

TPS 44A1 快速掃描 X 光吸收光譜試車成果與實驗站功能概要

科學研究方向：

探測各種樣品系統的電子與原子結構，以瞭解其物理與化學特性，並藉由快速掃描的功能來監測物質結構隨時間的變化，以探討材料結構的動態行為。

主要實驗技術：

X 光吸收光譜 (包括近邊緣結構與延伸 X 光吸收精細結構)、時間分辨 X 光吸收光譜。

光束線簡介

TPS 44A1 快速掃描 X 光吸收光譜實驗設施為一座具有時間及空間分辨率的 X 光吸收光譜光束線及實驗站。該光束線使用台灣光子源編號 44 出光口的偏轉磁鐵作為光源，磁場為 1.19 T、臨界光子能量為 7.12 keV。為符合光束線之需求，同步加速器光源由偏轉磁鐵的切線方向，分別取 1.5 mrad 水平張角和 1 mrad 垂直張角引出。此光束線主要的光學元件為準直鏡 (Collimating Mirror, CM)、快速掃描單光器 (Quick-scanning Monochromator, Q-Mono) 以及超環面聚焦鏡 (Toroidal Focusing Mirror, TFM) (參見圖一)。準直鏡位於距光源 23 公尺處、入射角為 2.5 mrad，鏡面鍍有矽 (Si)、銻 (Rh) 以及鉑 (Pt)，分別對應不同的能量範圍並過濾高階諧振光子，其功能是将垂直方向的同步輻射光反射成為平行光，減少光子的發散度。經過準直鏡反射的光子，以幾乎平行的方式入射至單光器，此元件可大幅增加光束線的光通量及能量分辨率。快速掃描單光器為該實驗設施之核心元件，除了傳統雙晶體單光器之提供單色光與能量掃描功能外，亦具備 10 毫秒的時間分辨率，即 10 毫秒可取得一張完整的 X 光吸收光譜，包括 X 光吸收近邊緣結構 (XANES) 與延伸 X 光吸收精細結構 (EXAFS)。為使單光器在高速運轉的情況下具備良好的穩定性，設計者採用固定間距的 Channel-cut Si (111) 晶體與三相力矩馬達。經測試結果顯示，該單光器的運轉頻率最高可達 50 Hz；即每 20 毫秒擺盪一個週期，而每一個週期的擺盪可完成兩張光譜的掃描。另外，單光器可在 Yaw 方向微調，以調整進行能量掃描時因複雜射或晶體缺陷對入射光所造成 Glitch 的能量位置。超環面聚焦鏡位於距光源 30 公尺處，其主要功能是将單色光聚焦至樣品處。鏡箱中安裝兩組曲率可調的超環面聚焦鏡，鏡面上分別

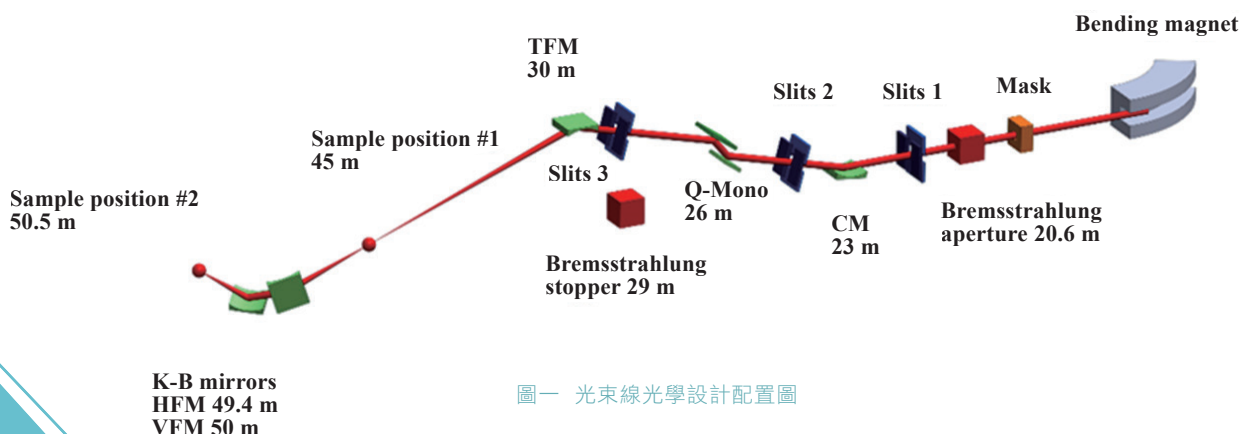
鍍有銻 (Rh) 以及鉑 (Pt)，分別對應不同的能量範圍並過濾高階諧振光子。經聚焦鏡聚焦後的單色光將在距光源 45 公尺處達到最佳焦點，其光斑大小約為垂直方向 200 微米、水平方向 70 微米、光通量在光子能量 10 keV 時為每秒 5×10^{11} 個光子。由於偏轉磁鐵光源的熱負載相對於直線段的插件磁鐵低許多，故準直鏡與單光器使用水冷系統即可，而聚焦鏡位於單光器的下游處，其熱負載更小，故並不再加裝冷卻機制。下表為此光束線光學特性的基本參數。

能量範圍	4.5 - 34 keV
光斑大小	70 (H) × 200 (V) μm^2
光通量	5×10^{11} photons/s @ 10 keV
能量解析度	2×10^{-4}
高階光子過濾比例 ($3^{\text{rd}}/1^{\text{st}}$)	$<10^{-4}$
時間分辨率	10 ms

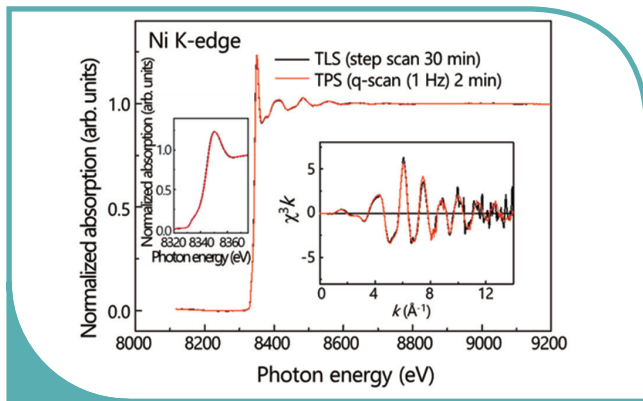
表一 TPS 44A1 光束線基本參數

快速掃描實驗技術測試

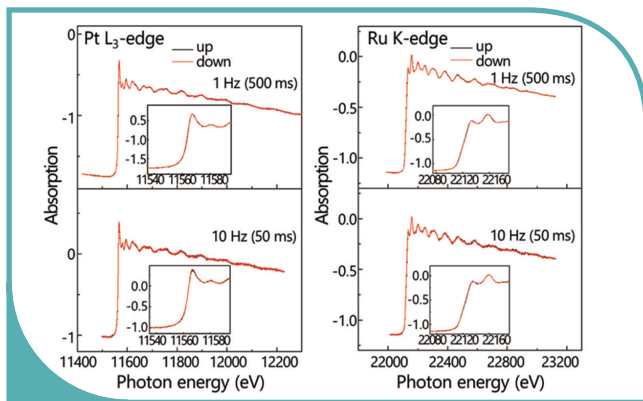
圖二為鎳銅奈米複合材料分別以傳統步進掃描與快速掃描取得的鎳 K-edge X 光吸收光譜，兩者皆以穿透法量測，其中步進掃描取得光譜的時間約 30 分鐘，快速掃描所得到的光譜為以 1 Hz 的頻率擺盪單光器來取約兩分鐘的數據，並將所有的光譜疊加。由圖中可清楚觀察到這兩條曲線在近邊緣結構中完全重疊，顯示兩種實驗技術所獲得的訊息是一致的，並沒有因為掃描速度提升而損失任何光譜資訊。在 EXAFS 的範圍裡，由快速掃描所得到的光譜品質比傳統步進掃描獲得的數據還要好上許多，尤其是在 k 值較大的區域，這是因為快速掃描實驗技術可在短時間內獲得大量的數據疊加，使得訊噪比大為提升，故取得光譜的時間縮短且品質也大大提升。圖三為白金與鈿薄片分別以 1 Hz 與 10 Hz 的單光器擺動頻率所取得的 K 邊吸收光譜，圖中可清楚地看到單光器由高角度到低角度 (up) 與角度由低到高 (down)，即光子能量由低到高與由高到低所取得的光譜完全一致。實驗結果顯示一張光譜可在 50 毫秒內取得，亦即可提供 50 毫秒的時間分辨率來分析 EXAFS。而 XANES 的部分由於掃描範圍相對於 EXAFS 而言較短，時間分辨率可進一步提升至 10 毫秒。



圖一 光束線光學設計配置圖



圖二 鎳銅奈米複合材料分別以傳統步進掃描與快速掃描取得的鎳 K-edge X 光吸收光譜



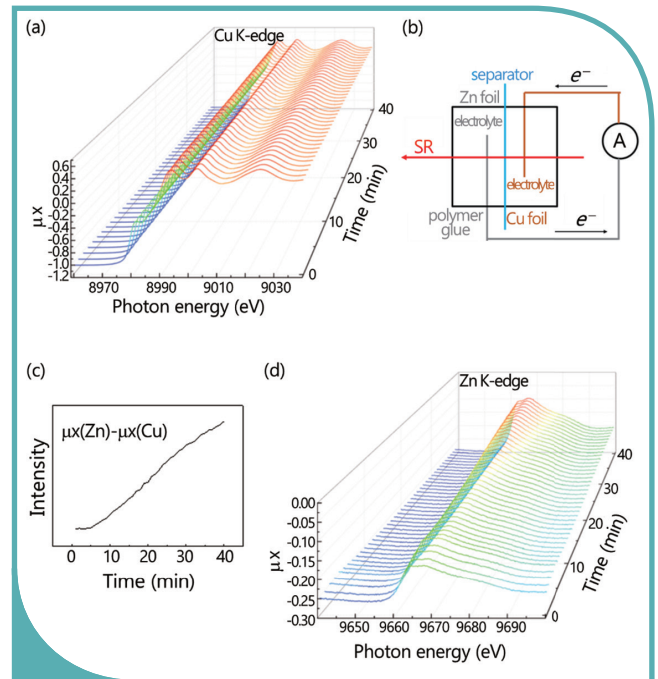
圖三 白金與鈦薄片分別以 1 Hz 與 10 Hz 的單光器擺動頻率所取得的 K-edge 吸收光譜

時間分辨 X 光吸收光譜

快速掃描實驗方法最重要的功能為為毫秒級的化學反應過程研究提供時間分辨率。原位實驗時化學反應的量測，例如氧化/還原過程，離子交換/吸收等，對於能源材料的開發與應用非常重要。白金與鈦標準箔的白金 L_3 -和鈦 K-edge XANES / EXAFS 光譜證明了快速掃描實驗技術的穩定性，請參見圖三。在高達 10 Hz 的頻率下收集的上(高到低角度)/下(低到高角度)光譜，在 XANES 和 EXAFS 區域均具有出色的可重複性，證明 TPS 44A1 現在可以為用戶提供 50 毫秒的時間分辨率。台灣科技大學黃炳照教授的研究團隊在鋅/銅電池的充電/放電週期內以 1 Hz 的振盪頻率進行原位量測，結果如圖四所示。通過優化 q-mono 的振盪範圍，掃描的光子能量範圍可以達到 2000 eV 使得銅 K-和鋅 K-edge 光譜可以在一次的能量掃描範圍內收集。在銅 K-edge XANES 光譜中發現了與銅金屬有關的清晰特徵(圖四(a))，但是鋅 K-edge XANES 光譜(圖四(d))顯示鋅未佔據 4p 態的增加。圖四(c)顯示從銅原子中減去背景後鋅 K-edge XANES 區域的時間依賴性。圖中顯示三種不同的斜率，說明鋅電極存在三個不同的狀態。第一個區域是原始電極，第二個區域是當鋅原子從電解質中沉積在電極上，第三個區域是鋅原子的釋放。原子釋放的速度快於它們的沉積速度，量測的時間為 40 分鐘，在傳統的 X 光吸收光譜光束線只能看到整個充放電過程的平均態，藉由快速掃描實驗技術的時間分辨率，則可清楚地解析出整個過程的變化。

結語

快速掃描 X 光吸收光譜實驗設施充分利用了 TPS 偏轉磁鐵所發出的光源，提供用戶研究各種不同領域的微小與微米尺度的時間與空間分辨率課題，是基礎科學與產業應用研究的重要設施，將可為台灣學術界帶來全新的科學研究契機。



圖四 銅 / 鋅電池的原位 X 光吸收光譜

本文由實驗設施組包志文博士提供

計畫主持人：國家同步輻射研究中心 李志甫博士
(jfllee@nsrrc.org.tw)
建造主持人：國家同步輻射研究中心 包志文博士
(pao.cw@nsrrc.org.tw)



李志甫 博士



包志文 博士