

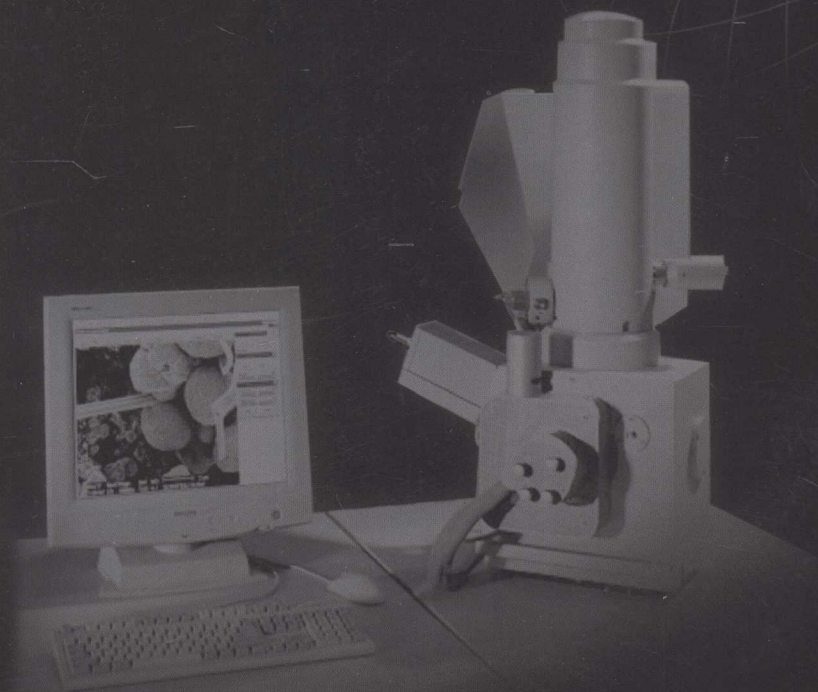


全国高校素质教育教材研究编审委员会审定

现代材料分析测试方法

THE TESTING METHOD FOR MATERIAL ANALYSIS

郭立伟 戴鸿滨 李爱滨 主编



兵器工业出版社

内容简介

全国高校素质教育教材研究编审委员会审定

现代材料分析测试方法

郭立伟 戴鸿滨 李爱滨 主编

兵器工业出版社

(地址:北京·百万庄·西便门大街2号)

内 容 简 介

本书分 X 射线衍射分析、电子显微分析和其他常用的近代物理检测分析（包括离子探针、低能电子衍射、俄歇电子能谱仪、场离子及原子力显微镜、X 射线光电子能谱仪等）三部分内容，系统介绍了现代材料分析测试方法。全书共 15 章，对材料的表面形貌、组织、结构、成分、相转变及其能量变化等进行了各种分析，从而探讨材料的强化机理和失效原因，为发挥材料性能的潜力和开发研制新材料奠定了理论基础。

本书可作为工科院校、本科生、研究生教材，也适合从事检测工作的科技人员和技术工人阅读参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代材料分析测试方法/郭立伟, 戴鸿滨, 李爱滨主编. —北京: 兵器工业出版社, 2008. 3

ISBN 978 - 7 - 80248 - 019 - 3

I. 现… II. ①郭…②戴…③李… III. ①工程材料 - 分析方法②工程材料 - 测试技术 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 016983 号

出版发行: 兵器工业出版社

发行电话: 010 - 68962596, 68962591

邮 编: 100089

社 址: 北京市海淀区车道沟 10 号

经 销: 各地新华书店

印 刷: 北京蓝海印刷有限公司

版 次: 2008 年 3 月第 1 版第 1 次印刷

印 数: 1—1060

责任编辑: 林利红

封面设计: 张骐年

责任校对: 郭 芳

责任印制: 赵春云

开 本: 787 × 1092 1/16

印 张: 15.5

字 数: 390 千字

定 价: 32.80 元

(版权所有 翻印必究 印装有误 负责调换)

前 言

材料是制造物品的原料，是人类生产活动所必需的物质基础。材料的利用状况是人类文明的标志。随着人类文明的发展，科学技术的飞速前进，对材料的需求提出了更高的要求，它不仅要求材料有较好的力学性能，还要求其有特殊的物理性能、化学性能和其他特殊性能，如功能材料、复合材料、纳米材料等。这给材料检测提出了新的任务，它不仅要求精确测定材料的各种性能和组织，以满足不同的需求，还要通过对材料的组织结构和成分的研究，找出材料各种性能产生的机理和材料失效的原因，为研制开发新材料和研究构件失效提供更简捷的手段。

对材料进行检测不仅要懂得检测的原理，更重要的是要掌握其实验技术，这对工科院校的学生尤为重要。因为工科院校培养的人才要面向工矿、科研院所，面向生产第一线，直接操作或指导进行材料检测工作，以便对材料性能进行评定和正确选用。

近代物理检测技术是在 20 世纪诞生，在 20 世纪末已日趋成熟的检测方法。它对材料的性能检测和新材料的研制起到举足轻重的作用。21 世纪是科技突飞猛进的时代，新材料日新月异出现，近代物理检测更需要长足发展，为此我们编写了这本教材。为工科院校的本科生、研究生提供教材，也为从事检测工作的科技人员和技术工人提供参考，以提高他们的动手能力和理论分析能力。

本书主要讲述了三部分内容，即 X 射线衍射分析、电子显微分析和其他常用的近代物理检测分析（包括离子探针、低能电子衍射、俄歇电子能谱仪、场离子及原子力显微镜、X 射线光电子能谱仪等）。对材料的表面形貌、组织、结构、成分、相转变及其能量变化等进行了各种分析，从而探讨材料的强化机理和失效原因，为发挥材料性能的潜力和开发研制新材料奠定了理论基础。

本书是在多年教学实践的基础上，参考兄弟院校有关教学资料而编写的，本书由哈尔滨理工大学郭立伟、戴鸿滨，哈尔滨工业大学李爱滨主编，其中第 8、9、10、11、12 由戴鸿滨编写，第 7 章、第 13 章、第 14 章由李爱滨编写，哈尔滨理工大学的张华军、乔玉晶参加编写第 5 章、第 15 章，其余部分由郭立伟编写并统稿。全书由哈尔滨理工大学刘立君主审。

在本书的编写过程中，也得到了哈尔滨工业大学的耿林、朱兆军，黑龙江科技学院的朱艳，哈尔滨理工大学的俞泽民、郑威等老师的帮助，同时哈尔滨理工大学硕士研究生霍岩对本书也做了大量的整理工作，在此表示谢意。

由于作者水平有限，难免有许多不当之处，敬请读者批评指正。

编 者

2007 年 12 月 20 日

目 录

52	去式与顺时长的保区为版	章 2 第
52	去式与顺时长的保区为版	1.2
60	去式与顺时长的保区为版	2.2
70	去式与顺时长的保区为版	3.2
60	去式与顺时长的保区为版	4.2
87	去式与顺时长的保区为版
第 1 章 X 射线的性质 1			
75	1.1 X 射线的本质	1
58	1.2 X 射线的产生	3
68	1.3 X 射线谱	4
78	1.4 X 射线与物质的相互作用	8
	1.5 X 射线的防护	13
78	习题	14
80	第 2 章 晶体学基础 15		
101	2.1 晶体结构与空间点阵	15
401	2.2 晶向与晶面	17
201	2.3 晶面间距和晶面夹角	19
	2.4 晶带及晶带定理	21
201	2.5 倒易点阵	22
101	习题	25
511	第 3 章 X 射线的衍射方向 26		
111	3.1 劳厄方程	26
	3.2 布拉格方程	29
111	3.3 爱瓦尔德图解和应用举例	35
101	习题	37
151	第 4 章 X 射线衍射强度 38		
251	4.1 一个电子和一个原子对 X 射线的散射	38
	4.2 一个晶胞对 X 射线的散射	41
251	4.3 一个小晶体对 X 射线的衍射及其积分强度	44
150	4.4 粉末多晶体衍射的积分强度	47
151	4.5 多晶衍射的积分强度公式	50
111	习题	51
501

第 5 章 多晶体分析方法	52
5.1 粉末照相法	52
5.2 X 射线衍射仪	60
5.3 其他多晶照相法	67
5.4 点阵参数的精确测量	69
习题	73
第 6 章 物相分析	75
6.1 定性分析	75
6.2 定量分析	82
习题	86
第 7 章 宏观应力测定	87
7.1 宏观残余应力	87
7.2 宏观应力测量的基本原理	89
7.3 宏观应力测试方法	94
7.4 X 射线宏观应力测定中应注意的几个问题	101
习题	104
第 8 章 电子光学基础	105
8.1 电子波与电磁透镜	105
8.2 电磁透镜的像差与分辨本领	109
8.3 电磁透镜的景深和焦长	112
习题	113
第 9 章 透射电子显微镜	114
9.1 透射电子显微镜的构造	114
9.2 主要部件的结构与工作原理	120
9.3 透射电镜倍率标定	123
习题	124
第 10 章 复型技术	125
10.1 概述	125
10.2 质厚衬度原理	126
10.3 一级复型和二级复型	127
10.4 萃取复型与粉末样品	131
习题	132

第 11 章 电子衍射	133
11.1 概述	133
11.2 选区电子衍射	134
11.3 透射电镜中的电子衍射	136
11.4 单晶电子衍射花样	137
11.5 多晶体的电子衍射花样	142
习题	143
第 12 章 金属薄膜的电子显微分析	144
12.1 薄膜试样的制备	144
12.2 衍衬成像原理	147
12.3 电子波在晶体中的衍射与传播	149
12.4 衍射衬度的运动学理论	152
12.5 晶体缺陷分析	159
12.6 运动学理论的局限性	164
习题	165
第 13 章 扫描电子显微镜	166
13.1 电子束与固体样品的相互作用	166
13.2 扫描电镜的成像原理及特点	169
13.3 扫描电子显微镜的构造及性能	171
13.4 扫描电子显微镜的电子图像及衬度	173
13.5 扫描电镜在材料研究中的应用实例	175
习题	178
第 14 章 电子探针	179
14.1 电子探针(EPMA)发展简史	179
14.2 电子探针仪的结构	180
14.3 波谱仪	182
14.4 能谱仪	187
14.5 电子探针分析方法和应用	190
习题	195
第 15 章 其他近代材料测试方法	196
15.1 离子探针	196
15.2 低能电子衍射(LEED)	201
15.3 俄歇电子能谱仪(AES)	207
15.4 场离子显微镜与原子力显微镜	211

15.5 X 射线光电子能谱法	218
部分习题参考答案	221
附录	222
附录一 物理常数	222
附录二 质量吸收系数 μ_m/ρ 及密度 ρ	222
附录三 原子散射因数 f	223
附录四 各种点阵的结构因数 $ F_{hkl} ^2$	224
附录五 粉末法的多重性因数 P_{hkl}	224
附录六 角因数 $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$	225
附录七 某些物质的特征温度 Θ	227
附录八 $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ 的数值	227
附录九 立方系晶面间夹角	229
附录十 常见晶体的标准电子衍射花样	231
参考文献	237

第1章 X射线的性质

X射线的发现是19世纪末20世纪初物理学的三大发现（X射线1896年、放射线1896年、电子1897年）之一，这一发现标志着现代物理学的产生。

19世纪末，阴极射线是物理学研究课题，许多物理实验室都开展了这方面的研究。1894年11月8日，德国物理学家伦琴将阴极射线管放在一个黑纸袋中，关闭了实验室光源，他发现当开启放电线圈电源时，一块涂有氰亚铂酸钡的荧光屏发出荧光。用一本厚书，2~3 cm厚度的木板或几厘米厚的硬橡胶插在放电管和荧光屏之间，仍能看到荧光。他又用水、二硫化碳或其他液体进行实验，实验结果表明它们也是“透明的”，铜、银、金、铂、铝等金属也能让这种射线透过，只要它们不太厚。伦琴意识到这可能是某种特殊的从来没有观察到的射线，它具有特别强的穿透力。他一连许多天将自己关在实验室里，集中全部精力进行彻底研究。6个星期后，伦琴确认这的确是一种新的射线。

1895年12月22日，伦琴和他的夫人拍下了第一张X射线照片。1895年12月28日，伦琴向德国维尔兹堡物理和医学学会递交了第一篇研究通讯《一种新射线——初步研究》。伦琴在他的通讯中把这一新射线称为X射线，因为他当时无法确定这一新射线的本质。从1895~1897年间，他搞清楚了X射线的产生、传播、穿透力等大部分特性。伦琴的这一伟大发现使得他于1901年成为世界上第一位诺贝尔奖获得者。

人类在利用某种自然现象的时候，未必是先了解这个现象的本质。X射线发现仅半年就被医务界用来进行骨折诊断和定位了，随后又用于检查铸件中的缺陷等。这些实践的发展使得人们对X射线性质还不十分了解的时候便创造了X射线透视技术。到1912年时，X射线的诸多性质已经被探明，这一年德国物理学家劳厄发现了X射线通过晶体时产生衍射现象，证明了X射线的波动性和晶体内部结构的周期性，发表了《X射线的干涉现象》一文。从而证明了X射线是光的一种，有其波动性；同时又证实了晶体结构的周期性。于是研究物质微观结构的新方法不断涌现，X射线的发现和应用使人们对晶体的认识从光学显微镜的微米数量级深入到纳米数量级，从而对金属的特性才有了更加接近本质的认识。本章将对X射线的性质和X射线与物质相互作用时的基本特性做原理性的介绍。

1.1 X射线的本质

X射线是一种电磁波，与无线电波、可见光、紫外线、 γ 射线的区别是波长所占据的范围不同。X射线的波长很短，大约为0.001~10nm。在电磁波谱中，它与紫外线及 γ 射线相搭接，如图1-1所示。

X射线作为一种电磁波可以用两种矢量（电场强度矢量 E 和磁场强度矢量 H ）的振动来表示，如图1-2所示。这两个矢量总是以相同的周期，在两个相互垂直的平面内做周期

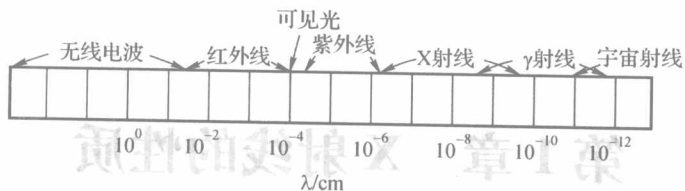


图 1-1 电磁波谱

振动。电磁波的传播方向与矢量 E 和矢量 H 的振动方向垂直，传播速度等于光速。在 X 射线分析实验中，我们记录的是电场强度矢量 E 起作用的物理效应及其量。因此，以后只讨论这一矢量的变化，而不再提及磁场强度矢量 H 。

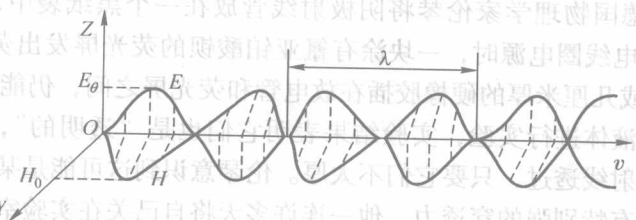


图 1-2 电磁波

与可见光、紫外线以及电子、中子、质子等基本粒子一样，X 射线也同样具有波粒二象性。当 X 射线与 X 射线间相互作用时主要表现为波动的特性，此时 X 射线是以一定的频率和波长在空间传播；而当 X 射线与电子、原子相互作用时则主要表现为粒子的特性，此时 X 射线是由大量的不连续粒子流构成的，这些粒子流称为光子，X 射线以光子的形式辐射和吸收时具有质量、能量和动量。描述 X 射线波动性质的物理量有频率 ν 、波长 λ ，描述其粒子特性物理量有光子能量 ϵ 、动量 P ，它们之间遵循爱因斯坦关系式：

$$\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \tag{1-1}$$

$$P = \frac{h}{\lambda} \tag{1-2}$$

式中 h ——普朗克常数，其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ；

c ——X 射线的速度，其值约为 $2.998 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

X 射线在传播过程中要传递能量，在单位时间内，通过垂直于波动传播方向的单位面积所传递的能量，称为强度，其单位是 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。以波动形式可描述为强度与波的振幅平方成正比；以粒子形式可描述为强度在单位时间内，通过与 X 射线光子运动方向相垂直的单位面积内的光子数目和光子能量的乘积。

根据我国所采用的国际单位制 (SI 单位制)，X 射线的波长单位是纳米 (nm)。 $1 \text{nm} = 10^{-9} \text{m}$ 。在习惯上，波长单位用埃 (\AA)， $1 \text{\AA} = 0.1 \text{nm} = 10^{-10} \text{m}$ 。另外，还有一种波长单位称为晶体单位，用 kX 表示， $1kX = 1.002056 \text{\AA}$ 。

不同波长的 X 射线具有不同的用途。一般称波长短的为硬 X 射线，其中波长介于

0.25~0.05nm 的 X 射线可用于晶体结构分析, 波长介于 0.1~0.005nm 的 X 射线用于金属部件的无损探伤; 而用于医学透视上的 X 射线的波长很长, 故称之为软 X 射线。

1.2 X射线的产生

简单地说, 当高速运动着的电子撞击到金属靶时, 靶面上被电子撞击的部位就产生电磁辐射, 电子由于被急剧地阻止, 其动能发生转移, 一部分变成 X 射线能。因此, 为了获得 X 射线, 必须具备以下条件:

- (1) 用某种方法得到一定量的自由电子;
- (2) 使这些电子在一定方向上做高速运动;
- (3) 在电子运动的轨迹上设置一个能急剧阻止其运动的障碍物。

用来产生 X 射线的装置——X 射线管, 如图 1-3 所示, 它主要由以下几个部分构成:

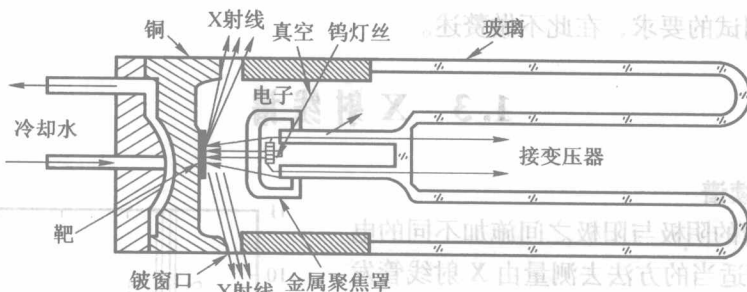


图 1-3 X 射线管剖面示意图

(1) 阴极。也称为灯丝, 是产生电子的装置, 通常是由钨丝绕成螺旋状制成的, 将其通电加热, 它可以发射电子。

(2) 阳极。又称为靶, 用以接受电子的撞击而发射 X 射线, 为使从阴极发射的电子具有较高的运动速度, 阴极和阳极之间通常施加几千到几十千伏特的电位差。由于高速运动的电子撞击阳极表面时, 其动能只有 1% 转化为 X 射线能量, 而其余的 99% 都转化为热能, 所以阳极靶要固定在高导热性的金属 (黄铜或紫铜) 上, 并用冷却水强迫冷却以防止靶的熔化。常用的靶材主要有 Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ag、W 等。

(3) 窗口。窗口是 X 射线射出的通道, 在 X 射线管的管壁的适当部位开两个或四个窗口, 并用对 X 射线吸收少的材料 (如金属铍薄片、含铍玻璃、薄云母片等) 密封。管内为真空, 真空度不低于 1.3×10^{-2} Pa。

(4) 聚焦罩。在阴极的周围, 安装一个和阴极保持相同电位的金属罩子, 称为聚焦罩。它可以排斥电子, 并迫使电子只能通过聚焦罩的开口处飞向阳极靶面, 并使电子只能撞击到阳极上一个很小的区域, 此区域称为焦点, X 射线就从焦点处发射出来。

在进行 X 射线衍射分析时, 为了提高分辨本领, 并缩短曝光时间, 通常希望有较小的焦点和较强的 X 射线强度。焦点的尺寸和形状是 X 射线管的重要特性之一, 焦点的形状取决于灯丝的形状, 用螺旋形灯丝则产生长方形焦点。减小焦点尺寸的最好方法是在与靶面成

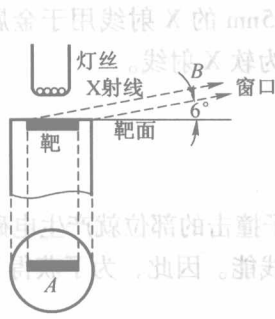


图 1-4 靶的焦点开关及接收方向

一定角度的位置接收 X 射线, 如图 1-4 所示。由于靶面上的焦点尺寸为 $1\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的长方形, 所以它在接收 X 射线方向上的投影大大地缩小了, 在功率不变的情况下, X 射线的强度也相应提高了。考虑到靶面的凹凸不平对发射 X 射线的障碍, 通常在与靶面成 $3^\circ \sim 6^\circ$ 角的方向上接收 X 射线。

对于长方形焦点的 X 射线管, 当窗口开在与焦点短边相对应的位置时, 则接收的 X 射线束的剖面是较小的正方形, 从表面上看, X 射线源呈点状, 这种 X 射线源多用于劳厄法、粉末照相法及其他特殊用途; 当窗口开在与焦点长边相对应的位置时, X 射线束的剖面则是一个极狭窄的长方形或是线状, 称为线状光源, 多用于衍射仪。

根据 X 射线衍射的需要和衍射技术的发展, 还出现了旋转阳极 X 射线管、软 X 射线管、微焦点 X 射线管、脉冲射线管等, 因提高了 X 射线管的功率, 可以满足不同测试的要求, 在此不做赘述。

1.3 X 射线谱

1.3.1 连续谱

当 X 射线管的阴极与阳极之间施加不同的电压时, 如果采用适当的方法去测量由 X 射线管发出的 X 射线束的波长及其强度, 便会得到 X 射线强度与波长的关系曲线, 称之为 X 射线谱。根据高速电子击靶产生 X 射线的机理, 按量子理论的观点, X 射线的产生源于两个物理过程, 即韧致辐射和特征辐射。如图 1-5 所示为钼 (Mo) 阳极 X 射线管在不同管压下发射的 X 射线谱, 由图可见, 整个图谱呈现两种曲线分布特征, 恰好对应这两种 X 射线辐射的物理过程。

阴极电子束发射出的电子数目极大, 1mA 管电流每秒钟射到阳极上的电子数可达 6.24×10^{15} 个。可以想象, 电子到达阳极时的碰撞过程和条件肯定是千变万化的, 如它们撞击阳极时的速度、加速度及发生连续碰撞的次数都是不同的, 因此, 大量电子击靶所辐射出的 X 射线光量子的波长必然是按统计规律连续分布, 覆盖着一个很大的波长范围, 故这种辐射称之为连续辐射, 也称作白色 X 射线。

在图 1-5 中, 那种在不同管压下都存在的、曲线呈丘包状的 X 射线谱, 就是连续谱。当施加

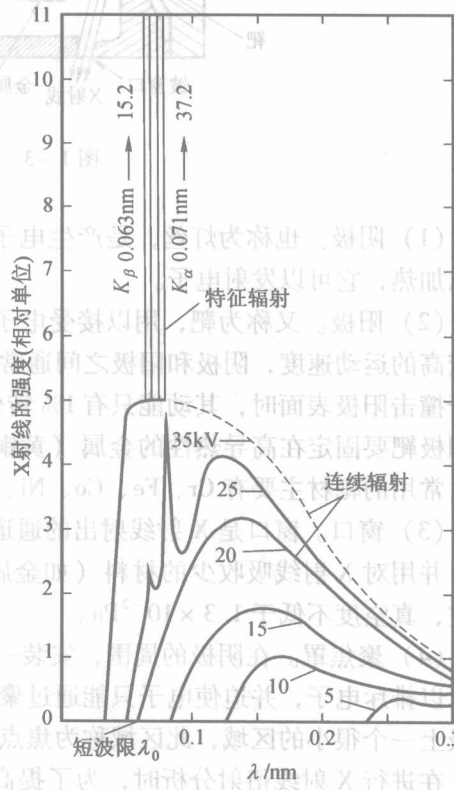


图 1-5 钼(Mo)阳极发出的两种 X 射线谱示意图 (谱线宽度未按比例)

不同的管压时,在每一条连续谱的短波端,都有一个突然截止的极限波长值 λ_0 ,根据量子理论,如果在外加电压 V 作用下,击靶时电子最大动能是 eU ,极限情况是电子在一次碰撞中将全部能量转化为一个光子,这个具有最高能量的光子的波长就称为短波限 λ_0 。则由式(1-1)这个光子满足:

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

式中 e ——电子电荷,等于 $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$;

U ——电子通过两极时的电压降,单位为kV;

h ——普朗克常数,其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$;

c ——X射线的速度,其值约为 $2.998 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$;

λ_0 ——短波限,单位为nm;

ν_{\max} ——频率。

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

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

由式(1-4)表明:连续谱的短波限 λ_0 只与管压有关,当固定管压,而改变管电流或改变阳极靶材的原子序数时,短波限 λ_0 不变,只是各波长的X射线的强度发生变化。这就解释了图1-5所显示的连续谱图形变化规律:随管电压增高,击靶电子的动能、电子与靶材原子碰撞次数和辐射出来的X射线光子的能量都会增加,则连续谱各波长强度都相应增高,最高强度所对应的波长和短波限 λ_0 值,都向短波方向移动。

由于X射线的强度是指在单位时间内垂直于X射线传播方向的单位面积上光子数目的能量总和,即X射线的强度 I 是由光子的能量 $h\nu$ 和光子的数目 n 两个因素所决定,即:

$$I = nh\nu$$

所以,连续X射线谱中的最大值并不在光子能量的最大的 λ_0 处,而是在大约 $1.5\lambda_0$ 处。

连续谱强度分布曲线下所包围的面积,与在一定条件下,单位时间所发射的连续X射线总强度 $I_{\text{总}}$ 成正比。则由实验可得X射线总强度遵循下面的经验公式:

$$I_{\text{总}} = aiZU^{mi} \quad (1-5)$$

式中 a ——常数,约等于 $(1.1 \sim 1.4) \times 10^{-9}$;

mi ——常数,约等于2;

i ——管电流;

Z ——原子序数。

根据式(1-5)可计算出X射线管发射X射线的效率 η :

$$\eta = \frac{\text{连续X射线总强度}}{\text{X射线管功率}} = \frac{aiZU^2}{iU} = aZU \quad (1-6)$$

当用钨阳极($Z=74$),管电压为100kV时, $\eta \approx 1\%$,说明效率是很低的,近99%的电子能量在撞击阳极时因转化成热能而损失了。为提高X射线管发射连续X射线的效率,就

要选用重金属靶 X 射线管并施以高电压。实验时为获得较强的连续辐射，通常选用钨靶 X 射线管，在 60~80kV 高压下工作就是这个原因。

1.3.2 特征 X 射线谱

在图 1-5 所示的实验条件下，当钨阳极 X 射线管电压超过某一临界值时，在连续 X 射线谱的某些特定波长位置上，如 0.063nm 和 0.071nm 处，就会叠加强度很高、非常狭窄而尖锐的谱线。当改变管流、管压时，这些谱线只改变强度，而波长值固定不变。因这些强度峰的波长反映了物质的原子序数特征，所以叫特征 X 射线，由特征 X 射线构成的 X 射线谱叫特征 X 射线谱，而产生特征 X 射线的最低电压就是激发电压。

产生特征 X 射线的机理是：当阴极射来的电子的动能大于某一内层电子与原子核的结合能时，这一内层电子就可能被击出该原子系统而使原子电离，此时原子处于不稳定的高能激发态，一旦发生这种情况，外层电子便争相向内层跃迁以填补被击出电子的空位，因能量降低而辐射出一个 X 射线光子，如图 1-6 所示。辐射出的光子波长 λ (频率 ν)，由电子跃迁所跨越的两个能级的能量差来决定：

$$h\nu_{n_2 \rightarrow n_1} = \varepsilon_{n_2} - \varepsilon_{n_1} \tag{1-7}$$

$$\lambda_{n_2 \rightarrow n_1} = \frac{c}{\nu_{n_2 \rightarrow n_1}} = \frac{hc}{\varepsilon_{n_2} - \varepsilon_{n_1}} \tag{1-8}$$

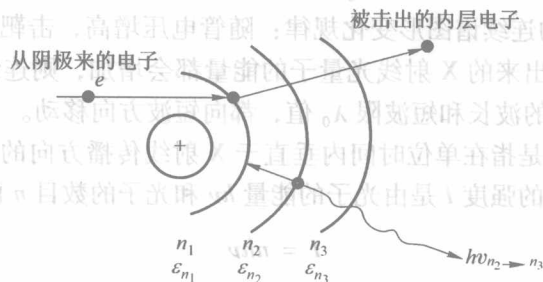


图 1-6 内层电子跃迁辐射 X 射线示意图

对于原子序数 Z 一定的原子，其各能级上的电子的能量只取决于原子对它的束缚力，故具有某一确定值；另外内层电子数目和它们所占据的能级数不多，因此内层电子跃迁所辐射出的 X 射线的波长，便是若干个特定的值。这些波长值能反映出该原子的原子序数特征，而与原子所处的物理、化学状态无关，故而称这种辐射为特征 X 射线辐射，而这些谱线则称为特征 X 射线。

我们定义由不同外层上的电子跃迁至同一内层上来而辐射出的特征谱线属于同一线系，并按电子跃迁所跨越的电子能级数目，将这同一线系的谱线分别标以 α、β、γ 等符号。如图 1-7 所示，比如 K 层电子，由阴极射来的电子的动能大于或至少等于 K 层电子与原子核的结合能 E_K ，或 K 电子逸出原子所做的功 W_K ，即 $eU_K = -E_K = W_K$ ，这个 U_K 就是阴极电子击出靶材原子核内 K 层电子所需的临界激发电压。由于不同内层的电子与核的结合能不同，所以击出同一靶材原子的 K、L、M 等不同内层上的电子，就需要不同的 U_K 、 U_L 、 U_M 等临

界激发电压值。K层电子逸出后，电子由L→K，M→K跃迁，辐射出来的是K系特征谱线中的K_α和K_β线；M→L，N→L电子跃迁辐射出L系的L_α和L_β谱线，以此类推还有M线系等。由于电子能级间的能量差的分布是越靠近原子核相邻能级间能量差越大，所以对某一确定材料的靶材的K、L、M系谱线中，K系谱线的波长最短，能量最高，L系次之，M系再次之。另外，在同一线系的各谱线之间，由式(1-8)和图1-7都表明，如在K系谱线中，一定满足 $\lambda_{K\gamma} < \lambda_{K\beta} < \lambda_{K\alpha}$ 及 $\varepsilon_{K\gamma} > \varepsilon_{K\beta} > \varepsilon_{K\alpha}$ 。此外原子中同一壳层上的电子并不处于同一个能量状态，而分属于若干个亚能级。如L层8个电子分属于3个亚能级，M层的18个电子分属于5个亚能级等。由于同层的亚能级之间存在微小的能量差，因此，电子从同层内的不同亚层向同一内层能级跃迁所辐射的特征谱线波长必然也有着微小的差别。另外，电子在各能级间跃迁时也不是随意的，要符合一定的规律，如图1-7所示，L_I亚能级上的电子就不能跃迁至K层上来，所以K_α线是电子由L_{III}→K和L_{II}→K跃迁时辐射出来的K_{α1}、K_{α2}两根谱线组成的，而且L_{III}上的4个电子跃迁到K层并填满空位的概率比L_{II}上的3个电子跃迁到K层的概率大一倍，所以组成K_α的两根线的强度比为 $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} \approx 2 : 1$ ，这两根谱线的波长相差很小，其 $\Delta\lambda \approx 4 \times 10^{-4} \text{ nm}$ ，所以通常情况下是很难分辨的，此时K_α线的波长取双线的波长的加权平均值： $\lambda_{K\alpha} = \frac{2}{3}\lambda_{K\alpha_1} + \frac{1}{3}\lambda_{K\alpha_2}$ 。同样的道理，由于K-M层上电子能量差大于K-L层上的电子能量差，故电子由M→K层跃迁时所产生的K_β射线的波长较L→K层跃迁产生的K_α射线波长要短。另外，K_α线要比K_β线的强度大5倍左右，这是因为电子由L→K层跃迁的概率比由M→K跃迁的概率大5倍左右。

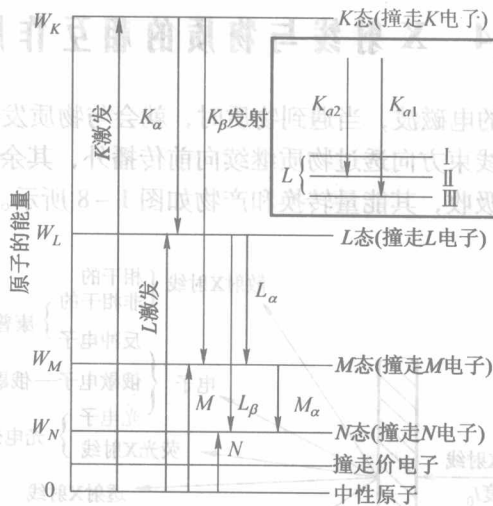


图1-7 多电子原子能级示意图 (箭头表示电子跃迁及特征谱线辐射过程)

特征谱线的频率或波长只取决于阳极靶物质的原子能级结构，而与其他外界因素无关。这一规律是由英国青年物理学家莫塞莱 (H. G. J. Moseley) 在1914年总结发现的，并给出如下关系式 (莫塞莱定律)：

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

式中 K ——与靶材物质量子数有关的常数；

σ ——屏蔽常数，与电子所在的壳层位置有关。

由上式可见，不同靶材的同名特征谱线，其波长随靶材原子序数 Z 的增大而变短，这一规律已成为现代 X 射线荧光光谱分析和电子探针微区成分分析的理论基础。

特征谱线的辐射强度与管流、管压的关系可以从 K 系谱线强度的经验公式 [见式 (1-10)] 看出，辐射强度总是随管流 i 、管压 U 的增大而增大。但是当需要用单色特征谱线进行 X 射线衍射分析时，如果管压增加，特征谱线的强度增加，同时连续谱强度也增加，这对分析工作是很不利的。所以通常选择 X 射线管的工作电压为 $3 \sim 5U_K$ ，可以得到最大的特征 X 射线与连续 X 射线的强度比。

$$I_{\text{特征}} = Ai(U - U_K)^n \quad (1-10)$$

式中 A ——比例常数；

U_K —— K 系谱线的激发电压；

n ——常数，约等于 1.5。

由于 L 系、 M 系特征谱线波长较长，容易被物质吸收，所以在晶体衍射分析中常用 K 系谱线。轻元素的 K 系辐射由于波长值大，容易被 X 射线管窗口，甚至空气所吸收而不好利用；而重元素靶材所产生的 K 系谱线，其波长又太短，且连续辐射所占比例又太大。所以，采用单色辐射的衍射实验宜采用 Cr、Fe、Co、Cu、Mo 等靶材的 X 射线管。

1.4 X 射线与物质的相互作用

X 射线是在空间传播的电磁波，当遇到物质时，就会与物质发生复杂的能量转换。除了一部分射线可能沿原入射线束方向透过物质继续向前传播外，其余的能量在物质的相互作用的复杂物理过程中被衰减吸收，其能量转换和产物如图 1-8 所示。

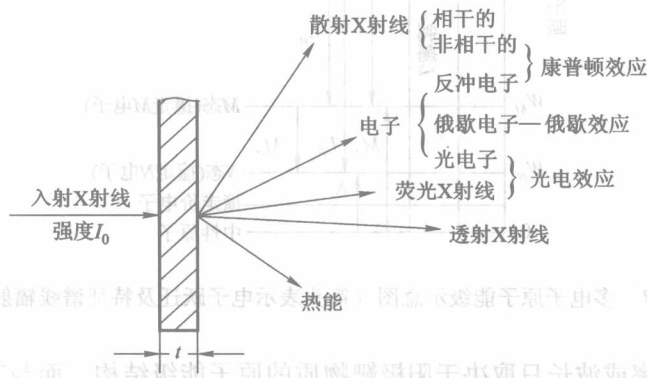


图 1-8 X 射线与物质的相互作用

1.4.1 X射线的散射

所谓的X射线的散射是指沿一定方向运动的X射线光子流与物质中的电子相互碰撞后,向周围弹射开来。散射中除含有与入射线束波长一致的线束,还出现了随散射角增大散射线束波长增大的现象。前者波长不变的散射称为相干散射;后者移向长波的散射称为非相干散射。

1. 相干散射

当X射线光子与受原子核束缚得很紧的内层电子相碰撞时,发生散射的X光子的方向虽然改变了,但能量几乎没有损失,所以产生了波长、频率都没有变化的散射线。

解释相干散射的现象也可以用经典的电磁理论:原子中的电子受入射X射线电磁波的影响将绕其平衡位置发生受迫振动,于是变加速振动着的电子以自身为中心,向四周辐射新的电磁波,虽然入射波是单向的,但散射波却射向四面八方,而且这些散射波之间符合振动方向相同、频率相同、位相相同、位相差恒定的光的干涉条件,所以可以发生干涉作用。晶体中呈规则排列的原子,在入射X射线的作用下都会产生这种相干散射。相干散射是X射线在晶体中产生衍射现象的基础。

2. 非相干散射

当X射线光子与束缚力不大的外层电子或价电子或金属晶体中的自由电子相碰撞时,电子被撞离原子并带走光子的一部分能量而成为反冲电子。而X射线光子也因能量损失使波长变长并改变了入射的方向而偏转了一个角度 2θ ,如图1-9所示。根据能量和动量守恒定律,散射光子和反冲电子的能量之和等于入射光子的能量,并可以推导出散射束的波长增大值。

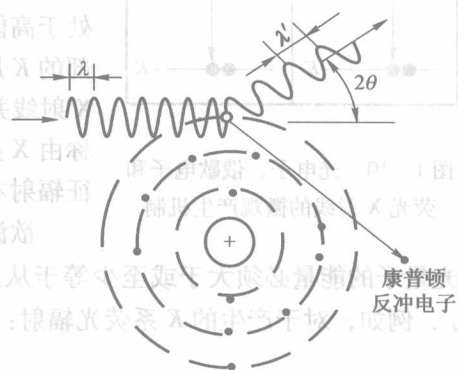


图1-9 射线非相干散射示意图

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda' = 0.00243(1 - \cos 2\theta) \quad (1-11)$$

式中 λ' 和 λ ——散射线和入射线的波长,单位为 nm;

2θ ——散射线与入射线之间的夹角。

由上式可见散射线波长的变化只取决于散射角,而与入射X射线光子的波长无关,当 $2\theta = 180^\circ$ 时, $\Delta\lambda = 0.0024\text{nm}$ 。这个公式对于软射线和轻元素也都是正确的。

由于这种散射效应是由 A. H. 康普顿和我国物理学家吴有训首先发现的,所以称康—吴效应,并称这种散射为康普顿散射或量子散射。散布于各个方向的量子散射波不仅波长互不相同,而且其周相与入射波的周相间也不存在确定的关系,因此不能相互干涉,所以也称非相干散射。非相干散射不能参与晶体对X射线的衍射,只在衍射图像上形成强度随 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$

的增加而增大的连续背底,给衍射分析工作带来不利的影响。入射束波长越短,被照物质元素越轻(如 Li、C、Al 等),康—吴效应越显著。

1.4.2 X射线的真吸收

当X射线穿透物质时,由于与物质相互作用产生了散射和真吸收过程,而使X射线的