



Research  
Deep Matter & Energy—Article

## 高压纳米 X 射线成像技术的应用

毛立文<sup>a,b,\*</sup>, 林昱<sup>b</sup>, 刘宜晋<sup>c</sup>, 刘锦<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Geological Sciences, Stanford University, Stanford, CA 94305, USA

<sup>b</sup> Stanford Institute for Materials and Energy Sciences, SLAC National Accelerator Laboratory, Menlo Park, CA 94025, USA

<sup>c</sup> Stanford Synchrotron Radiation Lightsources, SLAC National Accelerator Laboratory, Menlo Park, CA 94025, USA

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 July 2018

Revised 17 September 2018

Accepted 16 January 2019

Available online 18 March 2019

#### 关键词

X射线成像

高压

金刚石对顶砧

### 摘要

纳米级透射X射线显微镜 (nanoscale transmission X-ray microscopy, nanoTXM) 与金刚石对顶砧 (diamond anvil cell, DAC) 的结合, 具有在极端条件下对材料进行高分辨率、非破坏性三维成像的巨大潜能。在本文中, 我们讨论了当前高分辨率X射线成像的发展状况及其在第三代同步加速器X射线源中基于DAC的高压nanoTXM实验中的应用, 包括为成功测量所需要的技术方面的考虑。接下来, 展示了一些近期的原位高压测量结果, 这些测量研究了无定形或低结晶材料的状态方程 (equations of state, EOS) 以及压力诱导的相变和电子变化。这些结果表明从凝聚态物理和固态化学到材料科学和行星内部研究, nanoTXM技术在广泛的研究领域中具有应用潜力。最后, 对于这项振奋人心的技术, 我们讨论了它的未来发展方向以及提高其在高压科学中更广泛适用性的机遇。

© 2019 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

压力作为一种基本的热力学变量, 能够导致材料的显著变化。模拟极端环境 (如行星内部环境) 及在高压下样品表征的能力为基础物理、化学以及材料科学、地球与行星科学等领域提供了强有力的工具。因此, 高压科学的进步与分析工具的技术进步密切相关。标准探测器如电子显微镜或原子力显微镜由于需要真空环境, 因此与原位高压实验不相容。光学技术可以透过透明的金刚石窗口探测高压样品, 但是光学波长的衍射极限限制了它的分辨率。在高压和高温下具有纳米级空间分辨率和更高时间分辨率的原位测量能力, 将极大地增强我们理解材料对极端条件的响应。原位技术对于不可淬火相或动力学研究尤为关键, 因为只通过实验研究回收样品

还有欠缺。

金刚石对顶砧 (diamond anvil cell, DAC) 因其灵活性而被广泛应用, 作为静态压缩装置, DAC可以达到非常高的压力 (已报道超过750 GPa [1])。DAC可以加上低温恒温器以取得低温, 或者通过加热技术达到高温。此外, 单晶金刚石在各种电磁辐射下的透明性使其能够应用于很大温压范围 ( $P$ - $T$ ) 下的原位表征分析。作为分析窗口, 金刚石在5 eV以下对X射线是透明的, 从5 eV到5 keV是不透明的, 大于5 keV时再次透明。同步加速器X射线技术为高压DAC实验提供了许多优势。硬X射线同步加速器光源出色的亮度和穿透力使得曾经受通量限制的测量成为可能[2]。硬X射线的短波长也意味着分辨率不受探测波长的限制, 而是受X射线光学系统的性能限制。这是一个重要的考虑因素, 因为DAC实

\* Corresponding author.

E-mail address: [wmao@stanford.edu](mailto:wmao@stanford.edu) (W.L. Mao).

验的样品量很小，需要高空间分辨率（特别是在较高压力下）来对样品体积和内部特征进行成像。高空间分辨率（纳米级）成像技术的发展是高压DAC研究领域振奋人心的研究成果。本文第2节描述了在同步加速器中纳米级透射X射线显微镜（nanoscale transmission X-ray microscopy, nanoTXM）的发展，第3节描述了成像工作中DAC样品制备需要考虑的因素，第4节介绍了高压同步加速器纳米级成像在高压下的应用示例，第5节提出了面对未来机遇的思考。

## 2. 透射 X 射线显微镜的介绍

自120多年前被发现以来，X射线一直被用于成像[3]。透射X射线显微镜（transmission X-ray microscopy, TXM）是一种功能强大且非破坏性的、可对感兴趣样品的内部结构进行原位成像的方法。通过在许多方向上收集TXM射线照片，然后用计算机断层扫描（computed tomography, CT）将其重建为三维（three-dimensional, 3D）模型。目前已经开发了许多X射线成像模式，并且已经设计了各种实验装置。它们工作在不同的能量范围，覆盖不同的尺寸规模，并且可以使用各种对比机制。例如，对亚毫米分辨率的大样品进行成像的医疗和工业CT系统[4]，在毫米到厘米的视场（field of view, FOV）上提供亚微米分辨率的微型CT系统[5]，和对于数十微米大小的样品适用的、空间分辨率进一步降低到几十纳米的纳米CT系统[6]。虽然这些技术都源于同一原理[7]，但它们在实践中涉及不同程度的工程挑战。对于需要更高空间分辨率的高分辨率X射线显微镜[8]更是如此，因为它需要复杂的装置，这涉及复杂的组件，包括精密平台和精细的X射线[9]。先进的X射线源和nanoTXM系统的结合增加了系统复杂性，但它们已成功应用于世界各地许多同步加速器X射线设备，并用于许多研究领域，如地球科学[10]、生物科学[11]、能源材料[12]、工业催化[13]和高压科学（参见第4节中的例子）。同步加速器设备在一个较宽的能量范围内提供高亮度和可调谐的X射线，这有助于更先进的X射线成像实验，后者通过检测样品的X射线吸收光谱来提供时间分辨率和化学灵敏度[14]。

### 2.1. NanoTXM 的光束配置

典型的基于同步加速器的nanoTXM系统，如位于SLAC国家加速器实验室斯坦福同步辐射光源（Stanford

synchrotron radiation lightsource, SSRL）的6-2c光束线的nanoTXM系统的示意图如图1（a）所示[15]。其中，来自超导摆动器的X射线通过一组反射镜后聚焦成几百微米大的光斑，作为nanoTXM系统的光源。一窄束X射线通过单色器被挑出，为下游光学器件提供准单色照明。镜面反馈系统可监视微米级光束的移动并实时调整环形镜的间距以稳定光束。nanoTXM系统设计用于5~14 keV的能量范围，并可利用毛细管聚光器将光束聚焦到约15  $\mu\text{m}$ 大小的光斑。为了给FOV（约30  $\mu\text{m}$ ）提供更均匀的照明，聚光器可以在垂直于光束的平面中机械摇动。菲涅耳波带板用于实现大约50倍的放大率（取决于入射X射线的能量配置），在使用位于闪烁晶体光路下游的光学物镜后，放大率能进一步提高10~20倍。与闪烁晶体结合的电荷耦合器件（charge-coupled device, CCD）用于收集投影图像。通过校准模式能确认该系统的空间分辨率约为30 nm（图1）。样品台提供6个独立运动方式，包括上下移动、3D（ $x, y, z$ ）平移、旋转（ $\theta$ ）和二维（2D）（ $x, z$ ）平移。顶部的2D平移台用于将样品带到旋转中心，以确保样品在旋转时保持在视场范围内。旋转台有助于在不同视角下采集样品的投影图像，然后将其重建为表示样品3D结构的3D矩阵。

### 2.2. 高压 nanoTXM 的要求

尽管紧凑型DAC的设计已经投入了大量精力，但在实验装置中仍然需要足够的工作距离来容纳DAC结构。菲涅耳波带片的焦距是X射线能量的函数。较高的X射线能量意味着较长的焦距，因此能带来较长的工作距离。考虑到穿透能力和工作距离的要求，在高压下只有硬X射线能穿透样品。某些不含重元素或不具有合适吸收边缘元素的研究体系可能导致较差的X射线吸收对比度，这限制了传统明场成像的使用。DAC还会导致可视角度的缺失，因为部分X射线会被DAC机械支撑柱所阻挡。这些客观存在的困难使实验以及随后的数据分析变得复杂。在这里，我们将介绍一些用于解决上述困难的最新技术进展；第4节提供了更详细的、针对具体科学研究案例的讨论。

### 2.3. NanoTXM 的数据获取和分析

在nanoTXM数据采集期间，需要不含样品的透射图像作为参考图像，并通过应用比尔-朗伯定律去除平场背景。通常在角度扫描之前和之后获取参考图像。有时需要更频繁地收集参考图像以解决由于系统的不稳定

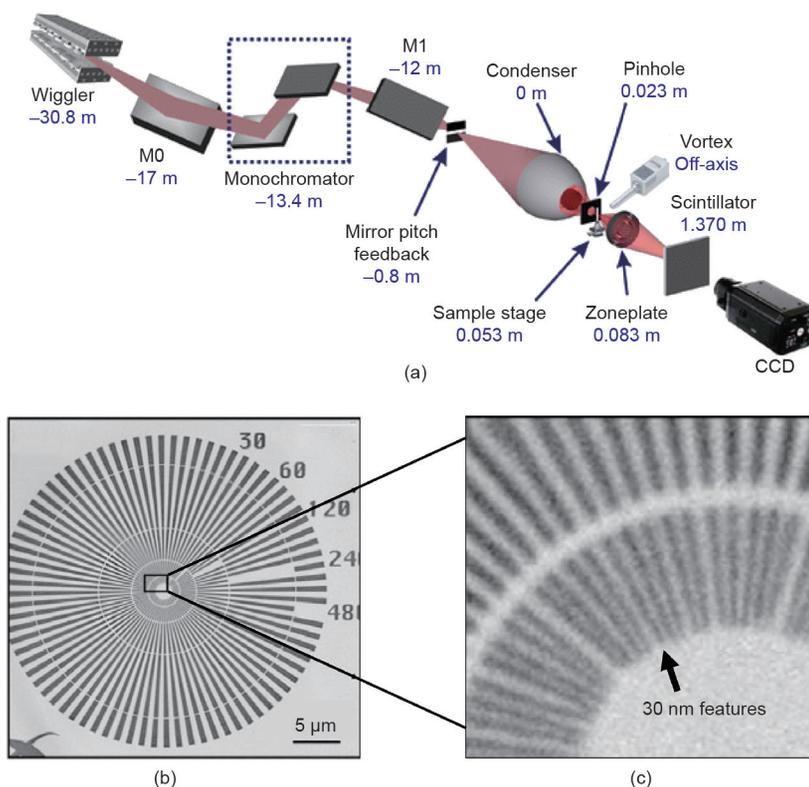


图1. (a) 安装在SSRL的6-2C线站上的TXM实验装置的示意性; (b)、(c) 分辨率测试目标的透射图像。M: 镜子 [(a) Reproduced from Ref. [15] with permission of Springer-Verlag, © 2012; (b, c) reproduced from Ref. [16] with permission of Microscopy Society of America, © 2010]。

性导致的各种背景变化。单个视角下可以拍摄多张图像，这取决于实验的设计参数，特别是图像对比度和信噪比。数据采集的宏定义需要考虑上述参数和其他实际操作中的限制，如特定实验的可用线站机时。一个典型的用于断层扫描的宏包含数千个电机动作和数百个图像采集命令。用于执行光谱断层扫描的宏指令更复杂，其命令行的数量可能增加几个数量级。实际上，这些实验的数据不可能手动收集。我们已经开发了软件工具来构建宏，用于满足用户设计的各类实验需求。这些用于控制高级成像系统的工具可以在SSRL开发的软件包TXM-Wizard中免费获得[17]。

上述宏自动执行复杂实验并生成大量图像数据。当全速运行时，一周内可以生成超过1 TB的原始数据。数据处理过程会生成更多文件，从而导致数据管理面临更大的挑战。除了数据量的挑战之外，nanoTXM数据本身也含有丰富且复杂的信息。接下来，我们将讨论高压nanoTXM数据分析中需要考虑的一些问题。

### 2.3.1. 电机抖动校正

在断层摄影数据采集期间，样品沿垂直于入射X射线束的轴旋转。在理想的装置中，旋转轴能投影到探测器

的中心，然而实际情况通常并非如此。在断层摄影重建之前，找到投影图像的旋转中心是非常重要的。有许多方法可以确定和校正静态偏移和图像旋转偏移[18–20]。对nanoTXM而言，投影图像的对准更具挑战性。当尝试以纳米级分辨率成像时，成像系统中的机械缺陷变得十分明显，这就导致投影图像的随机抖动。需要对图像抖动进行适当的补偿校正，以防止在重建的3D结构中引入伪像，而伪像将显著降低重建的图像质量。传统上，需要对投影图像进行手动对准以准备用于断层摄影重建的数据集，然而，这种对准方式精度有限并且效率低。

基于“层析成像一致性”的概念[21,22]，我们开发了一种替代方法，以自动方式进行投影图像对齐[23]。在该方法中，我们记录了实验测量的投影图像和通过数字化投影3D矩阵重建的图像。按照一定顺序依次执行几个图像配准算法。在没有人为干预的情况下，重建的图像质量得到显著提高。该方法易于应用于高压科学，尤其适用于和能量扫描相关的光谱断层扫描。

### 2.3.2. 角度缺失

对于断层扫描，样品成像的角度越多（完全采样的角度为 $180^\circ$ ），获得的信息越完整。DAC内的金刚石

相向挤压，其支撑柱必须足够牢固以支撑结构。这些柱子会阻挡X射线并阻碍在一定角度范围内的成像（图2）。高压成像研究时，X射线和双柱全景DAC [2]的压缩轴垂直，其可视角度约为 $135^\circ$ ，剩下约 $45^\circ$ 不能进行成像。四柱交叉DAC [24]的设计具有更宽的射线通道，使用较薄的支撑柱时能实现高达 $152^\circ$ 的可视角度，同时仍能保持足够的支撑强度以实现高压。交叉DAC设计的另一个优点是缺失角度被分成相隔 $90^\circ$ 的两部分，使得由缺失角度引起的伪像不那么严重。由于当前DAC装置无法实现 $180^\circ$ 的可视角度，因此直接基于不完整采样角度的重建会导致体积或形状的不确定性。为了克服这个问题，我们开发并应用了迭代重建算法——代数重建技术（the algebraic reconstruction technique, ART），用于减少由于不完整的数据集而导致的伪像以及改善3D断层摄影数据的质量[25]。

### 2.3.3. 成像数据的量化

上述努力已经显著改善重建3D结构的质量，这对于成像数据量化的准确性和保真度的优化是至关重要的。例如，作为压力的函数，体积的量化可以用于确定无定形或弱结晶样品的状态方程，并且能用于评估材料中不同相的体积分数，它们的微观空间分布以及它们的相边界对于理解压力诱导的相变和演变非常有价值（参见第4节的例子）。这些详细分析的质量依赖于重建的3D体积的准确性，体积也是对数据进行更全面解释的起点。对成像数据量化的更详细讨论见文献[6]。

### 2.3.4. 光谱层析成像中的数据挖掘

NanoTXM系统与同步加速器X射线设备的结合



图2. (a) 双柱全景DAC; (b) 四柱交叉DAC。X射线束垂直于径向的压缩轴方向。

提供了实验室X射线源所不能提供的机遇。使用同步加速器光源的主要优点之一是能够提供不同的光谱来分析样品的相。与标准体X射线光谱技术相比，nanoTXM系统中区域检测器的使用将数据速率提高了近6个数量级。在数据精简之后，每个单位体积（约 $30\text{ nm} \times 30\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ ）与一条特定的X射线吸收光谱相对应。正如上文和其他文献[17]所述，数据精简处理不再是实验的瓶颈，这多亏了我们的技术发展。然而，从数据中提取具有重要科学意义的信息仍然不是一个简单的过程。

当对体系积累了足够多的背景知识时，我们可以使用有导师机器学习方法来解释数据。例如，如果我们知道母相和新相的光谱，我们可以通过量化光谱中的相似性来确定这些相的空间分布。这种指导方法既有效又高效，并已成功应用于高压研究[24]。然而，监督方法的主要限制是过于依赖对系统的先验知识。在更复杂的系统中，体系的整体表现通常会被次要的相严重影响。这些次要相的含量很少，空间分布也很稀疏。它们通常也是未知的，这意味着它们无法在背景知识中检索到。识别和研究这些次要相具有重要意义。我们使用了无监督机器学习方法如无监督聚类方法来搜索大数据中的隐藏信息[26,27]。该方法可以促进对材料中压力诱导相变成核点的识别和可视化。成核点可以帮助捕获亚稳态的中间相，这对于理解转换途径可能是至关重要的。

### 2.3.5. 数据可视化

虽然成像数据的量化通常是最终目标，但是对数据快速、准确的可视化是非常值得做的，因为它提供了一种“眼见为实”的方式来研究、理解和解释实验结果。对数据量庞大且结构复杂的X射线断层扫描数据的可视化需要先进的工具。有许多优秀的可视化模块可用，这取决于具体应用场景。包括但不限于：①通过不同方向和深度的虚拟切片；②使用颜色编码对用户定义的颜色图进行体积渲染；③二维等值线或三维等值面的提取和可视化；④三维矢量地图的可视化。这些功能已经独立开发，并且可以在许多成熟的软件包中使用。

用于层析成像数据可视化的最流行的开源软件平台可能是ImageJ，它允许个人贡献各种插件，并具有很多有用的库。用户所需的大多数功能可以在ImageJ平台中找到，可以直接使用或进行修改/扩展。另一方面，商业软件包包括Avizo<sup>®</sup>、Amira<sup>®</sup>（Field Electron and Ion Company，美国）和Dragonfly（Object Research Systems

Inc.，加拿大），它们都非常强大且易于掌握。它们为数据准备、可视化、量化和建模提供了一套有用的工具。值得一提的是，一些商业软件针对不同应用领域提供不同的版本。例如，Amira®非常注重生命科学，而Avizo®则专注于材料科学、自然科学和工业检测。

### 3. 高压 nanoTXM 实验的样品准备

对于高压 nanoTXM 实验，样品制备至关重要。需要考虑的主要因素包括样品大小、几何形状和表面平滑度等。理想情况下，样品大小应完美适合视场，以便单次投影可以覆盖整个样品。视场尺寸通常在 25~35  $\mu\text{m}$  之间，具体取决于入射 X 射线束的能量、探测器尺寸和 2D 投影图像中每个像素的空间分辨率。当样品大小超过视场时，必须收集两个或更多投影，然后将它们拼接在一起，从而以给定角度对整个样品成像。拼接过程会对体积的确定引入额外的不确定性。样品形状也会影响体积测定的准确性。样品边缘如果是规则形状则 2D 投影图像将更容易识别，如球体、立方体或圆柱体。同样，样品表面越光滑，3D 体积渲染就越准确。这三个考虑因素可以通过使用聚焦离子束（focused ion beam, FIB）对样品进行微加工来解决[28,29]。样品的表面可通过清洁横截面得以改善。为了加速 FIB 的研磨，可以首先使用非常细的研磨剂将样品两面同时打磨至 10~20  $\mu\text{m}$  的目标厚度（图3）。

对于 nanoTXM 测量中的数据采集，必须考虑 X 射线的吸收对比度。为了最大化吸收对比度，可用将入射 X 射线束的能量设定在样品中元素的吸收边缘之上，如铁为 7.08 keV，锆为 11.12 keV [28]。通常，要想成功地绘制体积，需要 10%~40% 的 X 射线透射过样品。然而，如

果样品仅由低 Z 元素（如玻璃碳）组成，则对比度可能太低而不能完成 2D 投影图像中边界的确定。通过扩大样品尺寸可以在一定程度上改善 X 射线吸收对比度。但是必须相应地增加视场，以便在单次投影中捕获完整的样品，这将导致空间分辨率上的降低。另一种方法是用重元素涂覆样品以增强吸收对比度。在实践中，可以使用 FIB 将薄的铂（Pt）层（约 1  $\mu\text{m}$ ）沉积到样品的表面，这使得在 7 keV 下吸收对比度增加约 70%（图3）。对样品完整地覆盖可能是一个难题，而且必须注意涂层是否会影响样品的变形。

对于使用全景或交叉 DAC 的高压实验，需要将样品、压力校准物（如红宝石球）、压力传递介质一起装入对 X 射线透明的垫片[如铍（Be）垫片]钻出的样品室中，因为如前所述，入射的 X 射线通过 DAC 中的开口，沿径向方向打到样品上（图4）。直径小于 1  $\mu\text{m}$  的金球通常可以放在样品旁边并用作标记以帮助 2D 图像的对准。样品和压力传递介质之间的密度差对于 nanoTXM 测量的成功至关重要。硅油或轻质矿物油通常用作压力传递介质以实现相对高的密度差。在 Be 垫片中内嵌立方氮化硼（cubic boron nitride, cBN）有助于保持样品室的相对厚度（例如，在 20 GPa 时相对厚度大于 30  $\mu\text{m}$ ），这对于目标压力超过 100 GPa 的超高压 X 射线成像测量是必不可少的。

## 4. 应用和示例

### 4.1. 状态方程

原位高压 nanoTXM 的应用之一是确定状态方程（equations of state, EOS），这一技术对于无定形或结晶不良的材料特别有用。由于非晶相和液相缺乏长程有

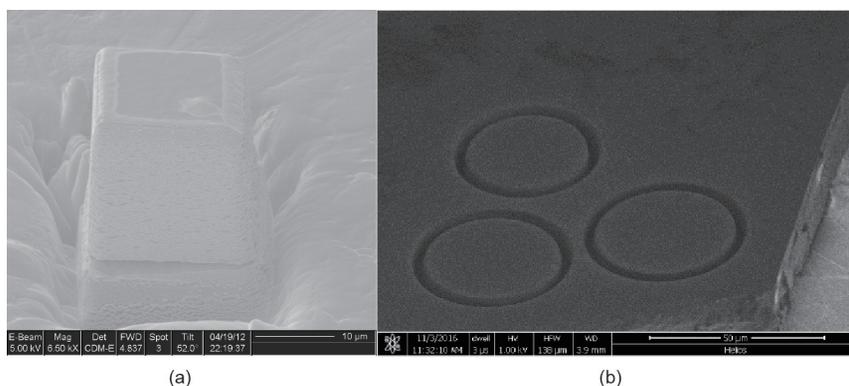


图3. 石英玻璃样品的扫描电子显微镜（scanning electron microscope, SEM）影像。（a）约 15  $\mu\text{m}$  × 15  $\mu\text{m}$  × 15  $\mu\text{m}$  立方体的制造；然后使用 FIB 对立方体样品涂覆约 1.5  $\mu\text{m}$  厚的 Pt 层。（b）在将二氧化硅层双重抛光至约 16  $\mu\text{m}$  厚之后，将其制成直径为 36  $\mu\text{m}$  的圆柱形。

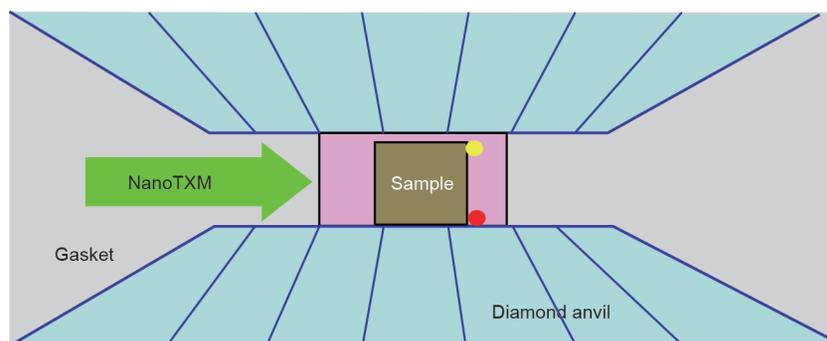


图4. 对X射线透明的垫片中样品腔的示意图。样品（30  $\mu\text{m}$ 立方体）被传压介质（粉色）包裹。红宝石球（红）和金球（黄）分别是压力校准物和对准标定物。

序性，其X射线衍射（X-ray diffraction, XRD）图谱解释起来特别困难，宽衍射最大值的位置不能直接与宏观密度对应。此前科研人员探索和研究过能在高压下对样品直接测量体积变化的成像技术。基于具有微米级分辨率的X射线断层摄影术，Liu等[30]开发了一种通过在不同压力下重建线性吸收系数来直接测量密度的方法，并将其应用于高压下无定形硒（Se）的研究。对于一个典型DAC样品，其尺寸约为 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ ， $1\ \mu\text{m}$ 的空间分辨率带来的体积不确定性在1%水平，比结晶材料的XRD不确定性低一个数量级。而在较高的压力（ $>10\text{GPa}$ ）下，当样品厚度急剧减小到几十微米或更小时，微米级分辨率断层扫描不能为体积测量提供足够精度。NanoTXM具有几十纳米的空间分辨率，能够以晶体XRD的精度进行体积测量。因此，nanoTXM为高压研究开辟了振奋人心的新机遇。

作为确定nanoTXM用于EOS测定效用的基准，DAC中晶体锡（Sn）样品体积随压力的变化通过nanoTXM和XRD确定出，两者具有相同的结果并具有相当的误差[25]。接下来我们将更详细地讨论一些实例，这些实例证明了nanoTXM的潜力及其在各种无定形和弱结晶相中的应用。

#### 4.1.1.1. g-GeO<sub>2</sub>

作为一种典型的网络状氧化物玻璃，氧化锆（g-GeO<sub>2</sub>）的结构由共顶角的GeO<sub>4</sub>四面体组成。了解氧化锆的结构、物理和化学性质，特别是先前观察到的压力诱导的非晶-非晶转变（amorphous-amorphous transition, AAT），对改善对玻璃的理解、探索无定形材料中的多晶态以及推进材料设计具有重要意义。尽管科研人员做了大量的实验和理论研究来理解AAT的性质，但最近邻距离和平均协调数限制了我们对结构信息获取的能力。关键的宏观物理量如密度的确定是困难的，部分

原因在于技术挑战，而这些宏观物理量对于描述EOS和理解致密化过程至关重要。

g-GeO<sub>2</sub>是理想的高压nanoTXM测量样品，因为Ge的K<sub>β1</sub>吸收边能够最大化X射线吸收对比度[28]。实验中使用FIB将g-GeO<sub>2</sub>板切割成尺寸为 $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ 的立方体，并且对立方体的6个面进行精细抛光以获得良好的表面质量。使用对X射线透明的Be垫片和其中的cBN垫片将高压下的样品固定在交叉DAC的样品腔内。40 GPa内g-GeO<sub>2</sub>的压力-体积关系显示其密度呈连续性增加，表明其结构转变是一个渐进的过程。在10~13 GPa氧化锆出现压缩性质的转变，在此压力范围两侧显示出不同的压缩性。四面体配位g-GeO<sub>2</sub>的EOS适合0~10 GPa压力范围，在高于13 GPa的压力，该系统处于另一个状态，对应新的弹性性质（图5）。本研究中最高压力高达40 GPa，即使在这个压力下g-GeO<sub>2</sub>也可能是不完全六配位的。这是使用nanoTXM对无定形系统直接进行体积测量的首个示例，也可以说是对密度的测量，后者是致密固体样品的原位测量中压力的函数。

#### 4.1.2. 块体金属玻璃

块状金属玻璃（bulk metallic glass, BMG）是由金属元素组成的非晶态合金，由于其优异的力学性能，如高强度、断裂韧性、硬度、耐磨性和弹性极限而被广泛研究。这些特征可能部分归因于它们独特的原子填充方式、无方向性的金属键以及晶体合金中不存在明确的位错缺陷。研发具有良好玻璃形成能力的BMG材料是该研究界的主要推动力，一般性规则有助于理解控制BMG材料的因素，这对于设计性能更好的BMG是至关重要的。

密度作为一种基本的材料特性，由原子间距离和微量成分的堆积方式控制。一般认为各向同性且无序的

BMG具有非常高效且致密的原子堆积，并且预期它们的体积与平均原子间距离的三次方成比例。正如Ehrens-fest关系所定义，以及在许多实验中观察到的，平均原子间距离与主衍射峰 ( $q_1$ ) 的位置成反比，这为在原子层面直接测量BMG的结构提供方法。因此，BMG的密度应该和 $q_1$ 位置的三次幂成正比。

然而，结合nanoTXM与XRD，我们发现所有我们研究的BMG材料的密度正比于其主要衍射峰位置的2.5次幂，而不是预期的三次幂（图6）。这个2.5次幂律不仅适用于具有不同成分的BMG [29]，而且适用于经历了压力诱导的一阶多态相变的BMG [31]，这表明它是

定义BMG结构的基本规律和BMG材料的一般性质[32]。

#### 4.1.3. 玻璃态碳

上述实例演示了高压nanoTXM探测含有重元素的无定形系统时，或元素的吸收边缘处于特定同步加速器光束线的工作能量范围时的用法。对于X射线弱吸收的系统（主要由低Z元素组成），我们开发了一种利用负吸收对比度的成像方法。例如，碳构成的各种稳定和亚稳态的晶体和无定形相具有优异的物理和化学性质。新碳相的合成和研究长期以来十分活跃。通过在室温下压缩玻璃碳至超过40 GPa，形成之前报道过的一种碳同素异

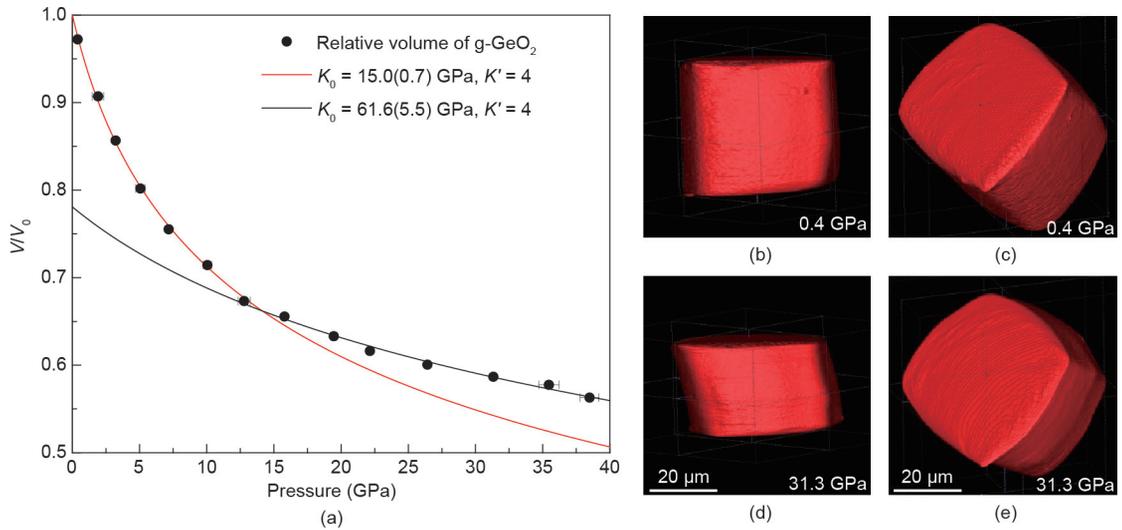


图5. (a) 室温下氧化锆玻璃的归一化体积 ( $V/V_0$ ) 和压力的关系。红色实线为状态方程，另一条 $P-V$ 曲线（黑色线）覆盖本研究的高压下的点。相对体积变化的误差低于1%。(b)~(e) 显示两个压力的氧化锆样品的3D渲染图。(b)、(d) 中视角几乎平行于金刚石底面。(c)、(e) 中视角可以显示样品更多的顶部 (Reproduced from Ref. [28] with permission of AIP Publishing, © 2013)。

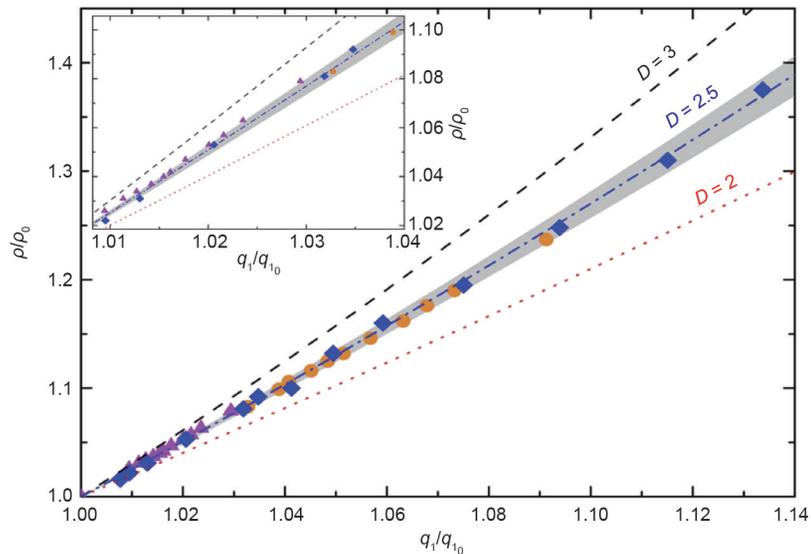


图6. La<sub>0.2</sub>Al<sub>14</sub>Cu<sub>11.7</sub>Ag<sub>2.3</sub>Ni<sub>3</sub>Co<sub>5</sub>金属玻璃的归一化密度 ( $\rho/\rho_0$ ) 与主衍射峰 ( $q_1$ ) 位置之间的2.5次幂关系。

形体，我们称之为“非晶金刚石”[33]。通过X射线拉曼散射和XRD探测，这种完全 $sp^3$ 键合的无定形结构具有与金刚石相当的优异硬度，这一研究开辟了超硬无定形固体材料的新可能。

为了更好地理解玻璃态碳-非晶金刚石的转变，我们对其微观结构特征和宏观属性（如密度）之间进行了相关性研究。测量玻璃态碳的密度和压力的关系是很大的技术挑战，因为碳总体上对X射线是透明的。为了克服这一难题，我们在玻璃态碳球上涂上一层X射线吸收材料（在本例中是厚度约为 $1\ \mu\text{m}$ 的Pt涂层），以产生足够的X射线吸收对比度，然后对Pt涂层与玻璃态碳样品的边界成像。由Pt层包围的“中空”空间即为玻璃态碳的体积（图7）。我们在不同压力下对玻璃态碳进行nanoTXM测量，包括高达40 GPa以上的加压及降压过程。玻璃态碳-非晶金刚石转变的状态方程为我们提供了对玻璃结构建模的关键约束，同时能帮助我们理解这种无序材料系统的微观特性和宏观行为之间的关系。

#### 4.1.4. g-SiO<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub>是另一种低Z材料，它是类地行星内固体和（或）熔融硅酸盐相的主要成分，同时也是一种重要的工艺材料。硅酸盐熔体在现今地幔动力学和早期地球的地幔地核的分化中起着关键作用。二氧化硅和硅酸盐玻璃已被用作理解硅酸盐熔体在高温高压下表现的类似物，因为它们具有相似的微观和宏观特性[34–36]。二

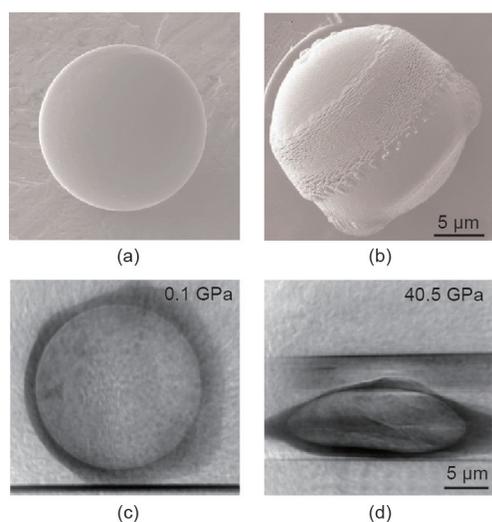


图7. (a) 和 (b) 分别是玻璃碳球在涂Pt涂层前后的SEM影像，Pt涂层可提供强吸收对比度。(c) 和 (d) 分别是涂了Pt涂层的玻璃碳样品在DAC中压缩时的nanoTXM射线照片，(d) 中能看出金刚石对顶砧在相互靠近。

氧化硅玻璃已经在各种模拟和实验方法中广泛研究过，包括XRD、X射线拉曼散射、布里渊光散射（Brillouin light scattering, BLS）、红外吸收、光学显微镜和X射线吸收等[37–44]。据报道，DAC实验中使用X射线吸收和BLS测量得到的密度之间存在很大差异，这表明高压BLS测量的玄武岩和硅酸盐玻璃的密度可能被低估了[36,45]。我们注意到，鉴于BLS使用的是非松弛的声波速度，仅有弹性对压缩性的贡献被考虑到，而配置的贡献没被考虑[36,46]。另一方面，假设金刚石砧的局部变形可以忽略不计，并且在高压下砧顶面的质量吸收系数是恒定的，那么X射线吸收技术是基于X射线在传播路径上的衰减[40]。

由于nanoTXM允许在没有上述假设和限制的情况下直接对样品在高压下的体积进行测量，因此它是测量二氧化硅玻璃体积（以及密度）随压力变化的理想方法。我们使用nanoTXM结合交叉DAC研究了室温下石英玻璃的状态方程。二氧化硅玻璃的密度在加压时单调递增，密度和压力的相关性在20~30 GPa时显著降低（图8）。压缩性的变化可能与压力引起的从四面体配位到八面体配位的结构变化有关。与顽火辉石玻璃的文献结果[36]比较显示，二氧化硅玻璃由于其在10~30 GPa的较高可压缩性而在35~40 GPa以上变得更致密。这些结果表明，掺入硅酸盐熔体中的金属阳离子的类型和数量会影响早期地球深部岩浆洋的演化。

需要重申的是这种负吸收对比成像方法有其局限性。它只能应用于可以保持单一固体相的样品。额外的涂覆步骤还会引入复杂度和实验不确定性。加压时必须保持样品和涂层的完整性，以便能够准确地为它们的界面成像。为了对大量的由低Z元素组成的材料进行更直接的3D成像，必须探索其他成像方法，我们将在第5节中对此展开讨论。

## 4.2. 光谱成像

来自同步加速器的入射X射线其能量的可调性使得定量地原位观察材料的化学组成和价态成为可能。通过在不同压力下执行X射线吸收近边光谱（X-ray absorption near-edge spectroscopy, XANES）3D断层摄影分析，能够实时地以30 nm的空间分辨率定量分析化学组成和元素分布信息。这为原位操作中理解压力诱导的相生长、相边界转变、区域的形成及电荷转移动力学的机制提供了难得的机会。

这项技术的首个应用是在高压下成功地观察BiNiO<sub>3</sub>

粉末样品中的相变[24]。BiNiO<sub>3</sub>经历了压力诱导的渐变相变，这与铋(Bi)离子和镍(Ni)离子之间的电荷转移相关。使用原位三维光谱断层扫描观察Ni在不同压

力下的吸收边缘，使得颗粒边界的消失及加压时相转变的可视化成为可能，从中我们可以研究相变机制和边界动力学(图9)。这种强大的五维(x, y, z, 能量和压力)

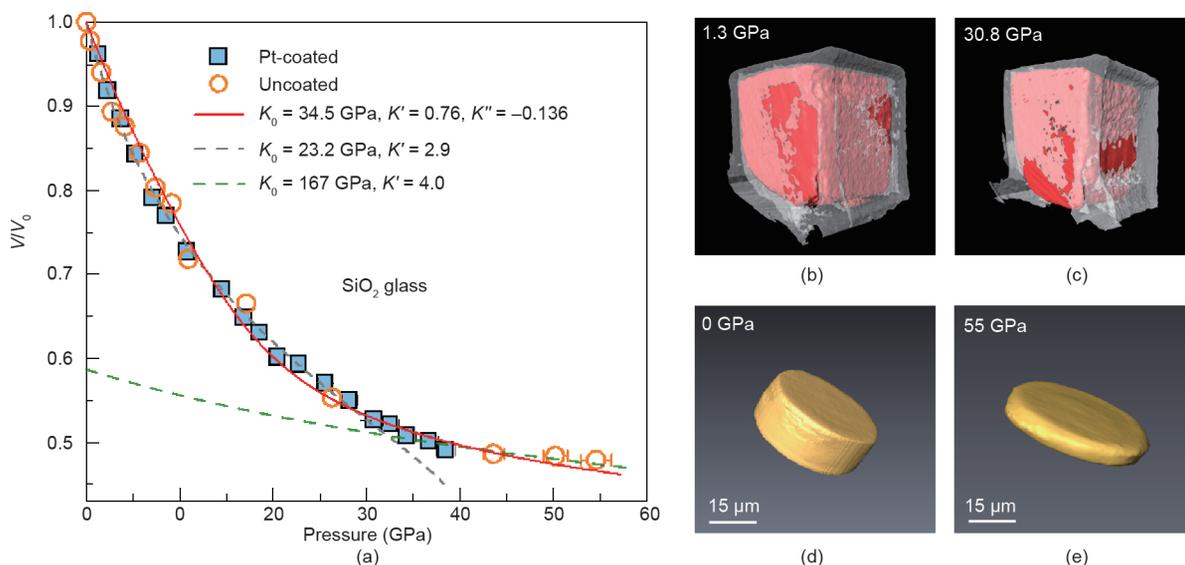


图8。(a) 室温下石英玻璃的标准化体积随压力的变化。实心 and 空心符号分别代表有Pt涂层和无涂层样品的nanoTXM测量值；实曲线为适合0~55 GPa的整个压力范围的四阶Birch-Murnaghan状态方程；虚线灰色曲线是0~30 GPa的三阶BM状态方程；虚线绿色曲线是适合35 GPa和55 GPa的二阶BM状态方程。相对体积变化的误差低于1%，小于符号的大小。(b)、(c) 为图4中的有Pt涂层SiO<sub>2</sub>立方体在高压nanoTXM实验中的代表性3D效果图。Pt涂层为灰色，“空心”的SiO<sub>2</sub>立方体的体积显示为红色。从1.3 GPa到30.8 GPa体积减少为原来的一半。(d)、(e) 为图4中所示的SiO<sub>2</sub>圆柱体在高压nanoTXM实验中的代表性3D渲染图。

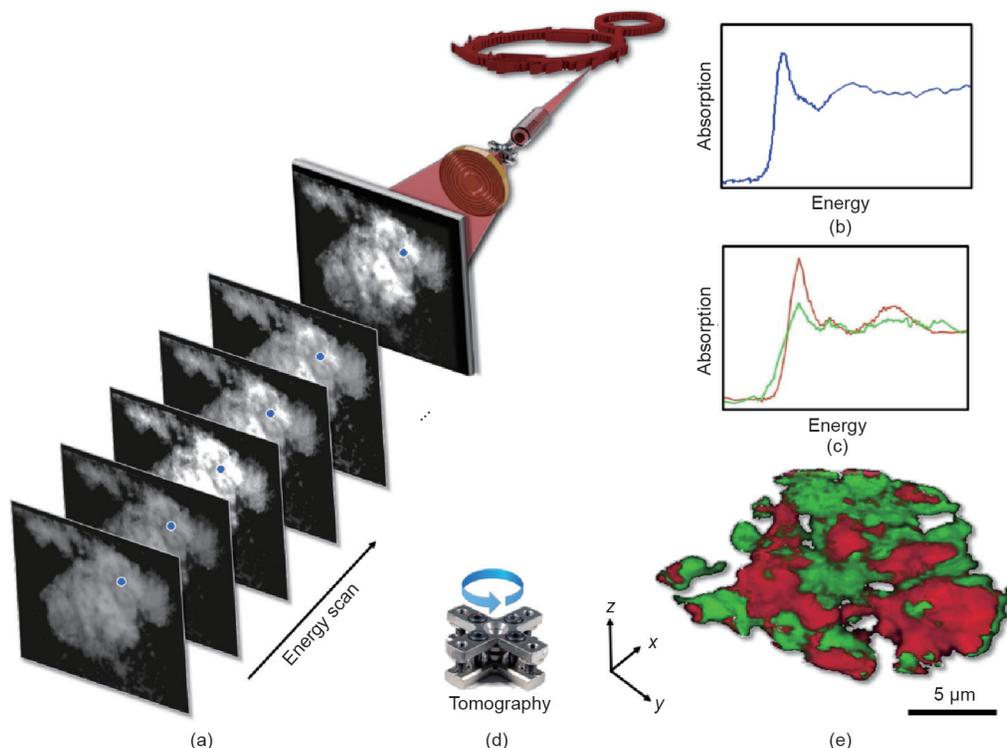


图9. 高压下基于同步加速器的光谱显微镜示意图。(a) 实验配置和数据结构的示意图。使用2D区域探测器获取一系列透射图像，它们是穿过的X射线能量的函数。(b) 为(a)图中突出显示的蓝色像素相关的局部XANES光谱的提取。使用已知标准(c)来拟合(b)中提取的XANES光谱以测量局部氧化态。(d) 断层扫描，其中DAC沿着垂直于X射线的轴旋转。(e) 将2D光谱显微镜与断层扫描相结合，可以得到样品中的3D相分离。可以监测当外部压力调整时的相分离；揭示材料中压力驱动相变的成核和发展[24]。

成像方法可广泛应用于经历了压力诱导的化学或物理变化的系统，这些过程涉及氧化态变化、电荷转移和自旋跃迁等。详细的定量分析有助于理解这些转变过程的机制，这些过程对结构、光学、电子和磁性转变有重要意义。

我们目前正在改进高压光谱nanoTXM功能，以使XANES 3D纳米成像具有更高的能量分辨率和更快的数据收集速度（每个断层扫描3~5 min）。这些改进将允许更高质量的3D XANES测量用于相变动力学研究，具体包括复杂体系中的强缠绕晶格的相互作用、电荷及自旋自由度相互作用相关。我们还将注意力投向单晶样品，目标是对其实现更精确的定量测量和分析。

## 5. 前景

依靠现有的技术水平，高压nanoTXM仍然可以用于更多材料系统的研究。该技术的进化意味着该领域更光明的研究前景。下面，我们将展示一些目前正在探索的且激动人心的研究方向。

### 5.1. 高温高压结合

所有先前和当前进行的高压nanoTXM实验一直是在室温下进行的。通过改变温度，可以将nanoTXM能力扩展到更宽的温压范围。与高压设备相结合的电阻和激光加热技术已广泛应用于光学和物质迁移测量以及XRD和光谱学研究中。为了实现高压/高温nanoTXM，以前的经验，特别是与高压高温XRD有关的经验，将指导我们的实验设计，并且nanoTXM可以使用类似几何结构的装置（图10）。通过适当选择垫片材料和电阻加热器，用于nanoTXM测量的交叉DAC可用于获得高达1000 K的温度。为了达到更高的温度，一种可行的解

决方案是使用单面光纤激光器对高压nanoTXM的DAC加热。

### 5.2. 相位对比成像

为了克服负吸收对比度的明场成像所带来的限制，以及为了能够直接可视化硬X射线下由低Z元素组成的系统，现在研发出了一种先进的、用于高压样品的基于传播的相位对比成像方法（图11）。将感兴趣的高压样品放置在对焦平面波带板（zone-plate, ZP）之外，并记录一组散焦图像。X射线从样品位置到ZP焦平面的自由空间传播形成菲涅耳衍射图案，其中包含由样品诱导的相位畸变信息。基于相位对比的nanoTXM系统具有一套用于定量检索相信息的高级相位检索算法。虽然我们一直在设计具有尽可能大的可探测角度的DAC，但现在仍然无法实现完整角度的（ $180^\circ$ ）探测，因此必须采用能够处理不完整3D数据集的迭代方法[25]。为了减少高压下来自样品所处环境的噪声，特别是来自垫片的干扰，还需要寻找优化的DAC-X射线传播方向和垫片材料以实现最好的成像性能。

### 5.3. 相干衍射成像

相干XRD成像（coherent XRD imaging, CDI）是一种无透镜成像技术，已应用于纳米晶和具有纳米级空间分辨率的非晶样品的成像[47]。理论上，该技术的空间分辨率仅受X射线波长的限制。然而，包括样品的衍射功率和检测器的动态范围在内的其他因素在实践中会导致额外的约束。CDI有许多不同的变体，每种变体都有特定的利弊和应用范围[48]。布拉格CDI的分辨率约为10 nm，已应用于同步加速器源中用来探测在DAC中金（Au）纳米颗粒中加压时的应变分布，该研究的目的是高压下材料形态的改变和内部应变[49]。由于相干长度

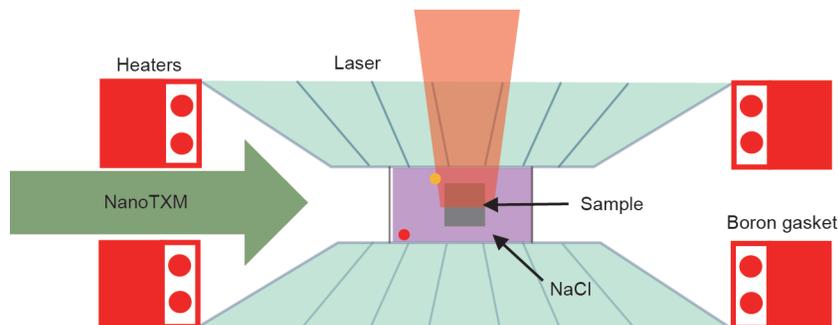


图10. NanoTXM装置添加电阻加热或单向激光加热功能的示意图。

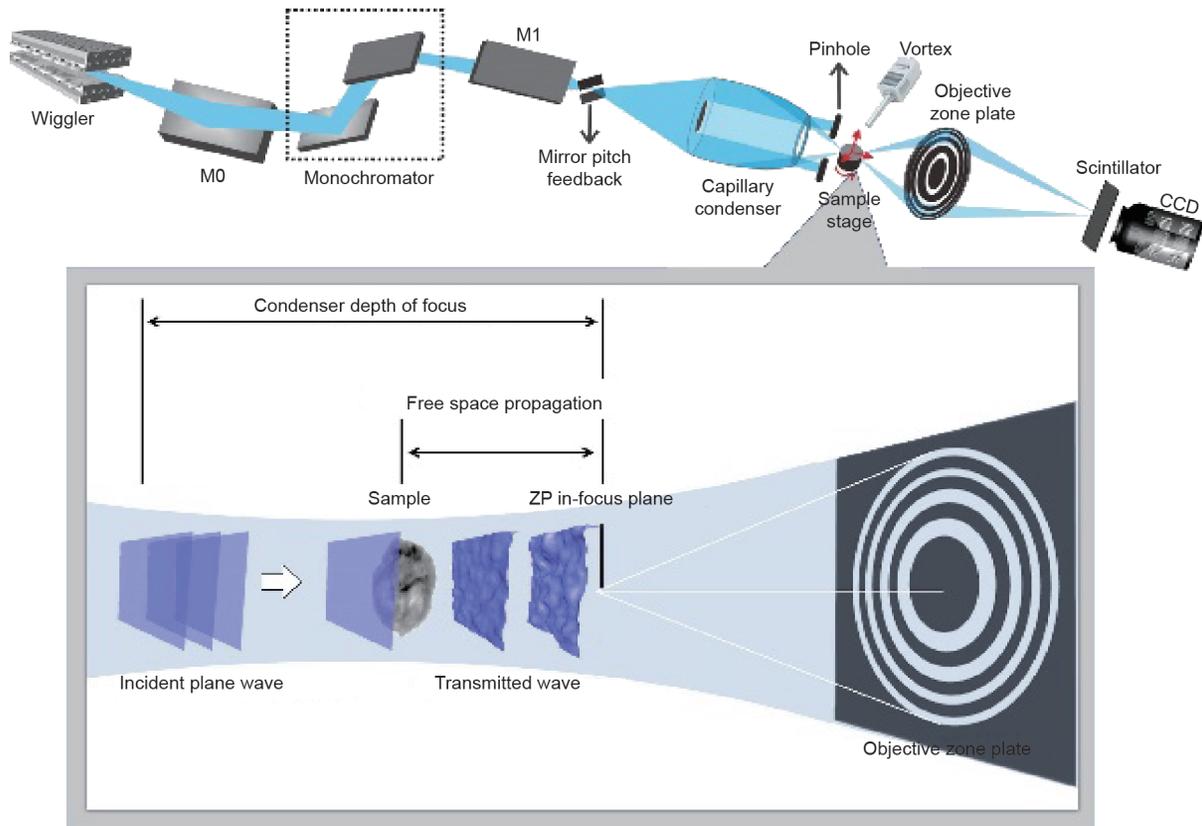


图11. 用于在SSRL的6-2c线站使用的nanoTXM系统的X射线相位对比成像系统示意图。

的限制，传统CDI在第三代同步加速器源中的应用时样品大小十分受限。X射线叠层成像的发展代表了一个激动人心的新方向，因为这种方法允许在不牺牲空间分辨率的前提下，测量更大的样品。预计下一代X射线设备，如衍射限制存储环[50]和无X射线电子激光器[51]的持续发展将进一步推动高压下CDI成像领域的进步。这将在极端条件下，以前所未有的空间和时间分辨率对样品进行可视化分析成为可能，并将指导许多科学领域中有价值的见解和新发现。

## Acknowledgements

This work was supported by the Department of Energy (DOE) through the Stanford Institute for Materials & Energy Sciences (DE-AC02-76SF00515).

## Compliance with ethics guidelines

Wendy L. Mao, Yu Lin, Yijin Liu, and Jin Liu declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## References

- [1] Dubrovinsky L, Dubrovinskaja N, Bykova E, Bykov M, Prakapenka V, Prescher C, et al. The most incompressible metal osmium at static pressures above 750 gigapascals. *Nature* 2015;525(7568):226–9.
- [2] Mao HK, Mao WL. Theory and practice—diamond-anvil cells and probes for high P-T mineral physics studies. In: Price GD, editor. *Treatise on geophysics: mineral physics*. Amsterdam: Elsevier; 2007. p. 231–68.
- [3] Frankel RI. Centennial of Röntgen's discovery of X-rays. *West J Med* 1996;164(6):497–501.
- [4] Du Plessis A, Le Roux SG, Guelpa A. Comparison of medical and industrial X-ray computed tomography for non-destructive testing. *Case Stud Nondestruct Eval* 2016;6:17–25.
- [5] Landis EN, Keane DT. X-ray microtomography. *Mater Charact* 2010;61(12):1305–16.
- [6] Liu Y, Kiss AM, Larsson DH, Yang F, Pianetta P. To get the most out of high resolution X-ray tomography: a review of the post-reconstruction analysis. *Spectrochim Acta B At Spectrosc* 2016;117:29–41.
- [7] Bautz W, Kalender W, Godfrey N. Hounsfield and his effect on radiology. *Radiologie* 2005;45(4):350–5. German.
- [8] Sakdinawat A, Attwood D. Nanoscale X-ray imaging. *Nat Photonics* 2010;4(12):840–8.
- [9] Chang C, Sakdinawat A. Ultra-high aspect ratio high-resolution nanofabrication for hard X-ray diffractive optics. *Nat Commun* 2014;5(1):4243.
- [10] Shi CY, Zhang L, Yang W, Liu Y, Wang J, Meng Y, et al. Formation of an interconnected network of iron melt at Earth's lower mantle conditions. *Nat Geosci* 2013;6(11):971–5.
- [11] Larabell CA, Nugent KA. Imaging cellular architecture with X-rays. *Curr Opin Struct Biol* 2010;20(5):623–31.
- [12] Wei C, Xia S, Huang H, Mao Y, Pianetta P, Liu Y. Mesoscale battery science: the behavior of electrode particles caught on a multispectral X-ray camera. *Acc Chem Res* 2018;51(10):2484–92.
- [13] Andrews JC, Weckhuysen BM. Hard X-ray spectroscopic nano-imaging of hierarchical functional materials at work. *Chem Phys Chem* 2013;14(16):3655–66.
- [14] Meirer F, Cabana J, Liu Y, Mehta A, Andrews JC, Pianetta P. Three-dimensional imaging of chemical phase transformations at the nanoscale with full-field transmission X-ray microscopy. *J Synchrotron Radiat* 2011;18:773–81.
- [15] Liu Y, Meirer F, Wang J, Requena G, Williams P, Nelson J, et al. 3D elemental sensitive imaging using transmission X-ray microscopy. *Anal Bioanal Chem*

- 2012;404(5):1297–301.
- [16] Andrews JC, Almeida E, Van der Meulen MC, Alwood JS, Lee C, Liu Y, et al. Nanoscale X-ray microscopic imaging of mammalian mineralized tissue. *Microsc Microanal* 2010;16(3):327–36.
- [17] Liu Y, Meirer F, Williams PA, Wang J, Andrews JC, Pianetta P. TXM-Wizard: a program for advanced data collection and evaluation in full-field transmission X-ray microscopy. *J Synchrotron Radiat* 2012;19(Pt 2):281–7.
- [18] Gürsoy D, De Carlo F, Xiao X, Jacobsen C. TomoPy: a framework for the analysis of synchrotron tomographic data. *J Synchrotron Radiat* 2014;21:1188–93.
- [19] Yang X, De Carlo F, Phatak C, Gürsoy D. A convolutional neural network approach to calibrating the rotation axis for X-ray computed tomography. *J Synchrotron Radiat* 2017;24:469–75.
- [20] Yang Y, Yang F, Hingerl FF, Xiao X, Liu Y, Wu Z, et al. Registration of the rotation axis in X-ray tomography. *J Synchrotron Radiat* 2015;22(2):452–7.
- [21] Guizar-Sicairos M, Boon JJ, Mader K, Diaz A, Menzel A, Bunk O. Quantitative interior X-ray nanotomography by a hybrid imaging technique. *Optica* 2015;2(3):259–66.
- [22] Gürsoy D, Hong YP, He K, Hujsak K, Yoo S, Chen S, et al. Rapid alignment of nanotomography data using joint iterative reconstruction and reprojection. *Sci Rep* 2017;7(1):11818.
- [23] Yu H, Xia S, Wei C, Mao Y, Larsson D, Xiao X, et al. Automatic projection image registration for nanoscale X-ray tomographic reconstruction. *J Synchrotron Radiat* 2018;25:1819–26.
- [24] Liu Y, Wang J, Azuma M, Mao WL, Yang W. Five-dimensional visualization of phase transition in BiNiO<sub>3</sub> under high pressure. *Appl Phys Lett* 2014;104(4):043108.
- [25] Wang JY, Yang W, Wang S, Xiao X, De Carlo F, Liu Y, et al. High pressure nanotomography using an iterative method. *J Appl Phys* 2012;111(11):112626.
- [26] Duan X, Yang F, Antono E, Yang W, Pianetta P, Ermon S, et al. Unsupervised data mining in nanoscale X-ray spectro-microscopic study of NdFeB magnet. *Sci Rep* 2016;6(1):34406.
- [27] Xu Y, Hu E, Zhang K, Wang X, Borzenets V, Sun Z, et al. In situ visualization of state-of-charge heterogeneity within a LiCoO<sub>2</sub> particle that evolves upon cycling at different rates. *ACS Energy Lett* 2017;2(5):1240–5.
- [28] Lin Y, Zeng Q, Yang W, Mao WL. Pressure-induced densification in GeO<sub>2</sub> glass: a transmission X-ray microscopy study. *Appl Phys Lett* 2013;103(26):261909.
- [29] Zeng Q, Kono Y, Lin Y, Zeng Z, Wang J, Sinogeikin SV, et al. Universal fractional noncubic power law for density of metallic glasses. *Phys Rev Lett* 2014;112(18):185502.
- [30] Liu H, Wang L, Xiao X, De Carlo F, Feng J, Mao HK, et al. Anomalous high-pressure behavior of amorphous selenium from synchrotron X-ray diffraction and microtomography. *Proc Natl Acad Sci USA* 2008;105(36):13229–34.
- [31] Zeng Q, Lin Y, Liu Y, Zeng Z, Shi CY, Zhang B, et al. General 2.5 power law of metallic glasses. *Proc Natl Acad Sci USA* 2016;113(7):1714–8.
- [32] Chen DZ, Shi CY, An Q, Zeng Q, Mao WL, Goddard 3rd WA, et al. Fractal atomic-level percolation in metallic glasses. *Science* 2015;349(6254):1306–10.
- [33] Lin Y, Zhang L, Mao HK, Chow P, Xiao Y, Baldini M, et al. Amorphous diamond: a high-pressure superhard carbon allotrope. *Phys Rev Lett* 2011;107(17):175504.
- [34] Lee SK, Lin JF, Cai YQ, Hiraoka N, Eng PJ, Okuchi T, et al. X-ray Raman scattering study of MgSiO<sub>3</sub> glass at high pressure: implication for triclustered MgSiO<sub>3</sub> melt in Earth's mantle. *Proc Natl Acad Sci USA* 2008;105(23):7925–9.
- [35] Murakami M, Goncharov AF, Hirao N, Masuda R, Mitsui T, Thomas SM, et al. High-pressure radiative conductivity of dense silicate glasses with potential implications for dark magmas. *Nat Commun* 2014;5(1):5428.
- [36] Petitgirard S, Malfait WJ, Sinmyo R, Kuppenko I, Hennem L, Harries D, et al. Fate of MgSiO<sub>3</sub> melts at core-mantle boundary conditions. *Proc Natl Acad Sci USA* 2015;112(46):14186–90.
- [37] Sato T, Funamori N. High-pressure structural transformation of SiO<sub>2</sub> glass up to 100 GPa. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 2010;82(18):184102.
- [38] Wu M, Liang Y, Jiang JZ, Tse JS. Structure and properties of dense silica glass. *Sci Rep* 2012;2(1):398.
- [39] Zha C, Hemley RJ, Mao H, Duffy TS, Meade C. Acoustic velocities and refractive index of SiO<sub>2</sub> glass to 57.5 GPa by Brillouin scattering. *Phys Rev B Condens Matter* 1994;50(18):13105–12.
- [40] Sato T, Funamori N. Sixfold-coordinated amorphous polymorph of SiO<sub>2</sub> under high pressure. *Phys Rev Lett* 2008;101(25):255502.
- [41] Murakami M, Bass JD. Spectroscopic evidence for ultrahigh-pressure polymorphism in SiO<sub>2</sub> glass. *Phys Rev Lett* 2010;104(2):025504.
- [42] Williams Q, Jeanloz R. Spectroscopic evidence for pressure-induced coordination changes in silicate glasses and melts. *Science* 1988;239(4842):902–5.
- [43] Stixrude L, Karki BB. Structure and freezing of MgSiO<sub>3</sub> liquid in Earth's lower mantle. *Science* 2005;310(5746):297–9.
- [44] Shen G, Mei Q, Prakapenka VB, Lazor P, Sinogeikin S, Meng Y, et al. Effect of helium on structure and compression behavior of SiO<sub>2</sub> glass. *Proc Natl Acad Sci USA* 2011;108(15):6004–7.
- [45] Clark AN, Leshner CE, Jacobsen SD, Wang Y. Anomalous density and elastic properties of basalt at high pressure: reevaluating the effect of melt fraction on seismic velocity in the Earth's crust and upper mantle. *J Geophys Res Solid Earth* 2016;121(6):4232–48.
- [46] Ghosh DB, Karki BB, Stixrude L. First-principles molecular dynamics simulations of MgSiO<sub>3</sub> glass: structure, density, and elasticity at high pressure. *Am Mineral* 2014;99(7):1304–14.
- [47] Jiang H, Xu R, Chen CC, Yang W, Fan J, Tao X, et al. Three-dimensional coherent X-ray diffraction imaging of molten iron in mantle olivine at nanoscale resolution. *Phys Rev Lett* 2013;110(20):205501.
- [48] Miao J, Ishikawa T, Robinson IK, Murnane MM. Beyond crystallography: diffractive imaging using coherent X-ray light sources. *Science* 2015;348(6234):530–5.
- [49] Yang W, Huang X, Harder R, Clark JN, Robinson IK, Mao HK. Coherent diffraction imaging of nanoscale strain evolution in a single crystal under high pressure. *Nat Commun* 2013;4(1):1680.
- [50] Eriksson M, Van der Veen JF, Quitmann C. Diffraction-limited storage rings— a window to the science of tomorrow. *J Synchrotron Radiat* 2014;21: 837–42.
- [51] McNeil BWJ, Thompson NR. X-ray free-electron lasers. *Nat Photonics* 2010;4(12):814–21.