

“十二五”普通高等教育本科规划教材

现代材料 测试技术

陶文宏 杨中喜 师瑞霞 主编



化学工业出版社

“十二五”普通高等教育本科规划教材

现代材料测试技术

陶文宏 杨中喜 师瑞霞 主编



化学工业出版社

·北京·

本教材介绍了材料研究中常用的分析测试方法, 主要包括 X 射线衍射分析、电子衍射分析、电子显微分析、光学显微分析、热分析技术、红外光谱分析、能谱波谱分析及扫描探针显微镜等分析测试方法。教材论述各种分析测试技术的基本原理、仪器设备的结构构造、使用时应注意的事项、样品的制备及应用等。内容简明扼要, 并尽可能展现最先进的分析测试方法及其发展历史及发展方向。

本教材可适用于材料类专业的本科及研究生的教学, 同时也可作为材料类及相关专业工程技术人员的参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代材料测试技术/陶文宏, 杨中喜, 师瑞霞主编. —北京:
化学工业出版社, 2013. 8

“十二五”普通高等教育本科规划教材
ISBN 978-7-122-17820-6

I. ①现… II. ①陶…②杨…③师… III. ①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 146096 号

责任编辑: 杨 菁
责任校对: 王素芹

文字编辑: 刘莉珺
装帧设计: 张 辉

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: 三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张 13 字数 329 千字 2013 年 10 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: 29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

材料的测试技术在近代材料科学研究中占有重要的地位。随着材料科学技术的发展，人们对材料性能提出了更加苛刻的要求，同时对材料组分、微观结构与性能的关系越来越感兴趣。因此新的测试技术、研究方法不断出现。

本教材介绍了材料研究中常用的分析测试方法，主要包括 X 射线衍射分析、电子衍射分析、电子显微分析、光学显微分析、热分析技术、红外光谱分析、能谱波谱分析及扫描探针显微镜等分析测试方法。教材论述各种分析测试技术的基本原理、仪器设备的结构构造、使用时应注意的事项、样品的制备及应用等。内容简明扼要，并尽可能展现最先进的分析测试方法及其发展历史及发展方向。在编写的过程中，结合多年教学实践的基础上，参考兄弟院校有关教学资料，适当融入了编者的有关研究成果，同时也参考互联网中相关的部分内容。本教材可适用于材料类专业的本科及研究生的教学，同时也可作为材料类及相关专业工程技术人员的参考用书。

本书由济南大学的部分教师编写，陶文宏编写绪论、第 5、6 章，杨中喜编写第 1、7 章，师瑞霞编写了第 2、3、4 章，朱元娜编写了第 8 章，吴海涛编写了第 9、10 章。

由于编者水平所限，难免存在不当之处，敬请读者批评指正。

编者

2013 年 6 月

目 录

绪 论	1
第 1 章 X 射线衍射分析	3
1.1 几何结晶学基础	3
1.1.1 晶体的特征	3
1.1.2 晶体结构的周期性和空间点阵	3
1.1.3 倒易点阵	5
1.2 X 射线物理学基础	6
1.2.1 X 射线的发现	6
1.2.2 X 射线的本质	6
1.2.3 X 射线的产生	7
1.2.4 X 射线谱	7
1.2.5 X 射线与物质的相互作用	10
1.2.6 X 射线的探测与防护	13
1.3 X 射线衍射理论	13
1.3.1 X 射线衍射产生的物理原因	13
1.3.2 X 射线衍射方程	14
1.3.3 X 射线衍射束的强度	17
1.3.4 影响衍射线强度的几种因子及 点阵消光法则	18
1.4 X 射线衍射方法	22
1.4.1 常用的实验方法	23
1.4.2 粉晶法成像原理	24
1.5 X 射线衍射仪	26
1.5.1 X 射线光源	27
1.5.2 X 射线测角仪	28
1.5.3 探测记录系统	30
1.5.4 实验与测量方法	30
1.6 X 射线物相分析技术	31
1.6.1 定性分析	31
1.6.2 定量分析	35
第 2 章 电子光学	36
2.1 电子显微镜发展简史	36
2.2 电子光学基础	37
2.2.1 光学显微镜的局限性	37
2.2.2 电子的波动性	38
2.2.3 电子在电磁场中的运动	39
2.2.4 电子透镜	41
2.2.5 电磁透镜的像差	43
2.2.6 电子透镜分辨本领	45
2.2.7 电磁透镜的场深和焦深	46
2.3 电子与物质的相互作用	47
2.3.1 电子散射	47
2.3.2 内层电子激发后的弛豫过程	48
2.3.3 电子显微镜常用的各种电子 信号	48
2.3.4 相互作用体积与信号产生的深度 和广度	50
第 3 章 透射电子显微镜	52
3.1 透射电镜的工作原理及结构	52
3.1.1 透射电镜的工作原理	52
3.1.2 透射电镜的结构	52
3.2 透射电镜的主要性能指标	57
3.2.1 分辨率	57
3.2.2 放大倍数	57
3.2.3 加速电压	57
3.3 透射电镜样品制备方法	57
3.3.1 间接样品(复型)的制备	58
3.3.2 直接样品的制备	58
3.4 电子衍射	60
3.4.1 电子衍射基本公式	60
3.4.2 单晶电子衍射谱	60
3.4.3 多晶电子衍射谱	61
3.4.4 电子衍射方法	61
3.4.5 电子衍射物相分析的特点	61

3.5 透射电镜成像操作	62	3.6.3 相位衬度	65
3.5.1 明场成像和暗场成像	62	3.7 高压电子显微镜	66
3.5.2 中心暗场成像	62	3.7.1 高压电镜的特点	66
3.6 透射电子显微像	63	3.7.2 高压电镜的应用	67
3.6.1 质厚衬度(散射衬度)	63	3.8 透射电镜在材料科学中的应用	67
3.6.2 衍射衬度	64		
第4章 扫描电子显微分析	68		
4.1 扫描电镜工作原理	68	4.5.1 扫描电镜图像的衬度	73
4.2 扫描电镜特点	68	4.5.2 二次电子像	74
4.3 扫描电镜的结构	69	4.5.3 背散射电子像	75
4.3.1 电子光学系统(镜筒)	69	4.5.4 吸收电子像	76
4.3.2 信号的收集和图像显示系统	71	4.6 扫描电镜样品制备方法	77
4.3.3 真空系统	71	4.6.1 对试样的要求	77
4.4 扫描电镜主要性能指标	72	4.6.2 块状试样	77
4.4.1 分辨本领	72	4.6.3 粉末试样	77
4.4.2 放大倍数	72	4.6.4 镀膜	77
4.5 扫描电镜图像及其衬度	73	4.7 扫描电镜在材料科学中的应用	78
第5章 晶体光学基础	79		
5.1 自然光与偏振光	79	5.5.2 一轴晶光率体	83
5.2 光的折射和全反射	80	5.5.3 二轴晶光率体	85
5.3 光的色散	81	5.6 光性方位	89
5.4 光在晶体中的传播	82	5.6.1 高级晶族晶体的光性方位	89
5.5 光率体	83	5.6.2 中级晶族晶体的光性方位	89
5.5.1 均质体光率体	83	5.6.3 低级晶族晶体的光性方位	89
第6章 光学显微分析	91		
6.1 偏光显微镜	91	干涉现象	102
6.2 单偏光镜下晶体的光学性质	92	6.3.3 干涉色及干涉色色谱表	105
6.2.1 晶体形态	92	6.3.4 补色法则及补色器	108
6.2.2 解理	94	6.3.5 正交偏光镜下晶体主要光学	
6.2.3 矿物的颜色与多色性、吸收性	96	性质的观测	110
6.2.4 矿物的轮廓、贝克线、糙面及		6.4 锥光镜下晶体的光学性质	116
突起	98	6.4.1 锥光系统装置及特点	116
6.3 正交偏光镜下晶体的光学性质	101	6.4.2 一轴晶干涉图	117
6.3.1 正交偏光镜装置及特点	101	6.4.3 二轴晶矿物的干涉图	122
6.3.2 正交偏光镜下矿物的消光及		6.5 透明薄片系统鉴定	128
第7章 热分析技术	130		
7.1 差热分析(DTA)	130	7.1.3 差热分析的应用	136
7.1.1 差热分析的基本原理	131	7.2 差示扫描量热分析	137
7.1.2 差热分析曲线	132	7.2.1 差示扫描量热分析的原理	138

7.2.2 差示扫描量热曲线	139	7.4 热膨胀法	144
7.2.3 差示扫描量热分析的应用	139	7.4.1 热膨胀法的基本原理	144
7.3 热重分析	139	7.4.2 热膨胀仪及实验方法	144
7.3.1 热重分析的原理	139	7.4.3 热膨胀率的应用	145
7.3.2 热重曲线	140	7.5 综合热分析	146
7.3.3 影响热重曲线的因素	141	7.5.1 综合热分析法概论	146
7.3.4 热重分析的应用	143	7.5.2 综合热分析法的应用	146
第8章 红外光谱分析	149		
8.1 红外光谱的基本概念	149	8.4.3 光谱归一化	162
8.1.1 红外光谱的形成	149	8.4.4 生成直线	163
8.1.2 量子学说和分子内部的能级	149	8.4.5 光谱平滑	164
8.1.3 分子的振动与红外吸收	150	8.5 红外光谱的分析	164
8.2 红外光谱仪	153	8.5.1 定性分析	164
8.2.1 傅里叶变换红外光谱仪的基本原理	153	8.5.2 定量分析	165
8.2.2 傅里叶红外光谱法的主要优点	155	8.6 红外光谱法应用实例	168
8.3 红外光谱的样品制备	156	8.6.1 水泥的红外光谱研究	168
8.3.1 红外光谱法对试样的要求	156	8.6.2 高岭土及其相关矿物	170
8.3.2 制样的方法	156	8.6.3 蛇纹石及其相关矿物	170
8.4 红外光谱数据处理	158	8.6.4 氧化石墨烯	170
8.4.1 红外光谱的表示方法	158	8.6.5 聚苯乙烯	171
8.4.2 光谱差减	160	8.6.6 石蜡	172
第9章 X射线光谱显微分析	173		
9.1 电子探针 X射线显微分析	173	9.5 能谱(EDS)与波谱(WDS)的	
9.2 电子探针仪的构造和工作原理	173	比较	182
9.3 能谱仪	174	9.6 谱仪分析模式	183
9.3.1 能谱仪结构	174	9.6.1 点分析	184
9.3.2 能谱仪的工作原理	175	9.6.2 线扫描分析	185
9.3.3 能谱仪的性能特点	176	9.6.3 面扫描分析	185
9.4 波谱仪	177	9.6.4 定量分析	185
第10章 其他分析测试技术	188		
10.1 扫描探针显微镜的分类	188	10.3 原子力显微镜	193
10.1.1 原子力显微镜	188	10.3.1 原子力显微镜结构以及	
10.1.2 近场光学显微镜	189	工作原理	193
10.1.3 弹道电子发射显微镜	190	10.3.2 原子力显微镜的硬件结构	194
10.2 扫描隧道显微镜	191	10.3.3 原子力显微镜各种成像模式	
10.2.1 STM的工作模式以及局限性	192	的原理	195
10.2.2 扫描隧道显微镜应用方面	192	10.3.4 原子力显微镜的应用	198
参考文献	200		

绪 论

材料的性能主要取决于其化学成分、矿物组成、宏观结构以及微观结构。其中物相组成，尤其是结晶矿物相组成和微观结构特征是在化学成分确定后对物质的性质起着关键性的作用。因为物相组成及显微结构是材料生产过程和生产工艺条件的直接记录，每个环节发生的变化均在物相组成及显微结构上有所体现。而材料制品的物相组成和显微结构特征，又直接影响甚至决定着制品的性能、质量、应用性状和效果。改变无机材料的化学组成、生产工艺过程和条件，就能获得具有不同物相组成和显微结构的制品，制品的技术性能和使用性能也就不同。而材料的物相组成和显微结构的获得必须通过一定的测试技术和手段。所以，我们首先应当了解或掌握材料测试技术的原理和方法。

现代材料测试技术就是关于材料分析、测试理论及技术的一门课程。材料测试分析技术主要包括以下内容。

(1) 材料表面和内部的形貌、显微结构

该部分内容包括材料的外观形貌（如材料的表面、断口形貌）、颗粒（晶粒）的大小及其形态、界面（晶界、相界）等。微观结构的观察和分析对于理解材料的本质至关重要，显微结构的观察分析借助于各种显微技术：表面形貌分析技术所使用的测试手段经历了由光学显微镜（OM）、扫描电子显微镜到扫描探针显微镜的发展过程，现在已经可以直接观测到原子的图像；材料内部的组织结构也经历了光学显微镜（OM）、透射电子显微镜的发展历程，从原先的显微结构观察发展到能直接观测到原子级的高分辨图像。在本教材中涉及的主要包括扫描电子显微分析、透射电子显微分析、光学显微分析、扫描探针显微分析等。

(2) 晶体材料的相结构

物相分析主要研究材料的相组成、相结构、结晶学参数、各种相的尺寸形状、各相含量与分布、晶体缺陷等。利用光学显微分析测定各种晶体的晶体光学的各种参数，如折射率、最大双折射率、光性、轴性、 $2V$ 角等，以及晶体中出现的各种特殊现象，如解理及解理角、颜色及多色性、双晶现象、延性符号等的测定，通过这些参数和现象的观测，可鉴定矿物相，进而可达到研究材料相组成、相结构的目的；而狭义的物相分析是指利用衍射的方法探测晶格类型和晶胞常数，确定物质的相结构。主要的分析手段有三种：X射线衍射（XRD）分析、电子衍射（ED）分析及中子衍射（ND）分析。其共同的原理是利用电磁波或物质波（运动的电子束、中子束）等与材料内部规则排列的原子作用产生相干散射，获得材料内部原子排列的信息，从而重组出物质的结构。在本书中主要介绍X射线衍射分析及电子衍射分析的内容。

(3) 化学成分分析

该部分内容包括宏观和微区化学成分分析。大部分成分分析手段基于同一个原理：原子的核外电子的能级分布反映出元素的特征信息。按照出射信号的不同，成分分析手段可以分为两类：X光谱和电子能谱，出射的信号分别为X射线及电子。X光谱包括X射线荧光光谱（XPS）和X射线显微分析（EPMA），主要使用X射线荧光光谱仪、电子探针仪、能谱仪、波谱仪等完成测试。在本书中主要介绍电子探针仪、能谱仪、波谱仪。

(4) 分子结构分析

该部分内容包括无机分子的化学键、有机高分子官能团等的分析测试，主要由红外光谱分析来完成。

(5) 热分析

该部分内容包括材料的差热分析、差示扫描量热分析、热重分析、机械热分析等分析方法，完成材料热性能的分析测试。

上述五个方面在材料研究中是常用的测试分析技术，本教材主要介绍这些分析测试技术。这些测试分析手段看上去纷繁复杂，但它们也有如下共同之处。

除了个别的测试手段（扫描探针显微镜）外，各种测试技术都是利用入射的电磁波或物质波（如 X 射线、高能电子束、可见光、红外线）与材料试样相互作用后产生的各种各样的物理信号（X 射线、电子束、可见光、红外线），探测这些出射的信号并进行分析处理，就可获得材料的显微结构、外观形貌、相组成、成分等信息。

随着科学研究和生产实践水平的不断提高，现代材料测试技术也得到了突飞猛进的发展，新的材料研究手段日益精密、全面，并向大型化、综合化方向发展。比如一台新型的场发射扫描电子显微镜，除了具有纳米级分辨水平的显微结构分析功能外，还可以配备成分分析附件 [通常配备能谱仪 (EDS)，有的还装有波谱仪 (WDS)] 和晶体结构分析附件 [背散射电子衍射 (EBSD)]，从而实现较为全面的分析功能。

在材料研究的今天，单一的分析手段已经不能满足人们对于材料分析的要求，在一个完整的研究工作中，往往需要综合利用形貌分析、物相分析、成分及价键分析和热分析等才能获得丰富而全面的信息。

第 1 章 X 射线衍射分析

1.1 几何结晶学基础

1.1.1 晶体的特征

在自然界的固态物质一般分为晶体和非晶体两大类，绝大多数是晶体，非晶体在一定条件下也可以转变成晶体。两者的主要差别就在于它们是否具有周期排列的内部结构。

晶体是由原子、分子或离子等在空间周期地排列构成的固体物质。在晶体中，原子、分子或离子等按照一定的方式在空间作周期性规律的排列，隔一定的距离重复出现，具有三维空间的周期性。正是晶体的这一特性，使晶体具有如下共性。

① 晶体的外形往往都是有规则的多面体，具有一定的对称性。例如，食盐 (NaCl) 具有正六面体外形；水晶 (SiO_2) 晶体呈六角柱形；而金刚石 (C) 则呈完整的八面体。

② 在一定的压力下，晶体具有恒定的熔点。例如，在一个大气压下，冰的熔点为 0°C ；食盐的熔点为 801°C ；而石墨的熔点为 3727°C 。但无定形物质却没有明确的熔点，只有软化温度。

③ 晶体具有均匀性，即一块晶体各部分的宏观性质相同。晶体的均匀性来源于晶体中原子周期的排布，周期很小，宏观观察分辨不出微观的不连续性。

④ 许多晶体的某些物理性质，如硬度、机械强度、线性热膨胀系数、延展性、导电率以及光和声的传播速度等，往往具有各向异性，即在晶体的不同方向（不同的 hkl 晶面）具有不同的物理性质。

因此，晶体可定义为内部结构具有空间点阵性质的固体。

1.1.2 晶体结构的周期性和空间点阵

1.1.2.1 晶体结构的周期性

自从 1912 年劳厄等人用 X 射线衍射实验证实了晶体结构具有周期性后，几十年来，大量的研究探明了成千上万个晶体结构，充分肯定了晶体的周期性质。

1.1.2.2 点阵和结构

点阵定义为在空间中由相同的点排列成的无限阵列，每一点周围都有相同的环境。

把空间点阵想象为晶体的结构框架，点阵中每一阵点所代表的周期重复的内容（原子、分子或离子）称为晶体的结构基元，所以晶体结构可表述为：

$$\text{晶体结构} = \text{点阵} + \text{结构基元}$$

1.1.2.3 晶胞

可以把点阵按平行六面体划分为许多大小、形状相同的格（称为晶格）。最简单的格子只有顶角有阵点。晶体学取能反映对称性的最小晶格来构成空间格子。这样的重复单元称为晶胞（布拉菲晶胞或单位晶胞）。

单位晶胞选取的原则是（见图 1-1）：基本矢量 a 、 b 、 c 长度相等的数目最多，其夹角 α 、 β 、 γ 为直角的数目最多，且晶胞体积最小为条件。一般称 a 、 b 、 c 及 α 、 β 、 γ 为点阵参数或晶胞参数，其中 a 、 b 、 c 又称为点阵常数。

为了反映空间点阵的周期性和对称性，单位晶胞是不能满足要求的。必须选择比单位晶胞体积更大的复杂晶胞。在复杂晶胞中结点不仅可以分布在顶点，而且也可以分布在面心或体心。选取复杂晶胞的原则是：在满足单位晶胞的条件下，还能同时反映出空间点阵的周期性和对称性。可以证明含有 n 个阵点的复杂晶胞的体积为单位晶胞的 n 倍。

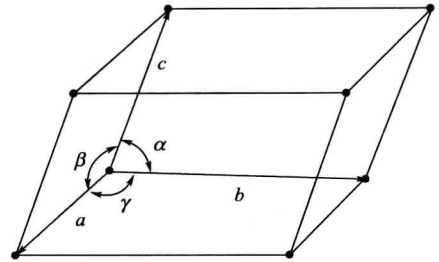


图 1-1 晶胞参数

为此研究晶体结构就需要了解晶胞的两个基本要素：一个是晶胞的大小和形状，另一个是晶胞内部各个原子的原子数和坐标。了解了这些要素，就知道了相应晶体的空间结构。

1. 1. 2. 4 七个晶系

根据点阵参数的外形特征，人们把晶体分为七个晶系（或六个晶系，当菱方用六方晶系表示时），如表 1-1 所示：①立方（等轴）晶系（C）；②四方晶系（T）；③六方晶系（H）；④三（菱）方晶系（R）；⑤斜方（正交）晶系（O）；⑥单斜晶系（M）；⑦三斜晶系（A）。

立方晶系对称性最高，是高级晶系（有一个以上高次轴）；四方、六方、三（菱）方属中级晶系（只有一个高次轴）；斜方（正交）、单斜、三斜属低级晶系（没有高次轴），三斜晶系对称性最低。

1. 1. 2. 5 四种晶胞类型

(1) 简单晶胞 (P)

这类晶胞仅在阵胞的八个顶点上有结点，用符号 P 表示。阵胞顶点上的结点属于与之相邻的八个平行六面体所共有，每个阵胞只占有 1/8，故阵胞内的结点数为 $8 \text{ (顶点数)} \times 1/8 = 1$ 。结点坐标的表示方法为：以阵胞的任一顶点为坐标原点，以与原点相交的三个棱边为坐标轴，用点阵周期 (a, b, c) 为度量单位，则简单晶胞顶点的结点坐标为：000。

(2) 底心晶胞 (C)

这类晶胞除在阵胞的八个顶点上有结点外，在上下两个面的面心上还有结点，用符号 C 表示。面心上的结点属于相比邻的两个阵胞所共有，每个阵胞只占有 1/2，故阵胞内的结点数为 $8 \text{ (顶点数)} \times 1/8 + 2 \text{ (面心有结点的的面数)} \times 1/2 = 2$ ，其结点坐标为：000； $1/2 \ 1/2 \ 0$ 。

(3) 体心晶胞 (I)

这类晶胞除在阵胞的八个顶点上有结点外，在体心还有一个结点，用符号 I 表示。阵胞体心的结点为其自身所独有，故阵胞内的结点数为 $8 \text{ (顶点数)} \times 1/8 + 1 \text{ (体心)} = 2$ ，其结点坐标为：000； $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ 。

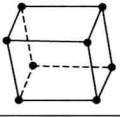
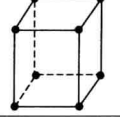
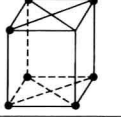
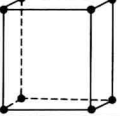
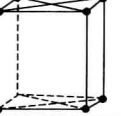
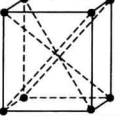
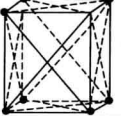
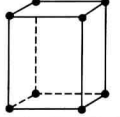
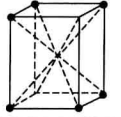
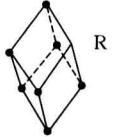
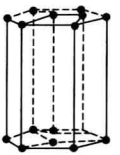
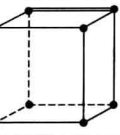
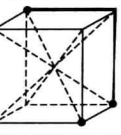
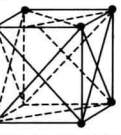
(4) 面心晶胞 (F)

这类晶胞除在阵胞的八个顶点上有结点外，每个面心上都有一个结点，用符号 F 表示。故阵胞内的结点数为 $8 \text{ (顶点数)} \times 1/8 + 6 \text{ (面心有结点的的面数)} \times 1/2 = 4$ ，其结点坐标为：000； $1/2 \ 1/2 \ 0$ ； $1/2 \ 0 \ 1/2$ ； $0 \ 1/2 \ 1/2$ 。

1. 1. 2. 6 十四种布拉菲点阵

在晶体结构理论中，按照对称的特点将自然界的晶体物质分成七个晶系，每个晶系都有互相对应的空间点阵，布拉菲于 1848 年用布拉菲晶胞证实了七种晶系共仅有十四种可能的点阵，后人为了纪念他的这一重要论断，称为布拉菲 (Bravais) 点阵。见表 1-1。

表 1-1 晶系、布拉菲点阵和晶胞类型

	原始格子	底心格子	体心格子	面心格子
三斜晶系		C=P	I=P	F=P
单斜晶系			I=C	F=C
斜方晶系				
四方晶系		C=P		F=I
三方晶系	 R	不符合对称	I=R	F=R
六方晶系		不符合对称	不符合空间格子的条件	不符合空间格子的条件
立方(等轴)晶系		不符合对称		

1.1.3 倒易点阵

倒易点阵是在晶体点阵的基础上按照一定的对应关系建立起来的空间几何图形。每种空间点阵都存在着与其相对应的倒易空间点阵，它是晶体点阵的另一种表达方式。自从 1921 年德国物理学家厄瓦尔德 (Ewald, P. P) 把倒易点阵引入衍射领域之后，用倒易点阵处理各种衍射问题就逐渐地成为主要的研究方法。用倒易点阵处理衍射问题时，能使几何概念更清楚，数学推演简化。

如果用 a 、 b 、 c 表示晶体点阵 (相对倒易点阵而言，把晶体点阵称为正点阵) 的基本平移矢量，用 a^* 、 b^* 、 c^* 来表示倒易点阵的基本平移矢量，则倒易点阵与正点阵的基本对应关系为：

$$a^* \cdot b = a^* \cdot c = b^* \cdot a = b^* \cdot c = c^* \cdot a = c^* \cdot b = 0 \quad (1-1)$$

$$a^* \cdot a = b^* \cdot b = c^* \cdot c = 1 \quad (1-2)$$

从这个基本关系出发，可以推导出倒易点阵的基本平移矢量 a^* 、 b^* 、 c^* 的方向和长度。

从式(1-1)中的矢量“点积”关系知道， a^* 同时垂直 b 和 c ，因此， a^* 垂直 b 、 c 所在

的平面, 即 a^* 垂直 (100) 晶面。同理可证, b^* 垂直 (010) 晶面, c^* 垂直 (001) 晶面。

从式(1-2) 可以确定基本平移矢量的长度 a^* 、 b^* 、 c^* 。将式(1-2) 改写为:

$$a^* = \frac{1}{a \cos \varphi}; \quad b^* = \frac{1}{b \cos \phi}; \quad c^* = \frac{1}{c \cos \omega} \quad (1-3)$$

式中 φ —— a^* · a 间的夹角;

ϕ —— b^* · b 间的夹角;

ω —— c^* · c 间的夹角。

在图 1-2 中画出了 c^* 与正点阵的关系, 从图中可以看出, c 在 c^* 方向的投影 OP 为 (001) 晶面的面间距, 因此, $OP = c \cos \omega = d_{001}$ 。同理, $a \cos \varphi = d_{100}$, $b \cos \phi = d_{010}$ 。所以:

$$a^* = \frac{1}{d_{100}}; \quad b^* = \frac{1}{d_{010}}; \quad c^* = \frac{1}{d_{001}} \quad (1-4)$$

在直角坐标晶系 (立方、四方、斜方) 中:

$$\begin{aligned} a^* &| a & a^* &= 1/a; \\ b^* &| b & b^* &= 1/b; \\ c^* &| c & c^* &= 1/c \end{aligned} \quad (1-5)$$

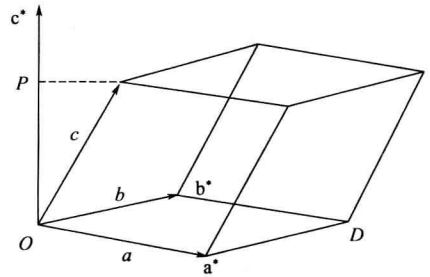


图 1-2 c^* 与正点阵的关系

正点阵和倒易点阵的阵胞体积也互为倒易关系, 这点在直角坐标晶系中是很容易证明的。

正点阵的阵胞体积 $V = abc$, 而倒易点阵的阵胞体积为: $V^* = a^* b^* c^* = 1/abc = 1/V$, 所以, $V^* V = 1$ 。这个结论同样也适合其他晶系。

1.2 X 射线物理学基础

1.2.1 X 射线的发现

1895 年 11 月 5 日, 德国物理学家伦琴在研究阴极射线时, 发现了 X 射线。由于当时对它的本质还不了解, 故称为 X 射线。后来, 为了纪念这一重大发现, 人们也把它称为伦琴射线。

1912 年, 德国物理学家劳厄等人发现了 X 射线在胆矾晶体中的衍射现象, 一方面确认了 X 射线是一种电磁波, 另一方面又为 X 射线研究晶体材料开辟了道路。

同年, 英国物理学家布拉格父子首次利用 X 射线衍射方法测定了 NaCl 晶体的结构, 开创了 X 射线晶体结构分析的历史。

人的肉眼是看不见 X 射线的, 但它确能使铂氰化钡等物质发出可见的荧光, 使照相底片感光, 使气体电离。利用这些特性人们可以间接地发现它的存在。

1.2.2 X 射线的本质

X 射线从本质上说, 和无线电波、可见光、 γ 射线一样, 也是一种电磁波, 其波长范围在 $0.01 \sim 100 \text{ \AA}$ ^① 之间, 介于紫外线和 γ 射线之间, 但没有明显界限。如图 1-3 所示。一般衍射工作中使用的波长在 $0.05 \sim 0.25 \text{ nm}$ 左右。

① $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$, 全书同。

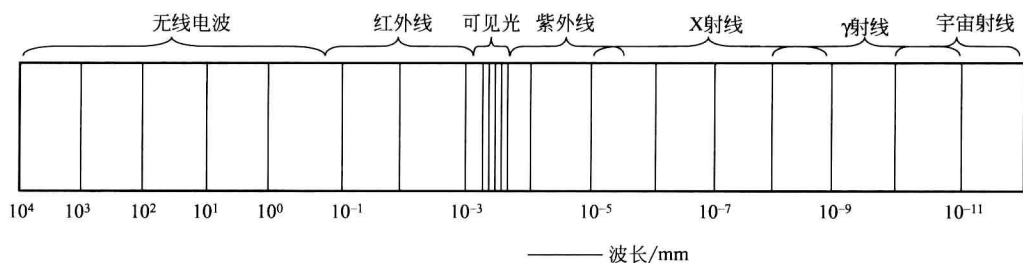


图 1-3 电磁波谱

大量实践证明，X 射线与其他电磁波和微观粒子（中子、质子、电子等）一样，都具有波动和粒子的双重特性，通常称为波粒二象性。一般说来，在解释与它的传播过程有关的干涉、衍射等现象时，必须把它看成是一种波，而在考虑它与其他物质的相互作用时，则将它看作是一种微粒子流，这种微粒子通常称为光子。作为波看待时，用波长 λ 、频率 ν 、振幅 E 以及传播方向来表征它们。而作光子流看待时，则用光子的能量 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验公式联系起来：

X 射线光子能量

$$E = h\nu = hc/\lambda \approx 1.24/\lambda \quad (1-6)$$

式中 h ——普朗克常数，取值为 $6.625 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ ；

ν ——X 射线频率， s^{-1} ；

c ——X 射线的速度，取值为 $2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ；

λ ——波长，nm。

1.2.3 X 射线的产生

能够提供足够供衍射实验使用的 X 射线，目前都是以阴极射线（即高速度的电子流轰击金属靶）的方式获得的，所以要获得 X 射线必须具备如下条件。

第一，产生自由电子的电子源，加热钨丝发射热电子。

第二，设置自由电子撞击的靶子，如阳极靶，用以产生 X 射线。

第三，施加在阴极和阳极间的高电压，用以加速自由电子朝阳极靶方向加速运动，如高压发生器。

第四，将阴阳极封闭于小于 $133.3 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 的高真空中，保持两极纯洁，促使加速电子无阻挡地撞击到阳极靶上。

X 射线管是产生 X 射线的源泉，高压发生器及其附加设备给 X 射线管提供稳定的光源，并可根据需要灵活调整管压和管流。

X 射线管有多种不同的类型，目前小功率的都使用封闭式电子 X 射线管（见图 1-4），而大功率 X 射线机则使用旋转阳极靶的 X 射线管（见图 1-5）。

X 射线管常用的靶材料有 Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ag 和 W，其中以 Cu 靶用得最多。阴极主要由灯丝（钨丝）和灯罩构成。X 射线管内要达到 $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$ 的真空度。在管子的两级之间，常施加几十千伏的负高压。当高速运动的电子突然打到靶上时，便产生 X 射线。在 X 射线管的管头上，开有 2~4 个吸收系数很小的铍窗口，以便 X 射线射出。

1.2.4 X 射线谱

X 射线谱指的是 X 射线强度 I 随波长 λ 变化的关系曲线。X 射线的强度大小决定于单位

时间内通过与 X 射线传播方向垂直的单位面积上的光子数。

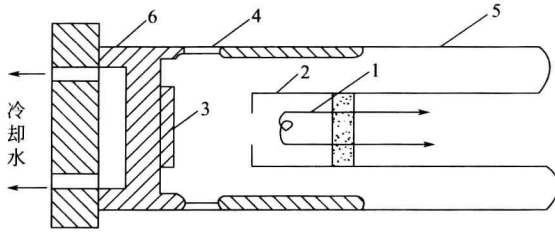


图 1-4 封闭式 X 射线管结构示意图

1—灯丝；2—聚焦罩；3—阳极；4—窗口；5—管壳；6—管座

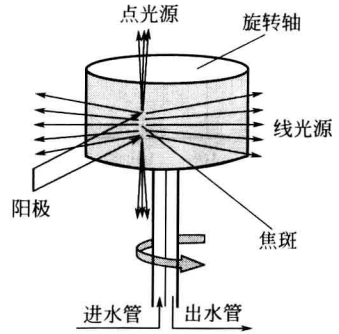


图 1-5 旋转阳极靶结构示意图

X 射线谱可分为连续 X 射线谱和特征 X 射线谱（标识 X 射线谱），见图 1-6 和图 1-7。

1.2.4.1 X 射线连续谱

当 X 射线管中高速运动的电子射到阳极表面时，它的运动突然受到阻止，使其周围的电磁场发生急剧变化，从而产生电磁波。由于大批电子射到阳极上的时间不同，因此，所产生的电磁波具有各种不同的波长，形成了 X 射线的连续谱。

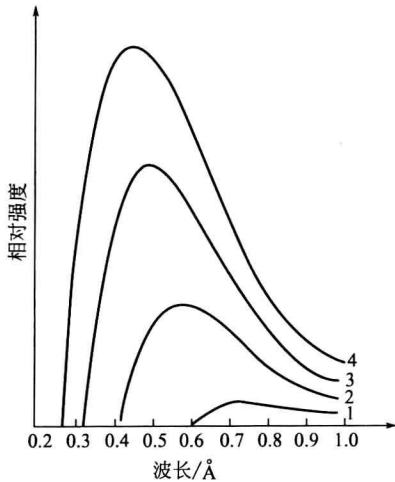


图 1-6 在不同管电压下钨阳极发射的连续 X 射线谱示意图

1—20kV；2—30kV；3—40kV；4—50kV

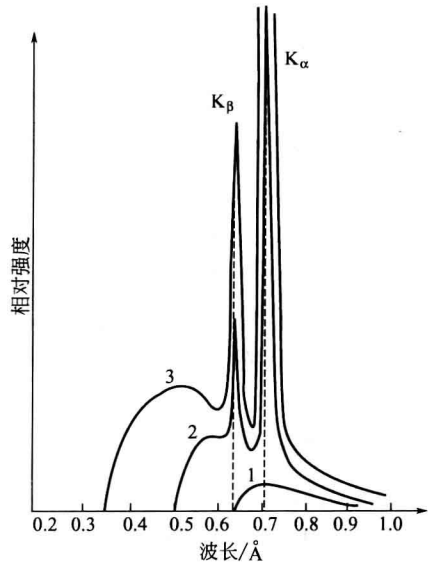


图 1-7 钨阳极管发射的 X 射线谱

1—20kV；2—25kV；3—35kV

连续 X 射线谱是由某一短波限开始的一系列连续波长组成。它具有如下的规律和特点（见图 1-8）。

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

② 当管压保持不变，增加管流时，各种波长的 X 射线相对强度一致增高，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元素的原子序数的增加而增加。

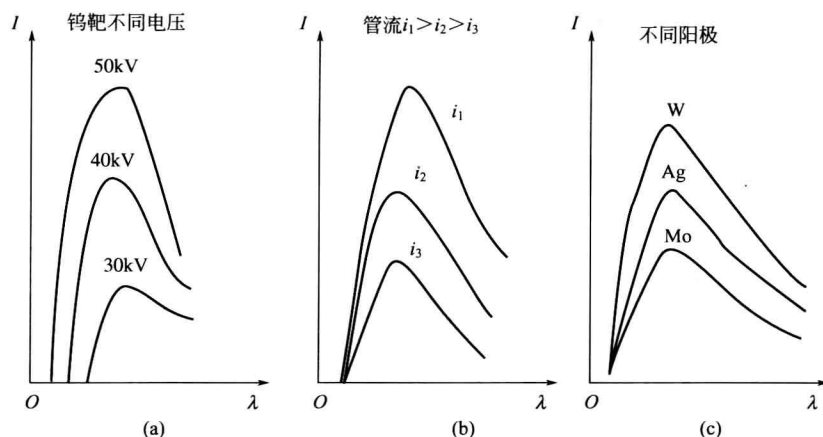


图 1-8 各种条件对连续 X 射线谱的影响 (示意图)

1.2.4.2 X 射线特征谱

在一定的管电压之内，X 射线强度分布曲线与管电压大小之间的关系如图 1-6 所示。但当管电压超过某一临界值 K 激发电压时（如对钨靶超过 20kV），强度分布曲线 $I(\lambda)$ 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 1-7 所示。由于它们的波长反映了靶材料的特征，因此称之为特征 X 射线，并由它们构成了特征 X 射线谱。

特征 X 射线具有特定的波长，且波长取决于阳极靶元素的原子序数，只有当管压超过某一特定值时才能产生特征 X 射线。特征 X 射线谱是叠加在连续 X 射线谱上的。

特征 X 射线的产生可以从原子结构的观点得到解释（图 1-9）。按照原子结构的壳层模型，原子中的电子分布在以原子核为核心的若干壳层中，光谱学中依次称为 K、L、M、N……壳层，分别相应于主量子数 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ 。每个壳层中最多只能容纳 $2n^2$ 个电子。K 层电子，离原子核最近，主量子数最小 ($n=1$)，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。

如果管电压足够高，也就是说由阴极发出的电子其动能足够大，那么当它轰击靶时，就可以使靶原子中的某个内层电子打出，脱离它原来的能级，导致靶原子处于受激发状态。此时，原子中较高能级上的电子便自发地跃迁到该内层空位上去，同时伴随有多余能量的释放，即转变为 X 射线形式的辐射能。显然，这部分多余能量等于电子跃迁前后两能级间的能量差。由于对任一原子来讲，各个能级间的能量差都是某个不连续的确定值。因此，当这些能量转变为 X 射线辐射时，每个 X 射线光子的能量或者 X 射线波长，必然也都是某些不连续的确定值。即产生的 X 射线乃是波长确定的标识射线。

对应于电子跃迁后所到达的能级，可将特征射线分为 K、L、M 等不同线系；每个线系中再依据该跃迁的电子原先所在的能级，还可再区分为 α 线、 β 线等谱线。例如：对应于从 L 层到 K 层电子跃迁的发射为 K_α 线，M 层到 K 层的为 K_β 线；M 层到 L 层的为 L_α 线，N 层到 L 层的为 L_β 线等（图 1-9）。此外，除 K 能级以外，其他各能级都有若干分能级组成，

因此，各谱线实际还有更复杂的精细结构。例如 K_{α} 线实际上是由 $K_{\alpha 1}$ 线和 $K_{\alpha 2}$ 线所组成的双重线，它们分别对应于电子由 L_2 和 L_1 分能级到 K 能级的跃迁，只是由于 L_2 和 L_1 两个分能级间的能量相差很小，亦即 $K_{\alpha 1}$ 线和 $K_{\alpha 2}$ 线两者的波长相差极小。因而一般情况下可以将它们看成为一条线。除 K_{α} 线外，其他的谱线也有类似情况。

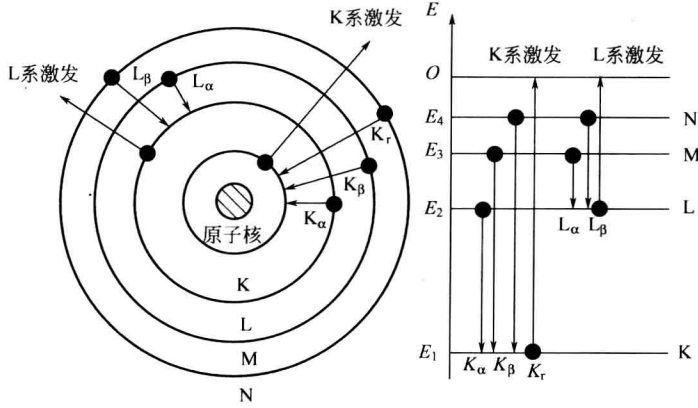


图 1-9 标识 X 射线产生原理

在 X 射线分析中，为了获得 K 系谱线，阴极射出的电子至少必须具有克服 K 层电子结合能的动能，因此加到 X 射线管上的电压必须超过某一确定的值。为了产生 K 系特征射线所必需的最低电压称为 K 系激发电压 (V_K)。另一方面，即使同是 K 层电子在不同的原子中与原子核联系的紧密程度亦不同，所需的激发电压也不同。为了使 K 系谱线突出，适宜的工作电压一般比 K 系激发电压高 3~5 倍。常用阳极靶的 K 系谱线波长及适宜工作电压列于表 1-2 中。

表 1-2 特征 X 射线的波长和工作电压

靶元素	原子序数	$K_{\alpha 1}/\text{\AA}$	$K_{\alpha 2}/\text{\AA}$	$K_{\alpha}/\text{\AA}$	$K_{\beta}/\text{\AA}$	V_K/kV	工作电压	滤波片元素
Cr	24	2.28962	2.29351	2.2909	2.08480	5.98	20~25	V
Fe	26	1.93597	1.93991	1.9373	1.75653	7.10	25~30	Mn
Co	27	1.78892	1.79278	1.7902	1.62075	7.71	30	Fe
Ni	28	1.65784	1.66169	1.6591	1.50010	8.29	30~35	Co
Cu	29	1.54051	1.54433	1.5418	1.39217	8.86	35~40	Ni
Mo	42	0.70926	0.71354	0.7107	0.63225	20	50~55	Nb, Zr
Ag	47	0.55941	0.56381	0.5609	0.49701	25.5	55~60	Pb, Rh

注： $K_{\alpha} = 2/3 K_{\alpha 1} + 1/3 K_{\alpha 2}$ 。

每种化学元素都有其特定波长的标识 X 射线谱，正如每种元素都有其特有的可见光谱一样，因此也可从标识 X 射线的波长来识别化学元素，进行成分分析，这就是 X 射线光谱分析的原理，它是很多近代分析仪器的理论基础。

1.2.5 X 射线与物质的相互作用

当 X 射线照射到物体上时，一部分光子由于和原子碰撞而改变了前进的方向，造成散射射线；另一部分光子可能被原子吸收，产生光电效应；再有部分光子的能量可能在与原子碰撞过程中传递给了原子，成为热振动能量，这些过程大致上可以用图 1-10 来表示。下面分别讨论 X 射线的散射和光电效应。