



普通高等教育“十一五”国家级规划教材
材料科学与工程系列

材料近代分析测试方法

Modern Material Analysis Test Method

● 常铁军 刘喜军 编著

哈尔滨工业大学出版社



普通高等教育“十一五”国家级规划教材
材料科学与工程系列

材料近代分析测试方法

Modern Material Analysis Test Method

● 常铁军 刘喜军 编著



哈爾濱工業大學出版社



内 容 提 要

本书介绍了近代材料学科常用的几种分析测试方法,全书力求把原理、方法、应用融为一体,简明而实用。内容包括 X 射线衍射技术、电子光学微观分析技术、材料表面分析技术、扫描探针显微镜技术、材料热分析技术,红外光谱与拉曼光谱技术和色谱及色质联机技术等。

本书可作为高等学校材料学科各专业本科生教材,研究生教学参考书,也可作为从事材料研究及分析测试方面工作的技术人员参考。

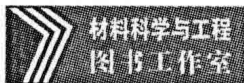
图书在版编目(CIP)数据

材料近代分析测试方法/常铁军,刘喜军编著.—5版.
—哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2018.7

ISBN 978-7-5603-6731-6

I. ①材… II. ①常…②刘… III. ①金属材料-测试
技术 IV. ①TG115

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 119866 号



材料科学与工程
图书工作室

策划编辑 张秀华 杨 桦

责任编辑 张秀华 杨 桦

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市工大节能印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 18.5 字数 430 千字

版 次 2010 年 3 月第 4 版 2018 年 7 月第 5 版

2018 年 7 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-6731-6

定 价 38.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

清华大学、哈尔滨工业大学、东北大学、山东大学、装甲兵工程学院、北京理工大学、哈尔滨工程大学、合肥工业大学、燕山大学、北京化工

序 言

材料科学与工程系列教材是由哈尔滨工业大学出版社组织国内部分高等院校的专家学者共同编写的一套大型系列教学丛书,其中第一系列和第二系列已分别被列为新闻出版总署“九五”、“十五”国家重点图书出版计划。第一系列共计 10 种已于 1999 年后陆续出版。编写本套丛书的基本指导思想是:总结已有、通向未来、面向 21 世纪,以优化教材链为宗旨,依照为培养材料科学人才提供一个较为广泛的知识平台的原则,并根据培养目标,确定书目和编写大纲及主干内容。为了确保图书品位体现较高水平,编审委员会全体成员对国内外同类教材进行了细致的调查研究,广泛征求各参编院校第一线任课教师的意见,认真分析教育部新的学科专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会第一届全体会议的基本精神,进而制定了具体的编写大纲。在此基础上,聘请国内一批知名专家对本系列教材书目和编写大纲审查认定,最后确定各册的体系结构。

经过全体编审人员的共同努力,第二系列 21 种和第三系列 11 种也都已出版发行。值得欣慰的是系列丛书几经修订再版在该领域已经有了广泛的基础,像《材料物理性能》、《材料合成与制备方法》等 10 余种图书被选入教育部普通高等教育“十一五”国家级规划教材。我们热切地期望这套大型系列丛书能够满足国内高等院校材料工程类专业教育改革发展的部分需要,并且在教学实践中得以不断总结、充实、完善和发展。

在大型系列丛书的编写过程中,我们注意突出了以下几方面的特色:

1. 根据科学技术发展的最新动态和我国高等学校专业学科归并的现实需求,坚持面向一级学科、加强基础、拓宽专业面、更新教材内容的基本原则。
2. 注重优化课程体系,探索教材新结构,即兼顾材料工程类学科中金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料共性与个性的结合,实现多学科知识的交叉与渗透。
3. 反映当代科学技术的新概念、新知识、新理论、新技术、新工艺,突出反映教材内容的现代化。
4. 注重协调材料科学与材料工程的关系,既加强材料科学基础的内容,又强调材料工程基础,以满足培养宽口径材料学人才的需要。
5. 坚持体现教材内容深广度适中、够用为原则,增强教材的适用性和针对性。
6. 在系列教材编写过程中,进行了国内外同类教材对比研究,吸取了国内外同类教材的精华,重点反映新教材体系结构特色,把握教材的科学性、系统性和适用性。

此外,本套系列教材还兼顾了内容丰富、叙述深入浅出、简明扼要、重点突出等特色,能充分满足少学时教学的要求。

参加本套系列丛书编审工作的单位有:清华大学、哈尔滨工业大学、东北大学、山东大学、装甲兵工程学院、北京理工大学、哈尔滨工程大学、合肥工业大学、燕山大学、北京化工

大学、中国海洋大学、上海大学等 50 多所院校近 200 多名专家学者。他们为本套系列教材编审付出了大量的心血,在此,编审委员会对这些同志无私的奉献致以崇高的敬意。

同时,编审委员会特别鸣谢中国科学院院士肖纪美教授、中国工程院院士徐滨士少将、中国工程院院士杜善义和才鸿年教授、全国材料工程专业教学指导委员会主任吴林教授,感谢他们对本套系列丛书编审工作的指导与大力支持。

限于编审者的水平,疏漏和错误之处在所难免,欢迎同行和读者批评指正。

材料科学与工程系列教材
编审委员会
2007 年 7 月

本书在编写过程中,参考了国内外许多教材和有关文献,在此向有关单位和作者致以诚挚的谢意。本书在编写过程中,参考了国内外许多教材和有关文献,在此向有关单位和作者致以诚挚的谢意。

本书在编写过程中,参考了国内外许多教材和有关文献,在此向有关单位和作者致以诚挚的谢意。

本书在编写过程中,参考了国内外许多教材和有关文献,在此向有关单位和作者致以诚挚的谢意。

本书在编写过程中,参考了国内外许多教材和有关文献,在此向有关单位和作者致以诚挚的谢意。

本书在编写过程中,参考了国内外许多教材和有关文献,在此向有关单位和作者致以诚挚的谢意。

第5版前言

《材料近代分析测试方法》是根据教育部高等学校材料科学与工程类学科教学大纲和教学要求编写的。本书被评为教育部《普通高等教育“十一五”国家级规划教材》。

本书自出版以来在深得广大读者喜爱的同时,还对书中存在的错误和不足提出了许多宝贵的意见和建议。为此,借本书再次修订再版之机对使用本书以及对本书提出宝贵意见和建议的读者表示衷心的感谢。

本书前几次修订的内容有:

1. 将“光学金相分析技术”、“超声波检测技术”两部分内容全部删除。
2. 将“X射线分析技术”进行了重新改写,内容更加简明易懂,更有利于教学的顺利进行和读者的自学。
3. 增加了“红外光谱与拉曼光谱”和“聚合物分子量及分子分布测定”两部分内容,以增强高分子材料测试方法的力度。

本书经过几年的教学实践环节,并针对当前教学要求和教学改革后的课程设置要求,本次作者又对全书的内容进行了较大规模的修订:

1. 增加了新的科学研究和科学发展成果,例如增加了“扫描探针显微镜”的内容,并用较大篇幅对其使用技术进行了介绍。
2. 结合社会需要和生产实际对一些应用性较强的测试技术、测试方法进行了补充,例如对“材料表面分析技术”一章论述得较为详细;将“色谱及色质联机技术”的内容更换了“聚合物分子量及分子分布测定”的内容,其目的是使本书更利于读者自学,更利于提高理论应用于实际的能力,使读者掌握更新更多的测试技术和测试方法。

本书由常铁军和刘喜军编写,常铁军编写第1~第10章,刘喜军编写第11~第15章。

教育和教学改革是中国改革之路的重要组成部分,也是关系到民族兴衰的头等大事,能够编写出一部适应21世纪人材培养的教材,不仅是作者的最大心愿,也是广大读者的心愿,让我们共同努力,共同耕耘,使本书能够不断满足教学的要求,不断满足读者的需求。

作者

2017年8月

目 录

130	第1章 X射线物理学基础	1
131	1.1 X射线的本质	1
132	1.2 X射线谱	2
133	1.3 X射线与物质相互作用	5
134	第2章 X射线运动学衍射理论	10
135	2.1 X射线衍射方向	10
136	2.2 布拉格方程的讨论	12
137	2.3 倒易点阵	13
138	2.4 X射线衍射强度	16
139	第3章 X射线衍射方法	28
140	3.1 粉末照相法	28
141	3.2 X射线衍射仪	31
142	第4章 多晶体的物相分析	39
143	4.1 物相的定性分析	39
144	4.2 物相定量分析	48
145	第5章 宏观应力测定	60
146	5.1 X射线应力测定的基本原理	60
147	5.2 试验方法	63
148	5.3 试验精度的保证及测试原理的适用条件	66
149	第6章 电子与物质的交互作用	69
150	6.1 散射	69
151	6.2 高能电子与样品物质交互作用产生的电子信息	70
152	第7章 透射电子显微分析	77
153	7.1 透射电镜的结构及应用	78
154	7.2 电子衍射	82
155	7.3 透射电子显微分析样品制备	96
156	7.4 薄晶体样品的衍射成像原理	102
157	第8章 扫描电子显微分析	113
158	8.1 扫描电镜工作原理、构造和性能	113
159	8.2 扫描电镜在材料研究中的应用	117
160	8.3 波谱仪结构及工作原理	120

8.4	能谱仪结构及工作原理	123
8.5	电子探针分析方法及微区成分分析技术	125
第9章	材料表面分析技术	130
9.1	俄歇电子能谱分析	130
9.2	X射线光电子能谱分析	141
9.3	原子探针显微分析	157
第10章	扫描探针显微镜	165
10.1	扫描探针显微镜(SPM)的基本原理	165
10.2	扫描隧道显微镜(STM)在材料研究中的应用	170
10.3	其他扫描探针显微镜简介	176
10.4	扫描探针显微镜(SPM)的硬度及磨损测试	179
10.5	扫描探针显微镜(SPM)的计量化	180
第11章	核磁共振与电子自旋共振波谱	182
11.1	核磁共振的基本原理	182
11.2	电子自旋共振波谱	194
第12章	固体高聚物的小角光散射	201
12.1	小角激光光散射	201
12.2	光散射技术在高聚物研究中的应用	208
第13章	热分析技术	217
13.1	差热分析	217
13.2	示差扫描量热法	221
13.3	热重分析	224
13.4	热分析技术在高聚物研究中的应用	228
第14章	红外光谱与拉曼光谱	233
14.1	红外光谱	234
14.2	拉曼光谱	246
第15章	色谱及色质联机技术	252
15.1	气相色谱	252
15.2	薄层色谱的原理及应用	267
15.3	色质联机技术	272
附录	277
参考文献	288

第1章 X射线物理学基础

1.1 X射线的本质

1895年德国物理学家伦琴(W. K. Rontgen)在研究阴极射线时,发现了一种新的射线, X射线。后人为纪念发现者,也称之为“伦琴射线”。

X射线被发现以后,短短的几个月就被应用于医学的诊断,后来人们又用来进行金属材料及机械零件的探伤, X射线技术在医学界和工业界得到普遍的应用,使得“X射线透视学”迅速发展成为一门十分有用的技术。1912年德国物理学家劳埃(M. von Laue)发现了X射线在晶体中的衍射现象,这一发现奠定了“X射线衍射学”(又称“X射线晶体学”)的基础,“X射线晶体学”的诞生,极大地推动了20世纪“晶体学”的发展,尤其在金属微结构、固态相变、形变的许多基本理论方面的贡献均功不可没,与此同时“金属X射线学”也应运而生。“金属X射线学”是“X射线晶体学”的一个分支,是系统地研究金属材料的物相分析、材料的精细结构和晶体取向等基础理论和实际应用的科学。该学科是20世纪发展最快,对人类文明发展贡献最大的学科之一。

实验表明,高速运动的电子被物质(如阳极靶)阻止时,伴随电子动能的消失与转化,会产生X射线。可见,要想得到X射线须具备如下条件:①产生自由电子的电子源,如加热钨丝发射热电子;②设置自由电子撞击靶子,如阳极靶,用以产生X射线;③施加在阴极和阳极之间的高压,用以加速自由电子朝阳极靶方向加速运动,如高压发生器;④将阴、阳极封闭在 $> 10^{-3}\text{Pa}$ 的高真空中,保持两极纯洁,促使加速电子无阻地撞击到阳极靶上。上述条件构成了X射线发生装置的基本原理,如图1-1所示。

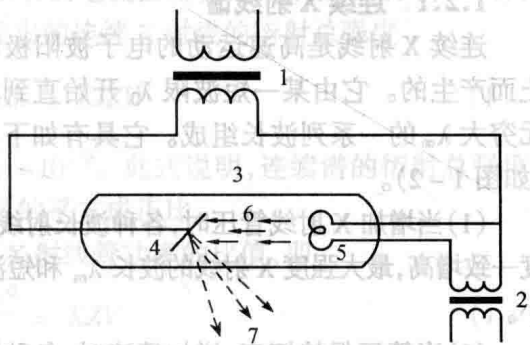


图1-1 X射线产生装置示意图

1—高压变压器;2—钨丝变压器;3—X射线管;
4—阳极;5—阴极;6—电子;7—X射线

X射线的波动性与粒子性是X射线具有的客观属性。1912年,劳厄(M. V. Laue)等利用晶体作为产生X射线衍射的光栅,使X射线产生衍射,证实了X射线本质上是一种电磁波。X射线以光速沿直线传播,其电场强度矢量 E 和磁场强度矢量 H 相互垂直,并位于垂直于X射线传播方向的平面上。通常,X射线波长范围为 $0.001 \sim 10\text{nm}$ 。在X射线金属学中,常用的波长约在 $0.05 \sim 0.25\text{nm}$ 之间,用于材料探伤的X射线波长在 $0.005 \sim 0.1\text{nm}$ 之间,一般波长短的X射线称为硬X射线,反之称为软X射线。

X射线和无线电波、可见光、紫外线、 γ 射线等,本质上同属电磁波,只不过彼此的波长不同。X射线也和电子、中子、质子等基本粒子一样,具有波粒二象性,也就是说,当X射线之间相互作用时表现出波动的特征,当X射线与电子、质子、中子间相互作用时,则表现出粒子的特征。描述X射线波动性质的物理量,如频率 ν 、波长 λ 和描述粒子特征的光量子能量 ϵ 、动能 P 之间,遵循爱因斯坦关系式

$$\epsilon = h\nu \text{ 或 } \epsilon = h \frac{c}{\lambda} \quad (1-1)$$

式中, h 是普朗克常数, $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$; ν 和 λ 分别为光量子的频率和波长。每个光量子的能量 $h\nu$ 是X射线的最小能量单位。当它和其他元素的原子或电子交换能量时只能一份一份地以最小能量单位被原子或电子吸收。由式(1-1)可见,对不同频率 ν 或波长 λ 的X射线,光量子的能量是不同的。

此外,X射线具有很强的穿透物质的能力,经过电场和磁场时不发生偏转,当穿过物质时X射线可被偏振化,可被吸收而使强度减弱,它能使空气或其他气体电离,能激发荧光效应,使胶片感光,并能杀死生物细胞与组织。由于它具有上述特性,使它成为研究晶体结构,进行元素分析,以及医疗透射照相和工业探伤等问题的有力工具。

1.2 X射线谱

X射线谱指的是X射线的强度 I 随波长 λ 变化的关系曲线。X射线强度大小由单位时间内通过与X射线传播方向垂直的单位面积上的光量子数决定。实验表明,X射线管中阳极靶发射出的X射线谱分为两类:连续X射线谱和特征X射线谱。

1.2.1 连续X射线谱

连续X射线是高速运动的电子被阳极靶突然阻止而产生的。它由某一短波限 λ_0 开始直到波长等于无穷大 λ_∞ 的一系列波长组成。它具有如下实验规律(如图1-2)。

(1)当增加X射线管压时,各种波长射线的相对强度一致增高,最大强度X射线的波长 λ_m 和短波限 λ_0 变小。

(2)当管压保持恒定、增加管流时,各种波长X射线的相对强度一致增高,但 λ_m 和 λ_0 数值大小不变。

(3)当改变阳极靶元素时,各种波长的相对强度随靶元素的原子序数增加而增加。

这些实验规律可以用电动力学和量子力学的知识解释。当X射线管中高速运动的电子和阳极靶碰撞时,产生极大的负加速度,电子周围的电磁场将发生急剧的变化,辐射出电磁波。由于大量电子轰击阳极靶的时间和条件不完全相同,辐射出的电磁波具有

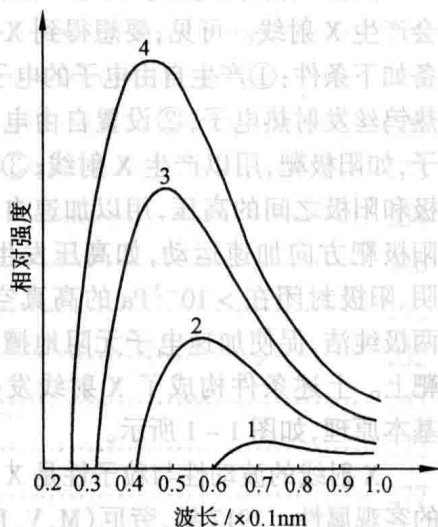


图1-2 在不同管电压下钨阳极靶发射的连续X射线谱示意图
1—20kV; 2—30kV; 3—40kV;
4—50kV

各种不同的波长,因而形成了连续 X 射线谱。

根据量子力学观点,能量为 eV 的电子和阳极靶碰撞时产生光子,从数值上看光子的能量应该小于或最多等于电子的能量。因此,光子能量有一频率上限 ν_{\max} 或短波限 λ_0 与它相对应,可以表示为

$$eV = h\nu_{\max} = h \frac{c}{\lambda_0} \quad (1-2)$$

式中, e 为电子的电荷,等于 4.803×10^{-10} 静电单位(1 静电单位的电压降等于 300V); V 为加在管子两极上的电压(以千伏为单位); h 为普朗克常数; c 为光子在真空中的传播速度;将这些值代入上式得

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{1.24}{V} (\text{nm}) \quad (1-3)$$

这说明,连续 X 射线谱有短波限 λ_0 存在,且与电压成反比。但是,在被加速电子中的大多数高速电子与阳极靶撞击时,其部分能量 ϵ' 要消耗在电子对阳极靶的各种激发作用上,所以转化为 X 射线光量子的能量要小于加速电子的全部能量,即 $\epsilon = eV - \epsilon'$ 。此外,一个电子有时要经过几次碰撞才能转换成光量子,或者一个电子转换为几个光量子,这说明大多数辐射的波长均应大于短波极限 λ_0 ,因而组成了连续 X 射线谱。

库伦坎普弗(Kulenkampff)综合各种连续 X 射线强度分布的实验结果,得出一个经验公式

$$I_\lambda d\lambda = ZKI \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) d\lambda \quad (1-4)$$

式中, $I_\lambda d\lambda$ 表示波长在 $\lambda + d\lambda$ 之间 X 射线的强度(I_λ 称为对于波长 λ 的 X 射线谱的强度密度); Z 是阳极靶元素的原子序数; I 是 X 射线管的电流强度; K 为常数。对式(1-4),从 λ_0 到 λ_∞ 进行积分就得到在某一实验条件下发出的连续 X 射线的衍射总强度

$$I_{\text{连}} = \int_{\lambda_0}^{\lambda_\infty} I_\lambda d\lambda = KIZV^2 \quad (1-5)$$

式中, K 为常数,此实验测得 $K = (1.1 \sim 1.5) \times 10^{-9}$ 。此式说明,连续谱的衍射总强度与管电流强度 I 、靶的原子序数 Z 以及管电压 V 的平方成正比。

X 射线管的效率 η 定义为 X 射线强度与 X 射线管功率的比值,即

$$\eta = \frac{KZIV^2}{IV} = KZV \quad (1-6)$$

当用钨阳极管 $Z = 74$, 管电压为 100kV 时, X 射线管的效率为 1% 或者更低,这是由于 X 射线管中电子的能量绝大部分在和阳极靶碰撞时产生热能而损失,只有极少部分能量转化为 X 射线能。所以 X 射线管工作时必须以冷却水冲刷阳极,达到冷却阳极的目地。

1.2.2 特征 X 射线谱

对一定元素的靶,当管压小于某一限度时,只激发连续谱,随着管压的增高,射线谱曲线只向短波方向移动,总强度增高,本质上无变化。但当管电压超过某一临界值 $V_{\text{激}}$ 后(如对钨靶超过 20kV),强度分布曲线将产生显著的变化,即在连续 X 射线谱某几个特定波长的地方,强度突然显著地增大,如图 1-3 所示。由于它们的波长反映了靶材料的特征,因此称为特征 X 射线,并由它们构成了特征 X 射线谱。

图 1-3 中两个强度特别高的窄峰称为钼的 K 系 X 射线, 波长为 0.063nm 的是 K_{β} 射线, 波长为 0.071nm 的是 K_{α} 射线。 K_{α} 线又可细分为 K_{α_1} 和 K_{α_2} 两条线, 其波长相差约为 0.000 4nm, K_{α_1} 和 K_{α_2} 射线的强度比约为 2:1, 而 K_{α} 和 K_{β} 的强度比约为 5:1。当用原子序数较高的金属作阳极靶时, 除去 K 系射线外, 还可得到 L, M 等系的特征 X 射线。在通常的 X 射线衍射中, 一般均采用强而窄的 K_{α} 谱线, 如管电压约为 30kV 时, CuK_{α} 谱线的强度约为连续谱及邻近射线强度的 90 倍, 而且半高宽度 $< 0.000 1nm$ 。继续提高管电压时, 图中各特征 X 射线的强度不断增高, 但其波长不变。

特征的 X 射线波长取决于阳极靶的元素的原子序数。实验证明:

(1) 阳极靶元素的特征谱按照波长增加的次序分为 K、L、M... 等若干谱系, 每个谱系又分若干亚系。例如, K 系内每一条谱线按波长减小的次序分别称之为 K_{α} , K_{β} , K_{γ} ... 等谱线。每一谱线对应一定的激发电压, 只有当管电压超过激发电压时才能产生该靶元素的特征谱线, 且靶元素的原子序数越大其激发电压越高。表 1-1 给出常用靶的 K 系特征 X 射线波长、激发电压和工作电压。

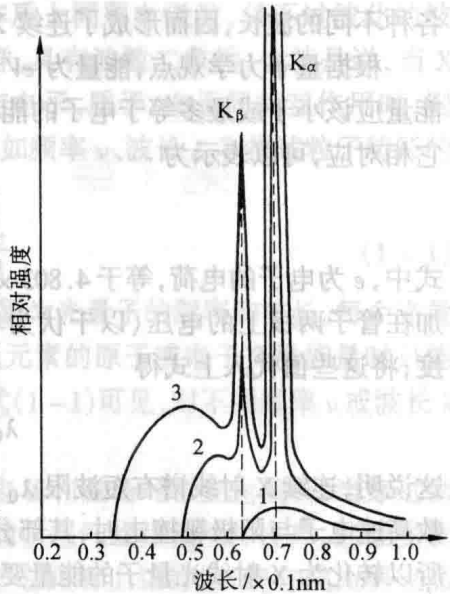


图 1-3 钼阳极管发射的 X 射线谱
1—20kV; 2—25kV; 3—35kV

表 1-1 衍射分析中常用阳极靶的数据

元素	原子序数	波长 / $\times 10^{-2}nm$				K 吸收限 $\lambda_K / \times 10^{-2}nm$	激发电压 V_k / kV	适用电压 /kV
		K_{α_1}	K_{α_2}	K_{α}	K_{β_1}			
Ag	47	5.594 1	5.638 0	5.608 4	4.970 9	4.859	25.52	55 ~ 60
Mo	42	7.093 0	7.135 9	7.107 3	6.322 9	6.198	20.00	50 ~ 55
Cu	29	15.405 6	15.443 9	15.418 4	13.922 2	13.806	8.98	35 ~ 40
Ni	28	16.579 1	16.617 5	16.591	15.001 4	14.881	8.33	30 ~ 35
Co	27	17.889 7	17.928 5	17.902 6	16.207 9	16.082	7.71	30
Fe	26	19.360 4	19.399 8	19.373 5	17.566 1	17.435	7.11	25 ~ 30
Cr	24	22.897 1	22.936 1	22.910 0	20.848 7	20.702	5.99	20 ~ 25

(2) 每个特征谱线都对应一个特定的波长, 不同阳极靶元素的特征谱波长不同。如管电流 I 与管电压 V 的增加只能增强特征 X 射线的强度, 而不改变波长。它的规律为

$$I_{\text{特}} = cI(V - V_{\text{激}})^n \quad (1-7)$$

式中, c 为比例常数; $V_{\text{激}}$ 为阳极靶元素特征 X 射线激发电压; n 值对 K 系谱线取 1.5, 对 L 系取 2。

(3) 不同阳极靶元素的原子序数与特征谱波长之间的关系由莫塞莱 (Mosley) 定律确定

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z - \sigma) \quad (1-8)$$

式中, λ 为特征谱线的波长; K 和 σ 均为常数; Z 为阳极物质的原子序数。

上述实验规律可以用电子与原子相互作用时原子内部能态的变化来解释。为提高峰背比, 通常 X 射线的工作电压应为激发电压的 3~5 倍。当使用单色器时, 则可不遵守此原则。

1.3 X 射线与物质相互作用

1.3.1 经典散射与经典散射强度

X 射线是一种电磁波, 当它通过物质时, 在入射电场的作用下, 物质原子中的电子将被迫围绕其平衡位置振动, 同时向四周辐射出与入射 X 射线波长相同的散射 X 射线, 称之为经典散射。由于散射波与入射波的频率或波长相同, 位相差恒定, 在同一方向上各散射波符合相干条件, 又称为相干散射。

按电动力学理论, 当一束非偏振的 X 射线照射到质量为 m 、电荷为 e 的电子上时, 在与入射线呈 2θ 角度方向上距离为 R 处的某点, 由电子引起的散射 X 射线的强度为

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (1-9)$$

此式为汤姆逊(Thomson)公式, 它表示一个电子散射 X 射线的强度。式中 $f_e = e^2/mc^2$ 称为电子散射因子; $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ 称为极化因子或偏振因子, 它是由入射波非偏振化引起的。如将电子的电荷 e , 电子的质量 m 和光速 c 数值代入上式, 可得

$$I_e = I_0 \frac{7.9 \times 10^{-26}}{R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (1-10)$$

由此可见:

(1) 在各方向上散射波的强度不同, 在 $2\theta = 0^\circ$ 处即入射方向上强度最强, 而在入射线垂直方向 $2\theta = 90^\circ$ 处强度最弱。

(2) 散射波的强度与入射波频率无关。

(3) 散射强度与 R^2 成反比, 如 $R = 1\text{cm}$, 散射波的强度仅为原强度的 10^{-26} , 这表明实测散射强度只能是大量电子散射波干涉的结果。

(4) 散射强度与电子的质量平方的倒数成正比, 可见, 重粒子的原子核散射的强度与电子散射强度相比, 可以忽略不计。因此晶体中散射的基本单元是电子, X 射线在空间散射强度的分布直接反映了电子在空间的分布。在结构分析中, 任何物质的散射因子就定义为相当于汤姆逊公式散射的电子数(绝对单位)。

1.3.2 非相干散射

当 X 射线光子冲击束缚较松的电子或自由电子, 会产生一种反冲电子, 这种新的散射现象是由康普顿(A. H. Compton)及我国物理学家吴有训等首先发现的, 故称之为康普顿散射或康普顿-吴有训散射。为解释这一散射现象, 必须把一束 X 射线看成是由光子组成的粒子流, 其中每个光量子的能量为 $h\nu_1$ 。当每个光子与一个束缚较松的电子

发生弹性碰撞时,电子被碰到一边,成为反冲电子,同时在 α 角度下产生一个新光子,由于入射光子一部分能量转化成为电子的动能,因此,新光子的能量必然较碰撞前的能量 $h\nu_1$ 为小。散射辐射的波长 λ_2 应略较入射光束的波长 λ_1 为长,其变化根据能量及动量守恒定律有

$$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = 0.00243(1 - \cos\alpha)(\text{nm}) \quad (1-11)$$

由此看出,波长的增量 $\Delta\lambda$ 取决于散射角 α ,散射位相与入射波位相之间不存在固定关系,故这种散射是不相干的,称之为非相干散射。非相干散射波分布在各个方向上,强度很低,且随 $\sin\alpha/\lambda$ 的增加而增大,它随着入射线的波长变短、散射角 α 的增大而增强。非相干散射不能参与衍射,也无法避免产生,从而使衍射图像背底变黑,给衍射工作带来不利影响。

1.3.3 二次特征辐射

当 X 射线光量子具有足够高的能量时,可以将被照射物质原子中内层电子激发出来,使原子处于激发状态,通过原子中壳层上的电子跃迁,辐射出 X 射线特征谱线。这种利用 X 射线激发作用而产生的新的特征谱线叫做二次特征辐射,也称为荧光辐射。显然,入射 X 射线光量子的能量 $h\nu$ 必须等于或大于将此原子某一壳层的电子激发出所需要的脱出功,例如,激发 K 系荧光辐射的入射 X 射线光量子的能量最小值为 $h\nu_K = hc/\lambda_K \geq eV_K$ 或者波长必须满足

$$\lambda_K \leq \frac{1.24}{V_K}(\text{nm}) \quad (1-12)$$

式中, V_K 为 K 系辐射的激发电压; λ_K 为产生 K 系激发的最长波长,称为 K 系辐射的激发限。对 L、M 系也有类似情况。

当激发二次特征辐射时,原入射 X 射线光量子的能量被激发出的电子所吸收,而转变为电子的动能,使电子逸出原子之外,这种电子称光电子,也称光电效应。此时,物质将大量吸收入射 X 射线的能量,使原 X 射线强度明显减弱。二次特征辐射造成衍射图像漫散背底增强,这是在选靶时要注意避免的。

此外,原子中一个 K 层电子被激发出以后, L 层的一个电子跃入 K 层填补空白,剩下的能量不是以辐射光量子能量辐射出来,而是促使 L 层的另一个电子跳到原子之外,即 K 层的一个空白被 L 层的两个空位所代替,此过程称为俄歇(Auger)效应。它也造成原 X 射线的减弱,但也被利用于材料表面物理的研究。

1.3.4 X 射线的衰减

X 射线穿过物质时,其强度要衰减,见图 1-4,通过厚度为 dx 的无穷小薄层物质时, X 射线强度衰减量 dI 正比于入射线强度 I 和厚层 dx ,即

$$dI = I dx \text{ 或 } dI/I = -\mu_1 I dx \quad (1-13)$$

式中, μ_1 为比例常数,与入射线的波长及物质有关,负号表示强度的变化由强变弱。将上式积分

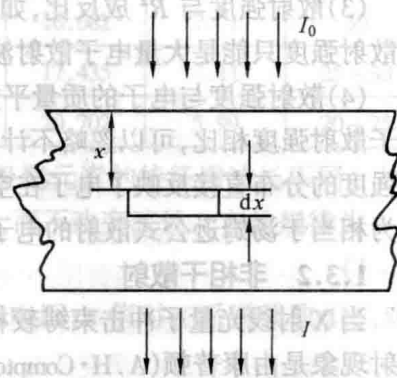


图 1-4 X 射线穿过物质时被衰减

的示意图

$$\int \frac{dI}{I} = - \int \mu_l dx \quad (1-14)$$

当 $x = 0$ 时, $I = I_0$, 得到

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu_l x} \text{ 或 } I = I_0 e^{-\mu_l x} \quad (1-15)$$

式中, I_0 为入射 X 射线强度; I 为穿透厚度为 x 的物质的 X 射线强度; μ_l 为线衰减系数。

对 X 射线衰减的研究表明, 由于散射引起的衰减和由于激发电子及热振动等引起的真吸收遵循着不同的规律, 即真吸收部分随 X 射线波长和物质元素的原子序数而显著地变化, 散射部分则几乎和波长及元素的原子序数无关。因此, 可以将线衰减系数 μ_l 分解为 τ 与 σ 两部分

$$\mu_l = \tau + \sigma \quad (1-16)$$

式中, τ 称为吸收系数; σ 称为散射系数。一般情况吸收系数 τ 远远超过散射系数 σ , 所以 σ 项往往可以忽略不计, 于是 $\mu_l \approx \tau$ 。线吸收系数 μ_l 的物理意义为 X 射线通过 1 cm^3 物质时强度的相对衰减量。线吸收系数 μ_l 对同一物质正比于它的密度, 物质的密度越大, X 射线遇到的原子越多, 散射和吸收也就越厉害, 从而衰减越甚, 引入

$$\mu_m = \frac{\mu_l}{\rho} \quad (1-17)$$

为质量吸收系数, 它与物质的密度无关。其物理意义为每克物质引起的相对衰减量, 因为密度为 ρ 的每立方厘米物质为 ρ 克。质量吸收系数在很大程度上取决于物质的化学成分和被吸收的入射线波长。假定物质是由单一元素组成的, 则 μ_m 与其原子序数 Z 及 X 射线波长 λ 有明显的关系。实验表明, μ_m 值大致与波长 λ 的三次方及元素原子序数 Z 的三次方成正比

$$\mu_m \propto \lambda^3 Z^3 \quad (1-18)$$

当波长减小到 λ_K 时, 质量吸收系数产生一个突变(增大), 这是由于入射线光子能量 $h\nu$ 达到了激发该元素 K 层电子的数值, 从而大量地被吸收或消耗在这种激发上面, 并同时引起特征辐射。发生突变吸收的波长 λ_K 为吸收限, 其值由 $\lambda_{\text{激}K} = 1.24/V_K$ 决定, 质量吸收系数在此突变处增大了 7 ~ 10 倍。

当 X 射线通过多种元素组成的物质时, X 射线的衰减是受到了组成该物质的各种元素的影响, 由被照射物质原子本身的性质决定, 而与这些原子间的结合方式无关。多种元素组成的物质的质量吸收系数由

$$\mu_m = \sum_{i=1}^N (\mu_l/\rho)_i W_i \quad (1-19)$$

决定, $(\mu_l/\rho)_i$ 为第 i 种元素的质量吸收系数; W_i 为各元素的质量分数(%); N 表示该物质是由 N 种元素组成的。

1.3.5 吸收限的应用

1. 滤波片的选择

在 X 射线衍射分析中, 大多数情况下都希望利用接近于“单色”即波长较单一的 X 射线。然而, K 系特征谱线包括 K_α 、 K_β 两条谱线, 它们会在晶体中同时发生衍射产生出两套

衍射花样,使分析工作受到干扰。因此,总希望从 K_α 、 K_β 两条谱线中滤掉一条,得到“单色”的入射 X 射线。

质量吸收系数为 μ_m 、吸收限为 λ_K 的物质,可以强烈地吸收 $\lambda \leq \lambda_K$ 这些波长的入射 X 射线,而对于 $\lambda > \lambda_K$ 的 X 射线吸收很少,这一特性可以给我们提供一个有效的手段。可以选择 λ_K 刚好位于辐射源的 K_α 和 K_β 之间的金属薄片作为滤波片,放在 X 射线源与试样之间。这时滤波片对 K_β 射线产生强烈的吸收,而对 K_α 却吸收很少,经这样滤波的 X 射线如图 1-5 所示,几乎只剩下 K_α 辐射了。

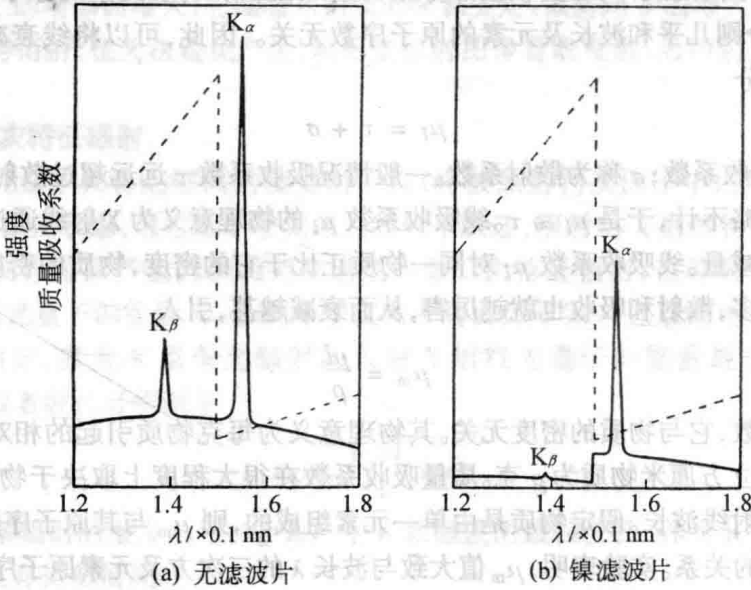


图 1-5 铜辐射在通过镍滤波片以前(a)和以后(b)的强度比较
(虚线所示为镍的质量吸收系数)

滤波片的厚度对滤波质量也有影响。滤波片太厚,对 K_α 的吸收也增加,对实验不利。实践表明,当 K_α 线的强度被吸收到原来的一半时, K_β/K_α 将由滤波前的 1/5 提高为 1/500 左右,这可以满足一般的衍射工作。在选定了滤波片材料后,其厚度可利用式 (1-15) 计算。常用滤波片数据列于表 1-2。

表 1-2 几种元素的 K 系射线波长及常用的滤波片

阳极靶元素	原子序数	K_α 波长 /nm	K_β 波长 /nm	滤波片				
				材料	原子序数	λ_K	厚度* /mm	$I/I_0(K_\alpha)$
Cr	24	0.22909	0.20848	V	23	0.22690	0.016	0.50
Fe	26	0.19373	0.17565	Mn	25	0.18694	0.016	0.46
Co	27	0.17902	0.16207	Fe	26	0.17429	0.018	0.44
Ni	28	0.16591	0.15001	Co	27	0.16072	0.013	0.53
Cu	29	0.15418	0.13922	Ni	28	0.14869	0.021	0.40
Mo	42	0.07107	0.06323	Zr	40	0.06888	0.108	0.31
Ag	47	0.05609	0.04970	Rh	45	0.05338	0.079	0.29

* 滤波后 K_β/K_α 的强度比为 1/600

滤波片的材料是根据靶元素确定的。由表 1-2 的数据可总结出下列规律,设靶物质原子序数为 $Z_{\text{靶}}$,所选滤波片物质原子序数为 $Z_{\text{片}}$,则当靶固定以后应满足

$$\text{当 } Z_{\text{靶}} < 40 \text{ 时,则 } Z_{\text{片}} = Z_{\text{靶}} - 1$$

$$\text{当 } Z_{\text{靶}} \geq 40 \text{ 时,则 } Z_{\text{片}} = Z_{\text{靶}} - 2$$

2. 阳极靶的选择

在 X 射线衍射实验中,若入射 X 射线在试样上产生荧光 X 射线,则只增加衍射花样的背底强度,对衍射分析不利。针对试样的原子序数,可以调整靶材的种类,避免在试样上产生荧光辐射。若试样的 K 系吸收限为 λ_K ,应选择靶的 K_{α} 波长稍稍大于 λ_K ,并尽量靠近 λ_K ,这样不产生 K 系荧光,而且吸收又最小。一般应满足以下经验公式

$$Z_{\text{靶}} \leq Z_{\text{试样}} + 1$$

例如,分析 Fe 试样时,应该用 Co 靶或 Fe 靶,如果用 Ni 靶时,会产生较高的背底水平。这时因为 Fe 的 $\lambda_K = 0.17429\text{nm}$,而 Ni 靶的 K_{α} 射线波长 $\lambda_{K_{\alpha}} = 0.16591\text{nm}$,故刚好大量地产生真吸收,造成严重非相干散射背底。

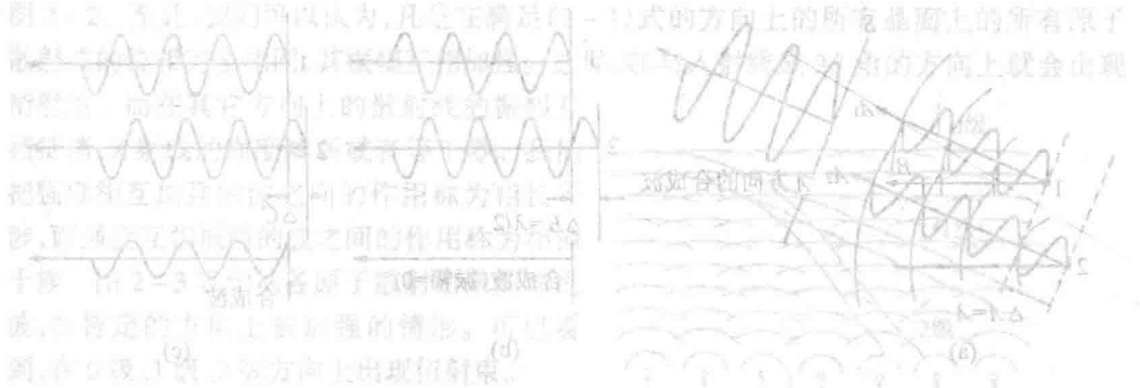


图 2-1 说明了布拉格衍射条件。图中 (a) 表示入射 X 射线, (b) 表示光程差, (c) 表示相长干涉, (d) 表示相消干涉。当光程差为波长的整数倍时,发生相长干涉,产生衍射;当光程差为半波长的奇数倍时,发生相消干涉,不产生衍射。