

多晶 X 射线衍射仪的技术进展

姚心侃

(南开大学中心实验室 天津 300071)

摘要 简要介绍了近几年来多晶 X 射线衍射仪的光源、测角仪、样品台、光学系统、附件、检测器和应用软件方面的技术进展和用途扩展情况。

关键词 多晶 X 射线衍射仪 平行光束

多晶 X 射线衍射仪在诸如物理、化学、材料、地质、生物等众多学科研究领域以及诸如化工、冶金、电子、半导体、建材、生物技术、能源、环保、公安司法、纺织、矿产、陶瓷、医药、食品等工业技术领域有着广泛和重要的应用。据估计,在我国各大学、科研院所和工厂企业的实验室里,有超过 1500 台的国内外各种型号的多晶 X 射线衍射仪,并且不断有新的单位提出购置或更新的要求。

现在,多晶 X 射线衍射仪也如其它现代仪器一样,差不多 3 年或更短时间,便有更新换代的产品问世。可以理解,每个仪器生产厂家都认为他们的最新产品是最优秀的。笔者认为,在选择时,至少应该注意:

1. 厂家提供的硬件的关键技术数据和软件分析能力,并且“货比三家”。

2. 用自己的样品请几个厂家做出实验报告,认真比较评估。这些样品应该是你心中有数,有各种分析难度的,而不应该是盲目随手抓来的样品。这些样品中有一些是对各厂家都给的,以便就同一样品来比较结果。有一些样品则是只给某型仪器,以便对其可能的弱点进行核查的有针对性样品。

3. 多晶 X 射线衍射仪的一个特点就是附件很多,适合于各种不同的用途。即使你有足够的钱,也无须把所有的附件都购置齐全。还不如,比方说,多买一支 X 光管(不要马上供货,而是合同上有,需要时再取),或者多买一些适用的软件或数据库(例如 ICDD 的 PDF),或者约定将来给予更新升级之类。这都比买一大堆附件,10 年未见得用一次要好得多。

4. 用各种方法,向已拥有该型仪器的单位了解其实际性能及售后服务情况。

关于多晶 X 射线衍射仪近年的技术进展情

况,就笔者所知,下面做一些介绍。

1 光源

众所周知,产生 X 光需要几十千伏的高电压。X 光衍射仪常常有一个极其笨重的高压发生器。现在则已经普遍使用了高频高压发生器,极大地缩小了体积和重量。除了传统的封闭靶玻璃 X 光管之外,最近几年出现了陶瓷 X 光管,其焦斑位置稳定,使用寿命是前者的 2 倍,且与原来的玻璃 X 光管完全兼容。当原来的玻璃 X 光管应该更换时,陶瓷 X 光管无疑是明智的选择。旋转阳极靶的功率已达到 18 千瓦,工艺也已成熟。当然,它需要大功率的水冷装置(若无水冷装置,其自来水消耗量是惊人的。大功率国产水冷装置约需 6 万元以上)。对于衍射数据的收集,人们的要求自然是准确和快速。要实现这个目标,有两个办法:其一是增加光源强度,即使用大功率的旋转阳极靶。同等重要的另一办法就是,通过改善光学系统的设计以及提高探测器的能力来大大提高 X 光的利用效率。后一方法还常常获得更丰富、全面的信息。

2 光学系统

除了传统的固定狭缝外,出现了可变狭缝的选择。可变狭缝是由步进马达驱动,计算机控制的,在整个测量范围内保持照射面积恒定,从而有效降低低角度范围的背景,提高高角度衍射峰的强度。这对于黏土矿物、混凝土材料的测试是尤其有利的。

一个最显著的进展就是 Goebel 镜的采用。它是一块在硅片或玻璃衬底上用 W/Si, Ni/C, Ni/B₄C 等复合材料做成有坡度的多层晶体膜并且弯曲成抛物面形状的镜子。可以把发散的 X 光束

会聚成平行光束,作为入射或衍射光束。可有效地去除 $K\beta$ 及白光,从而得到 $K\alpha$ 的强平行光束(见图 1)。

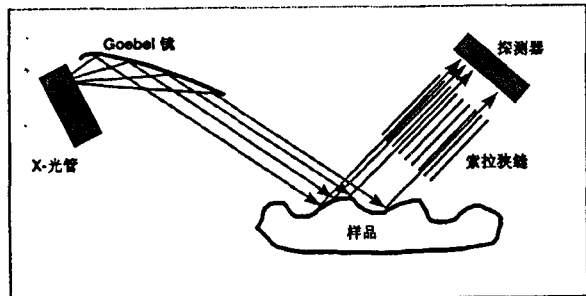


图 1 入射光路 Goebel 镜

“Bruker AXS”的 D8 系列产品最先采用了这一技术,“理学电机”最近也介绍了这种产品。用于薄膜分析、高分辨率衍射和毛细管技术时,能大幅度提高衍射强度(3~25 倍)^[1],还可以降低衍射峰的仪器本征宽度和峰型不对称因素,因而显著提高衍射峰分辨率和峰形对称性^[2]。也有利于织构分析和应力分析;进行高低温和化学反应研究时,能够消除由于温度变化或化学反应引起的样品面的偏移带来的衍射峰位的漂移问题;对于表面不规则样品如矿物、文物可进行无损直接测量研究(见图 1);将双 Goebel 镜交叉配置使用,可得到高强度、高平行度的点光源,配以面探测器可以做快速微区(可小至 $50\mu\text{m}$)衍射分析、微区织构分析、快速高质量应力研究和小角散射研究。这在,例如,组合化学研究、化学动力学研究、半导体中的痕量物质或玻璃及地矿样品中的夹杂物质分析、法庭证物、腐蚀产物、涂料碎片、纤维、失效分析以及纳米材料和高聚物材料等等材料分析中都非常有用^{[1][3]}。

还有一种获得高强度 X 光束的方法就是使用 X 光透镜^[1]。它是利用入射角小于临界角的全反射原理以毛细管作为 X 射线波导管,改变光束传播方向,将 X 射线调整为平行的或束聚的高强度光束,有效地提高了 X 射线源的利用率。对于快速物相鉴定、快速织构研究、快速高质量残余应力研究、快速高分辨衍射和薄膜衍射研究等颇为有利。

整个光路系统调光准直工作可以由计算机控制自动完成。这对于加快工作速度和保证操作人员安全是很重要的。在光路上要加装的各种应用附件,例如,高低温、化学反应器、各种样品平台等

都采用了模块化设计,并可以安装在高精度导轨上,以确保附件可以快速而高重现性地模块化切换;

3 测角仪、样品台和附件

测角仪的最小步长有的可以小至 0.0005° ,有的则可以小至 0.0001° 。用户在选择仪器时可以询问厂家:测角仪的各旋转轴是否使用了光学编码器。计算机是通过编码器来指挥各旋转轴的转动和定位的。原来的编码器是机械编码器,它实际上是一个高精度和高线性的电位器,使用日久就会因机械摩擦而导致接触不良,从而使定位精度变坏,甚至不能定位。而光学编码器则完全避免了原来的机械摩擦问题,无疑具有很大的优越性。

样品台已经有各种可移动式样品台的选择。例如,样品台上可一次装几个乃至几十个样品,连续测试,样品还可以旋转以适应晶粒较粗或有择优取向的样品^[4]。有的更采用全自动 XYZ 三轴可动精密样品台,并采用摄像/激光定位系统保证 X 光对准某个选定样品(见图 2)^[3],非常适合组合化学研究。

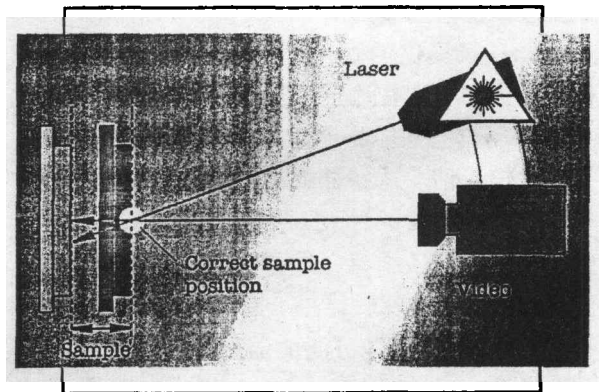


图 2 用 XYZ 样品台和摄像/激光显微镜校准和定位样品

此外,就是采用一种有 4 个可动轴的多功能附件^[4],或者是与其类似的一种叫做精密 1/4 尤拉环(Eulerian Cradle)的装置^[1],用这一个附件装置可以使样品自动实现多个自由度的动作,完成物相定性定量分析、极图测试、残余应力测试和薄膜测试等多种工作。

“理学电机”的高低温附件有许多种类。从超高温(室温至 2500°C)、高温(室温至 1500°C)、中温(室温至 300°C)、中低温(300 至 -180°C)、低温

(室温至 -190°C) 和超低温(室温至 -261°C), 一应俱全, 可根据需要而选择。

“Bruker AXS”则以 XRK 反应室为特色, 抗腐蚀, 环境可控(氧化环境、还原气氛、惰性气氛), 压力可变(从 1mbar 到 10bar), 室温下湿度可变(从 10% ~ 90%), 温度可控(从室温至 600°C 或 900°C), 样品表面及内部没有温度梯度, 备有多种样品环, 以适应粉末和片状样品等的不同需要。

4 探测器

传统的闪烁计数器(SC)有了新的改进。使用新型 NaI 晶体的 SC 具有低背景(0.4cps)和高线性范围(高达 2×10^6 cps)的能力。而使用新型 YAP 晶体的 SC, 其线性范围则更可达 1×10^7 cps^[3]。

除了能对赤道平面上的每个 2θ 位置进行逐点扫描记录的 SC 和正比计数器(PC)(它们可以被叫做点探测器)外, 已经出现了各种可供选择的探测器^{[1][4]}。例如, 位敏探测器(PSD 或 PSPC), 可以叫做一维线探测器。它是在 PC 的中心轴处装一细长的高电阻丝, 在 2θ 的赤道平面的不同位置处的衍射 X 光所产生的脉冲与电阻丝两端的距离不等, 因而有一定的时间差, 因而具有分辨不同 2θ 位置的能力, 可以记录衍射 X 光子的能量和 2θ 位置。它可以在赤道平面上同时收集一定 2θ 角度范围内的数据并进行累积积分, 极大地提高了数据收集速度和检测灵敏度, 适用于必须快速收集数据的工作, 例如, 在高低温和化学反

应过程中结构的动态变化研究。

在这个基础上的进一步发展便是被叫做 Hi-star 的二维面探测器^[3]。它是由 PSD 形成二维网格式多极正比室(见图 3)。

射到其有效面积的不同编码位置上的 X 光子被同时分别记录下来, 并被积分。因此可以同时采集 2θ 和 χ 的大范围内的二维数据, 探测器不用移动就可以把 Debye 环收集下来, 空间分辨率为 200 微米。能够实时、灵敏、全面地采集多个 Debye 环衍射信息, 解决了微量样品、大晶粒样品和具有择优取向样品的衍射信息丢失问题, 特别适合于快速准确的物相分析(包括物相鉴定和定量分析、指标化和点阵参数的精确测定、结晶度测定、晶粒大小测定和晶格畸变测定等), 快速高质量的织构分析和应力分析等。

5 应用软件

各种多晶 X 射线衍射仪现大都配备了在 Windows95/NT 环境下的大量应用软件, 形成了智能化多用途实验方法和分析应用软件包。可以自动智能化地调整校准设备, 设置数据收集的方案, 进行数据处理和多种复杂的分析计算, 画出三维图像, 形成实验报告。举凡物相定性、定量分析, 指标化和点阵参数测定, Rietveld 全谱拟合结构精修, 倒易空间描绘, 晶粒大小, 晶粒分布, 晶格畸变, 结晶度, 应力, 极图, 取向分布函数(ODF)织构定量分析精修, 模拟薄膜的厚度以及薄层与衬底的密度, 表面与晶面的粗糙度, 长周期分析等等, 都有相应程序。

笔者特别指出的是, 衍射数据国际中心(ICDD)正在考虑对中国的非赢利单位以特殊价格提供 PDF。如果实现, 国内用户就不必再向仪器厂家购买这个非常有用的数据库了。再者, 在 Rietveld 全谱拟合结构精修乃至金晶结构解析中, 一项重要工作是做峰形拟合。以前都是使用各种数学函数模型拟合, R. W. Cheary, A. A. Kem 和 A. A. Coelho 在 1992 ~ 1998 年间陆续发表的论文提出了一种峰形分析的“基本参数法”(FPA, Fundamental Parameters Approach)^[5-8]。FPA 认为, 实际最终峰形是下列因素的卷积: (1) 发射峰形 (2) 仪器组件 (3) 样品误差。这样, 就可以从有确切物理意义的几何光学和衍射光学参

(下转第 10 页)

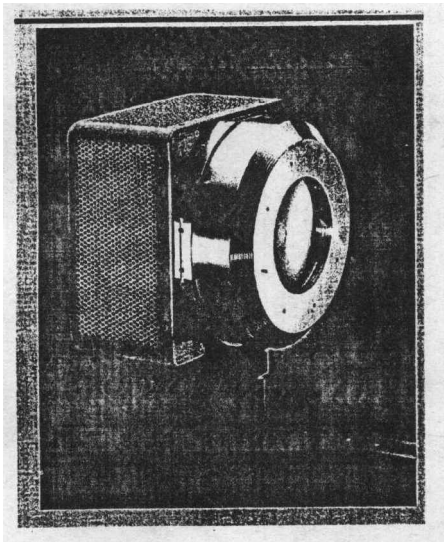


图 3 Hi-star 二维面探测器外形

- 1997, 14 (2) 53~55
11. 丁文军、钱琴芳、柴之芳等, 分析化学. 1999, 27 (9) 1061~1064
 12. 侯小琳、朱邦举、柴之芳等, 核技术. 1998, 21 (3): 178~182
 13. 沙因、章佩群、王昕等, 核技术. 1998, 21 (6): 349~353
 14. 刘年庆、刘平生、徐青等, 核技术. 1999, 22 (2): 119~122
 15. 刘希举、刘清前、程杰等, 核技术. 1999, 22 (4): 228~232
 16. 陈友红、朱洁清、王晓红等, 核技术. 1997, 20 (3): 158~163
 17. 王基庆、郭盘林、李小林等, 中国科学院核分析技术开放实验室 1999 年年报. 65 页
 18. 刘年庆、刘鹏、徐清等, 核技术. 1998, 21 (7): 415~419
 19. 吴应荣、潘巨祥、李光城等, 核技术. 1997, 20 (3): 164~170
 20. 章净霞、吴本阶、黄萍等, 核技术. 1994, 17 (3): 158~163
 21. 佟向军、铁峰、任笑地等, 电子显微学报. 1993, 5: 404~409

Application of modern nuclear analytical techniques in life science

Yang Ruiying

(Institute of High Energy Physics Academy Sinica Beijing 100080)

Abstract This paper reviews the development of modern nuclear analytical techniques in recent years in China. It includes various methods of nuclear analytical techniques, such as neutron activation analysis, synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis, scanning proton induced X-ray emission analysis and scanning tunneling microscope, for determination of trace elements of biological samples and their application to life science.

Key words Trace element Biological sample Nuclear analytical Techniques

(上接第 3 页)

数实现峰形拟合。仪器和样品的贡献由基本原理计算得到,完全不需要用“一定晶粒大小”的“无应力”标准样品。用一些基本参数就可以完成“无标样”实际结构分析。在这个基础上开发了它的应用程序。在“Bruker AXS”的产品中,叫做 TOPAS 程序包,在“理学电机”的产品中,就叫做基本参数法。

总之,新发展的 X 光源、高精度测角仪、特种样品台和附件、摄像/激光选区定位系统、Goebel 镜高强度平行光技术或单导管 X 光透镜技术和一维、二维探测器技术以及完善的软件系统,使现代多晶 X 射线衍射仪大大扩展了应用范围。

参考文献

1. 朱桂兰 何崇智,新型 D8 系列 X 射线衍射仪,钢铁研

- 究,2001.3
2. 施劲,使用高分辨平行光路系统的 X 射线衍射方法,私人通讯,2001.3
3. Bruker AXS Beijing Office,布鲁克 AXS X 射线分析仪器总览,2000.10
4. 理学/X 射线分析仪器综合样本,2001.3
5. Cheary, R. W. &Coelho, A. A., J. Appl. Cryst., 25, 109 ~ 121, 1992
6. Coelho, A. A. &Cheary, R. W., Powder Diff., 12(4), 100 ~ 106, 1997
7. Cheary, R. W. &Coelho, A. A., J. Appl. Cryst., 31, 851 ~ 861, 1998
8. Cheary, R. W. &Coelho, A. A., J. Appl. Cryst., 31, 862 ~ 868, 1998

Technology progress of polycrystal X-ray diffractometer

Yao Xinkan

(Central Laboratory, Nankai University Tianjin 300071 china)

Abstract This paper briefly introduced the technology progress in X-ray source, goniometer, optics, sample holders, accessories, detectors and software of polycrystal X-ray diffractometers in recent years.

Key words Polycrystal X-ray diffractometer Parallel beam optics