

同步辐射X射线 应用技术基础

程国峰 黄月鸿 杨传铮 编著

TONGBU FUSHE
X SHIXIAN
YINGYONG JISHU
JICHU

上海科学技术出版社

同步辐射 X 射线 应用技术基础

程国峰 黄月鸿 杨传铮 编著

上海科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

同步辐射 X 射线应用技术基础 / 程国峰, 黄月鸿, 杨传
铮编著. —上海: 上海科学技术出版社, 2009. 1
ISBN 978 - 7 - 5323 - 9598 - 9/TH·116

I . 同... II . ①程...②黄...③杨... III . 同步辐射 - X 射
线衍射分析 IV . TL501 0657.39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 176315 号

上海世纪出版股份有限公司 出版、发行
上海科学技术出版社
(上海钦州南路 71 号 邮政编码 200235)
新华书店上海发行所经销
常熟市兴达印刷有限公司印刷
开本 889 × 1194 1/32 印张: 9.375 插页 4
字数: 238 千字
2009 年 1 月第 1 版 2009 年 1 月第 1 次印刷
定价: 55.00 元

本书如有缺页、错装或损坏等严重质量问题,
请向工厂联系调换

内容介绍

本书是介绍利用探测器和记录系统接收和分析同步辐射 X 射线与物质（试样）的交互作用时激发产生各种各样的信号，从而获得有关物质和材料的成分、原子价态和晶体结构信息的专业基础读物。在介绍同步辐射光源的概述（第 1 章）之后，按同步辐射中的衍射、散射、光谱、成像和同步辐射 X 射线光刻、微细加工等五大类实验技术，分章（第 2~6 章）介绍各自的原理、实验设备、数据收集、数据分析及应用概要。重点是介绍应用技术基础，不过多涉及各项实验技术在各学科和各种材料中的具体应用。

本书可供有一定晶体学和 X 射线衍射基础的固体物理、材料科学、结构化学、生物学以及地质、矿业、化工、建材、微电子、微机械、医疗、新药、育种等专业的高等院校和科研院所的教师、科研人员和研究生参阅，也可供从事同步辐射应用专业人员和各实验站管理人员参阅，尤其适合那些计划到同步辐射实验室进行实验测试的研究人员阅读和参考。

前言

同步辐射(Synchrotron Radiation)的实验研究始于20世纪40年代,首先由美国通用电气公司实验室的Pollack与合作者在70 MeV电子同步加速器上完成。之后,苏联和美国的研究人员分别用不同的同步辐射光源进一步开展了实验研究,从而获得了同步辐射具有高强度(高亮度)、宽而连续分布谱范围、高度偏振、脉冲时间结构和准直性良好的特征。

自20世纪80年代第二代同步辐射装置投入使用以来,同步辐射的应用逐渐出现蓬勃发展的局面。在各个同步辐射实验大厅里的各条光束线和实验站上,聚集了来自各大学、研究院所和企业界的科学家、工程技术人员和学生,日夜轮流地进行着各种各样的同步辐射实验研究。为了总结和交流同步辐射应用的新技术、新方法和新成果,各同步辐射实验室几乎每年都要举行年会或专题报告会。在此基础上,先后出版了一些会议文集和几本介绍同步辐射的一般应用与在某些学科(如材料科学、化学)和工业中应用的专著。

中国的同步辐射光源的建设及应用开始于20世纪80年代末,首先,北京正负电子对撞机寄生的北京同步辐射装置(Beijing Synchrotron Radiation Facility, BSRF)

投入使用,随后中国台湾新竹同步辐射研究中心(Taiwan Synchrotron Radiation Research Center, SRRC)和安徽合肥国家同步辐射实验室(National Synchrotron Radiation Laboratory, NSRL)的同步辐射光源也相继投入了使用。上海同步辐射装置(Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF),也于2004年底破土动工,计划于2009年建成。经过近20年的飞速发展,中国的同步辐射光源及应用研究工作已有了长足的发展,专业人员的队伍也在不断壮大,并且先后还出版了《奇异的光》、《同步辐射及其应用》、《同步辐射应用概论》(第二版)等有关书籍。

作者之一杨传铮教授曾在美国 Brookhaven 国家实验室(Brookhaven National Lab, BNL)的国家同步辐射光源(National Synchrotron Light Source, NSLS)有关实验站工作了5年,1993年回国后,曾应邀参加合肥同步辐射高级学习班讲授《同步辐射X射线术》,后又为研究生开设《同步辐射应用基础》课程。2007年,我们应《理化检验(物理分册)》杂志编辑部之邀,承担“同步辐射基础知识”讲座文章的纂写工作,并已从2008年第1期开始陆续刊出。在这些工作的基础上,我们合作编写了《同步辐射X射线应用技术基础》这本专业基础读物,供需要学习同步辐射应用技术的读者阅读参考。

由于作者的知识和经验有限,疏漏难免,敬请广大读者批评指正。

作 者

2008年12月于上海

目 录

第 1 章 同步辐射光源概述	1
1.1 引言	1
1.2 光源的原理和发展简史	2
1.3 光源主体结构的构造	7
1.3.1 直线加速器	7
1.3.2 电子同步加速器和电子回旋加 速器	8
1.3.3 电子储存环	10
1.4 光束线和线束设备	12
1.4.1 光束线的引出和前段区	12
1.4.2 线束设备	12
1.5 计算机控制	18
1.5.1 光源部分的计算机控制	18
1.5.2 计算机控制系统的软件结构	20
1.5.3 电子束和光束线中束流参数的测量 和控制	21
1.6 光源的主要特征	22
1.7 实验站和应用实验技术分类及应用 领域	27
1.7.1 光束线和实验站的分类	27
1.7.2 应用实验技术分类和应用领域	32
1.8 应用实验研究课题的准备、申请和实施	35

1.8.1	细致做好实验研究课题的准备工作	35
1.8.2	认真提出实验研究课题的申请报告	35
1.8.3	准时赴同步辐射实验站做实验	36
	参考文献	36

第2章 同步辐射中衍射术及其应用基础

2.1	高分辨粉末衍射和多晶样品的结构测定	38
2.1.1	高分辨 X 射线粉末衍射术	39
2.1.2	多晶样品衍射花样的 Rietveld 结构 精修	41
2.1.3	多晶样品结构测定从头计算法	47
2.2	六圆衍射仪、劳厄法和单晶样品的结构测定	49
2.2.1	X 射线单晶六圆衍射仪	49
2.2.2	单晶结构测定的劳厄法	50
2.2.3	面探测器在单晶样品结构测定中的应用	52
2.2.4	单晶结构测定的相角问题及其解	54
2.2.5	单晶结构的精修	60
2.2.6	单晶结构测定小结	63
2.3	掠入射 X 射线衍射和表面结构	65
2.3.1	掠入射 X 射线衍射术	65
2.3.2	原子尺度薄膜的研究	67
2.3.3	工程薄膜和多层膜的研究	68
2.4	多重衍射及其应用	77
2.4.1	多重衍射的基本原理	79
2.4.2	获得多重衍射花样的实验方法	82
2.4.3	多重衍射的某些应用	83
2.5	X 射线异常衍射和差分衍射	86
2.5.1	异常散射和选择元素衍射	87
2.5.2	相角测定的异常衍射法	90
2.5.3	晶体学中分摊位置问题	92
2.5.4	异常宽角衍射和粉末差分衍射	93

2.6	能量色散衍射	95
2.6.1	波长色散衍射和能量色散衍射	95
2.6.2	能量色散衍射的两种工作模式及其比较	97
2.6.3	波长色散和能量色散衍射方法的比较	99
2.7	特殊条件下衍射实验研究	100
	参考文献	101

第3章 同步辐射中散射术及其应用基础 103

3.1	小角 X 射线散射	103
3.1.1	小角 X 射线散射的实验装置	103
3.1.2	粒子的形状、大小完全相同时小角散射 强度及其分布的 Guinier 近似	105
3.1.3	样品中粒子形状相同但大小不同时的散射 强度	106
3.1.4	颗粒大小及其分布的测定	107
3.1.5	纳米材料分形结构研究	110
3.1.6	二维小角 X 射线散射	115
3.1.7	异常小角 X 射线散射	116
3.2	广角 X 射线散射和广角 X 射线异常散射	119
3.2.1	全径向分布函数的广角 X 射线散射 测定	119
3.2.2	广角 X 射线异常散射部分径向分布函数 测定	124
3.3	X 射线非弹性散射与物质动态结构的研究	126
3.3.1	动态结构研究理论基础简介	126
3.3.2	X 射线非弹性散射的实验方法	133
3.3.3	动力学结构的非弹性散射研究	139
3.4	其他散射术及其应用	153
3.4.1	漫散射测定	153
3.4.2	磁散射和磁衍射	154
3.4.3	拉曼散射	154

参考文献	155
第 4 章 同步辐射中光谱术及其应用基础	157
4.1 X 射线发射谱及其精细结构	157
4.1.1 X 射线发射谱	157
4.1.2 X 射线发射谱化学分析	160
4.1.3 X 射线发射谱的精细结构	163
4.2 X 射线吸收谱和近限结构	164
4.2.1 吸收限	164
4.2.2 用 X 射线吸收谱的化学定性定量分析	165
4.2.3 X 射线吸收近限结构	166
4.3 扩展 X 射线吸收精细结构	168
4.3.1 EXAFS 的基本原理	169
4.3.2 EXAFS 谱的测量方法	173
4.3.3 局域结构研究	178
4.3.4 原子价态的研究	181
4.4 俄歇电子能谱	183
4.4.1 俄歇电子的能量和强度	184
4.4.2 用俄歇电子谱的元素定性定量分析	186
4.4.3 用俄歇电子谱的元素化学价态研究	187
4.5 光电子能谱	188
4.5.1 光电子能谱的能量和强度	189
4.5.2 X 射线光电子能谱化学分析	190
4.5.3 光电子能谱的价态研究	191
4.5.4 光电子能谱的价态研究实例	193
4.6 软 X 射线磁圆二色谱术	195
4.6.1 X 射线磁圆二色的基本原理	195
4.6.2 软 X 射线磁圆二色谱的实验装置	196
4.6.3 软 X 射线磁圆二色谱实例	197
4.7 拉曼谱和非弹性散射谱	199
4.7.1 拉曼谱	199

4.7.2 非弹性散射谱	201
4.8 谱学联合装置	202
参考文献	204

第5章 同步辐射中成像术及其应用基础 206

5.1 基于吸收衬度的成像术及其应用	207
5.1.1 吸收衬度原理	207
5.1.2 人体的X射线透视检查	210
5.1.3 材料的X射线探伤	211
5.1.4 软X射线心血管造影	211
5.1.5 在安检方面的应用	212
5.2 计算机辅助层析成像术	212
5.2.1 X射线CT成像原理	212
5.2.2 人体CT检查	216
5.2.3 CT在材料和矿样中的应用	217
5.3 衍射衬度成像术及其应用	219
5.3.1 X射线貌相术	219
5.3.2 貌相图像的直接显示	222
5.3.3 衍衬貌相图中缺陷像的分析方法	223
5.4 基于相位衬度的成像术及其应用	229
5.4.1 相位衬度原理	229
5.4.2 X射线干涉相衬成像方法	232
5.5 X射线全息成像术	246
5.5.1 全息术的工作原理	248
5.5.2 X射线全息术的实验要求	250
5.5.3 X射线全息的记录方式	251
5.6 三位一体成像术和明场像、暗场像	256
5.7 其他谱学成像术	261
参考文献	261

第6章 同步辐射中光刻、微细加工等技术及其应用

基础	264
6.1 引言	264
6.2 X射线光刻的一般原理	266
6.3 光刻对同步辐射光源和光束线的要求	269
6.4 X射线光刻掩模和光刻胶	271
6.4.1 X射线光刻掩模	271
6.4.2 X射线光刻胶	274
6.5 X射线光刻装置——Stepper	276
6.6 微细加工新技术——LIGA	277
6.6.1 LIGA 技术工艺	277
6.6.2 深度光刻	279
6.6.3 国内某些研究实例	281
6.7 同步辐射光化学术及其应用	283
6.7.1 光化学刻蚀	283
6.7.2 光化学反应低温薄膜工艺	284
6.8 同步辐射辐照术及其应用	284
6.8.1 辐照改性	285
6.8.2 辐照育种	285
参考文献	287

第 1 章

同步辐射光源概述

1.1 引 言

在人类文明和科学技术发展史上,已有三种光源对人类的生活和科学技术产生十分重大的影响。第一种是 1879 年美国发明家爱迪生(Addison)发明的电光源(Electrical Light Source),城市迷人的灯光夜景正是电光源给人类带来的巨大财富的生动写照。

第二种是 1895 年德国科学家伦琴(Röntgen)发现的 X 射线(X-ray),它一经发现立即在医学上获得应用,现代医院的人体透视和 CT(Computerized Tomography)诊断以及骨密度测定都是 X 射线的贡献。从 1912 年发现晶体对入射 X 射线的衍射现象起,X 射线对现代科学,特别是对于物质结构的认识做出了巨大的贡献。现代基于 X 射线激发、吸收、衍射、散射和 X 射线谱学的各种实验方法在工程、生物、医学、工农业中的应用十分普遍而广泛。

第三种是 20 世纪 60 年代美国和苏联一批科学家创制的激光光源(Laser Light Source),40 多年来,激光器的研制和应用已有巨大发展,它改变了人们的生活,促进了科学技术的迅速发展,比如医院的激光诊断和治疗,激光雷达和遥测等。值得一提的是激光光谱学的形成和发展,使人类对物质世界奥秘的认识逐步深入,在化学反应动力学、同位素分离、生物学、医学等方面的应用获得了巨大成功。

同步辐射光源(Synchrotron Radiation Light Source)可以说是

第四种光源,它是 1947 年在美国通用电气公司实验室的 70 MeV 电子同步加速器上首次被观察到的一种新光源。以后人们将会看到,除了不能如激光光源应用于激光武器、激光雷达和激光遥测之外,其他方面,同步辐射光源对科学技术、国民经济和人类生活的影响和作用,将大大超过 X 射线光源和激光光源之和。

1.2 光源的原理和发展简史

同步辐射是电子在做高速曲线运动时沿轨道切线方向产生的电磁辐射,因是在电子同步加速器上首次观察到^[1],人们称这种由接近光速的带电粒子在磁场中运动时产生的电磁辐射称为同步辐射(Synchrotron Radiation, SR)。由于电子在圆形轨道上运行时的能量损失,故发出能量是连续分布的同步辐射。

关于由带电粒子做圆周运动时发出同步辐射的理论可追溯到 1898 年 Lienard 的工作,进一步的理论工作由 Schott, Jassinsky, Kerst 及 Ivanenko, Arzimovitch 和 Pomeranchuk 等直至 1946 年才完成, Blewett 是第一位涉及研究同步辐射对电子加速器操作的影响,并观察到辐射对电子轨道的影响的人, Blewett^[2] 和 Lee^[3] 则较详细地给出了其发展史的评论。

同步辐射特征的实验研究始于 20 世纪 40 年代,由美国通用电气公司的 Pollack 与合作者^[4],在美国通用电气公司实验室的 70 MeV 电子同步加速器上完成。20 世纪 50 年代,苏联的几个研究组,用莫斯科 Lebedev 研究所的 250 MeV 加速器同步辐射光源^[5], Corson^[6] 和 Tombouliau^[7] 在美国 Cornell 的 300 MeV 的加速器同步辐射光源上, Codring 和 Madden^[8] 用华盛顿特区美国国家标准局 180 MeV 加速器同步辐射光源进一步开展了实验研究,从而获得同步辐射具有高强度(高亮度)、宽而连续分布谱范围、高度偏振、脉冲时间结构及准直性良好的五大特征。

至今,同步辐射光源的建造已经历了三代,并开始向第四代同步辐射光源发展。第一代同步辐射光源是在为高能物理研究建造的电子加速器和储存环上“寄生地”运行的,北京高能物理所正负

电子对撞机“寄生地”北京同步辐射装置(Beijing Synchrotron Radiation Facility, BSRF)属于第一代。

第二代同步辐射光源是专门为同步辐射的应用而设计建造的,美国 Brookhaven 国家实验室的两位加速器物理学家 Chasman 和 Green^[9]把加速器上使电子弯转、散热等作用的磁铁按特殊的序列组装成 Chasman-Green 阵列,这种阵列在电子储存环中的采用,标志着第二代同步辐射装置的建造成功。

第三代同步辐射光源的特征是大量使用插入件(insertion devices)——扭摆磁体(wiggler)和波荡磁体(undulator)而设计的低发散度的电子储存环。表 1.1 给出三代同步辐射光源重要参数的比较。

表 1.1 三代同步辐射光源重要参数的比较

	第一代	第二代	第三代
电子储存环的工作模式	兼 用	专 用	专 用
电子能量(GeV)	<1~3.0 由高能物理决定	1.0 左右,产生真空紫外及软 X 射线光谱;~3.0 产生从红外到硬 X 射线光谱	低能 1.0 左右 中能 1.0~3.5 高能 6.0~8.0
电子束发散度(nrad)	几 百	40~150	5~20
同步辐射亮度[光子/(s·mm ² ·mrad)](0.1%BW)	10 ¹³ ~10 ¹⁴	10 ¹⁵ ~10 ¹⁶	10 ¹⁷ ~10 ²⁰
发光元件	二极弯曲磁铁	二极弯曲磁铁为主,少量插入件(扭摆磁体,波荡磁体)	波荡磁体为主
光的干涉性	无	少 数	部分空间相干
技术开发年代	20 世纪 60 年代	20 世纪 70 年代	20 世纪 90 年代

至 2007 年,世界上已使用的第一代光源 19 台,第二代 24 台,第三代 11 台。正在建设或设计中的第三代 14 台,这些光源遍及美、英、德、俄、日、中、印度、韩、瑞典、西班牙、巴西等国家和地区。表 1.2 列出世界上一些第三代同步辐射光源的重要参数。

表 1.2 世界上一些第三代同步辐射光源的主要参数

国家 或地区	光源名称简称	电子能量 (GeV)	束流 (mA)	典型亮度[光子/ (s·mm ² ·mrad)] (0.1%BW)	储存环 周长(m)	自然发 散度(mrad)	直线段数	寿命(h)	状 况
中 国	SRRC	1.5	200		120	19.2	6		运行
	SSRF	3.5	300		432	2+16	≥10		建设
美 国	ALS	1.0~1.9	400		197	3.4	11	4~6	运行
	APS	7				8.0	34		运行
德 国	BESSY - II	0.9~1.9	100		240	6.1	16		运行
欧 洲	ESRF	6.0		2×10^{18}	884	7.0	29		运行
法 国	SuperACO	0.8				37	8		
俄罗斯	Siberia	2.5							
意大利	ILETTRA	1.5~2.0	200~400		258	4.0~7.1	11	4~10	运行
日 本	Spring - 8	8.0		3×10^{18}		5.6	38		运行
西班牙	SLOC	2.5	200~300		250	15~30	12		运行
韩 国	PLS	2.0	100	5×10^{17}	280	12.1	10		运行
巴 西	LNLS	1.15				33.9	6		运行
瑞 士	SLS	1.5~2.1	400		240	1.6	6	6~10	运行
瑞 典	MAX - II	1.5	200		90	8.8	10	8~10	运行
印 度	Indus	2.0							建设

这些同步辐射光源大致可分为三类：

第一类，建立以真空紫外(Vacuum UltraViolet, VUV)光谱为主的同步辐射光源，它仅一个 VUV 储存环，但可借助储存环直线部分的扭摆磁体把光谱扩展到硬 X 射线范围，中国台湾新竹同步辐射研究中心和合肥国家同步辐射实验室光源属于此类。

第二类，利用同步电子加速器能在高能和中能两种能模式下操作，可在同一台电子同步加速器(增强器)下，建立 VUV 和 X 射线两个电子储存环，位于美国长岛的 Brookhaven 国家实验室的国家同步辐射光源属于此类。图 1.1 为其结构的平面示意图。

