

高等学校教学用书

金属X射线衍射与电子显微分析技术

中南矿冶学院 李树棠 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书
金属X射线衍射与电子显微分析技术
中南矿冶学院 李树棠 主编

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张 24 字数 573 千字
1980年11月第一版 1980年11月第一次印刷
印数 00,001~9,000 册
统一书号: 15062·3618 定价2.45元

前 言

金属X射线衍射与电子显微分析技术是材料科学的重要研究方法,是材料微观组织分析和晶体结构分析的主要手段。随着科学技术的迅速发展,从事材料科学研究的科技人员愈来愈需要掌握X射线衍射及电子显微分析技术。

本书是为金属材料领域有关专业(如金属学、热处理、压力加工、粉末冶金等)所编写的教材,同时可供从事金属材料分析、检验人员参考之用。编写时力图作到内容循序渐进,深入浅出,便于自学,尽可能少用烦琐的数学推导,而突出物理含意。对重点介绍的实验技术力求达到举一反三的效果,使读者能掌握其主要的分析原理和程序。

全书分上、下两篇。上篇为X射线衍射分析技术,其主要内容由X射线在晶体中衍射的基本原理,X射线衍射的基本实验方法以及这些方法在金属材料研究中的应用等三部分组成。为了使学能更好地适应不断发展着的研究方法,在内容选取上相应地加强了衍射原理部分。基本衍射方法部分以多晶体粉末法和衍射仪法为主。应用部分选取了当前最常用的较典型的研究方法,如合金的相分析、织构分析、宏观内应力测定、点阵常数精确测定及单晶体取向测定等。

下篇为电子显微分析技术,其内容包括透射电镜、扫描电镜、电子探针及表面探针等显微分析技术。其中以透射电镜为主,用四章的篇幅叙述了透射电镜的结构与成象、试样制备、电子衍射分析及电子显微图相解释。继之以一章的篇幅介绍扫描电镜的原理及应用。最后对电子探针及表面探针仅作扼要介绍。整篇侧重于介绍各种仪器的原理、应用范围和结果分析,目的是使学生能正确地选择实验方法和综合运用各种仪器之所长,并对所得结果作出初步分析。

本书第一~七章由中南矿冶学院李树棠编写,第八~十二章由中南矿冶学院孔祥炎编写,第十三~十八章由东北工学院魏全金编写。全书由李树棠主编。

东北工学院及中南矿冶学院有关教师审查了本书的内容,并提出宝贵的修改意见。金属研究所、有色研究院、上海钢研所、冶金部建筑研究院、上海新跃仪表厂、南京光学仪器厂等单位提供了有关资料和照片。东北工学院及中南矿冶学院有关实验室对本书编写给予了许多帮助。特此一并表示感谢。

由于编者的水平有限,且缺乏实际工作经验,书中一定还存在着不少缺点和错误,诚恳地希望广大读者批评指正。

编 者

1980年2月

目 录

上篇 X射线衍射分析技术

第一章	X射线的产生和性质	1
第一节	X射线的本质	1
第二节	X射线的产生	2
第三节	X射线谱	5
第四节	X射线与物质的相互作用	9
第五节	X射线的探测与防护	16
第二章	晶体学基础	17
第一节	晶体结构和空间点阵	17
第二节	晶体对称的基本概念	23
第三节	晶面与晶向指数	26
第四节	晶面间距、晶面夹角和晶带	29
第五节	晶体投影	31
第三章	X射线衍射的几何原理	39
第一节	布拉格定律	40
第二节	倒易点阵	42
第三节	衍射矢量方程和厄瓦尔德图解	45
第四章	X射线衍射线束的强度	48
第一节	一个电子对X射线的散射	48
第二节	一个原子对X射线的散射	49
第三节	单胞对X射线的散射	51
第四节	一个小晶体对X射线的散射	58
第五节	一个小晶体衍射的积分强度	61
第六节	粉末多晶体衍射的积分强度	63
第七节	消光效应对衍射强度的影响	69
第五章	多晶体衍射的照相方法	70
第一节	粉末法成相原理	70
第二节	德拜-谢乐法	71
第三节	衍射花样的指数化	76
第四节	辐射的选择	84
第五节	晶体单色器	85
第六节	聚焦照相法	87
第七节	平面底片照相法	92
第八节	高温和低温照相技术	93
第六章	X射线衍射仪法	95
第一节	测角仪的工作原理	96
第二节	X射线探测器的工作原理	98

第三节	辐射测量中的主要电子电路	103
第四节	计数测量方法和实验参数的选择	104
第五节	衍射线束的强度	108
第七章	劳厄法及晶体取向测定	109
第一节	劳厄实验方法的一般介绍	109
第二节	劳厄法成相原理和对衍射斑点分布规律的解释	110
第三节	劳厄衍射花样指数化	112
第四节	晶体取向的测定	117
第八章	点阵常数的精确测定	120
第一节	一般介绍	120
第二节	德拜-谢乐法中系统误差的来源	122
第三节	德拜-谢乐法的误差校正方法	125
第四节	衍射仪精确测定点阵常数	131
第九章	X射线物相分析	135
第一节	物相定性分析	135
第二节	物相定量分析	143
第十章	宏观内应力的测定	150
第一节	一般介绍	150
第二节	宏观内应力的测定原理	151
第三节	宏观内应力的测量方法	156
第十一章	织构的测定	161
第一节	冷拉金属丝织构的测定	162
第二节	冷轧板织构极图的测定——照相法	167
第三节	冷轧板织构极图的测定——衍射仪法	170
第四节	极图的分析	173
第十二章	荧光分析	175
第一节	基本原理	175
第二节	晶体色散仪和分光晶体	178
第三节	荧光X射线定量分析	182

下篇 电子显微分析技术

第十三章	电镜的结构与成象	186
第一节	光学显微镜的局限性	186
第二节	电子的波长	187
第三节	电子透镜	188
第四节	电子透镜缺陷和理论分辨距离	191
第五节	电子透镜的场深和焦深	194
第六节	电镜的主要结构	195
第七节	电镜的常规成象与放大倍率的选择	201
第八节	高分辨衍射和反射衍射	208
第九节	立体显微术	208
第十节	洛仑兹显微术	210

第十一节 分析电镜	210
第十四章 试样制备	212
第一节 粉末试样膜	212
第二节 复型	214
第三节 金属薄膜	221
第十五章 电镜中的电子衍射	226
第一节 电子衍射花样形成几何	227
第二节 简单电子衍射花样指数标定	231
第三节 复杂电子衍射花样指数标定	245
第四节 衍射花样指数标定的不唯一性	257
第五节 电子衍射花样的应用	257
第十六章 电镜显微图象解释	266
第一节 复型象(质厚衬度象)	267
第二节 衍衬象	276
第三节 相位象	310
第十七章 扫描电子显微术	314
第一节 结构原理	315
第二节 分辨率和放大倍率	315
第三节 工作方式	316
第四节 形貌象解释	319
第五节 成分分析	320
第六节 晶体学分析	321
第十八章 X射线显微分析和俄歇能谱分析	324
第一节 X射线显微分析技术	324
第二节 表面探针	330
附 录	335
1. 元素的物理性质	335
2. K系标识谱线的波长、吸收限和激发电压	337
3. 元素的质量衰减系数	339
4. 原子散射因子	341
5. 洛伦兹-偏振因子 $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right)$	344
6. 德拜-瓦洛温度因子	346
7. 吸收因子	347
8. 立方晶系晶面(或晶向)间的夹角	349
9. 用衍射仪测定板织构时的透射法衍射强度校正因数表	351
10. 抛光减薄规范	356
11. 供制备萃取复型用的金属试样的电解抛光和腐蚀规范	360
12. 常见合金相、夹杂物的晶体学数据	361
13. 标准衍射图谱	363
14. 立方晶系电子衍射花样平行四边形表	369
推荐阅读的参考资料	376

上篇 X射线衍射分析技术

第一章 X射线的产生和性质

第一节 X射线的本质

X射线是1895年德国物理学家伦琴(Röntgen, W.C.) 在研究阴极射线时发现的。由于当时对它的本质还不了解, 故称之为X射线。后来, 为了纪念这一重大发现, 人们也把它称为伦琴射线。

X射线用人的肉眼是看不见的, 但它却能使铂氰化钡等物质发出可见的荧光, 使照相底片感光, 使气体电离。利用这些特性人们可以间接地发现它的存在。实际观测表明, X射线沿直线传播, 经过电场或磁场时不发生偏转, 它具有很强的穿透能力, 通过物质时可以被吸收使其强度衰减, 还能杀伤生物细胞。

在X射线被发现后, 只有几个月的时间, 当人们对它的本质还不了解的情况下, 就被应用到医学方面, 用来检查人体的内伤。其后不久, 又被用于工程技术方面, 用来检验金属部件的内部缺陷。

对X射线本质的认识是在X射线衍射现象被发现之后。1912年德国物理学家劳厄(von.Laue, M) 等人在总结前人工作的基础上, 利用晶体作衍射光栅成功地观察到了X射线的衍射现象, 从而证实了X射线的本质是一种电磁波。它的波长很短, 大约与晶体内呈周期排列的原子间距为同一数量级, 在 10^{-8} 厘米左右。对X射线本质的认识为研究晶体的精细结构提供了新方法。如可以利用X射线在结构已知的晶体中产生的衍射现象来测定X射线的波长; 反过来, 也可以利用已知波长的X射线在晶体中的衍射现象对晶体结构以及与晶体结构有关的各种问题进行研究。在劳厄实验的基础上, 英国物理学家布拉格父子(Bragg, W.H.和Bragg, W.L.) 首次利用X射线衍射方法测定了NaCl的晶体结构, 从此开始了X射线晶体结构分析的历史。

X射线是电磁波的一种。就其本质而言, 它和可见光、红外线、紫外线、 γ 射线以及宇宙射线等是相同的, 均属电磁辐射。它们在电磁波谱(图1-1)中各占据一定的波段范围。

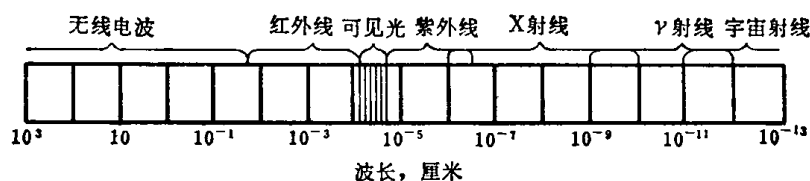


图 1-1 电磁波谱

X射线波长的度量单位常用埃($\text{\AA}$)或晶体学单位(kX)来表示。 $\text{\AA}$ 与kX两种单位的数值极为相近, 但并不相等。它们之间的换算值为 $1\text{kX}=1.00202\text{\AA}$ 。

在电磁波谱中，X射线的波长范围为 $100\sim 0.01\text{\AA}$ 。用于X射线晶体结构分析的波长一般为 $2.5\sim 0.5\text{\AA}$ 。金属部件的无损探伤希望用更短的波长，一般为 $1\sim 0.05\text{\AA}$ 或更短。

X射线和可见光以及其它微观粒子（如电子、中子、质子等）一样，都同时具有波动及微粒双重特性，简称为波粒二象性。它的波动性主要表现为以一定的频率和波长在空间传播；它的微粒性主要表现为以光子形式辐射和吸收时具有一定的质量、能量和动量。X射线的频率 ν 、波长 λ 以及其光子的能量 ε 、动量 p 之间存在如下的关系：

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

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

式中 h ——普朗克常数，等于 6.625×10^{-27} 尔格·秒；

c ——X射线的速度，等于 2.998×10^{10} 厘米/秒。

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比较明显；而当条件改变时，可能使另一方面的属性表现得比较明显。例如，X射线在传播过程中发生的干涉、衍射现象就突出地表现出它的波动特性；而在和物质相互作用交换能量时，就突出地表现出它的微粒特性。从原则上讲，对同一个辐射过程所具有的特性，既可以用时间和空间展开的数学形式来描述，也可以用在统计上确定的时间和位置出现的粒子来描述。因此，我们必须同时接受波动和微粒两种模型。强调其中的那一种模型来描述所发生的现象要视具体的情况而定。

第二节 X射线的产生

X射线被发现以后，进一步的研究表明，凡是高速运动的带电粒子被突然减速时便能产生X射线。实际用于获得X射线的带电粒子是电子。由此看来，为了获得X射线必须具备以下几个基本条件：（1）产生自由电子；（2）使电子作定向高速运动；（3）在其运动的路径上设置一个障碍物使电子突然减速。按照这个原理制成的产生X射线的仪器称为X射线仪。通常所用的X射线仪是由X射线管以及为X射线管提供电能的电器装置所组成。

一、X射线管

1. X射线管的基本构造

X射线管是X射线仪的核心，是直接发射X射线的装置。X射线管按其获得电子的方式分为两种基本类型：一种是借助于高压电场内少量的气体发生电离产生电子，称为离子式（冷阴极）X射线管；另一种是借助于加热阴极灯丝发射电子，称为电子式（热阴极）X射线管。前者是较原始的X射线管，目前除特殊用途外已基本被淘汰，现在普遍使用的几乎全是电子式X射线管。电子式X射线管又可分为封闭式和可拆式两种。一般情况下多用封闭式，只有特殊结构的X射线管（如旋转阳极和细聚焦X射线管）才采用可拆式。

下面以常用的封闭式X射线管为例来说明X射线管的基本构造。图1-2是X射线管的剖面示意图。它是由玻璃外罩将阴阳两极密封在高真空（ $10^{-5}\sim 10^{-7}$ 毫米汞柱）之中的管状装置。

（1）阴极 阴极是发射电子的地方。它是由绕成螺线形的钨丝制成。给它通以一定的电流加热到白热，便能放射出热辐射电子。在数万伏高压电场的作用下，这些电子奔向

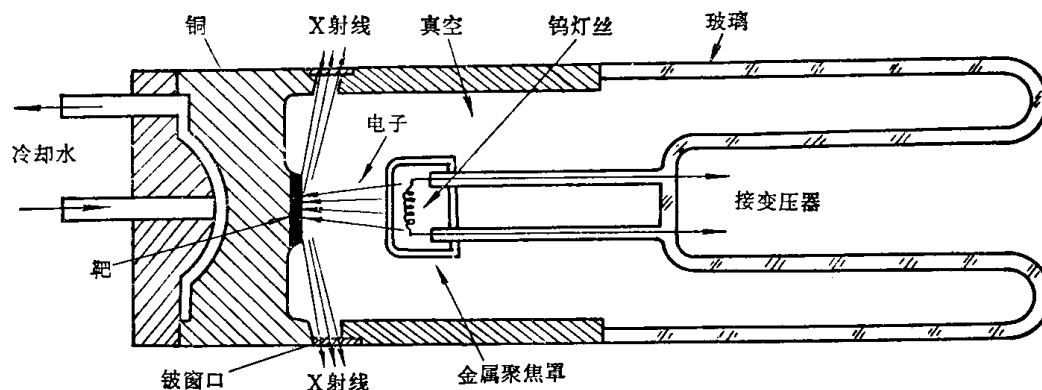


图 1-2 X射线管剖面示意图

阳极。为了使电子束集中，在阴极灯丝外面加上聚焦罩，并使灯丝与聚焦罩之间始终保持100~400伏的负电位差。聚焦罩是用钨或钼等高熔点金属制成。

(2) 阳极 阳极又称靶，是使电子突然减速和发射X射线的地方。由于高速电子束轰击阳极靶面时只有1%的能量转变为X射线的能量，而其余的99%都转变为热能，因此阳极由两种材料制成，阳极底座用导热性能好熔点较高的材料（黄铜或紫铜）制成，在底座的端面镀上一层阳极靶材料，常用的阳极靶材料有Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ag、W等，在软X射线装置中常用Al靶。除此之外，阳极必须有良好的循环水冷却，以防靶熔化。

在阳极外面装有阳极罩，它的作用是吸收二次电子。因为当高速电子束轰击阳极靶面时，除发射X射线外，还产生一些二次电子。如果让它们射到玻璃壁上，将使管壁带很大的负电荷，以致阻止电子束的运动。

(3) 窗口 窗口是X射线从阳极靶向外射出的地方。一般的玻璃对X射线的吸收是较大的，所以为了减少X射线在发射路程中的损失，在X射线管的周围开设两个或四个由专门材料制成的窗口。窗口材料要求既要有足够强度以保持管内真空，又要对X射线吸收较小。较好的窗口材料是铍片，有时也用硼酸铍锂构成的林德曼玻璃，但它不耐潮湿，使用时要用专制的透明胶涂在窗口上防潮。

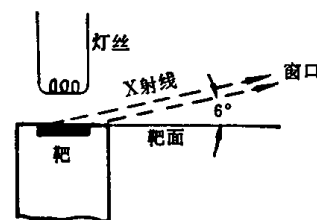


图 1-3 X射线接受方向

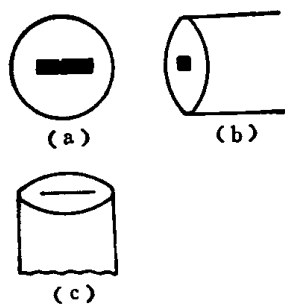


图 1-4 不同方向的表现焦点

(4) 焦点 焦点是指阳极

靶面被电子束轰击的地方，正是从这块面积上发射出X射线。焦点的尺寸和形状是X射线管的重要特性之一。焦点的形状取决于阴极灯丝的形状。现代X射线管多用螺旋形灯丝，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，前者可以提高分辨本领，后者可以缩短曝光时间。为了达到上述要求，最简单的办法是在与靶面成一定角度的位置接受X射线，如图1-3所示。在这种情况下，虽然实际上长方形（1毫米×10毫米）焦点面积较大，但在接受方向上的表现焦点（即接受方向上X射线的截面积）的面积却缩小了。在功率不变的情况下，单位面积上的强度也就相应地提高了。

从理论上讲，在垂直于电子束的方向上X射线强度最大。当采用直角靶面时，似乎沿靶面方向接受X射线为好。但是，任何靶面都不可能是绝对光滑的，靶面对X射线的吸收是相当可观的。因此，实际上在与靶面成 $3^{\circ}\sim 6^{\circ}$ 角的方向接受X射线最合适。

另外，对于长方形焦点的X射线管来说，窗口的位置也很重要。通常把窗口开设在与焦点的长边和短边相对应的位置，如图1-4所示。对着短边的窗口发射出X射线的表观焦点为正方形，其强度较高。对着长边的表观焦点为线状，虽然它的强度较前者弱些，但是，这样的射线束对某些衍射工作是十分有利的。

2. 特殊结构的X射线管

(1) 旋转阳极X射线管 普通X射线管的工作制度一般为40千伏，10~25毫安。如果采用照相的方法记录衍射花样，视试样性质和相机半径的不同，曝光时间少则要几十分钟，多则达数十小时，多数情况需要2~4小时。这样长的曝光时间是不能令人满意的，对某些实验是不能允许的。有时由于X射线源的强度不够，以致使某些精细结构不能显现。因此，设法提高X射线源的强度是X射线结构分析工作中的重要问题之一。

提高X射线强度的主要途径是提高X射线管的功率。然而，提高功率的主要障碍是电子束轰击阳极时所产生的热能不能及时散发出去。解决这个问题有效办法是采用旋转阳极。如图1-5所示，让阳极以很高的转速（2000~3000转/分以上）转动，这样，受电子束轰击的焦点不断地改变自己的位置，使其有充分的时间散发热量。采用旋转阳极提高功率的效果是相当可观的。例如，对Cu靶而言，固定阳极的允许负荷约为100瓦/毫米²，最大管电流为24毫安。而采用旋转阳极并加高效水冷的X射线管允许负荷可达5000~6000瓦/毫米²，最大管电流可达500毫安。

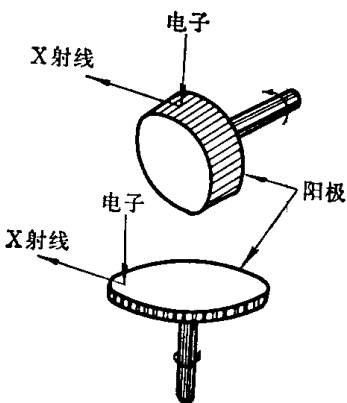


图 1-5 旋转阳极示意图

(2) 细聚焦X射线管 当衍射实验需要特别高的分辨本领时，可以采用细聚焦X射线管。这种X射线管利用静电透镜或电磁透镜使电子束聚焦。焦点尺寸可达几十微米到几微米。小焦点能产生精细的衍射花样，从而可以提高结构分析的精确度和灵敏度。同时由于焦点尺寸小，使热传导条件大为改善。因此，尽管细聚焦X射线管的总功率比普通X射线管低，但是单位面积上的比功率却提高了。例如，普通X射线管的比功率一般为100瓦/毫米²，而细聚焦X射线管的比功率可高达10千瓦/毫米²以上。所以，细聚焦X射线管的比强度要比普通X射线管高得多。

在细聚焦X射线管中也可以采用旋转阳极。近年来，这种新型的大功率、高强度、细焦点的X射线衍射仪正在不断的投入使用。

二、X射线仪

X射线仪是由X射线管及其他电器设备组成的。这些设备包括：(1) 为X射线管提供稳定的数万伏高压电场的高

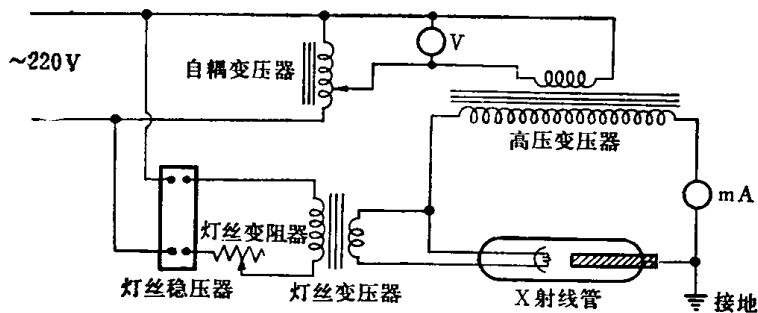


图 1-6 X射线仪工作原理示意图

压变压器。(2)为加热阴极灯丝用的低压稳压电源。它是由低压变压器和一套稳压系统组成。(3)为设备操作所需的自动控制和指示装置。

图1-6为X射线仪最简单的工作原理示意图(图中没有绘出控制和指示系统)。

第三节 X 射 线 谱

由X射线管发射出来的X射线可以分为两种类型。一种是具有连续波长的X射线,构成连续X射线谱,它和可见光的白光相似,故也称为白色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,构成标识(特征)X射线谱,它和可见光中的单色光相似,所以也称为单色X射线。

一、连续X射线谱

如果使一个钨靶X射线管的管电流保持不变,将管电压由20千伏逐渐增加到50千伏,同时测量各种波长的对应强度,便可以得到如图1-7所示的连续X射线谱。从图1-7可以看出,连续X射线谱的强度是随波长的变化而连续变化的。每条曲线都有一个强度最大值,并在短波长方向有一个波长极限,称为短波限 λ_0 。随着管电压的升高,各种波长的强度均相应地增加,同时,各曲线所对应的强度最大值和短波限均向短波方向移动。

下面我们运用近代量子理论的观点对连续X射线谱作简要的解释。量子理论认为,当能量为 eV 的电子与阳极靶的原子碰撞时,电子失去自己的能量,其中一部分以光子的形式辐射。每碰撞一次产生一个能量为 $h\nu$ 的光子,这样的光子流即为X射线。单位时间内到达阳极靶面的电子数目是极大量的,在这些电子中,有的可能只经过一次碰撞就耗尽全部能量,而绝大多数电子要经历多次碰撞,逐渐地损耗自己的能量。每个电子每经历一次碰撞产生一个光子。多次碰撞产生多次辐射。由于多次辐射中各个光子的能量各不相同,因此出现一个连续X射线谱。但是,在这些光子中,光子能量的最大极限值也不可能大于电子的能量,而只能小于或等于电子的能量。它的极限情况为:

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

式中 e ——电子电荷,等于 4.803×10^{-10} 静电单位;
 V ——电子通过两极时的电压降(静电单位);
 h ——普朗克常数,等于 6.625×10^{-27} 尔格·秒;
 ν ——X射线频率(秒 $^{-1}$);
 c ——X射线的速度,等于 2.998×10^{10} 厘米/秒;
 λ_0 ——短波限(厘米)。

将所有常数的数值代入(1-3)式,并将波长用埃($\text{\AA}$),管电压用千伏表示,即得:

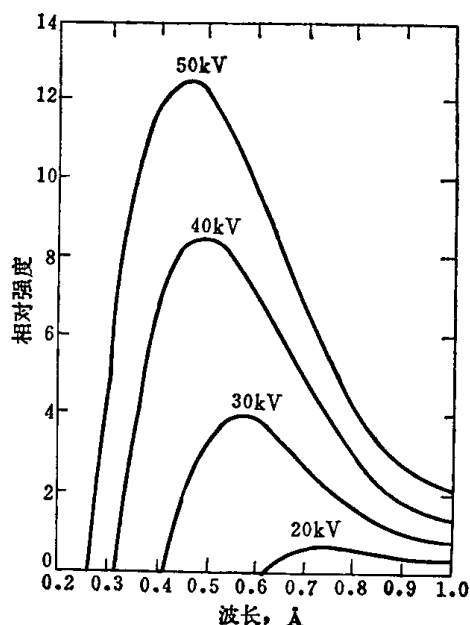


图 1-7 钨靶连续X射线谱

$$\lambda_0 = \frac{6.625 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{4.8 \times 10^{-10} \times \frac{V}{300} \times 1000} \times 10^8 = \frac{12.4}{V} \quad (1-4)$$

(1-4) 式清楚地表明，每个管电压值对应一定的短波限。并且，短波限只与管电压有关，不受其它因素的影响。当管电压分别为20、30、40、50千伏时，相应的短波限为0.62、0.41、0.31、0.25 Å。

X射线的强度是一个物理量，它是指垂直于X射线传播方向的单位面积上在单位时间内所通过的光子数目的能量总和，常用的单位是尔格/厘米²·秒。这个定义表明，X射线的强度 I 是由光子的能量 $h\nu$ 和它的数目 n 两个因素决定的，即 $I = nh\nu$ 。正因为如此，所以连续X射线谱中的强度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X射线谱中每条曲线下的面积表示连续X射线的总强度。也就是阳极靶发射出的X射线的总能量。

$$I_{\text{总}} = \int_{\lambda_0}^{\infty} I(\lambda) d\lambda \quad (1-5)$$

实验证明，它与管电流 i 、管电压 V 、阳极靶的原子序数 Z 存在如下关系：

$$I_{\text{总}} = K_1 i Z V^m \quad (1-6)$$

式中 K_1 和 m 都是常数， m 约等于 2， K_1 约等于 $1.1 \sim 1.4 \times 10^{-9}$ 。

在X射线管中，电子束轰击阳极时，99%的能量转变为热能，只有1%左右的能量转变为X射线的能量。因此，X射线管的效率是很低的。

$$\eta = \text{X射线管效率} = \frac{\text{X射线功率}}{\text{电子流功率}} = \frac{K_1 i Z V^2}{i V} = K_1 Z V \quad (1-7)$$

例如，钨靶 $Z=74$ ，当管电压为100千伏时，X射线管的效率也只有1%或更低。

二、标识X射线谱

标识X射线谱是在连续谱的基础上产生的。如果在钼靶X射线管中保持管电流一定，将管电压逐渐增加，在管电压低于20千伏时，只产生连续X射线谱。当管电压超过20千伏时，则在连续谱的基础上产生波长一定的谱线，构成标识X射线谱。通常将开始产生标识谱线的临界电压称为激发电压。当电压继续增加时，标识谱线的波长不变，只是强度相应地增加。

图1-8所示的是钼靶K系标识X射线谱。它有两个强度高峰，分别位于波长为0.63 Å 和0.71 Å 处。前者称 K_β 辐射，后者称 K_α 辐射。 K_α 辐射实际上是由波长很接近（波长差约为0.004 Å）的两条谱线组成。当两条线能分辨时，将双重线分别称为 K_{α_1} 和 K_{α_2} ，它们的强度比为 $K_{\alpha_1}:K_{\alpha_2}=2:1$ 。钼靶 K_{α_1} 和 K_{α_2} 的波长分别为0.70926 Å 和0.71354 Å。如果双重线不能分辨，则简称为 K_α ，它的波长计算方法是按其强度比例取平均值，即

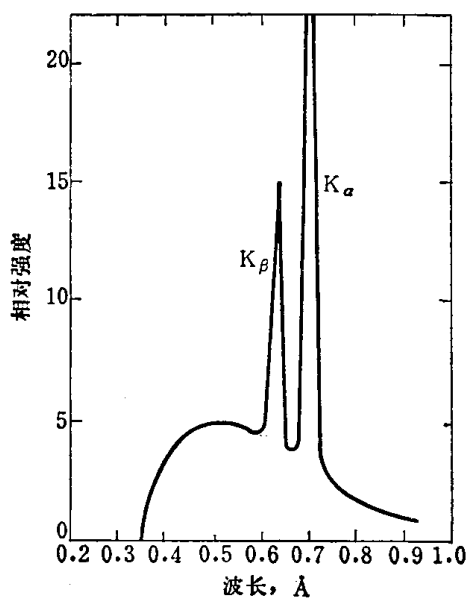


图 1-8 钼靶K系标识X射线谱

$K_{\alpha} = \frac{2}{3} K_{\alpha_1} + \frac{1}{3} K_{\alpha_2}$ 。对钼靶来说，它的波长 $K_{\alpha} = \frac{2}{3} \times 0.70926 + \frac{1}{3} \times 0.71354 = 0.71069 \text{ \AA}$ 。

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。从原子物理学知道，原子系统内的电子按泡利不相容原理和能量最低原理分布于各个能级。各能级中电子的运动状态由四个量子数所确定。原子系统内的能级是不连续的，按其能量大小分为数层，分别用K、L、M、N……等字母代表它们的名称。K层最靠近原子核，它的能量最低，依次是L、M、N……等。相邻两层的能量差随主量子数 n 的增加而逐渐缩小。

在电子束轰击阳极的过程中，当某个具有足够能量的电子将阳极靶原子的内层电子击出时，于是在低能级上出现空位，原子的系统能量因此而升高，处于激发状态。这种激发状态是不稳定的，随后便有较高能级上的电子向低能级上的空位跃迁，使原子的系统能量重新降低而趋于稳定。在原子系统中，电子从高能级向低能级的这种跃迁将以光子的形式辐射出标识X射线谱。其辐射频率由下列公式决定：

$$h\nu_{n_2 \rightarrow n_1} = E_{n_2} - E_{n_1} = W_{n_1} - W_{n_2} \quad (1-8)$$

式中 E_{n_1} 和 E_{n_2} ——分别为低能级和高能级中电子的能量；

W_{n_1} 和 W_{n_2} ——分别为激发低能级和高能级中的电子所作的功。

标识X射线谱的激发和辐射过程可以用图1-9所示的原子能级图来描述。在这个过程中能量变化是相对于原子的基态而言的，因此，原子能级图以基态为起点。沿纵坐标方向的箭头分别表示原子被激发时系统能量的升高和辐射时系统能量的降低。

例如，当K层电子被击出时，原子的系统能量便由基态升高到K激发态，把这个过程称为K系激发。随后，K层的空位被高能级电子填充，这时所产生的辐射称为K系辐射。在K系辐射中，当K层的空位被L层的电子填充时，空位从K层转移到L层，则受激原子从K激发态跃迁到L激发态，产生 K_{α} 辐射。当K层空位被M层电子填充时，空位从K层转移到M层，则受激原子从K激发态跃迁到M激发态，产生 K_{β} 辐射。其余的L、M、N……等系的激发辐射过程也和K系的情况相类似。

从原子能级图可以明显地看出， K_{β} 辐射的光子能量大于 K_{α} 的能量，由于光子的能量与波长成反比，因此， K_{β} 的波长小于 K_{α} 。但是 K_{α} 的强度却比 K_{β} 大得多（见图1-8），这是因为K层与L层是相邻的能级，K层空位被L层电子填充的几率大大超过被M层电子填充的几率。因此，尽管 K_{β} 光子本身的能量比 K_{α} 高，而产生这样光子的数目却很少。所以，就光子的能量与其数目的乘积而言（正是这个乘积决定强度）， K_{β} 要比 K_{α} 小得多。 K_{α} 的强度约为 K_{β} 的5倍。

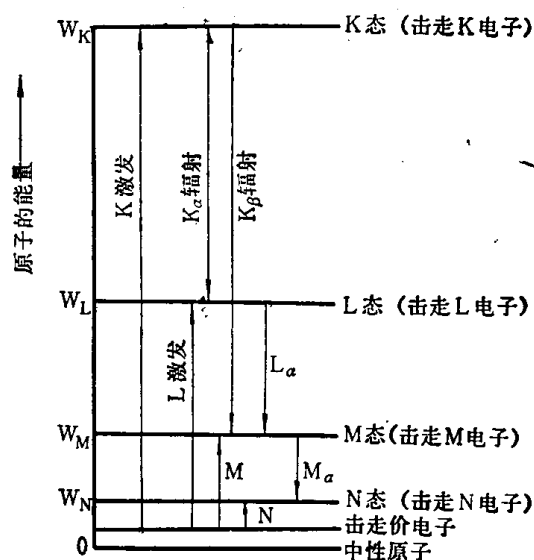


图 1-9 原子的能级示意图

K_{α_1} 和 K_{α_2} 双重线现象是和原子能级的精细结构相关连的。我们知道在L层上有8个电子，它们的能量并不相同，而分别位于三个副层上。当K层空位被两个不同的L副层上的电子填充时，便产生具有微小能量差别的 K_{α_1} 和 K_{α_2} 双重线辐射。

在分析了原子的激发和辐射过程之后，现在很容易理解为什么激发标识X射线谱必定要有一个激发电压。例如，要激发K系辐射时，阴极电子的能量eV至少要等于或大于为击出一个K层电子所作的功 W_K 。于是，激发K系的激发电压 V_K 由下式确定：

$$eV_K = W_K \tag{1-9}$$

K层电子与原子核的结合能最强，因此击出K层电子所作的功也最大，K系的激发电压最高。所以，在发生K系激发的同时必定伴随有其它各系的激发和辐射过程发生。但在一般的X射线衍射中，由于L、M、N……等系的辐射强度很弱和波长很长，因此，我们只能观测到K系辐射。

标识X射线谱的频率和波长只取决于阳极靶物质的原子能级结构，而与它的外界因素无关，它是物质的固有特性。莫塞莱 (Moseley, H.G.J.) 于1913~1914年发现标识X射线谱的波长与原子序数Z之间存在如下关系：

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = (CZ - \sigma) \tag{1-10}$$

式中C和 σ 均为常数。

这个关系式称为莫塞莱定律，它是X射线光谱分析的重要理论基础。图1-10绘出了元素的原子序数与标识X射线谱波长的关系。

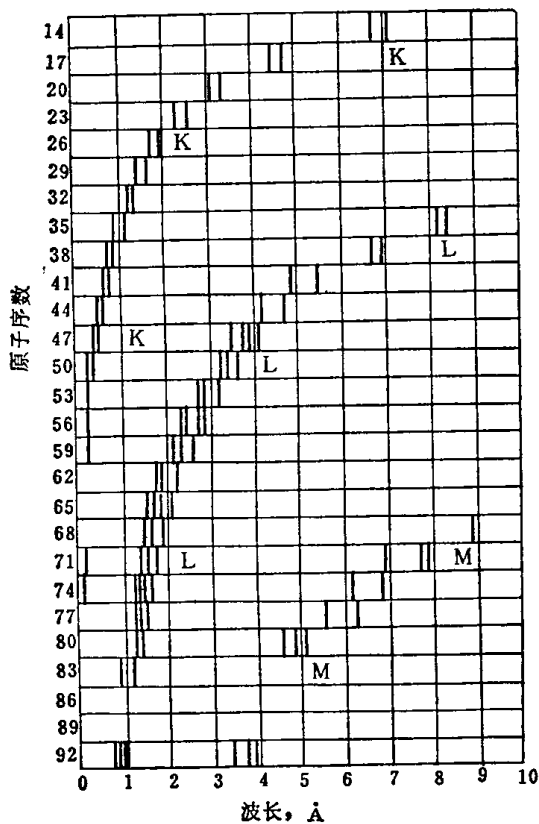


图 1-10 原子序数与标识X射线波长的关系

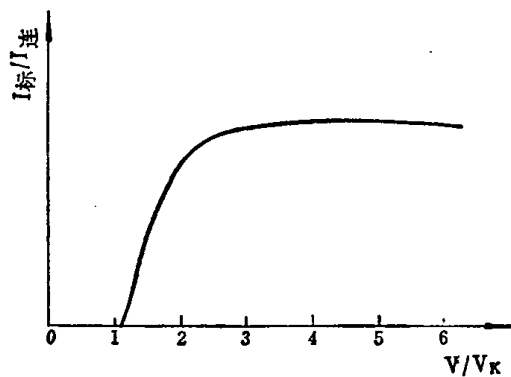


图 1-11 标识谱强度和连续谱强度比与工作电压的关系

K系标识X射线的强度与管电压、管电流的关系为：

$$I_{\text{标}} = K_2 i (V - V_K)^n \tag{1-11}$$

式中 K_2 和 n ——常数， n 约等于1.5~1.7；

V 和 V_K ——分别为工作电压和K系激发电压；

i ——管电流。

在X射线多晶体衍射工作中，主要是利用 K_{α} 作辐射源。X射线谱中的连续谱背底只

能增加衍射花样的背影，因此，实际工作中总是希望标识谱线强度与连续谱背底强度的比越大越好。根据(1-6)和(1-11)两个关系式可以求出标识谱线强度和连续背底强度的比 $I_{\text{标}}/I_{\text{连}}$ 与工作电压和激发电压的比 V/V_K 之间的关系，如图1-11所示。这个关系表明，当工作电压为K系激发电压3~5倍时， $I_{\text{标}}/I_{\text{连}}$ 最大。常用的阳极靶K系标识X射线谱的波长和工作电压列于表1-1中。

表 1-1 K系标识X射线谱的波长和工作电压

阳极靶元素	原子序数	$K\alpha_1(\text{\AA})$	$K\alpha_2(\text{\AA})$	$K\alpha(\text{\AA})$	$K\beta(\text{\AA})$	$\lambda_K(\text{\AA})$	$V_K(\text{kV})$	工作电压(kV)
Cr	24	2.28962	2.29351	2.2909	2.08480	2.0701	5.98	20~25
Fe	26	1.93597	1.93991	1.9373	1.75653	1.7433	7.10	25~30
Co	27	1.78892	1.79278	1.7902	1.62075	1.6081	7.71	30
Ni	28	1.65784	1.66169	1.6591	1.50010	1.4880	8.29	30~35
Cu	29	1.54051	1.54433	1.5418	1.39217	1.3804	8.86	35~40
Mo	42	0.70926	0.71354	0.7107	0.63225	0.6198	20.0	50~55
Ag	47	0.55941	0.56381	0.5609	0.49701	0.4855	25.5	55~60

第四节 X射线与物质的相互作用

X射线与物质相互作用时，会产生各种不同的和复杂的过程。但就其能量转换而言，一束X射线通过物质时，它的能量可分为三部分：其中一部分被散射，一部分被吸收，一部分透过物质继续沿原来的方向传播。透过物质后的射线束由于散射和吸收的影响强度被衰减。我们首先对X射线的散射和吸收过程作简要的介绍，然后再讨论X射线透过物质后强度的衰减规律以及其在结构分析中的应用。

一、X射线的散射

X射线被物质散射时，产生两种散射现象，即相干散射和非相干散射。

1. 相干散射

物质对X射线的散射主要是物质中的电子与X射线的相互作用。电子在X射线电场的作用下，产生强迫振动。每个受迫振动的电子便成为新的电磁波源向空间各个方向辐射电磁波。如果散射波的波长和频率与入射波相同，这些新的散射波之间可以发生干涉作用，故把这种散射现象称为相干散射。相干散射是X射线在晶体中产生衍射现象的基础，这点在第四章将要详细讨论。这里仅就相干散射对X射线的衰减作用作一些简要的介绍。

实际上，相干散射并不损失X射线的能量，而只是改变了它的传播方向。但对入射线方向来说，却起到了强度衰减的作用。汤姆逊(Thomson,J.J.)根据经典物理学理论导出了物质的质量散射系数公式：

$$\sigma_m = \frac{8\pi N e^4 Z}{3m^2 c^4 A} \tag{1-12}$$

式中 e 和 m——分别为电子电荷和电子质量；
c——X射线的速度；
N——阿伏伽德罗常数；
Z 和 A——分别为吸收体的原子序数和原子量。

一般元素的 $\frac{Z}{A} \approx \frac{1}{2}$, 所以, $\sigma_m \approx 0.2 \text{ 厘米}^2/\text{克}$ 。需要指出的是, 公式 (1-12) 是对

自由电子导出的, 没有考虑电子与原子核以及电子与电子之间的相互作用, 所以它是近似的。实验表明, 这个公式仅适用于原子序数较小的散射体, 如锂、铍等, 且波长为 $0.2 \text{ \AA}$ 以上的情况。对原子序数较大的散射体必须考虑电子与原子核以及电子与电子之间的相互作用。图1-12绘出了实验测量的质量散射系数与波长的关系。当波长大于 $0.2 \text{ \AA}$ 时, 质量

散射系数随原子序数和波长的增加而增加。当波长小于 $0.2 \text{ \AA}$ 时, 实验测量的数值与计算结果的比值小于 1, 并且随波长的减小而减小。在这种情况下非相干散射起主要作用。

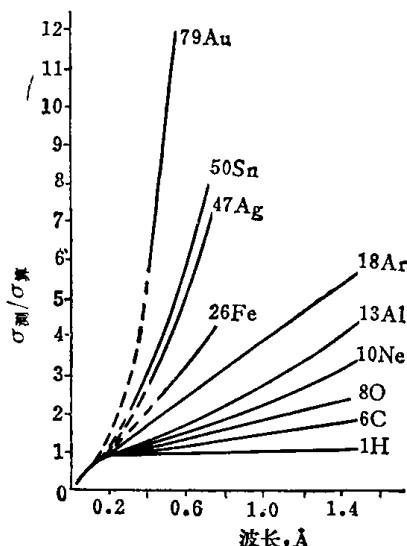


图 1-12 实测的质量散射系数与波长的关系

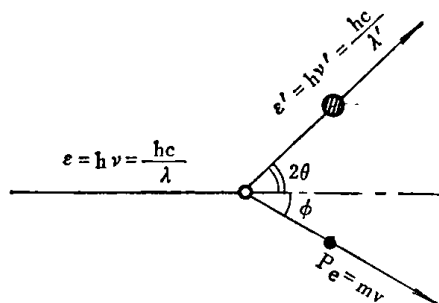


图 1-13 X射线非相干散射

2. 非相干散射

当X射线光子与束缚力不大的外层电子或自由电子碰撞时, 电子获得一部分动能成为反冲电子, 光子也离开原来的方向, 如图1-13所示。碰撞后的光子能量减小 ($h\nu' < h\nu$), 波长增加 ($\lambda' > \lambda$)。波长的改变与传播方向存在如下的关系:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos 2\theta) = 0.0234 (1 - \cos 2\theta) \quad (1-13)$$

式中 h —— 普朗克常数;

c —— X射线速度;

m_0 —— 电子“静止”时的质量;

2θ —— 散射线与入射线间夹角。

非相干散射是康普顿 (Compton, A.H.) 和我国物理学家吴有训等人首先发现的, 所以又称为康普顿-吴有训效应, 简称康普顿效应。非相干散射突出地表现出X射线的微粒特性, 只能用量子理论来描述。散射线之间不能发生干涉作用, 在衍射花样中它只增加连续背影, 其强度随 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ 的增加而增强。非相干散射给衍射图象带来不利的影响。

二、X射线的吸收

物质对X射线的吸收指的是X射线能量在通过物质时转变为其它形式的能量。对X射线而言, 即发生了能量损耗。有时把X射线的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的电子跃迁而引起的。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成成为光电子、荧光X射线及俄歇电子的能量，因此X射线的强度被衰减。

1. 光电效应

X射线与物质相互作用可以看作是X射线光子和物质中的原子相互碰撞。光子与原子的碰撞很象前一节讲过的电子与阳极靶的原子碰撞产生标识X射线谱的情况。当一个具有足够能量的光子从原子内部击出一个K层电子时，同样会发生象电子激发原子时类似的辐射过程，即产生标识X射线。这种以光子激发原子所发生的激发和辐射过程称为光电效应，被击出的电子称为光电子，所辐射出的次级标识X射线称为荧光X射线（或称二次标识X射线）。

激发K系光电效应时，X射线光子的能量必须大于（或至少要等于）为击出一个K层电子所作的功 W_K 。

$$W_K = h\nu_K = \frac{hc}{\lambda_K} \quad (1-14)$$

式中 ν_K 和 λ_K ——分别为K系的激发频率和激发限。

通过（1-9）式和（1-14）式可将激发限 λ_K 与激发电压 V_K 联系起来。

即：

$$eV_K = W_K = \frac{hc}{\lambda_K}$$
$$\lambda_K = \frac{hc}{eV_K} = \frac{12.4}{V_K} \quad (1-15)$$

从激发电效应的角度讲，我们称 λ_K 为激发限。然而，从X射线吸收的角度讲，又可以把 λ_K 称为吸收限，因为只有当X射线的波长达到或小于 λ_K 时才能产生光电效应，使X射线的能量被吸收。

X射线光电效应除了说明物质对X射线的吸收过程之外，在这个过程中所产生的荧光X射线对X射线分析工作也是很重要的。在一般的衍射工作中，荧光X射线增加衍射花样的背影，是有害因素。因此，不希望它产生。而在X射线荧光光谱分析中，则要利用荧光X射线进行分析工作，因此，希望得到尽可能强的荧光X射线。我们掌握了荧光X射线的产生机理和条件，就可以能动地控制它，以便为我们所利用。

2. 俄歇效应

如果原子在入射的X射线光子的作用下失掉一个K层电子，它就处于K激发态，其能量为 E_K 。当一个 L_2 层电子填充这个空位后，K电离就变成 L_2 电离，能量由 E_K 变为 E_{L_2} ，这时会有数值等于 $(E_K - E_{L_2})$ 的能量释放出来。能量释放可以采取两种方式，一种是产生 K_α 荧光辐射（上面已讲过）；另一种是：这个能量 $(E_K - E_{L_2})$ 还能继续产生二次电离使另一个核外电子脱离原子变为二次电子，如 $E_K - E_{L_2} > E_L$ ，它就可能使 L_2 、 L_3 、M、N等层的电子逸出，产生相应的电子空位。使 L_2 层电子逸出的能量略大于 E_L ，因为这时不但要产生 L_2 层电子空位还要有逸出功，这种二次电子称为 KL_2L_2 电子，它的能量有固定值，近似地等于 $E_K - E_{L_2} - E_{L_2}$ 。这种具有特征能量的电子是俄歇（Auger, M.P.）于1925年发现的，故一般称为俄歇电子。

俄歇电子的能量与激发源（光子或电子）的能量无关，只取决于物质原子的能级结构，每种元素都有自己的特征俄歇电子能谱，它是元素的固有特性，所以，可以利用俄歇