



Федеральное агентство по образованию
ГОУ ВПО
«Уральский государственный горный
университет»

В. Р. Галахов

**РЕНТГЕНОВСКИЕ ЛУЧИ:
Свойства и применение**

Учебно-методическое пособие
по физике
для студентов ИГиГ УГГУ

Екатеринбург
2008

Федеральное агентство по образованию
ГОУ ВПО
«Уральский государственный горный университет»

ОДОБРЕНО
Методической комиссией
Института геологии и геофизики
«_____» _____ 2008 г.
Председатель комиссии

В. Р. Галахов

**РЕНТГЕНОВСКИЕ ЛУЧИ:
Свойства и применение**

Учебно-методическое пособие
по физике
для студентов ИГиГ

Рецензент: *Ивлиев А. Д.*, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры общей физики Российского государственного профессионально-педагогического университета

Учебно-методическое пособие рассмотрено на заседании кафедры физики 01 июля 2008 г. (протокол № 30) и рекомендовано к печати.

Галахов В. Р.

Г15 РЕНТГЕНОВСКИЕ ЛУЧИ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ: учебно-методическое пособие /

В. Р. Галахов; Урал. гос. горный ун-т. –

Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2008. – 80 с.

В учебно-методическом пособии изложены основы физики и техники рентгеновских лучей. Дается история открытия и приведены основные этапы развития физики рентгеновского излучения. Описаны основные методы применения рентгеновских лучей для анализа материалов: методы рентгеновской дефектоскопии, рентгено-спектрального и рентгеноструктурного анализа. Приведены данные об источниках рентгеновского излучения – как о традиционных рентгеновских трубках, так и об источниках синхротронного излучения.

Учебное пособие рассчитано на студентов всех специальностей Института геологии и геофизики

© Галахов В. Р., 2008

© Уральский государственный
горный университет, 2008

Содержание

Введение	5
1. Тормозное рентгеновское излучение	7
2. Характеристические рентгеновские спектры	10
2.1. Получение характеристического излучения	10
2.2. Закон Мозли	12
2.3. Классификация уровней, правила отбора и диаграмма перехода	15
3. Поглощение рентгеновского излучения	19
4. Рентгеновская и гамма-дефектоскопия	23
5. Дифракция рентгеновских лучей	26
5.1. Уравнение Вульфа–Брэгга	28
5.2. Дифракция мягкого рентгеновского излучения	31
6. Основные методы рентгеноструктурного анализа	32
6.1. Метод Лауэ	33
6.2. Метод Дебая–Шеррера	35
6.3. Рентгеновская дифрактометрия	37
7. Рентгеноспектральный элементный анализ	40

7.1. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ	40
7.2. Рентгеноспектральный микронзондовый анализ	43
8. Рентгеновская спектроскопия	47
9. Рентгеновская фотоэлектронная спектроско- пия	53
10. Источники рентгеновского излучения	61
10.1. Рентгеновская трубка	61
10.2. Источники синхротронного излучения	64
10.2.1. Циклотрон	65
10.2.2. Бетатрон	65
10.2.3. Синхротрон	66
10.2.4. Накопительное кольцо	67
10.2.5. Свойства синхротронного излучения .	69
10.2.6. Применение синхротронного излучения	71
Заключение	77
Рекомендуемая литература	79

Введение

8 ноября 1895 г. профессор Вюрцбургского университета **Вильгельм Конрад Рентген**, исследуя катодные лучи, обнаружил новый вид лучей, обладающих большой проникающей способностью. Эти лучи он назвал **Х-лучами**. Термин «Х-лучи» (в англоязычной литературе — X-ray) используется во всех странах, за исключением Германии и России, где применяется термин «рентгеновские лучи». О своем открытии Рентген сообщил 28 декабря 1895 г. на заседании Физико-медицинского общества Вюрцбурга. За этим сообщением последовали два других, сделанные 9 марта 1896 г.; и в мае 1901 г. В. К. Рентген стал первым лауреатом Нобелевской премии.



Вильгельм Конрад Рентген (1845–1923). Нобелевская премия по физике 1901 г.

Отметим основные этапы развития физики рентгеновских лучей.

В 1907 г. **Баркла, Сэдлер и Кэй** наблюдали характеристическое рентгеновское излучение. В 1917 г. за это открытие Баркла получил Нобелевскую премию. В 1913 г. **Нильс Бор** установил связь частоты характеристического излучения с энергиями атомных уровней: $h\nu = E_n - E_m$. В 1913 г. **Мозли** установил связь частот характеристического излучения с порядковым номером элементов, что имело колоссальное значение для развития атомной физики и создания метода рентгеноспектрального анализа.

Четкое доказательство природы рентгеновских лучей было получено лишь в 1912–1913 гг. В 1912 г. **Лауэ**, **Фридрих** и **Книппинг** обнаружили интерференционную картину при прохождении лучей через кристаллическую решетку, а в 1913 г. английские ученые **У. Г. Брэгг** и **У. Л. Брэгг** и русский ученый **Г. В. Вульф** нашли интерференционное отражение от атомных плоскостей кристаллов и вывели формулу, позволяющую рассчитывать рентгеновскую дифракционную картину. Эти открытия доказали, что рентгеновские лучи представляют собой электромагнитные волны с весьма малой длиной волны.

Теория характеристического излучения была создана **Косселем** в 1916 г. на основе теории атома Бора. В 1930 г. **Дю Монд** и **Киркпатрик** сформулировали принципы спектрографов с изогнутыми кристаллами. Эти принципы легли в основу рентгеновских спектрометров и спектрографов — приборов, с помощью которых исследуют рентгеновские спектры материалов.

1. Тормозное рентгеновское излучение

При бомбардировке вещества анода электронами при напряжении между катодом и анодом 10–50 кВ возникает излучение. Его природа может быть понята на основе электромагнитной теории Максвелла: при изменении скорости заряженной частицы (электрона, протона, иона) возникает электромагнитное излучение. Такое излучение называют *тормозным*. Увеличение числа электронов не изменяет закона распределения интенсивности в непрерывном спектре, а лишь увеличивает интенсивность всех компонентов спектра.

Интегральная интенсивность (I) непрерывного спектра зависит от напряжения между анодом и катодом (U), тока электронов через рентгеновскую трубку (i) и атомного номера элемента (Z):

$$I = kU^2iZ. \quad (1)$$

Здесь k — коэффициент пропорциональности. Таким образом, рентгеновские трубки с анодами из тяжелых элементов (W, Mo, Ag) генерируют более интенсивное излучение, чем трубки с легкими анодами.

На рис. 1 приведены кривые распределения интенсивности тормозного рентгеновского излучения по длинам волн для различных напряжений на рентгеновской трубке. Характерным для непрерывного рентгеновского спектра является наличие коротковолновой границы, сдвигающейся в сторону более коротких волн при повышении напряжения. Все кривые имеют максимум, соответствующая ему длина волны с ростом напряжения также сдвигается в сторону коротких волн. С точки зрения квантовой теории непрерыв-

ный спектр состоит из излучения множества тормозящихся электронов, каждый из которых излучает в процессе торможения несколько квантов. Этот спектр будет ограничен минимальной длиной волны λ_{\min} . Такое ограничение можно получить из следующих расчетов.

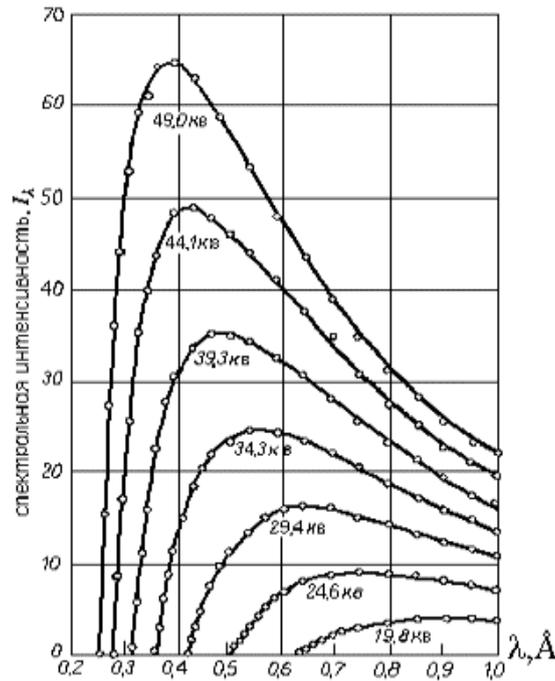


Рис. 1. Распределение интенсивности в непрерывном спектре по длинам волн при различных напряжениях на рентгеновской трубке

Пусть электрон подлетает к аноду со скоростью v_0 . Его кинетическая энергия E_k будет равна $mv_0^2/2 = eU$, где U — ускоряющее напряжение, e — заряд электрона. Если при

торможении электрона его кинетическая энергия полностью преобразуется в один рентгеновский квант, то в этом случае получается максимальный квант энергии $h\nu_{\max}$, т.е. излучение будет иметь максимальную частоту ν_{\max} или соответственно минимальную длину волны λ_{\min} . Приравняв кинетическую энергию электрона к величине кванта максимальной энергии, получим

$$eU = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}}, \quad (2)$$

откуда

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU}, \quad (3)$$

где h — постоянная Планка, c — скорость света, e — заряд электрона, U — ускоряющее напряжение. Коротковолновая граница *не зависит* от материала анода, а определяется только энергией вылетевших электронов. При повышении напряжения на рентгеновской трубке увеличивается интенсивность непрерывного спектра, а его граница смещается в сторону коротких волн.

2. Характеристические рентгеновские спектры

2.1. Получение характеристического излучения

Начиная с некоторого напряжения, характерного для каждого элемента, интенсивность определенных длин волн рентгеновского спектра резко возрастает. Эта особая часть рентгеновского излучения называется *характеристическим излучением* и связана с внутренними электронными оболочками атомов. Ускоряющее напряжение, при котором появляется характеристический спектр, зависит от атомного номера материала анода; положение спектральных линий при изменении режима работы трубки не меняется. На рис. 2 показана часть характеристического спектра молибдена, возникающая на фоне тормозного излучения.

Появление характеристического спектра легко объяснить на основании квантовомеханических представлений о строении атома, разработанной **Косселем** в 1916 г. на основе теории атома **Бора**. Согласно Бору, электроны находятся на K , L , M и т. д. оболочках. Ближайшая к ядру — K -оболочка, последующие оболочки расположены дальше от ядра. Каждая оболочка может содержать только определенное число электронов: K -оболочка — 2 электрона, L — 8, M — 10. Если в оболочке содержится меньшее число электронов, то говорят, что она не заполнена, или в оболочке имеются электронные вакансии — «дырки». Дырка может быть заполнена, если один из внешних электронов перейдет на оболочку с дыркой. Избыток энергии выделяется в виде кванта рентгеновского характеристического излучения с энергией, равной разности энергий электрона на внеш-

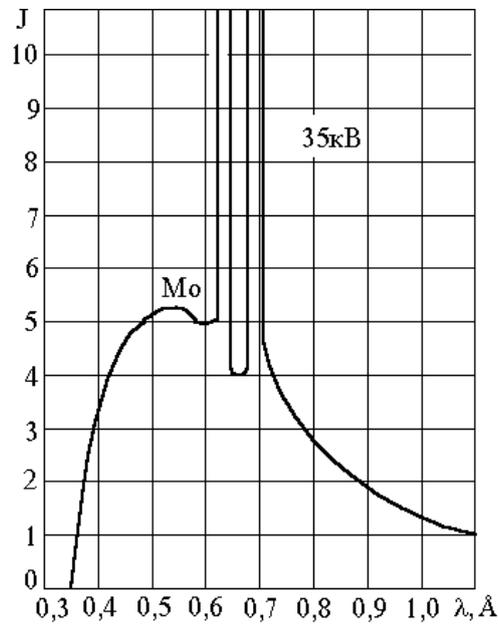


Рис. 2. Распределение интенсивности в спектре излучения молибденового анода при напряжении на рентгеновской трубке 35 кВ

нем и внутреннем уровнях. Излучение, полученное с помощью электронного удара, называется *первичным*, а излучение, возникшее вследствие облучения материала рентгеновским или гамма-излучением — *вторичным*. Применяемое для возбуждения излучение должно иметь большую энергию (быть более «жестким»), чем полученное в результате этого процесса вторичное излучение. Энергия излучаемого фотона определяется условием Бора

$$h\nu = -(E_j - E_i), \quad (4)$$

где i и j — индексы слоев K , L , M и т. д., а E_j и E_i — энергия электрона в соответствующих электронных слоях. Знак минус показывает, что потерянная атомом энергия приобретена фотоном. Характеристический рентгеновский спектр носит линейчатый характер — каждая линия соответствует определенному переходу.

В спектроскопии исторически принято использовать величину, называемую *термом* уровня. Эта величина определяется соотношением

$$T = -\frac{E}{hc}. \quad (5)$$

Если теперь ввести волновое число k , указывающее, сколько длин волн укладывается на 1 см:

$$k = \frac{1}{\lambda}, \quad (6)$$

то соотношение (4) может быть переписано в виде

$$k = -\left(\frac{E_j}{hc} - \frac{E_i}{hc}\right) = T_j - T_i. \quad (7)$$

Обычно величину терма выражают в ридбергах R ($R = 1,0973731 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$), т. е. энергия электронного уровня в ридбергах будет T/R .

2.2. Закон Мозли

Исследуя характеристические рентгеновские спектры различных элементов, английский физик *Г. Мозли* открыл следующую закономерность: квадратные корни из частот испускаемых линий ν равномерно возрастают от элемента

к элементу по всей периодической системе Менделеева пропорционально атомному номеру элемент Z :

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{A}(Z - \sigma), \quad (8)$$

Здесь A и σ — некоторые постоянные, причем константа σ сохраняет свое значение в пределах одной серии для всех элементов, но меняется при переходе от одной серии к другой. Так, для изученных Мозли K - и L -серий ряда элементов оказалось, что $\sigma_K = 1$, $\sigma_L = 7,5$.



Следуя традиционным методам изучения оптических спектров атомов, Мозли ввел Генри Мозли (1887–1915) в обнаруженную им закономерность универсальную константу, входящую во все спектральные законы, — так называемую постоянную Ридберга $R = 1,0973731 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$. В результате оказалось, что постоянная A в формуле (8) для K -спектров имеет значение, равное $\sqrt{3Rc/4}$, т. е. из (8) для K -серии следует

$$\sqrt{\frac{4\nu}{3Rc}} = (Z - 1). \quad (9)$$

Последнее соотношение может быть переписано в виде

$$\nu_{K\alpha} = cR(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right). \quad (10)$$

Согласно теории атома Бора, квант такой же частоты излучается атомом с зарядом ядра $(Z - 1)$ при переходе электрона с уровня $n = 2$ на уровень $n = 1$.

В атоме заряд ядра Ze несколько уменьшается из-за экранирующего действия других электронов, и этот факт учитывается так называемой постоянной экранирования σ . Для K -серии $\sigma = 1$, для L -серии $\sigma = 7,5$.

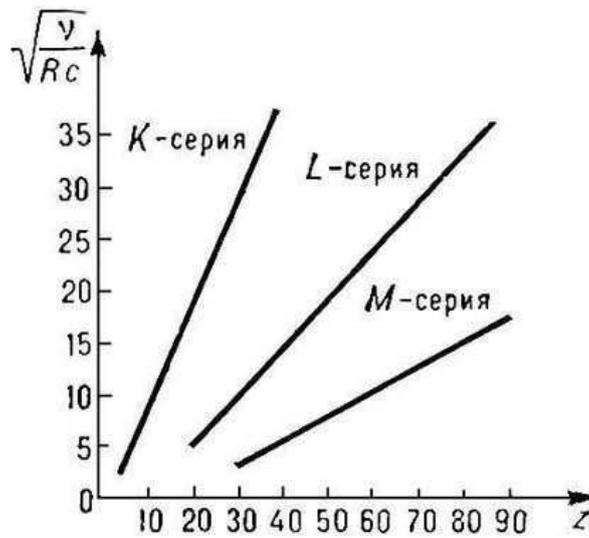


Рис. 3. Диаграмма Мозли для K -, L - и M -серий характеристического рентгеновского излучения. По оси абсцисс отложен порядковый номер элемента Z , по оси ординат — $\sqrt{\nu/(cR)}$

Если нанести на график значения $\sqrt{\nu/(cR)}$ в зависимости от порядкового номера, то получим прямую. Подобная зависимость существует для всех рентгеновских линий, и с их помощью мы можем определять порядковый номер элемента на основе измерения волнового числа (или частоты) соответствующих линий рентгеновского спектра. Измерение рентгеновских характеристических спектров лежит

в основе *рентгеноспектрального элементного анализа* — определение концентрации химических элементов в материалах, например, в горных породах (см. раздел 7). Этот метод весьма универсален, им можно исследовать все элементы, кроме H и He, и все вещества в любом агрегатном состоянии.

Обобщенное выражение для частот рентгеновских переходов с учетом теории Бора может быть записано в виде

$$\nu = cR(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (11)$$

здесь n, m — главные квантовые числа электронных оболочек, между которыми происходит переход электрона.

По измеренной частоте рентгеновской линии можно точно узнать атомный номер исследуемого элемента. Интересно то обстоятельство, что закон Мозли полностью подтвердил правоту Менделеева, нарушившего в некоторых случаях принцип размещения элементов в таблице по возрастающему атомному весу и поставившего некоторые более тяжёлые элементы впереди более лёгких.

2.3. Классификация уровней, правила отбора и диаграмма перехода

Рассмотрим некоторые рентгеноспектральные обозначения. Все уровни с главными квантовыми числами $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ обозначаются как соответственно K -, L -, M -, N -уровни. Для одного и того же главного квантового числа n уровню последовательно приписывают индексы $1, 2, 3, \dots$ и т. д. в зависимости от квантовых чисел ℓ и j ; например, оптическим обозначениям $3s, 3p_{1/2}, 3p_{3/2}, 3d_{3/2}, 3d_{5/2}$ соответствуют рентгеноспектральные M_1, M_2, M_3, M_4, M_5 . Все

переходы на K -, L -, M -уровни обозначаются как K -, L -, M -переходы, причем используют греческие буквы α , β , γ и т. п. с соответствующими численными индексами для различия между индивидуальными переходами. Так, например, применяемые в рентгеноструктурном анализе $K\alpha_1$ - и $K\alpha_2$ -линии соответствуют электронным переходам соответственно $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ и $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ (в других обозначениях $L_3 \rightarrow K$ и $L_2 \rightarrow K$).

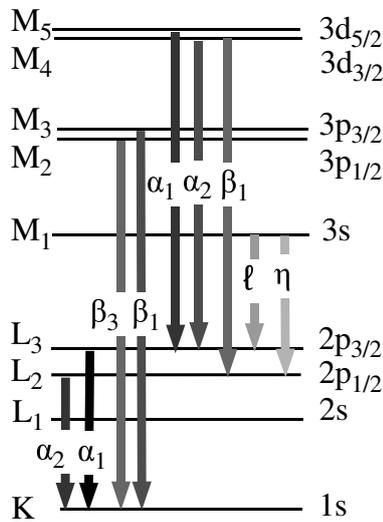


Рис. 4. Схема разрешенных рентгеновских переходов

Отдельные рентгеновские линии различаются по интенсивности. На диаграмме переходов (рис. 4) более интенсивным рентгеновским линиям соответствует более темный цвет стрелок. По теории рентгеновских спектров существует ограниченное число разрешенных переходов, тогда как остальные “запрещены”, т. е. вероятность соответствующих переходов так мала, что обнаружить такие линии практически невозможно. Наиболее интенсивные

линии дает электрическое дипольное излучение, которое определяется следующими *правилами отбора* для изменения квантовых чисел:

$$\Delta l = \pm 1; \Delta j = 0, \pm 1; n \neq 0, \quad (12)$$

а j -переход $0 \rightarrow 0$ запрещен.

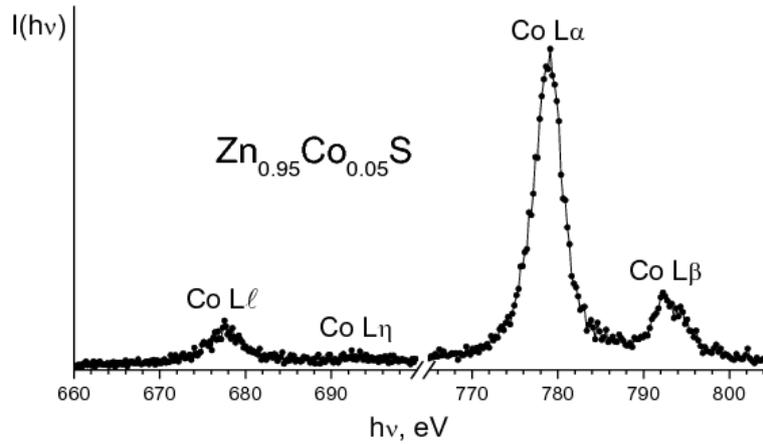


Рис. 5. Рентгеновские эмиссионные Co L -спектры, полученные на синхротроне MAX-lab г. Лунда (Швеция) для примеси кобальта в полупроводнике ZnS

В качестве иллюстрации на рис. 5 приведены L -спектры примеси кобальта в полупроводнике ZnS. Спектр — это зависимость интенсивности от энергии рентгеновского излучения, $I(h\nu)$. Как правило, энергию излучения измеряют в электрон-вольтах (эВ, или eV).

Чтобы получить спектры высокого энергетического разрешения от малых примесей, обычной рентгеновской трубки недостаточно — слишком малая интенсивность излучения делает невозможным их регистрацию. В данном случае спектры получены за счет возбуждения рентгеновского излучения так называемым *синхротронным излучением* (см. раздел 10.2), т. е. излучением, полученным при круговом движении электронов в ускорителе MAX-lab г. Лунда (Швеция).

Еще раз напомним, какие переходы соответствуют L -спектрам:

$$\begin{array}{lll} L\alpha & 3d \rightarrow 2p_{3/2} & M_{4,5} \rightarrow L_3, \\ L\beta & 3d \rightarrow 2p_{3/2} & M_{4,5} \rightarrow L_2, \\ L\ell & 3s \rightarrow 2p_{3/2} & M_1 \rightarrow L_3, \\ L\eta & 3s \rightarrow 2p_{3/2} & M_1 \rightarrow L_2. \end{array}$$

Для $3d$ -переходных элементов и их сплавов и соединений $3d_{5/2}$ - и $3d_{3/2}$ -состояния не различаются. Поэтому часто вместо $L\alpha_{1,2}$ пишут просто $L\alpha$.

3. Поглощение рентгеновского излучения

Рентгеновские лучи поглощаются в той или иной степени всеми веществами, через которые они проходят. Доля энергии лучей, поглощенной в веществе, зависит от толщины поглощающего слоя, природы вещества и длины волны лучей. Рентгеновские лучи теряют при прохождении через вещество часть своей энергии вследствие двух процессов:

- 1) истинного поглощения, т. е. вследствие превращения энергии их фотонов в другие виды энергии;
- 2) рассеяния, т. е. изменения направления их распространения.

Пусть пучок монохроматического излучения с длиной волны λ и интенсивностью I_0 проходит через пластинку толщиной d (см. рис. 6). Относительное изменение интенсивности пучка dI/I при прохождении пути dx будет пропорционально величине этого пути

$$dI/I = -\mu' dx, \quad (13)$$

где I — интенсивность лучей после прохождения слоя. Интегрируя уравнение (13), получаем

$$\int dI/I = -\mu' \int dx, \quad \ln I = -\mu' x + C. \quad (14)$$

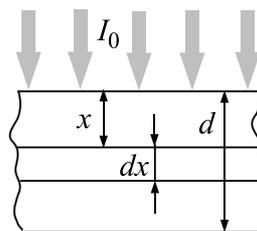


Рис. 6. К выводу закона ослабления интенсивности рентгеновских лучей

Определим постоянную интегрирования: при $x = 0$ $I = I_0$, отсюда $\ln I_0 = C$. Тогда $\ln I - \ln I_0 = \mu'x$. Итак, окончательно

$$I = I_0 e^{-\mu'x}. \quad (15)$$

Коэффициент пропорциональности μ' называют *линейным коэффициентом ослабления*. Из формулы (15) можно определить его размерность: $[\mu'] = \text{см}^{-1}$. Линейный коэффициент ослабления характеризует относительное уменьшение интенсивности луча на пути в 1 см. Вместо линейного коэффициента ослабления часто используют *массовый коэффициент ослабления* μ_m . Если ρ — плотность вещества, на пути dx при прохождении рентгеновского пучка сечением 1 см² будет находиться масса $dm = \rho dx$. Тогда формулу (13) можно переписать в виде

$$dI/I = -\mu'_m dm = -\mu'_m \rho dx. \quad (16)$$

Сравнивая это выражение с выражением (13), находим, что $\mu'_m = \mu'/\rho$. Размерность массового коэффициента ослабления $[\mu'_m] = \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Массовый коэффициент ослабления характеризует уменьшение интенсивности рентгеновских лучей в единице массы вещества. Он не зависит от физического состояния вещества — одинаков для жидкого, твердого и газообразного состояний. По этой причине в таблицах приводят значения именно массового коэффициента ослабления для различных длин волн.

Как показали исследования, все наблюдаемые при прохождении рентгеновских лучей с энергией до 1 МэВ эффекты обусловлены двумя процессами:

- 1) *Истинным атомным поглощением*. Это поглощение связано с вырыванием электронов из атомов поглощающего вещества и сообщению им кинетической энергии.

2) *Рассеянием атомного излучения.* Этот процесс в свою очередь может быть разделен на когерентное рассеяние (рассеяние без изменения длины волны) и некогерентное рассеяние (рассеяние с изменением длины волны).

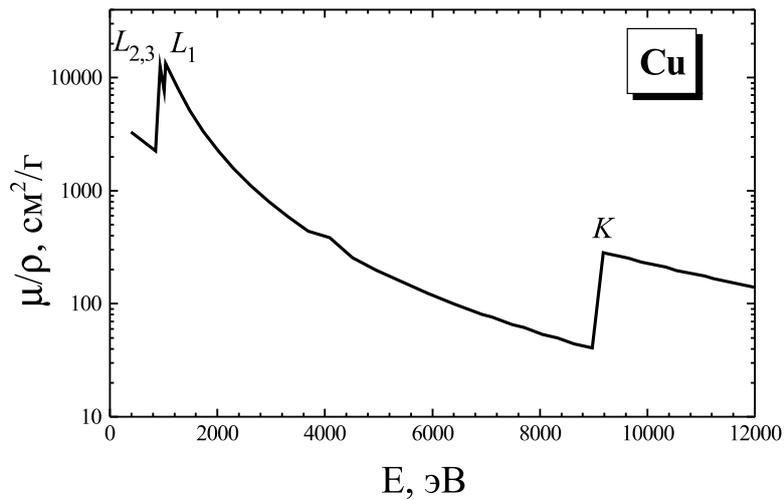


Рис. 7. Зависимость коэффициента рентгеновского поглощения меди от энергии рентгеновского излучения

На рис. 7 приведена кривая зависимости коэффициента истинного атомного поглощения μ/ρ металлической меди от энергии рентгеновского излучения. На кривой можно видеть несколько “скачков”. Их появление объясняется тем, что энергия квантов рентгеновского излучения становится достаточной для вырывания электронов с определенного энергетического уровня атомов поглощающего вещества (K , L_1 , L_2 , L_3 и т. д.), т. е. скачок поглощения связан с ионизацией определенного энергетического уровня атома.

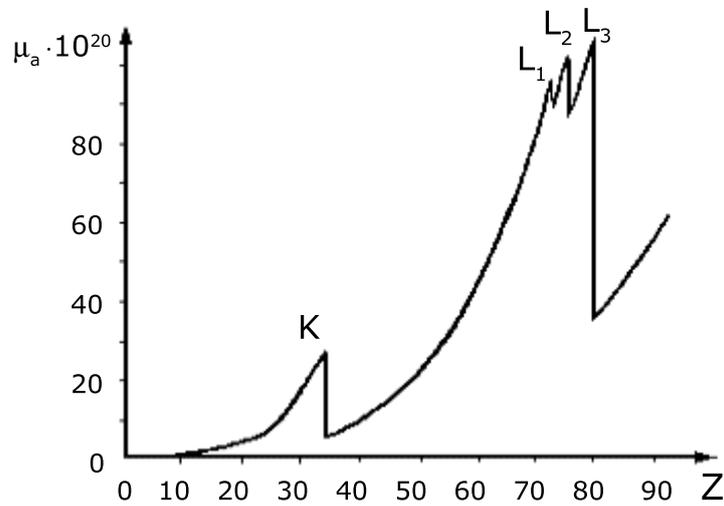


Рис. 8. Зависимость коэффициента рентгеновского поглощения от атомного номера элемента Z

В пределах между двумя соседними скачками коэффициент поглощения быстро изменяется. Можно считать, что $\mu/\rho \sim \lambda^3 \sim E^{-3}$. Коэффициент истинного поглощения быстро увеличивается с возрастанием атомного номера поглощающего вещества, и можно считать, что $\mu/\rho \sim Z^3$. Таким образом, существует приближенная зависимость

$$\mu/\rho \approx C\lambda^3 Z^3. \quad (17)$$

Рисунок 8 показывает зависимость коэффициента поглощения от порядкового номера элемента Z . По мере увеличения Z возрастает коэффициент поглощения. Рентгеновские спектры поглощения в отличие от оптических спектров не являются линейчатыми: они имеют вид широких полос с резкими краями, отвечающими скачкам поглощения.

4. Рентгеновская и гамма-дефектоскопия

Зависимость μ/ρ от Z в формуле (17) используется в рентгеновской дефектоскопии — просвечивание деталей рентгеновскими лучами с целью обнаружения дефектов: пор, трещин, инородных включений и т. п. Рентгеновский метод является неразрушающим, так что проверяемый материал, если он найден удовлетворяющим необходимым требованиям, может затем использоваться по назначению.

Рентгеновская и гамма-дефектоскопия по сути своей ничем не отличается от медицинской рентгенологии: чем меньше плотность материала, а точнее, чем меньше материала встретится на пути рентгеновского луча, тем больше энергии рентгеновских лучей дойдет до их регистратора. Точно так же, как в медицине, в рентгеновской (технической) дефектоскопии наиболее распространенным регистратором является фотопленка, изготовленная по специальной технологии. Схема рентгеновского просвечивания приведена на рис. 9.

Ровный фон засветки на проявленной пленке свидетельствует об отсутствии дефектов. Если обнаруживается светлое пятнышко, значит здесь меньше рентгеновских лучей дошло до пленки. Обычно это место утолщения сварного шва или капелька металла (брызги от сварки). Если обнаруживается потемнение, значит здесь на пути рентгеновских лучей встретилось меньше металла. Здесь, по видимому, и находится дефект.

И рентгеновская, и гамма-дефектоскопия основаны на проникающей способности рентгеновского излучения и особенностях его поглощения в материалах. Проникающая способность определяется энергией рентгеновских фотонов,

которая зависит от ускоряющего напряжения в рентгеновской трубке. Поэтому толстые образцы и образцы из тяжелых металлов, таких, например, как золото и уран, требуют для их исследования рентгеновского источника с более высоким напряжением, а для тонких образцов достаточно источника и с более низким напряжением. Для гаммадефектоскопии очень крупных отливок и крупного проката применяются бетатроны и линейные ускорители, ускоряющие частицы до энергий 25 МэВ и более.

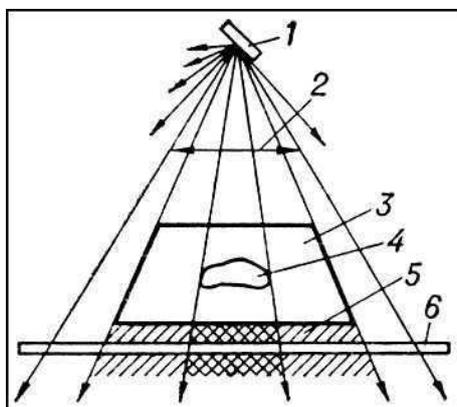


Рис. 9. Схема рентгеновского просвечивания: 1 — источник рентгеновского излучения; 2 — пучок рентгеновских лучей; 3 — деталь; 4 — внутренний дефект в детали; 5 — невидимое глазом рентгеновское изображение за деталью; 6 — регистратор рентгеновского изображения

Рентгеновское излучение широко применяется во всех отраслях промышленности, связанных с обработкой металлов давлением, для контроля артиллерийских стволов, пищевых продуктов, пластмасс, для проверки сложных

устройств и систем в электронной технике. Рентгеновское излучение используется и для других задач, например, для исследования полотен живописи с целью установления их подлинности или для обнаружения добавочных слоев краски поверх основного слоя.

5. Дифракция рентгеновских лучей



Макс фон Лауэ (1879–1960). Нобелевская премия по физике 1914 г.

После открытия Рентгена не вызывал сомнений тот факт, что X-лучи (рентгеновские лучи) испускаются при соударении электронов с веществом и было ясно, что они должны иметь электромагнитную природу. Однако в те времена не удалось обнаружить обычных оптических явлений: отражения, преломления, поляризации и дифракции, поэтому физики вплоть до 1912 г. удовлетворялись гипотезой о том, что электромагнитное излучение, возникающее при столкновении электронов с веществом,

не имеет определенной длины волны, то есть не является периодическим. В то же время постепенно выкристаллизовывалась и другая гипотеза: все особенности поведения рентгеновских лучей связаны с малой длиной волны. Те из физиков, кто придерживался этой точки зрения, пытались обнаружить не отражение, а дифракцию рентгеновских лучей, изготавливая чрезвычайно тонкие щели. Однако их усилия в те времена не увенчались успехом.

Немецкий физик Макс фон Лауэ высказал блестящее предположение о том, что коротковолновый характер рентгеновского излучения можно было бы доказать, используя в качестве дифракционной решетки регулярно расположенные атомы в кристалле. Дифракционная решетка состоит из серии штрихов, проведенных на одинаковом (малом) рас-

стоянии друг от друга на поверхности стеклянной или металлической пластинки.

При рассеянии света на таких пластинках возникает сложный узор из светлых и темных пятен, вид которого зависит от длины волны падающего на решетку света. Но оптические дифракционные решетки были слишком грубы для того, чтобы на них могла происходить дифракция излучения со столь короткими длинами волн, как те, которые ожидалось в случае рентгеновского излучения. В 1912 г. эксперимент, предложенный фон Лауэ, был поставлен Вальтером Фридрихом и Паулем Книппингом.

Если на кристалл падает пучок рентгеновского излучения, то электронные оболочки элементов решетки кристалла попадают в резонанс с излучением и кристалл испускает по всем направлениям вторичные волны, то есть первичная волна рассеивается на элементах решетки. При этом возникают интерференционные максимумы и минимумы. Разработанная Лауэ теория дифракции рентгеновских лучей на кристаллах позволила связать длину волны λ излучения, параметры элементарной ячейки кристалла a, b, c , углы падающего $(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$ и дифракционного (α, β, γ) лучей соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= h\lambda, \\ b(\cos \beta - \cos \beta_0) &= k\lambda, \\ c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) &= l\lambda, \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

где h, k, l — целые числа (миллеровские индексы). Для возникновения дифракционного луча необходимо выполнение приведённых условий Лауэ [уравнений (18)], которые требуют, чтобы в параллельных лучах разность хода между

лучами, рассеянными атомами, отвечающими соседним узлам решётки, были равны целому числу длин волн.

Полученный Лауэ результат сразу доказал, что рентгеновские лучи представляют собой электромагнитные волны с малой длиной волны и что кристаллы имеют периодическую структуру и являются дифракционными решетками для рентгеновских лучей. В 1914 г. за открытие дифракции рентгеновских лучей М. Лауэ была присуждена Нобелевская премия по физике.

5.1. Уравнение Вульфа–Брэгга

В 1913 г. англичанин У. Л. Брэгг и, независимо от него, русский физик Г. В. Вульф, предложили более наглядную трактовку дифракции рентгеновских лучей в кристалле.



Уильям Генри Брэгг (1862–1942), Уильям Лоуренс Брэгг (1890–1971). Георгий (Юрий) Викторович Вульф (1863–1925). Нобелевская премия по физике присуждена Брэггам в 1915 г.

Они исходили из предположения о том, что дифракцию рентгеновских лучей можно рассматривать как результат их отражения от системы параллельных кристаллографи-

ческих плоскостей (т. е. плоскостей, в узлах которых лежат узлы кристаллической решетки). Это отражение, в отличие от обычного, осуществляется лишь при таких условиях падения лучей на кристалл, которые соответствуют интерференционным *максимумам* для лучей, отраженных от разных плоскостей. В том же году У. Г. и У. Л. Брэгги впервые исследовали атомные структуры простейших кристаллов с помощью рентгеновских дифракционных методов.

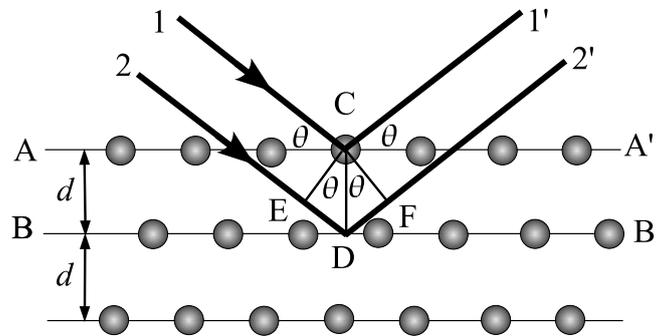


Рис. 10. Схема дифракции рентгеновского излучения на кристалле

На рис. 10 показаны соседние кристаллографические плоскости. Абсолютный показатель преломления всех сред для рентгеновских лучей близок к единице. Поэтому оптическая разность хода Δ между двумя лучами 1' и 2', отражающимися от плоскостей AA' и BB',

$$\Delta = DE + DF = 2d \sin \theta, \quad (19)$$

где d — межплоскостное расстояние, а θ — угол между падающими и отраженными лучами и плоскостью AA' (угол

скольжения). Если длина волны рентгеновского излучения равна λ , то интерференционные максимумы в отраженных лучах должны удовлетворять условию Вульфа–Брэгга

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (20)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ — порядок дифракции. Формула Вульфа–Брэгга (20), как показали эксперименты, выполняется с очень большой точностью (хотя она и выведена при заведомо неверной предпосылке об отражении рентгеновских лучей от фиктивных атомных плоскостей). Лишь при очень точных измерениях наблюдается отступление от этой формулы, что связано с преломлением рентгеновских лучей в кристалле. Из формулы Вульфа–Брэгга следует, что измеряя экспериментально углы θ дифракционных максимумов, можно:

- 1) определять длину волн, отвечающих этим максимумам, при условии, что известно межплоскостное расстояние d ;
- 2) определять межплоскостные расстояния d , если известны длины волн λ , отвечающие дифракционным максимумам.

Эти два варианта использования явления дифракции рентгеновских лучей являются основами широко используемых методов анализа вещества. В том случае, если дифракция осуществляется на монокристалле (например, на кварце) с известным межплоскостным расстоянием d , то определяя длины волн, можно устанавливать вид химических элементов, испускающих рентгеновские лучи. Это случай рентгеновского спектрального анализа (см. раздел 7) и рентгеновской спектроскопии (см. раздел 8). Для известных

длин волн, т. е. когда используется стандартная рентгеновская трубка, формула Вульфа–Брэгга позволяет устанавливать межплоскостные расстояния в материалах, на которых дифрагируют рентгеновские лучи. Это основа рентгеноструктурного (установление структуры кристаллов) и рентгенофазового (установление фазового состава материалов) анализов.

Первые измерения длин волн рентгеновских лучей были произведены, исходя из значений межплоскостных расстояний, рассчитанных косвенным образом (на основе данных кристалл-гонометрических исследований внешней формы) для каменной соли (NaCl) и кальцита (CaCO_3). За единицу измерения длины волны была принята величина, равная 10^{-10} м — ангстрем (\AA). Абсолютные измерения λ были выполнены только в 1925 г. Комптоном, который сконструировал дифракционную отражательную решетку для рентгеновских лучей. Найденные им значения длин волн оказались на 0,205 % выше, чем рассчитанные ранее по косвенным данным. Тогда все полученные до того времени результаты стали записывать не в ангстремах, а в кХ, вводя кХ (кристаллографический ангстрем), так что $1 \text{\AA} = (1,00205 \pm 5 \cdot 10^{-6}) \text{ кХ}$.

5.2. Дифракция мягкого рентгеновского излучения

Для мягких и ультрамягких рентгеновских лучей ($\lambda > 10 \text{\AA}$) для разложения излучения в спектр применяют дифракционную решетку. Решетка устанавливается под скользящим углом к падающему лучу, поскольку рентгеновское излучение отражается только в результате полного внешнего отражения, которое наступает при малых сколь-

зующих углах падения из-за того, что показатель преломления вещества для рентгеновских лучей несколько меньше единицы.

Условие дифракции можно описать уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} \cos \psi - \cos \varphi &= m p \lambda, \\ n \cos \varepsilon - \cos \varphi &= m p \lambda, \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

где φ , ψ и ε — соответственно углы падения, дифракции и преломления, m — порядок дифракции, p — количество штрихов на единицу длины, λ — длина волны, n — показатель преломления.

6. Основные методы рентгеноструктурного анализа

Уравнение Вульфа–Брэгга показывает, что при съемке неподвижного монокристалла с использованием параллельного пучка монохроматического излучения, условия получения хотя бы одного дифракционного максимума могут не выполняться (не соблюдается уравнение $2d \sin \theta = n\lambda$). Поэтому целью методов рентгеноструктурного анализа является получение дифракционной картины путем изменения ориентировки кристалла или падающего пучка или с помощью сплошного спектра.

Способы получения дифракционной картины можно условно разделить на 4 основных метода рентгеноструктурного анализа:

1. Съемка неподвижного монокристалла в полихроматическом (сплошном) спектре (метод Лауэ).

2. Съёмка вращающегося (качающегося) монокристалла в параллельном пучке монохроматического (характеристического) излучения (метод вращения).
3. Съёмка неподвижного монокристалла в широко расходящемся пучке монохроматического (характеристического) излучения (метод Косселя).
4. Съёмка поликристаллического вещества (например, порошка) в параллельном пучке монохроматического (характеристического) излучения (метод Дебая–Шеррера).

Кроме метода получения дифракционные картины различаются и по способу регистрации. Различают *фотографические* методы регистрации (дифракционная картина регистрируется на фотопленку, чувствительную к рентгеновским лучам) и *дифрактометрические* (дифракционная картина регистрируется с помощью счетчиков квантов рентгеновского излучения, а съёмку проводят с помощью специальных приборов — дифрактометров).

6.1. Метод Лауэ

В методе Лауэ узкий (немонохроматический) пучок рентгеновских лучей направляется на неподвижно закрепленный монокристаллический образец. Этот пучок содержит рентгеновские лучи с набором длин волн в широком интервале значений. В кристалле происходит «отбор», и дифрагирует только излучение с дискретным набором длин волн λ , таких, что для этих длин волн межплоскостные расстояния d и углы падения θ удовлетворяют уравнению Вульфа–Брэгга.

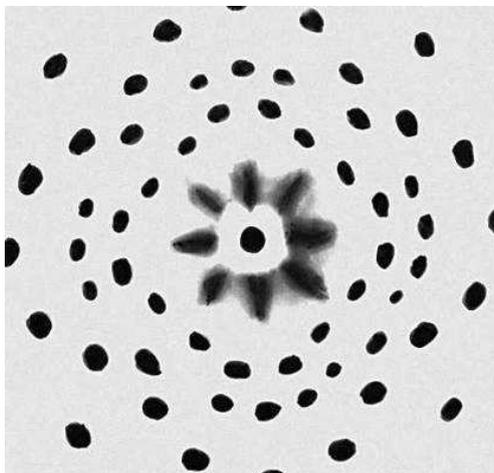


Рис. 11. Лауэграмма монокристалла NaCl. Каждое пятно представляет собой след рентгеновского дифракционного отражения. Диффузные радиальные пятна в центре вызваны рассеянием рентгеновских лучей на тепловых колебаниях кристаллической решётки

Дифракционная картина состоит из серии пятен (рефлексов). Метод используется для определения ориентировки кристалла, т. е. установления взаимного расположения интересующих кристаллографических направлений относительно внешних осей, одна из которых (z) параллельна направлению первичного пучка, а две другие (x и y) расположены в плоскости фотопленки. Кроме того, метод позволяет изучать качество (дефектность) монокристаллов а также является необходимым для определения сингонии кристалла и его симметрии.

6.2. Метод Дебая–Шеррера

Металлы, сплавы, кристаллические порошки состоят из множества мелких монокристаллов данного вещества. В методе порошка (Дебая–Шеррера) пучок монохроматического излучения падает на образец.

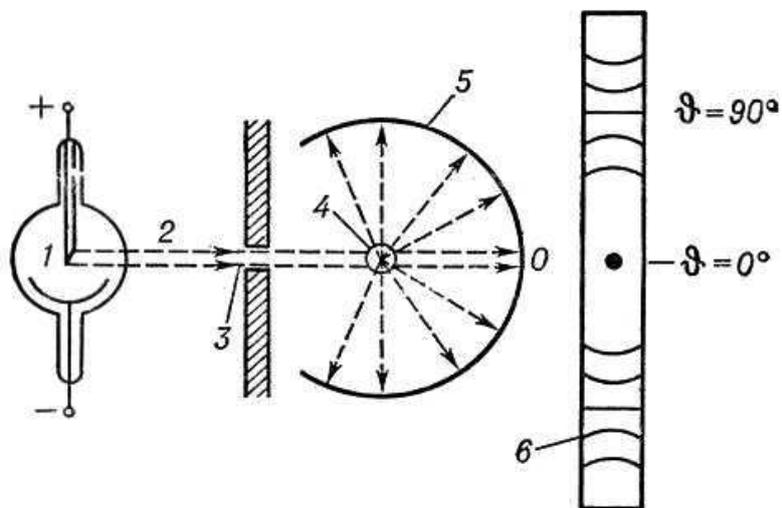


Рис. 12. Схема съемки рентгенограммы по методу Дебая–Шеррера: 1 — рентгеновская трубка; 2 — пучок монохроматического рентгеновского излучения; 3 — диафрагма (щель); 4 — кристалл; 5 — фотоплёнка; 6 — рентгенограмма; O — след, оставляемый лучами, проходящими кристалл насквозь.

Камера Дебая имеет вид цилиндра, по которому располагается рентгеновская пленка, а в центре располагается образец. Образцы для съемки в этой камере имеют форму цилиндра диаметром 0,1 – 1,0 мм и длиной 5 – 15 мм.

Образцы могут быть получены из проволочек или готовиться из порошка, просеянного через сито, путем набивки его в тонкостенные капилляры из целлюлоида, кварца, бериллиевого стекла. Но чаще образцы в виде столбика изготавливают нанесением на тонкую стеклянную нить цапон-лака или вазелина, а затем порошка исследуемого материала. В таком образце присутствуют почти все ориентации кристаллитов. Схема съемки рентгенограммы по методу Дебая–Шеррера показана на рис. 12.

Удобство этого метода состоит в том, что нет необходимости использовать монокристаллические образцы. Падающие лучи отражаются от тех кристаллитов, которые по отношению к направлению падающего пучка оказываются ориентированными так, что соответствующий угол удовлетворяет условию (20).

Темные полосы соответствуют максимумам дифрагированного излучения. Рентгенограмма (дебаеграмма) поликристаллов представляет собой несколько концентрических колец, в каждое из которых сливаются отражения от определённой системы плоскостей различно ориентированных монокристаллов. Дебаеграммы различных веществ имеют индивидуальный характер и широко используются для идентификации соединений (в том числе и в смесях).



Рис. 13. Дебаеграмма материала со структурой перовскита

Рентгенодифракционный анализ поликристаллов позволяет определять фазовый состав образцов, устанавливая

размеры и преимущественную ориентацию (текстурирование) зёрен в веществе, осуществлять контроль за напряжениями в образце и решать другие технические задачи. Характерная дебаеграмма материала со структурой перовскита приведена на рис. 13.

6.3. Рентгеновская дифрактометрия

В настоящее время в практике рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа нашли широкое применение рентгеновские дифрактометры — приборы для регистрации рентгеновской картины с помощью счетчиков. Счетчик регистрирует в каждый момент времени интенсивность дифракции в узком угловом диапазоне. Таким образом, вся дифракционная картина регистрируется последовательно, а не одновременно, как в фотометод (например, в методе Дебая–Шеррера). Поэтому интенсивность первичного пучка должна быть большой и стабильной во времени.

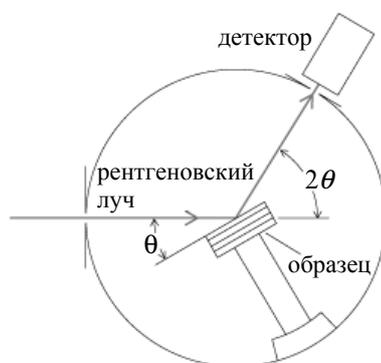


Рис. 14. Схема измерения дифракции на рентгеновском дифрактометре

Современный дифрактометр является сложной установкой, в которой осуществляется фокусировка лучей, отраженных от образца, и измеряется интенсивность дифракционных максимумов с помощью счетчиков. Полученная дифракционная картина выдается на компьютер и подвергается необходимой обработке. На рис. 14 приведена схема рентгеновского дифрактометра.

Для выполнения условий фокусировки излучения образец и детектор вращаются совместно с помощью специальной кинематической схемы с соотношением скоростей 1 : 2. Это означает, что угол между плоскостью образца и направлением первичного пучка излучения (а также — направлением отраженного) составляет θ , а угол между направлением первичного пучка и дифрагированного, задаваемого положением счетчика равен 2θ .

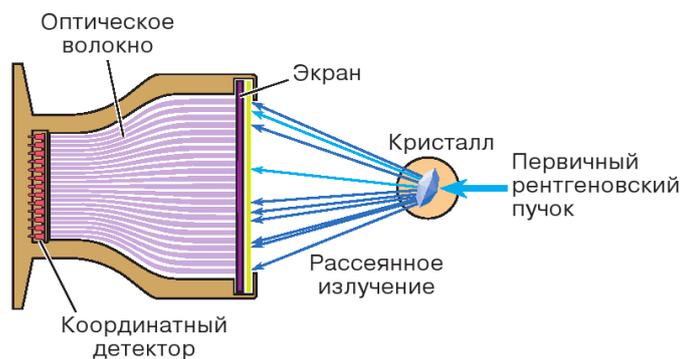


Рис. 15. Схема измерений с помощью дифрактометра с координатным детектором

Недостатком дифрактометрии по сравнению с фотометодом до недавнего времени считалась невозможность по-

лучения пространственного распределения интенсивности, как, например, в случае лауэграммы или дебаевского кольца. Однако новые четырехкружечные дифрактометры (четыре изменяющихся угла) позволяют последовательно измерить интенсивности всех возможных отражений.

Другой тип дифрактометра использует координатные детекторы разных типов, дающие двухмерную дифракционную картину (см. рис. 15). Это существенно уменьшает время эксперимента, позволяя исследовать нестойкие к излучению кристаллы, а также процессы в них. Применяя импульсные источники излучения, можно в принципе изучать изменение структуры в ходе фазового перехода или химической реакции.

7. Рентгеноспектральный элементный анализ

В связи с тем, что характеристические лучи K -, L - и отчасти M -серий возникают при переходах электронов на внутренние уровни атома, на которых энергия электронов практически не зависит от степени ионизации атомов, длины волн характеристического излучения практически одинаковы, независимо от того, какие соединения данный атом образует. Меняется лишь форма спектральной линии — тонкая структура спектра. Поэтому, если разложить в спектр характеристическое рентгеновское излучение, образующееся при возбуждении мишени, состоящей из атомов разного сорта, то по наличию спектральных линий тех или иных элементов можно определить качественный, а по их интенсивности — количественный элементный состав мишени. Для разложения рентгеновского излучения в спектр используется принцип дифракции рентгеновского излучения от кристаллов (см. раздел 5).

7.1. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ

Суть метода состоит в облучении исследуемого объекта рентгеновским излучением и регистрации возникшего флуоресцентного излучения от исследуемого элемента. Интенсивности линий отдельных элементов, находящихся в изучаемом образце, должны быть пропорциональны концентрациям соответствующих элементов:

$$I_A \sim C_A, \quad (22)$$

где I_A — интенсивность некоторой линии элемента А, а C_A — концентрация этого элемента в образце. При проведении количественного анализа обычно измеряется интенсивность линии в исследуемом образце I_x и интенсивность той же линии I_0 в эталонном образце. Концентрация в изучаемом образце определяется соотношением

$$C_x = C_0 \frac{I_x}{I_0}, \quad (23)$$

где C_0 — концентрация искомого элемента в эталоне.

Однако эта простая формула приводит к ошибкам. Например, для двухкомпонентного (бинарного) сплава интенсивность рентгеновского излучения должна линейно зависеть от концентрации. На самом деле имеют место эффекты нелинейности (см. рис. 16). Для их учета необходим учет поглощения как первичного, так и вторичного излучений в образце, а также возможности дополнительного возбуждения аналитической линии флуоресцентным излучением других атомов, входящих в состав образцов.

Если состав образца не известен, то предварительно проводят качественный элементный анализ: записывают обзорный спектр образца. Затем оценивают количество элементов в образце, используя в качестве эталонов чистые стандарты со 100 % содержанием:

$$C_i = C_{et} \frac{I_i}{I_{et}}. \quad (24)$$

На основе общей теории анализа разработано несколько частных методов. При отсутствии в пробе мешающих элементов можно применять простейший из них — метод *внешнего стандарта*: измерив интенсивность аналитической линии пробы, по аналитическому графику образца

известного состава (стандарта) находят концентрацию исследуемого элемента. Для многокомпонентных проб иногда применяют метод *внутреннего стандарта*, в котором ординатой аналитического графика служит отношение интенсивностей линий определяемого элемента и внутреннего стандарта — добавленного в пробу в известном количестве элемента, соседнего (в периодической системе элементов) с определяемым. Во многих случаях успешно применяют метод добавок в пробу в известном количестве определяемого элемента или наполнителя. По изменению интенсивности аналитической линии можно найти первоначальную концентрацию определяемого элемента.

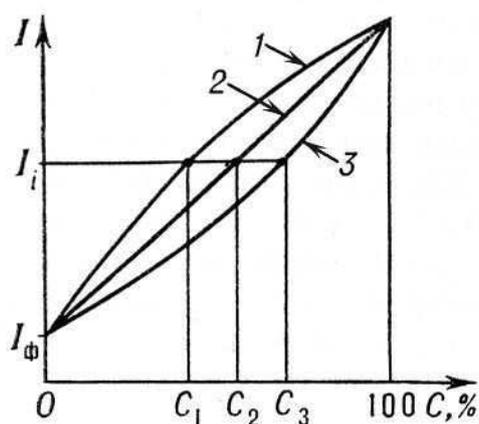


Рис. 16. Графики зависимости интенсивности I_i аналитической линии i от концентрации определяемого элемента (аналитические графики) для случаев, когда поглощение наполнителя меньше (1), равно (2) или больше (3) поглощения определяемого элемента, I_ϕ — интенсивность фона

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ валового состава нашёл применение на обогатительных фабриках цветной металлургии — для контрольных целей и для экспрессного анализа; на металлургических заводах — для определения потерь металла в шлаках, маркировки сплавов сложного состава, контроля состава латуней в процессе плавки и т. д.; на цементных заводах — для контроля состава цементно-сырьевых смесей.

7.2. Рентгеноспектральный микронзондовый анализ

В методе рентгеноспектрального микронзондового анализа на исследуемый материал падает узкий пучок электронов $\sim 1\text{--}3\text{ мкм}^2$, что позволяет изучать элементный состав вещества в микроскопической шкале. В качестве зондирующего пучка используются электроны с энергией 10–30 кэВ. При такой энергии электроны проникают в твердое тело на глубину около 1 мкм и могут отклоняться от первоначального направления также на $\sim 1\text{ мкм}$. Этим определяется наименьший анализируемый объем ($\sim 1\text{ мкм}^3$).

Рентгеновский микроанализатор (см. рис. 17) состоит из электронно-оптической системы для получения узкого пучка электронов (электронная пушка и две электромагнитные линзы); одного или более рентгеновских спектрометров для анализа излучения; светового микроскопа для выбора участка образца (на рисунке не показан).

К V-образной вольфрамовой нити, входящей в состав электронной пушки, прикладывается отрицательный потенциал 10–30 кВ. Нить нагревается до температуры 2700 К. Эффективный диаметр источника электронов обычно составляет $\sim 100\text{ мкм}$. Электронная оптика формирует умень-

шенное изображение источника на поверхности образца. Для микроанализатора типичны токи 1–100 нА при диаметре зонда 0,2–1 мкм.

К источнику ускоряющего напряжения 10 – 50 кВ

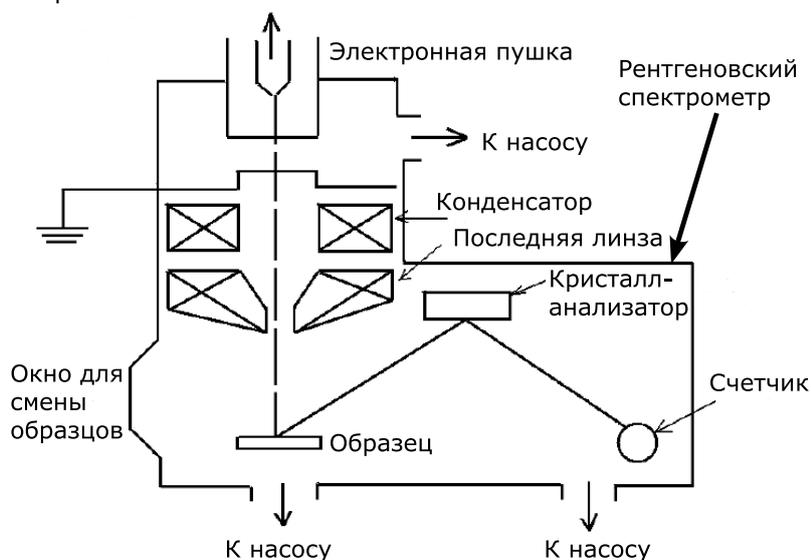


Рис. 17. Схема рентгеновского микроанализатора

Для анализа рентгеновского излучения применяется «брегговский спектрометр» с кристаллом. Кристалл используется в качестве монохроматома, выделяющего одну длину волны в спектре. Длина волны является функцией угла падения лучей. Из геометрических условий фокусировки следует, что детектор излучения, в качестве которого используется пропорциональный счетчик, должен находиться на таком же расстоянии, что и кристалл от образца. При измерении угла падения кристалл и счетчик должны

иметь возможность перемещения. Конструкция столика, как правило, такова, что позволяет монтировать несколько образцов и менять анализируемый образец путем поворота столика.

Образцы для исследования требуют специальной подготовки путем полировки и предварительной очистки. На неполированных образцах точность анализа снижается. Поверхность образцов должна иметь электрический контакт с корпусом прибора для обеспечения стекания заряда, приносимого электронами.

Если образец и зонд неподвижны, а сканирует спектрометр, можно измерить весь спектр излучения образца и сделать полный анализ его состава в данной точке. Если зонд и спектрометр неподвижны, а образец сканирует, можно получить запись распределения вдоль линии сканирования того элемента, на который настроен спектрометр. Если спектрометр и образец неподвижны, а зонд (с помощью двух пар отклоняющих пластин и поданных на них переменных электрических потенциалов) сканирует по поверхности образца размером $\sim 0,1-0,4 \text{ мм}^2$ синхронно со строчной развёрткой телевизионного устройства, на вход которого подан выходной потенциал детектора спектрометра, то на экране кинескопа будет получено сильно увеличенное изображение сканируемой поверхности в лучах того элемента, на который настроен спектрометр. Таким образом можно получить распределение данного элемента по исследуемому участку поверхности образца. В современных микроанализаторах часто используют два рентгеновских спектрометра: один — с кристаллом-анализатором, другой — с дифракционной решёткой. Это позволяет выполнить локальный анализ всех элементов, начиная с Li.

Для определения концентрации элемента i в образце ис-

пользуют чистые эталоны:

$$C_i = \frac{I_i}{I_i^{\text{et}}} = k_i, \quad (25)$$

где I_i^{et} — интенсивность, связанная с эталоном, I_i — интенсивность, связанная с исследуемым образцом. Простая формула приводит к ошибкам. Например, для бинарного сплава интенсивность рентгеновского излучения должна линейно зависеть от концентрации. На самом деле имеют место эффекты нелинейности. Для точного определения концентрации C_i необходимо учесть: различия в рассеянии и торможении электронов в образце и эталоне — эффект атомного номера (фактор K_Z); поглощение рентгеновского излучения в образце — фактор K_A ; эффекты флуоресценции из-за характеристического и непрерывного рентгеновского спектра — фактор K_F . Тогда

$$C_i = (K_Z K_A K_F)_i k_i. \quad (26)$$

Это, так называемый, *метод трех поправок* в рентгеновском микроанализе.

Микроанализ применяют при исследовании взаимной диффузии двух- и трёхкомпонентных систем; процессов кристаллизации (по дендритной ликвации, сегрегации примесных атомов на дислокациях основного компонента, концентрации некоторых фаз на границе зёрен); локальных флуктуаций состава плохо гомогенизированных сплавов и пр.

8. Рентгеновская спектроскопия

Если в методе рентгеноспектрального анализа основное внимание уделяют анализу интенсивностей рентгеновских эмиссионных линий, то в рентгеновской спектроскопии предмет исследования — тонкая структура линий. Рентгеновская спектроскопия анализирует рентгеновские спектры испускания (рентгеновская эмиссионная спектроскопия), поглощения (рентгеновская абсорбционная спектроскопия) и их применение к исследованию электронной энергетической структуры атомов, молекул и твёрдых тел. К рентгеновской спектроскопии относят также рентгено-электронную спектроскопию (см. раздел 2.3), т. е. спектроскопию рентгеновских фото- и оже-электронов, исследование зависимости интенсивности тормозного и характеристического спектров от напряжения на рентгеновской трубке (метод изохромат), спектроскопию потенциалов возбуждения.

В процессе возникновения рентгеновской эмиссионной линии электрон с вышележащего уровня переходит на вакансию во внутреннем, атомоподобном уровне. Если уровень, с которого переходит электрон, валентный, т. е. участвует в химической связи, то форма возникшего рентгеновского излучения [зависимость интенсивности от энергии рентгеновского излучения $I(h\nu)$] будет существенно различаться для различных типов химических соединений. На рисунке 18 приведены рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры углерода графита и алмаза. В соответствии с правилами отбора (см. раздел 2.) рентгеновские эмиссионные спектры $K\alpha$ -серии отображают переходы $2p$ -электронов на вакансии $1s$ -уровня. Различие в типах химической связи (sp^2 -гибридизация для графита и sp^3 — для алмаза) при-

водит к значительным изменениям в форме рентгеновского эмиссионного спектра. Таким образом, использование рентгеновских эмиссионных спектров позволяет в ряде случаев проводить фазовый анализ материалов.

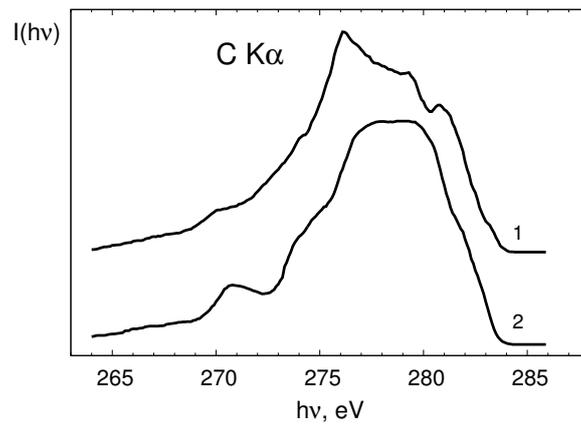


Рис. 18. Рентгеновские эмиссионные C Kα-спектры графита (1) и алмаза (2)

Рентгеновская эмиссионная спектроскопия позволяет дать наиболее полные сведения об энергетическом распределении валентных электронов в твердых телах. Интенсивность рентгеновской эмиссионной линии $I(E)$ определяется парциальной плотностью электронных состояний определенной симметрии $N(E)$:

$$I(E) \sim P(E)N(E). \quad (27)$$

Здесь $P(E)$ — вероятность перехода. Например, исследуя рентгеновские эмиссионные Fe Lα-спектры оксида FeO можно, в соответствии с правилами отбора (см. раздел 2.3.),

получить информацию о распределении $3d$ -состояний железа в валентной полосе, а рентгеновские эмиссионные $O K\alpha$ -спектры будут характеризовать $2p$ -состояния кислорода. Зависимость $P(E)$ носит, как правило, плавный характер и не приводит к исчезновению или появлению новых элементов структуры спектра. Присходит только некоторая нормировка относительных интенсивностей подполос спектра и изменение их ширины.

Таким образом, форма и положение рентгеновских спектров испускания дают сведения об энергетическом распределении плотности состояний валентных электронов, позволяют экспериментально выявить симметрию их волновых функций и их распределение между сильно связанными локализованными электронами атома и коллективизированными электронами твёрдого тела, установить состояние окисления ионов в атомах.

Исследуя зависимость коэффициента поглощения рентгеновского излучения веществом от энергии рентгеновских фотонов $\mu(E)$, получают сведения об энергетическом распределении плотности свободных электронных состояний $N'(E)$:

$$\mu(E) \sim P'(E)N'(E), \quad (28)$$

где $P'(E)$ — вероятность перехода. Отсюда следует, что сопоставляя спектры эмиссии и поглощения и эмиссии одной серии одного элемента, можно, в принципе, оценить величину энергетической щели в полупроводниках и изоляторах (ширину запрещенной зоны). В металлических соединениях спектры эмиссии и поглощения должны перекрываться. Эта процедура выполнима, как правило, для K -спектров эмиссии и поглощения. Для спектров других серий это сравнение некорректно: наличие дырки на внутреннем уровне, возникшей вследствие ухода электрона, меняет

эффективный заряд атома. Спектры поглощения смещаются в сторону меньших энергий фотонов.

Однако для того, чтобы восстановить по рентгеновским спектрам электронную энергетическую структуру соединений, используя спектры разных компонентов, одних рентгеновских эмиссионных или абсорбционных спектров недостаточно. Для выполнения этой процедуры необходима информация об энергиях связи электронов на внутренних уровнях, задействованных в формировании спектров эмиссии или поглощения. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в разделе 9.

Спектральные положения границы спектра поглощения и максимумов его тонкой структуры позволяют найти кратность зарядов ионов в соединениях (её можно определить во многих случаях и по смещениям основных линий спектра испускания). Рентгеновская спектроскопия даёт возможность также установить симметрию ближнего окружения атома, исследовать природу химической связи.

В рентгеновской спектроскопии поглощения измеряется коэффициент поглощения как функция энергии падающего излучения, $\mu(E)$. При поглощении рентгеновского кванта возможны переходы электрона как на дискретные уровни системы, так и в область непрерывного спектра. При переходе электрона на свободные дискретные уровни в спектрах поглощения вещества могут наблюдаться выраженные дискретные уровни (флуктуации коэффициента поглощения). Соответствующая структура спектра получила название — ближняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (в англоязычной литературе — X-ray Absorption Near Edge Fine Structure, или XANES). Эта часть спектра занимает область спектра от края до порядка 30 эВ. Изучение XANES-структуры позволяет определить симметрию и ве-

личину искажения локального окружения атомов, которые возникают, например, при фазовых переходах в кристаллах, установить валентность атомов, распределение на них электронной плотности, структуру электронных зон.

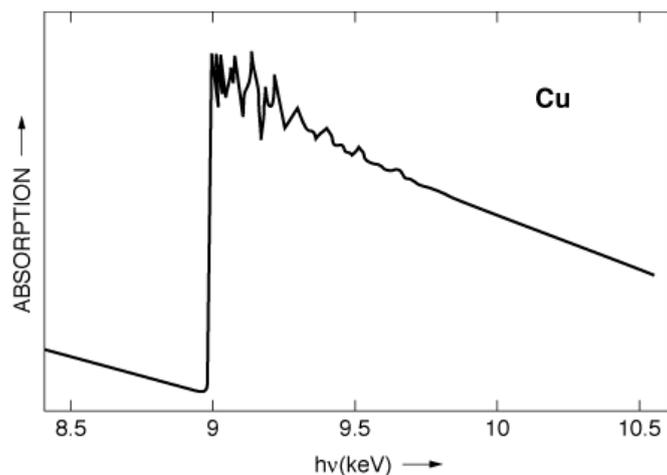


Рис. 19. EXAFS-спектр меди

При переходе электрона в область непрерывного спектра (континуума) наблюдается монотонное уменьшение поглощения по мере увеличения энергии поглощаемого кванта. В спектре поглощения возникают осцилляции. Область спектра, простирающаяся выше края до энергий 1000–1500 эВ. носит название протяженной (дальней) тонкой структуры спектров поглощения (Extended X-ray Absorption Fine Structure — EXAFS). На рисунке 19 показан *K*-спектр поглощения кристаллической меди в EXAFS-области. Изучение протяженной тонкой структуры позволяет с высокой точностью определять расстояния, координаты

национные числа и тип атомов в локальном окружении атомов, на краю поглощения которых проводятся исследования. В случае кристаллических материалов этот метод не очень эффективен, поскольку гораздо проще и точнее для этой цели использовать рентгеновскую дифракцию. Однако EXAFS-метод незаменим при исследовании объектов сложного химического состава, особенно когда концентрация интересующих атомов в образцах мала (примеси в сплавах, катализаторы, анализ загрязнений окружающей среды), разупорядоченных и аморфных материалов.

9. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

При попадании рентгеновского излучения на материал возникает не только вторичное рентгеновское излучение, но вылетают также *фотоэлектроны*. Энергия кванта ($E = h\nu$) в соответствии с законом сохранения энергии тратится на энергию ионизации E_B и сообщение этому электрону кинетической энергии ($E_{kin} = mv^2/2$):

$$h\nu = E_B + E_{kin}. \quad (29)$$

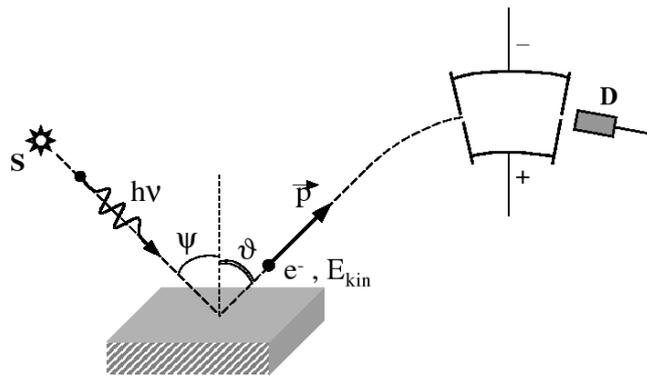


Рис. 20. Схема получения фотоэлектронных спектров. Здесь S — источник рентгеновского излучения, ψ и ϑ — углы между нормалью к поверхности образца и рентгеновским лучом ($h\nu$) и вылетевшим фотоэлектроном e^- с импульсом \vec{p} , D — детектор фотоэлектронов

Схема получения и регистрации фотоэлектронов приведена на рисунке 20. Явление внешнего фотоэффекта было открыто выдающимся немецким физиком Генрихом Герцем

в 1887 году. Теоретическое объяснение явлению фотоэффекта дано А. Эйнштейном в 1905 году.

Из уравнения Эйнштейна (29) видно, что если известны величины $h\nu$ и E_{kin} , то можно определить энергию ионизации E_{ion} или энергию связи E_B соответствующего уровня. Исследуемое вещество облучают монохроматическим рентгеновским излучением. В качестве источника рентгеновских монохроматических квантов может быть использована обычная рентгеновская трубка, анод которой сделан из материала, имеющего достаточно интенсивную и узкую линию рентгеновского излучения. В качестве таких линий выступают обычно $K\alpha$ -линия Mg ($h\nu = 1253,6$ эВ) или $K\alpha$ -линия Al ($h\nu = 1486,6$ эВ). В твердых телах энергия связи электронов E_B измеряется относительно уровня Ферми, а в свободных атомах и молекулах — относительно уровня вакуума.

Для определения E_{kin} используются специально созданные электронные спектрометры (см. рис. 21). Электронный спектрометр, находясь состоит из трех основных частей, в которых соответственно происходят генерация электронов, анализ их энергии и регистрация.

Фотоэлектронный спектрометр должен находиться по высокому вакуумом — не хуже, чем 10^{-6} Па. В спектрометре поток ионизирующего излучения направляется на образец. Электроны могут быть выбиты из любой оболочки молекулы, ионизационный потенциал которой меньше энергии облучения. Выбитые электроны попадают в анализатор энергий электронов спектрометра. В анализаторе электроны описывают различные траектории в зависимости от своих энергий и напряжения, приложенного к электродам анализатора. Наиболее распространен и хорошо известен сферический анализатор. В этом анализаторе к обкладкам

сферического конденсатора прикладывается заданное напряжение. Если менять напряжение на обкладках, то можно проанализировать спектр энергии E_{kin} , которой обладают электроны, падающие на входную щель анализатора. В качестве детектора электронов может быть использован обычный электромметр или пропорциональный счетчик. В серийных промышленных спектрометрах применяются электронные умножители. В этих приборах каждый попавший в них фотоэлектрон выбивает лавину вторичных электронов, которые регистрируются электронной схемой как отдельный импульс. Интенсивность рентгеноэлектронной линии определяется числом импульсов в единицу времени.

Одно из применений метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии — количественный элементный анализ. Карл Зигбан — один из создателей метода — ввел термин ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Русская аббревиатура названия метода ЭСХА (электронная спектроскопия для химического анализа) в настоящее время одновременно с английской ESCA широко используется в отечественной научной литературе.

Концентрации элементов 1 и 2 в материале (c_1, c_2) пропорциональны интенсивностям их фотоэлектронных спектров I_1 и I_2 . Однако при расчете концентраций необходимо принять во внимание сечения фотоионизации изучаемых электронных уровней (σ_1 и σ_2):

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{I_1 \sigma_2}{I_2 \sigma_1}. \quad (30)$$

Сечения фотоионизации электронных зависят от энергии возбуждающего излучения и могут быть взяты из справочников.

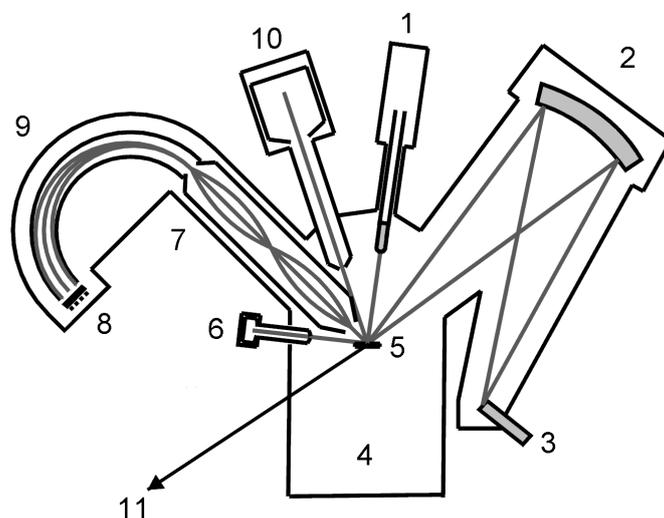


Рис. 21. Схема рентгеновского фотоэлектронного спектрометра. 1 — сменные Al/Mg-аноды; 2 — монохроматор; 3 — Al-анод для монохроматизированного излучения; 4 — вакуумная камера; 5 — образец; 6 — источник электронов; 7 — электронная оптика; 8 — детектор электронов; 9 — полусферический анализатор; 10 — источник ионов; 11 — к камере подготовки образцов

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в настоящее время широко применяют для исследования поверхности твердых тел. В рентгеноэлектронной спектроскопии регистрируются электроны, вышедшие из слоя вещества, в котором они не успевают отдать часть своей кинетической энергии другим электронам и атомам в образце. Толщина этого слоя $\sim 20\text{--}40 \text{ \AA}$, и, следовательно, спектры характеризуют только атомы поверхностного слоя. Вследствие этого рентгеноэлектронные спектры внутренних уровней атомов, входящих в соединение или матери-

ал, позволяют определять элементный состав поверхности, концентрацию элементов на поверхности, химическое состояние атомов на поверхности и приповерхностных слоях. Именно эти аналитические возможности метода позволяют изучать различные процессы, протекающие на поверхности.

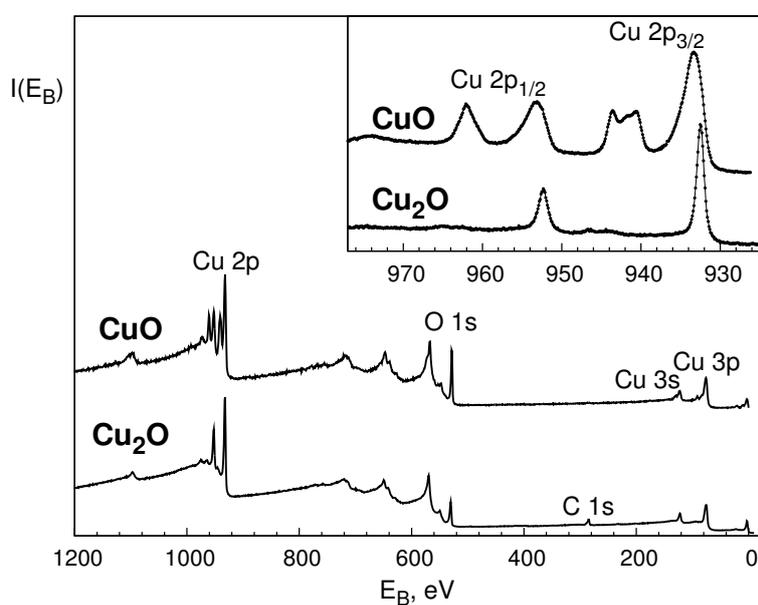


Рис. 22. Рентгеновские фотоэлектронные спектры CuO и Cu₂O. Показаны сигналы от атомных уровней. На вставке показаны в увеличенном масштабе 2p_{3/2}- и 2p_{1/2}-спектры меди

На рисунке 22 приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры CuO и Cu₂O — окиси меди и закиси меди. Спектры приведены в широком энергетическом интервале; показаны сигналы от атомных уровней элементов, ко-

торые могут быть использованы для оценки количественного состава материалов. Несмотря на постоянство энергии основных уровней атома, в различных веществах имеется определенная разница в энергиях связи для данного атома при переходе от одного вещества к другому. Как следует из экспериментальных данных, энергия связи E_B электронов остова несколько меняется при изменении характера химического окружения атома, спектр которого изучается.

Рентгеноэлектронные спектры показывают, что энергия связи внутреннего уровня атома в сильной степени зависит от степени окисления элемента, спектр которого изучается. При одинаковых ближайших соседях сдвиг внутренних уровней исследуемого атома в сторону увеличения E_B тем больше, чем больше степень окисления элемента в соединении. Так, например, показанные на вставке рис. 22 $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ -спектры меди для CuO и Cu_2O отличаются по положению максимумов линий: спектр CuO сдвинут в сторону больших энергий связи. Кроме того, в отличие от спектра Cu_2O , где проявляется лишь спин-дублет $2p_{3/2,1/2}$, в спектре CuO появляются так называемые сателлиты, находящиеся при больших значениях энергий связи, чем основные пики. Их происхождение определяется взаимодействием вакансии на внутреннем уровне, с которого вылетел электрон, и неполностью заполненной $3d$ -оболочкой. Так, например, на $3d$ -оболочке меди в CuO находится 9 электронов (двухвалентный ион меди), а Cu $3d$ -оболочка в Cu_2O (одновалентный ион меди) полностью заполнена (10 электронов). Таким образом, наличие сателлита и его интенсивность может служить характеристикой двухвалентных ионов меди в соединениях.

С помощью фотоэлектронных спектров валентной полосы материалов можно определить плотности электрон-

ных состояний. Но для получения сведений о парциальных плотностях электронных состояний необходимо привлечь рентгеновские эмиссионные спектры элементов, входящих в состав исследуемого материала.

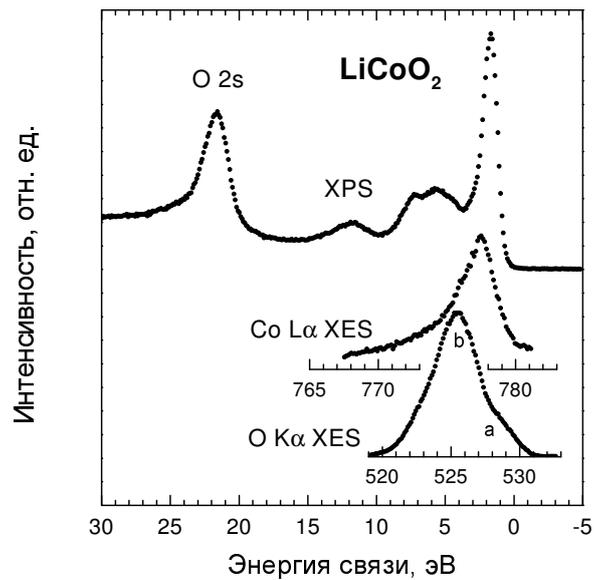


Рис. 23. Рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной полосы (XPS) и рентгеновские эмиссионные (XES) O K α - и Co L α -спектры LiCoO_2 в единой энергетической шкале

Привести рентгеновские спектры в общую энергетическую шкалу — шкалу энергии связи — можно следующим образом: вычесть из энергии связи электронов внутренних уровней (уровней, на которые осуществляется переход электрона) энергию эмиссионной полосы. Энергии связи электронов внутренних уровней находим тоже с помощью фотоэлектронных спектров. Продемонстрируем это на примере

кобальтата лития LiCoO_2 , являющегося основой литиевых аккумуляторов. Распределения $\text{Co } 3d$ - и $\text{O } 2p$ -состояний по $\text{Co } L\alpha$ - и $\text{O } K\alpha$ -спектрам можно найти по формулам

$$\left. \begin{aligned} E(\text{Co } 3d) &= E_B(\text{Co } 2p_{3/2}) - h\nu(\text{Co } L\alpha), \\ E(\text{O } 2p) &= E_B(\text{O } 1s) - h\nu(\text{O } K\alpha). \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

Полученная картина распределения электронных состояний LiCoO_2 показана на рис. 23. Для наглядности сохранены шкалы рентгеновских эмиссионных спектров (энергий фотонов).

10. Источники рентгеновского излучения

Наиболее распространённый источник рентгеновского излучения — рентгеновская трубка. В качестве источников рентгеновского излучения могут служить также некоторые радиоактивные изотопы: одни из них непосредственно испускают рентгеновского излучения, ядерные излучения других (электроны или α -частицы) бомбардируют металлическую мишень, которая испускает рентгеновское излучение. Интенсивность рентгеновского излучения изотопных источников на несколько порядков меньше интенсивности излучения рентгеновской трубки, но габариты, вес и стоимость изотопных источников существенно меньше, чем установки с рентгеновской трубкой.

Источниками мягких рентгеновских лучей с длиной волны порядка десятков и сотен Å могут служить синхротроны и накопители электронов с энергиями в несколько ГэВ. По интенсивности рентгеновское излучение синхротронов превосходит в указанной области спектра излучение рентгеновской трубки на 2–3 порядка. Естественные источники рентгеновского излучения — Солнце и другие космические объекты.

10.1. Рентгеновская трубка

Для генерации рентгеновских лучей требуется: получение свободных электронов (в вакууме), их ускорение, торможение электронов в материальной преграде. Для этой используют вакуумные приборы, называемые *рентгеновскими трубками* (см. рис. 24).

Питание рентгеновских трубок током высокого напря-

жения (от 10 до 10 кВ) производится от рентгеновских аппаратов. Рентгеновские аппараты в качестве основных частей имеют высоковольтный трансформатор и выпрямляющее устройство.

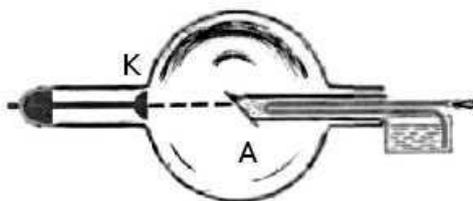


Рис. 24. Рентгеновская трубка: К — катод, А — анод

Источник электронов в рентгеновской трубке — вольфрамовая нить диаметром 0,2–0,3 мм и длиной 8–12 см. Нить катода имеет форму плоской, круговой или цилиндрической спирали. Нить помещается на дне цилиндрического металлического колпачка, назначение которого — фокусировка электронного пучка. Фокусное пятно: действительное — та часть поверхности анода, на которой тормозится основной поток электронов; эффективное — проекция действительного фокусного пятна на плоскость, перпендикулярную направлению выхода излучения из окна трубки. Анод изготавливают из меди для обеспечения отвода тепла. Зеркало анода изготавливают из Cu, Fe, Cr, Co, Mo, Ni, W, Ag и др.

Рентгеновские трубки могут быть отпаянными (с постоянным вакуумом) и разборными. Для целей рентгеноструктурного анализа, медицины и дефектоскопии чаще всего

используют отпаянные рентгеновские трубки (см. рис. 25). Для рентгеновской спектроскопии и спектрального анализа используют, как правило, разборные трубки.



Рис. 25. Рентгеновская трубка БСВ-43 для структурного анализа

Рентгеновская трубка откачивается до высокого вакуума (10^{-4} – 10^{-6} Па). Отпаянная рентгеновская трубка представляет собой стеклянную колбу и имеет два электрода — катод и анод. Анод рентгеновской трубки сильно нагревается под действием бомбардирующих электронов, так как примерно 99 % их энергии переходит в тепло. Это вызывает необходимость интенсивного охлаждения анода. Особенно широко применяется водяное и масляное охлаждение. Мощность рентгеновской трубки, применяемой при рентгеноструктурном анализе 0,1 — 2 кВт.

Для получения большой мощности созданы трубки с вращающимся анодом. При этом под электронный пучок каждый раз попадает новый участок охлаждаемого анода. Вследствие этого мощность рентгеновской трубки можно повысить в несколько десятков раз.

10.2. Источники синхротронного излучения

В последнее время для получения излучения используются ускорители — *синхротроны*, в которых для получения рентгеновского излучения используется изменение направления скорости заряженных частиц (электронов или позитронов). Например, в Новосибирске, в Институте ядерной физики используется ускоритель на встречных электрон-позитронных пучках (ВЭПП-4). Интенсивность синхротронного излучения выше интенсивности излучения от стандартной рентгеновской трубки в сотни раз. Энергия электронов и позитронов составляет несколько ГэВ.

Синхротроны являются источниками мощного электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн. Это обуславливает их широкое применение в различных областях науки: в биологии, медицине, физике твердого тела, в нанотехнологиях и т. д. Синхротронное излучение обусловлено испусканием электромагнитного излучения ускоренно движущимся зарядом. На практике используется циклическое движение релятивистских электронов по окружности в однородном магнитном поле.

Излучение электромагнитных волн ускоренно движущимся зарядом рассматривалось еще Максвеллом и Лоренцом с помощью методов классической электродинамики. В 1889 г. Льенар предложил формулу для мощности излучения

$$W = -\frac{E}{t} = \frac{2e^2c\beta^4}{3R^2} \left(\frac{E}{vc^2} \right)^2, \quad (32)$$

показывающую быстрый рост энергетических потерь в зависимости от энергии частицы. Здесь E — энергия частицы, v — ее скорость, $\beta = v/c$, c — скорость света в вакууме.

e — заряд электрона, R — радиус орбиты, t — время. Первые СИ наблюдалось в 1947 г. Флойдом Хабером в США во время наладки циклического ускорителя, ускоряющего электроны до 100 МэВ. Поскольку излучение впервые наблюдалось в синхротроне, оно называется *синхротронным*.

10.2.1. Циклотрон

Исторически циклотроны предшествовали появлению синхротронов. Первый циклотрон для ускорения тяжелых частиц был создан Лоуренсом в 1930 г. В циклотроне частицы ускоряются электрическим полем высокой частоты при прохождении ускоряющего промежутка и далее двигаются с постоянной частотой

$$\omega_c = \frac{eH}{mc}. \quad (33)$$

Здесь e — заряд электрона, m — масса частицы, c — скорость света в вакууме, H — напряженность магнитного поля. Величина энергии частиц равна произведению числа циклов, из которых состоит процесс ускорения, на величину энергии, приобретенной в отдельном цикле. С помощью циклотрона был получен поток частиц энергии 10–20 МэВ, однако релятивистские эффекты не позволяли продвинуться дальше.

10.2.2. Бетатрон

В бетатроне электроны получают ускорение за счет вихревого электрического поля, получающегося при изменении магнитного поля по определенному закону. Магнитное поле выполняет две функции: а) управляющую, искривляя

траекторию движения электронов в окружность; б) ускоряющую — переменное во времени магнитное поле создает вихревое электрическое поле, ускоряющее электроны. Конечная энергия частицы определяется максимальным значением напряженности магнитного поля. При достижении максимальной энергии электрон либо сбрасывается с равновесной орбиты на внутреннюю мишень, либо выводится из камеры ускорителя. Максимальная энергия электронов составляет ~ 1 ГэВ.

10.2.3. Синхротрон

Синхротрон — сочетание принципов бетатрона и циклотрона. Ускоряющее действие совершается тангенциальным переменным электрическим полем, создаваемым специальным высокочастотным генератором. С помощью этого поля можно не только увеличивать энергию частиц, но и компенсировать потери на излучение. Частица движется в нарастающем по времени магнитном поле вблизи равновесной орбиты, и на частицу в резонансе ее движения действует внешнее высокочастотное поле, за счет которого электрон получает дополнительную энергию. Период обращения частицы в магнитном поле должен совпадать с периодом изменения электрического поля, т. е. с периодом генератора:

$$T = \frac{2\pi mc}{eH} = \frac{2\pi E}{e c H} = T_{\text{gen}}, \quad (34)$$

где E — полная энергия электрона, H — некоторое среднее для данного оборота значение магнитного вектора. Для синхронизации движения нужна разность потенциалов, не зависящая от энергии электрона и определяемая законом изменения магнитного поля.

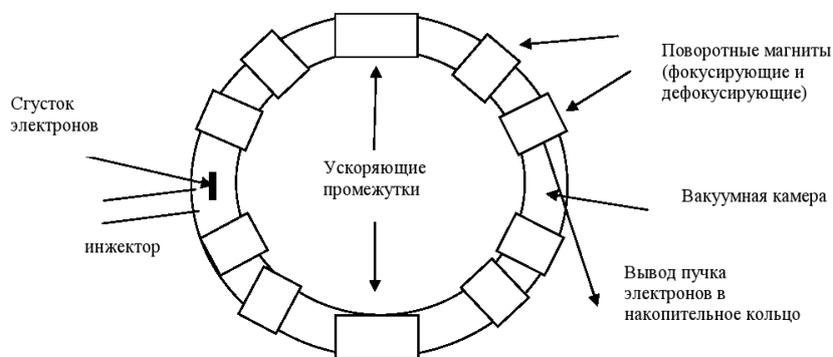


Рис. 26. Принципиальная схема синхротрона

Изменение энергии электрона при однократном проходе промежутка зависит от того, в какой фазе электрон попадает в электрическое поле. Если электрон в этой фазе попал в синхротрон, то он сохраняет это значение и в последующих циклах, т. е. является резонансным. Существует широкая область фаз частиц, вовлекающихся в процесс ускорения. Область энергий до десятков ГэВ. В отличие от бетатрона в синхротроне пучок частиц не заполняет всю орбиту, а представляет собой сгусток, изогнутый вдоль орбиты (bunch). Принципиальная схема синхротрона показана на рис. 26.

10.2.4. Накопительное кольцо

Условно источники синхротронного излучения делятся на три поколения. Первое поколение включает синхротроны и накопительные кольца, созданные для физики высоких энергий и использовавшиеся как источники синхротронного излучения в «паразитном» режиме. Ко второму

поколению относятся накопительные кольца, специально разработанные как источники синхротронного излучения. К третьему поколению относятся современные накопительные кольца с малым размером и малой угловой расходимостью пучка и с большим числом длинных прямолинейных промежутков с встроенными вигглерами и ондуляторами. Например, на накопительном кольце Европейского центра синхротронного излучения имеются 29 прямолинейных промежутков длиной 5 м.

По конструкции накопительное кольцо похоже на синхротрон, однако магнитное поле в нем не меняется, обеспечивая постоянную энергию циркулирующих частиц. Основная цель накопительного кольца — увеличение плотности сгустка, которая определяет светимость. В накопительных кольцах бывают два инжектора: электронов и позитронов для осуществления экспериментов со встречными пучками частиц для физики высоких энергий. В накопительном кольце отсутствуют ускоряющие промежутки, зато в некоторых местах устанавливаются дополнительные устройства — *ондуляторы* (от французского слова *ondulation* — колыбание), *вигглеры* (от английского слова *wiggle* — покачивание), изменяющие некоторые параметры синхротронного излучения.

Отклоняющие магниты являлись традиционным источником, генерирующим синхротронное излучение в установках первого и второго поколения. Излучение направлено по касательной к траектории частицы, отклоняемой магнитным полем, как свет фар автомобиля при его повороте. Испускаемое излучение по форме похоже на веер. В синхротронных источниках третьего поколения основную роль играют встроенные магнитные системы (вигглеры и ондуляторы), устанавливаемые в прямолинейных промежутках

накопительных колец. Каждое такое устройство состоит из последовательности небольших магнитов чередующейся полярности. Результирующее магнитное поле заставляет электроны осциллировать вокруг линейной траектории. Излучение, испускаемое на каждом изгибе траектории, суммируется и, в случае вигглера, его интенсивность пропорционально увеличивается. В ондуляторах отклонения меньше, так что световые конусы, испущенные при каждом изгибе траектории, частично перекрываются, и за счет интерференции излученный спектр модифицируется. При этом яркость излучения в определенных участках спектра увеличивается на несколько порядков по сравнению с излучением из отклоняющих магнитов.

Ондуляторное излучение — электромагнитное излучение заряженных частиц при их движении в системах с периодическим внешним магнитным полем.

Вигглеры по сравнению с ондуляторами характеризуются большей напряженностью магнитного поля. Различие между ондуляторным и синхротронным излучениями в эффективной длине траектории, на которой они формируются. В ондуляторе релятивистская частица излучает со всей траектории одновременно. Ондуляторное излучение (при малом угле изгиба траектории электрона) сверхъяркое и квазинепрерывное. При большом угле отклонения (для вигглера) спектр излучения является непрерывным, яркость повышается, и максимум спектра сдвигается в коротковолновую область.

10.2.5. Свойства синхротронного излучения

Мощность излучения диполя в нерелятивистском случае максимальна в направлении, перпендикулярном на-

правлению ускорения частицы. Для релятивистского случая максимальный угол, под которым может распространяться излучение, $\sin \psi = \sqrt{1 - \beta^2}$ (см. рис. 27). Поскольку этот угол мал, то

$$\psi \approx \frac{1}{\gamma} = \frac{m_0 c^2}{E}. \quad (35)$$

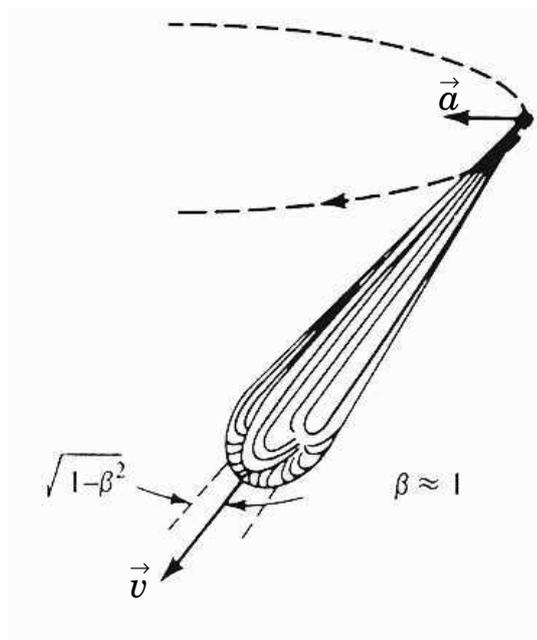


Рис. 27. Угловое распределение интенсивности синхротронного излучения

Для ускорителя ВЭПП-4 (Новосибирск) с энергией 5,5 ГэВ и радиусом 53 м, учитывая $m_0 c^2 = 0,511$ МэВ, по-

лучим $\gamma = 1,2 \cdot 10^4$, т. е. излучение направлено в телесный угол $\psi \sim 2'$. Циклическая частота ускорителя $\omega_0 = c/R = 2\pi c/l = 5,4 \cdot 10^6$ Гц, что соответствует $\lambda = 366$ м. Для наблюдателя импульс СИ — короткая вспышка. В телесный угол попадает излучение с длины $l = rd\psi$. Движущийся диполь излучает набор частот, или гармоник, кратных циклической частоте, причем максимум излучения сдвинут высокими частот (коротких длин волн).

Важным параметром синхротрона является ток пучка i , связанный с числом электронов N и частотой ν_0 соотношением

$$i = eN\nu_0. \quad (36)$$

При токе 40 мА число электронов на орбите в однобанчевом режиме равно $2 \cdot 10^{11}$ частиц, т. е. за период излучается около $2 \cdot 10^{13}$ фотонов (каждый электрон излучает около 100 фотонов), а в единицу времени — $2 \cdot 10^{19}$.

10.2.6. Применение синхротронного излучения

Перечисленные свойства синхротронного излучения делают его полезным для разнообразных исследований в медицине, биологии, физике высоких энергий, физике твердого тела и т. д. На современных синхротронах оборудовано много станций, предназначенных для определенного рода исследований. Каждая станция СИ представляется собой канал СИ с набором оборудования, необходимого для проведения экспериментальных исследований в какой-то определенной области науки. Синхротронное излучение широко применяется не только в физике, но и в биологии, медицине, науке о Земле, экологии, техники и многих других областях. Ниже мы приведем примеры использования СИ.

Рентгеновское излучение широко используется в **молекулярной биологии** для расшифровки биологических структур. Синхротронное излучение дает бесценный инструмент для таких исследований, что связано в первую очередь с очень высокой яркостью источника, позволяющего делать снимки за очень малые времена. Часто биологические кристаллы являются нестабильными, и короткое время съемки является принципиальным. Большое внимание в последнее время уделяется излучению макромолекул протеинов, функциональное назначение которых в живых объектах тесно связано с их структурой. Рентгеновская макромолекулярная кристаллография с использованием СИ является прекрасным инструментом для определения структуры белков на атомарном уровне.

Говоря о биологических исследованиях, надо упомянуть об исследовании структурных изменений в механизме сокращения мышцы, которые много лет проводятся в России. Для этого применялся метод скоростной рентгеновской дифрактомерии и малоуглового рассеяния. Дифракционные картины, полученные за очень малые интервалы времени, позволили создать так называемое «дифракционное кино», в котором фиксировались изменения, происходящие в мышце в результате сокращений. Установка, созданная в Новосибирске, позволяет довести время регистрации рентгенограммы до долей секунды. Было создано дифракционное кино с частотой 64 кадра в секунду. В принципе, импульсный характер СИ позволяет довести время съемки одного кадра до времени длительности импульса — нескольких пикосекунд.

Медицина — другая область, в которой использование СИ позволяет улучшить традиционную рентгеновскую технику. Синхротронные изображения сердца, артерий и дру-

гих органов позволяют существенно снизить дозу радиации, которую получает пациент в обычных рентгеновских исследованиях.

Геофизики обычно могут исследовать процессы, происходящие в **земном ядре**, только с помощью каких-либо явлений, происходящих на поверхности, например, извержений вулканов, сдвигов тектонических плит и т. д. При этом важным является изучение веществ, выброшенных на поверхность Земли, которые образовались в экстремальных условиях, существующих внутри планеты.

Чтобы лучше понять процессы, происходящие на большой глубине, ученые пытаются создать экстремальные условия в лабораторных экспериментах и изучить влияние давления и температуры на структуру материалов. Для этого используется установка высокого давления. Образец объемом 100 мкм^3 помещается между алмазными наковальнями, создающими давление до 100 ГПа (в миллион раз больше атмосферного давления). В то же самое время лазерный луч разогревает образец до нескольких тысяч градусов. Таким образом имитируются условия внутри Земли. Поскольку размер образца очень мал, то исключительно важно иметь большую яркость рентгеновского излучения, с помощью которого происходит исследование. Использование синхротронного рентгеновского излучения для таких экспериментов является принципиальным и позволяет изучать особенности структуры веществ при экстремальных условиях.

Загрязнение окружающей среды, являющееся результатом человеческой деятельности, становится все важнее в последние годы. Синхротронное излучение позволяет изучать состояние почвы и воды, в частности, исследовать их на радиоактивное загрязнение. Не все проблемы

окружающей среды связаны с человеком. Синхротронные исследования направлены также на изучение естественных явлений, таких как вулканы или снежные лавины, с целью получения дополнительных знаний о них для обеспечения безопасности людей. В качестве примера можно привести исследование микроструктуры частичек снега в снежных лавинах, что дало метеорологам лучшее понимание их происхождения.

Огромное количество материалов, таких как металлические сплавы, полупроводники, жидкости, кристаллы, стекла и многие другие, могут быть исследованы с помощью рентгеновского излучения. Важное место занимают исследования биологических объектов и синтетических материалов. То, что синхротрон позволяет настраиваться практически на любые длины волн, дает широкие возможности для исследований в оптическом, ультрафиолетовом и рентгеновском диапазоне длин волн.

В последние годы невероятно возник интерес к **наноструктурам**, на основе которых в будущем будет создано новое поколение компьютеров, а также материалы с очень полезными свойствами. При переходе к наномасштабу многие свойства вещества меняются, например электронные и магнитные свойства наночастиц существенно отличаются от объемных материалов. Синхротронное излучение является удобным инструментом исследования геометрической, электронной и магнитной структуры наноматериалов, таких как многослойные пленки и квантовые точки, которые являются скоплениями нескольких сотен атомов. Одним из возможных применений квантовых точек является возможность создания новых лазеров с длинами волн, которые не могут быть получены из объемных материалов (например, голубого лазера).

Синхротронное излучение широко используется в **технике**. Специальные установки на синхротроне обеспечивают условия для проведения различных технологических операций, включая магнитные поля, температурный режим, давление и другие параметры. В частности, синхротронное излучение используется для нужд микроэлектроники. Одним из применений СИ является **литография**. Метод литографии применяется в производстве современных полупроводниковых приборов, в том числе интегральных микросхем, микропроцессоров и др. и заключается в том, что на подложку со специально подготовленной маски переносится изображение. Раньше с этой целью использовались электронные пучки и лазеры, но они не позволяют получить разрешение лучше, чем 2 мкм. Рентгеновские же трубки, хотя создают нужное разрешение, но имеют малую интенсивность, т. е. время экспозиции составляет несколько часов. Элемент микросхемы представляет собой монокристалл кремния, покрытый слоем металла (золото), а поверх него — фоторезист (светочувствительный слой). Через маску, расположенную на расстоянии 2–5 мкм, образец освещения СИ и после облучения обрабатывается. Время экспонирования на СИ — несколько секунд. Интегральная схема является соединением нескольких десятков таких обработанных слоев. Предпочтительной является низкоэнергетическая рентгеновская область, т. е. накопитель 600–700 МэВ. Использование СИ позволяет улучшить качество микросхем. СИ используется также для **неразрушающего контроля** качества изготавливаемых элементов микроэлектроники.

В настоящее время в мире существуют около 50 синхротронов, которые расположены в 18 странах мира. Существует деление синхротронов по «поколениям», харак-

теризующим мощность и качества синхротронного излучения. Наилучшими являются источники третьего поколения, к которым обычно относят: ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) в Гренобле, Франция; Spring-8 (Япония), APS (Advanced Photon Source) в Аргоннской национальной лаборатории, США; HASYLAB в Германии, г. Гамбург, включающий источники DESY, DORIS-III, PETRA-III. В Англии строится новый мощный источник СИ DAEMON. Российские ученые внесли огромный вклад в работы по теории и конструкции синхротронов. В настоящее время действующими источниками СИ являются ВЭПП-3 и ВЭПП-4 в Новосибирске и Курчатовский источник СИ в Москве, которые могут быть отнесены по своим возможностям ко второму поколению синхротронов.

Заключение

Мы рассмотрели только малую часть свойств и применений рентгеновских лучей. Несмотря на то, что со дня открытия рентгеновских лучей прошло уже более 110 лет, физика рентгеновского излучения является одним из перспективных областей исследования. Колоссальный импульс в развитии возможности рентгеновских исследований дали источники синхротронного излучения. Рентгеновское излучение применяется практически во всех наукоёмких областях техники.

В заключение отметим основные свойства рентгеновского излучения.

- Рентгеновские лучи представляют собой электромагнитное излучение с длиной волны от 10^{-4} до 10^2 Å. Условно рентгеновское излучение можно разделить на коротковолновое (жесткое) и длинноволновое (мягкое)¹.
- Рентгеновское излучение возникает при торможении электронов или других заряженных частиц (например, протонов) в материальной преграде, а также при взаимодействии γ -излучения или более жесткого рентгеновского излучения с веществом.
- Рентгеновские лучи обладают большой проникающей способностью. Проникающая способность излучения

¹Советский физик П. И. Лукирский, профессор Ленинградского государственного университета, ввел термин “ультрамягкое рентгеновское излучение” — излучение с энергией фотонов от десятков до сотен эВ.

растет с увеличением скорости тормозящих электронов. Рентгеновское излучение проходит через непрозрачные для видимого света тела. Чем короче длина волны, тем большей проникающей способностью обладает излучение.

- Рентгеновские лучи невидимы. Распространяются они прямолинейно, преломляются, поляризуются и дифрагируют как видимый свет. Коэффициент преломления мало отличается от единицы: он равен $\eta = 1 - \delta$ (для металлов $\delta \approx 10^{-6}$).
- Рентгеновские лучи производят фотографическое действие, засвечивая фотографические пленки и бумаги. Коротковолновое рентгеновское излучение поглощается меньше в фотографической эмульсии, чем видимое излучение, и поэтому производит меньшее фотографическое действие.
- Рентгеновские лучи ионизируют газы, а также вызывают люминесценцию многих веществ. Они оказывают воздействие на биологические объекты. В большинстве случаев это воздействие является вредным. Однако рентгеновское излучение используется для лечения некоторых злокачественных болезней, например, злокачественных опухолей.
- Рентгеновские лучи можно разложить в спектр с помощью кристаллов.

Рекомендуемая литература

Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. / под ред. Д. Бриггса, М. Сиха. – М.: Мир, 1987. – 600 с.

Блохин, М. А. Физика рентгеновских лучей / М. А. Блохин. – М.: ГИТТЛ, 1957. – 518 с.

Зигбан, К. Электронная спектроскопия / К. Зигбан [и др.] – М.: Мир, 1971. 493 с.

Зимкина, Т. М. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия / Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. – Л.: Изд. ЛГУ, 1971. –132 с.

Курмаев, Э. З. Рентгеновские спектры твердых тел / Э. З. Курмаев [и др.] – М.: Наука, 1988. – 175 с.

Лебедев, А. И. Применение XAFS-спектроскопии в материаловедении / А. И. Лебедев, И. А. Случинская // Применение XAFS-спектроскопии в материаловедении: сб. ст. – ред. В. М. Иевлев. – Воронеж, 2001. – С. 180–246.

Лосев, Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ / Н. Ф. Лосев. – М.: Наука, 1969. – 429 с.

Мазалов, Л. Н. Рентгеновские спектры и химическая связь / Л. Н. Мазалов. – Новосибирск: Наука, 1982. – 111 с.

Майзель, А. Рентгеновские спектры и химическая связь / Л. Майзель [и др.] – Киев: Наукова Думка, 1981. – 420 с.

Немошкаленко, В. В. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов / В. В. Немошкаленко, В. Г. Алешин. – Киев: Наукова Думка, 1972. – 318 с.

Немошкаленко, В. В. Электронная спектроскопия кристаллов / В. В. Немошкаленко, В. Г. Алешин. – Киев: Наукова Думка, 1976. – 280 с.

Нефедов, В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник / В. И. Нефедов. – М.: Химия, 1984. – 256 с.

Рид, С. Электронно-зондовый микроанализ / С. Рид. – М.: Мир, 1979. – 424 с.

Русаков, А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.

Синхротронное излучение. Свойства и применение / под ред. К. Кунца. – М.: Мир, 1981. – 528 с.

Цирельсон, В. Г. Прецизионный рентгеноструктурный анализ кристаллов / В. Г. Цирельсон // Соровский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, N 6. – С. 102–104.

Учебное издание

Вадим Ростиславович Галахов

РЕНТГЕНОВСКИЕ ЛУЧИ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Учебно-методическое пособие
по физике
для студентов ИГиГ

Редактор *Ж. И. Пионтик*
Компьютерная верстка автора

Подписано в печать 30.10.2008 г. Бумага писчая. Формат 60 × 84 1/16.
Гарнитура Times New Roman. Печать на ризографе.
Печ. л. 5,0. Уч.-изд. л. 3,75. Тираж 100. Заказ №

Издательство УГГУ
620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30
Уральский государственный горный университет
Отпечатано с оригинал-макета
в лаборатории множительной техники УГГУ