



同时表征短程/长程序结构的同步辐射X射线吸收谱/衍射联用装置新进展: 多功能原位池的研制

张贵凯^{1,2}, 殷子¹, 谯思聪⁴, 张鹏军⁴, 周佳^{2,3}, 孟繁春⁵, 储胜启¹, 章红宇^{2,3}, 陈雨¹, 安鹏飞^{1*}, 张静^{1*}

1. 中国科学院高能物理研究所, 北京同步辐射装置, 北京 100049

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 中国科学院高能物理研究所, 核探测与核电子学国家重点实验室, 北京 100049

4. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029

5. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001

*通讯作者, E-mail: anpf@ihep.ac.cn; jzhang@ihep.ac.cn

收稿日期: 2023-07-01; 接受日期: 2023-08-09; 网络版发表日期: 2023-10-24

国家自然科学基金(编号: U1932201, U2032202)资助项目

摘要 同步辐射X射线吸收谱(XAS)/衍射(XRD)联用装置可同时表征物质的短程/长程序结构。为推进联用装置的进展, 本文研制了多功能的原位池, 构建温度、压力和气氛等多种原位样品环境, 应用于催化反应机理、功能材料生长机制以及其稳定性等方面的研究。进一步地, 通过外部触发实现X射线吸收精细结构(XAFS)/XRD数据采集与原位样品环境控制的同步。该装置成功应用于原位跟踪纳米MAPbBr₃钙钛矿薄膜在热降解过程中的结构演变, 验证了该联用装置的可行性。同时, 这种集成多功能原位样品池的联用装置也拓展了其在多维度表征方面的能力, 将应用于更广泛的学科领域。

关键词 XAFS-XRD联用装置, 多功能, 原位样品环境室, 同时采集

1 引言

物质的结构与性能密切相关, 在能源、环境、新材料乃至生命科学等不同领域的研究中对物质构性关系的认知极具价值^[1~3]。原位同步辐射表征为研究物质构性关系提供了独特的研究手段^[4]。以能源材料与器件的应用为例, 原位X射线吸收谱(XAS)已成为一个有价值的工具, 应用于跟踪在工况条件下催化剂电子结

构与局域结构演变, 揭示催化剂的结构-活性-稳定性的关联^[5]; 同时, 原位X射线衍射(XRD)可实时动态观测功能薄膜成膜过程中的微结构演变^[6], 揭示功能薄膜结构与器件性能间的真实相关性, 为高性能的功能薄膜研发提供实验依据。由于XAS是短程有序结构敏感^[7]的表征技术, 而XRD对长程有序的晶体结构敏感^[8], 结合原位X射线衍射和吸收光谱, 在电催化领域, 已发现在工作状态下催化剂的结构重建和/或表面重

引用格式: Zhang G, Yin Z, Qiao S, Zhang P, Zhou J, Meng F, Chu S, Zhang H, Chen Y, An P, Zhang J. Synchrotron radiation X-ray absorption spectroscopy/diffraction combined device for simultaneous characterization of short- and long-range-ordered structures: development of versatile *in-situ* cells. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 2336–2342, doi: [10.1360/SSC-2023-0122](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0122)

排^[9], 在钙钛矿太阳能电池领域, 通过原位X射线吸收精细结构(XAFS)技术证实了电子传输层和钙钛矿活性层之间在界面处的相互作用, 进一步通过原位XRD发现了高品质钙钛矿的生长机制, 揭示了提升钙钛矿太阳能电池的效率和稳定性的结构起源^[10]. 尽管取得这些进展, 仍需将这两种方法融合, 在一定程度上避免多次实验之间平行样品制备的不可重复性等因素^[11]. 更为重要的是, 同时跟踪短程和长程序结构的演变^[12], 可获得更精准的动态结构信息^[13].

在联用装置中, XAS谱的获取需要对入射X射线进行能量扫描, 借助气体电离室、光电二极管或者能量分辨探测器进行探测, 而XRD则需要恒定的入射光能量, 借助位置敏感探测器进行探测. 因此, 应采用交替进行的数据采集模式实现XAFS/XRD的联用测量^[14,15]. 此外, 原位样品池在联用装置中是极其重要的, 兼容XAFS和XRD数据采集的需求. Hannemann等^[16]提出了一种可用于透射和荧光模式XAFS以及XRD测试的原位池, 该装置测量温度范围从液氮温度到973 K, 并配有气路系统, 可用于气相和液相催化反应过程的研究. Kimijima等^[17]设计了超高温原位池, 可以在1773 K进行XAFS和XRD同时测量, 适用于粉末、薄片以及熔融材料等多样化样品的结构表征. Lützenkirchen-Hecht等^[18]发展了真空样品室, 配有涡轮分子泵(TP), 基本压力为 10^{-6} 毫巴, 温度至600 K, 并可容纳磁控管溅射源, 应用于原位XAFS/XRD研究薄膜生长过程中的局域结构和晶体结构演变. 在这些联用装置中, 原位样品池的研制取得了一定的进展, 然而, 在工作状态下的结构表征中, 目前亟需解决的问题在于原位样品环境室与XAFS/XRD联用系统的集成, 特别是XAFS/XRD数据采集与原位样品环境的同步性; 以及原位样品环境室的多样化, 以应对复杂体系的原位精准探测需求.

本文基于北京同步辐射装置(BSRF)的1W1B-

XAFS实验站, 研制了多功能的原位池, 构建温度、压力和气氛等多种原位样品环境, 并兼容XAFS/XRD联用测量. 该装置成功应用于原位跟踪纳米MAPbBr₃钙钛矿薄膜在热降解过程中的结构演变, 一方面验证该联用装置的可行性, 同时, 也将应用拓展至更广泛的学科领域, 如催化反应机理、功能材料生长机制以及器件稳定性等方面的研究.

2 实验

2.1 联用装置

在BSRF的1W1B光束线^[19]上搭建了XAFS/XRD同时测量的联用系统. 在恒流模式下, 存储环的束流强度约为250 mA, 电子能量为2.5 GeV, 1W1B束线覆盖的光子能量范围为5~24 keV. 光束线布局如图1所示, 准直镜、聚焦镜和固定出口Si(111)双平晶能量扫描单色器是主要的光学元件, 其能量分辨率($\Delta E/E$)约为 2×10^{-4} . 为了阻挡杂散光, 在XAFS-XRD联用系统前安装了四刀狭缝.

图2给出了XAFS-XRD联用系统的实验布置和装配图. 采用二圆Huber测角仪413来调节样品台和二维探测器的位置, 分别由步进电机控制. 样品台安装在具有位移和旋转的配件上, 可以分别调节样品台的掠入射角 θ 和台面高度 z . 对 θ 的精确控制有助于检测薄膜样品表面不同深度的结构. 通常在获取数据之前需要进行对准步骤, 使入射光平行于薄膜样品表面^[20]. 采用二维探测器(PILATUS3 X100K-A)记录XRD图谱, 其敏感区域面积为83.8 mm×33.5 mm (宽×高), 单个像素尺寸为172 μm ×172 μm . 经过标定, 样品到探测器的垂直距离约为13 cm, 因此, 二维探测器接收角度的范围为15°. 将Lytle探测器置于样品台上方, 接收样品发出的荧光信号. 此外, 在样品架和四刀狭缝之间放置一个电离室来探测入射X射线强度, 用来归一化荧光强

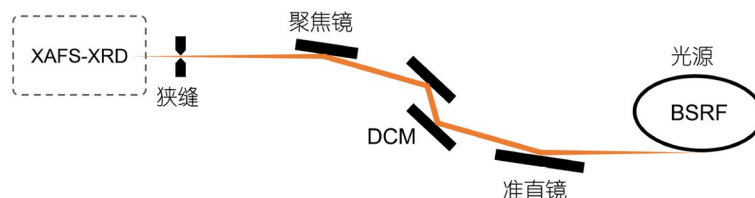


图1 1W1B束线的光学元件布局图(网络版彩图)

Figure 1 Layout of the optical components at beamline 1W1B (color online).

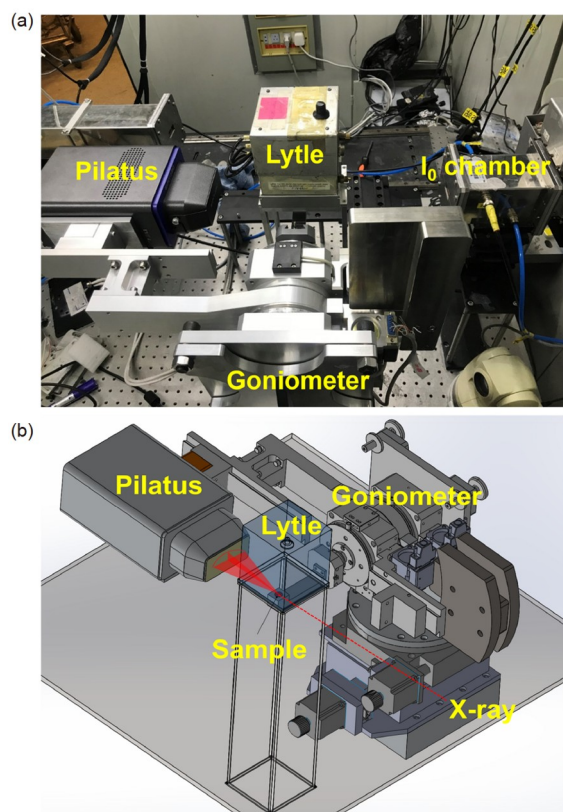


图2 XAFS-XRD实验装置. (a) 图片; (b) 装配图(网络版彩图)
Figure 2 Experimental setup for XAFS-XRD. (a) Photograph; (b) assembly drawing (color online).

度和衍射强度. 除此之外, 为了实现透射模式XAFS测量, 还可以在样品后面放置另一个电离室. 在数据采集之前固定二维探测器的位置, 来接收感兴趣的衍射峰. 该策略可以有效减少原位数据采集过程中机械运动所用的时间. 当采集较低角度衍射信号时, 则需要在二维探测器前放置beamstop, 以防止透射X射线直接照射探测器.

2.2 多功能原位样品环境室

在如图3a所示的联用装置示意图中, 具有可扩展的样品架和通用的适配器单元, 使其能够与多种原位样品环境耦合起来. 为了展开材料的高温相变研究, 设计了一种紧凑型加热真空腔(图3b), 真空压力可以达到 10^{-2} Pa, 其通过真空法兰与真空泵连接. 在有限的空间内, 安装了一个加热板来放置样品, 在加热板的上方, 安装有插入式热电偶和加热棒. 该加热系统的最高温度可达550℃. 后面的大窗口由聚酰亚胺薄

膜密封, 保证了更宽的衍射角出射范围. 如图3c所示, 结合高度和角度可调的配件, 将包含加热和冷却系统的商业加热台集成到联用系统中, 利用掠入射方法研究薄膜样品随温度变化的结构演变. 其中, 精确的温度控制系统可保证加热过程的稳定性和温度的准确性, 通过吹入压缩空气实现加速冷却. 基于该热台, 可以开展薄膜材料在室温至1100℃温度范围内的结构演化动力学研究. 另外, 为了探测气-固相催化反应中催化剂结构演变, 设计催化反应池(图3d). 将装有样品的聚酰亚胺或铂毛细管固定在加热板上, 毛细管两侧有进气口与出气口, 温度范围25~400℃, 压力范围0.1~3 MPa, 气体流量1~100 mL/min.

2.3 XAFS/XRD数据采集以及原位环境的同步

如图4所示, XAFS和XRD的数据采集程序由独立计算机程序通过TCP/IP协议控制. XAFS数据采集基于FPGA模块的数据采集卡(DAQ)控制^[21]. 此外, 参数配置和数据采集由Java代码开发的可视化程序控制. XAFS数据采集一般在所选元素的吸收边能量-200~800 eV的范围内进行, 可以实现从秒量级到分钟量级的采集速度. 对于XRD则将入射X射线的能量调整为恒定值. 为避免X射线荧光对衍射信号的干扰, 一般选择能量为吸收边前200 eV, XRD的采集时间最低可以设置为0.1 s. XAFS程序在收到“start”命令后立即开始执行. 同时, XAFS电子学通过电平信号触发原位样品池开始运行, 实现XAFS/XRD数据采集与样品环境控制的同步性, 同步时间在毫秒量级. 另外, 为应对不同采集需求, 原位环境的控制可实现阶跃变化和连续变化. XAFS数据采集结束之后, 紧接着控制执行XRD采集, 即把能量调节到预设值, 收集XRD图谱. 重复上述过程, 交替进行XAFS和XRD数据采集, 直至达到预设的循环次数.

3 应用

近十年来, 有机-无机杂化卤化物钙钛矿由于具有带隙可调、激子结合能低、光吸收能力强等优异的光电性能, 在太阳能电池的实际应用中受到越来越多的关注^[22]. 然而, 钙钛矿薄膜在湿度和温度的环境条件下会发生分解, 这是制约其实际应用的瓶颈问题^[23]. 因此, 从多个角度捕捉钙钛矿结构的降解行为, 是深

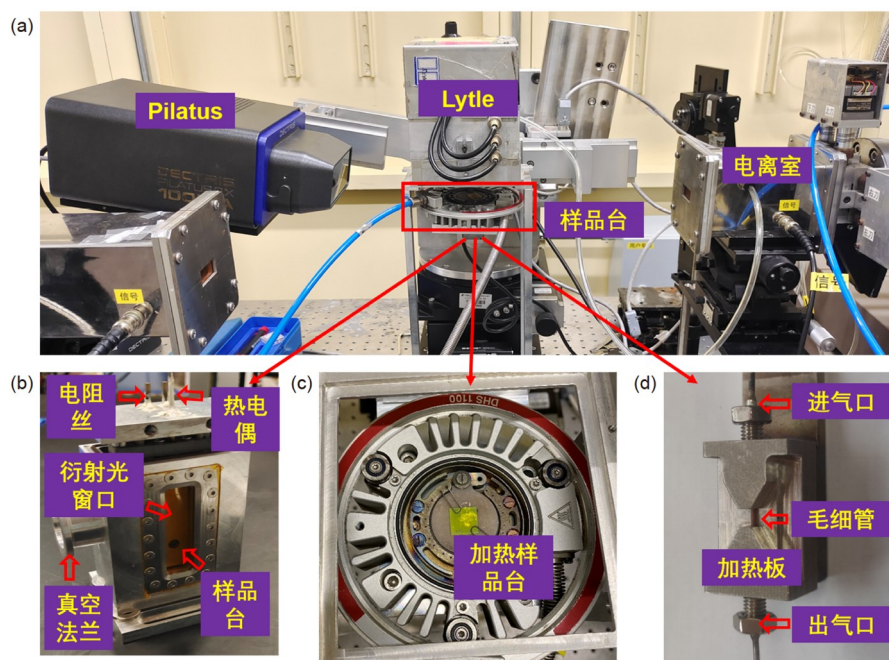


图 3 多功能原位池设计示意图. (a) 联用装置和原位环境的耦合; (b) 加热真空腔; (c) 用于掠入射几何的加热台; (d) 催化反应池(网络版彩图)

Figure 3 Schematic of multifunctional operando cell design. (a) Coupling of the combined device to the *in-situ* environment. (b) Heating vacuum chamber. (c) Heating stage in grazing incidence geometry. (d) Catalytic reaction cell (color online).

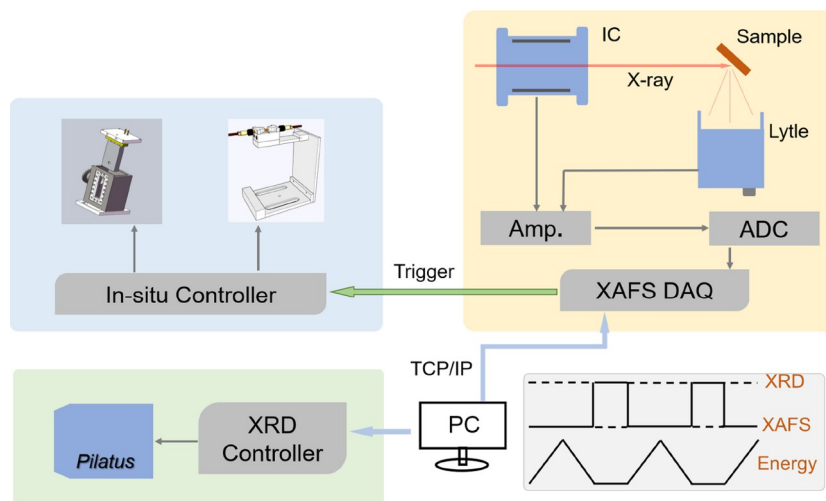


图 4 数据采集和原位控制示意图(网络版彩图)

Figure 4 Schematic showing data acquisition and *in-situ* control process (color online).

入了解结构演化动力学和环境因素影响的必要条件^[24]. 为了展示该系统的能力, 我们研究了MAPbBr₃钙钛矿薄膜的加热分解过程. 将样品加热至190℃, 同时收集Pb L₃边的XAFS谱和XRD图谱. 掠入射角度设置为

1.2°, 二维探测器曝光时间为5 s. 接着, 利用IFEFFIT程序包^[25]对XAFS进行处理, 对于XRD的处理, 是基于Ida^[26]提出的方法对椭圆衍射环进行积分. 如图5a所示, 在XRD中, 当温度从室温升到190℃, MAPbBr₃的晶相

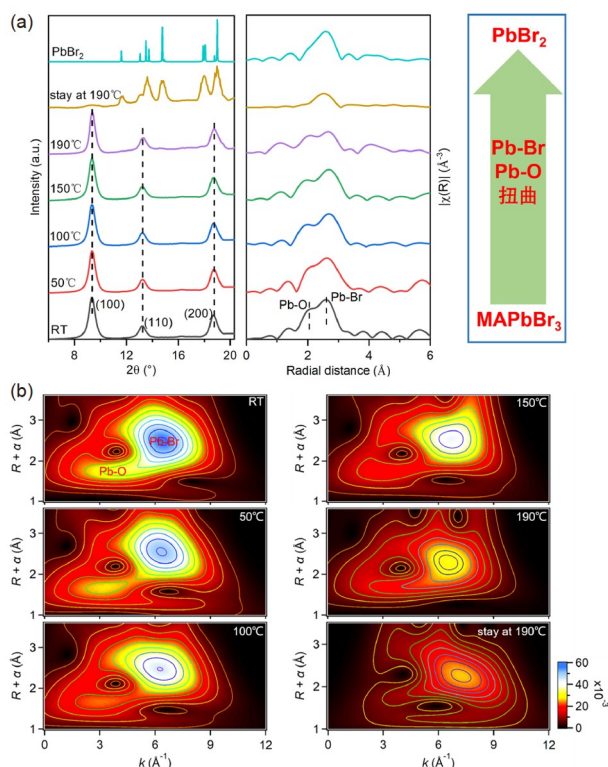


图 5 MAPbBr₃钙钛矿薄膜在不同温度下原位XAFS和XRD研究. (a) 0.96 Å入射光波长下的XRD演化(左)以及 k^2 权重EXAFS信号的傅里叶变换(右), 插图是MAPbBr₃向PbBr₂演化的示意图; (b) k^2 权重EXAFS信号的小波变换(网络版彩图)

Figure 5 *In situ* XAFS and XRD of MAPbBr₃ perovskite film under different temperatures. (a) XRD evolution at incident wavelength 0.96 Å (left) and Fourier transform of k^2 -weighted EXAFS signals (right). Inset is the schematic illustration of the evolution from MAPbBr₃ to PbBr₂. (b) Wavelet transform of k^2 -weighted EXAFS signals (color online).

始终保持, 即MAPbBr₃的(100)、(110)以及(200)衍射峰一直存在. 在190°C保持一段时间之后, MAPbBr₃的三个衍射峰消失, 而出现了一系列新的衍射峰, 与PbBr₂的衍射峰对应. 表明此时已经从MAPbBr₃转变成了PbBr₂. 对于XAFS, 随着温度的升高, 位于2.1和2.7 Å的Pb-O和Pb-Br配位峰强度逐渐降低. 在图5b中, 位于4.0和6.4 Å⁻¹的等高线强度最大值对应于Pb-O和Pb-Br散射路径, 其强度变化进一步验证了配位强度降低的规律. 因此, 在晶体结构演变的过程中, 原子结构也在同时发生变化. 结合XAFS和XRD可以从更多的角度认识MAPbBr₃的降解过程, 对全面了解钙钛矿材料的稳定性具有重要意义.

4 结论

为了推进XAFS/XRD联用装置的进展, 本文研制了多功能的原位池, 包括薄膜加热台、真空热台以及催化反应室等. 这些原位环境室具有兼容XAFS和XRD联合探测的特点. 进一步地, 通过外部触发实现了XAFS/XRD数据采集与原位样品环境控制的同步, 形成完整的联用测试系统. 该装置成功应用于原位跟踪纳米MAPbBr₃钙钛矿薄膜在热降解过程中的结构演变, 验证该联用装置能够同时进行短程和长程序结构的原位表征. 同时, 这种集成多功能原位样品池的联用装置也拓展了其在多维度表征方面的能力, 将应用于更广泛的学科领域.

参考文献

- 1 Yao Y, Dong Q, Brozena A, Luo J, Miao J, Chi M, Wang C, Kevrekidis IG, Ren ZJ, Greeley J, Wang G, Anapolsky A, Hu L. *Science*, 2022, 376: abn3103
- 2 Lai W, Ma Z, Zhang J, Yuan Y, Qiao Y, Huang H. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2111193
- 3 Tai T, Sha F, Wang X, Wang X, Ma K, Kirlikovali KO, Su S, Islamoglu T, Kato S, Farha OK. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202209110
- 4 Liu D, Shadike Z, Lin R, Qian K, Li H, Li K, Wang S, Yu Q, Liu M, Ganapathy S, Qin X, Yang Q, Wagemaker M, Kang F, Yang X, Li B. *Adv Mater*, 2019, 31: 1806620
- 5 Zhu Y, Kuo TR, Li YH, Qi MY, Chen G, Wang J, Xu YJ, Chen HM. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 1928–1958
- 6 Yang Y, Lu H, Feng S, Yang L, Dong H, Wang J, Tian C, Li L, Lu H, Jeong J, Zakeeruddin SM, Liu Y, Grätzel M, Hagfeldt A. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 3447–3454
- 7 Rehr JJ, Albers RC. *Rev Mod Phys*, 2000, 72: 621–654
- 8 Sashital S, Cohen JB, JRL B, Butt JB. *J Catal*, 1977, 50: 479–493
- 9 Bordiga S, Groppo E, Agostini G, van Bokhoven JA, Lamberti C. *Chem Rev*, 2013, 113: 1736–1850

- 10 Wang D, Guo X, Zhang G, Liu Y, Liu S, Zhang Z, Chai Y, Chen Y, Zhang J, Sun B. *Nano Today*, 2023, 50: 101852
- 11 Frenkel AI, Wang Q, Marinkovic N, Chen JG, Barrio L, Si R, Cámara AL, Estrella AM, Rodriguez JA, Hanson JC. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 17884–17890
- 12 Zhu H, Huang Y, Zhu H, Wang L, Lan S, Xia X, Liu Q. *Small Methods*, 2020, 4: 1900223
- 13 Ehrlich SN, Hanson JC, Lopez Camara A, Barrio L, Estrella M, Zhou G, Si R, Khalid S, Wang Q. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2011, 649: 213–215
- 14 Wu Z, Liu Y, Xing X, Yao L, Chen Z, Mo G, Zheng L, Cai Q, Wang H, Zhong J, Lai Y, Qian L. *Nano Res*, 2023, 16: 1123–1131
- 15 Sekizawa O, Uruga T, Higashi K, Kaneko T, Yoshida Y, Sakata T, Iwasawa Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 3631–3636
- 16 Hannemann S, Casapu M, Grunwaldt JD, Haider P, Trüssel P, Baiker A, Welter E. *J Synchrotron Rad*, 2007, 14: 345–354
- 17 Kimijima K, Watanabe T, Takeichi Y, Niwa Y, Kimura M. *Radiat Phys Chem*, 2020, 175: 108153
- 18 Lützenkirchen-Hecht D, Bruder K, Haake U, Keil P, Markert C, Ringpfeil C, Frahm R. *Rev Sci Instruments*, 2005, 76: 073905
- 19 Xie YN, Hu TD, Liu T, Zhang J. *AIP Conf Proc*, 2007, 879: 856–859
- 20 López-Flores V, Ansell S, Bowron DT, Díaz-Moreno S, Ramos S, Muñoz-Páez A. *Rev Sci Instruments*, 2007, 78: 013109
- 21 Chu S, Zheng L, An P, Gong H, Hu T, Xie Y, Zhang J. *J Synchrotron Rad*, 2017, 24: 674–678
- 22 Dunlap-Shohl WA, Zhou Y, Padture NP, Mitzi DB. *Chem Rev*, 2019, 119: 3193–3295
- 23 Juarez-Perez EJ, Ono LK, Maeda M, Jiang Y, Hawash Z, Qi Y. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 9604–9612
- 24 Mundt LE, Schelhas LT. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1903074
- 25 Ravel B, Newville M. *J Synchrotron Rad*, 2005, 12: 537–541
- 26 Ida T. *Powder Diffr*, 2016, 31: 216–222

Synchrotron radiation X-ray absorption spectroscopy/diffraction combined device for simultaneous characterization of short- and long-range-ordered structures: development of versatile *in-situ* cells

Guikai Zhang^{1,2}, Zi Yin¹, Sicong Qiao⁴, Pengjun Zhang⁴, Jia Zhou^{2,3}, Fanchun Meng⁵, Shengqi Chu¹, Hongyu Zhang^{2,3}, Yu Chen¹, Pengfei An^{1*}, Jing Zhang^{1*}

¹ Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³ State Key Laboratory of Particle Detection and Electronics, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

⁴ National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China

⁵ State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China

*Corresponding authors (email: anpf@ihep.ac.cn; jzhang@ihep.ac.cn)

Abstract: The synchrotron X-ray absorption spectroscopy (XAS)/diffraction (XRD) combined device can simultaneously characterize the short- and long-range-ordered structures of substances. To promote the development of the combined device, versatile *in-situ* cells are developed, which provides a variety of *in-situ* sample environments such as temperature, pressure and atmosphere for the study of catalytic reaction mechanism, functional material growth mechanism and its stability. Furthermore, the synchronization of X-ray absorption fine structure (XAFS)/XRD data acquisition and sample environment control is achieved through an external trigger. The device is successfully applied to track the structure evolution of nano-MAPbBr₃ perovskite films with temperature changes, which verifies the feasibility of the combined device. At the same time, the integrated versatile *in-situ* sample cells of the combined device also expand its ability in multidimensional characterization, and will be applied to a wider range of disciplines.

Keywords: XAFS-XRD combined, versatile, *in-situ* cells, simultaneous acquisition

doi: [10.1360/SSC-2023-0122](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0122)