



高等教育“十三五”规划教材

河南省“十二五”普通高等教育规划教材

现代材料分析测试技术

主 编 管学茂 王庆良 王庆平 胡文全
副主编 李 强 罗 勇

第二版

Xiandai Cailiao
Fenxi Ceshi Jishu

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

现代材料分析测试技术

(第二版)

主 编 管学茂 王庆良
王庆平 胡文全
副主编 李 强 罗 勇



中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本教材以无机非金属和金属材料常用的 X 射线衍射分析、电子显微分析和热分析基本测试方法为主要内容,辅以红外光谱分析和核磁共振分析及用于表面分析的光电子能谱分析。在本书的编写过程中,以面向应用为主,尽量简化(甚至去除深奥的理论推导)理论深度,采用以应用实例传递知识,增加理解,以达到易学易用的目的。同时,注重与分析测试技术的前沿发展相结合,在分析测试方法应用方面采用了科研工作中的大量实际问题作为案例。由于学时有限,对于繁多的材料分析与测试技术和各种分析测试技术的多种应用,材料专业的本科生不可能在有限的学时内掌握所有内容,因此本教材以本科生培养目标为准则,介绍各种分析测试技术的基本理论、基本方法与基本技能,重点放在分析测试技术最常用的分析测试方法的应用方面。

本教材可作为高等院校材料专业本科教材,还可作为研究生、材料工作者的入门参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

现代材料分析测试技术/管学茂等主编.—2版.—徐州:
中国矿业大学出版社,2018.4

ISBN 978-7-5646-3947-1

I. ①现… II. ①管… III. ①工程材料—分析方法—
高等学校—教材②工程材料—测试技术—高等学校—教材
IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 082630 号

书 名 现代材料分析测试技术
主 编 管学茂 王庆良 王庆平 胡文全
责任编辑 杨 洋
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 江苏淮阴新华印刷厂
开 本 787×1092 1/16 印张 19.5 字数 487 千字
版次印次 2018 年 4 月第 2 版 2018 年 4 月第 1 次印刷
定 价 34.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

本教材在保证内容的系统性和连续性的基础上,根据目前各高校的课程课时安排的总体情况,对内容容量进行相应的调整。其中,第1章建议采用12课时,第2章建议采用10课时,第3章建议采用8课时,第4章建议采用6课时,第5章建议采用6课时,第6章建议采用6课时,第7章建议采用2课时,第8章建议采用2课时。科学的安排提高了教学效率,体现了教材设置的科学性。不同学校不同专业可以按照自己的授课目的与学时安排进行增减。本书除可作为高等院校材料类各专业本科教材外,还可作为研究生、材料工作者的入门参考书。

材料组成、结构及物理性能分析测试在材料研究工作中占有重要的地位,有时甚至起决定性的作用。作为未来的材料工作者——材料类专业的学生,学习和掌握材料的分析测试方法以及有关基本理论和基本技术是十分必要的,最起码要达到针对相应的分析测试项目能选择正确的分析测试方法,并能够对分析测试结果进行正确的分析处理。本书提供了科学系统的理论与方法。

本书的编写分工如下:第1章由安徽理工大学王庆平编写,第2章由中国矿业大学王庆良编写,第3章由河南理工大学李强编写,第4章由河南理工大学杨雷编写,第5章由辽宁工程技术大学胡文全编写,第6章由河南理工大学孙广、勾密峰编写,第7章由中国矿业大学罗勇编写,第8章由河南理工大学管学茂、李强和中国矿业大学罗勇共同编写。全书由河南理工大学管学茂统稿。

本书即将出版之际,在此谨向中国矿业大学出版社表示衷心的感谢,并对所引用文献资料的作者致以诚挚的谢意!

限于编者的水平和时间,恳请各位读者和专家对本书的疏漏及不当之处予以批评指正。

作 者

2017年12月

第 1 章 X 射线衍射	1
1.1 前言	1
1.2 X 射线基础	2
1.3 多晶 X 射衍射仪器	17
1.4 多晶自动 X 射线衍射仪	26
1.5 多晶 X 射线衍射仪实验技术	34
1.6 粉末衍射方法的应用	47
参考文献	68
第 2 章 扫描电子显微镜	69
2.1 扫描电镜的发展	69
2.2 扫描电镜的工作原理	71
2.3 扫描电镜的形貌和原子序数衬度	81
2.4 扫描电子显微镜在材料分析中的应用	84
2.5 电子探针显微分析技术及应用	93
参考文献	99
第 3 章 透射电子显微镜	101
3.1 透射电子显微镜的成像原理与结构	101
3.2 透射电镜的操作与成像方式	107
3.3 电子衍射原理与衍射花样的标定	115
3.4 衍衬运动学简介	132
3.5 晶体缺陷分析	134
3.6 试样要求与制备方法	139
参考文献	146
第 4 章 热分析方法	147
4.1 概述	147
4.2 差热分析	152
4.3 差示扫描量热分析	168
4.4 热重法	179

4.5 热分析技术的发展趋势	190
参考文献	193
第5章 红外吸收光谱分析	194
5.1 基本原理	194
5.2 实验技术	198
5.3 红外吸收光谱图	204
5.4 各类化合物的红外光谱特征	209
5.5 红外光谱法的应用	224
参考文献	242
第6章 核磁共振波谱法	243
6.1 核磁共振波谱法的发展与应用	243
6.2 核磁共振基本原理	245
6.3 化学位移	247
6.4 自旋—自旋偶合	249
6.5 核磁共振氢谱	252
6.6 核磁共振碳谱	257
6.7 固体核磁共振	262
参考资料	267
第7章 光电子能谱	268
7.1 引言	268
7.2 X射线光电子能谱的基本原理	269
7.3 X射线光电子能谱仪	273
7.4 X射线光电子能谱的应用实例	274
参考文献	282
第8章 综合应用与分析	283
8.1 医用 CoCrMo 合金表面离子氮化层分析实例	283
8.2 水泥基复合材料应用分析测试技术实例	293
8.3 SiC 颗粒增强铝基复合材料 SiC 颗粒体积分数的测定	302

第 1 章 X 射线衍射

1.1 前言

多晶 X 射线衍射分析法又常称为粉末 X 射线衍射分析法,因为此法通常都要先把样品制成很细的粉末才便于实验使用。多晶 X 射线衍射分析法有着广泛的应用,它有很多独特的优点,不易用其他方法简单地代替,是一种重要的物理化学实验方法。

① 特别适用于物相分析,是物相分析的最主要的方法。它依据分析对象的晶体结构数据来进行固态物质的相组成分析,因此结论常常比较准确。物相分析在物质材料的组成分析、结构与性能关系的研究、物质材料制备、生产过程的控制或性能控制等方面都十分重要。多晶 X 射线衍射分析法不仅能完成对样品物相组成的定性鉴定,也能完成定量分析,是一种完整的物相分析方法。它是固溶体(例如合金、类质同象矿物)研究中不可缺少的实验手段。

② 它是测定晶态物质的晶体结构参数以及物质的一些与晶体结构参数有关的物理常数或物理量(如晶体的密度、热膨胀系数,金属材料中的宏观应力等)的重要方法。

③ 作为测定晶体结构的方法,多晶 X 射线衍射分析法现在也越来越受到重视,有了许多突破和进展。

④ 多晶 X 射线衍射分析法也是观测物质结构微小变化,研究物质的结构灵敏性质的有力工具。例如:研究薄膜的结构与性能的关系,催化剂的结构与催化性能的关系,研究亚微观晶粒的大小及其分布或晶粒中的缺陷,研究高分子材料或玻璃态物质的结晶度,研究金属材料中的微观应力等。

⑤ 多晶 X 射线衍射分析法是织构分析的主要方法,织构分析在材料科学技术中有着重要的应用。

⑥ 多晶 X 射线衍射分析法也是非晶态物质结构的重要研究手段,是研究原子径向分布函数的主要方法。

此外,多晶 X 射线衍射分析法还有一些独特的优点,因而应用易普及:

① 用少量的晶态粉末或多晶块状样品便能得到其 X 射线衍射图。因为大多数样品是固态的,而大多数固态物质又都是晶态的或是准晶态的,而且常常本来就是粉末状的或容易制成粉末状的或具有部分平整表面的多晶块状样品,所以多晶 X 射线衍射分析法所需的样品制备容易,用量很少,因而适用的范围很广。

② 多晶 X 射线衍射分析法是一种非破坏性分析方法,分析过程一般不会使样品受到化学破坏,实验后的样品还能用于继后的其他测试研究工作。

③ 随着仪器技术的改进和自动化程度的提高,实验操作日益简化。多晶 X 射线衍射分

析法容易掌握。对于一般的应用,不要求操作者必须具备专门的高深的理论知识。

因此,多晶 X 射线衍射分析法的应用范围遍及广泛的部门和领域,如地质、矿产、冶金、陶瓷、建材、机械以至考古、刑侦分析等。粉末衍射仪是多晶 X 射线衍射分析法的基本仪器,它是很多科研机构、高等学校以及质量检测部门的必备设备。

1.2 X 射线基础

1.2.1 概述

1895 年伦琴(W. C. Roentgen)研究阴极射线管时,发现管的对阴极能放出一种有穿透力的肉眼看不见的射线。由于其本质在当时是一个“未知数”,故称为 X 射线。这一伟大发现当即在医学上获得非凡的应用——X 射线透视技术。1912 年劳埃(M. von Laue)以晶体为光栅,发现了晶体的 X 射线衍射现象,确定了 X 射线的电磁波性质。此后,X 射线的研究在科学技术上给晶体学及其相关学科带来突破性的飞跃发展。由于 X 射线的重大意义和价值,所以人们又以它的发现者的名字为其命名,称之为伦琴射线。X 射线和可见光一样属于电磁辐射,但其波长比可见光短得多,介于紫外线与 γ 射线之间,为 $10^{-2} \sim 10^2 \text{ \AA}$ (图 1-1)。X 射线的频率大约是可见光的 10^3 倍,所以它的光子能量比可见光的光子能量大得多,表现出明显的粒子性。由于 X 射线具有波长短、光子能量大这个基本特性,所以 X 射线光学(几何光学和物理光学)虽然具有和普通光学一样的理论基础,但两者的性质却有很大的区别。X 射线与物质相互作用时产生的效应和可见光迥然不同。

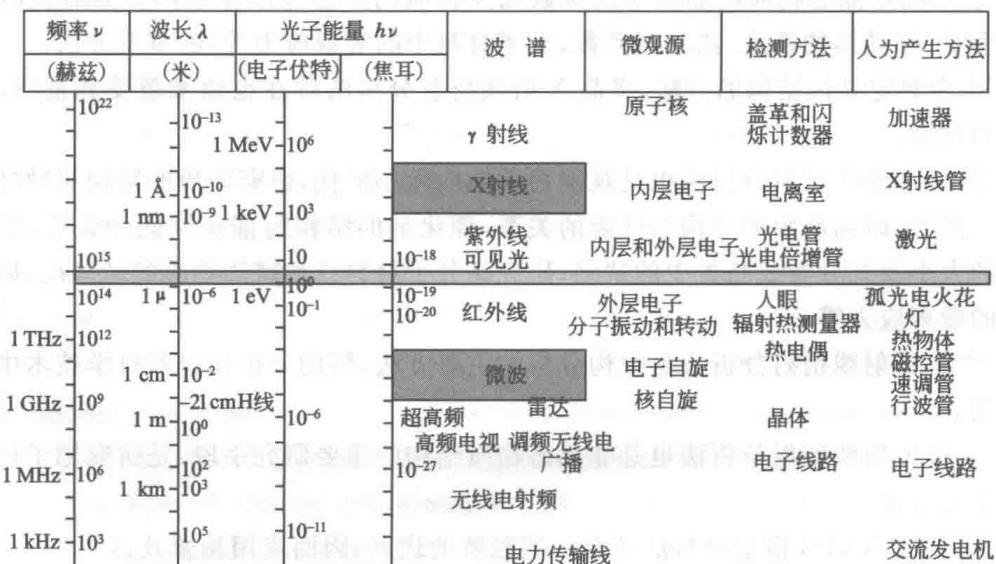


图 1-1 电磁波谱

X 射线和其他电磁波一样,能产生反射、折射、散射、干涉、衍射、偏振和吸收等现象。但是,在通常实验条件下很难观察到 X 射线的反射。对于所有的介质,X 射线的折射率 n 都很接近于 1(但小于 1),所以几乎不能被偏折到任一有实际用途的程度,不可能像可见光那样用透镜成像。因为 n 非常接近于 1,所以只有在极精密的工作中才需考虑折射对 X 射线作用介质的影响。X 射线能产生全反射,但是其掠射角极小,一般不会超过 $20' \sim 30'$ 。

在物质的微观结构中,原子和分子的距离($1\sim 10\text{ \AA}$)正好落在 X 射线的波长范围内,所以物质(特别是晶体)对 X 射线的散射和衍射能够传递极为丰富的微观结构信息。可以说,大多数关于 X 射线光学性质的研究及其应用都集中在散射和衍射现象上,尤其是衍射方面。X 射线衍射方法是当今研究物质微观结构的主要方法。

X 射线穿透物质时都会被部分吸收,其强度将被衰减变弱。吸收的程度与物质的组成、密度和厚度有关。在此过程中 X 射线与物质的相互作用是很复杂的,会引起多种效应,产生多种物理、化学过程。例如,它可以使气体电离;使一些物质产生二次 X 射线或发出可见的荧光;能破坏物质的化学键,引起化学分解,也能促使新键的形成和物质的合成;作用于生物细胞组织,还会导致生理效应,使新陈代谢发生变化甚至造成辐射损伤。然而,就 X 射线与物质之间的物理作用而言,可以分为两类:入射线被电子散射的过程和入射线能量被原子吸收的过程。

X 射线散射的过程又可分为两种:一种是只引起 X 射线方向的改变,不引起能量变化的散射,称为相干散射,这是 X 射线衍射的物理基础;另一种是既引起 X 射线光子方向改变,也引起其能量改变的散射,称为不相干散射或康普顿散射(或康普顿效应),此过程同时产生反冲电子(光电子)。

物质吸收 X 射线的过程主要是光电效应和热效应。物质中原子被入射 X 射线激发,受激原子产生二次辐射和光电子,入射线的能量因此被转化从而导致衰减。二次辐射又称为荧光 X 射线,是受激原子的特征射线,与入射线波长无关。荧光辐射是 X 射线光谱分析的依据。如果入射光子的能量被吸收,却没有激发出光电子,那么其能量只是转变为物质中分子的热振动能,以热的形式成为物质的内能。

综上所述,X 射线的主要物理性质及其穿过物质时的物理作用可以概括地用图 1-2 表示。

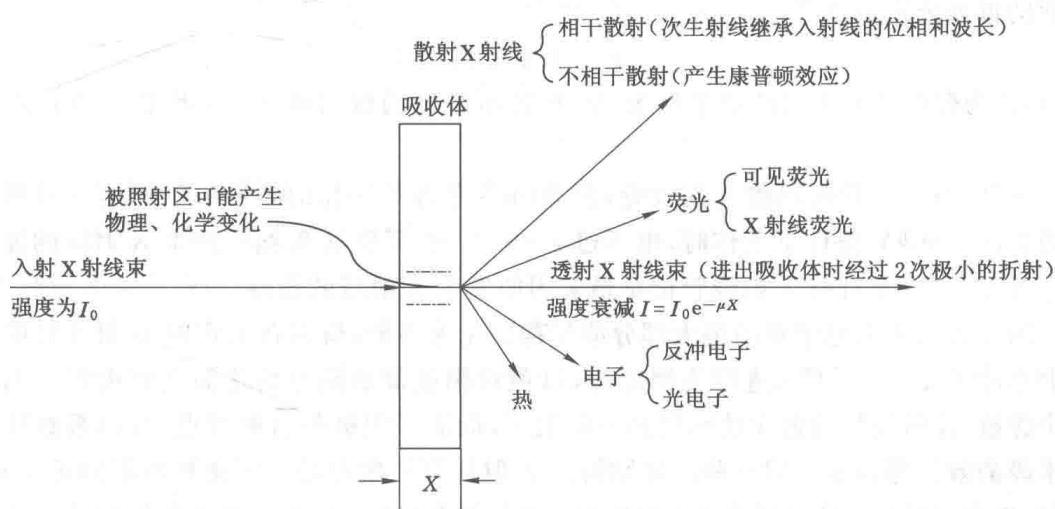


图 1-2 X 射线的物理性质和穿过物质时的作用

1.2.2 X 射线的产生

现在人们已经发现了许多的 X 射线产生机制,其中最为实用的能获得足够强度的 X 射线的方法仍是当年伦琴所采用的方法——用阴极射线(高速电子束)轰击对阴极(靶)的

表面。各种各样专门用来产生 X 射线的 X 射线管工作原理可用图 1-3 表示。

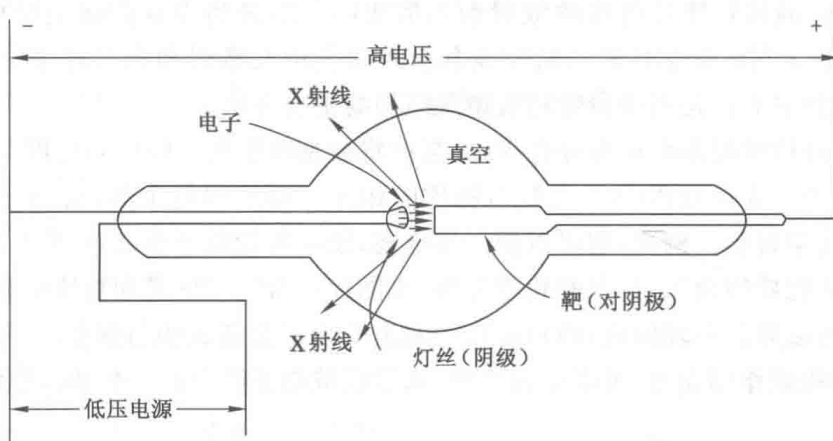


图 1-3 X 射线管的工作原理

X 射线管实际上是一只真空二极管,它有两个电极:作为阴极的用于发射电子的灯丝(钨丝)和作为阳极的用于接受电子轰击的靶(又称对阴极)。X 射线管供电部分至少包含有一个使灯丝加热的低压电源和一个给两极施加高电压的高压发生器。由于总是受到高能量电子的轰击,阳极还需要强制冷却。

当灯丝被通电加热至高温时(达 $2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$),大量的热电子产生,在极间的高压作用下被加速,高速轰击到靶面上。高速电子到达靶面,运动突然受阻,其动能部分转变为辐射能,以 X 射线的形式放出,这种形式产生的辐射称为轫致辐射。轰击到靶面上电子束的总能量只有极小一部分转变为 X 射线能。靶面发射的 X 射线能量与电子束总能量的比率 ϵ 可用下面的近似公式表示:

$$\epsilon = 1.1 \times 10^{-9} ZV \quad (1-1)$$

式中, Z 为靶材组成元素的原子序数; V 为 X 射线管的极间电压(又称管电压),以伏特为单位。

例如,对于一只铜靶的 X 射线管,在 30 kV 条件下工作时, $\epsilon = 0.2\%$,而一只钨靶的 X 射线管在 100 kV 条件下工作时,也不过 $\epsilon = 0.8\%$ 。可见 X 射线管产生 X 射线的能量效率是十分低的,但是目前 X 射线管仍是最实用的发生 X 射线的器件。

因为轰击靶面电子束的绝大部分能量都转化为热能,所以在工作时 X 射线管的靶必须采取水冷(或其他手段)进行强制冷却,以免对阴极被加热至熔化而受到损坏。也是由于这个缘故, X 射线管的最大功率受到一定限制,取决于阳极材料的熔点、导热系数和靶面冷却手段的效果等因素。同一种冷却结构的 X 射线管的额定功率因靶材的不同是差异很大。例如,铜靶(铜有极佳的导热性)和钨靶(钨的熔点很高)的功率常为相同结构的铁、钴、铬靶的两倍。

在晶体衍射实验中,常用的 X 射线管按其结构设计的特点可分为三种类型:

① 可拆式管——这种 X 射线管在动真空下工作,配有真空系统,使用时需抽真空使管内真空度达到 10^{-8} Pa 或更佳真空度。不同元素的靶可以随时更换,灯丝损坏后也可以更换,这种管的寿命可以说是无限的。

② 密封式管——这是最常使用的 X 射线管,它的靶和灯丝密封在高真空的壳体内。壳体上有对 X 射线“透明”的 X 射线出射“窗孔”。靶和灯丝不能更换,如果需要使用另一种靶,就需要换用另一只相应靶材的管子。这种管子使用方便,但若灯丝烧断,它的寿命也就完全终结了。密封式 X 射线管的寿命一般为 1 000~2 000 h,其报废往往并不是因为灯丝损坏,而是因为靶面被熔毁或受到钨蒸气及管内受热部分金属的污染,致使发射的 X 射线谱线“不纯”而被废用。

③ 转靶式管——这种管采用一种特殊的运动结构以大大增强靶面的冷却,即所谓旋转阳极 X 射线管,是目前最实用的高强度 X 射线发生装置。管子的阳极设计成圆柱体形,柱面作为靶面,阳极需要用水冷却。工作时阳极圆柱高速旋转,这样靶面受电子束轰击的部位不再是一个点或一条线段而是被延展成阳极柱体上的一段柱面,使受热面积展开,从而有效加强了热量的散发。所以,这种管的功率能远远超过前两种管子。对于铜或钨靶管,密封式管的额定功率目前只能达到 2.5 kW 左右,而转靶式管最高可达 90 kW。

1.2.3 X 射线管工作条件的确定

大多数晶体衍射实验都需要使用单一波长的 X 射线。特征谱线的存在,尤其是强度很大而且分得很开的 K_{α} 线的存在,给晶体衍射实验带来极大的方便。因为只要适当选择工作条件,一只 X 射线管就可视为近似单色的辐射源。

如何确定 X 射线管的最佳工作条件呢? 这需要分析特征光谱强度与连续光谱强度之比随着 X 射线管的工作电压的改变是如何改变的。实验证明,特征光谱的强度 I_c 是管电流 I 及管电压 V 的函数:

$$I_c = CI(V - V_k)^n \quad (1-2)$$

式中,指数 n 约为 1.5; V_k 为特征谱线的激发电压; C 为比例常数。

设 W 为 X 射线管可以采用的最大功率,则管电流 i 最多等于 W/V ,故特征光谱的最大强度 I_c 为:

$$\begin{aligned} I_c &= CW(V - V_k)^{1.5}/V \\ &= CWV_k^{0.5}(V/V_k - 1)^{1.5}/(V/V_k) \end{aligned} \quad (1-3)$$

I_c 作为 V/V_k 的函数可用图 1-4 中的曲线 a 表示:电压 V 越高,特征线的强度越大,但是它的增加变慢。连续光谱的总强度 I_w 是与 W 、 Z 、 V 成正比的[式(1-1)],我们可推求特征光谱与连续光谱的强度比:

$$I_c/I_w = (I/V_k^{0.5}) \times (V/V_k - 1)^{1.5} / [(V/V_k)^2/Z] \quad (1-4)$$

图 1-4 中的曲线 b 给出了对于某一对阴极的 I_c/I_w 函数的曲线图:初始随 V/V_k 增大而迅速增加,直到 V/V_k 增至 3 左右以后,在一个比较大的范围内维持不变,而后缓慢减小。对于给定的 V/V_k ,对阴极元素的原子序数越大,连续光谱所占的比例也越高,因为 I_w 正比于 Z 。

从上面的分析可知:在实验中,当需要用某个管子的特征谱线(例如用其 K_{α} 线)作为单色辐射源时,最有利的管压应该为该特征谱线激发电压的 3 倍以上。但也不宜太高,若太高,连续光谱所占的比例也增加(虽然比较慢)。对于原子序数较小的对阴极,其 K_{α} 线的能量与其波长附近同宽度带连续光谱的能量相比较虽然较高,例如在 30 kV 下工作的 Cu 靶 X 射线管,发射光束中 CuK_{α} 辐射的强度约为其附近连续光谱强度的 90 倍,但是在 X 射线

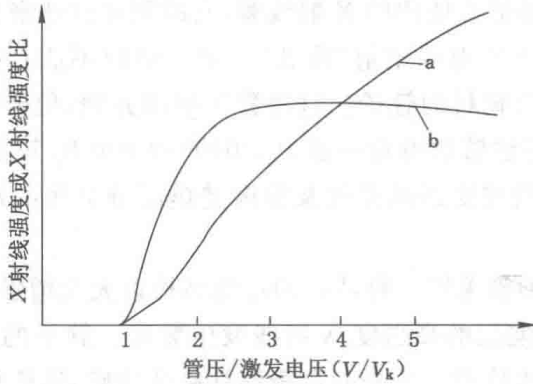


图 1-4 X 射线管发射强度与管工作电压的关系
a——某一特征 K_{α} 线的最大发射强度；b—— K_{α} 线与连续谱线强度比

管的光束总能量中,特征光谱只占很小的一个份额,因为 I_c/I_w 是远小于 1 的。所以,当需要使用“单色”射线时,除应选用适当的工作电压外,还必须选择适当的“单色化”手段。当同一宽带的连续光谱起作用时,必须注意到它的作用是否可以同 K_{α} 线单独作用相比拟。

当需要“白色”X 射线时,通常使用钨靶 X 射线管在 50 kV 以上工作比较合适。在此条件下,光谱中只含有弱的钨的 L 线;K 线仅在电压高于 69 kV 时才会出现,但是此时它们的强度还是很弱的,因为 V/V_k 才略大于 1。

1.2.4 X 射线光谱

由 X 射线管所得到的 X 射线,其波长组成是很复杂的。按其特征可以分成两部分:连续光谱和特征光谱(图 1-5),后者只与靶的组成元素有关。这两部分射线是基于两种不同的机制产生的。

1.2.4.1 连续光谱

连续光谱又称为“白色”X 射线,包含了从短波限 λ_m 开始的全部波长,其强度随波长变化连续地改变。从短波限开始随着波长的增加强度迅速达到一个极大值,之后逐渐减弱,趋向于零(图 1-5)。连续光谱的短波限 λ_m 只取决于 X 射线管的工作高压。

目前还没有一个简单的理论能够对连续光谱变化的现象给予全面清楚的解释,但应用量子理论可以简单说明为什么连续光谱具有一个短波极限。该理论认为,当能量为 eV 的电子和物质相碰撞产生光子时,光量子的能量至多等于电子的能量,因此辐射必定有一个频率上限 ν_m ,此上限值应由下面的关系式决定:

$$h\nu_m = hc/\lambda_m = eV \tag{1-5}$$

式中, h 为普朗克常数; c 为光速。

当 V 以伏特为单位,波长 λ 以埃为单位时,短波极限 λ_m 可以表示为:

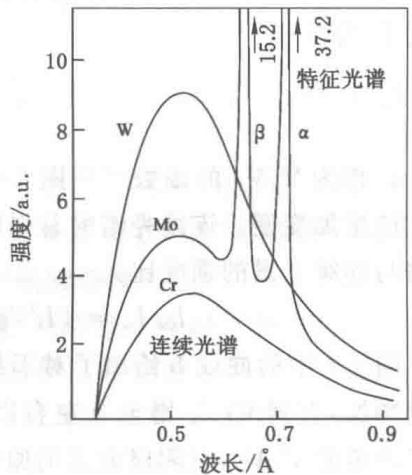


图 1-5 X 射线管产生的 X 射线的波长谱

$$\lambda_m = 12395/V \quad (1-6)$$

如果一个电子射入物质后在发生有效碰撞(产生光量子)之前速度有所降低,则碰撞产生光量子的能量就会减小。由于多种因素使得发生有效碰撞的电子速度可以从零到初速连续的取值,因而出现了连续光谱,其波长自 λ_m 开始向长波长方向伸展。但是,量子论的这个解释并不能给出能量从电子传递到光子的机制。

实验指出,X射线管对阴极所接受的能量与高压 V 成正比,而输出辐射能占所得总能量的百分数[式(1-1)]又与原子序数 Z 以及高压 V 成正比,因此可推求出光谱的总能量(图1-5中某一连续谱线下的面积)是和 ZV^2 成正比的。可见,对于在一定条件(管电流 I 和管电压 V)下工作的管子,因为连续光谱的强度和对阴极元素的原子序数 Z 成正比,所以当需要用“白色”辐射(即包含所有波长的连续辐射)时,选择重元素金属作靶的管子将更为有效,例如,用钨靶所得的“白色”辐射总能量是铜靶的2.6倍。从图1-5中还应注意,连续光谱是从短波极限处突然开始的,大部分能量都集中在接近短波极限的位置,高电压对连续光谱有利。随着使用电压的增加, λ_m 变短,“白色”辐射的能量相对更集中在短波极限一侧的一个范围内。在晶体衍射实验中,只有Laue法和能量色散型衍射仪需要使用连续光谱的X射线。而在其他的晶体衍射方法中,通常要求使用“单色”X射线,连续光谱对这些方法所得的结果是不利的。因为连续光谱是这些衍射方法的衍射图背景产生的一项主要原因,此时需要适当选取X射线管的工作条件,同时需要采取必要的手段来避免连续光谱的不利影响。

1.2.4.2 特征光谱

在连续光谱上会有几条强度很高的线光谱(图1-5),但是它只占X射线管辐射总能量的很小一部分。这些线光谱的波长与X射线管的工作条件无关,只取决于对阴极组成元素的种类,是对阴极元素的特征谱线。

阴极射线的电子流轰击到靶面,如果能量足够高,靶内一些原子的内层电子会被轰出,使原子处于能级较高的激发态。图1-6(b)表示的是原子的基态和K、L、M、N等激发态的能级图,K层电子被击出称为K激发态,L层电子被击出称为L激发态,依次类推。原子的激发态是不稳定的,寿命不超过 10^{-8} s,此时内层轨道上的空位将被离核更远轨道上的电子所补充,从而使原子能级降低,这时多余的能量便以光量子的形式辐射出来。图1-6(a)描述了上述激发机理。处于K激发态的原子,当不同外层的电子(L、M、N…)向K层跃迁时放出的能量各不相同,产生的一系列辐射统称为K系辐射。其余依次类推。基于上述机制产生的X射线,其波长只与原子处于不同能级时发生电子跃迁的能级差有关,而原子的能级是由原子结构决定的,因此,这些有特征波长的辐射能够反映原子的结构特点,我们称之为特征光谱。

元素的每条线光谱都是近单色的,衍射峰的半高宽小于 0.01 \AA 。参与产生特征X射线的电子层是原子的内电子层,内层电子的能量可以认为仅取决于原子核而与外层电子无关(外层电子决定原子的化学性质和它们的紫外、可见光谱),所以元素的X射线特征光谱比较简单且随原子序数作有规律的变化,特征光谱只取决于元素的种类而不论物质处于何种化学或物理状态。各系X射线特征辐射都包含几个很接近的频率。例如,K系辐射包含 $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$ 和 K_{β} 三个频率, $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$ 波长非常接近,相距 0.004 \AA ,在实际使用时不易分开,统称为 K_{α} 线, K_{β} 线比 K_{α} 线频率要高,波长要短一些(图1-5)。 K_{α} 线是电子由L层跃迁到K层

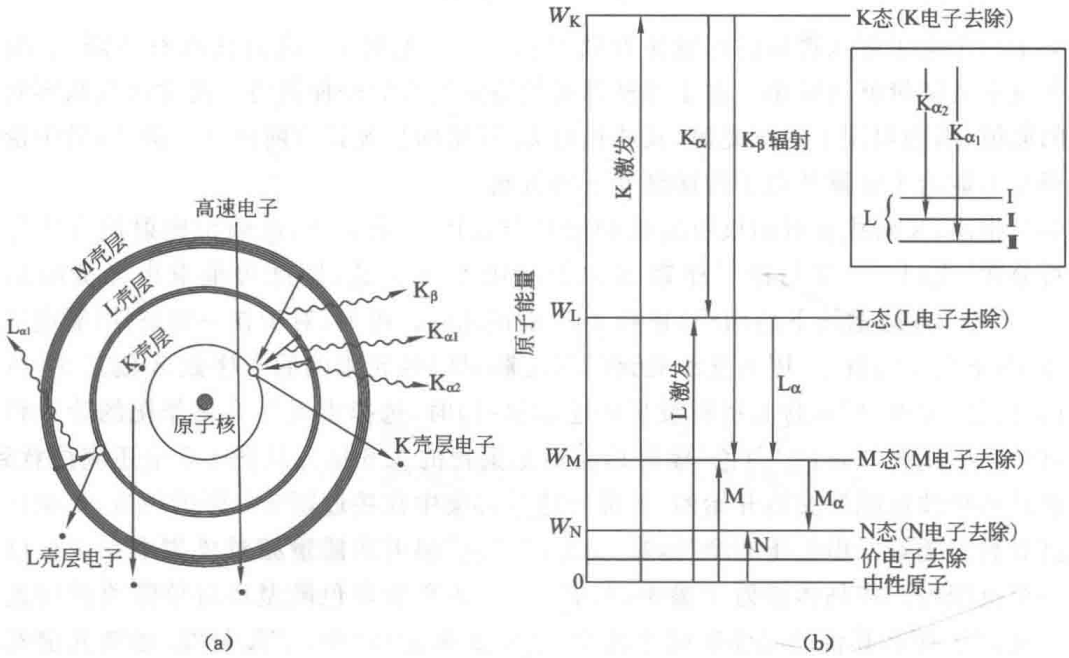


图 1-6 元素特征 X 射线的激发机理

时产生的辐射，而 \$K_{\beta}\$ 线是电子由 M 层跃迁到 K 层时产生的[图 1-6(a)]。实际上 L、M 等能级又可分化成几个亚能级，依照选择法则，在能级之间只有满足一定规律要求时跃迁才会发生。例如跃迁到 K 层的电子如果来自 L 层，则只能从 \$L_{II}\$ 和 \$L_{III}\$ 亚层跃迁过来；如果来自 M 层，则只能从 \$M_{II}\$ 及 \$M_{III}\$ 亚层跃迁过来。所以，\$K_{\alpha}\$ 线就有 \$K_{\alpha 1}\$ 和 \$K_{\alpha 2}\$ 之分，\$K_{\beta}\$ 线理论上也应该是双重的，但是 \$K_{\beta}\$ 线的两根线中有一根非常弱，因此可以忽略。

各个系 X 射线的相对强度与产生该射线时能级的跃迁机遇有关。由于从 L 层跃迁到 K 层的机遇最大，所以 \$K_{\alpha}\$ 强度大于 \$K_{\beta}\$ 的强度。而在 \$K_{\alpha}\$ 线中，\$K_{\alpha 1}\$ 的强度又大于 \$K_{\alpha 2}\$ 的强度。\$K_{\alpha 2}\$、\$K_{\alpha 1}\$ 和 \$K_{\beta}\$ 三线的强度比约为 50 : 100 : 22。考虑到 \$K_{\alpha 1}\$ 的强度是 \$K_{\alpha 2}\$ 强度的两倍，所以 \$K_{\alpha}\$ 的平均波长应取两者的加权平均值：

$$\lambda K_{\alpha} = (2\lambda K_{\alpha 1} + \lambda K_{\alpha 2})/3 \tag{1-7}$$

1.2.5 物质对 X 射线的吸收、实验波长及滤波片的选择

X 射线穿过物质之后，强度会衰减。前面已经指出，这是因为 X 射线同物质相互作用时经历各种复杂的物理、化学过程，从而引起各种效应转化了入射线的部分能量，如图 1-7 所示。

1.2.5.1 物质线吸收系数

实验证明，X 射线穿透物质后的强度衰减与射线在物质中经过的距离成正比。假设入射线的强度为 \$I_0\$，进入一块密度均匀的吸收体，在 \$x\$ 处时其强度为 \$I_x\$，当通过厚度 \$dx\$ 时强度的衰减为 \$dI\$。定义 \$\mu\$ 为 X 射线通过单位厚度时被吸收的比率，则有：

$$-dI = \mu I_x dx \tag{1-8}$$

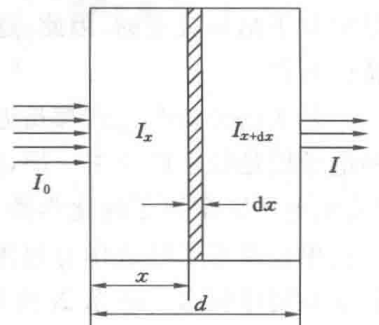


图 1-7 X 射线的衰减

考虑边界条件并进行积分, 则得:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (1-9)$$

式中, μ 为线衰减系数; x 为试样厚度。

我们知道, 衰减至少应被视为物质对入射线的散射和吸收的结果, 系数 μ 应该是这两部分作用之和。但由于因散射而引起的衰减远小于因吸收而引起的衰减, 故通常直接称 μ 为线吸收系数, 而忽略散射的部分。

1.2.5.2 质量吸收系数

式(1-9)常写成如下形式:

$$I_x = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x} \quad (1-10)$$

式中, ρ 为吸收体的密度; μ/ρ 为质量吸收系数, 是物质固有的特性, 对于一定波长的入射 X 射线, 每种物质都具有一定的值。质量吸收系数常用 μ^* 或 μ_m 来表示。X 射线被物质吸收的性质与物质的化学组成有关。在理想情况下, 作为一级近似, 元素的质量吸收系数可以认为与元素的物理化学状态无关, 由两种以上元素组成的化合物、混合物、溶液等物质的质量吸收系数, 可以由各组成元素的 μ/ρ 进行线性叠加得到。假定物质的各组成元素的 μ/ρ 分别为 μ_1/ρ_1 , μ_2/ρ_2 , $\mu_3/\rho_3 \dots$, 其质量百分数分别为 $x_1, x_2, x_3 \dots$, 则物质的 μ_m 可按式计算:

$$\mu_m = x_1(\mu_1/\rho_1) + x_2(\mu_2/\rho_2) + x_3(\mu_3/\rho_3) + \dots \quad (1-11)$$

1.2.5.3 吸收系数与波长及元素的关系

元素的吸收系数是入射线的波长和吸收元素原子序数的函数。如图 1-8(a) 所示, 对于一种元素, 其质量吸收系数 μ_m 随着波长的变化有若干突变, 发生突变的波长称为吸收限 (或称为吸收边)。在各个吸收限之间, 质量吸收系数随波长增加而增大。所以短波长的 X 射线 (硬 X 射线) 穿透能力大, 而长波长的 X 射线 (软 X 射线) 容易被物质吸收。对于 X 射线的实验技术来说, 最有用的是第一吸收限, 即 K 吸收限。质量吸收系数随着波长的变化有突变的原因, 也就是元素特征光谱产生的原因。当入射 X 射线的能量足够把内层电子轰出时, 能量便被吸收并会部分转化为元素二次辐射的能量。各个吸收限之间的区域内质量吸收系数符合下面的近似关系:

$$\mu/\rho = K\lambda^3 Z^3 \quad (1-12)$$

式中, K 为常数。

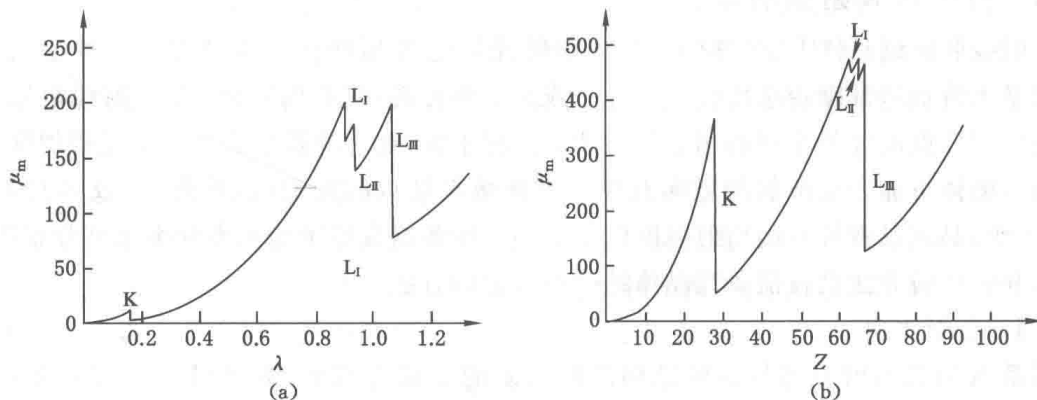


图 1-8 物质的质量吸收系数

(a) Pt ($Z=78$) μ_m 随入射 X 射线波长的变化; (b) CuK α ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) 的 μ_m 随原子序数的变化

对于给定的波长 λ, μ_m 随 Z 的增大也有类似的规律,如图 1-8(b)所示。

1.2.5.4 实验波长的选择

在 X 射线衍射实验中,如果所用 X 射线波长较短,正好小于样品组成元素的吸收限,则 X 射线将大量被吸收,产生荧光现象,造成衍射图上不希望有的深背景;如果所用 X 射线波长正好等于或稍大于吸收限,则吸收最小。因此进行衍射实验时应该依据样品的组成来合理选择工作靶的种类:应保证样品中最轻元素(钙和原子序数比钙小的元素除外)的原子序数比靶材元素的原子序数稍大或相等。如果靶材元素的原子序数比样品中的元素原子序数大 2~4,则 X 射线将被大量吸收因而产生严重的荧光现象,不利于衍射分析。

1.2.5.5 滤波片

使 X 射线管产生的 X 射线单色化,常采用滤波片法。利用滤波片的吸收限进行滤波,除去不需要的 K_β 线,使用滤波片是最简单的单色化方法,但只能获得近似单色的 X 射线。原子序数低于靶元素原子序数 1 或 2 的元素,其 K 吸收限波长正好在靶元素的 K_α 和 K_β 波长之间,因此对于每种元素作为靶的 X 射线管,理论上都能找到一种物质制成它的 K_β 滤波片。使用 K_β 滤波片还可以吸收掉大部分的“白色”射线(图 1-9)。滤波片的厚度通常按 K_β 的剩余强度为透过滤波片前的 0.01 计算,此时 K_β 通常被衰减掉一半。

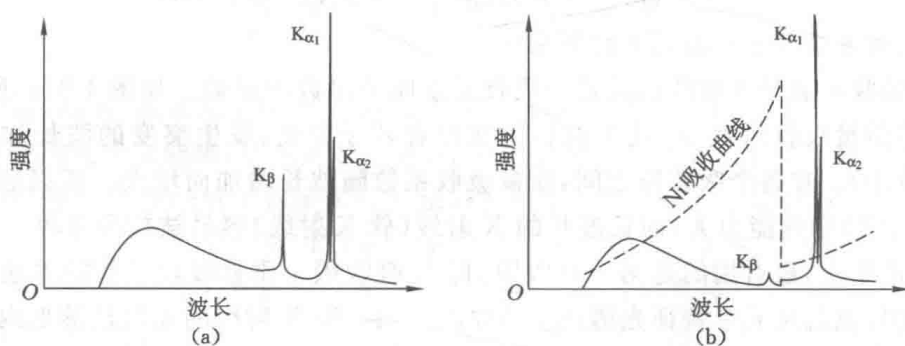


图 1-9 Cu 的 X 射线光谱在通过 Ni 滤片之前和之后的比较

(a) 通过滤片之前;(b) 通过滤片之后

1.2.6 晶体对 X 射线的衍射

X 射线照射到晶体上发生散射,其中衍射现象是 X 射线被晶体散射的一种特殊表现。晶体的基本特征是其微观结构(原子、分子或离子的排列)具有周期性,当 X 射线被散射时,散射波中与入射波波长相同的相干散射波会互相干涉,在一些特定的方向上互相加强,产生衍射线。晶体可能产生衍射的方向取决于晶体微观结构的类型(晶胞类型)及其基本尺寸(晶面间距,晶胞参数等);而衍射强度取决于晶体中各组成原子的元素种类及其分布排列的坐标。晶体衍射方法是目前研究晶体结构最有力的方法。

1.2.6.1 衍射方向

联系 X 射线衍射方向与晶体结构之间关系的方程有两个:劳埃(Laue)方程和布拉格(Bragg)方程。前者基于直线点阵,后者基于平面点阵,这两个方程实际上是等效的。

(1) 劳埃(Laue)方程

首先考虑一行周期为 a_0 的原子列对入射 X 射线的衍射。如图 1-10 所示(忽略原子的

大小), 当入射角为 α_0 时, 在 α_h 角处观测散射线叠加强度。相距为 a_0 的两个原子散射的 X 射线光程差为 $a_0(\cos \alpha_h - \cos \alpha_0)$, 当光程差为零或等于波长的整数倍时, 散射波的波峰和波谷分别互相叠加而使强度达到极大值。光程差为零时, 干涉最强, 此时入射角 α_0 等于出射角, 衍射称为零级衍射。

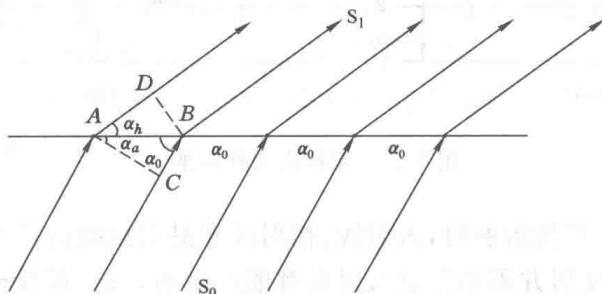


图 1-10 一行原子列对 X 射线的衍射

晶体结构是一种三维的周期结构, 设有三行不共面的原子列, 其周期大小分别为 a_0 、 b_0 、 c_0 , 入射 X 射线同它们的交角分别为 α_0 、 β_0 、 γ_0 , 当衍射角分别为 α_h 、 β_k 、 γ_l , 则必定满足下列的条件:

$$\begin{cases} a_0(\cos \alpha_h - \cos \alpha_0) = h\lambda \\ b_0(\cos \beta_k - \cos \beta_0) = k\lambda \\ c_0(\cos \gamma_l - \cos \gamma_0) = l\lambda \end{cases} \quad (1-13)$$

式中, h, k, l 为整数(可为零和正或负的数), 称为衍射指标; λ 为入射线的波长。

式(1-13)是晶体产生 X 射线衍射的条件, 称为劳埃方程。衍射指标 h, k, l 的整数性决定了晶体衍射方向的分立性, 每一套衍射指标规定了一个衍射方向。

(2) 布拉格(Bragg)方程

晶体的空间点阵可划分为一族平行且等间距的平面点阵(hkl), 或者称为晶面。同一晶体不同指标的晶面在空间的取向不同, 晶面间距 $d_{(hkl)}$ 也不同。设有一组晶面, 间距为 $d_{(hkl)}$, 一束平行 X 射线射到该晶面族上, 入射角为 θ 。对于每一个晶面散射波的最大干涉强度的条件应该是: 入射角和散射角的大小相等, 且入射线、散射线和平面法线三者在同一平面内(类似镜面对可见光的反射条件), 如图 1-11(a)所示, 因为在此条件下光程都是一样的, 图中入射线 s_0 在 P, Q, R 处的相位相同, 而散射线 s 在 P', Q', R' 处仍是同相, 这是产生衍射的必要条件。

现在考虑相邻晶面产生衍射的条件。如图 1-11(b)所示的晶面 1, 2, 3..., 间距为 $d_{(hkl)}$, 相邻两个晶面上的入射线和散射线的光程差为: $MB + BN$, 而 $MB + BN = d_{(hkl)} \sin \theta_n$, 即光程差为 $2d_{(hkl)} \sin \theta_n$ 。当光程差为波长 λ 的整数倍时, 相干散射波就能互相加强从而产生衍射。由此得晶面族产生衍射的条件为:

$$2d_{(hkl)} \sin \theta_n = n\lambda \quad (1-14)$$

式中, n 为 1, 2, 3 等整数; θ_n 为相应某一 n 值的衍射角; n 为衍射级数。

式(1-14)称为布拉格方程, 是晶体学中最基本的方程之一。

根据布拉格方程, 可以把晶体对 X 射线的衍射看做“反射”, 并乐于借用普通光学中“反