

特约专栏

同步辐射小角 X 射线散射及其在材料研究中的应用

杨春明^{1,2,3}, 洪春霞^{1,2}, 周平^{1,2}, 缪夏然^{1,2}, 李小芸^{1,2}, 李秀宏^{1,2,3}, 边风刚^{1,2,3}

(1. 中国科学院上海高等研究院 上海光源, 上海 201204)

(2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

(3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 小角 X 射线散射 (small angle X-ray scattering, SAXS) 是研究物质内部一纳米到数百纳米甚至到微米尺度级别微观结构的有力工具。近年来随着我国同步辐射技术的不断发展, 同步辐射 SAXS 技术被越来越多地应用到各种材料的研究领域。然而, 由于 SAXS 图谱是倒空间的信号, 并不像显微镜那么直观, 也不如 X 射线衍射 (XRD) 那么被大家所熟知。简要介绍了 SAXS 的基本原理 (稀疏体系、稠密体系), 简短回顾了我国同步辐射小角散射线站的发展和进步。主要介绍了最近十余年基于同步辐射 SAXS 原位实时检测技术在高分子材料成型加工 (结晶、取向性、周期性), 原位 SAXS 和反常 SAXS 技术在合金相析出 (成分、团簇尺寸), 以及掠入射 X 射线散射在介孔薄膜 (区域尺寸、位错因子) 和有机光伏薄膜等领域中的典型应用, 并展望了同步辐射 SAXS 技术的发展趋势及其在材料领域的应用前景。

关键词: 小角 X 射线散射; 同步辐射; 掠入射 X 射线散射; 广角 X 射线散射; 原位 SAXS; 反常小角 X 射线散射

中图分类号: O57 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)02-0112-08

Synchrotron Radiation Small Angle X-ray Scattering in Materials Research

YANG Chunming^{1,2,3}, HONG Chunxia^{1,2}, ZHOU Ping^{1,2}, MIAO Xiaran^{1,2},
LI Xiaoyun^{1,2}, LI Xiuhong^{1,2,3}, BIAN Fenggang^{1,2,3}

(1. Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

(2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Small angle X-ray scattering (SAXS) is a powerful tool for the studying of the microscopic structure of materials from 1 nm to hundreds of nm and even micron scale. With the development of synchrotron radiation technology in China, synchrotron radiation SAXS has been more and more applied to the research in various fields of materials. However, since SAXS is observed in a reciprocal space, it is not as intuitive as a microscope and is not as well known as X-ray diffraction (XRD). In this paper, the basic principles of SAXS (sparse system, dense system) are introduced, and the development and progress of synchrotron radiation SAXS beamline in China are also briefly reviewed. The typical applications of *in-situ* SAXS techniques are introduced, for example, *in-situ* real-time SAXS in polymer materials processing (crystallization, orientation, periodicity, etc.), *in-situ* and abnormal SAXS applications in the phase precipitation of the alloy (precipitation chemical composition, clusters size, etc.), and grazing incidence X-ray scattering in the mesoporous thin films (domain size, dislocation factor, etc.) as well as organic photovoltaic film, etc. Finally, the development trends of synchrotron radiation SAXS technology and its application prospect in materials research are also discussed.

Key words: small angle X-ray scattering; synchrotron radiation; grazing incidence small angle X-ray scattering; wide angle X-ray scattering; *in-situ* SAXS; anomalous small-angle X-ray scattering

收稿日期: 2020-09-16 修回日期: 2021-01-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1932118, U1732123); 科技部重点研发计划项目 (2018YFB0704200, 2017YFA0403000)

第一作者: 杨春明, 男, 1981 年生, 副研究员, 硕士生导师,
Email: yangchunming@zjlab.org.cn

通讯作者: 边风刚, 男, 1977 年生, 研究员, 博士生导师,
Email: bianfenggang@zjlab.org.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202009018

1 前言

自然界中的物质有些是结晶的, 有些是非晶的, 还有些是晶体结构和非晶结构共同存在的。X 射线衍射 (XRD) 自 1912 年被发现以来, 被人们广泛用于晶体结构的解析。X 射线衍射也叫做广角 X 射线散射 (wide angle

X-ray scattering, WAXS), 可探测的散射角度和散射矢量 q ($|q| = q = 4\pi \sin \theta / \lambda$) 较大, 因而可以探测得到的结构尺度较小 ($< 1 \text{ nm}$)。相对于广角 X 射线散射, 小角 X 射线散射 (SAXS) 可以探测到更小的 q 值, 从而可以实现实空间内更大的探测尺度。一般来说, 探测尺度在一纳米到数百纳米甚至微米级别的 X 射线散射叫做小角 X 射线散射 (small angle X-ray scattering, SAXS)。SAXS 对物质的电子密度分布敏感, 不仅可以用于结晶物质的微观结构解析, 也可以用于非晶体结构的物质的表征。

近些年来, SAXS 越来越广泛地被应用于物质结构的解析, 特别是随着具有高通量、高准直、能量可变特性的同步辐射 SAXS 的发展和应用。SAXS 的应用领域不仅包括各种高分子材料、橡胶、液晶、纤维, 也包括合金、复杂流体、溶液中的蛋白质、磷脂、毛发、肌肉等多种材料。通过 SAXS 测量可以得到物质内部微观结构单元的大小、形状、电子密度起伏相关长度等参数。同时, SAXS 具有非接触、非破坏、无需特别准备样品、穿透性强、统计平均的特点, 因此, 同步辐射 SAXS 非常适合原位探测外场作用下物质的结构演变。SAXS 已经成为和透射电子显微镜 (TEM) 并列的另一种不可或缺的结构解析工具。然而, 倒空间的 SAXS 数据并不那么直观和容易理解, 需要进一步地分析和处理。许多刚开始接触 SAXS 的科研工作人员, 觉得 SAXS 数据有点看不懂, 因此, 本文将先从对 SAXS 基本原理的简介开始。

2 小角 X 射线散射基本原理

2.1 稀疏体系的小角散射

按照经典电动力学理论, 入射 X 射线与物质中的电子相互作用, 而后产生新的散射 X 射线。入射 X 射线和散射 X 射线的波矢分别 k_i 和 k_j , 它们之间的夹角为 2θ 。散射矢量 $q = k_i - k_j$, 那么相位差就是 $r \cdot q$ 。对于电子密度为 $\rho(r)$ 的样品, 其散射振幅用式(1)计算:

$$F(q) = \int_V \rho(r) \exp(-iq \cdot r) dr \quad (1)$$

探测器实际观测到的单位体积的散射强度由式(2)和式(3)计算:

$$I(q) = \frac{I_e}{V} F(q) F^*(q) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} I(q) &= \frac{I_e}{V} \int_V \rho(r_m) \rho(r_m + r_{nm}) \exp(-iq \cdot r_{nm}) dr_{nm} \\ &= I_e \rho_0^2 \delta(q) + \frac{I_e}{V} \langle \eta^2 \rangle \int_V \gamma_0(r) \exp(-iq \cdot r) dr \\ &= \frac{I_e}{V} \langle \eta^2 \rangle \int_V \gamma_0(r) \exp(-iq \cdot r) dr \end{aligned} \quad (3)$$

公式(3)就是于 1949 年被提出的有名的 Debye-Bueche 散射公式。其中, $\delta(q) = \int e^{-iq \cdot r} dr$, 只有在 $q=0$ 时才为 1, 其余为 0, 可忽略; $\gamma(r)$ 是电子密度分布的自相关函数:

$$\begin{aligned} \gamma(r) &= \int_V \rho(r_m) \rho(r_m + r_{nm}) dr_{nm} \\ &= \gamma_0(r) \langle \eta^2 \rangle + \rho_0^2 \end{aligned} \quad (4)$$

其中, $\langle \eta^2 \rangle$ 为电子密度涨落的均方值, $\gamma_0(r)$ 是归一化后的函数。因此, 电子密度 $\rho(r)$ 和散射振幅 $F(q)$ 之间是傅里叶变换和反傅里叶变换的关系, 而散射强度 $I(q)$ 是散射振幅 $F(q)$ 的卷积; 而电子密度 $\rho(r)$ 的自相关函数 $\gamma(r)$ 和散射强度 $I(q)$ 又是傅里叶变换和反傅里叶变换的关系, 图 1 简要地总结了这 4 者间的关系。

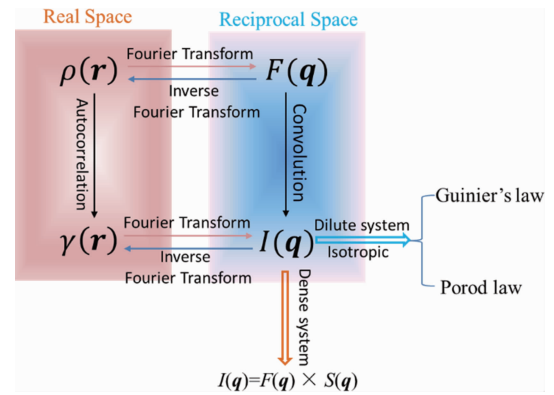


图 1 SAXS 相关的实空间和倒空间的关系

Fig. 1 Relationship between the real space and the reciprocal space for SAXS

而对于电子密度分布各向同性, 也就是无取向的样品, 相位因子的平均也被叫做 Debye 因子, 可以写为:

$$\langle e^{-iq \cdot r} \rangle = \frac{\sin(qr)}{qr} \quad (5)$$

将其代入式(3)中, 得到式(6):

$$\begin{aligned} I(q) &= \frac{I_e}{V} \langle \eta^2 \rangle \int_V \gamma_0(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \\ &= \frac{I_e}{V} \langle \eta^2 \rangle \int_0^D 4\pi P(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \end{aligned} \quad (6)$$

其中 $P(r)$ 为距离分布函数:

$$P(r) = r^2 \gamma_0(r) \quad (7)$$

下面分别在 q 很小和较大两种情况对式(6)进行近似处理。

2.1.1 Guinier 近似

对式(5)进行级数展开, 并代入式(6)中, 得到:

$$\begin{aligned} I(q) &= \frac{I_e}{V} \langle \eta^2 \rangle \int_0^D 4\pi r^2 \gamma_0(r) \left[1 - \frac{q^2 r^2}{3!} + \frac{q^4 r^4}{5!} - \dots \right] dr \\ &= \frac{I_e}{V} \langle \eta^2 \rangle \left\{ 1 - \frac{q^2 \overline{r^2}}{3!} + \frac{q^4 \overline{r^4}}{5!} - \dots \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\text{其中, } \overline{r^n} = \frac{1}{V} \int_0^D 4\pi r^2 \gamma_0(r) r^n dr \quad (9)$$

$$\text{而 } \overline{r^2} = \langle (r_1 - r_2)^2 \rangle = r_1^2 + r_2^2 = 2R_g^2 \quad (10)$$

将其代入式(8)中, 当 q 很小 ($< 1/R_g$) 时, 散射强度可以近似为:

$$I(q) \approx \frac{I_e}{V} (\Delta\rho V)^2 \left[1 - \frac{2q^2 R_g^2}{3!} \right] = I_e V (\Delta\rho)^2 \exp\left(\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (11)$$

其中, $\Delta\rho$ 是理想的两相稀疏体系中散射体 (也可称为粒子) 和周围介质的密度差。从式(11)可以得出, $\log I(q)$ 与 q^2 成正比, $\log I(q)$ 对 q^2 作图被叫做 Guinier 近似图, 可以得到稀疏体系中粒子尺寸的大小。

2.1.2 Porod 定理

由式(6)可得散射体的散射强度, 如式(12):

$$I(q) = \frac{4\pi I_e}{q} < \eta^2 > \int_0^D r \gamma_0(r) \sin(qr) dr \quad (12)$$

令 $x = q \cdot r$, 并令 $r = D$ 时电子密度相关自函数的一阶导数为 0, 进行二次代换积分可得:

$$I(q) = -\frac{4\pi I_e}{q^3} < \eta^2 > \int_0^{Dq} [x \gamma_0(x/q)]'' \sin x dx + C \quad (13)$$

再次进行代换积分可得:

$$I(q) = \frac{4\pi I_e}{q^4} < \eta^2 > [-2\gamma_0'(0) + D \cos(qD) \gamma_0''(D) - \int_0^D [r \gamma_0(r)]''' \cos(qr) dr + C'] \quad (14)$$

当式(14)中的 q 较大, 即接近广角散射矢量高 q 值时, 括号中的第三项趋近于 0, C' 相当于背散射强度, 与 q 无关, 而第二项基本等于 0, 所以散射强度为:

$$I(q) \approx \frac{-8\pi I_e}{q^4} < \eta^2 > \gamma_0'(0) \quad (15)$$

对于理想体系, 在 r 非常小时:

$$\gamma_0(r) = 1 - \frac{S}{4V} r \quad (16)$$

其中, S 是表面积, V 是散射体的体积, 那么由式(15)有式(17):

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) \propto \frac{S}{q^4 V} = \frac{B}{q^4} \quad (17)$$

B 被叫做 Porod 因子。 $I(q) \cdot q^3$ 对 q 的作图被叫做 Porod 表示, 当散射强度很弱的时候, 计算 Porod 因子 B 时需要扣除背景散射。

2.2 稠密体系的小角散射

当散射体间的距离可以和散射体自身的尺寸相比较的时候, 该体系就可以认为是稠密体系。对于稠密体系, 不仅要考虑散射体本身的散射, 还要计算散射体间的干涉效应。假定体系的中心为 O , 体系中有 N 个散射体, 第 i 个散射体的中心位置为 R_i , 而每个散射体中又有多

个散射单元, 其中某个散射单元的位置是 r_i , 该散射单元到其散射体中心的距离为 u (如图 2 所示)。由式(1)可知, 第 i 个散射体的振幅为:

$$F_i(q) = \int_V \rho(r_i) \exp(-iq \cdot r_i) dr_i \quad (18)$$

$$r_i = R_i + u \quad (19)$$

$$\text{故, } F_i(q) = \exp(-iq \cdot R_i) \int_V \rho(u) \exp(-iq \cdot u) du \quad (20)$$

那么任意两个散射体 i 和 j 间的相互作用可以表示为 $F_i(q) \times F_j^*(q)$, 整个体系的散射强度为:

$$\begin{aligned} I(q) &= \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N F_i(q) \times \sum_{j=1}^N F_j^*(q) \\ &= \frac{N}{V} < \iint \rho(u) \rho(v) \exp[-iq \cdot (u - v)] du dv > \\ &\quad \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp[-iq \cdot (R_j - R_i)] > \end{aligned} \quad (21)$$

式(21)的前半部分是散射体电子密度的自相关函数, 被叫做形状因子 (form factor) $F(q)$, 后半部分和散射体间的位置分布有关, 被叫做结构因子 (structure factor) $S(q)$ 。进一步计算可得:

$$\begin{aligned} I(q) &= \frac{N}{V} |F(q)|^2 \times \frac{1}{N} [N + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \exp[-iq \cdot (R_j - R_i)]] \\ &= \frac{N}{V} |F(q)|^2 + \frac{1}{V} |F(q)|^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \exp(-iq \cdot R_{ji}) \end{aligned} \quad (22)$$

其中, R_{ji} 是散射体间的距离。从式(22)也可以看出, 如果散射体间不相干涉, 那么就是 N 个散射体散射强度之和。

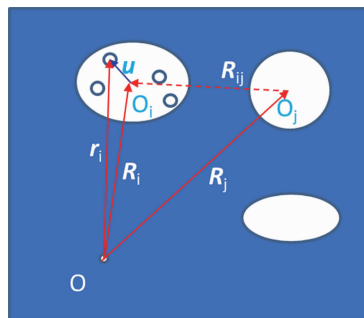


图 2 稠密体系散射示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the scattering from dense system

3 国内同步辐射 SAXS 线站的发展

随着同步辐射技术的进步和 SAXS 用户需求的不断增加, 国内同步辐射 SAXS 线站建设和运行方面也有了长足的发展(表 1)。20 世纪 90 年代初, 北京同步辐射装置(BSRF)4B9A X 射线衍射/小角散射实验站开始对用户开放使用, 基于功能细化和升级改造, 目前该站 SAXS 实验已经停用了, 由具有扭摆器(wiggler)、性能更加优

异的 1W2A 线站负责对用户开放。同是 20 世纪 90 年代, 中国台湾光源 (TLS) 具有衍射和小角散射功能的 BL17B 线站开放运行, 2009 年 TLS 的 SAXS 专用线站 BL23A 开始对用户开放。基于国内第一个第三代同步辐射光源——上海光源 (SSRF) 建设的小角散射线站 BL16B1 于 2009 年正式对用户开放使用。该线站是一条弯铁 (bending magnet) 光源的线站, 目前该线站具有 SAXS/WAXS 二维联用功能 (图 3), 可以实现掠入射小角 X 射线散射 (GISAXS)、掠入射大角 X 射线散射 (GIWAXS)、反常小角 X 射线散射 (ASAXS) 等多种测量。上海光源的另外一条蛋白质等溶液专用小角散射线站 BL19U2, 于 2015 年由上海光源小角散射团队建设完成并对用户开放。该线站是上海光源第一条具有波荡器 (undulator) 的小角散射线站。基于数十年 SAXS 技术的发展和积累, 当前新建 SAXS 线站的主要目标和特点包括: ① 发展相干散射测量方法; ② 具有更快的时间分辨能力; ③ 可以探测更小的散射矢量; ④ 具备更小的光斑尺寸和微区扫描功能; ⑤ 满足特殊探测物质所需。新建的第三代同步辐射光源——中国台湾光子源 (TPS), 建设了相干散射线站 25A, 并已经于 2016 年对用户开放运行。上海光源二期工程在建的超小角线站 BL10U1 及工艺测试已于 2020 年 12 月完成验收, 2021 年开始进入试运行阶段。该线站具有国内第一条穿出同步辐射环形建筑的“出墙”实验站, 样品到探测器距离最远为 28 m, 最小 q 值为 0.003 nm^{-1} , 最大探测尺度可达 $2.1 \text{ }\mu\text{m}$ 。为了实现超小角散射 (USAXS)/SAXS/WAXS 同时测量, 根据科学目标定制了世界上第一台“L 型”窄边

框 WAXS 和 SAXS 探测器 (带有“SSRF”的 Logo), 处于低角度的 SAXS 信号和极低角度的 USAXS 信号将有效地被采集。同时, SAXS 探测器被放入了直径为 1.8 m 的小角相机真空管道中, 可在真空环境下沿着轨道前后移动从而实现从 WAXS 到 SAXS 以及 USAXS 的散射矢量的连续采集。北京高能同步辐射光源 (HEPS) 已经于 2018 年 11 月份开工, 其中首批线站之一的粉光小角散射线站将具有更高的光子通量 ($\sim 10^{15} \text{ photons/s}$), 将于 2026 年建成和运行。

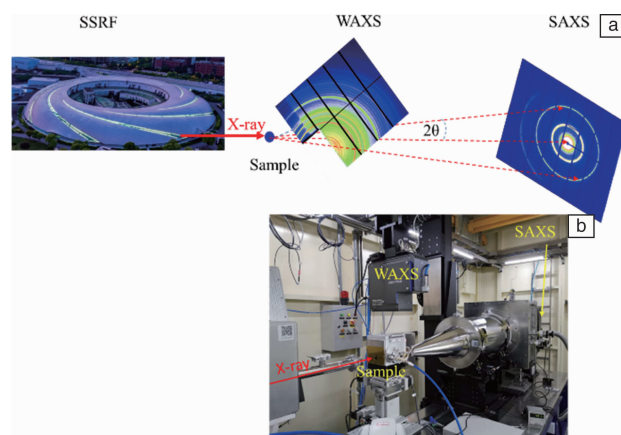


图3 同步辐射广角 X 射线散射 (wide angle X-ray scattering, WAXS) 和小角 X 射线散射 (small angle X-ray scattering, SAXS) 示意图 (a); 对应的上海光源 (SSRF) 小角散射线站 WAXS/SAXS 联用平台 (b)

Fig. 3 Schematic illustration of synchrotron radiation WAXS and SAXS (a); SAXS/WAXS simultaneous platform at SAXS beamline of Shanghai synchrotron radiation facility (SSRF) (b)

表1 目前国内正在运行的和即将运行的 SAXS 线站一览表

Table 1 The list of operating and building SAXS beamlines in China

Beamline	Synchrotron	Source type	Eenergy range/keV	Flux/(photons/s)	Beam size/mm × mm	Detectable size (Max)/nm	Operation start time
1W2A	BSRF	Wiggler	8	$\sim 10^{11}$	1.4 × 0.2	200	2007
BL23A	TLS	Superconducting wiggler	5 ~ 23	$\sim 10^{11}$	0.6 × 0.7	300	2009.5
25A	TPS	Undulator	5.56 ~ 20	$\sim 10^{12}$	0.002 × 0.002	1046	2016
BL16B1	SSRF	Bending magnet	5 ~ 20	$\sim 10^{11}$	0.16 × 0.24	240	2009.5
BL19U2	SSRF	Undulator	7 ~ 15	$\sim 10^{12}$	0.33 × 0.05	200	2015.3
BL10U1	SSRF	Undulator	8 ~ 15	$\sim 10^{13}$	0.4 × 0.45/ 0.008 × 0.006	2100	2021.01 (test operation)

4 同步辐射 SAXS 技术的应用

4.1 高分子材料领域

高分子材料一般由晶相、半晶相、非晶相等微观结构组成, 在外场 (热场和力场等) 的作用下形成具有一定

周期性或取向性结构的材料。对于高分子材料, 特征结构信息一般包括结晶的晶体类型、结晶度、结晶的微观取向特征、结晶区和非结晶区所构成的周期性结构的特征长度、过渡区间的厚度等。

由式(6)反傅里叶变换可得高分子材料电子密度分

布的自相关函数:

$$\gamma_0(r) = \frac{\int_0^\infty q I(q) \sin(qr) dq}{\int_0^\infty q^2 I(q) dq} \quad (23)$$

由式(23)作图,可以得到高分子材料的晶相特征长度、周期长度以及非晶相特征长度等参数^[1]。而对于高分子微观结构取向信息^{f[2]},可由式(24)得出:

$$f = \frac{3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2} \quad (24)$$

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (25)$$

其中, φ 是取向结构法线方向和外场参考方向间的夹角, $I(\varphi)$ 是方位角积分后的强度。而对于同步辐射 WAXS 测量结果,还可以通过 Scherrer 经验公式来计算晶粒尺寸:

$$D = \frac{K\lambda}{W \cos \theta} \quad (26)$$

其中, K 是 Scherrer 常数, W 是衍射峰半峰宽(单位为弧度), θ 是衍射角(单位为角度)。通过计算结晶峰面积占比散射峰总面积的方法,也叫做 Turner-Jones 方法,来计算结晶度 χ_c :

$$\chi_c = \frac{\sum_{i=1}^N S_c}{\sum_{i=1}^N S_c + \sum_{j=1}^N S_a} \quad (27)$$

其中 S_c 和 S_a 为分峰后晶相和非晶相对应的散射峰的面积。

十余年来,随着国内同步辐射 SAXS/WAXS 技术的不断发展,其在高分子材料研究领域被更加广泛地应用。同步辐射有利于大型试验装置在线原位测量的开展,可以开展小型的工业级规模模拟实验。Li 等^[3,4] 应用 SAXS/WAXS 技术,在上海光源小角散射线站原位研究了聚乙烯(PE)等材料吹膜成膜过程中微观结构的演变。图 4a 中标记的距离参数是距离吹膜机膜口位置的距离,约 58 mm 的位置为霜线(膜泡直径恒定处)。从图中可以看出,随着距离的增加,同时也伴随着温度的降低,图 4b 中 WAXS 的衍射环逐渐增强和分裂,表明吹膜过程中 PE 片晶逐渐形成并有所扭转;而 SAXS 则一开始就出现条纹(streak),然后明显的取向散射信号出现,最后散射信号进一步向高 q 区移动,表明长程有序特性的出现、形成以及稳定。由 WAXS 和 SAXS 数据根据式(24)和(27)分别计算了相应的取向信息 f 和结晶度 χ_c (图 4c),分析总结了吹膜成膜的演变规律,对工业生产有着方向性指导作用。另外, Zhou 等^[5] 利用原位同步辐射 SAXS 以及 WAXS 方法表征了聚乳酸和共混纤维的“羊肉串”晶体(shish-kebab)结构的形成。Pan 等^[6] 利用 SAXS 和 WAXS 研究了可编程可逆形状记忆水凝胶的微观机制。同步辐射 SAXS 和 WAXS 已经成为高分子结构特性表征、微观机理分析以及材料加工原位检测中不可或缺的技术手段。

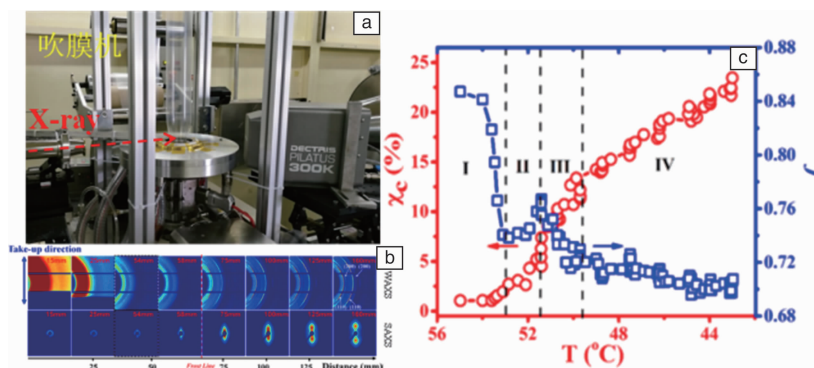


图 4 基于上海光源小角散射线站原位研究高分子原位吹膜成型过程的实验装置(a), WAXS/SAXS 图谱(b), 结晶度和取向因子演化(c)^[3]

Fig. 4 In-situ film blowing investigation apparatus assembled in BL16B1 at SSRF (a), SAXS/WAXS patterns (b), the evolution of the crystallinity and orientation factor (c)^[3]

4.2 合金材料领域

合金是由两种或两种以上的金属元素或金属与非金属元素经一定方法合成的具有金属特性的材料。合金材料的性能不仅与其晶格结构有关,而且与合金析出相的成分、尺寸、分布等密切相关。传统的透射电镜或扫描电镜只能给出较局域的信息,而 SAXS 可以提供具有统计意义的析出相特征参数。Liu 等^[7,8] 利用上海光源小角

散射线站原位研究了含 Zr 铝合金在退火过程中以及后续再时效处理过程中,析出团簇的平均尺寸和体积分数随时间的变化及其与机械性能间的关系。Yang 等^[9,10] 利用 ASAXS 研究了 7 系铝合金的相析出(图 5)。ASAXS 的特点是不但可以检测析出相的尺寸和分布,还可以检测出析出相的元素类别。从图 5 可以看出,对于 T6 热处理后的 7150 铝合金,采用具有 Zn 吸收边附近能量的 X 射线

入射时, 其散射强度明显地随着能量的减少而增加; 而采用具有 Cu 吸收边附近能量的 X 射线入射时, 可以看到其散射强度基本不随能量改变而变化, 表明该合金析出相中含有 Zn 元素, 而 Cu 元素含量则可以忽略。对于析出相中团簇尺寸和分布, 他们按照稠密体系来进行分析和拟合。其中, 形状因子按照半径为 R 的球形进行近似, 由式(6)可得球形散射体的强度^[11]:

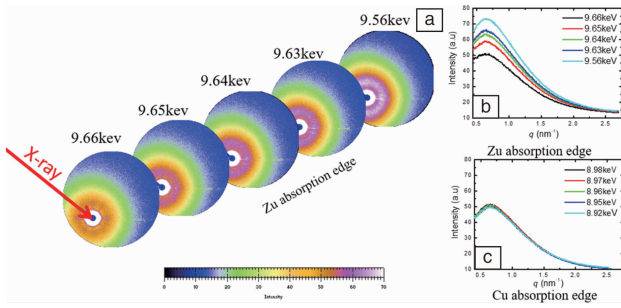


图5 7150 铝合金在 Zn 吸收边附近的散射图谱 (a), 在 Zn 吸收边 (b) 和 Cu 吸收边 (c) 附近的一维积分散射曲线^[9]

Fig. 5 2D SAXS patterns of 7150 alloy obtained below the Zn absorption edge (a), 1D SAXS profiles of 7150 alloy integrated from Fig. 5a (b), 1D integrated SAXS profiles obtained close to the Cu absorption edge (c)^[9]

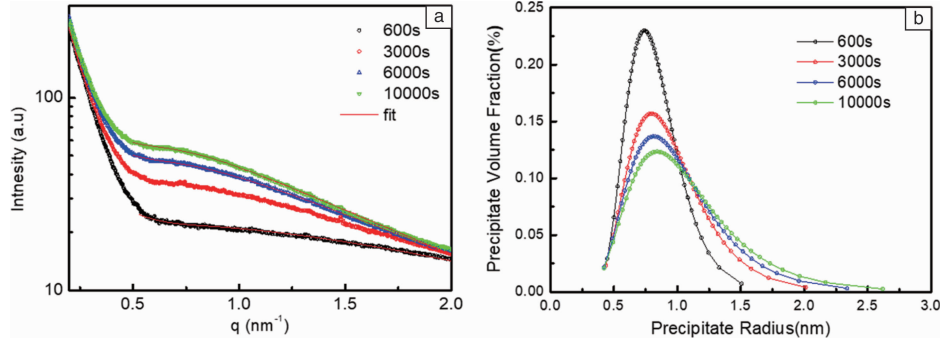


图6 采用具有 Zn 吸收边附近能量(9.6 keV)的 X 射线入射时, 在 120 °C 退火的 7085 铝合金的一维积分散射曲线随时间的变化(a), 析出相的尺寸分布随时间变化(b)^[9]

Fig. 6 SAXS profiles under X-ray with energy around Zinc absorption edge obtained during aging at a temperature of 120 °C for 7085 alloy (a), distribution of precipitate radius as a function of time(b)^[9]

其中, $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$, $\delta = r_e \lambda^2 \rho / 2\pi$, $\beta = \lambda \mu_L / 4\pi$, α_i 是掠入射角度, μ_L 是物质的吸收系数。入射角等于临界角时, 对于高分子薄膜, 其侵入深度约为数十纳米, 进而可以探测薄膜表面的微观结构信息; 而当改变入射角度, 侵入深度随掠入射角度的增加而增加, 因此可以进一步探测薄膜内部的微观结构信息。

掠入射小角 X 射线散射 (grazing incidence small angle X-ray scattering, GISAXS) 可以用于探测薄膜表面和内部的一至数百纳米的微观结构, 包括嵌段共聚物的自组装^[13]、有机太阳能电池给受体相分离^[14, 15]、介孔薄膜的有序度评价、聚电解质多层膜有序结构的传递等^[16-18]。

$$I(q) = I_e \left[3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (28)$$

而结构因子则按照内部析出相的经验近似^[12]进行计算:

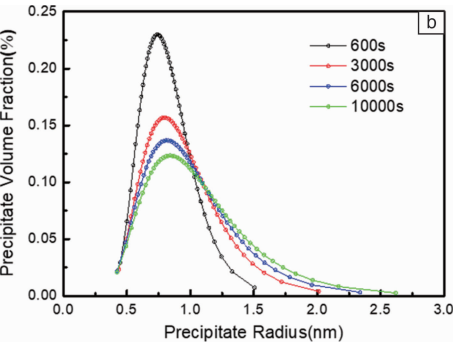
$$I(q) = 2 \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{q^2 \sigma^2}{4}\right) \cos(qL)}{1 - 2 \exp\left(-\frac{q^2 \sigma^2}{4}\right) \cos(qL) + \exp\left(-\frac{q^2 \sigma^2}{4}\right)} \right] - 1 \quad (29)$$

其中, L 是任意两个散射体的平均间距, σ 是偏差均方根。7085 铝合金在 120 °C 退火时, 析出相的原位 SAXS 曲线如图 6a 所示, 散射强度随退火时间的增加逐渐增强。根据式(28)和(29)对散射曲线进行了拟合, 得到了析出团簇尺寸分布, 其峰值随时间增加稍有增大。这个结果也和 TEM 测量结果一致^[9]。

4.3 掠入射 X 射线散射在薄膜材料领域的应用

由于 X 射线在真空中 (或空气中) 的折射率大于在材料中的折射率 ($n = 1 - \delta - i\beta$), 所以会存在当入射角等于某一角度时, X 射线在物质的表面发生全反射, 该入射角也被叫做临界角 α_c 。临界角附近的侵入深度, 可由式(30)计算:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\pi \sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2 - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2)}} \right]^{1/2} \quad (30)$$



基于微扰理论, 通过散射截面 (即单位散射强度) 的波恩近似 (BA) 和畸变波恩近似 (DWBA) 是计算 GISAXS 的通用方法, 而 DWBA 考虑了入射 X 射线和散射 X 射线在界面处的多次反射和折射作用, 更加符合实际的实验情况。对于粒子分布于衬底表面的稀疏体系, 可以先计算没有纳米颗粒存在时基底对 X 射线的散射, 再将基底表面的纳米颗粒作为微扰势来考虑。由 DWBA 近似理论可得到其散射截面:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_0^2}{16 \pi^2 E_0^2} |n_p^2 - 1|^2 |F_{DWBA}(\mathbf{q}_{//}, k_{iz,0}, k_{fz,0})|^2 \quad (31)$$

其中 F_{DWBA} 是 DWBA 形状因子:

$$\begin{aligned} F_{\text{DWBA}}(\mathbf{q}_{\parallel}, k_{iz,0}, k_{fz,0}) \\ = F(\mathbf{q}_{\parallel}, k_{fz,0} - k_{iz,0}) + r_{0,1}^f F(\mathbf{q}_{\parallel}, -k_{fz,0} - k_{iz,0}) + \\ r_{0,1}^i F(\mathbf{q}_{\parallel}, k_{fz,0} + k_{iz,0}) + r_{0,1}^f r_{0,1}^i F(\mathbf{q}_{\parallel}, -k_{fz,0} + k_{iz,0}) \end{aligned} \quad (32)$$

其中 $F(\mathbf{q}) = \int_{s(r_1)}^{s(r_2)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$ 是纳米颗粒形状函数的傅里叶变换; $|\mathbf{q}_{\parallel}| = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$; $r_{0,1}^i$ 和 $r_{0,1}^f$ 分别是空气/衬底界面处单次散射反射系数和经过对粒子的透射而后在界面处反射的反射系数; $k_{iz,0}$ 和 $k_{fz,0}$ 分别为入射和反射 X 射线波矢量在真空中的垂直分量。因此, 由 DWBA 形状因子的表达式可知, 散射强度不只是单个形状因子模量的平方, 还包括基底的反射作用和不同种类散射作用之间的相干作用。形状因子包括 4 类作用形式, 第一类为单次散射作用, 入射 X 射线只与颗粒发生了单次相互作用, 这与波恩近似的散射形式一致; 另外 3 类分别是界面反射后折射、折射后反射以及界面反射后折射再反射, 是引入了一次或多次基底的反射作用后的结果。形状因子的真

正散射矢量需要根据实际散射路径来计算, 形状因子的振幅则需要用基底反射系数来加权计算^[19]。

介孔薄膜的性能与其孔隙率密切相关, 而介孔的结构又和去模板的工艺和过程紧密联系。Zhao 等^[17] 应用 GISAXS 原位研究了基于软模板法的介孔薄膜去模过程中的结构演变(图 7)。结果发现(11)和(-11)峰随时间的演变是非对称的(图 7b), 即去模过程中不仅存在着相区尺寸的变化, 也伴随着微观结构中位错的产生和变化。应用 Williamson-Hall 方程可得到相区尺寸和位错因子随时间的变化, 从而对介孔薄膜的去模机制得以深入理解:

$$\beta_i^* = (\beta_i \cos \theta_i) / \lambda = 2\pi / D_v + 2\varepsilon q_i \quad (33)$$

其中 β_i^* 是倒空间散射光斑的宽度, D_v 是相区尺寸, ε 是位错因子。如图 7c 所示, 相区尺寸随时间和温度增加而减少, 而位错因子则增加。在图 7c 中 C3 为热解临界点, 位错因子在此处的快速增加表明介孔薄膜热解过程中热应力迅速释放, 其有序结构遭到破坏。另外, Wu 等^[20] 基于上海光源小角散射线站应用 GISAXS 原位研究了气液界面胶体粒子从无序到有序的演变过程。

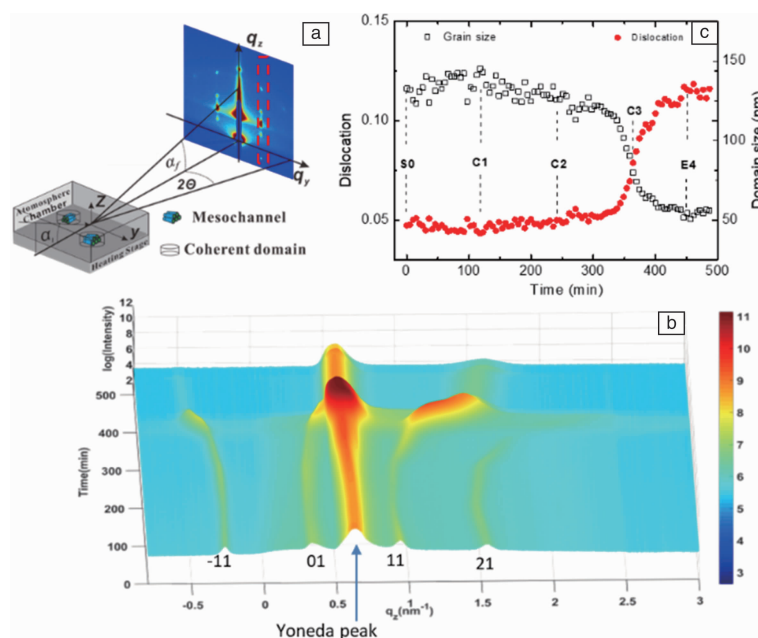


图 7 掠入射小角 X 射线散射(grazing incidence small angle X-ray scattering, GISAXS)示意图(a), 沿着图 7a 红色虚线处积分 GISAXS 曲线随时间的变化(b), 经过分析计算得到的区域尺寸大小和位错随时间的变化(c)^[17]

Fig. 7 Schematic illustration of GISAXS (a), GISAXS profiles integrated along the red dotted line in Fig. 7a (b), evolution of domain size and mesochannel dislocation as a function of calcination time (c)^[17]

掠入射广角 X 射线散射(grazing incidence wide angle X-ray scattering, GIWAXS)可以用于探测薄膜表面和内部的晶体结构, 包括晶格、取向、晶粒大小等。近年来, 同步辐射 GIWAXS 被广泛应用于光伏薄膜、结晶性高分子薄膜等衬底支撑薄膜结构。Wang 等^[21, 22] 成功地研究了二元体系、三元体系有机太阳能电池活性层的晶格、

取向和相关长度等微观结构参数。Huang 等^[14] 采用 GIWAXS 结合 GISAXS 技术, 获得了有机太阳能电池的相分离、纳米互穿网络结构等的相关参数, 详细地研究了从材料二元体系到三元体系的结构演变。Han 等^[23] 利用 GIWAXS 研究了添加有耐高温聚芳醚树脂(poly(aryl ether ketone) containing furan moiety, PAEF) 特种工程塑料的

PM6/Y6/PAEF 三元体系,发现其活性层网络形貌更加稳定,因而提升了有机光电器件的稳定性。同时,结合拉伸过程中原位 WAXS 测量,揭示了柔性增强的内在因素。

4.4 在其他材料领域的应用

Zhu 等^[24]利用同步辐射 SAXS 方法研究了碳纤维在拉伸过程中的微孔尺寸和取向的演变,促进了对碳纤维微观结构的深入理解,有利于高性能碳纤维的制备和性能提升。Xu 等^[25, 26]和 Yao 等^[27]应用 SAXS 技术开展了氧化石墨烯液晶材料微观结构及其手性特征的研究,促进了石墨烯宏观有序材料的进一步发展。Lin 等^[28]、Jin 等^[29]和 Lyu 等^[30]应用 SAXS 技术研究了嵌段共聚物的结构和自组装机制。Liu 等^[31]和 Zhang 等^[32]应用 SAXS 技术研究了超分子、液晶的微观结构和自组装特性。随着我国材料科学的发展,无论是在关系到国防高新武器、民用大飞机等工程的碳纤维领域,还是在新型石墨烯纤维、超分子、液晶等新材料的研发领域,申请同步辐射 SAXS 表征的用户逐年增加,需求日益增长。上海光源二期线站工程以及北京高能同步辐射光源的建设将有力地缓解相关的供需紧张局面。

5 结 语

随着我国同步辐射 SAXS 技术的不断发展和进步,其已经成为材料研究领域不可或缺的表征手段之一。同步辐射 SAXS/WAXS 方法使对各种材料在外场(温度、拉力等)作用下或者内部微观结构相互作用引起的微观结构(长程有序、短程有序、取向性等)演变的实时观察成为可能。高通量、超小角、微区扫描 SAXS 技术,是未来发展的一个方向。同时,同步辐射技术与非同步辐射技术(拉曼光谱、红外光谱、紫外-可见光光谱分析等)结合也将进一步拓展材料研究的广度和深度。

参考文献 References

- [1] ZHANG Q X, MO Z S, LIU S Y, *et al.* *Macromolecules*[J], 2000, 33: 5999-6005.
- [2] JONES A T, AIZLEWOOD J M, BECKETT D. *Die Makromolekulare Chemie*[J], 1964, 75: 134-158.
- [3] ZHANG Q L, LI L F, SU F M, *et al.* *Macromolecules*[J], 2018, 51: 4350-4362.
- [4] ZHANG Q L, CHEN W, ZHAO H Y, *et al.* *Polymer*[J], 2020, 198: 122492.
- [5] ZHOU S Y, NIU B, XIE X L, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9: 10148-10159.
- [6] LIU K K, ZHANG Y, CAO H Q, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2020, 32: 2001693.
- [7] LIU D M, XIONG B Q, BIAN F G, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2013, 588: 1-6.
- [8] LIU D M, XIONG B Q, BIAN F G, *et al.* *Materials and Design*[J], 2014, 56: 1020-1024.
- [9] YANG C M, BIAN F G, XIAO B Q, *et al.* *Chinese Physics B*[J], 2016, 25: 152679.
- [10] HUANG X S, DONG X X, YANG C M, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2017, 473: 47-53.
- [11] 孟昭富. 小角 X 射线散射理论及应用[M]. 长春: 吉林大学出版社, 1995.
- [12] MENG Z F. *Theory and Application of Small Angle X-ray Scattering* [M]. Changchun: Jilin University Press, 1995.
- [13] HUANG E W, LIAW P K, PORCAR L, *et al.* *Applied Physics Letters* [J], 2008, 93: 161904.
- [14] LIU K, YANG C M, YANG B M, *et al.* *Chinese Journal of Polymer Science*[J], 2020, 38: 92-99.
- [15] HUANG D, BIAN F G, ZHU D Q, *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2019 123: 14976-14984.
- [16] WANG X C, HAN J H, HUANG D, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12: 20393-20403.
- [17] SHAN F, LU X M, ZHANG Q, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134: 20238-20241.
- [18] ZHAO N, HUA W Q, WANG Y Z, *et al.* *Surface Science*[J], 2019, 15: 776-785.
- [19] ZHAO N, YANG C M, WANG Y, *et al.* *Materials Science and Engineering: C*[J], 2016, 58: 352-358.
- [20] ZHAO N, YANG C M, ZHANG Q, *et al.* *Journal of Applied Physics* [J], 2014, 115: 204311.
- [21] WU L L, WANG X, WANG G, *et al.* *Nature Communications*[J], 2018, 9: 1335.
- [22] LIU Z L, DU Z R, WANG X C, *et al.* *Dyes and Pigments*[J], 2019, 170: 107608.
- [23] BAO X C, ZHANG Y C, WANG J Y, *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2017, 29: 6766-6771.
- [24] HAN J H, BAO F, HUANG D, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2020, 30: 2003654.
- [25] ZHU C Z, LIU X F, YU X L, *et al.* *Carbon*[J], 2012, 50: 235-243.
- [26] XU Z, GAO C. *Nature Communications*[J], 2011, 2(1): 571.
- [27] XU Z, SUN H Y, ZHAO X, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2013, 25: 188-193.
- [28] YAO B W, CHEN J, HUANG L, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2016, 28: 1623-1629.
- [29] LIN Z X, LIU S H, MAO W T, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2017, 56: 7135-7140.
- [30] JIN X, YANG C M, HUANG W Q, *et al.* *Acta Physica Sinica*[J], 2018, 67: 048301.
- [31] LYU X L, XIAO A Q, ZHANG W, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2018, 57: 10132-10136.
- [32] CHEN C L, KIEFFER R, EBERT H, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2020, 59: 2725-2729.
- [33] WANG X M, SHAO Y, JIN P F, *et al.* *Macromolecules*[J], 2018, 51: 1110-1119.