

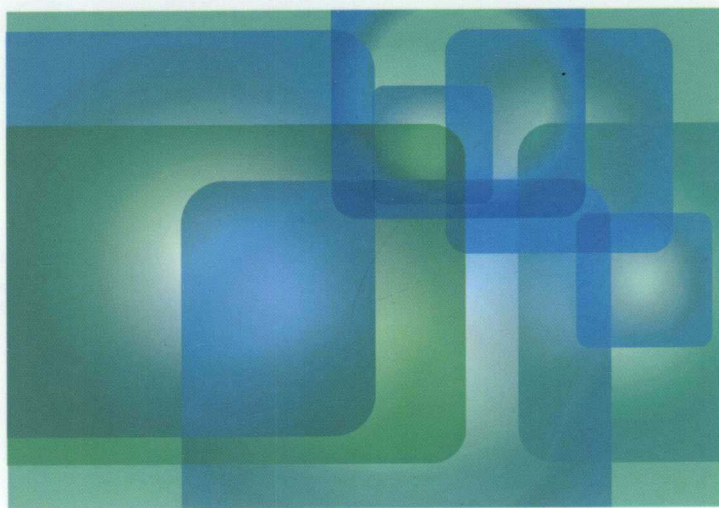


普通高等教育“十二五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU "12·5" GUIHUA JIAOCAI

# 材料现代研究方法 实验指导书

祖国胤 丁 桦 主编



冶金工业出版社  
Metallurgical Industry Press



普通高等教育“十二五”规划教材

# 材料现代研究方法实验指导书

祖国胤 丁 桦 主编

北 京

冶金工业出版社

2012

## 内 容 提 要

本书是大学本科材料成型及控制工程专业公共基础课“材料现代研究方法”的实验教学用书,旨在使学生了解和掌握与科研工作密切相关的重要分析测试仪器原理、试样制作、分析特性以及数据解读等知识。

本书针对 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜等材料科学研究最重要的分析测试仪器,从仪器的基本原理入手,侧重介绍仪器的分析特性与制样等实用知识与技能。每章安排的分析实例大多为作者在实际科研工作中的珍贵素材,可使学生更好地熟悉本专业的学科方向与研究特点,掌握正确的研究方法。全书共设置了 6 个实验,以实现密切配合课堂教学,达到理论联系实际、增强动手能力的教学目的。

本书可作为本科及研究生的教学用书,也可供材料科技人员在从事科学研究及技术开发工作以及撰写论文时使用和参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

材料现代研究方法实验指导书/祖国胤,丁桦主编. —北京:冶金工业出版社,2012.11

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024-5831-7

I. ①材… II. ①祖… ②丁… III. ①材料科学—研究方法—高等学校—教材 IV. ①TB3-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 254935 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 程志宏 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-5831-7

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;北京百善印刷厂印刷

2012 年 11 月第 1 版,2012 年 11 月第 1 次印刷

787 mm × 1092 mm 1/16; 9.75 印张; 232 千字; 145 页

25.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿邮箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

# 前 言

本书为东北大学“十二五”规划教材，是针对国家级特色专业——东北大学材料成型及控制工程专业开设的“材料现代研究方法”课程所编写的教学用书，亦可供国内其他材料成型及控制工程专业或冶金工程专业本科生“材料现代研究方法”课选用。

长期以来，作为材料科学与工程一级学科研究生阶段重要的专业基础课，“材料现代研究方法”已成为了研究生获得高水平学术成果的重要保障。但在本科阶段开设“材料现代研究方法”课程还只局限于材料学专业，对于材料成型及控制工程、冶金工程专业本科则很少设置这门课程。

从2006年起，东北大学为材料成型及控制工程专业本科生开设了“材料现代研究方法”课程。经过7个教学周期的实践，收到了良好的教学效果。教学过程中按照“加强基础，拓宽专业，增强能力，提高素质”这一培养目标，初步收到全面培养“厚基础、宽口径、高素质、有创新精神和实践能力”人才的效果。课程的开设对提高本科生的科研能力，激发创新思维发挥了积极作用。课程有效地改变了以往材料成型及控制工程专业本科生实践科研能力不足的突出问题，使学生了解与掌握了与专业科研工作密切相关的重要分析测试仪器的工作原理、制样方法、分析特性、数据解读等知识，为本科生的毕业设计（论文）工作奠定了良好的工作基础，对未来从事科学研究及技术开发工作也具有重要意义。

因此，在全面总结课程教学实践经验，且不断充实与完善“材料现代研究方法”讲义的基础上，我们组织编写了适于材料成型及控制工程专业本科学生使用的“材料现代研究方法实验指导书”。全书以材料科学研究最重要的分析测试仪器——X射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜为对象，从仪器的基本原理入手，侧重介绍仪器的分析特性与制样方法等实用知识与技能。

每章安排的分析实例多为实际科研工作中的珍贵素材,可使本科生更好地熟悉本专业的学科方向与研究特色,掌握正确的研究方法。全书共设置了6个实验,以实现密切配合课堂教学,达到理论联系实际、增强动手能力的教学目的。

全书由东北大学祖国胤、丁桦主编。参加本书编写的有祖国胤(第1章及第2章2.1~2.6节、第3章3.1节、实验1~实验4);丁桦(第2章2.7节、第3章3.3节、3.4.3小节、实验6);任玉平(第3章3.2节及3.4.2小节、实验5)。在书稿编写过程中,东北大学研究院分析测试中心的高级实验师裴剑芬、宋丹、李慧莉分别对第1~3章的结构安排及实验部分提出了宝贵意见,编者在此表示由衷的感谢。

由于编者水平所限,书中存在的不足,敬请读者批评指正。

编 者

2012年5月于东北大学

# 目 录

第 1 章 X 射线衍射分析技术	1
1.1 X 射线的物理学本质	1
1.1.1 X 射线的产生	1
1.1.2 X 射线的性质	1
1.1.3 X 射线谱	2
1.1.4 X 射线与物质的相互作用	6
1.2 X 射线的衍射原理	11
1.2.1 倒易点阵简介	11
1.2.2 X 射线的衍射方向	12
1.2.3 X 射线衍射束的强度	17
1.3 X 射线衍射方法	24
1.3.1 X 射线衍射仪的结构	25
1.3.2 X 射线衍射仪的测量	29
1.4 X 射线衍射物相定性分析	30
1.4.1 分析原理	30
1.4.2 衍射卡片	30
1.4.3 PDF 卡片索引及检索方法	32
1.4.4 物相定性分析过程	33
1.4.5 计算机物相检索	34
1.5 X 射线衍射物相定量分析	34
1.5.1 定量分析原理	34
1.5.2 定量分析方法	35
1.6 宏观应力的测定	37
1.6.1 宏观应力及 X 射线测量宏观应力原理	37
1.6.2 宏观应力测定的基本原理	38
1.6.3 宏观应力测定的测试方法	39
实验 1 X 射线衍射多物相分析	41
实验目的及要求	41
实验条件	41
实验步骤	41
思考题	46
实验报告	46
参考文献	46

<b>第2章 透射电子显微分析技术</b> .....	47
2.1 背景介绍 .....	47
2.2 基本原理 .....	48
2.2.1 电子的波动性及电子波的波长 .....	48
2.2.2 电子散射 .....	49
2.2.3 电子衍射 .....	51
2.3 透射电子显微镜的构造及其工作原理 .....	60
2.3.1 电磁透镜 .....	61
2.3.2 照明系统 .....	72
2.3.3 成像系统与成像方法 .....	74
2.4 透射电子显微镜的像衬度分析 .....	78
2.4.1 非晶体样品 .....	78
2.4.2 晶体样品 .....	79
2.5 电子衍射谱的特征与分析 .....	79
2.5.1 常见电子衍射谱 .....	79
2.5.2 电子衍射花样的标定 .....	83
2.6 透射电子显微镜样品的制备方法 .....	84
2.6.1 直接样品的制备 .....	84
2.6.2 间接样品的制备 (表面复型法) .....	88
2.7 透射电子显微镜分析实例 .....	90
2.7.1 碳钢的透射电子显微镜分析 .....	90
2.7.2 高锰钢的透射电子显微镜分析 .....	92
2.7.3 有色合金的透射电子显微镜分析 .....	94
2.7.4 复合材料的透射电子显微镜分析 .....	95
<b>实验2 透射电子显微镜实验样品制备</b> .....	100
实验目的及要求 .....	100
实验条件 .....	100
实验步骤 .....	100
思考题 .....	101
实验报告 .....	101
<b>实验3 透射电子显微镜分析实验</b> .....	101
实验目的及要求 .....	101
实验条件 .....	101
实验步骤 .....	102
思考题 .....	102
实验报告 .....	102
<b>参考文献</b> .....	102
<b>第3章 扫描电子显微镜与电子探针分析技术</b> .....	104
3.1 扫描电子显微镜分析技术 .....	104

3.1.1	扫描电子显微镜的结构 .....	104
3.1.2	电子与固体样品的相互作用区 .....	108
3.1.3	电子束与样品相互作用产生的信号 .....	109
3.1.4	扫描电子显微镜基本原理 .....	112
3.1.5	扫描电子显微镜特性 .....	112
3.1.6	扫描电子显微镜的样品制备 .....	113
3.2	电子探针分析技术 .....	114
3.2.1	电子探针微区成分分析原理 .....	115
3.2.2	电子探针的结构 .....	118
3.2.3	电子探针的分析方法 .....	119
3.2.4	电子探针分析的试样与标样 .....	121
3.3	EBSD 分析技术 .....	124
3.3.1	EBSD 系统的组成与工作原理 .....	124
3.3.2	EBSD 的应用 .....	125
3.3.3	EBSD 与其他衍射技术的比较 .....	126
3.4	分析实例 .....	127
3.4.1	扫描电子显微镜分析实例 .....	127
3.4.2	电子探针分析实例 .....	133
3.4.3	EBSD 分析实例 .....	138
实验4	扫描电子显微镜金属组织形貌观察与分析 .....	139
	实验目的及要求 .....	139
	实验条件 .....	140
	实验步骤 .....	140
	思考题 .....	141
	实验报告 .....	141
实验5	电子探针微区成分分析 .....	141
	实验目的及要求 .....	141
	实验条件 .....	141
	实验步骤 .....	142
	思考题 .....	143
	实验报告 .....	143
实验6	扫描电子显微镜 EBSD 分析 .....	143
	实验目的及要求 .....	143
	实验条件 .....	143
	实验步骤 .....	143
	思考题 .....	144
	实验报告 .....	144
参考文献	.....	144



# 第 1 章 X 射线衍射分析技术

## 1.1 X 射线的物理学本质

### 1.1.1 X 射线的产生

高速运动的电子流或其他高能辐射流（如  $\gamma$  射线、X 射线、中子流等）当被突然减速时均能产生 X 射线。获得 X 射线的方法是多种多样的，但大多数 X 射线源都是由 X 射线发生器产生的。为了获得 X 射线，需具备如下条件：

- (1) 产生并发射自由电子；
- (2) 在真空中迫使电子朝一定方向加速运动，以获得尽可能高的速度；
- (3) 在高速电子流的运动路线上设置一障碍物（阳极靶），使高速运动的电子突然受阻而停止下来。

实验室中使用的 X 射线通常是由 X 射线机所产生的。X 射线机主要由 X 射线管、高压变压器、电压和电流调节稳定系统等构成，其主要线路如图 1-1 所示。为保证 X 射线机的稳定工作及其运行中的安全性和可靠性，还必须为其配置其他辅助设备，如冷却系统、安全防护系统、检测系统等。

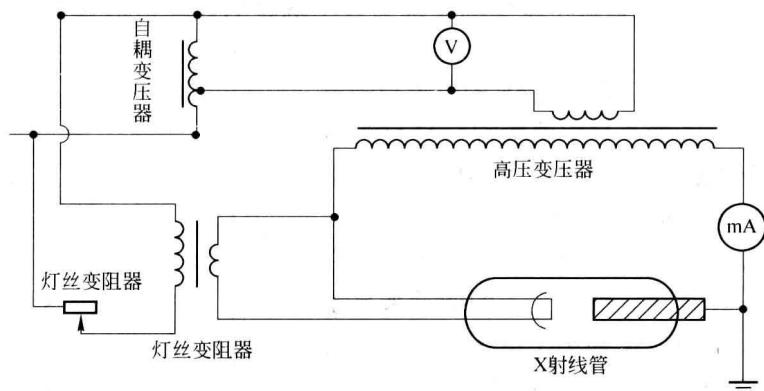


图 1-1 X 射线机的电路示意图

### 1.1.2 X 射线的性质

X 射线波长约为  $0.01 \sim 10\text{nm}$ 。物质结构中，原子和分子的距离正好落在 X 射线的波长范围内，所以物质对 X 射线的散射和衍射能够传递极为丰富的微观结构信息。X 射线和无线电波、可见光一样，从本质上都属于电磁波，只不过 X 射线的波长更短。与其他电磁

波一样，X射线也具有波粒二象性，就是说它既有波动的属性，同时又具有粒子的属性。由于X射线的波长比可见光短很多，所以能量和动量很大，具有很强的穿透能力，可以穿透黑纸及许多对于可见光不透明的物质。当X射线穿过物质时，能被偏振化并被物质吸收而使强度减弱。X射线沿直线传播，即使存在电场和磁场，也不能使其传播方向发生改变。X射线肉眼不能观察到，但可以使照相底片感光。在通过一些物质时，X射线可使物质原子中的外层电子发生跃迁而产生可见光；通过气体时，X射线光子能与气体原子发生碰撞，使气体电离。

### 1.1.3 X射线谱

X射线随波长而变化的关系曲线，称为X射线谱。由X射线管发出的X射线可以分为两种类型，一种是连续波长的X射线所构成的连续X射线谱，它和白光相似，故也称白色X射线；另一种是在连续谱的基础上叠加若干条具有一定波长的谱线，构成特征X射线谱，它和白光中的单色光相似，所以也称单色X射线，这些射线与靶材有特定的联系。

#### 1.1.3.1 连续X射线谱

连续X射线是高速运动的电子被阳极靶突然阻止而产生的，由于电子与阳极靶的无规律性，因而其X射线的波长是连续分布的。图1-2为不同管电压下的连续X射线谱，它由某一短波限 $\lambda_0$ 开始，直到波长等于无穷 $\lambda_\infty$ 的一系列波长组成。连续X射线谱具有以下特点。

(1) 连续谱短波限只与管电压有关。当固定管电压、改变管电流或者改变阳极靶材料时， $\lambda_0$ 不变，仅使各波长X射线强度改变；当增加管电压时，随X射线管电压的升高，各种波长的X射线的强度一致升高，最大强度对应的波长变短，短波限也相应变短，与此同时波谱变宽。这些规律说明管压既影响连续谱的强度，也影响其波长范围。

(2) 量子理论认为，能量为eV的电子与阳极靶碰撞时电子损失能量，其中绝大部分转化为热能，仅一小部分能量以X射线光子的形式辐射出来。这些与阳极靶碰撞的电子有的辐射一个光子，有的经多次碰撞后辐射多个能量不同的光子，它们的总和构成了连续谱。由于光子的能量来自于电子，故一般光子的能量都小于电子的能量。也有极特殊的极端情况，即当X射线管电压一定，在电子发生能量转化时，某一电子的全部动能 $E$ 完全转化为一个X射线的光子，那么此X射线光子的能量最大，波长最短。

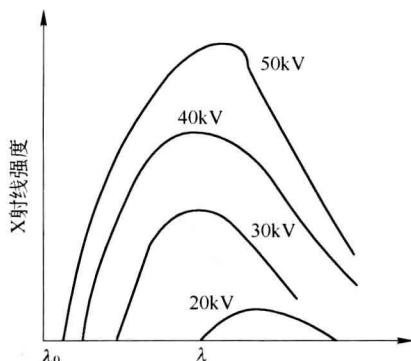


图 1-2 不同管电压下的连续 X 射线谱

库伦坎普弗综合各种连续X射线强度分布的实验结果，得出一个计算波长为 $\lambda$ 的X射线强度 $I_\lambda$ 的经验公式：

$$I_\lambda = C'Z \cdot \frac{1}{\lambda^2} \left( \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (1-1)$$

式中,  $C'$  为常数;  $Z$  为阳极材料的原子序数。

连续谱的总强度为图 1-2 所示的曲线所包围的面积, 即:

$$I_{\text{连}} = \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\infty}} I(\lambda) d\lambda = KIZV^2 \quad (1-2)$$

式 (1-2) 中,  $K$  为常数。该式说明连续谱的总强度与管电流强度  $I$ 、靶的原子序数  $Z$  以及管电压  $V$  的平方成正比。

X 射线管的效率  $\eta$  定义为 X 射线强度与 X 射线管功率的比值, 即:

$$\eta = \frac{KIZV^2}{IV} = KZV \quad (1-3)$$

如使用钨阳极管,  $Z=74$ , 管电压为 100kV 时, 其 X 射线管的效率仅为 1% 或者更低, 这是由于 X 射线管中电子的能量绝大部分在和阳极靶碰撞时产生热能而损失, 只有极小部分能量转化为 X 射线能。所以 X 射线管工作时必须以冷却水冲刷阳极, 以达到冷却阳极的目的。为了提高 X 射线管发射 X 射线的效率, 需要选用重金属靶并施以高电压。

### 1.1.3.2 特征 X 射线谱

特征 X 射线为一线性光谱, 由若干分离且具有特定波长的谱线组成, 其强度大大超过连续谱线的强度并可叠加于连续谱线之上。对一定元素的靶, 当管电压小于某一限度时, 只激发连续谱。随着管电压的增高, 射线谱曲线只向短波方向移动, 总强度增高, 本质上无变化。但当管电压超过某一临界值  $U_K$  后 (如对铜靶超过 20kV), 强度分布曲线将产生显著变化, 即在连续 X 射线谱某几个特定波长的地方, 强度突然显著增大, 如图 1-3 所示。这些谱线不随 X 射线管的工作条件而变, 只取决于阳极靶物质, 反映了物质的原子序数特征。

特征谱的产生可以从原子结构观点得到解释。按照原子结构的壳层模型, 原子中的电子遵从泡利不相容原理, 不连续的分布在以原子核为中心的若干壳层中, 光谱学中依次称为 K、L、M、N…。不同能级的壳层上, 分别对应于

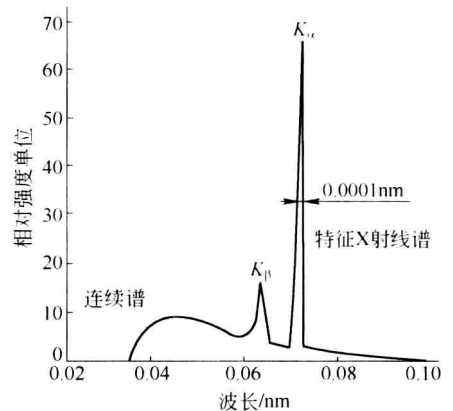


图 1-3 X 射线特征谱

主量子数  $n=1, 2, 3, 4\dots$ 。在稳定状态下, 每个壳层有一定数量的电子, 它们具有一定的能量, 最内层 (K 层) 电子的能量最低, 然后按 L、M、N 的顺序递增, 从而构成一系列的能级。在正常情况下, 电子总是先占满能量低的壳层。原子中各层能级上电子的能量取决于原子核对它的束缚力, 因此对于原子序数  $Z$  一定的原子, 其各能级上电子的能量具有分立的确定值。又由于内层电子数目和它们所占据的能级数不多, 因此内层电子跃迁所辐射出的 X 射线的波长便是若干个特定的值。这些波长能反映出该原子的原子序数特征, 而与原子所处的物理、化学状态基本无关。如图 1-4 所示, 在具有足够高能量的高速电子撞击阳极靶时, 会将阳极靶物质中原子 K 层电子撞出, 在 K 壳层中形成空位, 原子系统能量升高, 使体系处于不稳定的激发态。按能量最低原理, L、M、N 等层中的电子会跃入 K 层的空位。为保持体系平衡, 在跃迁的

同时，这些电子会将多余的能量以 X 射线光子的形式释放，比如 L 层电子跃迁到 K 层，此时能量降低为：

$$\Delta\varepsilon_{LK} = \varepsilon_L - \varepsilon_K \quad (1-4)$$

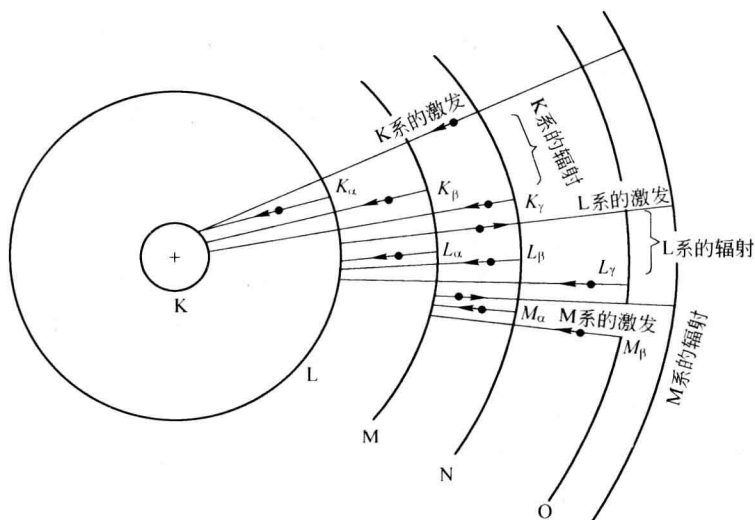


图 1-4 特征 X 射线产生原理图

这种由原子外层电子向内层跃迁所产生的 X 射线叫做特征 X 射线。这种 X 射线的波长只与原子本身的内层结构有关，而与该原子周围的物理、化学状态以及击发它的人射电子能量无关，在谱图上一般叠加在连续 X 射线谱上。

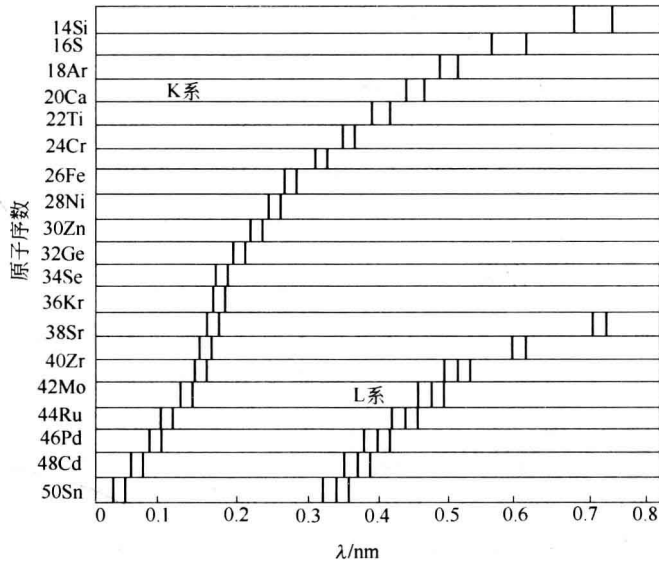
对于从 L、M、N…层中的电子跃入 K 层空位时所释放的 X 射线，分别称为  $K_\alpha$ 、 $K_\beta$ 、 $K_\gamma$ …谱线，共同构成 K 系标识 X 射线。类似 K 层电子被激发，L 层、M 层…电子被激发时，就会产生 L 系、M 系…标识 X 射线，而 K 系、L 系、M 系…标识 X 射线共同构成了原子的特征 X 射线。由于一般 L 系、M 系标识 X 射线波长较长，强度很弱，因此在衍射分析工作中，主要使用 K 系特征 X 射线。

特征 X 射线产生的根本原因是原子内层的电子跃迁，它的波长与原子序数服从莫塞莱定律，即：

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z - \sigma) \quad (1-5)$$

原子同一层上的电子并不处于同一能量状态，而分属于若干个亚能级。亚能级间有微小的能量差，因此，电子从同层不同亚层向同一内层跃迁，辐射的特征谱线波长必然有微小的差值。此外，电子在各能级间的跃迁并不是随意的，而要符合“选择定则”。如图 1-5 所示， $L_1$  亚能级上的电子就不能跃迁到 K 层上来，所以  $K_\alpha$  谱线是电子由  $L_2 \rightarrow K$  和  $L_3 \rightarrow K$  跃迁时辐射出来的  $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$  两根谱线组成的。由于能级  $L_3$  与  $L_4$  能量值相差很小，因为  $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$  的波长很相近，通常无法分辨。为此，将  $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$  谱线波长的加权平均值作为  $K_\alpha$  谱线的波长。根据实验测定  $K_{\alpha 1}$  谱线的强度是  $K_{\alpha 2}$  谱线的两倍，故  $K_\alpha$  谱线的平均波长为：

$$\lambda_{k_{\alpha}} = \frac{2\lambda_{k_{\alpha 1}} + \lambda_{k_{\alpha 2}}}{3} \quad (1-6)$$

图 1-5 原子序数  $Z$  与特征谱线波长  $\lambda$  的关系

特征谱线的相对强度是由电子在各能级之间的跃迁概率决定的，还与跃迁前原来壳层上的电子数多少有关。例如，L层电子跃入K层空位的概率比M层电子跃入K层空位的概率大， $K_{\alpha}$ 谱线的强度大于 $K_{\beta}$ 谱线的强度，其比值大约为5:1。而对 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 谱线而言， $L_3$ 上的四个电子跃迁至K层空位的概率比 $L_2$ 上的两个电子跃迁至K层的概率大一倍，所以 $K_{\alpha 1}$ 与 $K_{\alpha 2}$ 的强度之比为2:1。

原子内层电子造成空位是产生特征辐射的前提，而欲击出靶材原子内层电子，比如K层电子，由阴极射来的电子的动能必须大于（至少等于）K层电子与原子核的结合能 $E_K$ 。只有当 $U \geq U_K$ 时，受电场加速的电子的动能足够大，将靶材原子的内层电子击出来，才能产生特征X射线。所以 $U_K$ 实际上是与能级 $E_K$ 的数值相对应的：

$$U_K = E_K \quad (1-7)$$

由于愈靠近原子核的内层电子的结合能愈大，所以击出同一靶材原子的K、L、M等不同内层上的电子，就需要不同的 $U_K$ 、 $U_L$ 、 $U_M$ 等临界激发电压。当然阳极靶材原子序数越大，所需临界激发电压也越高。实验表明，欲得到最大的特征X射线与连续X射线的强度比，X射线管的工作电压选在 $3U_K \sim 5U_K$ 时为最佳。表1-1列出了常用的几种特征X射线的波长以及其他有关数据。

表 1-1 常用阳极靶材料的特征谱线参数

靶材元素	原子序数	K系特征谱线波长/ $10^{-1}$ nm				K吸收限 $\lambda_0 / 10^{-1}$ nm	$U_K/kV$	适宜的工作电压 $U/kV$
		$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\alpha}$	$K_{\beta}$			
Cr	24	2.28970	2.293606	2.29100	2.08487	2.0702	5.98	20~25
Fe	26	1.936042	1.939980	1.937355	1.75661	1.74346	7.10	25~30

续表 1-1

靶材元素	原子序数	K 系特征谱线波长/ $10^{-1}$ nm				K 吸收限 $\lambda_0 / 10^{-1}$ nm	$U_k / \text{kV}$	适宜的工作 电压 $U / \text{kV}$
		$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\alpha}$	$K_{\beta}$			
Co	27	1.788965	1.792850	1.790260	1.62079	1.60815	7.71	30
Ni	28	1.657910	1.661747	1.659189	1.500135	1.48807	8.29	30 ~ 35
Cu	29	1.570562	1.544390	1.541838	1.392218	1.88059	8.86	35 ~ 40
Mo	42	0.70930	0.713590	0.71730	0.632288	0.51978	20.0	50 ~ 55

### 1.1.4 X射线与物质的相互作用

X射线透过物质后会变弱,这是由于入射X射线与物质相互作用的结果。当X射线与物质相遇时,会产生一系列效应,可使一些物质发出可见的荧光、使离子固体发出黄褐色或紫色的光、破坏物质的化学键、促进新键形成、促进物质的合成、引起生物效应、导致新陈代谢发生变化等。在一般情况下,除贯穿部分的光束外,射线能量损失在与物质作用过程之中,基本上可以归为两大类,其中一部分可能变成次级或更高次的X射线,即所谓荧光X射线,与此同时,从物质的原子中激发出光电子或俄歇电子;另一部分消耗在X射线的散射之中,包括相干散射和非相干散射。此外,它还能变成热量逸出。以上过程可以用图1-6来表示,下面分别讨论X射线的散射作用、吸收规律和衰减规律。

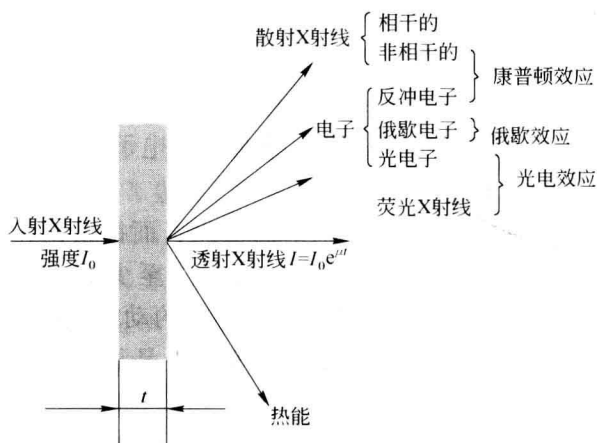


图 1-6 X射线与物质的相互作用

#### 1.1.4.1 X射线的散射

沿一定方向运动的X射线光子流与物质的电子相互碰撞后,向周围弹射开来,这便是X射线的散射。散射分为波长不变的相干散射和波长改变的非相干散射。

##### A 相干散射

X射线具有波粒二象性,当它与受原子核束缚很紧的电子相互作用时,就会发生一定的弹性碰撞,其结果是光子的能量没有发生改变,只是方向发生了改变。由于散射波与入射波的频率或波长相同,位相差恒定,在同一方向上各散射波符合相干条件,又称为相干

散射。

按电子动力学理论, 当一束非偏振的 X 射线照射到质量为  $m$ 、电荷为  $e$  的电子时, 在与入射线呈  $2\theta$  角度方向上距离为  $R$  处的某点, 由电子引起的散射 X 射线的强度为:

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (1-8)$$

式 (1-8) 称为汤姆逊公式, 它表示一个电子散射 X 射线的强度。式中,  $f_e = \frac{e^2}{mc^2}$  称为电子的散射因子;  $\frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2}$  称为极化因子。如果将电子的电荷  $e$ , 电子的质量  $m$  和光速  $c$  的数值代入上式, 可得:

$$I_e = I_0 \frac{7.9 \times 10^{-26}}{R^2} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (1-9)$$

由此可见, 在各方向上散射波的强度不同, 在  $2\theta = 0^\circ$  处即入射方向上强度最大, 而在入射线垂直方向  $2\theta = 90^\circ$  处强度最小。原子中的电子在入射 X 射线电场力的作用下产生与入射波频率相同的受迫振动, 于是这样的电子就成为一个电磁波的发射源, 向周围辐射新的电磁波, 其波长与入射波相同, 并且彼此间有确定的相位关系。晶体中规则排列的原子, 在入射 X 射线的作用下都产生这种散射, 于是在空间形成了满足波的相互干涉条件的多元波, 故称这种散射为相干散射, 或也称为经典散射或汤姆逊散射。相干散射是 X 射线在晶体中产生衍射现象的基础。

## B 非相干散射

当光子与原子内的自由电子或束缚很弱的电子碰撞时, 光子的能量一部分传递给了原子, 这样入射光的能量改变了, 方向也改变了, 所以它们不会发生相互干涉, 如图 1-7 所示。把一束 X 射线看成是由光子组成的粒子流, 其中每个光子的能量为  $h\nu$  ( $h$  为普朗克常数;  $\nu$  为光的频率)。当每个光子与一个束缚较松的电子发生弹性碰撞时, 电子被碰到一边, 成为反冲电子, 同时在  $\alpha$  角度下产生一个新光子。由于入射光子的一部分能量转化成为电子的动能, 因此, 新光子的能量必然较碰撞前的能量  $h\nu$  为小。散射辐射的波长  $\lambda_2$  应较入射光束的波长  $\lambda_1$  略长, 其变化根据能量及动量守恒定律求得散射束波长的增大值 (nm) 为:

$$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = 0.00243(1 - \cos\alpha) \quad (1-10)$$

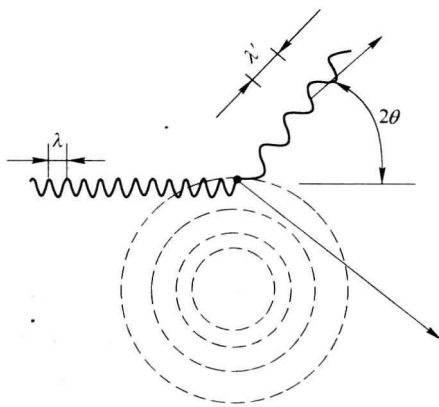


图 1-7 X 射线非相干散射示意图

由于这种散射效应是由康普顿及我国物理学家吴有训等首先发现的, 故称之为康普顿-吴有训效应, 称这种散射为康普顿散射或量子散射。散布于各个方向的量子散射波不仅波长互不相同, 且其相位与入射波的相位也不存在确定关系, 因此不能相互干涉, 所以也称非相干散射。非相干散射不能参与晶体对 X 射线的衍射, 只会在衍射图像上形成强度

随  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$  的增加而增大的连续背底, 给衍射分析工作带来不利影响。

### 1.1.4.2 X射线的真吸收

X射线能量在通过物质时转变为其他形式的能量, 对X射线而言主要是发生了能量损耗, 这种能量损耗称为真吸收。物质对X射线的真吸收主要是由原子内部电子跃迁引起的, 在这个过程中发生X射线的光电效应和俄歇效应, 使X射线的部分能量转变为光电子(由于X射线入射而逸出原子的部分电子)、荧光X射线及俄歇电子的能量。

#### A 光电效应与荧光(二次特征)辐射

当X射线光子具有足够高的能量时, 可以将被照射物质原子中内层电子激发出来, 使原子处于激发状态, 通过原子中壳层上的电子跃迁, 辐射出X射线特征谱线, 这种利用X射线激发作用而产生的新的特征谱线叫做二次特征辐射。二次特征辐射本质上属于光致发光的荧光现象, 故也称为荧光辐射。显然, 欲激发原子产生K、L、M等线系的荧光辐射, 入射的X射线光子的能量必须大于等于K、L、M层电子与原子核的结合能  $E_K$ 、 $E_L$ 、 $E_M$ , 例如:

$$E_K = h\nu_K = \frac{hc}{\lambda_K} \quad (1-11)$$

式中,  $\nu_K$ 、 $\lambda_K$  为当激发被照物质产生K系荧光辐射时, 入射X射线须具有的频率和波长的临界值。激发不同元素产生不同谱线的荧光辐射所需要的临界能量条件是不同的, 所以它们的吸收限值也是不相同的。原子序数愈大, 同名吸收限波长值愈短。

当激发二次特征辐射时, 原入射X射线光子的能量被激发出的电子所吸收而转变为电子的动能, 使电子逸出原子之外, 这种电子称光电子, 也称光电效应。此时, 物质将大量吸收入射X射线的能量, 使原X射线强度明显减弱。二次特征辐射造成衍射图像漫散背底增强, 这是在选靶时要注意避免的。但在荧光分析中, 它又是X射线荧光分析的基础。

#### B 俄歇效应

原子K层电子被击出, 如  $L_1$  电子向K层跃迁, 其能量差  $\Delta E = E_K - E_{L_1}$  可能不是以产生一个K系X射线光子的形式释放的, 而是被邻近的电子(比如另一个  $L_2$  电子)所吸收, 使这个电子受激发而逸出原子成为自由电子, 这就是俄歇效应, 这个电子称为俄歇电子, 如图1-8所示。俄歇电子常用参与俄歇过程的三个能级来命名, 如上所述的即为  $KL_1L_2$  俄歇电子。俄歇电子的能量与参与俄歇过程的三个能级能量有关, 按上述举例, 俄歇电子的能量为  $\Delta E = E_K - E_{L_1} - E_{L_2}$ 。可见俄歇电子能量是特定的, 与入射X射线波长无关, 仅与产生俄歇效应的物质的元素种类有关。

此外, 俄歇电子的能量很低, 一般只有几百电子伏特, 故只有表面几层原子所产生的俄歇电子才能逸出而被探测到。所以, 由此原理而研制的俄歇电子显微镜是

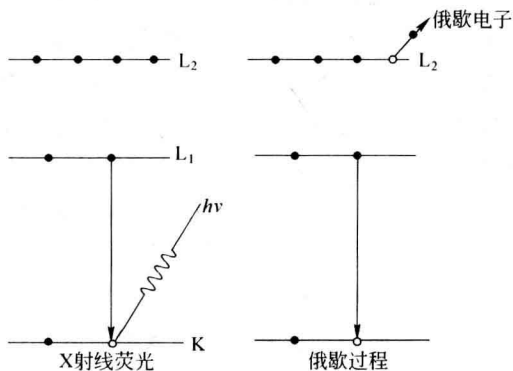


图 1-8 俄歇效应示意图



材料表面研究的重要工具之一。

### 1.1.4.3 X射线的衰减规律

X射线透过物质时，与物质相互作用产生散射和真吸收过程，强度将逐渐衰减。在大多数情况下，X射线的衰减是由真吸收造成的，散射只占很小一部分，因此在研究衰减规律时可以忽略散射部分的影响。

#### A 质量吸收系数

实验证明，当一束X射线通过物质时，由于散射和吸收的作用使其透射方向上的强度减弱。衰减的程度与所经过物质的距离成正比，如图1-9所示，设入射光X射线强度为 $I_0$ ，透过厚度为 $d$ 的物质后强度为 $I$ ， $I < I_0$ 。在被照射的物质深度为 $x$ 处取一微小厚度元 $dx$ ，照射到此小厚度元上的X射线强度为 $I_x$ ，透过此厚度元的X射线强度为 $I_{x+dx}$ ，则强度的改变为：

$$dI_x = I_{x+dx} - I_x \quad (1-12)$$

而相对强度改变则有：

$$\frac{I_{x+dx} - I_x}{I_x} = \frac{dI_x}{I_x} = -\mu_L dx \quad (1-13)$$

式中，负号表示 $dI_x$ 与 $dx$ 的变化方向相反； $\mu_L$ 为线吸收系数（ $\text{cm}^{-1}$ ），与X射线束的波长及被照射物质的元素组成和状态有关。对上式积分，可得到X射线通过整个物质厚度的衰减规律：

$$I_x = I_0 e^{-\mu_L x} \quad (1-14)$$

由于强度是指单位时间内通过单位截面的能量，因此 $\mu_L$ 表示的是单位时间内单位体积物质对X射线的吸收；而单位体积内的物质质量随其密度而改变，因此 $\mu_L$ 还与物质的物理状态有关。为了避开线吸收系数 $\mu_L$ 随吸收体物理状态不同

而变得困难，可以用 $\frac{\mu_L}{\rho}$ 代替 $\mu_L$ ， $\rho$ 为吸收物质的密度，这样式（1-14）变为：

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu_L}{\rho} \rho x} = I_0 e^{-\mu_m \rho x} \quad (1-15)$$

式中， $\mu_m$ 为质量吸收系数， $\text{cm}^2/\text{g}$ 。

质量吸收系数 $\mu_m = \mu_L/\rho$ 表示单位质量物质对X射线的吸收程度，其值的大小与温度、压力等物质状态参数无关，但与X射线波长及被照射物质的原子序数 $Z$ 有关，即存在如下的近似关系：

$$\mu_m = K\lambda^3 Z^3 \quad (1-16)$$

式中， $K$ 为常数。

图1-10给出了金属铅的 $\mu_m-\lambda$ 关系曲线。从图中可以看出，整个曲线并非随 $\lambda$ 值减小而单调下降，而是在某些波长位置上突然升高，于是若干个跳跃台阶将曲线分为若干段，每段曲线连续变化，满足式（1-16），各段间仅 $K$ 值不同。这些吸收突变处的波长，就是

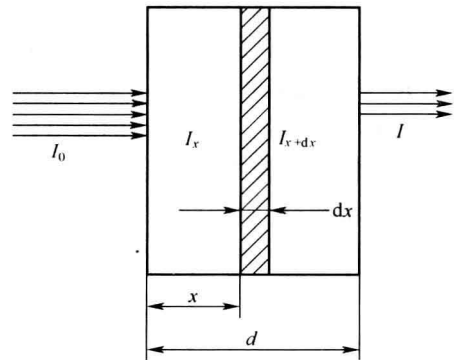


图1-9 X射线减弱规律