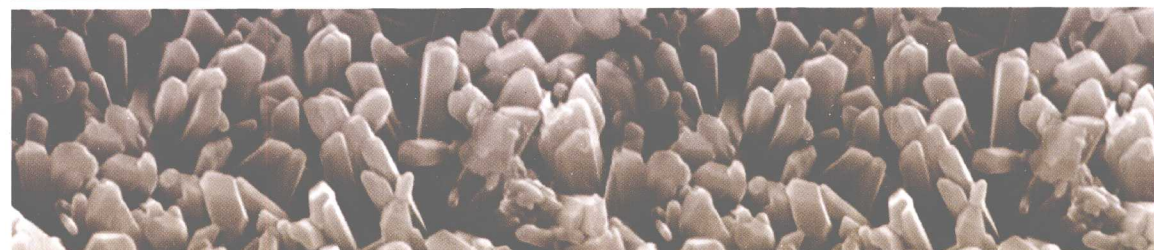


KUANGWU CAILIAO

XIANDAI CESHU JISHU



矿物材料

现代测试技术

立兵 王丽娟 尹京武 方勤方 编著

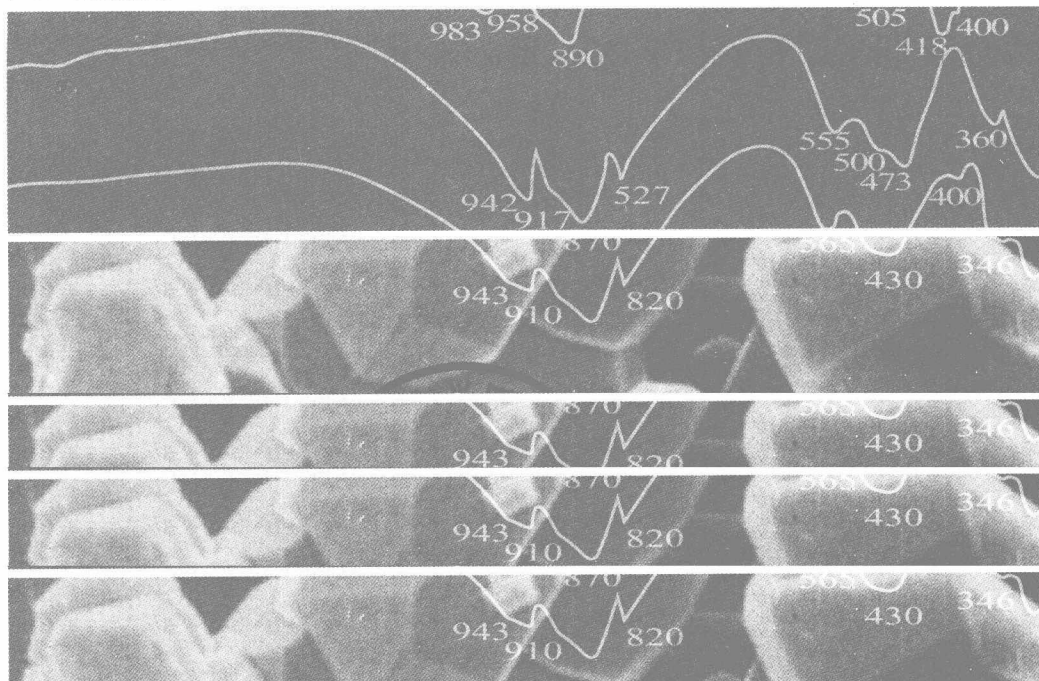
 化学工业出版社

KUANGWU CAILIAO

XIANDAI GESHI JISHU

P575
L469

709



矿物材料

现代测试技术

廖立兵 王丽娟 尹京武 方勤方 编著

P575
L469



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

矿物材料现代测试技术/廖立兵, 王丽娟, 尹京武,
方勤方编著. —北京: 化学工业出版社, 2010. 2

ISBN 978-7-122-07538-3

I. 矿… II. ①廖…②王…③尹…④方… III. 矿
物-材料-测试技术 IV. P575

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 001882 号



责任编辑: 王晓云
责任校对: 吴 静

装帧设计: 玉晓宇



出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

720mm×1000mm 1/16 印张 16 $\frac{3}{4}$ 字数 362 千字 2010 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 32.00 元

版权所有 违者必究

前 言

科学研究需要借助于测试仪器和手段，任何一门学科的发展都与某些测试技术的发展密不可分，很多新技术、新方法、新仪器的出现还可直接导致学科发展的飞跃。因此，了解和掌握各种相关的现代测试技术是从事任何领域研究的科学工作者所必须具备的重要素质。

为满足矿物学、材料学、宝石学、地质学、地球化学等专业科研人员与学生的需要，编者等曾于1999年编写出版了《岩矿现代测试技术简明教程》，由于该书内容系统、精练，出版后被有关高校选用，并获得较好的评价。近十年来，现代分析测试技术不断发展，现代测试技术在各领域的应用也越来越广泛，应用水平不断提高，原书的内容已不能满足当前的教学和科研需要。鉴于此，我们对原书的部分内容和章节编排进行了调整，例如删除了原书第四章的“电感耦合等离子体原子发射光谱”一节和第六章“表面分析技术”，并根据学科以及技术发展，充实了其他章节的内容，重新编写了《矿物材料现代测试技术》一书。

本书按矿物材料现代测试技术常用手段独立成章进行编排，较系统地介绍了X射线衍射分析、微束分析（电子探针、扫描电子显微镜、透射电子显微镜）、光谱学方法（红外光谱、核磁共振谱、激光拉曼光谱、穆斯堡尔谱、电子顺磁共振谱）和热分析法（差热分析、热重分析、差示扫描量热分析、热机械分析）。每章的内容包括方法原理、仪器组成、结果分析、主要用途、送样要求等，每章后还附思考题和参考文献。更重要的是对每种测试技术均大量地补充了新内容，一些应用实例介绍了当前最新研究成果，并尽量体现矿物材料的特色。经过以上调整，本书内容更新颖、更丰富、更具针对性，因而更为实用。

本书共分14章，其中第1章、第2章由廖立兵执笔；第3章、第5章由尹京武执笔；第4章、第11章~第14章由方勤方执笔；第6章~第10章由王丽娟执笔。廖立兵负责全书的修改、统稿和审校。

由于编者水平有限，书中难免会有疏漏与不足之处，敬请读者提出宝贵意见。

编著者

目 录

| | |
|----------------------------|-----|
| 第 1 章 绪论 | 1 |
| 思考题 | 3 |
| 参考文献 | 3 |
| 第 2 章 X 射线衍射法 | 4 |
| 2.1 X 射线及其产生的原理 | 4 |
| 2.2 X 射线与物质的相互作用 | 8 |
| 2.3 X 射线的探测与防护 | 10 |
| 2.4 X 射线在晶体中的衍射 | 11 |
| 2.5 倒易格子、反射球及晶体的衍射方向 | 16 |
| 2.6 衍射线的强度 | 18 |
| 2.7 X 射线衍射分析方法 | 19 |
| 2.8 X 射线分析的主要用途 | 30 |
| 思考题 | 50 |
| 参考文献 | 51 |
| 第 3 章 电子探针 | 53 |
| 3.1 电子探针的基本原理 | 53 |
| 3.2 电子探针的仪器组成 | 59 |
| 3.3 电子探针的分析方法 | 67 |
| 3.4 电子探针的基本用途 | 78 |
| 3.5 电子探针的送样要求 | 83 |
| 思考题 | 85 |
| 参考文献 | 85 |
| 第 4 章 透射电子显微镜 | 86 |
| 4.1 透射电子显微镜的基本原理 | 86 |
| 4.2 透射电子显微镜的组成及性能指标 | 90 |
| 4.3 电子衍射 | 94 |
| 4.4 电子显微图像 | 108 |

| | |
|--------------------------|------------|
| 4.5 透射电子显微镜样品的制备方法····· | 111 |
| 4.6 透射电子显微镜的基本用途····· | 113 |
| 思考题····· | 114 |
| 参考文献····· | 114 |
| 第5章 扫描电子显微镜 ····· | 115 |
| 5.1 扫描电子显微镜的基本原理····· | 115 |
| 5.2 扫描电子显微镜的仪器组成····· | 119 |
| 5.3 扫描电子显微镜的基本用途····· | 120 |
| 5.4 扫描电子显微镜的样品制备····· | 124 |
| 思考题····· | 124 |
| 参考文献····· | 124 |
| 第6章 红外光谱 ····· | 125 |
| 6.1 红外光谱的基本原理····· | 125 |
| 6.2 红外光谱的仪器组成····· | 132 |
| 6.3 红外光谱的实验及分析方法····· | 136 |
| 6.4 红外光谱的基本用途····· | 172 |
| 思考题····· | 180 |
| 参考文献····· | 180 |
| 第7章 核磁共振谱 ····· | 181 |
| 7.1 核磁共振谱的基本原理····· | 181 |
| 7.2 核磁共振谱的仪器组成····· | 184 |
| 7.3 核磁共振谱的实验及分析方法····· | 186 |
| 7.4 核磁共振谱的基本用途····· | 187 |
| 思考题····· | 189 |
| 参考文献····· | 189 |
| 第8章 激光拉曼谱 ····· | 190 |
| 8.1 激光拉曼谱的基本原理····· | 190 |
| 8.2 激光拉曼谱的仪器组成····· | 193 |
| 8.3 激光拉曼谱的实验及分析方法····· | 194 |
| 8.4 激光拉曼谱的基本用途····· | 194 |
| 思考题····· | 200 |
| 参考文献····· | 200 |

第9章 穆斯堡尔谱 201

9.1 穆斯堡尔谱的基本原理..... 201

9.2 穆斯堡尔谱的仪器组成 203

9.3 穆斯堡尔谱的实验及分析方法..... 204

9.4 穆斯堡尔谱的基本用途..... 207

思考题 208

参考文献 208

第10章 电子顺磁共振谱 209

10.1 电子顺磁共振谱的原理 209

10.2 电子顺磁共振谱的仪器组成 210

10.3 电子顺磁共振谱的实验及分析方法 211

10.4 电子顺磁共振的应用 212

思考题 213

参考文献 214

第11章 差热分析 215

11.1 概论 215

11.2 差热分析的基本原理及仪器组成 217

11.3 样品加热过程中的热效应 222

11.4 差热曲线的几何要素 223

11.5 影响差热曲线特征的因素 223

11.6 常见矿物的热效应 225

11.7 差热分析的样品制备 228

11.8 差热分析的主要用途 229

思考题 231

参考文献 231

第12章 热重分析 232

12.1 热重分析的基本原理及仪器组成 232

12.2 热重曲线 233

12.3 影响热重曲线的因素 234

12.4 热重分析的主要用途 235

思考题 236

参考文献 236

第 13 章 差示扫描量热分析 238

13.1 差示扫描量热分析的基本原理及仪器组成 238

13.2 差示扫描量热法的理论基础 241

13.3 差示扫描量热曲线及其特征值 242

13.4 差示扫描量热法的主要用途 244

思考题 245

参考文献 245

第 14 章 热机械分析 246

14.1 热机械分析仪的种类及工作原理 246

14.2 热机械分析仪的探头及其应用 250

14.3 线膨胀系数的计算公式 254

14.4 热机械分析的样品制备与调节 255

14.5 热机械分析的实验步骤 255

14.6 测量结果的表达 256

思考题 258

参考文献 258

第 1 章

绪 论

材料一般是指人类在社会活动中用来制作有用的构件、器件或其他物品的固体物质，可以是原材料、半成品，也可以是终极产品。材料是科学技术发展水平的标志，是国家现代化程度的标志，是人类进步的里程碑。材料科学、能源科学、信息科学、生物技术是现代科学技术的四大支柱。

任何材料都有其特定的性能。材料的性能是其内部因素在一定外界因素作用下的综合反映。材料的内部因素包括其组成和结构。材料的组成和结构决定了材料的性能和效能（使用性能），而材料的组成和结构又取决于其制备（或形成）和使用的条件。因此，材料科学与工程的主要研究内容就是材料的组成与结构、材料性质、效能、合成与加工工艺间的关系，即材料研究四要素间的关系（图 1-1）。

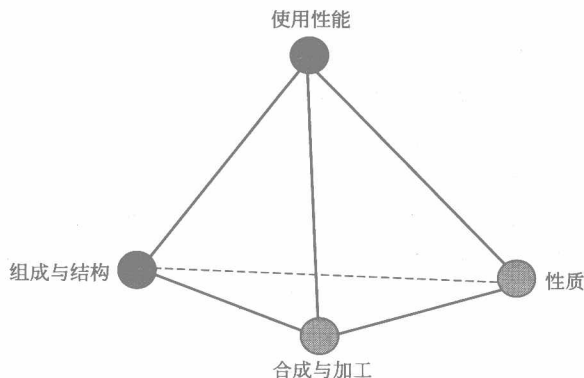


图 1-1 材料研究的四要素

材料研究的四要素中，除合成与加工外，材料的组成、结构、性质、效能的研究都有赖于测试技术。例如，材料的组成包括哪些元素和物相，需要借助哪些测试技术进行元素分析和物相鉴定。材料的结构是指材料内各组成单元之间的相互联系和相互作用方式。材料的结构分不同层次：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；亚微观结构是指在普通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；显微结构是指在光学显微镜下分辨出的结构范围，结构组成单元主要是物相；宏观结构是指人眼可分辨的结构范围，结构单元是物相、颗粒。不同层次的结构需使用不同的测试技术进行观察。材料的性质包括声学性质、光学性质、电学性质、磁学性质、力学性质、热学性质等，各种性质都有专门的测试仪器设备。可见，材料科学与工程是一门强烈依赖测试技术手段的学科，测试技术的水平直接影

响材料研究和发展的水平。

以材料的结构研究为例，在 X 射线及其衍射现象和电子衍射现象被发现以前，固体曾经是最难研究的对象，人们对固体材料结构的研究手段只有光学显微镜。根据光学原理，光学图像的最大分辨率是入射光波长的一半。因为可见光波长范围为 770~390nm，所以，用可见光为成像媒介，最大分辨率小于 200nm（人眼分辨率为 0.1~0.2mm，光学显微镜分辨率为 200nm）。因此材料结构的研究只能停留在微观结构的层次。提高图像分辨率的办法是减小入射线的波长。1926~1927 年，发现了晶体对电子产生衍射的现象，而且还发现电子束的波长随加速电压的升高而减小，当电子加速电压升高到 100kV 时，电子束波长仅 0.003702nm。比可见光波长短十万倍。1933 年，德国学者卢斯卡（Ruska）等用电子束成像，制成第一台透射电子显微镜；1935 年，他又提出扫描电子显微镜的原理；1942 年，英国制成第一台实验室用扫描电镜（1965 年后成为商品）。电子显微镜的发明和应用，使人类对材料结构的研究可以在原子水平上进行。从此，固体不再是最难研究的对象。

随着电子技术、计算机技术等的发展，材料测试技术的发展也突飞猛进，由计算机控制的一系列现代测试技术不断涌现，使材料测试更加便捷，精度不断提高。

根据测试技术的方法原理，材料现代测试技术可分为光学法和非光学法两大类，应用较多的为光学法。所谓光学法指的是那些需要测定由物质发射的或与物质相互作用的电磁辐射的方法。整个电磁波谱的各个领域，从 γ 射线到无线电波全部包括在内。光学方法又可划分为光谱学方法和非光谱学方法。光谱学方法以测定辐射能的强度和波长为基础，所有光谱学方法的一个共同点是要测定光谱，而且所有光谱都是由于特性态间的跃迁造成的。非光谱学方法不测定光谱，也不需要能态间的跃迁，它们以电磁辐射与物质间的相互作用为基础，这种作用只引起电磁辐射在方向上的改变或者在物理性质上的改变。因此，材料现代测试方法可以作大致的划分，如图 1-2 所示。

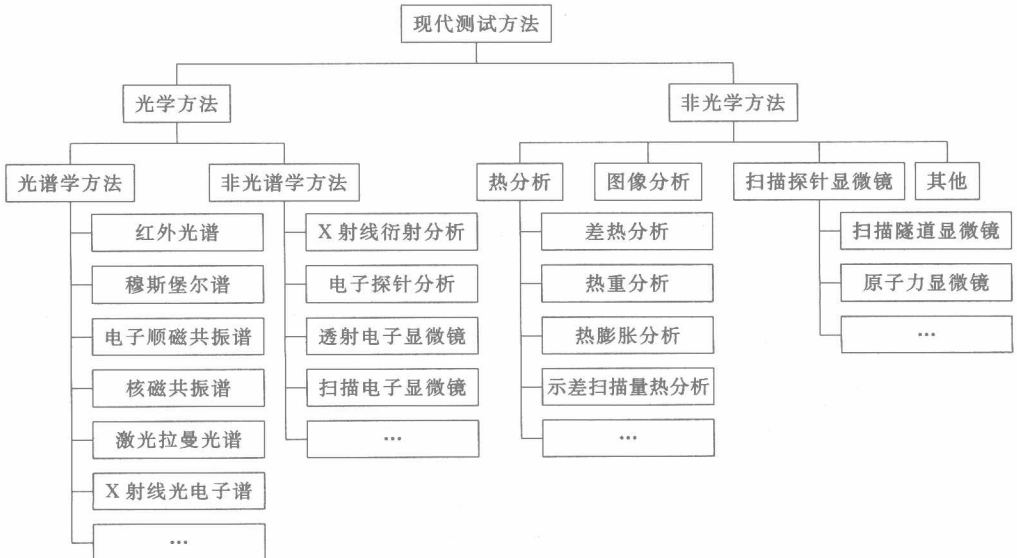


图 1-2 材料现代测试方法分类

根据测试内容,材料现代测试技术又可分为成分(组成)测试技术、结构测试技术和性能测试技术等。与组成(元素和物相的种类与含量)测试有关的常用现代测试技术包括电子探针(EPMA)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、俄歇光电子能谱、红外光谱(IR)、拉曼光谱(RS)等;与结构测试有关的常用现代测试技术包括X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、扫描隧道显微镜(STM)、红外光谱(IR)、拉曼光谱(RS)、核磁共振谱(NMR)、电子顺磁共振谱、穆斯堡尔谱等;与性能测试有关的常用现代测试技术包括网络分析仪、铁电测试系统、磁强计等各种用于测试材料光学、声学、电学、磁学和力学性能的仪器设备。

矿物材料是可直接利用其物理、化学性能的天然矿物岩石,或以天然矿物岩石为主要原料加工、制备而成,而且组成、结构、性能和使用效能与天然矿物岩石原料存在直接继承关系的材料。可见,矿物材料的主要原料是天然矿物岩石,因此矿物材料的研究对象有一定的特殊性,运用现代测试技术研究矿物材料时,有时需要适当考虑这种特殊性,但矿物材料研究的内容和手段与其他材料类型基本相同。

本书将介绍以上现代测试技术中的成分(组成)测试技术和结构测试技术,包括X射线衍射分析、微束分析(透射电子显微镜、扫描电子显微镜、电子探针)、光谱学分析(红外光谱、穆斯堡尔谱、电子顺磁共振谱、核磁共振谱、激光拉曼光谱)和热分析技术(差热分析、热重分析、热机械分析和差示扫描量热分析)。对于每种现代测试技术,内容包括仪器组成、技术原理、主要用途和送样要求等。

思考题

1. 材料研究的四要素有哪些?
2. 矿物材料现代测试技术如何分类?
3. 学习和掌握矿物材料现代测试技术有何重要性?

参考文献

- [1] 廖立兵,熊明,杨中漪.现代测试技术简明教程.北京:地质出版社,2001.
- [2] 廖立兵,李国武,蔡元峰,黄俊杰.粉晶X射线衍射在矿物岩石学研究中的应用.物理,2007,36(6):460-464.
- [3] 王培铭,许乾慰.材料研究方法.北京:科学出版社,2008.

第 2 章

X 射线衍射法

2.1 X 射线及其产生的原理

X 射线于 1895 年由伦琴 (W·K·Röntgen) 所发现,它具有如下特性:①肉眼不能观察到,但可使照相底片感光、荧光板发光和使气体电离;②有很高的穿透能力,能透过可见光不能透过的物体;③这种射线沿直线传播,在电场与磁场中不偏转,穿透物质时可以被偏振极化,被物质吸收而强度衰减,但不发生反射、折射现象,通过普通光栅亦不引起衍射;④能杀伤生物细胞。由于伦琴发现这种射线时无法确定其性质,故称为 X 射线。后来为纪念它的发明者也称为伦琴射线。

X 射线由于具有以上特性,一经发现就引起了全世界科学家的注意。X 射线的产生及其本质成为许多物理学家研究探索的重要课题。Barkla 于 1905 年和 1909 年先后发现了 X 射线的偏振现象和特征射线谱,从而将关于 X 射线性质的讨论缩小到了电磁波还是微粒辐射的范围。1908~1909 年间,德国汉堡的 Walter 和 Pohl 将 X 射线透过一种宽 0.02mm、厚 1~2mm 的金属光栅,并且得到了模糊的刷子状条纹。1910 年 Koch 发现这些条纹的强度是起伏变化的并认为是由衍射所造成,从而证实了 X 射线是一种电磁波。Sommerfeld 根据衍射条纹间距首次计算出了 X 射线的波长。1912 年,Laue 在与 Ewald 的一次讨论中,根据 X 射线的波长与晶体中共振体间距的量级关系想到了 X 射线在晶体中产生衍射的可能性,并在 Friedrich 和 Knipping 的协助下于 1912 年完成了一项划时代的发现,他们成功地获得了 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (胆矾) 的衍射花样。后又相继获得了 ZnS、PbS、NaCl 的衍射图,再次证明 X 射线的电磁波性质。Laue 随即给出了三维光栅(晶体)衍射的数学表达式,即著名的 Laue 方程,从此奠定了 X 射线衍射学的基础。X 射线被发现不久,Bragg 父子(W. L. 布拉格和 W. H. 布拉格)对劳埃衍射花样进行了深入的研究,他们认为衍射斑点是由晶体中原子较密集的一些晶面反射而得出的,基于这个认识,并结合实验,他们导出了著名的 Bragg 方程,与 Laue 方程一起构成了 X 射线衍射的运动学理论。与此同时,Darwin 开创了 X 射线的动力学理论。其后 Ewald、Laue 对其进一步加以完善。Borrmann (1941 年),Kato、Lang (1959 年),Kato 和 Takagi (20 世纪 60 年代)等对其进行了补充,构成了相对完整的一套理论。X 射线运动学和动力学理论的建立使 X 射线衍射分析成为一个重要的科学分支。

X 射线被发现后,人们首先想到的另一个问题是它是如何产生的。X 射线发现后一年,无线电发明者 A. C. 波波夫在俄国也成功地获得了 X 射线,B. B. 哥利聪当时就提出,X 射线是由于阴极上猝然停止的某些过程而产生,并被后来的大量实

验和研究所证明。

X射线的产生原理如图 2-1 所示。图中是电子式 X 射线管，是由玻璃制造的圆柱形管子，管中气压在 10^{-6} cmHg ($1\text{cmHg} = 1.33 \times 10^4 \text{Pa}$) 以下，管中有两个金属的电极，阴极为钨丝卷成，由两根导线通入 $3 \sim 4\text{A}$ 的电流，在钨丝周围产生大量的热电子。在阴极和阳极之间加以高电压 ($30 \sim 50\text{kV}$)，使钨丝周围的热电子向阳极作加速度运动。阳极为某种金属的磨光面，当高速运动的电子与阳极（或称“靶”）相碰时，骤然停止运动，此时电子能量的大部分变为热能，一部分变成 X 光子能量，由靶面射出 X 射线。

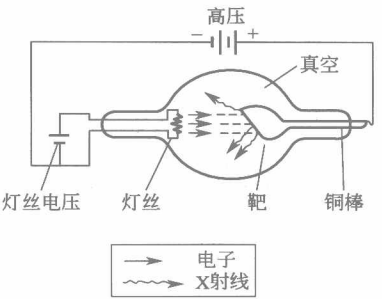


图 2-1 X 射线产生原理

由于电子动能转变为 X 射线的能量和方式不同，产生的 X 射线的类型也不同。如果产生的 X 射线的波长在一个范围内连续变化，称为连续 X 射线；如果产生的 X 射线的波长有一确定的值，则称为特征 X 射线。也经常按波长范围将 X 射线分为硬 X 射线（波长短的 X 射线）和软 X 射线（波长长的 X 射线）。X 射线分析中常使用波长为 $0.5 \sim 2.5 \text{\AA}$ ($1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{m}$) 的 X 射线，属软 X 射线。

2.1.1 连续 X 射线

连续 X 射线（或称白色 X 射线）是由于快速移动的电子在靶面突然停止而产生的（韧致辐射）。每一个电子将它动能的一部分变成热能，一部分变为 X 射线光子。因为电子转变成 X 射线的能量有多有少，所以产生的 X 射线的频率不同，形成波长连续的 X 射线谱。但最短波长有一个极限值，相当于一个电子将其全部动能转变为量子的能量时的情况。连续 X 射线谱中最短波长与 X 射线管的电压有关

$$eV = h\nu_{\text{最大}} = hc/\lambda_{\text{最短}} \tag{2-1}$$

$$\lambda_{\text{最短}} = hc/eV = 12.34/V \tag{2-2}$$

式中 V ——X 射线管的电压，kV；

- e ——电子的电荷；
- h ——普朗克常数；
- ν ——X 射线的频率；
- c ——光子在真空中的传播速度；
- λ ——波长。

提高电压将使发射的总强度增加和使连续 X 射线谱的最短波长减小，即连续 X 射线谱（强度-波长关系曲线）向短波方向移动。

以钨为阳极时各种电压下连续 X 射线谱的强度分布如图 2-2(a) 所示。图 2-2(b) 表示 X 光管的管流（即由阴极到阳极的电流，以 mA 计）不同时连续谱的强度分布曲线。

图 2-2 表明，对于某一波长而言，电压愈高、管流愈大或阳极材料的原子序数愈大，则射线的强度愈高；而最短波长只与电压有关，与管流和阳极材料无关。

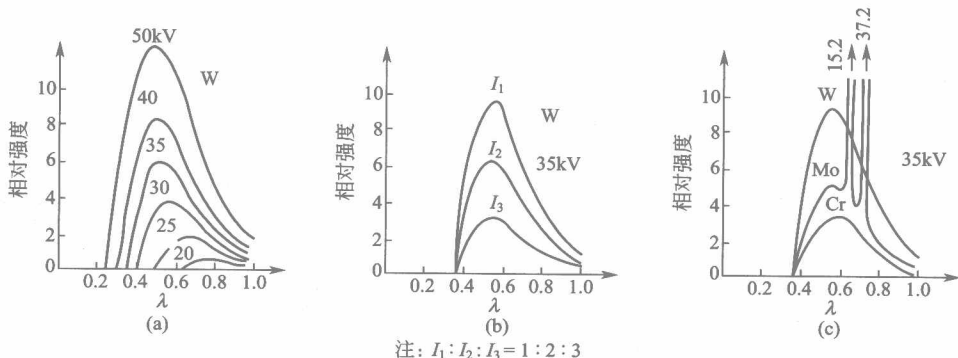


图 2-2 连续 X 射线谱与电压、管流及靶的原子序数的关系

此外还可看出, 连续 X 射线谱中强度最大的波长约为最短波长的 3/2。

连续谱线在 X 射线分析中应用不广, 只有运用劳埃法时用到, 在其他方法中它只能造成不希望有的背景。

2.1.2 特征 X 射线

特征 X 射线产生的原因与连续 X 射线完全不同。由阴极飞驰来的电子, 在其与阳极的原子相作用时, 把其能量传给这些原子中某一壳层的电子, 把这些电子举到更高一级的能阶上, 或打到原子外面去。换句话说, 就是把原子的内层电子打到外层或者甚至把它打到原子外面而使原子电离, 从而在原子的内电子层中留有空位。

此时原子处于不稳定的受激状态。原子停留在这样的受激状态的寿命不超过 10^{-8} s, 外层的电子立即落到内层填补空位。当发生这种跃迁时, 原子的能量重新减少, 多余的能量就作为 X 射线量子发射出来。X 射线的频率由下式决定

$$h\nu = \omega_2 - \omega_1 \quad (2-3)$$

式中 ω_2, ω_1 ——原子正常状态的能量和受激状态时的能量。

当由阴极飞驰来的电子打去 K 层电子时, 外层电子落到 K 层空位将产生 K 系 X 射线。其中, 电子由 L 层跃迁到 K 层产生的 X 射线称为 K_α 线, 电子由 M 层跃迁到 K 层产生的 X 射线称为 K_β 线。当然 K_β 线比 K_α 线频率高, 波长短 (见图 2-3)。而 K 系 X 射线在所有特征 X 射线中波长最短。X 射线衍射分析中所采用的就是 K 系 X 射线。

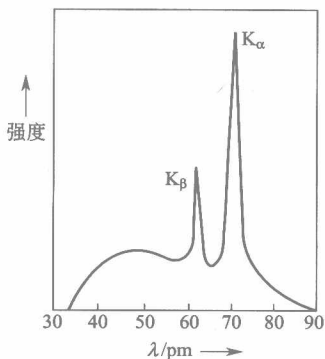


图 2-3 K_{α_2} 和 K_β 射线

当由阴极飞驰来的电子打掉 L 层上的电子时, 则产生 L 系 X 射线。如果打掉 M 层的电子, 则产生 M 系 X 射线。L、M 系射线波长较长, 易被吸收, 在 X 射线衍射分析中, 一般不用也很少遇到。

K、L、M 系射线产生时, 电子能阶的变化如图 2-4 所示。图 2-4 是简化的示意图, 实际上 L、M 等

能级都分化为几个分能级。按照选律，在能级之间，只有若干规定的电子跃迁是允许的。例如达到 K 能级的电子如果来自 L 层，则可以从 L_{II} 和 L_{III} 分能级跃迁而来。如果来自 M 层，则可以从 M_{II} 及 M_{III} 分能级跃迁而来。这样 K_{α} 线又有 K_{α_1} 和 K_{α_2} 之分， K_{β} 线亦是双重的（虽然如此， K_{β} 线的两条线中有一条非常弱，在 X 射线衍射分析中可不必考虑）。

各系 X 射线的相对强度与产生射线时电子跃迁的概率有关。由于从 L 层跃迁到 K 层的概率最大，所以 K_{α} 强于 K_{β} ，而在 K_{α} 线中 K_{α_1} 强于 K_{α_2} 。

由于各类原子的能级有别，所以特征 X 射线的波长随阳极的材料而异。特征 X 射线的波长与阳极材料的原子序数之间有以下关系

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = k(Z - S) \quad (2-4)$$

式中 Z ——原子序数；

k, S ——常数，对于所有元素，名称相同的 X 射线的 k 相等，同系 X 射线的 S 相等。

由式(2-4)可以看出，特征 X 射线的波长与阳极材料的原子序数的平方成反比。

飞驰到阳极上的电子能够把阳极材料中原子内某一个能级上的电子打掉，则飞驰来的电子必须有足够的动能。换言之，施加于 X 射线管上的电压必须超过某一数值。原子中，电子愈靠近原子核，与核联系愈紧密。因此，激发 K 系射线所需的电压比激发 L 系射线高，而激发 L 系线的电压比激发 M 系线高。

同是 K 层电子，在不同原子中与原子核联系的紧密程度亦有差异。原子序数愈高，原子核对 K 层电子的联系愈紧，激发 K 层电子所需的电压也愈高。

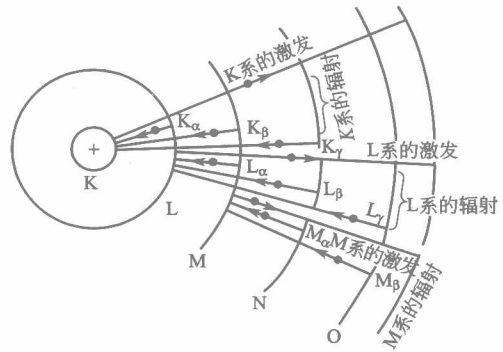


图 2-4 特征 X 射线的产生

表 2-1 常用阳极材料的特征 X 射线

| 阳极 | | 特征 X 射线 | | | | | | | 滤波片 | | | | |
|----|------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------|-------------|-----|------|-------|--------------|-----------------|
| 材料 | 原子序数 | $\lambda_{K_{\alpha}}$ /Å | $\lambda_{K_{\alpha_1}}$ /Å | $\lambda_{K_{\alpha_2}}$ /Å | $\lambda_{K_{\beta}}$ /Å | I_{β}/I_{α} | 激发电压 /kV | 工作电压 /kV | 材料 | 原子序数 | 吸收边 | 滤波片厚度 /mm | 每平方厘米中的克数 /g |
| Cr | 24 | 2.291 | 2.290 | 2.294 | 2.085 | 0.21 | 6.0 | 35 | V | 23 | 2.269 | 0.016 | 0.009 |
| Fe | 26 | 1.937 | 1.936 | 1.940 | 1.757 | 0.18 | 7.1 | 40 | Mn | 24 | 1.896 | 0.016 | 0.012 |
| Co | 27 | 1.790 | 1.789 | 1.793 | 1.621 | 0.19 | 7.7 | 40 | Fe | 26 | 1.743 | 0.018 | 0.014 |
| Ni | 28 | 1.659 | 1.658 | 1.662 | 1.500 | 0.17 | 8.3 | 40 | Co | 27 | 1.608 | 0.018 | 0.015 |
| Cu | 29 | 1.542 | 1.541 | 1.544 | 1.392 | 0.16 | 8.9 | 40 | Ni | 28 | 1.488 | 0.021 | 0.019 |
| Mo | 42 | 0.711 | 0.709 | 0.714 | 0.632 | 0.23 | 20.0 | 50 | Zr | 40 | 0.689 | 0.108 | 0.069 |

产生各种特征 X 射线所必须的最低电压称为激发电压，激发电压随原子的种类以及射线的种类而异。

在 X 射线衍射分析工作中，采用的是特征 X 射线（主要是 K_{α} ）。为了使特征 X 射线在光谱中突出，工作电压一般比 K 系射线的激发电压高 3~5 倍左右。

表 2-1 为 X 射线衍射分析中常用的特征 X 射线。

2.2 X 射线与物质的相互作用

X 射线与被照射物间的作用如图 2-5 所示。

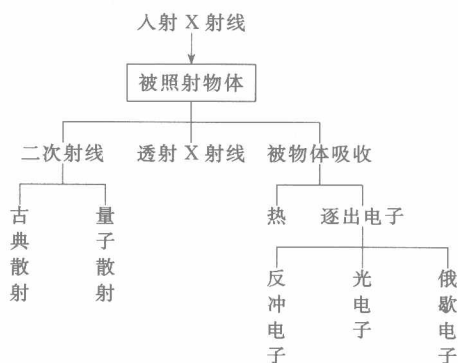


图 2-5 入射 X 射线与被照射物的作用

从 X 射线衍射的角度我们主要关心的是二次 X 射线。二次 X 射线有如下几种。

(1) 古典散射或称相干散射

古典散射是 X 射线引起晶体中电子受迫振动产生的 X 射线，波长与入射 X 射线的相等，这是 X 射线衍射分析所利用的散射。

(2) 量子散射或称不相干散射

该散射于 20 年代初期由 Compton 发现，我国物理学家吴有训参加了大量工作，也称 Compton-吴有训散射。它是由于 X 射线与原子外层电子或自由电子相碰，使外层电子或自由电子获得部分能量飞出原子之外成为反冲电子，剩下来的一部分能量变为能量较小频率较低的 X 射线量子，因此量子散射的波长比入射 X 射线的波长要长些。

入射 X 射线的另一部分能量则消耗于产生热能或反冲电子、产生光电效应（二次特征射线或称荧光辐射，是入射 X 射线使原子的某内层电子激发，当外层电子充填内层空位时释放出来的能量所变成的 X 射线。波长与原子种类有关，这是 X 射线光谱定性、定量分析的基础。但在 X 射线衍射分析中，特征散射只能产生不希望有的背景）或俄歇电子（是入射 X 射线使原子的某内层电子激发，当外层电子充填内层空位时释放出来的能量使另一壳层电子激发产生的二次电子）。

由于入射 X 射线与物质发生了上述作用，在穿过晶体时将要减弱。入射线的减弱是由散射和吸收所造成，因此衰减系数 μ 等于散射系数 σ 和吸收系数 τ 之和。散射系数一般比吸收系数小得多，可以忽略不计，因此衰减系数 μ 近似等于吸收系数 τ 。

X 射线穿过物体时强度的减弱 dI 与原始 X 射线的强度 I 和穿过物体的厚度 dx 成正比，即

$$dI = -\mu I dx \quad (2-5)$$

式中 μ ——衰减系数。

将上式积分，得

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (2-6)$$

令厚度 x 等于 1cm, 并变换上式的形式, 得

$$\mu = \ln \frac{I_0}{I_1} \quad (2-7)$$

由此可见, 衰减系数 μ 乃 X 射线通过 1cm 厚的物质时强度的减弱。

μ 又称为线型衰减系数, 因为它是以 X 射线穿过物体的厚度来计量的。

在 X 射线衍射分析工作中经常还采用质量衰减系数 μ_m 。 μ_m 的定义如下

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad (2-8)$$

式中 ρ ——物质密度, g/cm^3 。

式(2-8)说明, μ_m 表示 X 射线透过一克物质时的衰减程度。 μ_m 与 X 射线的波长 λ 以及吸收物质的原子序数 Z 有关

$$\mu_m = K\lambda^3 Z^3 \quad (2-9)$$

式中 K ——常数。

质量衰减系数与 X 射线波长、原子序数间有以下关系:

① 对一定波长而言, μ_m 随着原子序数的增加而增加, 当达到某原子序数时, 突然降低;

② 对一定元素而言, μ_m 随着波长的增加而增加, 达到某波长时, 突然降低。此种情况可以出现数次。

各元素质量衰减系数突变时的波长值称为该元素的吸收边 λ_{KP} 。对 X 射线衍射技术而言, 最重要的是第一个吸收边。

吸收突变产生的原因可用荧光散射来解释。随着入射 X 射线波长的变短, 其量子能量增加, 当量子能量增加到能够激发原子中的某层电子时, 则入射线大部分为原子所吸收而产生荧光辐射, 因此衰减系数大增。K 吸收边是入射线激发 K 层电子产生, L 吸收边是入射线激发 L 层电子产生, 由于 L 电子层有三个分能级, 所以有三个吸收边。

质量衰减系数与波长的关系对 X 射线分析中波长的选择很重要, 如果所用 X 射线的波长刚好小于分析样品中元素的吸收边, 则会引起显著的荧光辐射, 产生很深的背景。因此在工作中一般使靶的波长比分析样品中元素的吸收边波长长一些或者短得很多(即: 使靶的原子序数比分析样品中元素的原子序数小一些或是大很多)。如果分析样品中元素的原子序数比所用靶的元素的原子序数小 1~4, 就会产生荧光散射, 不利于分析。

同样, 质量衰减系数与波长关系对滤波片材料的选择也很重要。由 X 射线管的阳极射出的 X 射线是特征 X 射线 K_α 、 K_β 与连续 X 射线的叠加。在 X 射线衍射分析中, 只有 K_α 线是有用的, 因此需要采用滤波片把 K_β 线及连续 X 射线减弱到最小程度而使 K_α 突出。方法是使滤波片材料的吸收边介于阳极材料的 K_α 和 K_β 之间, 这样可以把大部分 K_β 和连续 X 射线吸收掉。当然滤波片也同时会减弱 K_α 线, 因此滤波片不宜过厚, 一般使 $K_\alpha : K_\beta = 500 : 1$ 即可。

Cu 靶用 Ni 做滤波片时, X 光谱的变化情况如图 2-6 所示。