

# 材料分析 测试方法

黄新民 解挺 编



国防工业出版社

National Defense Industry Press

# 材料分析测试方法

黄新民 解挺 编

## 内 容 简 介

该书主要介绍材料的 X 射线衍射分析、透射电子显微分析、扫描电子显微镜分析和电子探针微区分析,同时简要介绍了光谱分析、扫描探针显微镜和 X 射线光电子能谱。

X 射线衍射分析内容包括 X 射线物理学基础、X 射线衍射原理、多晶材料 X 射线衍射分析方法和部分 X 射线衍射的实际应用。透射电子显微分析内容包括电子光学基础和电镜结构、电子衍射和电子显微图像衬度原理。扫描电子显微镜分析和电子探针微区分析内容包括仪器的工作原理和分析方法。光谱分析内容包括光谱学基础、原子光谱和分子光谱的简介。扫描探针显微镜内容包括扫描隧道显微镜和原子力显微镜的工作原理、工作模式及应用,介绍了 X 射线光电子能谱的原理与应用。

本书可以作为材料科学与工程学科的本科生教材,也可以作为研究生和从事材料科学研究与分析测试的工程技术人员参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

材料分析测试方法/黄新民,解挺编. —北京:国防工业出版社,2006.1

ISBN 7-118-04277-3

I. 材... II. ①黄... ②解... III. 工程材料—分析方法 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 146845 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

光利华印刷装订有限公司印刷

新华书店经售

开本 787×1092 1/16 印张 15 1/2 353 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

印数: 1-4000 册 定价: 26.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

# 前 言

任何一种材料的宏观性能或行为,都是由微观组织结构所决定的。材料在制备、加工、运输和使用过程中都可能受到自身成分、组织与外部环境(温度、压力等)的共同作用而产生组织结构的变化,进而影响性能。因此掌握这些材料组织性能变化的详细信息对材料科学工作者来说是必要的。

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技术已成为材料现代分析方法的重要组成部分,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 4 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。材料分析测试方法范围是如此广泛,每个人不可能掌握所有分析方法,所以我们只能有选择地学习掌握几种常用的分析方法。本书主要介绍了 X 射线衍射学和电子显微学,简要介绍光谱分析原理与应用、扫描探针显微镜和 X 射线光电子能谱。

全书分为 10 章,第一章、第二章、第三章、第四章、第五章和第七章的第 7.1、7.3、7.4 节由合肥工业大学黄新民老师编写,第六章和第七章的第 2 节由合肥工业大学李云老师编写,第八章、第九章由合肥工业大学解挺老师编写,第十章由合肥工业大学吴玉程、凤仪老师编写,全书由黄新民老师统稿。中国科学技术大学张庶元教授和合肥工业大学陆在庆先生审阅了全书。

本书在规划、编写过程中得到了合肥工业大学精品课程建设项目的全力支持;得到了材料学院同仁们的关心和热情帮助。张维、胡建华同学绘制了部分插图,蒋燕燕、姚富海同学参加了校对工作,尤显卿老师参加了编写工作、编者在此表示衷心感谢。

由于编者水平有限,书中错误在所难免。如蒙指正,不甚感谢。

编者  
2005 年 7 月

# 目 录

<b>第一章 X射线的物理学基础</b> .....	1
1.1 X射线的性质 .....	1
1.2 X射线的产生 .....	2
1.3 X射线谱 .....	3
1.3.1 连续X射线谱 .....	3
1.3.2 特征X射线谱 .....	4
1.4 X射线与物质的相互作用 .....	6
1.4.1 X射线的散射 .....	6
1.4.2 X射线的吸收 .....	7
1.5 X射线的衰减规律 .....	8
1.6 吸收限的应用 .....	9
1.6.1 X射线滤波片的选择 .....	9
1.6.2 阳极靶材料的选择 .....	10
本章小结 .....	11
思考题与习题 .....	11
<b>第二章 X射线衍射原理</b> .....	13
2.1 倒易点阵 .....	13
2.1.1 倒易点阵的构建 .....	13
2.1.2 倒易矢量及其性质 .....	14
2.2 X射线衍射方向 .....	15
2.2.1 布喇格方程 .....	16
2.2.2 衍射矢量与埃瓦尔德 图解 .....	17
2.3 X射线衍射强度 .....	20
2.3.1 一个电子对X射线的 散射 .....	21
2.3.2 一个原子对X射线的 散射 .....	21
2.3.3 一个晶胞对X射线的 散射 .....	22
2.3.4 一个晶体的衍射与干涉 函数 .....	26
2.3.5 粉末多晶衍射强度 .....	27
2.3.6 影响衍射强度的其他 因素 .....	28
本章小结 .....	30
思考题与习题 .....	30
<b>第三章 多晶体X射线衍射分析   方法</b> .....	32
3.1 德拜照相法 .....	32
3.1.1 德拜相机 .....	33
3.1.2 德拜法的试样制备 .....	34
3.1.3 德拜法的实验参数 选择 .....	35
3.1.4 德拜相的指数标定 .....	35
3.2 X射线衍射仪法 .....	37
3.2.1 测角仪 .....	38
3.2.2 探测器与记录系统 .....	39
3.2.3 实验条件选择 .....	41
3.2.4 衍射仪法的衍射积分强 度和相对强度 .....	43
本章小结 .....	43
思考题与习题 .....	44
<b>第四章 X射线衍射方法的应用</b> .....	45
4.1 点阵常数的精确测定 .....	45
4.1.1 点阵常数的测定 .....	45
4.1.2 误差来源与消除 .....	47
4.2 X射线物相分析 .....	47
4.2.1 X射线物相定性分析 原理 .....	48
4.2.2 粉末衍射卡的组成 .....	48
4.2.3 粉末衍射卡片的索引 .....	50
4.2.4 物相定性分析方法 .....	51
4.2.5 物相定量分析方法 .....	54

4.2.6	计算机在 X 射线物相 分析中的应用 .....	57	本章小结 .....	84	
4.3	宏观应力测定 .....	58	思考题与习题 .....	84	
4.3.1	X 射线残余应力测定 原理 .....	59	<b>第六章 电子衍射</b> .....	86	
4.3.2	单轴应力测定原理 .....	59	6.1 电子衍射原理 .....	87	
4.3.3	平面应力测定原理 .....	60	6.1.1 布喇格定律 .....	87	
4.3.4	X 射线残余应力测量 实验方法 .....	62	6.1.2 偏离矢量与倒易点 扩展 .....	87	
4.3.5	X 射线应力测定的注意 事项 .....	64	6.1.3 电子衍射基本公式 .....	89	
	本章小结 .....	66	6.1.4 选区衍射 .....	90	
	思考题与习题 .....	66	6.2 单晶电子衍射花样的标定 .....	92	
<b>第五章 透射电子显微镜结构</b> .....	68	6.2.1 查表标定法 .....	92	6.2.2 $d$ 值比较法 .....	94
5.1 光学显微镜的分辨率 .....	68	6.2.3 标准花样对照法 .....	99	6.3 多晶电子衍射图的标定 .....	99
5.2 电子波波长 .....	69	6.3.1 $d$ 值比较法 .....	99	6.3.2 $R^2$ 比值规律对比法 .....	100
5.3 电磁透镜 .....	70	6.4 复杂电子衍射花样 .....	102	6.4.1 高阶劳厄斑点 .....	102
5.3.1 静电透镜 .....	70	6.4.2 超点阵斑点 .....	103	6.4.3 二次衍射斑点 .....	104
5.3.2 电磁透镜 .....	71	6.4.4 孪晶斑点 .....	105	6.4.5 菊池衍射花样 .....	106
5.4 电磁透镜的像差及其对 分辨率的影响 .....	72	本章小结 .....	108	思考题与习题 .....	109
5.4.1 球差 .....	72	<b>第七章 电子显微图像</b> .....	111	7.1 质厚衬度原理 .....	111
5.4.2 像散 .....	73	7.1.1 原子散射截面 .....	111	7.1.2 小孔径角成像 .....	112
5.4.3 色差 .....	73	7.1.3 质厚衬度原理 .....	112	7.2 衍衬衬度 .....	114
5.5 电磁透镜的景深与焦长 .....	75	7.2.1 衍衬运动学理论 .....	115	7.2.2 衍衬图像的基本特征 .....	118
5.5.1 景深 .....	75	7.3 相位衬度 .....	124	7.3.1 高分辨透射电子显 微术的相衬原理 .....	124
5.5.2 焦长 .....	75	7.3.2 高分辨电子显微像 .....	128	7.3.3 高分辨像的计算机 模拟 .....	130
5.6 透射电子显微镜的结构 .....	76	7.4 透射电子显微镜样品			
5.6.1 照明系统 .....	76				
5.6.2 成像系统 .....	78				
5.6.3 观察与记录系统 .....	79				
5.7 透射电镜的主要部件 .....	80				
5.7.1 样品台 .....	80				
5.7.2 消像散器 .....	81				
5.7.3 光阑 .....	81				
5.8 透射电镜的功能及发展 .....	82				
5.8.1 显微镜功能的扩展 .....	82				
5.8.2 分辨率的提高 .....	83				
5.8.3 计算机技术的应用 .....	84				

制备 .....	130	8.5.4 波谱仪和能谱仪的 比较 .....	152
7.4.1 复型样品制备 .....	130	8.5.5 电子探针仪的分析 方法及应用 .....	154
7.4.2 粉末样品制备 .....	132	8.6 扫描电子显微镜的发展 .....	157
7.4.3 从大块材料上制备 透射电镜薄膜样品 .....	133	8.6.1 概述 .....	157
本章小结 .....	135	8.6.2 场发射扫描电子 显微镜 .....	157
思考题与习题 .....	135	8.6.3 低真空扫描电镜(含 环境扫描电镜) .....	158
<b>第八章 扫描电子显微镜与电子     探针显微分析</b> .....	136	8.6.4 低电压扫描电子显微镜 (低能扫描电子 显微镜) .....	158
8.1 电子束与固体样品相互 作用时产生的物理信号 .....	136	本章小结 .....	159
8.1.1 背散射电子 .....	136	思考题与习题 .....	160
8.1.2 二次电子 .....	137	<b>第九章 光谱分析简介</b> .....	161
8.1.3 吸收电子 .....	137	9.1 光谱分析基本原理 ——物质的结构与能态 .....	161
8.1.4 透射电子 .....	138	9.1.1 原子结构与原子能态 ...	161
8.1.5 特征 X 射线 .....	138	9.1.2 分子运动与能态 .....	162
8.1.6 俄歇电子 .....	138	9.2 原子光谱 .....	163
8.2 扫描电子显微镜的结构 和工作原理 .....	139	9.2.1 原子光谱分析原理 .....	163
8.2.1 扫描电子显微镜的 结构 .....	139	9.2.2 原子发射光谱 .....	163
8.2.2 扫描电子显微镜的工作 原理 .....	140	9.2.3 原子吸收光谱 .....	169
8.2.3 扫描电子显微镜的主要 性能 .....	141	9.2.4 原子荧光光谱 .....	175
8.2.4 样品制备 .....	143	9.3 分子光谱 .....	177
8.3 表面形貌衬度原理及其 应用 .....	143	9.3.1 分子光谱分析原理 .....	177
8.3.1 表面形貌衬度 .....	143	9.3.2 紫外、可见光吸收 光谱 .....	177
8.3.2 表面形貌衬度的应用 ...	144	9.3.3 红外吸收光谱 .....	181
8.4 原子序数衬度原理及其 应用 .....	146	9.3.4 分子荧光光谱 .....	186
8.5 电子探针 X 射线显微分析 ...	147	本章小结 .....	188
8.5.1 电子探针仪的结构与 工作原理 .....	147	思考题与习题 .....	188
8.5.2 波谱仪(WDS)的结构 和工作原理 .....	147	<b>第十章 其他显微分析方法简介</b> .....	190
8.5.3 能谱仪(EDS)的结构 和工作原理 .....	151	10.1 扫描探针显微镜(SPM) .....	190
		10.1.1 扫描隧道电子显微 镜(STM) .....	190
		10.1.2 原子力显微镜 (AFM) .....	194

10.2 X射线光电子能谱仪		值 .....	211
(XPS) .....	199	附录 8 某些物质的特征温	
10.2.1 XPS的基本原理 .....	200	度 $\Theta$ .....	211
10.2.2 X射线光电子能谱仪 .....	202	附录 9 $\frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ 的	
10.2.3 X射线光电子能谱		数值 .....	211
分析与应用 .....	203	附录 10 应力测定常数 .....	213
本章小结 .....	205	附录 11 立方系晶面间夹角 .....	214
思考题与习题 .....	205	附录 12 立方晶体与六方晶体	
附录 .....	206	可能出现的反射 .....	217
附录 1 物理常数 .....	206	附录 13 特征 X 射线的波长和	
附录 2 质量吸收系数 $\mu_m$ .....	206	能量表 .....	218
附录 3 原子散射因数 $f$ .....	207	附录 14 部分物相的 $d$ 值表 .....	220
附录 4 各种点阵的结构因		附录 15 常见晶体结构倒易点阵	
数 $F_{\text{HKL}}^2$ .....	208	平面基本数据表 .....	226
附录 5 粉末法的多重性因		附录 16 常见晶体的标准电子	
数 $P_{\text{hkl}}$ .....	208	衍射花样 .....	234
附录 6 角因数 $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ .....	209	参考文献 .....	238
附录 7 德拜函数 $\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$ 之			



# 第一章 X射线的物理学基础

1895年德国物理学家伦琴(W. C. Rontgen)用阴极射线管偶然发现了X射线。X射线发现后不久,人们在对其本质尚未认清的情况下,就利用它为人体诊断伤病,其后不久又用于探测工件内部的缺陷。这些应用诞生了X射线透射学。

1912年劳厄(M. Von Laue)及其合作者通过对硫酸铜单晶进行的衍射实验进一步推动了X射线学的发展。劳厄衍射实验之后,X射线学出现了两个新的分支:其一是根据衍射花样,在波长已知的情况下测定晶体结构,研究与结构和结构变化相关的各种问题;其二是根据衍射花样,在分光晶体结构已知的情况下,测定各种物质发出的X射线的波长和强度,从而研究物质的原子结构和成分。前者为X射线衍射学的研究内容,而后者为X射线光谱学的内容。

## 1.1 X射线的性质

人的肉眼看不见X射线,但X射线能使气体电离,使照相底片感光,能穿过不透明的物体,还能使荧光物质发出荧光。X射线呈直线传播,在电场和磁场中不发生偏转;当穿过物体时仅部分被散射。X射线对动物有有机体(其中包括对人体)能产生巨大的生理上的影响,能杀伤生物细胞。

X射线的本质是波长极短的电磁波,它在电磁波谱中的位置如图1-1所示。

电磁波的不同波段,随着波长的变化,不仅名称不同,其性质也不同。波长越长的电磁波,其波动性越明显;波长越短的电磁波,粒子性越明显。X射线同时具有波粒二象性。它的波动性主要表现为以一定的频率和波长在空间传播,反映了物质运动的连续性;它的微粒性主要表现为以光子形式辐射和吸收时具有一定的质量、能量和动量,反映了物质运动的分立性。X射线的频率 $\nu$ 、波长 $\lambda$ 和X光光子的能量 $\epsilon$ 、动量 $P$ 之间存在以下关系:

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

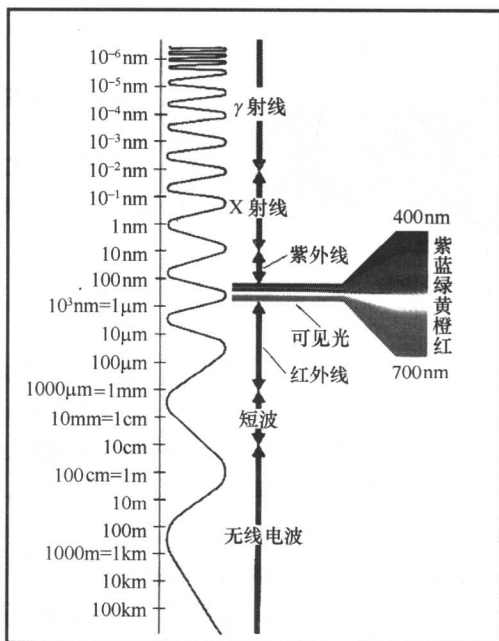


图1-1 电磁波谱

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

式中： $h$  为普朗克常数，其值等于  $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ； $c$  为光速，也是 X 射线的传播速度，其值为  $2.998 \times 10^8 \text{m/s}$ 。

在 X 射线衍射分析工作中，常用的 X 射线波长约在  $0.05 \text{nm} \sim 0.25 \text{nm}$ ，用于金属材料透视检验的波长很短，约为  $0.005 \text{nm} \sim 0.1 \text{nm}$ ，或者更短一些。波长越短，穿透力越强。常称波长短的 X 射线为硬 X 射线，波长长的为软 X 射线。

## 1.2 X 射线的产生

实验证实：在高真空中，凡高速运动的电子碰到任何障碍物，均能产生 X 射线，对于其他带电的基本粒子也有类似现象发生。电子式 X 射线管中产生 X 射线的条件可归纳为：

- 1) 以某种方式得到一定量的自由电子；
- 2) 在高真空中，在高压电场作用下迫使这些电子作定向高速运动；
- 3) 在电子运动路径上设障碍物，以急剧改变电子的运动速度。

图 1-2 为封闭电子式 X 射线管与其结构示意图。电子式 X 射线管实质上是一个真空二极管，阴极是发射电子的灯丝，而阳极是阻碍电子运动的金属靶面，阴极、阳极都密封在高真空 ( $1.3 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ) 管内。阴极通电加热至白热后放出热电子，在  $30 \text{kV} \sim 50 \text{kV}$  高压电场作用下，电子高速向阳极轰击而产生 X 射线。为聚焦电子束，在灯丝外设金属聚焦罩，其电位较阴极低  $100 \text{V} \sim 400 \text{V}$ 。金属聚焦罩用高熔点金属钨或钽制造。

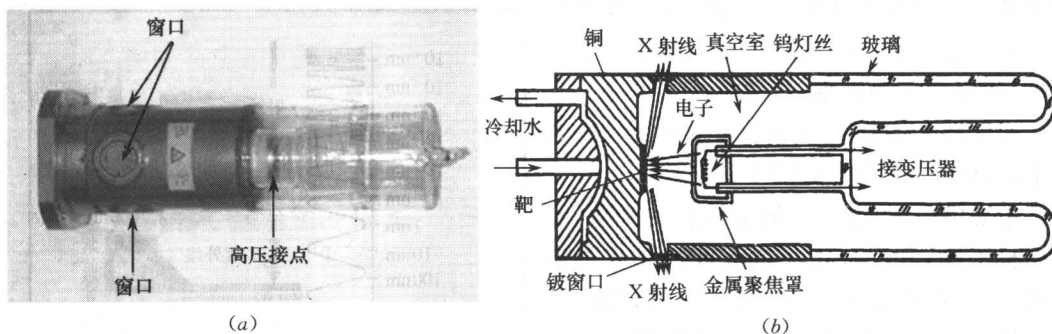


图 1-2 封闭电子式 X 射线管与其结构示意图

(a) 封闭电子式 X 射线管；(b) 结构示意图。

阳极又称靶，由熔点高、导热好的铜制成。为了获得各种波长的 X 射线，常在电子束轰击的阳极靶面镀（或镶）一层  $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ag}$  和  $\text{W}$ 。因高速电子的动能仅 1% 左右转变成 X 射线，99% 都转变成热能，为避免烧熔靶面，常通水冷却。

X 射线管中发出的 X 射线在各个方向不相同，越接近与电子束垂直的方向，强度越高。因此，在直角靶面的情况下，最好沿靶面方向接收 X 射线。但靶面不可能绝对光滑平整，大部分 X 射线将被吸收而减弱，故常在与靶面成  $6^\circ$  的方向接收，如图 1-3 所示。X 射线管的窗口，是 X 射线从管内出射的地方，通常开设二或四个窗口。窗口材料要有足够强度，还应尽可能少地吸收 X 射线，目前常用铍作窗口材料。

上述常用X射线管的功率为500W~3000W。目前还有旋转阳极X射线管、细聚焦X射线管和闪光X射线管。

旋转阳极靶X射线示意图如图1-4所示。因阳极不断旋转,电子束轰击部位不断改变,故提高功率也不会烧熔靶面。目前有100kW的旋转阳极,其功率比普通X射线管大数十倍。

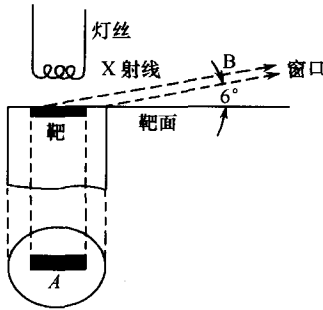


图 1-3 X 射线接收方向

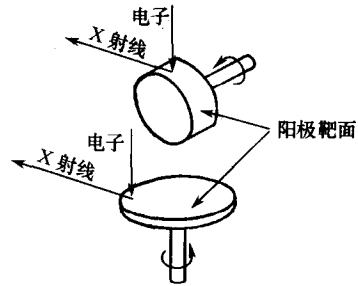


图 1-4 旋转阳极靶 X 射线示意图

### 1.3 X 射线谱

测量 X 射线管中发出的 X 射线的波长及其对应的强度,并将它们标绘在“强度—波长”坐标中,得到的 X 射线强度随波长变化的曲线就是 X 射线谱。X 射线有两种不同的谱,一种是连续 X 射线谱,另一种是特征 X 射线谱。连续 X 射线谱由波长连续变化的 X 射线构成,它和白光相似,是多种波长的混合体,故也称白色 X 射线或多色 X 射线。特征 X 射线谱由有一定波长的若干 X 射线叠加在连续 X 射线谱上构成,它和单色的可见光相似,具有一定的波长,故称单色 X 射线。每种元素只能发出一定波长的单色 X 射线,它是元素的标志,故也称为标识 X 射线。

#### 1.3.1 连续 X 射线谱

图 1-5 所示的曲线是管电流恒定,管电压从 5kV 逐渐增加到 25kV 钼靶 X 射线管中发出的 X 射线谱。由图 1-5 可见,每条曲线都有一强度最大值和一个波长极限值(称短波限,用  $\lambda_0$  表示)。随管电压的增加,各种波长的 X 射线的相对强度一致增加,和最大强度对应的射线波长逐渐变短,短波限  $\lambda_0$  也相应变短。

用经典物理学和量子理论可以解释连续谱的变化规律和产生机理。当 X 射线管两极间加高压时,大量电子(例如,当管电流为 10mA,也即每秒通过 0.01C 的电量时,1s 内射向阳极的电子数为  $6.25 \times 10^3$  万个电子)在高压电场的作用下,以极高的速度向阳极轰击;由于阳极的阻碍作用,电子将产生极大的负加速度。根据经典物理学的理

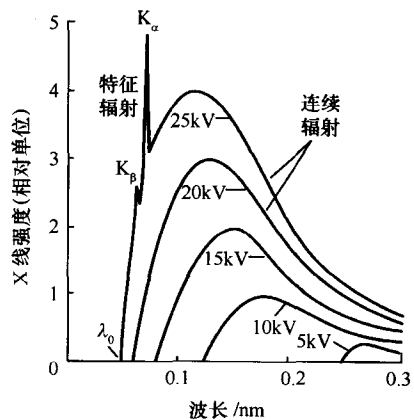


图 1-5 连续 X 射线谱

论,一个带负电荷的电子作加速运动时,电子周围的电磁场将发生急剧变化,此时必然要产生一个电磁波,或至少一个电磁脉冲。由于极大数量的电子射到阳极上的时间和条件不可能相同,因而得到的电磁波将具有连续的各种波长,形成连续 X 射线谱。

量子理论认为,当能量为  $eV$  的电子与阳极靶的原子碰撞时,电子损失自己的能量,其动能的一部分以 X 射线光子的形式辐射出来,其余部分转变为热能。在与阳极靶相碰的众多电子中,有的辐射一个光子,有的则多次碰撞辐射多个能量各异的光子,它们的总和就构成连续谱。因为光子的能量来源于高速电子的能量,所以光子的能量一般小于电子的能量;但也有一些电子是通过一次碰撞将其动能毫无保留地全部地转变为光子的能量,此时一个光子的能量达到最大值,其值为

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

式中: $e$  为电子电荷,等于  $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ ;  $V$  为管电压(V);  $h$  为普朗克常数,等于  $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ;  $\nu$  为 X 射线频率( $\text{s}^{-1}$ );  $c$  为 X 射线的速度,等于  $2.998 \times 10^8 \text{m/s}$ ;  $\lambda_0$  为短波限(nm)。

由式(1-3),则有

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{12.4 \times 10^2}{V} \quad (1-4)$$

式(1-4)为短波限  $\lambda_0$  与管电压  $V$  之间的关系式。短波限  $\lambda_0$  只与管电压有关,而与阳极靶材料无关,当管电压分别为 20kV, 30kV, 40kV 和 50kV 时,相应的短波限为 0.062nm, 0.041nm, 0.031nm 和 0.025nm。

X 射线的强度  $I$  决定于每个光子的能量和单位时间通过单位面积的光子数。在连续谱中,短波限对应的光子的能量最大,但相应光子数目不多,故强度极大值不在短波限处,而是位于  $1.5\lambda_0$  附近。

在图 1-5 所示的连续谱中,每条曲线下的面积表示各种波长 X 射线的强度总和。实验证明,连续谱的强度  $I_c$  与管电流  $i$ 、管电压  $V$  以及阳极靶的原子序数  $Z$  之间存在以下关系:

$$I_c = KiZV^m \quad (1-5)$$

式中: $K$  和  $m$  都是常数。 $m$  等于 2,  $K$  约等于  $1.1 \times 10^{-9} \sim 1.4 \times 10^{-9}$ 。

X 射线管的效率  $\eta$ ,是指电子流能量中用于产生 X 射线的百分数,即

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

式(1-6)说明,随着原子序数  $Z$  的增加,X 射线管的效率提高;但即使用原子序数大的钨靶,在管压高达 100kV 的情况下,X 射线管的效率也仅有 1% 左右,99% 的能量都转变为热能。

### 1.3.2 特征 X 射线谱

图 1-5 所示为钨靶 X 射线管发出的 X 射线。让管电流一定而改变管电压,结果表明,当管电压低于 20kV 时,得到的是连续谱;但当管电压等于或高于 20kV 时,则除连续 X 射线谱外,位于一定波长处还叠加有少数强谱线,它们就是特征 X 射线谱。显然,当管电压超过某临界值时,特征谱才会出现,该临界电压称激发电压。当管电压增加时,连续谱和特征

谱强度都增加,而特征谱对应的波长保持不变。图 1-6 是钼靶 X 射线管在 35kV 电压下的谱线,其特征 X 射线分别位于 0.63Å 和 0.71Å 处,后者的强度约为前者强度的 5 倍。这两条谱线称钼的 K 系辐射线,波长为 0.063nm 的称  $K_{\beta}$  辐射,0.071 nm 的称  $K_{\alpha}$  辐射。 $K_{\alpha}$  又可细分为  $K_{\alpha 1}$  和  $K_{\alpha 2}$ ,常称  $K_{\alpha}$  双线,其波长相差仅 0.0004nm 左右, $K_{\alpha 1}$  与  $K_{\alpha 2}$  的强度比约为 2 : 1。

特征 X 射线的产生机理与靶物质的原子结构有关。原子结构中心是原子核,电子是以一定壳层方式分布,每一壳层上有一定数量的电子和固定的能量。原子壳层按其能量大小分为数层,通常用 K,L,M,N 等字母代表它们的名称。特征 X 射线产生机制如图 1-7 所示。由图 1-7 可见,K 层最靠近原子核,它的能量最低,其次是 L,M,N 等层。当管电压达到或超过某一临界值时,则阴极发出的电子在电场加速下,可以将靶物质原子深层的电子击到能量较高的外部壳层或击出原子外,使原子电离。阴极电子将自己的能量给予受激发的原子,而使它的能量增高,原子处于激发状态。如果 K 层电子被击出 K 层,称 K 激发;L 层电子被击出 L 层,称 L 激发;其余各层依此类推。产生 K 激发的能量为  $W_K = h\nu_K$ ,阴极电子的能量必须满足  $eV \geq W_K = h\nu_K$ ,才能产生 K 激发,其临界值为  $eV_K = W_K$ , $V_K$  称之临界激发电压。

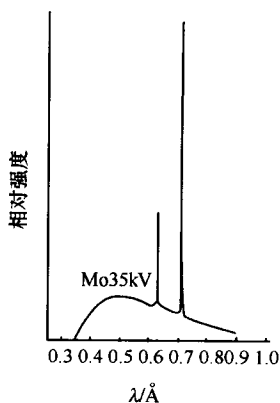


图 1-6 钼靶 X 射线管在 35kV 电压下的特征谱线

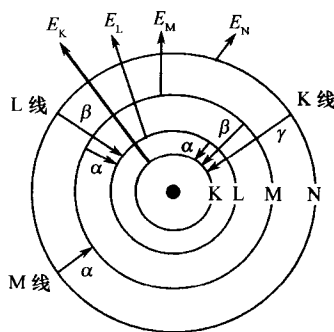


图 1-7 特征 X 射线产生机制

处于激发状态的原子有自发回到稳定状态的倾向,此时外层电子将填充内层空位,相应伴随着原子能量的降低。原子从高能态变成低能态时,多出的能量以 X 射线形式辐射出来。因物质一定,原子结构一定,两特定能级间的能量差一定,故辐射出的特征 X 射波长一定。

当 K 电子被打出 K 层时,如 L 层电子来填充 K 空位,则产生  $K_{\alpha}$  辐射。此 X 射线的能量为电子跃迁前后两能级的能量差,即

$$h\nu_{K_{\alpha}} = W_K - W_L = h\nu_K - h\nu_L \quad (1-7)$$

同样当 K 空位被 M 层电子填充时,则产生  $K_{\beta}$  辐射。M 能级与 K 能级之差大于 L 能级与 K 能级之差,即一个  $K_{\beta}$  光子的能量大于一个  $K_{\alpha}$  光子的能量;但因  $L \rightarrow K$  层跃迁的几率比  $M \rightarrow K$  跃迁几率大,故  $K_{\alpha}$  辐射强度比  $K_{\beta}$  辐射强度大 5 倍左右。显然,当 L 层电子填充 K 层后,原子由 K 激发状态变成 L 激发状态,此时更外层如 M,N...层的电子将填充 L 层空位,产生 L 系辐射。因此,当原子受到 K 激发时,除产生 K 系辐射外,还将伴生 L,M...等系的辐射。除 K 系辐射因波长短而不被窗口完全吸收外,其余各系均因波长

长而被吸收。

$K_{\alpha}$  双线的产生与原子能级的精细结构相关。L 层的 8 个电子的能量并不相同,而分别位于 3 个亚层上。 $K_{\alpha}$  双线系电子分别由  $L_{III}$  和  $L_{II}$  两个亚层跃迁到 K 层时产生的辐射,而由  $L_I$  亚层到 K 层因不符合选择定则(此时  $\Delta l=0$ ),因此没有辐射。

特征 X 射线谱的频率(或波长)只与阳极靶物质的原子结构有关,而与其他外界因素无关,是物质的固有特性。1913 年—1914 年莫塞莱(H. G. J. Moseley)发现物质发出的特征谱波长与它本身的原子序数间存在以下关系:

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

式中:K 和  $\sigma$  为常数。该式称莫塞莱定律,它是 X 射线光谱分析的基本依据,是 X 射线光谱学的重要公式。根据莫塞莱定律,将实验结果所得到的未知元素的特征 X 射线谱线波长,与已知的元素波长相比较,可以确定它是何种元素。

## 1.4 X 射线与物质的相互作用

X 射线与物质的相互作用,是一个比较复杂的物理过程,可以概括地用图 1-8 来表示。一束 X 射线通过物体后,其强度将被衰减,它是被散射和吸收的结果,并且吸收是造成强度衰减的主要原因。

### 1.4.1 X 射线的散射

X 射线与物质相遇时会受到散射,并分为相干散射和不相干散射两种。

#### 1. 相干散射

当 X 射线通过物质时,物质原子的电子在电磁场的作用下将产生受迫振动,其振动频率与入射 X 射线的频率相同。任何带电粒子作受

迫振动时将产生交变电磁场,从而向四周辐射电磁波,其频率与带电粒子的振动频率相同。由于散射线与入射线的波长和频率一致,位相固定,在相同方向上各散射波符合相干条件,故称为相干散射。相干散射是 X 射线在晶体中产生衍射现象的基础。

#### 2. 不相干散射

X 射线经束缚力不大的电子(如轻原子中的电子)或自由电子散射后,可以得到波长比入射 X 射线长的 X 射线,且波长随散射方向不同而改变。这种散射现象首先由康普顿(A. H. Compton)和我国物理学家吴有训发现,通常称为康普顿散射或康普顿—吴有训散射。称之为不相干散射,是因散射线分布于各个方向,波长各不相同,不能产生干涉现象。

图 1-9 为 X 射线不相干散射产生示意图,入射 X 射线遇到约束松的电子时,将电子撞至一方,成为反冲电子。入射线的能量对电子做功而消耗一部分后,剩余部分以 X 射

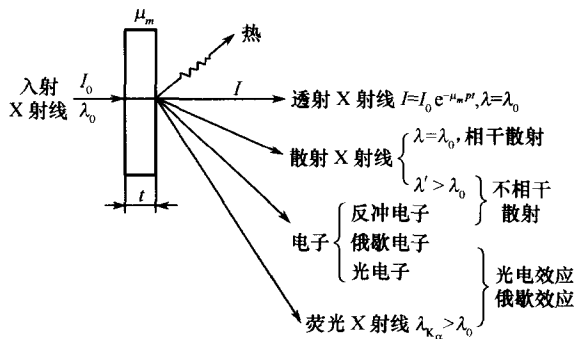


图 1-8 X 射线与物质的相互作用

线向外辐射。散射 X 射线的波长( $\lambda'$ )比入射 X 射线的波长( $\lambda$ )长,其差值与角度  $\alpha$  之间存在如下关系:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 0.0243(1 - \cos\alpha) \quad (1-9)$$

式中: $\alpha$  为入射线方向与散射线方向之间的夹角。不相干散射在衍射图像上成为连续的背底,其强度随 $(\sin\alpha/\lambda)$ 的增加而增大,在底片中心处( $\lambda$ 射线与底片相交处)强度最小; $\alpha$  越大,强度越大。

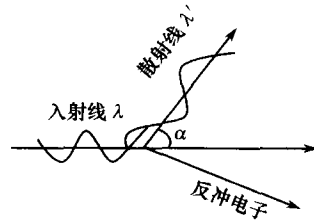


图 1-9 X 射线的不相干散射产生示意图

### 1.4.2 X 射线的吸收

物质对 X 射线的吸收,是指 X 射线通过物质时光子的能量变成了其他形式的能量。有时将 X 射线通过物质时造成的能量损失称为真吸收。X 射线通过物质时产生的光电效应和俄歇效应,使入射 X 射线的能量变成光电子、俄歇电子和荧光 X 射线的能量,使 X 射线强度被衰减,是物质对 X 射线的真吸收过程。

#### 1. 光电效应

光电效应是指物质在光子作用下放出电子的物理过程。X 射线与物质相互作用,也有光电效应产生。X 射线与物质的相互作用,可以看成是 X 射线光子与物质中原子的相互碰撞。和特征 X 射线产生过程相似,一个具有足够能量的 X 射线光子从原子内部打出一个 K 电子,原子处于 K 激发状态。当外层电子来填充 K 空位时,将向外辐射 K 系 X 射线。这种由 X 射线光子激发原子所发生的辐射过程,称光电效应。上述过程中被打出的电子称光电子,所辐射出的次级特征 X 射线称荧光 X 射线或二次特征 X 射线。

激发 K 系光电效应时,入射光子的能量必须等于或大于将 K 电子从 K 层移至无穷远时所作的功  $W_K$ , 即

$$h\nu_K = \frac{hc}{\lambda_K} = W_K \quad (1-10)$$

式中: $\nu_K$  和  $\lambda_K$  分别为 K 系的激发频率和激发限波长。将激发限波长  $\lambda_K$ (nm) 和激发电压  $V_K$  联系起来,即

$$eV_K = W_K = \frac{hc}{\lambda_K} \quad (1-11)$$

$$\lambda_K = \frac{hc}{eV_K} = \frac{12.4}{V_K} \times 10^2$$

式中  $V_K$  以 V 为单位。式(1-4)和式(1-11)形式上非常相似,但物理意义完全不同。前者说明连续谱的短波限  $\lambda_0$  随管电压的增高而减小,而后者说明每种物质的 K 激发限波长都有它自己特定的值。

从 X 射线激发电效应的角度,称  $\lambda_K$  为激发限;然而,从 X 射线被物质吸收的角度,则称  $\lambda_K$  为吸收限。

光电效应在 X 射线分析工作中,起着非常重要的作用。在进行 X 射线衍射分析时,荧光 X 射线会增加衍射花样的背底,应尽量避免。但在 X 射线荧光光谱分析中,则要利用荧光 X 射线进行成分分析,此时希望产生尽可能强的荧光 X 射线。

## 2. 俄歇效应

俄歇(M. P. Auger)在 1925 年发现,原子中 K 层的一个电子被打出后,它就处于 K 激发状态,其能量为  $E_K$ 。如果一个 L 层电子来填充这个空位,K 电离就变成 L 电离,其能量由  $E_K$  变成  $E_L$ ,此时将释放  $E_K - E_L$  的能量。释放出的能量,可能产生荧光 X 射线,也可能给予 L 层的电子,使其脱离原子产生二次电离。即 K 层的一个空位被 L 层的两个空位所代替,这种现象称俄歇效应,从 L 层跳出原子的电子称 KLL 俄歇电子。每种原子的俄歇电子均具有一定的能量,测定俄歇电子的能量,即可确定该原子的种类,所以,可以利用俄歇电子能谱作元素的成分分析。不过,俄歇电子的能量很低,一般为几百电子伏,其平均自由程非常短,人们能够检测到的只是表面两三个原子层发出的俄歇电子,因此,俄歇谱仪是研究物质表面微区成分的有力工具。

## 1.5 X 射线的衰减规律

如图 1-10 所示,一束强度为  $I_0$  的 X 射线束,通过厚度为  $H$  的物体后,强度被衰减为  $I_H$ 。为了得到强度的衰减规律,现取离表面为  $x$  的一薄层  $dx$  进行分析。设 X 射线束穿过厚度为  $x$  的物体后,强度衰减为  $I$ ,而穿过厚度为  $x+dx$  的物质后的强度为  $I-dI$ ,则通过  $dx$  厚的一层引起的强度衰减为  $dI$ 。实验证明,X 射线透过物质时引起的强度衰减与所通过的距离成正比,即

$$\frac{(I-dI)-I}{I} = -\frac{dI}{I} = \mu dx \quad (1-12)$$

式中: $\mu$  称为物质的线吸收系数(也称线衰减系数)。对于一定波长和一定状态下的物质, $\mu$  为常数。式中负号说明随着距离的增加,强度逐渐减少。

为了求出强度为  $I_0$  的 X 射线从物体表面(即  $x=0$ )穿透厚度  $H$  后的强度  $I_H$ ,应对式(1-12)积分:

$$\int_{I_0}^{I_H} \frac{dI}{I} = -\int_0^H \mu dx$$

得

$$\ln\left(\frac{I_H}{I_0}\right) = -\mu H$$

$$I_H = I_0 e^{-\mu H} \quad (1-13)$$

式中: $I_H/I_0$  称穿透系数,而  $\mu$  为线吸收系数。式(1-13)是 X 射线透射学的基本公式。

线吸收系数  $\mu = -\ln(I_H/I_0)/H$  表示单位体积物质对 X 射线的衰减程度,它与物质的密度  $\rho$  成正比,即与物质的存在状态有关。现将式(1-13)改写成:

$$I_H = I_0 e^{-\mu H} = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho H} = I_0 e^{-\mu_m \rho H} \quad (1-14)$$

式中  $\mu_m = \mu/\rho$  称质量吸收系数,其单位为  $\text{cm}^2/\text{g}$ 。质量吸收系数代表 X 射线穿透截面积



为  $1\text{cm}^2$  的  $1\text{g}$  物质时的衰减程度。当物质的状态发生改变时它保持不变,故用它描述 X 射线的衰减比  $\mu$  更合适。附录 2 列出了元素的质量吸收系数。

工作中有时需要计算  $i$  个元素组成的化合物、混合物、合金和溶液等的质量吸收系数  $\mu_m$ 。由于  $\mu_m$  与物质的存在状态无关,因此吸收系数可按下式求得:

$$\mu_m = \omega_1 \mu_{m1} + \omega_2 \mu_{m2} + \cdots + \omega_i \mu_{mi} \quad (1-15)$$

式中:  $\omega_1, \omega_2, \cdots, \omega_i$  吸收体中各组元的质量分数;而  $\mu_{m1}, \mu_{m2}, \cdots, \mu_{mi}$  各组元在一定 X 射线波长时的质量吸收系数。

X 射线通过物质时的衰减,是吸收和散射造成的。如果用  $\sigma_m$  表示散射系数,  $\tau_m$  表示吸收系数。在大多数情况下吸收系数比散射系数大得多,故  $\mu_m \approx \tau_m$ 。质量吸收系数与波长的三次方和元素的原子序数的三次方近似地成比例,因此有

$$\mu_m \approx K\lambda^3 Z^3 \quad (1-16)$$

式中:  $K$  为常数。图 1-11 为  $\mu_m \lambda$  的关系曲线,其中的一些突变对应的波长称吸收限。与 K 层电子对应的吸收称 K 吸收限,常用  $\lambda_K$  表示。与 L 层对应的吸收称 L 吸收限,因 L 层有 3 个亚层,因此有 3 个吸收限。同理 M 层有 5 个吸收限。吸收限两侧  $\mu_m$  的变化基本上遵循式 (1-16),只是比例系数  $K$  的数值各不相同。

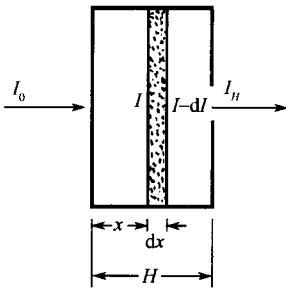


图 1-10 X 射线通过物质后的衰减

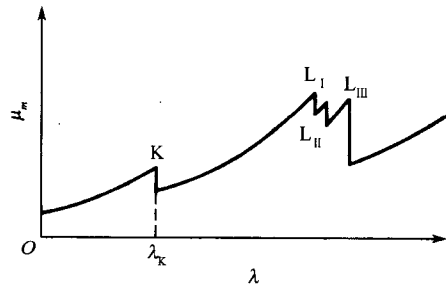


图 1-11 质量吸收系数与波长的关系曲线

从荧光 X 射线的产生机理,可以解释图 1-11 中的吸收突变。当入射波长非常短时,它能够打出 K 电子,形成 K 吸收。但因其波长太短, K 电子不易吸收这样的光子能量,因此吸收系数小。随着波长的逐渐增加, K 电子也越来越容易吸收这样的光子能量,因此吸收系数也逐渐增大,直到 K 吸收限波长为止。如果入射 X 射线的波长比  $\lambda_K$  稍大一点,此时入射光子的能量已无法打出 K 电子,不产生 K 吸收。而对 L 层电子来说,入射光子的能量又过大,也不易被吸收,因此,入射 X 射线的波长比  $\lambda_K$  稍大一点时,吸收系数有最小值。同理,可以解释 K 吸收限至 L 吸收限之间曲线的变化规律。

## 1.6 吸收限的应用

### 1.6.1 X 射线滤波片的选择

在一些衍射分析工作中,只希望是  $K_\alpha$  辐射的衍射线,但 X 射线管中发出的 X 射线,除  $K_\alpha$  辐射外,还含有  $K_\beta$  辐射和连续谱,它们会使衍射花样复杂化。获得单色光的方法之一是在 X 射线出射的路径上放置一定厚度的滤波片,可以简便地将  $K_\beta$  和连续谱衰减到可以忽略的程度。