

一种新型的微束 XRF 谱仪

丁训良 刘志国 潘秋丽 颜一鸣

(射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京师范大学低能核物理研究所, 北京市辐射中心 北京 100875)

摘要 本文介绍一种新型高能量分辨微束 X 荧光分析谱仪, 它由导管 X 光透镜和使用位置灵敏正比计数管的波长色散谱仪组成。实验结果表明本谱仪使用的 X 光透镜形成的 X 光微束的最小束径对 Cu K_{α} 线为 50 μm , 一次测量同时覆盖的能量范围可达 800 eV 以上, 而对 Ti K_{α} 线的能量分辨达到 4.4 eV。

关键词 微束 X 荧光分析谱仪, 导管 X 光透镜, 位置灵敏正比计数管, 波长色散, 能量色散

中图分类号 O434.1

由于微材料工业的迅速发展, 以及人们要求更深入地了解宏观大块物质的微观结构和空间分布, 使微材料微样品分析、样品的微区分布分析的应用日益普遍。通常要求微束 XRF 谱仪有高空间分辨, 又有低探测极限。现在人们还希望不仅有物质元素成分分析, 而且能有化学组分分析, 可以测出不同价态原子的化学能移, 这就要求能量分辨极高。高能量分辨的微束 XRF 分析成为广大分析工作者的追求。高灵敏度、高空间分辨和能量分辨的微束 XRF 的关键是要有高强度微束 X 光源及 X 射线能谱的高能量分辨探测。

导管 X 光学的发展和导管 X 透镜的发明以及应用^[1], 使得人们可以十分有效地利用现有的实验室 X 光源^[2-6]。由 X 光透镜得到的 X 射线微束强度比通常采用小孔限束方法得到的提高 2 到 3 个量级。位置灵敏谱仪是以波长色散为基础发展起来的一种新型晶体谱仪^[7]。它用位置灵敏探测器代替闪烁体(或正比管), 无需扫描过程即可一次记录能量范围相当宽的 X 射线谱。

本文介绍的谱仪使用会聚 X 光透镜与旋转阳极 X 光机组成微束 X 射线源, 用位置灵敏正比计数器取代常规波长色散晶体谱仪的闪烁体组成平面晶体波长色散位置灵敏谱仪。这样的微束 X 射线源与位置灵敏谱仪的合理结合构成的微束 XRF 谱仪同时具有高空间分辨、高能量分辨和高灵敏度的特点。

1 使用 X 光透镜和位置灵敏正比计数器的微束 XRF 谱仪

1.1 原理和构成

我们对日本理学 dmax 衍射仪进行了改造, 建

立了一台使用 X 光透镜和位置灵敏正比计数器的微束 XRF 谱仪。谱仪的原理如图 1 所示。图 2 是谱仪核心部分的照片。谱仪的 X 射线微束激发源是由 Rigaku 旋转铜阳极 X 射线源 (1) 和 X 光会聚透镜 (2) 组成。为提高 X 光透镜的效率, 采用 0.3 mm×3 mm 细灯丝, 取 X 射线出射角为 6°, 这样从 X 光透镜方向看到的 X 射线源的尺寸为 0.3 mm×0.3 mm。X 光会聚透镜被安装在靠近发生器 X 射线出射窗附近的二维调试平台 (3) 上。通过二维调节, 可以使得旋转阳极 X 射线源精确地位于 X 光透镜的入端焦点上。X 光透镜收集来自旋转阳极 X 射线源的 X 射线, 并将它们会聚成 X 射线微束打在放在透镜出口焦距的样品 (4) 上。位置灵敏谱仪由一个平面晶体 (5) 和位置灵敏正比计数器 (6) 组成。晶体位于转角仪 (7) 的中心, 位置灵敏正比计数器安装在转角仪的转臂上。样品到晶体的距离为光程 L_1 , 晶体到探测器的距离为光程 L_2 , 通过移动探测器在转臂上的位置可以改变 L_2 , L_2 的变化范围为 10 cm 到 30 cm。转角仪中心与入射到样品的 X 射线微束(即 X 光会聚透镜轴线)垂直。晶体和探测器的角度可由 PC 机控制。在联动控制方式时, 当晶体角度为 θ_c 时, 探测器的角度为 $2\theta_c$ 。在分动控制方式时, 晶体和探测器可以独立改变角度。受到几何条件的限制, θ_c 的范围为 10°—60°。图 2 中 (8) 为 Si 半导体探测器, 可随时安放, 用来同时测量 X 射线能谱。从样品激发的特征 X 射线被以 θ_c 角度放置的平面晶体色散, Bragg 角范围为 θ_1 到 θ_2 ($\theta_1 < \theta < \theta_2$), 其对应的衍射 X 射线能量为 E_1 到 E_2 ($E_1 > E > E_2$)。

这些衍射的 X 射线被位置灵敏探测器同时记

国家自然科学基金仪器专项资助项目(19827002)

第一作者: 丁训良, 男, 1944 年出生, 1966 年毕业于复旦大学, 从事核物理专业, 研究员

收稿日期: 2003-03-31, 修回日期: 2003-06-24

录,于是便可将位置灵敏正比计数器记录的位置谱直接转换成覆盖能量范围 E_2 到 E_1 的 X 射线能谱。

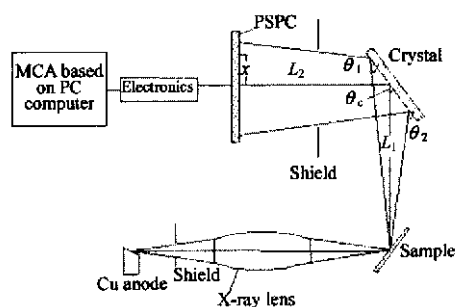


图 1 使用 X 光透镜和位置灵敏正比计数器的微束 XRF 谱仪原理图

Fig.1 Principal arrangement of the position sensitive spectrometer

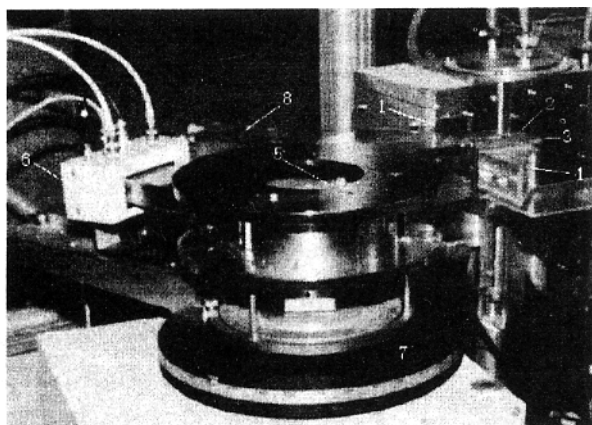


图 2 使用 X 光透镜和位置灵敏正比计数器的微束 XRF 谱仪照片

Fig.2 Picture of the new XRMF spectrometer

整个谱仪由 PC 机控制,软件是在 Win 98 (或 Win 2000) 操作系统下,用 Visual Basic 编写的,将衍射仪的控制、位置灵敏正比计数器的控制、数据采集集成一个软件包。这样可以十分方便地进行基准、定位、扫描等控制及数据采集。

1.2 微束 X 射线激发源的特性

微束 X 射线激发源的束径和强度与旋转阳极 X 射线源的强度、焦斑尺寸以及 X 光透镜的特性有关。会聚透镜的主要特性参数有:传输效率 η , 聚焦束在焦点位置的束径 ϕ , 功率密度放大因子 K 和等效距离 L_{eq} 等^[8]。所有参数都是 X 射线能量的函数,因为外全反射临界角、导管材料对 X 射线的吸收都与 X 射线能量有关。传输效率定义为透镜出射的能量为 E 的 X 光束总强度与入射到透镜入口端的能量为 E 的 X 光束总强度之比。聚焦束束斑通常呈圆形,其径向功率密度分布大体为高斯分布。定义焦斑大小为高斯分布的半高宽 (FWHM)。功率密度放大

因子定义为使用透镜聚焦后焦斑处的 X 光束功率密度与无透镜时由 X 光源直接射到焦斑处的 X 光束功率密度之比。等效距离为自 X 光源至某一特定点的距离,在该点处 X 光源直射得到的 X 光束功率密度和经会聚后透镜焦斑上的 X 光束功率密度相同。等效距离直观地表明透镜的使用等效于你在距 X 光源多近的距离处可以进行你的实验。本实验室的会聚透镜的等效距离已可达到 2—3 mm。X 光透镜特性参数的测量方法可见文献[9]、[10]。本谱仪使用的 X 光透镜是本实验室研制的,其几何及物理特性参数见表 1 和表 2。图 3 是用刀口扫描方法测得的在焦平面的焦斑大小的测量结果。由这一测量结果可知,本谱仪使用的 X 光透镜,对 Cu K_α 的会聚束束径约为 50 μm , 对 Mo K_α 的会聚束束径约为 30 μm 。

表 1 所用透镜的几何参数

Table 1 The geometrical parameters of the monolithic lens

参数 Parameters	值 Value /mm
入口焦距 Entrance focal distance	75
出口焦距 Exit focal distance	14.5
入端直径 Entrance diameter	5.5
最大直径 Maximum diameter	6.3
出口直径 Exit diameter	4.4
长度 Length	58

表 2 所用透镜的物理特性参数

Table 2 Characteristic parameters of the monolithic lens

传输效率 η Transmissi on efficien- cy	焦斑大小 Focus spot size $\phi / \mu\text{m}$	功率密度放 大因子 K Multiplication of power density	等效距离 Equivalent distance $L_{\text{eq}} / \text{mm}$	
Cu K_{α}	3.75%	51	1771	3.42
Mo K_{α}	0.70%	31	886	4.85

1.3 位置灵敏正比计数器的特性

本谱仪使用的德国制造的位置灵敏探测器是流气式位置灵敏正比计数器,它是由直径为 20 μm 的铂金丝阳极和二个相互绝缘的半阴极组成。图 4 是它的原理示意图。X 射线入口铍窗宽 50 mm,高

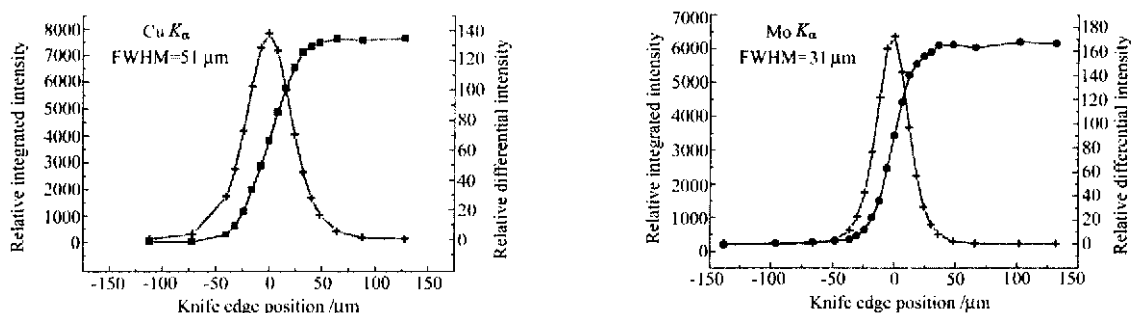


图 3 在透镜焦平面的焦斑大小刀口扫描测量结果图

Fig.3 Knife edge scan at the focal plane of lens using Cu K_{α} and Mo K_{α} line

10 mm, 铍膜厚 400 μm , 计数器使用 P10 气体 (90% 的氩和 10% 甲烷混合气体) 作为工作气体, 气压 $7.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。使用高压为 3.6 kV。入射 X 射线引起工作气体电离, 在高压加速下为二个半阴极收集, 由此产生的 CH_1 和 CH_2 输出脉冲被连接到微机上的 ASA 卡。如果 CH_1 和 CH_2 的和高于所设的阈值, 它们便被放大并经模数变换器转变成数字信号送入处理器计算 CH_1 和 CH_2 的和, 它与被记录的 X 射线能量成正比。处理器同时检验记录的 X 射线能量是否位于设定的能量窗内。如果是, 便根据 $\text{CH}_1/(\text{CH}_1+\text{CH}_2)$ 比值计算记录的 X 射线的位置。这样得到的能谱和位置谱可同时显示并被保存在内存中。

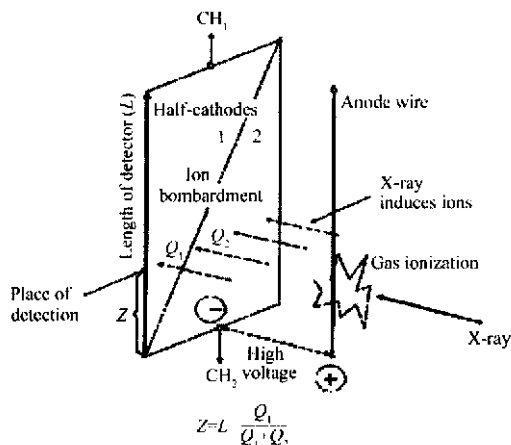


图 4 位置灵敏正比计数器原理示意图

Fig.4 Principle of the position sensitive detector

位置灵敏正比计数器的最重要特性参数是它的位置分辨率。采用一对由 5 μm 和 15 μm 的狭缝组成的光栏, 精确地移动位置灵敏正比计数器, 使得经一对光栏准直的 X 光束在不同位置被记录, 由这

样测得的位置谱便可得到位置灵敏正比计数器的位置分辨率。本谱仪所用的位置灵敏正比计数器的位置分辨率是 72 μm 。

2 位置灵敏谱仪的能量分辨

通常位置灵敏谱仪的能量分辨可用下式表示:

$$\Delta E(\text{FWHM}) = \frac{dE}{dX} \cdot \Delta X(\text{FWHM}) \quad (1)$$

式中 ΔX 是位置谱中观察到的 X 射线峰半宽度。引起位置谱中 X 线展宽主要有三个因素: 探测器的位置分辨率 W , X 射线束在样品上的斑点大小 ΔS 以及晶体的品质好坏。不考虑晶体的质量好坏, 线宽 ΔX 可表示为:

$$\Delta X = \sqrt{W^2 + (\Delta S)^2 + (\Delta \theta \times l_2)^2} \quad (2)$$

其中晶体本征角宽度 $\Delta \theta$ 为

$$\Delta \theta = \left(\frac{2e^2}{mC^2} \right) \frac{\lambda^2}{\pi V} \times \frac{F_{hkl}}{\sin(2\theta_c)} \sqrt{\frac{\sin(\theta_c + \varepsilon)}{\sin(\theta_c - \varepsilon)}} \quad (3)$$

式中 F_{hkl} 是 hkl 反射结构因子的实部, V 是单位晶胞体积, e^2/mC^2 是经典电子半径, ε 为衍射面与晶面夹角。根据 Bragg 定律 (只考虑一次衍射) 和图 2 所示的几何, 我们有:

$$\sin \theta = \frac{12400}{2d \times E} \quad (4)$$

$$X = (l_1 + l_2) \tan(\theta_c - \theta) \quad (5)$$

由方程 (4) 和 (5) 可以得到谱仪系统的能量色散为:

$$\frac{dE}{dX} = \frac{E^2}{E_{\text{crist}}} \times \frac{\cos^2 \theta_c}{L_1 + L_2} \left[1 - \left(\frac{E_{\text{crist}}}{E} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} - \frac{2E \sin \theta_c \cos \theta_c}{(L_1 + L_2)} \left[1 + \left(\frac{E_{\text{crist}}}{E} \right)^2 \right] + \frac{E_{\text{crist}} \sin^2 \theta_c}{L_1 + L_2} \left[1 - \left(\frac{E_{\text{crist}}}{E} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

式中 E 为 X 射线能量 (单位 eV)，晶格常数 d 的单位为 $\text{\AA}$ ，光程 L_1 和 L_2 单位为 mm， E_{cryst} 是所用晶体能色散的最低的 X 线能量， $E_{\text{cryst}} = 12400/2d$ (E 单位 eV)。图 5 给出了 $L_1 = L_2 = 150\text{ mm}$ ，LiF (200) ($2d = 4.0273\text{\AA}$) 和 ADP ($2d = 10.648\text{\AA}$) 晶体在不同 θ_c 角时， dE/dX 与 X 射线能量 E 的关系曲线。

由图 5 可以看到谱仪的能量分辨随着探测的 X 射线能量升高而变差。此外，由图 5 及方程 (6) 可知，谱仪的能量分辨与所用晶体的晶格常数 d ，晶体的位置 θ_c 及光程 L_1 和 L_2 有关。加长 L_1 或 L_2 可得到更好的能量分辨，但这要降低计数率。对于高能量 X 射线尽可能选择晶格常数小的晶体和采用较大的 θ_c 值，可以改善能量分辨。

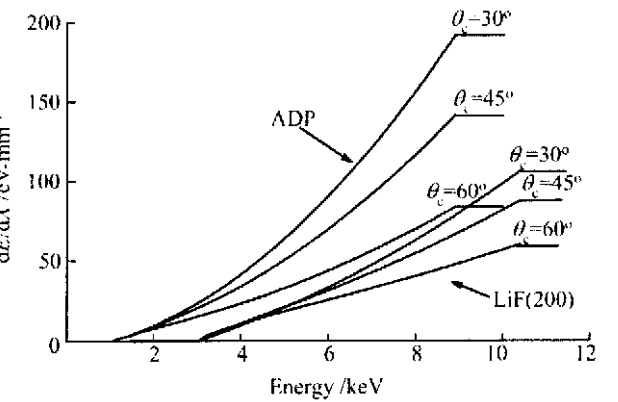


图 5 晶体 LiF(200)和 ADP 在不同 θ 时计算的能量色散 dE/dX 与 X 射线能量 E 的关系

Fig.5 Calculated dE/dX at various θ_c for LiF(200) and ADP crystal as a function of the X-ray energy

3 实验结果

3.1 谱仪的能量分辨

使用 Ti、V、Ni 单元素金属薄膜样品及厚 Ti 等样品，从实验上测试了谱仪的能量分辨与上述影响能量分辨的因子的关系。能量分辨的实验测试结果所显示的与光程和能量的关系与上述分析一致。作为例子，图 6 给出了谱仪使用 LiF (200) 晶体 ($L_1=L_2$ ， $\theta_c=41^\circ$) 时，由一次测量得到的 Ti 样品的位置谱转换成的 X 射线能谱。在这个谱中可以同时看到 Ti K_α 和 Ti K_β 线。在图 6 的插图中 Ti K_α 峰被放大并作了非线性最小二乘法拟合，可以看到能量相差仅 6 eV 的 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 线可清楚地被分开。这样测得的 Ti $K_{\alpha 1}$ X 射线 (4.511 keV) 的能量分辨为 4.4 eV。

3.2 可探测的能量和能量范围

选择不同的晶体和晶体衍射角 θ_c 可改变谱仪可

探测的 X 射线能量。选择晶体的依据是 Bragg 公式，对于确定的晶体，可探测的能量及在一次测量中可探测的能量范围与晶体和探测器的宽度以及几何安排有关。对于现有的谱仪，使用的晶体宽 75 mm，一次测量可探测的能量范围主要取决于位置灵敏探测器的宽度。表 3 给出了使用宽为 75 mm 的 LiF (200) 晶体 ($L_1=200\text{ mm}$ 、 $L_2=160\text{ mm}$) 时，不同 θ_c 对应的由实验测定的谱仪在一次测量中可覆盖的 X 射线能量范围。

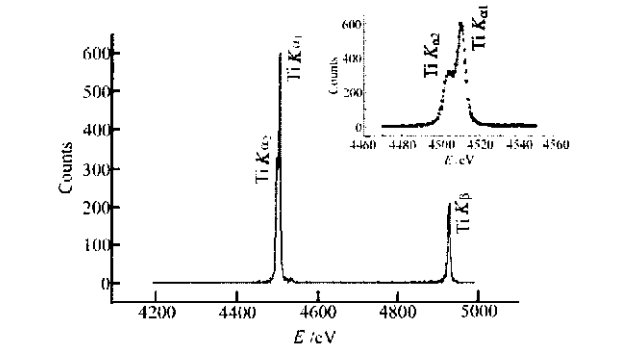


图 6 本谱仪测得的 Ti 的 X 射线能谱

Fig.6 Characteristic X-ray spectrum of Ti obtained by the μ -XRF spectrometer

表 3 谱仪一次测量覆盖的 X 射线能量范围

Table 3 The energy range covered by the spectrometer in one run measurement

θ_c	可探测的能量范围 Energy range covered /keV
43°	4.2—5.1
33°	4.9—6.3
28°	5.7—7.5
24°	6.9—9.6

3.3 X 射线全谱的测量

更宽范围的样品全谱可以通过几个位置的测量得到。图 7 给出了一个不锈钢样品的全谱测量结果。它是使用 LiF (200) 晶体，分别在 $\theta_c=33^\circ$ 、 28° 和 24° 三次测量的谱合成得到的。图 7 中标出了 3 次不同测量时覆盖的能区。测量时旋转阳极 X 光源的高压为 30 kV，管流 50 mA，测量时间 3600 s。作为比较，图 7 中也给出了同时使用 Si 半导体探测器测得的 X 射线能谱。这个 Si 探测器是使用半导体致冷的，对 Mn K_α 线的能量分辨为 215 eV。Si 探测器相对 X 光透镜微束 135° ，离样品 150 mm，探测器前使用的光阑为 $\phi 0.5\text{ mm}$ ，测量时间 1000 s。从图 7 可以清楚地看到，当使用 Si 探测器时不仅元素 Cr、

Mn、Fe、Ni 的 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 分不开, 也分不开 Cr K_{β} 线和 Mn K_{α} 线。而由本谱仪测得的所有被探测元素的 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 线以及 Mn K_{α} 和 Cr K_{β} 线都可很好地分开。

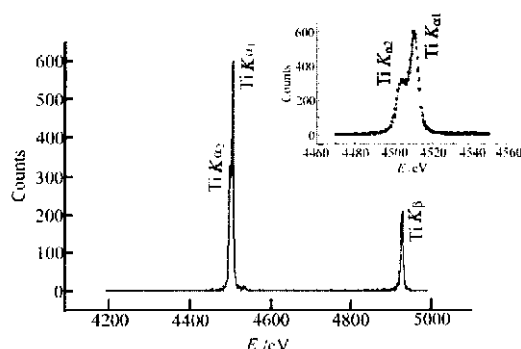


图 7 本谱仪测得的不锈钢样品全谱

Fig.7 A full energy spectrum of stainless steel sample measured by the μ -XRF spectrometer

4 结论

本谱仪使用导管 X 光透镜会聚旋转铜阳极 X 光源得到了束径为 $50\ \mu\text{m}$ 的高强度 X 光微束, 从而可以使用通常只能在加速器或同步辐射源上使用的平面晶体波长色散位置灵敏谱仪来记录 X 射线能谱。这样组成的谱仪对 Ti K_{α} X 线的能量分辨达到 $4.4\ \text{eV}$, 比 Si 探测器的最好分辨 $130\ \text{eV}$ 提高了 1—2 个量级。这样的谱仪在低能 X 射线段的分辨将更高, 有可能用于元素的化学位移测量, 也将特别适用于稀土元素的 L 线分析。以上结果表明, 使用 X 光透镜和位置灵敏正比计数器的微束 X 荧光分析谱仪,

是一种同时具有高空间分辨、高能量分辨、高灵敏度的新型 X 射线荧光分析谱仪, 它将有十分广阔的应用前景。

参考文献

- 1 Kumakhov K M, Komarov F F. Phys Rep, 1990, **191**: 289
- 2 丁训良, 郝业军, 颜一鸣. 北京师范大学学报 (自然科学版), 1995, **31** (增刊): 75—79
DING Xunliang, HE Yejun, YAN Yiming. J Beijing Norm Univ (Nat Sci), 1995, **31**(Suppl): 75—79
- 3 Yan Y M, Ding X L. Nucl Instr Meth, 1993, **B82**: 121—124
- 4 丁训良, 颜一鸣. 核技术, 1994, **17**: 340
DING Xunliang, YAN Yiming. Nucl Tech, 1994, **17**: 340
- 5 丁训良, 梁炜, 颜一鸣. 核技术, 1996, **19**: 164—169
DING Xunliang, LIANG Wei, YAN Yiming. Nucl Tech, 1996, **19**: 164—169
- 6 Gao N, Gibson D. X-Ray Spectrom, 1999, **28**: 75
- 7 Hitachi A, Kumagai H, Awaya Y. Nucl Instr Meth, 1982, **195**: 631—634
- 8 Xie J D, He Y J, Ding X L, *et al.* J Anal At Spectrom, 1999, **14**: 391—394
- 9 Ding X L, He Y J, Yan Y M. X-ray Spectrom, 1997, **26**: 374—379
- 10 丁训良, 梁炜, 颜一鸣. 北京师范大学学报 (自然科学版), 1995, **31** (增刊): 40—50
DING Xunliang, LIANG Wei, YAN Yiming. J Beijing Norm Univ (Nat Sci), 1995, **31**(Suppl): 40—50

A new μ -XRF spectrometer

DING Xunliang LIU Zhiguo YAN Yiming PAN Qiuli

(The Key Laboratory of Beam Technology and Materials Modification of Ministry of Education, Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing Radiation Center, Beijing 100875)

Abstract A new μ -XRF spectrometer, which consists of a monolithic polycapillary X-ray focusing lens and a plane crystal wavelength dispersive spectrometer using a position sensitive proportional counter (PSPC), is described. The polycapillary X-ray lens is used to collect X rays from a rotating Cu anode X-ray source and to focus them into an X-ray microbeam at its exit focus. By using the position sensitive detector, the wavelength dispersive spectrometer has the capability to simultaneously record a broad range X-ray spectrum without scanning procedure. The experimental results show that the minimum spot size of the X-ray beam focused by the lens is $50\ \mu\text{m}$ for Cu K_{α} . The detectable energy range of the spectrometer in one run without scanning procedure is more than $800\ \text{eV}$. The energy resolution of the μ -XRF spectrometer is $4.4\ \text{eV}$ for Ti K_{α} .

Key Words μ -XRF, Polycapillary X-ray lens, Position sensitive proportional counter, Wavelength dispersion, Energy dispersion

CLC O434.1