

多毛细管平行束及其应用*

安国玉[†]

(岛津国际贸易(上海)有限公司北京分公司 北京 100020)

摘要 作为 X 射线光源增强的平行束方法,多毛细管技术能够有效地提高 X 射线衍射仪的计数强度,在一定范围内达到与转靶相同的效果。同时平行束所具有的对样品位置的不敏感性,以及在全测角范围内都能获得对称峰型的优点,使多毛细管平行束应用于 X 射线衍射分析时,可望解决传统方法中的一些困难问题。

关键词 多毛细管,平行束,X 射线衍射分析,光源增强

Poly-capillary parallel beam X-ray diffractometry and applications

AN Guo-Yu[†]

(Shimadzu International Trading (Shanghai) Co. , Ltd. Beijing Branch , Beijing 100020 , China)

Abstract As a technique for enhancing the output from an X-ray source , poly-capillary parallel beams can be used to increase the count rate so effectively over a certain range that the same efficiency can be obtained as with a rotor target X-ray diffractometer. Furthermore , the results measured via parallel beam irradiation is insensitive to the sample position , and symmetrical peaks may be easily obtained over the entire angular range. Due to these advantages certain problems that occur frequently in traditional X-ray diffractometry may be solved by using poly-capillary parallel beams.

Keywords poly-capillary , parallel Beam , X-ray diffractometry , enhanced X-ray source

1 引言

作为现代材料分析表征的重要技术,X 射线衍射仪获得了普遍的应用。随着人们对材料研究的深入,特别是纳米材料、无机有机复合材料以及晶态材料等的发展,对 X 射线衍射仪在灵敏度和测定精度方面提出了更高的要求。提高 X 射线光源的亮度,是满足新材料分析要求的有效方法。由于同步辐射 X 射线衍射、中子衍射等技术,受到大型加速器装置等条件的限制,多年来在实验室条件下,一直采用转靶 X 射线光源来实现高亮度。转靶 X 射线光源的功率可以达到最大 12—18kW,对比固定靶 X 射线光源最大功率的 2—3kW,亮度提高了约 6 倍左右。然而,转靶 X 射线光源在使用和维护方面,有很多不方便的地方,价格也比较昂贵。怎样通过一种新的办法,在固定靶条件下,达到或超过转靶 X 射线

光源的亮度,一直是人们所关注的。

采用多毛细管平行光束方法制造的多毛细管透镜,是完全固化、无需外部能源、永久寿命的器件,用在 X 射线衍射仪的光路中,能使光源亮度提升 6—10 倍以上,在广角衍射的一定应用范围,达到通常转靶的效果。

上世纪 80 年代,我国北京师范大学低能核物理研究所和前苏联的科学家,使用多毛细管平行光束在同步辐射 X 射线衍射分析上,进行了开拓性的工作,得到了至今仍有很大影响力的结果。但是此类多毛细管平行光束装置的体积比较庞大,通常有数米的长度。进入 90 年代后,由美国公司开发了微型化的多毛细管平行光束器件,我们今天在 X 射线衍射仪上所见到的器件,长度仅有几十毫米。实现了

* 2007-02-09 收到初稿 2007-05-15 收到修改稿

† Email basgy@shimadzu.com.cn

多毛细管平行光束的商品化。

通常 X 射线衍射分析,要求样品处理为平整的平面,特别是粉末样品,要有足够细的粒度。采用多毛细管平行光束方法,除了光源亮度有所增强外,对于样品表面的凹凸不平,弯曲和无规则的形状,都能够很好地测试到正确的衍射峰。能够实现“真实”样品的分析。

衍射峰形在精确确定物相和晶体结构分析时,是十分重要的。由于样品的不同特性,例如透明度、晶体多形(polymorph)和交错层状结构等,都会造成衍射峰形的畸变,使峰形左右不对称。这不仅造成确定峰位、指标化时的困难,而且造成包括使用峰形参数分峰、进行结晶度定量、晶粒大小和晶格应力确定时的困难。采用多毛细管平行光束方法,可以在全测角范围内得到对称的峰形,使得衍射分析由于峰形畸变带来的误差减到最小。这个特点对纳米材料、有机高分子材料等容易产生峰形误差的样品,可以得到更好的效果。

2 多毛细管平行光束方法的原理和实验

由于 X 射线的不可聚焦的特性, X 射线衍射分析所必需的平行束通常采用小的发散狭缝,或采用多层膜反射镜获得。前者的缺点是光源强度的损失大,通常只能得到线状光强约 1% 以下的利用率;后者在光源强度的利用率上略有改进,可达到 1%—2% 的利用率,但是仅能获得一维的线状准平行光束,这是其不足之处。

多毛细管光学器件,以全反射为基础, X 射线在直径约 $5\mu\text{m}$ 空心毛细管内,进行多次的反射,起到波导的作用。既可以直线传输,也可以一定的曲率半径进行传导,如图 1 所示。

使用多达几十万到上百万条毛细管集成从而构成多毛细管光学器件。常用的多毛细管光学器件主要有两种:一种是点入射同时点出射型,目的是获得微小焦点 X 射线束斑,主要用在 X 射线荧光光谱仪上;另外一种是点入射而面出射型,目的是获得平行光束的 X 射线,主要用于 X 射线衍射仪上。图 2 为两种毛细管光学器件的示意图。

本文主要讨论后者的情况。多毛细管平行束器件,光源的捕集角可达 $7\text{--}8^\circ$ 左右,传输效率约 30%。对于 X 射线衍射分析,光源强度的利用率可以达到 20%—30% 左右。对比发散狭缝或者多层膜反射镜,其效率明显改善。

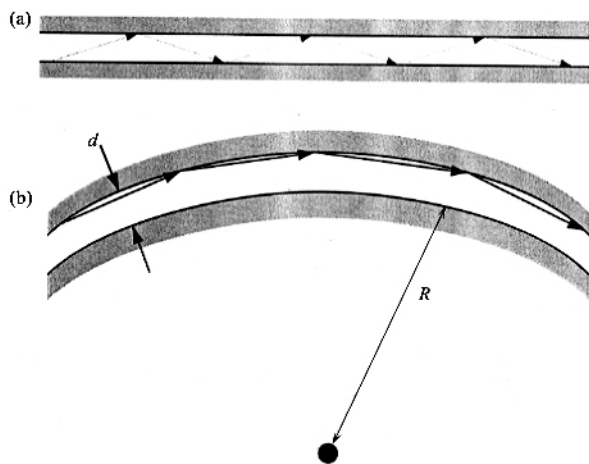


图 1 空心毛细管内的全反射示意图 (a)直线传播 (b)曲线传播

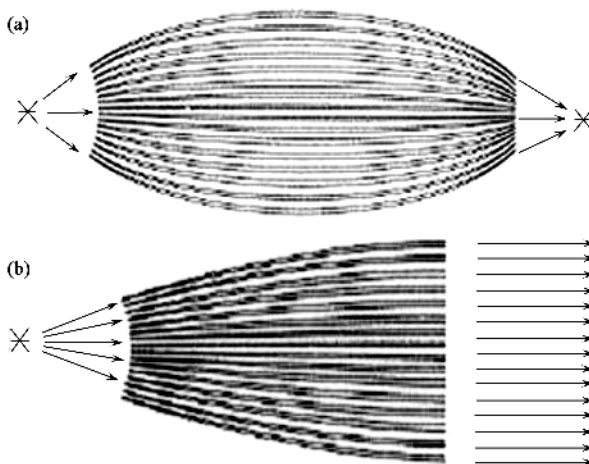


图 2 (a)点入射同时点出射型 (b)点入射而面出射型

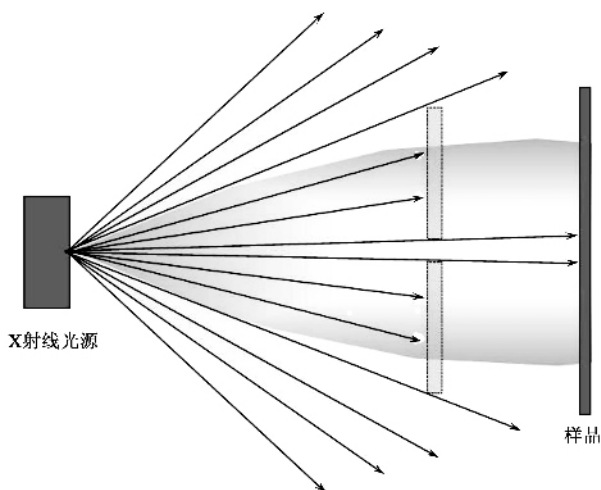


图 3 多毛细管平行束器件与发散狭缝的光源强度利用率对比

图 3 是多毛细管平行束器件与发散狭缝的光源强度利用率对比示意图,从图 3 可见,为了得到满足

布拉格衍射条件的平行光束, 发散狭缝或者多层膜反射镜需要损失掉绝大部分的光源强度。多毛细管平行束器件, 可以会聚一部分散失掉的光强, 照射到样品, 从而从光源上增强 X 射线的亮度。这一点与采用转靶 X 射线光源有相同的特点。

光源增强的优点在于能够有效地提高信号/背景比(信/背比), 进而提高 X 射线衍射分析的灵敏度。如果仅仅在检测器的灵敏度方面有所改进, 信号、背景同时增加, 信/背比不能有效改善, 分析灵敏度往往不能改观或只有很小的改善。

多毛细管平行束器件在实际仪器上的配置见图 4。为配合多毛细管平行光学系统, 通常使用 X 射线管的点聚焦(point focus), 通过多毛细管透镜, 获得发散角仅有 0.22° 的二维平行光束, 使用索拉狭缝和平面单色器, 在检测器得到衍射信号。

整个系统的分辨率由索拉狭缝的长度和平面单色器的种类来控制。较长尺寸的索拉狭缝, 可以获得较高的分辨率, 改变不同的平面单色器的种类, 例如热解石墨或者氟化锂, 可以得到不同的全测角范围内的固定的分辨率。

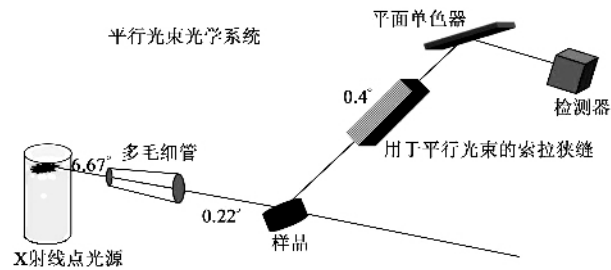


图 4 多毛细管平行光束 X 射线衍射仪系统结构

多毛细管平行束的主要优点是: 第一, 采用大角度的 X 射线取出角, 光束强度高。与发散狭缝聚焦法比较, 多毛细管平行束能提高强度, 平板样品能提高 6—10 倍, 弯曲面或不规则样品能提高 10—100 倍以上; 第二, 采用平行光束光学系统, 检测的样品面位置不要求非常精确。另外有些凹凸的与表面不平的样品, 检测的 2θ 角度不会偏离, 而且灵敏度高; 第三, 多毛细管平行束检测的衍射峰形是对称的, 经过数据处理可以得到准确的衍射峰的位置。特别是低角度的衍射峰, 通常聚焦法得到的峰形是不对称的。

3 应用实例

镀金薄膜表面沿 Au(111) 面平行生长, 镀膜的

结晶取向性极强, 这时其他晶面衍射强度很小, 采用标准聚焦法很难检测出。图 5 是聚焦法与多毛细管平行束法测量镀金薄膜 X 射线衍射曲线。可以看到, 两种方法各晶格面的强度比为 8—100 左右, 如 Au(311) 面。

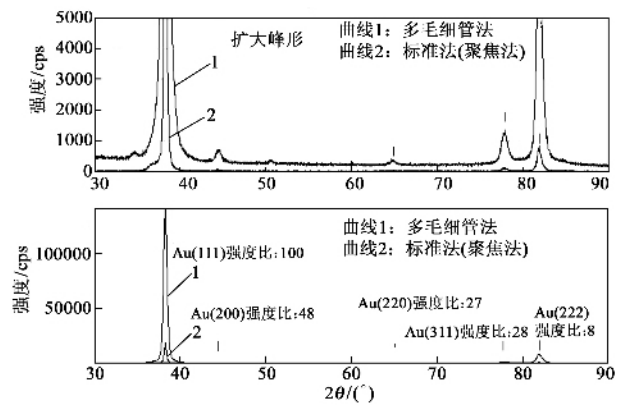


图 5 镀金薄膜各晶格面的聚焦法与多毛细管平行束法得到的强度比(纵坐标中的 CPS 为每秒计数是强度单位)

平行束光学系统, 检测的样品面位置不要求非常精确。由图 6 可见, 当样品偏离测角仪中心平面时, 聚焦法只能在偏离正确峰位的角度才能检测到信号, 而多毛细管平行束在正确的峰位时, 仍然有相当一部分衍射光进入检测器, 从而得到正确峰位上的强度。

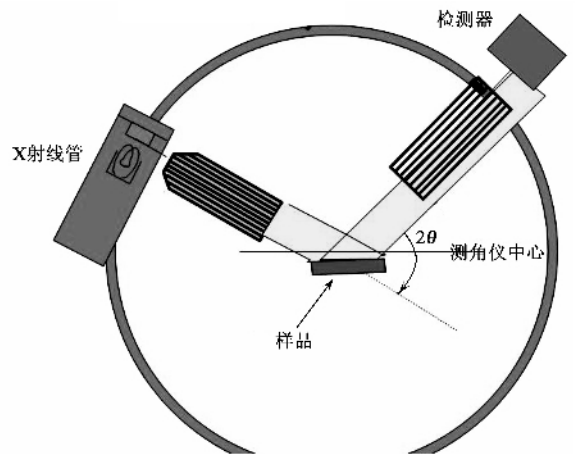


图 6 样品偏离测角仪中心时, 采用多毛细管平行束仍然能够得到正确的峰位示意图

多毛细管平行束的这个特点, 特别适合于所谓“真实样品”的分析, 对于制备上比较困难的样品或超大工件, 如陶瓷及药品制剂等, 可以得到很好的分析结果。图 7 是汽车尾气净化催化剂(例如沸石)的 X 射线衍射曲线。从图 7 可以看到, 采用标准聚焦法检测, 由于样品表面凹凸不平, 衍射角位置发生

偏移,衍射峰出现分离(图中较高角度的衍射出现峰偏移和峰分离)。而使用多毛细管平行束法不会受到样品形状的影响,衍射角位置($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)不发生偏移,可以高灵敏度地检测出弱的衍射峰。

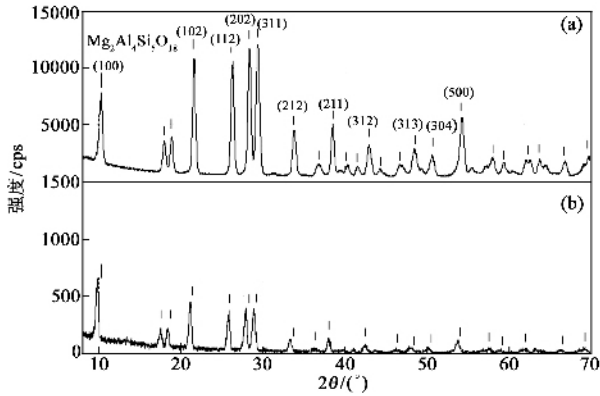


图7 汽车尾气净化催化剂分析举例 (a)多毛细管平行束法; (b)聚焦法

多毛细管平行束,可以在全测角范围内得到对称的峰形。图8为高分子材料采用聚焦法和多层膜反射镜法得到的X射线衍射峰形的对比。

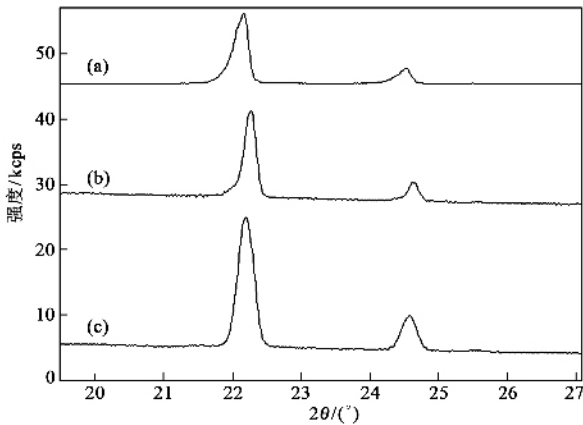


图8 不同方法的峰形比较(纵坐标中的kcps为每秒 10^3 计数,是强度的单位)(a)Bragg-Brentano聚焦法(b)传统平行束(反射镜)法(c)多毛细管平行束方法

从图8可见,保持对称峰形是多毛细管平行束法的重要特点,特别是晶体结构分析需要精确确定峰位和指标化。

多毛细管平行束技术为X射线衍射分析提供了一种新的方法。在广角衍射的大多数情况下,可以达到转靶X射线衍射的同样的效果,可以实现针对实物样品的无需制备的分析;在低角度测量条件下,有希望获得对称峰形,提高定性分析的正确度,有利于进一步Rietveld精修和指标化工作的进行。

据报道,在薄膜分析、高灵敏度应力分析以及织构快速分析方面,采用多毛细管平行束法可以获得更好的结果。详细情况请参阅文献[5]。

多毛细管平行束也有其局限性。在微区衍射分析上,不能代替转靶的效能。此外,其分辨率低于传统的Bragg-Brentano聚焦法,尽管采用长出射索拉狭缝,也不能完全替代聚焦法的高分辨分析。多毛细管平行束法与Bragg-Brentano聚焦法可以兼容在同一台分析装置上,可以有效地满足高灵敏度和高分辨率的要求。

多毛细管透镜除可用于X射线衍射分析之外,在X射线荧光分析中也有重要的应用,特别在微区分析方面。采用聚焦束的多毛细管透镜,进一步解决微区衍射分析的问题,尚需今后的探讨。

多毛细管透镜既可正向传输,也可反向以不同的接收角得到X射线的信号。采用这样的方法,可以实现样品二维空间特性X射线分析检测,包括XRF和XRD的信息。目前只是有人在关注这方面的应用,尚无商品化的部件或仪器。

参 考 文 献

- [1] 大下. Introduction of the Poly Capillary Optics. Tokyo Asakura Publish Co., Ltd. 2003. 25
- [2] 埜野由明. MCX Explanation. Tokyo Asakura Publish Co., Ltd. 2003. 12
- [3] Paul J S, David M, Walter M G *et al.* Powder Diffraction, 2002, 17(2):70
- [4] 徐向东,付绍军,张允武. 大学物理, 1998, 8(2):221 [Xu XD, Fu S J, Zhang Y W. College Physics, 1998, 8(2):221 (in Chinese)]
- [5] MacDonald C A, Owens S M, Gibson W M. J. Appl. Cryst., 1999, 32:160