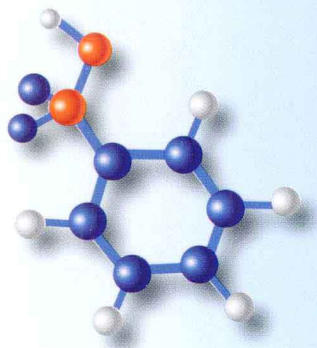




21世纪全国高等院校材料类 **创新型** 应用人才培养规划教材



MATERIALS

# 现代材料分析测试方法

主 编 郭立伟 朱 艳 戴鸿滨  
主 审 俞泽民

- 着重介绍现代材料分析测试方法
- 探讨材料的强化机理及失效原因
- 为新材料开发研制奠定理论基础

Materials



北京大学出版社  
PEKING UNIVERSITY PRESS

21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材

# 现代材料分析测试方法

主 编 郭立伟 朱 艳 戴鸿滨  
参 编 马成国  
主 审 俞泽民



北京大学出版社  
PEKING UNIVERSITY PRESS

## 内 容 简 介

本书着重介绍了现代材料分析测试方法的基本原理、试验方法、仪器设备及其应用。全书内容包括X射线衍射分析原理、X射线多晶衍射方法及应用、透射电子显微分析、扫描电子显微分析与电子探针。此外,还对一些较新的其他显微分析方法的原理和应用进行了简要介绍,如离子探针、低能电子衍射、俄歇电子能谱仪、场离子显微镜与原子力显微镜、X射线光电子能谱仪。

本书可作为高等院校材料科学与工程专业的教材或教学参考书,也可供相关学科与专业的教师、研究生和科技人员使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

现代材料分析测试方法/郭立伟,朱艳,戴鸿滨主编. —北京:北京大学出版社,2014.2

(21世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材)

ISBN 978-7-301-23499-0

I. ①现… II. ①郭…②朱…③戴… 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(2013)第286920号



书 名:现代材料分析测试方法

著作责任者:郭立伟 朱 艳 戴鸿滨 主编

策 划 编 辑:童君鑫 黄红珍

责 任 编 辑:黄红珍

标 准 书 号:ISBN 978-7-301-23499-0/TG·0048

出 版 发 行:北京大学出版社

地 址:北京市海淀区成府路205号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> 新浪官方微博: @北京大学出版社

电 子 信 箱: [pup\\_6@163.com](mailto:pup_6@163.com)

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62750667 出版部 62754962

印 刷 者:北京飞达印刷有限责任公司

经 销 者:新华书店

787毫米×1092毫米 16开本 18印张 416千字

2014年2月第1版 2014年2月第1次印刷

定 价:36.00元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话:010-62752024 电子信箱: [fd@pup.pku.edu.cn](mailto:fd@pup.pku.edu.cn)

# 21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材

## 编审指导与建设委员会

### 成员名单（按拼音排序）

- |              |                |
|--------------|----------------|
| 白培康（中北大学）    | 陈华辉（中国矿业大学）    |
| 崔占全（燕山大学）    | 杜彦良（石家庄铁道大学）   |
| 杜振民（北京科技大学）  | 耿桂宏（北方民族大学）    |
| 关绍康（郑州大学）    | 胡志强（大连工业大学）    |
| 李楠（武汉科技大学）   | 梁金生（河北工业大学）    |
| 林志东（武汉工程大学）  | 刘爱民（大连理工大学）    |
| 刘开平（长安大学）    | 芦笙（江苏科技大学）     |
| 裴坚（北京大学）     | 时海芳（辽宁工程技术大学）  |
| 孙凤莲（哈尔滨理工大学） | 孙玉福（郑州大学）      |
| 万发荣（北京科技大学）  | 王春青（哈尔滨工业大学）   |
| 王峰（北京化工大学）   | 王金淑（北京工业大学）    |
| 王昆林（清华大学）    | 卫英慧（太原理工大学）    |
| 伍玉娇（贵州大学）    | 夏华（重庆理工大学）     |
| 徐鸿（华北电力大学）   | 余心宏（西北工业大学）    |
| 张朝晖（北京理工大学）  | 张海涛（安徽工程大学）    |
| 张敏刚（太原科技大学）  | 张锐（郑州航空工业管理学院） |
| 张晓燕（贵州大学）    | 赵惠忠（武汉科技大学）    |
| 赵莉萍（内蒙古科技大学） | 赵玉涛（江苏大学）      |

# 前 言

材料是制造物品的原料，是人类生产活动所必需的物质基础。材料的利用状况是人类文明的标志。随着人类文明的发展，科学技术在飞速地前进，对材料的需求提出了更高的要求，它不仅要求材料有较好的力学性能，还要求有特殊的物理性能、化学性能和其他特殊性能，如功能材料、复合材料、纳米材料等。这给材料检测提出了新的任务，不仅要精确测定材料的各种性能和组织，以满足不同的需求，还要通过材料的组织结构和成分的研究，找出材料各种性能产生的机理和材料失效的原因，为研制开发新材料和研究构件失效提供了更简捷的手段。

对材料进行检测不仅要懂得检测的原理，更重要的是掌握其实验技术，这对工科院校的学生尤为重要。因为工科院校培养的人才要面向工矿、科研院所，面向生产第一线，直接操作或指导材料检测工作，以便对材料性能进行评定和正确选用。

近代物理检测技术是 20 世纪诞生的，在 20 世纪末已日趋成熟的检测方法。它对材料的性能检测和新材料的研制起到了举足轻重的作用。21 世纪是科技突飞猛进的时代，新材料日新月异的出现，使近代物理检测更需要长足发展。为此我们编写了本书，为工科院校的本科生、研究生提供教材，也为从事检测工作的科技人员和技术人员提供参考，以提高其动手能力和理论分析能力。

本书主要讲述了三部分内容，即 X 射线衍射分析、电子显微分析和其他常用的近代物理检测分析（包括离子探针、低能电子衍射、俄歇电子能谱仪、场离子及原子力显微镜、X 射线光电子能谱仪等），对材料的表面形貌、组织、结构、成分、相转变及其能量变化等进行了各种分析。从而探讨材料的强化机理和失效原因，为发挥材料性能的潜力和开发、研制新材料奠定了理论基础。

本书是在多年教学实践的基础上，参考兄弟院校有关教学资料编写而成的。本书由哈尔滨理工大学郭立伟、戴鸿滨及黑龙江科技大学朱艳主编，其中第 9~12 章由朱艳编写，第 7、8 章由戴鸿滨编写，哈尔滨理工大学马成国参加编写第 1 章和第 2 章，其余部分由郭立伟编写并行了统稿。全书由哈尔滨理工大学俞泽民主审。

在编写本书的过程中，得到哈尔滨工业大学耿林、朱兆军和哈尔滨理工大学俞泽民、郑威等老师的亲切帮助，哈尔滨理工大学硕士研究生霍岩为本书的编写做了大量的整理工作，在此一并表示谢意。

由于编者水平有限，书中难免有不当之处，敬请读者批评指正。

编 者

2013 年 11 月

# 目 录

<b>第 1 章 X 射线的性质</b> .....	1	4.3 一个小晶体对 X 射线的衍射及其积分强度 .....	56
1.1 X 射线的本质 .....	2	4.4 粉末多晶体衍射的积分强度 .....	59
1.2 X 射线的产生 .....	3	4.5 多晶体衍射的积分强度公式 .....	61
1.3 X 射线谱 .....	5	小结 .....	64
1.4 X 射线与物质的相互作用 .....	8	关键术语 .....	64
1.5 X 射线的防护 .....	14	习题 .....	64
小结 .....	15	<b>第 5 章 多晶体分析方法</b> .....	66
关键术语 .....	15	5.1 粉末照相法 .....	67
习题 .....	15	5.2 X 射线衍射仪 .....	75
<b>第 2 章 晶体学基础</b> .....	17	5.3 其他多晶照相法 .....	82
2.1 晶体结构与空间点阵 .....	18	5.4 点阵参数的精确测量 .....	84
2.2 晶向与晶面 .....	20	小结 .....	89
2.3 晶面间距和晶面夹角 .....	23	关键术语 .....	90
2.4 晶带及晶带定理 .....	24	习题 .....	90
2.5 倒易点阵 .....	25	<b>第 6 章 物相分析</b> .....	91
小结 .....	32	6.1 定性分析 .....	92
关键术语 .....	32	6.2 定量分析 .....	99
习题 .....	32	小结 .....	104
<b>第 3 章 X 射线的衍射方向</b> .....	33	关键术语 .....	104
3.1 劳厄方程 .....	34	习题 .....	104
3.2 布拉格方程 .....	37	<b>第 7 章 宏观应力测定</b> .....	105
3.3 埃瓦尔德图解和应用举例 .....	43	7.1 宏观残余应力 .....	106
小结 .....	46	7.2 宏观应力测量的基本原理 .....	108
关键术语 .....	47	7.3 宏观应力测试方法 .....	113
习题 .....	47	7.4 宏观应力测定的影响因素 .....	119
<b>第 4 章 X 射线的衍射强度</b> .....	48	小结 .....	125
4.1 一个电子和一个原子对 X 射线的散射 .....	50	关键术语 .....	125
4.2 一个晶胞对 X 射线的散射 .....	52	习题 .....	125
		<b>第 8 章 电子光学基础</b> .....	127
		8.1 电子波与电磁透镜 .....	128



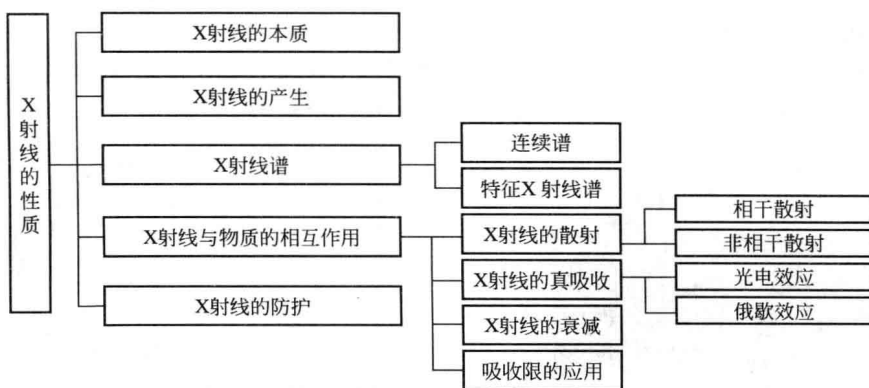
8.2 电磁透镜的像差与分辨本领 .....	132	关键术语 .....	219
8.3 电磁透镜的景深和焦长 .....	134	习题 .....	220
小结 .....	136		
关键术语 .....	137		
习题 .....	137		
<b>第 9 章 透射电子显微镜</b> .....	138		
9.1 透射电子显微镜的结构 .....	139		
9.2 透射电子显微镜主要性能 指标 .....	148		
9.3 透射电子显微镜样品制备 技术 .....	150		
9.4 透射电子显微镜中的电子 衍射 .....	157		
9.5 透射电子显微像 .....	166		
9.6 衍射衬度的运动学理论 .....	169		
9.7 晶体缺陷分析 .....	176		
小结 .....	183		
关键术语 .....	184		
习题 .....	184		
<b>第 10 章 扫描电子显微镜</b> .....	185		
10.1 电子束与固体样品的相互 作用 .....	187		
10.2 扫描电镜的成像原理及特点 ..	190		
10.3 扫描电镜构造及性能 .....	191		
10.4 扫描电镜的电子图像及衬度 ..	194		
10.5 扫描电镜在材料研究中的 应用 .....	196		
小结 .....	200		
关键术语 .....	201		
习题 .....	201		
<b>第 11 章 电子探针</b> .....	202		
11.1 电子探针仪的结构 .....	203		
11.2 波谱仪 .....	205		
11.3 能谱仪 .....	210		
11.4 电子探针分析方法和应用 .....	213		
小结 .....	219		
		第 12 章 其他近代材料测试方法 .....	221
		12.1 离子探针 .....	222
		12.2 低能电子衍射 .....	227
		12.3 俄歇电子能谱仪 .....	233
		12.4 场离子显微镜与原子力 显微镜 .....	238
		12.5 X 射线光电子能谱仪 .....	245
		小结 .....	251
		关键术语 .....	251
		<b>附录 1 物理常数</b> .....	252
		<b>附录 2 质量吸收系数 <math>\mu_m</math> 及 密度 <math>\rho</math></b> .....	253
		<b>附录 3 原子散射因数 <math>f</math></b> .....	254
		<b>附录 4 各种点阵的结构因数 <math>F_{hkl}^2</math></b> .....	255
		<b>附录 5 粉末法的多重性因数 <math>P_{hkl}</math></b> .....	256
		<b>附录 6 角因数 <math>\frac{1+\cos^2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}</math></b> .....	257
		<b>附录 7 某些物质的特征温度 <math>\Theta</math></b> .....	260
		<b>附录 8 <math>\frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \right)</math> 的数值</b> .....	261
		<b>附录 9 立方系晶面间夹角</b> .....	263
		<b>附录 10 常见晶体的标准电子 衍射花样</b> .....	266
		<b>附录 11 电子衍射花样标定时 所用的数据表</b> .....	272
		<b>参考文献</b> .....	276

# 第 1 章

## X 射线的性质



### 知识架构



### 教学目标与要求

- 了解 X 射线的产生过程和条件，了解 X 射线的性质
- 了解 X 射线谱和特征 X 射线谱产生的机理
- 掌握 X 射线与物质间能量转换的过程以及转换产物产生的机制





## 导入案例

19 世纪末，阴极射线是物理学研究的课题，在许多物理实验室中都开展了这方面的研究。1894 年 11 月 8 日，德国物理学家伦琴将阴极射线管放在一个黑纸袋中，关闭了实验室灯源后，发现当开启放电线圈电源时，一块涂有氰亚铂酸钡的荧光屏发出荧光。用一本厚书或 2~3cm 厚度的木板或几厘米厚的硬橡胶插在放电管和荧光屏之间，仍能看到荧光。他又用盛有水、二硫化碳或其他液体进行实验，实验结果表明它们也是“透明的”，铜、银、金、铂、铝等金属也能让这种射线透过，只要它们不太厚。伦琴意识到这可能是某种特殊的从来没有观察到的射线，它具有特别的穿透力。他一连多天将自己关在实验室里，集中全部精力进行彻底研究。六个星期后，伦琴确认这的确是一种新的射线。

1895 年 12 月 22 日，伦琴和他夫人拍下了第一张 X 射线照片，如图 1.1 所示。1895 年 12 月 28 日，伦琴向德国维尔兹堡物理和医学学会递交了第一篇研究通信《一种新射线——初步研究》。伦琴在他的通信中把这一新射线称为 X 射线，因为当时无法确定这一新射线的本质。1895—1897 年，伦琴对 X 射线的产生、传播、穿透力等大部分特性进行了研究。伦琴的这一伟大发现使得他于 1901 年成为世界上第一位诺贝尔奖获得者，如图 1.2 所示。

X 射线的发现是 19 世纪末 20 世纪初物理学的三大发现(1896 年 X 射线、1896 年放射性、1897 年电子)之一，这一发现标志着现代物理学的产生。



图 1.1 伦琴夫人手骨 X 射线照片

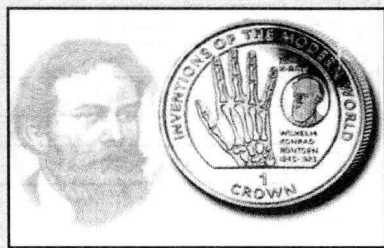


图 1.2 1901 年诺贝尔物理学奖

## 1.1 X 射线的本质

X 射线是一种电磁波，与无线电波、可见光、紫外线、 $\gamma$ 射线的区别是波长所占据的范围不同。X 射线的波长很短，一般为 0.001~10nm。在电磁波谱中，它与紫外线及  $\gamma$ 射线相搭接，如图 1.3 所示。

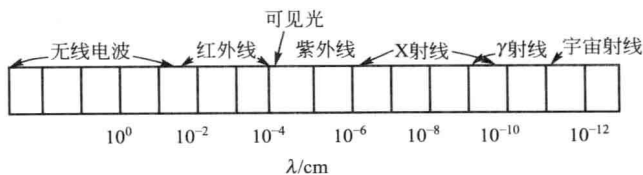


图 1.3 电磁波谱

X射线作为一种电磁波可以用两种矢量(电场强度矢量  $E$  和磁场强度矢量  $H$ )的振动来表示。如图 1.4 所示,这两个矢量总是以相同的周相,在两个相互垂直的平面内作周期振动。电磁波的传播方向与矢量  $E$  和矢量  $H$  的振动方向垂直,传播速度等于光速。在 X 射线分析实验中,记录的是电场强度矢量  $E$  起作用的物理效应及其量。因此,以后只讨论这一矢量的变化,而不再提及磁场强度矢量  $H$ 。

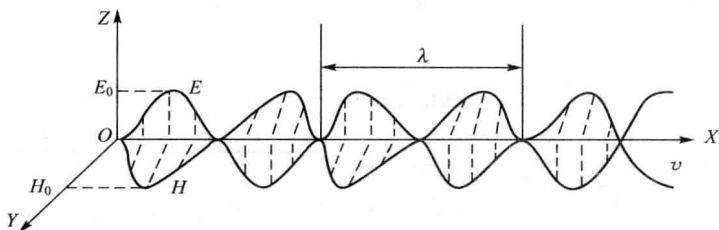


图 1.4 电磁波

与可见光、紫外线以及电子、中子、质子等基本粒子一样, X 射线也同样具有波粒二象性。当 X 射线与 X 射线间相互作用时主要表现为波动的特性,此时 X 射线是以一定的频率和波长在空间传播;而当 X 射线与电子、原子间相互作用时则主要表现为粒子的特性,此时 X 射线是由大量的不连续粒子流构成的,这些粒子流称为光子, X 射线以光子的形式辐射和吸收时具有质量、能量和动量。描述 X 射线波动性质的物理量有频率  $\nu$ 、波长  $\lambda$ , 描述其粒子特性物理量有光子能量  $\epsilon$ 、动量  $P$ , 它们之间遵循爱因斯坦关系式:

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

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

式中  $h$ ——普朗克常数,其值为  $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ;

$c$ ——X射线的速度,其值约为  $2.998 \times 10^8 \text{m/s}$ 。

X射线在传播过程中要传递能量的,在单位时间内,通过垂直于波动传播方向的单位面积所传递过的能量,称为强度,其单位是  $\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。以波动形式可描述为强度与波的振幅平方成正比;以粒子形式可描述为强度在单位时间内,通过与 X 射线光子运动方向相垂直的单位面积内的光子数目和光子能量的乘积。

根据我国所采用的国际单位制(SI单位制), X射线的波长单位是纳米(nm),  $1 \text{nm} = 10^{-9} \text{m}$ 。在习惯上,波长单位用埃( $\text{\AA}$ )(非法定计量单位),  $1 \text{\AA} = 0.1 \text{nm} = 10^{-10} \text{m}$ 。另外,还有一种波长单位称为晶体单位,用 kX 表示,  $1 \text{kX} = 1.002056 \text{\AA}$ 。

不同波长的 X 射线具有不同的用途。一般称波长短的为硬 X 射线,其中波长介于  $0.25 \sim 0.05 \text{nm}$  的 X 射线可用于晶体结构分析,波长介于  $0.1 \sim 0.005 \text{nm}$  的 X 射线用于金属部件的无损探伤;而用于医学透视上的 X 射线的波长很长,故称之为软 X 射线。

## 1.2 X射线的产生

简单地说,当高速运动着的电子撞击到金属靶时,靶面上被电子撞击的部位就产生电



磁辐射，电子由于被急剧地阻止，其动能发生转移，一部分变成 X 射线能。因此，为了获得 X 射线，必须具备以下条件：

- (1) 用某种方法得到一定量的自由电子；
- (2) 使这些电子在一定方向上做高速运动；
- (3) 在电子运动的轨迹上设置一个能急剧阻止其运动的障碍物。

用来产生 X 射线的装置——X 射线管，如图 1.5 所示。

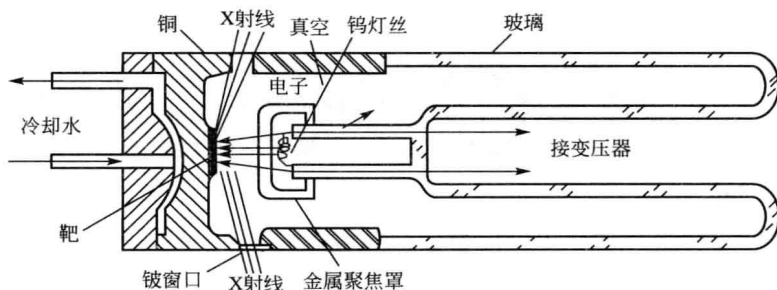


图 1.5 X 射线管剖面示意图

X 射线管主要由以下几个部分构成。

(1) 阴极：也称为灯丝，是产生电子的装置，通常是由钨丝绕成螺旋状制成的，将其通电加热，它可以发射电子。

(2) 阳极：又称为靶，用以接受电子的撞击而发射 X 射线，为使从阴极发射的电子具有较高的运动速度，阴极和阳极之间通常施加几千伏特到几万伏特的电位差。由于高速运动的电子撞击阳极表面时，其动能只有 1% 才转化为 X 射线能量，而其余的 99% 都转化为热能，所以阳极靶要固定在高导热性的金属(黄铜或紫铜)上，并用冷却水强迫冷却以防止靶的熔化。常用的靶材主要有 Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ag、W 等。

(3) 窗口：X 射线射出的通道，在 X 射线管的管壁的适当部位开两个或四个窗口，并用对 X 射线吸收少的材料(如金属铍薄片、含铍玻璃、薄云母片等)密封。管内为真空，真空度不低于  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa。

(4) 聚焦罩：在阴极的周围，安装一个和阴极保持相同电位的金属罩子，称为聚焦罩。它可以排斥电子，并迫使电子只能通过聚焦罩的开口处飞向阳极靶面，并使电子只能撞击到阳极上一个很小的区域，此区域称为焦点，X 射线就从焦点处发射出来。

在进行 X 射线衍射分析时，为了提高分辨率，并缩短曝光时间，通常希望有较小的焦点和较强的 X 射线强度。焦点的尺寸和形状是 X 射线管的重要特性之一，焦点的形状取决于灯丝的形状，用螺旋形灯丝则产生长方形焦点。减小焦点尺寸的最好方法是在与靶面成一定角度的位置接收 X 射线，如图 1.6 所示。由于靶面上的焦点为  $1\text{mm} \times 10\text{mm}$  的长方形，所以它在接收 X 射线方向上的投影大大地缩小了，在功率不变的情况下，X 射线的强度也相应提高了。考虑到靶面的凹凸不平对发射 X 射线的障碍，通常在与靶面成  $3^\circ \sim 6^\circ$  角的方向上接收 X

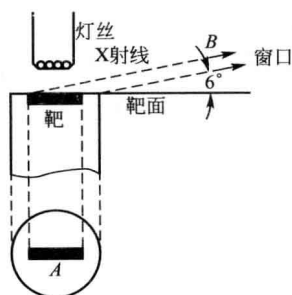


图 1.6 靶的焦点开关及接收方向

射线。

对于长方形焦点的 X 射线管，当窗口开在与焦点短边相对应的位置时，则接收的 X 射线束的剖面是较小的正方形，从表观上看，X 射线源呈点状，这种 X 射线源多用于劳厄法、粉末照相法及其他特殊用途；当窗口开在与焦点长边相对应的位置时，X 射线束的剖面则是一个极狭窄的长方形或是线状，称为线状光源，多用于衍射仪。

根据 X 射线衍射的需要和衍射技术的发展，还出现了旋转阳极 X 射线管、软 X 射线管、微焦点 X 射线管、脉冲射线管等，因提高了 X 射线管的功率，可以满足不同测试的要求，在此不作赘述。

## 1.3 X 射线谱

### 1.3.1 连续谱

当 X 射线管的阴极与阳极之间施加不同的电压时，如果采用适当的方法去测量由 X 射线管发出的 X 射线束的波长及其强度，便会得到 X 射线强度与波长的关系曲线，称之为 X 射线谱。根据高速电子击靶产生 X 射线的机理，按量子理论的观点，X 射线的产生源于两个物理过程，即韧致辐射和特征辐射。图 1.7 为钼阳极 X 射线管在不同管压下发射的 X 射线谱，由图可见，整个图谱呈现两种曲线分布特征，恰好对应这两种 X 射线辐射的物理过程。

阴极电子束发射出的电子数目极大，1mA 管电流每秒钟射到阳极上的电子数可达  $6.24 \times 10^{15}$  个。可以想象，电子到达阳极时的碰撞过程和条件肯定是千变万化的，如它们撞击阳极时的速度、加速度以及发生连续碰撞的次数都是不同的，因此，大量电子击靶所辐射出的 X 射线光量子的波长必然是按统计规律连续分布，覆盖着一个很大的波长范围，故这种辐射称之为连续辐射，也称作白色 X 射线。

图 1.7 中，在不同管压下都存在的、曲线呈丘包状的 X 射线谱，就是连续谱。当施加不同的管压时，在每一条连续谱的短波端，都有一个突然截止的极限波长值  $\lambda_0$ ，根据量子理论，如果在外加电压  $U$  作用下，击靶时电子最大动能是  $eU$ ，极限情况是电子在一次碰撞中将全部能量转化为一个光子，这个具有最高能量的光量子的波长就称为短波限  $\lambda_0$ 。则由式(1-1)这个光子满足：

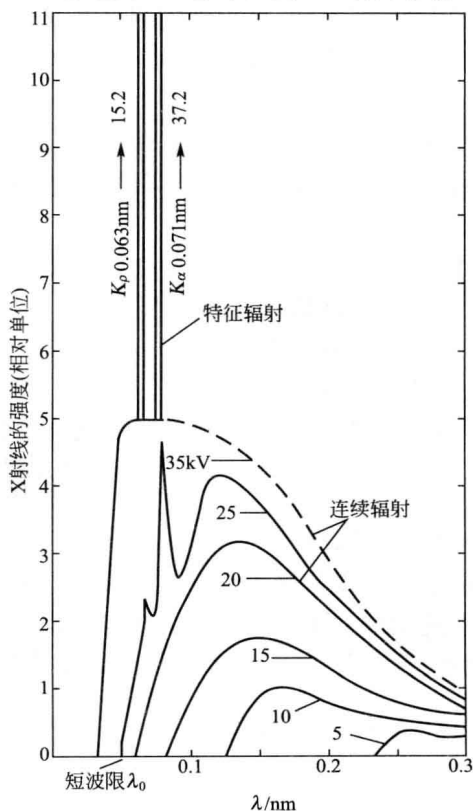


图 1.7 钼阳极发出的两种 X 射线谱  
(示意图，谱线宽度未按比例)



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

式中  $e$ ——电子电荷，其值为  $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ ；  
 $U$ ——电子通过两极时的电压降(kV)；  
 $h$ ——普朗克常数，其值为  $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ；  
 $c$ ——X射线的速度，其值约为  $2.998 \times 10^8 \text{m/s}$ ；  
 $\lambda_0$ ——短波限(nm)；  
 $\nu_{\max}$ ——频率。

如果  $V$  和  $\lambda$  分别以 kV 和 nm 为单位，将其余常数的数值代入式(1-3)，则有

$$\lambda_0 = \frac{1.24}{U} (\text{nm}) \quad (1-4)$$

式(1-4)表明，连续谱的短波限  $\lambda_0$  只与管电压有关，当固定管电压，而改变管电流或改变阳极靶材的原子序数时，短波限  $\lambda_0$  不变，只是各波长的 X 射线的强度发生变化。这就解释了图 1.7 所显示的连续谱图形变化规律：随管电压增高，击靶电子的动能、电子与靶材原子碰撞次数和辐射出来的 X 射线光量子的能量都会增加，则连续谱各波长强度都相应增高，最高强度所对应的波长和短波限  $\lambda_0$  值，都向短波方向移动。

由于 X 射线的强度是指在单位时间内垂直于 X 射线传播方向的单位面积上光子数目的能量总和，即 X 射线的强度  $I$  是由光子的能量  $h\nu$  和光子的数目  $n$  两个因素所决定，即  $I = nh\nu$ 。所以，连续 X 射线谱中的最大值并不在光子能量的最大的  $\lambda_0$  处，而是在大约  $1.5\lambda_0$  处。

连续谱强度分布曲线下所包围的面积，与在一定条件下，单位时间所发射的连续 X 射线总强度  $I_{\text{总}}$  成正比，则由实验可得 X 射线总强度遵循下面的经验公式：

$$I_{\text{总}} = aiZV^{mi} \quad (1-5)$$

式中  $a$ ——常数，为  $(1.1 \sim 1.4) \times 10^{-9}$ ；  
 $mi$ ——常数，约等于 2；  
 $i$ ——管电流；  
 $Z$ ——原子序数。

根据式(1-5)可计算出 X 射线管发射 X 射线的效率：

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

当用钨阳极( $Z=74$ )，管电压为 100kV 时， $\eta \approx 1\%$ ，说明效率是很低的，近 99% 的电子能量在撞击阳极时因转化成热能而损失了。为提高 X 射线管发射连续 X 射线的效率，就要选用重金属靶 X 射线管并施以高电压。实验时为获得较强的连续辐射，通常选用钨靶 X 射线管，在 60~80kV 高压下工作就是这个原因。

### 1.3.2 特征 X 射线谱

在图 1.7 所示的实验条件下，当钨阳极 X 射线管电压超过某一临界值时，在连续 X 射线谱的某些特定波长位置上，如 0.063nm 和 0.071nm 处，就会叠加强度很高、非常狭窄而尖锐的谱线。当改变管电流、管电压时，这些谱线只改变强度，而波长值固定不变。因这些强度峰的波长反映了物质的原子序数特征，所以叫特征 X 射线，由特征 X 射线构

成的 X 射线谱叫特征 X 射线谱，而产生特征 X 射线的最低电压就是激发电压。

产生特征 X 射线的机理是，当由阴极发射来的电子的动能大于某一内层电子与原子核的结合能时，这一内层电子就可能被击出该原子系统而使原子电离，此时原子处于不稳定的高能激发态，一旦发生这种情况，外层电子便争相向内层跃迁以填补被击出电子的空位，因能量降低而辐射出一个 X 射线光子，如图 1.8 所示。辐射出的光子波长(频率)，由电子跃迁所跨越的两个能级的能量差来决定：

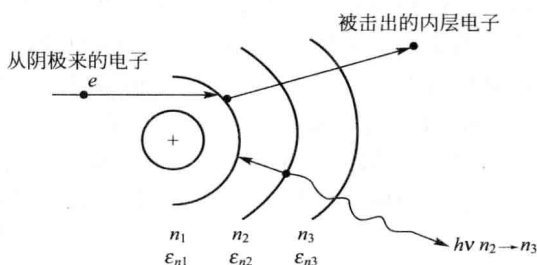


图 1.8 内层电子跃迁辐射 X 射线示意图

$$h\nu_{n_2 \rightarrow n_1} = \varepsilon_{n_2} - \varepsilon_{n_1} \quad (1-7)$$

$$\lambda_{n_2 \rightarrow n_1} = \frac{c}{\nu_{n_2 \rightarrow n_1}} = \frac{hc}{\varepsilon_{n_2} - \varepsilon_{n_1}} \quad (1-8)$$

对于原子序数  $Z$  一定的原子，其各能级上的电子的能量只取决于原子对它的束缚力，故具有某一确定值；另外内层电子数目和它们所占据的能级数不多，因此内层电子跃迁所辐射出的 X 射线的波长，便是若干个特定的值。这些波长值能反映出该原子的原子序数特征，而与原子所处的物理、化学状态无关，故而称这种辐射为特征 X 射线辐射，而这些谱线则称为特征 X 射线。

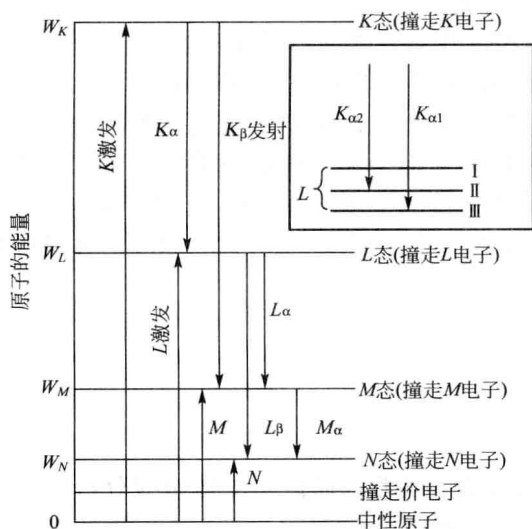


图 1.9 多电子原子能级示意图  
(箭头表示电子跃迁及特征谱线辐射过程)

由不同外层上的电子跃迁至同一内层上来而辐射出的特征谱线属于同一线系，并按电子跃迁所跨越的电子能级数目，将这同一线系的谱线分别标以  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  等符号。如图 1.9 所示，如  $K$  层电子，由阴极射来的电子的动能大于或至少等于  $K$  层电子与原子核的结合能  $E_K$ ，或  $K$  电子逸出原子所做的功  $W_K$ ，即  $eU_K = -E_K = W_K$ ，这个  $U_K$  就是阴极电子击出靶材原子核内  $K$  层电子所需的临界激发电压。由于不同内层的电子与核的结合能不同，所以击出同一靶材原子的  $K$ 、 $L$ 、 $M$  等不同内层上的电子，就需要不同的  $U_K$ 、 $U_L$ 、 $U_M$  等临界激发电压值。 $K$  层电子逸出后，电子由  $L \rightarrow K$ 、 $M \rightarrow K$  跃迁，辐射出来的是  $K$  系特征谱线中的  $K_\alpha$  和  $K_\beta$  线； $M \rightarrow L$ 、 $N \rightarrow L$  电子跃迁辐射出  $L$  系的  $L_\alpha$  和  $L_\beta$  谱线，以此类推

还有  $M$  线系等。由于电子能级间的能量差的分布是越靠近原子核的相邻能级间能量差越大，所以对某一确定材料的靶材的  $K$ 、 $L$ 、 $M$  系谱线中， $K$  系谱线的波长最短，能量最高， $L$  系次之， $M$  系再次之。另外，在同一线系的各谱线之间，式(1-8)和图 1.9 都表明，如在  $K$  系谱线中，一定满足  $\lambda_{K_\gamma} < \lambda_{K_\beta} < \lambda_{K_\alpha}$  以及  $\varepsilon_{K_\gamma} > \varepsilon_{K_\beta} > \varepsilon_{K_\alpha}$ 。这说明原子中同一壳



层上的电子并不处于同一个能量状态，而分属于若干个亚能级。如  $L$  层 8 个电子分属于三个亚能级， $M$  层的 18 个电子分属于五个亚能级等。由于同层的亚能级之间存在微小的能量差，因此，电子从同层内的不同亚层向同一内层能级跃迁所辐射的特征谱线波长必然也有着微小的差别。另外，电子在各能级间跃迁时也不是随意的，要符合一定的规律，如图 1.9 所示， $L_I$  亚能级上的电子就不能跃迁至  $K$  层上来，所以  $K_\alpha$  线是电子由  $L_{III} \rightarrow K$  和  $L_{II} \rightarrow K$  跃迁时辐射出来的  $K_{\alpha_1}$ 、 $K_{\alpha_2}$  两根谱线组成的，而且  $L_{III}$  上的 4 个电子跃迁到  $K$  层并填满空位的概率比  $L_{II}$  上的 3 个电子跃迁到  $K$  层的概率大一倍，所以组成  $K_\alpha$  的两根线的强度比为  $I_{K_{\alpha_1}} : I_{K_{\alpha_2}} \approx 2 : 1$ ，这两根谱线的波长相差很小，其  $\Delta\lambda \approx 4 \times 10^{-4} \text{ nm}$ ，所以通常情况下是很难分辨的，此时  $K_\alpha$  线的波长取双线的波长的加权平均值： $\lambda_{K_\alpha} = \frac{2}{3} \lambda_{K_{\alpha_1}} + \frac{1}{3} \lambda_{K_{\alpha_2}}$ 。同样的道理，由于  $K-M$  层上电子能量差大于  $K-L$  层上的电子能量差，故电子由  $M \rightarrow K$  层跃迁时所产生的  $K_\beta$  射线的波长较  $L \rightarrow K$  层跃迁产生的  $K_\alpha$  射线波长要短。另外， $K_\alpha$  线要比  $K_\beta$  线的强度大 5 倍左右，这是因为电子由  $L \rightarrow K$  层跃迁的概率比由  $M \rightarrow K$  跃迁的概率大 5 倍左右。

特征谱线的频率或波长只取决于阳极靶物质的原子能级结构，而与其他外界因素无关。这是英国青年物理学家 H. G. J. 莫塞莱 (H. G. J. Moseley) 在 1914 年发现的，并给出如下关系式 (莫塞莱定律)：

$$\sqrt{1/\lambda} = K(Z - \sigma) \quad (1-9)$$

式中  $K$ ——与靶材物质主量子数有关的常数；

$\sigma$ ——屏蔽常数，与电子所在的壳层位置有关。

由式 (1-9) 可见，不同靶材的同名特征谱线，其波长随靶材原子序数  $Z$  的增大而变短，这一规律已成为现代 X 射线荧光光谱分析和电子探针微区成分分析的理论基础。

特征谱线的辐射强度与管电流、管电压的关系可以从  $K$  系谱线强度的经验公式 (1-10) 看出，辐射强度总是随管电流  $i$ 、管电压  $U$  的增大而增大。但是当需要用单色特征谱线进行 X 射线衍射分析时，如果管压增加，特征谱线的强度增加，同时连续谱强度也增加，这对分析工作是很不利的。所以通常选择 X 射线管的工作电压为  $3 \sim 5U_K$ ，可以得到最大的特征 X 射线与连续 X 射线的强度比。

$$I_{\text{特征}} = Ai(U - U_K)^n \quad (1-10)$$

式中  $A$ ——比例常数；

$U_K$ —— $K$  系谱线的激发电压；

$n$ ——常数，约等于 1.5。

由于  $L$  系、 $M$  系特征谱线波长较长，容易被物质吸收，所以在晶体衍射分析中常用  $K$  系谱线。轻元素的  $K$  系辐射由于波长值大，容易被 X 射线管窗口，甚至空气所吸收而不好利用；而重元素靶材所产生的  $K$  系谱线，其波长又太短，且连续辐射所占比例又太大。所以，采用单色辐射的衍射实验宜用 Cr、Fe、Co、Cu、Mo 等靶材的 X 射线管。

## 1.4 X 射线与物质的相互作用

X 射线是在空间传播的电磁波，当遇到物质时，就会与物质发生复杂的能量转换过

程。除了一部分射线可能沿原入射线束方向透过物质继续向前传播外，其余的能量在物质的相互作用的复杂物理过程中被衰减吸收，其能量转换和产物可见下面的叙述及图 1.10。

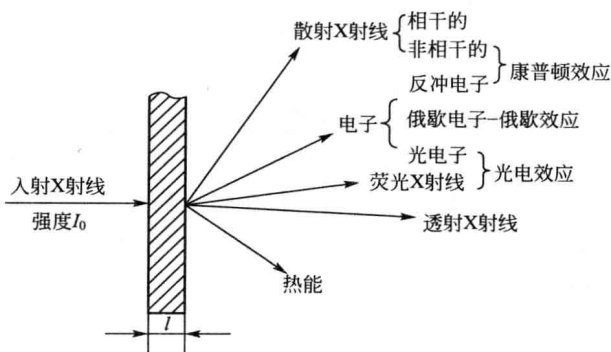


图 1.10 X 射线与物质的相互作用

#### 1.4.1 X 射线的散射

所谓的 X 射线的散射是指沿一定方向运动的 X 射线光子流与物质中的电子相互碰撞后，向周围弹射开来。散射中除含有与入射线束波长一致的线束，还出现了随散射角增大散射线束波长增大的现象。前者波长不变的散射称为相干散射；后者移向长波的散射称为非相干散射。

##### 1. 相干散射

当 X 射线光子与受原子核束缚很紧的内层电子相碰撞时，发生散射的 X 光子的方向虽然改变了，但能量几乎没有损失，所以产生了波长、频率都没变化的散射线。

解释相干散射的现象也可以用经典的电磁理论，原子中的电子受入射 X 射线电磁波的影响将绕其平衡位置发生受迫振动，于是变加速振动着的电子便以自身为中心，向四周辐射新的电磁波，虽然入射波是单向的，但散射波却射向四面八方，而且这些散射波之间符合振动方向相同、频率相同、位相相同、位相差恒定的光的干涉条件，所以可以发生干涉作用。晶体中呈规则排列的原子，在入射 X 射线的作用下都会产生这种相干散射。相干散射是 X 射线在晶体中产生衍射现象的基础。

##### 2. 非相干散射

当 X 射线光子与束缚力不大的外层电子或价电子或金属晶体中的自由电子相碰撞时，电子被撞离原子并带走光子的一部分能量而成为反冲电子。而 X 射线光子也因能量损失使波长变长并改变了入射的方向而偏转了一个角度  $2\theta$ ，如图 1.11 所示。根据能量和动量守恒定律，散射光子和反冲电子的能量之和等于入射光子的能量，并可以推导出散射束的波长增大值。

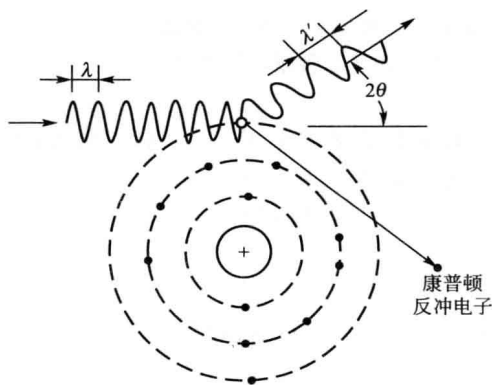


图 1.11 X 射线非相干散射示意图





$$\Delta\lambda = \Delta\lambda' - \lambda = 0.00243(1 - \cos 2\theta) \quad (1-11)$$

式中  $\lambda'$ 、 $\lambda$ ——散射线和入射线的波长(nm);  
 $2\theta$ ——散射线与入射线之间的夹角。

由式(1-11)可见,散射线波长的变化只取决于散射角,而与入射 X 射线光子的波长无关,当  $2\theta=180^\circ$ 时,  $\Delta\lambda=0.0024\text{nm}$ 。这个公式对于软射线和轻元素也都是正确的。

由于这种散射效应是由 A. H. 康普顿和我国物理学家吴有训首先发现的,所以称康-吴效应,并称这种散射为康普顿散射或量子散射。散布于各个方向的量子散射波不仅波长互不相同,而且其周相与入射波的周相间也不存在确定的关系,因此不能相互干涉,所以也称非相干散射。非相干散射不能参与晶体对 X 射线的衍射,只会在衍射图像上形成强度随  $\sin\theta/\lambda$  的增加而增大的连续背底,给衍射分析工作带来不利的影 响。入射束波长越短、被照物质元素(如 Li、C、Al 等)越轻,康-吴效应越显著。

### 1.4.2 X 射线的真吸收

当 X 射线穿透物质时,由于与物质相互作用产生了散射和真吸收过程,而使 X 射线的能量发生衰减,我们把由于光电效应、俄歇效应和热效应而消耗的那部分入射 X 射线能量称为物质对 X 射线的真吸收。X 射线的衰减主要是由真吸收造成的,散射只占很小的一部分,因此在研究衰减规律时可忽略散射部分的影响。光电子、荧光 X 射线、俄歇电子的微观产生机制如图 1.12 所示。

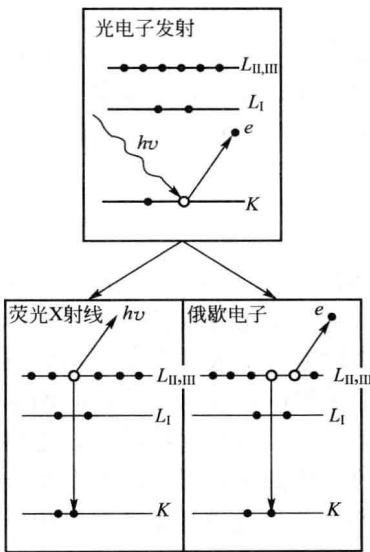


图 1.12 光电子、荧光 X 射线和俄歇电子三种过程示意图

#### 1. 光电效应

光电效应是入射 X 射线的光量子与物质原子中电子相互碰撞时产生的激发和辐射过程。当入射光量子的能量足够大时,可以从被照射物质的原子内部(如 K 层)击出一个电子,这个被击出的电子称为光电子。此时原子处于高能的不稳定的激发态,所以外层高能态电子要向内部的 K 层跃迁,释放的能量就转化为波长严格一定的特征 X 射线并向外辐射。为区别于电子击靶时产生的特征辐射,称由 X 射线激发产生的特征辐射为二次特征辐射。二次特征辐射本质上属于光致发光的荧光现象,故也称为荧光辐射。

欲激发原子产生 K、L、M 等线系的荧光辐射,入射 X 射线光量子的能量必须大于或至少等于从原子中击出一个 K、L、M 层电子所需做的功  $W_K$ 、 $W_L$ 、 $W_M$ ,例如,对于产生的 K 系荧光辐射所需做的功为

$$W_K = h\nu_K = \frac{hc}{\lambda_K} \quad (1-12)$$

式中的  $\nu_K$ 、 $\lambda_K$ 为激发被照物质产生 K 系荧光辐射,入射 X 射线必须具有的频率和波长的临界值。

产生光电效应时,入射 X 射线光子的能量因转化为光电子的逸出功和其所携带的动能