, Wang Y D, *et al.* Small-angle X-ray scattering tomography based on micro-focusing Kirkpatrick-Baez mirrors [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(1): 0134001.  
胡涛, 滑文强, 王玉丹, 等. 基于 Kirkpatrick-Baez 镜聚焦的 X 射线小角散射显微层析成像[J]. *光学学报*, 2018, 38(1): 0134001.
- [6] Ran J, Wang D J, Wang C, *et al.* Comparison of soil heavy metals determined by AAS/AFS and portable X-ray fluorescence analysis [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(11): 3113-3118.
- [7] Hämäläinen K, Siddons D P, Hastings J B, *et al.* Elimination of the inner-shell lifetime broadening in X-ray-absorption spectroscopy [J]. *Physical Review Letters*, 1991, 67(20): 2850-2853.
- [8] Asakura D, Hosono E, Nanba Y, *et al.* Material/element-dependent fluorescence-yield modes on soft X-ray absorption spectroscopy of cathode materials for Li-ion batteries[J]. *AIP Advances*, 2016, 6(3): 035105.
- [9] Tamenori Y, Morita M, Nakamura T. Two-dimensional approach to fluorescence yield XANES measurement using a silicon drift detector [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2011, 18(5): 747-752.
- [10] Achkar A J, Regier T Z, Monkman E J, *et al.* Determination of total X-ray absorption coefficient using non-resonant X-ray emission [J]. *Scientific Reports*, 2011, 1: 182.
- [11] Chen Z H, Li J Q, Zhao Z L, *et al.* Establishment and application of testing method for fluorescence based soft X-ray absorption spectrum [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(3): 0330002.  
陈振华, 李俊琴, 赵子龙, 等. 软 X 射线荧光吸收谱测试方法的建立与应用[J]. *光学学报*, 2019, 39(3): 0330002.
- [12] Yang S L, Wang D N, Liang G X, *et al.* Soft X-ray XANES studies of various phases related to LiFePO<sub>4</sub> based cathode materials [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5): 7007-7016.
- [13] Zhang L J, Xu Z J, Zhang X Z, *et al.* Latest advances in soft X-ray spectromicroscopy at SSRF [J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2015, 26(4): 040101.
- [14] Yuan J, Luo L Q. Synchrotron  $\mu$ -XRF and XAFS in element distribution and speciation of air, soil and biological samples[J]. *Nuclear Techniques*, 2014, 37(8): 080101.  
袁静, 罗立强. 同步辐射微区 X 射线荧光和吸收谱技术在大气、土壤和动植物分析中的应用[J]. *核技术*, 2014, 37(8): 080101.
- [15] Cho S H, Tong H Y, McGee J K, *et al.* Comparative toxicity of size-fractionated airborne particulate matter collected at different distances from an urban highway [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2009, 117(11): 1682-1689.
- [16] Hitchcock A P, Mancini D C. Bibliography and database of inner shell excitation spectra of gas phase atoms and molecules [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1994, 67(1): vii.