

一种微束 X 射线衍射仪及其应用研究

姜其立¹, 刘俊¹, 帅麒麟¹, 李融武², 程琳^{1,*}

(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. 北京师范大学物理系, 北京 100875)

摘要: 本文研究了一种微束 X 射线衍射仪, 并对其硬件、软件和性能进行了介绍。该衍射仪采用毛细管 X 光透镜将 X 射线束会聚到 μm 量级, 并通过由 PLC 和步进电机等组成的闭环运动控制系统调节三维样品台来实现对样品微区的物相分析和物相的二维扫描分析。利用自行开发的控制软件实现了微区 X 射线衍射分析和微区能量色散 X 射线荧光分析两种模式。为了验证设备的可行性, 采用本微束 X 射线衍射仪以微区 X 射线衍射的方式扫描了苹果手机主板的焊锡接触点上 $1.0\text{ mm} \times 0.6\text{ mm}$ 的区域, 得到了区域内 $\text{SnO}_2(3\ 1\ 2)$ 的晶相分布图。此外, 利用本微束 X 射线衍射仪分析了 1 片清代红绿彩瓷表面的白色瓷釉和彩料中钾长石和钙长石等主要的晶相, 这些实验数据可为古代瓷器的烧制工艺提供有益的参考。因此, 这种微束 X 射线衍射仪在材料、文物保护等研究领域具有广泛的应用前景。

关键词: 毛细管 X 光透镜; 微束 X 射线衍射仪; 微区 X 射线荧光; 晶相分布; 古陶瓷

中图分类号: TG115. 23; O657. 34

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2020)05-0876-06

doi: 10. 7538/yzk. 2019. youxian. 0581

Study of Micro X-ray Diffractometer and Its Application

JIANG Qili¹, LIU Jun¹, SHUAI Qilin¹, LI Rongwu², CHENG Lin^{1,*}

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

2. Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: A type of micro X-ray diffractometer and its hardware, software, and performances were introduced in this paper. In this diffractometer, polycapillary X-ray optics was employed to focus the X-ray beams down to micron size. The closed-loop controlling system composed of PLC and stepping motors controlled the movements of three-dimensional sample stage. This structure could help to accomplish the analysis of crystalline phase in micro area and its mapping in two-dimension. Moreover, the two measurement modes of micro energy dispersive X-ray fluorescence (μ -EDXRF) and micro X-ray diffraction (μ -XRD) were designed in our software. In order to test the

收稿日期: 2019-07-30; 修回日期: 2019-09-25

基金项目: 国家自然科学基金面上项目资助(11575026)

作者简介: 姜其立(1991—), 男, 吉林长春人, 博士研究生, 核技术及应用专业

* 通信作者: 程琳, E-mail: chenglin@bnu.edu.cn

网络出版时间: 2020-03-03; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2044.TL.20200302.1800.020.html>

feasibility of this diffractometer, an area of $1.0\text{ mm} \times 0.6\text{ mm}$ on the surface of a solder contact point in an iPhone mainboard was scanned by the method of micro X-ray diffraction. The phase mapping of $\text{SnO}_2(3\ 1\ 2)$ in this area was acquired by data processing. Furthermore, the main crystalline phases of the white glaze and pigment on a piece of red and green porcelain produced in Qing Dynasty were investigated by this diffractometer. It detected several mineral phases of orthoclase and anorthite, etc. These results could provide useful reference information for the firing process of ancient porcelain. In the conclusion, this micro X-ray diffractometer has a wide application prospect in the fields of materials science and the protection of cultural heritage.

Key words: polycapillary X-ray optics; micro X-ray diffractometer; micro X-ray fluorescence; phase mapping; ancient porcelain

随着物理化学、材料、环境和地学等学科的发展,需对小颗粒样品或样品微区的物相结构进行无损分析,而微区 X 射线衍射分析($\mu\text{-XRD}$)技术具有多种优点和特性,被认为是微区无损分析的有利工具^[1-4]。毛细管 X 光透镜是利用 X 射线全反射原理设计的光学器件,它通过空心毛细玻璃管收集从点光源发出的 X 射线束,并使 X 射线在其内壁以全反射的方式进行传输,再利用空心毛细玻璃管的弯曲将 X 射线束聚焦为直径为几十或几百 μm 的焦斑,同时焦斑区域内的 X 射线束强度可提高 2~3 个数量级,从而实现对样品微区的物相分析^[5-6]。目前国内微束 X 射线衍射仪较少,比较典型的布鲁克 D8 系列衍射仪可通过附加毛细管 X 光透镜和微焦斑 X 射线管相结合的模块来实现微区 X 射线衍射的功能^[7]。古陶瓷作为文化艺术的瑰宝和历史的见证者,非破坏性的无损分析技术是表征古陶瓷的理想手段^[8-9]。在陶瓷烧制和冷却的过程中,由于温度的变化导致瓷胎和瓷釉中出现了大量的结晶,同时由于古陶瓷表面的不平整性,导致常规的商业 X 射线衍射仪很难满足文物样品的无损物相结构分析^[10]。因此,本文研究一种毛细管聚焦的微束 X 射线衍射仪,以满足文物等样品的分析需求,对于文物烧制机理的研究和保护具有重要意义。

1 微束 X 射线衍射仪

本实验室设计的微束 X 射线衍射仪结构如图 1 所示,其主要由微焦斑 X 射线管(Cu 靶,德国 Röntgen 公司生产,焦斑大小为 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$)、SDD X 射线探测器(美国 Amptek 公

司生产,5.9 keV 处能量分辨率为 145 eV,铍窗有效面积为 25 mm^2)、毛细管 X 光透镜(前焦距 66 mm,长度 98 mm,后焦距 27.6 mm,在 Cu-K α 能量处的焦斑直径 $115\ \mu\text{m}$)、Ni 滤波片^[11](厚度 $17\ \mu\text{m}$,安装在微焦斑 X 射线管的铍窗和毛细管 X 光透镜之间)、接收狭缝(宽度 0.2 mm)、 $\theta\text{-}\theta$ 测角仪(精度 0.001°)、三维样品台(精度 0.001 mm)和以可编程逻辑控制器(PLC)为主的运动控制系统等组成。其中,微焦斑 X 射线管和毛细管 X 光透镜安装在测角仪一侧,X 光透镜将来自微焦斑 X 射线管的 X 射线束会聚为微束 X 射线;X 射线探测器和接收狭缝安装在测角仪另一侧,探测器铍窗的中心线经过接收狭缝的中心;X 射线束中心线、探测器铍窗中心线交汇于测角仪的圆心,样品的被测试点与 X 射线焦斑重合在测角仪的圆心。

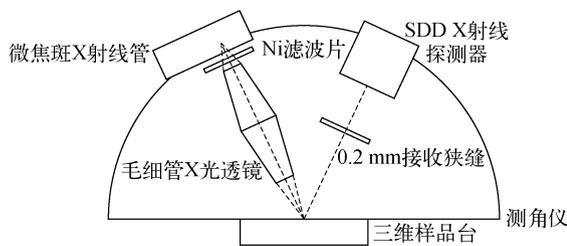


图 1 微束 X 射线衍射仪结构示意图

Fig. 1 Structure of micro X-ray diffractometer

衍射仪的控制软件基于 LabVIEW 语言环境开发^[12],此控制软件可分别配置微焦斑 X 射线管的电压与电流、测角仪的转动参数、三维样品台的运动参数和 X 射线探测器的各项设置信息。

2 实验

本微束 X 射线衍射仪有两种运行模式:微区能量色散 X 射线荧光(μ -EDXRF)分析模式和 μ -XRD 分析模式。在 μ -EDXRF 分析模式下,入射样品的 X 射线束中心线与水平面夹角为 45° ,X 射线探测器的铍窗在 135° 位置接收被激发出来的特征 X 射线。

2.1 两种 X 射线衍射仪的对比

本实验使用的样品为一枚人民币 5 角硬币,样品的被测试点位于硬币表面上“角”字“J”的中间位置,如图 2 所示。在 μ -EDXRF 分析模式下,X 射线管电压为 30 kV,电流为 0.5 mA,探测活时间设定为 600 s,未采用 Ni 滤波片。测量得到的 X 射线荧光光谱如图 3 所示。从图 3 可看出,样品的主要组成元素除 Cu 外,还有 Sn 和 Fe 等。



图 2 人民币 5 角硬币及被测试点(圆圈处)示意图
Fig. 2 RMB 5 Jiao coin and detected point (in circle)

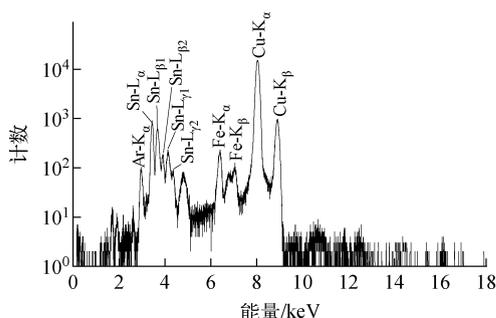


图 3 硬币微区的能量色散 X 射线荧光光谱
Fig. 3 μ -EDXRF spectrum of micro area on coin

对被测试点进行 X 射线衍射分析前,为验证本衍射仪中入射样品的 X 射线为单色 X 射线,在 X 射线管电压 40 kV、电流 0.6 mA、探测活时间 10 s 的实验条件下,对比未采用和采用 Ni 滤波片两种情况下经亚克力板散射后 X 射线的强度和能量(图 4)。从图 4 可看出,X 射线穿

过 Ni 滤波片后,微焦斑 X 射线管激发出的 Cu-K_β 被完全吸收,经计算,尽管 Cu-K_α 的强度降低约 48%,但是依然可满足 μ -XRD 分析的需要。

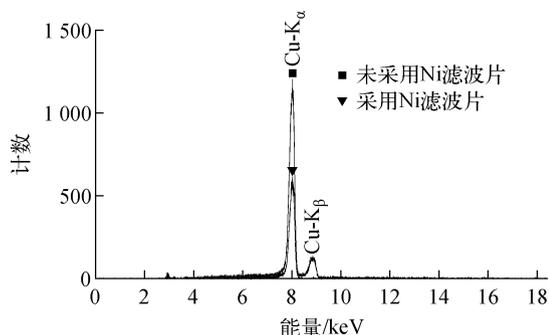


图 4 未采用和采用 Ni 滤波片情况下的 X 射线散射谱
Fig. 4 X-ray scattering spectra without and with Ni filter

在本微束 X 射线衍射仪的 μ -XRD 分析模式下和在荷兰帕纳科生产的 X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪上分别进行硬币的 X 射线衍射实验,表 1 列出了两种衍射仪的实验条件,图 5 为 X 射线衍射谱的对比。

表 1 两种衍射仪的实验条件

Table 1 Experiment condition of two kinds of diffractometers

参数	量值	
	本微束 X 射线衍射仪	X'Pert Pro MPD
X 射线管靶材	Cu	Cu
X 射线单色器	Ni 滤波片	Ni 滤波片
照射光斑尺寸,mm	0.115×0.115	1×10
电压,kV	30	40
电流, mA	0.5	40
2θ 范围, ($^\circ$)	10~120	10~90
步距角, ($^\circ$)	0.1	0.03
每步探测活时间, s	11	20

根据图 5,利用 X 射线衍射分析软件 MDI Jade 将结果与标准 PDF 卡片进行比对,从中识别出一种铜锡合金($\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, JCPDS 26-0564)的衍射峰 1,金属锡(Sn, JCPDS 19-1365)的衍射峰 2 和氧化铜(CuO , JCPDS 48-1548)的衍射峰 3~6^[13]。从二者的实验结果来看,本实验室研发的微束 X 射线衍射仪和 X'Pert Pro MPD 相比,在相同的 $2\theta(10^\circ\sim 90^\circ)$ 探测范围内,主要

衍射峰的位置一致,且也与 PDF 卡片中的标准数据相吻合。

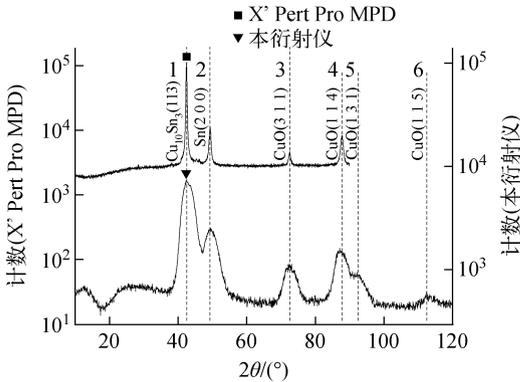


图 5 两种衍射仪测量硬币的 X 射线衍射谱
Fig. 5 XRD pattern of coin measured by two kinds of diffractometers

从图 5 可看出,两种衍射仪的角度分辨率存在差距,主要是因为受到毛细管 X 光透镜对入射 X 射线会聚作用的影响,在本衍射仪所测得的衍射谱中形成了较宽的衍射峰;另外,X'Pert Pro MPD 采用多组狭缝对 X 射线进行准直,同时也配备了分辨率更高的探测器,这些都使得 X'Pert Pro MPD 在角度分辨率方面占据优势。本实验的目的在于验证衍射峰位置(2θ 角度)的准确性,进而验证所得到晶面间距的可靠性,这对于确定样品的晶面指数等信息来说更为重要。

2.2 基于 μ-XRD 的二维扫描分析

本实验使用的样品是苹果手机主板上的一个焊锡接触点,如图 6 所示。考虑到样品的扫描总时间,感兴趣区域选为方框内 1.0 mm×0.6 mm 的二维区域。在 μ-EDXRF 分析模式下,X 射线管电压为 30 kV、电流为 0.5 mA、探测活时间设

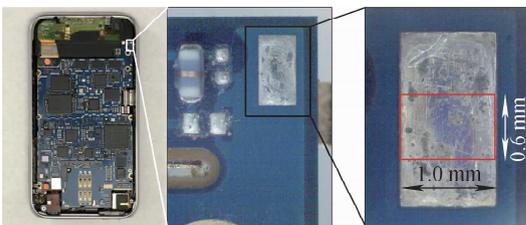


图 6 苹果手机主板上某焊锡接触点及感兴趣区域
Fig. 6 One solder contact point on motherboard of iPhone and area of interest

定为 600 s,并采用 Ni 滤波片,选取焊锡接触点的中心位置测得的 X 射线荧光谱如图 7 所示。Ni 滤波片吸收了微焦斑 X 射线管所激发出的 Cu-K_β,图 7 中并未出现来自样品的 Cu-K_β 特征峰,表明焊锡接触点的组成元素主要为 Sn。

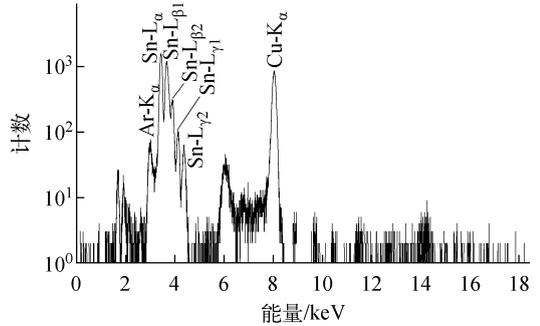


图 7 焊锡接触点的微区能量色散 X 射线荧光谱
Fig. 7 μ-EDXRF spectrum of solder contact point

在 μ-XRD 分析模式下,2θ 范围为 10°~120°,每步的探测活时间为 2 s,其他实验条件依照表 1 所列,得到的 X 射线衍射谱如图 8 所示。可看出,在 2θ 为 90°附近存在明显的衍射峰,通过 MDI Jade 软件与标准 PDF 卡片进行比对,位于 90.108°的衍射峰良好地匹配了 SnO₂(3 1 2)晶面(SnO₂,JCPDS 41-1445)的位置。以 0.1 mm 为扫描步长,在焊锡接触点示意图(图 6)方框中的 1.0 mm×0.6 mm 范围内进行 μ-XRD 二维扫描,因此二维扫描的总点数为 60,每个点 2θ 范围均为 88°~94°。将扫描得到的 60 个衍射谱输入 Matlab 软件中进行数据处理,以二维排列 SnO₂(3 1 2)衍射峰的积分面积,得到焊锡接触点上 SnO₂(3 1 2)的分布

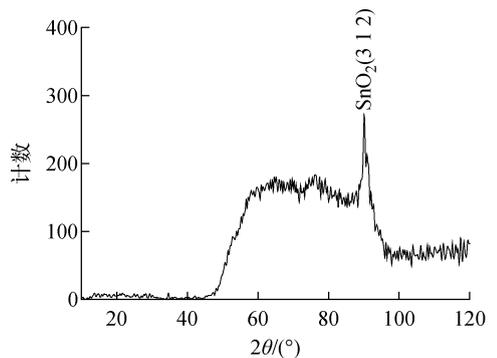


图 8 焊锡接触点的微区 X 射线衍射谱
Fig. 8 μ-XRD pattern of solder contact point

(图9)。从图9可看出,从扫描区域内的左侧到右侧, SnO_2 (3 1 2)的分布具有明显的变化,其原因可能与散热情况不同所引起的温度差异有关,如焊锡右侧相对于左侧更靠近主板的边界。

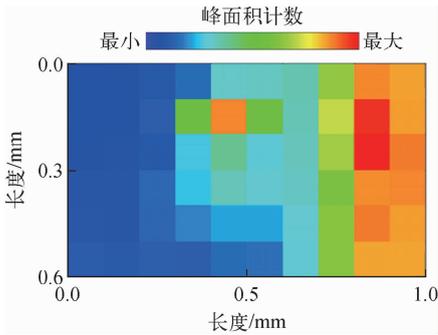


图9 焊锡接触点中 SnO_2 (3 1 2)

在感兴趣区域内的晶相分布图

Fig. 9 Phase mapping of SnO_2 (3 1 2) in area of interest in solder contact point

2.3 清代红绿彩瓷表面的晶相分析

本实验使用的样品是1片清代红绿彩瓷碗的残片,彩瓷的彩料中Pb是主要熔剂,Fe、Cu等是主要着色元素^[14],其中Fe富含于红色彩料中,绿色彩料中主要含有Cu和Pb。本文分别选取了红绿彩瓷表面的白色瓷釉、红色彩料、绿色彩料上a、b、c共3个待测试点,如图10所示。

利用本实验室研发的微束X射线衍射仪进行 μ -XRD分析,X射线管电压为30 kV,电流为0.5 mA,步距角为 0.1° , 2θ 范围为 $10^\circ \sim 120^\circ$,每步探测活时间为10 s,实验结果如图11所示。从图11可看出,彩瓷表面白色瓷釉和彩料的主要衍射峰多数处于 2θ 为 $23^\circ \sim 31^\circ$ 的范围内,均含有以钙长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)为主的矿物成分。

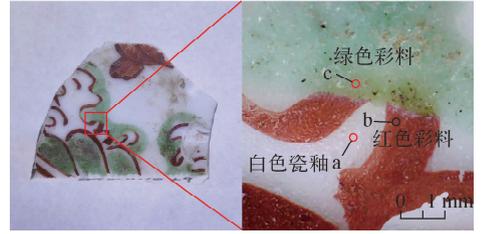
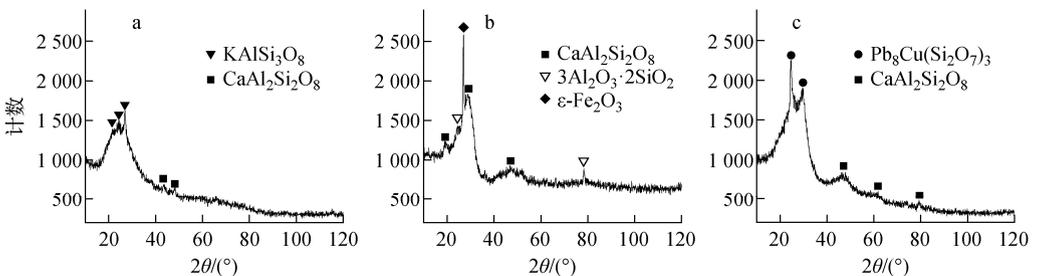


图10 清代红绿彩瓷及被测试点

Fig. 10 A piece of red and green porcelain fired in Qing Dynasty and detected points

彩瓷的呈色是着色元素和晶体结构共同作用的结果。彩瓷表面的白色瓷釉中主要含有K,存在 KAlSi_3O_8 (JCPDS 31-0966)和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (JCPDS 41-1486)的矿物相。红色彩料中主要含有Fe,由 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 52-1449)和 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (JCPDS 15-0776)等组成,其中 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体的析出与还原性烧制环境有关^[15]。而以 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 为主要成分的莫来石一般在 1200°C 左右形成,因此图10中的红色釉属于高温烧成的釉。绿色彩料中含有Cu和Pb,主要存在的物相是 $\text{Pb}_8\text{Cu}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3$ (JCPDS 31-0464)。绿色彩料加入Pb的目的在于降低釉料的熔点,以便于这种釉可在低温下烧结而成^[16]。根据软件MDI Jade检索到的信息, $\text{Pb}_8\text{Cu}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3$ 在 750°C 下通过长时间的加热才能形成,且其外观呈现为绿色,这与绿釉的烧制工艺和呈色效果相吻合。

通过 μ -XRD对清代红绿彩瓷表面的分析可推测出红色彩料绘成的图案是在 1200°C 左右高温下烧制而成的,而绿色图案则在红色釉烧成并冷却之后再绘制,然后在 750°C 左右烧成。因此,实验获得了一系列物相结构的参数,可为清代红绿彩瓷的烧制工艺提供有价



a——白色瓷釉;b——红色彩料;c——绿色彩料

图11 不同被测试点的微区X射线衍射谱

Fig. 11 μ -XRD pattern of different detected points

值的参考信息。

3 结论

本文将毛细管 X 光透镜技术与 X 射线衍射分析技术相结合,自行设计和研发成一种微束 X 射线衍射仪,在样品微区的物相研究中展现出了独特的优势,其具备无损的特点,能进行针对微区的 μ -XRD 分析和感兴趣区域的 μ -XRD 二维扫描,且还可实现 μ -EDXRF 分析,为物相结构的研究提供了元素种类的参考信息,扩展了微束 X 射线衍射仪的功能。

从应用方面来看,本微束 X 射线衍射仪可实现对微区范围内物相组成的研究,如分析古代瓷器样品表面微区的物相,所得到的结果能为古代瓷器的烧制工艺提供一定的科学信息,此外,这种微束 X 射线衍射仪在材料科学、地球科学、环境科学等领域均具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] FAHEEM M, GIRIDHARAN R, LIANG Y, et al. Micro-XRD characterization of a single copper filled through silicon Via[J]. *Materials Letters*, 2015, 161: 391-394.
- [2] PRADELL T, MOLINA G, MOLERA J, et al. The use of micro-XRD for the study of glaze color decorations[J]. *Applied Physics A*, 2013, 111(1): 121-127.
- [3] NAKAI I, ABE Y. Portable X-ray powder diffractometer for the analysis of art and archaeological materials[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2012, 106(2): 279-293.
- [4] PRADELL T, MOLINA G, MOLERA J, et al. The use of micro-XRD for the study of glaze color decorations[J]. *Applied Physics A*, 2013, 111(1): 121-127.
- [5] BONFIGLI F, HAMPAL D, DABAGOV S B, et al. Characterization of X-ray polycapillary optics by LiF crystal radiation detectors through confocal fluorescence microscopy[J]. *Optical Materials*, 2016, 58: 398-405.
- [6] 段泽明,刘俊,姜其立,等. 便携式微束 X 射线荧光光谱仪的研发[J]. *原子能科学技术*, 2018, 52(12): 137-142.
- [7] BERTHOLD C, BJEOUMIKHOV A, LUTZ B, et al. Fast XRD2 microdiffraction with focusing X-ray microlenses[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2010, 26(3): 107-111.
- [8] LIU N, YANG Y, WANG Y, et al. Nondestructive characterization of ancient faience beads unearthed from Ya'er cemetery in Xinjiang, Early Iron Age China[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(13): 10 460-10 467.
- [9] BERTHOLD C, ZIMMER K B, SCHARF O, et al. Nondestructive, optical and X-ray analytics with high local resolution on ATTIC white-ground lekythoi[J]. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2017, 16: 513-520.
- [10] BALLIRANO P, de VITO C, MEDEGHINI L, et al. A combined use of optical microscopy, X-ray powder diffraction and micro-Raman spectroscopy for the characterization of ancient ceramic from Ebla (Syria)[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(10): 16 409-16 419.
- [11] 戎咏华,姜传海. 材料组织结构的表征[M]. 上海:上海交通大学出版社,2012.
- [12] WPROBEL P, CZYZYCKI M, FURMAN L, et al. LabVIEW control software for scanning micro-beam X-ray fluorescence spectrometer[J]. *Talanta*, 2012, 93: 186-192.
- [13] PRADELL T, MOLERA J, SALVADO N, et al. Synchrotron radiation micro-XRD in the study of glaze technology[J]. *Applied Physics A*, 2010, 99(2): 407-417.
- [14] CHENG L, LI M, YOUSHI K, et al. The study of chemical composition and elemental mappings of colored over-glaze porcelain fired in Qing Dynasty by micro-X-ray fluorescence[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2011, 269(3): 239-243.
- [15] 刘震. 故宫南大库出土紫金釉和黄釉的微观结构研究[D]. 上海:中国科学院上海应用物理研究所,2018.
- [16] 熊樱菲. 中国古代不同时期陶瓷绿釉化学组成的研究[J]. *中国陶瓷*, 2014, 50(8): 87-92.
- XIONG Yingfei. Research on chemical composition of green glaze of ceramics in different periods in ancient china[J]. *China Ceramics*, 2014, 50(8): 87-92(in Chinese).