

# 毛细管聚焦的微束 X 射线衍射仪的研发及其应用

邵金发<sup>1</sup>, 侯禹存<sup>1</sup>, 李融武<sup>2</sup>, 潘秋丽<sup>1</sup>, 程琳<sup>1\*</sup>

(1. 北京师范大学核科学与技术学院 射线束技术教育部重点实验室 北京 100084)

(2. 北京师范大学物理系, 北京 100875)

**摘要:** 微束 X 射线衍射作为一种可靠的、无损的物相结构分析技术, 其凭借着无损、微区、空间分辨率高等特点在微小样品或样品微区物相结构分析上有着独特的优势。本实验室将毛细管 X 射线聚焦技术与 X 射线衍射分析技术相结合, 研发了一种毛细管聚焦的微束 X 射线衍射仪。该仪器主要由微焦斑 X 射线管、毛细管 X 光透镜、狭缝、SDD X 射线探测器、CCD 相机、测角仪、三维样品台以及仪器控制软件等部分组成。同时, 其具备微区 X 射线衍射分析和微区能量色散 X 射线荧光分析的能力, 并可应用于物相结构二维分布的研究。此外, 该仪器对薄膜、古青铜和古陶瓷的分析结果表明, 其为解决薄膜样品、金属文物、陶瓷文物等的无损微区物相分析提供了解决方案。

**关键词:** X 射线衍射仪; 毛细管 X 光透镜; 微束 X 射线衍射; 微束能量色散 X 射线荧光

## Development and its application of a micro-X-ray diffractometer with polycapillary optics

Shao Jinfa<sup>1</sup>, Hou Yucun<sup>1</sup>, Li Rongwu<sup>2</sup>, Pan Qiuli<sup>1</sup>, Cheng Lin<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Department of physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract:** Micro X-ray diffraction is a reliable and non-destructive phase structure analysis technology. It has unique advantages in the phase structure analysis of tiny samples or sample micro-areas by its non-destructive, micro-area, and high spatial resolution characteristics. Our laboratory combines capillary X-ray focusing technology with X-ray diffraction analysis technology to develop a capillary focusing micro X-ray diffractometer. It is mainly composed of a micro focal X-ray tube, polycapillary X-ray optics, slit, SDD X-ray detector, CCD camera, three-dimensional sample stage, and instrument control software. It has the capabilities of micro

X-ray diffraction analysis and micro energy dispersive X-ray fluorescence analysis and can be applied to the study of the two-dimensional distribution of the phase structure. In addition, the analysis results of the instrument on thin films, ancient bronzes, and ancient ceramics show that it provides a solution for non-destructive micro-phase analysis of thin films samples, metal cultural relics, and ceramic cultural relics.

**Keywords:**X-ray diffractometer; Polycapillary X-ray optics; Micro X-ray diffraction; Micro energy dispersive X-ray fluorescence

## 1 引言

随着自然科学的不断进步，诸多领域都朝着微观层面发展，人们对物质的分析随之深入到微区范畴。微束 X 射线衍射(micro-X-ray diffraction,  $\mu$ -XRD)分析技术作为一种无损分析微小样品或样品微区物相结构的有利分析工具，已被广泛应用于生物化学、材料科学、地球科学、应力测定等领域[1-6]。然而大多数商业化 X 射线衍射仪由于其 X 射线束斑在  $1\text{mm}\times 10\text{mm}$  左右，在对微小样品或样品微区进行分析时，难以获得理想的分析结果。因此需要通过其他手段来获取适用于微区测量的微束 X 射线。目前获得微束入射 X 射线的方法主要有准直器限束和 X 射线光学器件聚焦两种。其中，通过准直器限束获得微束入射 X 射线是最早在微束 X 射线衍射仪中使用的方法。其具体体现为将准直狭缝或小孔作为光阑放置在入射光路上，用以减小入射 X 射线的发散度。但与此同时，入射光束的强度会因为物理阻挡而降低，导致获得的衍射信息变弱，难以达到理想的分析效果[3,4]。而多毛细管 X 光透镜则利用 X 射线全反射原理，将在空心毛细管内表面上的多次全反射的 X 射线会聚到一个束斑大小低至几十微米的焦点上。因此多毛细管 X 光透镜在以较大角度实现 X 射线源产生 X 射线收集的同时，可将单位面积的 X 射线强度增加 2-3 个数量级[7]。且会聚后的 X 射线具有低的发散度，非常适合微小样品和样品微区物相结构无损分析的研究。

目前德国 Bruker 公司生产的 D8 系列 X 射线衍射仪通过添加一个由微焦点 X 射线源和多毛细管 X 光透镜集成的附加模块实现  $\mu$ -XRD 分析的功能[8]；意大利 LANDIS 实验室开发了一个集成多毛细管半透镜的  $\mu$ -XRD 衍射仪[9,10]。但由于仪器缺乏样品微区的准确定量系统，使得其难以实现样品微区的二维  $\mu$ -XRD 分析。因此，面向微小样品和样品微区  $\mu$ -XRD 分析的需求，本实验室自行设计和开发一种新型的微束 X 射线衍射仪以及相应的计算机控制程序，并且开展了相关分析方法学的研究。

## 2 微束 X 射线衍射仪的组成

本实验室设计的毛细管聚焦的微束 X 射线衍射仪如图 1 所示，其主要由微焦斑 X 射线管（Cu 靶，焦斑大小  $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ ）、毛细管 X 光透镜（Cu-K $\alpha$  能量处束斑大小为  $115\mu\text{m}$ ）、Ni 吸收片（ $17\mu\text{m}$ ）、接收狭缝、SDD X 射线探测器（ $5.9\text{keV}$  时能量分辨率为  $145\text{eV}$ ，铍窗有效面积  $25\text{mm}^2$ ）、具有 20 倍放大功能的 1400 万像素 CCD 相机、精度为  $0.001^\circ/\text{步}$  的  $\theta$ - $\theta$  测角仪、运动精度为  $1\mu\text{m}/\text{步}$  的 XYZ 三维样品台，以及仪器控制软件等部分组成。在实验过程中，XYZ 样品台将和 CCD 相机协同工作，可实现样品测量点的观察和准确定位。

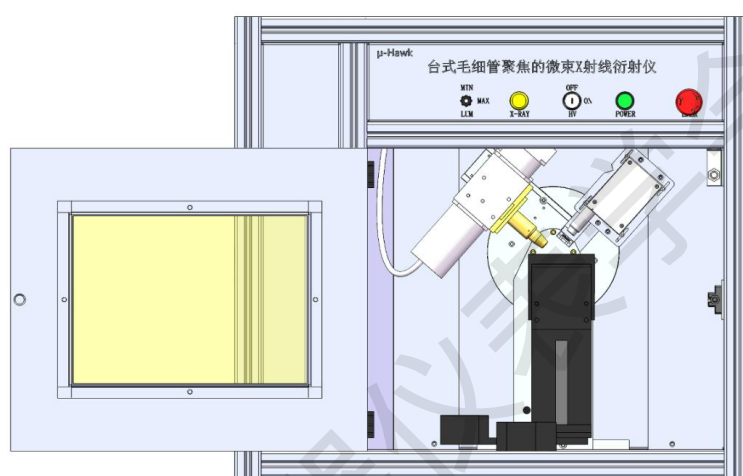


图 1 微束 X 射线衍射仪的示意图

仪器的控制软件是基于 LabVIEW 语言开发的，其主界面如图 2 所示。同时，软件还包含有实现各项功能的子界面，例如：探测器参数设置界面、高压电源控制界面，CCD 相机界面和样品台控制界面等。主界面具有微区 X 射线衍射分析和微区能量色散 X 射线荧光 (micro energy dispersive X-ray fluorescence,  $\mu$ -EDXRF) 分析两种模式。在  $\mu$ -XRD 模式下，启动 X 射线探测器中的单道脉冲分析器 (single channel analyzer, SCA)，主界面上显示采集到的 X 射线衍射图；在  $\mu$ -EDXRF 分析模式下，启动 X 射线探测器中的多道脉冲分析器 (multi-channel analyzer, MCA)，主界面上显示采集到的 X 射线荧光谱。此外，该仪器使用的高精度自动化三维运动平台还可以满足微区的二维  $\mu$ -XRD 的分析需求，以便实现对感兴趣区域内物相分布的分析等相关问题。

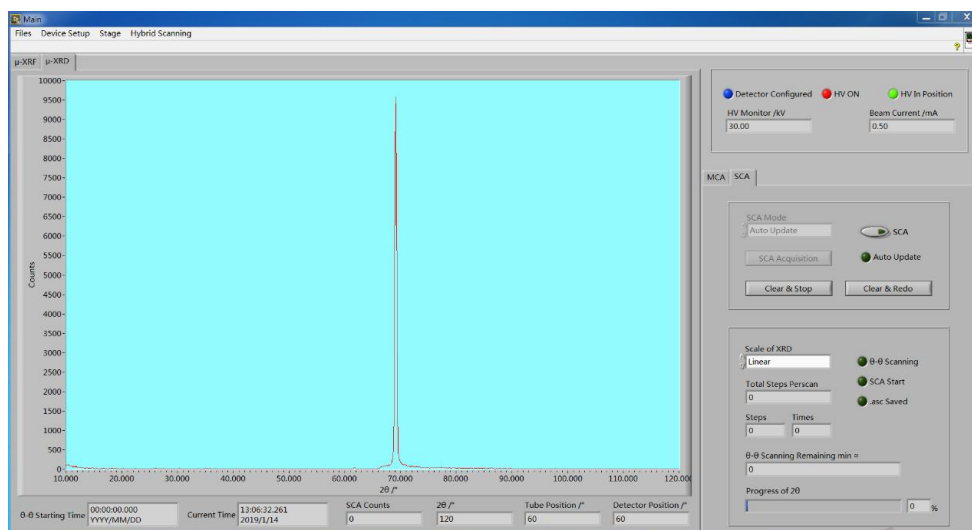


图2 微束 X 射线衍射仪控制程序的主界面与 Si (4 0 0)的 X 射线衍射图

### 3 微束 X 射线衍射仪的特征

#### 3.1 X 射线的单色化

X 射线衍射分析过程中应使用严格的单色光源以尽可能减小背景,以及其他谱线所带来的干扰。本仪器采用在 X 射线管出射窗前放置吸收片的方法,吸收来自 Cu 靶射线管的 Cu-K<sub>β</sub>(8.9 KeV) 线,从而实现 X 射线的单色化。在 X 射线管电压 40 kV, 电流 0.6 mA, 探测活时间 10 s 的实验条件下,利用 X 射线散射法,分别探测了在 X 射线管出射窗口前有无 Ni 吸收片条件下的能谱[11],实验结果如图 3 所示,从图中可以看出,微焦斑 X 射线管激发出来的 X 射线在穿过 17 $\mu$ m 的 Ni 吸收片之后,Cu-K<sub>β</sub>几乎完全被吸收。

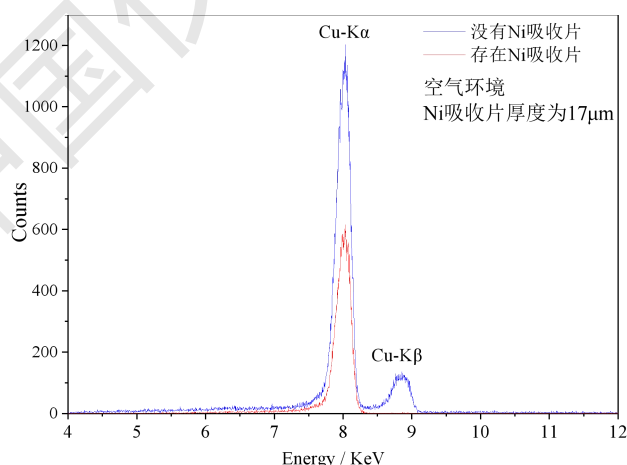


图3 有无 Ni 吸收片的条件下所测得的 X 射线散射谱

#### 3.2 测量精度

X 射线衍射分析法鉴定物相的主要依据是衍射图谱中对应面间距  $d$  的  $2\theta$ 值和相应的衍射线的强度  $I$ 。通常一种物相的  $d$  值不易受与其共存的其他物相的影响,因此  $d$  值的精确度

对物相的识别有着关键的作用。衍射仪的固有角度误差会致使各衍射峰的角度与理论值存在一定的差异( $\Delta d$ )，因此本文采用 $|\Delta d/d|$ 表征衍射仪在不同角度位置的测量精度。

在测定仪器的精度时，为了满足分别在低、中、高角度下存在衍射峰的测试需求，分别选用 SiO<sub>2</sub> 粉、Si 片和 CuO 粉的标准物质进行测试。测试过程中，测角仪 2 $\theta$ 步距为 0.03°，每步探测活时间以衍射峰成型为准。每个样品测量 10 次，并取平均值作为测量结果。标准物质的参考数据和实验结果见表 1。由本衍射仪实测数据计算所得的晶面间距  $d_{hkl}$ ，其精确度受照射样品的 X 射线与样品平面夹角  $\theta$  所影响，在高角度处得到的  $d_{hkl}$  值误差有所增加。

表 1 测定衍射仪精确度的参考数据与不同角度位置的 $|\Delta d/d|$

物相	2 $\theta$ /	$d$ /nm	( $h k l$ )	$ \Delta d/d $
SiO <sub>2</sub> (PDF 52-0784)	18.0510	0.4910	(0 0 3)	0.0111
Si (PDF 27-1402)	69.1300	0.1358	(4 0 0)	0.0003
CuO (PDF 48-1548)	113.4850	0.0921	(1 1 5)	0.2596

## 4 实验样品的分析

### 4.1 氮化钛薄膜的分析

氮化钛 (TiN) 膜是一种热门的薄膜材料，因其具有极高的硬度、良好的热稳定性和耐腐蚀性等特点，被广泛应用于工业机械的防磨和防腐等方面[12]。但尽管如此，其也会因为各种内部或者外部因素而发生失效。因此，薄膜微观区域特征的变化对宏观尺度特征的研究具有重要的作用。本文通过对 TiN 薄膜微观相变的分析，以期了解薄膜中 TiN 晶相生长的择优取向并对其进行快速评估。分析所使用的 TiN 薄膜的是利用金属真空蒸汽电弧离子源 (MEVVA) 先进行离子注入，再经磁过滤真空阴极电弧沉积系统 (FCVA) 气相沉积而成。被测样品如图 4 所示，A 部分和 B 部分是 TiN 薄膜，C 部分为 304 不锈钢衬底，其中 A 部分更靠近整个样品的边缘，感兴趣的区域标识在中间的矩形条框中 (0.5 mm×5.0 mm)。由于图中各部分形状不规则，易被常规 X 射线仪器的射线束无差别的覆盖，因此在这里进行微区分析十分必要。

在 $\mu$ -EDXRF 分析模式下，X 射线管电压为 30 kV，管电流为 0.5 mA，X 射线束与样品表面的夹角 $\theta_1$ 和 X 射线探测器铍窗的中心线与样品表面的夹角 $\theta_2$ 均为 45°。选择如图 4 中所示的感兴趣区域，使用微束 X 射线衍射仪进行 $\mu$ -EDXRF 二维扫描分析。扫描步距为 50  $\mu$ m，每步的探测活时间为 500 ms。经过数据处理，得到扫描区域内 Fe 和 Ti 元素的分布如图 5 所示。在 $\mu$ -XRD 分析模式下，X 射线管的设置与 $\mu$ -EDXRF 分析模式下相同，测角仪 2 $\theta$ 范围

为  $10^{\circ}\sim 120^{\circ}$ ，步距角为  $0.1^{\circ}$ ，每步的探测活时间为  $1\text{ s}$ ，测量得到的 X 射线衍射图谱如图 6 所示。

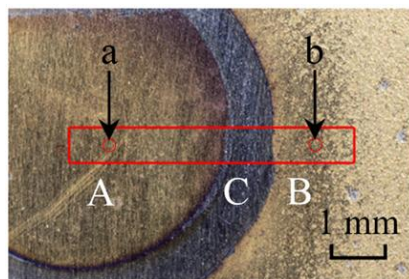


图 4 TiN 薄膜与 304 不锈钢衬底图片以及测量点

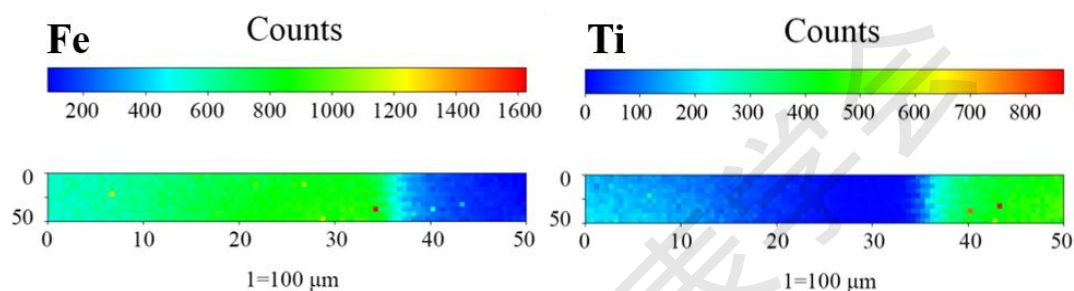


图 5 TiN 薄膜扫描区域内 Fe 和 Ti 元素的分布

从图 5 中可以看出，从中部到边缘位置 Ti 的含量发生了明显的改变，这主要受沉积束流在 304 不锈钢衬底上的覆盖面积所影响，而这种含量的改变与薄膜物相的变化有一定的联系。图 6 的测量结果表明，在该 TiN 薄膜中 TiN 所呈现的取向分别为  $(111)$ 、 $(200)$ 、 $(220)$  和  $(311)$ 。在 a 点中最强的衍射峰来自于 TiN 的  $(220)$  晶面；在 b 点中 TiN 的  $(111)$  晶面呈现为最强，而  $(220)$  晶面消失了。结合图 5 中的元素分布可知，Ti 的含量在物相变化的过程中起到了重要作用，随着沉积 Ti 的增加，膜内积聚的内压力促进了相变。

因此，使用本微束 X 射线衍射仪可以实现对 TiN 薄膜，尤其是镀在微小零件上的薄膜的定点性能监测。同时，借助本微束 X 射线衍射仪，可从元素组成、元素分布、物相组成几方面对薄膜的微区进行表征。可以帮助认识了薄膜微区的性质，并为宏观的薄膜失效或者薄膜强化提供了研究数据。

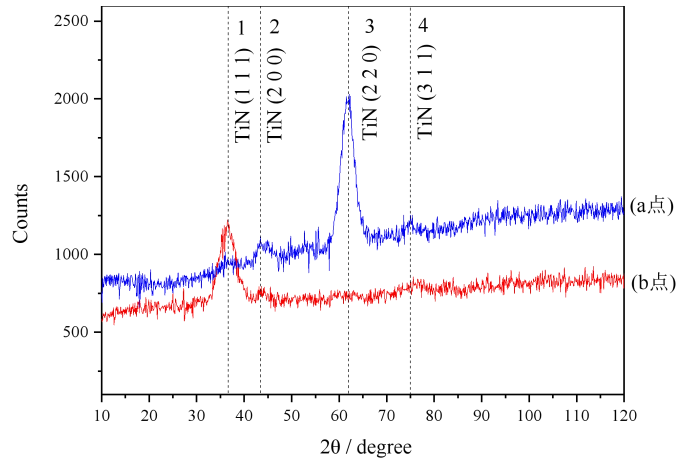


图 6 TiN 薄膜测量点的 $\mu$ -XRD 图

## 4.2 西汉青铜器的分析

为了评估本仪器对不平整样品微区的物相结构分析能力,选取徐州出土的西汉时期青铜器残片作为研究对象。青铜器残片的照片与测量点如图 7 a)所示。调节样品台使样品测量点清晰呈现在 CCD 图像中,并通过 CCD 视野中的“+”标记可方便的找到需要测量的区域(图 7 b))。选择图 7 a)中黑锈(A点),绿锈(B点)和红锈(C点)进行分析。

在 $\mu$ -EDXRF 分析模式下, X 射线管的设置与分析 TiN 薄膜的保持一致,探测活时间为 600 s。西汉青铜器残片各测量点的 $\mu$ -EDXRF 光谱如图 8 所示。从图中可以看出,黑锈和红锈中存在 Cl 元素,这可能与青铜器的腐蚀产物有关[13]。此外,通过基本算法[14]可准确计算各测量点中所含元素的含量。受到靶材特征线的影响, Cu 元素含量的计算依赖于 Cu- $K_{\beta}$  峰的计数。青铜器中 S、Cl、Fe、Cu、Sn 和 Pb 元素的浓度见表 2。青铜样品中的铜含量在 76.21%-86.20%之间,铅含量在 0.32%-6.07%之间。

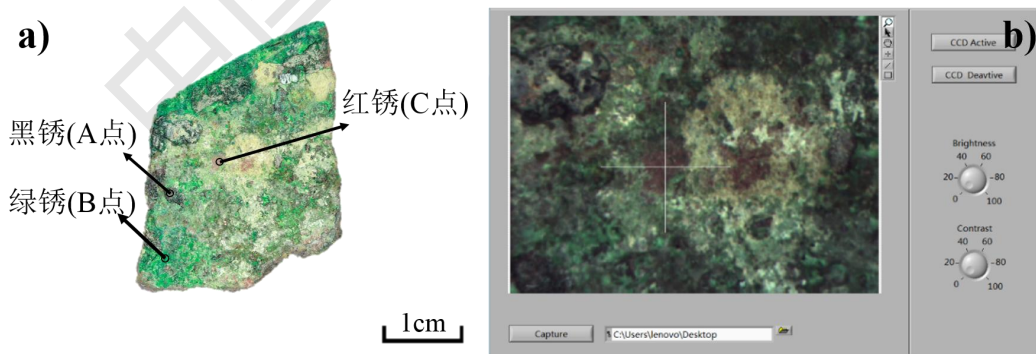


图 7 a)西汉铜器残片的照片与测量点; b) 测量点 C 的 CCD 图像

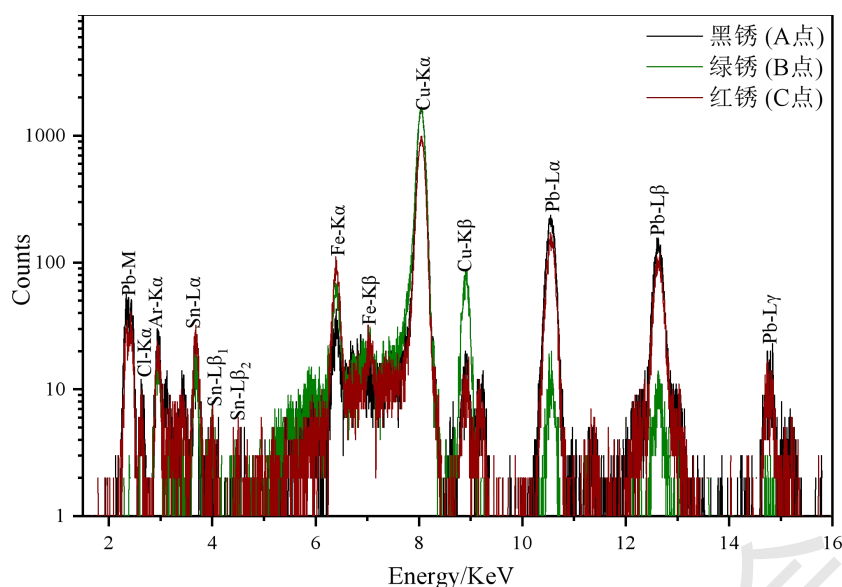


图 8 西汉青铜器残片测量点的 $\mu$ -EDXRF 光谱

表 2 西汉青铜器残片中 S、Cl、Fe、Cu、Sn 和 Pb 的含量

	S (ppm)	Cl (ppm)	Fe (%)	Cu (%)	Sn (%)	Pb (%)
黑锈(A 点)	4008±1234	1234±328	0.29±0.01	76.21±3.74	7.69±0.73	6.07±0.05
绿锈(B 点)	105±30	63±17	0.13±0.01	86.20±1.63	1.09±0.41	0.32±0.01
红锈(C 点)	2570±151	1380±502	0.05±0.01	77.81±1.51	6.56±0.76	5.63±0.05

进行 $\mu$ -XRD 分析的测量条件与上文保持一致, 所得 $\mu$ -XRD 图如图 9 所示。通过测得衍射峰与相应物相 PDF 卡片的对比可知, A 点黑锈中主要存在  $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$  (PDF 26-0564)、 $\text{CuO}$  (PDF 48-1548)、 $\text{CuS}_2$  (PDF 32-0348) 和  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (PDF 41-1493) 等晶相; B 点绿锈中主要存在  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (PDF 41-1390) 和  $\text{PbCO}_3$  (PDF 52-1527) 等晶相; C 点红锈中主要存在  $\text{Cu}_2\text{O}$  (PDF 48-1548)、 $\text{CuO}$  (PDF 48-1548) 和  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (PDF 41-1493) 等晶相[15-17]。

经分析可知, 该西汉青铜器的腐蚀产物主要为元素 Cu 和 Pb 的腐蚀产物。Cu 的腐蚀产物有  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{CuS}_2$  等; Pb 的腐蚀产物有  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  和  $\text{PbCO}_3$  等。Cu 和 Pb 元素在腐蚀过程中, 从铜器内部向外部迁移, 并与环境中的阴离子相结合, 形成腐蚀产物。导致青铜器表面锈蚀区域差异化的原因可能与腐蚀过程中的金属元素迁移和选择性腐蚀有关[18]。本文的分析结果也表明, 相较于青铜器中的 Sn, 青铜器表层中的 Pb 和 Cu 更容易遭受到腐蚀。



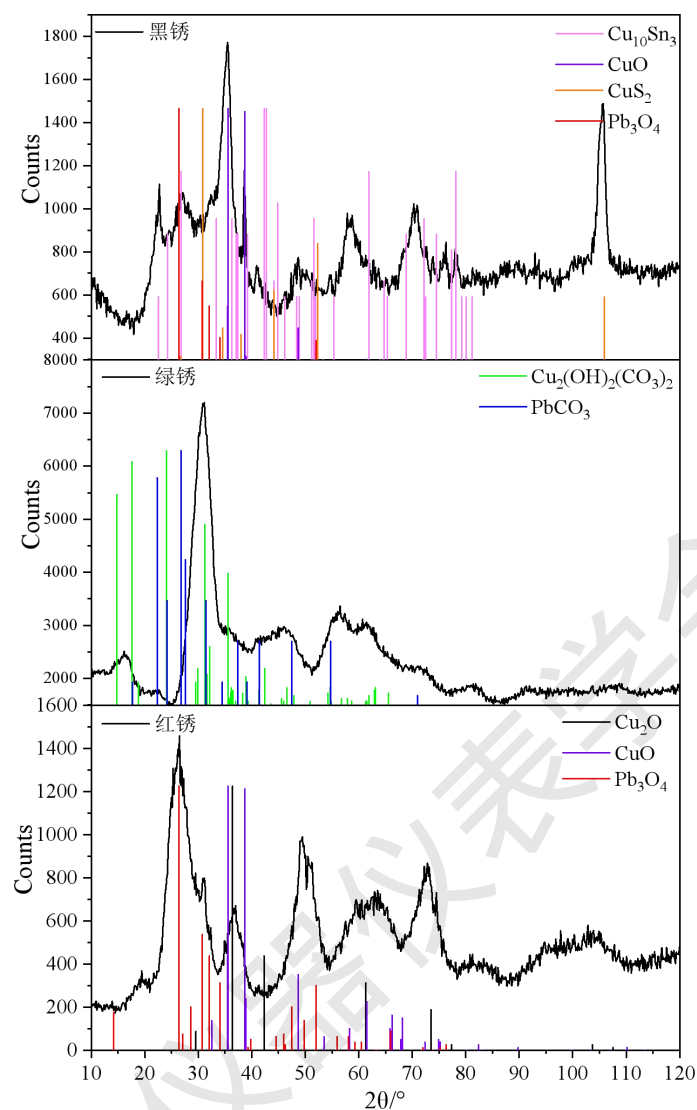


图9 西汉青铜器残片中白釉、红彩和绿彩的 $\mu$ -XRD图

### 4.3 清代红绿彩瓷的分析

为了评估本仪器对样品微区进行物相二维 $\mu$ -XRD分析的能力，选取一片清代红绿彩瓷的残片作为研究对象。清代红绿彩瓷残片的照片与测量点及该兴趣区域如图10所示。选择图10中红彩(A点)，绿彩(B点)和白釉(C点)进行 $\mu$ -XRD分析。 $\mu$ -XRD分析的测量条件与上文保持一致，所得 $\mu$ -XRD图如图11所示。

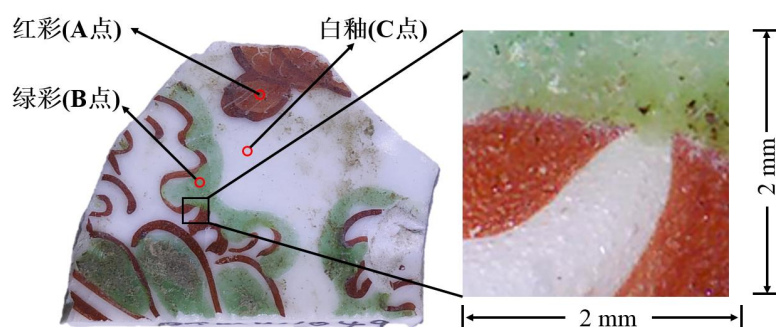


图 10 清代红绿彩瓷残片照片与测量点及感兴趣区域

从图 11 中可以看出，A 点红彩中主要存在的晶相为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PDF 47-1409)和石英  $\text{SiO}_2$  (PDF 46-1045)等；B 点绿彩中主要存在的晶相为  $\text{Pb}_8\text{Cu}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3$  (PDF 31-0464)等；C 点白釉 XRD 谱图在  $15^\circ\sim 35^\circ$ 之间出现一个驼峰，这是白釉在高温烧制过程中形成的非晶相所致；同时，经过对比 ICDD PDF 卡，C 点白釉中主要存在的晶相为钾长石  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (PDF 25-0618)、石英  $\text{SiO}_2$  (PDF 46-1045)和莫来石  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  (PDF 15-0776)等。

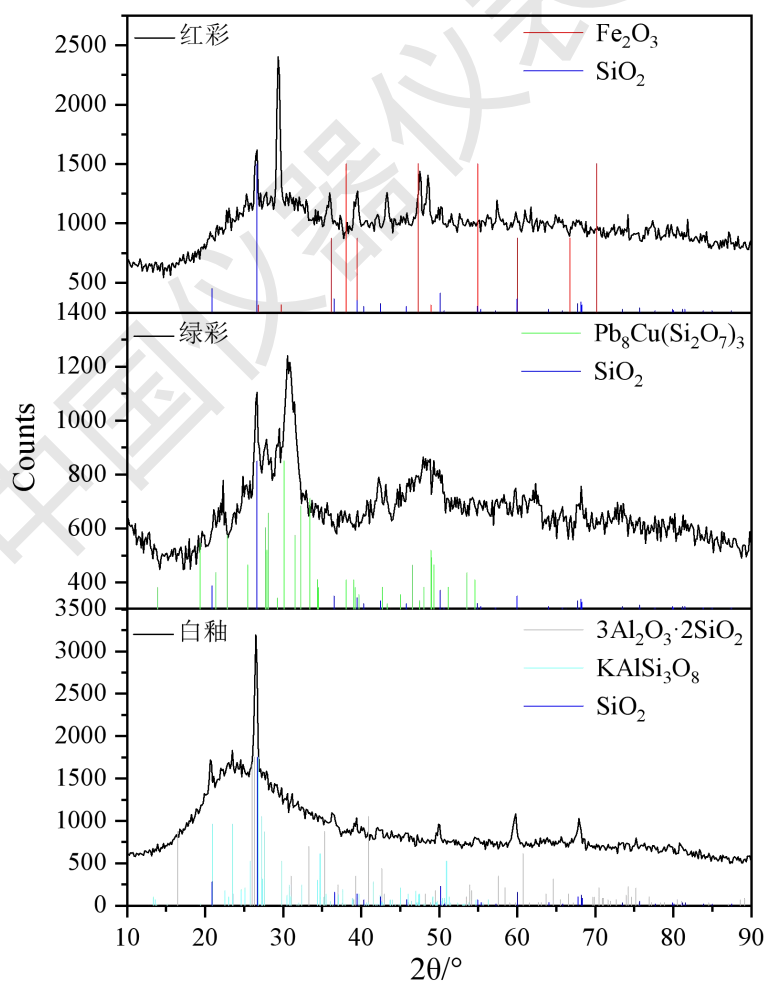


图 11 红绿彩中白釉、红彩和绿彩的 $\mu$ -XRD 图

此外，选择如图 10 中 2mm×2mm 的感兴趣区域，使用微束 X 射线衍射仪进行  $\mu$ -XRD 二维扫描分析。该区域被划分为 21×21 个被测试点，扫描步距为 100  $\mu$ m，每个点的测量条件为：X 射线管电压为 30 kV，电流为 0.5 mA， $2\theta$  探测范围为 24.5°到 30.5°，步距角为 0.3°，每步探测活时间为 0.8 s。由此得到的扫描总谱经数据处理得到的晶相分布图如图 12 所示。

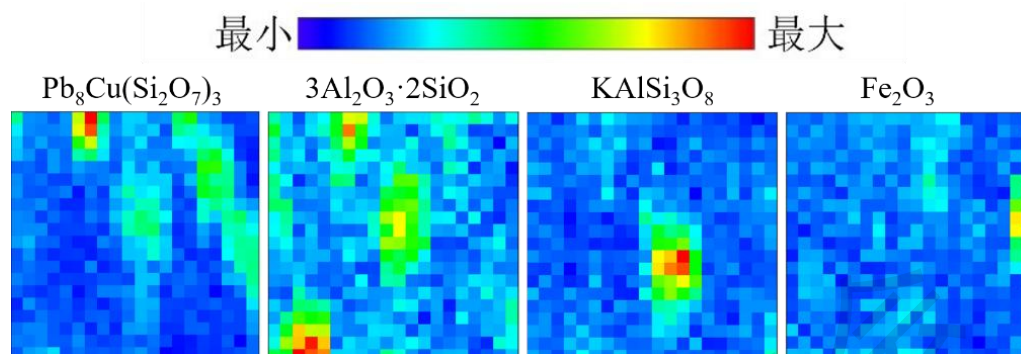


图 12 扫描区域中  $Pb_8Cu(Si_2O_7)_3$ 、 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、 $KAlSi_3O_8$  和  $Fe_2O_3$  的晶相分布

## 5 结论

本实验室将毛细管 X 光透镜技术与 X 射线衍射分析技术相结合，设计和研发成一种新型的微束 X 射线衍射仪。该微束 X 射线衍射仪不仅具备无损分析微小样品和样品微区的物相结构的能力，而且能实现样品微区中感兴趣区域的  $\mu$ -XRD 二维扫描。同时，该仪器还可实现样品的  $\mu$ -EDXRF 分析和  $\mu$ -EDXRF 二维元素分布分析，可为物相结构的研究提供了元素种类的参考信息，扩展了微束 X 射线衍射仪的功能。此外，本仪器在实现精确的  $\mu$ -XRD 测量的同时，还具有运行能耗低、探测速度快、设备体积小等优势，弥补了现有 X 射线衍射仪的缺陷。因此，其在材料科学、地球科学和文物保护等领域有着广泛的应用前景。

### 参考文献:

- [1] Cheng L, Li M T, Kim Y S, et al. The study of chemical composition and elemental mappings of colored over-glaze porcelain fired in Qing Dynasty by micro-X-ray fluorescence[J]. Nuclear Inst & Methods in Physics Research B, 2011, 269(3):239-243.
- [2] Laclavetine K, Ager F J, Arquillo J, et al. Characterization of the new mobile confocal micro X-ray fluorescence (CXRF) system for in situ non-destructive cultural heritage analysis at the CNA:  $\mu$ XRF-CONCHA[J]. Microchemical Journal, 2016, 125: 62-68.

- [3] Figueiredo E, Pereira M, Lopes F, et al. Investigating Early/Middle Bronze Age copper and bronze axes by micro X-ray fluorescence spectrometry and neutron imaging techniques[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2016, 122:15-22.
- [4] Brai M, Gennaro G, Schillaci T, et al. Double pulse laser induced breakdown spectroscopy applied to natural and artificial materials from cultural heritages[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(10):1119-1127.
- [5] Hložek M, Trojek T, Komoróczy B, et al. Enamel paint techniques in archaeology and their identification using XRF and micro-XRF[J]. *Radiation Physics & Chemistry*, 2016: S0969806X16300573.
- [6] Scrivano S, Ruberto C, Gómez-Tubío B, et al. In-situ non-destructive analysis of Etruscan gold jewels with the micro-XRF transportable spectrometer from CNA[J]. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2017, 16: 185-193.
- [7] Bonfigli, Francesca, Hampai, et al. Characterization of X-ray polycapillary optics by LiF crystal radiation detectors through confocal fluorescence microscopy[J]. *Optical Materials*, 2016, 58: 398-405.
- [8] Berthold C, Bjeoumikhov A, Lutz Brügemann. Fast XRD2 micro diffraction with focusing X-ray microlenses[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2009, 26(3): 107-111.
- [9] Rotondo G.G, Romano F.P, Pappalardo G, et al. Non-destructive characterization of fifty various species of pigments of archaeological and artistic interest by using the portable X-ray diffraction system of the Landis laboratory of catania[J]. *Microchemical Journal*, 2010, 96(2): 252-258.
- [10] Padeletti G, Fermo P, Bouquillon A, et al. A new light on a first example of lustred majolica in Italy[J]. *Applied Physics A*, 2010, 100(3): 747-761.
- [11] Hodoroba V D, Radtke M, Reinholz U, Riesemeier H, Vincze L, Reuter D. Nucl. Instrum[J]. *Methods Phys. Res. Sect. B.*, 2011, 269:1493.
- [12] Abdallah B, Rihawy M S. Ion beam measurements for the investigation of TiN thin films deposited on different substrates by vacuum arc discharge[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2019, 441: 33-40.

- [13] Duan Z, Liu J, Pan Q, et al. A type of portable micro-edxrf spectrometer with laser displacement sensor[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms, 2019, 442:13-18.
- [14] Rousseau, R. M. Fundamental algorithm between concentration and intensity in XRF analysis 1—theory[J]. X-Ray Spectrometry, 1984, 13:115-120.
- [15] 金普军, 秦颖, 龚明,等. 九连墩楚墓青铜器铅锡焊料的耐腐蚀机理[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(3): 162-166.
- [16] Bastidas J M, Alonso M P, Mora E M, et al. Corrosion of bronze by acetic and formic acid vapours, sulphur dioxide and sodium chloride particles[J]. Materials and Corrosion, 1995, 46(9): 515-519.
- [17] 钟家让. 出土青铜器的锈蚀因素及其防护研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2004, (1): 47-50.
- [18] Fan X. Characteristics of mimetite ( $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ )-pyromorphite ( $Pb_5(PO_4)_3Cl$ ) corrosion products on Han Dynasty bronzes from Chongqing, China[J]. Microchemical Journal, 2019, 149: 104062.
- [19] Leilei Xiao, Yuechao Zhang, Fanghua Liu, Yang Tan, Shiling Zheng, Yunshen You, Oumei Wang. A new insight into the strategy for methane production affected by conductive carbon cloth in wetland soil: Beneficial to acetoclastic methanogenesis instead of CO<sub>2</sub> reduction. Soil Biology and Biochemistry. Science of the Total Environment, 2018 (643):1024–1030
- [20] Yuan Li, Haibo Zhang, Chen Tu, et al. Sources and fate of organic carbon and nitrogen from land to ocean: Identified by coupling stable isotopes with C/N ratio. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2016 (181): 114-122.
- [21] Alencar H, Funovics M A, Figueiredo J. et al. Colonic adenocarcinomas: Near-infrared microcatheter imaging of smart probes for early detection - Study in mice. Radiology, 2007, 244, 232-238.
- [22] Upadhyay R, Sheth R A, Weissleder R. et al. Quantitative real-time catheter-based fluorescence molecular imaging in mice. Radiology, 2007, 245, 523-531.
- [23] Gee M S, Upadhyay R, Bergquist H. et al. Human breast cancer tumor models: Molecular imaging of drug susceptibility and dosing during HER2/neu-targeted therapy. Radiology, 2008, 248, 925-935.

- [24] Redman W T, Wolcott N S, Montelisciani L. et al. Long-term transverse imaging of the hippocampus with glass microperiscopes. *Elife*, 2022, 11.
- [25] Yang G, Pan F, Parkhurst C N. et al. Thinned-skull cranial window technique for long-term imaging of the cortex in live mice. *Nature Protocal*, 2010, 5, 201-208.
- [26] Boulware M J, Marchant J S. Timing in cellular Ca<sup>2+</sup> signaling. *Current biology : CB*, 2008, 18, 769-776.
- [27] Berridge M J, Lipp P, Bootman M D. The versatility and universality of calcium signalling. *Nature reviews. Molecular cell biology*, 2000, 1, 11-21.
- [28] Xu H, Li X, Liu D. et al. Follicular T-helper cell recruitment governed by bystander B cells and ICOS-driven motility. *Nature*, 2013, 496, 523-527.
- [29] Lv Y, Liu M, Zhang Y. et al. Cancer Cell Membrane-Biomimetic Nanoprobes with Two-Photon Excitation and Near-Infrared Emission for Intravital Tumor Fluorescence Imaging. *ACS Nano*, 2018, 12, 1350-1358.
- [30] Brai M, Gennaro G, Schillaci T, et al. Double pulse laser induced breakdown spectroscopy applied to natural and artificial materials from cultural heritages[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(10):1119-1127.
- [31] Hložek M, Trojek T, Komoróczy B, et al. Enamel paint techniques in archaeology and their identification using XRF and micro-XRF[J]. *Radiation Physics & Chemistry*, 2016: S0969806X16300573.
- [32] Scrivano S, Ruberto C, Gómez-Tubío B, et al. In-situ non-destructive analysis of Etruscan gold jewels with the micro-XRF transportable spectrometer from CNA[J]. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2017, 16: 185-193.
- [33] Bonfigli, Francesca, Hampai, et al. Characterization of X-ray polycapillary optics by LiF crystal radiation detectors through confocal fluorescence microscopy[J]. *Optical Materials*, 2016, 58: 398-405.
- [34] Laclavetine K, Ager F J, Arquillo J, et al. Characterization of the new mobile confocal micro X-ray fluorescence (CXRF) system for in situ non-destructive cultural heritage analysis at the CNA:  $\mu$ XRF-CONCHA[J]. *Microchemical Journal*, 2016, 125: 62-68.

- [35] Figueiredo E, Pereira M, Lopes F, et al. Investigating Early/Middle Bronze Age copper and bronze axes by micro X-ray fluorescence spectrometry and neutron imaging techniques[J]. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2016, 122:15-22.

中国仪器仪表学会