

毛细管 X 光透镜聚焦的微束能量色散 X 射线衍射分析的研究

段泽明^{1,2}, 姜其立^{1,2}, 刘俊^{1,2}, 潘秋丽^{1,2}, 程琳^{1,2*}

¹北京师范大学核科学与技术学院射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京 100875;

²北京市辐射中心, 北京 100875

摘要 微束能量色散 X 射线衍射 (EDXRD) 分析在测量小样品或样品微区的物相结构方面具有重要的应用前景。提出了一种采用自行研发的微束 X 射线荧光谱仪进行微束能量色散 X 射线衍射分析的研究方法。用便携式毛细管 X 光透镜聚焦的微束 X 射线荧光谱仪 (焦斑直径为 190.7 μm) 对人民币 5 角硬币“角”部分长 \times 宽为 4 mm \times 4 mm 的微区进行微束能量色散的 X 射线衍射扫描测量, 并进行数据处理, 得到该区域内 Cu_3Sn (0 8 3) 和 CuO (2 0 2) 等晶相的分布; 同时, 用台式毛细管 X 光透镜聚焦的微束 X 射线荧光谱仪 (焦斑直径为 31 μm) 对一颗直径约为 1 mm 的矿石颗粒进行微束能量色散的 X 射线衍射二维扫描分析, 得到扫描区域内 SiO_2 (3 2 9) 和 Fe_2O_3 (1 1 6) 等晶相的分布。结果表明, 毛细管 X 光透镜聚焦的微束 X 射线荧光谱仪在开展小样品或样品微区的能量色散 X 射线衍射分析方面具有一定的应用前景。

关键词 光谱学; 微区能量色散 X 射线衍射; 毛细管 X 光透镜; 微束 X 射线荧光谱仪; 矿石; 微区; 小样品

中图分类号 O657.34

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.1230002

Micro Energy Dispersive X-Ray Diffraction Analysis by Polycapillary X-Ray Optics Focusing

Duan Zeming^{1,2}, Jiang Qili^{1,2}, Liu Jun^{1,2}, Pan Qiuli^{1,2}, Cheng Lin^{1,2*}

¹Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

²Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China

Abstract Micro energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD) analysis has importance application prospects in measuring the phase structure of small samples or sample micro-area. A novel method of micro EDXRD analysis using a self-development micro X-ray fluorescence spectrometer is proposed. The two-dimensional scan of a 4 mm \times 4 mm micro-area on the surface of a RMB-5-Jiao coin is made by a portable micro-beam X-ray fluorescence spectrometer based on polycapillary X-ray optics focusing (focal spot diameter is 190.7 μm). After the obtained data are processed, the mappings of Cu_3Sn (0 8 3), CuO (2 0 2) and other crystal phases are presented. Simultaneously, the two-dimensional scan of an ore particle with diameter of about 1 mm is also made by a desktop micro-beam X-ray fluorescence spectrometer based on polycapillary X-ray optics focusing (focal spot diameter is 31 μm). The mappings of SiO_2 (3 2 9), Fe_2O_3 (1 1 6) and other crystal phases are also presented. The results show that the micro-beam X-ray fluorescence spectrometer based on polycapillary X-ray optics focusing has a potential application in the micro energy dispersion X-ray diffraction analysis of small samples or micro-areas of samples.

Key words spectroscopy; micro-area energy dispersion X-ray diffraction; polycapillary X-ray optics; micro-beam X-ray fluorescence spectrometer; ore; micro-area; small sample

OCIS codes 300.6560; 160.2750; 180.7460

收稿日期: 2018-06-28; 修回日期: 2018-07-30; 录用日期: 2018-08-13

基金项目: 国家自然科学基金(11175022, 11575026)、北京市自然科学基金(1162006)

* E-mail: chenglin@bnu.edu.cn

1 引 言

X 射线衍射 (XRD) 是分析物质结构的重要手段, 在 20 世纪 70 年代末到 80 年代初就被用于研究材料表层结构和成分分布, 现已被广泛应用到物理、化学、地球科学和材料科学等各领域^[1-5]。随着环境、地学和材料等科学领域的发展, 需要对直径小于 1 mm 的小颗粒样品或样品微区的晶相结构进行分析, 但现有的商业化 XRD 仪出射的 X 射线束斑的长 \times 宽一般约为 1 mm \times 10 mm, 很难满足小样品的分析需求^[6]。毛细管 X 光透镜是一种会聚 X 射线束的光学器件, 能将 X 射线管激发出的 X 射线束会聚成直径可达几十微米的 X 射线束斑, 并且能使 2~12 keV 能量范围内的 X 射线在焦斑处的能量放大 2~3 个数量级^[7-8]。能量色散 X 射线衍射 (EDXRD) 是在照射样品的 X 射线束和 X 射线探测器等角度固定不变的条件下, 用多能量的 X 射线束照射样品。根据布拉格原理, 采用 X 射线探测器探测被样品衍射出的 X 射线束的方法获得样品物相结构的信息时, 与常规的角散射 XRD 相比, EDXRD 有诸多优点^[9], 已被广泛应用于材料分析、物证鉴别等方面^[10]。本文尝试将毛细管 X 光透镜会聚 X 射线的技术与 EDXRD 方法相结合, 开展能量色散的微束 XRD 分析的方法学研究, 探索基于能量色散的微束 XRD 分析方法的可行性。

2 实 验

2.1 毛细管 X 光透镜

毛细管 X 光透镜是一种利用全反射原理设计的 X 射线光学器件, 是由几百万根内径为几微米的心空玻璃管在高温作用下融合而成, 其示意图如图 1 所示。其中, F_1 为透镜的前焦距, 即 X 射线点光源到透镜入口端的距离; L 为透镜的长度; F_2 为透镜的后焦距, 即透镜出口端到 X 射线焦斑的距离。毛细管 X 光透镜使从点光源发出的 X 射线束进入空心毛细玻璃管, 并在其内壁发生全反射进行传输, 再利用空心玻璃管的弯曲来改变 X 射线的传输方向, 从而将 X 射线束聚焦成直径可达几十微米的焦斑, 且使微区的 X 射线束强度提高 2~3 个数量级。

2.2 实验设备

本实验由自行研发的微束能量色散 X 射线荧光光谱仪完成。主要设备包括: 微焦斑 X 射线管 (Röntgen 公司, 德国)、SDD (Silicon Drift Detector) X

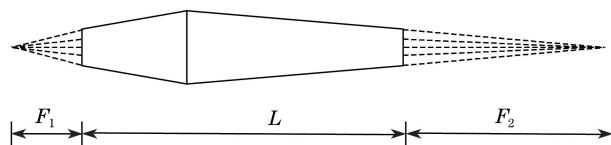


图 1 毛细管 X 光透镜示意图

Fig. 1 Schematic of polycapillary X-ray optics

射线探测器 (Amptek 公司, 美国, 能量为 5.9 keV 时能量分辨率为 145 eV, 铍窗有效面积为 25 mm²)、毛细管 X 光透镜、激光笔、高精度的激光位移传感器、具有 1400 万像素和 20 倍放大功能的 CCD (Charge-Coupled Device) 相机、三维样品台和西门子可编程逻辑控制器 (PLC) 控制系统等。其中, 微焦斑 X 射线管、X 射线探测器与水平面的夹角均为 45°, 分布在 CCD 相机两侧。X 射线束轴线、探测器轴线、激光笔光束轴线与 CCD 轴线会聚于 X 射线焦斑处。光谱仪控制软件是基于 LabVIEW 语言环境^[11-13]开发的。

3 结果与分析

实际测量中, 样品中感兴趣元素的含量, 及需要扫描分析的样品区域的大小等因素, 都会导致分析样品的速度和扫描总时间有差异。如果样品的扫描区域较大但 X 射线照射样品的焦斑较小, 就会导致样品测量总时间过长; 若扫描区域较小而探测焦斑较大, 就会导致元素扫描成像的分辨率较差等。因此, 在实验中一般会根据样品分析的需求, 选择合适的毛细管 X 光透镜。为了满足不同大小扫描区域的分析需求, 实验中选择配置了焦斑直径为 190.7 μ m 的毛细管 X 光透镜的便携式微束 X 射线荧光光谱仪和配置了焦斑直径为 31 μ m 的毛细管 X 光透镜的台式微束 X 射线荧光光谱仪进行测量分析。

3.1 硬币表面微区 EDXRD 二维扫描分析

为了测量样品微区的晶相分布, 选择一枚人民币 5 角硬币作为实验样品, 扫描区域为硬币表面上的“角”字部分, 区域尺寸为 4 mm \times 4 mm, 如图 2 所示。由于扫描区域较大, 所以为了获得合适的扫描总时间和成像分辨率, 选择探测焦斑直径为 190.7 μ m 的便携式微束能量色散 X 射线荧光光谱仪^[14]进行测量。实验电压为 30 kV, 电流为 0.6 mA, 扫描步距为 100 μ m, 每个点的探测活时间为 20 s。样品扫描区域的 X 射线能谱如图 3 所示。

根据普朗克公式:

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1)$$



图 2 硬币样品扫描区域示意图

Fig. 2 Schematic of scanning area of coin sample

式中 h 为普朗克常数, c 为光速, λ 为光子波长。再结合布拉格公式, 将衍射峰的能量 E 转化为其对应的晶面间距 d , 即

$$d = \frac{hc}{2E \sin\theta} n, \quad (2)$$

式中 θ 为衍射角度, n 为衍射级数。

将计算的 d 与相应物相的 PDF 卡片进行对比, 得到晶面指数 ($h k l$), 结果如表 1 所示。采用 PyMca 软件^[15-16] 处理本实验扫描所得的 1600 个能谱, 得到如图 4 所示的晶相分布。为了验证本谱仪分析结果的准确性, 采用荷兰帕纳科公司生产的

表 1 本谱仪测量硬币样品表面微区数据和参考数据

Table 1 Micro-area data of coin sample measured by our spectrometer and reference data

Measurement data			Reference data		
E / keV	n	d / nm	PDF card number	d / nm	($h k l$)
6.34	1	0.1385	Cu ₃ Sn # 01-1240	0.1380	(0 8 3)
7.59	1	0.1155	CuO # 45-0937	0.1155	(4 0 0)
10.10	1	0.0869	Sn # 05-0390	0.0867	(6 4 2)
11.22	2	0.1563	CuO # 48-1548	0.1582	(2 0 2)
11.90	2	0.1474	Cu ₂ O # 34-1354	0.1486	(2 2 0)
13.65	2	0.1284	Cu # 04-0836	0.1278	(2 2 0)
15.10	2	0.1162	CuO # 45-0937	0.1161	(2 2 2)
16.01	2	0.1095	Cu # 04-0836	0.1090	(3 1 1)

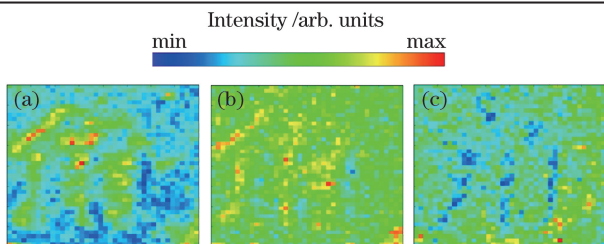


图 4 硬币样品扫描区域晶相分布。(a) Cu₃Sn(0 8 3); (b) Sn(6 4 2); (c) CuO(2 0 2)

Fig. 4 Crystal phase mappings in scanning area of coin sample. (a) Cu₃Sn(0 8 3); (b) Sn(6 4 2); (c) CuO(2 0 2)

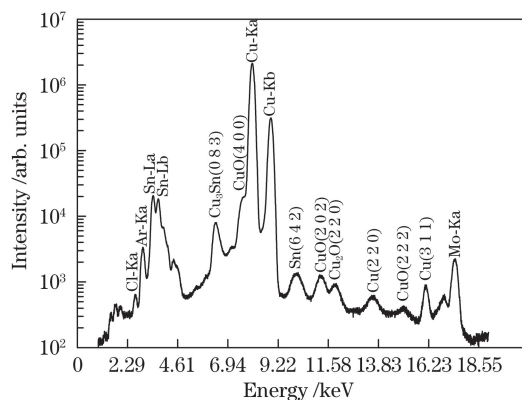


图 3 硬币样品扫描区域的能谱

Fig. 3 Energy spectrum in scanning area of coin sample

X-pert-pro-MPD 型 XRD 仪对实验样品进行 XRD 分析, 结果如图 5 所示。

由图 3 可知, EDXRD 方法不仅可以测出硬币表面 Cu、Sn 等不同元素, 还可以测出 Cu₃Sn、Cu、CuO 等物质的不同晶相。由图 4 可知, “角”字图案区域晶相 Cu₃Sn(0 8 3) 和 Sn(6 4 2) 相对含量高, 而 CuO(2 0 2) 相对含量低。由图 5 可知, 通过对比 X-pert-pro-MPD 型 XRD 仪的样品扫描 XRD 分析数据与 EDXRD 分析结果发现, 二者基本一致。

3.2 小矿石颗粒 EDXRD 二维扫描分析

为了探测小颗粒样品的晶相或晶相分布, 选择如图 6 所示的直径为 1 mm 左右的微小矿石颗粒作为实验样品。样品较小, 因此, 为了获得合适的测量总时间和成像分辨率, 选用探测焦斑直径为 31 μm 的台式微束能量色散 X 射线荧光谱仪对矿石颗粒整体进行二维扫描。在 X 光管电压为 30 kV, 电流为 0.7 mA, 每个点探测活时间为 5 s, 扫描步距为 30 μm 的实验条件下进行测量, 得到的扫描区域的 X 射线能谱如图 7 所示。利用(1)式和(2)式计算出各个衍射峰对应的晶面间距 d , 与相应物相的 PDF

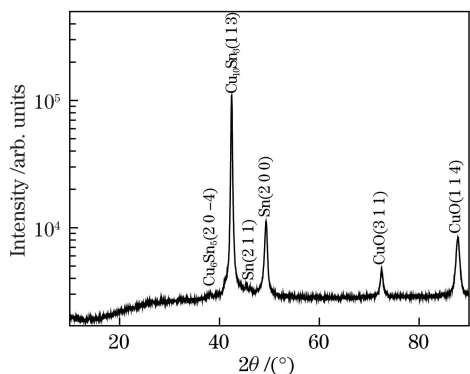


图 5 X-pert-pro-MPD 型 XRD 仪测量硬币样品能谱图
Fig. 5 Energy spectrum of coin sample measured by X-pert-pro-MPD XRD spectrometer

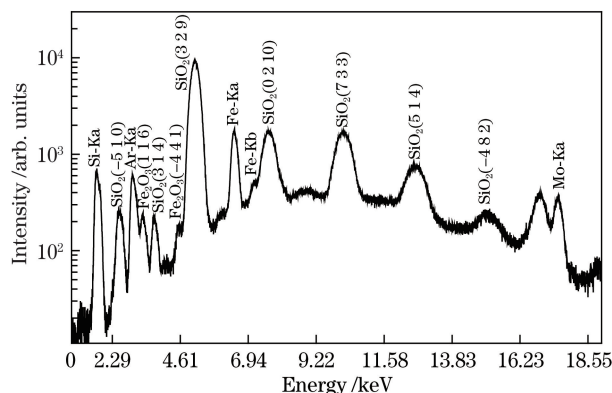


图 7 矿石颗粒样品扫描区域的能谱
Fig. 7 Energy spectrum in scanning area of ore particle sample



图 6 矿石颗粒样品

Fig. 6 Ore particle sample

卡片进行对比,得到晶面指数($h k l$),结果如表 2 所示。采用 PyMCA 软件处理扫描得到的所有 X 射线能谱,可得到如图 8 所示的扫描区域的晶相分布。

由图 7 可知,毛细管 X 光透镜聚焦微束 X 射线的分析方法不仅可以测出矿石颗粒中的主要元素 Si 和 Fe,还可以测出 Fe_2O_3 、 SiO_2 等物质的不同晶相。其中, Fe_2O_3 的存在解释了矿石颗粒表面呈红色的原因。除此之外,从图 8 中可以得出 $\text{Fe}_2\text{O}_3(1 1 6)$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3(0 2 10)$ 、 $\text{SiO}_2(3 2 9)$ 和 $\text{SiO}_2(3 1 4)$ 等不同

Intensity /arb. units
min max

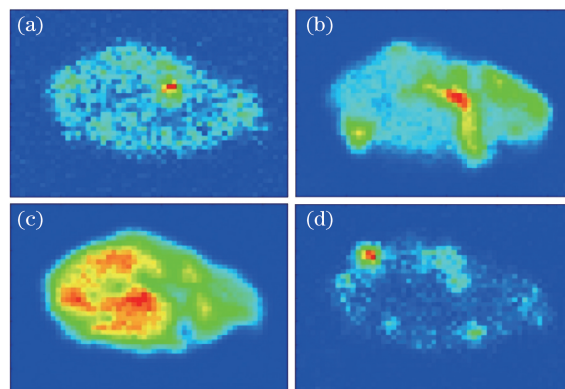


图 8 矿石颗粒样品扫描区域晶相分布。(a) $\text{Fe}_2\text{O}_3(1 1 6)$;
(b) $\text{Fe}_2\text{O}_3(0 2 10)$;

Fig. 8 Crystal phase mappings in scanning area of ore particle sample. (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3(1 1 6)$; (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3(0 2 10)$;
(c) $\text{SiO}_2(3 2 9)$; (d) $\text{SiO}_2(3 1 4)$

晶相在整个矿石颗粒中的分布情况,这对研究矿石颗粒的形成过程及其类别具有一定的参考价值。

表 2 本谱仪测量矿石颗粒样品数据和参考数据

Table 2 Data of ore particle sample measured by our spectrometer and reference data

Measurement data			Reference data		
E / keV	n	d / nm	PDF card number	d / nm	$(h k l)$
2.48	1	0.3535	SiO_2 # 51-1380	0.3523	(-5 1 0)
3.30	1	0.2657	Fe_2O_3 # 40-1139	0.2648	(1 1 6)
3.67	1	0.2389	SiO_2 # 51-1377	0.2381	(3 1 4)
4.44	1	0.1974	Fe_2O_3 # 16-0653	0.1973	(-4 4 1)
5.04	1	0.1739	SiO_2 # 51-1382	0.1738	(3 2 9)
7.53	1	0.1164	Fe_2O_3 # 33-0664	0.1163	(0 2 10)
10.04	1	0.0873	SiO_2 # 27-0605	0.0871	(7 3 3)
12.49	2	0.1404	SiO_2 # 52-1425	0.1404	(5 1 4)
14.97	2	0.1171	SiO_2 # 14-0654	0.1171	(-4 8 2)

4 结 论

利用毛细管 X 光透镜聚焦的微束能量色散 X 射线荧光谱仪,对 5 角硬币的微区和微小矿石颗粒分别进行了能量色散的微束 XRD 分析,经过数据处理不仅可以得到二者的物相,还可以得到扫描区域内各晶相的分布。实验结果表明,毛细管 X 光透镜聚焦的微束 EDXRD 在小样品或样品微区的晶相分析研究领域具有一定的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Yang Y, Liu W H, Bhargava S K, *et al.* A XANES and XRD study of chalcopyrite bioleaching with pyrite[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 89: 157-162.
- [2] Sayed M H, Brandl M, Chory C, *et al.* *In-situ* XRD investigation of re-crystallization and selenization of CZTS nanoparticles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 686: 24-29.
- [3] Dikmen G, Alver Ö, Parlak C. NMR determination of solvent dependent behavior and XRD structural properties of 4-carboxy phenylboronic acid: a DFT supported study[J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 698: 114-119.
- [4] Cao Y P, Chen H T, Feng A X, *et al.* Correlation between X-ray diffraction pattern and microstructure of laser shock processed 7050-T7451 aluminum alloy surface[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(5): 0502003.
曹宇鹏, 陈浩天, 冯爱新, 等. 激光冲击 7050-T7451 铝合金表面的 X 射线衍射图谱与微结构的相关性[J]. *中国激光*, 2018, 45(5): 0502003.
- [5] Tang B, Hei D W, Ma G, *et al.* Flash X-ray diffraction measurement of LiF crystal deformation under shock loading[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(6): 0634001.
唐波, 黑东炜, 马戈, 等. 冲击加载下 LiF 晶格形变的闪光 X 射线衍射测量[J]. *光学学报*, 2017, 37(6): 0634001.
- [6] Fan G, Ge X K. Application example of micro X-ray diffraction in mineral identification[J]. *World Nuclear Geoscience*, 2010, 27(2): 85-89.
范光, 葛祥坤. 微区 X 射线衍射在矿物鉴定中的应用实例[J]. *世界核地质科学*, 2010, 27(2): 85-89.
- [7] Hampai D, Dabagov S B, Cappuccio G. Advanced studies on the polycapillary optics use at XLab Frascati[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2015, 355: 264-267.
- [8] Hampai D, Cappuccio G, Cibin G, *et al.* Modeling of X-ray transport through polycapillary optics[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2007, 580(1): 85-89.
- [9] Sosa C M, Sánchez H J, Pérez C A, *et al.* Structural and elemental X-ray microanalysis with synchrotron radiation in confocal geometry[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2014, 319: 171-176.
- [10] Wang J L, Duan Z M, Cao J H, *et al.* Study on energy dispersive X-ray scattering technique with polycapillary X-ray optics for identification of sorts of liquids[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(1): 0129003.
王君玲, 段泽明, 曹金浩, 等. 毛细管 X 光透镜的能量色散 X 射线散射技术识别液体种类的方法研究[J]. *光学学报*, 2016, 36(1): 0129003.
- [11] Sánchez-Alvarez A, Luna-Moreno D, Hernández-Morales J A, *et al.* Control of stepper motor rotary stages applied to optical sensing technique using LabView[J]. *Optik*, 2018, 164: 65-71.
- [12] Wang S D, He M. Data acquisition system applied research based on LabVIEW[J]. *Foreign Electronic Measurement Technology*, 2014, 33(6): 103-106.
王树东, 何明. LabVIEW 在数据采集系统中的应用研究[J]. *国外电子测量技术*, 2014, 33(6): 103-106.
- [13] Chen F B, Chai H L, Gao J M. Design of the automatic testing platform based on LabVIEW[J]. *Foreign Electronic Measurement Technology*, 2012, 31(11): 9-14.
陈福彬, 柴海莉, 高晶敏. 基于 LabVIEW 的自动化测试平台的设计[J]. *国外电子测量技术*, 2012, 31(11): 9-14.
- [14] Duan Z M, Liu J, Jiang Q L, *et al.* Development of portable micro-X-ray fluorescence spectrometer [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2018. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2044.TL.20180809.1155.006.html>
段泽明, 刘俊, 姜其立, 等. 便携式微束 X 射线荧光谱仪的研发[J]. *原子能科学技术*, 2018. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2044.TL.20180809.1155.006.html>
- [15] Senesi G S, Allegretta I, Porfido C, *et al.* Application of micro X-ray fluorescence and micro computed tomography to the study of laser cleaning efficiency on limestone monuments covered by black crusts[J]. *Talanta*, 2018, 178: 419-425.
- [16] Schoonjans T, Solé V A, Vincze L, *et al.* A general Monte Carlo simulation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometers—Part 6. Quantification through iterative simulations[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2013, 82: 36-41.