

X 射线粉晶衍射仪的今天和明天*

林帆^{1,†} 陆金生²

(1 帕纳科公司(亚太区) 新加坡)¹⁾

(2 帕纳科公司中国技术支持中心 北京 100045)

摘要 超能探测器(X'Celerator)的研制成功给 X 射线衍射仪的制造技术带来了革命性发展,录谱速度提高了 100 倍.而预校准光路模块化技术,使得各种测试功能可以在数分钟内准确地更换,无须重新调整光路,从而使长期以来一机多功能的期望得以实现.各种新型光学模块使得 X 射线衍射仪的利用率成倍提高,可以在短时间内获得高质量的衍射数据.新软件的推出,可以快速、准确、全面地给出相关衍射数据.

关键词 X 射线衍射仪, X 射线衍射, X 射线探测器, 新型 X 射线光学模块

X-ray powder diffractometers for today and tomorrow

LIN Fan^{1,†} LU Jin-Sheng²

(1 PANalytical (Formerly Philips Analytical) -Asia Pacific Region, Singapore)

(2 PANalytical-China Help Desk, Beijing 100045, China)

Abstract The innovation of the X-ray detector X'Celerator has brought a revolution to X-ray powder diffraction by enhancing the data acquisition speed more than 100 times. The pre-fixed and factory-aligned optical modules make it possible for the first time to exchange the optical configurations for various applications in a few minutes without optical re-alignment, which was a dream for years. The different kinds of new optical modules/developments have increased the X-ray diffractometer usage efficiency significantly, resulting in better quality data with shorter scan time. The new intelligent software makes the analytical results more reliable and accurate and much more easily.

Key word X-ray diffractometer, X-ray diffraction, X-ray detector, new X-ray optical modules

1 引言

20 世纪 40 年代,飞利浦分析仪器公司向市场推出首台 X 射线衍射仪后,随着科学技术的快速发展,对 X 射线衍射仪的性能要求愈来愈高,因而促进了 X 射线衍射仪的发展,尤其是在测试速度、弱衍射信息的获得、衍射角测量的准确度、各种测试功能附件的研制及其快速准确地互换、衍射数据处理的各种新型软件的推出等.

本文将综述当前推出的 X 射线衍射仪的各种关键新技术,以及这些新技术所带动的 X 射线衍射测试技术的发展.

2 快速测量及高灵敏度

在不降低衍射线分辨率的前提下,快速地完成衍射数据的收集、录谱,不但可以获得各种强的衍射信息,而且还可以获得各种弱的甚至很弱的衍射信息,这是 X 射线衍射工作者多年来所一直追求的.为此,人们从提高光源功率、提高 X 射线利用率和提高检测器录谱效率等三个方面作出了不懈的努力,这也是高质量 X 射线研究和分析的基础.

* 2003-03-17 收到初稿 2003-04-14 修回

† 通讯联系人. E-mail lin.fan@panalytical.com

1) 帕纳科公司即原飞利浦分析仪器公司

2.1 强光源

其目的是提高单位面积和单位时间内光子通过的数量. 由于电子轰击阳极时, 产生了大量热能, 为了提高光源的强度, 可以采取提高功率的方法, 为此必须将阳极靶高速旋转, 以防止局部阳极金属的熔化. 这一技术从 70 年代就已被采用, 目前应用在实验室中的一般为 18kW. 除此之外, 同步辐射的功率更高, 但是由于此设备高昂的价格限制了其在实验室中的广泛的使用. 通常实验室中使用的为旋转阳极. 采用旋转阳极靶强光源, 与普通 3kW 的衍射仪相比, 功率最高可以提高 8 倍, 因而加快了测量速度, 提高了获得弱信息的能力.

2.2 汇聚光(新型光学附件)

传统的布拉格光学衍射为了使其 X 射线发散度减小, 平行度增加, 通常令其狭缝减少, 因而其入射光束的光通量降低, 衍射信息减弱, 即 X 射线光源利用率降低(同步加速器辐射为高度平行光, 则无此缺陷), 而汇聚光则是采用各种新型光学附件, 使发散的 X 射线经过衍射汇聚为一束平行光.

2.2.1 线平行汇聚光镜(Mirror)

一束发散的 X 射线, 照射到一块弯曲的金属多层膜上, 利用不同层面材料的晶面间距值不同, 使所有层面的衍射线变为发散度为 0.04° 的单一 K_α 线的平行光, 将其用于薄膜样品测量, 其强度可以提高 6—8 倍. 探测器上接收的也是具有一定宽度的平行光. 近年来, 材料科学研究趋向薄膜化, 薄膜材料的 X 射线衍射分析要求入射的 X 射线光束为高平行度的平行光. 对弯曲样品的测量, 则避免了弯曲或粗糙样品表面对衍射峰产生的位移, 提高峰位的数据精度.

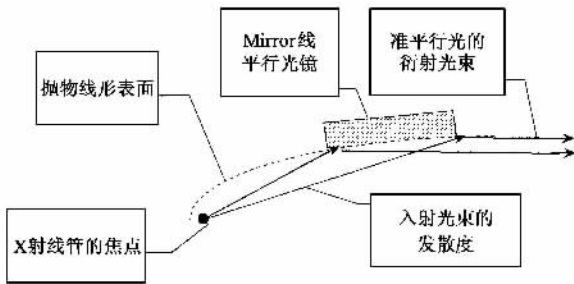


图 1 Mirror 光学模块示意图

2.2.2 双线平行汇聚光镜(Mirror - Mirror)

将经过 Mirror 已产生的平行光照射到样品上, 其衍射线的平行光不经过平行光准直器, 而是再次通过另一个 Mirror 光学模块, 将其平行光变为一束聚焦的线光束照射到探测器, 提高了平行光学衍射

线的分辨率.

用于相变研究、催化及化学反应中原位衍射测量时, 减少热膨胀或反应引起的样品位移, 获得高分辨率、高强度的衍射谱图, 用于相变或反应中的 Reivteld 结构精修和晶胞参数测量.

2.2.3 线平行单色汇聚光镜(Hybrid)

光源发出的发散光先经过 Mirror 产生平行度为 0.04° 的 K_α 平行光, 此平行光再经过 Ge(220) 晶体后, 产生平行度为 0.007° 的单色 K_α 平行光. 此光学模块可用于高分辨率测量. 超晶格材料如 III - V 族的 GaN, GaAs 等化合物半导体在进行晶格失配测定时^[1], 采用 Hybrid 入射光束的强度比采用传统的 Ge(220) 单色晶体时, 明显提高, 使测量速度大大加快. 此模块经与其他附件组合, 可以用于小角散射, 测量粉晶样品的颗粒度以及聚合物的空隙度.

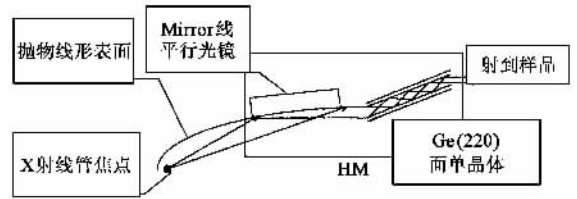


图 2 Hybrid 光学模块示意图

2.2.4 点平行汇聚光镜(Lens)

点光源的发散光经过 Lens 的数万条异形光导毛细管后, 将一束发散光汇聚为一束二维平行光. 此模块可用于测量织构及应力, 也可用于相分析. 其测量强度可以提高 10 倍以上. 图 3 给出了采用 X 射线 Lens 光学后在 $\pm 71^\circ$, $\pm 60^\circ$ 和 0° 的不同 P_{si} 角度金样品(422)的衍射图, 由于采用了 Lens, 不仅衍射强度明显提高, 而且其散焦效应明显克服.

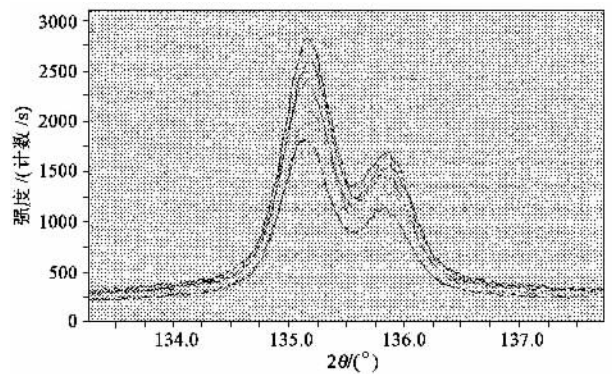


图 3 采用 X 射线 Lens 光学后在 $\pm 71^\circ$, $\pm 60^\circ$ 和 0° 不同 P_{si} 角金样品(422)面的衍射

2.2.5 单毛细管透镜(Monocapillary)

X 射线通过单一光导毛细管后获得很小的一束

点状平行光,此模块可以用作显微衍射,测量样品中 $0.1\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ 微区的物相结构,其测量强度可提高 4—5 倍,此模块与超能探测器相匹配极为理想,可以在极短时间内,清晰地探测到微区的极弱衍射信息。

2.3 超能探测器 (X' Celerator)

2001 年推出了超能探测器——X' Celerator,其测量时间缩短 100 倍,它给 X 射线衍射仪带来了革命性的进展^[2,3]。该探测器是在 2° 范围以内由 100 多个半导体探头排列所组成,因而称其为实时矩阵探头,即在同一时间内有 100 多个半导体探头同时探测不同角位置的衍射强度,因而使测量时间缩短 100 倍,也就是说其录谱速度提高了 100 倍。

超能探测器不仅其测量时间缩短 100 倍,而且其线形分辨率非常好,标准物质主峰宽小于 0.04° ,这是其他多头探测器所无法比拟的。例如,20 世纪 80 年代推出的位置灵敏探测器虽然可能提高探测速度,但是其分辨率非常差,无法获得高质量的衍射峰数据,而超能探测器是在不影响其分辨率前提下,获得了非常高的探测速度,这一点是非常重要的。

超能探测器的背景极低(低噪音),小于 0.1cps ,其最大探测强度可以达到 $4 \times 10^6\text{cps}$ 以上(cps 为计数的速率单位,表示每秒计数)。

图 4 给出了两种测量条件的对比,测量的样品均为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (刚玉,国际标准样品),其编号为 SRM1976。采用 $\text{Cu K}\alpha$,测量范围为 $20^\circ\text{--}80^\circ(2\theta)$,为了得到衍射线的同样强度,普通衍射仪用了 $2\text{h}56\text{min}$,使用超能探测器只用 $1\text{min}51\text{s}$,其测量时间相差 100 倍,获得的强度相同,而且其线形分辨率也相同,衍射峰全部重合在一起(为了清晰地观察分辨率,只选 $56.5^\circ\text{--}62^\circ$ 一段的衍射花样)。

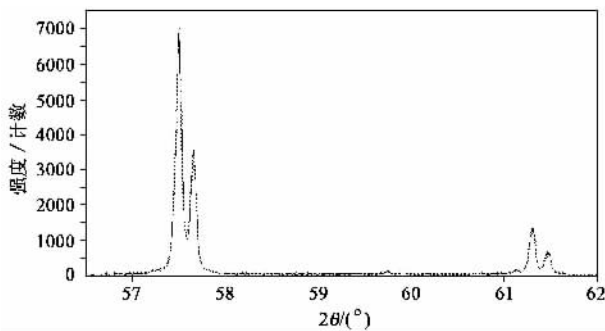


图 4 同一样品,在同样衍射条件下,超能与正比探测器的两个衍射花样(测量时间:超能 $1\text{min}51\text{s}$,正比探测器 $2\text{h}56\text{min}$)

超能探测器对微衍射信息的检测灵敏度也提高了 10 倍,这是因为其灵敏度与其计数相关 $S \approx 1/\sqrt{N}$

,由于计数增加 100 倍,所以其灵敏度提高 10 倍。为此,选择 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品,同样测量 12.5min ,正比探测器只获得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射花样,而超能探测器获得的衍射花样多出一些弱衍射线,这正是另外一个物相的强衍射峰,从而证实另一个物相的存在(见图 5)。

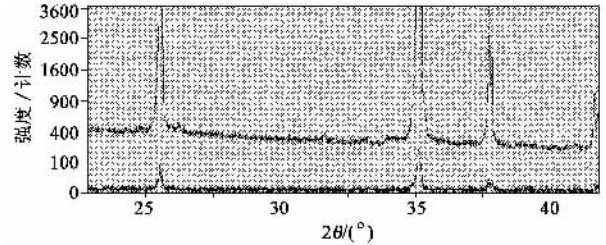


图 5 超能(上)与正比探测器(下)分别扫描的衍射花样(测量时间均为 12.5min)

超能探测器由于具备了上述优异的性能,与其他探测器相比,不仅探测速度提高 100 倍,而且有很高的线形分辨率,并且具有高的检测灵敏度及更换方便等优点。它可用于粉末法测定有机分子的晶体结构^[4],也可用于水泥工业质量控制中快速的基于 Reitveld 方法的组成分析^[5]。超能探测器今后必将逐步取代其他探测器。

3 多功能快速准确切换

X 射线衍射技术广泛地应用于科学研究及生产监控,测试的内容也很广泛,每种不同的测试内容经常要采用不同的样品台及不同的光学附件,而当测试内容更换时,其样品台及其相应的光学附件也需要更换。另一方面,测试时为了获得准确的数据,要求更换后的样品台的测量表面及各种光学附件的轴心要严格地落在衍射几何的中心轴上,否则不但衍射强度明显下降,而且测得的面间距值及其衍射峰的线形不准。因此,要求每次功能切换(更换)后,都需要重新调整几何光路,而这种调整,不但需要丰富的经验,还要花费大量时间,搞不好还受射线辐射。

X 射线衍射工作者,为了测试不同分析内容的样品,同时购置了各种功能附件,但是由于更换时非常困难而无法进行其他功能的测试,因而一台有多功能附件的 X 射线衍射仪最终只能进行单功能测试,影响了衍射仪的应用范围。因而,大家期望有一种 X 射线衍射仪,其各种功能切换只需装卸几个螺钉,取一种功能组合再换上另一种功能组合,只需几分钟,而且不需要重新调整光路,又可以保持不偏

离衍射几何中心轴, 获得准确的衍射数据。

近年来这种衍射仪终于推出, 此种衍射仪称之为预校准光路全模块化技术。首先采用了三维空间高精度定位的新型陶瓷 X 射线管, 它是这种技术得以实现的基础。另外各种光学附件、各种样品台都设计成为一种模块, 模块的基面都是用高级硬质合金制造的, 加工精度达到微米级, 而且各种模块(包括各种光学及样品台)在工厂都已完成预校准的工作。因而, 更换后各种模块均不偏离几何光学的中心轴。

举例说明: 首先进行物相定量分析, 完成后, 再进行镀膜样品的薄膜分析。这样一种功能切换需要进行下述操作:

取下入射光路的程序控制的发散狭缝、索拉狭缝、旋转样品台、衍射光路的索拉狭缝、防散射狭缝和弯晶单色器, 然后安装入射光路的 Mirror(或 Hybrid)模块、防散射狭缝、多功能样品台、平行光准直器和平晶单色器等, 上述这些光学附件及样品台的全部更换时间只需几分钟, 而且更换后无需重新调整光路, 可以获得准确的衍射数据。图 6 给出了这样一个试验, 在更换前测量一下硅的衍射峰, 更换后改为平行光测量样品, 完成后, 再恢复到聚焦光路, 再测量同一样品的同一个衍射峰, 其衍射角的位置, 衍射线的强度及其线形完全相同, 说明任何功能的快速切换, 不调整其光路, 其衍射数据完全相同。

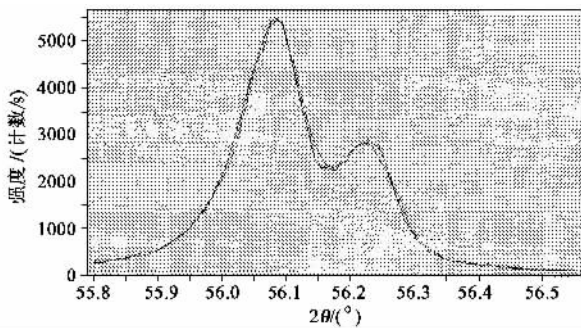


图 6 功能切换前后的 X 射线衍射图谱(强度及角位置完全吻合)

4 陶瓷 X 射线管及直接光学定位系统(DOPS)测角仪

长期以来, 人们一直采用玻璃 X 射线管, 由于灯丝在玻璃熔接时无法准确定位, 因而不同的 X 射线管其灯丝位置不同, 近年来推出了陶瓷 X 射线管。由于陶瓷容易精确机加工, 所以其灯丝位置可以

准确定位, 这是预校准光路模块化技术的基础。更换 X 光管, 无需重新调整光路, 光管的点焦斑转换为线焦斑, 只需将 X 光管转动 90°后即可测量, 无需重新调整光路[见图 7(a)]。

多年来, 测角仪一直采用步进马达, 根据步进尺寸确定角度, 一是此角度的精度较差, 决定于步进的尺寸, 而且长期使用后, 由于机械磨损, 会造成精度下降。

近年来推出了直接光学定位系统(direct optics position system, DOPS)测角仪, 将刻好的光栅固定在测角仪的两个轴上, 转动后, 用激光确定角位置, 其重现性(θ 和 2θ)可以达到 0.0001°[见图 7(b)]。

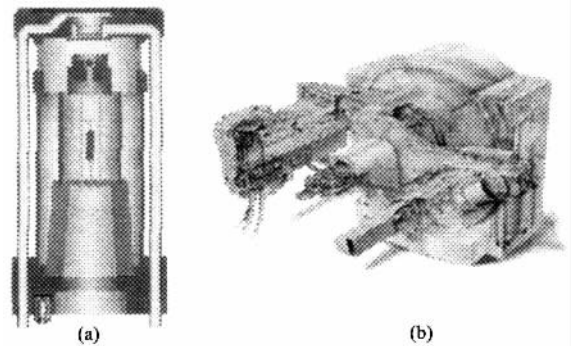


图 7 新型陶瓷 X 射线管(a)及 DOPS 测角仪(b)

这种测角仪由于采用光学定位, 因而机械磨损不会影响其测量精确度, 长期使用后精度不下降。由于采用 $\theta - \theta$ 测角仪, 令 X 光管及探测器转动, 样品平放不动, 因而不但可以测量普通粉末、板状样品, 也可以测量液体样品。

为了适应科学技术的快速发展, X 射线衍射仪近年来出现了许多革命性的变化, 可以快速切换功能, 快速测量样品, 并获得高质量的衍射数据, 今后, X 射线衍射仪将向着用最快速度完成高精度衍射数据的测试方面发展。

参 考 文 献

- [1] Woitok J F. J. Mater. Science : Materials in Electronics , 2001 ,12 295
- [2] Reiss C A. CPD Newsletter ,2002 27 21
- [3] Franssen M. International Labmate ,2001 26(4) 340 ; Lab Asia ,2001 8(4) 21
- [4] Reiss C A , Goubitz K. Acta Crystallographica , 2002 , A58 (Supplement) :C265
- [5] Roger M , Mark D. International Cement & Lime Journal , 2001 ,1 44