

HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

X射线衍射与 电子显微分析基础

X SHEXIANYANSHE YU DIANZIXIANWEI FENXI JICHU

马咸尧 主编

华中理工大学出版社



TG115.23
M25

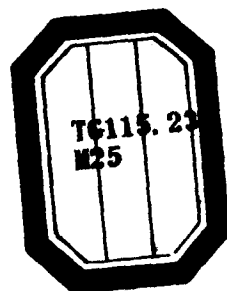
442209

X 射线衍射与电子显微分析基础

马咸尧 主编



00442209



华中理工大学出版社

内 容 提 要

本书将 X 射线衍射与电子显微分析中相同的基本原理合并,以微观粒子与物质的相互作用为基本出发点,重点介绍了 X 射线衍射及电子显微分析的基本原理和基本实验方法,同时也介绍了扫描电子显微分析、电子探针 X 射线显微分析及表面分析技术,以及它们在材料科学中的应用实例。

本书是为大专院校有关材料专业编写的教材,也可供从事材料研究工作的科技人员参考。

DW41/11

X 射线衍射与电子显微分析基础

马咸尧 主编

责任编辑 钟小珉

*

华中理工大学出版社出版发行

(武昌喻家山)

新华书店湖北发行所经销

华中理工大学出版社沔阳印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:13.25 字数:315 000

1993 年 8 月第 1 版 1993 年 8 月第 1 次印刷

印数:1-1 000

ISBN 7-5609-0779-2/TG·28

定价:12.00 元

(鄂)新登字第 10 号

前 言

材料科学的迅速发展,各学科知识的相互渗透,使材料结构的微观分析在材料研究中起着重要的作用。X射线衍射技术和电子显微分析技术成为材料科学工作者必须掌握的基本知识。为了适应大专院校材料专业教学的需要,我们特编写了这本教材。

虽然目前X射线衍射技术及电子显微分析技术方面的教材很多,但是一般是分开编写的,篇幅过长,内容重复较多,不太适用于教学。在教学改革思想的指导下,根据教学大纲的要求,我们从材料专业实际需要出发,参照同类专业对该课程讲授的内容,按照少而精的原则,将X射线衍射技术与电子显微分析技术所具有的共同理论的内容合并起来,在保持各自内容独立性的基础上,做到突出重点、减少重复,同时对于必须掌握的基本理论和基本方法尽量加以介绍和叙述。本教材编入了科研和生产中的许多实例,以利于拓广读者的思路,提高读者的工作能力。

本教材的内容适合在50~70学时内讲授,根据各专业的性质和要求,可适当选取讲授的内容。本教材可作为大专院校、电大、函大等学校的教材,也可供从事X射线分析、电镜分析工作的技术人员参考。

本书第一、二及第十至十五章由马咸尧编写;第三至九章由孙大千编写;第十三章中的§13-7及第十六章由陶景光编写。全书由马咸尧担任主编,并由马咸尧、孙大千、陶景光及沈能方最后审定。沈能方为该书的出版作了许多组织工作。

本教材在编写过程中,得到了华中理工大学微观分析中心的曹书云教授、曹念荪副教授、戴蜀娟高级工程师以及王跃科、袁新华、甘翠华、罗慧倩、桂玉翠等同志的大力协助,他们为本教材的校审作了大量工作,并且提供了所需的图片以及宝贵的意见。

本教材由中国科学院上海冶金研究所的许顺生教授主审,姜小龙、李润身、仇如山、唐圣明、王克亚等副教授参加了审稿,他们对本教材提出了许多宝贵的建议和意见,在此向他们表示衷心的感谢。

由于编者水平有限和时间仓促,本教材的缺点和错误在所难免,恳切希望读者批评指正。

编 者

1992年7月

于华中理工大学

目 录

第一章 微观粒子的物理特性	(1)
§ 1-1 电子	(1)
§ 1-2 电子与物质的相互作用	(2)
§ 1-3 电磁波与 X 射线	(6)
§ 1-4 X 射线谱	(8)
§ 1-5 X 射线与物质的相互作用	(11)
习题一	(16)
第二章 晶体学基础	(18)
§ 2-1 晶体与空间点阵	(18)
§ 2-2 晶体的对称性	(22)
§ 2-3 晶向与晶面	(24)
§ 2-4 倒易点阵	(26)
§ 2-5 晶面间距和晶面夹角	(28)
§ 2-6 晶带及晶带定律	(29)
§ 2-7 倒易面的绘制方法	(30)
习题二	(31)
第三章 衍射几何	(32)
§ 3-1 布拉格方程	(32)
§ 3-2 干涉函数	(34)
§ 3-3 爱瓦尔德图解	(36)
习题三	(39)
第四章 X 射线衍射线的强度	(40)
§ 4-1 结构因数	(40)
§ 4-2 一个小晶体衍射的积分强度	(43)
§ 4-3 粉末多晶衍射的积分强度	(45)
习题四	(50)
第五章 粉末衍射的实验方法	(51)
§ 5-1 德拜法	(51)
§ 5-2 聚焦法	(54)
§ 5-3 衍射仪法	(56)
习题五	(61)
第六章 点阵参数的精确测定	(62)
§ 6-1 衍射线条的指数化	(62)
§ 6-2 用 X 射线法测定点阵参数的一般考虑	(65)
§ 6-3 德拜-谢乐法的系统误差	(66)
§ 6-4 点阵参数精确测定的方法	(68)

§ 6-5 用衍射仪法精确测定点阵参数	(71)
习题六	(73)
第七章 X 射线物相分析	(75)
§ 7-1 物相定性分析	(75)
§ 7-2 物相定量分析	(79)
习题七	(83)
第八章 宏观内应力的测定	(85)
§ 8-1 引言	(85)
§ 8-2 用 X 射线测定宏观内应力的基本原理	(85)
§ 8-3 宏观内应力的测定方法	(87)
习题八	(90)
第九章 单晶定向及多晶结构的测定	(91)
§ 9-1 晶体投影	(91)
§ 9-2 劳厄法	(95)
§ 9-3 单晶定向	(97)
§ 9-4 多晶结构的测定	(100)
习题九	(106)
第十章 电子显微镜	(107)
§ 10-1 电子显微镜的产生	(107)
§ 10-2 电子束聚焦原理与磁透镜	(108)
§ 10-3 电磁透镜的像差和分辨本领	(111)
§ 10-4 透射电子显微镜的结构	(114)
§ 10-5 透射电子显微镜性能的检测	(118)
习题十	(119)
第十一章 复型技术	(120)
§ 11-1 固体试样表面复型法	(120)
§ 11-2 粉末试样制备	(123)
§ 11-3 复型试样的质厚衬度	(123)
§ 11-4 改善复型图像衬度的方法	(125)
§ 11-5 复型图像分析与应用	(125)
习题十一	(127)
第十二章 电子衍射	(128)
§ 12-1 选区电子衍射	(128)
§ 12-2 透射电镜中的电子衍射	(130)
§ 12-3 多晶电子衍射花样的标定	(132)
§ 12-4 单晶电子衍射花样的标定	(133)
§ 12-5 复杂电子衍射花样	(136)
习题十二	(141)
第十三章 薄晶的电子显微分析	(143)
§ 13-1 薄膜试样的制备	(143)
§ 13-2 衍衬像形成原理	(145)

§ 13-3 电子波在晶体中的衍射与传播	(146)
§ 13-4 衍射衬度的运动学理论	(148)
§ 13-5 缺陷晶体的运动学原理	(151)
§ 13-6 运动学理论的局限性	(155)
§ 13-7 相位衬度和高分辨像简介	(155)
习题十三	(158)
第十四章 扫描电子显微镜	(159)
§ 14-1 扫描电子显微镜的成像原理及性能	(159)
§ 14-2 扫描电子显微镜的构造	(160)
§ 14-3 扫描电子显微镜的电子图像及衬度	(161)
§ 14-4 电子通道和晶体学衬度	(165)
§ 14-5 扫描电子显微镜的应用	(166)
习题十四	(171)
第十五章 X 射线显微分析	(172)
§ 15-1 电子探针的构造及分析原理	(172)
§ 15-2 电子探针的分析方法简介	(175)
§ 15-3 扫描电镜和 X 射线显微分析的试样制备	(176)
习题十五	(177)
第十六章 表面分析	(178)
§ 16-1 表面科学与表面分析技术	(178)
§ 16-2 电子能谱仪	(180)
§ 16-3 扫描隧道显微镜	(186)
习题十六	(188)
附录	(189)
附录 I 元素的标识发射谱线及吸收限波长	(189)
附录 II 质量吸收系数 μ_1/ρ 及密度 ρ	(192)
附录 III 立方晶系的晶面间夹角	(194)
附录 IV 原子散射因数 f	(197)
附录 V 常见立方晶体的标准电子衍射花样	(201)
主要参考文献	(203)

第一章 微观粒子的物理特性

微观粒子种类很多,用途也很广,其中人们最熟悉、应用最广泛的是电子、离子和 X 射线。

X 射线是由德国物理学家伦琴(W. K. Röntgen)于 1895 年首先发现的。由于当时人们对这种新射线的本质还不了解,所以称它为 X 射线。后来为了纪念发现者,又称它为“伦琴射线”。

§ 1-1 电 子

电子是大家所熟悉的一种基本粒子。它是带负电荷 $e=1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ 和具有静止质量 $m_0=9.110 \times 10^{-31} \text{kg}$ 的物质微粒。德布罗意(de Broglie)认为,运动的微观粒子(如电子、中子、离子等)所具有的性质,与光的性质很类似,即具有波粒二象性。换句话说,对于匀速直线运动的微观粒子,都有一个波与之对应,这个波的波长 λ 与粒子运动速度 v 、粒子质量 m 之间存在以下关系:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1-1)$$

式中, h 为普朗克常数, $h=6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。

一个初速度为零的电子受到电压 U 的作用,能获得以 v 表示的运动速度,它们之间的关系为

$$\frac{1}{2}mv^2 = eU, \text{ 即 } v = \sqrt{\frac{2eU}{m}} \quad (1-2)$$

式中, e 为电子电荷; m 为电子质量。

把式(1-2)代入式(1-1),并引入有关常数值,可得

$$\lambda = \frac{1.225}{\sqrt{U}} \quad (1-3)$$

式中, λ 以 nm 为单位, U 以 V 为单位。当电压 U 很低时,电子的运动速度比光速小很多。这时,按式(1-3)计算是很准确的。当电压 U 很高(100~1000kV)时,电子的运动速度就很大了。这时,必须进行相对论修正。因此,这时电子的动能为

$$eU = mc^2 - m_0c^2 \quad (1-4)$$

式中, m 为电子的运动质量, $m = m_0/\sqrt{1-(v/c)^2}$; m_0 为电子的静止质量; c 为光速, $c = 2.998 \times 10^{10} \text{cm/s}$ 。

通过运算后,可得

$$\lambda = h \sqrt{\frac{1}{2m_0eU(1 + \frac{eU}{2m_0c^2})}} \quad (1-5)$$

式中, $1 + \frac{eU}{2m_0c^2}$ 为相对论修正因子。

将有关的数值代入上式后,则得

$$\lambda = \frac{1.225}{\sqrt{U(1 + 0.9788 \times 10^{-6}U)}} \quad (1-6)$$

相对论修正因子仅在 $U \geq 100\text{kV}$ 时才是重要的。当 $U = 100\text{kV}$ 时,可求出 $\lambda = 0.00370\text{nm}$ 。这时,若忽视相对论修正因子,将导致计算结果有 5% 的误差。表 1-1 是根据式(1-6)计算的在不同加速电压 U 作用下电子波的波长。

表 1-1 电子波的波长(经相对论修正)

电压 $U(\text{kV})$	电子波长 $\lambda(\text{nm})$	电压 $U(\text{kV})$	电子波长 $\lambda(\text{nm})$
20	0.00859	120	0.00334
40	0.00601	160	0.00285
60	0.00487	200	0.00251
80	0.00418	500	0.00142
100	0.00370	1000	0.00087

§ 1-2 电子与物质的相互作用

当一种微观粒子进入物质后,就会与物质发生相互作用,而粒子束的强度也会下降,同时发生种种物理过程,产生各种信息。本节将以电子与物质的相互作用为例进行讨论。

一、电子与物质的相互作用

电子是一种微观带电的粒子,当它进入物质后,就会与物质发生相互作用,使入射电子束在试样内的有效激发范围大大超过电子束的直径 d ,其电子束的强度也逐渐下降,同时产生各

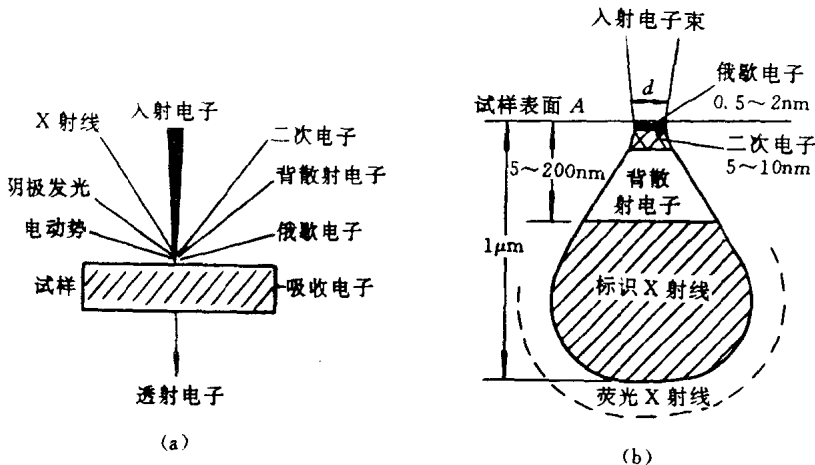


图 1-1 电子与物质相互作用时产生的信息

(a)各种信息; (b)各种信息在物质内的扩展范围示意图

种信息(如图 1-1a 所示)。电子与物质内的电子、原子发生碰撞时,会发射出二次电子和背散射电子;电子还可使原子激发,产生 X 射线和俄歇电子;另外,一些电子因碰撞而停止运动,称为吸收电子;某些物质在高速电子轰击下,便会发光,称为阴极发光;当电子打到半导体和绝缘体

上时,将产生电子空穴对,形成正负电场,此即为电动势。各种信息在试样内的扩展深度和广度如图 1-1b 所示。

二、信息利用

根据物质中产生的各种信息的性能特点,利用不同的方法可收集到不同的信息,并按照这一特点可制成各种测试仪器,用以探测物质的各种性能。例如,利用 X 射线,可以研究物质的结构和成分;利用二次电子、背散射电子,可以制成扫描电镜,用以观察物质的形貌;利用激发电子(光电子和俄歇电子)、荧光 X 射线,可以制成显微分析仪,用以进行成分分析;利用电动势,可以研究半导体、绝缘体的表面形貌、晶体缺陷、等离子体和 p-n 结等;利用透射电子,可以制成透射电镜,用以观察物质内位错及原子像等。

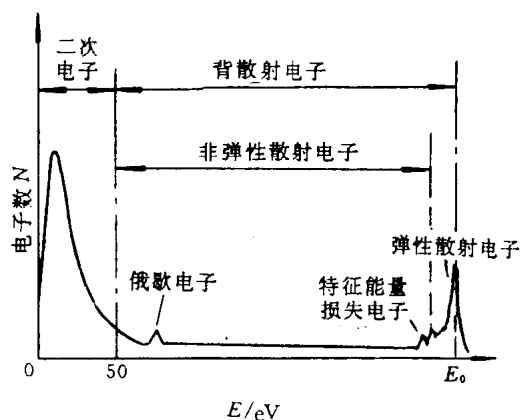


图 1-2 电子束与物质作用时发射的电子能谱示意图

三、电子能谱

当入射电子与试样作用时,将激发出试样的散射电子。散射电子按照能量 E 分布的情况如图 1-2 所示。在 50 电子伏特(eV)内有一个二次电子峰,峰值在 1.3~2.5eV 之间。不同物质的峰值位置有所变化。一般,背散射电子的能量大于 50eV,在这个范围内,背散射电子能量等于入射电子能量 E_0 时,将出现弹性散射电子峰。在二次电子峰和弹性散射电子峰之间,为非弹性散射电子所形成的背底区。在背底上将出现小的俄歇电子峰和几个特征能量损失电子峰。

四、电子的散射

入射电子进入物质后,电子与物质内的原子核和电子将发生作用,使电子改变运动的方向或产生能量损失,该过程称为散射。对于电子的散射,可用散射截面形象地描述。

1. 散射截面

电子进入试样后,受到散射。入射方向上的电子束强度随进入试样的深度 z 的增大而减小。如果垂直入射到试样表面的电子束强度 I (单位时间内达到单位面积的电子数)在 z 和 $z+dz$ 处的强度分别为 $I(z)$ 和 $I(z)-dI(z)$,则如图 1-3 所示,可由实验得出入射方向上电子束强度衰减率与 dz 成正比,即

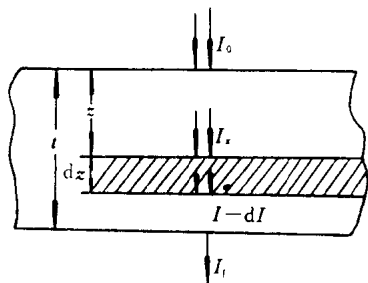


图 1-3 电子散射后强度衰减示意图

$$-dI/I = Qdz \quad (1-7)$$

式中, Q 为电子的衰减系数(或吸收系数),表示单位厚度试样在单位面积内的全部原子(等于单位体积内的原子数)所引起的电子散射的总效果。在纯元素试样中,可写成

$$Q = \sigma_a \frac{N\rho}{A} \quad (1-8)$$

式中, N 为阿伏伽德罗常数; ρ 为试样密度; A 为原子量; σ_a 为比例系数,也称之为散射截面,它

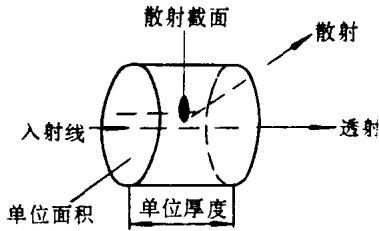


图 1-4 散射截面示意图

有面积的量纲,是入射一个电子所发生散射的几率。

散射截面就好像是单位体积中一个垂直入射方向上的靶(图 1-4)。入射电子打中靶就发生散射,否则就不发生散射。单位体积中一个原子对一个入射电子的散射几率为

$$\text{散射几率} = \frac{\text{散射截面}}{\text{单位面积}} \quad (1-9)$$

这样的靶在上述单位体积中有 $N\rho/A$ 个。如果各个原子使入射电子散射是随机的,则单位体积中的所有原子使入射电子散射的几率在数值上等于 Q 。将式(1-7)积分后,可求得入射

电子束通过试样厚度为 t 时的强度为

$$I_t = I_0 \exp(-Qt) = I_0 \exp\left(\frac{-\sigma_s N}{A} \rho t\right) = I_0 \exp(-\sigma' \rho t) \quad (1-10)$$

式中, ρt 为质量厚度; σ' 为勒纳德(Lenard)系数或入射电子的质量衰减系数。

由实验可知, σ' 与入射电子的加速电压 U_0 有关(图 1-5)。入射电子能量愈大, σ' 愈小,入射电子愈不容易被原子散射。由于引入了 σ' , 因此入射电子束的衰减系数与 ρ 无关(而 Q 则与 ρ 成正比)。在电镜中,一般 σ' 可按下述经验公式计算:

$$\sigma' = 1.4 \times 10^{10} E_0^{-1.5} \quad (1-11)$$

式中, E_0 为电子能量(eV); σ' 的单位为 cm^2/g 。

2. 弹性散射截面

电子的散射截面由弹性散射截面和非弹性散射截面组成。电子和整个原子碰撞后,其方向改变,能量不变,这种散射称为弹性散射。

弹性散射截面 σ_e 是一个电子通过单位面积入射后被一个原子弹性散射到任意方向的几率。它是微分弹性散射截面 $\sigma_e(\Omega)$ 的积分,即

$$\sigma_e = \int \sigma_e(\Omega) d\Omega \quad (1-12)$$

式中, $\sigma_e(\Omega) d\Omega$ 为电子散射到 $d\Omega$ 内的几率; $d\Omega$ 为主体角。

一般情况下, $\sigma_e(\Omega)$ 相对于入射方向是轴对称的,它只与散射角 2θ 有关(图 1-6)。因此,式(1-12)可写成

$$\sigma_e = \int_0^\pi 2\pi \sigma_e(2\theta) \sin(2\theta) d(2\theta) \quad (1-13)$$

电子的弹性散射是它和整个原子(核和核外电子云)的库仑势作用的结果,根据量子力学计算方法,微分散射截面 $\sigma_e(2\theta)$ 为

$$\begin{aligned} \sigma_e(2\theta) &= |f(\theta)|^2 \\ &= \left[\frac{me^2}{2h^2} \left(\frac{\lambda}{\sin\theta} \right)^2 (z - f_s) \right]^2 \end{aligned} \quad (1-14)$$

式中, λ 为入射电子的波长; $f(\theta)$ 为单个原子的弹性散射振幅; z 为原子序数,反映了核对电子的卢瑟福散射; f_s 为核外电子云对电子的散射,它的负值表示核外电子云的屏蔽作用。在 X 射线衍射中, f_s 称为 X 射线的原子散射因子。

在电镜应用范围内, $\sin\theta/\lambda \approx 2 \sim 10 \text{nm}^{-1}$, 若将电子质量 m 、电

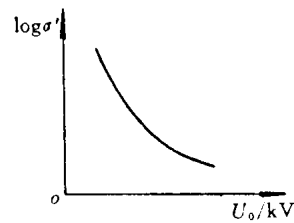


图 1-5 σ' 与 U_0 的关系

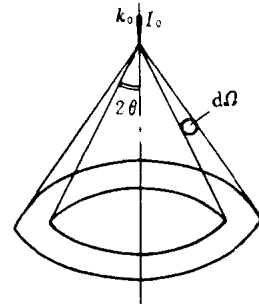


图 1-6 微分散射截面 k_0 为入射波的波矢量

荷 e 和 h 的值代入式(1-14),则有

$$f(\theta) = 2.38 \times 10^{-10} \left(\frac{\lambda}{\sin\theta} \right)^2 (z - f_z) \quad (1-15)$$

因为 X 射线所受的原子的散射主要是由核外电子产生的,核的作用可以忽略不计,所以单个原子对 X 射线的散射振幅相应为

$$\frac{e^2}{m_0 c} f_z = 2.82 \times 10^{-13} f_z \quad (1-16)$$

对于典型的低指数晶面衍射, $\sin\theta/\lambda \approx 2\text{nm}^{-1}$, 故两者比较, $f(\theta)$ 比 f_z 要大 $10^3 \sim 10^4$ 倍。

原子散射时, $f(\theta)$ 与 f_z 随散射角 θ 的变化很相似。图 1-7 示出 Cu 原子散射时两者随 $\sin\theta/\lambda$ 变化的曲线。当 θ 角较小时, $f(\theta)$ 约为 $10^{-5} \sim 10^{-6}\text{cm}$, $f(\theta)$ 随 θ 角的增大而迅速下降,但 f_z 随 θ 角的增大而缓慢下降;原子对 X 射线的散射因子与原子序数 z 的平方成正比,而原子对电子的散射因子约与 z 的 $4/3$ 次方成正比。因此,电子衍射方法比 X 射线衍射方法更适于鉴定试样中轻元素的存在。

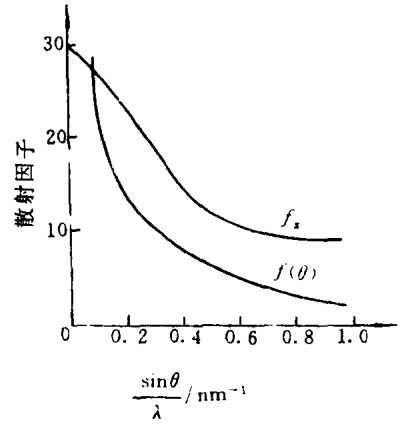


图 1-7 原子的 $f(\theta)$ 及 f_z 随散射角 θ 变化的情况

当入射电子起始路径的延长线离原子核的距离(即所谓碰撞量)很小时,入射电子将会穿过电子云而进入原子核近旁,受到核电势的强烈吸引作用,发生大角度弹性散射。这时, $f_z \approx 0$, 可得卢瑟福散射公式为

$$\sigma_e(2\theta) = \frac{z^2 e^4}{16E^2 \sin^4\theta} \quad (1-17)$$

式中, E 为入射电子的能量。

3. 非弹性散射截面

电子与原子碰撞时,既改变运动方向又改变能量的散射,称为非弹性散射。原子对电子的非弹性散射截面 σ_{in} 与微分非弹性散射截面 $\sigma(\Omega, E_f)$ 之间的关系为

$$\sigma_{in} = \int \int \sigma(\Omega, E_f) d\Omega dE_f$$

式中, E_f 为散射电子的终态能量; $\sigma(\Omega, E_f)$ 为散射到立体角 Ω 中单位立体角内能量减为 E_f 的几率。在轴对称条件下,微分散射截面可写成 $\sigma(2\theta, E_f)$ 。

非弹性散射的种类很多。例如,等离子激发、单电子激发(激发导带电子)、内壳层电离、韧致辐射及声子激发(电离激发)等都是非弹性散射。这里仅对单电子激发及内壳层电离加以介绍。

(1) 单电子激发: 试样内原子的核外电子受到入射电子轰击时,有可能被激发到较高的空能级上甚至被电离。激发过程中,由于价电子与核的结合能比内层电子与核的结合能小很多,价电子只能引起入射电子少量的能量损失和小角度的散射,内层电子则使入射电子损失相当大的能量和发生大角度的散射。价电子激发的几率远远大于内层电子的激发几率。扫描电镜中的二次电子绝大部分来自价电子的激发,而标识 X 射线和俄歇电子则来自内层电子激发后的弛豫过程。

单电子激发截面 σ , 是一个电子入射到单位体积内使一个原子中的电子(从外层到内层的

全部电子)被激发的几率,它可写成

$$\sigma_j = \sigma_K + \sigma_{L1} + \sigma_{L2} + \sigma_{L3} + \sigma_{M1} + \dots \quad (1-18)$$

式中, $\sigma_K, \sigma_{L1}, \sigma_{L2}, \sigma_{L3}, \sigma_{M1}, \dots$ 等分别为 $K, L_1, L_2, L_3, M_1, \dots$ 等壳层电子被激发的几率,它们又是各自的微分激发截面的积分。根据量子力学计算结果,有

$$\sigma_j = \frac{\pi e^4 z_j^2 b_j}{EE_j} \log \frac{1.2E}{E_j} \quad (1-19)$$

式中, j 为 K, L_1, \dots 等的能级; E 为入射电子的能量; z_j 为各能级上的电子数; E_j 为临界激发能; b_j 为常数,当 $j=K$ 时, $b_j \approx 0.36$, 当 $j=L_1, L_2, \dots$ 等时, $b_j \approx 0.25$ 。

由式(1-19)可见,激发截面 $\sigma_j \propto 1/E_j$, 外层电子的 E_j 小,则激发截面 σ_j 大; K 层电子的 E_j 大,则激发截面 σ_j 小。 K 层电子的激发截面在总激发截面中所占的比重极小,而外层电子的激发截面所占的比重很大。 K 系 X 射线光子数和俄歇电子数比二次电子数小几个数量级。 K 层电子激发时引起的入射电子的能量损失可达 10keV,因此在入射电子的能量损失中,各个能级的电子对激发都有贡献。内层电子激发可引起入射电子的大角度散射,但因激发几率很小,故从总的结果上看,单电子激发仍不会引起较多的大角度散射。

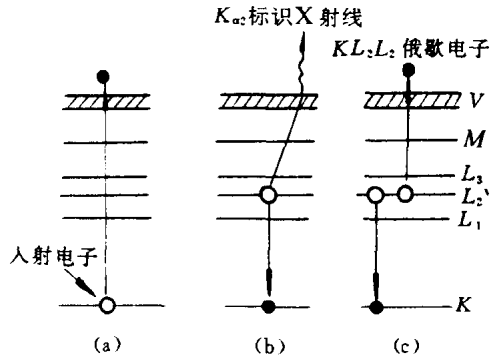


图 1-8 X 射线和俄歇电子的发射过程

(2)内壳层电离(内壳层电子激发):俄歇电子和标识 X 射线的发射是由此散射过程引起的。当原子的内层电子受到电离后(见图 1-8a),原子处于高能的激发状态,很不稳定,为了降低能量,外层电子就会跃迁到内层空穴中,同时放出多余的能量。如果这种能量以光子的形式释放,将形成标识 X 射线(见图 1-8b);若将多余能量传给同能级的另外一个电子(见图 1-8c),则使另一个 L_2 电子激发,形成一个 L_2L_2 的俄歇电子。俄歇电子的能量可用如下经验公式表示:

$$E_{KL_2} = E_K - E_X - E_Y - E_W$$

式中, $E_K - E_X$ 为 X 电子填充 K 空穴时,转移给 Y 电子的能量; E_Y 是 Y 电子变成自由电子(俄歇电子)时所必需的能量; E_W 为材料逸出功,即为自由电子逸出表面时所需要的能量。

§ 1-3 电磁波与 X 射线

一、电磁波

为了更好地了解微观粒子的基本物理性质,首先应了解电磁波的特性。电磁波是一种横波,在真空中的传播速度为 2.998×10^{10} cm/s。可见光、X 射线和 γ 射线等都是电磁波的组成部分。可用两个矢量(即电场强度矢量 E 和磁场强度矢量 H)来表示电磁波。这两个矢量在两个互相垂直的平面内振动,其位相相同,向前传播的速度 v (沿 x 轴方向)的方向与 E 及 H 的方向垂直。

在最简单的情况下,电磁场的传播具有正弦波性质。如果考虑从原点沿 x 方向运动的任意

一点 x 和时间 t 的关系,可得波动方程为

$$E_{xt} = E_0 \sin[2\pi(x/\lambda - \nu t)] \quad (1-20)$$

$$E_{xt} = H_0 \sin[2\pi(x/\lambda - \nu t)] \quad (1-21)$$

式中, E_0 为电场强度的振幅; H_0 为磁场强度的振幅, $H_0 = E_0$; λ 为电磁波的波长; ν 为电磁波的频率。

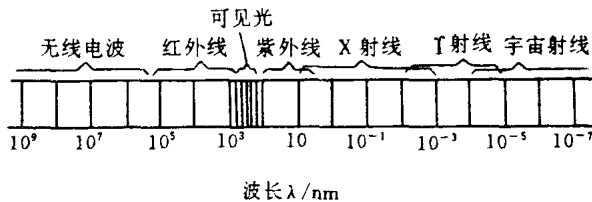


图 1-9 电磁波谱

电磁场中只有 E 能起光学作用,因此讨论光学性能时,只考虑 E_0 ,并称 E 为光矢量。

各种波长的电磁波所形成的电磁波谱如图 1-9 所示。从波长很长的无线电波到波长很短的宇宙射线,其邻近部分的波长往往互相重叠。

不同波长的电磁波,其性质各不相同。红外线能传播热量;可见光给人以视觉,且波长不同,显示的颜色也不同;X射线、 γ 射线和宇宙射线等均有很强的穿透能力,可以穿透钢铁。实验证明,波长越长的波,其波动性越明显;波长越短的波,越能显示出粒子性。无线电波表现很强的波动性,而宇宙射线则表现明显的粒子性。各种粒子都具有波粒二象性,但所显示的程度各异。例如,X射线比电子的波动性要强些,但X射线的波长比可见光的短,它比可见光的粒子性容易显示。粒子的波动性主要表现为以一定的频率(或波长)在空间传播;粒子性则表现为以光子形式辐射和吸收时所具有的一定质量、能量和动量。设微观粒子的频率为 ν ,波长为 λ ,能量为 ϵ ,动量为 p 。那么它们之间有如下关系:

$$\epsilon = h\nu = ch/\lambda \quad (1-22)$$

$$p = h/\lambda \quad (1-23)$$

式中, h 为普朗克常数; c 为光速。

波粒二象性是微观粒子的客观属性。在某些条件下,可能某种属性比较明显,而另一种属性则比较脆弱。例如:X射线、电子射线(阴极射线)在传播过程中发生的干涉和衍射表现出它的波动性;在与物质相互作用时发生的能量交换则又表现出它的粒子性。因此,对微观粒子的一些特性,使用那一种模型来解释,要视其具体情况而定。

二、X射线的性质

X射线是一种电磁波,它具有波动性,可以产生干涉和衍射;它也具有粒子性,与物质作用时能产生光电效应。此外,X射线有很强的穿透物质的能力,且通过电磁场时不发生偏转。它还能使气体电离,激发出荧光效应,对生物细胞和组织有很强的杀伤力等。利用它的一系列特性,可以研究晶体结构,进行元素分析,以及用于工业探伤和医疗透视等。

通常X射线的波长约为 $0.001 \sim 10\text{nm}$,与 γ 射线及紫外线相重叠。X射线晶体学及金属学上常用的X射线波长约为 $0.05 \sim 0.25\text{nm}$ 。用于金属材料探伤的X射线波长则要短很多(为 $0.005 \sim 0.1\text{nm}$ 或更短)。一般,波长短的X射线称为硬X射线,波长长的X射线称为软X射线,用硬度来表示它的穿透能力。

习惯上,X射线波长的单位为埃(\AA),现在采用国际单位制,则为纳米(nm)。两者之间的换算关系为:

$$1 \text{\AA} = 0.1\text{nm}.$$

三、X射线的产生

具有一定能量的带电粒子与物质作用时,便会产生X射线。通常利用高速电子与靶物质碰撞,使高速运动的电子突然受阻而产生X射线。由此可推知,X射线机一般由X射线管和为X射线管提供电能的电器装置所组成。X射线管是X射线仪最重要的部件,它由阴极、阳极和窗口所组成。

1. 阴极

阴极是发射电子的地方,由绕成螺线形的钨丝制成。当通以一定的电流加热到白热时,阴极便能发射出电子。在高电压作用下,电子奔向阳极。阴极灯丝外面套以半圆球形或有开口的圆柱形聚焦罩,使电子束集中。一般灯丝与聚焦罩之间保持100~400V的负电位差,聚焦罩常用钨或钽等高熔点金属制成。

2. 阳极

阳极又称靶,它使电子突然受阻而发射X射线。当高速电子束打击靶面时,只有1%的能量转变为X射线的能量,而99%的能量都转变为热量。阳极底座用导热性能好、熔点较高的材料(黄铜或紫铜)制成。在底座的端面上镀一层阳极靶材料,如Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ag、W等。在软X射线装置中,常用Al靶。此外,阳极必须有良好的冷却水装置,以防止靶被熔化。

3. 窗口

阳极发射的X射线由窗口射出,要求窗口材料对X射线的吸收较小,通常以铍(Be)作为窗口材料最佳,有时也用硼酸铍锂制成的林德曼玻璃作为窗口材料,但它容易受潮。

4. 焦点

焦点是靶面上被电子轰击而发射X射线的地方。焦点的尺寸和形状是X射线管的重要特性之一。它的形状取决于阴极灯丝的形状。X射线管多用螺线形灯丝,以产生长方形焦点。在X射线衍射工作中,希望有较小的焦点和较强的X射线强度,以提高分辨率和缩短曝光时间。最简单的方法是在与靶面成一定角度的方向上接受X射线。这样,虽然实际上为长方形(1×10mm²)的焦点,但从不同方位的窗口却可以分别得到与X射线管焦点尺寸对应的有效投射焦点或点焦点,其功率不变,焦点尺寸却缩小了。

§ 1-4 X射线谱

当一定能量的带电粒子与物质相碰时,便会产生X射线。一般X射线管发射出的X射线可分为两部分:一部分是具有连续波长的X射线,构成连续X射线谱,和白色光相似,也称白色X射线;另一部分是叠加在连续X射线谱上的具有一定波长而强度很高的若干谱线,构成标识X射线谱或特征X射线谱。

一、连续X射线谱或韧致辐射

高速运动的带电粒子(一般为电子)被靶物质突然阻止时,便会产生电磁辐射,形成连续X射线谱。

使用一个钨靶的X射线管,保持一定的管电流,将通过管中两极的电压由20kV逐渐增高到50kV,同时测量各种波长所对应的相对强度,如图1-10所示。当逐渐增加管压时,各种波长的X射线的相对强度一致增加;最高强度对应的X射线的波长逐渐变短,即曲线峰值向左方

移动;每条曲线在短波方面的波长都有一个极限值 λ_0 , (λ_0 为曲线与图 1-10 中横坐标的交点,称为短波极限值) 随加速电压增加,短波极限值逐渐变小(即向左方移动)。

上述现象可用量子力学理论解释。当能量为 eU 的电子碰撞阳极靶时,电子突然受阻,失去能量,其中一部分以光子的形式辐射。电子与靶中原子碰撞一次并产生一个能量为 $h\nu$ 的光子,这种光子即为 X 射线。X 射线管中,每单位时间内有很多电子与靶碰撞,大多数电子可能要原子经过多次碰撞,产生多次辐射后,才耗尽能量,但也有少数电子可能经过一次碰撞后,能量便全部转变成一个光子,其辐射的光子能量达最大值。由于在辐射中,光子的能量各异,它们能形成光子流,这种光子流即为连续 X 射线谱。其中光子能量最大的极限值等于电子的能量,因此辐射有一个频率上限 ν_{\max} 与之短波极限值 λ_0 相对应,即

$$eU = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_0} \quad (1-24)$$

式中, e 为电子的电荷; U 为电子通过两极时的电压降; h 为普朗克常数; c 为光速。

将有关数值代入上式,并使 λ_0 的单位为 nm, U 的单位为 kV, 则得

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eU} = \frac{1.24}{U} \quad (1-25)$$

当管压为 20、50kV 时,按式(1-25)可求出连续 X 射线谱的短波极限值 λ_0 分别为 0.062、0.025nm。

波长是描述 X 射线性质的一个物理量;强度则是描述 X 射线数量的另一个物理量,它是指垂直于 X 射线传播方向的单位面积上单位时间内所通过的光子的能量总和,其常用单位是 $J/(cm^2 \cdot s)$ 。由此可见,X 射线的强度 I 是由光子的能量 $h\nu$ 和光子数 n 所决定的,即 $I = nh\nu$ 。所以连续谱中强度最大值并不在光子能量最大的 λ_0 处,而在大约为 $1.5\lambda_0$ 的地方。

连续 X 射线谱中每条曲线下方的面积为其 X 射线谱的总强度,即

$$I_{\text{总}} = \int_{\lambda_0}^{\infty} I(\lambda) d\lambda \quad (1-26)$$

实验证明,它与管电流 i 、管电压 U 、阳极靶的原子序数 z 有下列关系:

$$I_{\text{总}} = k_1 i z^m U \quad (1-27)$$

式中, k_1 、 m 均为常数, k_1 约为 $(1.1 \sim 1.4) \times 10^{-9}$, m 约为 2。由此可见, z 大则强度大, U 高则强度也大。

在 X 射线管中,电子的能量绝大部分在与阳极物质发生碰撞时变成热量而损失掉,因此, X 射线管的效率很低,其效率为

$$\eta = \frac{\text{连续 X 射线的总强度}}{\text{X 射线管的功率}} = \frac{k_1 i z^2 U}{iU} = k_1 z^2 \quad (1-28)$$

对于钨靶, $z=74$, 当电压 $U=100\text{kV}$ 时, $\eta \leq 1\%$ 。

二、标识(特征)X 射线谱

X 射线管的管压逐渐增加,达到某一临界电压后,在连续谱的上面就会产生一定波长的谱

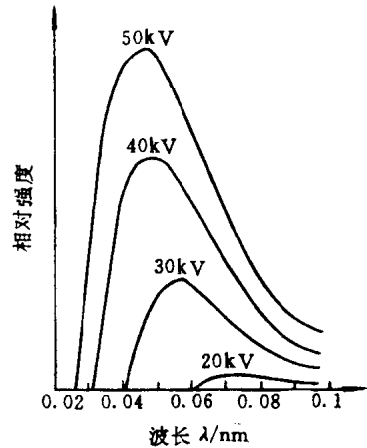


图 1-10 钨靶连续 X 射线谱(简图)

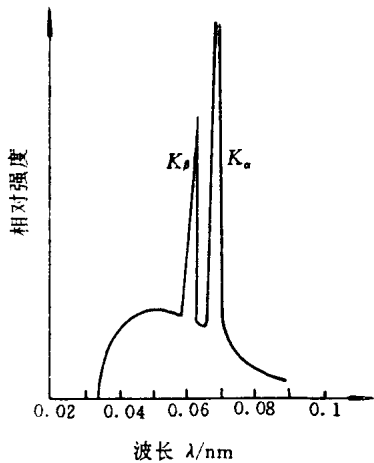


图 1-11 钼靶标识 X 射线谱(简图)

线,构成标识 X 射线谱,如图 1-11 所示。通常称此临界电压为激发电压。再继续增加管压,标识谱的波长不变,只有强度相应提高。图中为钼的标识谱,两个高峰分别位于波长为 0.063nm 及 0.071nm 处,前者称为钼的 K_β 辐射,后者称为钼的 K_α 辐射。 K_α 线由两条波长相差为 0.0004nm 的 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 辐射所组成,两者的强度比约为 2:1。由于波长相差很小,在许多情况下分辨不清,因此将它们统称为 K_α 线。计算 K_α 波长时要用其波长的权重平均值来表示,即

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{2\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2}}{3} \quad (1-29)$$

K_β 线的波长比 K_α 的约短 10%,强度约为 K_α 的 1/5。若用原子序数较高的金属作阳极,则除 K 系辐射线外,还可以得到 L 、 M 等系的标识 X 射线。在通常的 X 射线衍射工作中,一般采用 K 系辐射。连续谱部分只能增加衍射花样的背底。标识谱线和连续谱线强度的比率,在 X 射线管的工作电压为激发电压的 3~5 倍时最大;激发电压的大小取决于靶材料的原子序数 z ;标识 X 射线谱的频率或波长的大小只取决于靶物质的原子序数 z ,而与它的外界因素无关,它标志着各种物质的固有特性。莫塞莱 (H. G. Moseley) 于 1913~1914 年发现标识 X 射线的波长与原子序数有如下关系:

$$\sqrt{1/\lambda} = c(z - \sigma) \quad (1-30)$$

式中, c 和 σ 均为常数。此式称为莫塞莱定律,是 X 射线光谱分析的基础。原子序数与标识 X 射线谱波长的关系如图 1-12 所示。

K 系标识 X 射线的强度按如下规律变化:

$$I_{\text{标}} = K_2 i (U - U_K)^n \quad (1-31)$$

式中, K_2 和 n 均为常数, $n \approx 1.5 \sim 1.7$; U 和 U_K 分别为管电压和 K 系激发电压; i 为管电流。

标识 X 射线谱的产生机理与阳极物质的原子内部结构是紧密相关的,根据波尔原子模型,核外电子分别处在能量不同的各壳层上。靠近原子核的一层能量最低,各壳层分别为 K 、 L 、 M 、 N 、 O 、 P 层。相邻两层的能量差随主量子数 n 的增加而逐渐减小。

当高速的阴极电子流冲击阳极时,可将阳极物质原子内壳层的某些电子击出原来的电子壳层,而跃迁到能量较高的外壳层上或者脱离原子,使原子电离,引起原子的能量升高,原子处于激发状态;同时,在原子内部某壳层上留下了空位,原子又处于不稳态。这时,原子内较高能级的电子自动向低能级空位跃迁,降低原子的能量,使原子趋于稳定态。在电子从高能级壳层向低能级空位跃迁的过程中,以光子的形式辐射出标识 X 射线谱,辐射光子的频率为

$$h\nu_{n_2 \rightarrow n_1} = E_{n_2} - E_{n_1} = W_{n_2} - W_{n_1} \quad (1-32)$$

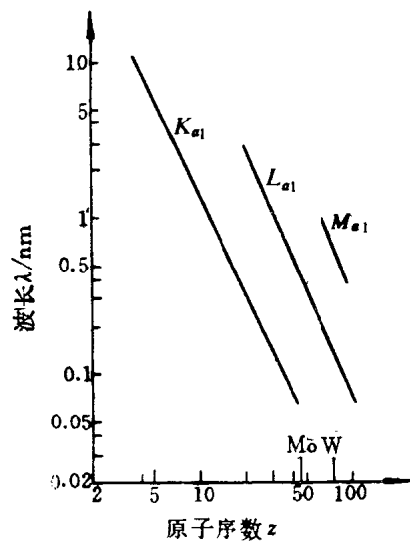


图 1-12 原子序数与标识 X 射线谱波长的关系