



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Materials Genome Engineering—Article

采用白光X射线源和模拟阵列能量色散阵列探测器的高通量粉末衍射技术

汪晓平^a, 董伟伟^b, 张鹏^c, 唐浩奇^e, 张澜庭^a, 杨铁莹^e, 刘鹏^{b,*}, 汪洪^{a,*}, 项晓东^{c,d,f,g,*}

^a Materials Genome Initiative Center & School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

^b Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

^c Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

^d Department of Materials Science and Engineering & Department of Physics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

^e Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China

^f Guangdong Provincial Key Laboratory of Energy Materials for Electric Power, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

^g Guangdong-Hong Kong-Macao Joint Laboratory for Photonic-Thermal-Electrical Energy Materials and Devices, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 August 2020

Revised 1 February 2021

Accepted 13 May 2021

Available online 24 February 2022

关键词

高通量实验

白光X射线衍射

能量色散阵列探测器

能量色散X射线衍射

角度分辨X射线衍射

摘要

在上海同步辐射光源(SSRF)的弯铁光束线上,利用由空间扫描硅漂移探测器(SDD)模拟获得的能量色散阵列探测器,对CeO₂样品进行高通量白光X射线粉末衍射(pXRD)实验。考虑到与实验硬件和衍射角相关的多种因素,对数据进行了详细分析和校正。校正后的衍射图谱表明,由能量色散X射线衍射(EDXRD)获得的不同衍射峰之间的相对强度与来自角度分辨X射线衍射(ARXRD)的相对强度一致,说明EDXRD结果可用于分析未知样品的晶体结构。实验同时采集了X射线荧光(XRF)信号。来自所有像素的XRF计数可直接在能量坐标下叠加,而衍射信号则需在*d*空间下叠加,从而大大改善了阵列探测器的峰值强度和信噪比(S/N)。与ARXRD相比,白光X射线衍射信号强度是单色光衍射信号强度的10⁴倍左右。*q*空间中衍射峰的半峰全宽(FWHM)取决于探测器的能量分辨率、探测器接收角范围和衍射角大小。如果实验参数选择得当,在当前能量色散探测器的能量分辨率下,EDXRD有可能实现与ARXRD相同甚至更小的半峰全宽。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

X射线衍射(XRD)是测定晶体结构的最常用方法。当X射线束与晶体材料相互作用时,如果满足布拉格方程[公式(1)]就会发生衍射[1]。

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (1)$$

式中, λ 是入射X射线束的波长; d 是衍射晶面间的距离; θ 是入射光束与入口表面法线的角度(即衍射角为 2θ)。

公式(1)是分析晶体结构和晶格常数的基础公式。

近年来,人们对XRD实验的信号增强给予了很大的关注。首先,高通量的材料制造技术,如组合材料芯片可以将数百个或更多的样品集成到一个基片上[2–3]。为了充分实现这一技术的优势,必须有一种快速的XRD技术,可在微小尺度的薄膜样品获得足够的信噪比(S/N),使材料芯片的测量速度能与样品制备的速度相匹配[4–5]。其次,对相变或相形成的材料动态过程进行实时原位表

* Corresponding authors.

E-mail addresses: liup@ihep.ac.cn (P. Liu), hongwang2@sjtu.edu.cn (H. Wang), xiangxd@sustech.edu.cn (X.-D. Xiang).

2095-8099/© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: Engineering 2022, 10(3): 81–88

引用本文: Xiaoping Wang, Weiwei Dong, Peng Zhang, Haoqi Tang, Lanting Zhang, Tiejing Yang, Peng Liu, Hong Wang, X.-D. Xiang. High-Throughput Powder Diffraction Using White X-Ray Beam and a Simulated Energy-Dispersive Array Detector. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.05.023>

征, 需要 XRD 测量时间尺度达到微秒或更快[6-7]。此外, 为观测微观或纳米级样品和晶胚, 对提高 XRD 探测极限的需求也日渐强烈。同步辐射光源因其高光子通量的特性, 而经常被用于这些场景。

粉末衍射主要有两种形式。角度分辨 X 射线衍射 (ARXRD) [图 1 (a)] 采用单一波长的 X 射线入射, 将产生一系列的衍射锥, 每一个衍射锥都对应于公式 (1) 的一个晶体平面 (简称晶面)。在 ARXRD 实验中, 当使用单元 X 射线探测器时, 需要在 2θ 角的范围内进行扫描, 以在较大角度空间收集样品的衍射信号。二维 (2D) 像素阵列探测器被应用于 ARXRD 实验 (称为 2D-ARXRD) [4-5], 可同时覆盖大范围的衍射角, 不再需要点对点的机械扫描, 提高了数据采集效率。此外, 当二维探测器大到足以覆盖整个圆或相当一部分衍射环 (具有相同的 2θ) 时, 由于衍射强度是沿德拜 (Debye) 环在方位角 (φ) 的积分, 因此 2D-ARXRD 可以获得比单元探测器强很多的衍射总强度。探测器空间坐标 (x, y, z) 和角度 ($2\theta - \varphi$) 之间的关系在公式 (2) 中给出。这两个因素的结合使测量速度提高了几千倍[4-5]。

$$\sin 2\theta = \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \tan \varphi = \frac{x}{y} \quad (2)$$

能量色散 X 射线衍射 (EDXRD) [8-10] 采用波长连续的 X 射线入射, 如图 1 (b) 所示。考虑一束入射的白光 X 射线, 其能量范围为 $[E_{\min}, E_{\max}]$; 对于给定的 (hkl) 晶面, 具有最大能量 E_{\max} 的光子在最低角度 $2\theta_{\min}^{hkl}$ 产生衍射, 而具有最小能量 E_{\min} 的光子在最高角度 $2\theta_{\max}^{hkl}$ 产生衍射。因此, 所有来自晶面 (hkl) 的衍射信号都处在两个边界锥体之间。EDXRD 的优点是利用了 X 射线源的全部光谱。如果在空间的一个固定位置放置一个具有有效面积 S 的单元能量色散探测器 [如图 1 (b) 中的红点所示], 就可以在一个恒定的角度下同时收集波长色散的完整衍射图谱, 而不需要进行角度扫描[6-7]。除此之外, EDXRD 光谱中同时包

含了 X 射线荧光 (XRF) 信号[11], 这使得样品的成分和结构信息可以在同一个数据中获得。

能量色散探测器覆盖更广的角度范围, 可以进一步增强 EDXRD 信号。Drakopoulos 等[12] 通过沿锥体的一小部分设置多个单元能量色散探测器实现信号倍增 [与所谓的一维 (1D) -EDXRD 相同, 这些探测器具有相同的衍射角 2θ , 但坐落在不同的方位角 φ]。当使用一个包含 N 个像素的二维探测器阵列 [被称为二维单元硅漂移探测器 (2D-SDD), 图 1 (b)] 时, 则有可能沿着 θ 角和 φ 角两个维度对能量分辨的衍射信号进行积分。根据一级近似, 从 (hkl) 晶面收集的衍射信号强度与探测器覆盖的立体角成正比, 比单元探测器增强了 N 倍。O'Flynn 等[13-14] 采用了一个名为 HEXITEC 的 80×80 像素的二维能量色散探测器阵列, 构建了一种 2D-SDD 装置进行能量色散衍射实验。然而, 由于 HEXITEC 探测器的能量分辨率仅为约 800 eV ($1 \text{ eV} = 1.602176 \times 10^{-19} \text{ J}$), 因此这种装置只适用于快速分辨已知物质。对于分析鉴定未知材料的结构, 需要更高能量分辨率的能量色散探测器。

用于对各种艺术和考古样品进行现场或实地分析的便携式设备已被开发出来[15-16]。这些设备采用了一个 1024×256 像素、Peltier 冷却的能量色散电荷耦合器件 (CCD) 二维探测器, 可同时采集 XRD 和 XRF 信号。在识别油漆颜料时, 该设备可获得令人满意的结果。然而, 由于 X 射线管的功率有限, 采集时间通常为 100-600 s [11], 这远远不能满足对材料高通量分析的需求。为了克服这个问题, 一种可能的方法是利用高通量的同步辐射 X 射线光源。

表 1 总结了上述 5 种衍射实验技术的衍射数据。一般来说, 所有 EDXRD 技术对所有波长的衍射信号进行积分, 这比单元 ARXRD (需要角度扫描) 探测器的强度积分多一个维度。2D-EDXRD 能够对两个角度方向以及波长上的信号进行积分, 说明该技术将是高通量表征技术不错的候选技术。

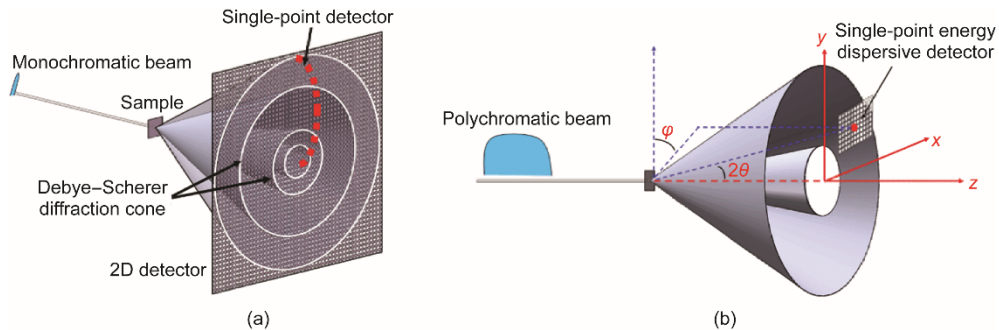


图 1. (a) 采用扫描型单元探测器的 ARXRD (红线为扫描轨迹) 和二维探测器阵列 (2D-ARXRD) 示意图; (b) 采用单元能量分辨探测器的 EDXRD 和二维探测器阵列 (2D-SDD) 示意图。

表1 各种XRD方法的特点

Method	φ integration	2θ integration	λ integration	Simultaneous XRD/XRF
ARXRD	No	No, need to scan	No	No
2D-ARXRD	Yes	Yes	No	No
EDXRD	No	No	Yes	Yes
1D-EDXRD	Yes	No	Yes	Yes
2D-EDXRD	Yes	Yes	Yes	Yes

本文展示了基于同步辐射弯铁光源的2D-EDXRD衍射技术，以验证其作为高通量材料表征技术测定未知结构的有效性。由于目前还没有商用的高能量分辨率二维能量色散探测器阵列，本文采用空间扫描SDD，模拟了一个88像素的二维SDD阵列[图1(b)]。在5.9 keV能量处，SDD的能量分辨率约为125 eV [17]，满足材料物相鉴定的精度要求。本研究表明，等时间照射相同的粉末样品，2D-EDXRD实验方法比2D-ARXRD实验中产生的衍射强度要高约 10^4 倍。此外，通过使用二维探测器阵列，可以同时获得XRD和XRF数据，并且前者实验中的信号强度可以按照像素数的增加等比例增强，从而明显改善衍射数据的信噪比，使得数据质量适用于快速的材料相鉴定。此外，EDXRD有可能实现与ARXRD相同或甚至更小的半峰全宽(FWHM)。

2. 实验详情

样品是夹在两块玻璃片之间的一层薄薄的 CeO_2 粉末，用透明胶带包裹。粉末的纯度为99.99% (Aladdin公司，中国)，样品总厚度为35 μm ，有效密度约为 $1.66 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。实验在上海同步辐射光源(SSRF)的弯铁光束线BL14B1上进行。同步加速器的电子能量为3.5 GeV，电流为300 mA。X射线束在样品上的发散是93.24 μrad (x 轴)和1.583 μrad (y 轴)。

EDXRD实验采用透射模式。实验中使用的入射光能量范围为4~26 keV (波长 $\lambda = 3.0996 \sim 0.4769 \text{ \AA}$)，从距离样品约400 mm的铍(Be)窗口射出。通过一个前置狭缝后，入射光斑被缩小到1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 。能量色散探测器为Amptek X-123 FAST SDD[®]探测器，被安装在样品另一侧的三维(3D)平移台上，其能量分辨率为125 eV (对应峰值为5.9 keV)。探测器与样品之间的距离是609 mm， 2θ 角为28.2°。探测器表面与探测器中心和样品之间的连线垂直。探测器有效面积为17 mm^2 (直径为4.6 mm)，对应的衍射角范围为0.433°。利用钼(Mo)、硒(Se)和镍(Ni)的荧光峰以及8 keV、10 keV、12 keV、14 keV和

16 keV的单色光能量对SDD进行校准，建立了可靠的X射线能量和SDD通道指数之间的关系。每个位置的数据采集时间为40 s。

在随后的2D-EDXRD实验中，采用了相同的样品、入射光、SDD装置以及采集时间。在EDXRD实验起始位置周围，以10 mm的步长在 x 和 y 方向移动探测器，以模拟二维能量色散探测器阵列。如图1(b)所示，在 11×8 的阵列位置进行测量，形成一个虚拟的88像素的二维SDD阵列。这个虚拟阵列探测器覆盖了衍射区的右上象限的一部分(2θ 范围为22.6°~34.4°)，总立体角为0.004 sr (是单元探测器的88倍)。在测量过程中，SDD的方向保持不变。

为了有效比较2D-EDXRD和2D-ARXRD的衍射效率，在能量色散衍射实验结束后，将白光模式切换为单色光，并采用相同样品以透射模式进行了2D-ARXRD实验。单色光采用Si(111)双晶单色器(DCM)产生。通过OASYS软件计算可知，在20 keV时的光子效率为13.3% (能量带宽为0.1%) [18]。能量为20 keV的单色X射线束($\lambda = 0.6199 \text{ \AA}$)经白光狭缝约束后，变为400 $\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ 的入射光斑进入实验棚屋。在照射样品之前，光束通过一个狭缝最终被缩小为2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 。一台Mar345平板探测器(marXperts GmbH, 德国)被用于接收衍射信号。探测器的有效区域直径为345 mm，像素尺寸为150 $\mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ (对应的角度范围约为0.086°，约为能量色散探测器的1/5)。探测器被放置在垂直于光束的样品后面约100 mm处，覆盖衍射角 2θ 为10°~40°。数据采集时间为40 s。

3. 结果与分析

3.1. 能量色散X射线衍射

图2(a)显示了单元能量色散探测器位于 $2\theta = 28.2^\circ$ 的衍射角下所收集的衍射光谱，包括一系列尖锐的峰和宽广的背景。使用数据分析和绘图软件Igor Pro (WaveMetrics, Inc., 美国)进行多峰拟合，其中衍射背景的拟合采用对数正态函数(蓝线)，峰型拟合采用高斯函数(绿色及蓝色点代表拟合峰位)。背景函数的拟合公式如下：

$$\log \text{normal}(x) = w_0 + w_1 \cdot \exp \left\{ - \left[\frac{\ln(x/w_2)}{w_a} \right]^2 \right\} \quad (3)$$

拟合参数集 $w = \{w_0, w_1, w_2, w_a\} = \{47.08, 673.99, 11.115, 0.37665\}$ ，其中 w_0 、 w_1 、 w_2 和 w_a 分别代表基线、振幅、峰位和峰宽。峰型拟合公式如下：

$$\text{Gauss}(x) = w_0 \cdot \exp\left\{-\left[\frac{(x-w_1)}{w_2}\right]^2\right\} \quad (4)$$

每个峰的拟合参数设置列于表2。同时获取的荧光和衍射信号，用于分析材料的成分和结构。在图2 (a) 所示的与角度无关的峰中，6.1 keV 以下的四个荧光峰对应于样品中铈 (Ce) 元素的 $L_{\alpha 1}$ 、 $L_{\beta 1}$ 、 $L_{\beta 2}$ 以及 $L_{\gamma 1}$ [19]，其能量分别为 $L_{\alpha 1} = 4.823$ keV、 $L_{\beta 1} = 5.262$ keV、 $L_{\beta 2} = 5.613$ keV、 $L_{\gamma 1} = 6.052$ keV；另外三个在 6.404 keV、10.551 keV 和 12.614 keV 的峰，其能量分别与铁 (Fe) 元素 $K_{\alpha 1}$ 和铅 (Pb) 元素 $L_{\alpha 1}$ 及 $L_{\beta 1}$ 相匹配[19]。Fe 和 Pb 元素的荧光来自 SDD 前面的准直器，而非样品。

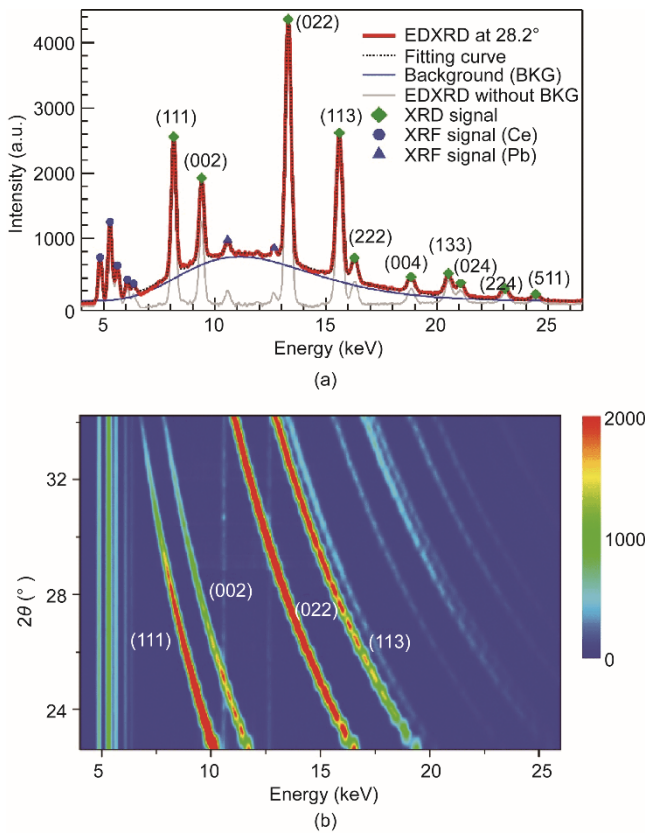


图2. (a) 衍射角 $2\theta = 28.2^\circ$ 时，有背景和无背景的EDXRD图谱 (a.u.: 任意单位); (b) 扣除背景后的能量色散探测器在不同方位角 (2θ) 收集的EDXRD数据。图例表示强度 (a.u.)。

图2 (b) 展示了模拟的88像素探测器阵列各个单元在不同方位角 (2θ) 所收集的原始能量色散衍射谱。同一衍射峰的衍射能量随着探测器位置的变化而移动 (衍射角为 2θ)，而荧光峰完全取决于样品中存在的元素，不随像素的位置而变化。因此，通过比较在多个衍射角下测量的图谱，可以很容易地区分荧光峰和衍射峰[10,14]。图2 (b) 还显示，对于EDXRD中的相同 (hkl) 峰值，随着衍射角 2θ 的增加，峰值位置向低能量方向移动。根据布拉格

表2 $2\theta = 28.2^\circ$ 的EDXRD光谱中高斯峰的拟合参数

Peak index	w_0	w_1	w_2
XRF	4.84	0.11	685.66
XRF	5.28	0.13	1190.63
XRF	5.61	0.13	512.07
XRF	6.06	0.12	274.36
XRF	6.34	0.13	162.76
(111)	8.15	0.15	2082.91
(002)	9.40	0.16	1243.11
XRF	10.57	0.15	209.03
XRF	11.91	0.11	40.38
XRF	12.68	0.21	152.00
(022)	13.31	0.18	3699.66
(113)	15.61	0.19	2200.00
(222)	16.29	0.20	346.73
(004)	18.83	0.23	226.99
(133)	20.52	0.24	340.39
(024)	21.07	0.25	200.63
(224)	23.06	0.26	161.60
(511)	24.45	0.23	91.29

定律 (Bragg's law)，可探测的晶格间距范围由X射线束能谱决定，并取决于衍射角 2θ 。 2θ 越大，覆盖的范围就越广，这对分析复杂的结构是有利的。

3.2. EDXRD 峰的校正

必须指出的是，不同衍射峰之间的相对强度比被认为是特定晶体结构“指纹”(fingerprint)的一部分，这对于基于XRD的未知样品的相分析至关重要。然而，正如本文接下来的部分所展示的，图2中来自EDXRD光谱 (取自白光X射线源) 的峰比与来自ARXRD (取自单一波长X射线源) 的峰比并不一致。因此，必须对EDXRD数据进行强度校正后才能将其用于晶体学分析。

衍射峰能量对信号强度的影响主要归因于两个方面：与硬件有关的因素 (即X射线源强度、探测器灵敏度和设置几何) 和与样品吸收有关的因素。Scarlett等[20]研究了与硬件灵敏度有关的因素，包括：① X射线源的强度随能量的分布， I_{source} ；②探测器在不同能量下的量子效率， I_{detector} ；③空气的吸收， I_{air} ，这是实验几何的函数。与硬件灵敏度有关的总体修正可以表示为：

$$I_{\text{hardware}} = I_{\text{source}} I_{\text{detector}} I_{\text{air}} \quad (5)$$

由于EDXRD能谱的背景受到 I_{hardware} 所有三个因素的影响，归一化的背景信号的对数正态函数可以作为实际操作中的硬件校准。图3 (a) 显示了从 $2\theta = 28.2^\circ$ 的EDXRD能谱中获得的 I_{hardware} 曲线。然而，应该指出的是，由于XRF信号只能由能量高于峰值的光子产生，XRF峰与该

能量的源强度不成正比。因此 I_{hardware} 校正并不适用于 XRF 峰。此外, I_{hardware} 中的三个因素对 ARXRD 的相对峰高没有影响。

样品的吸收校正系数 (A) [20]描述了吸收对衍射光束强度的影响, 是质量吸收系数 (α) 和样品厚度 (d_s) 乘积的函数, 其关系见公式 (6)。

$$A(\theta, \lambda) = \exp[-\alpha(\lambda)d_s/\cos\theta] \quad (6)$$

此外, 峰值强度 (I) 的角度依赖性与洛伦兹极化因子 (Lorentz polarization) 引起的衍射几何学有关, 如参考文献[1]给出的公式 (7):

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \frac{V}{V_0^2} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot P \cdot \phi(\theta) \cdot A(\theta, \lambda) \cdot e^{-2M} \quad (7)$$

式中, I_0 是 X 射线的通量; R 是探测器和样品之间的距离; e 和 m 分别是电子的电荷和质量; c 是光速; V 是样品的衍射体积; V_0 是单位晶胞的体积; F_{hkl} 是 (hkl) 晶面的结构因子; P 是倍率因子; $\phi(\theta)$ 是角度因子; e^{-2M} 是温度因子。对于一个给定的衍射峰 (hkl), 可以将公式 (7) 重写为与 hkl 结构有关的项 I_0^{hkl} 、 λ^3 、 $\phi(\theta)$ 、衍射角的函数, 以及 $A(\theta, \lambda)$ 之间的乘积[可等价写成 $A(\theta, E)$], 其中 E 是 X 射线能量。当衍射角的变化很小时, $A(\theta, E)$ 近似为只是能量的一个函数, 即

$$I^{hkl} = I_0^{hkl} \lambda^3 \phi(\theta) A(\theta, \lambda) = I_0^{hkl} \lambda^3 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} A(\theta, E) \quad (8)$$

由于 EDXRD 能谱是在每个像素上获得的, 其衍射角与位置有关, 并且在不同的 2θ 角下, 相同的衍射发生在不同的能量下, 因此, 所有的光谱应根据公式 (5)、公式 (6) 和公式 (8) 进行校正, 使其与能量和角度无关。修正后的曲线如图 3 所示。

3.3. EDXRD 数据的分析

因为图 2 (b) 中的数据是在一定的衍射角范围内收集的, 所以将荧光信号和衍射信号区分开来非常简便, 且不会有歧义。将谱峰分为两组: 荧光峰, 其位置不随衍射

角的变化而变化[图 4 (a)]; 衍射峰, 其位置随衍射角转换为 q 空间 ($1/d$) 而发生变化[图 4 (b)]。在分离荧光能谱和衍射能谱之前, 要减去背景。

衍射图谱首先用 I_{hardware} 校正, 如图 3 (a) 和 $A(E)$ 所示, 然后根据布拉格方程[公式 (1)]转换为 q 空间的函数, 见图 4 (c)。硬件校正后最显著的变化是(111)峰超过了(022)峰, 成为最强的峰, 与 ARXRD 数据一致。同时, 角度的依赖性也降低了。最后, 使用衍射角和波长依赖性校正 λ^3 和 $\phi(\theta)$, 衍射角依赖性基本上被消除, 如图 4 (d) 所示。

3.4. 与 2D-ARXRD 的比较

3.4.1. 相对强度

图 5 (a) 显示了由 Mar345 平板探测器测量的 ARXRD 数据。探测器采集到一组均匀的、同心的德拜环, 表明 CeO_2 粉末是随机取向的。图 5 (b) 中的衍射谱是通过对整个德拜环进行积分得到的。衍射峰位于 10.5° 到 40.6° 的 2θ 处, d 间距与 CeO_2 粉末衍射文件 (PDF) 卡 [11] 匹配。

从图 2 (a) 和图 5 (b) 中可以看出, 尽管 ARXRD 和 EDXRD 的衍射峰的峰位完全一致, 但相对强度明显不同。例如, (111) 峰是 ARXRD 中最强的峰, 并且明显高于 (113) 峰和 (022) 峰。然而, (022) 峰是 EDXRD 中最强的衍射峰。众所周知, ARXRD 的衍射强度除了受到结构因子、倍率、吸收和温度的影响外, 还受到洛伦兹极化因子 [1] 的影响。因此, 2D-ARXRD 数据必须除以角度因子 $\phi(\theta)\cos 2\theta$, 其中 $\cos 2\theta$ 来自 R 的校正 ($R/\cos 2\theta$, 探测器和样品之间的实际距离), 然后再与 EDXRD 数据进行比较。在图 5 (c) 中, 将来自图 4 (d) 中 88 像素的 EDXRD 数据之和 (即对硬件、样品吸收、角度和波长因素进行了校正) 与 q 空间中 2D-ARXRD 的校正数据进行比较, 其中两条曲线都归一化为 (113) 峰的强度。修正后的 EDXRD 衍射峰的相对强度与 2D-ARXRD 的衍射峰强度非常一致。

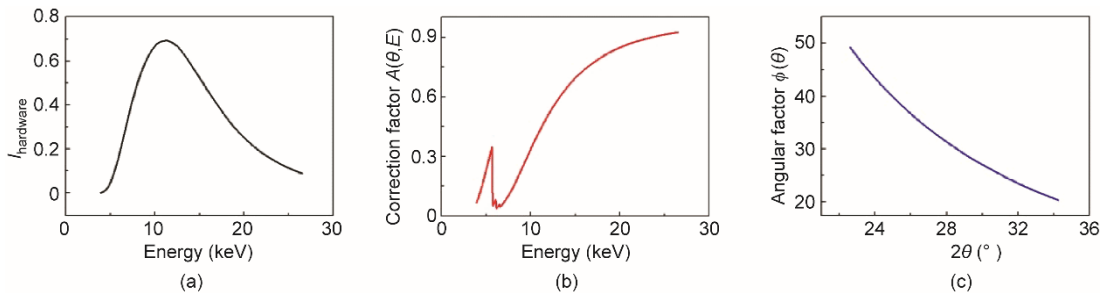


图 3. (a) 在 $2\theta = 28.2^\circ$ 时, 根据公式 (5) 确定的同步辐射 EDXRD 实验的硬件灵敏度的校正曲线 I_{hardware} ; (b) 在 $2\theta = 28.2^\circ$ 时, 由公式 (6) 确定的 CeO_2 样品吸收的校正系数 $A(\theta, E)$; (c) 角度因子 $\phi(\theta)$ 。

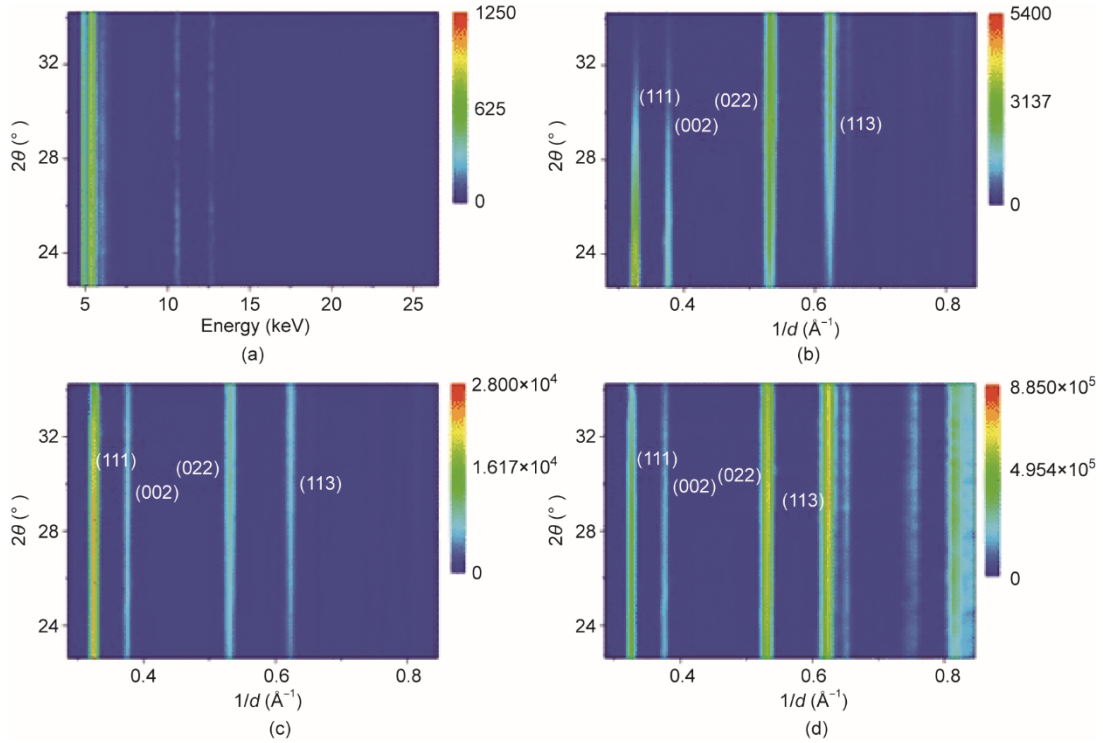


图4. 从模拟的88像素能量色散探测器阵列收集的数据中分离出来的图谱。(a) 纯荧光光谱；(b) 转换为 $1/d$ 空间的纯衍射谱；(c) 用 I_{hardware} 和 $A(E)$ 校正图(b)的数据；(d) 用 λ^3 和 $\phi(\theta)$ 校正的图(c)数据。图例表示强度(a.u.)。

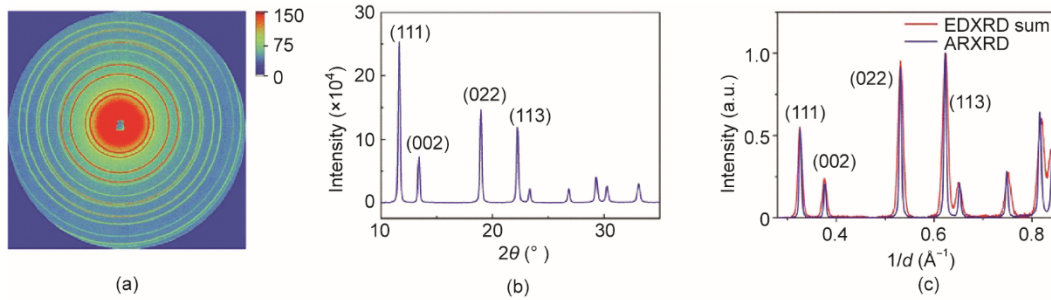


图5. (a) CeO_2 粉末样品2D-ARXRD衍射图谱，入射X射线能量为20 keV [图例表示强度(a.u.)]；(b) 积分后的衍射光谱；(c) 修正后的ARXRD衍射峰和EDXRD峰相对强度的比较，用(113)峰强进行归一化。

3.4.2. 信号强度

如前所述，2D-EDXRD能够在X射线波长和探测器面积两个维度上进行信号积分，而相应的ARXRD技术只在探测器的面积上进行积分。因此，2D-EDXRD被看作是一种更有效的高通量表征技术。通过2D-EDXRD和2D-ARXRD确定的(111)峰区的综合强度分别为 3.65×10^6 和 5.69×10^5 。

在2D-ARXRD实验中，当衍射环信号被完全采集时，就像本研究中 CeO_2 的(111)峰、(002)峰和(113)峰的情况一样，积分强度是总衍射信号的一半（另一半进入反射模式）。也就是说，覆盖立体角实际上是 2π sr。在上一节中，计算出2D-EDXRD实验的覆盖立体角是0.004 sr（该值是2D-ARXRD的覆盖立体角的1/1570）。因此，对于

CeO_2 (111)的衍射信号，EDXRD相比ARXRD的增益可估算如下：

$$\text{Gain}_{\text{meas}} = \frac{3.65 \times 10^6}{5.69 \times 10^5} \times \frac{2 \times 3.1416}{0.004} \approx 10076$$

这一结果表明，与ARXRD相比，在EDXRD中可以用更小的探测器收集到相同的强度衍射信号。当样品体积较小时，如在薄膜的微区测量中，2D-EDXRD技术可能是非常有优势的。当实验空间紧张或预算有限时，该技术的优势尤其明显。

3.4.3. 半峰全宽

从图5(c)中可以看出，EDXRD峰比ARXRD峰更宽。使用Voigt函数对(022)峰进行定量拟合，结果表明，ARXRD的FWHM (0.0054 \AA^{-1}) 大约是EDXRD

(0.0119 \AA^{-1}) 的一半。因此, 在本研究的实验条件下, EDXRD 的 q 空间分辨率比 ARXRD 的略差。EDXRD 中的峰值变宽有两个主要原因: ① SDD 的能量分辨率; ② 收集信号时 SDD 的角度范围。布拉格公式可等价表示如下:

$$\frac{1}{d} = \frac{2E \sin \theta}{12.4} \quad (9)$$

式中, E 为 X 射线的能量, 单位为 keV; d 为晶面间距, 单位为 \AA 。对于一个特定的 (hkl) , $1/d$ 的 FWHM 可以通过对公式 (9) 取全导数得到。

$$\Delta\left(\frac{1}{d}\right) = \frac{2\Delta E \sin \theta}{12.4} + \frac{2E \cos \theta \cdot \Delta\theta}{12.4} \quad (10)$$

式中, ΔE 是 SDD 的能量分辨率; $\Delta\theta$ 是 SDD 角度范围的一半 (此处分别为 0.125 keV 和 0.433° 或 0.00756 rad)。将公式 (9) 应用于公式 (10) 以消除 E , 得到以下结果。

$$\Delta\left(\frac{1}{d}\right) = \frac{2\Delta E \sin \theta}{12.4} + \frac{\text{ctan} \theta \cdot \Delta\theta}{d} \quad (11)$$

公式 (11) 表明, 一个给定的衍射谱在 q 空间的 FWHM 包括两项, 分别与能量分辨率和衍射方向的不确定性有关, 且都是衍射角的函数。图 6 显示了理论能量分辨率项、三个探测器像素角度范围下的角度不确定性项, 以及为 CeO_2 (022) 晶面 ($d = 1.9132 \text{ \AA}$) 计算的 q 空间中相应的 FWHM 总和作为衍射角 2θ 的函数。当 $2\theta \rightarrow 0$ 时, 与能量分辨率有关的项从 0 开始, 并随着 2θ 的增加而几乎呈线性增加。然而, 当 $2\theta \rightarrow 0$ 时, 探测器接收角项接近 ∞ , 并随着 2θ 的增加而减少。因此, 总的 FWHM 在这两个项的交叉点附近达到一个最小值。随着像素大小的减小, 最小值减小, 交叉点向低角度移动。对于在衍射角 (2θ) 为 22.6° 和 34.2° 时收集的实验数据, (022) 峰的 FWHM 分别为 0.0115 \AA^{-1} 和 0.0126 \AA^{-1} 。相比之下, 根据公式 (11) 计算的值为 0.0138 \AA^{-1} 和 0.0123 \AA^{-1} , 都在实验值的 20% 以内。图 6 还显示, 如果像素角度范围足够小, EDXRD 有可能

实现与 ARXRD 相同甚至更小的 FWHM, 这可以通过减小像素尺寸或将探测器移至远处来实现。例如, 如果探测器的角度范围低于 0.1° , 就可以获得与 ARXRD 相当的 FWHM (0.0054 \AA^{-1})。如果角度范围进一步减少到 0.05° , 在探测器目前的能量分辨率下, EDXRD 的 FWHM 在 2θ 为 6° 和 26° 之间将优于 ARXRD。但是, 在低衍射角下, 晶格间距的可探测范围将受到限制。

3.4.4. 信噪比

EDXRD 的信噪比随着探测器的像素数增加而增加。在 $2\theta = 28.2^\circ$ 时, 单个像素的 (111) 峰的信噪比为 $2250/(22 \sim 100)$, 88 像素的信噪比增加到 $188\ 600/(250 \sim 750)$; 而本实验中 2D-ARXRD 的信噪比为 $248\ 600/(250 \sim 1000)$ 。从统计学上看, 测量数据的信噪比一般可通过叠加得到提高, 并与叠加次数的平方根成比例。理论上, 在 EDXRD 中, 每个像素与其他像素相同, 都会收到整个能谱。因此, 能谱可以被叠加和平均, 从而获得更好的信噪比。自然地, 随着探测器像素数的进一步增加, 2D-EDXRD 的信噪比将继续提高。

3.5. 进一步讨论

应该指出的是, 2D-EDXRD 的原理也适用于实验室用的 X 射线源。然而, 实验室 X 射线管包含狭窄但尖锐的特征峰, 这些特征峰往往比白光背景高几个数量级, 造成积分的总 X 射线光子通量仅是特征峰的几倍 [如是钨 (W) 光源的三倍]。因此, 在实验室 X 射线源应用中, 2D-EDXRD 优势是有限的。相比之下, 同步辐射源提供的白光 X 射线的通量在相当宽的带宽内对能量只有轻微的依赖。白光 X 射线的总通量可以高出几个数量级, 因此获得更高的衍射信号。为了使实验室 X 射线具有同样的增强效果, 有必要配备一种不同类型的 X 射线源, 使其光谱特性

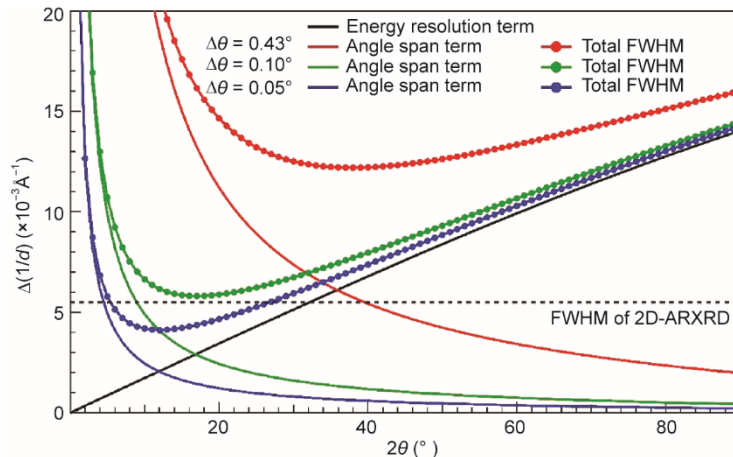


图 6. 在三个探测器角度范围内, CeO_2 (022) 在衍射角 2θ 处的 q 空间衍射峰的 FWHM。

比目前普遍使用的X射线源更平坦。

除了强度增强之外，与EDXRD相关的另一个重要特征是，无论使用单元还是二维阵列，都可以获得具有正确比例的、各种峰强完整的XRD能谱。这给实验带来了极大的便利。相比之下，ARXRD必须覆盖足够的衍射角和整个衍射环（或所有峰的相等部分）才能获得相同的信息，否则相对强度会有偏差。

与ARXRD相比，EDXRD通常被认为只能提供快速但质量较低的衍射数据。本研究分析表明，这种看法可能并不总是正确的。如果实验参数选择得当，EDXRD有可能实现与ARXRD相同甚至更小的FWHM。EDXRD的信噪比也可以通过多个像素的数据进行积分来提高。这意味着EDXRD的潜力可能被低估了。因此，值得进一步开发具有足够数据质量的2D-EDXRD作为一种高通量技术，用于同时进行结构和成分表征。

最后，需要指出的是，2D-EDXRD的优势在于其具有一个足够高能量分辨率的、成熟的集成能量色散探测器阵列[21]。目前，Peltier冷却的CCD的能量分辨率是230 eV [16]。多项研究已经报道了用于提高能量分辨率的各种方法。例如，德国的PNDetector GmbH公司推出了一个低动态范围的pnCCD阵列能量色散探测器[22]；美国伯克利大学开发了一个Maila阵列能量色散探测器[23]；英国开发了HEXITEC探测器[13,24]。预计商业化的、高能量分辨率的二维阵列探测器将在未来几年内出现。

4. 结论

2D-EDXRD是一种很好的高通量表征候选技术，因为它可对两个空间维度以及波长维度的信号进行积分。在本文中，使用2D-ARXRD、EDXRD和2D-EDXRD，在SSRF测量了一个CeO₂粉末样品，其中88像素的二维探测器阵列是通过利用一个移动的单SDD模拟而成的。在EDXRD实验中，XRD和XRF数据被同时采集。此外，在X射线源的能量范围内，可探测的晶格间距范围随着衍射角的增加而增加。二维探测器阵列不仅按比例增加了信号强度，而且还提高了信噪比。对于来自2D-EDXRD的XRD数据，经过修正与硬件相关的因素和衍射角的依赖性后，其相对峰高与ARXRD一致。在实验条件下，2D-EDXRD的衍射信号增强为2D-ARXRD的10⁴倍左右。在 q 空间中实测的EDXRD峰的FWHM与理论分析的结果一致。对于一个给定的X射线源，FWHM是衍射角和像素角范围的函数。通过适当选择实验参数，可以实现与ARXRD同样质量的尖锐衍射峰。

致谢

本研究得到中国国家重点研发计划(2017YFB0701900)和高级别专项资金(G02256401和G02256301)的支持。同时得到广东省重点实验室(2018B030322001)和粤港澳联合实验室(2019B121205001)的基金支持。

Compliance with ethics guidelines

Xiaoping Wang, Weiwei Dong, Peng Zhang, Haoqi Tang, Lanting Zhang, Tieying Yang, Peng Liu, Hong Wang, and X.-D. Xiang declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Cullity BD, Stock SR. Elements of X-ray diffraction. 3rd ed. London: Pearson; 2014.
- [2] Xiang XD, Sun X, Briceño G, Lou Y, Wang KA, Chang H, et al. A combinatorial approach to materials discovery. *Science* 1995;268(5218):1738–40.
- [3] Xiang XD, Wang G, Zhang X, Xiang Y, Wang H. Individualized pixel synthesis and characterization of combinatorial materials chips. *Engineering* 2015;1(2):225–33.
- [4] Gregoire JM, Dale D, Kazimirov A, DiSalvo FJ, van Dover RB. High energy X-ray diffraction/X-ray fluorescence spectroscopy for high-throughput analysis of composition spread thin films. *Rev Sci Instrum* 2009;80(12):123905.
- [5] Xing H, Zhao B, Wang Y, Zhang X, Ren Y, Yan N, et al. Rapid construction of Fe–Co–Ni composition-phase map by combinatorial materials chip approach. *ACS Comb Sci* 2018;20(3):127–31.
- [6] Rodriguez-Alvarez H, Weber A, Lauche J, Kaufmann CA, Rissom T, Greiner D, et al. Formation of CuInSe₂ and CuGaSe₂ thin films deposited by three-stage thermal Co-evaporation: a real-time X-ray diffraction and fluorescence study. *Adv Energy Mater* 2013;3(10):1381–7.
- [7] Nielsen MB, Ceresoli D, Parisiades P, Prakapenka VB, Yu T, Wang Y, et al. Phase stability of the SrMnO₃ hexagonal perovskite system at high pressure and temperature. *Phys Rev B* 2014;90(21):214101.
- [8] Giessen BC, Gordon GE. X-ray diffraction: new high-speed technique based on X-ray spectroscopy. *Science* 1968;159(3818):973–5.
- [9] Buras B, Olsen JS, Gerward L. White beam, X-ray, energy-dispersive diffractometry using synchrotron radiation. *Nucl Instrum Methods* 1978;152(1):293–6.
- [10] Luo Z, Geng B, Bao J, Liu C, Liu W, Gao C, et al. High-throughput X-ray characterization system for combinatorial materials studies. *Rev Sci Instrum* 2005;76(9):095105.
- [11] Mendoza Cuevas A, Bernardini F, Gianoncelli A, Tuniz C. Energy dispersive X-ray diffraction and fluorescence portable system for cultural heritage applications. *X-Ray Spectrom* 2015;44(3):105–15.
- [12] Drakopoulos M, Connolly T, Reinhard C, Atwood R, Magdysyuk O, Vo N, et al. I12: the joint engineering, environment and processing (JEEP) beamline at diamond light source. *J Synchrotron Radiat* 2015;22(3):828–38.
- [13] O'Flynn D, Reid C, Christodoulou C, Wilson M, Veale MC, Seller P, et al. Pixelated diffraction signatures for explosive detection. In: Broach JT, Holloway JH Jr, editors. Proceedings of SPIE 8357: detection and sensing of mines, explosive objects, and obscured targets XVII; 2012 Apr 23–27; Baltimore, MD, USA; 2012.
- [14] O'Flynn D, Crews C, Drakos I, Christodoulou C, Wilson MD, Veale MC, et al. Materials identification using a small-scale pixelated X-ray diffraction system. *J Phys D* 2016;49(17):175304.
- [15] Nakai I, Abe Y. Portable X-ray powder diffractometer for the analysis of art and

- archaeological materials. *Appl Phys A* 2012;106(2):279–93.
- [16] Chiari G, Sarrazin P, Heginbotham A. Non-conventional applications of a noninvasive portable X-ray diffraction/fluorescence instrument. *Appl Phys A* 2016;122(11):990.
- [17] FAST SDD[®] ultra high performance silicon drift detector [Internet]. Bedford: AMPTEK, Inc.; c2019 [cited 2022 Jan 18]. Available from: <https://www.amptek.com/products/x-ray-detectors/fastdd-x-ray-detectors-for-xrf-eds/fastdd-silicon-drift-detector>.
- [18] Rebuffi L, del Rio MS. OASYS (orange synchrotron suite): an open-source graphical environment for X-ray virtual experiments. In: Chubar O, Sawhney K, editors. *Proceedings Volume 10388: advances in computational methods for X-ray optics IV*; 2017 Aug 6–10; San Diego, CA, USA; 2017.
- [19] Salavati-Niasari M, Davar F, Loghman-Estarki MR. Long chain polymer assisted synthesis of flower-like cadmium sulfide nanorods via hydrothermal process. *J Alloys Compd* 2009;481(1–2):776–80.
- [20] Scarlett NVY, Madsen IC, Evans JSO, Coelho AA, McGregor K, Rowles M, et al. Energy-dispersive diffraction studies of inert anodes. *J Appl Cryst* 2009;42(3):502–12.
- [21] Wollman DA, Irwin KD, Hilton GC, Dulcie LL, Newbury DE, Martinis JM. High-resolution, energy-dispersive microcalorimeter spectrometer for X-ray microanalysis. *J Microsc* 1997;188(3):196–223.
- [22] Ordavo I, Ihle S, Arkadiev V, Scharf O, Soltan H, Bjeoumikhov A, et al. A new pnCCD-based color X-ray camera for fast spatial and energy-resolved measurements. *Nucl Instrum Meth A* 2011;654(1):250–7.
- [23] Ryan CG, Siddons DP, Kirkham R, Li ZY, de Jonge MD, Paterson DJ, et al. Maia X-ray fluorescence imaging: capturing detail in complex natural samples. *J Phys Conf Ser* 2014;499:012002.
- [24] Schroeder G. Summary of NSLS-II source properties [Internet]. Upton: Brookhaven National Laboratory; [cited 2022 Jan 18]. Available from: https://www.bnl.gov/nsls2/docs/PDF/Summary_of_NSLS-II_Source_Properties.pdf.