



一种点光源的自适应束斑X射线衍射仪的研制

刘俊 姜其立 帅麒麟 李融武 潘秋丽 程琳 王荣

A type of X-ray diffractometer with adaptive X-ray spot sizes

Liu Jun Jiang Qi-Li Shuai Qi-Lin Li Rong-Wu Pan Qiu-Li Cheng Lin Wang Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 010701 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201228

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201228>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一种毛细管聚焦的微束X射线衍射仪

A new type of micro-X-ray diffractometer focused by polycapillary optics

物理学报. 2019, 68(24): 240701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190497>

准单色近平行光束的X射线源

X-ray source with quasi-monochromatic parallel beam

物理学报. 2018, 67(24): 240701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180861>

上海光源硬X射线相干衍射成像实验方法初探

Preliminary exploration of hard X-ray coherent diffraction imaging method at SSRF

物理学报. 2020, 69(3): 034102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191586>

X射线聚焦望远镜光学设计

Optical design of X-ray focusing telescope

物理学报. 2019, 68(16): 160702 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190709>

脉冲硬X射线能注量测量技术

Energy fluence measurement for pulse hard X-ray

物理学报. 2020, 69(14): 145202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191700>

氖原子对2000 eV X射线激光透明的产生机制

2000 eV X-ray laser transparent mechanism of neon atom

物理学报. 2017, 66(15): 153201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.153201>

一种点光源的自适应束斑 X 射线衍射仪的研制*

刘俊¹⁾²⁾ 姜其立¹⁾²⁾ 帅麒麟¹⁾²⁾ 李融武³⁾潘秋丽¹⁾²⁾ 程琳^{1)2)†} 王荣^{1)2)‡}

1) (北京师范大学核科学与技术学院, 射线束技术教育部重点实验室, 北京 100875)

2) (北京市辐射中心, 北京 100875)

3) (北京师范大学物理学系, 北京 100875)

(2020 年 7 月 31 日收到; 2020 年 8 月 28 日收到修改稿)

为同时实现微米量级待测区域和毫米量级待测区域的物相分析, 以及对表面不平整样品准确的物相分析, 本实验室结合 X 射线衍射技术、CCD 相机成像技术和毛细管微会聚 X 光调控技术, 研制了一款能根据待测区域大小自适应调节照射 X 射线束斑直径的点光源 X 射线衍射仪 Hawk-II, 其主要组成包括 X 射线源系统、六维联动运动系统、CCD 相机、X 射线探测系统和基于 LabVIEW 的软件控制系统. 为验证设备的可行性, 对表面不平整的人民币五角硬币进行分析, 发现 Hawk-II 测得的衍射图与标准 PDF 卡基本一致, 而帕纳科 X-Pert Pro MPD 测得的衍射图最大偏移角度高达 0.52° . 对清代红绿彩瓷白釉和表面镀 Cu, Fe 的纳米材料采用不同直径的 X 射线束进行分析, 发现白釉的晶体分布较为均匀, 而纳米材料的表面镀膜不均匀. 应用 Hawk-II 分析一片西汉青铜, 根据其锈蚀点的大小自适应调节照射 X 射线束斑直径, 从而实现了物相的精确分析. 由分析结果可知, Hawk-II 不仅拥有准确分析不规则样品的能力, 而且拥有从微米级到毫米级待测区域的物相分析能力, 并兼具能量色散 X 射线荧光分析功能, 在诸多领域具有广泛的应用前景.

关键词: X 射线衍射仪, 毛细管 X 光透镜, 自适应 X 射线束斑, 点光源**PACS:** 07.85.Jy, 41.50.+h, 95.75.Qr, 07.85.Fv**DOI:** 10.7498/aps.70.20201228

1 引言

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 是一种标准的测量物质物相结构的分析方法^[1-3]. 随着自然科学各个领域的发展, X 射线衍射技术在满足常规物相结构分析的条件下, 还向微区物相结构分析的方向发展, 如分析地学中单颗粒矿物、大气单颗粒物或古陶瓷的颜料等^[4,5]; 此外 XRD 还要求样品表面平整或者制成粉末样品, 因而一些表面不规则并且无法研磨制样的珍贵样品, 如宇宙陨石、古代瓷器和古代铜器等样品的无损物相分析成为了难

点^[6-8]. 目前已有的微区 X 射线衍射仪却仅限于微米量级待测区域的物相分析, 其微束 X 射线束无法满足毫米量级待测区域的物相分析需求^[9]. 而常规 X 射线衍射仪采用 $1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 线光源, 经过索拉狭缝准直后的 X 射线束在水平方向上的发散度约为 1° , 在垂直方向上的发散度约为 $3^\circ\text{--}5^\circ$, 高发散度的 X 射线束在分析表面不平整样品时, 会造成入射 X 射线的角度发生改变, 出现 X 射线探测器计数减少或衍射峰位偏移的现象^[10], 从而给物相结构的识别带来困难. 因此, 需要发展一种照射 X 射线束直径可调节, 同时既能满足毫米量级待测区域的物相结构分析又能满足微米量级待测区

* 国家自然科学基金 (批准号: 12075028) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenglin@bnu.edu.cn‡ 通信作者. E-mail: wangr@bnu.edu.cn

域的物相结构分析, 还能对表面不平整且无法研磨制样的珍贵样品进行原位测量等功能新型 X 射线衍射仪。

毛细管微会聚 X 光透镜可以将 X 射线管出射的 X 射线束从毫米量级逐渐会聚到微米量级, 不仅能使照射 X 射线的强度增强数十倍, 同时可保持透镜出口端 X 射线束的发散度在水平和垂直方向上为 0.15° 左右^[11]. 因而会聚后 X 射线束照射在表面不平整样品上时, X 射线衍射峰位不会因样品表面存在的空隙、弯曲度或不平整而发生偏移, 从而能极大地提高 X 射线衍射分析的强度、准确性和灵敏度^[12]. 除此之外, 还可以通过改变透镜出口端与样品照射点的相对距离来改变照射 X 射线的束斑直径, 使得照射 X 射线的束斑直径不仅能满足毫米量级的常规 X 射线衍射分析, 还能满足微米量级的微区 X 射线衍射分析。

综上所述, 为同时实现微区物相分析、常规物相分析以及对表面不平整样品准确的物相分析, 并且可以根据待分析区域大小自适应地调节照射 X 射线束斑直径等功能, 本实验室结合毛细管微会聚 X 光调控技术、X 射线衍射技术和 CCD 相机成像技术研制了一款适用于多领域的点光源自适应束斑 X 射线衍射仪, 并且针对相应的分析方法学展开了研究。

2 Hawk-II 的组成及性能参数

2.1 自适应 X 射线束斑的实现

Hawk-II 的自适应调节 X 射线束斑直径的功能是通过 CCD 相机成像技术和毛细管微会聚 X 射线调控技术的特点来实现的. 毛细管 X 光透镜束斑直径 (full width at half maxima, FWHM) 与探测点到透镜出口端距离 F 之间的关系如图 1^[13] 所示, 从透镜出口端到焦斑处 X 射线束的直径逐渐变小^[13]. 因此, 通过改变透镜出口端与探测点 F 可以获得不同直径的照射 X 射线束斑. Hawk-

II 所采用的毛细管微会聚 X 光透镜聚焦 X 射线的束斑变化示意图如图 2 所示. 由刀口扫描法^[14] 测得选用的毛细管微会聚 X 光透镜在 $\text{Cu-K}\alpha$ (8.04 keV) 能量下焦斑 F_2 处的束斑直径最小约为 680 μm , 透镜出口端的束斑直径最大约为 1300 μm . 自适应调节 X 射线束斑直径的具体过程如下: 首先由 CCD 相机实时观测样品待测区域, 在 CCD 相机视野里框选出待测区域的内切圆, 接着由测量软件计算出待测区域内切圆的直径并将数据传输给计算机, 再由计算机控制光管运动系统沿 X 射线轴线运动, 使照射 X 射线束斑直径与实际待测区域内切圆的直径相符, 以实现根据实际待测区域大小自适应调节照射 X 射线束斑直径的功能。

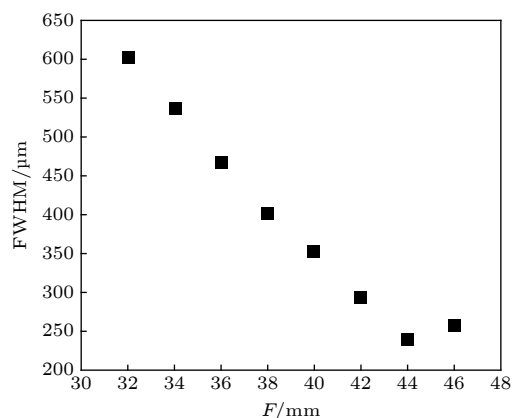


图 1 透镜束斑大小 (FWHM) 与探测点到透镜出口端距离 (F) 之间的关系

Fig. 1. The FWHM of X-ray beam spots varied with the distances (F) from the measured spots to the exit of polycapillary X-ray optics.

2.2 Hawk-II 的组成

Hawk-II 主要由 X 射线源系统、六维联动运动系统、CCD 相机、X 射线探测系统和软件控制系统组成, 其结构如图 3 所示. X 射线源系统由 X 射线管 (Cu 靶, 荷兰 PHILIPS, 1 mm × 1 mm 点光源, 最大功率为 2600 W)、毛细管微会聚 X 光透镜 (后

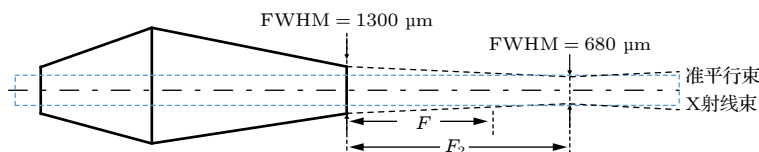


图 2 毛细管微会聚 X 光透镜聚焦 X 射线的束斑变化示意图

Fig. 2. Diagram of changes in beam spot size of X-ray focus by the slightly-focusing polycapillary X-ray optics.

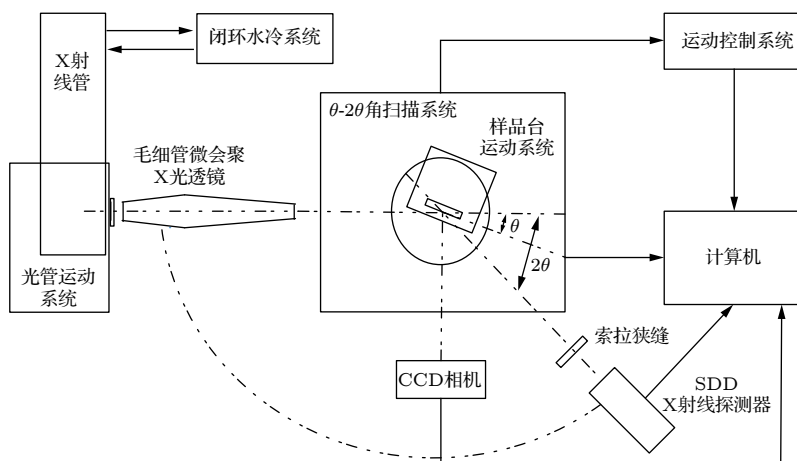


图3 点光源的自适应束斑X射线衍射仪(Hawk-II)结构示意图

Fig. 3. The schematic diagram of adaptive beam spot X-ray diffractometer with point source (Hawk-II).

焦距为 200 mm, 焦斑为 680 μm)、吸收片 (Ni, 厚度为 17 μm)、闭环水冷系统和高压电源组成. 六维联动运动系统包括一维光管运动系统、二维 θ - 2θ 角扫描系统和三维样品台运动系统, 其中一维光管运动系统可以沿 X 射线轴向运动来调整透镜出口端相对于样品的距离; 二维 θ - 2θ 角扫描系统由两个联动的转角组成, 可以实现 X 射线衍射分析所需的角扫描; 三维样品台运动系统控制样品运动使待测点保持在角扫描系统的轴心上. CCD 相机具有 20 倍的放大功能、1400 万像素. X 射线探测系统由 X 射线探测器、集成式脉冲分析器和索拉狭缝组成, 探测器和分析器采用美国 Amptek 公司的 SDD X 射线探测器 (Be 窗有效面积为 25 mm^2 , 厚度为 8 μm , 5.9 keV 能量处 FWHM = 130 eV) 和 PX5 单/多通道数字脉冲分析器. 软件控制系统包括计算机、可编程逻辑控制器 (programmable logic controller, PLC) 和基于 LabVIEW 的控制软件组成. 由控制软件输入信号再传递给 PLC, 由 PLC 发出脉冲信号给六维联动运动系统的电机使其运动. 控制系统通过调用 PX5 的单通道脉冲分析功能启动衍射分析模式, 调用 PX5 的多通道脉冲分析功能启动荧光分析模式.

2.3 Hawk-II 的性能参数

2.3.1 单色化

Hawk-II 采用 17 μm 厚的 Ni 吸收片做为单色器吸收来自 Cu 靶的 Cu-K_β , 为 X 射线衍射分析提供所需的单色化 X 射线. 加 Ni 吸收片和不加 Ni 吸收片的 X 射线散射光谱^[15]如图 4 所示, 其实

条件为: 电压 40 kV, 电流 2 mA, 探测时间 300 s. 由图 4 可以得出, 加 Ni 吸收片后 Cu-K_α 的强度占总 X 射线强度的比值由 84.48% 上升到 99.62%, 而 Cu-K_β 的强度比值由 13.99% 降低到 0.27%, 因此经过 Ni 吸收片后的 X 射线为 Cu-K_α 的单色 X 射线.

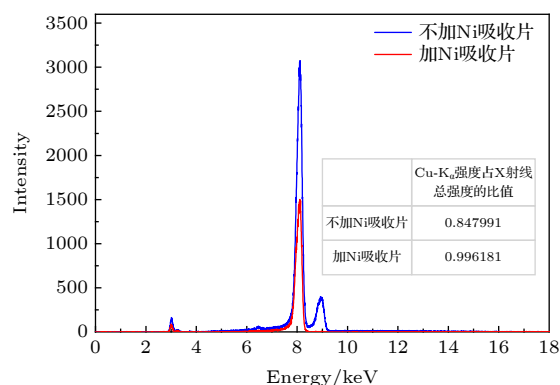


图4 加 Ni 吸收片和加 Ni 吸收片两种条件下的 X 射线散射谱

Fig. 4. X-ray scattering spectra with and without Ni filter.

2.3.2 测量准确度

衍射仪固有的角度测量准确度直接影响物相分析结果的准确性^[16]. 为了验证 Hawk-II 的测量准确度, 选取衍射峰位于 10° 到 120° 之间低角度、中角度和高角度的三种标准物质: 单晶 Si(1 1 1) (JCPDS 75-0590), 单晶 Si(4 0 0) (JCPDS 75-0590) 和单晶 GaAs(5 1 1) (JCPDS 29-0615) 进行 X 射线衍射分析. 所测得的三种标准物质的衍射图叠加在图 5 中, 实验条件为: 电压 30 kV, 电流 30 mA, 步距角 0.1° , 探测时间 0.5 s, 照射 X 射线束斑直

径 1300 μm . 从图 5 可以看出, Hawk-II 所测得的衍射峰位与三种标准物质的 PDF 卡的衍射峰位 (图 5 中虚线所示) 符合得很好. 表 1 展示了三种标准物质衍射峰位的测量值与 PDF 卡的对比, 分析可知 Hawk-II 测得的每个衍射峰的角度误差都小于 0.01° . 以上分析结果表明, Hawk-II 具有较高的测量准确度.

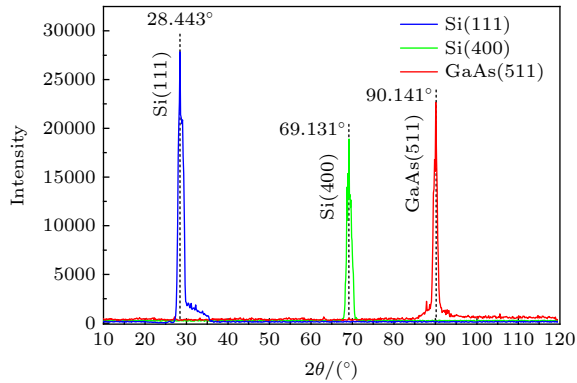


图 5 Si (1 1 1), Si (4 0 0) 和 GaAs (4 1 1) 的衍射图
Fig. 5. The XRD patterns of Si (1 1 1), Si (4 0 0) and GaAs (4 1 1) crystals.

表 1 Si (1 1 1), Si (4 0 0) 和 GaAs (4 1 1) 的测量数据对比

Table 1. The comparison of measurement data of Si (1 1 1), Si (4 0 0) and GaAs (4 1 1).

参考数据		测量数据
PDF卡	$2\theta/(\circ)$ ($h\ k\ l$)	$2\theta/(\circ)$
Si(JCPDS 75-0590)	28.443 (1 1 1)	28.441
Si(JCPDS 75-0590)	69.131 (4 0 0)	69.136
GaAs(JCPDS 29-0615)	90.141 (5 1 1)	90.132

3 实验与分析

3.1 表面不平整样品的物相分析

为探究 Hawk-II 分析表面不平整样品的可行性, 选取一枚表面凹凸不平的人民币五角硬币作为样品, 分别使用 Hawk-II 与 X-pert-pro-MPD(荷兰, 帕纳科)X 射线衍射仪对样品进行物相结构分析. 样品及待测点如图 6 所示, Hawk-II 的照射 X 射线束斑直径约为 1300 μm . 其实验条件如表 2 所示, 测得的衍射图如图 7 所示.

由图 7 可以得出, 二种衍射仪测得的衍射峰数量一致, 与标准 PDF 卡进行比较可知, 人民币五角硬币的主要物相为铜锡合金 $\text{Cu}_{40.5}\text{Sn}_{11}$ (JCPDS 31-0485) 和 CuO (JCPDS 48-1548). X-Pert Pro

MPD 所测得的衍射图峰位 (图 7 中蓝虚线) 与标准 PDF 卡 (图 7 中黑实线) 相比发生了较大的偏移, 在 $\text{Cu}_{40.5}\text{Sn}_{11}$ (8 8 8) 晶面处的偏移角度高达 0.52° , 而 Hawk-II 测得的衍射图峰位 (图 7 中红虚线) 与标准 PDF 卡几乎完全一致. 衍射图中强度的不同是由于仪器探测时间不同所导致, X-Pert Pro MPD 和 Hawk-II 的探测时间分别为 20 和 2 s. 而 Hawk-II 所测得的衍射峰发生展宽是因为采用毛细管微会聚 X 光透镜作为聚焦器件, 从透镜出射的 X 射线束除中心的大部分平行光外, 其外围



图 6 人民币五角硬币及其测试点
Fig. 6. The RMB 5 Jiao coin and the detected point.

表 2 两种衍射仪的实验条件对比

Table 2. Measurement conditions of two diffractometers.

	Hawk-II	X-pert-pro-MPD
靶材料	Cu	Cu
单色器	Ni吸收片	Ni吸收片
束斑尺寸/mm	1.3×1.3	1×10
电压/kV	40	40
电流/mA	40	40
步距角/ $(^\circ)$	0.15	0.03
探测时间/s	2	20

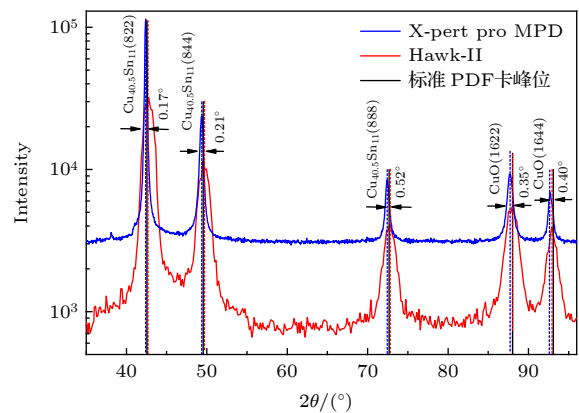


图 7 两种衍射仪测量人民币五角硬币的衍射图
Fig. 7. The XRD patterns of the RMB 5 Jiao coin measured by two kinds of diffractometers.

的会聚 X 射线束相对于平行光具有一定的角度导致衍射峰展宽. 该实验证明 Hawk-II 对比常规 X 射线衍射仪在测量表面不平整样品时具有更大优势.

3.2 不同直径 X 射线束斑的物相分析与比较

为探究不同直径的照射 X 射线束对物相分析的影响, 分别选取清代红绿彩瓷残片和表面镀 20 nm 厚的 Cu 和 Fe 纳米薄膜材料为待测样品, 对其进行不同直径 X 射线束斑的物相分析并对结果进行比较分析.

3.2.1 清代红绿彩瓷白釉的物相分析

对一块清代红绿彩瓷残片的白釉分别采用直径为 680 和 1300 μm 的 X 射束进行衍射分析, 分析结果如图 8 所示. 实验条件为: 电压 30 kV, 电流 30 mA, 步距角 0.15° , 探测时间 5 s. 分析图 8 可知, 清代红绿彩瓷白釉的主要晶相为钾长石 KAlSi_3O_8 (JCPDS 09-0462) 和莫来石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (JCPDS 02-0452). 两种 X 射线束斑下所测得的衍射图峰形和衍射图强度都较为相似, 虽然采用的照射 X 射线束斑直径不同但是 X 射线总照射强度却并未改变, 而两种 X 射线束斑下的衍射强度变化不明显, 说明清代红绿彩瓷白釉的晶相分布比较均匀. 由于直径为 1300 μm 的 X 射线束斑照射面积更大, 照射范围内的某些微晶数量更高, 其衍射峰能更好地呈现出来, 所以衍射图中部分弱峰只有采用直径为 1300 μm 的 X 射线束才能探测到. 衍射图中 20° 到 30° 之间的弥散峰主要是瓷釉在烧制过程中所形成的非晶相所致.

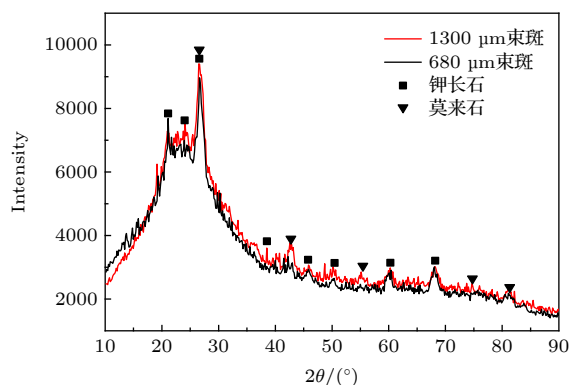


图 8 清代红绿彩瓷白釉不同照射束斑的衍射图对比

Fig. 8. The comparison of XRD patterns of Qing Dynasty red and green porcelain white glaze with different beam spots.

3.2.2 纳米薄膜材料的物相分析

选取 GaAs(1 0 0) 单晶为基底, 表面镀 20 nm 厚的 Cu 和 Fe 纳米薄膜材料为样品^[17](采用的镀膜方法为金属蒸汽真空弧离子源法), 分别使用直径为 680 和 1300 μm 的照射 X 射线束对纳米薄膜样品进行物相分析, 实验结果如图 9 所示. 实验条件为: 电压 30 kV, 电流 30 mA, 步距角 0.15° , 探测时间 1 s. 分析图 9 可知, 不同直径的 X 射线束斑所测得的晶相相同, 为 CuO (JCPDS 02-1041) 和 Fe_2O_3 (JCPDS 24-0072) 的晶相, 这两种晶相是由薄膜中的 Cu 和 Fe 在空气中氧化所形成. 衍射图中晶相的峰面积出现了较大变化, 相比于直径为 680 μm 的 X 射线束斑, 在直径为 1300 μm 的 X 射线束斑下 Fe_2O_3 晶相的峰面积增加了近 2 倍, 而 CuO 晶相的峰面积增加了 1.5 倍左右, 这表明不同 X 射线束斑照射范围内同一晶相的密度不同, 并且两种晶相的分布相互之间也不成比例, 因此可以推断该纳米薄膜材料表面的 Cu 和 Fe 镀膜分布不均匀^[17].

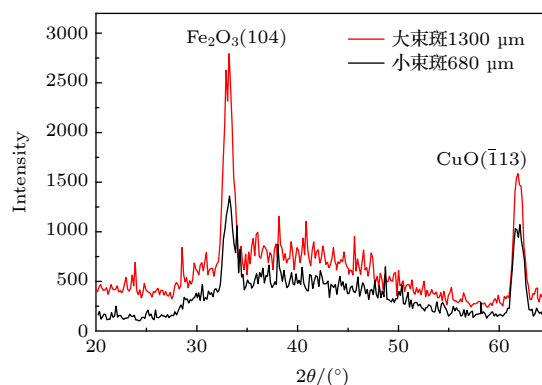


图 9 GaAs 为基底表面镀 Cu 和 Fe 的纳米薄膜在不同照射束斑下的衍射图对比

Fig. 9. The comparison of XRD patterns of GaAs based Cu and Fe plated film with different beam spots.

综合以上两个采用不同照射 X 射线束斑的实验可知, 在不限限制待测区域面积的前提下, 更大的照射 X 射线束斑可以获得更多细节的衍射数据信息. 因此, 为保证获得待测区域内所含的完整衍射信息, 应使 X 射线照射区域与待测区域相符.

3.3 自适应束斑在分析古青铜样品中的应用

为验证 Hawk-II 自适应调节照射 X 射线束斑的功能, 选取一块西汉青铜碎片做为样品, 其不同

锈蚀点的面积大小不一并且锈蚀表面不平整, 为准确地探测到锈蚀点所有的物相信息, 应使 X 射线照射区域与锈蚀区域相符. 选取如图 10 所示的青铜绿锈、红锈、黑锈和截面做为待测点对其进行物相分析.

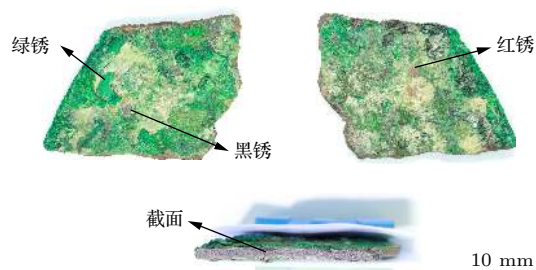


图 10 西汉青铜及其测试点

Fig. 10. A piece of bronze produced in western Han Dynasty and the detected points.

研究表明, 青铜是以 Cu, Sn 和 Pb 为主要元素的合金铸造而成^[18]. 为研究青铜锈蚀产物的物相组成, 对四个待测点分别进行 X 射线衍射分析, 各个探测点的照射 X 射线束斑直径如表 3 所示. 测得的衍射图如图 11 所示, 实验条件为: 电压 30 kV, 电流 30 mA, 步距角 0.15° , 探测时间 5 s. 通过分析测得的衍射图并与标准 PDF 卡片对比, 得到四个测试点的矿物晶相呈现在图 11 中: 绿锈中主要含有孔雀石 ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, JCPDS 41-1390)、白铅矿 (PbCO_3 , JCPDS 52-1527) 等的晶相; 黑锈中主要含有黑铜矿 (CuO , JCPDS 48-1548)、一种铜锡合金 ($\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, JCPDS 26-0564)、白铅矿、孔雀石等的晶相; 红锈中主要含有赤铜矿 (Cu_2O , JCPDS 03-0892)、块黑铅矿 (PbO_2 , JCPDS 11-0548)、黑铜矿等的晶相; 截面中主要包含铜锡合金 ($\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$)、黑铜矿、辉铜矿 (Cu_2S , JCPDS 32-0348)、铅丹 (Pb_3O_4 , JCPDS 41-1493) 等的晶相^[19-21].

表 3 各探测点的 X 射线束斑直径
Table 3. X-ray Beam diameter of each detected points.

锈蚀点	照射 X 射线束斑直径/ μm
绿锈	1300
红锈	680
黑锈	1000
截面	800

根据测得的 XRD 数据分析可知, 这片西汉青铜残片主要锈蚀产物为孔雀石、黑铜矿、赤铜矿、

辉铜矿、白铅矿和铅丹等^[19-21]. 青铜在长期掩埋地下的过程中, 基体的表面吸附了介质中的各种离子, 其中 Cl^- 随青铜本身的缺陷如小孔、缝隙渗入内部引发孔蚀并导致环境成酸性, 从而进一步加快了锈蚀过程, 而 HCO_3^- 能促进表面形成致密的孔雀石晶体, 起到保护膜的作用^[22,23].

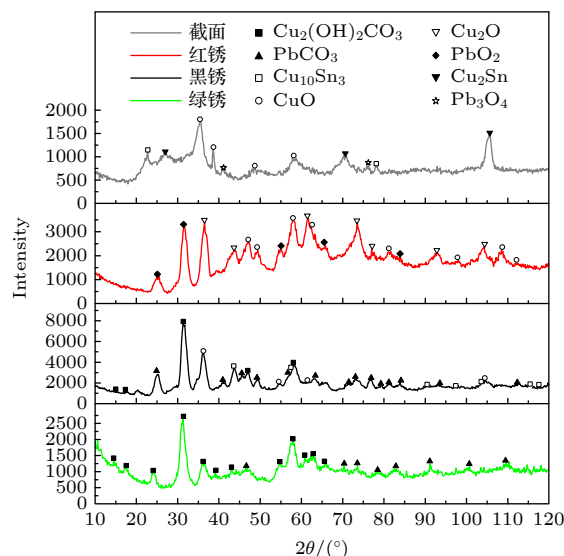


图 11 西汉青铜表面锈蚀区域和截面的 XRD 图

Fig. 11. XRD patterns of corrosion area and section of bronze surface of Western Han Dynasty.

4 结果与讨论

在分析表面凹凸不平的人民币五角硬币实验中, 帕纳科 X-pert-pro-MPD X 射线衍射仪所测得衍射图的五个衍射峰位都发生了偏移, 这样的探测结果将导致物相识别出现误差, 而 Hawk-II 所测得的衍射峰位与标准 PDF 卡几乎一致, 因此 Hawk-II 在探测不规则样品时较常规 X 射线衍射仪具有更大的优势. 在探究不同直径的照射 X 射线束对物相分析的影响时, 对清代红绿彩瓷的实验分析可知, 清代红绿彩瓷白釉的晶体分布较为均匀, 采用大的照射 X 射线束斑能更好地获取微小晶体的衍射信息, 与常规 X 射线衍射仪需要将珍贵的古瓷器制成粉末进行分析测量相比较, Hawk-II 能实现对古陶瓷等文物样品的无损原位分析和研究; 对以 GaAs 为基底表面镀 20 nm 厚 Cu 和 Fe 的纳米薄膜材料采用不同束斑进行分析的实验可知, 对不同 X 射线束斑测得的衍射图的峰强变化和晶相的峰面积变化进行分析, 可以判断纳米薄膜材料表面的镀层是否均匀^[17], 因此 Hawk-II 的可变束斑在

检测样品是否均匀方面有一定的应用前景. 由西汉青铜器的晶相分析结果可以了解到, 青铜器原本的铸造材料是以铜、锡、铅为主要元素的合金, 根据青铜器的主要腐蚀产物氧化铜、碱式碳酸铜、碳酸铅等可以进一步推断青铜器的锈蚀过程与其所处的土壤环境息息相关, 并可以根据青铜的锈蚀机理为青铜器的保护提供理论依据^[19,20,21].

此外, 毛细管微会聚 X 光透镜的使用让照射点的 X 光强度提升了几十倍, 使得 Hawk-II 在 2 s 的探测时间也能取得峰形很好的衍射图, 比 Xpert-pro-MPD 20 s 的探测时间节省了近十倍的测量时间, 并且 Hawk-II 采集的衍射图本底更低, 拥有更好的峰背比. 在 X 射线衍射分析中峰位的准确性直接影响到晶相分析是否正确, 而衍射峰半高宽影响的只是峰的成型, 所以本衍射测得的衍射峰略宽但并不影响数据的准确性. 常规 X 射线衍射仪照射区域过大且无法改变, 常常超出目标探测区域, 导致探测到的物相包含有其他区域的物相, 使得分析的结果不够准确; 而微束衍射仪的 X 射线束斑过小, 不能包含待测区域内所有的物相信息并且无法满足常规分析的需求. Hawk-II 可以根据待测点的大小来改变照射 X 射线束的直径, 使得 X 射线照射区域与待测区域相符, 从而实现对样品物相信息的精准分析. 同时 Hawk-II 具备的能量色散 X 射线荧光分析功能为 X 射线衍射分析提供元素信息, 加快了物相检索的过程.

5 结 论

本实验室研发的点光源自适应束斑 X 射线衍射仪 Hawk-II, 是一款结合 X 射线衍射技术、CCD 相机成像技术和毛细管微会聚 X 光调控技术, 可以根据待分析区域的直径, 自适应调节 X 射线照射束斑直径的衍射仪. Hawk-II 不仅能满足毫米量级的常规物相分析需求, 还可以满足微米量级的微区物相分析需求, 同时对表面不平整样品也能实现精确的物相分析. 与此同时, 对 Hawk-II 的软件控制系统进行编程设计, 可用于实现 Hawk-II 的集中式控制和自适应调节束斑的功能. 因此 Hawk-II 是一款通用于常规物相结构分析和微区物相结构分析的 X 射线衍射仪, 具备测量准确、探测速度快、操作简便等优势, 将在诸多领域具有应用前景.

非常感谢中国科学院大学考古学与人类学系罗伍干教授提供的西汉青铜碎片样品.

参考文献

- [1] Dikmen G, Alver Ö, Parlak C 2018 *Chem. Phys. Lett.* **698** 114
- [2] Zhou X, Liu D, Bu H, Deng L, Liu H, Yuan P, Du P, Song H 2018 *Solid Earth* **3** 16
- [3] Thota S, Kashyap S C, Sharma S K, Reddy V R 2016 *Mater. Sci. Eng., B* **206** 69
- [4] Dappe V, Uzu G, Schreck E, Wu L, Li X, Dumat C, Moreau M, Hanoune B, Ro C, Sobanska S 2018 *Atmos. Pollut. Res.* **9** 697
- [5] Liu Z, Jia C, Li L, Li X L, Ji L Y, Wang L H, Lei Y, Wei X J 2018 *J. Amer. Chem. Soc.* **101** 5229
- [6] Gordillo-Cruz E, Alvarez-Ramirez J, González F, Reyes J A 2018 *Physica A* **512** 635
- [7] Myoung J H, Lee D R, Sung H I, Jeong A Y, Chang Y S, Kim H J, Sun W J, Young W C, Young T H, Myung J K 2018 *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **130** 143
- [8] Nakai I, Abe Y 2012 *Appl. Phys. A* **106** 279
- [9] Jiang Q L, Duan Z M, Shuai Q L, Li R W, Pan Q L, Cheng L 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 124 (in Chinese) [姜其立, 段泽明, 帅麒麟, 李融武, 潘秋丽, 程琳 2019 物理学报 **68** 124]
- [10] Noyan I C, Wang P C, Kaldor S K, Jordan-Sweet J L, Liniger E G 2000 *Rev. Sci. Instrum.* **71** 1991
- [11] Chen J, He Y J, Li Y D, Wei F Z, Wang D C, Luo P, Yan Y M 1999 *Nucl. Tech.* **22** 3 (in Chinese) [陈俊, 赫业军, 李玉德, 魏富忠, 王大椿, 罗萍, 颜一鸣 1999 核技术 **22** 3]
- [12] Pradell T, Molera J, Salvadó N, Labrador A 2010 *Appl. Phys. A* **99** 407
- [13] Alfeld M, Janssens K, Dik J, Nolf W, Snickt G 2011 *J. Anal. Atom. Spect.* **26** 899
- [14] Duan Z M, Liu J, Jiang Q L, Pan Q L, Li R W, Cheng L 2019 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **39** 303 (in Chinese) [段泽明, 刘俊, 姜其立, 潘秋丽, 李融武, 程琳 2019 光谱学与光谱分析 **39** 303]
- [15] Hodoroaba V D, Radtke M, Reinholz U, Riesemeier H, Vincze L, Reuter D 2011 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **269** 1493
- [16] Xu X M, Miao W, Tao K 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 136001 (in Chinese) [徐晓明, 苗伟, 陶琨 2014 物理学报 **63** 136001]
- [17] Yang J, Tsuji K C, Lin X Y, Han D Y, Ding X L 2009 *Thin Solid Films* **517** 3357
- [18] Luo W G, Qin Y, Huang F C, Hu Y L, Wang C S 2007 *Corros. Sci. Prot. Technol.* **19** 157 (in Chinese) [罗武干, 秦颖, 黄凤春, 胡雅丽, 王昌燧 2007 腐蚀科学与防护技术 **19** 157]
- [19] Jin P J, Qin Y, Gong M, Li T, Zhu T Q, Hu Y L, Wang C S 2007 *Corros. Sci. Prot. Technol.* **27** 162 (in Chinese) [金普军, 秦颖, 龚明, 李涛, 朱铁权, 胡雅丽, 王昌燧 2007 中国腐蚀与防护学报 **27** 162]
- [20] Bastidas J M, Alonso M P, Mora E M, Chico B 1995 *Mater. Corros.* **46** 515
- [21] Zhong J R 2004 *J. Shanxi Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **27** 47 (in Chinese) [钟家让 2004 山西大学学报 (自然科学版) **27** 47]
- [22] Zhu H F, Zhou H 1999 *Electrochemistry* **5** 314 (in Chinese) [祝鸿范, 周浩 1999 电化学 **5** 314]
- [23] Zhou H, Zhu H F, Cai L K 2005 *Sci. Conserv. Archaeol* **17** 22 (in Chinese) [周浩, 祝鸿范, 蔡兰坤 2005 文物保护与考古科学 **17** 22]

A type of X-ray diffractometer with adaptive X-ray spot sizes^{*}

Liu Jun¹⁾²⁾ Jiang Qi-Li¹⁾²⁾ Shuai Qi-Lin¹⁾²⁾ Li Rong-Wu³⁾

Pan Qiu-Li¹⁾²⁾ Cheng Lin^{1)2)†} Wang Rong^{1)2)‡}

1) (*Key Laboratory of Beam Technology Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

2) (*Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China*)

3) (*Department of physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

(Received 31 July 2020; revised manuscript received 28 August 2020)

Abstract

In order to realize micron scale to millimeter scale phase structure analysis, as well as accurate phase structure analysis of surface uneven samples, X-ray diffractometer named Hawk-II, which can adaptively adjust the diameter of irradiated X-ray beam spot according to the diameter of internal tangential circle at the measured point, is developed by combining X-ray diffraction technology, CCD camera imaging technology and slightly-focusing polycapillary X-ray control technology. The X-ray source system, six-dimensional linkage motion system, CCD camera, detection system and control system based on LabVIEW are the main components of the Hawk-II. Compared with the 3° – 5° divergence of the conventional X-ray source, the divergence of the X-ray emitted by the slightly-focusing polycapillary X-ray optics is only about 0.15° and also the intensity within the beam spot range is dozens of times stronger. Therefore, the shift of peak position will not appear due to the pores, curvature or uneven surface of the sample, when Hawk-II is used to analyze the samples with irregular surface. The diffraction pattern of the uneven Ren Min Bi five-cent coin are collected in the Hawk-II and PANalytical X-Pert Pro MPD conventional X-ray diffractometer respectively. By comparing the analysis results, it is found that the diffraction peaks measured by the X-Pert Pro MPD are shifted seriously, with a maximum deviation angle of 0.52° . While the diffraction peaks detected by the Hawk-II are basically consistent with the data from the standard PDF card, which verifies the advantages of the analysis of irregular samples by the Hawk-II. In order to explore the difference between different beam spots used for analysis at the same point, red and green porcelain fired in Qing dynasty and GaAs-based Cu and Fe plated films are analyzed by the Hawk-II. It is found that when the samples are relatively uniform, the intensities of diffraction peaks of different beam spots are relatively close, while when the samples are not uniform, the diffraction peaks vary greatly. Especially, some microcrystalline phases can be detected only with large beam spots. In addition, to verify the adaptive functionality of the Hawk-II, a bronze from the Western Han Dynasty, with different rust spots on it, is tested. It is found that the Hawk-II can adjust the beam spot size according to the different corrosion points, making the irradiation area coincide with the area to be analysed and the phase structure detected more accurately. Therefore, the Hawk-II is a general purpose X-ray diffractometer, which has the analytical capability from micron scale to millimeter scale and the energy dispersive X-ray fluorescence analysis function. Moreover, it has the advantages of the accurate analysis of irregular samples, fast detection speed, simple operation, etc. Based on the above analysis, the Hawk-II will be widely used in different fields.

Keywords: X-ray diffractometer, polycapillary X-ray optics, adaptive X-ray spot, point source

PACS: 07.85.Jy, 41.50.+h, 95.75.Qr, 07.85.Fv

DOI: 10.7498/aps.70.20201228

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.12075028).

[†] Corresponding author. E-mail: chenglin@bnu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: wangr@bnu.edu.cn