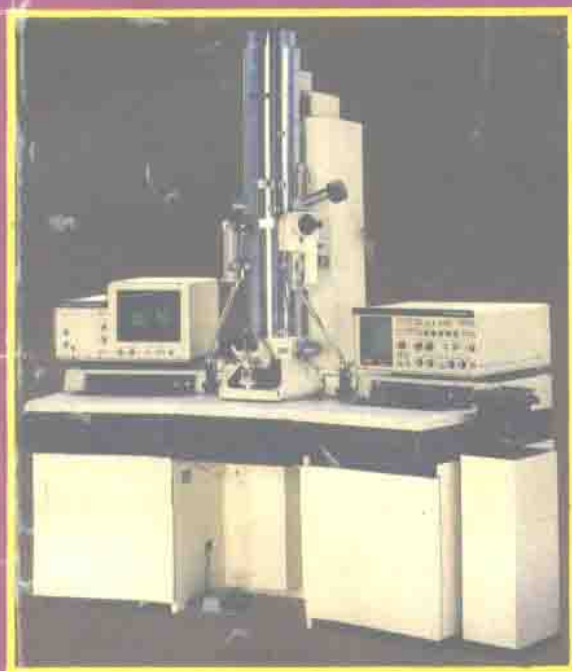


X射线衍射与电子显微分析

漆 璿 戎咏华 编



上海交通大学出版社

X射线衍射与电子显微分析

漆 璿 戎咏华 编

上海交通大学出版社

沪新登字 205 号

内 容 提 要

本书是介绍X射线衍射与电子显微分析这两种重要的材料物理测试方法的基础教材,全书依上述内容分为两篇。第一篇包括X射线衍射的基本理论、方法及应用;第二篇包括透射电子显微镜、扫描电镜和电子探针的工作原理、构造和分析方法。全书共12章,并附有习题。附录中列出了常用的数据表,供计算分析时查阅。

本书对基本原理的阐述力求深入浅出,方法介绍亦较为详尽,适合作为非材料科学专业的教材以及有关专业人员技术培训的教学用书,对从事理化检验的科技人员也有一定的参考价值。

X射线衍射与电子显微分析

出版:上海交通大学出版社
(淮海中路1984弄19号)

发行:新华书店上海发行所

印刷:常熟市文化印刷厂

开本:787×1092(毫米 1/16)

印张:13.25

字数:328000

版次:1992年9月第1版

印次:1992年9月第1次

印数:1—1560

ISBN 7-313-01092-3/TG·11

定价:3.80元

前 言

X射线衍射和电子显微分析是研究材料的晶体结构、显微组织、化学成分与性能间关系的两种重要手段。它们早已被列为材料科学和金属材料热处理专业学生必修的专业技术课。随着科学技术和工业生产的迅速发展,新材料日新月异,加工制造和使用材料的科技人员也需要对材料内部的组织结构有更深入的认识,以便能正确地选择加工制造工艺和使用条件。因此,近年来X射线衍射和电子显微分析也成为攻读材料制造和加工各专业学生的必修课。鉴于X射线衍射与电子显微分析这两种分析方法在原理上有诸多类同之处,在某些应用上两者相辅相成,为此我们把它们合为一门课程讲授。实践表明,这样不仅有利于精简讲课学时,而且有利于学生从对比中对两种分析方法有更深刻的了解。1983年,我们开始授课于本校材料工程系各专业,并在几年教学实践基础上编写了有关的讲义。本教材就是在原讲义的基础上撰写而成的。

本书在基础理论方面力求深入浅出,在分析方法的介绍上尽量结合实例。全书分为两篇。第一篇为X射线衍射分析,包括衍射的基本理论(大部分可用于电子衍射)和分析方法,较详细地介绍了最常应用的物相定性分析和定量分析,点阵常数的精确测定,宏观应力的测定,并对其他X射线衍射分析方法也作了简单介绍。第二篇为电子显微分析,介绍了透射电子显微镜、扫描电子显微镜和电子探针的工作原理、构造和分析方法,重点放在透射电子显微镜。在编写该章内容时,对实际应用中几个重要的环节:薄晶体样品的制备、单晶电子衍射花样的标定、衍射图像的识别和透射电子显微镜的几种基本操作技术给予足够的重视,以期读者在选择和运用这些技术时能有助于解决他们在工作中遇到的问题。

本书采用国际单位制,但在第一篇中,鉴于X射线衍射分析领域在国内外的标准数据和有关书刊上仍以 \AA 为波长和点阵常数的单位,故在此篇内 nm 和 \AA 两种单位共存。

本书可作为54至72学时的教学用书,除讲课内容外,尚有一定的阅读余地。书中标有“*”的章节或段落,可根据学时数予以省略。书后附有习题及附录,供复习、演算之用,编写本书的主要参考书目亦在书末列出。

本书第一篇由漆璿编写,第二篇由戎詠华编写。全书由上海交通大学胡庚祥教授审阅。书中不到之处,望批评指正。

編 者

绪 论

材料的化学成分。晶体结构和显微组织是决定其在制备、加工和使用中行为的基础，X射线衍射和电子显微分析则是探究材料内部显微组织、结构和微区成分的有力手段。

1895年德国物理学家伦琴(W.K.Röntgen)发现X射线后，由于它有很强的穿透能力，首先在医学和工程探伤上得到应用，且至今不衰。1912年劳厄(M.Von Laue)等的晶体X射线衍射实验的成功，证实了X射线的电磁波本质，同时也证明了晶体中原子排列的规则性，揭露了晶体结构的秘密，并导出了衍射方程，开创了X射线衍射分析这个新的领域。自此，在探索X射线的性质、衍射理论和结构分析技术等方面都有了飞跃的发展，成为一门重要的学科。X射线衍射分析是确定物质的晶体结构、物相的定性和定量分析、点阵常数精确测定、应力测定、晶体取向测定的最有效、最准确的方法。还可通过线形分析研究多晶体中的缺陷，应用动力学理论研究近完整晶体中的缺陷、由漫散射强度研究非晶态物质的结构。利用小角度散射强度分布测定大分子结构及微粒尺寸等。当今，用电子计算机控制的全自动X射线衍射仪及各类附件的出现在提高X射线衍射分析的速度、精度，以及扩大其研究领域上起了极大的作用。X射线分析的特点为：它所反映的是大量原子散射行为的统计结果，此结果与材料的宏观性能有良好的对应关系。然而其不足之处是它不可能给出材料内实际存在的微观成分和结构的不均匀性的资料，且不能做微区的形貌、化学成分、晶体结构的原位分析。

1927年，戴维孙(C.J.Davisson)和革末(L.H.Germer)的电子衍射实验不但证实了德布罗意(de Broglie)关于电子与光一样具有波动性的假设，同时也为电子衍射这一新学科开辟了道路，为电子显微镜的诞生奠定了理论基础。30年代初，由德国柏林技术大学的克诺尔(Knoll)和卢斯卡(Ruska)率先制造出世界上第一台透射电子显微镜。透射电子显微镜潜在的高分辨率和高放大倍率引起科学工作者广泛的注意和研究。金属薄膜样品制备方法和电子衍射衬度运动学和动力学理论的建立和发展，使人们在透射电子显微镜下不仅观察到高倍下的显微组织形貌，还进一步直接观察和解释以前只能在理论上描述和间接演示的各种晶体缺陷，如位错、层错、晶界等。高分辨电子显微术使人们能在原子尺度直接观察到晶体的二维结构像，甚至可分辨单个原子。电子衍射方法的配合进一步扩大了透射电子显微镜的研究领域，可在微米数量级区域内进行显微组织和晶体结构的一一对应研究；若配上X射线谱仪，则可进行微区成分测定而实现组织、结构和成分三位一体的原位分析。毫不夸张地说，物质内部的奥秘已被透射电子显微镜揭开，无可置疑，没有透射电镜的诞生，就不能有固体科学和材料科学的近代发展。

在透射电镜问世后，相继诞生了扫描电镜和电子探针。扫描电镜比光学显微镜分辨本领高，景深大，因此在金相显微组织和断口微观形貌的观察上得到了广泛的应用。电子探针可在不损耗样品的条件下对微米尺度体积内化学成分进行定性和定量测定。现代的扫描电镜配有X射线谱仪，电子探针则可配电子扫描和图像显示装置，二者均可对材料进行组织

形貌和化学成分的对 应研究，从而加深了人们对材料特性、工艺行为和出现疵病、故障的原因等问题的认识和掌握。扫描电子显微镜和电子探针研究的是块状试样（也可是薄膜试样），制备比透射电子显微镜简单得多。因此，它们特别适用于解决材料、工艺研究中的实际问题。

目 录

第一篇 X射线衍射分析

第1章 X射线的产生和性质	1
§1-1 X射线的产生及X射线谱	1
§1-2 X射线与物质的相互作用	5
第2章 X射线衍射原理	12
§2-1 衍射线的方向	12
§2-2 衍射线的强度	18
第3章 X射线衍射分析方法	27
§3-1 照相法	27
§3-2 衍射仪法	31
第4章 多晶体的物相分析	35
§4-1 物相的定性分析	35
§4-2 物相的定量分析	40
第5章 多晶体点阵常数的精确测定	46
§5-1 粉末衍射花样的指标化	46
§5-2 点阵常数测量中误差的来源	48
§5-3 精确测定点阵常数的方法	52
第6章 宏观残余应力的测定	58
§6-1 X射线宏观应力测定的基本原理	58
§6-2 宏观应力测定方法	61
§6-3 X射线宏观应力测定中的一些问题	65
第7章 一些X射线衍射分析方法的简介	68
§7-1 单晶定向	68
§7-2 多晶体结构的测定	70
§7-3 亚晶尺寸和微观应力的测定	75

第二篇 电子显微分析

第8章 电子显微镜的基本原理	78
§8-1 电子显微镜的发展简史	78
§8-2 光学显微镜的极限分辨本领	79
§8-3 电子波	80
§8-4 电磁透镜	82
§8-5 电磁透镜的像差	84
§8-6 电子显微镜的理论分辨本领极限	85
§8-7 透射电子显微镜的构造	87

§8-8 成像方式和变倍原理	88
第9章 透射电子显微镜的样品制备	91
§9-1 表面复型技术	91
§9-2 大块晶体样品制成薄膜的技术	100
第10章 电子衍射和衍衬成像	104
§10-1 电子衍射与X射线衍射的比较	104
§10-2 衍射产生的条件	105
§10-3 电子衍射几何分析公式及相机常数	107
§10-4 选区电子衍射的原理及操作	110
§10-5 选区电子衍射中图像和衍射花样相对磁转角标定	111
§10-6 多晶电子衍射花样的标定及其应用	112
§10-7 单晶电子衍射花样的分析	115
§10-8 衍衬成像原理及应用	132
第11章 扫描电子显微镜	142
§11-1 扫描电子显微镜发展简史	142
§11-2 扫描电子显微镜的信号	143
§11-3 扫描电子显微镜的工作原理和构造	145
§11-4 扫描电子显微镜的像衬度原理及其应用	149
第12章 电子探针X射线显微分析仪	159
§12-1 电子探针发展简史	159
§12-2 电子探针的分析原理和构造	160
§12-3 电子探针的分析方法和应用	166
附录	171
1. 标识发射谱及吸收限波长(\AA)和能量(keV)	171
2. 质量吸收系数($\mu_m = \frac{\mu_t}{\rho}$, cm^2/g) (插页)	
3. X射线原子散射因数 (插页)	
4. 原子散射因数在吸收限近旁的减少值 Δf	173
5. 多重性因数 P	173
6. 德拜函数与德拜温度	173
7. 劳伦茨-偏振因子($\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$)	174
8. 马氏体与奥氏体强度因子参考数据	176
9. 应力测定常数	176
10. 立方晶体的晶面(或晶向)夹角表	177
11. 系统倾转的标准电子衍射花样	184
12. 特征X射线的波长和能量表(电子探针用)	189
习题	191
参考文献	195

第一篇 X射线衍射分析

第1章 X射线的产生和性质

X射线是一种波长很短的电磁波。在电磁波谱上它处于紫外线和 γ 射线之间(见图1-1)。测量其波长通常应用的单位是 \AA (\AA ngström埃, $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$), 现国际单位制中用nm(Nanometer 纳米, $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m} = 10\text{\AA}$), 这两种单位目前共存。X射线的波长范围约 $0.01\sim 100\text{\AA}$, 用于衍射分析的X射线波长为 $0.5\sim 2.5\text{\AA}$ 。作为电磁波的X射线, 其磁场分量在与物质的相互作用中效应很弱, 所以往往只考虑它的电场分量 A 。一束沿 y 轴方向传播的波长为 λ 的X射线波方程如下:

$$A = A_0 \cos 2\pi \left(\frac{y}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1-1a)$$

式中: A_0 ——电场强度振幅, λ ——X射线波长, ν ——频率($\nu = c/\lambda$), c ——光速, t ——时间, 若以 ϕ 表示其相位, 即:

$$\phi = 2\pi \frac{y}{\lambda}, \quad \omega = 2\pi\nu,$$

则上式可写成:

$$A = A_0 \cos(\phi - \omega t) \quad (1-1b)$$

其指数式:

$$A = A_0 e^{i(\phi - \omega t)}$$

当 $t=0$, $A = A_0 e^{i\phi}$, $e^{i\phi}$ 称位相因子。

与所有的基本粒子一样, X射线具有波粒二象性, 由于其波长较短, 它的粒子性往往表现突出, 即X射线也可视为一束具有一定能量的光量子流, 每个光量子的能量 E 和动量 P 分别为:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1-2)$$

$$P = h/\lambda = h\nu/c \quad (1-3)$$

式中: h ——普朗克常数(Planck's constant) = $6.626 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ 。

§1-1 X射线的产生及X射线谱

通常获得X射线是利用一种类似热阴极二极管的装置, 用一定材料制作的板状阳极(A)(称为靶)和阴极(C)(灯丝)密封在一个玻璃-金属管壳内, 阴极通电加热, 在阳极和阴极间加以直流高压 U (约数千伏~数十千伏), 则阴极产生的大量热电子 e 将在高压电场作用下飞向阳极, 在它们与阳极碰撞的瞬间产生X射线。产生X射线的基本电气线路见图1-2。

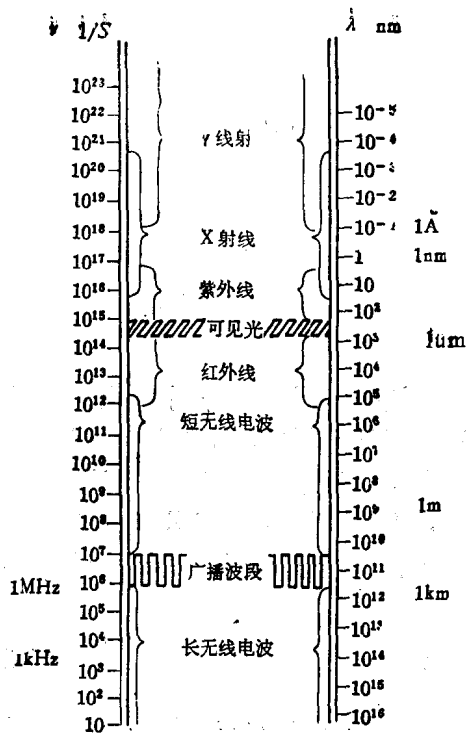


图1-1 电磁波谱

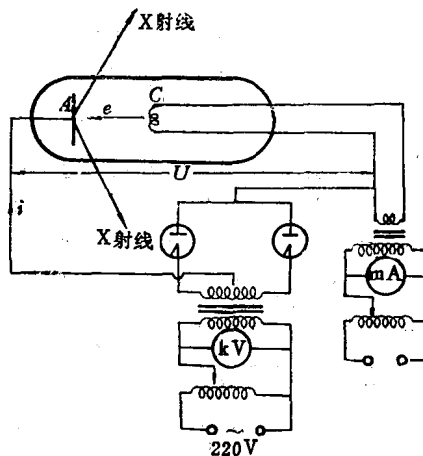


图1-2 产生X射线的基本电气线路

用仪器检测此X射线的波长,发现其中包含两种类型的波谱,连续X射线谱和标识X射线谱(或特征X射线谱)。

一、连续X射线谱(The continuous X-ray spectrum)

在X射线管两极间加以高压 U , 并维持一定的管流 i , 所得到的X射线强度与波长的关系见图 1-3a)。其特点是X射线波长从一最小值 λ_{SWL} 向长波方向伸展,强度在 λ_m 处有一最大值。这种强度随波长连续变化的谱线称连续X射线谱。 λ_{SWL} 称为该管电压下的短波限(Short Wave Length Limit)。

连续谱受管电压 U , 管电流 i 和阳极靶材料的原子序 z 的作用, 其相互关系的实验规律如下:

(1) 当提高管电压 U 时(i, z 不变), 各种波长射线的强度都增高, 短波限 λ_{SWL} 和强度最大值对应的 λ_m 减小(见图 1-3b)。

(2) 当保持管压一定, 提高管电流 i , 各波长射线的强度也一致提高, 但 λ_{SWL} 和 λ_m 不变(见图 1-3a)。

(3) 在相同的管压和管流条件下, 阳极靶的原子序越高, 连续谱的强度越大, 但 λ_{SWL} 和 λ_m 相同(见图 1-3c)。

连续谱的总强度决定于上述 U, i, z 三因素:

$$I_{\text{总}} = \int_{\lambda_{SWL}}^{\lambda_{\infty}} I(\lambda) d\lambda = K_1 i z U^2 \quad (1-4)$$

式中 K_1 为常数。当X射线管仅产生连续谱时, 其效率 η 为:

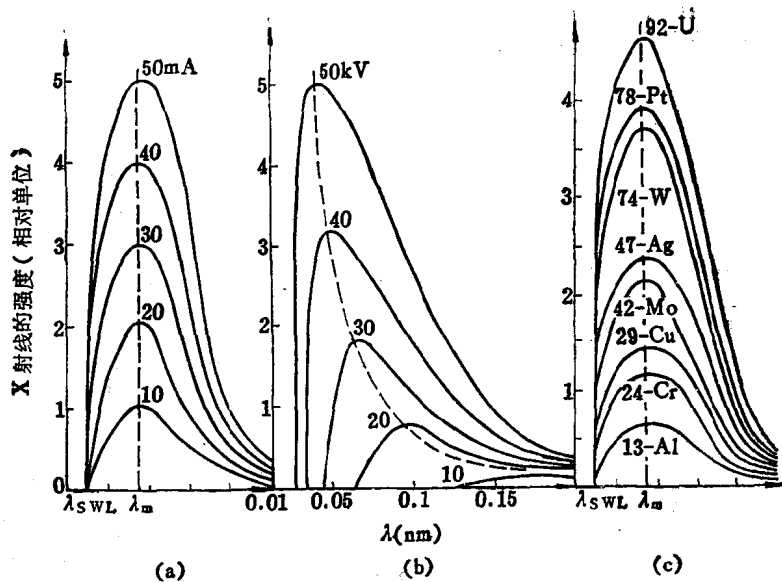


图1-3 管电流、管电压、阳极靶的原子序对连续谱的影响
 (a) 连续谱与管电流的关系 (b) 连续谱与管电压的关系 (c) 连续谱与阳极靶原子序的关系

$$\eta = \frac{I_x}{iU} = K_1 zU$$

可见管压越高,阳极靶材的原子序越大,X射线管的效率越高,但由于常数 K_1 是个很小的数,约 $1.1 \sim 1.4 \times 10^{-9}/V$,故即使采用钨阳极($z=74$),管电压为 $100kV$ 时,其 $\eta \approx 1\%$ 。碰撞阳极靶的电子束的大部分能量都耗费在使阳极靶发热,所以阳极靶多用高熔点金属,如 W^{47} , Mo^{42} , Cu^{29} , Ni^{28} , Co^{27} , Fe^{26} , Cr^{24} 等,且X射线管在工作时要一直通水使靶冷却。

用量子力学的观点可以解释连续谱的形成以及其何以存在短波限 λ_{SWL} 。在管电压 U 作用下,电子到达阳极靶时的动能为 eU ,若一个电子在与阳极靶碰撞时,把全部能量给予一个光子,这就是一个X光子所可能获得的最大能量,即 $h\nu_{max} = eU$,此光量子的波长即为短波限 λ_{SWL} ,

$$\nu_{max} = \frac{eU}{h} = \frac{c}{\lambda_{SWL}}$$

所以

$$\lambda_{SWL} = \frac{hc}{eU} = \frac{6.626 \times 10^{-34} J \cdot s \times 2.998 \times 10^8 m/s}{1.602 \times 10^{-19} C \cdot U}$$

$$= \frac{12.40 \times 10^{-7} m \cdot V}{U} = \frac{12400}{U} (\text{\AA}) \quad U: V(\text{伏}) \quad (1-5)$$

绝大多数到达阳极靶面的电子经多次碰撞消耗其能量,每次碰撞产生一个光子,故其能量均小于短波限,而得波长大于 λ_{SWL} 的不同波长的辐射,构成连续谱。

二、标识X射线谱(The characteristic X-ray spectrum)

当加于X射线管两端的电压增高到与阳极靶材相应的某一特定值 U_0 时,在连续谱的某些特定的波长位置上,会出现一系列强度很高、波长范围很窄的线状光谱,它们的波长对一定材料的阳极靶有严格恒定的数值,此波长可做为阳极靶材的标志或特征,故称为标识谱或特征谱(见图1-4)。特征谱的波长不受管压、管流的影响,只决定于阳极靶材元素的原子

序。W.H.布拉格发现了特征谱，H.G.莫塞莱对其进行系统研究，得出特征谱的波长 λ 和阳极靶的原子序 z 之间的关系——莫塞莱定律(Moseley's law)，

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K_2(z - \sigma) \quad (1-6)$$

式中 K_2 和 σ 均为常数。该定律表明：阳极靶原子序越大，相应于同一系的特征谱波长越短。

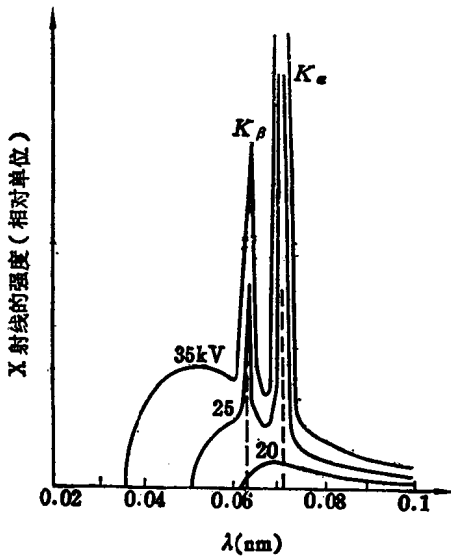


图1-4 标识X射线谱

按照经典的原子模型，原子内的电子分布在一系列量子化的壳层上，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)的能量最低，然后按 L 、 M 、 N ...递增，令自由电子的能量为零，则各层上电子能量的表达式为：

$$E_n = -\frac{2\pi^2me^4}{h^2n^2}(z - \sigma)^2 \quad (1-7)$$

式中： E_n ——主量子数为 n 的壳层上电子的能量， n ——主量子数， m ——电子质量，其他符号同前。当冲向阳极靶的电子具有足够能量将内层电子击出成为自由电子(二次电子)，这时原子就处于高能的不稳定的激发态，必然自发地向稳态过渡。当 K 层电子被击出，则在 K 层出现空位，原子处于 K 激发态，若较外层的 L 层电子跃迁到 K

层，原子转变到 L 激发态，其能量差以X射线光量子的形式辐射出来，这就是特征X射线。 $L \rightarrow K$ 的跃迁发射 K_α 谱线，由于 L 层内尚有能量差别很小的亚能级，不同亚能级上电子的跃迁所辐射的能量小有差别而形成波长稍短的 K_{α_1} 谱线和波长稍长的 K_{α_2} 谱线。若 M 层电子向 K 层空位补充，则辐射波长更短的 K_β 谱线。特征谱的发射过程见示意图1-5。所辐射的特征谱频率由下式计算：

$$h\nu = w_{n_2} - w_{n_1} = (-E_{n_2}) - (-E_{n_1}) \quad (1-8)$$

式中 w_{n_2} 和 w_{n_1} 分别为电子跃迁前后原子激发态的能量。将式(1-7)代入式(1-8)则有：

$$h\nu = \frac{2\pi^2me^4}{h^2}(z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (1-9)$$

若 $n_2 = 1$ (即 K 层)。 $n_1 = 2$ (即 L 层)，发射的 K_α 谱波长 λ_{K_α} 为

$$\frac{1}{\lambda_{K_\alpha}} = \frac{2\pi^2me^4}{h^3 \cdot c} (z - \sigma)^2 \cdot \frac{3}{4}$$

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda_{K_\alpha}}} = K_2(z - \sigma)$$

式中： $K_2 = \sqrt{\frac{2\pi^2me^4}{h^3 \cdot c} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)} = \sqrt{R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)}$ ， R 称里德伯常数(Rydberg constant)，在国际单位制中 $R = \frac{2\pi^2me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 \cdot c} = 1.0961 \times 10^7 / \text{m}$ 。

根据莫塞莱定律，可以得出： $h\nu_{K_\alpha} < h\nu_{K_\beta}$ ，亦即 $\lambda_{K_\alpha} > \lambda_{K_\beta}$ ，但由于在 K 激发态下， L 层电子向 K 层跃迁的几率远大于 M 层跃迁的几率，所以 K_α 谱线的强度约为 K_β 谱线的五倍。

由于L层内不同亚能级电子向K层跃迁所发射的 K_{α_1} 和 K_{α_2} 谱线的关系是: $\lambda_{K_{\alpha_1}} < \lambda_{K_{\alpha_2}}$, $I_{K_{\alpha_1}} \approx 2I_{K_{\alpha_2}}$ (I 表示强度)。各元素的特征谱波长及K系谱线的激发电压 U_K 见附录2。

标识谱的强度随管电压(U)和管电流(i)的提高而增大,其关系的实验公式如下:

$$I_{\text{特}} = K_3 i (U - U_n)^m \quad (1-10)$$

式中: K_3 ——常数, U_n ——标识谱的激发电压,对K系 $U_n = U_K$, m ——常数(K系 $m = 1.5$, L系 $m = 2$)。在多晶材料的衍射分析中总是希望应用以特征谱为主的单色光源,即尽可能高的 $I_{\text{特}}/I_{\text{透}}$,由式(1-4)和

式(1-10)可推得对K系谱线,当 $\frac{U}{U_K} = 4$ 时 $I_{\text{特}}/I_{\text{透}}$

获最大值。所以X射线管适当的工作电压 $U \approx (3 \sim 5)U_K$ 。表1-1 列出常用X射线管的适宜工作电压及特征谱波长等数据。

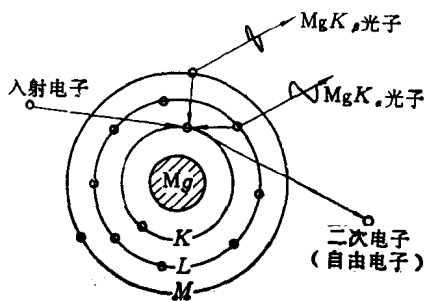


图1-5 标识X射线的产生

表1-1 几种常用阳极靶材料的特征谱参数

阳极靶 元素	原子序 z	K系特征谱波长(\AA)				K吸收限 $\lambda_k(\text{\AA})$	U_K (kV)	U 适宜 (kV)
		K_{α_1}	K_{α_2}	K_{α}^*	K_{β}			
Cr	24	2.28970	2.293606	2.29100	2.08487	2.07020	5.43	20~25
Fe	26	1.936042	1.939980	1.937355	1.75661	1.74346	6.40	25~30
Co	27	1.788965	1.792850	1.790260	1.62079	1.60815	6.93	30
Ni	28	1.657910	1.661747	1.659189	1.500135	1.48807	7.47	30~35
Cu	29	1.540562	1.544390	1.541838	1.392218	1.38059	8.04	35~40
Mo	42	0.709300	0.713590	0.710730	0.632288	0.61878	17.44	50~55

$$* \lambda_{K\alpha} = \frac{2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2}}{3}$$

§1-2 X射线与物质的相互作用

当X射线与物质相遇时,会产生一系列效应,这是X射线应用的基础。德国物理学家Röntgen在发现X射线时,就观察到它有可见光无法比拟的穿透能力;可使荧光物质发光;可使气体或其他物质电离……等。X射线与物质的相互作用很快就得到了应用,这些相互作用的本质也就得到逐渐深入的认识。入射到某物质的X射线无非可分为穿透和吸收两部分。

一、X射线的透射系数和吸收系数。

如图1-6所示,强度为 I_0 的入射线照射到厚度为 t 的均匀物质上,实验证明,X射线通过深度为 x 处的 dx 厚度物质其强度的相对衰减 $\frac{dI_x}{I_x}$ 与 dx 成正比,即:

$$\frac{dI_x}{I_x} = -\mu_1 \cdot dx \quad (\text{负号表示 } dI_x \text{ 与 } dx \text{ 符号相反}) \quad (1-11)$$

μ_1 为常数,称线吸收系数。上式经积分得:

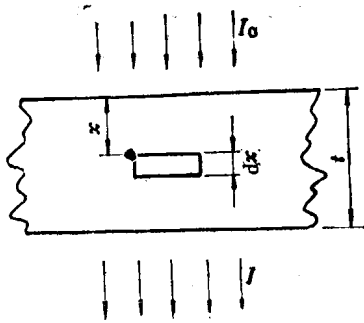


图 1-6 X 射线通过物质后的衰减

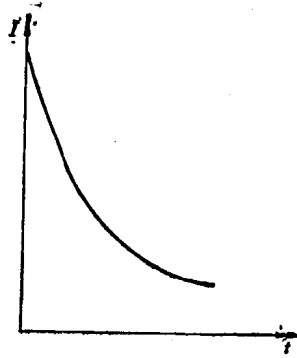


图 1-7 X 射线强度随透入深度的变化

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad \text{或} \quad I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1-12)$$

$I/I_0 (= e^{-\mu x})$ 称透射系数。图 1-7 表示强度随厚度的指数衰减关系。

线吸收系数 μ 表明物质对 X 射线的吸收特性, 由式(1-12)可得 $\mu = -\frac{dI_x}{I_x} \cdot \frac{1}{dx}$ (1/cm), 即 X 射线通过单位厚度(即单位体积)物质的相对衰减量。单位体积内的物质质量随其密度而异, 因而 μ 对一确定的物质也不是一个常量。为表达物质本质的吸收特性, 提出了质量吸收系数 μ_m , 即:

$$\mu_m = \mu / \rho \quad (1-13)$$

式中 ρ 为吸收体的密度(g/cm³), 将(1-13)代入式(1-12)得:

$$I = I_0 e^{-\mu_m \rho \cdot t} = I_0 e^{-\mu_m \cdot m} \quad (1-14)$$

m ——单位面积厚度为 t 的体积中的物质质量($= \rho \cdot t$)。由此可知 μ_m 的物理意义: X 射线通过单位面积上单位质量物质后强度的相对衰减量, 这样就摆脱了密度的影响, 成为反映物质本身对 X 射线吸收性质的物理量。若吸收体是多元素的化合物、固溶体或混合物时, 其质量吸收系数 μ_m 仅决定于各组元的 μ_{m_i} 及各组元的重量分数 w_i , 即:

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \mu_{m_i} \cdot w_i \quad n: \text{吸收体中的组元数} \quad (1-15)$$

质量吸收系数决定于吸收物质的原子序 z 和 X 射线的波长 λ , 其关系的经验式为:

$$\mu_m \approx K_4 \lambda^3 \cdot z^3 \quad (1-16)$$

式中 K_4 是常数。式(1-16)表明, 对一定的吸收体, X 射线的波长越短, 穿透能力越强, 表现为吸收系数的下降。但随波长的降低, μ_m 并非呈连续的变化, 而是在某些波长位置上突然升高, 出现了吸收限, 每种物质都有它本身确定的一系列吸收限, 这种带有特征吸收限的吸收系数曲线称为该物质的吸收谱(见图 1-8), 吸收限的存在暴露了吸收的本质。

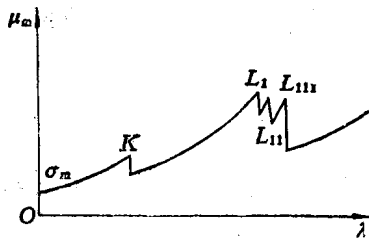


图 1-8 质量吸收系数随入射波长的变化(z 一定)

二、X 射线的真吸收

吸收系数突变的现象可用 X 射线的光电效应来解释。当入射光量子的能量等于或略大于吸收体原子某壳层电子的结合能(即该层电子激发态能量), 此光子就很容易被电子吸收, 获得能量的电子从内层逸出, 成为自由电子, 称光

电子,原子则处于相应的激发态,这种原子被入射辐射电离的现象即光电效应,此效应消耗大量能量,吸收系数突增,对应吸收限。使K层电子变成自由电子的能量是 w_K ,亦即可引起K激发态的入射光量子能量必须达到此值:

$$h\nu_K = w_K = hc/\lambda_K \quad (1-17)$$

式中的 ν_K 和 λ_K 分别为K吸收限的频率和波长。L壳层包括三个能量差很小的亚能级(L_I, L_{II}, L_{III}),它们对应三个L吸收限 $\lambda_{L_I}, \lambda_{L_{II}}, \lambda_{L_{III}}$ (见图1-8)。X射线通过光电效应使被照物质处于激发态,这一激发态与由入射电子所引起的激发态完全相同,也要通过电子跃迁向较低能态转化,同时辐射被照物质的特征X射线谱。如前所述:

$$h\nu_{K_\alpha} = w_K - w_L = h\nu_K - h\nu_L$$

$$h\nu_{K_\beta} = w_K - w_M = h\nu_K - h\nu_M$$

可得,对同一元素: $\lambda_K < \lambda_{K_\beta} < \lambda_{K_\alpha}$ 。这就是同一元素的X射线发射谱与其吸收谱的关系。由入射X射线所激发出来的特征X射线称荧光辐射(荧光X射线,二次X射线)。

由于光电效应而处于激发态的原子还有一种释放能量的方式,即俄歇(Auger)效应。原子中一个K层电子被入射光量子击出后,L层一个电子跃入K层填补空位,此时多余的能量不以辐射X光量子的方式放出,而是另一个L层电子获得能量跃出吸收体,这样的—个K层空位被两个L层空位代替的过程称Auger效应,跃出的L层电子称Auger电子,其能量 E_{KLL} 是吸收体的特征。所以荧光X射线和Auger电子都是被照物质化学成分的讯号。荧光效应用于重元素($z > 20$)的成分分析,Auger效应用于表层轻元素的分析。

光电效应所造成的入射能量消耗即为真吸收。真吸收中还包含X射线穿过物质时所引起热效应。

可以利用吸收限两侧吸收系数差很大的现象制成滤光片,用以吸收不需要的辐射而得到基本单色的光源。如前所述,K系辐射包含 K_α 和 K_β 谱线,在多晶衍射分析中,为了使衍射谱简明,有时希望除去强度较低的 K_β 谱线。为此可以选取一种材料制成滤波片,放置在光路上,这种材料的K吸收限 λ_K 处于光源的 λ_{K_α} 和 λ_{K_β} 之间(即: $\lambda_{K_\beta}(\text{光源}) < \lambda_K(\text{滤片}) < \lambda_{K_\alpha}(\text{光源})$),它对光源的 K_β 辐射吸收很强烈,而对 K_α 吸收很少,经过滤波片后的发射光谱变成如图1-9的形态。通常均调整滤波片的厚度(按吸收公式计算)使滤波后的 $I_{K_\beta}/I_{K_\alpha} \approx 1/600$ (在未滤波时 $I_{K_\beta}/I_{K_\alpha} \approx 1/5$)。表1-2为常用X射线管及与其相配用的滤波片各参数。可以看出,滤片元素的原子序均比靶元素的原子序小1~2。

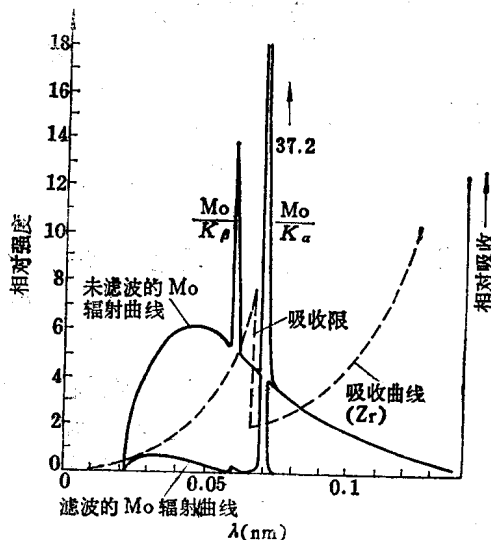


图1-9 滤波片原理示意图

元素的吸收谱还可做为选择X射线管靶材的重要依据。在进行衍射分析时,总希望试样对X射线尽可能少被吸收,获得高的衍射强度和低的背底。这样就应依图1-10的方式选用X射线管靶材。图示试样元素的吸收谱,靶的 K_α 谱(λ_T)应位于试样元素K吸收限的右近邻(稍大于 λ_K)或左面远离 λ_K (远小于 λ_K)的低 μ_m 处。如Fe试样用Fe或Co靶,Al

表 1-2 几种常用X 光管及其滤波片

阳 极 靶				滤 波 片				I/I ₀ (K _α)
元 素	z	λ _{kα} (Å)	λ _{kβ} (Å)	元 素	z	λ _k (Å)	厚度*(mm)	
Cr	24	2.29100	2.08487	V	23	2.2691	0.016	0.50
Fe	26	1.937355	1.75661	Mn	25	1.89643	0.016	0.46
Co	27	1.790260	1.62079	Fe	26	1.74346	0.018	0.44
Ni	28	1.659189	1.500135	Co	27	1.60815	0.018	0.53
Cu	29	1.541838	1.392218	Ni	28	1.48807	0.021	0.40
Mo	42	0.710730	0.632288	Zr	40	0.68883	0.108	0.31

* 滤波后 I_{kβ}/I_{kα} ≈ 1/600.

(z=13) 试样用Cu 靶或 Mo 靶。

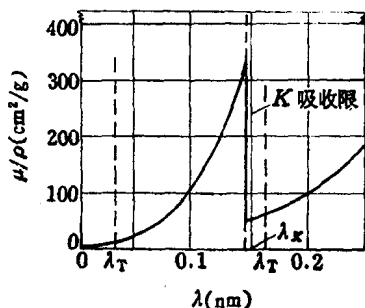


图 1-10 光源的波长(λ_T)与试样吸收谱的关系

三、X 射线的散射

X 射线在穿过物质后强度衰减,除主要部分是由于真吸收消耗于光电效应和热效应外,还有一部分是偏离了原来的方向,即发生了散射。在散射波中有与原波长相同的相干散射和与原波长不同的不相干散射。

1. 相干散射(coherent scattering)(亦称经典散射)

当入射线与原子内受核束缚较紧的原子相遇,量子能量不足以使原子电离,但电子可在X射线交变电场作用下发生受迫振动,这样的电子就成为一个电磁波的发射源,向周围辐射与入射X射线波长相同的辐射,因为各电子所散射的射线波长相同,有可能相互干涉,故称相干散射。Thomson 用经典方法研究了此现象,推导出表明相干散射强度的 Thomson 散射公式。

当入射线为偏振时,电子在空间一点P的相干散射强度,

$$I_e = \frac{I_0}{R^2} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^2}{m} \right)^2 \sin^2 \phi \quad (1-18a)$$

当入射线为非偏振时,在点P的相干散射强度,

$$I_e = \frac{I_0}{R^2} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^2}{m} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (1-18b)$$

式中: I₀——入射线强度, I_e——一个电子的相干散射强度, μ₀ = 4π × 10⁻⁷ m · kg · C⁻², e, m, c——同前的物理常数, φ——入射线电场振幅 A₀ 方向与散射方向 OP 间的夹角, R——散射电子到空间一点 P 的距离, 2θ——散射方向与入射方向间的夹角 (见图 1-11a, b)。公式中 $\left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^2}{m} \right)^2$ 为常数项, 称电子散射因数 f_e, f_e 是个很小的数 (= 7.94 × 10⁻³⁰ m²), 说明一个电子的相干散射强度是很弱的, $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ 称偏振因数, 表明当入射线非偏振时, 相

干散射线的强度随 2θ 变化, 是偏振的。若将 Thomson 公式用于质子或原子核, 由于质子的质量是电子的 1840 倍, 则散射强度只有电子的 1/1840², 可忽略不计。所以物质对 X 射线

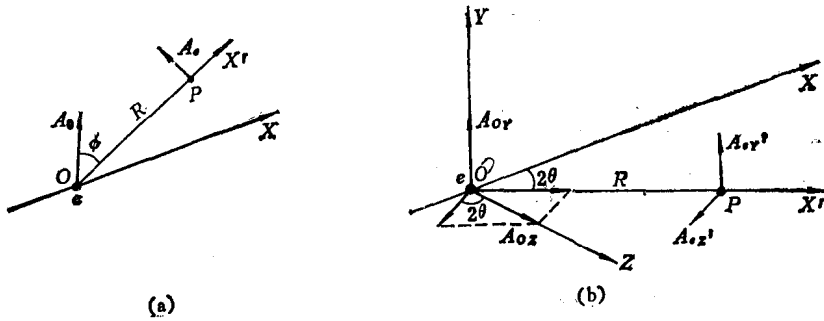


图1-11 一个电子的相干散射振幅
(a) 入射线偏振, (b) 入射线非偏振

的散射可以认为只是电子的散射。相干散射波虽然只占入射能量的极小部分,但由于它的相干性而成为X射线衍射分析的基础。

晶体结构的特点是原子在空间规则排列,所以把原子看成一个个分立的散射源有便于分析晶体的衍射。原子中的电子在核周围形成电子层,当散射角 $2\theta = 0$ 时,各电子在这个方向的散射波之间没有光程差,它们的合成振幅 $A_s = zA_0$; 当散射角 $2\theta \neq 0$, 如图 1-12 所示,观察原点 O 和空间一点 G 的电子,它们的相干散射波在 2θ 角方向上的光程差 $\delta = Gn - Om$, 设入射和散射方向的单位矢量分别是 \bar{S}_0 和 \bar{S} , 位矢 $\overline{GO} = \bar{r}$ 。则其位相差 ϕ 为:

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} (Gn - Om) = \frac{2\pi}{\lambda} \bar{r} \cdot (\bar{S} - \bar{S}_0) \quad (1-19a)$$

由图示: $|\bar{S} - \bar{S}_0| = 2 \sin \theta$, \bar{r} 与 $(\bar{S} - \bar{S}_0)$ 夹角为 α , 则:

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} r \cdot 2 \sin \theta \cdot \cos \alpha = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \cdot r \cdot \cos \alpha$$

令 $K = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, 则:

$$\phi = K \cdot r \cdot \cos \alpha \quad (1-19b)$$

设 $\rho(\bar{r})$ 是原子中总的电子分布密度,则原子中所有电子在 \bar{S} 方向上散射波的综合振幅 A_s 为:

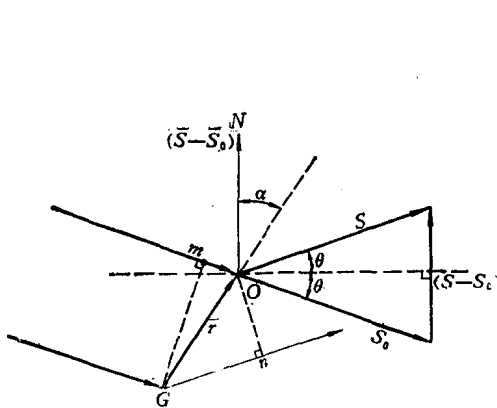


图1-12 一个原子中二电子的相干散射

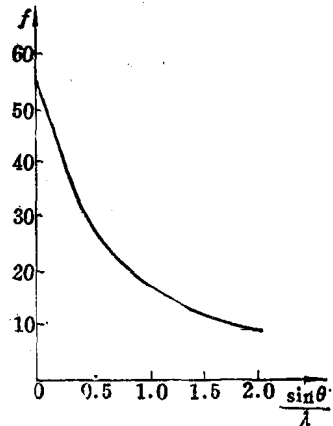


图1-13 原子散射因子 f 随 $\sin\theta/\lambda$ 的变化