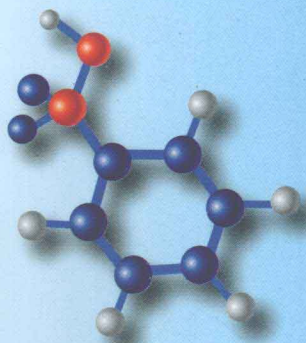




21世纪全国高等院校材料类**创新型**应用人才培养规划教材



MATERIALS

# 材料分析测试技术

主 编 齐海群

主 审 郝晨生

- 全面提升正确选择测试方法的能力
- 全面提升优化处理测试结果的能力
- 全面提升综合分析的能力

# M aterials



北京大学出版社  
PEKING UNIVERSITY PRESS

21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材

# 材料分析测试技术

主 编 齐海群  
副主编 杨 闯 王丽莉  
参 编 徐建平 杨慧敏  
主 审 郝晨生



北京大学出版社  
PEKING UNIVERSITY PRESS

## 内 容 简 介

本书是根据本科应用型人才培养的教学需要编写而成,内容简洁明了并注重实用性。本书以分析测试技术的能力培养为主线,重点介绍了X射线衍射分析测试方法和电子显微分析测试方法在物相分析、点阵常数测定、晶体结构和表面形貌分析等方面的实验方法和应用实例。另外,本书还简要介绍了热分析、能谱分析等常用分析测试手段。

本书可作为普通高等工科院校和高职高专的分析测试技术教材,也可作为相关专业人员了解材料分析测试方法的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

材料分析测试技术/齐海群主编. —北京:北京大学出版社, 2011. 10

(21世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材)

ISBN 978-7-301-19533-8

I. ①材… II. ①齐… III. ①金属材料—X射线衍射分析—高等学校—教材②金属材料—电子显微镜分析—高等学校—教材 IV. ①TG115.23②TG115.21

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第192340号

书 名: 材料分析测试技术

著作责任者: 齐海群 主编

策 划 编 辑: 童君鑫

责 任 编 辑: 周 瑞

标 准 书 号: ISBN 978-7-301-19533-8/TG·0025

出 版 者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路205号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> <http://www.pup6.cn>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62750667 出版部 62754962

电 子 邮 箱: [pup\\_6@163.com](mailto:pup_6@163.com)

印 刷 者: 三河市富华印装厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787毫米×1092毫米 16开本 13.25印张 297千字

2011年10月第1版 2011年10月第1次印刷

定 价: 28.00元

---

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: 010-62752024

电子邮箱: [fd@pup.pku.edu.cn](mailto:fd@pup.pku.edu.cn)

# 21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材

## 编审指导与建设委员会

### 成员名单（按拼音排序）

- |              |                |
|--------------|----------------|
| 白培康（中北大学）    | 陈华辉（中国矿业大学）    |
| 崔占全（燕山大学）    | 杜彦良（石家庄铁道大学）   |
| 杜振民（北京科技大学）  | 耿桂宏（北方民族大学）    |
| 关绍康（郑州大学）    | 胡志强（大连工业大学）    |
| 李楠（武汉科技大学）   | 梁金生（河北工业大学）    |
| 林志东（武汉工程大学）  | 刘爱民（大连理工大学）    |
| 刘开平（长安大学）    | 芦笙（江苏科技大学）     |
| 裴坚（北京大学）     | 时海芳（辽宁工程技术大学）  |
| 孙凤莲（哈尔滨理工大学） | 孙玉福（郑州大学）      |
| 万发荣（北京科技大学）  | 王春青（哈尔滨工业大学）   |
| 王峰（北京化工大学）   | 王金淑（北京工业大学）    |
| 王昆林（清华大学）    | 卫英慧（太原理工大学）    |
| 伍玉娇（贵州大学）    | 夏华（重庆理工大学）     |
| 徐鸿（华北电力大学）   | 余心宏（西北工业大学）    |
| 张朝晖（北京理工大学）  | 张海涛（安徽工程大学）    |
| 张敏刚（太原科技大学）  | 张锐（郑州航空工业管理学院） |
| 张晓燕（贵州大学）    | 赵惠忠（武汉科技大学）    |
| 赵莉萍（内蒙古科技大学） | 赵玉涛（江苏大学）      |

# 前 言

材料分析测试技术被广泛应用于材料、化学和化工等诸多领域，在材料组成、结构、表面和界面分析等方面的研究上具有极其重要的作用，已成为不可或缺的分析研究手段和必备的专业基础知识。本书按照“卓越工程师教育培养计划”的要求，面向本科应用型人才的培养，结合编者多年教学实践编写而成。

本书内容的组织力图使学生通过本门课程的学习，初步了解材料的各种现代分析方法；重点掌握 X 射线衍射分析和电子显微分析测试技术的基本知识、基本技能和必要的理论基础，从而使学生通过本课程的学习具备以下能力。

- (1) 能够正确选择材料的分析测试方法；
- (2) 能够处理和分析一般的测试结果；
- (3) 具备专业从事材料分析测试工作的基础。

黑龙江工程学院作为一所特色鲜明的应用型本科院校和教育部首批的“卓越工程师培养计划”试点学校，多年来积极探索工程应用型本科教育的新途径，业已开拓新型本科院校发展的新局面。经过多年教学实践表明，尽管有关材料分析测试技术的参考书籍琳琅满目、种类繁多，但缺少适用于应用型人才培养特色教育的材料分析测试技术教材。为了适应应用型本科院校的办学特色和教学需要，编者参阅了国内外有关材料分析测试技术的经典书籍、文献资料，并结合多年的教学和科研经验，编写了本书。本书较为详细地介绍了 X 射线衍射分析和电子显微分析的基本原理、实验方法和应用实例，并用大量的谱图、数据和典型示例阐明了 X 射线衍射物相分析、点阵常数的精确测定以及电子显微分析组织结构、原位动态分析等材料分析测试的操作过程、数据处理方法和谱图的解析，力争达到学以致用目的。

本书简明扼要地介绍了热分析、能谱分析、质谱分析、电子探针显微分析等国内外常用材料分析测试技术的工作原理、应用范围和研究目的。本书对相关理论仅作了一般的论述，重点对其应用特点、图谱分析进行了详细的讲解，并在每一章之后提供了适量的思考题，以便使学生和读者对所学知识进行巩固、加深和吸收。

本书共 10 章，由黑龙江工程学院和东北林业大学联合编写。其中，第 1、4 章由杨慧敏编写；第 2、3 章由王丽莉编写；第 5、6 章由杨闯编写；第 7、8 章由徐建平编写；第 9、10 由齐海群编写。全书由齐海群统稿定稿，并由郝晨生审阅。本书在出版过程中得到了黑龙江工程学院教务处和北京大学出版社的鼎力支持，在此致以真诚的感谢！

由于作者水平所限，书中难免有不妥之处，敬请读者批评指正。

编 者

2011 年 07 月于黑龙江工程学院

# 目 录

绪论 .....	1	3.4 织构测定 .....	60
第 1 章 X 射线的性质 .....	4	3.4.1 极射赤面投影法 .....	60
1.1 X 射线的本质 .....	6	3.4.2 织构的表征方法及 其测量 .....	64
1.2 X 射线的产生及 X 射线谱 .....	8	习题 .....	73
1.2.1 X 射线的产生 .....	8	第 4 章 热分析 .....	75
1.2.2 X 射线谱 .....	8	4.1 热分析技术的分类 .....	77
1.3 X 射线与物质的相互作用 .....	12	4.2 差热分析 .....	80
1.3.1 X 射线的吸收 .....	13	4.2.1 差热分析原理 .....	80
1.3.2 X 射线的散射 .....	15	4.2.2 差热分析仪 .....	80
1.4 X 射线源及试验方法 .....	16	4.2.3 差热分析曲线及其数据 处理 .....	82
1.4.1 X 射线源 .....	16	4.2.4 差热分析曲线的影响 因素 .....	83
1.4.2 X 射线衍射的试验 方法 .....	19	4.3 差示扫描量热法 .....	85
1.5 X 射线的安全防护 .....	22	4.3.1 差示扫描量热仪的结构 及其工作原理 .....	85
习题 .....	23	4.3.2 差示扫描量热曲线及其 数据处理 .....	86
第 2 章 X 射线衍射理论 .....	24	4.3.3 差示扫描量热曲线的 影响因素 .....	87
2.1 布拉格方程 .....	26	4.4 热重分析 .....	87
2.2 X 射线衍射方向 .....	30	4.4.1 热重分析仪的结构与 基本原理 .....	88
2.3 X 射线衍射强度 .....	30	4.4.2 热重曲线 .....	88
习题 .....	33	4.4.3 热重曲线的影响因素 .....	88
第 3 章 X 射线衍射分析的应用 .....	34	4.5 热分析技术的应用 .....	91
3.1 X 射线物相分析 .....	36	4.5.1 DTA 和 DSC 分析的 应用 .....	91
3.1.1 物相定性分析 .....	36	4.5.2 TG 分析的应用 .....	93
3.1.2 物相定量分析 .....	41	习题 .....	93
3.2 点阵常数的精确测定 .....	47	第 5 章 透射电子显微镜 .....	95
3.2.1 点阵常数的测定方法 .....	47	5.1 透射电子显微镜 .....	98
3.2.2 误差分析 .....	49		
3.3 宏观应力测定 .....	53		
3.3.1 点阵常数的测定方法 .....	53		
3.3.2 宏观应力的测定方法 .....	56		



5.1.1 电子波长	98	8.2.1 扫描电子显微镜的 工作原理	145
5.1.2 透射电子显微镜的结构及其 工作原理	99	8.2.2 扫描电子显微镜的 构造	145
5.2 透射电子显微镜的样品制备	104	8.3 扫描电子显微镜的特点及 主要性能	150
5.2.1 金属材料样品的制备	104	8.3.1 扫描电子显微镜的 特点	150
5.2.2 粉末样品的制备	108	8.3.2 分辨率	151
5.2.3 陶瓷材料样品的制备	109	8.3.3 放大倍数	152
习题	110	8.3.4 景深	152
<b>第6章 电子显微分析</b>	<b>111</b>	8.4 扫描电子显微镜样品制备和 调整	154
6.1 像衬形成原理——质厚衬度	112	8.4.1 扫描电子显微镜样品的 制备	154
6.1.1 单个原子对入射电子的 散射	112	8.4.2 扫描电子显微镜的 调整	155
6.1.2 透射电子显微镜小孔径角 成像	114	8.5 表面形貌衬度原理及其应用	155
6.1.3 质厚衬度成像原理	114	8.5.1 二次电子成像的衬度 原理	155
6.1.4 质厚衬度图像分析	116	8.5.2 二次电子形貌衬度的 应用	157
6.2 电子衍射	116	8.6 背散射电子像衬度及其应用	161
6.2.1 电子衍射条件和 基本公式	117	习题	163
6.2.2 倒易点阵与爱瓦尔德球图 解法	119	<b>第9章 电子探针显微分析</b>	<b>164</b>
6.2.3 电子显微镜中的电子 衍射	120	9.1 电子探针的应用及基本 结构	165
6.2.4 电子衍射谱的特征与 分析	122	9.1.1 电子探针仪的结构	166
6.2.5 复杂电子衍射花样标定	126	9.1.2 试样的制备	166
习题	129	9.2 电子探针的工作原理与分析 特点	167
<b>第7章 衍射衬度成像分析</b>	<b>130</b>	9.2.1 波长分散谱仪 (波谱仪, WDS)	167
7.1 衍射衬度形成原理	131	9.2.2 能量分散谱仪 (能谱仪, EDS)	172
7.2 衍射衬度图像分析	133	9.3 电子探针仪的应用	175
7.2.1 理想晶体的衍射强度	133	9.3.1 定性分析	175
7.2.2 非理想晶体的衍射	135	9.3.2 定量分析	177
习题	140	习题	177
<b>第8章 扫描电子显微镜</b>	<b>141</b>		
8.1 电子束与固体样品作用时产生的 信号	143		
8.2 扫描电子显微镜的构造和 工作原理	145		

<b>第 10 章 其他显微分析方法</b> .....	178	10.3.1 X 射线光电子能谱仪的 结构原理 .....	188
10.1 离子探针 .....	179	10.3.2 X 射线光电子能谱仪的 应用 .....	189
10.1.1 离子探针的结构与 原理 .....	179	10.4 扫描隧道显微镜 (STM) .....	193
10.1.2 离子探针的特点及 应用 .....	181	10.4.1 扫描隧道显微镜 (STM) 的基本原理 .....	193
10.2 俄歇电子能谱仪 .....	183	10.4.2 扫描隧道显微镜 (STM) 的 工作模式 .....	193
10.2.1 俄歇电子能谱仪的结构 原理 .....	184	10.4.3 扫描隧道显微镜 (STM) 的 特点 .....	194
10.2.2 俄歇电子能谱仪的 应用 .....	186	10.5 原子力显微镜 (AFM) .....	195
10.3 X 射线光电子能 谱仪 .....	188	习题 .....	197
		<b>参考文献</b> .....	198



# 绪 论

本书的编写立足于应用型工程技术人才的培养，主要介绍材料的 X 射线衍射分析方法和电子显微分析方法。下面先对本书的结构做个简单的介绍。

## 1. 材料的组织结构与性能

### 1) 材料的组织结构

组织是指各种晶粒的组合特征，包括晶粒的相对量、尺寸大小、形状及分布特征等。组织分为单相组织和多相组织，对多相组织来讲，组织是指材料中两相或者多相的体积分数为多少、各个相的尺寸、形状及分布特征如何。

所谓结构，是指材料系统内各组成单元之间的相互联系和相互作用方式。材料的结构从存在形式来讲，无非是晶体结构、非晶体结构、孔结构及它们不同形式且错综复杂的组合；而从尺度上来讲，又分为微观结构、亚微观结构、显微结构和宏观结构等。

微观结构是指高分辨电子显微镜所能分辨的结构范围，结构组成单元主要是原子、分子、离子或原子团等质点。所谓微观结构就是这些质点在相互作用力下的聚集状态、排列形式(也称为原子级结构或分子级结构)，如结晶物质的单胞、晶格特征，硅酸盐中 Si-O 四面体所组成的格架、空穴、氧离子配位等。

亚微观结构是指在普通电子显微镜(透射电子显微镜和扫描电子显微镜)下所能分辨的结构范围，结构组成单元是微晶粒、胶粒等粒子。这里的结构主要是单个粒子形状、大小和分布，如晶体的构造缺陷、界面结构等。

显微结构是指在光学显微镜下分辨出的结构范围，结构组成单元是该尺度范围的各个相，结构是在这个尺寸范围内试样中所含相的种类、数量、颗粒的形貌及其相互之间的关系。

宏观结构是指用人眼或通常小于 30 倍的放大镜可分辨的结构范围，结构组成单元是相、颗粒，结构包括材料中的大孔隙、裂纹、不同材料的组合与复合方式或形式、各组成材料的分布等。

### 2) 材料的组织结构与性能关系

以往在应用领域，特别是在工业生产中，人们总是不太注意材料的结构，而将重点放在了解材料成分对性能的影响上。实际上这是不全面的看法，往往会使材料研究工作走上弯路。材料化学成分一定时，可以通过不同的改性工艺方法改变材料的组织结构，而导致材料在力学性能上有较大的差异。例如同一种成分的材料，当它经不同工艺处理后得到不同的组织结构时，性能可以有明显的差别，这就是所谓的材料结构敏感性。

结构决定性能是自然界永恒的规律。通过不断的实践，人们现在已经认识到，材料的性能是由其内部的微观组织结构所决定的，材料的所有性能都是其组织结构在一定外界因素(载荷性质、应力状态、工作温度和环境介质)作用下的综合反映。材料的组织结构是其力学性能的内部依据，而性能则是具有一定组织结构的外部表现。



### 3) 材料的结构与性能表征

材料结构与性能表征包括了材料成分、微观结构和性能测试与表征。上节表述材料的性能是由其结构决定的，描述或鉴定材料的结构涉及它的化学成分、组成相的结构及其缺陷的组态、组成相的形貌、大小和分布以及各组成相之间的取向关系和界面状态。所有这些特征都对材料的性能有着重要的影响。材料结构与性能表征的研究水平对新材料的研究、发展和应用具有重要的作用，因此，材料结构与性能表征在材料研究中占据了十分重要的地位。

随着科学技术的进步，用于材料微观结构和化学成分分析的实验方法和检测手段不断丰富，新型分析仪器设备层出不穷，这为材料的分析测试工作提供了保障。开展材料的研究工作必须要掌握这些分析测试方法，其中用于材料微观结构和化学成分分析的实验方法主要有衍射法、显微法、谱学法等。衍射法主要包括 X 射线衍射、电子衍射、中子衍射等；显微法主要包括光学显微、透射电子显微、扫描电子显微、扫描隧道显微、原子力显微、场离子显微等；谱学法主要有电子探针、俄歇电子能谱、光电子能谱、光谱等，不同的实验方法和仪器可以获得不同方面的结构和成分信息。

## 2. 材料分析测试技术

### 1) 分析测试技术的应用

我们认识了材料的组织结构与性能的关系，则可以知道材料成分影响材料组织结构，进而决定性能。所以通过不同分析测试技术了解材料成分及组织结构从而可以控制其显微组成的形成，形成预期的组织结构，达到能够满意的性能。

材料成分和微观结构分析可以分为三个层次：化学成分分析、晶体结构分析和显微结构分析。

化学成分是影响材料性能的最基本因素。材料性能不仅受主要化学成分的影响，而且在许多情况下还与少量杂质元素的种类、浓度和分布情况等有很大的关系。研究少量杂质元素在材料组成中的聚散特性、存在状态，不仅可以研究杂质的作用机理，而且还可利用少量杂质元素改善材料性能。分析材料平均化学成分的常规方法有湿化学法和光谱分析法等。在大多数情况下，我们不仅要检测材料中元素的种类和浓度，而且还要确定元素的存在状态和分布特征，这就需要更先进的分析方法，如 X 射线荧光光谱、电子探针、光电子能谱和俄歇电子能谱等，利用这些方法可以得到元素的种类、浓度、价态和分布特征。

在化学成分相同的情况下，晶体结构不同或局部点阵常数的改变同样会引起材料性能的变化。晶体结构、点阵常数的测定可采用 X 射线衍射和电子衍射等方法进行分析。

材料的显微结构受到材料的化学成分、晶体结构及工艺过程等因素的影响，它与材料的性能有着密切的关系。从某种意义上说，材料的显微结构特征对材料性能有决定性的影响。传统的观察材料显微结构的工具是光学显微镜。它能直观地反映材料样品的组织形态。但由于其分辨本领低(约 200nm)和放大倍率低(约 1000 倍)，因此只能观察到 100nm 尺寸级别的组织结构，而对于更小的组织形态与单元(如位错，原子排列等)则无能为力。同时由于光学显微镜只能观察表面形态而不能观察材料内部的组织结构，更不能对所观察的显微组织进行同位微区成分分析，而目前材料研究中的显微组织结构分析已深入到原子的尺度，因此光学显微镜已远远满足不了当前材料研究的需要。现代材料的显微结构要通过显微术来研究，显微术主要包括光学显微、透射电子显微、扫描电子显微、扫描隧道显

微、原子力显微、场离子显微等。此外，还可以通过热分析技术来研究材料的物理变化或化学变化过程，从中获得材料微结构变化的重要信息。

每种分析方法或检测技术都针对特定的研究内容，并有一定的适用范围和局限性。因此，在材料的分析测试过程中必须根据具体问题的研究内容和研究目的来选择合适的方法和手段，必要时采用多种手段进行综合分析来确定影响材料性能的各种因素。在此基础上才有可能采取相应的措施来改善材料的性能。

## 2) 材料分析测试技术分类

基于电磁辐射及运动粒子束与物质相互作用的各种性质建立的各种分析方法已成为材料现代分析方法的重要组成部分，材料分析测试技术大体可分为光谱分析、电子能谱分析、衍射分析与电子显微分析等四大类方法。此外，基于其他物理性质或电化学性质与材料的特征关系建立的色谱分析、质谱分析、电化学分析及热分析等方法也是材料现代分析的重要方法。本书只介绍金属材料常用的分析测试技术。

尽管不同方法的分析原理(检测信号及其与材料的特征关系)不同及具体的检测操作过程和相应的检测分析仪器不同，但各种方法的分析、检测过程均可大体分为信号发生、信号检测、信号处理及信号读出等步骤。相应的分析仪器则由信号发生器、检测器、信号处理器与读出装置等部分组成。信号发生器使样品产生原始分析信号，检测器则将原始分析信号转换为更易于测量的信号(如光电管将光信号转换为电信号)并加以检测，被检测信号经信号处理器放大、运算、比较后，由读出装置转变为可读出的信号被记录或显示出来，依据检测信号与材料的特征关系，分析、处理读出信号，即可实现材料分析的目的。

## 3. 本课程内容及要求

### 1) 本课程的内容

本课程主要讲授 X 射线衍射分析的基本原理、实验方法及在材料分析中的应用。了解透射电镜的结构及应用，掌握透射电镜成像原理，简单了解电子衍射方法，能够进行薄膜样品制备，熟悉透射电镜分析方法。了解扫描电镜的结构及应用，掌握扫描电镜成像原理，了解扫描电镜的主要性能，样品制备方法，熟悉扫描电镜分析方法，尤其是扫描电镜断口分析。了解电子探针分析方法及微区成分分析技术和热分析方法及应用。

### 2) 本课程的要求

本课程是以检验分析材料为主要目的的一门测试技术课程。学生学习本课程后要求掌握基本原理、了解常用的实验方法，具备日后通过自学掌握材料分析新方法、新技术的能力。在实际工作中能正确地选用本课程中介绍的实验方法，具备从事材料分析测试工作的初步基础，能与专门从事 X 射线与电子显微分析工作的人员共同制定试验方案与分析试验结果，并为毕业后从事分析测试领域的相关工作提供理论和技术支持，提高综合素质和专业技能。

# 第 1 章

## X 射线的性质



### 本章教学要点

知识要点	掌握程度	相关知识
X 射线的本质	明确 X 射线的波长范围； 了解 X 射线的波粒二象性。	硬 X 射线；软 X 射线； 波粒二象性。
X 射线的产生及 X 射线谱	了解 X 射线的产生原理； 掌握 X 射线谱的分类。	连续 X 射线谱； 特征(标识)X 射线谱。
X 射线与物质的相互作用	了解 X 射线与物质的相互作用机理 和散射原理。	吸收系数和真吸收； 相干散射和不相干散射；
X 射线源及试验方法	了解 X 射线源的构造； 熟悉 X 射线源的分类； 熟悉 X 射线衍射的试验方法。	X 射线管； 照相法和衍射仪法。

## 导入案例

自X射线诞生之日起,就被应用于一般医疗和工业领域。但是,随着科技的发展和科学研究的不断深入,对X射线的强度要求也逐渐提高。我国在该方面也取得了骄人的成绩,上海光源(图1.0)是一台高性能的中能第三代同步辐射光源,它的英文全名为 Shanghai Synchrotron Radiation Facility,简称 SSRF。它是我国迄今为止最大的科学装置和科学平台,在科学界和工业界有着广泛的应用价值,每天能容纳数百名来自全国或全世界不同学科、不同



图 1.0 上海光源

领域的科学家和工程师在这里进行基础研究和技术开发。上海光源电子束能量为 3.5GeV,仅次于日本的 Spring-8 (8GeV)、美国的 APS(7GeV)和欧洲共同体的 ESRF (6GeV),居世界第四,性能超过同能区现有的第三代同步辐射光源,是目前世界上正在建造或设计中的性能最好的中能光源之一。上海光源包括一台 100MeV 的电子直线加速器、一台能在 0.5 秒内把电子束从 100MeV 加速到 3.5GeV 全能量的增强器和一台 3.5GeV 的高性能电子储存环,以及首批建成的 7+1 条光束线站。上海光源储存环平均流强 300mA,最小发射度 4 纳米弧度,束流寿命大于 10 小时。配以先进的插入件后,可在用户需求最集中的光子能区(0.1~40keV)产生高通量、高耀度的同步辐射光,光子亮度大于  $10^{19}$ 。储存环共有 40 块弯转二极磁铁、16 个 6.5 米的标准直线节和 4 个 12 米的超长直线节,具有安装 26 条插入件光束线、36 条弯铁光束线和若干条红外光束线等共 60 多条光束线的能力,它可同时为近百个实验站供光。首批建造的 5 条基于插入件的光束线站,分别是生物大分子晶体学线站、XAFS 线站、硬 X 射线微聚焦及应用线站、X 射线成像与生物医学应用线站、软 X 射线扫描显微线站;两条基于弯转磁铁的光束线站分别是高分辨衍射线站和 X 射线散射线站。此外,还将建造一个基于软 X 射线光束线的 X 射线干涉光刻分支线站。上海光源具有几十条可向用户开放的光束线和上百个科学实验站,它们将为我国的材料科学、生命科学、环境科学、信息科学、凝聚态物理、原子分子物理、团簇物理、化学、医学、药学、地质学等多学科的前沿基础研究,以及微电子、医药、石油、化工、生物工程、医疗诊断和微加工等高技术的开发应用,提供不可替代的先进实验平台。

X 射线是德国物理学家威廉·康拉德·伦琴(Wilhelm Conrad Röntgen)于 1895 年在研究阴极射线管时偶然发现的。当时,他发现凳子上镀有氰亚铂酸钡的硬纸板发出荧光。通过分析,伦琴认为这可能是存在一种不同于可见光的射线,而且可能是由于真空管加入高电压时引起的。该射线不仅可以穿透黑纸和木块,而且还可以透过人的骨骼。但是,由于当时对这种射线的本质和特性的了解还是一个“未知数”,故将其称之为 X 射线,后人也称其为伦琴射线。从 1895 年到 1897 年,通过不懈的努力和潜心研究伦琴掌握了 X 射线的产生、传播和穿透力等大部分特性。凭借这一伟大的发现,伦琴于 1901 年成为了世界



上第一位诺贝尔奖获得者。X射线发现仅半年就被医务界用来进行骨折诊断和定位，随后又用于检查铸件中的缺陷等。这些实践应用的发展使得人们在对X射线性质还不十分了解的时候就创造了X射线透视技术。到1912年，X射线的诸多性质已经被探明时，德国物理学家劳埃(M. V. Laue)第一次发现了X射线在晶体上的衍射，并且证明了X射线是光的一种，具有波动性；同时又证实了晶体结构的周期性。X射线为研究物质结构提供了空前的有力武器，此后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了纳米数量级，从而对金属的特性有了更加接近本质的认识。本章将对X射线的本质、产生和与物质相互作用时的基本特性进行详细的介绍。

### 1.1 X射线的本质

X射线的本质与可见光、红外线、紫外线及宇宙射线完全相同，均属于电磁波或电磁辐射，同时具有波动性和粒子性的特征。X射线的波长较可见光短，大约与晶体的晶格常数为同一数量级，在 $10^{-8}$ cm左右。X射线波长的单位以前常用埃(Å)来表示，按照现行国际标准纳米(nm)为其法定单位( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}=10\text{Å}$ )。另外，还有一种用晶体学单位的相对表示方法叫做X单位或kX单位，即 $1\text{kX}=1000\text{X}=\text{方解石}(\text{CaCO}_3)\text{的}(211)\text{晶面间距}/3.02945$ 。随着测试精度的进步，这一数值也在不断变化，现在认为 $1\text{kX}=(1.002056\pm 0.000005)\text{Å}$ 。

常见的各种电磁波的波长和频率如图1.1所示。用于晶体结构分析的X射线波长一般

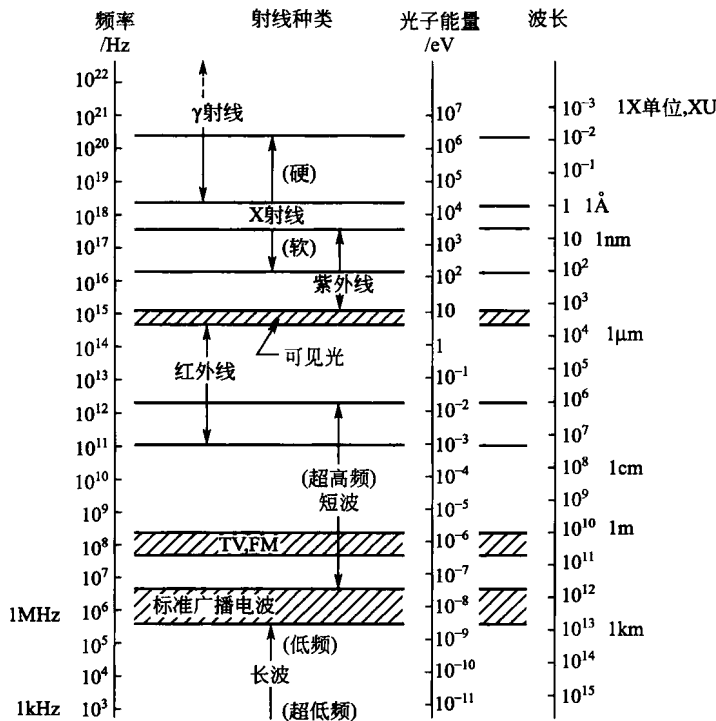


图 1.1 大致范围内的电磁谱

为  $0.25 \sim 0.05 \text{ nm}$ ，由于其波长较短且穿透力强，习惯上称之为“硬 X 线”，金属部件的无损探伤希望用更短的波长，通常为  $0.1 \sim 0.005 \text{ nm}$ 。而用于医学透视上的 X 射线的波长则很长，称之为“软 X 射线”。

X 射线的波动性主要表现为以一定的频率和波长在空间传播；其粒子性则主要表现为它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 射线的波动性的参量频率  $\nu$ 、波长  $\lambda$  与描述粒子性的参量能量  $\epsilon$ 、动量  $p$  之间的关系为

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

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

式中， $h$  为普朗克常数， $h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ； $c$  为 X 射线的速度， $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$ 。

X 射线的波长较可见光短得多，所以能量和动量很大，具有很强的穿透能力。电磁波是一种横波，当“单色”X 射线（即波长一定的 X 射线）沿  $x$  方向传播时，同时具有电场矢量  $\mathbf{E}$  和磁场矢量  $\mathbf{H}$ ，这两个矢量总以相同的周相在两个相互垂直的平面内（即  $y$ 、 $z$  方向）作周期振动，且与  $x$  方向相垂直，其传播速度等于光速。在 X 射线分析中我们记录的是电场强度矢量  $\mathbf{E}$  引起的物理效应，因此以后我们只讨论电场强度矢量  $\mathbf{E}$  的变化，不再提及磁场强度矢量  $\mathbf{H}$ 。电场矢量  $\mathbf{E}$  随 X 射线传播时间或传播距离的变化呈周期性波动，波振幅为  $A$ ，如图 1.2 所示。X 射线的强度用波动性的观点描述可以认为是单位时间内通过垂直于传播方向的单位截面上的能量的大小，强度与波振幅  $A$  的平方成正比（即  $I \propto A^2$ ）。X 射线的强度用粒子性描述为单位时间内通过单位截面的光子数目，X 射线绝对强度的单位为  $\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。然而，由于 X 射线的绝对强度难以测定，通常使用相对值，如感光底片的相对黑度、探测器（技术管）的计数等。

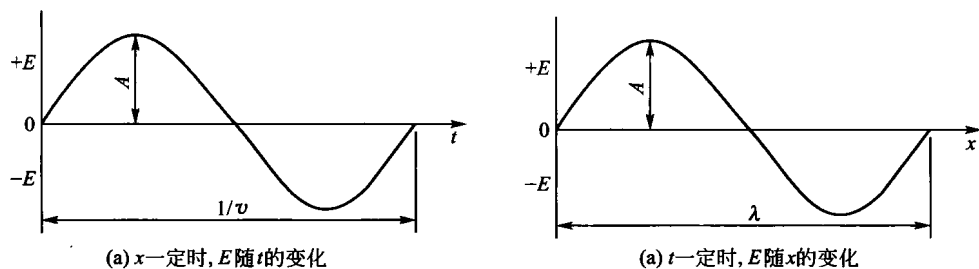


图 1.2 电场矢量  $\mathbf{E}$  随时间  $t$  和  $x$  改变的变化曲线

波粒二象性是 X 射线的客观属性，但是在一定条件下可能只有某一方面的属性表现得较为明显，条件变化后可能又使得另一特性变得明显。X 射线的波动性反映在某一物质运动的连续性和在传播过程中发生的干涉、衍射等过程中；其粒子性特征则突出地表现在与物质相互作用和交换能量的时候。当 X 射线与物质原子或电子相互作用时，光子只能整个地被原子或电子吸收或散射。从原则上讲，对同一辐射所具有的波动性与粒子性的描述既可以用时间和空间展开的数学形式来描述，也可以用统计学的方法确定在某时间和某位置粒子出现的概率。因此，我们必须同时接受波动和粒子两种模型。



## 1.2 X射线的产生及X射线谱

### 1.2.1 X射线的产生

可见光(热光源)的产生是由大量分子、原子在热激发下向外辐射电磁波的结果。而X射线则是由高速运动着的带电(或不带电)粒子与某种物质相撞击后突然减速且与该物质中的内层电子相互作用而产生的。X射线主要是通过X射线管或同步加速辐射器中的某种方法来获得的。实验室中的X射线主要是来自于X射线管,而同步加速辐射则需要大规模的加速器来获得高能辐射。图1.3所示的是通过高能热电子轰击金属靶来产生X射线。

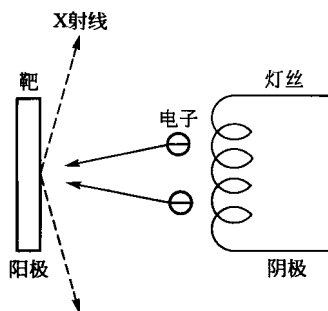


图 1.3 高能热电子轰击金属靶产生的X射线

一般来说,用于X射线管的金属靶主要为铜和钨,它们分别能产生 $1.54\text{\AA}$ 和 $0.71\text{\AA}$ 的强X射线。在产生X射线的装置中,在金属靶和灯丝之间加一个 $30\sim 50\text{kV}$ 的偏压,使热电子从灯丝射出后以一个较高的速度在真空环境中轰击金属靶。尽管热电子的动能转换使得X射线产生,但是在金属靶中热能的损失使这个能量的转换效率很低(大约为 $0.1\%$ )。这就意味着金属靶必须用水冷却以防止其温度过高而融化。所产生的X射线中包含两种类型的波谱,即连续X射线谱和标识X射线谱(也称为特征X射线谱)。

### 1.2.2 X射线谱

#### 1. 连续X射线谱

如果对X射线管施加不同的电压,再用适当的方法去测量由X射线管发出的X射线的波长和强度就会得到X射线强度与波长之间的关系曲线,我们将其称之为X射线谱。图1.4为Mo阳极X射线管在不同管压下的X射线谱,可以看出,在管压很低,小于 $20\text{kV}$ 时的曲线是连续变化的,故称这种X射线谱为连续X射线谱。随着管压增高,X射线强度增高,连续谱峰值所对应的波长向短波端移动。在各种管压下的连续谱都存在一个最短的波长值 $\lambda_0$ ,称其为短波限。通常,其峰值位置大约在 $1.5\lambda_0$ 处。我们把这种具有连续谱的X射线叫做多色X射线、连续X射线或白色X射线。

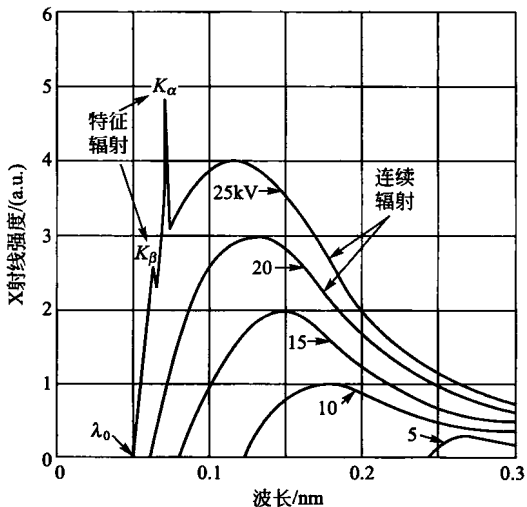


图 1.4 Mo阳极的连续X射线谱

连续X射线的产生主要有两种解释。按照经典电动力学概念一个高速运动着的



电子到达靶面上时，因突然减速产生很大的负加速度，这种负加速度一定会引起周围电磁场的急剧变化，产生电磁波。按照量子理论的观点，当能量为  $eU$  的电子与靶的原子整体碰撞时，电子失去自己的能量，其中一部分以光子的形式辐射出去，而每碰撞一次产生一个能量为  $h\nu$  的光子 ( $h$  为普朗克常数， $\nu$  为所产生的光子流的波动频率)，这种辐射称之为韧致辐射。产生连续谱主要是由于以下原因：假设管电流为  $10\text{mA}$ ，那么每秒到达阳极靶上的电子数可达  $6.25 \times 10^{16}$  个，如此之多的电子数到达靶上的时间和条件不会相同，并且绝大多数到达靶上的电子要经过多次碰撞，逐步把能量释放到零。同时，产生一系列能量为  $h\nu_i$  的光子序列，即形成连续谱。在数目庞大的电子群中总会有极少数的电子在一次碰撞中将全部能量一次性转化为一个光子，这个光子便具有最高能量和最短的波长  $\lambda_0$ 。一般情况下，光子的能量只能小于或等于电子的能量，它的极限情况为

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

式中， $e$  为电子电荷， $e = 1.602 \times 10^{19} \text{C}$ ； $U$  为电子通过两极时的电压降 ( $\text{kV}$ )； $h$  为普朗克常数， $h = 6.625 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ； $\nu$  为 X 射线频率 ( $\text{s}^{-1}$ )； $c$  为光在真空中的传播速度， $c = 2.998 \times 10^8 \text{m/s}$ ； $\lambda_0$  为短波限 ( $\text{nm}$ )。

如果  $U$  和  $\lambda$  分别以  $\text{kV}$  和  $\text{nm}$  为单位，将其余常数的数值代入式 (1-3) 中则有

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

式 (1-4) 说明，连续谱短波限只与管电压有关，当固定管电压，增加管电流或改变靶时  $\lambda_0$  不变。当增加管电压时，电子动能增加，电子与靶的碰撞次数和辐射出来的 X 射线光量子的能量增高，这就解释了图 1.4 中的连续谱图形变化规律：随着管电压的增高，连续谱各波长的强度都相应增高，各曲线对应的最大值和短波限  $\lambda_0$  都向短波方向移动。

X 射线强度是指垂直于 X 射线传播方向的单位面积上在单位时间内光子数目的能量总和，其意义是 X 射线的强度  $I$  是由光子的能量  $h\nu$  和光子的数目  $n$  两个因素决定的，即  $I = nh\nu$ 。正因如此，连续 X 射线谱中的最大值并不在光子能量最大的  $\lambda_0$  处，而是在大约  $1.5\lambda_0$  的地方。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发射的连续 X 射线总强度成正比。实验表明：连续 X 射线总强度  $I_{\text{总}}$  与管电流  $i$ 、管电压  $U$  和阳极靶的原子序数  $Z$  之间有下列经验公式，即

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

式中， $a$  为常数， $a \approx (1.1 \sim 1.4) \times 10^{-9}$ ； $mi$  为常数， $mi \approx 2$ 。

根据式 (1-5) 可以得到 X 射线管发射连续 X 射线的效率为

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

当用钨阳极 ( $Z=74$ )，管电压为  $100\text{kV}$  时， $\eta \approx 1\%$ ，可见效率是很低的。电子能量的  $99\%$  左右在与阳极靶轰击的过程中转变为热量而损失掉了。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并施以高电压。例如，为获得较强的连续辐射，实验时经常选用钨靶 X 射线管，在  $60\text{kV} \sim 80\text{kV}$  管电压下工作就是这个道理。