

材料现代分析 与测试技术

CAILIAO XIANDAI FENXI
YU CESHI JISHU

主 编 王晓春 张希艳
参 编 卢利平 李 岳
王能利 刘全生
米晓云



国防工业出版社

National Defense Industry Press

材料现代分析与测试技术

主编 王晓春 张希艳

参编 卢利平 李岳 王能利 刘全生 米晓云

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书主要介绍无机非金属材料 X 射线衍射分析、电子显微分析、热分析、红外吸收光谱分析、光电子能谱分析和材料光学性能测试的基本理论、仪器结构原理、测试结果的分析处理及应用。材料光学性能测试部分的内容结合了本校光电功能材料的特色。

本书注重各种分析测试方法基本理论叙述的经典性,并注重与分析测试技术的前沿发展相结合,在 X 射线衍射分析中引入了计算机程序对衍射数据分析、处理的内容,在电子显微分析中详细介绍了扫描隧道显微镜和原子力显微镜,在热分析中阐明了热释光谱分析。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做案例。

本书除可作为高等院校材料类专业本科教材外,还可作为研究生、材料工作者的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

材料现代分析与测试技术 / 王晓春, 张希艳主编.
—北京: 国防工业出版社, 2010. 1
ISBN 978 - 7 - 118 - 06348 - 6

I. ①材... II. ①王...②张... III. ①工程材料 - 分析方法②工程材料 - 测试技术 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 236735 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 100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787 × 1092 1/16 印张 19½ 字数 451 千字

2010 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 37.00 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

对材料研究工作来说,可分为材料制备和材料组成、结构及物理性能分析测试两个方面,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。作为未来的无机非金属材料工作者——无机非金属材料专业的学生,学习和掌握无机非金属材料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。

本教材在内容选择上,以无机非金属材料常用的 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用于表面分析的光电子能谱分析。此外本教材还结合本校光电功能材料特色撰述了材料发光和光学性能测试内容。本书在编写过程中,注重各种分析测试方法基本理论叙述的经典性,并注重与分析测试技术的前沿发展相结合,在 X 射线衍射分析中引入了计算机程序对衍射数据分析、处理的内容,在电子显微分析中详细介绍了扫描隧道显微镜和原子力显微镜,在热分析中阐明了热释光谱分析。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做案例。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,重点放在分析测试技术的基本理论和最基本最常用的分析测试技术的应用方面。

本书即将出版之际,在此谨向国防工业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!

本教材由长春理工大学材料科学与工程学院材料现代分析与测试技术课程组编写,全书由王晓春和张希艳统稿。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。



编 者

2009年3月

目 录

第一章 X 射线衍射分析	1
引言	1
1.1 X 射线的性质及 X 射线的产生	1
1.1.1 X 射线的性质	1
1.1.2 X 射线的产生	2
1.1.3 X 射线谱	4
1.1.4 X 射线的吸收和单色 X 射线的获得	9
1.2 X 射线与物质的相互作用	12
1.2.1 散射效应	12
1.2.2 光电效应	14
1.3 X 射线衍射的基本理论	14
1.3.1 倒易点阵	14
1.3.2 X 射线衍射几何条件	18
1.3.3 X 射线衍射线束的强度	25
1.4 X 射线衍射分析方法	37
1.4.1 多晶体材料衍射分析研究方法	38
1.4.2 单晶体材料衍射分析研究方法	41
1.5 衍射数据的基本处理	45
1.5.1 人工数据处理	46
1.5.2 计算机数据处理	51
1.6 X 射线衍射的分析与应用	56
1.6.1 X 射线衍射分析的应用	56
1.6.2 人工手动分析与应用	58
1.6.3 计算机程序分析与应用	83
参考文献	96
第二章 电子显微分析	97
2.1 电子光学基础	97
2.1.1 电子光学概述	97
2.1.2 电子在电场中的运动与静电透镜	99

2.1.3	电子在磁场中的运动与电磁透镜	101
2.1.4	电磁透镜的像差和理论分辨力	103
2.1.5	电磁透镜的场深和焦深	105
2.2	电子显微基础	107
2.2.1	电子显微概述	107
2.2.2	电子与固体的相互作用的物理信号	107
2.2.3	电子与固体的相互作用的物理本质	110
2.2.4	相互作用体积与信号产生的深度和广度	113
2.3	透射电子显微镜	115
2.3.1	透射电镜的结构及原理	115
2.3.2	透射电镜的主要部件及用途	119
2.3.3	透射电镜的主要性能指标	121
2.4	电子衍射	123
2.4.1	电子衍射基本公式	124
2.4.2	透射电镜中的电子衍射方法	125
2.4.3	电子衍射谱的标定简介	126
2.5	透射电子显微像	129
2.5.1	透射电镜制样方法	129
2.5.2	质厚衬度与复型膜电子显微像	132
2.5.3	衍射衬度与衍衬像	135
2.5.4	相位衬度与高分辨力像	136
2.5.5	透射电镜在无机材料中的应用	138
2.6	扫描电子显微镜	144
2.6.1	扫描电子显微镜的结构	144
2.6.2	扫描电子显微镜的特点及性能指标	146
2.6.3	扫描电子显微镜的工作原理	147
2.7	扫描电镜显微图像	148
2.7.1	扫描电镜试样制备	148
2.7.2	扫描电镜的衬度及显微图像	149
2.7.3	扫描电镜在无机材料中的应用	152
2.8	电子探针显微分析	157
2.8.1	电子探针显微分析仪的结构及分类	157
2.8.2	波谱仪的主要部件及原理	157
2.8.3	能谱仪的主要部件及原理	159
2.8.4	波谱仪和能谱仪的比较	160
2.8.5	电子探针显微分析方法	161
2.9	其他显微分析方法	162

2.9.1	扫描隧道显微镜	162
2.9.2	原子力显微镜	166
2.9.3	扫描探针显微镜的应用与发展	169
	参考文献	169
第三章 热分析		171
3.1	热分析概述	171
3.1.1	热分析发展历史	171
3.1.2	热分析的术语定义与分类	171
3.1.3	热分析一般术语	172
3.2	差热分析	173
3.2.1	差热分析的基本原理与差热分析仪	173
3.2.2	差热分析仪	174
3.2.3	差热分析方法	177
3.2.4	差热曲线的分析及影响因素	178
3.3	示差扫描量热法(DSC)	183
3.3.1	示差扫描量热法基本原理	183
3.3.2	示差扫描量热仪	184
3.3.3	影响示差扫描量热分析的因素	186
3.4	差热分析与示差扫描量热法的应用	186
3.4.1	玻璃化转变温度 T_g 的 DTA 或 DSC 测定法	187
3.4.2	熔融和结晶温度的 DTA 或 DSC 测定法	188
3.4.3	确定水在化合物中的存在状态	189
3.4.4	转变点的测定	190
3.4.5	结晶度的测定	191
3.4.6	二元相图的测绘	191
3.5	热重分析	192
3.5.1	热重分析的基本原理	192
3.5.2	热重分析仪	193
3.5.3	热重分析的方法	193
3.5.4	热重分析的应用	195
3.6	热释光法	197
3.6.1	热释光过程的简单能级模型	197
3.6.2	热释光曲线的测试	198
3.6.3	热释光曲线的分析	199
3.6.4	热释光法的应用	200
3.7	其他热分析方法	204

3.7.1	热膨胀法	204
3.7.2	热传导法	207
	参考文献	213
第四章 红外吸收光谱分析		214
4.1	红外吸收的基本原理	214
4.1.1	光与物质分子的相互作用	214
4.1.2	双原子分子的红外吸收	216
4.1.3	多原子分子的红外吸收	219
4.2	红外光和红外光谱	222
4.2.1	红外光	222
4.2.2	红外光谱图	223
4.2.3	影响频率位移的因素	224
4.2.4	影响谱带强度的因素	225
4.2.5	红外光谱区的划分	226
4.2.6	红外光谱法的特点	227
4.3	红外光谱仪	227
4.3.1	色散型红外分光光度计	227
4.3.2	傅里叶变换红外分光光度计	233
4.4	红外光谱分析的样品制备	236
4.4.1	液体和气体样品制备方法	236
4.4.2	固体样品制样方法	237
4.4.3	制样方法对红外光谱图质量的影响	239
4.5	红外光谱分析在材料研究中的应用	240
4.5.1	无机化合物的基团振动频率	240
4.5.2	红外光谱分析在无机材料制备研究中的应用	245
4.5.3	红外光谱的定性分析	250
4.5.4	红外光谱的定量分析	252
4.6	激光拉曼光谱分析法	253
4.6.1	概述	253
4.6.2	拉曼光谱的基本原理	254
4.6.3	拉曼光谱仪	256
4.6.4	红外光谱与拉曼光谱的比较	256
	参考文献	257
第五章 电子能谱分析法		258
5.1	概述	258

5.2	XPS 的基本原理	258
5.2.1	光与物质的相互作用	258
5.2.2	X 射线光电子能谱分析的基本原理	260
5.3	光电子能谱仪	265
5.3.1	光电子能谱仪的结构	265
5.3.2	光电子能谱样品测定	269
5.4	光电子能谱的应用	271
5.4.1	元素(及其化学状态)定性分析	271
5.4.2	元素的定量分析	273
5.4.3	化学结构分析	273
5.5	俄歇电子能谱法	274
5.5.1	俄歇电子能谱的基本原理	275
5.5.2	俄歇电子能谱分析技术	277
5.5.3	俄歇电子能谱法的特点及应用	283
	参考文献	284
第六章 材料光学性能测试		285
6.1	光的折射、吸收与透过	285
6.1.1	折射率和色散	285
6.1.2	双折射	288
6.1.3	吸收与透过	288
6.1.4	光纤损耗	290
6.1.5	全反射与光纤数值孔径	291
6.2	材料发光性能测试	292
6.2.1	激发光谱与发射光谱	292
6.2.2	亮度与余辉特性	297
6.2.3	发光效率	299
6.2.4	光通量	302
	参考文献	304

第一章 X 射线衍射分析

引言

1912 年德国物理学家劳厄(M. Von Laue)发现了 X 射线在晶体中的衍射现象,英国物理学家布拉格父子(W. H. Bragg 和 W. L. Bragg)利用 X 射线衍射方法测定了 NaCl 晶体的结构,一方面证实了 X 射线与可见光一样是一种电磁波,同时也开辟用 X 射线衍射对材料晶体结构等方面进行分析研究的方法。

随后,1927 年戴维森(Davisson)和革末(Germer)用电子衍射证明了电子的波动性,并建立了电子衍射实验装置。1936 年人们又发现了中子衍射,建立了中子衍射的材料研究方法。至此,建立了 X 射线衍射、电子衍射和中子衍射的衍射分析的材料研究方法。三种衍射分析在运动学衍射理论,特别是几何理论方面基本相同,动力学衍射理论的出发点基本相同,三种衍射存在内在联系和许多共同规律。但三种衍射分析在原理、方法和应用方面各有特点,X 射线衍射分析广泛应用于晶体的结构等方面的分析研究中,电子衍射可进行微区结构分析、表面结构分析和薄膜研究,中子衍射是磁结构测定的主要手段,还可用非弹性法研究晶体动力学,中子衍射分析特别适用于测定轻原子(尤其是 H 原子)在晶胞中的位置。

在 X 射线衍射、电子衍射和中子衍射三种衍射分析方法中,X 射线衍射分析在物理、化学、材料科学、地质学、生命科学和各种工程技术中应用最为广泛,又由于三种衍射分析方法具有相同的运动学衍射理论和基本相同的动力学衍射理论的出发点,所以,本章将介绍 X 射线衍射分析的基本原理、方法和应用。

1.1 X 射线的性质及 X 射线的产生

1.1.1 X 射线的性质

X 射线与可见光一样,也是电磁波,其波长范围在 $0.001\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 之间,介于紫外线和 γ 射线之间,但没有明显的分界线,如图 1-1 所示。

X 射线与其他电磁波一样也具有波粒二象性。在解释 X 射线与传播过程有关的干涉、衍射等现象时,把它看成是波。描述波动性方面,主要物理参数有波长 λ 、频率 ν 以及传播速度 c ,在真空中的传播速度为 $3.0 \times 10^8 \text{m/s}$,它们之间关系为

$$c = \nu\lambda \quad (1-1)$$

在考虑 X 射线与其他物质的相互作用时,则将它看作是微粒子流,这种微粒子通常称为光子。用光子的能量 E 及动量 p 来表征它们。波动与粒子的二重性可以通过下列经

波长/cm	10^{-10}	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	1	10^2	10^4		
电磁波名称	γ射线	X射线	紫外线	可见光	红外线	微波	超短波	短波	中波	长波
分析方法	穆斯堡尔谱	B X A F S	X射线衍射 X射线光谱	紫外光谱	可见光谱	红外光谱	顺磁共振	核磁共振		

图 1-1 电磁波谱及其在分析技术中的应用

验公式联系起来:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1-2)$$

$$p = hK \quad (1-3)$$

这两个公式称做二象性公式,其中 h 为普朗克常数, K 为沿波的传播方向的矢量,称做波矢,其长度等于波长 λ 的倒数,即

$$K = \frac{1}{\lambda} \quad (1-4)$$

X 射线作为一种电磁波,在其传播过程中是携带着一定的能量的,所带能量的多少,即表示其强弱的程度。通常以单位时间内,通过垂直于 X 射线传播方向的单位面积上的能量来表示其强度。当将 X 射线当做波时,根据经典物理学,其强度 I 与电场强度向量的振幅 E_0 的平方成正比,即

$$I = \frac{c}{8\pi} E_0^2 \quad (1-5)$$

当将 X 射线看做光子流时,则它的强度为光子流密度和每个光子的能量的乘积。

正因为 X 射线有一定的能量,所以它能使荧光屏发光,使底片感光,还可使气体电离。而且荧光屏的发光亮度、底片感光黑度以及气体电离的程度都与 X 射线的强度有关。据此,可以利用这些效应来检测 X 射线的存在及其强度。

1.1.2 X 射线的产生

用 X 射线对材料进行衍射分析,在实验室中使用最多的 X 射线源是 X 射线机,其他还有同步辐射源和放射性同位素 X 射线源。

一、X 射线机与 X 射线管

实验室中的 X 射线机包括 X 射线管、高压变压器及电压、电流的调节稳定系统等部分。其主要部件是 X 射线管,图 1-2 是封闭式 X 射线管及结构示意图。

X 射线管由一个热阴极和一个阳极(又称为“靶”)构成,热阴极由绕成螺线形的钨丝制成,通电炽热后放出热电子,阴极灯丝外面还有一个金属聚焦罩,聚焦罩上的电压比灯丝低 300V 左右,这样可以使电子束聚焦。X 射线管的阳极通常是在铜质底座上镶嵌以阳极靶材料

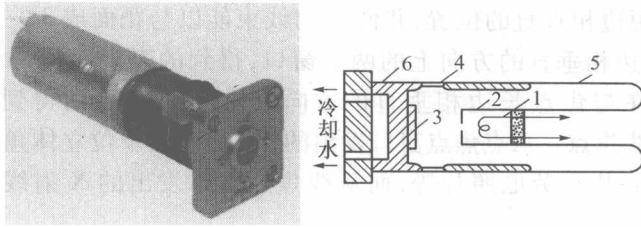


图 1-2 封闭式 X 射线管及结构示意图

1—灯丝；2—聚焦罩；3—阳极；4—窗口；5—管壳；6—管座。

制成,常用的靶材有 W、Ag、Mo、Cu、Ni、Co、Fe、Cr 等。为保证热发射电子的自由运动,X 射线管内抽到 10^{-7} Torr^① 的高真空,这样的 X 射线管是由管壳密封的,称为封闭式 X 射线管。

X 射线管的工作原理是,将 X 射线管的阳极接地,在 X 射线管的热阴极上加上负高压,形成高压电场。热阴极上由炽热灯丝发出的电子在此高压电场的作用下,以极快速度撞向阳极,就产生 X 射线。

X 射线管工作时,高速电子束打到靶上以后,一部分能量转化为 X 射线,而大部分能量却变为热能,使靶(阳极)的温度急剧升高。因此为防止 X 射线管损坏,必须对阳极以适当方式进行冷却,通常是通水冷却,对小功率的 X 射线管也可以通风冷却。

一般的 X 射线管在 35kV ~ 50kV、10mA ~ 35mA 的范围内工作,允许负荷为 $100\text{W}/\text{mm}^2$ 左右。要进一步加大功率密度,主要问题是电子束轰击阳极所产生的热能不能及时散发出去。为了解决这一问题,采用的办法是使阳极靶以 3000r/min 左右的高速度旋转。阳极靶上受电子束轰击的点不断地改变,热量就有充分的时间散发出去,这样的 X 射线管称为旋转阳极 X 射线管。图 1-3 是旋转阳极结构示意图,这种旋转阳极的 X 射线管最大功率密度可达到 $5000\text{W}/\text{mm}^2$ 左右,最大管流可达到 5000mA 左右,其发出的 X 射线束强度可比通常的 X 射线管大很多倍。

阳极靶上被电子束轰击的区域称为焦点,X 射线正是从焦点上发出来的,焦点的形状和大小对 X 射线衍射图样的形状、清晰度和分辨力都有较大的影响,是 X 射线管的重要质量指标之一。焦点形状是由阴极灯丝的形状和金属聚焦罩的形状决定的。一般 X 射线管的焦点是 1mm 宽、10mm 长的长方形,如图 1-4 所示。而 X 射线管的窗口总是开在

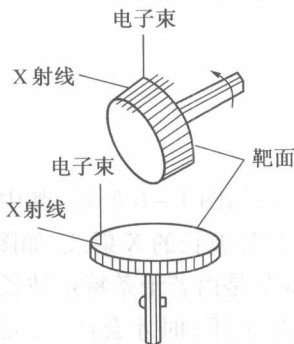


图 1-3 旋转阳极结构示意图

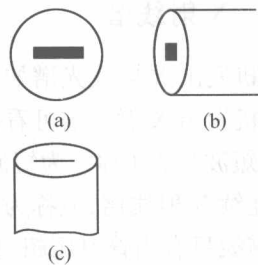


图 1-4 X 射线管焦点

① Torr 为非法定计量单位,但在实际工程中仍沿用。1Torr = 133.3224Pa。

与焦点的长边和短边相垂直的位置,并使 X 射线束能以与靶面成 $3^{\circ} \sim 6^{\circ}$ 的角射出。这样,在与焦点的短边相垂直的方向上的两个窗口,得到的表观面积为 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的正方形焦点。而在与焦点长边相垂直的方向上的两个窗口,所得到的是表观面积为 $0.1\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的线焦点。从点焦点窗口发出的 X 射线,其单位立体角内的 X 射线强度高,适于拍摄粉末照片和劳厄照片等,而从线焦点窗口发出的 X 射线适用于衍射仪的工作。

二、同步辐射 X 射线源

根据电动力学理论可知,带电粒子做加速运动时,会辐射光波。在电子同步加速器或电子储存环中,高能电子在强大的磁偏转力的作用下做轨道运动时,会发射出一种极强的光辐射,称为同步辐射,而同步辐射源发射的光谱是纯粹的连续谱,没有特征谱,其覆盖范围从远红外一直到硬 X 射线(光子能量达几十万电子伏),是一个综合光源。对于早期的第一代同步辐射源其 X 射线强度为 $10^{13}\text{c/s} \sim 10^{14}\text{c/s}$,比常规 X 射线源的连续谱高 $10^6\text{c/s} \sim 10^7\text{c/s}$,对于特征谱也高 $10^3\text{c/s} \sim 10^4\text{c/s}$,十分可观。而对于近代的第三代同步辐射源,X 射线的强度可达 $10^{18}\text{c/s} \sim 10^{20}\text{c/s}$,比常规光源高数亿倍,令人惊奇。因此,有些工作用通常的 X 射线管完成要几个小时甚至几个星期,但利用同步辐射源则只需要几分钟就能完成。这样高的强度使得同步辐射可做许多常规 X 射线源无法做到的高灵敏度、高空间分辨、高时间分辨、高角度分辨、高能量分辨、在极端条件(超高温、超高压)下反原位的实验。此外,同步辐射还具有发散度小、稳定性好,而且是纯粹的线偏振光等特点。

同步辐射源被人们认为是影响人类生活的四大革命性光源之一。这四大革命性光源是:第一种是 1879 年美国发明家爱迪生发明的电光源;第二种是 1895 年德国科学家伦琴发现的 X 射线,这是一种人类的肉眼看不见的神秘的光,但它却可使人类看到肉眼看不到的事物;第三种是 20 世纪 60 年代由美国和苏联的一批科学家研制成的激光光源,这是一种单色性与平行性极好,且功率可以极高的光源,这不仅在科学研究中使用,在日常生活中也已广泛使用,高功率的激光源还被用于军事目的;第四种即为同步辐射。1998 年美国的第三代高能同步辐射源(Advanced Photo Source, APS)的投入使用曾被美国“Science”杂志评为继克隆羊多利及“探路者”火星之旅以后的当年世界十大发明之第三,可见同步辐射的重要性。

1.1.3 X 射线谱

X 射线机发出 X 射线光谱如图 1-5 所示。

X 射线机发出 X 射线谱可看作是由两部分叠加而成,如图 1-6 所示,其中一部分具有从某个最短波长 λ_0 (称之为短波极限)开始的连续的各种波长的 X 射线,如图 1-6(b)所示,称为连续 X 射线谱,或称为白色 X 射线谱;另一部分是由若干条特定波长的谱线构成的,这种谱线只有当管电压超过一定的数值(称为激发电压)时才会产生,而这种谱线的波长与 X 射线管的管电压、管电流等工作条件无关,只取决于阳极材料,不同元素制成的阳极将发出不同波长的谱线,因此称为特征 X 射线谱或标识 X 射线谱。下面分别讨论连续 X 射线谱与特征 X 射线谱。

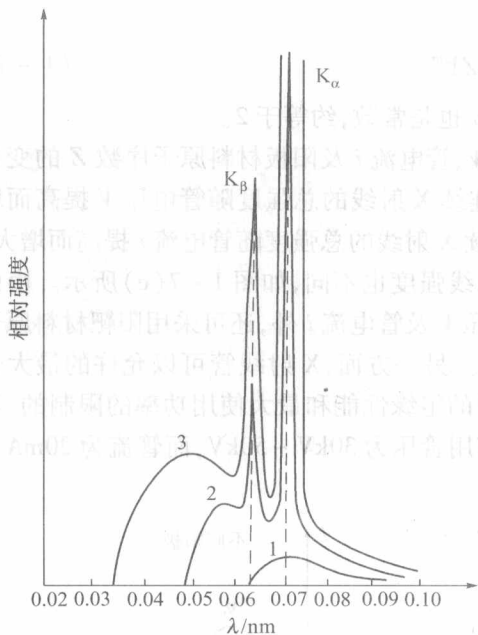


图 1-5 X 射线机发出的 X 射线谱

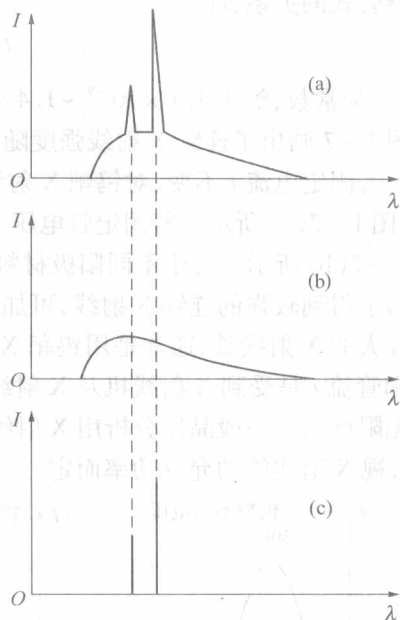


图 1-6 X 射线谱构成

一、连续 X 射线谱

近代物理学从理论和实验两方面都证明：任何高速运动的带电粒子突然减速时，都会产生电磁辐射。在 X 射线管中，从阴极发出的带负电荷的电子在高电压的作用下以极大的速度向阳极运动，当撞到阳极时突然减速，其大部分动能都变为热能而损耗，但一部分动能就以电磁辐射——X 射线的形式放射出来。由于撞到阳极上的电子数极多，例如，当管电流为 16mA 时，每秒就有 10^{17} 个电子，这些电子与阳极碰撞的时间和条件各不相同，而且有的电子还可能与阳极做多次碰撞而逐步转移其能量，情况复杂，从而使产生的 X 射线也就有各种不同的波长，构成连续谱。

在极限情况下，电子将其在电场中加速得到的全部动能转化为一个光子，则此光子的能量最大、波长最短，相当于短波极限波长的 X 射线。此光子的能量为

$$E = eV = h \frac{c}{\lambda_0}$$

短波极限波长为

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV}$$

式中： e 为电子电荷， V 为 X 射线管管电压， h 为普朗克常数， c 为光速。

连续 X 射线的总强度是对连续 X 射线谱曲线进行积分，即图 1-6(b) 中曲线下的面积，即

$$I_{\text{连续}} = \int_{\lambda_0}^{\infty} I(\lambda) d\lambda \quad (1-6)$$

实验证明：连续 X 射线的总强度与管电压 V 、管电流 i 及阳极材料的原子序数 Z 有下

面经验公式的关系,即

$$I_{\text{连续}} = kiZV^m \quad (1-7)$$

式中: k 为常数, 等于 $1.1 \times 10^{-9} \sim 1.4 \times 10^{-9}$; m 也是常数, 约等于 2。

图 1-7 画出了连续 X 射线强度随管电压 V 、管电流 i 及阳极材料原子序数 Z 的变化情况。若固定电流 i 不变, 对钨靶 X 射线管的连续 X 射线的总强度随管电压 V 提高而增大, 如图 1-7(a) 所示。若固定管电压 V , 则连续 X 射线的总强度随管电流 i 提高而增大, 如图 1-7(b) 所示。对于不同阳极材料的 X 射线强度也不同, 如图 1-7(c) 所示。由此可见为了得到较强的连续 X 射线, 可加大管电压 V 及管电流 i 外, 还可采用阳极材料原子序数较大的 X 射线管, 通常是用钨靶 X 射线管。另一方面, X 射线管可以允许的最大管压 V 和管流 i 是受到 X 射线机及 X 射线管本身的绝缘性能和最大使用功率的限制的, 不可以无限增大。一般晶体分析用 X 射线机的使用管压为 30kV ~ 50kV, 而管流为 20mA ~ 40mA, 视 X 射线管的允许功率而定。

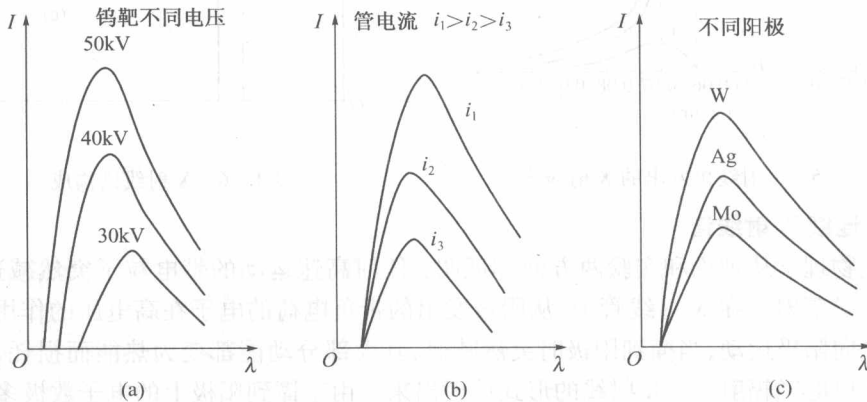


图 1-7 各种条件对连续 X 射线强度的影响

二、标识 X 射线谱

标识 X 射线谱的产生机理可从玻尔的原子模型得到解释。玻尔的原子模型理论为: 电子在一些特定的可能轨道上绕核做圆周运动, 离核越远能量越高; 可能的轨道由电子的角动量 (必须是 $h/2\pi$ 的整数倍) 决定; 当电子在这些可能的轨道上运动时电子不发射也不吸收能量, 只有当电子从一个轨道跃迁到另一个轨道时电子才发射或吸收能量, 而且发射或吸收的辐射是单频的 (量子化的), 辐射的频率和能量之间关系由 $E = h\nu$ 给出, $h = 6.626 \times 10^{-34} (\text{Js})$ 。

按照玻尔的原子模型, 原子中的电子分布在以原子核为中心的若干轨道上, 光谱学中依次称为 K、L、M、N、... 壳层, 对应的主量子数分别为 $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ 。每个壳层中最多只能容纳 $2n^2$ 个电子。处在主量子数为 n 的壳层中的电子的能量为

$$E_n = \frac{-Rhc}{n^2} (Z - \sigma)^2 \quad (1-8)$$

式中: R 是里德伯常数; h 是普朗克常数; c 是光速; Z 是此原子的原子序数; σ 称为屏蔽常数。式 (1-8) 表明, 主量子数为 n 的壳层中电子的能量 E_n 随主量子数 n 的平方增大而

增大。K 层电子离原子核最近,主量子数最小($n=1$),故能量最低,其余 L、M、N、…层中的电子,能量依次递增,从而构成一系列能级。在正常状况下,电子总是先占满能量最低的壳层,如 K、L 层等,如图 1-8 所示。

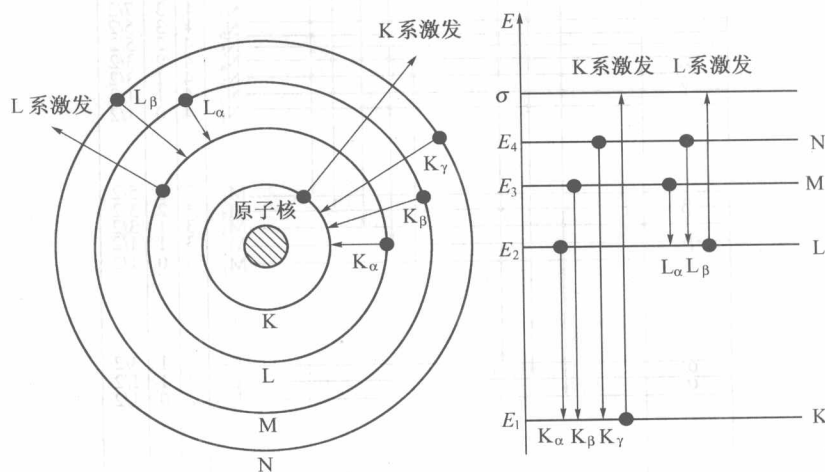


图 1-8 原子壳层模型及标识 X 射线产生原理示意图

当高能电子撞击到阳极靶上时,若 X 射线管的管电压超过某一临界值 V_k 时, V_k 这个高压电场就会使电子有足够的能量,足以将阳极靶物质原子中的 K 层电子撞击出来。于是,在 K 层中就形成了一个空位,这一过程称之为激发,而 V_k 称为 K 系激发电压。按照能量最低原理,电子总是具有处于最低能级的趋势,所以当 K 层中有空位出现时,L、M、N、…层中的电子就会跃入此空位,同时将它们多余的能量以 X 射线光子的形式放出来。由于不同壳层的主量子数不同,电子的能量不同,跃迁时释放出的能量就不同,发出 X 射线光子的波长就不同。当 L 层电子跃入 K 层空位时发出的 X 射线称为 K_α 谱线;M 层电子跃入 K 层空位时发出的 X 射线称为 K_β 谱线;N 层电子跃入 K 层空位时发出的 X 射线称为 K_γ 谱线……这样 K_α 、 K_β 、 K_γ 、…谱线,共同构成 K 系标识 X 射线。

同样,当 L、M、…层电子被激发时,就会产生 L 系(L_α 、 L_β)、M (M_α) 系标识 X 射线。而 K 系、L 系、M 系、…标识 X 射线又共同构成此原子的标识 X 射线谱。

原子的实际能级结构远较上述复杂,根据量子力学的计算,L 壳层的能级实际上是由 L_1 、 L_2 、 L_3 三个子能级构成的,它们分别对应于 3 个子壳层,而 M 壳层的能级由 5 个子能级 M_1 、 M_2 、…、 M_5 构成。N 层由 7 个子能级构成。这些能级分别对应于主量子数 n 、角量子数 l 和内量子指数 j 的不同数值,如图 1-9 所示。电子在各能级之间的跃迁还要服从如下的选择规则,即

$$\Delta n \neq 0$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = \pm 1 \text{ 或 } 0$$

图 1-9 中,画出了按选择规则可能产生的部分标识 X 射线。

至此可知,标识 X 射线产生的根本原因是原子内电子由高能级向低能级的跃迁的结果。因此,除用高速运动的电子(高能电子)可激发出标识 X 射线外,用高速运动的质子、

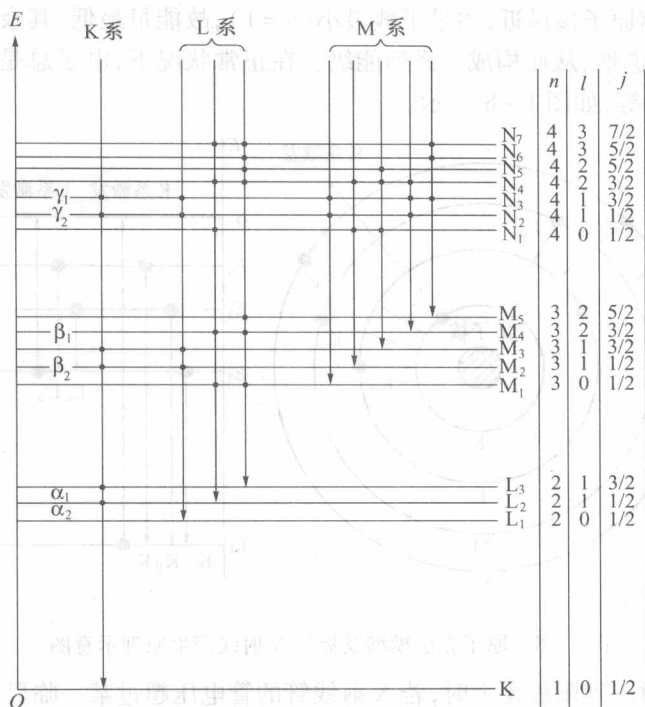


图 1-9 电子能级及可能产生的部分标识 X 射线

中子以及 X 射线、 γ 射线都可激发出标识 X 射线来,例如,用 X 射线照射某种物质时,当 X 射线的光子能量大于该物质的 E_k 时,就能激发出该物质的 K 系标识 X 射线来,这种由 X 射线激发而产生的次级标识 X 射线又称为荧光 X 射线。

标识 X 射线谱中各条谱线的波长可由电子空位和跃迁电子所处的壳层确定。当 n_2 壳层的电子跃入 n_1 壳层的电子空位时,释放的能量由式(1-8)得

$$E_{n_2} - E_{n_1} = Rhc(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-9)$$

该能量转变为发出 X 射线光子能量,即

$$E_{n_2} - E_{n_1} = E_\lambda = h \frac{c}{\lambda} \quad (1-10)$$

该 X 射线光子的波长为

$$\lambda = \frac{hc}{E_{n_2} - E_{n_1}} = \frac{1}{R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)} \quad (1-11)$$

以 K_α 谱线为例, K_α 谱线是 L 层电子跃入 K 层空位,K 层、L 层对应的主量子数分别为 $n_1 = 1$ 、 $n_2 = 2$, K_α 谱线 λ_{K_α} 为

$$\lambda_{K_\alpha} = \frac{c}{\nu_{K_\alpha}} = \frac{4}{3} \frac{1}{R(Z - \sigma)^2} \quad (1-12)$$