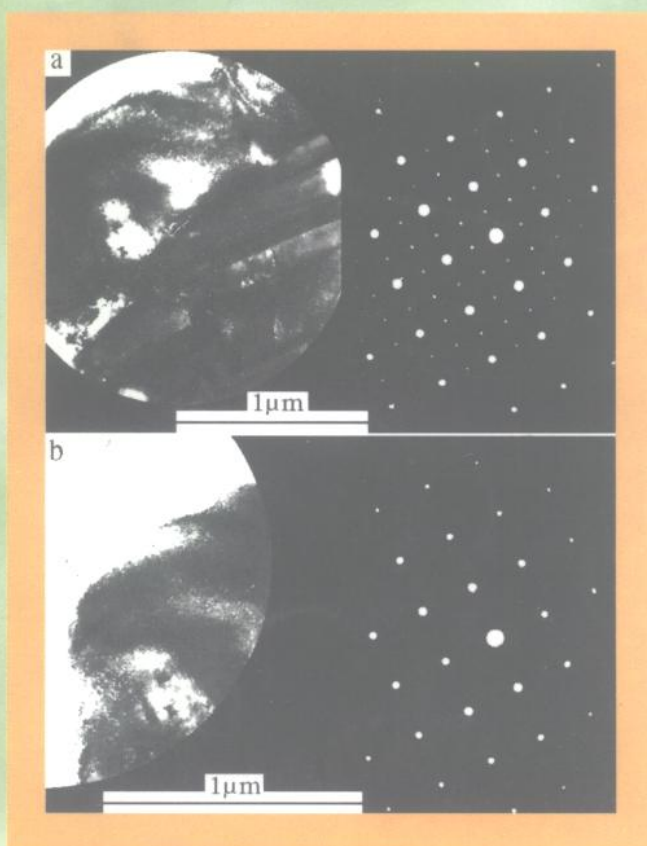


材料科学与工程丛书

材料分析测试技术

— 材料 X 射线衍射与电子显微分析

周 玉 武高辉 编著



哈尔滨工业大学出版社

材料分析测试技术

——材料 X 射线衍射与电子显微分析

周 玉 武高辉 编著

哈尔滨工业大学出版社

内 容 提 要

本书介绍了用 X 射线衍射和电子显微技术分析材料微观组织结构的原理、设备及试验方法。内容包括: X 射线衍射方向与强度、多晶体分析方法及 X 射线衍射仪、物相分析、宏观应力测定、透射电镜结构与原理、复型技术、电子衍射、衍衬成像、扫描电镜结构与原理、电子探针显微分析等。同时, 简要介绍了离子探针、低能电子衍射、俄歇电子能谱仪、扫描隧道与原子力显微镜及 X 射线光电子能谱仪等显微分析方法, 并附有实验指导书和附录。书中的实例分析注重引入了材料微观组织结构分析方面的新成果。

本书可作为材料科学与工程学科的本科生教材或教学参考书, 也可供从事材料研究及分析检测方面工作的技术人员参考。

材料分析测试技术

——材料 X 射线衍射与电子显微分析

Cailiao Fenxi Ceshi Jishu

周玉 武高辉 编著

*

哈尔滨工业大学出版社出版发行

哈尔滨工业大学印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 18.25 字数 365 千字

1998 年 8 月第 1 版 1998 年 8 月第 1 次印刷

1—2 000

ISBN 7-5603-1338-8/TG·43 定价 19.80 元

前 言

哈尔滨工业大学材料科学与工程学院拥有热处理、铸、锻、焊四个博士点和一个博士后流动站,拥有三个国家重点学科和两个国家重点实验室,有 24 名博士指导教师和一批崭露头角的中青年专家。面对市场经济,面对学科、专业结构的调整与经济、科技、社会发展的要求相比仍相对滞后的局面,根据国家教育改革和我校面向 21 世纪教育改革的思路,该院锐意改革,实行了材料加工意义下的宽口径教育,提出了材料加工类人才培养的新模式,把拓宽专业和跟踪科学技术发展趋势结合起来,制定了适应材料加工专业人才培养的教学计划和各门课程的教学大纲,并推出了这套教材、教辅实用性丛书。

这套《材料科学与工程》丛书是具有“总结已有、通向未来”,“面向世界、面向 21 世纪”特色的“优化教材链”,以给培养材料科学与工程人才提供一个捷径为原则,力求简明、深入浅出,既利于教、又利于学。这套丛书包括本科生教材、教辅和研究生学位课教材及与之相适应的实用性工具书。且已由 1995 年南京全国出版局会议确定为“九·五”国家重点图书选题。

本书是根据拓宽专业口径、加强专业基础的需要,为适应材料(金属材料、无机非金属材料及有机高分子材料)及热加工(热处理、铸造、锻压、焊接)专业的公共技术基础课程的内容要求编写的。

以往“X 射线衍射分析”与“电子显微镜”是金属材料及热处理专业的 2 门专业课,各自学时都在 40 左右。近年来,材料现代显微分析技术(特别是 X 射线衍射分析与电子显微术)在材料及其工艺研究中的应用日趋普遍。因此,在高等工科院校中,除了金属材料及热处理专业以外,其它热加工(铸造、锻压、焊接)及有机高分子和无机非金属等有关专业的本科生和研究生都开设了“材料现代分析方法”课程,内容包括 X 射线衍射与电子显微镜(包括电子探针)两大方面,总学时 40 左右。但却没有相应的教材,多年来一直采用金属材料及热处理专业用的《金属 X 射线学》与《金属电子显微分析》两本教材,每本书的内容都在 40 学时左右。因此教师讲课与学生学习都从中取其所需,难免支离脱节,给教学带来不便。为此,需编写与本门课内容要求相适应的教材。

该教材的内容已于 1991 年印成讲义,在哈工大材料学院使用了 7 年,收到较好效果。此次正式出版,对其内容进行了适当的调整和补充。本书在编写过程中,以培养学生的科研能力为出发点,突出基本概念、分析和解决问题的思路,力求精练内容、增大信息量。每章之后附有一定量的习题以助于对课程内容的理解。

本书的第一、二、三、四、五、六章由武高辉教授编写,绪论、第七、八、九、十、十一、十二、十三、十四章、实验一、二、三、四及附录由周玉教授编写,全书由周玉教授统稿定稿,并经杨德庄教授审阅。

由于作者水平所限,加之时间仓促,书中不当之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

1997 年 10 月于哈工大

目 录

| | |
|---------------------|------|
| 绪 论 | (1) |
| 第一章 X射线的性质 | (3) |
| § 1-1 引言 | (3) |
| § 1-2 X射线的本质 | (3) |
| § 1-3 X射线的产生及X射线管 | (5) |
| § 1-4 X射线谱 | (6) |
| § 1-5 X射线与物质的相互作用 | (10) |
| 习题 | (16) |
| 第二章 X射线衍射方向 | (17) |
| § 2-1 引言 | (17) |
| § 2-2 晶体几何学基础 | (18) |
| § 2-3 衍射的概念与布拉格方程 | (26) |
| § 2-4 布拉格方程的讨论 | (28) |
| § 2-5 衍射方法 | (30) |
| 习题 | (32) |
| 第三章 X射线衍射强度 | (34) |
| § 3-1 引言 | (34) |
| § 3-2 结构因子 | (34) |
| § 3-3 多晶体的衍射强度 | (41) |
| § 3-4 积分强度计算举例 | (49) |
| 习题 | (50) |
| 第四章 多晶体分析方法 | (53) |
| § 4-1 引言 | (53) |
| § 4-2 粉末照相法 | (53) |
| § 4-3 X射线衍射仪 | (60) |
| § 4-4 衍射仪的测量方法与实验参数 | (67) |
| § 4-5 点阵常数的精确测定 | (70) |
| 习题 | (78) |
| 第五章 X射线物相分析 | (80) |
| § 5-1 引言 | (80) |
| § 5-2 定性分析的原理和分析思路 | (80) |
| § 5-3 粉末衍射卡片的组成 | (81) |
| § 5-4 PDF卡片的索引 | (83) |
| § 5-5 物相定性分析方法 | (84) |
| § 5-6 物相定量分析 | (87) |

| | |
|---------------------------------|--------------|
| 习题 | (94) |
| 第六章 宏观应力测定 | (96) |
| § 6-1 引言 | (96) |
| § 6-2 单轴应力测定原理 | (97) |
| § 6-3 平面应力测定原理 | (98) |
| § 6-4 试验方法 | (100) |
| § 6-5 试验精度的保证及测试原理的适用条件 | (103) |
| 习题 | (107) |
| 第七章 电子光学基础 | (108) |
| § 7-1 电子波与电磁透镜 | (108) |
| § 7-2 电磁透镜的像差与分辨本领 | (111) |
| § 7-3 电磁透镜的景深和焦长 | (115) |
| 习题 | (116) |
| 第八章 透射电子显微镜 | (117) |
| § 8-1 透射电子显微镜的结构与成像原理 | (117) |
| § 8-2 主要部件的结构与工作原理 | (122) |
| § 8-3 透射电子显微镜分辨本领和放大倍数的测定 | (125) |
| 习题 | (126) |
| 第九章 复型技术 | (127) |
| § 9-1 概述 | (127) |
| § 9-2 质厚衬度原理 | (127) |
| § 9-3 一级复型和二级复型 | (130) |
| § 9-4 萃取复型与粉末样品 | (132) |
| 习题 | (134) |
| 第十章 电子衍射 | (135) |
| § 10-1 概述 | (135) |
| § 10-2 电子衍射原理 | (136) |
| § 10-3 电子显微镜中的电子衍射 | (146) |
| § 10-4 单晶体电子衍射花样标定 | (149) |
| § 10-5 复杂电子衍射花样 | (153) |
| 习题 | (160) |
| 第十一章 晶体薄膜衍衬成像分析 | (161) |
| § 11-1 概述 | (161) |
| § 11-2 薄膜样品的制备 | (161) |
| § 11-3 衍衬成像原理 | (164) |
| § 11-4 消光距离 | (166) |
| § 11-5 衍衬运动学简介 | (168) |
| § 11-6 晶体缺陷分析 | (175) |
| 习题 | (182) |
| 第十二章 扫描电子显微镜 | (183) |

| | | |
|-------------|--------------------------------|--------------|
| § 12-1 | 电子束与固体样品作用时产生的信号 | (183) |
| § 12-2 | 扫描电子显微镜的构造和工作原理 | (185) |
| § 12-3 | 扫描电子显微镜的主要性能 | (187) |
| § 12-4 | 表面形貌衬度原理及其应用 | (190) |
| § 12-5 | 原子序数衬度原理及其应用 | (195) |
| | 习题 | (197) |
| 第十三章 | 电子探针显微分析 | (198) |
| § 13-1 | 电子探针仪的结构与工作原理 | (198) |
| § 13-2 | 电子探针仪的分析方法及应用 | (203) |
| | 习题 | (205) |
| 第十四章 | 其它显微分析方法简介 | (206) |
| § 14-1 | 离子探针 | (206) |
| § 14-2 | 低能电子衍射 | (209) |
| § 14-3 | 俄歇电子能谱仪 | (213) |
| § 14-4 | 场离子显微镜 | (217) |
| § 14-5 | 扫描隧道显微镜(STM)与原子力显微镜(AFM) | (223) |
| § 14-6 | X 射线光电子能谱仪 | (229) |
| | 习题 | (237) |
| | 实验指导书 | (238) |
| | 主要参考文献 | (253) |
| | 附录 | (255) |

绪 论

本课程是一门试验方法课,主要介绍采用 X 射线衍射和电子显微镜来分析材料的微观组织结构与显微成分的方法。

一、材料的组织结构与性能

1. 组织结构与性能的关系

结构决定性能是自然界永恒的规律。材料的性能(包括力学性能与物理性能)是由其内部的微观组织结构所决定的。不同种类材料固然具有不同的性能,即使是同一种材料经不同工艺处理后得到不同的组织结构时,则具有不同的性能(例如:同一种钢淬火后得到的马氏体硬,而退火后得到珠光体软)。有机化合物中同分异构体的性能也各不相同。

2. 微观组织结构控制

在我们认识了材料的组织结构与性能之间的关系及显微组织结构形成的条件与过程机理的基础上,我们则可以通过一定的方法控制其显微组织形成条件,使其形成预期的组织结构,从而具有所希望的性能。例如:在加工齿轮时,预先将钢材进行退火处理,使其硬度降低,以满足容易车、铣等加工工艺性能要求;加工好后再进行渗碳淬火处理,使其强度硬度提高,以满足耐磨损等使用性能要求。

二、显微组织结构的内容

材料的显微组织结构所涉及的内容大致如下:1. 显微化学成分(不同相的成分,基体与析出相的成分,偏析等);2. 晶体结构与晶体缺陷(面心立方、体心立方、位错、层错等);3. 晶粒大小与形态(等轴晶、柱状晶、枝晶等);4. 相的成分、结构、形态、含量及分布(球、片、棒、沿晶界聚集或均匀分布等);5. 界面(表面、相界与晶界);6. 位向关系(惯习面、孪生面、新相与母相);7. 夹杂物;8. 内应力(喷丸表面,焊缝热影响区等)。

三、传统的显微组织结构与成分分析测试方法

1. 光学显微镜:光学显微镜是最常用的也是最简单的观察材料显微组织的工具。它能直观地反映材料样品的组织形态(如晶粒大小,珠光体还是马氏体,焊接热影响区的组织形态,铸造组织的晶粒形态等)。但由于其分辨本领低(约 200nm)和放大倍率低(约 1 000倍),因此只能观察到 10^2nm 尺寸级别的组织结构,而对于更小的组织形态与单元(如位错,原子排列等)则无能为力。同时由于光学显微镜只能观察表面形态而不能观察材料内部的组织结构,更不能对所观察的显微组织进行同位微区成分分析,而目前材料研究中的显微组织结构分析已深入到原子的尺度,因此光学显微镜已远远满足不了当前材料研究的需要。

2. 化学分析:采用化学分析方法测定钢的成分只能给出一块试样的平均成分(所含每种元素的平均含量),并可以达到很高的精度,但不能给出所含元素分布情况(如偏析,同

一元素在不同相中的含量不同等)。光谱分析给出的结果也是样品的平均成分。而实际上元素在钢中的分布不是绝对均匀的,即在微观上是不均匀的。恰恰是这种微区成分的不均匀性造成了微观组织结构的不均匀性,以致带来微观区域性能的不均匀性,这种不均匀性对材料的宏观性能有重要的影响作用。例如在淬火钢中,未溶碳化物附近的高碳区形成硬脆的片状马氏体,而含碳量较低的区域则形成强而韧的板条马氏体。片状马氏体在承载时往往易形成脆性裂纹源,并逐渐扩展而造成断裂。

四、X 射线衍射与电子显微镜

1. X 射线衍射(XRD, X-Ray Diffraction)

XRD 是利用 X 射线在晶体中的衍射现象来分析材料的晶体结构、晶格参数、晶体缺陷(位错等)、不同结构相的含量及内应力的方法。这种方法是建立在一定晶体结构模型基础上的间接方法。即根据与晶体样品产生衍射后的 X 射线信号的特征去分析计算出样品的晶体结构与晶格参数,并可以达到很高的精度。然而由于它不是像显微镜那样直观可见的观察,因此也无法把形貌观察与晶体结构分析微观同位地结合起来。由于 X 射线聚焦的困难,所能分析样品的最小区域(光斑)在毫米数量级,因此对微米及纳米级的微观区域进行单独选择性分析也是无能为力的。

2. 电子显微镜(EM, Electron Microscope)

EM 是用高能电子束作光源,用磁场作透镜制造的具有高分辨率和高放大倍数的电子光学显微镜。

1)透射电子显微镜(TEM, Transmission Electron Microscope)。TEM 是采用透过薄膜样品的电子束成像来显示样品内部组织形态与结构的。因此它可以在观察样品微观组织形态的同时,对所观察的区域进行晶体结构鉴定(同位分析)。其分辨率可达 10^{-1}nm ,放大倍数可达 10^6 倍。

2)扫描电子显微镜(SEM, Scanning Electron Microscope)。SEM 是利用电子束在样品表面扫描激发出来代表样品表面特征的信号成像的。最常用来观察样品表面形貌(断口等)。分辨率可达到 1nm ,放大倍数可达 2×10^5 倍。还可以观察样品表面的成分分布情况。

3)电子探针显微分析(EPMA, Electron Probe Micro-Analysis)。EPMA 是利用聚焦得很细的电子束打在样品的微观区域,激发出样品该区域的特征 X 射线,分析其 X 射线的波长和强度来确定样品微观区域的化学成分。将扫描电镜与电子探针结合起来,则可以在观察微观形貌的同时对该微观区域进行化学成分同位分析。

4)扫描透射电子显微镜(STEM, Scanning Transmission Electron Microscope)。STEM 同时具有 SEM 和 TEM 的双重功能,如配上电子探针附件(分析电镜)则可实现对微观区域的组织形貌观察,晶体结构鉴定及化学成分测试三位一体的同位分析。

五、本课程内容及要求

1. 内容:本课程主要讲授 X 射线衍射分析的基本原理、实验方法及应用,透射电镜、扫描电镜、电子探针显微分析的基本原理与方法及应用。

2. 要求:掌握基本原理、了解常用的实验方法,在实际工作中能正确地选用本课程中介绍的实验方法,并能与专门从事 X 射线与电子显微分析工作的人员共同制定试验方案与分析试验结果。

第一章 X射线的性质

§ 1-1 引言

X射线是1895年11月8日由德国物理学家伦琴(W. C. Röntgen)在研究真空管高压放电现象时偶然发现的。当时,他发现凳子上的镀有氰亚铂酸钡的硬纸板发出荧光。这一现象引起了细心的伦琴的注意,求实、求是的心理促使他对此进行了认真的思考。他分析,这可能是存在一种不同于可见光的射线,而且可能是由真空管加入高电压时引起的,他试着用黑纸挡、用木块挡都挡不住,甚至可以透过人的骨骼!这一发现令他兴奋不已,一连数日工作在实验室里流连忘返。由于当时对这种射线的本质和特性尚无了解,故取名为X射线,后人也叫伦琴射线。他的发现在社会上立即引起了一场风波,但他坚信自己的发现,并潜心研究这种射线的性质。从1895到1897年间,他搞清楚了X射线的产生、传播、穿透力等大部分特性。伦琴的这一伟大发现使得他于1901年成为世界上第一位诺贝尔奖获得者。

人类在利用某种自然现象的时候,未必是先了解这个现象的本质。X射线发现仅半年就被医务界用来进行骨折诊断和定位了,随后又用于检查铸件中的缺陷等。这些实践的发展使得人们在对X射线性质还不十分了解的时候便创造了X射线透视技术(radiography)。到1912年时,X射线的诸多性质已经被探明,这一年德国物理学家劳埃(M. von Laue)以其创造性的试验发现了X射线在晶体上的衍射(x-ray diffraction),从而证明了X射线是光的一种,有其波动性;同时又证实了晶体结构的周期性。于是研究物质微观结构的新方法不断涌现,X射线的发现和应用使人们对晶体的认识从光学显微镜的微米数量级深入到纳米数量级,从而对金属的特性才有了更加接近本质的认识。本章将对X射线的性质和X射线与物质相互作用时的基本特性作原理性的介绍。

§ 1-2 X射线的本质

X射线的本质与可见光、红外线、紫外线以及宇宙射线完全相同,均属电磁波或电磁辐射,同时具有波动性和粒子性特征,波长较可见光短,约与晶体的晶格常数为同一数量级,在 10^{-8} cm左右。X射线波长的单位用纳米(nm)来表示,也常用埃(Å)来表示。按现行国家标准,nm为法定单位。 $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m} = 10\text{Å}$ 。还有一种用晶体学单位的相对表示方法,叫做X单位或kX单位。 $1\text{kX} = 1000\text{X} =$ 方解石(CaCO_3)的(211)晶面间距/3.02945,随测试精度的进步,这一数值也在变化,现在认为 $1\text{kX} = 1.002056 \pm 0.000005\text{Å}$ 。

常见的各种电磁波的波长和频率如图1-1所示。用于晶体结构分析的X线波长一般为0.25~0.05 nm,由于波长较短,习惯上称之为“硬X线”,金属部件的无损探伤希望用更短的波长,一般为0.1~0.005 nm。用于医学透视上的X射线的波长很长,故称之为“软X线”。

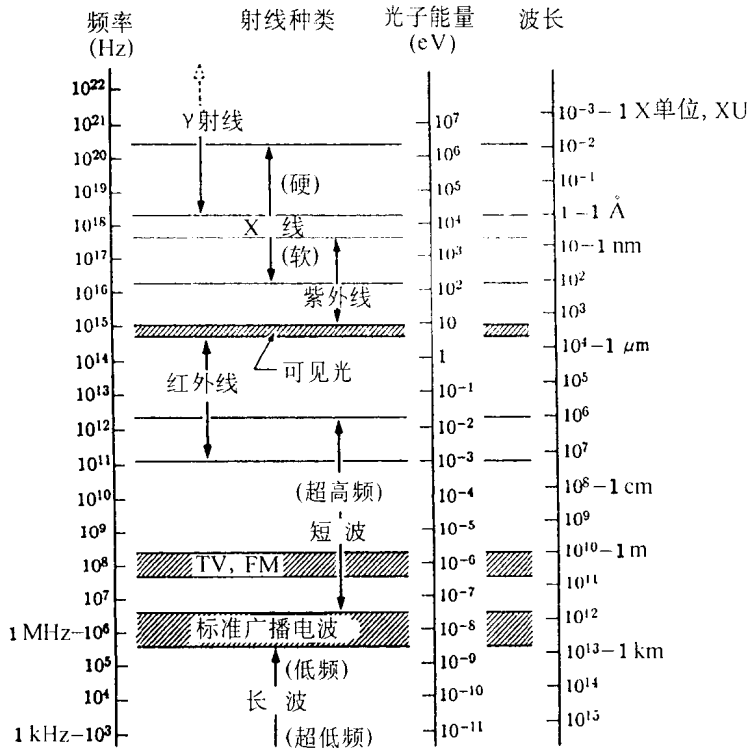


图 1-1 电磁谱(各种射线的上、下限并非十分严格,图示仅为大致的范围)

X 线的波动性主要表现为以一定的频率和波长在空间传播;它的粒子性则主要表现为它是由大量的不连续粒子流构成的,这些粒子流称为光子。X 射线以光子的形式辐射和吸收时具有质量、能量和动量。描述 X 射线的波动性的参量频率 ν 、波长 λ 与描述粒子性的参量能量 ϵ 、动量 p 之间存在下述关系

$$\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-1)$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-2)$$

式中 h ——普朗克常数,等于 $6.625 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$;

c ——X 射线的速度,等于 $2.998 \times 10^8 \text{m/s}$ 。

X 射线的波长较可见光短得多,所以能量和动量很大,具有很强的穿透能力。

电磁波是一种横波,当“单色”X 射线即波长一定的 X 射线沿 x 方向传播时,同时具有电场矢量 E 和磁场矢量 H ,这两个矢量总以相同的周相,在两个相互垂直的平面内(即 y 、 z 方向)作周期振动,且与 x 方向相垂直,传播速度等于光速。在 X 射线分析中我们记录的是电场强度矢量 E 引起的物理效应,因此以后我们只讨论 E 矢量的变化,而不再提及磁场强度矢量 H 。电场矢量 E 随 X 射线传播时间或传播距离的变化呈周期性波动,波振幅为 A ,如图 1-2 所示。X 射线的强度用波动性的观点描述可以认为是单位时间内通过垂直于传播方向的单位截面上的能量的大小,强度与波振幅 A 的平方成正比, $I \propto A^2$,如图 1-2 所示。X 射线的强度用粒子性描述为单位时间内通过单位截面的光子数目。X 射线的绝对强度的单位是 $\text{J}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 。不过,由于 X 射线的绝对强度难以测定,通常使用

相对值,如感光底片的相对黑度、探测器(计数管)的计数等。

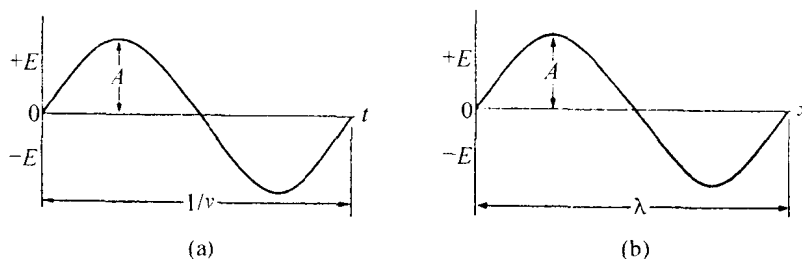


图 1-2 E 的变化

(a) x 一定时 E 随 t 的变化; (b) t 一定时 E 随 x 的变化

波粒二象性是 X 射线的客观属性,但是在一定条件下可能只有某一方面的属性表现得较明显,条件变化后可能又使另一特性变得明显。X 射线的波动性反映在物质运动的连续性和在传播过程中发生的干涉、衍射等过程中;而它的粒子性特征则突出地表现在与物质相互作用和交换能量的时候。当 X 射线与物质原子或电子相互作用时,光子只能整个地被原子或电子吸收或散射。从原则上讲,对同一辐射所具有的波动性与粒子性的描述,既可以用时间和空间展开的数学形式来描述,也可以用统计学的方法确定在某时间和某位置粒子出现的概率。因此我们必须同时接受波动和粒子两种模型。

§ 1-3 X 射线的产生及 X 射线管

可见光(热光源)的产生是由大量分子、原子在热激发下向外辐射电磁波的结果。而 X 射线则是由高速运动着的带电粒子与某种物质相撞击后骤然减速,且与该物质中的内层电子相作用而产生的。这就是说,X 射线产生要有几个基本条件:(1)产生自由电子;(2)使电子作定向高速运动;(3)在电子运动的路径上设置使其突然减速的障碍物。根据这个原理,很容易理解 X 射线发生器的构造原理,图 1-3 是一种封闭式 X 射线管(x-ray tube)的示意图。其主要构造有以下几个部分:

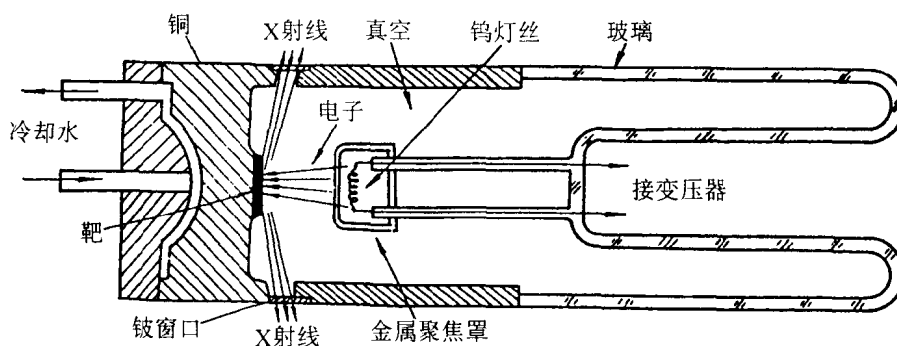


图 1-3 X 射线管剖面示意图

(1)阴极 阴极的功能是发射电子。它由钨丝制成,在通以一定的电流加热后便能释放出热辐射电子。

(2)阳极 阳极又称之为靶(target)。是使电子突然减速并发射 X 射线的地方。常用靶材主要有 Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ag、W 等,在软 X 射线装置中常用 Al 靶。

(3)窗口 窗口是 X 射线射出的通道。通常窗口有两个或四个,窗口材料要求既要有足够的强度以维持管内的高真空,又要对 X 射线的吸收较小,玻璃对 X 射线的吸收较大,所以不用,较好的材料是金属铍,有时也用硼酸铍锂构成的林德曼玻璃。

阴极发射的电子在数万伏的高压下向阳极加速,为使电子束集中,在阴极灯丝外加上聚焦罩,并使灯丝与聚焦罩之间始终保持 100~400 V 的电位差。高速电子与阳极靶作用产生 X 射线,X 射线是向四周发散的,大部分被管壳吸收,只有通过窗口的才能发射出去得以利用。电子束轰击阳极靶时只有 1% 的能量转化为 X 射线能量,其余的 99% 都转变为热能,所以从技术上必须将靶固定在高导热性的金属(黄铜或紫铜)之上,并通冷却水以防止靶的熔化。

为满足 X 射线管使用性能的要求,还要设计一定形状的焦点(focal spot)。焦点是阳极靶表面被电子束轰击的一块面积,X 射线就是从这块面积上发出的。焦点的尺寸和形状是 X 射线管的重要特性之一。焦点的形状取决于灯丝的形状,用螺旋形灯丝则产生长方形焦点。在 X 射线衍射工作中,总希望有较小的焦点和较强的 X 射线强度,前者可以提高分辨本领,后者可以缩短曝光时间。为达到上述要求,最好的办法是在与靶面成一定角度的位置接受 X 射线,如图 1-4 所示。在这种情况下,焦点本来的形状是 1 mm × 10 mm 的长方形,但在接受方向上表观焦点(X 射线束的截面积)却缩小了,在功率不变的情况下,X 射线强度也相应提高了。考虑到靶面的凹凸不平对 X 射线的障碍,通常在与靶面成 3°~6° 角的方向上接受 X 射线。

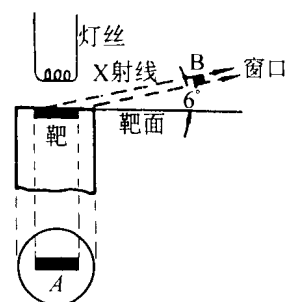


图 1-4 靶的焦点形状及接收方向

另外,对于长方形焦点的 X 射线管,窗口通常开在与焦点长边和短边相对应的位置,对着短边的窗口发射出的 X 射线的表观焦点形状为正方形,其强度较高。对着长边的表观焦点形状为线状,它的强度很弱,但是,这样的射线束对于某些衍射工作是十分有利的。

根据 X 射线衍射的需要和衍射技术的发展,还出现了旋转阳极 X 射线管、细聚焦 X 射线管等,在此不作赘述。

§ 1-4 X 射线谱

一、连续 X 射线谱

如果我们对 X 射线管施加不同的电压,再用适当的方法去测量由 X 射线管发出的 X 射线的波长和强度,便会得到 X 射线强度与波长的关系曲线,称之为 X 射线谱。图 1-5 为 Mo 阳极 X 射线管在不同管压下的 X 射线谱,可以看出,在管压很低,小于 20 kV 时的曲线是连续变化的,故而称这种 X 射线谱为连续谱。随管压增高,X 射线强度增高,连续谱峰值所对应的波长向短波端移动。在各种管压下的连续谱都存在一个最短的波长值 λ_0 ,称为短波限。通常峰值位置大约在 $1.5\lambda_0$ 处。我们把这种具有连续谱的 X 射线叫做多色 X 射线、连续 X 射线或白色 X 射线。

连续 X 射线的产生可同时有两种解释。按照经典电动力学概念,一个高速运动着的电子到达靶面上时,因突然减速产生很大的负加速度,这种负加速度一定会引起周围电磁

场的急剧变化,产生电磁波;按照量子理论的观点,当能量为 eV 的电子与靶的原子整体碰撞时,电子失去自己的能量,其中一部分以光子的形式辐射出去,而每碰撞一次产生一个能量为 $h\nu$ 的光子, (h 为普朗克常数, ν 为所产生的光子流的波动频率)。这种辐射称之为韧致辐射。为什么会产生连续谱呢? 假设管电流为 10 mA , 则可以计算,每秒到达阳极靶上的电子数可达 6.25×10^{16} 个,如此之多的电子到达靶上的时间和条件不会相同,并且绝大多数到达靶上的电子要经过多次碰撞,逐步把能量释放到零,同时产生一系列能量为 $h\nu_i$ 的光子序列,即形成连续谱。在极限情况下,极少数的电子在一次碰撞中将全部能量一次性转化为一个光子,这个光子便具有最高能量和最短的波长,即 λ_0 。一般情况下光子的能量只能小于或等于电子的能量。它的极限情况为

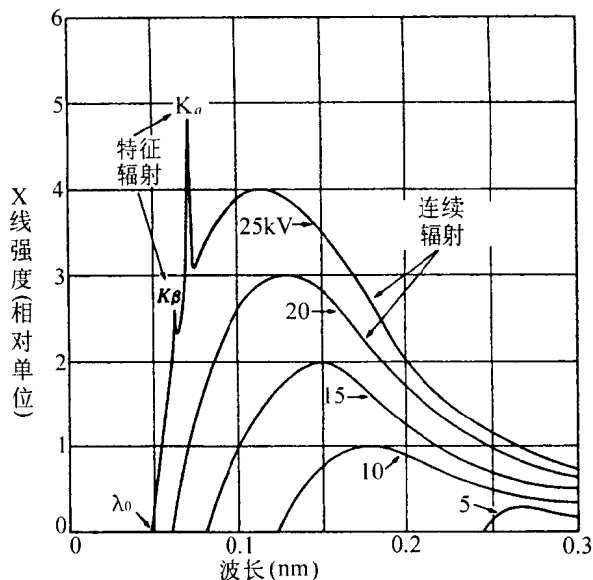


图 1-5 连续 X 射线谱

$$eV = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_0} \quad (1-3)$$

- 式中 e —— 电子电荷, 等于 $1.602 \times 10^{-19}\text{ C}$;
 V —— 电子通过两极时的电压降(kV);
 h —— 普朗克常数, 等于 $6.626 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$;
 ν —— X 射线频率(s^{-1});
 c —— 光在真空中的传播速度, 等于 $2.998 \times 10^8\text{ m/s}$;
 λ_0 —— 短波限(nm)。

如果 V 和 λ 分别以 kV 和 nm 为单位, 将其余常数的数值代入(1-3)式, 则有

$$\lambda_0 = \frac{1.24}{V}(\text{nm}) \quad (1-4)$$

式(1-4)说明,连续谱短波限只与管压有关,当固定管压,增加管电流或改变靶时 λ_0 不变。当增加管压时,电子动能增加,电子与靶的碰撞次数和辐射出来的 X 射线光量子的能量都增高,这就解释了图 1-5 所示的连续谱图形变化规律:随管压增高,连续谱各波长的强度都相应增高,各曲线对应的最大值和短波限 λ_0 都向短波方向移动。

前面说 X 射线的强度是指垂直于 X 射线传播方向的单位面积上在单位时间内光子数目的能量总和,其意义是 X 射线的强度 I 是由光子的能量 $h\nu$ 和光子的数目 n 两个因素决定的,即 $I = nh\nu$ 。正因为如此,连续 X 射线谱中的最大值并不在光子能量最大的 λ_0 处,而是在大约 $1.5\lambda_0$ 的地方。

连续谱强度分布曲线下所包络的面积与在一定条件下单位时间发射的连续 X 射线总强度成正比。实验证明,它与管电流 i ,管电压 V ,阳极靶的原子序数 Z 之间有下列经

验公式

$$I_{\text{连}} = \alpha i Z V^{mi} \quad (1-5)$$

式中 α 和 mi 都是常数, mi 约等于 2, α 约等于 $(1.1 \sim 1.4) \times 10^{-9}$ 。

根据式(1-5)可以计算出 X 射线管发射连续 X 射线的效率 η

$$\eta = \frac{\text{连续 X 射线总强度}}{\text{X 射线管功率}} = \frac{\alpha i Z V^2}{iV} = \alpha Z V \quad (1-6)$$

当用钨阳极 ($Z = 74$), 管电压为 100kV 时, $\eta \approx 1\%$, 可见效率是很低的。电子能量的 99% 左右在与阳极靶轰击的过程中转变为热量而损失掉了。为提高 X 射线管发射连续 X 射线的效率, 就要选用重金属靶并施以高电压。例如, 为获得较强的连续辐射, 实验时经常选用钨靶 X 射线管, 在 60~80kV 管电压下工作就是这个道理。

二、特征(标识)X 射线谱

在图 1-5 所示的 Mo 阳极连续 X 射线谱上, 当电压继续升高, 大于某个临界值时, 突然在连续谱的某个波长处(0.063 nm 和 0.071 nm)出现强度峰, 峰窄而尖锐, 为便于观察, 35 kV 的谱线示于图 1-6。改变管电流、管电压, 这些谱线只改变强度而峰的位置所对应的波长不变, 即波长只与靶的原子序数有关, 与电压无关。因这种强度峰的波长反映了物质的原子序数特征, 所以叫特征 X 射线, 由特征 X 射线构成的 X 射线谱叫特征 X 射线谱, 而产生特征 X 射线的最低电压叫激发电压。

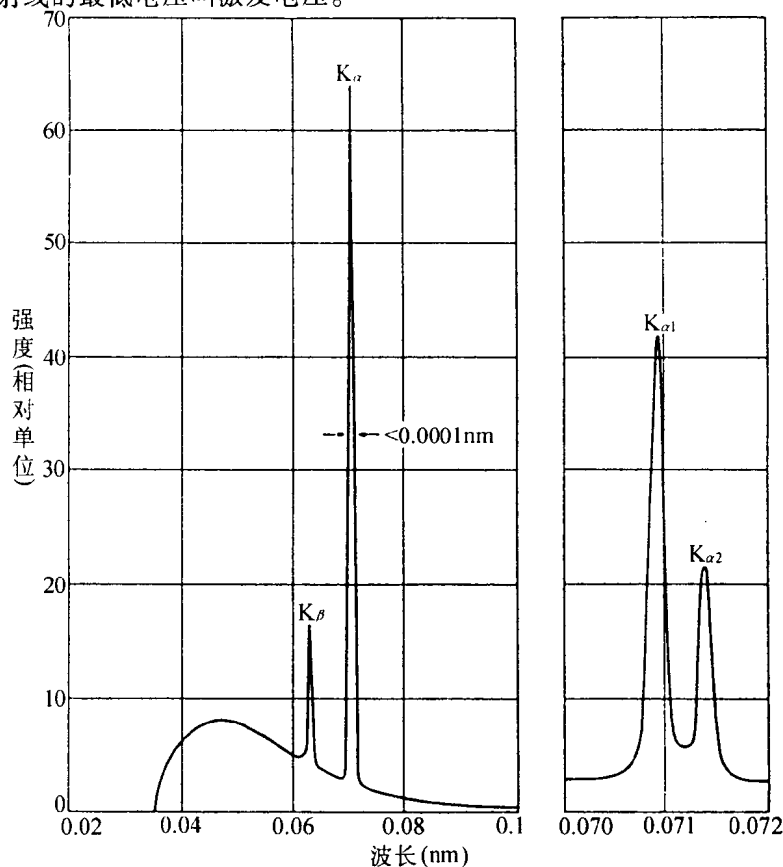


图 1-6 特征 X 射线谱(右图为将横轴放大后观察的 K_{α} 双重线)

特征 X 射线谱产生的机理与连续谱的不同,它的产生是与阳极靶物质的原子结构紧密相关的。如图 1-7 所示,原子系统中的电子遵从泡利不相容原理不连续地分布在 K, L, M, N, … 等不同能级的壳层上,而且按能量最低原理首先填充最靠近原子核的 K 壳层,再依次充填 L, M, N, … 壳层。各壳层的能量由里到外逐渐增加 $\epsilon_K < \epsilon_L < \epsilon_M \dots$ 。当外来的高速度粒子(电子或光子)的动

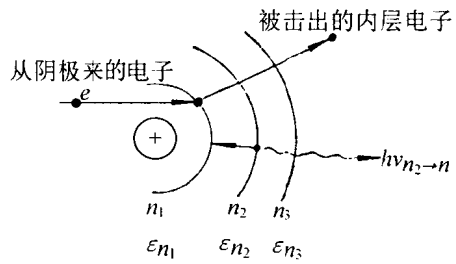


图 1-7 内层电子跃迁辐射 X 射线示意图

能足够大时,可以将壳层中某个电子击出去,或击到原子系统之外,或使这个电子填到未的高能级上。于是在原来位置出现空位,原子的系统能量因此而升高,处于激发态。这种激发态是不稳定的,势必自发地向低能态转化,使原子系统能量重新降低而趋于稳定。这一转化是由较高能级上的电子向低能级上的空位跃迁的方式完成的,比如 L 层电子跃迁到 K 层,此时能量降低为

$$\Delta\epsilon_{KL} = \epsilon_L - \epsilon_K \quad (1-7)$$

这一能量以一个光量子的形式辐射出来变成光子能量,即

$$\Delta\epsilon_{KL} = h\nu = hc/\lambda \quad (1-8)$$

对于原子序数为 Z 的确定的物质来说,各原子能级的能量是固有的,所以, $\Delta\epsilon_{KL}$ 便为固有值, λ 也是固有的。这就是特征 X 射线波长为一定值的原因。

为什么特征 X 射线的产生条件中还存在一个临界激发电压呢? 由阴极射来的电子的动能为 $\frac{1}{2}mv^2 = eV$ 。阴极射来的电子欲击出靶材原子内层电子,比如 K 层电子,必须使其动能大于 K 层电子与原子核的结合能 E_K 或 K 层电子的逸出功 W_K , 即 $eV \geq -E_K = W_K$ 。临界条件下即有 $eV_K = -E_K = W_K$, 这里 V_K 便是阴极电子击出靶材原子 K 电子所需的临界激发电压。由于愈靠近原子核的内层电子与核的结合能越大,所以击出同一靶材原子的 K, L, M 等不同壳层上的电子就需要不同的 V_K, V_L, V_M 等临界激发电压。阳极靶物质的原子序数越大,所需临界激发电压值也越高。

原子处于激发态后,外层电子便争相向内层跃迁,同时辐射出特征 X 射线。我们定义把 K 层电子被击出的过程叫 K 系激发,随之的电子跃迁所引起的辐射叫 K 系辐射,同理,把 L 层电子被击出的过程叫 L 系激发,随之的电子跃迁所引起的辐射叫 L 系辐射,依次类推。我们再按电子跃迁时所跨越的能级数目的不同把同一辐射线系分成几类,对跨越 1, 2, 3… 个能级所引起的辐射分别标以 $\alpha, \beta, \gamma \dots$ 等符号。如图 1-8 所示,电子由 L→K, M→K 跃迁(分别跨越 1, 2 个能级)所引起的 K 系辐射定义为 K_α, K_β 谱线;同理,由 M→L, N→L 电子跃迁将辐射出 L 系的 L_α, L_β 谱线,以此类推还有 M 线系等,如图 1-8 所示。

观察图 1-6,其中为什么 K_α 线比 K_β 线波长长而强度高呢? 由于原子系统中不仅各能级的能量不同,各能级间的能量差也不是均匀分布的,愈靠近原子核的相邻能级间的能量差愈大。这样,由于 K-M 层上电子能量差大于 K-L 层上的电子能量差,由(1-8)式可知,能量差与波长 λ 成反比,故电子由 M→K 层跃迁时所产生的 K_β 射线的波长较 L→K 层跃迁产生的 K_α 射线波长要短。另外,由图 1-6 可见, K_α 线要比 K_β 线的强度大 5 倍左右,这是因为电子由 L→K 层跃迁的几率比由 M→K 层跃迁的几率大 5 倍左右的缘故。

由于同一壳层还有精细结构,能量差固定,所以同一壳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。如L层8个电子分属于 L_I, L_{II}, L_{III} 三个亚能级,M层的18个电子分属五个亚能级等。不同亚能级上电子跃迁会引起特征波长的微小差别。实验证明, K_α 是由 L_{III} 上的4个电子和 L_{II} 上的3个电子向K壳层跃迁时辐射出来的两根谱线(称为 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 双线)组成的,如图1-6所示。又由于 $L_{III} \rightarrow K$ 的跃迁几率较 $L_{II} \rightarrow K$ 的大一倍,所以组成 K_α 的两条线的强度比为 $I_{K_{\alpha 1}}:I_{K_{\alpha 2}} \approx 2:1$ 。对于钨靶, $K_{\alpha 1} = 0.0709 \text{ nm}$, $K_{\alpha 2} = 0.0714 \text{ nm}$,在一般情况下它们是分不开的,这时 K_α 线的波长取双线的波长的加权平均值: $\lambda_{K_\alpha} = \frac{2}{3} \lambda_{K_{\alpha 1}} + \frac{1}{3} \lambda_{K_{\alpha 2}}$ 。表1-1给出了几种元素的K系射线的波长。

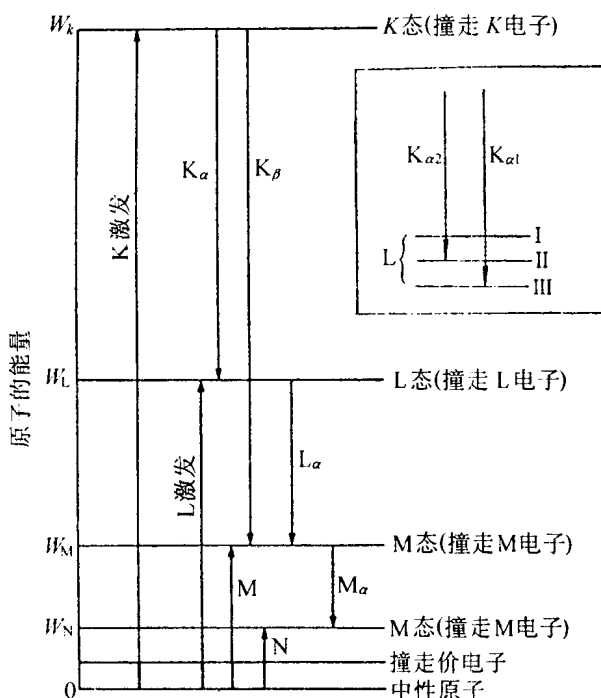


图 1-8 原子能级示意图

特征 X 射线谱的频率或波长只取决于阳极靶物质的原子能级结构,而与其它外界因素无关。莫塞莱(H. G. J Moseley)在 1914 年总结发现了这一规律,给出如下关系式

$$\sqrt{\nu} = K(Z - \sigma) \quad (1-9)$$

式中 K ——与靶材物质主量子数有关的常数;

σ ——屏蔽常数,与电子所在的壳层位置有关。

式(1-9)为莫塞莱定律,它成为 X 射线荧光光谱分析和电子探针微区成分分析的理论基础。分析方法是使某物质发出的特征 X 射线经过已知晶体进行衍射,然后算出波长 λ ,利用标准样品定出 K 和 σ ,从而根据(1-9)式确定原子序数 Z 。

在 X 射线多晶体衍射中,主要是利用 K_α 线作辐射源, L 系或 M 系射线由于波长太长,容易被物质吸收所以不用。另外,X射线的连续谱只增加衍射花样的背底,不利于衍射花样分析,因此总希望特征谱线强度与连续谱线强度之比越大越好。实践和计算表明,当工作电压为K系激发电压的3~5倍时, $I_{\text{特}}/I_{\text{连}}$ 最大。

§ 1-5 X 射线与物质的相互作用

上节讨论的是 X 射线的产生和 X 射线本身的性质。下面要讨论的是 X 射线照射到物质上将产生的效应。X 射线照射到物质上与物质相互作用是个很复杂的过程。从能量转换的观点宏观地看,可归结为三个能量转换过程: E_1 : 散射能量; E_2 : 吸收能量,包括真吸收变热部分和光电效应、俄歇效应、正电子吸收等; E_3 : 透过物质,继续沿原入射方向传播的能量,包括波长改变和不改变两部分。根据能量守恒定律, $E_1 + E_2 + E_3 = E$ 。 E 为光子能量、电子能量、原子能量和剩余能量的总和。