

基于软 X 射线谱学显微双能衬度图像 的元素空间分布研究*

张祥志 许子健 甄香君 王 勇 郭 智 严 睿 常 睿 周冉冉 邵仁忠[†]

(中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201204)

(2009 年 11 月 16 日收到; 2009 年 12 月 18 日收到修改稿)

上海光源软 X 射线谱学显微实验站(BL08U)可实现 30 nm 空间分辨的元素探测功能. 实验中, 对样品内要标识元素的吸收边附近两个能量(E_1 和 E_2 , 且 $E_1 > E_2$) 分别进行扫描成像, 然后将这两幅吸收图上对应像素点的光密度相比, 得到的相比双能衬度图像可有效地显示该元素的空间分布信息. 相对于另一种常用的相减双能衬度图像分析法, 这种方法对元素空间分布的显示更为灵敏、精确, 判断空间点是否含有要标识元素的阈值的定义更为简单, 物理意义更为清晰. 通过对聚丙烯腈预氧化纤维截面氧元素分布的测量结果的分析计算, 比较了这两种分析方法的差异, 验证了相比双能衬度法的有效性. 该方法为快速标识样品中的微量元素提供了一种很好的新型分析手段.

关键词: 扫描透射软 X 射线显微, 相比双能衬度图像, 同步辐射, 微量元素空间分布

PACC: 2920L, 4225B, 8170G, 4230

1. 引 言

同步辐射光具有高强度、高度准直、宽频谱及能量可选等诸多优越特性^[1], 是现代科学技术研究的重要工具和手段, 在物理、化学、材料、生物、医学等众多现代科学的主要领域都有几乎不可替代的重要应用. 上海光源是国内第一台第三代同步辐射装置, 而上海光源软 X 射线谱学显微光束线站是国内第一条基于第三代同步辐射光源的软 X 射线波段的光束线站. X 射线波长很短, 它提供了高空间分辨率能力, 自从 X 射线被发现以来人们就一直在发展能把 X 射线聚焦到很小光斑的光学装置^[2]. 上海光源这条光束线站利用波带片的聚焦功能将 X 射线聚焦到 30 nm 光斑大小, 它采用扫描透射 X 射线显微术(STXM), 将 30 nm 的高空间分辨能力和高分辨近边吸收精细结构谱学(NEXAFS)能力结合在一起, 具有元素识别和化学态分析的能力. 在几十个纳米空间尺度上, 软 X 射线谱学显微术特别适于研究有机物的 K 边和金属元素的 L 边的化学成分分布^[3]. 因此扫描透射软 X 射线谱学显微术是一种

功能强大的研究工具^[4], 利用其他装置和实验方法也可标识微量元素的空间分布, 但是它们目前还不具备扫描透射 X 射线谱学显微术的简单易行和对微量元素的探测更快、更灵敏的特点^[5]. 随着该光束线站的建成及完善, 会有越来越多的用户使用扫描透射软 X 射线谱学显微术来进行科学实验. 由于该项实验技术在国内还不是很普及, 很多用户还不了解有关该实验技术的实验方法和数据处理方法, 故本文针对同步辐射光源软 X 射线谱学显微光束线站的数据分析方法展开了对比性的研究和探讨.

不论是传统的 X 射线吸收衬度成像还是近年发展起来的 X 射线相位衬度成像, 其成像衬度都来源于 X 射线与样品的相互作用^[6]. 利用 X 射线双能吸收衬度标识某一化学成分空间分布的方法, 只需要扫描要标识元素吸收边附近两个能量的吸收图像. 一些常用的元素如 P, K, N, S, Na, Ca 在吸收边附近选取的两个能量分别为: 137 和 133 eV, 297 和 296 eV, 397 和 394 eV, 178 和 176 eV, 1049 和 1033 eV, 346 和 345 eV^[7]. 该方法已被使用很长时间了, 自从 1895 年伦琴发现 X 射线开始, 射线成像系统都是基于物体不同部位对射线的吸收不同的原理,

* 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(批准号:KJCX2-YW-N38)和上海市基础研究重点项目(批准号:08JC1422600)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: tairenzhong@sinap.ac.cn

即所谓的吸收反衬成像原理. 该方法已在众多领域特别是临床医学领域获得了巨大的成功^[8]. 早期的实验是使用 X 射线管, 随着同步辐射的产生和发展, 这种方法也被用于同步辐射领域. 对于这类图像的分析, 人们通常是利用双能图像信号相减来获得要标识成分的分布, 由于测量误差的存在, 两幅图相减之后得到的衬度图像中含有该成分的双能相减衬度阈值, 很难在理论上具体确定. 本文提出了一种新的方法, 利用两幅图像的光密度信号相除的方法得到双能衬度图像, 在理论上给出了阈值的计算方法, 并可进而计算样品中特定元素的质量厚度. 由于相比衬度法在理论上存在精确阈值, 并能根据仪器涨落对阈值进行定量修正, 克服了相减衬度法选取阈值的随机性, 因此从理论上讲, 相比衬度法得到的结果会更精确与可靠. 具体实验数据的分析结果表明这是一种简单易行的元素空间分布的分析方法.

2. 理论分析方法

2.1. 线性吸收系数和质量吸收系数

STXM 实验中所能得到的实验数据是经过样品吸收后透过样品的 X 射线的强度 $I(E)$ 和入射光的强度 $I_0(E)$, 它们之间的关系为

$$I(E) = I_0(E)e^{-\mu(E)t}, \quad (1)$$

其中 E 代表光子能量, $\mu(E)$ 为线性吸收系数, t 为薄膜厚度. 可以用一种比较方便的表达方式, 定义光密度 $D(E)$ 为

$$D(E) = -\ln \frac{I(E)}{I_0(E)} = \mu(E)t = \sum_{i=1}^n \mu_i(E)t_i, \quad (2)$$

公式(1)用了朗伯-比尔定律^[9], 其中 n 表示成分的数目.

在吸收边附近的两个能量 E_1 和 E_2 上 ($E_1 > E_2$) 分别测得 X 射线的透射强度 $I(E)$ 和入射光强 $I_0(E)$, 所得到的两幅图像上每一个对应像素点的信号比率公式为

$$\frac{I(E_2)}{I(E_1)} = \frac{I_0(E_2)}{I_0(E_1)} e^{-(\mu(E_2) - \mu(E_1))t}, \quad (3)$$

归一化后对应点的光密度比值为

$$\frac{D(E_1)}{D(E_2)} = \frac{\mu_1(E_1)t}{\mu_1(E_2)t} = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i(E_1)t_i}{\sum_{i=1}^n \mu_i(E_2)t_i}. \quad (4)$$

元素的质量吸收系数 $\mu_m(z_i)$ 不依赖于密度, 所以样品在能量 E 时的线性吸收系数 μ_1 可以用样品中每一元素的密度 $\rho(z_i)$ 和它的质量吸收系数的乘积来表示如下^[10]:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_m(z_1)\rho(z_1) + \mu_m(z_2)\rho(z_2) + \dots \\ &\quad + \mu_m(z_n)\rho(z_n) \\ &= \sum_i \mu_m(z_i)\rho(z_i). \end{aligned} \quad (5)$$

通过上式可以把吸收系数写成

$$\mu_m(E_1, z)\rho_z + \mu_1(E_1, \text{others}) = \mu_1(E_1), \quad (6)$$

$$\mu_m(E_2, z)\rho_z + \mu_1(E_2, \text{others}) = \mu_1(E_2), \quad (7)$$

其中 $\mu_m(E, z)$ 表示在能量 E 上要标识元素的质量吸收系数, $\mu_1(E, \text{others})$ 是样品中其他元素在能量 E 上的总的线性吸收系数. 由于所选择的两个能量非常接近, 除去要标识的元素之外样品中所含的其他元素的线性吸收系数 $\mu_1(E, \text{others})$ 在这两个能量上的变化很小, 而要标识的元素在其吸收边两侧质量吸收系数 $\mu_m(E, z)$ 会有突变, 导致能量 E_1 处的吸收显著强于 E_2 处的吸收. 因此在相比双能衬度图像中, 吸收信号比值大于某个特定阈值的像素点, 就是由于要标识的那种微量元素的吸收系数的突变造成的, 这些像素点就是含有要标识元素的空间点, 这些空间点及对应像素点上元素的面密度就构成了要标识元素的空间分布信息.

2.2. 阈值的理论计算

在双能衬度元素分析法中, 衬度的阈值是最重要的一个参数, 它是一个像素点内是否含有要标识元素的分界线. 如果假设一个像素点内不含有要标识的那种元素, 则它的密度 ρ_z 等于零, 对于那些不含有要标识元素的像素点, (6)和(7)式就变为

$$\mu_1(E_1, \text{others}) = \mu_1(E_1), \quad (8)$$

$$\mu_1(E_2, \text{others}) = \mu_1(E_2). \quad (9)$$

由(4), (8)和(9)式可以得到光密度的比值也就是理论阈值为

$$K_{\text{theory}} = \frac{\mu_1(E_1, \text{others})}{\mu_1(E_2, \text{others})}. \quad (10)$$

除去要标识元素外其他元素的线性吸收系数可以从 Henke 数据库中查询得到^[11], 这样就得出了相比双能衬度的阈值. 比率大于此阈值的像素点内就含有要标识的微量元素.

在理论上还可以得到更简单的双能衬度阈值的表达式. 除了要标识的元素外, 样品中其他元素的吸收边都远离所选取的两个能量, 因此它们的吸

收系数变化很慢, 近似正比于波长的三次方, 即反比于能量的三次方: $\mu = \frac{A}{E^3}$, 其中 A 是常数^[12], 依赖于元素种类. 所以可以把所有其他元素对吸收系数的贡献写成如下形式:

$$\sum_{i=1}^n \mu_i(E) \cdot t_i \approx \frac{A}{E^3} t. \quad (11)$$

利用该近似可以进一步把(10)式理论阈值简化为

$$K_{\text{theory}} = \frac{\mu_1(E_1, \text{others})}{\mu_1(E_2, \text{others})} = \frac{\frac{A}{(E_1)^3}}{\frac{A}{(E_2)^3}} = \left(\frac{E_2}{E_1}\right)^3. \quad (12)$$

在实际的实验数据处理过程中还要考虑到仪器本身的涨落和测量所带来的误差, 因此实际采用的衬度阈值为

$$K_{\text{real}} = K_{\text{theory}} + K_{\text{deviation}}, \quad (13)$$

其中 $K_{\text{deviation}}$ 为误差. 理论上对应像素点光密度的比值应大于或者等于理论阈值, 所以小于理论阈值的那部分一定是由于仪器误差的涨落所引起的, 误差 $K_{\text{deviation}}$ 的计算方法是求比值小于衬度阈值理论值的那一部分数据的标准差.

2.3. 标识元素相对含量的理论计算

除了要标识的元素之外, 所选取的两个能量都远离样品中其他元素的吸收边, 因此其他元素的吸收系数在这两个能量上变化很小. 在确定了衬度阈值并得到了含有要标识的元素的空间像素点后, 利用(11)及(2)式可以在每一个像素点内对于能量 E_1 和 E_2 得出如下的方程组:

$$\mu_m(E_1) \rho_z t_z + \frac{A t_{\text{others}}}{(E_1)^3} = D(E_1), \quad (14)$$

$$\mu_m(E_2) \rho_z t_z + \frac{A t_{\text{others}}}{(E_2)^3} = D(E_2), \quad (15)$$

其中 t_{others} 为除去要标识元素厚度其他所有物质的总厚度. 解这个方程组可以得到

$$\rho_z t_z = \frac{D(E_2) \cdot \left(\frac{E_2}{E_1}\right)^3 - D(E_1)}{\mu_m(E_2) \cdot \left(\frac{E_2}{E_1}\right)^3 - \mu_m(E_1)}. \quad (16)$$

此公式求出来的是要标识元素在一个像素点内的质量厚度^[13], 单位为 g/cm^2 , 由此就可以得到样品中该元素的含量.

2.4. 与常规计算方法的综合比较

利用元素吸收边附近吸收强度突变的原理识别元素空间分布的常规方法是相减双能衬度分析法, 即将归一化的两幅吸收图像各个对应像素点的光密度相减来得到双能衬度图像, 具有代表性的是 K 边减影 KES (K -edge subtraction)^[14], 这种方法在医学上已经得到了广泛应用. 在医学领域主要是采用造影剂^[15]来加强衬度. 这种方法的原理是把双能中能量较低的那幅图的光密度作为背景噪音来处理, 能量较高的那幅图的光密度作为信号, 用它来减去背景噪音, 减得的结果就是相减双能衬度图像. 背景噪音数据的标准差通常就被取为衬度阈值, 相减衬度图像上衬度值大于此标准差的那一部分像素点就是所要求的元素分布结果^[5]. 相减衬度分析法中衬度阈值通常正比于能量较低的那幅图的光密度的标准差, 该阈值在理论上没有一个明确的物理意义, 也无法在理论上直接计算得到, 需要借助于实验数据, 因此具有较大的随机性, 而且样品中其他元素由于能量改变导致的吸收强度变化对吸收图像变化的贡献完全被忽略了. 而在相比双能衬度法中衬度的阈值可以在理论上精确而简单地计算出来, 不依赖于实验数据, 物理意义也非常清晰. 因此相对于相减衬度法, 相比双能衬度分析法对元素分布的计算结果会更精确一些.

3. 聚丙烯腈预氧化纤维中氧元素空间分布的数据分析结果

将此相比双能衬度元素分析方法实际应用于上海光源 BL08U 软 X 射线谱学显微光束线站实验结果的分析中, 得出了较理想的结果. 下面是具体的实验结果分析的例子.

中国科学院化学研究所在上海光源软 X 射线谱学显微线站上研究聚丙烯腈预氧化纤维截面氧元素的空间分布, 选取氧吸收边附近能量 530 和 535 eV. 图 1(a) 和 (b) 分别显示了在这两个能量时的吸收图像. 由于总体上样品中氧元素的含量非常低, 相对于样品中其他元素在这两个能量下吸收强度的变化, 要标识的氧元素的变化不是很明显, 因而从这两幅图中很难直接看出来氧元素的空间分布, 没有在医学上常规使用的造影剂双能衬度方法中显示的吸收变化那么明显. 图 2 为两幅图光密度

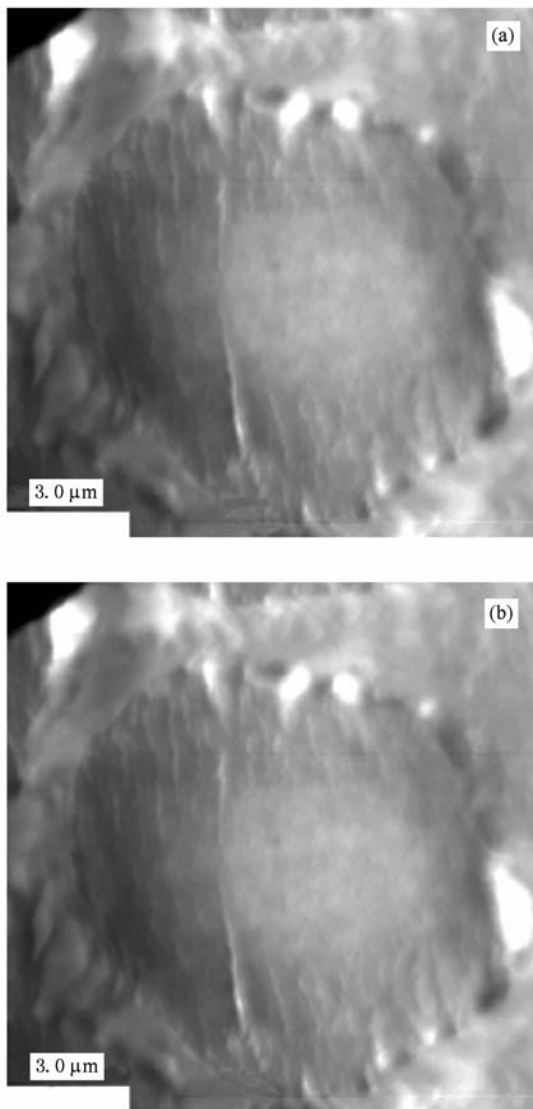


图 1 不同能量下聚丙烯腈预氧化纤维截面氧元素的 X 射线吸收图 两图的长宽都是 $13\ \mu\text{m}$, 像素为 261×261 . (a) 能量为 $530\ \text{eV}$, (b) 能量为 $535\ \text{eV}$

相比和相减两种数据处理方法没有加阈值限制得出的衬度图像结果. 图 2(a) 和 (b) 相比较可以很清楚地看出, 相比衬度图像相对于相减衬度图像噪音要小, 很直观地表明相比双能衬度法能消除一部分噪音. 而且在未加阈值限定的情况下, 相比双能衬度图像(见图 2(a))中要标识的氧元素在空间上的分布已可大致地显现出来. 图 2(b) 中使用的相减衬度法主要应用于医学领域^[16], 如心血管造影方法主要依赖于人为加入的造影剂, 这样有造影剂分布的血管区域的衬度就会明显大于其他区域, 从而利用相减衬度法就很容易得到感兴趣的那部分图像. 而在同步辐射领域所探测的很多样品中, 要标识的元

素和样品中其他元素对 X 射线的吸收差别没有像心血管造影情况中的那么大, 因此衬度差别相对也要小很多, 所以其他元素在不同能量下的吸收差别也要考虑进去.

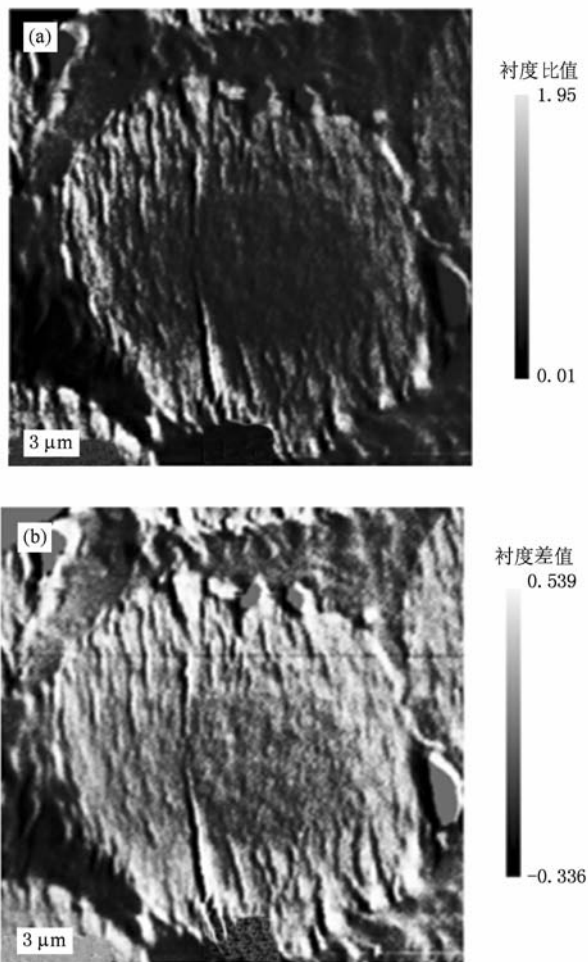


图 2 没有加阈值限制的情况下, 相比双能衬度法和传统的相减双能衬度法得出的两种数据处理结果 两图的长宽都是 $13\ \mu\text{m}$, 像素为 261×261 . (a) 用相比衬度法得出的双能衬度图像, 颜色条的范围为 $0.01-1.95$; (b) 用相减衬度法得出的结果, 颜色条的范围为 $-0.336-0.539$

经过计算得到该情形中的相比双能衬度阈值为 1.157 , 相减衬度阈值为 0.038 . 衬度图像加上阈值限定后两种方法得出的结果如图 3 所示. 从图 3 中可以看出两种方法计算出来的结果整体上是一致的, 都表明聚丙烯腈预氧化纤维截面上的氧元素大部分都是分布在截面的边缘区域, 此结果与研究人员的预测完全一致. 两种方法在结果上有一定的一致性合理的, 如果差异很大, 方法的正确性就值得怀疑了. 从图 3 中还可以看出, 加了阈值限定后白色椭圆与白色矩形区域内的元素分布点在相减

衬度法的结果中都没能显现出来,而相比衬度法的结果则弥补了相减衬度法中所丢失的部分微量元素的空间分布.另外,在相比双能衬度法的结果中(见图 3(a)),氧元素集中于截面的边缘区域的趋势更为明显.在衬度图边界区域(如图 3 中黑色矩形区域),相减衬度法会出现一些异常噪音,而相比衬度法可有效抑制这些噪音.

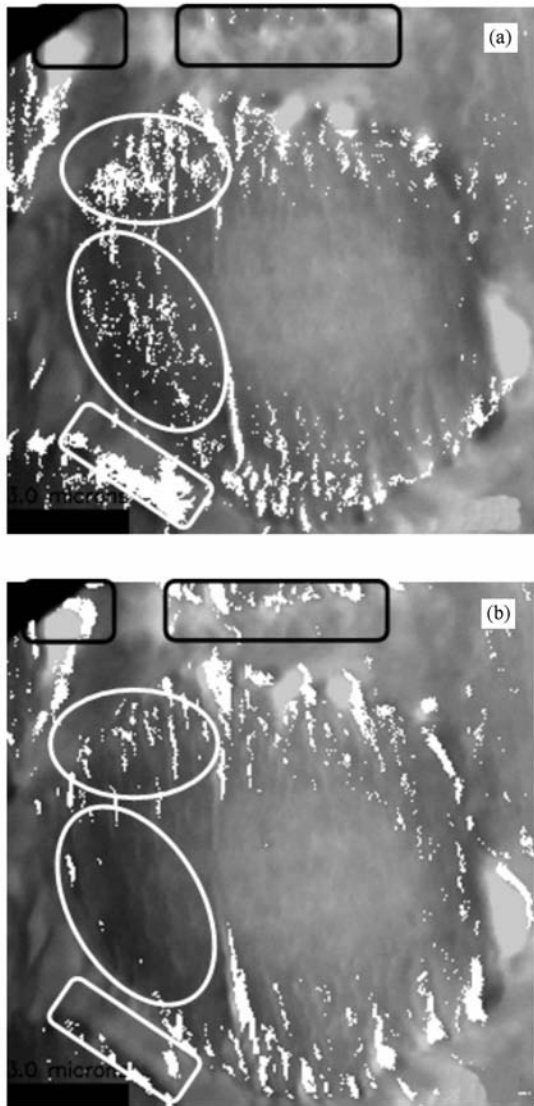


图 3 对两幅双能衬度图像加以阈值限定后氧元素在空间中的实际分布图.白色亮点区域就是含有氧元素的空间区域,两图的长宽都是 $13\ \mu\text{m}$,像素为 261×261 .(a)用相比衬度法得到的结果,(b)用相减衬度法得到的结果

相减衬度法得到的元素分布呈现一种区域性分布或者带状分布,并没有显示出分离的点状分布;而相比衬度法得到的分布区域中又有更精细的分布,具有点状分布的特点,体现了 STXM 探测微量

元素的高灵敏性以及高空间分辨率的优势,对样品中元素分布的表征更精细,可精确到一个像素点区域 $30\ \text{nm}$ 的尺度.理论上相减衬度法也可以表现出 STXM 的高空间分辨率,但结果不理想.

利用(16)式计算得到了样品中各个空间点含有氧元素的质量厚度(面密度),如图 4 所示.各像素点中氧的质量厚度值在 8.881×10^{-8} — $9.897 \times 10^{-5}\ \text{g}/\text{cm}^2$ 范围内.

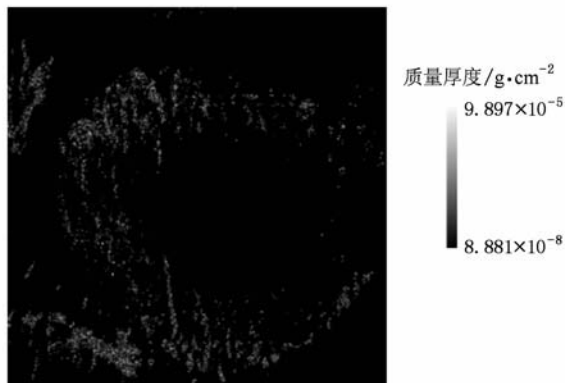


图 4 样品中含有氧元素各空间点质量厚度分布图.不同的灰度代表不同的质量厚度,各像素点中氧的质量厚度值在 8.881×10^{-8} — $9.897 \times 10^{-5}\ \text{g}/\text{cm}^2$ 范围内

4. 结 论

相比双能衬度元素分析方法主要利用元素吸收边附近两个能量上质量吸收系数的差别来标识元素的空间分布,并可计算出要标识成分的相对含量.通过对具体的实验结果的分析计算,表明了此方法相对于传统的相减衬度分析法具有明显的优势.发现相比双能衬度图像分析法可有效地减弱衬度图像中的噪声信号,对元素空间分布信息的显示更为灵敏有效.衬度图像分析方法的关键是衬度阈值的计算问题.相对于相减衬度分析法,相比衬度分析法中衬度阈值的定义和理论计算更为简单,物理意义更为清晰.由于相比衬度法在理论上存在精确阈值,并能根据仪器涨落对阈值进行定量修正,克服了相减衬度法选取阈值的随机性,因此从理论上讲,相比衬度法得到的结果会更精确与可靠.有了该阈值就可以把传统方法中丢失的一部分信息找回来,消除样品中由于非标识元素能量变化而带来的吸收变化的影响.因此,相比双能衬度图像元

素分析法为利用扫描透射软 X 射线谱学显微技术来探测样品中微量元素的空间分布信息提供了一种简捷而可靠的数据分析处理方法.

感谢中国科学院化学研究所赵江课题组共享在上海光源软 X 射线谱学显微光束线站所获得的实验数据.

-
- [1] Wang M, Hu X F, Wu X P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4065 (in Chinese) [汪敏、胡小方、伍小平 2006 物理学报 **55** 4065]
- [2] Zhang D, Li Z, Huang Z F, Yu A M, Sha W 2006 *Chin. Phys.* **15** 1731
- [3] Ade H, Zhang X, Cameron S, Costello C, Kirz J, Williams S 1992 *Science* **258** 972
- [4] Lerotic M, Jacobsen C, Schäfer T, Vogt S 2004 *Ultramicroscopy* **100** 35
- [5] de Stasio G, Rajesh D, Casalbore P, Daniels M J, Erhardt R J, Frazer B H, Wiese L M, Richter K L, Sonderegger B R, Gilbert B, Schaub S, Cannara R J, Crawford J F, Gilles M K, Tyliczszak T, Fowler J F 2005 *Neurochem. Res.* **27** 391
- [6] Shu H, Zhu P P, Wang Y, Gao X, Yin H X, Liu B, Yuan Q X, Huang W X, Luo S Q, Gao X L, Wu Z Y, Fang S X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1099 (in Chinese) [舒航、朱佩平、王越、高欣、尹红霞、刘波、袁清习、黄万霞、罗述谦、高秀来、吴自玉、方守贤 2006 物理学报 **55** 1099]
- [7] Frazer B H, Sonderegger B R, Gilbert B, Richter K L, Salt C, Wiese L M, Rajesh D, Howard S P, Fowler J F, Mehta M P, de Stasio G 2003 *the 7th International Conference on X-Ray Microscopy* Grenoble, France, July 28—August 2, 2002 p349
- [8] Yu B, Peng X, Tian J D, Niu H B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2304 (in Chinese) [于斌、彭翔、田劲东、牛憨笨 2005 物理学报 **54** 2304]
- [9] Beer A 1852 *Ann. Physik* **86** 78
- [10] Okuno K, Ohigashi T, Kamiyama S, Hirai S, Matsubara J, Watanabe N, Aoki S 2006 *Proceedings of the 8th International Conference on X-Ray Microscopy* Himeji, Japan, July 26—30, 2006 pp357,358
- [11] Gullikson E M http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants/August 3 2009
- [12] Engström A 1962 *X-ray Microanalysis in Biology and Medicine* (New York: Elsevier) p9
- [13] Yang F J 2000 *Atomic Physics* (3rd) (Beijing: Higher Education Press) pp278,279 (in Chinese) [杨福家 2000 原子物理学(第三版)(北京:高等教育出版社)第278,279页]
- [14] Kruger R A, Mistretta C A, Crummy A B, Sackett J F, Goodsitt M M, Riederer S J, Houk T L, Shaw C G, Fleming D 1977 *Radiology* **125** 243
- [15] Lewin J M, Isaacs P K, Vance V, Larke F J 2003 *Radiology* **229** 261
- [16] Lewis R 1997 *Phys. Med. Biol.* **42** 1213

Soft X-ray spectromicroscopy dual-energy contrast image for element spatial distribution analysis^{*}

Zhang Xiang-Zhi Xu Zi-Jian Zhen Xiang-Jun Wang Yong Guo Zhi

Yan Rui Chang Rui Zhou Ran-Ran Tai Ren-Zhong[†]

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

(Received 16 November 2009; revised manuscript received 18 December 2009)

Abstract

The detection of chemical speciation with spatial resolution of 30 nm has been implemented at BL08U soft X-ray spectromicroscopy endstation of Shanghai Synchrotron Radiation Facility. For each specimen, we scan two absorption images separately at two energies E_1 and E_2 near the absorption edge of the element with $E_1 > E_2$. After calculating the signal ratio of each pair of the corresponding pixels' optical density in the two absorption images, we can obtain the map of the spatial distribution of that element. Compared with the conventional analysis method of K-edge subtraction (KES), our ratio analysis method is more sensitive and accurate in identifying the spatial distribution of the interested elements, and the definition of the contrast threshold determining whether a pixel contains the interested element, is simpler and clearer in physics. Through the analysis and calculation of the spatial distributions of the oxygen element on a pre-oxidized polyacrylonitrile fiber cross-section, we can verify the effectiveness of the ratio analysis method compared to the traditional KES method. This ratio method provides a new analysis tool for fast mapping the distribution of trace elements.

Keywords: scanning transmission X-ray microscope, dual-energy ratio contrast images, synchrotron radiation, trace elements spatial distribution

PACC: 2920L, 4225B, 8170G, 4230

^{*} Project supported by the Main Direction Program of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. KJCX2-YW-N38) and the Key Program of Basic Research of Shanghai, China (Grant No. 08JC1422600).

[†] Corresponding author. E-mail: tairenzhong@sinap.ac.cn