

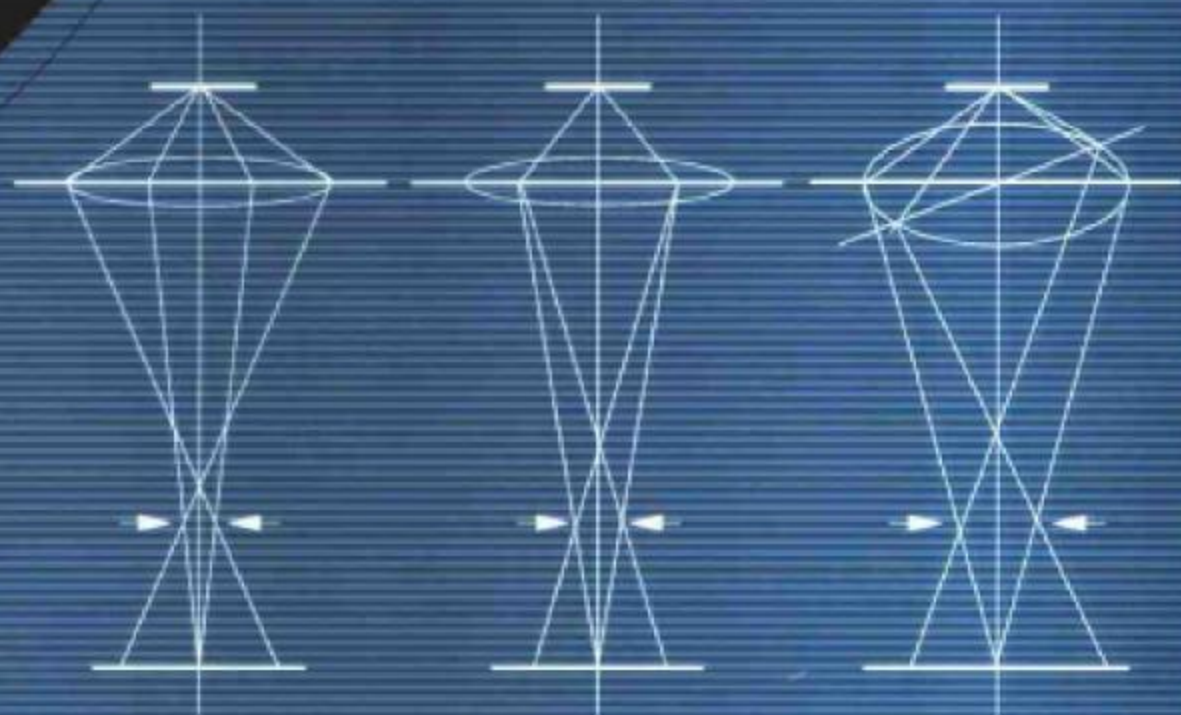
材料科学与工程



国防科工委「十五」  
规划教材

# 材料现代分析 测试方法

●王富耻 主编



北京理工大学出版社

北京航空航天大学出版社

哈尔滨工业大学出版社

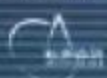
西北工业大学出版社

哈尔滨工程大学出版社

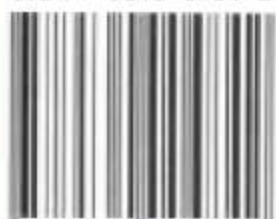
国防科工委“十五”规划教材  
材料科学与工程系列



责任编辑：刘 铁

书籍装帧：

ISBN 7-5640-0484-3



9 787564 004842 >

ISBN 7-5640-0484-3

定价：37.00 元



国防科工委“十五”规划教材·材料科学与工程

# 材料现代分析测试方法

王富耻 主编

**北京理工大学出版社**

北京航空航天大学出版社 西北工业大学出版社

哈尔滨工业大学出版社 哈尔滨工程大学出版社

## 内容简介

本书着重介绍了材料现代分析测试方法的基本原理、试验方法、仪器设备及其应用。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、光电子能谱与俄歇电子能谱、光谱分析技术、热分析技术、动态力学实验技术。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。各章附有相应的习题与思考题。

本书可作为材料科学与工程学科的本科生教材或教学参考书,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

材料现代分析测试方法/王富耻主编. —北京:北京理工大学出版社,2006.1

国防科工委“十五”规划教材. 材料科学与工程

ISBN 7-5640-0484-3

I. 材… II. 王… III. 工程材料-分析方法-高等学校-教材 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 114847 号

## 材料现代分析测试方法

王富耻 主编

责任编辑 刘 铁

责任校对 张 宏

北京理工大学出版社出版发行

北京市海淀区中关村南大街 5 号(100081)

电话:010-68914775(办公室) 68944990(批销中心) 68911084(读者服务部)

<http://www.bitpress.com.cn>

E-mail:chiefeditor@bitpress.com.cn

北京圣瑞伦印刷厂印制 各地新华书店经销

开本:787×960 1/16

印张:23 字数:467 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月第 1 次印刷

印数:3000 册.

ISBN 7-5640-0484-3 定价:37.00 元



# 国防科工委“十五”规划教材编委会

(按姓氏笔画排序)

主 任:	张华祝				
副主任:	王泽山	陈懋章	屠森林		
编 委:	王 祁	王文生	王泽山	田 蔚	史仪凯
	乔少杰	仲顺安	张华祝	张近乐	张耀春
	杨志宏	肖锦清	苏秀华	辛玖林	陈光福
	陈国平	陈懋章	庞思勤	武博祎	金鸿章
	贺安之	夏人伟	徐德民	聂 宏	贾宝山
	郭黎利	屠森林	崔锐捷	黄文良	葛小春



## 总 序

国防科技工业是国家战略性产业,是国防现代化的重要工业和技术基础,也是国民经济发展和科学技术现代化的重要推动力量。半个多世纪以来,在党中央、国务院的正确领导和亲切关怀下,国防科技工业广大干部职工在知识的传承、科技的攀登与时代的洗礼中,取得了举世瞩目的辉煌成就。研制、生产了大量武器装备,满足了我军由单一陆军,发展成为包括空军、海军、第二炮兵和其他技术兵种在内的合成军队的需要,特别是在尖端技术方面,成功地掌握了原子弹、氢弹、洲际导弹、人造卫星和核潜艇技术,使我军拥有了一批克敌制胜的高技术武器装备,使我国成为世界上少数几个独立掌握核技术和外层空间技术的国家之一。国防科技工业沿着独立自主、自力更生的发展道路,建立了专业门类基本齐全,科研、试验、生产手段基本配套的国防科技工业体系,奠定了进行国防现代化建设最重要的物质基础;掌握了大量新技术、新工艺,研制了许多新设备、新材料,以“两弹一星”、“神舟”号载人航天为代表的国防尖端技术,大大提高了国家的科技水平和竞争力,使中国在世界高科技领域占有了一席之地。十一届三中全会以来,伴随着改革开放的伟大实践,国防科技工业适时地实行战略转移,大量军工技术转向民用,为发展国民经济作出了重要贡献。

国防科技工业是知识密集型产业,国防科技工业发展中的一切问题归根到底都是人才问题。50多年来,国防科技工业培养和造就了一支以“两弹一星”元勋为代表的优秀的科技人才队伍,他们具有强烈的爱国主义思想和艰苦奋斗、无私奉献的精神,勇挑重担,敢于攻关,为攀登国防科技高峰进行了创造性劳动,成为推动我国科技进步的重要力量。面向新世纪的机遇与挑战,高等院校在培养国防科技人才,生产和传播国防科技新知识、新思想,攻克国防基础科研和高技术研究难题当中,具有不可替代的作用。国防科工委高度重视,积极探索,锐意改革,大力推进国防科技教育特别是高等教育事业的发展。

高等院校国防特色专业教材及专著是国防科技人才培养当中重要的知识载体和教学工具,但受种种客观因素的影响,现有的教材与专著整体上已落后于当

今国防科技的发展水平,不适应国防现代化的形势要求,对国防科技高层次人才的培养造成了相当不利的影响。为尽快改变这种状况,建立起质量上乘、品种齐全、特点突出、适应当代国防科技发展的国防特色专业教材体系,国防科工委全额资助编写、出版 200 种国防特色专业重点教材和专著。为保证教材及专著的质量,在广泛动员全国相关专业领域的专家学者竞投编著工作的基础上,以陈懋章、王泽山、陈一坚院士为代表的 100 多位专家、学者,对经各单位精选的近 550 种教材和专著进行了严格的评审,评选出近 200 种教材和学术专著,覆盖航空宇航科学与技术、控制科学与工程、仪器科学与工程、信息与通信技术、电子科学与技术、力学、材料科学与工程、机械工程、电气工程、兵器科学与技术、船舶与海洋工程、动力机械及工程热物理、光学工程、化学工程与技术、核科学与技术等学科领域。一批长期从事国防特色学科教学和科研工作的两院院士、资深专家和一线教师成为编著者,他们分别来自清华大学、北京航空航天大学、北京理工大学、华北工学院、沈阳航空工业学院、哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、上海交通大学、南京航空航天大学、南京理工大学、苏州大学、华东船舶工业学院、东华理工学院、电子科技大学、西南交通大学、西北工业大学、西安交通大学等,具有较为广泛的代表性。在全面振兴国防科技工业的伟大事业中,国防特色专业重点教材和专著的出版,将为国防科技创新人才的培养起到积极的促进作用。

党的十六大提出,进入 21 世纪,我国进入了全面建设小康社会、加快推进社会主义现代化的新的发展阶段。全面建设小康社会的宏伟目标,对国防科技工业发展提出了新的更高的要求。推动经济与社会发展,提升国防实力,需要造就宏大的人才队伍,而教育是奠基的柱石。全面振兴国防科技工业必须始终把发展作为第一要务,落实科教兴国和人才强国战略,推动国防科技工业走新型工业化道路,加快国防科技工业科技创新步伐。国防科技工业为有志青年展示才华,实现志向,提供了缤纷的舞台,希望广大青年学子刻苦学习科学文化知识,树立正确的世界观、人生观、价值观,努力担当起振兴国防科技工业、振兴中华的历史重任,创造出无愧于祖国和人民的业绩。祖国的未来无限美好,国防科技工业的明天将再创辉煌。

张华祝

# 前 言

本书是按照国防科工委重点教材建设计划编写的系列教材之一,供材料科学与工程一级学科或二级学科的本科专业基础课教学使用,也可供相关学科与专业的教师、研究生和科技人员参考。本书内容广泛,在编写过程中注意了各章内容的相对独立、完整和相互衔接。授课教师可自行取舍以满足不同学时数的教学需求,建议 60 学时。

根据材料科学与工程学科的发展趋势及其对人才培养需求的变化,本书内容界定在“材料科学与工程”一级学科范围,将原来分属于不同课程的有关材料结构与性能测试分析的各种方法(如 X 射线衍射分析、电子显微分析、仪器分析等)进行了整合和优化,吸收了近些年发展起来的部分新方法并结合了国防科技工业的特点,在将衍射分析、电子显微分析、电子能谱分析和光谱分析等方法有机融合的基础上,增加了热分析和材料动态力学实验技术等重要内容。在教材编写过程中,始终贯彻宽口径、重基础的指导思想,力求内容深度适中,知识结构合理,有利于学生的能力培养。在内容的组织上尽可能达到少而精,繁简结合,基本理论与实际应用密切结合。在写作方面力求通俗易懂,深入浅出,便于读者阅读后有一个清晰的概念。

材料分析方法和测试技术繁多,作为材料专业的学生不可能在有限的学时内掌握所有的内容。因此,本教材以目前材料研究中最基本和最常用的几种材料分析测试方法为主要内容,对其基本原理、试验技术和分析方法、常用设备及应用情况进行了系统的介绍,让学生对材料科学研究中的现代测试技术与分析方法有一个初步的较全面的认识,使学生能够掌握材料现代测试分析中所必需的基本理论、基础知识与基本技能,具备一定的实验操作能力,为日后从事材料科学研究工作和解决材料应用中的工程实际问题奠定基础。

本书由北京理工大学教师合作编写,参加编写工作的有:朱时珍教授(绪论、第一章、第二章、第六章和第七章)、郑秀华教授(第三章)、王富耻教授(第四章、第九章)、李云凯教授(第五章)和李树奎教授(第八章)。全书由王富耻教授主编。





在本书的编写过程中参考和引用了一些单位和同志的研究成果、资料和图片,在此谨致谢意。

由于编者水平有限,恳请广大读者对本书疏漏及不当之处提出批评指正。

编者

2005年5月

# 目 录

绪论 .....	1
第一章 X 射线衍射分析原理 .....	3
1.1 概述 .....	3
1.2 X 射线物理学基础 .....	4
1.3 X 射线衍晶体学基础 .....	15
1.4 X 射线衍射方向 .....	23
1.5 X 射线衍射强度 .....	36
习题与思考题 .....	51
第二章 X 射线多晶衍射方法及应用 .....	54
2.1 多晶衍射方法 .....	54
2.2 X 射线物相分析 .....	67
2.3 点阵常数的精确测定 .....	76
2.4 宏观应力测定 .....	83
2.5 晶粒尺寸和微观应力的测定 .....	92
2.6 非晶态物质及其晶化过程的 X 射线衍射分析 .....	100
习题与思考题 .....	105
第三章 透射电子显微分析 .....	107
3.1 概述 .....	107
3.2 电子与固体的相互作用 .....	108
3.3 透射电镜的构造与工作原理 .....	120
3.4 电子衍射谱的特征与分析 .....	138
3.5 TEM 显微图像衬度分析 .....	148
3.6 试样制备 .....	156
习题与思考题 .....	163
第四章 扫描电子显微镜与电子探针 .....	165
4.1 扫描电子显微镜 .....	165
4.2 电子图像分析 .....	180
4.3 电子探针的工作原理与结构 .....	190
4.4 电子探针仪的分析方法及应用 .....	200
习题与思考题 .....	205



<b>第五章 光电子能谱与俄歇电子能谱</b>	206
5.1 光电子能谱的基本原理	206
5.2 光电子能谱实验技术	210
5.3 光电子能谱的应用	216
5.4 俄歇电子能谱分析	219
习题与思考题	230
<b>第六章 光谱分析</b>	231
6.1 光谱分析法及其分类	231
6.2 原子、分子结构与光谱	232
6.3 原子发射光谱法	238
6.4 原子吸收光谱法	243
6.5 分子振动光谱法	248
习题与思考题	264
<b>第七章 热分析技术</b>	266
7.1 概述	266
7.2 差热分析	267
7.3 差示扫描量热法	277
7.4 热重分析	281
7.5 热分析仪器的发展趋势	285
习题与思考题	289
<b>第八章 材料动态力学实验技术</b>	291
8.1 概述	291
8.2 惯性效应与应力波的概念	292
8.3 中低速冲击载荷实验装置	294
8.4 高速和超高速冲击载荷实验装置	302
8.5 动态参量测量技术	304
习题与思考题	311
<b>第九章 其他分析方法简介</b>	312
9.1 扫描隧道显微镜 (STM)	312
9.2 原子力显微镜 (AFM)	316
9.3 离子探针 (SIM)	320
9.4 原子探针—场离子显微分析	324
9.5 穆斯堡尔谱法	329
9.6 核磁共振 (NMR) 及其应用	334
习题与思考题	338
<b>附录</b>	339
附录1 常用物理常数	339



附录 2 某些特征 X 射线的波长及吸收限 .....	339
附录 3 元素质量吸收系数 $\mu_m$ 及密度 $\rho$ .....	342
附录 4 原子散射因子 $f$ .....	343
附录 5 原子散射因子校正因子 $\Delta f$ .....	344
附录 6 各种点阵的结构因子 $F^2$ .....	344
附录 7 粉末法的多重性因子 .....	345
附录 8 某些物质的特征温度 $\Theta$ .....	345
附录 9 德拜函数 $\frac{\phi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4}$ 之值 .....	345
附录 10 $\mu_r < 5$ 时的圆柱粉末试样的吸收因子 $A(\theta)$ .....	346
附录 11 $\mu_r > 5$ 时的圆柱粉末试样的吸收因子 $A(\theta)$ 相对值 .....	347
附录 12 元素的物理性质 .....	347
附录 13 布拉菲点阵参量 .....	350
附录 14 晶面间距公式 .....	350
附录 15 晶面夹角公式 .....	351
附录 16 标准电子衍射谱 .....	352
附录 17 标定电子衍射花样用表 .....	355



# 绪 论

材料的设计、制备和表征是材料研究中的三个重要方面。材料的设计要依据对材料性能的需求分析和对材料结构及其与性能间关系的认识来进行,材料制备的实际效果也必须通过材料结构检测 and 性能检测来加以分析。材料结构与性能表征的研究水平对新材料的研究、发展和应用具有重要的作用。因此材料结构与性能的表征在材料研究中占据了十分重要的地位。材料分析测试方法是材料科学的一个重要组成部分。

材料结构与性能的表征包括了材料性能、微观结构和成分的测试与表征。材料的性能是由其结构决定的。描述或鉴定材料的结构涉及它的化学成分、组成相的结构及其缺陷的组态、组成相的形貌、大小和分布以及各组成相之间的取向关系和界面状态。所有这些特征都对材料的性能有着重要的影响。随着科学技术的进步,用于材料性能检测、微观结构和化学成分分析的实验方法和检测手段不断丰富,新型仪器设备不断出现,种类极其繁多,这为材料的测试分析工作提供了强有力的物质支撑。材料科学工作者必须要掌握这些分析手段才能很好地开展材料研究工作。用于材料微观结构和化学成分分析的实验方法主要有衍射法、显微法、谱学法等。衍射法主要包括 X 射线衍射、电子衍射、中子衍射、 $\gamma$  射线衍射等;显微法主要包括光学显微、透射电子显微、扫描电子显微、扫描隧道显微、原子力显微、场离子显微等;谱学法主要有电子探针、俄歇电子能谱、光电子能谱、光谱等。不同的实验方法和仪器可以获得不同方面的结构和成分信息。

材料成分和微观结构分析可以分为三个层次:化学成分分析、晶体结构分析和显微结构分析。

化学成分是影响材料性能的最基本因素。材料性能不仅受主要化学成分的影响,而且在许多情况下还与少量杂质元素的种类、浓度和分布情况等有很大的关系。研究少量杂质元素在材料组成中的聚散特性、存在状态等,不仅涉及到探讨杂质的作用机理,而且开拓了利用少量杂质元素改善材料性能的途径。分析材料平均化学成分的常规方法有湿化学法和光谱分析法等。在大多数情况下,我们不仅要检测材料中元素的种类和浓度,而且还要确定元素的存在状态和分布特征,这就需要更先进的分析方法,如 X 射线荧光光谱、电子探针、光电子能谱和俄歇电子能谱等,利用这些方法可以得到元素的种类、浓度、价态和分布特征。

在化学成分相同的情况下,晶体结构不同或局部点阵常数的改变同样会引起材料性能的变化。晶体结构、点阵常数的测定可采用 X 射线衍射和电子衍射等方法进行分析。

材料的显微结构受到材料的化学成分、晶体结构及工艺过程等因素的影响,它与材料的性能有着密切的关系。从某种意义上说,材料的显微结构特征对材料性能有决定性的影响。材



料的显微结构要通过显微术来研究,显微术主要包括光学显微、透射电子显微、扫描电子显微、扫描隧道显微、原子力显微、场离子显微等。

此外,还可以通过热分析技术来研究材料的物理变化或化学变化过程,从中获得材料微结构变化的重要信息。

材料性能包括物理性能、化学性能和力学性能,各种性能的测试都需要有一套相应的测试方法和测试装置。加载速率的高低是影响材料性能的重要环境因素。根据施加载荷的速度不同,材料的力学性能可划分为准静态力学性能和动态力学性能。在国防科学技术领域,材料动态力学性能的测试对军用材料的研究和应用具有特别重要的作用,因此本教材增加了对材料动态力学实验技术的介绍。

每种分析方法或检测技术都是针对特定研究内容的,并有一定的适用范围和局限性。因此,在材料的检测分析中必须根据具体问题的研究内容和研究目的,选择合适的方法和手段来进行研究,必要时采用多种手段进行综合分析来确定影响材料性能的各种因素。在此基础上才有可能采取相应的措施来改善材料的性能。目前仪器设备的发展趋势是多种分析功能的组合,这使人们能在同一台仪器上进行形貌、微区成分和晶体结构等多种微观组织结构信息的同位分析。

学生学习本课程后要求具备专业从事材料分析测试工作的初步基础,具备日后通过自学掌握材料分析新方法、新技术的能力,做到:能够正确选择材料分析与测试的方法(遇到相关问题时知道采用哪种或哪几种方法来解决);能够看懂或能够分析一般的(典型的、较简单的)测试结果(如图谱、图像等);可以与分析测试专业的人员共同商讨有关材料分析研究的实验方案和分析较复杂的测试结果。

# 第一章 X 射线衍射分析原理

## 1.1 概 述

X 射线衍射对于 20 世纪科学起着奠基石的作用。它的发展推动了固体科学的发展,并使人们对化学键有了更多的了解。本章将介绍材料科学中应用 X 射线衍射分析所必须掌握的基础知识。

1895 年,德国物理学家伦琴(W. C. Röntgen),在研究真空管中的高压放电现象时,发现了 X 射线。由于当时对这种射线的本质还不了解,故称之为 X 射线。后人为了纪念 X 射线的发现者,也称之为伦琴射线。

几个月之后,医学界就将 X 射线运用于诊断及医疗。后来人们又用它进行金属材料及机械零件的探伤。这方面的应用,均属于 X 射线透射学。1912 年,德国物理学家劳埃(M. von Laue)等人发现了 X 射线在晶体中的衍射现象,这一方面证明了 X 射线是一种电磁波的本质,另一方面也证实了晶体的周期性结构,从而为研究物质的微观世界提供了崭新的方法。后来这一方法发展成为 X 射线衍射学。为了解释衍射图像,劳埃提出了一组衍射方程。由于劳埃方程组使用不够方便,1913 年,英国物理学家布拉格父子(W. H. Bragg 和 W. L. Bragg)提出了晶面“反射”X 射线的概念,推导出简单而实用的布拉格方程。它是 X 射线衍射学的理论基础。1913—1914 年,莫塞莱(H. G. J. Moseley)发现了原子序数与发射 X 射线的频率之间的关系——莫塞莱定律,并最终发展成为 X 射线发射光谱分析(电子探针)和 X 射线荧光分析。1916 年,德拜(P. Debye)、谢乐(P. Scherrer)提出采用多晶体试样的“粉末法”,给 X 射线衍射分析带来了极大方便。1928 年,盖革(H. Geiger)、弥勒(W. Müller)首先用计数器来记录 X 射线,这种方法导致衍射仪的产生,并于 20 世纪 50 年代起获得普遍使用。20 世纪 70 年代后,电子计算机、高真空、电视等先进技术与 X 射线分析相结合,发展成为现代型的自动化衍射仪。

X 射线衍射学除了用来研究晶体的微观结构外,已发展成为应用极广的一门实用科学。在物理、化学、材料、冶金、机械、地质、化工、纺织、食品、医药等各个领域无不使用 X 射线衍射分析法。X 射线衍射分析在材料科学与工程方面的贡献尤为显著,成为近代材料微观结构与缺陷分析必不可少的重要手段之一。X 射线衍射分析在材料科学中的应用大体可归纳为四个方面:

(1)晶体结构研究。解决晶体的结构类型和晶胞大小,原子在单胞中的位置、数量等,用来



研究晶体的微观结构。例如对晶体点阵参数的精确测定可以用来分析固溶体。

(2)物相分析。这方面的应用又可分为定性分析和定量分析两类。定性分析的目的是鉴定待测样的物相而非化学元素组成。定量分析则是求出各物相的相对含量。

(3)精细结构研究。材料中的宏观、微观应力的测定,晶粒大小的研究属于这一范畴。

(4)单晶体取向及多晶织构的测定。半导体材料、磁性材料、激光材料的单晶体,其取向用X射线法测定最准确。借助于晶体取向,可研究材料的滑移、孪生过程,测定沉淀相从基体析出时的惯习面。多晶的择优取向称为织构,用射线法可以获得有关织构的最完全的知识。

## 1.2 X射线物理学基础

### 一、X射线的产生与性质

#### (一)X射线的产生

德国物理学家伦琴在阴极射线管中偶然发现X射线后,大量实验证明,高速运动着的电子突然受阻时,随着电子能量的消失和转化,就会产生X射线。其他带电的基本粒子也有类似的现象。因此,为了获得X射线,需具备如下条件:

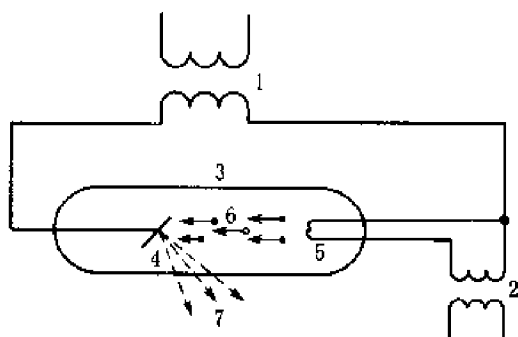


图 1-1 X射线发生装置示意图

1—高压变压器;2—灯丝变压器;3—X射线管;  
4—阳极;5—阴极;6—电子束;7—X射线

(1)产生并发射自由电子(如加热钨灯丝发射热电子);

(2)在真空中迫使电子朝一定方向加速运动,以获得尽可能高的速度;

(3)在高速电子流的运动路线上设置一障碍物(阳极靶),使高速运动的电子突然受阻而停止下来。

上述要求构成了X射线发生装置的基本原理,如图1-1所示。这是一种装有阴阳极的真空密封管,在管子两极间加上高电压,使阴极发射出的电子流高速撞击金属阳极靶,就会产生X射线。

X射线管是获得X射线最常用的办法,其他还有同步辐射和放射性同位素X射线源。同步辐射是20世纪70年代以来发展起来的X射线源。当电子在同步加速器中加速时,就能辐射X射线。同步辐射具有通量大、亮度高、频谱宽和光谱纯等优点。在放射性物质的衰变过程中,也能产生X射线。放射源X射线比较弱,目前用于X射线光谱分析。

#### (二)X射线的性质

1895年伦琴发现了X射线,在此后很长的一段时间内,人们只认识到这种肉眼看不见、穿透能力很强的射线具有的一些特征,如:X射线直线传播,在穿过电场和磁场时不发生偏转;它





能使底片感光,使荧光物质发光,使气体电离;对生物细胞有杀伤作用等。但对其本质则争论不一。直到 1912 年德国物理学家劳埃等人发现了 X 射线在晶体中的衍射现象后,才揭示了其本质。

X 射线从本质上来说,和无线电波、可见光、 $\gamma$  射线等一样,也是电磁波,其波长范围在 0.001~100 nm 之间,介于紫外线和  $\gamma$  射线之间,但没有明显的分界线,如图 1-2 所示。

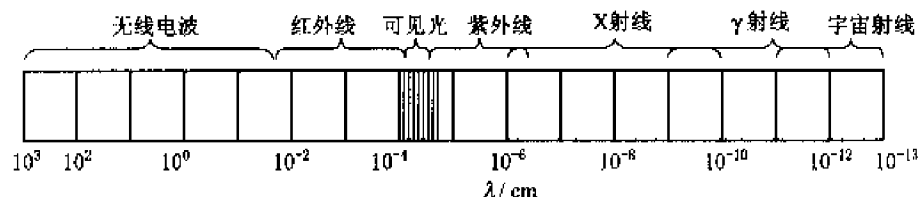


图 1-2 电磁波谱

电磁波是一种横波,它由交替变化的电场和磁场组成。电场矢量  $E$  和磁场矢量  $H$  以相同的周期和相位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  $E$  和  $H$  的振动方向垂直,传播速度为光速。

X 射线同可见光、紫外线以及电子、中子、质子等基本粒子一样,具有波粒二象性。它既有波动性,又有粒子性,只不过在某些场合(比如 X 射线与 X 射线间的相互作用)主要表现出波动性,而在另一些场合(比如 X 射线与电子、原子间的相互作用)主要表现出粒子性。描写 X 射线波动性的物理量频率  $\nu$ 、波长  $\lambda$  和描写粒子性的物理量光子能量  $E$ 、动量  $P$  之间,遵循爱因斯坦关系式:

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

$$P = h/\lambda \quad (1-2)$$

式中,  $h$  为普朗克常数;  $c$  为光速。

X 射线作为一种电磁场波,在传播过程中载有一定的能量,所带能量的多少表示其强弱的程度。通常以单位时间内,通过垂直其传播方向的单位截面的能量来表示其强度。以波动形式描述,强度与波的振幅平方成正比。按粒子形式表达,则它的强度为光子流密度和每个光子的能量的乘积。

X 射线存在一个波长范围,不同波长的 X 射线有不同的用途。一般称波长短的为硬 X 射线,反之,称为软 X 射线。波长愈短穿透能力愈强,用于金属探伤的 X 射线波长为 0.005~0.01 nm 或更短。适用于晶体结构分析的 X 射线,波长约为 0.05~0.25 nm。

## 二、X 射线谱

由 X 射线管发出的 X 射线,其波长并不相同。如果我们用适当的方法去测量各个波长的 X 射线强度,一般可得到图 1-3 所示的波长与强度的关系曲线,即 X 射线谱。X 射线管中发

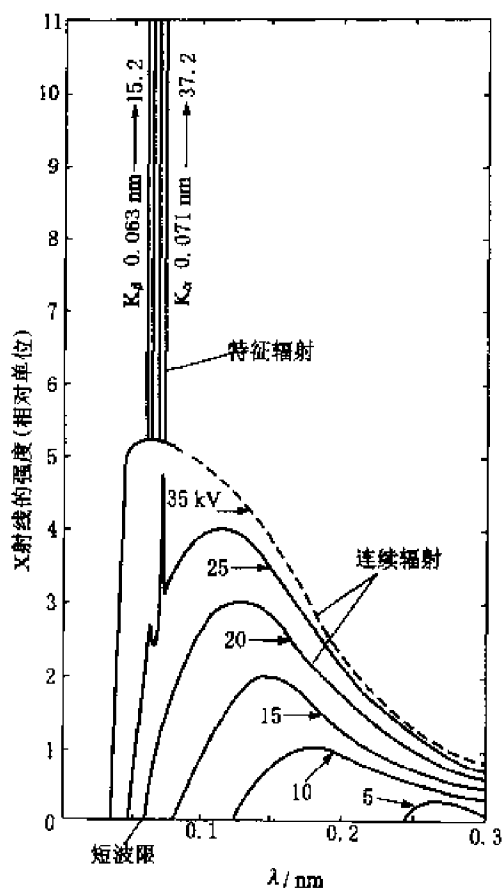


图 1-3 不同管压下 Mo 的 X 射线谱

电磁辐射——X 射线的形式放射出来。由于大量电子射到阳极上的时间和条件不尽相同,而且有的电子还可能与阳极作多次碰撞而逐步转移其能量,情况复杂,因此所产生的电磁波具有各种不同的波长,形成了连续 X 射线谱。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,相当于短波限的 X 射线。此光子的能量  $E$  为

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = eU = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_0} \quad (1-3)$$

如果电压  $U$  用 kV 为单位,波长  $\lambda_0$  用 nm 表示,将光速  $c$ 、普朗克常数  $h$ 、电子电荷  $e$  值代入上式,则可得

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eU} = \frac{1.24}{U} \quad (1-4)$$

在连续谱中,短波限对应的光子能量最大,但相应光子数目不多,故强度极大值不在短波限处,而在位于  $1.5\lambda_0$  附近。式(1-4)说明,连续谱短波限只与管压有关,当固定管压时,增加管流或改变阳极靶材料,短波限  $\lambda_0$  不变,而仅使各波长 X 射线强度增高。当加大管压时,击靶

出的 X 射线有两种不同的波谱,把图中强度随波长连续变化的部分称为连续谱,它和白光相似,是多种波长的混合体,故也称白色 X 射线;而叠加在连续谱上面的是强度很高的具有一定波长的 X 射线,称为特征谱,它和单色光相似,故也称单色 X 射线。

#### (一) 连续谱

图 1-3 中,在各种不同的管压下,连续谱都有一强度最大值,并在短波方面有一波长极限,称短波限,用  $\lambda_0$  表示。随 X 射线管电压的升高,各种波长的 X 射线的强度一致升高,最大强度对应的波长变短,短波限也相应变短,与此同时波谱变宽。这些实验规律说明,管压既影响连续谱的强度,也影响其波长范围。

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。

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,从阴极出发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,其大部分动能都变为热能而损耗,但一部分动能就以



电子的动能、电子与靶材原子的碰撞次数和辐射出来的 X 射线光子的能量都会增加,这就解释了图 1-3 所显示的连续谱变化规律。

连续谱的总强度就是图 1-3 曲线下所包围的面积,即

$$I_{\text{连续}} = \int_{\lambda_0}^{\infty} I(\lambda) d\lambda \quad (1-5)$$

实验证明:连续谱的总强度与管压  $U$ 、管流  $i$  及阳极靶材料的原子序数  $Z$  有下列关系:

$$I_{\text{连续}} = kiZU^2 \quad (1-6)$$

式中,  $k$  为  $1.1 \times 10^{-9} \sim 1.4 \times 10^{-9}$  的常数。

由此可计算出 X 射线管发射连续 X 射线的效率  $\eta$ :

$$\eta = \frac{\text{连续谱总强度}}{\text{X 射线管输入功率}} = \frac{kiZU^2}{iU} = kZU \quad (1-7)$$

式中,  $Z$  为原子序数。

当用钨阳极 ( $Z=74$ ), 管压为 100 kV 时,  $\eta \approx 1\%$ , 可见效率是很低的。电子能量的绝大部分在与阳极撞击时生成热能而损失掉, 因此必须设法强烈地冷却阳极。为了提高 X 射线管发射 X 射线的效率, 就要选用重金属靶并施以高电压。

## (二) 特征谱

当管压增高到某一临界值  $U_k$  时, 则在连续谱的某些特定波长上出现一些强度很高的锐峰, 它们构成了 X 射线特征谱。刚好激发特征谱的临界管压称为激发电压。特征谱的波长不受管压和管流的影响, 只决定于阳极靶材的原子序数。对一定材料的阳极靶, 产生的特征谱的波长是固定的, 此波长可以作为阳极靶材的标志或特征, 故称为特征谱或标志谱。

特征谱的产生可以从原子结构观点得到解释。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中心的若干壳层中, 光谱学中依次称为 K、L、M、N... 壳层, 分别相应于主量子数  $n=1, 2, 3, 4 \dots$ 。在稳定状态下, 每个壳层有一定数量的电子, 它们具有一定的能量, 最内层(K 层)电子的能量最低, 然后按 L、M、N... 的顺序递增, 从而构成一系列的能级。在正常情况下, 电子总是先占满能量低的壳层(见图 1-4)。

从 X 射线管中的阴极发出的电子, 在高电压的作用下, 以很快的速度撞到阳极上时, 如果电子的能量足够大, 就可以将阳极物质原子中的内层电子击出成为自由电子(二次电子), 于是原子就处于高能的不稳定状态, 称为激发态, 这一过程称之为激发。按能量最低原理, 电子具有自发地向低能级跑的趋势, 所以当 K 层中有一空位出现时(K 激发态),

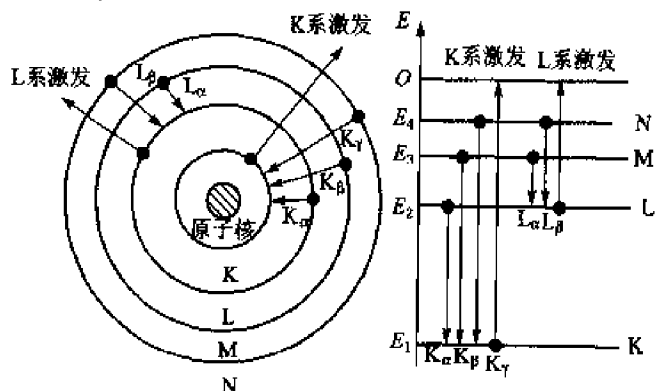


图 1-4 特征 X 射线产生原理图



L、M、N…层中的电子就会跃入此空位,同时将多余的能量以 X 射线光子的形式释放出来(见图 1-4),这一过程称之为跃迁。辐射出的 X 光子能量由电子跃迁所跨越的两个能级的能量差来决定,由此可以计算出 X 射线频率  $\nu$  和波长  $\lambda$ :

$$h\nu_{n_2 \rightarrow n_1} = E_{n_2} - E_{n_1} \quad (1-8)$$

$$\lambda_{n_2 \rightarrow n_1} = \frac{c}{\nu_{n_2 \rightarrow n_1}} = \frac{hc}{E_{n_2} - E_{n_1}} \quad (1-9)$$

式中,  $n_2, n_1$  分别为电子跃迁前后所在的能级;  $E_{n_2}, E_{n_1}$  分别为电子跃迁前后的能量状态。

原子中各层能级上的电子的能量,取决于原子核对它的束缚力,因此对于原子序数  $Z$  一定的原子,其各能级上的电子的能量具有分立的确定值。又由于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、化学状态基本无关。

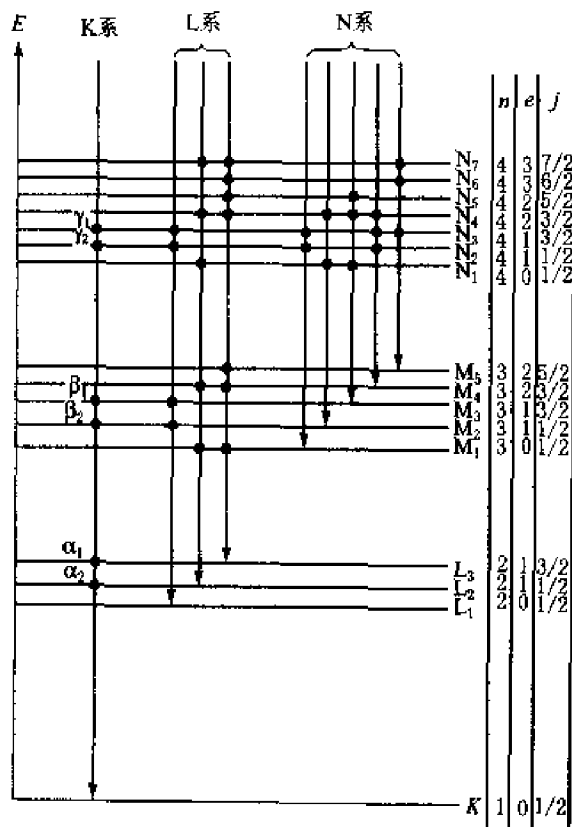


图 1-5 电子能级及可能产生的辐射

为了方便起见,我们定义由不同外层上的电子跃迁至同一内层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多少的顺序,将这一线系的谱线分别标以  $\alpha, \beta, \gamma$  等符号。如图 1-5 所示,电子由  $L \rightarrow K$ ,  $M \rightarrow K$  跃迁,辐射出的是 K 系特征谱线中的  $K_\alpha$  及  $K_\beta$  线;  $M \rightarrow L$ ,  $N \rightarrow L$  电子跃迁辐射出 L 系的  $L_\alpha, L_\beta$  谱线,以此类推还有 M 系等。

电子能级间的能量差并不是均等分布的,愈靠近原子核的相邻能级间能量差愈大。所以,同一靶材的 K、L、M 系谱线中,以 K 系谱线的波长最短,而 L 系谱线波长又短于 M 系。此外,由式(1-9)结合图 1-5 可推知,同一线系各谱线间,如在 K 系谱线中,必定是  $\lambda_{K\alpha} > \lambda_{K\beta} > \lambda_{K\gamma}$ 。

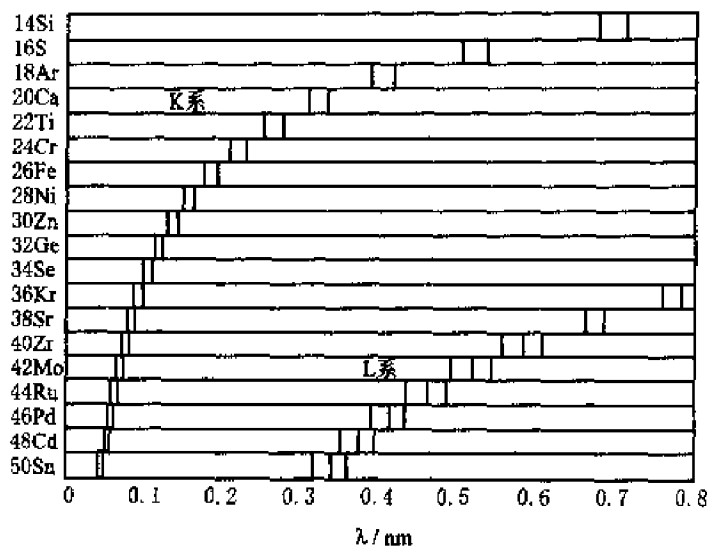
不同靶材的同名特征谱线,其波长  $\lambda$  随靶材原子序数  $Z$  的增大而变短(参见图 1-6)。莫塞莱在 1914 年便发现了这一规律,并给出了如下关系式:

$$\sqrt{1/\lambda} = K(Z - \sigma) \quad (1-10)$$

式中,  $K, \sigma$  为常数。

这个关系式就是著名的莫塞莱定律。莫塞莱定律已成为现代 X 射线光谱分析法的基础。各种元素的特征 X 射线波长见附录 2。



图 1-6 原子序数  $Z$  与特征谱线波长  $\lambda$  的关系

原子同一壳层上的电子并不处于同一能量状态,而分属于若干个亚能级。如 L 层 8 个电子分属于  $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$  三个亚能级;M 层的 18 个电子分属五个亚能级等。亚能级间有微小的能量差,因此,电子从同层不同亚层向同一内层跃迁,辐射的特征谱线波长,必然有微小的差值。此外,电子在各能级间的跃迁并不是随意的,要符合“选择定则”(参见原子物理有关书籍),如图 1-5 所示, $L_1$  亚能级上的电子就不能跃迁到 K 层上来,所以  $K_\alpha$  谱线是电子由  $L_2 \rightarrow K$  和  $L_3 \rightarrow K$  跃迁时辐射出来的  $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$  两根谱线组成的。由于能级  $L_3$  与  $L_2$  能量值相差很小,因此  $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$  线的波长很相近,通常无法分辨。为此以  $K_{\alpha 1}$  和  $K_{\alpha 2}$  谱线波长的加权平均值作为  $K_\alpha$  线的波长。根据实验测定, $K_{\alpha 1}$  线的强度是  $K_{\alpha 2}$  线的两倍,故  $K_\alpha$  线的平均波长为

$$\lambda_{K_\alpha} = \frac{2\lambda_{K_{\alpha 1}} + \lambda_{K_{\alpha 2}}}{3} \quad (1-11)$$

特征谱的相对强度是由电子在各能级之间的跃迁几率决定的,还与跃迁前原来壳层上的电子数多少有关。例如,L 层电子跃入 K 层空位的几率比 M 层电子跃入 K 层空位的几率大, $K_\alpha$  线的强度大于  $K_\beta$  线的强度,其比值大约为 5:1。而对  $K_{\alpha 1}$  和  $K_{\alpha 2}$  谱线而言, $L_3$  上的四个电子跃迁至 K 层空位的几率比  $L_2$  上的两个电子跃迁至 K 层的几率大一倍,所以  $K_{\alpha 1}$  与  $K_{\alpha 2}$  的强度之比为 2:1。

特征 X 射线的辐射强度随管压  $U$  和管流  $i$  的增大而增大,K 系谱线强度的经验公式为

$$I_K = Ai(U - U_K)^n \quad (1-12)$$

式中,  $A$  为比例常数; $U_K$  为 K 系谱线的临界激发电压; $n$  为常数,约为 1.5。

原子内层电子造成空位是产生特征辐射的前提,而欲击出靶材原子内层电子,比如 K 层电子,由阴极射来的电子的动能必须大于(至少等于)K 层电子与原子核的结合能  $E_K$ 。只有当



$U \geq U_K$  时,受电场加速的电子的动能足够大,将靶材原子的内层电子击出来,才能产生特征 X 射线。所以  $U_K$  实际上是与能级  $E_K$  的数值相对应:

$$eU_K = E_K \quad (1-13)$$

由于愈靠近原子核的内层电子的结合能愈大,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。当然阳极靶材原子序数越大,所需临界激发电压也越高。

由式(1-12)可知,增加管流和管压可以提高特征 X 射线的强度,同时连续谱的强度也增加,这对常需要单色特征辐射的 X 射线衍射分析来说是不利的。经验表明,欲得到最大的特征 X 射线与连续 X 射线的强度比,X 射线管的工作电压选在  $3U_K \sim 5U_K$  时为最佳。表 1-1 列出了常用的几种特征 X 射线的波长以及其他有关数据。

表 1-1 常用阳极靶材料的特征谱参数

靶材元素	原子序数	K 系特征谱波长/ $10^{-1} \text{ nm}$				K 吸收限 $\lambda/10^{-1} \text{ nm}$	$U_K/\text{kV}$	适宜的工作 电压 $U/\text{kV}$
		$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta}$	$K_{\gamma}$			
Cr	24	2.289 70	2.293 606	2.291 00	2.084 87	2.070 2	5.98	20~25
Fe	26	1.936 042	1.939 980	1.937 355	1.756 61	1.743 46	7.10	25~30
Co	27	1.788 965	1.792 850	1.790 260	1.620 79	1.608 15	7.71	30
Ni	28	1.657 910	1.661 747	1.659 189	1.500 135	1.488 07	8.29	30~35
Cu	29	1.570 562	1.544 390	1.541 838	1.392 218	1.380 59	8.86	35~40
Mo	42	0.709 30	0.713 590	0.710 730	0.632 288	0.619 78	20.0	50~55

### 三、X 射线与物质的相互作用

当 X 射线与物质相遇时,会产生一系列效应,这是 X 射线应用的基础。在一般情况下,除

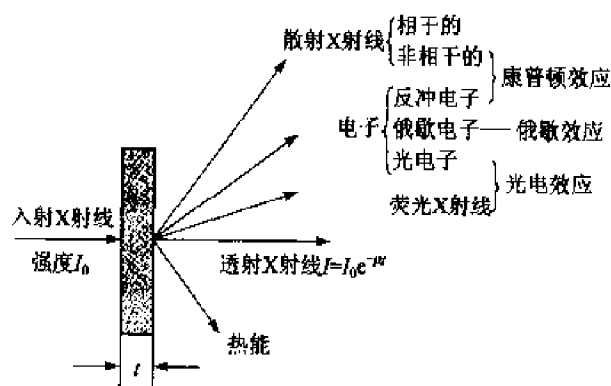


图 1-7 X 射线与物质的相互作用

贯穿部分的光束外,射线能量损失在与物质作用过程之中,基本上可以归为两大类,其中一部分可能变成次级或更高次的 X 射线,即所谓荧光 X 射线,与此同时,从物质的原子中激发出光电子或俄歇电子;另一部分消耗在 X 射线的散射之中,包括相干散射和非相干散射。此外,它还能变成热量逸出。这些过程大致上可以用图 1-7 来表示。下面我们分别讨论 X 射线的散射作用、光电效应和吸收规律。



### (一) X射线的散射

沿一定方向运动的 X 射线光子流与物质的电子相互碰撞后,向周围弹射开来,这便是 X 射线的散射。散射分为波长不变的相干散射和波长改变的非相干散射。

#### 1. 相干散射(经典散射)

入射的 X 射线光子与原子内受核束缚较紧的电子(如原子内层电子)相碰撞而弹射,光子的方向改变了,但能量几乎没有损失,于是产生了波长不变的相干散射。

在用量子观点描述相干散射之前,汤姆逊(J. J. Thomson)曾用经典的电动力学作过解释:原子中的电子在入射 X 射线电场力的作用下产生与入射波频率相同的受迫振动,于是这样的电子就成为一个电磁波的发射源,向周围辐射新的电磁波,其波长与入射波相同,并且彼此间有确定的相位关系。晶体中规则排列的原子,在入射 X 射线的作用下都产生这种散射,于是在空间形成了满足波的相互干涉条件的多元波,故称这种散射为相干散射,也称经典散射或汤姆逊散射。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(量子散射)

当 X 射线光子与原子中受核束缚较弱的电子(如原子中的外层电子)发生碰撞时,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,而光子也被撞偏了一个角度  $2\theta$ (图 1-8)。由于入射光子一部分能量转化成为电子的动能,散射光子的能量必然小于入射光子的能量,散射波的波长大于入射波的波长。根据能量和动量守恒定律,可以求得散射线的波长增大值:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 0.00243(1 - \cos 2\theta) \quad (1-14)$$

式中,  $\lambda'$  为散射线的波长(nm);  $\lambda$  为入射线的波长(nm)。

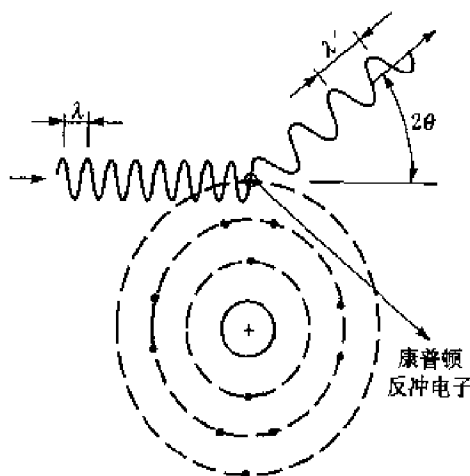


图 1-8 X射线非相干散射示意图

由于这种散射效应是由康普顿(A. H. Compton)及我国物理学家吴有训等首先发现的,故称之为康普顿-吴有训效应,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,且其相位与入射波的相位也不存在确定关系,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影响。

### (二) X射线的真吸收

#### 1. 光电效应与荧光(二次特征)辐射

当入射的 X 射线光量子的能量足够大时,可以将原子内层电子击出。光子击出电子产生光电效应,被击出的电子称为光电子。被打掉了内层电子的受激原子,将发生如前所述的外层



电子向内层跃迁的过程,同时辐射出波长严格一定的特征 X 射线。为了区别于电子击靶时产生的特征辐射,称这种利用 X 射线激发而产生的特征辐射为二次特征辐射,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,入射的 X 射线光量子的能量必须大于等于 K、L、M 层电子与原子核的结合能  $E_K$ 、 $E_L$ 、 $E_M$ ,例如:

$$E_K = h\nu_K = \frac{hc}{\lambda_K} \quad (1-15)$$

式中,  $\nu_K$  为激发被照物质产生 K 系荧光辐射,入射的 X 射线须具有的频率临界值;  $\lambda_K$  为激发被照物质产生 K 系荧光辐射,入射的 X 射线须具有的波长临界值。

一旦产生光电效应,入射的 X 射线光子被大量吸收,所以,  $\lambda_K$  以及  $\lambda_L$ 、 $\lambda_M$  等也称为被照物质因产生荧光辐射而大量吸收入射 X 射线的 K、L、M 吸收限。

利用吸收限可以计算靶材的临界激发电压,例如  $U_K$ :

$$eU_K = E_K = h\nu_K = \frac{hc}{\lambda_K} \quad (1-16)$$

$$U_K = \frac{hc}{e\lambda_K} = \frac{1.24}{\lambda_K} \quad (1-17)$$

式中,  $U_K$  为 K 临界激发电压(kV);  $\lambda_K$  为阳极靶物质的 K 吸收限的波长(nm)。

激发不同元素产生不同谱线的荧光辐射所需要的临界能量条件是不同的,所以它们的吸

收限值也是不相同的,原子序数愈大,同名吸收限波长值愈短。

在 X 射线衍射分析中, X 射线荧光辐射是有害的,它增加衍射花样的背底,但在元素分析中,它又是 X 射线荧光分析的基础。

## 2. 俄歇效应

原子 K 层电子被击出, L 层电子,例如  $L_2$  电子向 K 层跃迁,其能量差  $\Delta E = E_K - E_{L_2}$  可能不是以产生一个 K 系 X 射线光量子的形式释放,而是被邻近的电子(比如另一个  $L_2$  电子)所吸收,使这个电子受激发而成为自由电子,这就是俄歇效应,这个自由电子就称为俄歇电子(见图 1-9)。俄歇电子常用参与俄歇过程的三个能级来命名,如上所述的即为  $KL_2L_2$  俄歇电子。俄歇电子的能量与参与俄歇过程的三个能级能量有关,按上述举例,俄歇电子的能量为  $\Delta E = E_K - E_{L_2} - E_{L_2}$ 。可见能量是特定的,与入射 X 射线波长无关,仅与产生俄歇效应的物质的元素种类有关。

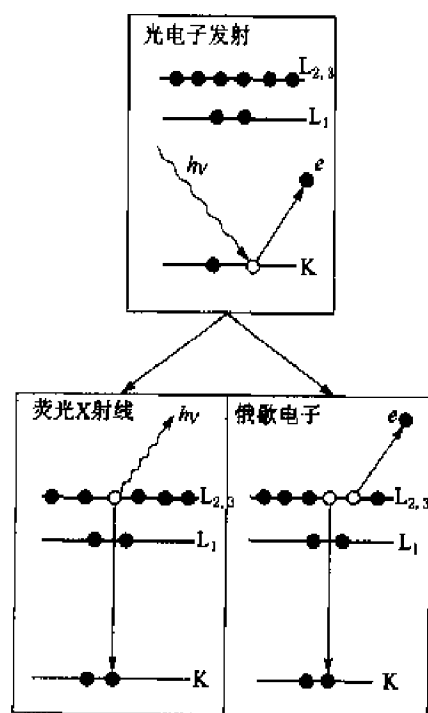


图 1-9 光电子、俄歇电子和荧光 X 射线三种过程示意图



#### 四、X射线的吸收

当X射线穿过物质时,由于受到散射、光电效应等的影响,强度会减弱,这种现象称为X射线的吸收。

##### (一)X射线的衰减规律与吸收系数

X射线穿过物质时,其强度要衰减。通过厚度为  $dx$  的无穷小薄层物质时,X射线强度相对衰减量  $dI/I$  与厚度  $dx$  成正比,即

$$\frac{dI}{I} = -\mu_1 dx \quad (1-18)$$

式中,  $\mu_1$  为线吸收系数( $\text{cm}^{-1}$ );  $\mu_1$  的大小与入射线波长和物质有关。上式中的负号表示强度的变化由强变弱。将上式积分:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu_1 x} \quad \text{或} \quad I = I_0 e^{-\mu_1 x} \quad (1-19)$$

式中,  $I_0$  为入射线强度;  $I$  为穿过厚度为  $x$  的物质的X射线强度;  $I/I_0$  为穿透系数或透射因数。

上式表明,X射线穿过物质时,其强度将随穿透深度的增加按指数规律减弱。

线吸收系数  $\mu_1$  表征物质对X射线的吸收特性。由式(1-18)可知,  $\mu_1$  表征穿越单位厚度物质时,X射线强度的相对衰减量。由于强度是指单位时间内通过单位截面的能量,因此  $\mu_1$  表示的是单位时间内单位体积(单位面积 $\times$ 单位厚度)物质对X射线的吸收。而单位体积内的物质质量随其密度而变,因此  $\mu_1$  还与物质的物理状态有关。为了避开线吸收系数  $\mu_1$  随吸收体物理状态不同而变的困难,可以用  $\mu_1/\rho$  代替  $\mu_1$ ,  $\rho$  为吸收物质的密度,这样,式(1-19)变为:

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu_1}{\rho} \rho x} = I_0 e^{-\mu_m \rho x} \quad (1-20)$$

式中,  $\mu_m$  为质量吸收系数( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )。

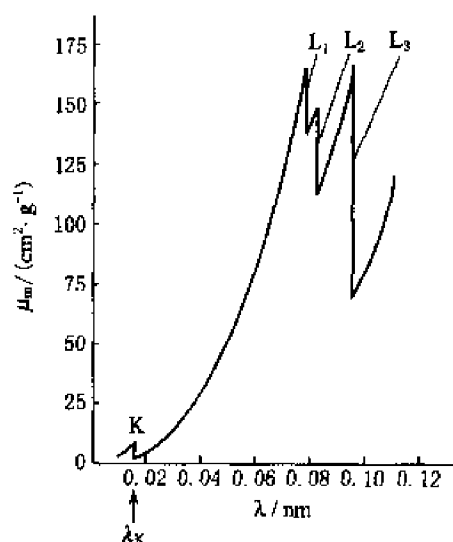
质量吸收系数  $\mu_m = \mu_1/\rho$ , 表示单位质量物质对X射线的吸收程度。对一定波长的X射线和一定的物质来说,  $\mu_m$  为一定值,不随吸收体物理状态的改变而变化。各元素的质量吸收系数见本书附录3。

一般地说,当吸收物质一定时,X射线的波长愈短愈容易被吸收;当波长一定时,吸收体的原子序数  $Z$  愈高,X射线被吸收得愈多。实验表明,质量吸收系数  $\mu_m$  与波长  $\lambda$  和原子序数  $Z$  存在如下函数关系:

$$\mu_m \approx K \lambda^3 Z^3 \quad (1-21)$$

式中,  $K$  为常数。

图1-10给出了金属铅的  $\mu_m - \lambda$  关系曲线,从图中可以看出,整个曲线并非随  $\lambda$  值减小而单调下降,而是在某些波长位置上突然长高,于是若干个跳跃台阶将曲线分为若干段,每段曲线连续变化满足式(1-21),各段间仅  $K$  值不同。而这些吸收突变处的波长,就是吸收体因被

图 1-10 铅的  $\mu_m - \lambda$  关系曲线

激发产生荧光辐射而大量吸收入射 X 射线的吸收限 (如  $\lambda_K, \lambda_{L1}, \lambda_{L2}$  等)。这是由于随着入射线波长的减小, 光子的能量达到了能激发某个内层电子的数值, 从而 X 射线大量地被吸收, 质量吸收系数突然增大。

物质对 X 射线的吸收是通过单个原子进行的, 由物质原子本身的性质决定, 而与这些原子间的结合方式无关。若吸收体并非单一元素, 而是由多种元素组成的化合物、混合物、陶瓷、合金等, 则其质量吸收系数  $\mu_m$  是其组分元素的质量吸收系数  $\mu_m^i$  的加权平均值, 即

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \mu_m^i \cdot w_i \quad (1-22)$$

式中,  $w_i$  为各元素的质量百分数;  $\mu_m^i$  为各元素的质量吸收系数;  $n$  为组分元素数目。

实验证明, 连续 X 射线穿过物质时的质量吸收系数, 相当于一个称为有效波长  $\lambda_{\text{有效}}$  的波长值对应的质量吸收系数。  $\lambda_{\text{有效}} = 1.35\lambda_0$ ,  $\lambda_0$  为连续谱的短波限。

## (二) 吸收限的应用

### 1. 阳极靶的选择

在 X 射线衍射分析中, 要求入射 X 射线尽可能少地激发样品的荧光辐射, 以降低衍射花样的背底, 使图像清晰。对于每一试样而言, 所选靶的  $K_\alpha$  应比试样的  $\lambda_K$  稍长一些, 或者短很多, 这样不会引起样品的荧光辐射, 可免于因衍射强度减弱和背底加深而使衍射谱质量变坏。实践证明, 根据样品化学成分选择靶材的原则是  $Z_{\text{靶}} \leq Z_{\text{样}} + 1$  或  $Z_{\text{靶}} \gg Z_{\text{样}}$ 。例如, 分析 Fe 试样时, 应用 Co 靶或 Fe 靶, 如果用 Ni 靶, 会产生较高的背底水平。这是因为 Fe 的  $\lambda_K = 0.1743 \text{ nm}$ , 而 Ni 的波长  $\lambda_{K\alpha} = 0.1659 \text{ nm}$ , 故而刚好大量地产生荧光辐射, 造成严重的背底。

### 2. 滤波片的选择

利用吸收限两边吸收系数相差十分悬殊的特点, 可制作 X 射线滤波片。K 系特征谱线包括  $K_\alpha, K_\beta$  两条线, 它们将在晶体衍射中产生两套花样, 使分析工作复杂化, 为此希望能从 K 系谱线中滤去  $K_\beta$  线。通常使用滤波片来达到这一目的。

如果选择适当的材料, 使其 K 吸收限波长  $\lambda_K$  正好位于所用的  $K_\alpha$  和  $K_\beta$  的波长之间, 当将这种材料制成的薄片——滤波片, 置于入射线束或衍射线束光路中, 滤波片将强烈地吸收  $K_\beta$  线, 而对  $K_\alpha$  线吸收很少, 这样就可得到基本上是单色的  $K_\alpha$  辐射 (见图 1-11)。常用的滤波片数据列于表 1-2 中。

滤波片材料是根据靶材元素确定的。从表中数据可以看出, 滤波片材料选择规律是, 滤波片的原子序数应比阳极靶材原子序数小 1 或 2, 即: 当  $Z_{\text{靶}} < 40$  时,  $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 1$ ; 当  $Z_{\text{靶}} > 40$  时,  $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 2$ 。

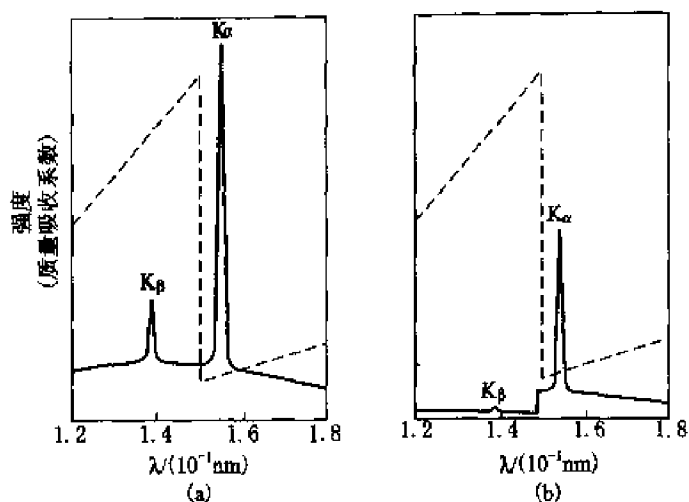


图 1-11 滤波片的原理示意图

(a)滤波前;(b)滤波后

表 1-2 常用滤波片数据表

阳极靶				滤波片				
元素	原子序数	$\lambda_{K\alpha}/10^{-1}\text{nm}$	$\lambda_{K\beta}/10^{-1}\text{nm}$	元素	原子序数	$\lambda_K/10^{-1}\text{nm}$	厚度/mm	$I/I_0(K\alpha)$
Cr	24	2.290 9	2.084 8	V	23	2.269 0	0.16	0.50
Fe	26	1.937 3	1.756 5	Mn	25	1.869 4	0.16	0.46
Co	27	1.790 2	1.620 7	Fe	26	1.742 9	0.18	0.44
Ni	28	1.659 1	1.500 1	Co	27	1.607 2	0.13	0.53
Cu	29	1.541 8	1.392 2	Ni	28	1.486 9	0.21	0.40
Mo	42	0.710 7	0.632 3	Zr	40	0.688 8	1.08	0.31
Ag	47	0.560 9	0.497 0	Rh	45	0.533 8	0.79	0.29

### 1.3 X射线衍晶体学基础

#### 一、晶体结构及其表示法

##### (一)14种布拉菲点阵

晶体是由原子在三维空间中规则排列而成的。原子堆砌的模型复杂而烦琐。在研究晶体结构时,一般只抽象出其重复规律。这种抽象的图形,称为空间点阵。空间点阵上的质点不只限于原子,也可以是离子、分子或原子集团。为了方便,在质点之间用直线连接而成为空间格子。格子的结点就是点阵结点。纯元素物质点阵中的任何结点,都不具有特殊性,即每个结点有完全相同的周围环境(离子晶体如 NaCl,每个  $\text{Na}^+$  具有相同的环境,而  $\text{Cl}^-$  具有另一同样的

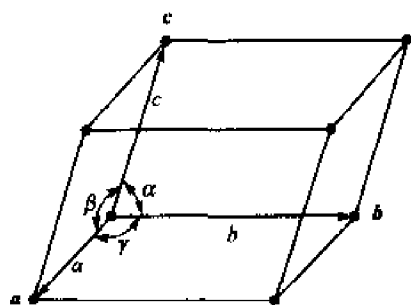


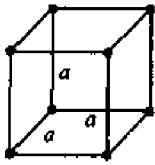
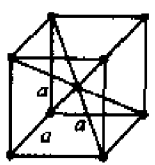
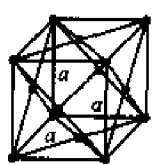
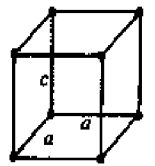
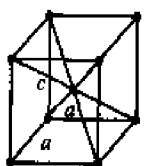
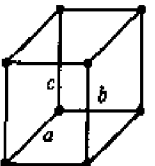
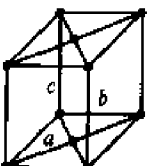
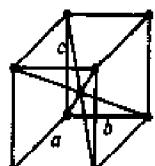
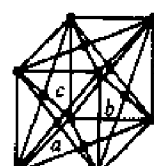
图 1-12 单位晶胞

环境)。可取任一结点作为坐标原点,并在空间三个方向上选取重复周期  $a, b, c$  (图 1-12)。在三个方向上的重复周期矢量  $a, b, c$  称为基本矢量,这三个方向轴也称为晶轴。由基本矢量构成的平行六面体称为单位晶胞。单位晶胞在三个方向上重复即可建立整个空间点阵。

对于同一点阵,单位晶胞的选择有多种可能性,但只有一种是最理想的。选择的依据是:晶胞最能反映出点阵对称特性;基本矢量长度  $a, b, c$  相等的数目最多,三个方向的夹角  $\alpha, \beta, \gamma$  应尽可能为直角;单胞体积最小。根据这些条件选择出来的晶胞,其几何关系、计算公式最简单,称为布拉非(M. A. Bravais)晶胞。

按照点阵的对称性,可将自然界的晶体划分为 7 个晶系。每个晶系最多可包括 4 种点阵。如果只在晶胞的角上有结点,则这种点阵为简单点阵。有时晶胞的面上或体中也有结点,就称为复杂点阵,它包括底心、面心和体心点阵。1848 年布拉非证实了在 7 大晶系中,只可能有 14 种布拉非点阵。14 种布拉非点阵及所属的 7 大晶系列于表 1-3。

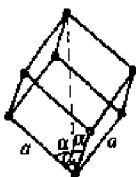
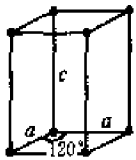
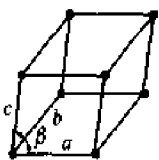
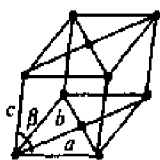
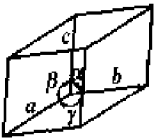
表 1-3 晶系及布拉非点阵

晶系	晶胞基本 矢量参数	布拉非晶胞			
		简单晶胞(P)	底心晶胞(C)	体心晶胞(I)	面心晶胞(F)
立方晶系 (等轴)	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma$ $=90^\circ$	 简单立方(P)		 体心立方(I)	 面心立方(F)
正方晶系 (四方)	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma$ $=90^\circ$	 简单正方(P)		 体心正方(I)	
斜方晶系 (正交)	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma$ $=90^\circ$	 简单斜方(P)	 底心斜方(C)	 体心斜方(I)	 面心斜方(F)





续表

晶系	晶胞基本 矢量参数	布拉菲晶胞			
		简单晶胞(P)	底心晶胞(C)	体心晶胞(I)	面心晶胞(F)
菱方晶系 (三方)	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma$ $\neq 90^\circ$	 菱方(R)			
六方晶系	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	 六方(P)			
单斜晶系	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\neq \gamma$	 简单单斜(P)	 底心单斜(C)		
三斜晶系	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma$ $\neq 90^\circ$	 三斜(P)			

## (二) 晶体学指数

按照晶体点阵对称性确定相应的坐标后,就可以求出晶体点阵中的点坐标、直线方程和平面方程。但在晶体学中通常不是用方程式来表示直线和平面,而是用与它们的方程式有关的三个按坐标轴顺序排列的数来表示。

### 1. 结点

为了表示点阵的几何关系,一般选择布拉菲晶胞的基本矢量作为坐标系,任一结点的方向矢量可以由下式确定:

$$\mathbf{r} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad (1-23)$$

式中, $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$  为晶胞基本矢量; $m$ 、 $n$ 、 $p$  为结点指数,记为  $m\ n\ p$ ,  $m\mathbf{a}$ 、 $n\mathbf{b}$ 、 $p\mathbf{c}$  为结点坐标。



凡处在晶胞顶角上的结点,其结点指数为整数,而处在晶胞棱上和内部的结点,其结点指数为分数。现在我们可以方便地说,简单点阵晶胞(P)内仅包含一个结点指数为 0 0 0 的结点;体心晶胞(I)内包含着结点指数为 0 0 0 和  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  的两个结点;面心晶胞(F)内包含着结点指数为 0 0 0,  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ,  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$  和  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  的四个结点。

## 2. 晶向

点阵中的方向就是平移矢量的方向,在晶体结构中称其为晶向。晶胞中的方向用方向指数表示,记为  $[uvw]$ 。晶向指数的确定方法如下(参见图 1-13):

(1)建立坐标系,即以任一阵点为坐标原点,以晶轴为坐标轴,并以点阵基矢  $a$ 、 $b$ 、 $c$  分别为相应坐标轴单位矢量;

(2)通过坐标原点引一直线,使其平行于待标志的晶向;

(3)选取该直线上任意一点的坐标;

(4)将三个坐标值按比例化为最小整数,即为所求晶向指数  $[uvw]$ 。坐标值为负数时,则在相应指数上加“-”号,如  $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$ 。

显然,空间所有相互平行(方向一致)的晶向,其晶向指数相同,称为晶向组;即同一  $[uvw]$  表示的不仅是一个晶向,而是同一晶向组内的所有晶向。

将晶体中方位不同但原子排列状况相同的所有晶向组合称为一个晶向族,用  $\langle uvw \rangle$  表示。例如立方系  $\langle 100 \rangle$  (晶向族)表示与  $[100]$  原子排列状况相同的 6 个晶向簇,即有  $\langle 100 \rangle = [100] + [010] + [001] + [\bar{1}00] + [0\bar{1}0] + [00\bar{1}]$ 。

## 3. 晶面

可将晶体点阵在任何方向上分解为相互平行的结点平面簇。同一取向上的平面,不仅相互平行、间距相等,而且结点的分布亦相同。不同取向的结点平面其特征各异。

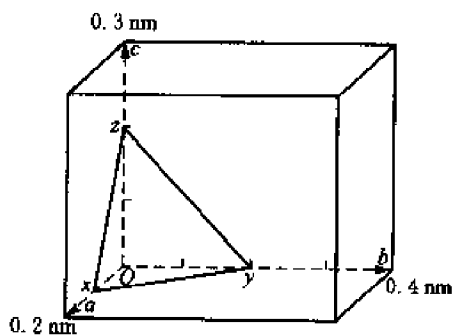


图 1-14 晶面指数导出

在结晶学中习惯用  $(hkl)$  来表示一族平面,称为晶面指数,也称米勒(W. H. Miller)指数。实际上  $h, k, l$  是平面在三个坐标轴上截距倒数的互质比(即最小整数比)。

为了求得晶面指数,需先求出晶面与三个坐标轴的截距(以轴为单位去度量),取其倒数,再化成互质整数比。方法如下(参见图 1-14):

(1)建立坐标系;

(2)求出待标志晶面在 3 个坐标轴上的截距(若晶

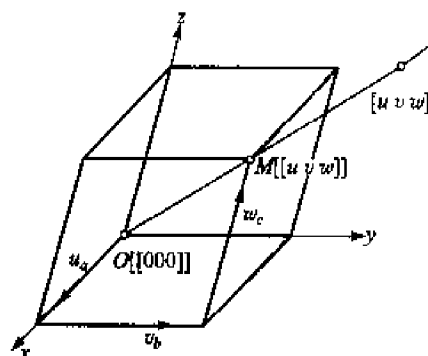


图 1-13 晶向指数的确定



面与某轴平行,则在该轴之截距为 $\infty$ ),此截距的大小分别以三个基矢长度为单位;

(3)取3个截距值的倒数,将其按比例化为最小整数并加圆括号,即 $(hkl)$ 为所求晶面指数(若某截距为负值,则在相应指数上加“-”号)。

显然, $(hkl)$ 表示的也不仅是一个晶面,而是空间所有相互平行(方位一致)的晶面,称之为晶面簇。

将晶体中方位不同但原子排列相同,晶面间距相等的所有晶面组合称为一个晶面族,用 $\{hkl\}$ 表示。例如立方系 $\{111\} = (111) + (\bar{1}11) + (1\bar{1}1) + (11\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + (1\bar{1}\bar{1}) + (\bar{1}1\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}1)$  8个晶面簇, $\{100\}$ 晶面有6个等同晶面簇, $\{110\}$ 有12个晶面簇。

### (三)简单点阵的晶面间距

晶面间距是指两个相邻的平行晶面间的垂直距离,通常用 $d_{hkl}$ 或 $d$ 来表示。

如图1-15所示,使坐标原点 $O$ 过面簇 $(hkl)$ 某一晶面,与之相邻的晶面将交三坐标轴于 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 。过原点作此面的法线 $ON$ ,其长度即为晶面间距 $d$ 。

$ON$ 与 $x$ 轴的夹角为 $\alpha$ ,与 $y$ 轴及 $z$ 轴的夹角分别为 $\beta$ 和 $\gamma$ 。从图中可以看出:

$$\cos \alpha = \frac{ON}{OA} = \frac{d}{OA}$$

若 $x$ 轴上单位矢量长度为 $a$ ,则截距 $OA$ 可表示为 $ma$ ,即:

$$\cos \alpha = \frac{d}{ma}$$

同样,若 $y$ 轴、 $z$ 轴上单位矢量长度分别为 $b$ 和 $c$ ,则有:

$$\cos \beta = \frac{ON}{OB} = \frac{d}{nb}, \quad \cos \gamma = \frac{ON}{OC} = \frac{d}{pc}$$

以上表达式中的 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 为晶面在三个轴上的分数截距(用单位矢量长度量度),它们与 $h$ 、 $k$ 、 $l$ 具有倒数关系,故

$$\cos \alpha = \frac{d}{a/h}, \quad \cos \beta = \frac{d}{b/k}, \quad \cos \gamma = \frac{d}{c/l}$$

若晶体的三个基矢互相垂直,则有关系式 $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$ ,亦即

$$d^2 \left[ \left( \frac{h}{a} \right)^2 + \left( \frac{k}{b} \right)^2 + \left( \frac{l}{c} \right)^2 \right] = \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

所以

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1-24)$$

这就是正交晶系的晶面间距公式。

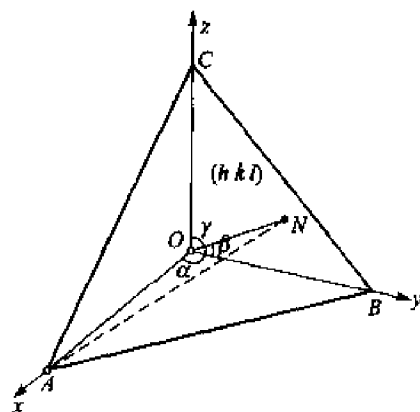


图 1-15 计算晶面间距



对于四方晶系,因  $a=b$ ,所以

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1-25)$$

对于立方晶系,因  $a=b=c$ ,所以

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1-26)$$

同理,六方晶系的晶面间距公式为

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1-27)$$

其他晶系晶面间距公式见附录 14。

## 二、倒易点阵

随着晶体学的发展,为了更清楚地说明晶体衍射现象和晶体物理学方面的某些问题,厄瓦尔德(P. P. Ewald)在 1920 年首先引入了倒易点阵的概念。倒易点阵是一种虚点阵,它是由晶体点阵按一定规则变换而来。倒易点阵的概念对于解释 X 射线和电子衍射问题极为有用,并能简化晶体学中一些重要参数的计算。

### (一)倒易点阵定义

倒易点阵实际上纯粹是一种虚构的数学工具,但用它来解释衍射图像的成因,比较直观而易于理解。

若以  $a, b, c$  表示晶体点阵的基矢,则与之对应的倒易点阵基矢  $a^*, b^*, c^*$  可以用下列两种方式来定义。

第一种方式是按下式决定  $a^*, b^*$  和  $c^*$  :

$$a^* = \frac{b \times c}{V}, \quad b^* = \frac{c \times a}{V}, \quad c^* = \frac{a \times b}{V} \quad (1-28)$$

式中,  $V$  为晶胞体积,  $V = a \cdot (b \times c)$ 。

第二种方式是按下式决定  $a^*, b^*$  和  $c^*$  :

$$\left. \begin{aligned} a^* \cdot a = b^* \cdot b = c^* \cdot c = 1 \\ a^* \cdot b = a^* \cdot c = b^* \cdot a = b^* \cdot c = c^* \cdot a = c^* \cdot b = 0 \end{aligned} \right\} \quad (1-29)$$

实际上,上述两种定义方式是完全等效的。因为从式(1-28)可以导出式(1-29),反之亦然。按上述定义方式,可以从  $a, b$  和  $c$  唯一地求出  $a^*, b^*$  和  $c^*$ ,也即从正点阵得到唯一的倒易点阵。

从倒易点阵的定义式还可以看出,实际上正点阵和倒易点阵是互为倒易的,这是因为式中的  $a, b, c$  和  $a^*, b^*, c^*$  是完全等效的。另外还可以通过矢量运算证明:正点阵的晶胞体积  $V = a \cdot (b \times c)$  和倒易点阵的晶胞体积  $V^* = a^* \cdot (b^* \times c^*)$  具有互为倒数的关系:

$$V^* = 1/V \quad (1-30)$$



从倒易点阵的定义经运算后还可得出倒易点阵晶胞参数  $a^*$ 、 $b^*$ 、 $c^*$ 、 $\alpha^*$ 、 $\beta^*$ 、 $\gamma^*$  和正点阵晶胞参数  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  之间的关系:

$$a^* = bcsin\alpha/V, \quad b^* = casin\beta/V, \quad c^* = absin\gamma/V \quad (1-31)$$

$$\cos\alpha^* = \frac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma}, \quad \cos\beta^* = \frac{\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta}{\sin\alpha\sin\gamma}, \quad \cos\gamma^* = \frac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta} \quad (1-32)$$

正倒点阵是一一对应的。容易看出,如果晶轴相互为垂直,则倒易轴亦将相互垂直且平行晶轴。正倒点阵晶胞参数之间的关系见附录 13。

## (二)倒易点阵矢量的重要性质

图 1-16 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,即  $OP = d_{001}$ 。同理可得  $a$  在  $a^*$  方向的投影为  $(100)$  晶面的面间距  $d_{100}$  及  $b$  在  $b^*$  方向的投影为  $(010)$  晶面的面间距  $d_{010}$ 。根据倒易点阵基矢  $a^*$ 、 $b^*$  和  $c^*$  作出倒易阵胞后,将倒易阵胞在空间平移便可绘出倒易空间点阵。倒易空间中的点阵称为倒易结点。从倒易点阵原点到任一倒易结点的矢量称倒易矢量,用符号  $r^*$  表示。 $r^* = ha^* + kb^* + lc^*$ ,  $h, k, l$  为整数。在 X 射线衍射学中常用到倒易矢量概念,这是因为它具有以下重要的性质:

倒易矢量  $r^*$  和相应正点阵中同指数晶面  $(hkl)$  相互垂直,它的长度等于该晶面族的面间距倒数。即

$$r^* \perp (hkl), \quad |r^*| = 1/d_{hkl} \quad (1-33)$$

下面根据图 1-17 对这个基本性质进行证明。

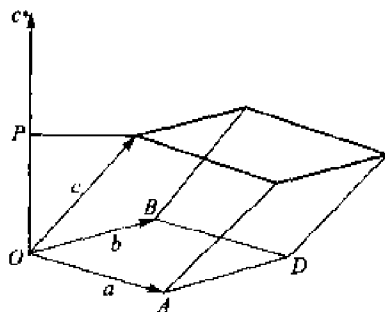


图 1-16  $c^*$  与正点阵的关系

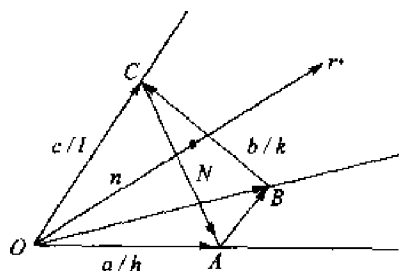


图 1-17 倒易矢量与晶面的关系

$ABC$  为  $(hkl)$  晶面组中最靠近原点的晶面,它在坐标轴上的截距分别为

$$\overrightarrow{OA} = \frac{a}{h}, \quad \overrightarrow{OB} = \frac{b}{k}, \quad \overrightarrow{OC} = \frac{c}{l}$$

据矢量运算法则,有

$$\overrightarrow{AB} = \overrightarrow{OB} - \overrightarrow{OA} = \frac{b}{k} - \frac{a}{h}$$



$$\overrightarrow{BC} = \overrightarrow{OC} - \overrightarrow{OB} = \frac{c}{l} - \frac{b}{k}$$

由此得

$$\mathbf{r}^* \cdot \overrightarrow{AB} = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot \left(\frac{b}{k} - \frac{a}{h}\right) = 0$$

这说明  $\mathbf{r}^*$  垂直于  $\overrightarrow{AB}$ , 同理可得

$$\mathbf{r}^* \cdot \overrightarrow{BC} = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot \left(\frac{c}{l} - \frac{b}{k}\right) = 0$$

即  $\mathbf{r}^*$  也垂直于  $\overrightarrow{BC}$ , 由于  $\mathbf{r}^*$  同时垂直于  $\overrightarrow{AB}$  和  $\overrightarrow{BC}$ , 所以  $\mathbf{r}^*$  必定垂直于  $\overrightarrow{AB}$  和  $\overrightarrow{BC}$  所在的  $(hkl)$  晶面, 即  $\mathbf{r}^* \perp (hkl)$ 。

在图 1-17 中, 用  $\mathbf{n}$  代表  $\mathbf{r}^*$  方向的单位矢量,  $\mathbf{n} = \mathbf{r}^* / |\mathbf{r}^*|$ 。  $\overrightarrow{ON}$  为  $(hkl)$  晶面的面间距  $d_{hkl}$ 。由于  $\overrightarrow{ON}$  为  $\overrightarrow{OA}$  在  $\mathbf{r}^*$  上的投影, 所以

$$d_{hkl} = \overrightarrow{ON} = \overrightarrow{OA} \cdot \frac{\mathbf{r}^*}{|\mathbf{r}^*|} = \frac{a}{h} \cdot \frac{(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)}{|\mathbf{r}^*|} = \frac{1}{|\mathbf{r}^*|}$$

即

$$|\mathbf{r}^*| = 1/d_{hkl}$$

从上可知, 倒易点阵中的每一个结点代表了正点阵中一个同指数的晶面, 此面的法线就是该倒易结点矢量, 而面间距就是此矢量模的倒数。

由晶体点阵经过倒易变换可建立起相应的倒易点阵。图 1-18 示意表明晶体中的晶面与其倒易点阵结点的关系。因为  $(200)$  晶面间距  $d_{200}$  是  $d_{100}$  的一半, 故  $(200)$  相应的倒易矢量长度亦较  $(100)$  的大一倍。

图 1-19 表明立方晶系晶体与其倒易点阵的关系。可以看出,  $\mathbf{r}^*$  矢量长度等于其对应晶面间距的倒数, 且其方向与晶面相垂直。因  $(220)$  与  $(110)$  平行, 故  $\mathbf{r}_{220}^*$  亦平行于  $\mathbf{r}_{110}^*$ , 但长度不等。

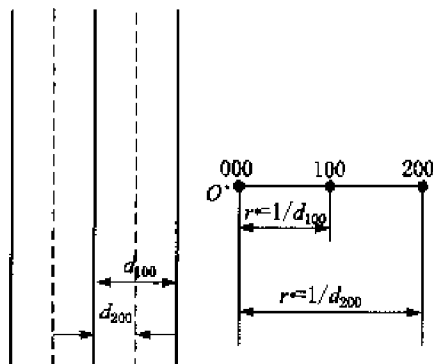


图 1-18 晶面与倒易结点的关系

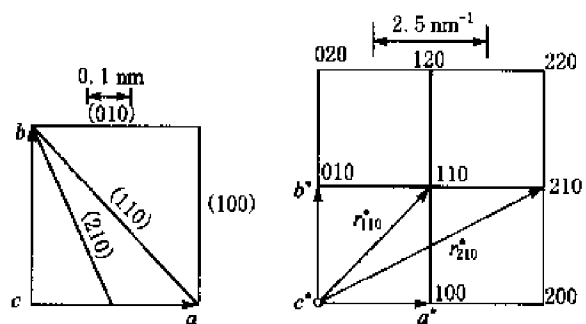


图 1-19 立方二维点阵与其倒易点阵的关系



## 1.4 X 射线衍射方向

在初步了解 X 射线物理学与晶体几何学以后,就可进一步将两者联系在一起,以讨论因它们的相互作用而引起的 X 射线衍射现象。X 射线照射到晶体上产生的衍射花样,除与 X 射线有关外,主要受晶体结构的影响。晶体结构与衍射花样之间有一定内在的联系,通过衍射花样的分析,就能测定晶体结构并研究与结构相关的一系列问题。

X 射线衍射理论能将晶体结构与衍射花样有机地结合起来,衍射花样包括衍射线方向和衍射线强度。本节讨论衍射线方向问题,下一节讨论衍射线强度问题。衍射线方向可分别用劳埃方程、布拉格方程、衍射矢量方程及厄瓦尔德图解来描述,本节将分别对它们进行讨论。

就本质而言,衍射是由两个或两个以上波之间存在某种相位关系而引起的。可以回顾一下波的干涉的概念:振动方向相同、波长相同的两列波的叠加,将造成某些固定区域的加强和减弱。如若叠加的波为一系列平行波,则形成加强的必要条件是:这些波具有相同的相位,或光程差为零或是波长的整数倍。当一系列平行波具有某种确定的相位关系时,有的光加强(相长干涉),有的光对消(相消干涉),就产生了衍射。衍射光束可定义为由相互加强的大量散射光线所组成。

X 射线照射晶体,电子受迫振动产生相干散射;同一原子内各电子散射波相互干涉形成原子散射波。由于晶体内各原子呈周期排列,因而各原子散射波间也存在固定的相位关系而产生干涉作用,在某些方向上发生相长干涉,即形成衍射波。X 射线通过晶体时产生的衍射现象,是大量原子散射波干涉的结果。因此衍射实质上是散射波发生干涉的结果。

### 一、劳埃方程

1912 年劳埃用 X 射线照射无水硫酸铜获得世界上第一张 X 射线衍射照片,并由光的干涉条件导出描述衍射线空间方位与晶体结构关系的公式(劳埃方程)。

由于晶体中原子呈现周期性排列,劳埃设想晶体为光栅(点阵常数为光栅常数),原子受 X 射线照射产生球面散射波并在一定方向上相互干涉,形成衍射光束。下面将依次讨论原子排列成一维、二维及三维时,所引起的 X 射线衍射情况。

#### (一)一维衍射

考虑一维单原子列对 X 射线的衍射。如图 1-20(a)所示,设原子列的点阵常数为  $a$ ,平行入射的 X 射线波长为  $\lambda$ ,它与原子列所成夹角为  $\alpha_0$ ,此时,每个原子都是相干散射波波源。与原子列成  $\alpha$  的方向上是否有衍射线,取决于相邻原子在该方向上的散射线是否为同相位,或者其光程差是否为波长的整数倍。相邻原子散射线的光程差为

$$\delta = AM - BN = a \cos \alpha - a \cos \alpha_0 = a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) \quad (1-34)$$

散射线一致加强的条件是:

$$a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = H\lambda \quad (1-35)$$



上式称为劳埃第一方程,可用来求出散射线加强的方向。式中  $H$  为整数,称为劳埃第一干涉指数, $H$  的取值不是无限的。例如用  $\text{FeK}_\alpha$  ( $\lambda=0.1937\text{ nm}$ ) 垂直照射  $a=4\text{ nm}$  的一原子列时,  $\cos \alpha_0 = 0, \cos \alpha = H\lambda/a = 0.484 H$ 。 $H$  可取  $0, \pm 1, \pm 2$  共 5 个值。若采用波长较短的 X 射线,  $H$  的个数将增加。

各原子向空间各个方向散射的 X 射线,互相干涉的结果,使与原子列成  $\alpha$  角的方向可以叠加加强,这表明衍射线分布在一个顶角为  $2\alpha$  的圆锥面上。由于  $H$  可以取若干个值而使  $\alpha$  也有若干个不同的数值,故当单色的 X 射线照射原子列时,衍射线分布在一簇同轴圆锥面上,此轴就是原子列。在垂直于原子列的底片上记录出一系列同心圆,在平行于原子列的底片上记录出一系列双曲线,见图 1-20(b)。

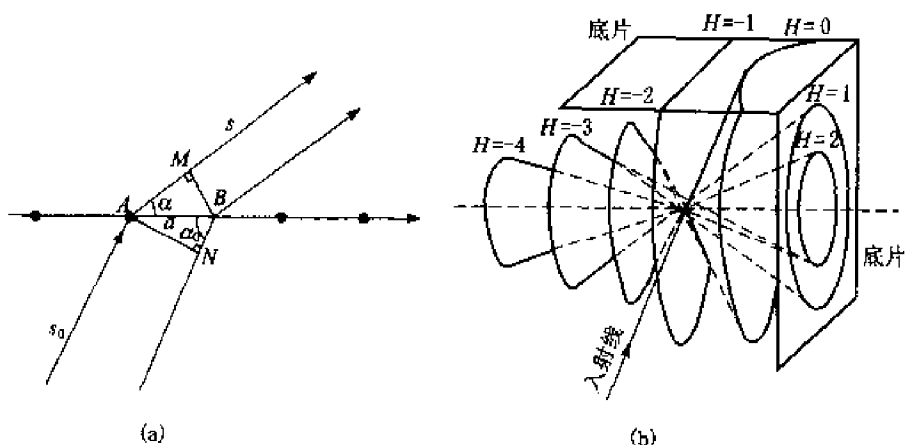


图 1-20 原子列的衍射

(a) 衍射条件; (b) 衍射圆锥

## (二) 二维衍射

原子的二维排列称为原子网,可视为由一系列平行的原子列所组成。图 1-21 所示即为若干平行  $x$  轴的原子列,两个方向上的点阵周期分别为  $a$  和  $b$ 。入射的 X 射线与  $x$  轴夹角为  $\alpha_0$ ,与  $y$  轴夹角为  $\beta_0$ ,当 X 射线照射到原子网时,每个原子列的衍射线均分布在自身的同轴圆锥簇上。各系列圆锥面上的衍射线能否加强,取决于  $y$  方向上相邻原子在该方向上的散射线是否为同相位,或者其光程差是否为波长的整数倍。与讨论  $x$  方向上原子列的情形相似,这些圆锥面上的衍射线能够加强的条件为

$$b(\cos \beta - \cos \beta_0) = K\lambda \quad (1-36)$$

上式称为劳埃第二方程,式中  $K$  为整数,称为劳埃第二干涉指数, $\beta$  为衍射线与  $y$  轴的夹角。

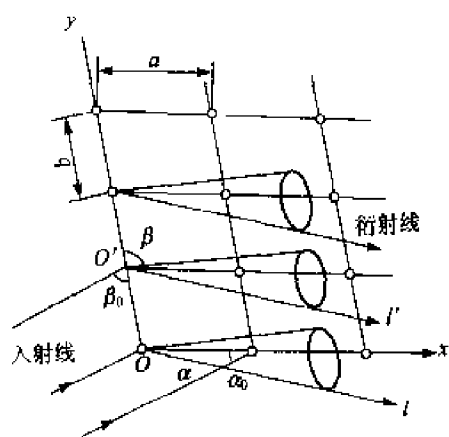


图 1-21 原子网的衍射原理





可见,当X射线照射到原子面时,若要发生衍射,就必须同时满足劳埃第一和第二方程的条件。用几何图形来表达,就是衍射线只能出现在沿 $x$ 方向和 $y$ 方向的两系列圆锥簇的交线或者公共切线上,如图1-22(a)所示。在平行于原子网的底片上,圆锥给出的迹线为双曲线。每对双曲线的交点即为衍射斑点,它相当于圆锥的交线在底片上的记录,如图1-22(b)。

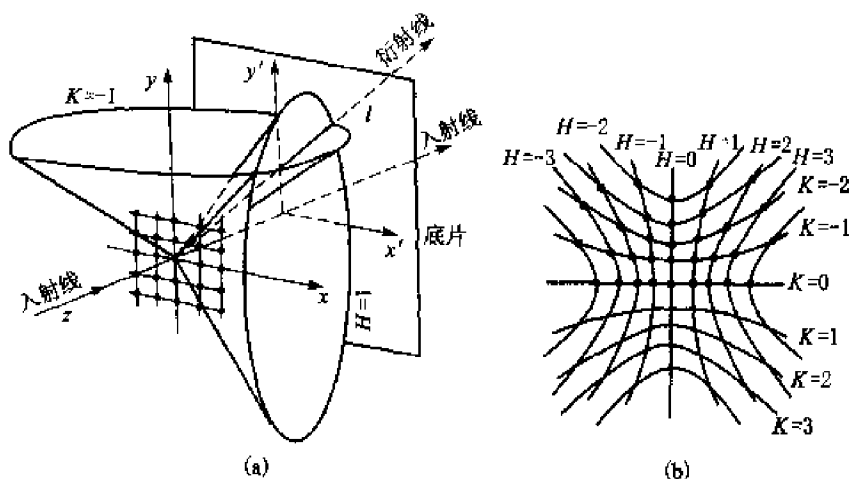


图 1-22 原子网的衍射花样

(a)一对衍射圆锥及交线;(b)原子网的衍射网

### (三)三维衍射

可以将三维的空间点阵,看做是由一系列平行的原子网所组成的。当X射线照射到理想晶体时,各层原子网的衍射线,必然有一部分由于相互干涉而被抵消,所能保留下来的那部分衍射线,相当于在第三方向上,相邻原子的散射线的程差为波长的整数倍的,或者说,能保留下来的那些衍射线,必然同时满足以下三个方程:

$$\left. \begin{aligned} a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= H\lambda \\ b(\cos \beta - \cos \beta_0) &= K\lambda \\ c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) &= L\lambda \end{aligned} \right\} \quad (1-37)$$

式中最后一个方程式称为劳埃第三方程; $c$ 为第三方向( $z$ 方向)上的点阵周期; $\gamma_0$ 为入射线与 $z$ 轴的夹角; $\gamma$ 为衍射线与 $z$ 轴的夹角; $L$ 为整数,称为第三干涉指数。

劳埃方程解决了X射线衍射方向问题。当单色X射线照到晶体上时,其中的原子便向空间各方向发射散射线。这些散射线有可能在某些方向上叠加而成为衍射线。条件是晶体三个重复周期上的相邻原子,其散射线在所考察方向上的程差同时为波长的整数倍。衍射线与三个基本方向的夹角分别为 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 。它们取决于晶体的点阵周期 $a$ 、 $b$ 、 $c$ ,入射X射线与三个基本方向的夹角 $\alpha_0$ 、 $\beta_0$ 、 $\gamma_0$ ,X射线的波长 $\lambda$ 以及干涉指数 $H$ 、 $K$ 、 $L$ 。

三个方程式中,除 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 外,其余各量均为常数,似乎方程组有唯一的解,但其实 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 之



间尚有一个约束方程。对于直角坐标系,这个方程是

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

这样要从四个方程式中解出三个变量,一般是不可能的。这预示着用单色 X 射线照射不动的单晶体,一般来说不可能获得衍射。

## 二、布拉格方程

劳埃方程式从本质上解决了 X 射线在晶体中的衍射方向问题,但三维的衍射圆锥难以表示和想象,三个劳埃方程在使用上亦欠方便。从实用角度来说,理论有简化的必要。

布拉格父子把晶体看成为由平行的原子面所组成,晶体的衍射线亦当是由原子面的衍射线叠加而得。这些衍射线会由于相互干涉而大部分被抵消,只有其中一些可以得到加强。更详细的研究发现,能够保留下来的那些衍射线,相当于某些原子面的反射线。按照这一观点,晶体对 X 射线的衍射,可视为晶体中某些原子面对 X 射线的“反射”。

### (一) 布拉格方程的导出

先考虑同一晶面上原子散射线的叠加条件。如图 1-23 所示,一束平行的单色 X 射线,以  $\theta$  角照到原子面 A 上,如果入射线  $1a$  和  $1$  在  $XX'$  处为同相位,则面上的原子 P 和 K 的散射线中,处于反射线位置的  $1a'$  和  $1'$  在到达  $YY'$  时为同光程。这说明同一晶面上的原子的散射线,在原子面的反射线方向上是可以相互加强的。

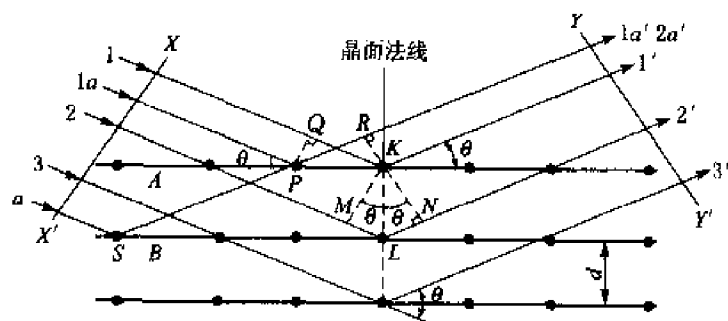


图 1-23 布拉格方程的导出

X 射线不仅可以照到晶体表面,而且可以照到晶体内一系列平行的原子面。如果相邻两个晶面的反射线的相位差为  $2\pi$  的整数倍(或光程差为波长的整数倍),则所有平行晶面的反射线可一致加强,从而在该方向上获得衍射。入射线 1 照射到 AA 晶面后,反射线为  $1'$ ;另一平行的入射线 2 照射到相

邻的晶面 B 后,反射线为  $2'$ 。这两束 X 射线到达  $YY'$  处的光程差为

$$\delta = ML + LN$$

如果晶面间距为  $d$ ,则从图中可以看出:

$$\delta = d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta$$

如果散射(入射)X 射线的波长为  $\lambda$ ,则在这个方向上散射线相互加强的条件为

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1-38)$$

这就是著名的布拉格方程。

这样我们已经证明,当一束单色且平行的 X 射线照射到晶体时,同一晶面上的原子的散



射线,在晶面反射方向上是同相位的,因而可以加强;不同晶面的反射线若要加强,必要的条件是相邻晶面反射线的光程差为波长的整数倍。

式(1-38)中的 $\theta$ 为入射线(或反射线)与晶面的夹角,称为掠射角或布拉格角。入射线与反射线之间的夹角为 $2\theta$ ,称为衍射角, $n$ 为整数,称为反射级数。

## (二)布拉格方程的讨论

### 1. 选择反射

将衍射看成反射,是导出布拉格方程的基础。但衍射是本质,反射仅是为了方便描述。

X射线的晶面反射与可见光的镜面反射亦有所不同。镜面可以任意角度反射可见光,但X射线只有在满足布拉格方程的 $\theta$ 角上才能发生反射。因此,这种反射亦称选择反射。

入射线照射各原子面产生的反射线实质上是各原子面产生的在反射方向上的相干散射线。而接收记录的样品反射线,实质上是各原子面在反射方向上散射线干涉一致加强的结果,即衍射线。因此,在材料的衍射分析工作中,“反射”与“衍射”作为同义词使用。

布拉格方程表达了反射线空间方位( $\theta$ )与反射晶面面间距( $d$ )及入射线方位( $\theta$ )和波长( $\lambda$ )的相互关系。与可见光的反射相同的是,某一晶面的入射线、反射线和晶面法线也必须共面,且入射线和反射线位于晶面法线两侧,入射线与反射线的夹角始终是 $2\theta$ 。布拉格方程在解决衍射方向时是极其简单而明确的。往后我们将会看到,布拉格方程只是获得衍射的必要条件而非充分条件。

掠射角 $\theta$ 是入射线或反射线与晶面的夹角,一般可以表征衍射的方向。

从布拉格方程得出 $\sin \theta = \lambda / 2d$ ,这一表达式可表达两个概念:其一是,当 $\lambda$ 一定时, $d$ 相同的晶面,必然在 $\theta$ 相同的情况下才能同时获得反射。当用单色X射线照射多晶体时,各晶粒中 $d$ 相同的晶面,其反射线将有着确定的方向关系。这里所指 $d$ 相同的晶面,当然也包括等同晶面。另一个概念是,当 $\lambda$ 一定时, $d$ 减小, $\theta$ 就要增大。这说明面间距小的晶面,其掠射角必须较大,否则它们的反射线就无法加强。

### 2. 反射级数和干涉面

布拉格方程中 $n$ 为反射级数。由相邻两个平行晶面反射出的X射线束,其光程差是波长的 $n$ 倍。为了应用方便,经常把布拉格方程中的 $n$ 隐含在 $d$ 中,得到简化的布拉格方程。

参照图1-24,假若X射线照射到晶体的(100)晶面,而且刚好能发生二级反射,则布拉格方程为: $2d_{100} \sin \theta = 2\lambda$ 。设想在每两个(100)晶面中间均插入一个晶面,此时面簇的指数为(200),而面间距已为原先的一半,因此,相邻晶面反射线的光程差便只有一个波长,此种情况相当于(200)晶面发生了一级反射,

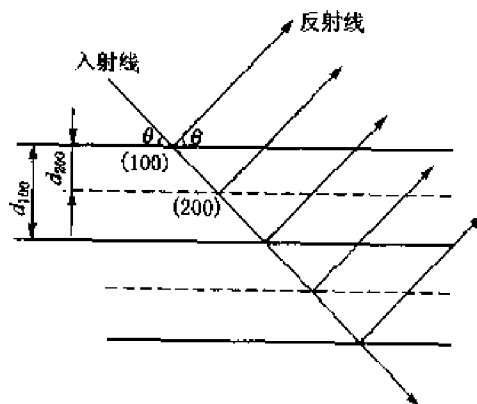


图1-24 反射级数示意图



其相应的布拉格方程为： $2d_{200} \sin \theta = \lambda$ 。此式可以写为： $2(d_{100}/2) \sin \theta = \lambda$ ，相当于将  $2d_{100} \sin \theta = 2\lambda$  右边的 2 移往左边。也就是说，可以将 (100) 晶面的二级反射看成 (200) 晶面的一级反射。一般地说，把  $(hkl)$  的  $n$  级反射，看成为  $n(hkl)$  的一级反射。如果  $(hkl)$  的面间距是  $d$ ，则  $n(hkl)$  的面间距是  $d/n$ 。

为此，将布拉格方程改写一下，将  $n$  移至方程左边，即：

$$2(d_{hkl}/n) \sin \theta = \lambda$$

令  $d_{HKL} = d_{hkl}/n$  则：

$$2d_{HKL} \sin \theta = \lambda \quad (1-39)$$

这样，就把  $n$  隐含在  $d_{HKL}$  之中，布拉格方程变成为永远是一级反射的形式。也就是说， $(hkl)$  的  $n$  级反射，可以看成来自某种虚拟的、与  $(hkl)$  晶面平行、面间距为  $d_{HKL} = d_{hkl}/n$  的  $n(hkl)$  晶面的 1 级反射。

晶面  $(hkl)$  的  $n$  级反射面  $n(hkl)$ ，用符号  $(HKL)$  表示，称为反射（衍射）面或干涉面。其中  $H = nh$ ,  $K = nk$ ,  $L = nl$ 。 $(hkl)$  是晶体中实际存在的晶面， $(HKL)$  只是为了使问题简化而引入的虚拟晶面。干涉面的面指数称为干涉指数，一般有公约数  $n$ 。

### 3. 衍射极限条件

与可见光通过光栅衍射一样，使晶体产生衍射的 X 射线的波长也是有一定的限度的。由于  $\sin \theta$  的绝对值只能等于或小于 1，由布拉格方程可以得出：

$$\sin \theta = \lambda/2d \leq 1$$

即：

$$\lambda \leq 2d \quad (1-40)$$

上式即为晶体产生衍射的极限条件。也就是说，能够被晶体衍射的 X 射线的波长必须小于或等于参加反射的衍射面中最大面间距的二倍，否则晶体不会产生衍射现象。

当入射 X 射线的波长一定时，晶体中能够参与反射的衍射面的数目是有限的。只有衍射面的面间距：

$$d_{HKL} \geq \lambda/2 \quad (1-41)$$

时， $(HKL)$  面才能衍射 X 射线。说明面间距大于或等于 X 射线波长一半的那些干涉面才能参与反射。由此可见，晶体中产生的衍射线也是有限的。很明显，当采用短波 X 射线时，能参与反射的干涉面将会增多。

### 4. 衍射花样与晶体结构的关系

由布拉格方程可以看出：当  $\lambda$  一定， $\theta$  是反射面面间距  $d$  的函数。而在不同晶系中，面间距  $d$  与反射面  $(HKL)$  及点阵常数的关系不同，如：

立方晶系

$$d = \frac{a}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}$$



斜方晶系

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2}}}$$

如果将上述面间距公式代入布拉格方程,得到

$$\text{立方晶系} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2) \quad (1-42)$$

$$\text{斜方晶系} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2} \right) \quad (1-43)$$

对于其他晶系也很容易求得类似的公式。由上述公式可以容易地计算出,当入射线波长一定时,任何一组晶面产生衍射的布拉格角。

从上面公式可以看出,晶体所属晶系不同,对于同指数的点阵面,其衍射线方向  $2\theta$  不同。也就是说,不同晶系或点阵参数不同的晶体,它们的衍射线空间分布的规律不同,即衍射花样不同。由此可得出以下结论:衍射线分布规律完全是由晶胞形状和大小确定。正是根据这一原理,我们可以从衍射线的分布规律来测定未知晶体中晶胞的形状和大小。

### 5. 应用

布拉格方程是 X 射线衍射分析中最重要的基础公式,它形式简单,能够说明衍射的基本关系,所以应用非常广泛。从实验角度可归结为两方面的应用:一方面是用已知波长的 X 射线去照射晶体,通过衍射角的测量求得晶体中各晶面的面间距,这就是结构分析;另一方面是用一种已知面间距的晶体来衍射从试样发射出来的 X 射线,通过衍射角的测量求得 X 射线的波长,这就是 X 射线光谱学。该法除可进行光谱结构的研究外,从 X 射线的波长尚可确定试样的组成元素。

### (三) 劳埃方程与布拉格方程的一致性

劳埃方程与布拉格方程均可确定衍射线的方向。前者根据晶体中的原子对 X 射线的散射以及散射线的干涉来考虑的,后者则将复杂的衍射转化为晶面对 X 射线的反射。在这里衍射和反射是一致的,布拉格方程是劳埃方程的简化形式,它可以从劳埃方程推导出来。

下面从劳埃方程推导布拉格方程。将三个劳埃方程平方:

$$a^2 (\cos^2 \alpha - 2 \cos \alpha \cos \alpha_0 + \cos^2 \alpha_0) = H^2 \lambda^2$$

$$b^2 (\cos^2 \beta - 2 \cos \beta \cos \beta_0 + \cos^2 \beta_0) = K^2 \lambda^2$$

$$c^2 (\cos^2 \gamma - 2 \cos \gamma \cos \gamma_0 + \cos^2 \gamma_0) = L^2 \lambda^2$$

若晶体属一般晶系,推导比较麻烦。为简单起见,设晶体属立方晶系,故  $a=b=c$ 。再将以上三式相加得:

$$a^2 [(\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma) + (\cos^2 \alpha_0 + \cos^2 \beta_0 + \cos^2 \gamma_0) - 2(\cos \alpha \cos \alpha_0 + \cos \beta \cos \beta_0 + \cos \gamma \cos \gamma_0)] = \lambda^2 (H^2 + K^2 + L^2)$$

对于直角坐标,方向余弦分别是  $\cos \alpha_0, \cos \beta_0, \cos \gamma_0$  以及  $\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma$  的两直线,其夹角的余弦恰巧等于上式中的  $\cos \alpha \cos \alpha_0 + \cos \beta \cos \beta_0 + \cos \gamma \cos \gamma_0$  项。对于衍射,这二直线分别



为入射线及衍射线,其夹角为衍射角  $2\theta$ 。又直角坐标系中任一根直线的方向余弦的平方和等于 1,故上式可简化为

$$a^2(1 + 1 - 2\cos 2\theta) = \lambda^2(H^2 + K^2 + L^2)$$

或

$$4a^2 \sin^2 \theta = \lambda^2(H^2 + K^2 + L^2)$$

两边开平方,得

$$2a \sin \theta = \lambda \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$$

上式可写做

$$2d \sin \theta = \lambda$$

这就是布拉格方程。

### 三、衍射矢量方程与厄瓦尔德图解

#### (一) 衍射矢量方程

本节将通过倒易点阵的概念导出衍射矢量方程。

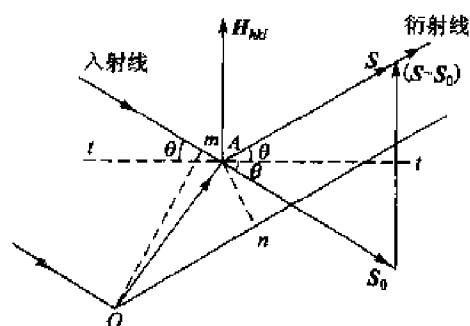


图 1-25 衍射矢量方程的推导

在图 1-25 中,  $O$  为晶体点阵原点上的原子,  $A$  为该晶体中另一任意原子, 其位置可用位置矢量  $\vec{OA}$  来表示:

$$\vec{OA} = pa + qb + rc$$

其中  $a, b$  和  $c$  为点阵的二个基矢, 而  $p, q, r$  为任意整数。假如一束波长为  $\lambda$  的 X 射线, 以单位矢量  $S_0$  的方向照射在晶体上, 我们来考察单位矢量  $S$  的方向产生衍射的条件。一般说来,  $S_0, S$  和  $\vec{OA}$  是不在同一平面上的。

为此必须首先确定由原子  $O$  和  $A$  的散射光线之间的相位差, 如图 1-25 所示, 以  $Om$  和  $An$  分别表示垂直于  $S_0$  和  $S$  的波阵面, 则经过  $O$  和  $A$  的散射光的光程差为

$$\delta = On - Am = \vec{OA} \cdot \vec{S} - \vec{OA} \cdot \vec{S}_0 = \vec{OA} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \quad (1-44)$$

而相位差为

$$\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = 2\pi \left( \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) \cdot \vec{OA} \quad (1-45)$$

根据光学原理, 两个波互相干涉加强的条件为相位差  $\phi$  等于  $2\pi$  的整数倍, 即要求:

$$\left( \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) \cdot \vec{OA} = n \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1-46)$$

如果将矢量  $(\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda$  表示在倒易空间中, 那么当下式

$$\left( \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) = \vec{r}^* = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^* \quad (H, K, L \text{ 为整数}) \quad (1-47)$$

成立时, 式(1-46)必成立。这是因为把式(1-47)代入式(1-46)有

$$\begin{aligned} \left( \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) \cdot \vec{OA} &= (H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^*) \cdot (p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c}) \\ &= pH + qK + rL = n \end{aligned}$$



令  $\mathbf{K} = \mathbf{S} / \lambda$ ,  $\mathbf{K}_0 = \mathbf{S}_0 / \lambda$ 。  $\mathbf{K}$ 、 $\mathbf{K}_0$  表示衍射方向和入射方向的波矢量, 于是式(1-47)变成:

$$\frac{\mathbf{S}}{\lambda} - \frac{\mathbf{S}_0}{\lambda} = \mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{r}^* \quad (1-48)$$

这是一个衍射矢量方程, 亦就是倒易空间衍射条件方程, 它的物理意义是: 当衍射波矢量和入射波矢量相差一个倒格矢时, 衍射才能产生。

劳埃方程, 布拉格方程及衍射矢量方程是从三个不同的角度推导出来的衍射条件方程。实际上, 它们是统一的。这可用从衍射矢量方程能够导出其他两个方程来说明。

以晶体的晶胞基矢  $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$  和  $\mathbf{c}$  分别与式(1-47)的两边作标积, 可以导出劳埃方程的矢量形式, 即

$$\mathbf{a} \cdot \left( \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} \right) = \mathbf{a} \cdot (H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*) = H$$

即

$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = H\lambda$$

类似地有

$$\mathbf{b} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = K\lambda$$

$$\mathbf{c} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = L\lambda$$

上面三式即是劳埃方程的矢量形式。

另一方面, 从图 1-25 可知, 矢量  $(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$  实际上垂直于矢量  $\mathbf{S}_0$  和  $\mathbf{S}$  夹角的角平分线方向, 也就是  $(HKL)$  面的法线方向, 而它的长度为  $\sin \theta$  的两倍, 即

$$|\mathbf{S} - \mathbf{S}_0| = 2\sin \theta$$

于是有

$$\left| \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} \right| = \frac{2\sin \theta}{\lambda} = |\mathbf{r}^*| = \frac{1}{d_{HKL}}$$

即

$$\frac{2\sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{HKL}}$$

或

$$2d_{HKL} \sin \theta = \lambda$$

这就是布拉格方程。

## (二) 厄瓦尔德图解

方程(1-48)所表示的衍射条件, 还可以用图解的方法表示。这种图解方法是德国物理学家厄瓦尔德(P. P. Ewald)首先提出来的。用这种图解方法可以更形象地理解产生衍射的条件, 对于 X 射线衍射图像成因的解释是非常方便和有效的。以下对厄瓦尔德图解法作简要介绍。

衍射矢量方程的几何图解如图 1-26 所示。入射线波矢量  $\mathbf{S}_0 / \lambda$  与反射晶面  $(HKL)$  倒易矢量  $\mathbf{r}^*$  及该晶面反射线波矢量  $\mathbf{S} / \lambda$  构成矢量三角形(称衍射矢量三角形)。该三角形为等腰三角形。 $\mathbf{S}_0 / \lambda$  终点是倒易矢量(点阵)原点( $O^*$ ), 而  $\mathbf{S} / \lambda$  终点是  $\mathbf{r}^*$  的终点, 即  $(HKL)$  晶面对应的倒易点,  $\mathbf{S} / \lambda$  与  $\mathbf{S}_0 / \lambda$  之间的夹角为  $2\theta$ , 称为衍射角,  $2\theta$  表达了入射线与反射线的方向。

当一束 X 射线以一定的方向投射到晶体上时, 可能会有若干个晶面满足衍射条件, 即在若干个方向上产生衍射线。按衍射矢量方程, 晶体中每一个可能产生反射的  $(HKL)$  晶面均有



各自的衍射矢量三角形。这就是说,在一个公共边  $S_0/\lambda$  上构成若干个矢量三角形。其中,公有矢量  $S_0/\lambda$  的起点为各等腰三角形的公共顶角,末端为各三角形中一个角的公共顶点,也是倒易点阵的原点。若以矢量起点( $O$ )为圆心,  $|S_0/\lambda|$  为半径作球面(此球称为反射球或厄瓦尔德球),则各三角形之另一腰即  $S/\lambda$  的终点在此球面上,因  $S/\lambda$  的终点为  $r^*$  之终点,即反射晶面( $hkl$ )之倒易点也落在此球面上。

由上述分析可知,可能产生反射的晶面,其倒易点必落在反射球上。据此,厄瓦尔德作出了表达晶体各晶面产生衍射必要条件的几何图解,如图 1-27 所示。厄瓦尔德图解步骤为:

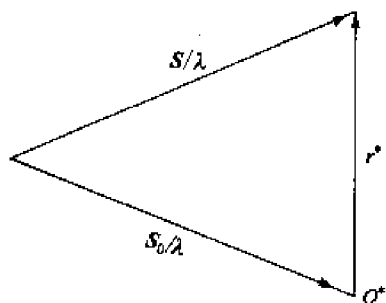


图 1-26 衍射矢量三角形

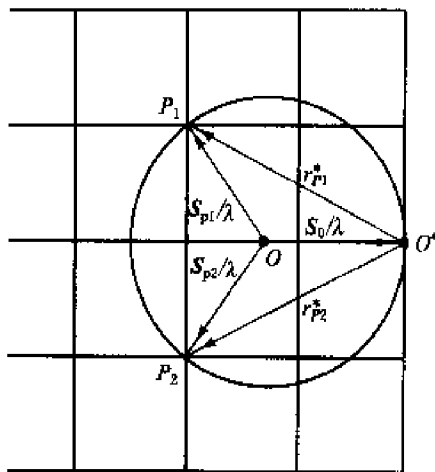


图 1-27 厄瓦尔德图解

- (1) 以 X 射线波长的倒数  $1/\lambda$  为半径作反射球(厄瓦尔德球);
- (2) X 射线沿球的直径方向入射( $S_0/\lambda$ );
- (3) 以 X 射线射出球面的那点作晶体倒易点阵原点( $O^*$ ),将该倒易点阵引入;
- (4) 则与反射球面相交的倒易点所对应的晶面( $P_1$ 、 $P_2$ )均可参与衍射;
- (5) 球心( $O$ )与该倒易点的连线即为衍射方向( $S/\lambda$ )。

#### 四、各种衍射方法

无论何时,必须严格符合布拉格方程,才有可能产生衍射。因此,要想使任一给定的晶体产生衍射时,其相应的入射线波长  $\lambda$  与掠射角  $\theta$ ,必须符合布拉格方程。当用单色的 X 射线去照射不动的单晶体,对于面间距为  $d$  的某种晶面而言, $\lambda$ 、 $d$  已属恒定,而该晶面相对于 X 射线的掠射角  $\theta$  亦不可变。这样三个固定的参量一般是不会满足布拉格关系的,从而不可能获得衍射。为了使衍射能够发生,必须设法使  $\theta$  或  $\lambda$  连续可变,以便有更多满足布拉格方程的机会。根据实验时改变这两个量所采取的方式,可将衍射实验方法分为三种,见表 1-4。





表 1-4 X射线衍射方法

方 法	试 样	$\lambda$	$\theta$
劳埃法	单晶体	变化	不变化
转晶法	单晶体	不变化	部分变化
粉末法	粉末, 多晶体	不变化	变化

### (一) 劳埃法

采用连续的 X 射线照射不动的单晶体。因 X 射线的波长连续可变, 故可从中挑选出其波长满足布拉格关系的 X 射线使产生衍射。劳埃法是德国物理学家劳埃 1912 年首先提出的, 是最早的 X 射线分析方法, 它用垂直于入射线的平板底片记录衍射线而得到劳埃斑点。图 1-28 示意地描绘了这一方法。目前劳埃法多用于单晶取向测定及晶体对称性的研究。

### (二) 转晶法

采用单色 X 射线照射转动的单晶体, 并用一张以旋转轴为轴的圆筒形底片来记录, 其示意图见图 1-29。

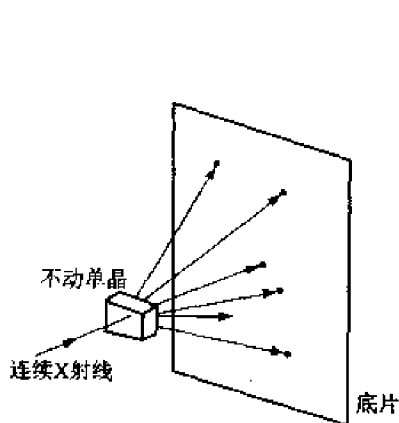


图 1-28 劳埃法

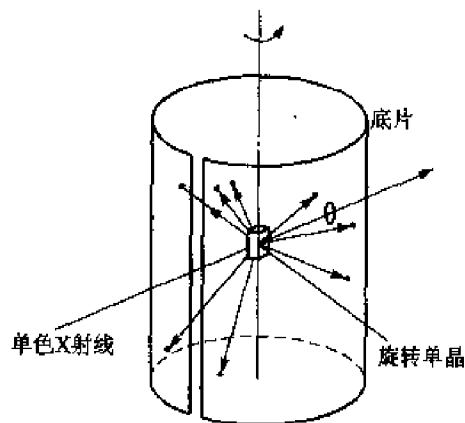


图 1-29 转晶法

转晶法的特点是入射线波长不变, 而靠旋转单晶体以连续改变各晶面与入射 X 射线的  $\theta$  角来满足布拉格方程的要求。即当晶体不断旋转时, 某组晶面会于某瞬间和单色的入射线束的夹角正好满足布拉格方程, 于是该瞬间便产生一根衍射线束。

转晶法通常选择晶体某一已知点阵直线为旋转轴, 入射 X 射线与之相垂直, 衍射花样呈层线分布。转晶法可确定晶体在旋转轴方向上的点阵周期, 通过多个方向上点阵周期的测定, 就可确定晶体的结构。

### (三) 粉末法

采用单色 X 射线照射多晶试样。即利用多晶试样中的各个微晶不同取向来改变  $\theta$ , 以满足布拉格方程的要求。



粉末法是衍射分析中最常用的方法。大多数材料的粉末或多晶体块、板、丝、棒等均可直接用做试样,且其衍射花样又可提供甚多的分析资料。粉末法主要用于测定晶体结构,进行物相定性、定量分析,精确测定晶体的点阵参数以及材料的应力、织构、晶粒大小的测定等。

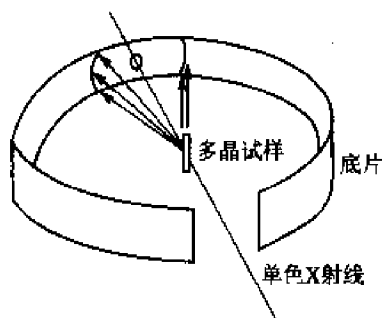


图 1-30 粉末法

粉末法是各种多晶体 X 射线衍射分析的总称,其中以德拜-谢乐法最具典型,它用窄圆筒底片来记录衍射花样,如图 1-30 所示。较重要的还有聚焦法等。亦可用平板底片记录,此法称针孔法。目前最具实用性的是用计数器测定衍射 X 射线,这就是 X 射线衍射仪测量。

### 五、非理想条件下的衍射

前面讲的布拉格方程,在它的推导过程中,曾假设某些理想条件,即一个完善的晶体、入射光严格单色、完全平行。这些条件实际上是绝对不会存在的。因此,我们必须确定各种条件与理想条件不符的偏差,以及对衍射产生的影响。现在考虑晶粒极为细小这样一种情况。

首先,我们详细地考虑在衍射光束以外的方向上产生相消干涉的方式,即如何相消。前面讲到,加强的条件为:相邻点阵面散射光的程差必须恰好为波长的整数倍。如果相邻点阵面散射光程差为半个波长,就产生相消干涉;但如果光程差是四分之一波长时,第一层和第二层点阵面所散射的光线并不能彼此抵消,而是形成一个振幅较同相位时合成的振幅为小的光束,这种情况的相消干涉又是如何进行的呢?在这种情况下,由第二层和第三层所散射的光线,程差同样为四分之一波长,这就意味着第一层和第三层点阵面所散射的光线程差正好是二分之一波长,于是它们完全抵消。与此相似,由第二层和第四层点阵面、第三层与第五层点阵面……以至整个晶体都是完全反相位的。其结果便产生了相消干涉,而没有衍射光束。由此可见,相消干涉正如相长干涉,同样都是原子排列周期性所引起的结果。

现在我们来查看一个极端的例子。如果由头两层点阵面所散射的光线,其程差与波长的整数倍相差极微,则只有位于晶体深处的某一点阵面的散射光线与第一层点阵面的散射光线反相位。倘若晶体很小,致使该点阵面不存在,这样就不能使所有的散射线完全抵消。

假设晶体在垂直于某反射面的方向上,其实际厚度为  $L$ ,令该组晶面中共有  $(N_3 + 1)$  个点阵面,晶面间距为  $d$ ,  $L = N_3 d$ ,如图 1-31 所示。当入射线沿严格的布拉格角入射时,相邻晶面散射线的光程差为一个波长:  $2d \sin \theta = \lambda$ ;而从最下面的晶面反射的光线与最上面的晶面反射的光线的光程差为  $N_3 \lambda$ ,即  $2 \cdot N_3 d \cdot \sin \theta = N_3 \lambda$ 。这些光相互加强,相长干涉,合成一根最强的衍射光线  $I_{\max}$ 。当我们考虑与  $\theta$  微异的入射光线,便可发现它们的反射光线的相消干涉是不完全的。当光线呈一个稍大于  $\theta$  的角度  $\theta_1$  入射时,最下层的反射光线与最上层的反射光



线程差为  $(N_3+1)\lambda$ , 它们是同相位的, 这就意味着在晶体中间正好有一个点阵面散射光线与最上层的散射光线是反相位的, 从而这两条光线相互抵消, 而在整个晶体其他相似点阵面偶上的散射光线也同样地互相抵消, 即总的效应是上半个晶体各层晶面散射线被下半个晶体各层晶面散射线抵消。因此, 在  $2I_{\max}$  角上衍射线强度为 0。同样, 比  $\theta$  稍小角度  $\theta_2$  入射的光线, 最上层与最下层衍射线程差为  $(N_3-1)\lambda$ , 在  $2\theta_2$  角上衍射线强度也为 0。而当入射线角度大于  $\theta_2$ , 又小于  $\theta_1$ , 则衍射线强度将不为 0, 而是介于 0 与  $I_{\max}$  之间。如图 1-43 所示, 纵坐标为强度, 横坐标为衍射角  $2\theta$ , 用峰的半高宽  $\beta$  表示峰的宽度, 可以近似地认为

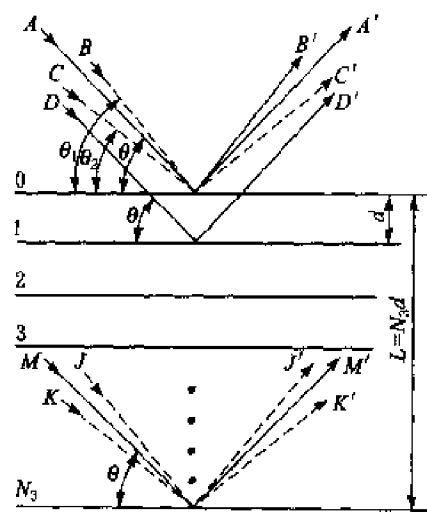


图 1-31 晶块大小对衍射强度的影响

$$\beta = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (1-49)$$

按  $\theta_1$ 、 $\theta_2$  角入射光产生的反射线光程差方程是

$$2L\sin\theta_1 = (N_3 + 1)\lambda$$

$$2L\sin\theta_2 = (N_3 - 1)\lambda$$

两式相减即得

$$L(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) = \lambda$$

即

$$2L\cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (1-50)$$

考虑到  $\theta_1$ 、 $\theta_2$  偏离  $\theta$  值很少, 可以认为

$$\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta, \quad \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \approx \frac{\theta_1 - \theta_2}{2}$$

这样, 式(1-50)可写成

$$2L\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)\cos\theta = \lambda$$

代入式(1-49), 则得

$$\beta = \frac{\lambda}{N_3 d \cos\theta} = \frac{\lambda}{L \cos\theta} \quad (1-51)$$

将这个问题更精确地处理时, 便得到

$$\beta = \frac{0.89\lambda}{N_3 d \cos\theta} = \frac{0.89\lambda}{L \cos\theta} \quad (1-52)$$

这就是所谓的谢乐(P. Scherrer)公式。说明了衍射线宽度与晶块在反射晶面法线方向上尺度成反比。利用这一公式可测定晶块大小。



## 1.5 X 射线衍射强度

劳埃方程或布拉格方程只解决了衍射线方向问题,即计算衍射线的位置,但对衍射线的强度则无能为力,而分析中经常会涉及衍射线强度问题。衍射线的强度有赖于衍射线强度理论来解决。应当指出,在 X 射线分析中,经常会涉及衍射强度问题。例如,在进行物相定量分析、固溶体有序度测定、内应力以及织构测定时,都必须进行衍射强度的准确测定。

本节主要介绍多晶体(粉末)衍射线强度计算方法。对于我们来说,欲对衍射强度的计算方程作严格推导,未免过于冗长和繁琐,因此,在这里对这些方程的推导采取半定量的描述,这样处理虽不严谨,但至少在物理概念上是合理的,目的是掌握数学公式后面的物理实质。

前面提到,衍射线的方向是由晶胞的晶系及晶胞大小决定的。而原子在晶胞中的位置会影响衍射线的强度,而不影响其方向。也就是说,描述衍射线方向的布拉格方程不能反映晶体中原子种类和它们的位置的改变。这个问题涉及到衍射强度理论,为此必须求出晶体结构中原子的种类和位置与衍射线强度之间的定量关系。解决这个问题是很复杂的,涉及的变量也较多,需要一步一步进行处理。由于电子是散射 X 射线的最基本的单元,因此,首先要研究一个电子的散射,然后再讨论一个原子的散射、一个晶胞的散射、一个晶粒的衍射,最后再讨论粉末试样衍射线强度。

为使讲述较为形象具体,首先介绍多晶体的德拜—谢乐衍射花样的形成。

### 一、多晶衍射花样的形成

德拜法采用一束特征 X 射线垂直照射多晶体试样,并用圆筒窄条底片记录。通常, X 射线照射到的微晶体数可超过 10 亿个。在多晶试样中,各微晶体的取向是无规的,某种晶面在空间的方位按等几率分布。当用波长为  $\lambda$  的 X 射线照射时,某微晶体中面间距为  $d$  的晶面(暂称  $d$  晶面)若要发生衍射,必要条件是它在空间相对于入射线成角  $\theta$  放置,即满足布拉格方程。上述 10 亿以上的无规则排列的微晶体,必然有很多不满足这一条件,对应的  $d$  晶面便不能参与衍射;但也必然有相当一部分晶体满足这一条件,其  $d$  晶面便能参与衍射。

各微晶体中满足布拉格方程的  $d$  晶面,在空间排列成一个圆锥面。该圆锥面以入射线为轴,以  $2\theta$  为顶角。反射线亦呈锥面分布,顶角为  $4\theta$ (图 1-32)。

各微晶中面间距为  $d_1$  的晶面,将产生顶角为  $4\theta_1$

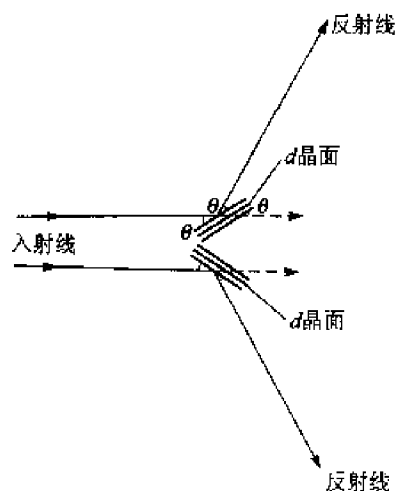


图 1-32  $d$  晶面及其  
反射线的平面分布



的另一反射锥面。因晶体中存在一系列  $d$  值不同的晶面,故对应也出现一系列  $\theta$  值不同的反射圆锥面。当  $4\theta=180^\circ$  时,圆锥面将演变成一个与人射线相垂直的平面,当  $4\theta>180^\circ$  时,将形成一个与人射线方向相反的反反射圆锥(图 1-33)。

用厄瓦尔德图解来说明德拜花样也许更加简单易懂。在粉末试样中,各晶粒的  $(HKL)$  面间距均相等,故其倒易矢量( $r^*=1/d$ )具有同一长度。由于各微晶体具有混乱但均匀的取向,故对应的倒易结点均匀分布在半径为  $1/\lambda$  的球面上,这个球称为倒易球,其球心在倒易点阵原点  $O$  上(图 1-34)。倒易矢量长度互异的倒易点(对应着面间距不同的晶面),分布在不同的倒易球上,例如图中的  $(111)$ ,  $(200)$ ,  $(220)$  等同心倒易球。令人射线的方向与倒易点阵某基矢相一致,从  $O$  点截取  $1/\lambda$  长度得反射球心  $O'$ ,以  $O'$  为球心作反射球。按厄瓦尔德作图法,凡与反射球相交的倒易点所对应的晶面均可能参与反射。每个倒易球面与反射球面相交成一个圆周。从反射球心  $O'$  作各圆周的引线即为衍射线束,它组成若干个以  $O'$  为顶点并以入射线为轴线的圆锥面。

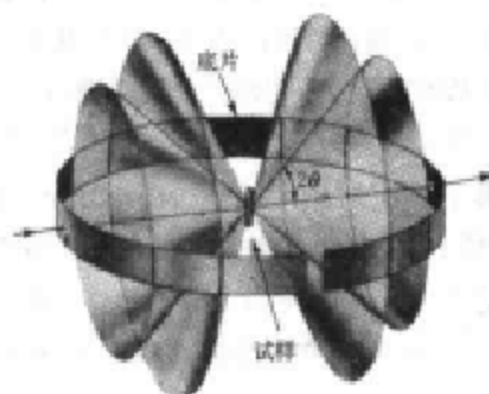


图 1-33 多晶衍射花样的形成

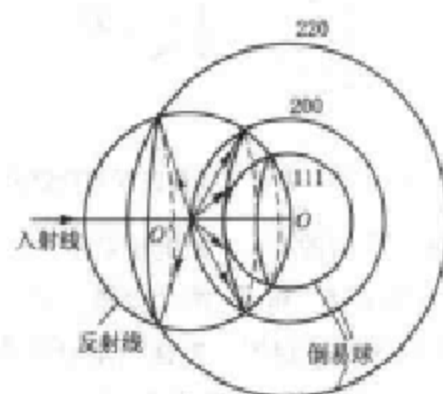


图 1-34 粉末法的厄瓦尔德图解

可见,当单色 X 射线照射多晶试样时,衍射线将分布在一组以入射线为轴的圆锥面上。在垂直于入射线的平底片上,所记录到的衍射花样将为一组同心圆。此种底片仅可记录部分衍射圆锥,故通常采用以试样为轴的圆筒窄条底片来记录。图 1-35 为德拜相示意图。

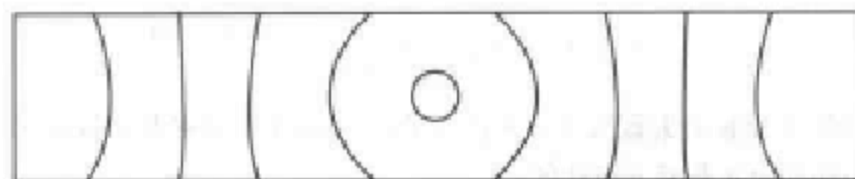


图 1-35 德拜相示意图



## 二、一个电子对 X 射线的散射

一束 X 射线沿  $OX$  方向传播,在  $O$  点处碰到一个自由电子。这个电子在 X 射线电场的作用下产生强迫振动,振动频率与原 X 射线的振动频率相同。从经典电动力学的观点来讲,即电子获得一定的加速度,它将向空间各方向辐射与原入射 X 射线频率相同并具有确定相位关系的电磁波。汤姆逊曾根据经典电动力学导出:一个电荷为  $e$ 、质量为  $m$  的自由电子,在强度为  $I_0$  且偏振化了的 X 射线作用下,在距其为  $R$  远处的  $P$  点,散射波的强度是

$$I_s = I_0 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m R c^2} \right)^2 \sin^2 \phi \quad (1-53)$$

式中,  $c$  为光速;  $\phi$  为散射方向与入射 X 射线电场矢量振动方向间的夹角;  $\epsilon_0$  为真空介电常数。

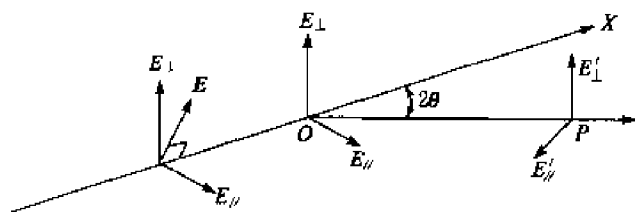


图 1-36 电子对非偏振 X 射线散射作用

通常情况下,入射到晶体的 X 射线并非偏振光,在垂直传播方向的平面上,电场矢量  $E$  可指向任意方向。但不论其方向如何,我们总可以把到达散射电子  $O$  的电场矢量  $E$  分解为两个分量(如图 1-36),一个是  $E_{//}$ ,它位于入射线方向  $\vec{OX}$  与散射线方向  $\vec{OP}$  所决定的平面内;另一个为垂

直于  $OXP$  平面的  $E_{\perp}$ 。距电子散射中心  $O$  距离为  $R$  的  $P$  点处,电子散射波的电场矢量也可相应地分解为  $E'_{//}$  和  $E'_{\perp}$  两个分量。两个方向的振动是互相独立的,所以可分别计算它们的强度,而将强度直接相加。根据矢量分解有  $E_{//}^2 + E_{\perp}^2 = E^2$ ,由于  $E$  在各方向几率相等,必定是  $E_{//}^2 = E_{\perp}^2 = (1/2)E^2$ ,或者说  $I_{0//} = I_{0\perp} = (1/2)I_0$ 。

由图 1-36 可见,如果入射线  $OX$  与散射线  $OP$  间的夹角为  $2\theta$ ,  $E_{//}$  与  $OP$  的夹角必定为:  $\phi = 90^\circ - 2\theta$ ,因  $E_{\perp}$  与  $OP$  垂直,夹角  $\phi = 90^\circ$ ,将这些关系代入式(1-53),则得

$$\begin{aligned} I_{//} &= I_{0//} \left( \frac{e^2}{4\pi m R c^2} \right)^2 \cos^2 2\theta \\ I_{\perp} &= I_{0\perp} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m R c^2} \right)^2 \\ I_s &= I_{\perp} + I_{//} = I_0 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m R c^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \end{aligned} \quad (1-54)$$

式中,  $(1 + \cos^2 2\theta)/2$  项称为偏振因子或极化因子,它表明电子散射非偏振化 X 射线的经典散射波的强度在空间的分布是有方向性的。

若将式(1-54)中有关物理常数按 SI 单位代入,则  $I_s = 3.97 \times 10^{-30} m^2 I_0 (1 + \cos^2 2\theta) / R^2$ ,可见,一个电子的散射本领很小,即使我们实验中探测到的是大量电子散射干涉的结果,相对入射线强度而言,散射线强度也是很弱的。



### 三、原子对 X 射线的散射——原子散射因子

原子是由原子核和核外电子组成的。由于核的质量比电子大得多,例如一个质子的质量是一个电子质量的 1 840 倍,相应地散射线强度也只有一个电子散射线强度的  $1/(1\,840)^2$ 。因此,在计算原子的散射时可以忽略原子核对 X 射线的散射,只考虑电子散射对 X 射线的贡献。

如果原子中的  $Z$  个电子都集中在一点上,则各个电子散射波之间将不存在相位差。若以  $A_e$  表示一个电子散射波的振幅,那么一个原子相干散射波的合成振幅  $A_s = ZA_e$ ,而一个原子散射 X 射线的强度  $I_s$  应是一个电子散射强度  $I_e$  的  $Z^2$  倍,即  $I_s = A_s^2 = (ZA_e)^2 = Z^2 I_e$ 。然而实际上原子中的电子是按电子云状态分布在核外空间的,不同位置电子散射波间存在相位差。由于一般用于衍射分析的 X 射线的波长与原子尺度为同一数量级,这个相位差便不可忽略,它使合成的电子散射波的振幅减小。我们来考虑图 1-37,为简明起见,图中将各个电子表示成围绕原子核而排列的许多点,电子 A 与电子 B 在前进方向所散射的波,由于光程差为零,同相位,于是 A 和 B 所散射的波可以完全加强。但在图中另一个散射方向上,其光程差  $\delta = BC - AD$  不为零,这样就有了相位差,于是 A 和 B 散射波之间只能产生部分加强,结果使该方向的散射波的净余振幅小于前进方向散射波的振幅。

在某方向上原子的散射波振幅与一个电子散射波振幅的比值,用原子散射因子  $f$  表示:

$$f = \frac{\text{一个电子相干散射波的合成振幅}}{\text{一个电子相干散射波的振幅}} = \frac{A_s}{A_e} = f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$$

$f$  是  $\sin \theta / \lambda$  的函数,随着  $\theta$  角增大,在这个方向上的电子散射波间相位差加大,  $f$  减小;当  $\theta$  固定时,波长愈短,相位差愈大,  $f$  愈小。  $f$  将随  $\sin \theta / \lambda$  增大而减小。图 1-38 为  $f \sim \sin \theta / \lambda$  曲线,可以看出,只在  $\sin \theta / \lambda = 0$  处,  $f = Z$ ,其他散射方向上,总是  $f < Z$ 。各元素的原子散射因子可用理论计算得出,其数值列于附录 4 中。

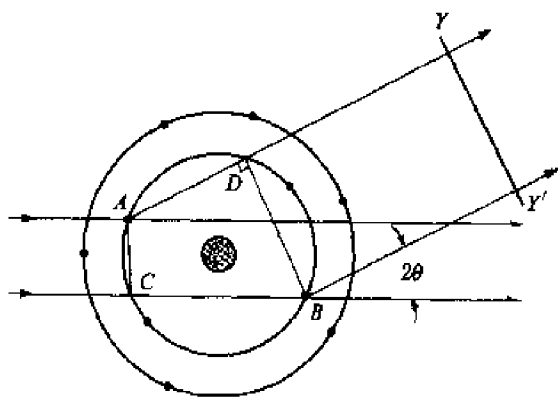


图 1-37 一个原子对 X 射线的散射

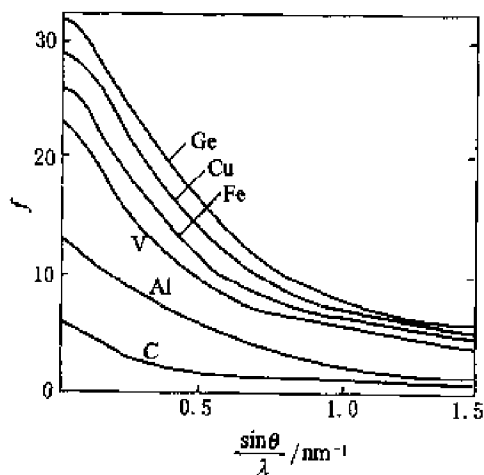


图 1-38 原子散射因子曲线



上述讨论是假定电子处于无束缚、无阻尼的自由电子状态。实际原子中,电子受核的束缚,受核束缚愈紧的电子其散射能力和自由电子差别愈大,散射波的相位差也不同。但在一般条件下,这个作用可以忽略。

需要注意,当入射线波长接近原子的某一吸收限(如 $\lambda_K$ 吸收限)时, $f$ 值将明显下降,此现象称为原子的反常散射,此时,需对 $f$ 值进行校正:即 $f' = f - \Delta f$ , $\Delta f$ 称原子散射因子校正,可通过查表(见附录5)得到, $f'$ 为校正后的原子散射因子。

#### 四、一个晶胞对X射线的散射——结构因子

为了求得衍射光束强度的表达式,我们不应局限于考虑一个孤立原子所产生的相干散射,而应考虑所有构成晶体原子所产生的相干散。原子在晶体空间中呈周期性排列,意味着它们的衍射线被严格地限制在某些确定的方向上。这些衍射线的方向是由于布拉格定律所决定的。这个定律就某种意义上说是一个否定式的定律,即如果不满足布拉格定律便不能产生衍射光束,但是原子在单位晶胞内部的特殊排列,也可能使某些原子面在满足布拉格定律的条件下仍然不能产生衍射。

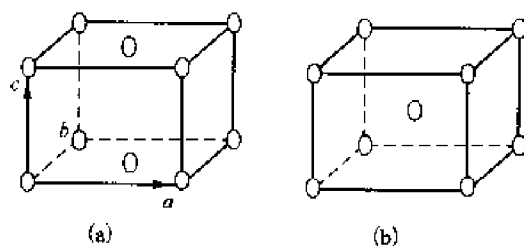


图 1-39 斜方单位晶胞

(a)底心单胞;(b)体心单胞

也就是说,衍射线的强度受原子在单胞中的位置的影响,在讨论图 1-39 中的两种结构以后便可了解。这是两个点阵常数相同的斜方点阵,每个单胞含有两个同类原子,左边的为底心单胞,右边的是体心单胞。

在图 1-40 上用纵剖面来表示(001)晶面的衍射。假定图 1-40(a)中所示的底心点阵,对于所应用的 $\lambda$ 与 $\theta$ 的特殊值均能满足布拉格方程。

这就意味着光线 1' 与光线 2' 之间的光程差 ABC 为一个波长,因此光线 1' 和 2' 是同相位的,于是在所示的方向上即产生衍射。与此相似,在图 1-40(b)的体心点阵中,光线 1' 和 2' 也应该

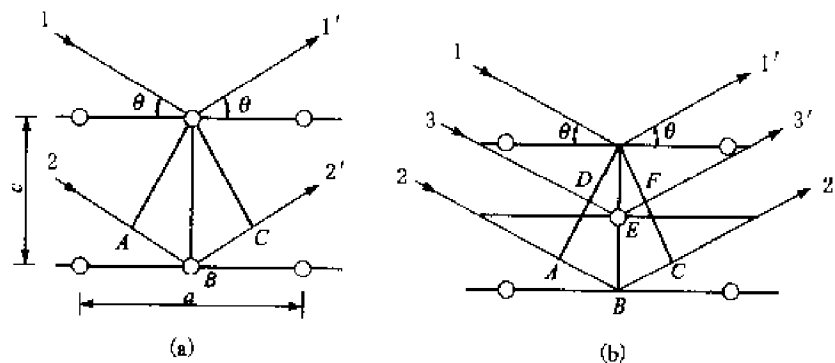


图 1-40 (001)晶面衍射

(a)底心斜方点阵;(b)体心斜方点阵





是同相位的,因为  $ABC$  同样是一个波长。但是在体心点阵的两个  $(001)$  面的正中间还有另一个原子面,因此光线  $1'$  和  $3'$  的程差  $DEF$  便恰好为  $ABC$  的一半,即半个波长。所以光线  $1'$  和  $3'$  将完全反相位,从而互相抵消。与此相似, $2'$  和下一个中心层原子反射线是反相位的,相互抵消。以此类推,一直遍及到整个晶体。这样体心点阵中不会有  $(001)$  衍射线出现。

这个例子表明,晶体的内部结构对衍射线强度的影响极大,只要把单胞内的原子位置作简单的变动,就可使某个方向的衍射完全消失。一般地说,原子位置的任何变动都可改变衍射线的强度,但不一定把它改变到零,反过来说,原子在单胞中的位置,只有根据衍射线强度的测定才能确定。为此,我们必须求出原子位置与强度之间的确定关系。

假定现已满足了布拉格定律,我们要求的是一个晶体所衍射的光束强度与原子位置之间的关系。由于可以把晶体看为单位晶胞的一种重复,因此,在考虑这个问题时,只需考虑一个晶胞中原子排列以何种方式来影响衍射线强度就够了。

定性地说,这种效应和前节中所讨论一个原子的散射是相似的。在那里我们发现,由各个电子所散射的波,除了向前方向以外,在其他方向上的散射波皆会产生相位差。与此相似,由单个晶胞中各原子散射的波,除去在向前方向外,也没有必要同相位。因此,我们现在所要确定的就是相位差与原子位置之间的依赖关系。

简单点阵,只由一类原子组成,每个晶胞有一个原子,这时一个晶胞的散射强度就相当于一个原子的散射强度。复杂点阵是由几个原子构成,它的衍射便由各原子相同方向的散射线相互干涉而决定。设复杂点阵晶胞中有  $n$  个原子,如图 1-41 所示,某一原子位于晶胞顶点  $O$ ,取其为坐标原点,晶胞中任一原子  $j$ ,它的坐标矢量为

$$\vec{OA} = \vec{r}_j = X_j \vec{a} + Y_j \vec{b} + Z_j \vec{c}$$

式中,  $\vec{a}$ 、 $\vec{b}$ 、 $\vec{c}$  为晶体的基矢。

$A$  原子与  $B$  原子间散射波的光程差是

$$\delta_j = \vec{r}_j \cdot \vec{S} - \vec{r}_j \cdot \vec{S}_0 = \vec{r} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0)$$

其相位差为

$$\phi_j = \frac{2\pi}{\lambda} \delta_j = 2\pi \vec{r}_j \cdot \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \quad (1-55)$$

前一节已指出,在满足布拉格条件的衍射方向上,衍射矢量  $(\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda$  等于倒易矢量  $\vec{r}^*$ ,根据倒易点阵定义,有

$$\begin{aligned} \phi_j &= 2\pi(X_j \vec{a} + Y_j \vec{b} + Z_j \vec{c}) \cdot (H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^*) \\ &= 2\pi(HX_j + KY_j + LZ_j) \end{aligned} \quad (1-56)$$

若晶胞内各原子在所讨论方向上的散射振幅分别为  $f_1 A_e$ 、 $f_2 A_e$ 、 $\dots$ 、 $f_j A_e$ 、 $\dots$ 、 $f_n A_e$ ,各原子的

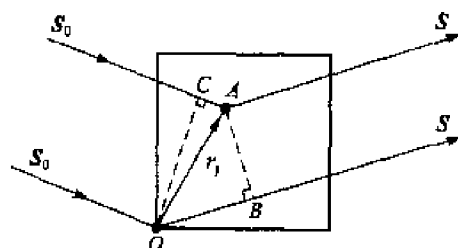


图 1-41 复杂点阵晶胞中原子间的相干散



散射波与入射波的相位差分别为  $\phi_1, \phi_2 \cdots \phi_j \cdots \phi_n$ , 则这些原子散射振幅的合成就是一个晶胞的散射振幅  $A_b$ :

$$A_b = A_e \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j}$$

我们引入一个以单电子散射能力为单位、反映一个晶胞散射能力的参量——结构因子  $F_{HKL}$ :

$$\begin{aligned} F_{HKL} &= \frac{\text{一个晶胞所有原子的相干散射波的合成振幅}}{\text{一个电子相干散射波的振幅}} \\ &= \frac{A_b}{A_e} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j} \end{aligned} \quad (1-57)$$

将式(1-56)代入式(1-57), 则

$$\begin{aligned} F_{HKL} &= \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(HX_j + KY_j + LZ_j)} \\ &= \sum_{j=1}^n f_j [\cos 2\pi(HX_j + KY_j + LZ_j) + i \sin 2\pi(HX_j + KY_j + LZ_j)] \end{aligned} \quad (1-58)$$

衍射强度正比于  $|F_{HKL}|^2$ , 结构因子  $F_{HKL}$  表征了晶胞内原子种类、原子数量、原子位置对  $(HKL)$  晶面衍射方向上的衍射强度的影响。

下面来计算几种典型单胞的结构因子, 确定它们的系统消光规律(见附录 6)。

### 1. 简单单胞

简单单胞只含一个原子, 其坐标为  $000$ , 若原子散射因子为  $f$ , 则

$$F_{HKL} = f e^{2\pi i(0)} = f$$

$F_{HKL}^2 = f^2$ , 即  $F_{HKL}^2$  与  $(HKL)$  指数无关。

### 2. 体心单胞

每个单胞含两个原子, 其坐标为  $000, 1/2 \ 1/2 \ 1/2$ , 将它们代入结构因子公式, 则

$$F_{HKL} = f e^{2\pi i(0)} + f e^{2\pi i(\frac{H}{2} + \frac{K}{2} + \frac{L}{2})} = f[1 + e^{\pi i(H+K+L)}]$$

(1) 当  $H+K+L$  为偶数时, 则  $F_{HKL} = 2f$ ,  $|F_{HKL}|^2 = 4f^2$ 。

(2) 当  $H+K+L$  为奇数时, 则  $F_{HKL} = 0$ ,  $|F_{HKL}|^2 = 0$ 。

即体心点阵只出现  $H+K+L$  为偶数的晶面的衍射。

### 3. 面心单胞

每个晶胞含有四个同类原子, 其坐标是  $000, 1/2 \ 1/2 \ 0, 1/2 \ 0 \ 1/2, 0 \ 1/2 \ 1/2$ , 将它们代入结构因子, 则

$$\begin{aligned} F_{HKL} &= f e^{2\pi i(0)} + f e^{2\pi i(\frac{H}{2} + \frac{K}{2})} + f e^{2\pi i(\frac{H}{2} + \frac{L}{2})} + f e^{2\pi i(\frac{K}{2} + \frac{L}{2})} \\ &= f[1 + e^{\pi i(H+K)} + e^{\pi i(H+L)} + e^{\pi i(K+L)}] \end{aligned}$$

(1) 当  $H, K, L$  同为奇数或同为偶数时,  $F_{HKL} = 4f$ ,  $|F_{HKL}|^2 = 16f^2$ ;



(2) 当  $H, K, L$  奇偶混杂时,  $F_{HKL} = 0, |F_{HKL}|^2 = 0$ 。

即面心点阵只出现  $(111), (200), (220), (311), (222), (400)$ ……这些同奇或同偶晶面的衍射线。

#### 4. NaCl 结构

一个晶胞中含有 4 个 Cl 原子和 4 个 Na 原子, Na 原子坐标为  $000, 1/2\ 1/2\ 0, 1/2\ 0\ 1/2, 0\ 1/2\ 1/2$ , Cl 原子的坐标为  $1/2\ 1/2\ 1/2, 0\ 0\ 1/2, 0\ 1/2\ 0, 1/2\ 0\ 0$ , 代入结构因子公式, 则

$$\begin{aligned} F_{HKL} &= f_{Na} e^{2\pi i(0)} + f_{Na} e^{2\pi i(\frac{H}{2} + \frac{K}{2})} + f_{Na} e^{2\pi i(\frac{H}{2} + \frac{L}{2})} + f_{Na} e^{2\pi i(\frac{K}{2} + \frac{L}{2})} + \\ &\quad f_{Cl} e^{2\pi i(\frac{H}{2} + \frac{K}{2} + \frac{L}{2})} + f_{Cl} e^{2\pi i(\frac{L}{2})} + f_{Cl} e^{2\pi i(\frac{K}{2})} + f_{Cl} e^{2\pi i(\frac{H}{2})} \\ &= f_{Na} [1 + e^{\pi i(H+K)} + e^{\pi i(H+L)} + e^{\pi i(K+L)}] + f_{Cl} [e^{\pi i(H+K+L)} + e^{\pi i(L)} + e^{\pi i(K)} + e^{\pi i(H)}] \\ &= [1 + e^{\pi i(H+K)} + e^{\pi i(H+L)} + e^{\pi i(K+L)}] [f_{Na} + f_{Cl} e^{\pi i(H+K+L)}] \end{aligned}$$

(1) 当  $H, K, L$  奇偶混杂时,  $F = 0, |F_{HKL}|^2 = 0$ ;

(2) 当  $H, K, L$  奇偶不混杂时,  $F_{HKL} = 4[f_{Na} + f_{Cl} e^{\pi i(H+K+L)}]$

在此情况下:

a. 当  $(H+K+L)$  为偶时,  $F_{HKL} = 4(f_{Na} + f_{Cl}), |F_{HKL}|^2 = 16(f_{Na} + f_{Cl})^2$

b. 当  $(H+K+L)$  为奇时,  $F_{HKL} = 4(f_{Na} - f_{Cl}), |F_{HKL}|^2 = 16(f_{Na} - f_{Cl})^2$

在 NaCl 情况下, 每个单胞的原子已超过四个, 但该点阵依然属于面心点阵, 所引进的外加原子, 并不能使原子晶胞中所出现的任何衍射消失, 而只能使其强度有某些改变。

#### 5. 有序—无序转变

一些合金在一定的热处理条件下, 可以发生无序—有序转变。AuCu<sub>3</sub> 是一典型例子, 在 395℃ 以上是无序固溶体, 每个原子位置上发现 Au 和 Cu 的几率分别是 0.25 和 0.75, 这个平均原子的原子散射因子  $f_{平均} = 0.25f_{Au} + 0.75f_{Cu}$ 。在 395℃ 以下, 快冷将保留无序态; 若经较长时间保温后慢冷, 便是有序态。此时 Au 原子占据晶胞顶角位置, Cu 原子则占据面心位置 (图 1-42)。显然无序态时, 遵循面心点阵消光规律, 而完全有序时, 将 Au 原子坐标  $000$ , Cu 原子坐标  $1/2\ 1/2\ 0, 1/2\ 0\ 1/2, 0\ 1/2\ 1/2$  代入结构因子公式, 其结果是:

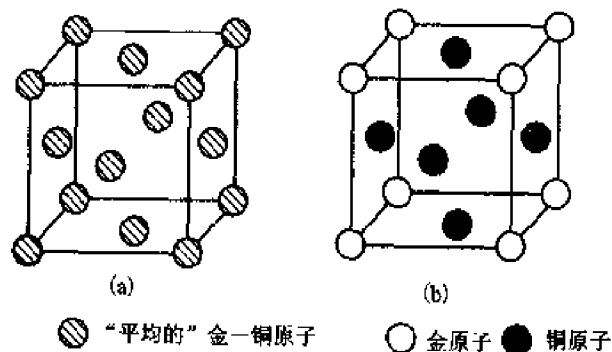


图 1-42 AuCu<sub>3</sub> 无序固溶体 (a) 和有序固溶体 (b)



(1) 当  $H, K, L$  全奇或全偶时,  $|F_{HKL}|^2 = (f_{Au} + 3f_{Cu})^2$ ;

(2) 当  $H, K, L$  奇偶混杂时,  $|F_{HKL}|^2 = (f_{Au} - 3f_{Cu})^2$ 。

有序化使无序固溶体因消光而失却的衍射线条复又出现。这些复又出现的衍射线条称为超点阵线。根据超点阵线条的出现及其强度可判断有序化的出现与否并测定有序度。

### 五、小晶体对 X 射线的衍射及积分强度

在研究衍射方向时,曾假定晶体是理想完整的,但实际晶体并不完整。多晶体是由许许多多

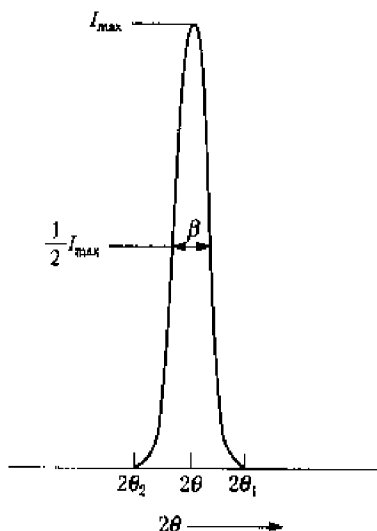


图 1-43 实际晶体的衍射强度曲线

取向无规则的晶粒构成。每个晶粒也不是理想的单晶体,而是具有亚晶结构。具有亚晶结构的实际晶体的衍射强度,除布拉格角位置出现峰值外,在偏离布拉格角一个范围内也有一定的衍射强度,呈图 1-43 所示的分布。其原因与亚晶块尺度并非足够大、入射线并非严格单色、也不严格平行相关。在这种实际晶体及实验条件下,加上实验时可能施于晶体上的转动,当晶体通过某个  $(HKL)$  晶面的布拉格衍射位置时,取向合适的晶粒内,微有取向差的各个亚晶块就会在某个  $\theta \pm \Delta\theta$  范围内有机会参加衍射,并且随晶体的转动,各个亚晶块的衍射面将在这个小角度范围内由弱到强,又由强到弱地连续贡献衍射强度。因此我们在布拉格角附近记录到的将是取向合适的晶粒内,各个亚晶块的  $(HKL)$  晶面产生衍射的总能量,即它们的积分强度。衍射峰下的面积描绘的正是这一积分强度。积分强度较上限强度有意义,前者是试样的特征,而后者只需调整仪器便可改变。

亚晶块的积分强度近似为

$$I_c = I_{\max} \cdot \beta \quad (1-59)$$

式中,  $I_{\max}$  为上限强度;  $\beta$  为衍射峰半高宽。

如果亚晶块体积为  $V_c$ , 含有  $N_1 \times N_2 \times N_3 = N_c$  晶胞, 三个晶胞常数分别为  $a, b, c$ ,  $V_c = N_1 a N_2 b N_3 c$ , 晶胞体积  $V_{\text{晶}}$ , 晶胞数  $N_c = V_c / V_{\text{晶}}$ , 前面已证明

$$\beta = \frac{\lambda}{N_3 c \cos \theta} \quad (1-60)$$

现在再来研究上限强度  $I_{\max}$  与什么有关。前已述及,有限尺寸的晶块在不严格平行单色的入射光束照射下,反射晶面通过布拉格位置时,将在  $\theta \pm \Delta\theta$  范围内连续有衍射强度。不难想象,衍射峰的  $I_{\max}$  值将与  $\Delta\theta$  值大小成正比,而  $\Delta\theta$  的允许值还要取决于晶块在反射晶面上两维方向上的尺度。

图 1-44(a) 实线所画的晶体的某晶面刚好与入射线、衍射线呈正确的布拉格反射时的几



何位置,当晶体转过一个小的  $\Delta\theta$  角以后,若仍能在原来的衍射方向上产生衍射,此时,用虚线所画的反射晶面与入射线的夹角应是  $\theta + \Delta\theta$ ,而与衍射线的夹角是  $\theta - \Delta\theta$ 。这种几何方向的衍射在反射晶面上相邻原子间的情况已示于图 1-44(b)。设研究的是基矢  $a$  方向,原子间距是  $a$ ,晶块在这个方向上的长度是  $N_1 a$ ,相邻的  $A, B$  两原子的散射线  $1', 2'$  间的光程差为

$$\delta = AD - CB = a \cos \theta_2 - a \cos \theta_1 = a [\cos(\theta - \Delta\theta) - \cos(\theta + \Delta\theta)]$$

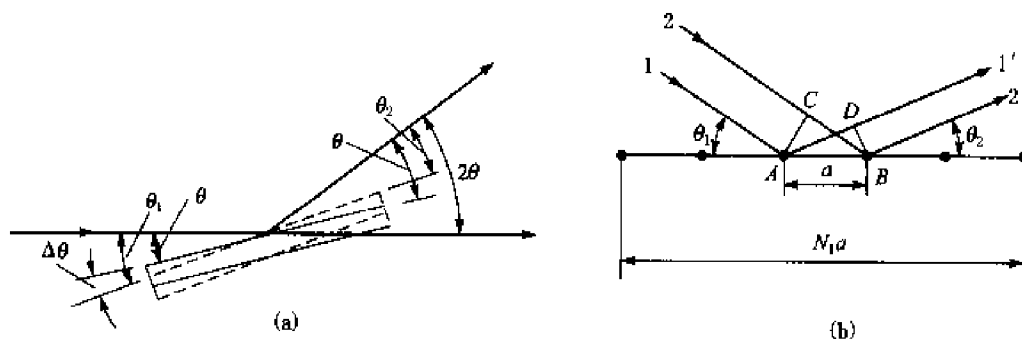


图 1-44 晶块的  $HKL$  晶面通过布拉格位置前后在某个固定方向上的散射

由于  $\Delta\theta$  很小,可视  $\sin \Delta\theta = \Delta\theta$ ,这样在展开余弦项后,整理可得

$$\delta = 2a\Delta\theta \sin \theta$$

那么沿基矢  $a$  方向整个原子列的程差叠加应该是  $N_1\delta$ ,参考射乐公式推导过程的思路,当晶面两端原子散射线间光程差恰为一个(实际为  $N_1 + 1$  个)波长时,强度应等于零。此时所对应的  $\Delta\theta$  角是允许的最大值,可由下式求出

$$2N_1 a \Delta\theta \sin \theta = \lambda$$

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{2N_1 a \sin \theta}$$

$\Delta\theta$  还要受反射晶面另一维尺度  $N_2 b$  的制约,因此,可推导出整个反射晶面尺寸对衍射峰空间强度最大值  $I_{\max}$  的影响与  $\frac{\lambda^2}{N_1 a \cdot N_2 b \cdot \sin \theta}$  成正比。即

$$I_{\max} \propto \frac{\lambda^2}{N_1 a N_2 b \sin \theta} \quad (1-61)$$

则

$$I_c \propto \frac{\lambda^2}{N_1 a N_2 b \sin \theta} \cdot \frac{\lambda}{N_3 c \cos \theta} \quad (1-62)$$

因为亚晶块的体积  $V_c = N_1 a N_2 b N_3 c$ ,因此,亚晶块衍射线积分强度可表示为

$$I_c = I_e \left( \frac{V_s}{V_m} \right)^2 F^2 \frac{\lambda^3 R^2}{V_c \sin 2\theta} = I_e \frac{V_c}{V_m^2} F^2 \frac{\lambda^3 R^2}{V_c \sin 2\theta} \quad (1-63)$$

式中,  $V_m$  为晶胞体积。

如果忽略晶体对射线的吸收,即上层亚晶块并不影响入射到下层亚晶块上的入射束的强



度,同时认为由于取向差,各亚晶块间的衍射线没有固定的相位关系,各自独立地贡献强度。晶粒的体积为晶粒内各亚晶块体积之和:  $\Delta V = \sum V_i$ , 这时晶粒的积分强度  $I$  为

$$I = \sum I_i = I_0 \frac{1}{V_m} F^2 \frac{\lambda^3 R^2}{\sin 2\theta} \sum V_i = I_0 \frac{\Delta V}{V_m} F^2 \frac{\lambda^3 R^2}{\sin 2\theta} \quad (1-64)$$

在这种情况下,晶粒的积分强度将与晶粒体积成正比。

## 六、影响多晶(粉末)积分强度的其他因素

### (一)参加衍射的晶粒数目对积分强度的影响

在粉末法中,当我们考虑出现于某种布拉格角的衍射积分强度时,发现由于位于该角,或接近该角的晶粒数目不同。这个数目即使在各个晶粒取向完全无规则时,也非恒定。

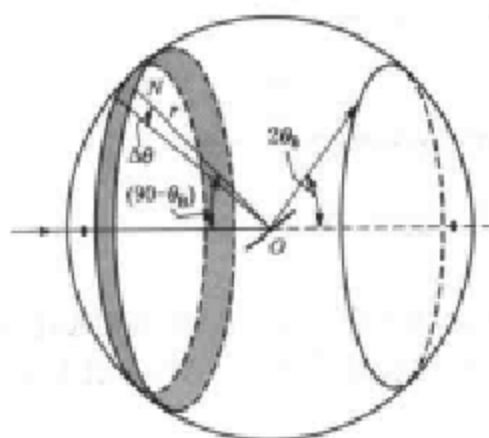


图 1-45 面法线在某个衍射圆锥中的分布

在图 1-45 中以位于  $O$  点的粉末试样为中心,作一半径为  $r$  的参考球。对于所示的  $(HKL)$  衍射来说,  $ON$  即为试样内某个晶粒中这组晶面的法线。如前所述,实际衍射中,除了与入射线呈正确的布拉格角的晶面外,相对偏离一个小角度  $\Delta\theta$  的晶面也可参加衍射。则对于  $(HKL)$  的衍射而言,只有晶面法线的端点能位于宽度为  $r\Delta\theta$  的一条带内的晶粒,系位于能产生衍射的位置。由于假定各晶粒取向是无规则的,因此,其面法线端点在参考球面上的分布也应该是均匀的。从而能参加衍射的晶粒数与总晶粒数之比应等于该带的面积与整个球面积之比。令参加衍射的晶粒数为  $\Delta N$ , 而总晶粒数为  $N$ , 则

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{r\Delta\theta \cdot 2\pi r \sin(90^\circ - \theta)}{4\pi r^2} = \frac{\cos \theta}{2} \Delta\theta \quad (1-65)$$

粉末多晶体的衍射积分强度与参加衍射的晶粒数目成正比,即与  $\cos \theta$  成正比。

### (二)多重性因子

晶体中存在着晶面指数类似,晶面间距相等,晶面上原子排列相同,通过对称操作可以复原的一族晶面,称为等同晶面。等同晶面的个数与晶体对称性高低及晶面指数有关。如立方系的  $(100)$ 、 $(010)$ 、 $(001)$ 、 $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 、 $(00\bar{1})$  属于  $\{100\}$  等同晶面族,这组等同晶面的个数为 6。

由于这些等同晶面的面间距相等,因此衍射角相同,它们的衍射线都重叠在一个衍射圆环上。某  $(HKL)$  晶面有  $P$  个等同晶面,该晶面的衍射几率将变作原先的  $P$  倍,于是参加衍射的晶粒数也随之增多。我们称等同晶面个数  $P$  为影响衍射强度的多重性因子。而实际对强度作贡献的是  $P/2$  倍。各种晶系各个晶面的多重性因子见附录 7。



式(1-64)已给出的一个晶粒的积分强度,再乘以多晶试样实际参加衍射晶粒数,即可得到整个衍射圆环的积分强度。设被X射线照射并浸没其中的试样体积为 $V$ ,一个晶粒体积为 $\Delta V$ ,则实际参加衍射的晶粒数为

$$\frac{V}{\Delta V} \cdot P \cdot \frac{\cos \theta}{2} \Delta \theta$$

这里的 $\Delta \theta$ 与求晶粒衍射强度时的 $\Delta \theta$ 是同一个量,作为因子已经考虑进去了,所以

$$I = I_e \frac{\Delta V}{V_{\text{晶}}^2} F^2 \frac{\lambda^3 R^2}{\sin 2\theta} \cdot \frac{V}{\Delta V} \cdot P \cdot \frac{\cos \theta}{2} = I_e \frac{V}{V_{\text{晶}}^2} F^2 P \frac{\lambda^3 R^2}{4 \sin \theta} \quad (1-66)$$

### (三) 单位弧长的衍射强度

在多晶衍射分析中,测量的不是整个衍射环的总积分强度,而是测定单位弧长上的积分强度。由图1-46不难看出,指向前方和掠向后方的衍射圆锥,射到圆柱窄条底片上单位弧长上的能量要大于 $2\theta$ 接近 $90^\circ$ 的衍射圆锥单位弧长上的能量。若衍射圆环至试样距离为 $R$ ,则衍射圆半径为 $R \sin 2\theta$ ,周长为 $2\pi R \sin \theta$ ,单位弧长的积分强度应为

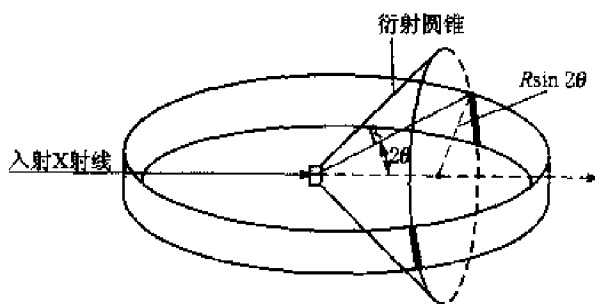


图1-46 衍射圆锥与底片的交截

$$\begin{aligned} I_{\text{单位}} &= \frac{I_{\text{单位}}}{2\pi R \sin 2\theta} = I_e \frac{V}{V_{\text{晶}}^2} F^2 P \frac{\lambda^3 R^2}{4 \sin \theta} \cdot \frac{1}{2\pi R \sin 2\theta} \\ &= I_e \frac{V}{V_{\text{晶}}^2} F^2 P \cdot \frac{\lambda^3 R^2}{16\pi R \sin^2 \theta \cos \theta} \end{aligned} \quad (1-67)$$

将一个电子的散射强度 $I_e$ 的表达式代入,则得衍射线的积分强度

$$I = I_0 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m} \right)^2 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left( \frac{V}{V_{\text{晶}}} \right) F^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (1-68)$$

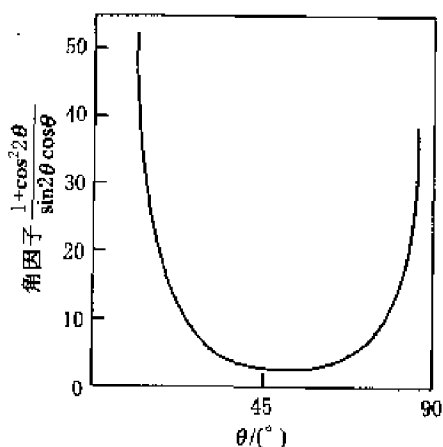


图1-47 角因子与 $\theta$ 角关系

式中的 $\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ 项称为角因子,它由两部分组成:一部分是偏振因子;另一部分是晶块尺寸、参加衍射晶粒个数对强度的影响以及计算单位弧长上的积分强度时引入的三个与 $\theta$ 角有关的因子。我们把这些因子归并在一起称为洛伦兹因子。因此,角因子也称洛伦兹-偏振因子,它 $\theta$ 角随角变化,见图1-47。

### (四) 吸收对衍射强度的影响

由于试样本身对X射线的吸收,使衍射强度的实测值与计算值不符。为修正这一影响,需在强度公式中乘以吸收因数 $A(\theta)$ 。吸收越多,衍射强度衰减程度越大,



$A(\theta)$  越小。 $A(\theta)$  与试样的形状、大小、组成以及衍射角有关。

对于通常实验,最常用的试样有圆柱状和平板状试样两种。前者多用于照相法,后者多用于衍射仪法。

### 1. 圆柱试样的吸收因数

如图 1-48 所示,若试样半径  $r$  和线吸收系数  $\mu_l$  较大时,入射线仅穿过一定的深度便被吸收殆尽,则实际上只有表面一薄层物质(画有阴影的区域)参与衍射。衍射线穿过试样也同样受到吸收。透射衍射线被吸收严重,而对背射衍射线影响较小。显然,圆柱试样的吸收因数  $A(\theta)$  为布拉格角  $\theta$  和  $\mu_l r$  值的函数。对同一试样来说,  $\mu_l r$  是个定值,  $A(\theta)$  随  $\theta$  值增大而增加,在  $\theta = 90^\circ$  时,有最大值为 1。对不同  $\mu_l r$  值试样来说,在同一  $\theta$  值处,  $\mu_l r$  愈大者,  $A(\theta)$  值愈小。  $A(\theta)$  与  $\mu_l r$ 、 $\theta$  的关系曲线示于图 1-49。以上指出的是吸收因数  $A(\theta)$  的相对值,也可以计算  $A(\theta)$  的绝对值,两者均可从有关资料中查到(见附录 10、11)。

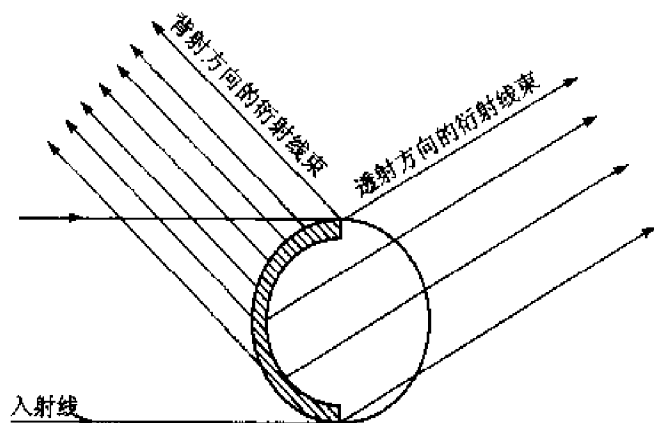


图 1-48 圆柱试样对 X 射线吸收情况

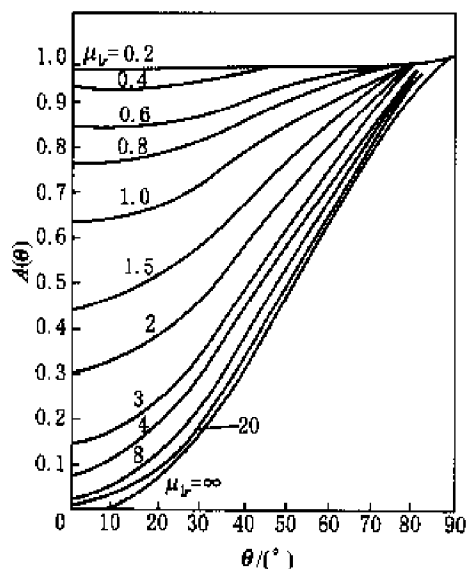


图 1-49 圆柱试样的吸收因数  
与  $\mu_l r$  及  $\theta$  的关系

### 2. 平板试样的吸收因数

使用平板试样做衍射实验,通常是使人射线与衍射线位于平板试样同一侧,且与板面呈相等的夹角,称为对称布拉格配置。衍射仪的几何关系大多如此,此时吸收因数是一个与衍射角无关的常数:  $A(\theta) = \frac{1}{2\mu_l}$ , 现证明如下。

如图 1-50 所示,当一束强度为  $I_0$ ,截面积为  $S$  的 X 射线照射到平板试样上时,若入射线与试样表面的夹角为布拉格角  $\theta$ ,衍射线也与试样表面成  $\theta$  角,考虑距试样表面深度为  $x$  的一个薄层  $dx$  的衍射。当入射线照到薄层  $dx$  上时,由于已经过一段路程  $AB$ ,所以其强度已变为



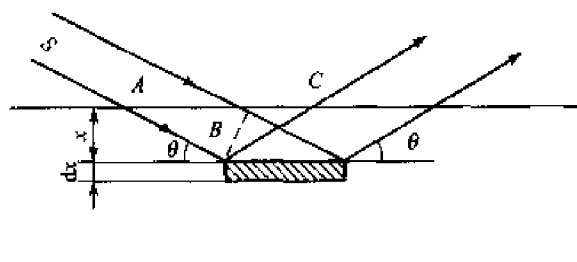


图 1-50 平板试样的吸收因数推导

$I_0 e^{-\mu_1(AB)}$ , 而衍射线在离开  $dx$  经过距离  $BC$  到达表面时, 因为吸收, 强度又降低了一个因子  $e^{-\mu_1(BC)}$ , 因此薄层的衍射强度为

$$dI = QI_0 e^{-\mu_1(AB)} \cdot e^{-\mu_1(BC)} dV = QI_0 e^{-\mu_1(AB+BC)} dV$$

这里  $Q$  代表单位体积的反射本领, 从图中可知:

$$AB = BC = \frac{x}{\sin \theta}, \quad dV = \frac{S}{\sin \theta} dx$$

将这些量代入并积分, 即可得到衍射强度

$$I = I_0 QS \int_0^{\infty} e^{-\frac{2\mu_1 x}{\sin \theta}} \frac{1}{\sin \theta} dx$$

当试样足够厚(厚度  $\gg \mu_1$ ) 时, 积分限可取为  $\infty$ , 于是

$$I = I_0 QS \int_0^{\infty} e^{-\frac{2\mu_1 x}{\sin \theta}} \frac{1}{\sin \theta} dx = I_0 QS \frac{1}{2\mu_1}$$

可见, 衍射仪中吸收因数为  $A(\theta) = \frac{1}{2\mu_1}$ , 是一个与衍射角  $\theta$  无关的常数。

#### (五) 温度因数

在前面的讨论中, 是把原子看做静止不动的。实际上, 晶体中的原子在不停地作热振动, 热振动使原子偏离平衡结点位置, 使晶体的周期性受到破坏, 这使原来严格满足布拉格条件的相干散射产生附加相位差, 从而使衍射强度减弱。为了修正实验温度给衍射强度带来的影响, 须在积分强度公式中乘上温度因数  $e^{-2M}$ 。

温度因数的物理意义是: 在温度  $T$  下考虑原子热振动时衍射强度 ( $I_T$ ) 与不考虑原子热振动时的衍射强度 ( $I$ ) 之比, 或一个在温度  $T$  下热振动的原子的散射因数  $f$  (散射振幅) 与该原子在绝对零度下原子散射因数  $f_0$  之比, 即  $e^{-2M} = I_T/I$  或  $e^{-M} = f/f_0$ 。

由固体物理理论导出:

$$M = \frac{6h^2}{m_a k \Theta} \left[ \frac{\phi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4} \right] \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (1-69)$$

式中,  $h$  为普朗克常数;  $m_a$  为原子质量;  $k$  为玻尔兹曼常数;  $\Theta$  为以热力学温度表示的晶体的特征温度平均值;  $\chi$  为特征温度与实验时试样的热力学温度之比, 即  $\chi = \Theta/T$ ;  $\theta$  为半衍射角;  $\lambda$  为



X 射线波长;  $\phi(\chi)$  为德拜函数,  $\left[\frac{\phi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4}\right]$  数值见附录 9。

在计算  $M$  时先根据衍射物质查附录 8 得  $\Theta$ , 由实验温度  $T$  和  $\Theta$  计算  $\chi$ , 根据  $\chi$  值查附录 9 得  $\left[\frac{\phi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4}\right]$  值。再根据式(1-69)计算  $M$ 。

可以看出,  $T$  愈高,  $M$  愈大,  $e^{-2M}$  愈小, 即原子热振动愈激烈, 衍射强度减弱愈多。当  $T$  一定时,  $\theta$  角愈大,  $M$  愈大,  $e^{-2M}$  愈小, 说明在同一衍射花样中,  $\theta$  角愈大的衍射线强度减弱愈多。随着  $\theta$  角渐增, 温度因数将渐减。对于圆柱试样, 其吸收因数将向相反方向变化, 二者对强度的影响可抵消。因此, 在一些对强度要求不很精确的工作中, 可以把  $e^{-2M}$  与  $A(\theta)$  同时略去。

晶体原子的热振动减弱了布拉格方向上的衍射强度, 却增强了非布拉格角方向上的散射强度, 其结果造成衍射花样背底增高, 且随  $\theta$  角增加而愈趋严重, 这当然对衍射分析是不利的。

## 七、多晶(粉末)衍射的积分强度

综合本节所述, 将多晶(粉末)试样的积分强度公式总结如下:

若以波长为  $\lambda$ 、强度为  $I_0$  的 X 射线, 照到晶胞体积为  $V_{\text{晶}}$  的多晶(粉末)试样上, 被照射晶体体积为  $V$ , 在与入射线方向夹角为  $2\theta$  方向上产生了指数为  $(HKL)$  晶面的衍射, 在距试样为  $R$  处记录到的单位弧长上衍射线的积分强度为

$$I = I_0 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m} \right)^2 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left( \frac{V}{V_{\text{晶}}^2} \right) |F_{HKL}|^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} A(\theta) e^{-2M} \quad (1-70)$$

式中,  $P$  为多重因子;  $|F_{HKL}|^2$  为结构因子(包括了原子散射因子);  $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$  为角因子(包括了偏振因子和洛仑兹因子);  $A(\theta)$  为吸收因子;  $e^{-2M}$  为温度因子。

式(1-70)是绝对积分强度。实际工作中, 一般只需考虑强度的相对值。对同一衍射花样中的同一物相的各条衍射线相互比较来说,  $I_0 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m} \right)^2 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left( \frac{V}{V_{\text{晶}}^2} \right)$  是相同的, 所以它们之间的相对积分强度为

$$I = |F_{HKL}|^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} A(\theta) e^{-2M} \quad (1-71)$$

若比较同一衍射花样中不同物相衍射线, 尚需考虑各物相的被照射体积和它们各自的单胞体积。这时相对积分强度可写为

$$I = \left( \frac{V}{V_{\text{晶}}^2} \right) |F_{HKL}|^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} A(\theta) e^{-2M} \quad (1-72)$$



### 参考文献

- 1 范雄. 金属 X 射线学. 北京: 机械工业出版社, 1989
- 2 范雄. 金属 X 射线学. 北京: 机械工业出版社, 1981
- 3 柯列迪, B D. X 射线金属学. 冯根源译. 北京: 中国工业出版社, 1965
- 4 马世良. 金属 X 射线衍射学. 西安: 西北工业大学出版社, 1997
- 5 王英华. X 光衍射技术基础. 北京: 原子能出版社, 1993
- 6 杨于兴, 漆璇. X 射线衍射分析. 上海: 上海交通大学出版社, 1994
- 7 周上祺. X 射线衍射分析. 重庆: 重庆大学出版社, 1991
- 8 李树棠. 晶体 X 射线衍射学基础. 北京: 冶金工业出版社, 1990
- 9 周玉, 武高辉. 材料分析测试技术——材料 X 射线衍射与电子显微分析. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998
- 10 左演声, 陈文哲, 梁伟. 材料现代分析方法. 北京: 北京工业大学出版社, 2000
- 11 常铁军, 祁欣. 材料近代分析测试方法. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999
- 12 王世中, 藏鑫士. 现代材料研究方法. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1991
- 13 周玉. 材料分析方法. 北京: 机械工业出版社, 2000
- 14 漆璇, 戎永华. X 射线衍射与电子显微分析. 上海: 上海交通大学出版社, 1992
- 15 吴刚. 材料结构表征及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 16 张国栋. 材料研究与测试方法. 北京: 冶金工业出版社, 2001
- 17 杨南如. 无机非金属材料测试方法. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993
- 18 南京化工学院, 清华大学, 华南工学院. 陶瓷材料研究方法. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980
- 19 余昆. 材料结构基础. 北京: 科学出版社, 2000
- 20 陆家和, 陈长彦. 现代分析技术. 北京: 清华大学出版社, 1995
- 21 许顺生. 金属 X 射线学. 上海: 上海科学技术出版社, 1962
- 22 丘利, 胡玉和. X 射线衍射技术及设备. 北京: 冶金工业出版社, 2001
- 23 王国成, 丁洪太, 侯绪荣. 材料分析测试方法. 上海: 上海交通大学出版社, 1994

### 习题与思考题

1. X 射线学有几个分支? 每个分支的研究对象是什么?
2. 试计算当管压为 50 kV 时, X 射线管中电子击靶时的速度与动能, 以及所发射的连续谱的短波限和光子的最大能量是多少?
3. 说明为什么对于同一材料其  $\lambda_K < \lambda_{K\beta} < \lambda_{K\alpha}$ ?
4. 如果用 Cu 靶 X 光管照相, 错用了 Fe 滤片, 会产生什么现象?
5. 特征 X 射线与荧光 X 射线的产生机理有何不同? 某物质的 K 系荧光 X 射线波长是否等于它的 K 系特征 X 射线波长?



6. 连续谱是怎样产生的? 其短波限  $\lambda_0 = \frac{12.4}{V}$  与某物质的吸收限  $\lambda_K = \frac{12.4}{V_K}$  有何不同?
7. 试计算钼的 K 激发电压, 已知钼的  $\lambda_K = 0.0619 \text{ nm}$ 。欲用 Mo 靶 X 光管激发 Cu 的荧光 X 射线辐射, 所需施加的最低管电压是多少? 激发出的荧光辐射的波长是多少?
8. X 射线与物质相互作用有哪些现象和规律? 利用这些现象和规律可以进行哪些科学研究工作, 有哪些实际应用?
9. 计算 1 mm 厚的 Pb 对 Mo-K $\alpha$  的透射因数。
10. 试计算含  $w_C = 0.8\%$ ,  $w_{Cr} = 4\%$ ,  $w_W = 18\%$  的高速钢对 MoK $\alpha$  辐射的质量吸收系数。
11. 画出 Fe $_2$ B 平行于 (010) 上的部分倒易点。Fe $_2$ B 属于正方晶系, 点阵参数  $a = b = 0.510 \text{ nm}$ ,  $c = 0.424 \text{ nm}$ 。
12. 为什么衍射线束的方向与晶胞的形状和大小有关?
13. 请从布拉格定律出发说明几种可行的衍射方法?
14. 用钼辐射照射铝试样, 铝的点阵参数为  $0.404 \text{ nm}$ , 钼辐射的波长 K $\alpha_1$  为  $0.0709 \text{ nm}$ , K $\alpha_2$  为  $0.0714 \text{ nm}$ , 试计算铝试样的 (422) 衍射线的 K $\alpha$  双线的角距离 ( $\Delta 2\theta$  以表示,  $\theta$  的单位为弧度)。
15.  $\alpha$ -Fe 为立方系晶体, 点阵常数  $a = 0.2866 \text{ nm}$ , 如用 CrK $\alpha$  =  $0.22909 \text{ nm}$  进行摄影, 求 (110) 和 (200) 面的掠射角。
16. 用 CuK $\alpha$  =  $0.154 \text{ nm}$  的 X 射线, 照点阵常数  $a = 0.361 \text{ nm}$  的 Cu, 试用厄瓦尔德作图法求 (200) 面的  $\theta$  角。
17. 试样发出的荧光 X 射线, 照射到分光晶体 LiF (200) 晶面上, 分别在  $\theta$  为  $16.555^\circ$ 、 $13.943^\circ$  和  $12.865^\circ$  处探测到荧光 X 射线, 试问试样中有哪些元素? 已知 LiF 的  $d_{200} = 4.02 \text{ nm}$ 。
18. 为什么说衍射线束的强度与晶胞中的原子位置和种类有关? 获得衍射线的充分条件是什么?
19. 试述原子散射因数  $f$  和结构因数  $|F_{HKL}|^2$  的物理意义。结构因数与哪些因素有关?
20. 当体心立方点阵的体心和顶点原子种类不同时, 关于  $H + K + L = \text{偶数}$  时, 衍射存在, 奇数时, 衍射相消的结论是否仍成立?
21. 兹有某种正方系晶体, 其每个单位晶胞计含有位于:  $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{3}{4}$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{3}{4}$  上的四个同类原子, 试导出  $F^2$  的简化表达式, 并讨论消光条件; 指出这种晶体属哪种布拉菲点阵及 (100), (002), (111) 和 (011) 反射的  $F^2$  值是多少。
22. CsCl 单位晶胞中, 含有一个 Cs 原子和一个 Cl 原子, 其坐标分别为:  $000$  和  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , 试计算结构因数, 确定可反射晶面指数和布拉菲点阵。
23. 在立方晶系中, (300) 和 (221) 衍射面的面间距相同, 其衍射峰重叠在一起, 在计算此衍射峰的相对积分强度时, 应当如何选取多重性因子?



24. 试在用下列结构的物质所摄得的粉末图样上,确定其最初三根线条(即最低的  $2\theta$  值)的  $2\theta$  与晶面指数( $HKL$ )。入射的辐射为  $\text{CuK}_\alpha$ 。

(1)简单立方( $a=0.300\text{ nm}$ );

(2)简单正方( $a=0.200\text{ nm}, c=0.300\text{ nm}$ );

(3)简单正方( $a=0.300\text{ nm}, c=0.200\text{ nm}$ )。

25. 今有一张用  $\text{CuK}_\alpha$  辐射摄得的钨的粉末图样,试计算出头四根线条的相对强度[不计  $e^{-2M}$  和  $A(\theta)$ ]。若以最强的一根强度为 100,其他线强度各为多少? 已知钨具有体心立方点阵,其点阵常数  $a=0.3564\text{ nm}$ ,  $\text{Cu}\lambda_{\text{K}_\alpha}=0.154\text{ nm}$ ,照片上测得前四对线条的  $\theta$  角如下:

线号	1	2	3	4
$\theta$ 角	$20.3^\circ$	$29.2^\circ$	$36.7^\circ$	$43.6^\circ$

## 第二章 X 射线多晶衍射方法及应用

### 2.1 多晶衍射方法

工程材料大多在多晶形式下使用,故多晶体 X 射线衍射分析法具有重大的实用价值。多晶 X 射线衍射分析所用样品大多为粉末,故常称“粉末法”。

获取物质衍射图样的方法按使用的设备可分为两大类:照相法和衍射仪法。较早的 X 射线分析多采用照相法,其中最重要的是德拜-谢乐法(简称德拜法),它是多晶分析法的基础。其他多晶照相法还有聚焦照相法和平板照相法(针孔法)。近几十年来,衍射仪法已经愈来愈重要,并在大多数场合取代了照相法。衍射仪由于与计算机相结合,具有高稳定、高分辨率、多功能和全自动等特点,并且可以自动地给出大多数实验结果,因此应用非常普遍。本节主要介绍德拜法和衍射仪法。同时介绍立方系德拜衍射花样的标定。

#### 一、德拜照相法

上一章已对多晶衍射花样作过介绍,德拜法采用一细束单色 X 射线垂直照射多晶粉末圆

柱试样,衍射线在空间分布为以入射线为轴的一系列同轴圆锥面,其顶角为  $4\theta$ 。用以试样为轴线的圆筒状底片来记录衍射花样,在底片上记录出的衍射线为一组弧线对,这就是德拜-谢乐法花样。德拜法是一种经典的但至今仍未失去其使用价值的衍射分析方法。

##### (一)德拜相的摄影

##### 1. 德拜相机的构造

图 2-1 是德拜法相机构造的示意图,相机主体是一个带盖的密封圆筒。从 X 射线管射出的 X 射线,先经过滤波片,然后进入准直管(前光阑)的小孔中,以获得一小束单色平行的 X 射线。照射试样后的贯穿 X 射线进入承光管(后光阑),承光管内有荧光屏

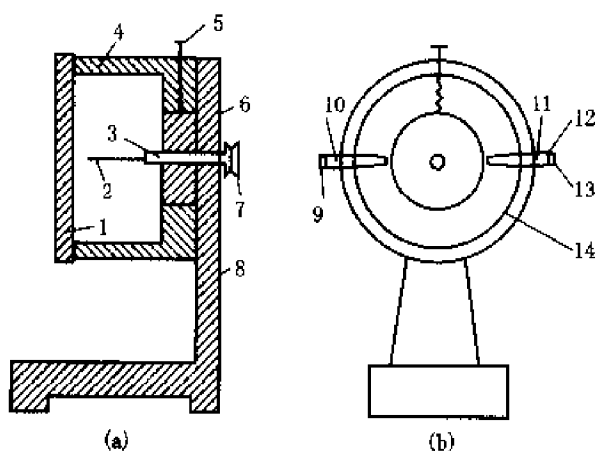


图 2-1 德拜相机的构造示意图

(a)主视图;(b)左视图

- 1—相机盖;2—试样;3—试样杆;4—机身;5—调整螺丝;  
6—偏心轮;7—槽轮;8—机座;9—滤片;10—光阑;  
11—承光管;12—荧光屏;13—铅玻璃;14—底片



和铅玻璃,通过它可以观察 X 射线照射试样的情况。光阑与承光管的外径尽可能小,端部要设计成锥形,光阑的内径尺寸为  $0.2 \sim 1.2 \text{ mm}$ 。试样用胶泥固定在试样杆上,在安装试样后,可通过光阑前配置的放大镜观察,并用调整螺丝调节偏心轮的位置,以使试样与相机轴线同心。摄照时,取下放大镜,并用电机带动槽轮转动试样,目的是增加反射 X 射线的微晶数目,使衍射线更均匀,并缩短曝光时间。底片围绕试样紧贴于相机的圆筒壁。

为了计算方便起见,常用的德拜法相机的直径为  $57.3 \text{ mm}$  或  $114.6 \text{ mm}$ 。

## 2. 试样的制备

德拜法所用试样是圆柱形的粉末黏合体,也可以是多晶体细丝,其直径小于  $0.5 \text{ mm}$ ,长约  $10 \text{ mm}$ 。试样粉末可用胶水粘在细玻璃丝上,或填充于硼酸锂玻璃或醋酸纤维制成的细管中。粉末粒度应控制在  $250 \sim 350$  目,过粗会使衍射环不连续,过细则使衍射线发生宽化。

对于多相物质须研磨至全部通过 200 目筛,以防止其中某些物相因易于粉碎而被筛掉。经研磨的韧性物质粉末应在真空或保护气氛下退火,以消除加工应力。

## 3. 底片的安装

底片裁成长条形,按光阑位置打  $1 \sim 2$  个圆孔。贴相机内壁放置,并压紧固定不动。按照入射线与底片开口的相对位置,底片可有三种安装方式(见图 2-2)。

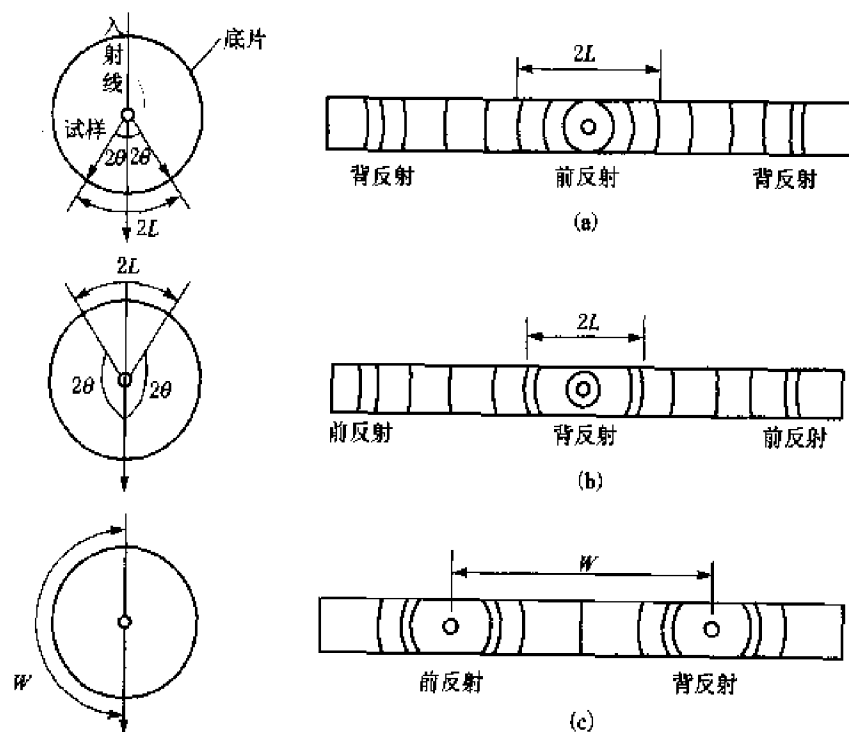


图 2-2 底片安装法

(a)正装法;(b)反装法;(c)不对称装法



(1) 正装法。X 射线从底片接口处入射, 照射试样后从中心孔穿出, 如图 2-2(a) 所示。低角衍射线较接近中心孔, 高角衍射线则位于底片两端。测量衍射线对间的距离  $2L$ , 就可计算衍射角  $\theta$ 。若相机半径为  $R$ , 则

$$2L = 4\theta \cdot R, \quad \text{即 } \theta = \frac{2L}{4R} \quad (2-1)$$

若  $\theta$  以度为单位,  $L$  和  $R$  以 mm 为单位时, 则

$$\theta = \frac{2L}{4R} \times \frac{180}{\pi} = \frac{2L}{4R} \times 57.3 \quad (2-2)$$

因此, 当  $2R = 57.3$  mm 时,  $\theta = 2L/2(^{\circ})$ , 当  $2R = 114.6$  mm 时,  $\theta = 2L/4(^{\circ})$ 。

正装法的几何关系与计算均较简单, 可用于一般的物相分析工作。

(2) 反装法。X 射线从底片中心孔射入, 从底片接口处穿出, 如图 2-2(b) 所示。显然, 高角线条集中中心孔附近。衍射角按下式计算

$$2\pi - 4\theta = \frac{2L}{R}, \quad \theta = \frac{\pi}{2} - \frac{2L}{4R} (\text{弧度}) \quad (2-3)$$

当  $R = 57.3$  mm 时,  $\theta = 90 - 2L/2(^{\circ})$ 。

反装法底片几乎能记录全部的高角线条, 故适用于点阵参数的测定。

(3) 不对称装法。在底片上开两个孔, X 射线先后从此两孔通过, 底片开口置于前后光阑之间, 如图 2-2(c) 所示。衍射线为围绕进出光孔的两组弧线对。不难看出, 由前后衍射线对中心点间的距离  $W$  可求出相机半径, 于是可用下式计算衍射角  $\theta$ :

$$\frac{4\theta}{2L} = \frac{180}{W} \quad (\text{前衍射区}) \quad (2-4)$$

$$\frac{360 - 4\theta}{2L} = \frac{180}{W} \quad (\text{背衍射区}) \quad (2-5)$$

此法除具有反装法的优点外, 还可校正由于底片收缩及相机半径不准确等而引起的误差, 适用于点阵参数的精确测定等工作。

#### 4. 摄影规程的选择

在拍摄粉末相之前, 要根据试样和工作要求, 选择好摄影规程, 包括阳极靶材、滤波片、管电压、管电流及曝光时间等。前两项的选择原则已经在前一章作过讨论, 这里就不再重复。

管电压通常为阳极靶材激发电压 ( $U_K$ ) 的 3~5 倍, 此时特征谱对连续谱强度比最大。管电流较大可缩短摄影时间, X 射线管额定功率除以管压便是许用的最大管流, 工作管流不得超过此数值。

曝光时间通常通过试验来确定, 因为它与试样、相机、底片及 X 光源等很多因素有关, 变化范围很大。用大直径相机和拍摄结构复杂的化合物须大幅度增加曝光时间。

#### (二) 德拜相机的分辨本领

X 射线相机的分辨本领表示为: 当一定波长的 X 射线照射到两个面间距相近的晶面上





时,底片上两根相应的衍射线分离的程度。也可以表示为:当两种波长相近的 X 射线照射到同一晶面上时,底片上两根衍射线分离的程度。分辨本领的表达式为

$$\phi = \frac{\Delta L}{\Delta d/d} \quad \text{或} \quad \phi = \frac{\Delta L}{\Delta \lambda/\lambda} \quad (2-6)$$

式中,  $\Delta L$  为晶面间距相对变化率为  $\Delta d/d$  的两种晶面相应的衍射线的位置变化;或波长相对变化率为  $\Delta \lambda/\lambda$  的两种波长 X 射线照到同一晶面时,相应衍射线的位置变化。

按德拜相机的几何关系可知,若相机的半径为  $R$ ,某衍射线圆锥的顶角为  $4\theta$ ,弧线对间距为  $2L$ ,则

$$2L = 4\theta \cdot R \quad \text{即} \quad L = 2R\theta$$

$$\text{故} \quad \Delta L = 2R\Delta\theta \quad (2-7)$$

在  $\lambda$  一定的情况下,将布拉格方程对  $d$  和  $\theta$  微分并整理有

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta \cdot \Delta\theta \quad (2-8)$$

把式(2-7)和式(2-8)代入式(2-6),并略去无意义的负号可得

$$\phi = 2R \tan \theta = 2R \frac{\lambda}{\sqrt{4d^2 - \lambda^2}} \quad (2-9)$$

同样,在  $d$  一定的情况下,将布拉格方程对  $\lambda$  和  $\theta$  微分并整理有

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \cot \theta \cdot \Delta\theta \quad (2-10)$$

把式(2-7)和式(2-10)代入式(2-6),并略去无意义的负号同样可得式(2-9)。

从式(2-9)可知,  $\theta$  越大则  $\phi$  越大,故背反射线条较前反射线条分辨率高。当采用大直径相机和长波辐射时,分辨本领均可提高,而被照射的晶面间距减小时,亦可提高分辨本领。可见,所谓相机的分辨本领,并非完全取决于相机本身的属性。

从相机分辨本领的讨论中可得出某些重要概念。式(2-8)表明面间距的微小变化在高  $\theta$  角的线条上将有明显的反映(线条分开或线条位移)。式(2-10)表明波长有微小差别的两种 X 射线,例如  $K_{\alpha}$  双线,在高角度时亦有可能分开。因此,高角度的线条对于进行诸如点阵参数精确测定等工作是非常重要的。

### (三)德拜相的误差及其修正

引起德拜相衍射线位置误差的原因很多,这里只讨论两种比较主要的。

#### 1. 试样吸收误差

试样对 X 射线的吸收作用将使衍射线偏离理论位置。这种误差,在计算德拜相时应予以修正。对 X 射线吸收强烈的物质, X 射线照射深度一般不超过 0.02 mm。因此,可以认为仅仅是试样的表面受到照射。

入射 X 射线照射到半径为  $\rho$  的试样后(图 2-3),产生一个顶角为  $4\theta$  的衍射圆锥。在底片上记录出的弧线对其平均理论距离为  $2L_0$ 。X 射线只能照射到试样的半个圆柱表面,而参与

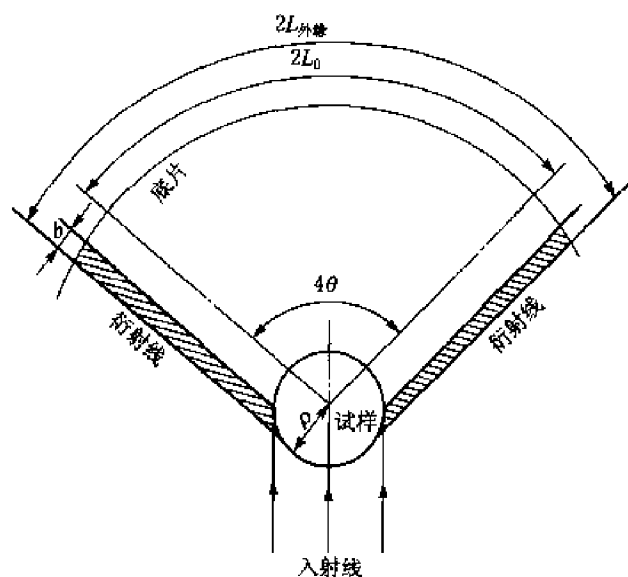


图 2-3 试样吸收误差

形成该圆锥的物质又只是这其中的一部分。它由圆柱面的两根切线(即在入射线方向与衍射线方向上)所限定。这部分物质在底片上所形成的衍射线宽度为  $b$ 。可见,由于试样的吸收,衍射线弧对距离已较理论值为大。衍射线有一定宽度,如果测量的是弧线对外缘距离  $2L_{\text{外缘}}$ ,则从图中可以看出,它与  $2L_0$  及  $\rho$  有着简单的关系:

$$2L_{\text{外缘}} = 2L_0 + 2\rho$$

$$\text{或} \quad 2L_0 = 2L_{\text{外缘}} - 2\rho \quad (2-11)$$

利用式(2-11)即可修正由于试样吸收引起的衍射线位置的误差。

## 2. 底片收缩误差

根据式(2-2),由弧线对距离  $2L$  和相机半径  $R$ ,可求得掠射角  $\theta$ 。但如果底片的尺寸已改变,则这一关系便不能精确维持。

通常将下述几种情况都归结成这种误差。它或是由于相机直径制造不准确,或因底片未能紧贴相机内腔,或者底片在冲洗过程中收缩或伸长,致使底片所围成的圆筒直径不等于它的名义直径。

采用底片不对称装法可以纠正这种误差。从不对称底片上,可以直接测量出底片所围成的圆筒周长,这个周长称为有效周长。

按图 2-4 可以有以下关系:

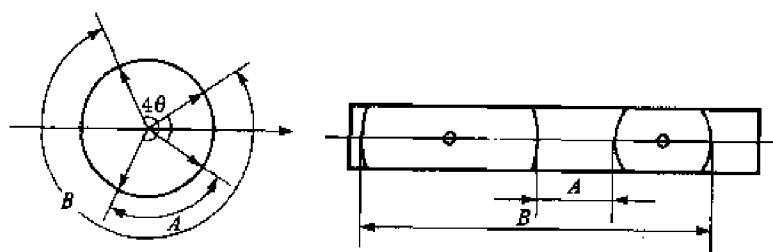


图 2-4 有效周长的测量

$$C_{\text{有效}} = A + B \quad (2-12)$$

即有效周长等于高低角区两弧对内外弧距之和。按照有效周长就可计算得到较准确的  $\theta$  角,因为可以假定弧线对距离与底片长度按同一比例收缩。由图 2-2 可得知:

$$\frac{2L_0}{C_{\text{有效}}} = \frac{4\theta}{360^\circ}$$



所以

$$\theta = \frac{90^\circ}{C_{\text{有效}}} \cdot 2L_0 \approx K \cdot 2L_0 \quad (2-13)$$

式中的  $K$  值对某一底片是恒定的。

## 二、立方系多晶衍射花样的测量、计算和标定

通过对德拜相的测量、计算和标定,可以获得物相、点阵类型、点阵参数等初步资料,确定每条衍射线对应的衍射晶面指数。学习者也可以以此来掌握 X 射线分析的基础知识。

### (一) 德拜相的测量和计算

德拜相的测量主要是测量衍射线对的相对位置和相对强度,然后计算出  $\theta$  和面间距  $d$ 。

在测量之前,须判别底片是属于正装、反装或不对称装法,并区分低角区和高角区。通常低角区线条较窄且清晰,附近的背底较浅;高角线条则相反。 $\theta$  特别高的线条,尚能看到分离的  $K_\alpha$  双线。

拍得衍射照片后,就可将照片放在合适的底片观察灯上进行测量。一般工作可以用游标卡尺测量衍射线对的距离,进行精确定量工作时须用更精确的测长仪或比长仪测量线条位置。衍射线对相对强度的测量,可以根据衍射线对的黑色度进行估计。更精确的测量是采用光度计测量线条的相对强度。

测量和计算按以下步骤进行(以不对称装法为例):

(1) 对各弧线对标号。如图 2-5 所示,过底片中心画一基线,并对各弧线对进行标号。从低角区起,按  $\theta$  递增顺序标上 1-1', 2-2', 3-3' 等。

(2) 测量有效周长  $C_{\text{有效}}$ 。在高低角分别选出 1 对弧线对,按图 2-4 测量  $A$ 、 $B$  值,并按式 (2-12) 计算。

(3) 测量并计算弧线对的间距。测量底片上全部弧线对的距离,如  $2L_1$ 、 $2L_2$ 、 $2L_3$  等。对低角的线条,只要测得弧线对外缘距离并按式 (2-11) 就可计算出真正的弧线对距离  $2L_0$ 。对于高角线对,例如 5-5', 要测量  $2L_5$  有困难,可改测  $2L'_5$ , 根据有效周长即可计算出  $2L_5$  ( $=C_{\text{有效}} - 2L'_5$ ), 然后再进行吸收修正。值得注意的是,在测量  $2L'_5$  时,应量度弧线对的内缘距离,因为这就相当于测量  $2L_5$  的外缘距离。

(4) 计算  $\theta$ 。按式 (2-13) 计算出对应  $2L$  系列的  $\theta$  系列。

(5) 计算  $d$ 。按布拉格公式计算  $d$  系列。如果  $K_\alpha$  双线能够分开,式中的  $\lambda$  应采用相应的数值,否则应采用双线的加权平均值。

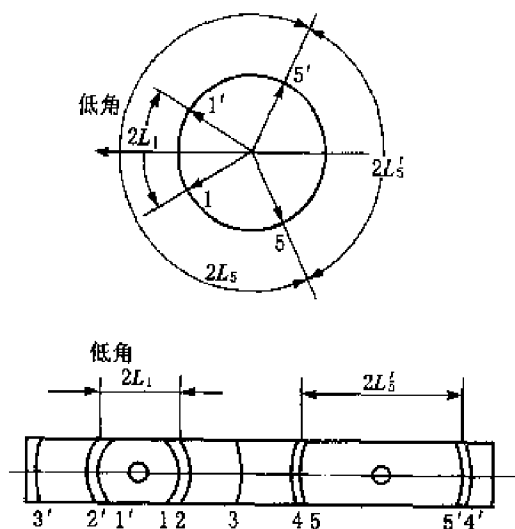


图 2-5 德拜相的测量



(6)估计或测量线条的相对强度  $I/I_1$ 。对于某张照片,  $I_1$  指最强线的强度,  $I$  为任一线强度。

(7)查卡片。根据以上得到的  $d$  系列与  $I$  系列,对照物质的标准卡片,如果这两项均与某卡片很好地符合,则该卡片所载物质即为待定物质。这两项之中,  $d$  系列是主要的依据。有关卡片及物相检索过程,将在物相分析一节作详细介绍。

通过以上手续,物相鉴定已告完成。如果物质属立方晶系,尚可用简单的方法标定晶面指数、判别点阵类型和计算点阵参数。

## (二)立方晶系衍射花样的标定

衍射花样的标定就是确定衍射花样中各线条对应晶面的指数,又称衍射花样指数(标)化。指数化后可进行点阵常数的计算,判别点阵类型。

对立方晶系有

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2)$$

对于同一底片上同一物质的衍射线,因为  $\lambda^2/(4a^2)$  为常数,故:

$$\sin^2 \theta_1 : \sin^2 \theta_2 : \sin^2 \theta_3 \cdots = (H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) : (H_2^2 + K_2^2 + L_2^2) : (H_3^2 + K_3^2 + L_3^2) : \cdots$$

即掠射角正弦的平方之比等于晶面指数平方和之比。

从结构因数计算可知,对于简单立方点阵,衍射晶面指数平方和之比是  $1:2:3:4:5:6:8:9:10:\cdots$ 。对于体心立方点阵,衍射晶面指数平方和之比是  $2:4:6:8:10:12:14:16:18:\cdots$ 。对于面心立方点阵,衍射晶面指数平方和之比是  $3:4:8:11:12:16:19:20:24:\cdots$ 。

按此,在算出  $\sin^2 \theta$  之连比后,即可判别物质的点阵类型。不过这项工作还有一些困难,例如要区分简单立方和体心立方点阵,如果衍射线数目多于 7 根,则间隔比较均匀的是体心立方,而出现线条空缺的为简单立方,因为后者不可能出现指数平方和为 7、15、23 等数值的衍射线。但当衍射线数小于 7 根时,这一简单判别方法便不能使用。此时可利用头两根衍射线的强度作为判别。由于相邻线条  $\theta$  角相差不大,在衍射强度诸因数中,多重性因数将起主导作用。简单立方花样头两根线的指数为 (100) 和 (110),其多重性因数分别为 6 和 12,故应第二条线较强;体心立方花样头两条线的指数为 (110) 和 (200),其多重性因数分别为 12 和 6,故应第一条线较强。据此即可判别物质的点阵类型。

根据指数平方和的连比,按照线条的顺序就不难标定出相应的指数。例如,当数列为  $1:2:3:4:5:6:8:9$  时,相应的指数为 (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300)。指标化过程中尚可利用结构因数的知识以减少错误,因为简单立方点阵的  $hkl$  可为任意整数;体心立方点阵要求  $H+K+L=\text{偶数}$ ;而面心立方点阵则必须  $hkl$  为同性数。

在摄照衍射相时如未采用滤波片,则在入射线中将存在  $K_\alpha$  及  $K_\beta$  两种特征辐射,因而造成两套衍射花样。其中  $K_\beta$  线强度较低,且  $\theta$  角较小,稍作仔细观察即能判别。在某些高角度的线条,还能区分出  $K_{\alpha 1}$  及  $K_{\alpha 2}$  双线,它们相距很近,其中角度稍小而强度较大的为  $K_{\alpha 1}$  线。



立方晶系:

$$a = d \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$$

任取一晶面间距及相应的晶面指数均可求得点阵参数值。用不同的晶面所算得的数值应基本相同,但其中以高指数(高 $\theta$ 角)所得的比较准确。

### 三、X 射线衍射仪

20 世纪 50 年代以前的 X 衍射线分析,绝大部分是利用底片来记录衍射信息的(即各种照相技术),但近 50 多年以来,用各种辐射探测器(计数器)作为记录已相当普遍。目前专用的仪器——X 射线衍射仪已广泛用于科研部门及厂矿,并在各主要领域中取代了照相法。衍射仪测量具有方便、快速、精确等优点,它是进行晶体结构分析的主要设备。衍射仪与计算机的结合,使操作、测量及数据处理基本上实现了自动化,目前大部分测试项目已有了专用程序,使衍射仪的威力得到更进一步的发挥。本小节着重介绍多晶广角衍射仪,测定范围 $2\theta$ 大体为 $3^\circ \sim 160^\circ$ 。此外有用于小角散射的衍射仪,可测量更低的 $2\theta$ 角,便于大分子晶体以及微粒尺寸的测定。为测定单晶结构尚有单晶四圆衍射仪。

X 射线衍射仪由 X 射线发生器、测角仪、辐射探测器、记录单元或自动控制单元等部分组成,其中测角仪是仪器的中心部分。衍射仪上还可安装各种附件,如高温、低温、织构测定、应力测量、试样旋转及摇摆及小角散射等,大大地扩展了衍射仪的功能。目前还有微光束 X 射线衍射仪和高功率阳极旋转靶 X 射线衍射仪。它们分别以比功率大可作微区分析及功率高可提高检测灵敏度而著称。

#### (一) X 射线测角仪

图 2-6 为测角仪的示意图,它与德拜相机有很多相似之处,亦有不少差别,例如,衍射仪系利用 X 射线管的线焦斑工作,采用发散光束、平板试样,用计数器记录衍射线,自动化程度高等。

平板试样  $D$  安装在试样台  $H$  上,后者可绕垂直于图面的  $O$  轴旋转。 $S$  为 X 射线源,即 X 射线管靶面上的线状焦斑,它与图面相垂直,故与衍射仪轴平行。当一束发散的 X 射线照射到试样上时,满足布拉格关系的某种晶面,其反射线便形成一根收敛光束。 $F$  处有一接收狭缝,它与计数管  $C$  同安装在围绕  $O$  旋转的支架  $E$  上,当计数管转到适当的位置时便可接收到一根反射线。计数管角位置  $2\theta$  可从刻度尺  $K$  上读出。衍射仪的设计使  $H$  和  $E$  保持固定的转动关系。当  $H$  转过  $\theta$  度时,  $E$  恒转过  $2\theta$  度。这就是试样-计数管的连动( $\theta-2\theta$  连动)。连动的关系保

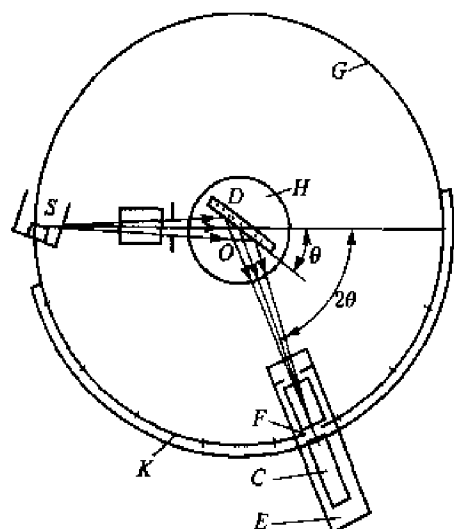


图 2-6 测角仪构造示意图

G—测角仪圆; S—X 射线源; D—试样;  
H—试样台; F—接收狭缝; C—计数管;  
E—支架; K—刻度尺



证了试样表面始终平分入射线和衍射线的夹角  $2\theta$ , 当  $\theta$  符合某  $(HKL)$  晶面相应的布拉格条件时, 从试样表面各点由那些  $(HKL)$  晶面平行于试样表面晶粒所贡献的衍射线都能聚焦进入计数管中。计数管能将不同强度的 X 射线转化为电信号, 并通过计数率仪、电位差计将信号记录下来。当试样和计数管连续转动时, 衍射仪就能自动描绘出衍射强度随  $2\theta$  角的变化情况。图 2-7 所示就是这样的图形, 称为衍射图。纵坐标单位为每秒脉冲数。

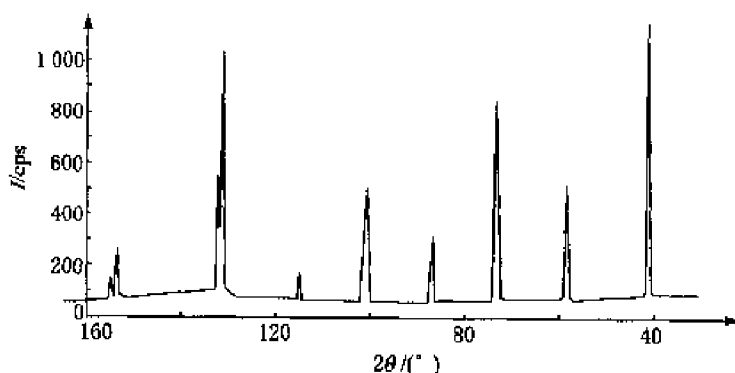


图 2-7 钨粉的衍射图

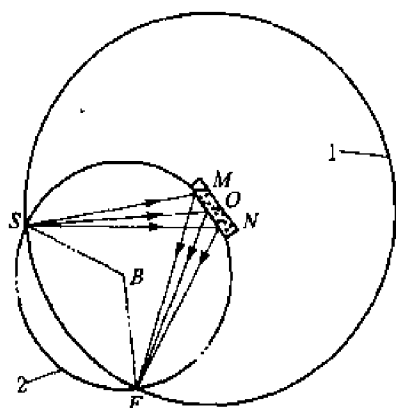


图 2-8 测角仪聚焦几何

1—测角仪圆; 2—聚焦圆

衍射仪所用的试样为将粉末压在试样框内制成。粉末粒度约为微米级。过粗的粉末难以成形, 且由于照射的颗粒数少, 衍射强度变得不稳定。过细的微晶使衍射线宽化、不明锐, 并可妨碍弱线的出现。试样框大小约为  $20\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ , 厚  $2\text{ mm}$ 。也可采用多晶块状试样, 照射处最好磨平。

测角仪的衍射几何关系是根据聚焦原理设计的, 衍射几何的关键问题是一方面要满足布拉格方程反射条件, 另一方面要满足衍射线的聚焦条件, 图 2-8 为测角仪的聚焦几何。根据聚焦原理, 光源  $S$ , 试样上被照射的表面  $MON$ , 反射线的会聚点  $F$  必落到同一聚焦圆上。在运转过程中, 聚焦圆时刻变化着, 它的半径  $r$  随  $\theta$  角的增大而减小, 其定量关系为

$$r = \frac{R}{2\sin\theta} \quad (2-14)$$

式中,  $R$  为测角仪圆半径。

这种聚焦几何要求试样表面与聚焦圆有同一曲率。但因聚焦圆的大小时刻变化, 故此点难以实现。衍射仪常采用平板试样, 在运转过程中  $\theta \sim 2\theta$  连动保证试样始终与聚焦圆相切, 近似满足聚焦条件, 实际上只有  $O$  点在这个圆上, 因此, 衍射线并非严格地聚焦在  $F$  点上, 而是分散在一定的宽度范围内, 只要宽度不大, 在应用中是可以允许的。

图 2-9 为卧式测角仪的光学布置。S 为靶面的线焦点, 其长轴方向为竖直。入射线和衍



射线要通过一系列狭缝光阑。 $K$  为发散狭缝,用以限制入射线束的水平发散度。 $L$  为防散射狭缝, $F$  为接收狭缝,它们用以限制衍射线束在水平方向的发散度。防散射狭缝尚可排斥不来自试样的辐射,使峰背比得到改善。接收狭缝则可以提高衍射的分辨本领。狭缝有一系列不同的尺寸供选用。 $S_1, S_2$  为梭拉狭缝,由一组相互平行的金属薄片所组成,相邻两片间的空隙在  $0.5\text{ mm}$  以下,薄片厚度约为  $0.05\text{ mm}$ ,长约  $30\text{ mm}$ 。梭拉狭缝可以限制入射线束在垂直方向的发散度至大约  $2^\circ$ 。衍射线在通过狭缝  $L, S_2$  及  $F$  后便进入计数管中。

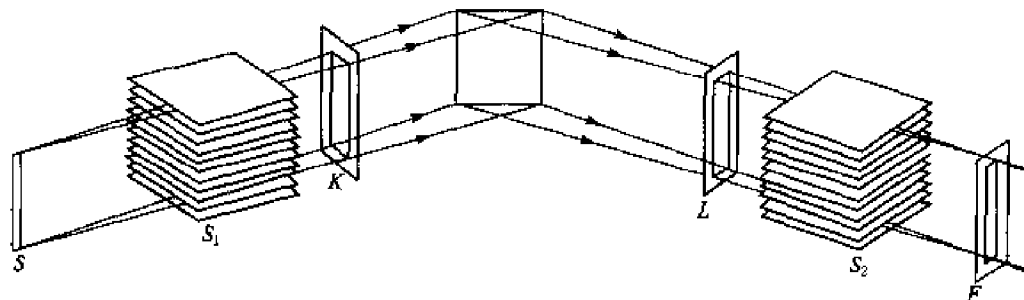


图 2-9 测角仪的光学布置

## (二) 探测器

衍射仪的 X 射线探测元件为计数管,计数管及其附属电路称为计数器。目前使用最为普遍的是正比计数器及闪烁计数器。近年又有一些新的探测器出现,如固体半导体计数器和位敏正比计数器。各种探测器基本上都是利用 X 射线使被照物质电离的原理工作的。

### 1. 正比计数器(PC)

图 2-10 为正比计数管及其基本电路。计数管有玻璃外壳,内充惰性气体。阴极为一金属圆筒,阳极为共轴的金属丝。X 射线进入处称为窗口,由铍或云母等低吸收材料制成,在阴阳极间加有  $600\sim 900\text{ V}$  的直流电压。

进入计数管的 X 射线光子将使惰性气体电离,所产生的电子在电场作用下向阳极加速运动。高速电子足以再使气体电离,于是出现电离过程的连锁反应——雪崩。在极短时间内产生的大量电子涌向阳极,将出现一个可探测到的电流,计数器将有一电压脉冲输出。

正比计数器所给出的脉冲峰大小与吸收的光子能量成正比,故作衍射线强度测定比较可靠。正比计数器反应快,对两个连续到来的脉冲的分辨时间只需  $10^{-6}\text{ s}$ ,其计数率可达  $10^5/\text{s}$ 。它性能稳定,能量分辨率高,背底脉冲低,光子计数效率较高。其缺点

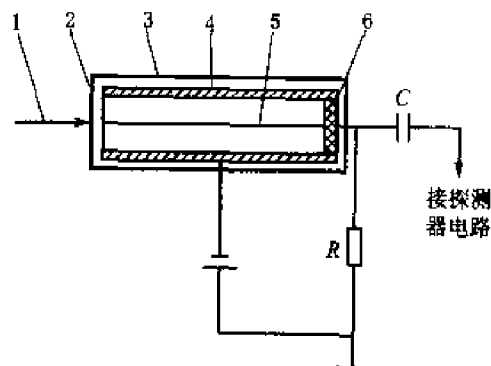


图 2-10 正比计数管及其基本电路

1—X 射线;2—窗口;3—玻璃壳;  
4—阴极;5—阳极;6—绝缘体



是对温度较敏感,对电压稳定要求较高,并需要较强大的电压放大设备。

## 2. 闪烁计数器(SC)

闪烁计数器利用 X 射线激发磷光体发射可见荧光,并通过光电倍增管进行测量。由于所发射的荧光量甚少,为获得足够的测量电流,需采用光电倍增管放大。因输出电流和光线强度成正比,而后者又与被计数管吸收的 X 射线强度成正比,故可用来测量 X 射线强度。

图 2-11 为闪烁计数管构造及探测原理示意图。磷光体一般为加入约 0.5% 铊作为活化剂的碘化钠(NaI)单晶体,它经 X 射线照射后可发蓝光。晶体的一面常覆盖一薄层的铝,铝上再覆盖一薄层铍。覆盖层位于晶体和计数管窗 Li 之间,铍不能透进可见光,但对 X 射线却是透明的,铝则能将晶体发射的可见光反射回光敏阴极上。

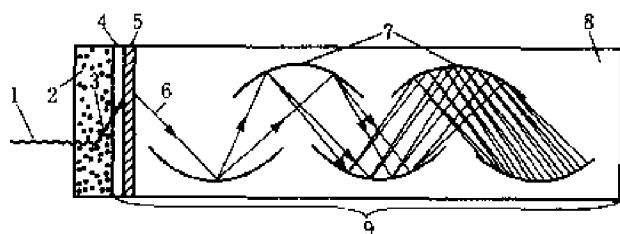


图 2-11 闪烁计数管构造示意图

1—X 射线;2—磷光体;3—可见光;4—玻璃;5—光敏阴极;  
6—电子;7—联极;8—真空;9—光电倍增管

晶体吸收一个 X 射线光子后,便产生一个闪光,这个闪光即射进光电倍增管中,并从光敏阴极(一般用铯钾的金属间化合物制成)上撞出许多电子。在光电倍增管中装有若干个联极,每个联极递增 100 V 正电压,最后一个联极与测量电路连接。每个电子通过光电倍增管,在最后一个联极可倍增到  $10^6 \sim 10^7$  个电子。这样当晶体吸收一个 X 射线光子时,便可在光电倍增管的输出端收集到大量的电子,从而产生电压脉冲。

闪烁计数管的分辨时间可达  $10^{-6}$  s 数量级,当计数率在  $10^5$  次/s 以下时没有计数损失,计数效率高。其缺点是背底脉冲较高,且晶体易于受潮而失效。

## 3. 固体半导体计数器(SSD)

固体半导体锂漂移硅 Si(Li)计数器是发展较晚的一种计数器,但目前使用已渐普遍。

Si(Li)计数器的工作原理是:当 X 光子进入计数器时,由于电离作用产生电子空穴对,所产生的电子-空穴对数目与 X 光子能量成正比。当计数器上加 500~900 V 的电压时,它们分别被计数器的一对正负极所吸收,由此输出一个电信号,这个过程只需用几分之一微秒,所以计数率相当高。当它与强的辐射源联用时,只需几十秒就可记录到一张可供识别的能谱曲线,这个方法很适用于某些样品的动态研究。

Si(Li)计数器的优点是能量分辨率高,分析速度快,且无计数损失,缺点是需要置于液氮的低温中,而且需要配置低噪音、高增益的前置放大器。

这种计数器自 20 世纪 60 年代开始应用于 X 射线光谱仪上,以后又用于衍射实验中,成为电子探针、扫描电镜等仪器的 X 射线探测器。

## 4. 位敏正比计数器(PSPC)

这是新近发展的一种计数器,它的工作原理和正比计数器相似,也是利用 X 光子的电离





作用在阳极丝上形成的局部“雪崩”，继而在阴极延迟线的相应位置上感应出一个电脉冲，这个脉冲分别在延迟线两端位置上出现的时间与脉冲起始位置至延迟线两端的距离成正比，所以只要测出延迟线两端出现脉冲的时间差，就能确定产生“雪崩”的位置。因此 PSPC 能同时确定 X 射线光子的数目及其在计数器上被吸收的位置，故在计数器并不扫描的情况下即可记录衍射花样。因此，要获得一张衍射图样通常只需几分钟时间。PSPC 分单丝和多丝两种，多丝的 PSPC 可给出衍射的二维信息。在研究生物大分子、高聚物的形变、结晶过程等动态结构变化上，PSPC 有着突出的优越性。

### (三) 计数电路

计数器的主要功能是将 X 射线的能量转换成电脉冲信号。此外还要将所输出的电脉冲信号转变成操作者能直接读取的数值。计数电路就是指完成上述转换所需的电子学电路。图 2-12 给出的是计数测量电路的方框图。从探测器来的电脉冲信号，经前置放大器和线性放大器放大后，进入脉冲高度分析器，滤去过高和过低的脉冲，再进入计数率仪或定标器。

下面对脉冲高度分析器、定标器、计数率仪作简要介绍。

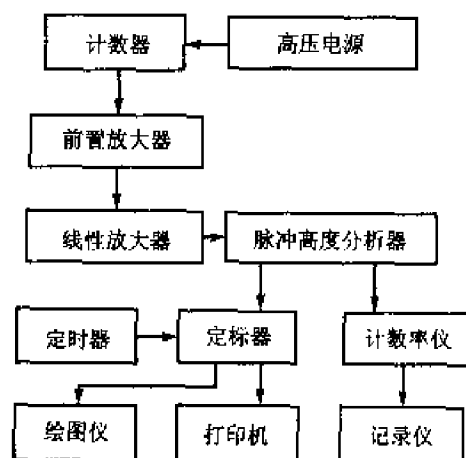


图 2-12 测量电路方框图

#### 1. 脉冲高度分析器

在衍射测量时，进入计数器的除了试样衍射的特征 X 射线外，尚有连续 X 射线、荧光 X 射线等干扰脉冲。脉冲高度分析器可以剔除那些对衍射分析不需要的干扰脉冲，从而达到提高峰背比的作用。

脉冲高度分析器由上、下甄别器复合构成。只有脉冲高度介于上、下甄别器之间的脉冲才能通过电路传到计数电路中去。甄别器的下限波高值称为基线，而上下限波高值之差称为道宽。基线和道宽都是可以调节的。

#### 2. 定标器

定标器可对脉冲进行累进计数。它与定时器联用，确定计数时间，就可以计算脉冲速率。定标器有两种工作方式：第一种是定时计数，即测量规定时间内的计数；第二种是定数计时，即测量某一选定的脉冲总数所需的时间。定时量程和定数量程均有多档可供选择。

测量的准确度服从统计误差理论，即测量脉冲总数越大，测量误差越小。据此，对强度的测量比较以采用定数计时比较合理，但为节约时间和使用方便，测量仍以定时计数为多。定标器的计数结果可用数码显示，也可由数字储存打印或 X-Y 绘图仪记录下来。

#### 3. 计数率仪

计数率仪的功能是把从脉冲高度分析器传来的脉冲信号转换为与单位时间脉冲数成正比的直流电压输出。它由脉冲整形电路、RC（电阻、电容）积分电路和电压测量电路组成，核心部



分是  $RC$  积分电路。经整形后形成具有一定高度和宽度的矩形脉冲,输送到  $RC$  积分电路,给电容充电,在电阻两端输出的电压与单位时间内脉冲数成正比。

从脉冲输入  $RC$  电路到最后达到平衡电压,需要一定时间,所需时间取决于电阻  $R$  和电容  $C$  的乘积。 $RC$  的量纲是时间,故称  $RC$  为时间常数。时间常数愈大,达到平衡所需的时间愈长,对计数率的变化就愈不敏感,表现为衍射花样愈显得平滑整齐,但滞后也愈严重,即衍射峰的形状位置受到歪曲也愈显著;时间常数过小,由于起伏波动太大将给弱峰的识别造成困难。为此要根据不同的情况,恰当选择时间常数。

#### (四) X 射线衍射仪的测量

##### 1. 衍射强度的测量

多晶体衍射仪测量方法分为连续扫描和步进扫描两种。

(1) 连续扫描:将计数器与计数率仪相连接,在选定的  $2\theta$  角范围内,计数管以一定的扫描速度与样品(台)联动,扫描测量各衍射角相应的衍射强度,结果获得  $I-2\theta$  曲线。采用连续扫描可在较快速度下获得一幅完整而连续的衍射图。例如,以  $4^\circ/\text{min}$  的速度测量一个  $2\theta$  从  $20^\circ \sim 100^\circ$  的衍射花样,20 min 即可完成。因此,当需要全谱测量(如物相定性分析)时,一般选用此种方式。连续扫描的测量精度受扫描速度和时间常数影响,故要合理地选定这两个参数。

(2) 步进扫描:将计数器与定标器相连,计数器首先固定在起始  $2\theta$  角位置,按设定时间定时计数(或定数计时)获得平均计数率(即为该  $2\theta$  处衍射强度);然后将计数管按预先设定的步进宽度(角度间隔)和步进时间(行进一个步进宽度所用时间)转动,每转动一个角度间隔重复一次上述测量,逐点测量各  $2\theta$  角对应的衍射强度(每点的总脉冲数除以计数时间)。步进扫描测量精度高,但较费时,通常只用于测定  $2\theta$  范围不大的一段衍射图,适于做各种定量分析工作。步进宽度和步进时间是决定测量精度的重要参数,故要合理地选定。

##### 2. 实验参数的选择

衍射仪测量只有在仪器经过精心调整,并恰当地选择实验参数后,方能获得满意的结果。实验参数的选择,不同分析项目会有所区别。下面就一般的工作(如物相定性分析)中,狭缝宽度、扫描速度、时间常数等参数的选择作一简介。

(1) 狭缝宽度。增加狭缝宽度可使衍射线强度增高,但却导致分辨率下降。增宽发散狭缝  $K$  即增加入射线强度,但在  $\theta$  角较低时却容易因光束过宽而照射到样品之外,反而降低了有效的衍射强度,并可由试样框带来干扰线条及背底强度。物相分析通常选用的狭缝  $K$  为  $1^\circ$  或  $1/2^\circ$ 。防散射狭缝  $L$  对峰背比有影响,通常使之与狭缝  $K$  宽度有同一数值。接收狭缝  $F$  对峰强度、峰背比,特别是分辨率有明显影响。在一般情况下,只要衍射强度足够,应尽量地选用较小的接收狭缝。在物相分析中惯常选用 0.2 或 0.4 mm。

(2) 扫描速度。即计数管在测角仪圆上连续转动的角速度,以  $^\circ/\text{min}$  表示。提高扫描速度,可以节约测试时间,但却会导致强度和分辨率下降,使衍射峰的位置向扫描方向偏移并引起衍射峰的不对称宽化。在物相分析中,常用的扫描速度为  $2 \sim 4^\circ/\text{min}$ 。使用位敏正比计数,



扫描速度可达  $120^\circ/\text{min}$ 。

(3)时间常数。计数率仪所记录的强度是一段时间内的平均计数率,这一时间间隔称为时间常数。增大时间常数可使衍射峰轮廓及背底变得平滑,但同时将降低强度和分辨率,并使衍射峰向扫描方向偏移,造成峰的不对称宽化。可以看出,增大扫描速度与增大时间常数的不良后果是相似的。但采用过低的扫描速度将大大增加测试时间;过小的时间常数将使背底波动加剧,从而使弱线难以识别。在物相分析中所选用的时间常数为  $1\text{ s}\sim 4\text{ s}$ 。

## 2.2 X射线物相分析

物相分析包括定性分析和定量分析两部分。物相分析是指确定材料由哪些相组成(物相定性分析)和确定各组成相的含量(物相定量分析)。物相是决定或影响材料性能的重要因素,因而物相分析在材料、冶金、机械、化工、地质、纺织、食品等行业中得到广泛应用。

### 一、物相定性分析

化学分析、光谱分析、X射线荧光光谱分析、电子探针分析等均可测定样品的元素组成,但物质的相分析却需由X射线衍射来完成。物相包括纯元素、化合物和固溶体。当待测样由单质元素或其混合物组成时,X射线物相分析所指示出的是元素,因为此时元素就是物相;但当元素相互组成化合物或固溶体时,则所给出的是化合物或固溶体而非它们的组成元素。

#### (一)基本原理

X射线衍射分析是以晶体结构为基础的。每种结晶物质都有其特定的结构参数,包括点阵类型、单胞大小、单胞中原子(离子或分子)的数目及其位置等等,而这些参数在X射线衍射花样中均有所反映。尽管物质的种类有千千万万,但却没有两种衍射花样完全相同的物质。某种物质的多晶体衍射线条的数目、位置以及强度,是该种物质的特征,因而可以成为鉴别物相的标志。

如果将几种物质混合后摄照,则所得结果将是各单独物相衍射线条的简单叠加。根据这一原理,就有可能从混合物的衍射花样中,将各物相一个一个地寻找出来。

如果拍摄了大量标准单相物质的图样,则物相分析就变成了简单的对照工作,但这种做法并非总是可行,因为它首先要求每个实验室制作并储存大量的图样,其次是要将已知和未知图样一一对比,这也绝非轻而易举之事。必须制定一套迅速检索的办法。这套办法由哈那瓦特(J. D. Hanawalt)于1938年创立。图样上线条的位置由衍射角  $2\theta$  决定,而  $\theta$  取决于波长  $\lambda$  及面间距  $d$ ,其中  $d$  是由晶体结构决定的基本量。因此,在卡片上列出一系列  $d$  及对应的强度  $I$ ,就可以代替衍射图样。应用时,只需将所测图样经过简单的转换就可与标准卡片相对照,而且在摄照待测图样时不必局限于使用与制作卡片时同样的波长。如果待测图样的  $d$  及  $I$  与某标准样能很好地对应,就可认为试样的物相就是该标准物质。由于标准卡片的数量很多,对照



工作必须借助于索引进行。

物相定性分析不仅是最基本的和应用最广泛的分析方法,而且物相分析的知识往往也是其他衍射分析方法的基础,故对卡片、索引及其使用应有一个较为清楚的认识。

## (二)粉末衍射卡片(PDF)

卡片出版经历了几个阶段:1941年开始,由美国材料试验协会(ASTM)整理出版;1969年起改由粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)出版;1978年进一步与国际衍射资料中心(ICDD)联合出版;1992年后的卡片统由ICDD出版。至1997年,已有卡片47组,包括有机、无机物相约67 000张。

图2-13为NaCl的PDF卡片。图2-14可帮助说明卡片中各栏的内容。

5-0628 MINOR CORRECTION

<i>d</i>	2.82	1.99	1.63	3.258	NaCl ★					
<i>I</i> / <i>I</i> <sub>1</sub>	100	55	15	13	SODIUM CHLORIDE (HALITE)					
Rad. CuK <sub>α</sub>	λ 1.5405	Filter Ni		<i>d</i> /Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>1</sub>	<i>hkl</i>	<i>d</i> /Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>1</sub>	<i>hkl</i>	
Dia.	cut off	coll.		3.258	13	111				
<i>I</i> / <i>I</i> <sub>1</sub> G. C. DIFFRACTOMETER <i>d</i> <sub>corr</sub> - <i>abs</i> ?				2.821	100	200				
Ref. SWANSON AND FUYAT.				1.994	55	220				
NBS CIRCULAR 539. VOL. II. 41(1953)				1.701	2	311				
Sys. CUBIC		S. G. O <sub>h</sub> - Fm3m		1.628	15	222				
<i>a</i> <sub>0</sub> 5.6402	<i>b</i> <sub>0</sub>	<i>c</i> <sub>0</sub>	<i>A</i> <i>C</i>	1.410	6	400				
<i>α</i>	<i>β</i>	<i>γ</i>	<i>Z</i> <sub>1</sub>	1.294	1	331				
Ref. IRID.				1.261	11	420				
<i>ea</i>	<i>naβ</i>	1.542	<i>εγ</i> Sign	1.151 5	7	422				
2V <i>D</i> <sub>2</sub> 2.164	<i>mp</i>	Color	Colorless	1.085 5	1	511				
Ref. IBID.				0.996 9	2	440				
AN ACS REAGENT GR ADI SAMPLE RE-				0.953 3	1	531				
CRYSTALL IZED TWICE FROM HYOR				0.940 1	3	600				
OCHLO-RIC ACID.				0.891 7	4	620				
X-RAY PATTERN AT 26°C.				0.860 1	1	533				
REPLACES 1-0993, 1-0994, 2-0818				0.850 3	3	622				
				0.814 1	2	444				

图2-13 NaCl的PDF卡片

(1)1*a*,1*b*,1*c*三个位置上的数据是衍射花样中前反射区( $2\theta < 90^\circ$ )三条最强衍射线对应的晶面间距,1*d*位置上的数据是最大面间距。

(2)2*a*,2*b*,2*c*,2*d*就是上述各衍射线的相对强度,其中最强线的强度为100。

(3)实验条件:Rad为辐射种类(CuK<sub>α</sub>, MoK<sub>α</sub>等);λ为辐射波长;Filter为滤波片;Dia为相机直径;cut off为相机或测角仪能测得的最大面间距;coll为光阑尺寸;*I*/*I*<sub>1</sub>为衍射强度的测量方法;*d*<sub>corr</sub>·*abs*?为所测*d*值是否经过吸收校正。



(10)										
<i>d</i>	1 <i>a</i>	1 <i>b</i>	1 <i>c</i>	1 <i>d</i>	(7)			(8)		
<i>I</i> / <i>I</i> <sub>1</sub>	2 <i>a</i>	2 <i>b</i>	2 <i>c</i>	2 <i>d</i>						
Rad.	A			Filter.	<i>d</i> /Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>1</sub>	<i>hkl</i>	<i>d</i> /Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>1</sub>	<i>hkl</i>
Dia.	cut off (3)			coll.						
<i>I</i> / <i>I</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> <sub>corr</sub> • <i>abs</i> ?									
Ref.										
Sys.	S. G.				(9)					
<i>a</i> <sub>0</sub>	<i>b</i> <sub>0</sub>	<i>c</i> <sub>0</sub>	(4)	<i>A</i> <i>C</i>						
<i>a</i>	<i>β</i>	<i>γ</i>	<i>Z</i>							
Ref.										
<i>εα</i>	<i>naβ</i>		<i>εγ</i>	Sign						
2 <i>V</i>	<i>D<sub>x</sub></i>		<i>mp</i>	(5)	Color					
Ref.										
(6)										

图 2-14 PDF 卡片示意图

(4) 晶体学数据: Sys 为晶系; S. G. 为空间群;  $a_0, b_0, c_0, a, \beta, \gamma$  为晶胞参数;  $A = a_0/b_0, C = c_0/b_0$  为轴比,  $Z$  为单位晶胞中化学式单位数目(对于元素是指单胞中的原子数, 对于化合物是指单胞中的化学式单位的数目)。

(5) 光学及其他物理性质:  $\epsilon\alpha, na\beta, \epsilon\gamma$  为折射率; Sign 为光性正负,  $2V$  为光轴夹角;  $D_x$  为密度;  $mp$  为熔点; Color 为颜色。

(6) 试样来源、制备方法及化学分析数据等。有时亦注明升华点, 分解温度, 转变点, 实验温度等, 卡片的替换等进一步的说明亦列于本栏。

(7) 物相的化学式和英文名称, 矿物学名称或普通名称, 有时还列出“点”式或结构式。

(8) 质量符号标记: ★为数据高度可靠;  $i$  为已指标化和估计强度, 但可靠性不如前者; ○为可靠性较差; 无符号者表示一般;  $C$  为衍射数据来自计算。

(9) 晶面间距、相对强度及晶面指数。

(10) 卡片序号。

各栏中的“Ref.”均指该栏数据的来源。

### (三) 索引

利用卡片档案的索引进行检索可大大节约时间。索引可分为“有机”和“无机”两大类, 每类又分为字母索引(Alphabetical Index)及数字索引(Numerical Index)两种, 数字索引也叫哈那瓦特索引(Hanawalt Index)。

#### 1. 字母索引

根据物质英文名称的第一个字母顺序排列。在每一行上列出卡片的质量标记、物质名称、化学式、衍射图样中三根最强线的  $d$  值和相对强度及卡片序号。检索者一旦知道了试样中的



一种或数种物相或化学元素时,便可利用这种索引。被分析的对象中所可能含有的物相,往往可以从文献中查到或估计出来,这时可通过字母索引将有关卡片找出,与待定衍射花样对比,即可迅速确定物相。

## 2. 哈那瓦特索引

当检索者完全没有待测样的物相或元素信息时,可以使用数字索引。在此索引中,每张卡片占一行,其中主要列出八强线的  $d$  值和相对强度、物质的化学式、矿物名或普通名、卡片号和参比强度值  $I/I_c$ 。相对强度是采用下标的形式给出的,以最强线的强度为 10 记为  $x$ ,其他则四舍五入为整数。采用 Hanawalt 组合法,即将最强线的面间距  $d_1$  处于某一范围内(例如  $0.269 \sim 0.265 \text{ nm}$ )者归入一组。不同年份出版的索引其分组及条目内容不全相同。以 1995 年的无机相 Hanawalt 检索手册为例,将面间距  $d_1$  从  $999.99 \sim 0.00$  共分为 40 组。组的顺序按面间距范围从大到小排列,组的面间距范围及其误差在每页顶部标出。在每组内按次强线的面间距  $d_2$  减小的顺序排列,而对  $d_2$  值相同的几列又按  $d_1$  值递减的顺序安排。考虑到强度测量可能有较大的误差,常将同种物质图样中几根最强线的面间距顺序调换排列,使同一物质在索引的不同部位多次出现。

除以上介绍的两种索引之外,还有“芬克无机索引”及“普通相索引”(常见相索引),它们的使用方法与上述索引相同。

目前除使用印刷类型的卡片、卡片书、索引等以外,磁带、磁盘、光盘类型的数据库及索引的使用也日益广泛。借助电子计算机进行查阅将变得更加快速方便。

## (四)物相定性分析的过程

### 1. 物相分析步骤

(1)获得衍射花样。可在 X 射线衍射仪上测绘衍射图,或者用 X 射线晶体分析仪摄照德拜相。

(2)从衍射花样上测量计算出各衍射线对应的面间距及相对强度。关于面间距  $d$  的测量,物相分析对  $d$  值的要求并不很高。在衍射图上,可取衍射峰的顶点或者中线位置作为该线的  $2\theta$  值,按图上角标估计到  $0.01^\circ$ ,按布拉格公式计算相应的  $d$  值。对德拜相的测量和计算  $d$  值前面已介绍过。关于相对强度  $I/I_1$  的测量,在衍射图上习惯只测量峰高而不必采用积分强度,除非在峰宽差别悬殊的场合。峰高也允许大致估计而无需精确测量。可将最高峰定为 100,并按此定出其他峰的相对高度。德拜相常采用目测强度,例如采用最强、强、中、弱、最弱五级,或采用 100,90,...,10 的 10 级标准。目前的 X 射线衍仪,一般通过电脑自动采集数据并处理,可自动输出对应各衍射峰的  $d$ 、 $I$  数值表。

(3)当已知被测样品的主要化学成分时,利用字母索引查找卡片,在包含主元素各物质中找出三强线符合的卡片号,取出卡片,核对全部衍射线,一旦符合,便可定性。

(4)在试样组成元素未知的情况下,利用数字索引进行定性分析。从前反射区( $2\theta < 90^\circ$ )中选取强度最大的三根衍射线,并使其  $d$  值按强度递减的次序排列,又将其余线条之值按强



度递减顺序列于三强线之后。

(5)从 Hanawalt 索引中找到对应的  $d_1$  (最强线的面间距) 组。按次强线的面间距  $d_2$  找到接近的几行。在同一组中,各行系按  $d_2$  递减顺序安排,此点十分重要。检查这几行数据其  $d_1$  是否与实验值很接近。得到肯定之后再依次查对第三强线,第四、第五直至第八强线,并从中找出最可能的物相及其卡片号。从档案中抽出卡片,将实验所得  $d$  及  $I/I_1$  与卡片上的数据详细对照,如果对应得很好,物相鉴定即告完成。

(6)如果待测样数列中第三个  $d$  值在索引各行均找不到对应,说明该衍射花样的最强线与次强线并不属于同一物相,必须从待测花样中选取下一根线作为次强线,并重复(5)的检索程序。当找出第一物相之后,可将其线条剔出,并将残留线条的强度归一化,再按程序(4)~(5)检索其他物相。注意不同的物相的线条有可能相互重叠。

考虑到实验数据或有误差,故允许所得的  $d$  及  $I/I_1$  与卡片的数据略有出入。一般来说, $d$  是可以较精确得出的,误差约为 0.2%,不能超过 1%,它是鉴定物相的最主要根据。而  $I/I_1$  的误差则允许稍大一些,因为导致强度不确定的因素较多。

## 2. 可能碰到的困难

物相定性分析的原理是简单的,但在实际工作中往往会碰到很多困难。首先是在测取多相混合物的衍射图样时,若某个相分含量过少,将不足以产生自己完整的衍射图样,甚至根本不出现衍射线。在分析钢中的碳化物、夹杂物时往往就是如此。这类分析事先须对试样进行电解分离处理,即针对具体的材料和分析要求,选择合适的电解溶液和电流密度,使基体相溶解掉并使欲分析的微量相沉积下来。在分析金属零件的化学热处理层、氧化层、电镀层等时,往往由于表面层太薄而观察不到其中某些相分的衍射线。这时,除考虑增加入射的 X 射线强度、提高探测器的灵敏度之外,还应考虑采用能被试样强烈吸收的辐射。

在进行物相检索时也会遇到很多困难。例如,多相混合物的图样中,属于不同相分的某些衍射线会因面间距相近而互相重叠,致使图样中的最强线可能并非某单一相分的最强线,而是由两个或多个相分的某些次强或三强线条叠加的结果。若以这样的线条作为某相分的最强线条,将找不到任何对应的卡片,于是,必须重新假设和检索。比较复杂的相分析工作,往往需经多次尝试方可成功。

造成检索困难的另一原因,是待测物质图样的数据( $d$  及  $I$  系列)存在误差。为克服这一困难,一方面要求在测取和量度数据过程中尽可能减少误差,另一方面也要求在检索时对可能的误差范围作出恰当的估计。标准卡片本身也可能存在误差,但这不是初学者所需解决的问题了。

## (五) 计算机自动检索

物相检索是一项繁重而耗时的工作,对于相组成复杂的物质,尤其如此。随着电脑技术的发展,目前的 X 射线衍射仪一般都已配备有物相自动检索系统。该项工作主要包括两个方面:① 建立数据库,即将标准物质的衍射花样输入并存储到电脑中;② 检索匹配,即将待测样



的实验衍射数据及其误差考虑输入,可能时还可输入样品的元素信息以及物相隶属的子数据库类型(有机、无机、金属、矿物等)。电脑按已给定的程序将之与标准花样进行匹配、检索、淘汰和选择,最后输出结果。

目前比较熟悉的计算检索系统主要有 Johnson-Vand 系统和 Frevel 系统,其中 Johnson-Vand 系统由于能检索全部的 JCPDS-PDF 卡片,所以应用较为普遍。

由于物相比较复杂,单凭电脑的匹配检索往往有误检和漏检的可能,故最终结果还应经过人工审核。

## 二、物相定量分析

如果不仅要求鉴别物相种类,而且要求测定各物相相对含量,就必须进行定量分析。

### (一)物相定量分析原理

物相定量分析的依据是:各相衍射线的强度,随该相含量的增加而提高。由于试样对 X 射线的吸收,使得“强度”并不正比于“含量”,而须加以修正。

采用衍射线仪测量时,吸收因子为  $1/(2\mu)$  ( $\mu$  为混合物的线吸收系数),令试样被 X 射线照射的体积为  $V$ ,混合物样品中任一相  $j$  相的体积分数为  $f_j$ , $j$  相被 X 射线照射的体积为  $V_j = Vf_j$ ,则  $j$  相某根衍射线条的强度  $I_j$  可按(1-61)改写为

$$I_j = I_0 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m} \right)^2 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \cdot \frac{1}{2\mu} \cdot Vf_j \left[ \frac{1}{V_{\text{hkl}}^2} |F_{\text{hkl}}|^2 P\varphi(\theta) e^{-2M} \right]_j \quad (2-15)$$

显然,对于同一样品各相各衍射线条而言,式中  $I_0 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m} \right)^2 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \cdot \frac{V}{2} = A$  为常数,设

$$C_j = \left[ \frac{1}{V_{\text{hkl}}^2} |F_{\text{hkl}}|^2 P\varphi(\theta) e^{-2M} \right]_j \quad (2-16)$$

对于给定之  $j$  相,  $C_j$  只取决于衍射线条指数(HKL)。因为各相的线吸收系数  $\mu_j$  均不相同,故当  $j$  相的含量改变时,  $\mu$  亦随之改变。这样,  $j$  相某根衍射线条的强度  $I_j$  可写为

$$I_j = \frac{AC_j f_j}{\mu} \quad (2-17)$$

式(2-17)即为物相定量分析的基本公式。

### (二)定量分析方法

下面对几种常用的定量分析方法作一简介。

#### 1. 单线条法(外标法)

本法是将所测物相的纯相物质单独标定,通过测量混合物样品中欲测相( $j$ 相)某根衍射线条的强度并与纯  $j$  相同一线条强度对比,即可定出  $j$  相在混合样品中的相对含量。

若混合物中所含的  $n$  个相,其线吸收系数  $\mu$  及密度  $\rho$  均相等(同素异构物质就属于这一情况),根据式(2-17),某相的衍射线强度  $I_j$  将正比于其质量分数  $w_j$ :

$$I_j = Cw_j \quad (2-18)$$





式中,  $C$  为新的比例系数。

如果试样为纯  $j$  相, 则  $w_j = 1$ , 此时  $j$  相用以测量的某根衍射线的强度将变为  $(I_j)_0$ , 因此有

$$\frac{I_j}{(I_j)_0} = \frac{Cw_j}{C} = w_j \quad (2-19)$$

式(2-19)表明, 混合样中  $j$  相某线与纯  $j$  相同一根线强度之比, 等于  $j$  相的质量分数。按照这一关系可进行定量分析。

此法比较简易, 但准确度较差。如欲提高测量的可靠性, 可事先配制一系列不同比例的混合试样( $j$  相含量已知), 制作  $I_j/(I_j)_0 - w_j$  定标曲线(强度比与含量的关系曲线)。应用时根据强度比并按此曲线即可查出含量。后一法亦适用于吸收系数不相同的两相混合物的定量分析。

## 2. 内标法

若待测样品中含有多个物相, 各相的质量吸收系数又不同, 则定量分析常采用内标法。该法将一种标准物掺入待测样中作为内标, 并事先绘制定标曲线。本法是一种最一般、最基本的方法, 但手续较烦琐, 在实际使用中常使用该法的简化方法( $K$  值法等)。内标法仅限于粉末样品。

要测定  $j$  相在混合物中的含量, 须掺入标准物质  $S$  组成复合样品。根据式(2-17),  $j$  相某根衍射线的强度为

$$I_j = \frac{AC_j f_j'}{\mu}$$

式中,  $f_j'$  为  $j$  相在复合样品(掺入  $S$  相后)中的体积分数。

若要求取  $j$  相的质量分数, 尚需要考虑  $j$  相的密度:

$$I_j = \frac{AC_j w_j'}{\rho_j \mu} \quad (2-20)$$

式中,  $\rho_j$  为  $j$  相的密度;  $w_j'$  为  $j$  相在复合样品中的质量分数。

标准相  $S$  的衍射强度亦可按同理求出:

$$I_s = \frac{AC_s w_s'}{\rho_s \mu} \quad (2-21)$$

式中,  $w_s'$  为标准相  $S$  在复合样品中的质量分数。

式(2-20)除以式(2-21)得

$$\frac{I_j}{I_s} = \frac{C_j \rho_j w_j'}{C_s \rho_s w_s'} \quad (2-22)$$

$j$  相在原混合样(未掺入  $S$  相)中的质量分数为  $w_j$ ,  $S$  相占原混合样的质量分数为  $w_s$ , 它们与  $w_j'$  和  $w_s'$  的关系分别为

$$w_j = \frac{w_j'}{1 - w_s'}, \quad w_s = \frac{w_s'}{1 - w_s'}$$



以此关系代入式(2-22),得

$$\frac{I_j}{I_s} = \frac{C_j \rho_j w_j}{C_s \rho_s w_s} \quad (2-23)$$

对于S相含量恒定,j相含量不同(已知)的一系列复合样, $C_j$ 、 $\rho_j$ 、 $C_s$ 、 $\rho_s$ 、 $w_s$ 皆为定值,式(2-23)可写成

$$\frac{I_j}{I_s} = K w_j \quad (2-24)$$

式(2-24)为内标法的基本方程, $I_j/I_s$ 与 $w_j$ 呈线性关系,直线必过原点。 $K = \frac{C_j \rho_j}{C_s \rho_s w_s}$ 为直线的斜率。

$I_j$ 及 $I_s$ 可通过实验测定,如直线斜率 $K$ 已知,则 $w_j$ 可求。

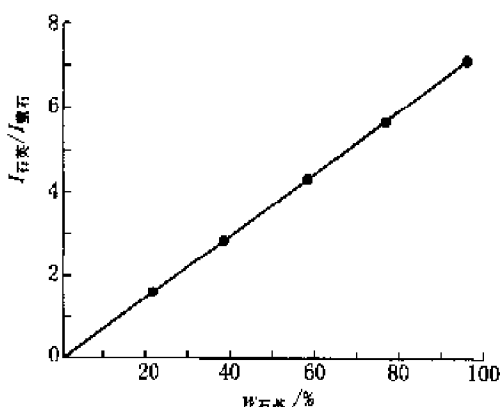


图 2-15 石英分析的定标曲线

内标法的直线斜率 $K$ ,用实验方法求得。为此,要配制一系列样品,测定并绘制定标曲线。即配制一系列样品,其中包含重量分数不同(但数值 $w_j$ 已知)的欲测相(j相)以及恒定质量分数的标准相(S相),进行衍射分析,把试样中j相的某根衍射线强度 $I_j$ 与掺入试样中含量已知的S相的某根衍射线强度 $I_s$ 相比 $I_j/I_s$ ,作 $I_j/I_s - w_j$ 曲线。应用时,将同样重量分数的标准物掺入待测样中组成复合样,并测量该样品的 $I_j/I_s$ ,通过定标曲线即可求得 $w_j$ 。图2-15的定标曲线用于测定工业粉尘中的石英含量。制作曲线时系采用20%萤石( $\text{CaF}_2$ )

粉末作为标准物质。

在应用内标曲线测定未知样品j相含量时,加入样品之内标物质(S相)种类及含量、j相与S相衍射线选取等条件都要与所用定标曲线的制作条件相同。制作定标曲线比较麻烦,且通用性不强。内标法特别适用于物相种类比较固定且经常性(大批量)的样品分析。

### 3. K值法及参比强度法

内标法是传统的定量分析方法,但存在较严重的缺点。首先是绘制定标曲线时需配制多个复合样品,工作量大,且有时纯样很难提取。其次是要求加入样品中的标准物数量恒定,所绘制的定标曲线又随实验条件而变化。为克服这些缺点,目前有许多简化方法,其中使用较普遍的是K值法,又称基体清洗法,是1974年首先由钟焕成(F. H. Chung)提出的。

K值法实际上也是内标法的一种,是从内标法发展而来的。它与传统的内标法相比,不用绘制定标曲线,因而免去了许多繁复的实验,使分析手续大为简化。K值法的原理也是比较简单的,所用公式是从内标法的公式演化而来的。根据内标法公式(2-23):



$$\frac{I_j}{I_s} = \frac{C_j \rho_j w_j}{C_s \rho_s w_s}$$

K 值法将该式改为

$$K_s^j = \frac{C_j \rho_j}{C_s \rho_s} \quad (2-25)$$

$$\frac{I_j}{I_s} = K_s^j \frac{w_j}{w_s} \quad (2-26)$$

式(2-26)是 K 值法的基本方程。 $K_s^j$  称为 j 相(待测相)对 S 相(内标物)的 K 值。 $K_s^j$  值仅与两相及用以测试的晶面和波长有关,而与标准相的加入量无关。若 j 相和 S 相衍射线条选定,则  $K_s^j$  为常数。它可以通过计算得到,但通常是用实验方法求得。 $K_s^j$  值的实验测定:配制等量的 j 相和 S 相混合物,此时  $w_j/w_s = 1$ ,所以  $K_s^j = I_j/I_s$ ,即测量的  $I_j/I_s$  就是  $K_s^j$ 。应用时,往待测样中加入已知量的 S 相,测量  $I_j/I_s$ ,已知  $K_s^j$ ,通过式(2-26)求得  $w_j$ 。应用时注意,待测相与内标物质种类及衍射线条的选取等条件应与 K 值测定时相同。

K 值法尚可进一步简化,这就是参比强度法。该法采用刚玉( $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ )为通用参比物质。已有众多常用物相的 K 值(参比强度)载于粉末衍射卡片或索引上。故不必通过计算或测试获得 K 值。某物质的 K 值即参比强度等于该物质与  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  等重量混合物样的 X 射线衍射图谱中两相最强线的强度比。

当待测样中只有两个相时,做定量分析不必加入标准物质,因为这时存在以下关系:

$$w_1 + w_2 = 1$$

$$I_1/I_2 = K_s^1 w_1/w_2$$

于是

$$w_1 = \frac{1}{1 + K_s^1 I_2/I_1} \quad (2-27)$$

例如样品由锐钛矿( $\text{A-TiO}_2$ )和金红石( $\text{R-TiO}_2$ )两种物质组成,要测定其中金红石的含量就可以直接借用索引上的数据。采用  $\text{CuK}_\alpha$  辐射, $\text{R-TiO}_2$  用  $d=0.325 \text{ nm}$  的线条, $K_s^R=3.4$ ;  $\text{A-TiO}_2$  用  $d=0.351 \text{ nm}$  的线条, $K_s^A=4.3$ 。通过实验测得待测样的  $I_A/I_R$  以后,即可利用式(2-27)直接计算出金红石含量,因为  $K_A^R = K_s^R/K_s^A$ 。

参比强度法可以解决实际工作中难以获得纯物质的问题,而且也不必通过实验去测定 K 值,但该法有时测定精度稍差。

#### 4. 直接对比法

内标法、K 值法和参比强度法均需向待分析样品内加入标准物质,只适用于粉末样品,而不适用于整体样品。不向样品中加入任何物质而直接利用样品中各相的强度比值实现物相定量的方法,称为直接对比法。

这种方法只适用于待测试样中各相的晶体结构为已知的情况,这时与 j 相的某根衍射线有关的常数  $C_j$  可直接从式(2-16)计算出来。在这种情况下,设样品中有  $n$  个相,按式(2-17)可得下列方程组:



$$\begin{cases} \frac{I_1}{I_2} = \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{f_1}{f_2} \\ \dots \\ \frac{I_{j-1}}{I_j} = \frac{C_{j-1}}{C_j} \cdot \frac{f_{j-1}}{f_j} \\ \dots \\ \frac{I_{n-1}}{I_n} = \frac{C_{n-1}}{C_n} \cdot \frac{f_{n-1}}{f_n} \\ \sum_{j=1}^n f_j = 1 \end{cases} \quad (2-28)$$

各方程中的  $I_j$  可通过实验测得,  $C_j$  可通过计算得到, 式(2-28)中共有  $n$  个独立方程, 未知量  $f_j$  共有  $n$  个, 因此方程可解, 各相的体积分数  $f_j$  也可求得了。

这种方法用于两相系统特别简便。例如淬火钢中残余奥氏体含量的测定。设淬火钢中只含马氏体( $\alpha$ 相)和奥氏体( $\gamma$ 相), 则方程组为

$$\begin{aligned} f_\alpha + f_\gamma &= 1 \\ \frac{I_\gamma}{I_\alpha} &= \frac{C_\gamma}{C_\alpha} \cdot \frac{f_\gamma}{f_\alpha} \end{aligned}$$

故奥氏体的体积分数为

$$f_\gamma = \frac{1}{1 + \frac{I_\alpha C_\gamma}{I_\gamma C_\alpha}}$$

## 2.3 点阵常数的精确测定

### 一、基本原理

点阵常数是晶体物质的基本结构参数, 它随化学成分和外界条件(温度和压力等)的变化而变化。点阵常数的测定在研究固态相变(如过饱和固溶体的分解)、确定固溶体类型、测定固溶体溶解度曲线、观察热膨胀系数、测定晶体中的杂质含量、确定化合物的化学计量比等方面都得到了应用。由于点阵常数随各种条件变化而变化的数量级很小(约为  $10^{-5}$  nm), 因而通过各种途径以求测得点阵常数的精确值就十分必要。

点阵常数是通过 X 射线衍射线的位置( $\theta$ )的测量而获得的。以立方晶系为例(下同), 测定  $\theta$  后, 点阵常数  $a$  可按下式计算:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}{2 \sin \theta} \quad (2-29)$$

式中波长是经过精确测定的, 有效数字甚至可达 7 位, 对于一般的测定工作, 可以认为没有误



差;  $HKL$  是整数, 无所谓误差。因此, 点阵常数  $a$  的精度主要取决于  $\sin \theta$  的精度。 $\theta$  角的测定精度  $\Delta\theta$  取决于仪器和方法。

当  $\Delta\theta$  一定时,  $\sin \theta$  的变化与  $\theta$  的所在范围有很大的关系, 如图 2-16 所示。可以看出当  $\theta$  接近  $90^\circ$  时,  $\sin \theta$  变化最为缓慢。假如在各种  $\theta$  角度下的测量精度  $\Delta\theta$  相同, 则在高  $\theta$  角时所得的  $\sin \theta$  值将比在低角时的要精确得多。对布拉格方程微分的式(2-8)同样说明, 当  $\Delta\theta$  一定时, 采用高  $\theta$  角的衍射线测量, 面间距误差  $\Delta d/d$  (对立方系物质也即点阵常数误差  $\Delta a/a$ ) 将要减小; 当  $\theta$  趋近于  $90^\circ$  时, 误差将会趋近于零。因此, 应选择接近  $90^\circ$  的线条进行测量。

但实际能利用的衍射线, 其  $\theta$  角与  $90^\circ$  总是有距离的, 不过可以设想通过外推法接近理想状况。例如, 先测出同一物质的多根衍射线, 并按每根衍射线的  $\theta$  计算出相应的  $a$  值, 再以  $\theta$  为横坐标, 以  $a$  为纵坐标, 将各个点连结成一条光滑的曲线, 再将此曲线延伸使与  $\theta=90^\circ$  处的纵轴相截, 则截点即为精确的点阵参数值。

用曲线外推难免有人为因素掺入, 故最好寻找另一个量 ( $\theta$  的函数) 作横坐标, 这就是说要寻找一个外推函数, 以使所描画的点之间以直线关系相联结。不过在不同的几何条件下, 外推函数却是不同的。人们在对测量误差进行系统分析的基础上, 找到了不同的外推函数。

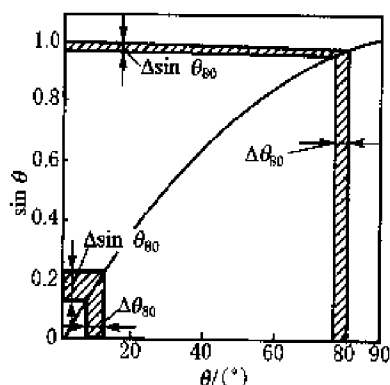


图 2-16  $\sin \theta$  随  $\theta$  的变化关系

## 二、点阵常数测量中的误差来源

测量误差包括偶然误差和系统误差: 偶然误差不可能完全排除, 但可以通过多次重复测量使其尽可能减小; 系统误差取决于实验方法与条件, 在对其来源与规律性的分析基础上, 可采取措施使其减小或予以修正。

### (一) 德拜法中的系统误差

测定点阵常数常用德拜法, 该法中衍射线峰位的系统误差主要来源是相机半径误差、底片伸缩误差、试样偏心误差和试样吸收误差。

#### 1. 相机半径误差与底片伸缩误差

精确测定点阵常数常采用背射衍射线。如图 2-17 所示,  $\theta=90^\circ-\phi$ , 而  $\phi$  与相机半径  $R$  及背射线条间距  $S$  之关系为

$$\phi = \frac{S}{4R}$$

对上式取对数、微分, 得

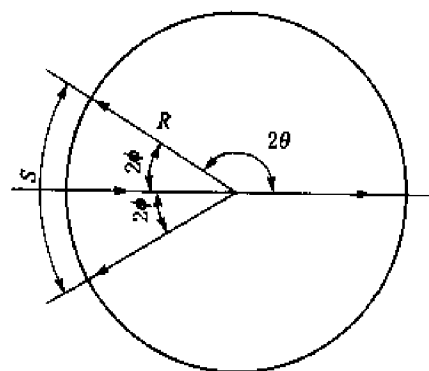


图 2-17 背射衍射线  $\theta$ 、 $\phi$ 、 $S$  与  $R$  的关系



$$\frac{\Delta\phi}{\phi} = \frac{\Delta S}{S} - \frac{\Delta R}{R} \quad (2-30)$$

底片伸缩误差  $\Delta S$  指底片经冲洗后引起的  $S$  变化,而相机半径误差  $\Delta R$  指相机实际半径与名义半径之差。由式(2-31)可知, $\Delta R$  与  $\Delta S$  引起的  $\phi$  之误差为

$$\Delta\phi_{R,S} = \left( \frac{\Delta S}{S} - \frac{\Delta R}{R} \right) \phi \quad (2-31)$$

## 2. 试样偏心误差

试样偏心是指试样台旋转轴与相机圆筒轴不重合。不论试样如何偏心,总可以将其分解为平行于入射线的位移( $\Delta x$ )和垂直于入射线的位移( $\Delta y$ )两个分量,如图 2-18 所示。从图 2-18(a)可知, $\Delta x$  的存在使试样中心由相机中心  $C'$  移至  $O$ ,从而导致衍射线弧对间距  $S$  发生变化,其变化量为

$$\Delta S_c = AC + BD = 2BD \approx 2ON = 2\Delta x \sin 2\phi$$

按式(2-30), $\Delta S_c$  对  $\phi$  的影响可表示为(此时仅考虑  $\Delta S_c$  的影响, $\Delta R=0$ ):

$$\frac{\Delta\phi_c}{\phi} = \frac{\Delta S_c}{S} = \frac{2\Delta x \sin 2\phi}{4R\phi} = \frac{\Delta x}{R\phi} \sin \phi \cos \phi$$

$$\Delta\phi_c = \frac{\Delta x}{R} \sin \phi \cos \phi \quad (2-32)$$

由图 2-18(b)可知, $\Delta y$  的存在使衍射线弧对向同一侧位移,即  $B$  移向  $D$ ,  $A$  移向  $C$ ,当  $\Delta y$  微小时, $BD$  与  $AC$  近似相等,故可不考虑  $\Delta y$  对  $S$  的影响。

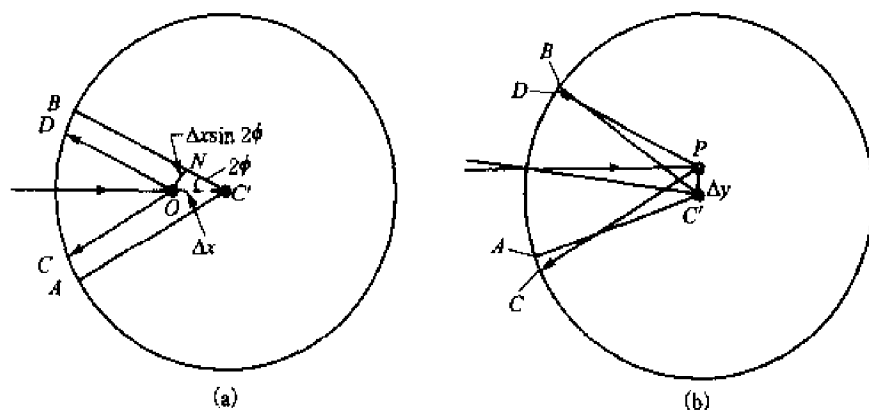


图 2-18 样品偏心对衍射线位置的影响

(a)  $\Delta x$  的影响; (b)  $\Delta y$  的影响

## 3. 试样吸收的误差

试样对 X 射线的吸收也会引起误差( $\Delta\phi_A$ )。 $\Delta\phi_A$  通常为点阵常数测定中误差的最大来源,但它很难准确计算。在讨论吸收因子时曾指出,对于高度吸收的试样,高角度(背射)衍射线几乎完全来自于靠近入射线一侧的试样表层物质,故可将试样吸收对  $\phi$  值的影响视同



试样中心相对于相机中心向入射线一侧水平位移的影响。因而可将  $\Delta\phi_A$  包含在式 (2-32) 中。

综上所述,相机半径误差、底片伸缩误差、试样偏心误差和吸收误差对于  $\phi$  所引起的总误差可由式 (2-31) 和式 (2-32) 相加求得:

$$\Delta\phi_{R,S,C,A} = \left( \frac{\Delta S}{S} - \frac{\Delta R}{R} \right) \phi + \frac{\Delta x}{R} \sin \phi \cos \phi \quad (2-33)$$

由于  $\phi = 90^\circ - \theta$ ,  $\Delta\phi = -\Delta\theta$ ,  $\sin \phi = \cos \theta$ ,  $\cos \phi = \sin \theta$ , 故式 (2-9) 可写为

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \Delta\theta = \frac{\sin \phi}{\cos \phi} \Delta\phi = \frac{\sin \phi}{\cos \phi} \left[ \left( \frac{\Delta S}{S} - \frac{\Delta R}{R} \right) \phi + \frac{\Delta x}{R\phi} \sin \phi \cos \phi \right] \quad (2-34)$$

在背射区,取  $\theta$  尽量接近  $90^\circ$  的衍射线,则  $\phi$  很小,此时有  $\sin \phi \approx \phi$ ,  $\cos \phi \approx 1$ , 则上式可改写为

$$\frac{\Delta d}{d} = \left( \frac{\Delta S}{S} - \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta x}{R} \right) \sin^2 \phi \quad (2-35)$$

在同一张底片上,上式中括号内各项均为恒定,若用常数  $K$  表示,则

$$\frac{\Delta d}{d} = K \sin^2 \phi = K \cos^2 \theta \quad (2-36)$$

对于立方晶系,有

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = K \cos^2 \theta \quad (2-37)$$

可见在德拜法中,测量面间距(点阵常数)相对误差是与  $\cos^2 \theta$  成正比的,当  $\theta$  接近  $90^\circ$  时,  $\cos^2 \theta$  接近于零。因此可将从各衍射线测得的点阵常数  $a$  对  $\cos^2 \theta$  作图,用直线外推法来消除系统误差,求得精确的点阵常数。

## (二) 衍射仪中的系统误差

衍射仪的测角仪圆半径比德拜相机的半径大很多,故分辨率也高得多。因此采用衍射仪精确测定点阵常数愈来愈受重视。衍射仪法中系统误差主要有焦点位移误差、试样表面离轴误差、试样透明误差、平板型试样误差、X射线的垂直发散误差及实验条件选择不当造成的误差。综合各项系统误差,  $2\theta$  的角度误差为

$$\Delta 2\theta = \frac{X}{R} - \frac{2S \cdot \cos \theta}{R} - \frac{\sin 2\theta}{\mu R} + \frac{1}{12} \alpha^2 \cot \theta - \frac{1}{6} \beta^2 \cdot \cot 2\theta + \eta \quad (2-38)$$

因为

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta \cdot \Delta\theta$$

整理后为

$$\frac{\Delta d}{d} = \cos^2 \theta \left( \frac{A}{\sin^2 \theta} + \frac{B}{\sin \theta} + C \right) + D \cot \theta + E \quad (2-39)$$

对同一衍射图而言,上式中  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$  和  $E$  都是一些只与仪器及试样情况有关,而与  $\theta$  无关的常数。



对立方晶系,有

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = \cos^2 \theta \left( \frac{A}{\sin^2 \theta} + \frac{B}{\sin \theta} + C \right) + D \cot \theta + E \quad (2-40)$$

由上式可见,衍射仪法中,不同于德拜法有单一的外推函数可用,而必须针对具体实验,考虑以哪一项误差为主。但一般认为  $\cos^2 \theta$  项仍是主要的项,仍可用它来作外推函数。

### 三、精确测定点阵常数的方法

为了求得精确的点阵常数,首先要根据误差来源的分析,对实验技术精益求精,以获得尽可能正确的原始数据。特别是衍射仪法,必须按照仪器的技术条件进行严格的调试。衍射线峰位的测量也是提高精度的关键,应选择合适的定峰法确定衍射峰位。在此基础上,可再用图解外推法、最小二乘法或标准试样校正法来校正或消除误差。

#### (一)定峰方法

衍射峰位置的准确测定对于精确测定点阵常数和宏观应力测量具有极大的重要性。常用的定峰方法主要有以下几种。

##### 1. 峰顶法

当衍射线非常明锐,直接取峰顶的角度位置作为峰位。此法是取衍射峰宽约  $1^\circ$  处的宽度中点作为峰位。

##### 2. 切线法

衍射峰两侧的直线部位较长时,取峰顶两侧直线部分延长线的交点作峰位。

##### 3. 半高法

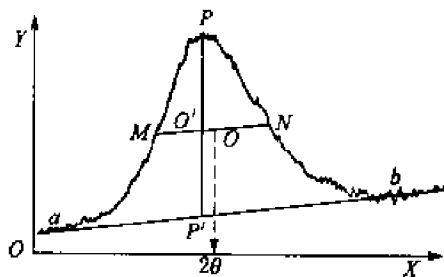


图 2-19 半高法定峰

用半峰高处峰宽的中点用为峰位(图 2-19 所示)。其定峰过程如下:联结衍射峰两端的平均背底直线  $ab$ ;从衍射峰最高点  $P$  做记录纸边线  $X$  轴的垂线,与  $ab$  线交于  $P'$  点;过  $PP'$  线的中点  $O'$  作  $ab$  的平行线,与衍射峰轮廓线交于  $M$ 、 $N$  点;将  $MN$  线的中点  $O$  定为衍射峰位,从  $O$  点作  $X$  轴垂线,与  $X$  轴的交点即为  $2\theta$  值。

当衍射峰轮廓光滑时,半高法定峰相当可靠,重复性较好,故广泛采用。但当计数波动显著时,峰的轮廓将变得难以确定,从而使  $ab$  线、 $P$  点、 $M$  点及  $N$  点的确定带有相当大的随意性。

##### 4. 三点抛物线法

其原理是将一根抛物线拟合到衍射峰顶部,以抛物线的对称轴作为峰位。实际采用的是等间距抛物线法,即测量衍射峰顶部等间距的三点上的强度,以此三点计算拟合抛物线对称轴的位置。





具体做法是：在所测曲线顶点附近取一点  $d$  (图 2-20)，再在其左右等距离处各取一点  $e$  和  $f$ ，其间距为  $c$ ，这三点均需位于顶点强度 85% 以上的区域内。若中点  $d$  与左右两点  $e$ 、 $f$  强度差分别为  $a$  与  $b$ ，又  $e$  点 ( $2\theta$  最小一点) 的横坐标为  $2\theta_1$ ，则峰位为

$$2\theta_p = 2\theta_1 + \frac{c}{2} \left( \frac{3a+b}{a+b} \right) \quad (2-41)$$

定峰方法除以上几种外，还有弦中线法、弦中点法、1/8 高度法、重心法等。现代衍射仪所测衍射线的峰位强度、线形，均由计算机自动确定，无需手工计算。

### (二) 图解外推法

图解外推法是从实验数据出发，根据误差函数作图外推，以消除误差的方法。这种方法对立方晶系物质应用起来特别方便。下面以立方系为例加以说明。

设点阵常数真实值为  $a_0$ ，则实测值为  $a = a_0 \pm \Delta a$ 。在德拜照相法中，按式 (2-38) 有

$$a = a_0 \pm a_0 K \cos^2 \theta$$

设  $b = a_0 K$ ，上式可写为

$$a = a_0 \pm b \cos^2 \theta \quad (2-42)$$

从上式可知， $a - \cos^2 \theta$  为直线关系。图解外推法是将  $a - \cos^2 \theta$  直线外推至  $\cos^2 \theta = 0$  处，从而得到值  $a_0$  (直线与纵坐标轴的交点) 的方法。

一般地，可将  $a$  与  $a_0$  的关系表示为

$$a = a_0 \pm b f(\theta) \quad (2-43)$$

式中， $f(\theta)$  称为外推函数。 $f(\theta)$  的形式不是唯一的，其形式因实验方法和条件不同或研究者寻求  $\Delta\theta$  误差规律的思路不同而不同。

式 (2-42) 在推导过程中采用了某些近似处理，它们是以背射线条为前提的。因此， $\cos^2 \theta$  外推要求全部衍射线  $\theta > 60^\circ$ ，而且至少有一根线其  $\theta$  在  $80^\circ$  以上。在很多场合下，要满足这些条件是困难的，故必须寻求一种适合包含低角衍射线的直线外推函数。尼尔逊 (J. B. Nelson) 等用尝试法找到了外推函数：

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (2-44)$$

尼尔逊函数在很广的  $\theta$  范围 ( $\theta > 30^\circ$ ) 内有较好的直线性。后来泰勒 (A. Taylor) 等又从理论上证实了这一函数。

利用衍射仪测定点阵参数时，外推函数有  $\cos^2 \theta$ 、 $\cot^2 \theta$ 、 $\cos^2 \theta / \sin \theta$ 。由式 (2-40) 可见，衍射仪法中，不同于德拜法有单一的外推函数可用，而必须针对具体实验，考虑 (2-40) 式中以哪项误差为主。但一般认为  $\cos^2 \theta$  项仍是主要的项，仍可用它来作外推函数。

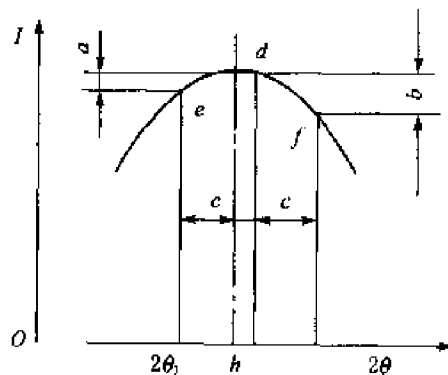


图 2-20 三点抛物线法定峰



立方晶系以外的其他晶系,因面间距  $d$  与两个或三个点阵常数有关,故  $\Delta a/a$  (或  $\Delta b/b$ 、 $\Delta c/c$ ) 与  $\Delta d/d$  无正比关系,外推法用起来就较麻烦。这时点阵常数  $a$ 、 $b$  和  $c$  可分别从  $(h00)$ 、 $(0k0)$ 、 $(00l)$  衍射线求得后再外推。

### (三) 最小二乘法

直线外推法仍存在不少问题。首先,要画出一条最合理的直线以表示各实验点子的趋势,主观色彩较重;其次,图纸的刻度有欠细致精确,对更高的要求将有困难。采用最小二乘法处理,可以克服这些缺点。

在点阵参数测量中,除偶然误差外,尚存在系统误差,平均直线与纵坐标的截距才表示欲得的精确值。为求出截距,可采用以下方法。

以纵坐标  $a$  表示点阵常数,横坐标  $f(\theta)$  表示外推函数值,实验点子用  $[a_i, f(\theta_i)]$  表示,直线方程为  $a = a_0 + bf(\theta)$ 。式中  $a_0$  为直线的截距,  $b$  为斜率。一般来说,直线并不通过任一实验点,因为每点均有偶然误差。以直线方程为例,当  $f(\theta) = f(\theta_1)$  时,相应的  $a$  值应为  $a_0 + bf(\theta_1)$ ,而实验点之  $a$  值却为  $a_1$ ,故此点的误差  $e_1$  为

$$e_1 = [a_0 + bf(\theta_1)] - a_1$$

所有实验点子误差的平方和为

$$\sum_{i=1}^n (e_i^2) = [a_0 + bf(\theta_1) - a_1]^2 + [a_0 + bf(\theta_2) - a_2]^2 + \Lambda + [a_0 + bf(\theta_i) - a_i]^2 + \Lambda$$

按最小二乘法原理,误差平方和为最小的直线是最佳直线。求  $\sum (e^2)$  最小值的条件是

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^n (e_i^2)}{\partial a_0} = 0 \quad \text{及} \quad \frac{\partial \sum_{i=1}^n (e_i^2)}{\partial b} = 0$$

即

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n a_i = na_0 + b \sum_{i=1}^n f(\theta_i) \\ \sum_{i=1}^n a_i f(\theta_i) = a_0 \sum_{i=1}^n f(\theta_i) + b \sum_{i=1}^n f^2(\theta_i) \end{cases} \quad (2-45)$$

从联列方程(2-45)解出之  $a_0$  值即为精确的点阵常数值:

$$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^n a_i f(\theta_i) \sum_{i=1}^n f(\theta_i) - \sum_{i=1}^n a_i \sum_{i=1}^n f^2(\theta_i)}{\left[ \sum_{i=1}^n f(\theta_i) \right]^2 - n \sum_{i=1}^n f^2(\theta_i)} \quad (2-46)$$

以上所得的  $a_0$  值是当  $f(\theta)=0$  时的  $a$  值。大部分的系统误差已通过外推手段消除,而经最小二乘法平滑所定出的直线亦已消除了偶然误差,故就是准确的点阵常数。

### (四) 标准样校正法

正确估计及消除误差,需要借助于数理分析,在某些场合,误差的来源以及函数形式很难



确定。但是,用简单的实验方法也可以消除误差。“标准试样校正法”就是常用的一种。有一些比较稳定的物质,如 Ag、Si、SiO<sub>2</sub> 等,其点阵常数业已经高一级的方法精心测定过。例如纯度为 99.999% 的 Ag 粉,  $a=0.408\ 613\ \text{nm}$ ; 99.9% Si 粉,  $a=0.543\ 75\ \text{nm}$  等。这些物质称为标准物质,可以将它们的点阵常数作为标准数据。

将标准物质粉末掺入待测样粉末中,或者在待测块状样的表面上撒上一薄层标准物,于是在衍射图上,就可同时出现两种物质的衍射线。标准物相的  $a$  已知,根据所用  $\lambda$ ,可算出某根衍射线的理论值  $\theta$ ,它与衍射图上所得相应的  $\theta$  会有微小的差别,而这是未知诸误差因素的综合影响所造成的。以这一差别对待测样的数据进行校正就可以得到比较准确的点阵常数。从原则上说,只有当两根线相距极近,才可以认为误差对它们的影响相同。标准样校正法实验和计算都较简单,有实际应用价值。不过所得的点阵常数的精确度将在很大程度上依赖于标准物本身数据的精度。

## 2.4 宏观应力测定

### 一、内应力的分类及在衍射图谱上的反映

内应力是指产生应力的各种因素不复存在时(如外力已去除、加工已完成、温度已均匀、相变已停止等),由于不均匀的塑性变形或相变而使材料内部依然存在的并自身保持平衡的应力。内应力按其平衡范围分为三类。

第一类内应力:在物体较大范围(宏观体积)内存在并平衡的内应力,此类应力的释放,会使物体的宏观体积或形状发生变化。第一类内应力又称“宏观应力”或“残余应力”。宏观应力使衍射线条位移。

第二类内应力:在数个晶粒范围内存在并平衡的内应力,一般能使衍射线条变宽,但有时也会引起线条位移。

第三类内应力:在若干个原子范围内存在并平衡的内应力,如各种晶体缺陷(空位、间隙原子、位错等)周围的应力场、点阵畸变等,此类应力的存在使衍射强度降低。

通常把第二类和第三类应力称为微观应力。

金属材料或零件经受各种冷热加工或工艺处理(如切削加工、装配、冷拔、冷轧、喷丸、铸造、焊接、热处理、电镀等)之后,其内部将存有残余应力。残余应力对材料的疲劳强度、静强度、抗蚀性、尺寸稳定性、相变、硬度、磁性、电阻、内耗等均有影响。如焊接引起的残余应力能使构件变形,在特殊介质中工作构件表面张应力会造成应力腐蚀。热处理或磨削产生的残余应力往往是量具尺寸稳定性下降的原因。这些残余应力都是要尽量避免和设法消除的。而某些情况下残余应力是有利的,如承受往复载荷的曲轴在轴颈表面有适当的压应力可提高其疲劳寿命。材料表面存在拉应力,能引起疲劳裂纹的形成和扩展,而表面存在压应力,则将能延



缓或抑制这种扩展。因此测定残余应力对控制各类加工工艺、检查表面强化或消除应力工艺效果、预测零部件疲劳强度的储备以及进行失效分析等都有重要的意义。

测定宏观应力的方法很多：一种是应力松弛法，即用钻孔、开槽或剥层等方法使应力松弛，用电阻应变片测量变形以计算残余应力，这是一种破坏性的测试；另一种是无损法，即利用应力敏感性的方法，如超声、磁性、中子衍射、X射线衍射等。与其他方法相比，用X射线衍射法测定应力有许多优点，除是无损检测外，可测定表层各局部小区域的应力，还可同时分别测得宏观应力与微观应力，可同时测定复相中各相的应力等。X射线法的不足之处在于其测定准确度尚不十分高，在测定构件动态过程中的应力等方面也存在一定的困难。

## 二、宏观应力测定原理

宏观应力在物体中较大范围内均匀分布，产生均匀应变，表现为该范围内方位相同的各晶粒中同名(HKL)面晶面间距变化相同，从而导致衍射线向某方向位移( $2\theta$ 角的变化)，这就是X射线测量宏观应力的基础。测定宏观应力，就是根据衍射线条位移，求出面间距的相对变化，再应用弹性力学中应力应变之间的关系求出宏观应力，此时，应变是用晶面间距的相对变化表示的。

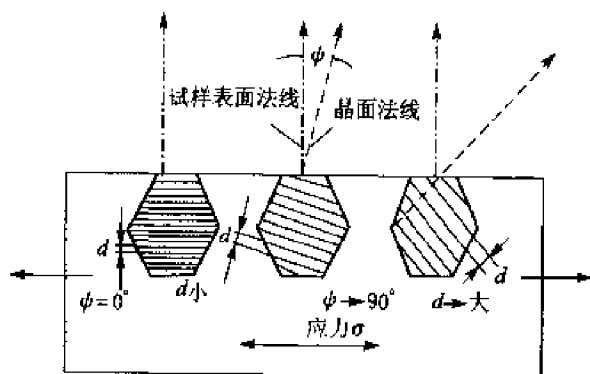


图 2-21 应力与不同方位同种晶面面间距的关系

对理想的多晶体，在无应力状态下，不同方位的同名晶面的晶面间距是相等的。而当受到一定的宏观应力时  $\sigma_\psi$ ，不同晶粒的同名晶面的面间距随晶面方位及应力的大小发生有规律的变化，如图 2-21 所示。可以认为，某方位面间距相对于无应力时的变化  $(d_\psi - d_0)/d_0 = \Delta d/d_0$ ，反映了由应力造成的面法线方向上的弹性应变，

即： $\epsilon_\psi = \Delta d/d_0$ 。显然，在面间距随方位的变化率与作用应力之间存在一定函数关系。因此，建立待测宏观应力  $\sigma_\psi$  与空间方位上的应变  $\epsilon_\psi$  之间的关系式是解决应力测量问题的关键。

### (一) 单轴应力的测定

最简单的受力状态是单轴拉伸(如图 2-22)。如有一根横截面积为  $A$  的试棒，在轴面  $Z$  施加应力  $F$ ，它的长度将由受力前的  $L_0$  变为拉伸后的  $L_f$ ，所产生的应变  $\epsilon_z$  为

$$\epsilon_z = \frac{L_f - L_0}{L_0} \quad (2-47)$$

根据虎克定律，其弹性应力  $\sigma_z$  为

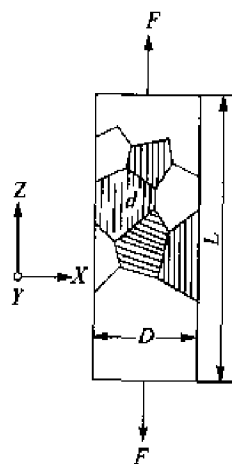


图 2-22 轴向拉伸



$$\sigma_z = E\epsilon_z \quad (2-48)$$

式中,  $E$  为弹性模量。

在拉伸过程中, 试样的直径将由拉伸前的  $D_0$  变为拉伸后的  $D_f$ , 径向应变  $\epsilon_x$  和  $\epsilon_y$  为

$$\epsilon_x = \epsilon_y = \frac{D_f - D_0}{D_0} \quad (2-49)$$

与此同时, 试样各晶粒中与轴向平行晶面的面间距  $d$  也会相应地变化, 如图 2-22 所示。因此, 可用晶面间距的相对变化来表示径向应变:

$$\epsilon_x = \epsilon_y = \frac{d - d_0}{d_0} = \frac{\Delta d}{d} \quad (2-50)$$

如果试样是各向同性的, 则  $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$  的关系为

$$\epsilon_x = \epsilon_y = -\mu\epsilon_z \quad (2-51)$$

式中,  $\mu$  为泊松比, 负号表示收缩。

于是有

$$\sigma_z = -\frac{E}{\mu} \frac{\Delta d}{d} \quad (2-52)$$

由布拉格方程微分得:  $\Delta d/d = -\cot \theta \cdot \Delta \theta$ , 所以:

$$\sigma_z = \frac{E}{\mu} \cot \theta \cdot \Delta \theta \quad (2-53)$$

式(2-53)是测定单轴应力的基本公式。该式表明, 当试样中存在宏观应力时, 会使衍射线产生位移。

## (二) 平面应力的测定

材料内部的单元体通常处于三轴应力状态, 但其表面却只有两轴应力, 因为在垂直于表面的方向上应力值为零。又由于 X 射线照射的深度很小, 故只需研究两轴应力(平面应力)的 X 射线测定。

根据实际应用的需要, X 射线法的目的是测定沿试样表面某一方向上的宏观应力  $\sigma_\phi$  (图 2-23 所示)。为此, 要利用弹性力学理论求出  $\sigma_\phi$  的表达式, 将其与晶面间距的相对变化或衍射角的位移联系起来, 得到测定宏观应力的基本公式。

为测量  $\sigma_\phi$  需进行两次照射以测得两个方向上的应变, 如第一次测量垂直于表面的应变  $\epsilon_3$ , 第二次测量沿 OA 方向的应变  $\epsilon_\phi$ 。值得指出的是,  $\epsilon_\phi$  必须在  $\epsilon_3$  和  $\sigma_\phi$  所决定的平面内。

根据弹性力学原理, 沿 OA 方向的应变与三个主应变的关系为

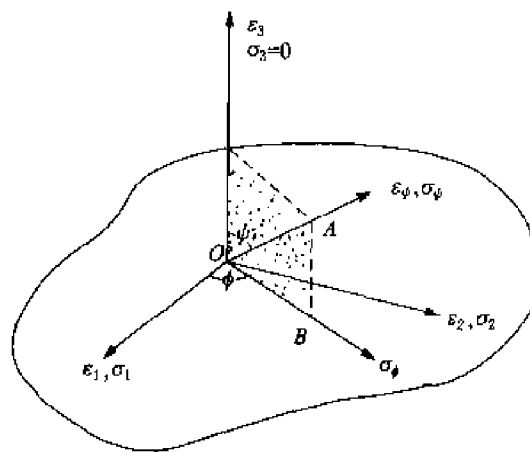


图 2-23 应力应变的方向



$$\epsilon_{\psi} = \alpha_1^2 \epsilon_1 + \alpha_2^2 \epsilon_2 + \alpha_3^2 \epsilon_3 \quad (2-54)$$

式中,  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  分别为  $\epsilon_{\psi}$  相对于三个主应力方向上的方向余弦。

$$\alpha_1 = \sin \psi \cos \phi, \alpha_2 = \sin \psi \sin \phi, \alpha_3 = \cos \psi = \sqrt{1 - \sin^2 \psi}.$$

代入式(2-54)并整理得

$$\epsilon_{\psi} - \epsilon_3 = (\sin \psi \cos \phi)^2 \epsilon_1 + (\sin \psi \sin \phi)^2 \epsilon_2 - \sin^2 \psi \epsilon_3 \quad (2-55)$$

根据广义虎克定律,且当  $\sigma_3 = 0$  时,可得

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_1 &= \frac{1}{E}(\sigma_1 - \mu \sigma_2) \\ \epsilon_2 &= \frac{1}{E}(\sigma_2 - \mu \sigma_1) \\ \epsilon_3 &= \frac{\mu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2) \end{aligned} \right\} \quad (2-56)$$

$$\epsilon_{\psi} - \epsilon_3 = \frac{1 + \mu}{E}(\cos^2 \phi \sigma_1 + \sin^2 \phi \sigma_2) \sin^2 \psi \quad (2-57)$$

式中,  $E$  为弹性模量;  $\mu$  为泊松比;  $\sigma_1, \sigma_2$  为主应力。

沿  $OA$  方向的应力  $\sigma_{\psi}$  和主应力  $\sigma_1, \sigma_2$  及  $\sigma_3$  的关系与式(2-54)相似,即

$$\sigma_{\psi} = \alpha_1^2 \sigma_1 + \alpha_2^2 \sigma_2 + \alpha_3^2 \sigma_3$$

因为

$$\sigma_3 = 0$$

所以

$$\sigma = (\sin \psi \cos \phi)^2 \sigma_1 + (\sin \psi \sin \phi)^2 \sigma_2$$

当  $\psi = 90^\circ$  时,  $\sigma_{\psi}$  变为  $\sigma_{\phi}$ , 且  $\sin \psi = 1$ , 所以

$$\sigma_{\phi} = \cos^2 \phi \sigma_1 + \sin^2 \phi \sigma_2 \quad (2-58)$$

式(2-58)中的  $\sigma_{\phi}$ , 是在试样表面上沿  $OB$  方向的应力, 这正是需要测求的。下面进一步推出实用的表达式。

将式(2-58)代入式(2-57)得:

$$\epsilon_{\psi} - \epsilon_3 = \frac{1 + \mu}{E} \sin^2 \psi \sigma_{\phi} \quad (2-59)$$

式(2-59)表达了  $\sigma_{\phi}$  与  $\epsilon_{\psi}$  和  $\epsilon_3$  之间的关系。用 X 射线法可测得沿  $OA$  方向上的应变  $\epsilon_{\psi}$  及第三方向上的主应变  $\epsilon_3$ :

$$\epsilon_{\psi} = \frac{d_{\psi} - d_0}{d_0} \quad (2-60)$$

$$\epsilon_3 = \frac{d_{\pi} - d_0}{d_0} \quad (2-61)$$

式中,  $d_{\psi}$  为应力试样中与  $OA$  方向相垂直的某种晶面的面间距;  $d_0$  为无应力试样中同种晶面的面间距;  $d_{\pi}$  为应力试样中平行于表面的同种晶面的面间距。

将  $\epsilon_{\psi}$  及  $\epsilon_3$  之值代入式(2-59), 得



$$\frac{d_{\psi}-d_n}{d_0} = \frac{1+\mu}{E} \sin^2 \psi \sigma_{\psi} \quad (2-62)$$

用式(2-62)计算应力时,必须知道  $d_0$  值,为此需制作无应力的标准样。不过用  $d_n$  去代替  $d_0$  时,其误差可以忽略,故:

$$\sigma_{\psi} = \frac{E}{(1+\mu) \sin^2 \psi} \left( \frac{d_{\psi}-d_n}{d_n} \right) \quad (2-63)$$

上式表明,为了测定平面上沿  $OB$  方向的应力,需要测得平行于表面的某( $HKL$ )的晶面间距  $d_n$  值以及与表面呈  $\psi$  角度下同种( $HKL$ )的晶面间距  $d_{\psi}$  值。在实用上,通过测定两个方向上的面间距来求得应力的方法称为  $0^{\circ}-45^{\circ}$  法(令  $\psi=45^{\circ}$ );有时所测应变方向还要更多一些,这就是  $\sin^2 \psi$  法。

在衍射仪或应力仪上,测量  $2\theta$  角要比面间距  $d$  方便得多,故最好推导出在各种具体方法下以  $2\theta$  为参量的计算公式。

将式(2-59)对  $\sin^2 \psi$  求导数并整理得

$$\sigma_{\psi} = \frac{E}{1+\mu} \left( \frac{\partial \epsilon_{\psi}}{\partial \sin^2 \psi} \right) \quad (2-64)$$

式(2-64)即为待测应力  $\sigma_{\psi}$  与  $\epsilon_{\psi}$  随方位变化率之间的关系,是求测应力的基本关系式,它表明,在一定的平面应力状态下,  $\epsilon_{\psi}$  随  $\sin^2 \psi$  呈线性关系。为了得到对 X 射线法测定宏观应力更实用的计算公式,还须把式(2-64)中  $\epsilon_{\psi}$  转化为用衍射角表达的形式。根据布拉格方程的微分式:

$$\epsilon_{\psi} = \frac{\Delta d}{d} = -\frac{\cot \theta}{2} \cdot \Delta 2\theta \approx -\frac{\cot \theta_0}{2} (2\theta_{\psi} - 2\theta_0) \quad (2-65)$$

将式(2-65)代入式(2-64),得

$$\sigma_{\psi} = \frac{-E}{2(1+\mu)} \cot \theta_0 \frac{\pi}{180} \cdot \frac{\partial(2\theta_{\psi})}{\partial(\sin^2 \psi)} \quad (2-66)$$

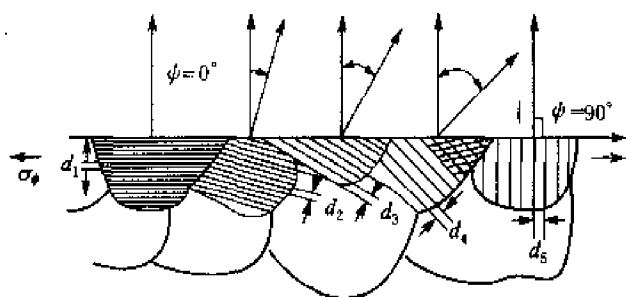
方程式右边乘上  $\pi/180$  是为了将所测得以“度”为单位的  $2\theta$  转化为弧度值。 $\cot \theta_0$  中的  $\theta_0$  可采用理论计算值或  $\theta_n$ 。

当试样、反射晶面、入射线波长固定时,  $\frac{-E}{2(1+\mu)} \cot \theta_0 \frac{\pi}{180} = K_1$  为常数,称为  $\sin^2 \psi$  法的应力常数。

当材料为均匀、连续、各向同性时,  $2\theta_{\psi}$  与  $\sin^2 \psi$  成严格的直线关系,直线的斜率就是  $\frac{\partial(2\theta_{\psi})}{\partial(\sin^2 \psi)}$ ,可用  $M$  表示。式(2-66)又可写成

$$\sigma_{\psi} = K_1 M \quad (2-67)$$

使 X 射线先后从几个角度( $\psi$ )对试样入射,并分别测取  $2\theta$  角。因每次反射系由与试样表面呈不同取向的同种( $HKL$ )所产生(图 2-24 所示),  $2\theta$  的变化反映了取向不同的( $HKL$ )晶面间距因应力而引起的不同改变量。作  $2\theta_{\psi} - \sin^2 \psi$  关系图,并按点子的趋势测取平均直线的

图 2-24  $\psi$  与同一  $(HKL)$  晶面面间距的关系

斜率,代入式(2-67)计算出应力,这就是  $\sin^2 \psi$  法。以此求得的应力值将比通过某一方向应变所得的更为准确。在测取斜率时,如以四个实验点通过最小二乘法求得最好。

由于  $K_1$  为负值,所以当  $M$  为正值时,则应力为负,即为压应力;当  $M$  为负时,应力为正,即为拉应力。

$\sin^2 \psi$  法所得结果比较精确,但测量次数多,比较费时。如果材料晶粒较细,织构和微观应力不严重,则  $2\theta_\psi - \sin^2 \psi$  直线的斜率可由首尾两点决定而不致有太大的误差。因通常系测定  $0^\circ$  及  $45^\circ$  两个方向的应变,故称为  $0^\circ-45^\circ$  法。

$0^\circ-45^\circ$  法是  $\sin^2 \psi$  法的简化,此时式(2-66)可简化为

$$\sigma_\psi = \frac{-E}{2(1+\nu)} \cot \theta_0 \frac{\pi}{180} \cdot \frac{(2\theta_{45} - 2\theta_0)}{(\sin^2 45^\circ - \sin^2 0^\circ)} = K_2 (2\theta_0 - 2\theta_{45}) \quad (2-68)$$

式中,  $K_2 = \frac{E}{2(1+\nu)} \cot \theta_0 \frac{\pi}{180} \cdot \frac{1}{\sin^2 45^\circ}$  称为  $0^\circ-45^\circ$  法的应力常数。

### 三、测试方法及条件

根据上节原理,只要在同一测定平面上测定不同方位的同种衍射晶面的  $2\theta$  角值,就可以计算出  $\sigma_\psi$  值。完成上述测定的方法有照相机法、衍射仪法和应力仪法。如以入射光束的入射角特征划分,则有  $\sin^2 \psi$  法、 $0^\circ-45^\circ$  法等。照相机效率低,误差大,它和衍射仪法一般只能测定小试块的应力,而应力仪法则大小试件均适用,是最有实用价值的方法。

#### (一) 衍射仪法

用 X 射线衍射仪测定小试样的残余应力。 $\psi$  为反射晶面  $(HKL)$  法线方向(即  $\epsilon_\psi$  方向)与试样表面法线方向之夹角。 $0^\circ-45^\circ$  法取  $\psi=0^\circ$  和  $45^\circ$  分别测量  $2\theta_\psi$ , 从而求得  $M$  值;而  $\sin^2 \psi$  法取  $\psi=0^\circ, 15^\circ, 30^\circ$  和  $45^\circ$  分别测量  $2\theta_\psi$ , 从而求得  $M$  值。

在衍射仪上欲测取  $\psi=0^\circ$  时的衍射角  $2\theta_0$ , 只需按照一般描画衍射图的手续进行即可,即在理论  $2\theta$  附近某范围内,令试样计数管连续扫描(即  $\theta-2\theta$  连续扫描),此时所测得的衍射线就是由平行于试样表面的晶面所提供的,如图 2-25(a)所示,因试样表面法线与反射晶面  $(HKL)$  法线重合(即  $\psi=0^\circ$ ),故所测之衍射角即为  $2\theta_0$ 。

当要测量  $\psi$  角时的衍射角  $2\theta_\psi$ , 须将试样从  $\theta_0$  位置顺时针方向转过  $\psi$  度,如图 2-25(b)所示,转动试样时计数管暂在理论  $2\theta$  角处固定(或在  $2\theta_0$  处固定,通常它们的差别很小),然后恢复  $\theta-2\theta$  连动扫描,扫描前使  $\theta-2\theta$  逆时针后退一小角度,以使所测衍射峰完整。此时记录的衍射线是试样中其法线与试样表面法线夹角为  $\psi$  的  $(HKL)$  晶面所产生的,故所测之衍射角即为  $2\theta_\psi$ 。



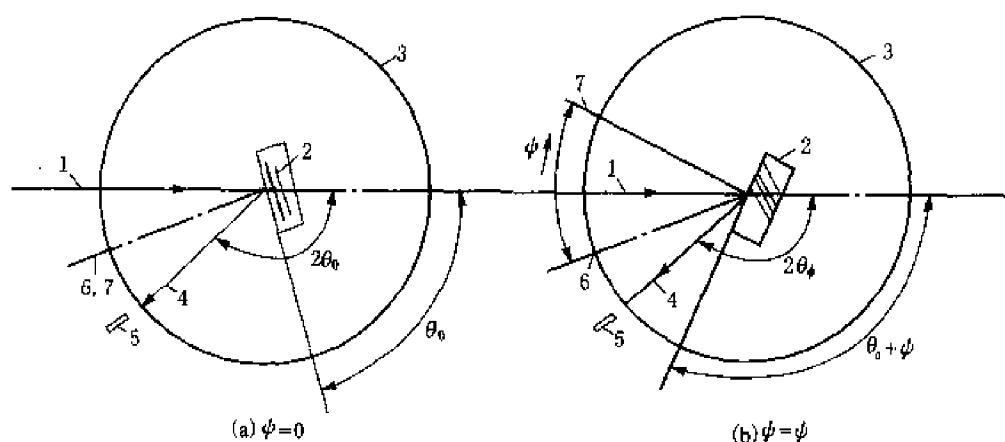


图 2-25 衍射仪测量宏观应力的几何关系

1—入射线;2—试样;3—测角仪圆;4—衍射线;5—计数管;6—反射晶面法线;7—试样表面法线

由于 $0^\circ$ 及 $\psi$ 时聚焦几何的改变,即使是无应力试样,其 $2\theta_0$ 跟 $2\theta_\psi$ 一般也是不相等的,其差值随仪器及具体情况而异。作应力测量时,须校正这一仪器因素,可用无应力试样来校正,也可采用移动计数管的办法来校正。

图 2-26 为衍射仪测定宏观应力的聚焦几何。图 2-26(a)为 $\psi=0$ 时的情形。此时,反射晶面法线与试样表面法线重合,聚焦几何与一般衍射仪相同。入射线被反射晶面聚焦到测角仪圆上,接收狭缝和计数管位于正常位置。图 2-26(b)为倾斜入射,即 $\psi$ 不为零的情形。此时,入射线和衍射线不再以试样表面法线对称分布,由于聚焦圆必须与试样表面相切,所以,聚焦圆的位置和半径都会发生变化,衍射线束将在 $F'$ 处聚焦。此时,如果接收狭缝和计数管仍处在固定半径的测角仪圆周上,则计数管接收的只能是发散的衍射光束的一部分,其强度很弱,如果换用宽的接收狭缝来提高接收强度,又必然降低分辨率。 $F'$ 到测角仪轴的距离为 $D$ ,测角仪圆的半径为 $R$ ,则可以证明:

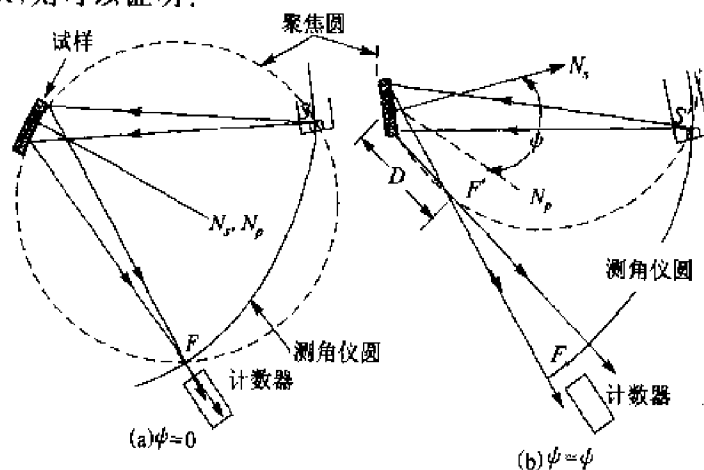


图 2-26 应力测定时的聚焦几何



$$\frac{D}{R} = \frac{\sin(\theta - \psi)}{\sin(\theta + \psi)} \quad (2-69)$$

因此,当倾斜入射时,对所确定的各个  $\psi$  角,接收狭缝和计数管必须按式(2-69)沿衍射线方向移动到  $F'$  的位置,才能获得聚焦后的衍射线形。近代衍射仪带有应力测量附件,可使上述条件得到满足。为使操作简便,也可保持接收狭缝和计数管不动,而将入射光束的发散度限制在  $1^\circ$  左右,并尽量减小接收狭缝的宽度。也可采用折中的办法,使计数管的位置不变,而将接收狭缝移动到计算位置。

## (二) 应力仪法

用应力仪可以在现场对工件进行实地残余应力检测。应力仪与衍射仪不同,其测角仪是

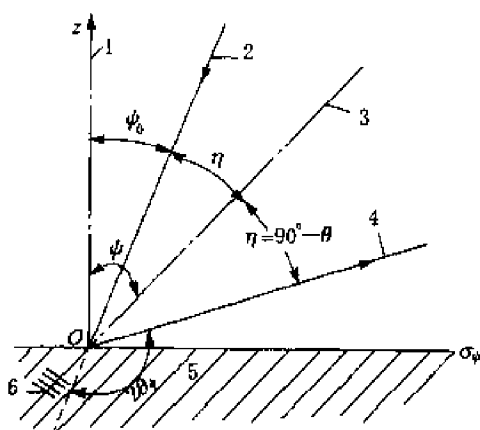


图 2-27 应力仪的衍射几何

1—试样表面法线;2—入射线;3—衍射晶面法线;  
4—衍射线;5—试样;6—衍射晶面

为立式,可使入射线在竖直平面一定范围内任意改变方向,计数管在竖直平面内扫描,试样是固定的。应力仪测量的衍射几何如图 2-27 所示,定义入射线与试样表面法线之间的夹角为  $\psi_0$ ,叫入射角,通过改变 X 射线的入射方向获得不同的  $\psi$  方位。每次测量时,试样固定不动,入射线方向不变,因而  $\psi_0$  角保持不变,计数管在  $2\theta_0$  附近单独扫描,测得相应的  $2\theta_\psi$  角。由图 2-27 可知,  $\psi$  与  $\psi_0$  角换算关系为:

$$\psi = \psi_0 + \eta = \psi_0 + (90^\circ - \theta) \quad (2-70)$$

在实验中同样分为  $\sin^2 \psi$  法和  $0^\circ - 45^\circ$  法两种方法。用应力仪进行  $0^\circ - 45^\circ$  测量时,分别取  $\psi_0$  为  $0^\circ$  和  $45^\circ$ ,则两次所测应变分别为  $\eta$  及  $45^\circ + \eta$  方向,故计算公式应为

$$\sigma_\psi = \frac{E}{2(1+\nu)} \cot \theta_0 \frac{\pi}{180} \cdot \frac{(2\theta_\eta - 2\theta_{45+\eta})}{[\sin^2(45+\eta) - \sin^2 \eta]} = K'_2 (2\theta_\eta - 2\theta_{45+\eta}) \quad (2-71)$$

式中,  $K'_2 = \frac{E}{2(1+\nu)} \cot \theta_0 \frac{\pi}{180} \cdot \frac{1}{[\sin^2(45+\eta) - \sin^2 \eta]}$  为常数。

$\psi_0$  在  $0^\circ - 45^\circ$  间取 4 个点(或更多点),测量相应的各  $2\theta_\psi$  值,从而求得  $\sigma_\psi$  的方法即为  $\sin^2 \psi$  法。

使用应力仪时的 X 射线照射方式有两种。如入射 X 射线与试样相对位置不变,即  $\psi_0$  保持不变,而通过计数管扫描来接收整个衍射峰,这种方法称固定  $\psi_0$  法。如果入射 X 射线方向固定,但试样与计数管以  $1:2$  的角速度同方向转动,则在测试过程中  $\psi$  角保持不变,这种方法称固定  $\psi$  法。显然,固定  $\psi$  法测得的是  $\psi$  方向上的应变,而固定  $\psi_0$  法所测得的只是某一方向范围内的应变,可见固定  $\psi$  法更为严格。固定  $\psi_0$  法在测量过程中工件固定不动,特别适用于大中型工件的检测,因而在工程技术上具有实用价值。



### (三) 测试参数

应力测定时实验条件的选择有以下特点:

#### 1. 选用尽可能高的衍射角

应力测定与物相分析不同,它只要求测出一个晶面间距的变化量。在衍射仪上系通过测定两个(或四个)衍射峰的准确位置来得出衍射角之差值。从微分布拉格方程得知, $\Delta d/d = -\cot \theta \cdot \Delta \theta$ ,或者  $\Delta \theta = -\tan \theta \cdot \Delta d/d$ 。假定晶面间距的变化量(应变)为一定,为使  $\Delta \theta$  值增大到足以准确测得,必须十分强调选用高角的衍射线条进行测量。为此应使所用的晶面与波长有很好的配合,这与“精确测定点阵常数”的原则是相似的。

表 2-1 列出了几种材料作应力测量时所选用的辐射与晶面以及大致的衍射角。

表 2-1 常用材料应力测试数据

被测材料	辐 射	衍射晶面	衍射角 $2\theta/(^{\circ})$
铁,正火钢	CoK <sub>α</sub>	(310)	161.8
钢(马氏体)	CrK <sub>α</sub>	(211)	156.4
钢(奥氏体)	CrK <sub>α</sub>	(220)	130.2
铝	CuK <sub>α</sub>	(511), (333)	163.2
	CrK <sub>α</sub>	(222)	157.0
铜	CoK <sub>α</sub>	(400)	164.1
	CuK <sub>α</sub>	(420)	145.0
7-3 黄铜	CoK <sub>α</sub>	(400)	151.4

#### 2. 实验参数范围可以放宽

宏观应力测量只需要测取衍射峰位置之差而非其绝对峰位,故在选取参数时其范围可以适当放宽。残存宏观应力的材料,一般都伴随有微观应力及晶粒细化等效应,导致衍射峰的漫散,妨碍峰位的精确测量。为获得强度较高且平滑的衍射峰,有时采用较大的实验参数。除 X 射线管采用较高的管压管流外,狭缝、时间常数等参数选择也可适当放宽。例如狭缝可增大至  $2^{\circ}$ 、 $2^{\circ}$ 、0.4 mm 或更高。狭缝的增大会使角分辨率降低,但高角漫散峰对此并不敏感。时间常数从常用的 1 s 左右可增至 8 s,扫描速度亦可提高。后两个参数的增大将会影响衍射峰的准确位置,但对峰位之差的影响却很小。

#### 3. 吸收因子和角因子的校正

衍射线条的宽化和峰形不对称,给衍射峰位的确定带来了不少困难。影响衍射线峰形不对称的主要因素有吸收因子和角因子。在衍射线条非常宽的情况下,需用吸收因子和角因子对衍射峰形进行修正。

在衍射仪中,当入射线与反射线和平板试样的表面法线呈对称分布时( $\psi=0$ ),平板试样的吸收因子与  $\theta$  角无关。然而,当入射光束倾斜入射( $\psi \neq 0$ )时,入射线与反射线在试样中所经历的路程不同,吸收因子不仅与  $\theta$  有关,还与  $\psi$  角有关,它将造成峰形不对称。吸收因子修正为



$$R(\theta) = 1 - \tan \psi \cdot \cot \theta \quad (2-72)$$

在一定的倾斜  $\psi$  下,它是一个单值增加函数,其增加值较角因子为小。一般认为只有在衍射线半高宽在  $6^\circ$  以上且应力比较大时,才有必要考虑这个修正。

角因子  $\varphi(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$  在布拉格角  $\theta$  接近  $90^\circ$  时显著增大。因此,对衍射峰不对称性的影响也加剧。一般认为当衍射线半高宽在  $3.5^\circ \sim 4.0^\circ$  以上时,就有必要进行角因子修正。校正强度等于实测强度(该点的脉冲数)除以该点处的  $\varphi(\theta)R(\theta)$ 。

#### 4. 定峰方法

在宏观应力测量中,准确地测定峰位具有极大的重要性。因为应力测定中选用的是高角度衍射线,衍射峰往往漫散且不对称,所以一般很难用常规的峰顶法定峰。最常用的定峰方法是半高法和三点抛物线法。具体的定峰方法已在前面介绍过。

#### 5. 试样表面的清理

试样表面状态对应力测定有很大的影响。在测量前,试样表面的处理是极其重要的。首先应去掉表面的污染物、锈斑、氧化层、涂层等,如有必要还要用化学或电解抛光以去除遗留的机械加工表面层。当然,如果测量的是切削、磨削、喷丸以及其他表面处理后引起的表面残余应力,则绝不应破坏原有表面,因为上述处理会引起应力分布的变化,达不到测量的目的。

对粗糙的表面层,因凸出部分释放应力,影响应力的准确测量,故对表面粗糙的试样,应用砂纸磨平,再用电解抛光去除加工层,然后才能测定。

## 2.5 晶粒尺寸和微观应力的测定

由于晶粒细化和微观应力均会引起衍射谱线的宽化,因此,可以通过衍射谱线线形分析来测定亚晶块大小和微观应力。目前用于线形分析的方法主要有近似函数法、傅里叶变换法、反复卷积法、Voigt 函数法和方差分析法等。其中近似函数法精度虽不如傅里叶变换法,但简单易行,因此,在常规的分析中近似函数法被广泛应用,并积累了不少经验,是一种比较成熟的方法。本节首先讨论衍射线宽化的原因,然后简单介绍如何用近似函数法求解晶块大小和微观应力。

### 一、X 射线衍射线的宽化

多晶材料衍射线宽度由几何宽度和物理宽度两部分组成。前者仅与光源、光阑、仪器等实验条件有关;后者只与试样的物理状态有关,其中主要是晶粒大小和微观应力。为了从衍射线宽度(仪测宽度)求晶粒尺寸和微观应力,首先应了解各种宽化因素与仪测宽度之间的关系。

#### (一) 晶粒细化引起的宽化

不严格平行的单色入射线束照射到晶粒很细小的晶体上,衍射将在偏离正确布拉格方向



的一个角度范围内发生,使谱线具有一定的宽度。其原因已在第一章第四节“五”中叙述,并导出了谱线宽度与晶粒尺寸成反比的谢乐公式:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

式中, $\beta$ 为衍射峰的半高宽(弧度); $L$ 为晶粒反射晶面法线方向上的尺度; $K$ 为常数,一般可近似取为1; $\lambda$ 为所用X射线的波长; $\theta$ 为某晶面的布拉格角。

晶粒大小在亚微米至纳米尺度范围时,可以通过衍射线宽度测定晶粒尺寸。

### (二) 微观应力引起的宽化

由于外力作用下的塑性变形或由于相变等原因,晶体各处一些相当小的显微区域内(如几个亚晶块大小)存在着不均匀的微观应力,这将导致不同区域内的微应变(点阵畸变)不一致,即同一( $HKL$ )晶面在试样不同区域具有不同的晶面间距 $d$ 值,有的可能被拉长,有的可能被压缩,晶面间距在 $d_0 \pm \Delta d$ 范围内变化。因此,由晶体各处发出的、同一指数晶面的衍射线的角位置彼此有所偏离,各个小衍射峰将合成一个在 $2\theta_0 \pm \Delta 2\theta$ 范围内有强度的宽化峰(如图2-28所示)。由于晶面间距的相对变化量 $\epsilon = \Delta d/d$ 服从统计规律,且没有方向性,因此衍射峰的位置基本不变。

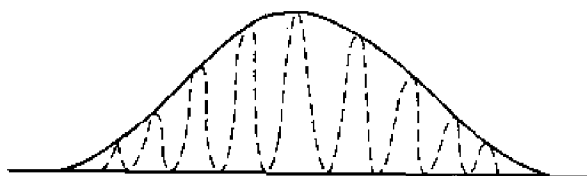


图 2-28 微观应力造成的衍射线的宽化

由布拉格方程微分得

$$\Delta\theta = -\tan \theta_0 \cdot \frac{\Delta d}{d}$$

若采用 $2\theta$ 坐标,令 $\epsilon = \Delta d/d$ ,当只考虑其绝对值时,则上式变为

$$\Delta(2\theta) = 2\epsilon \cdot \tan \theta_0$$

由于衍射线的宽化发生在 $2\theta_0 \pm \Delta 2\theta$ 范围内,因此由微观应力引起的谱线宽度 $\beta$ 是 $\Delta 2\theta$ 的两倍,所以上式应改为

$$\beta = 2\Delta(2\theta) = 4\epsilon \cdot \tan \theta_0 \quad (\text{弧度}) \quad (2-73)$$

因此微观应力绝对值的平均大小为

$$\sigma = E\epsilon = \frac{E\beta}{4 \tan \theta_0} \quad (2-74)$$

### (三) 仪器引起的宽化

上述由于晶粒细化及微观应力而使谱线增宽,称为物理宽化。除此之外,还存在着由于X射线源有一定的几何尺寸、入射线发散及平板试样聚焦不良,以及采用接收狭缝大小和衍射仪调整精度等原因而产生的衍射线的宽化。即使是十分完整的晶体也会存在这种宽化,这种由于仪器的原因引起的宽化称为仪器宽化(也称几何宽化、工具宽化)。它的大小可以通过没有任何物理宽化的标准试样的谱线线宽来确定。



显然,待测试样的衍射线形(称综合曲线或仪测曲线)宽化,是仪器宽化和物理宽化因素共同作用的结果。欲求出物理宽度,必须从综合宽度中扣除仪器宽度。

#### (四)宽化线形的卷积合成

衍射线的宽度可用劳埃积分宽度来表示。

用  $f(x)$  表示物理曲线线形函数,设  $f(x)$  线形强度极大值为  $I_f(m)$ ,则它的劳埃积分宽度  $\beta$  为

$$\beta = \frac{\int I_f(m) \cdot f(x) \cdot dx}{I_f(m)} = \int f(x) dx \quad (2-75)$$

用  $g(x)$  表示仪器曲线线形函数,设  $g(x)$  线形强度极大值为  $I_g(m)$ ,则它的劳埃积分宽度  $b$  为

$$b = \frac{\int I_g(m) \cdot g(x) \cdot dx}{I_g(m)} = \int g(x) dx \quad (2-76)$$

仪测曲线线形函数  $h(x)$  应是  $f(x)$  和  $g(x)$  的卷积合成:

$$h(\eta) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x) f(\eta - x) dx \quad (2-77)$$

而仪测曲线宽度  $B$  为

$$B = \frac{\int g(x) dx \cdot \int f(x) dx}{\int g(x) \cdot f(x) dx} = \frac{\beta \cdot b}{\int g(x) \cdot f(x) dx} \quad (2-78)$$

同理,可以认为物理宽化函数  $f(x)$  是由晶粒细小线形增宽函数  $M(x)$  和微观应力增宽函数  $N(x)$  卷积合成:

$$f(\eta) = \int_{-\infty}^{+\infty} M(x) N(\eta - x) dx \quad (2-79)$$

物理宽化积分宽度  $\beta$  与晶粒细小宽度  $m$ 、微观应力宽度  $n$  之间的关系式:

$$\beta = \frac{\int M(x) dx \cdot \int N(x) dx}{\int M(x) \cdot N(x) dx} = \frac{m \cdot n}{\int M(x) \cdot N(x) dx} \quad (2-80)$$

式(2-77)至(2-80)是利用线形分析,测定晶粒尺寸和微观应力的基本关系式。

#### (五)物理宽度分离的实际困难和一些方法简介

欲从线形增宽中获得晶粒尺寸及微观应力的信息,必须完成两项工作:

- (1)从待测样品中的综合曲线的宽度  $B$  中扣除仪器曲线的宽度  $b$ ,以求得物理宽度  $\beta$ 。
- (2)如待测样品中晶粒细化和微观应力两种物理宽化因素同时存在,尚需从物理宽度  $\beta$  中再分离出两种物理因素各自的宽度  $m$  和  $n$ 。

第一项工作可以用式(2-78)完成,但需事先知道物理宽化线形函数  $f(x)$ 。困难正在于



此,  $f(x)$  难以知晓。当然可以根据式(2-77), 用实验得到的  $h(x)$ 、 $g(x)$  线形数据, 通过傅里叶反变换及去卷积过程, 求出  $f(x)$  是可能的, 但计算工作量相当大而烦琐。因此, 按这个办法分离物理宽度的“傅里叶变换法”、“反复卷积法”虽早已问世, 但很长时间未能得以广泛应用, 直到计算机普及的今天, 才又重新受到人们的重视。为避开求解  $f(x)$  的困难, 另一途径便是直接假设各种宽化线形为某种已知函数, 这样就可以无需得知  $f(x)$  整个线形数据, 通过测量实测线形的宽度便可利用式(2-78)定出物理宽度  $\beta$ 。这就是“近似函数法”和“Voigt 函数法”。

至于第二项工作, 更难指望从  $f(x)$  线形中分离出晶粒细化增宽函数  $M(x)$  和微观应力增宽函数  $N(x)$  之后, 再求得相应的两个物理宽度值。这也有两条途径。一是利用能表征衍射线形和宽度变化的另一些特征量, 寻找出晶粒细化、微观应力等物理因素与这些特征量之间的关系的数学表达式, 通过实测线形的这些特征量数据来求解。根据所借助的、反映线形变化的特征量的不同, 便形成了不同的物理宽化量的分离方法, 如“方差法”和“傅里叶分析法”。二是“近似函数法”, 继续设定晶粒细化线形宽化函数  $M(x)$  和微观应力线形宽化函数  $N(x)$  为某个已知函数。

“近似函数法”直接设定线形函数为某已知函数, 从数学角度看似乎不很严谨, 但它使工作大为简化, 使用起来方便、迅速, 与其他方法相比仍具有一定的优越性, 是常被采用的方法之一。

## 二、近似函数法

### (一) 用近似函数法测定晶粒大小和微观应力的步骤

近似函数法直接假设  $f(x)$  和  $g(x)$  线形分别近似满足某一钟罩形函数, 如高斯函数  $e^{-\sigma \cdot x^2}$ 、柯西(Cauchy)函数  $\frac{1}{1+K \cdot x^2}$ 、柯西平方函数  $\frac{1}{(1+\gamma \cdot x^2)^2}$ , 然后将选定的钟罩形函数代入式(2-78), 求出  $B$ 、 $b$ 、 $\beta$  三者之间的简单关系式。关系式中  $B$ 、 $b$  通过实测曲线可测得, 这样就可以分离出物理宽度量  $\beta$ 。如果试样中仅存在一种(或晶粒细化或微观应力)物理因素, 即可直接将求得的  $\beta$  代入  $\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$  中计算出晶粒大小  $L$  值, 或代入  $\sigma = \frac{E\beta}{4 \tan \theta_0}$  求出微观应力  $\sigma$  值。当两种物理因素同时起作用时, 需分别求各自的宽化量  $m$  和  $n$  才能求解。为此近似函数法进而再假定  $M(x)$ 、 $N(x)$  也分别满足某种已知的钟罩形函数, 代入式(2-80), 求出  $\beta$ 、 $m$ 、 $n$  三宽度之间的简单数学关系, 再利用两组实验数据建立两个方程, 解出  $m$ 、 $n$  值。

用近似函数法测定晶粒大小和微观应力的步骤大致如下:

(1) 在完全相同的实验条件下, 分别测取待测试样和标准试样的衍射线条, 分别得到综合曲线和仪器曲线。

(2) 将上述两曲线中  $K_{\alpha 1}$  和  $K_{\alpha 2}$  分离, 得到相应的  $K_{\alpha 1}$  辐射的综合曲线和仪器曲线和各自的



宽度  $B, b$ 。

- (3) 选择仪器宽化曲线函数和物理宽化曲线函数的近似函数类型。
- (4) 进行仪器宽化效应分离, 得到物理宽度  $\beta$ 。
- (5) 进行物理宽度的再分离, 得到晶粒细化宽度  $m$  和微观应力宽度  $n$ 。
- (6) 计算晶粒尺寸和微观应力。

## (二) $K_\alpha$ 双线的分离

由于实验中所用的  $K_\alpha$  辐射包含  $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$  双线, 它们各自产生的衍射线形将重叠在一起, 即使无物理宽化的标准试样的高角度线条, 它们也不能完全分得开。因此实测曲线的宽度包含了  $K_\alpha$  双线的宽度。为了得到单一  $K_{\alpha 1}$  衍射线形, 需要对实测的衍射线形先进行  $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$  双线分离, 而后再进行其他分离步骤。

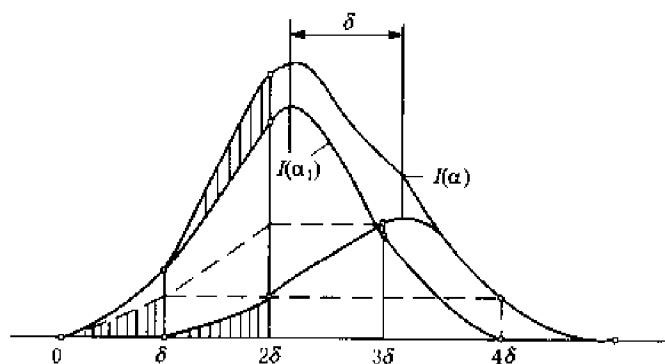


图 2-29  $K_\alpha$  双线 Rachinger 图解分离法

$K_\alpha$  双线分离常用 Rachinger 图解法。这种方法假定  $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$  的衍射线形相似、底宽相等、强度比值为 2 : 1, 双线的分离度  $\delta = 2 \tan \theta \cdot \Delta\lambda / \lambda$  (弧度), 其中  $\Delta\lambda = \lambda(\alpha_2) - \lambda(\alpha_1)$ ,  $\theta$  为相应  $K_\alpha$  波长的布拉格角。

参见图 2-29, 具体分离步骤是: 首先计算出双线分离度  $\delta$ , 以  $\delta/m$  ( $m$  为大于 1 的整数, 视  $\delta$  值大小而定:  $\delta$  小时  $m$  可取 1; 在中等分离度情况  $m$  可取 2、3;  $\delta$  大时  $m$  值可大于 3) 为间距将曲线底宽分为若干等份, 并按 0, 1, 2, ...,  $i$  ...,  $n$  编号。以实测  $K_\alpha$  线形低角端强度为零处作原点 ( $i=0$ ), 向高角端逐点求出  $K_\alpha$  线形的  $I_i(\alpha_1)$  值, 设  $i$  点处  $K_\alpha$  线形的强度为  $I_i(\alpha)$ , 则

$$I_i(\alpha_1) = I_i(\alpha) - \frac{1}{2} I_{i-m}(\alpha_1) \quad (2-81)$$

表 2-2 为用 Rachinger 法进行  $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$  双线分离的一个具体计算实例: 合成峰总的底宽为  $2.1^\circ$ , 计算出的  $\delta = 0.3^\circ$ ,  $m$  取 3, 以  $\delta/m = 0.3^\circ/3 = 0.1^\circ$  的间隔将峰底宽等分为 21 份。表中的  $I_i(\alpha_1)$  即是根据实测曲线数据  $I_i(\alpha)$  值用式 (2-81) 计算得到的  $K_{\alpha 1}$  曲线强度值。





表 2-2 用 Rachinger 法分离双线的计算举例

间隔数( <i>i</i> )	$i \times \delta / (^\circ)$	$I_i(\alpha)$	$\frac{1}{2} I_{i-m}(\alpha_1)$	$I_i(\alpha_1)$
0	0	0	0	0
1	0.1	2	0	2
2	0.2	8	0	8
3	0.3	22	0	22
4	0.4	55	1	54
5	0.5	115	4	111
6	0.6	215	11	194
7	0.7	317	27	290
8	0.8	424	56	368
9	0.9	496	97	399
10	1.0	513	145	368
11	1.1	474	184	290
12	1.2	394	200	194
13	1.3	295	184	111
14	1.4	199	145	54
15	1.5	119	97	22
16	1.6	64	56	8
17	1.7	29	27	2
18	1.8	11	11	0
19	1.9	4	4	0
20	2.0	1	1	0
21	2.1	0	0	0

### (三) 用近似函数法求解物理宽度

#### 1. 近似函数类型的选择

用近似函数法进行各种宽化分离过程中,选择线形的近似函数类型是关键。首先需要判定经双线分离后纯  $K_{\alpha 1}$  实测曲线(综合曲线和仪器曲线)与哪种钟罩形函数更为吻合。

如前所述,近似函数法认定衍射线符合高斯、柯西和柯西平方三种钟罩形函数。经数学计算可以求出这三种函数的系数  $\alpha$ 、 $\kappa$ 、 $\gamma$  与其积分宽度  $B$  间的关系:

$$\left. \begin{aligned} e^{-\alpha \cdot x^2} & \quad \alpha = \pi/B^2 \\ \frac{1}{1 + \kappa \cdot x^2} & \quad \kappa = \pi^2/B^2 \\ \frac{1}{(1 + \gamma \cdot x^2)^2} & \quad \gamma = \pi^2/4B^2 \end{aligned} \right\} \quad (2-82)$$

将  $\alpha$ 、 $\kappa$ 、 $\gamma$  分别代入三个函数中,则三个线形函数可写成如下形式:

$$I(m) e^{-\frac{\pi}{B^2} x^2} \quad \frac{I(m)}{1 + \frac{\pi^2}{B^2} x^2} \quad \frac{I(m)}{\left(1 + \frac{\pi^2}{4B^2} x^2\right)^2}$$



以实测纯  $K_{\alpha 1}$  曲线的峰值位置为坐标原点( $x=0$ ),选取不同的  $x$  值,并将实测曲线的峰值  $I(m)$  以及积分宽度  $B(b)$  分别代入上列三式,便可求得对应不同  $x$  值处的三种钟罩函数值,并分别与实测曲线对应  $x$  值处的强度相比较,选择最为接近者确定为  $h(x)$  或  $g(x)$  的近似函数。

计算中需注意  $x$  的取值单位与积分宽度的相一致。

物理宽化函数  $f(x)$  的近似函数类型难以利用实验数据进行判定。因此往往采取人为设定或直接用综合宽化函数  $h(x)$  的近似函数类型替代。这种处理只有在  $f(x)$  和  $g(x)$  函数类型相同或相近时才是正确的。但在仪器宽化效应很小时,这种处理也不会带来更大的误差,故仍常被采用。当然在处理一些要求较高的问题时,对  $f(x)$  近似函数类型最好进行较为严格的判定,其中一种方法是利用峰形积分宽与半高宽的比值,即积半比作为判定的依据。

## 2. 仪器宽度的分离

由于近似函数法认定  $g(x)$ 、 $f(x)$  符合某种钟罩形函数,所以,将三种已给定的钟罩函数按不同的组合代入式(2-78),便可解出实测综合宽化曲线积分宽  $B$ 、标样的仪器宽化曲线积分宽  $b$  和物理宽化积分宽  $\beta$  之间的数学关系式,从中可以计算出总的物理宽度  $\beta$ 。由于  $g(x)$  和  $f(x)$  的近似函数类型的选择都有三种可能,因此它们之间的组合就可能出现 9 种情况。表 2-3 给出了 5 种组合的结果。实际应用时,常将这些关系式制成标准分离曲线。图 2-30 为对应的 5 种组合的标准分离曲线。这样,根据实测线形的强度数据,经双线分离后,得到待测样和标样的积分宽  $B$  和  $b$ ,再按前述判定近似函数类型的方法定出  $g(x)$ 、 $f(x)$  函数,便可在图中找到对应的曲线,利用可以得到的  $b/B$  值查出对应的  $\beta/B$  值,从而计算出  $\beta$ ,完成了仪器宽化的分离工作。

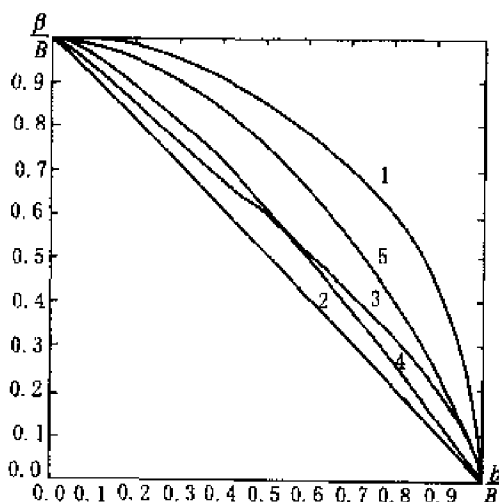


图 2-30 5 种  $g(x)$ 、 $f(x)$  函数组合的仪器宽化标准分离曲线

表 2-3 5 种  $g(x)$  和  $f(x)$  函数组合及对应的  $B$ 、 $b$ 、 $\beta$  关系式

No.	$f(x)$	$g(x)$	$B$ 、 $b$ 、 $\beta$ 之关系式
1	$e^{-\alpha_1 \cdot x^2}$	$e^{-\alpha_2 \cdot x^2}$	$\frac{\beta}{B} = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{B}\right)^2}$
2	$\frac{1}{1 + \kappa_1 \cdot x^2}$	$\frac{1}{1 + \kappa_2 \cdot x^2}$	$\frac{\beta}{B} = 1 - \frac{b}{B}$
3	$\frac{1}{(1 + \gamma \cdot x^2)^2}$	$\frac{1}{1 + \kappa \cdot x^2}$	$\frac{\beta}{B} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{b}{B} + \sqrt{1 - \frac{b}{B}} \right)$
4	$\frac{1}{1 + \kappa \cdot x^2}$	$\frac{1}{(1 + \gamma \cdot x^2)^2}$	$\frac{\beta}{B} = \frac{1}{2} \left( 1 - 4 \frac{b}{B} + \sqrt{8 \frac{b}{B} + 1} \right)$
5	$\frac{1}{(1 + \gamma_1 \cdot x^2)^2}$	$\frac{1}{(1 + \gamma_2 \cdot x^2)^2}$	$B = \frac{(b + \beta)^2}{(b + \beta)^2 + b\beta}$



#### (四) 两种物理宽化量的分离

一般情况,晶粒细化和微观应力两种物理因素同时对峰形宽化起作用。但也有只由一种宽化因素起主导作用的时候。因此,获得纯物理宽化积分宽 $\beta$ 后,可先用下面的方法粗略地估计一下情况。

晶粒细化引起的宽化 $\beta=\lambda/(L\cos\theta)$ ,微观应力引起的宽化 $\beta=4\epsilon\tan\theta$ 。考查同一试样、同一物相的两根衍射线的物理宽度 $\beta$ ,若与它们的衍射角的正切成正比,即 $\beta_2/\beta_1\approx\tan\theta_2/\tan\theta_1$ ,则说明在物理宽化中微观应力在起主导作用;若与衍射角余弦成反比,即 $\beta_2/\beta_1\approx\cos\theta_1/\cos\theta_2$ ,则说明试样中的晶粒细化在起主要作用。当 $\beta_2/\beta_1$ 比值介于 $\cos\theta_1/\cos\theta_2$ 和 $\tan\theta_2/\tan\theta_1$ 之间时,说明两种宽化同时存在,需要进一步将物理宽度 $\beta$ 分离,得到晶粒细化宽化量 $m$ 和微观应力宽化量 $n$ 。

表 2-4  $\beta$ 、 $m$ 、 $n$  的关系式

No.	$M(x)$	$N(x)$	$\beta$ 、 $m$ 、 $n$ 之关系式
1	$\frac{1}{1+\kappa_1 \cdot x^2}$	$\frac{1}{1+\kappa_2 \cdot x^2}$	$\beta=m+n$
2	$e^{-a_1 \cdot x^2}$	$e^{-a_2 \cdot x^2}$	$\beta=\sqrt{m^2+n^2}$
3	$\frac{1}{1+\kappa \cdot x^2}$	$\frac{1}{(1+\gamma \cdot x^2)^2}$	$\beta=\frac{(m+2n)^2}{m+4n}$
4	$\frac{1}{(1+\gamma \cdot x^2)^2}$	$\frac{1}{1+\kappa \cdot x^2}$	$\beta=\frac{(2m+n)^2}{4m+n}$
5	$\frac{1}{(1+\gamma_1 \cdot x^2)^2}$	$\frac{1}{(1+\gamma_2 \cdot x^2)^2}$	$\beta=\frac{(m+n)^3}{(m+n)^2+mn}$

近似函数法认为 $M(x)$ 、 $N(x)$ 仍符合三种给定的钟罩函数。按不同的函数组合方式,将 $M(x)$ 、 $N(x)$ 的近似函数式代入式(2-80),便可解得 $\beta$ 、 $m$ 、 $n$ 之间的关系式。表 2-4 给出了 5 种函数组合所对应的 $\beta$ 、 $m$ 、 $n$ 之关系式。

实际工作中遇到的困难是,经仪器宽化分离后得到的仅仅是一个物理宽度,而不是具体的 $f(x)$ 线形,所以无法用实验数据客观地判定 $M(x)$ 、 $N(x)$ 的函数类型,仅能凭经验选定。下面仅讨论前两种情况下的 $m$ 、 $n$ 分离。

##### 1. 柯西-柯西分布

表 2-4 中第一种组合的 $M(x)$ 、 $N(x)$ 均为柯西函数,称柯西-柯西分布,这种组合 $\beta$ 、 $m$ 、 $n$ 三种宽度间具有简单的关系: $\beta=m+n$ 。将 $m=\frac{\lambda}{L\cos\theta}$ , $n=4\epsilon\tan\theta$ 关系代入,并在等式两边同乘 $\frac{\cos\theta}{\lambda}$ ,便可得到

$$\frac{\beta\cos\theta}{\lambda}=\frac{1}{L}+4\epsilon\frac{\sin\theta}{\lambda} \quad (2-83)$$



上式说明  $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$  与  $\frac{\beta \sin \theta}{\lambda}$  成直线关系, 直线的斜率为  $4\epsilon$ , 截距为  $1/L$ 。只需测得试样的两条以上的谱线, 量得衍射角  $\theta_1, \theta_2 \dots$ , 以及分离出的谱线物理宽度  $\beta_1, \beta_2 \dots$ , 利用这些数据便可作  $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} \sim \frac{\beta \sin \theta}{\lambda}$  直线, 测量直线的截距可求得晶粒大小  $L$ , 通过直线的斜率可求得微观应变  $\epsilon$ 。

## 2. 高斯-高斯分布

表 2-4 中第二种组合的  $M(x)$ 、 $N(x)$  均为高斯函数, 称高斯-高斯分布, 这种组合  $\beta, m, n$  三种宽度间的关系为:  $\beta^2 = m^2 + n^2$ 。同理把  $m = \frac{\lambda}{L \cos \theta}$ ,  $n = 4\epsilon \tan \theta$  关系代入, 并在等式两边同乘  $\frac{\cos^2 \theta}{\lambda^2}$ , 便可得到

$$\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2 = \frac{1}{L^2} + 16\epsilon^2 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 \quad (2-84)$$

这样以  $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$  为横坐标,  $\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2$  为纵坐标, 测量不同衍射角  $\theta_1, \theta_2 \dots$  的  $\beta_1, \beta_2 \dots$ , 各点在此坐标系中画出一直线, 测得直线的斜率和截距, 斜率为  $16\epsilon^2$ , 截距为  $1/L^2$ , 由此可求得晶粒大小  $L$  和微观应变  $\epsilon$ 。

## 2.6 非晶态物质及其晶化过程的 X 射线衍射分析

非晶态物质主要包括氧化物玻璃、金属玻璃、非晶半导体、非晶催化剂、非晶超导体、非晶聚合物和非晶陶瓷等。它们具有优异的力学、电学、磁学、声学、光学及化学性质。例如金属玻璃强度、硬度高, 韧性也较好; 某些金属玻璃的软磁性与最好的晶质材料相当, 但铁的损耗则小得多; 某些金属玻璃其耐蚀性优于不锈钢。此外氧化物玻璃、非晶高聚物也有极其优异的特殊性能。在应用方面, 非晶态物质有着广阔的前景。非晶态物质的优异性能与其特殊的微观结构密切相关, 因而对其结构的研究也就特别为人们所关注。用衍射方法测定非晶态物质的结构在目前还是主要的, 本节将对这些方法作一简介。近年又出现了 EXAFS 法(扩展 X 射线吸收精细结构)。

### 一、非晶态物质结构的主要特征

非晶态物质最主要的特征为短程有序、长程无序。非晶态物质的密度一般与同成分的晶体和液体相差不大, 这说明三种状态下的原子平均距离相接近, 电子运动状态一般也不会有太大的突变。事实上, 非晶态金属保持金属特性, 非晶态半导体和绝缘体也都保持它们各自的特性。可见, 非晶态与晶态的最近邻原子间的关系是类似的, 表明非晶态结构存在着短程有序。然而, 非晶态的短程有序只在最近邻关系上与晶态类似, 而在次近邻关系就有明显的差别。与



晶体结构不同,非晶态物质不存在结构周期性,因而点阵、点阵参数等概念也就失去了意义。因此,非晶态与晶态结构的主要区别为长程无序。结构均匀、各向同性也可视做非晶态材料的特征。此外,非晶结构属亚稳状态,因其自由能较晶态为高,故有自发向晶态转化的趋势。

## 二、径向分布函数测定非晶态结构参数

### (一)测量原理

X 射线衍射法测定非晶结构的原理是利用相干散射现象,测出散射强度的空间分布,再计算出原子的径向分布函数,由径向分布函数得出最近邻原子数、最近邻原子间距等结构参数。

对于气体,分子完全无序排列,它们的原子互相独立,原子散射线互不干涉,散射线的强度等于所有原子的散射线强度之和。对于晶体,原子有序分布,其散射线相互干涉,故有很敏锐的衍射线,对多晶体,则是一系列衍射圆环。对非晶体(包括液体),由于短程有序,长程无序,一个原子的散射线仅与其邻近原子的散射线发生干涉,其衍射花样是很宽的漫散的衍射圆环,用衍射仪画出的衍射峰如图 2-34 所示,有人形象地称它为“馒头”衍射峰,是典型的非晶态衍射花样。

晶态物质中的原子分布具有周期性,非晶态物质虽没有这种周期性,但相对于处在平均原子中心的原点来说,却是具有确定结构的。这种类型的结构可用径向分布函数(简称为 RDF,是 radial distribution function 的缩写)来表示。

在非晶态内选某一原子为坐标原点,距原点为  $r$  到  $r+dr$  的球壳内的原子数为  $4\pi r^2 \rho(r)dr$ ,  $4\pi r^2 \rho(r)$  称为原子的径向分布函数,它的物理意义是以任一原子为中心,以  $r$  为半径的单位厚度球壳中的原子数,它表示原子随  $r$  的分布。

设入射 X 射线照射的体积  $V$  中有  $N$  个同类原子,各原子产生散射,原子散射因子为  $f$ 。通过理论计算相干散射强度为:

$$I_N(k) = Nf^2(k) \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}{kr} dr \right\} \quad (2-85)$$

式中,  $\mathbf{k}$  衍射矢量,  $\mathbf{k} = 2\pi(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)/\lambda$ ,  $k = 4\pi \sin \theta/\lambda$ ;  $\mathbf{S}_0$  为入射线方向的单位矢量;  $\mathbf{S}$  为与  $\mathbf{S}_0$  的夹角为  $2\theta$  方向上散射线的单位矢量;  $\lambda$  为 X 射线的波长;  $\rho(r)$  为距坐标原点  $r$  处的原子密度;  $\rho_0$  为平均原子密度,  $\rho_0 = N/V$ 。

为了进一步讨论方便,引入干涉函数  $I(k)$ ,

$$I(k) = \frac{I_N(k)}{Nf^2(k)} = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}{kr} dr \quad (2-86)$$

$I(k)$  是平均每个原子的相干散射强度与单个孤立原子的相干散射强度之比值。

用傅里叶积分变换关系可由式(2-85)求出  $4\pi r^2 \rho(r)$ :

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty k [I(k) - 1] \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) dk \quad (2-87)$$

式(2-87)是单种原子物质的径向分布函数表达式。这就是用 X 射线衍射法测定非晶态



结构的基本公式。

径向分布函数有时还用简约径向分布函数  $G(r)$  和双体相关函数  $g(r)$  表示, 它们定义为

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] \quad (2-88)$$

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (2-89)$$

通过实验, 可以测量到样品衍射强度随  $2\theta$  的变化  $I(2\theta)$ 。经扣除空白背底, 修正偏振因数、吸收因数, 扣除不相干散射和多次相干散射, 经归一化处理, 并将各测点  $\theta$  换成  $k$  值, 于是可得  $I(k)$  的变化关系, 通过 (2-87) 式计算, 就可得到径向分布函数。由式 (2-88) 和式 (2-89) 计算出  $G(r)$  和  $g(r)$ 。

## (二) 结构参数的确定

从  $RDF(r)$  可以得出非晶态材料的结构参数, 通常用四个结构参数来描述非晶态, 即配位数  $n$ 、最近邻原子的平均距离  $r$ 、短程原子有序畴  $r_s$ 、原子的平均位移  $\sigma$ 。下面介绍如何获得这些参数。

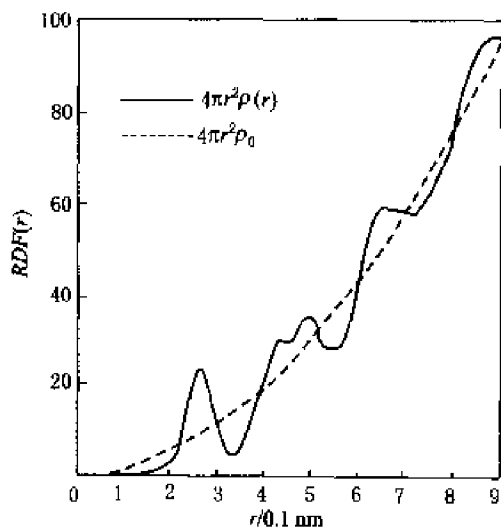


图 2-31 某金属玻璃的径向分布函数  $RDF(r)$  曲线

图 2-31 表示某金属玻璃的径向分布函数曲线, 该曲线是随着  $r$  的增大而在  $4\pi r^2 \rho_0$  曲线附近上下振荡的。按照径向分布函数的定义,  $4\pi r^2 \rho(r) dr$  是距平均原子中心  $r$  处的一个厚度为  $dr$  的球壳内的原子平均数, 所以在  $4\pi r^2 \rho(r)$  曲线上第一峰下的面积, 就是最近邻原子壳层内原子的数目, 即最近邻的配位数  $n$ ; 而第二峰和第三峰下的面积则分别等于第二和第三原子壳层内的原子数目。由图 2-31 曲线第一峰下面积可求得最近邻配位数约为 13。配位数是非晶态结构的一个重要参量, 测量径向分布函数的一个主要目的就是测定这个参量。

非晶态结构的另一个主要参量是各原子壳层的平均距离, 这个距离可由  $RDF(r)$  峰位求得。  $RDF(r)$  曲线的第一峰对应第一壳层, 第二峰对应第二壳层,

以此类推。各个峰的位置(对应的  $r$ )值表示各配位球壳的半径, 第一峰(第一壳层原子密度最大处)距中心的距离就是最近邻原子的平均距离。因为  $RDF$  与  $r^2$  成比例, 在制图和分析时不方便, 人们常用简约径向分布函数  $G(r)$  和双体相关函数  $g(r)$  来代替它。图 2-32 和图 2-33 分别是上述金属玻璃样品的双体相关函数  $g(r)$  曲线和简约径向分布函数  $G(r)$  曲线。在图中, 第一峰位为  $r_1 = 0.253$  nm, 近似等于金属原子间的最近距离。

短程原子有序畴尺寸用  $r_s$  表示, 当  $r$  大于  $r_s$  时, 即完全无序,  $g(r) = 1$ , 考虑到测量过程中有  $\pm 0.02$  的误差, 取  $g(r) \leq 1.02$  处的  $r$  为有序畴尺寸  $r_s$ 。由图 2-32 的  $g(r)$  曲线可估计出



样品的短程有序畴  $r_s$  约为 1.4 nm, 表明短程有序范围约 5~6 个原子距离。

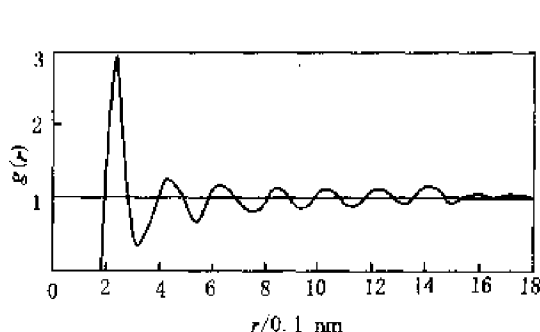


图 2-32 某金属玻璃的双体  
相关函数  $g(r)$  曲线

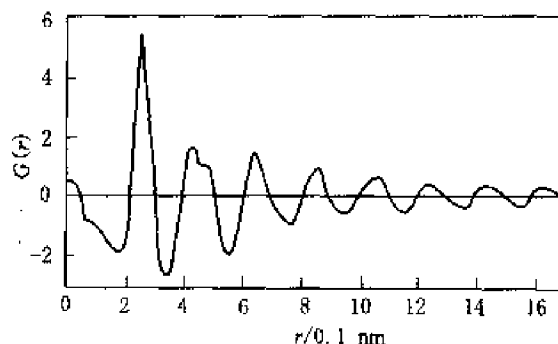


图 2-33 某金属玻璃的简约径向  
分布函数  $G(r)$  曲线

第一壳层内各原子距中心原子的距离是不同的, 用  $\sigma$  表示原子偏离平均位置的程度。分布函数曲线的峰宽可反映出由静态无序和热动无序所引起的原子位置不确定性。宽度越大, 原子偏离平均位置的距离越大, 无序性越大。所以  $\sigma$  表示非晶态物质的无序性。 $\sigma$  等于  $RDF(r)$  第一峰半高宽的 1/2.36 倍。

### 三、非晶态物质的晶化

#### (一) 晶化过程的分析

非晶态在热力学上属于一种亚稳态, 其自由能比相应的结晶态要高。经过退火、高压、激光辐射或其他物理手段处理后, 它会通过结构弛豫逐渐向结晶态过渡。发生晶化之前的细微结构变化称为结构弛豫, 它是通过原子位置的变动和调整来实现的, 故测量该过程中原子分布函数的变化, 是直接且有效的方法。据有关报道, 非晶合金随着加热保温时间的延长, 其双体分布函数曲线  $g(r)$  的第一峰逐渐变高变窄, 第二峰的分裂现象逐渐缓和、减小和消失, 而当接近晶化时, 第二峰又开始急剧变化。短程有序范围  $r_s$  随保温时间延长而明显增大。这些结果表明, 在弛豫过程中原子排列是逐渐向有序化方向作局部调整的。晶化的过程往往相当复杂, 有时要经过若干个中间阶段。随着结构的弛豫和晶化, 材料的许多物理和化学性质也将随之改变。因此, 这些过程的研究对了解非晶材料的稳定性、性能变化趋向以及材料的正确使用均有重要的现实意义。

非晶物质的衍射图由少数漫散峰组成, 如图 2-34 所示。可利用此特征来鉴别物质属于晶态或非晶态。非晶衍射图尚可给出一些信息: 与非晶衍射峰峰位相对应的是相邻分子或原子间的平均距离, 其近似值可由非晶衍射的准布拉格公式给出:

$$2d \sin \theta = 1.23\lambda \quad (2-90)$$

与非晶衍射峰的半高宽相对应的是非晶的短程有序范围  $r_s$ , 它可由谢乐公式近似给出:

$$L = \lambda / (\beta \cos \theta)$$

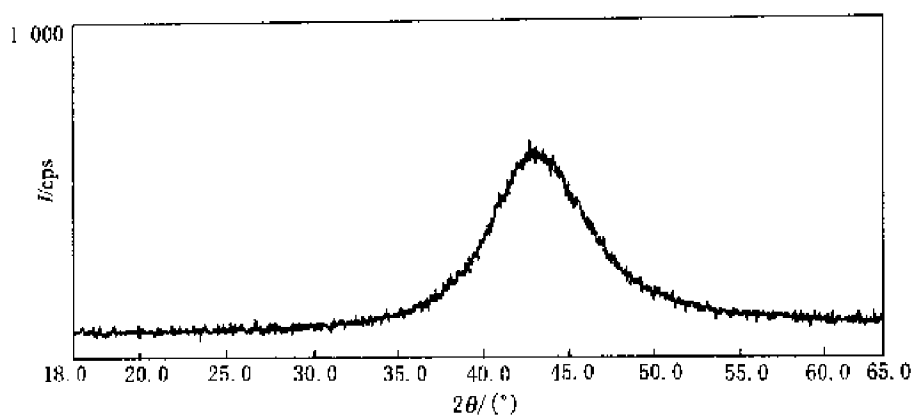


图 2-34 Ni-P 合金的 X 射线衍射图(非晶态结构)

式中,  $L$  为相干散射区尺度, 可看做与  $r_s$  相当;  $\beta$  为衍射峰的半高宽, 单位为弧度。

当然, 要得到非晶物质结构的较准确资料, 仍须借助于径向分布函数分析。

当非晶物质中出现部分晶态物质时, 就会在漫散峰之上叠加上明锐的结晶峰。图 2-34 为 Ni-P 合金衍射图的低角部分, 可看出全为非晶态结构。该合金经 500℃ 退火后的衍射图如图 2-35 所示, 表明合金已发生相当完全的晶化。物相定性分析表明, 此时已出现 Ni 及  $\text{Ni}_3\text{P}$  等多种物相。

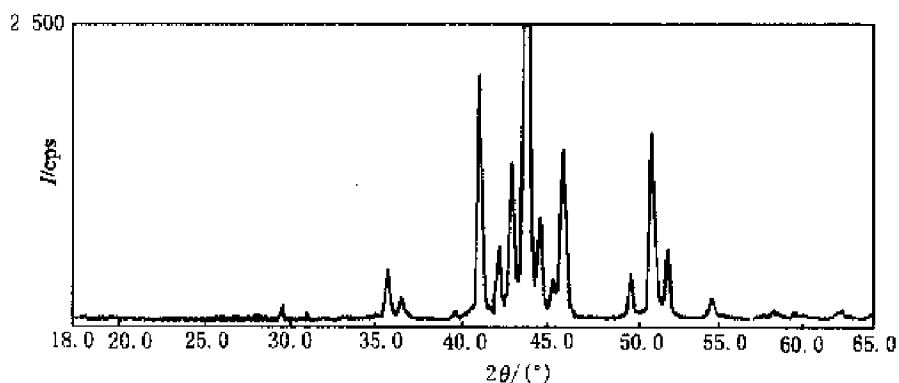


图 2-35 Ni-P 合金经 500℃ 退火后的衍射图(晶态+少量非晶态)

## (二) 结晶度的测定

材料在晶化过程中, 晶态物质的相含量会发生改变, 这种变化对材料的理化性质有重要影响。材料中晶相所占的质量分数用结晶度  $X_c$  表示:

$$X_c = \frac{W_c}{W_c + W_a} \quad (3-91)$$

式中,  $W_c$  为晶相的质量分数;  $W_a$  为非晶相的质量分数。

用 X 射线衍射法测定结晶度是通过测定样品中晶相与非晶相的衍射强度来实现的:





$$X_c = \frac{I_c}{I_c + KI_a} \quad (2-92)$$

式中,  $I_c$  为晶相的衍射强度;  $I_a$  为非晶相的衍射强度;  $K$  为常数, 与实验条件、测量角度范围及晶态和非晶态的密度比值有关, 可由实验测定。

为获得较准确的  $I_c$  和  $I_a$ , 通常需对衍射图进行分峰。即在测得样品主要衍射峰段之后, 合理扣除背底, 进行衍射强度修正, 如原子散射因数、洛伦兹-偏振因数、温度因数修正等。其后假设非晶峰及各结晶峰的峰形函数, 通过多次拟合, 将各个重叠峰分开, 再测定各个峰的积分强度。以上工作须借助于电脑。

### 参考文献

同第一章参考文献

### 习题与思考题

1. 试用厄瓦尔德图解来说明多晶衍射花样的形成。多晶衍射圆锥的顶点、轴和母线各代表什么?
2. 影响粉末衍射花样谱线位置、数目和强度有哪些因素?
3. 同一粉末相上背射区线条与透射区线条比较起来其  $\theta$  角较高还是较低? 相应的  $d$  较大还是较小?
4. 用  $\text{CuK}_\alpha$  X 射线在直径为 57.3 cm 的德拜相机摄得一张衍射花样, 试计算其  $K_\alpha$  双线在  $\theta=10^\circ, 45^\circ, 85^\circ$  处的分离度数和毫米数。
5. 兹有一张图样, 系由未滤波的铬辐射从某种立方系物质上摄得。所观测到的  $\sin^2 \theta$  值与强度为: 0.265(中)、0.321(很强)、0.528(弱)、0.638(强)、0.793(强)、0.958(很强)。试标定这些线条的指数, 并指出哪些是因  $K_\alpha$  辐射而产生, 哪些是因  $K_\beta$  辐射而产生; 确定其布拉菲点阵和点阵参数。(点阵参数以埃为单位, 计算至小数点后四位)
6. 用  $\text{CuK}_\alpha$  X 射线摄得的  $\text{Ni}_3\text{Al}$  德拜相上共有 10 对线条, 其  $\theta$  角为:  $21.89^\circ, 25.55^\circ, 37.59^\circ, 45.66^\circ, 48.37^\circ, 59.46^\circ, 69.64^\circ, 69.99^\circ, 74.05^\circ$  和  $74.61^\circ$ 。已知  $\text{Ni}_3\text{Al}$  为立方系晶体, 试标定线条指数, 确定其布拉菲点阵, 并计算点阵常数。
7. 今有 Cu、Co 两种阳极的 X 射线管, 欲对  $\alpha\text{-Fe}$  多晶试样进行摄影, 试问用哪种阳极合适? 得到的图像有几对线? 标定这些线的指数。已知  $\alpha\text{-Fe}$  为体心立方,  $a=0.2866\text{ nm}$ 。
8. 试比较衍射仪法与德拜法的特点。
9. 说明衍射仪由哪几部分组成。在 X 射线衍射仪上进行实验时, 为何要求平板试样的表面要与聚焦圆相切? 如果试样表面转到与入射线成  $30^\circ$  角, 则计数管与入射线所成角度为若



干? 能产生衍射的晶面与试样的自由表面呈何种几何关系?

10. 物相定性分析的原理是什么? 用 X 射线法进行成分分析和物相分析, 其原理有何差别。

11. 物相定量分析的原理是什么? 试述用  $K$  值法进行物相定量分析的过程。

12. 在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  混合物的衍射图样中, 两相最强线的强度比  $I_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}/I_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=1.3$ , 试用参比强度法计算  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的相对含量。已知  $K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}=2.6$ ,  $K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Fe}_3\text{O}_4}=4.9$ 。

13. 有一含碳量为 1% 的淬火钢, 仅含有马氏体和残余奥氏体, 用  $\text{CoK}_\alpha$  X 射线测得: 奥氏体 (311) 反射的积分强度为 2.33 (任意单位), 马氏体的 (112) ~ (211) 线重合, 其积分强度为 16.32 (任意单位)。试计算该钢中的残余奥氏体体积分数。已知马氏体的  $a=0.286\text{ nm}$ ,  $c=0.299\text{ nm}$ , 奥氏体的  $a=0.361\text{ nm}$ 。在求  $P$  和  $F$  时, 将马氏体近似看成立方系晶体。

14. 从一张立方点阵物质的德拜相上, 已求出四根高角度线条的  $\theta$  角 (系由  $\text{CuK}_\alpha$  所产生) 及对应的干涉指数, 试用 “ $a-\cos^2\theta$ ” 的图解外推法求点阵参数值至小数点后五位。

$hkl$	(532), (611)	(620)	(443), (540), (621)	541
$\theta/^\circ$	72.68	77.93	81.11	87.44

15. 利用 X 射线衍射方法测量有应力试样时, 与无应力试样相比较, 不同的应力将对衍射峰的位置、形状等有何影响。

16. 利用 X 射线衍射方法测量宏观应力的基本原理是什么?

17. 在衍射仪中用  $\text{CuK}_\alpha$  X 射线考查某种铝工件时, 所观察的 (511)、(333) 线条的  $2\theta$  值, 当  $\psi=0^\circ$  时为  $163.75^\circ$ ; 当  $\psi=45^\circ$  时为  $164.25^\circ$ 。对于铝的粉末试样, 则  $2\theta=163.85^\circ$ 。试问铝工件表面的应力是多少? 已知  $E=7.0\times 10^4\text{ MPa}$ ,  $\nu=0.33$ 。

18. 用  $\text{CoK}_\alpha$  X 射线测  $\alpha$ -黄铜的宏观残余应力, 在为  $0^\circ$ 、 $15^\circ$ 、 $30^\circ$  和  $45^\circ$  时的  $2\theta_{(400)}$  分别为  $151.00^\circ$ 、 $150.95^\circ$ 、 $150.83^\circ$  和  $150.67^\circ$ , 试求  $\alpha$ -黄铜的残余应力。已知  $\alpha$ -黄铜的  $E=9.0\times 10^4\text{ MPa}$ ,  $\nu=0.35$ 。

19. 晶粒细小和微观应力在使衍射峰变宽的原理上有何不同?

20. 试总结用近似函数法测定晶粒大小和微观应力的方法步骤。

21. 用  $\text{CuK}_\alpha$  的辐射考察弹性模量为  $2.15\times 10^5\text{ MPa}$  的冷加工多晶金属试片时, 在观察  $2\theta=150^\circ$  处的一根衍射线时, 较来自再结晶试样的同一根衍射线要宽  $1.28^\circ$ 。若假定这种宽化是因为残余微观应力所引起, 试求该试片的残余应力数值。若上述所测的宽化完全由于晶粒碎化后的微粒效应所引起, 试求这种微粒的大小。

## 第三章 透射电子显微分析

### 3.1 概 述

望远镜和显微镜是人类认识宏观世界和微观世界必不可少的重要工具。借助于望远镜,人们可以看到 130 亿光年远( $10^{25}$  m)的银河星系。利用显微镜,人们还可以看见单个原子(小于  $10^{-10}$  m)。

第一种显微镜的发明是光学显微镜(Optical Microscope, OM)。光学显微镜的诞生和利用促进了电子显微镜和扫描探针显微镜的发明和应用,从而使人们能够看到用肉眼所不能看到的物质内部微观结构,甚至原子图像。

光学显微镜可以分辨微米范围( $10^{-6}$  m)的物体,所以称它们为光学显微镜是贴切的。电子显微镜(Electron Microscope, EM)和扫描探针显微镜(Scanning Probe Microscope, SPM)可以用来分辨纳米范围( $10^{-9}$  m)的物体。虽然我们仍然称 EM 和 SPM 为显微镜,但把它们称为显纳镜(Nanoscopes)可能更为合适。

光学显微镜使用可见光做照明源,用玻璃透镜来聚焦光和放大图像。光学分辨本领受光的波长所限制,光学显微镜极限分辨本领约为 200 nm,小于 200 nm 物体的观测必须使用其他波长小于光波长的照明源。

电子显微镜使用高能量的加速电子代替光做照明源,使用电磁线圈代替玻璃透镜来聚焦成像。电子具有比光波长小 10~100 倍的德布罗意波长,可以分辨比光学显微镜所能分辨的最小物体还要小 1 000 倍的物体。

1897 年,英国物理学家 J. J. Thomson 在研究阴极射线时发现电子。1925 年 Louis De Broglie 首先在理论上提出电子具有波动性,其波长远远小于可见光的波长。接着 Davission 和 Germer(1927 年)、Thompson 和 Reid(1927 年)分别进行了经典电子衍射实验,证实了电子的波动性质。

1927 年,德国科学家 H. Busch 第一个提出磁场或电场对电子可以起到透镜的作用,并将磁线圈作成透镜,首次成功用一个电磁线圈对电子聚焦。

1931 年,德国科学家 E. Ruska 和 M. Knoll 制作了第一台透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM),并用它拍照了金和铜的表面图像。这台电子显微镜的放大倍数是 17 倍,几乎与 1595 年 Janssen 的第一台光学显微镜的放大倍数相同。与现代电子显微镜相比,第一台透射电子显微镜是非常简陋的,但是它使电子成像成为现实,所以意义非常



重大。

之后, E. Ruska 又制作了另一台新的电子显微镜。这台电子显微镜用电磁聚光镜聚焦电子束, 使放大倍数达到 12 000 倍, 其分辨本领超过了 200 nm 光学极限。1932 年 Ruska 和 Knoll 在他们合作的一篇文章中首次使用电子显微镜这个术语。透射电子显微镜的问世为人们对材料及其他物质的内在本质和外在行为的认识和理解提供了一个极为重要的工具, 这个发明被誉为“本世纪最重大的发明之一”, Ruska 也因其其在电子显微镜方面所作的贡献而于 1986 年获得物理学诺贝尔奖。

4 年后(1936 年), 英国制造了第一台商用透射电子显微镜(Metropolitan-Vivkers EM1)。电子显微镜的商业化生产实际上是在 1939 年从德国的 Siemens 和 Hulske 真正开始的, 当时的分辨率达到 10 nm。1940 年 RCA 将商用电子显微镜的分辨率提高到 2.4 nm。而 1945 年电子显微镜的分辨率已达到 1 nm。在二次世界大战以后, 已有许多厂家生产电子显微镜, 如 JEOL, Hitachi, Philips, RCA 等。20 世纪 60 年代开始发展超高电压电子显微镜。1960 年 Gaston Duproy 和 Toulouse 发明了工作电压为 750 kV 的电子显微镜。1969 年几百 kV 的商用电子显微镜投入使用。

## 3.2 电子与固体的相互作用

### 一、电子波长

电子是最早被发现的基本粒子。运动的微观粒子具有波动性。一个运动粒子的波长( $\lambda$ )与粒子的质量( $m$ )、运动速度( $v$ )、动量( $p$ )之间的关系由 De Broglie 波动方程给出:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (3-1)$$

式中,  $h$  为普朗克常数。

电子的运动速度与作用于电子的电场强度即电子显微镜的加速电压有关。当电荷为  $e$  的电子在加速电压为  $U$  的电场中运动时, 其动能等于

$$\frac{1}{2}mv^2 = eU \quad (3-2)$$

由式(3-1)和式(3-2)得到电子波长

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emU}} \quad (3-3)$$

考虑电子质量随电子运动速度发生变化, 电子质量随其运动速度的变化为

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \quad (3-4)$$

式中,  $m_0$  为电子静止质量;  $c$  为光速。



将式(3-4)代入式(3-5)得到修正后的电子波长

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU \left( \frac{1+eU}{2m_0 c^2} \right)}} = \frac{1.23}{\sqrt{U+10^{-6}U^2}} (\text{nm}) \quad (3-5)$$

不同加速电压下的修正前后的电子波长如表 3-1 所示。

表 3-1 不同加速电压下的电子波长

加速电压 $U/\text{kV}$	电子波长 $\lambda/\text{nm}$	修正后的电子波长 $\lambda/\text{nm}$	电子速度 $v/(10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})$
100 000	0.003 86	0.003 70	1.644
120 000	0.003 52	0.003 35	1.759
200 000	0.002 73	0.002 51	2.086
300 000	0.002 23	0.001 97	2.300
400 000	0.001 93	0.001 64	2.484
1 000 000	0.001 22	0.000 87	2.823

## 二、电子散射

电子散射是电子显微镜(并不限于 TEM)成像的重要基础。当一束高能电子束照射到试样上,运动的电子受固体中原子核及其周围电子形成的电场的作用,改变其运动方向,称为电子散射。

当考虑电子的粒子性时,原子对入射电子的散射类似于球与球之间的碰撞。电子散射分为弹性散射和非弹性散射。弹性散射只改变入射电子运动方向而基本不改变电子的能量(即不改变波长和速度)。非弹性散射改变电子的运动方向,同时也导致电子能量的损失。

原子核对入射电子的散射主要是弹性散射。由于原子核的质量远远大于电子的质量,当入射电子运动到原子核附近时,入射电子受原子核的强库仑场作用发生弹性散射,电子散射后只改变其运动方向而不损失其能量。原子核对入射电子的散射也可以是非弹性的。如果电子受原子核电势的作用而作减速运动,电子运动速度降低,能量减少。原子核对入射电子的非弹性散射产生连续 X 射线谱,电子损失的能量转变为 X 射线光子。

核外电子对入射电子的散射主要是非弹性散射。入射电子和核外电子的质量相当,当它们相碰撞时,入射电子不仅运动方向发生改变,而且发生能量传递,核外电子将从入射电子获得能量,而与之相碰撞的入射电子将失去相应的能量,其运动速度减慢,并产生热、光、特征 X 射线、二次电子等信号。

当考虑电子的波动性质时,我们可以将电子散射分为相干散射和非相干散射。假设入射电子波是相干的,即它们具有相同的波长和固定的位相。相干的散射电子保持入射电子的位相和波长,而非相干散射电子在与试样相互作用后,没有确定的位相关系。



散射电子的运动方向与原入射电子束方向之间的夹角叫做散射角。相对于入射束,电子可以以不同的角度散射,导致不同的角分布。如果散射角小于  $90^\circ$ , 称为前散射, 若散射角大于  $90^\circ$ , 为背散射。前散射包括了弹性散射、布拉格散射即衍射及非弹性散射。前弹性散射角通常较小 ( $1^\circ \sim 10^\circ$ ), 前弹性散射角越大, 非相干的程度就越大。非弹性散射总是非相干的。电子散射角的不同还与电子多次散射有关。通常, 散射次数越多, 散射角越大。最简单的散射过程是单散射。随着试样变厚, 前散射电子越少, 非相干的背散射电子越多。试样变为不“透明”。

### 三、电子散射截面与电子散射能力

首先, 我们考虑一个孤立的原子对电子的散射。如图 3-1 所示, 当电子遇到一个孤立的原子时, 将发生电子-电子和电子-原子核的相互作用而发生散射。由于电子带负电, 它受带正电的原子核吸引而向原子核一侧偏转 (图 3-1(a)), 受核外电子的排斥而向远离原子核的方向而偏转 (图 3-1(b))。在一定加速电压  $U$  下, 原子核对入射电子的散射角  $\theta_n$  与该电子和原子核的距离  $r_n$  及原子序数  $Z$  有关, 并由下式确定:

$$\theta_n = \frac{Ze}{Ur_n} \quad (3-6)$$

核外电子对入射电子的散射角  $\theta_e$  与该电子和核外电子的距离  $r_e$  有关, 并由下式确定:

$$\theta_e = \frac{e}{Ur_e} \quad (3-7)$$

可以看出, 入射电子与原子核或核外电子的距离越大, 两种散射角就越小。原子核对入射电子的散射角要比核外电子对入射电子的散射角大, 原因是多了原子序数因子  $Z$ 。原子序数越高, 原子核对入射电子的散射角也越大。实际上大部分的散射电子集中在  $\pm 5^\circ$  以内。

电子被散射的机会由散射截面  $\sigma$  确定。散射截面定义:

$$\sigma = \pi r^2 \quad (3-8)$$

式中,  $r$  为散射中心的有效半径, 实际代表了电子与散射中心的距离。

对于不同的散射过程,  $r$  具有不同的意义。散射截面  $\sigma$  具有面积的单位, 但不代表一个实际的物理面积。散射截面越大, 电子散射的机会就越多, 因此, 散射截面反映了电子的散射能力。

将 (3-6) 和 (3-7) 式分别代入 (3-8) 式, 得到电子-电子散射截面:

$$\sigma = \pi r_e^2 = \pi \left( \frac{e}{U\theta_e} \right)^2 \quad (3-9)$$

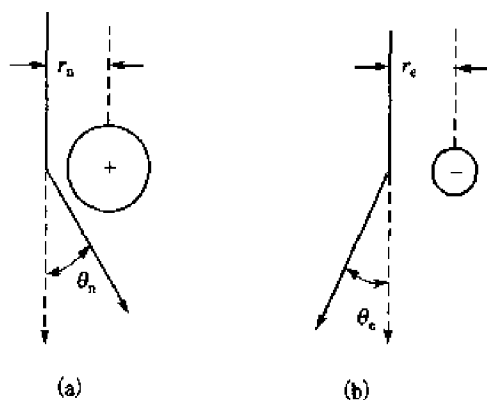


图 3-1 电子受 (a) 原子核和  
(b) 核外电子的散射



电子-原子核的散射截面:

$$\sigma_n = \pi r_n^2 = \pi \left( \frac{Ze}{U\theta_n} \right)^2 \quad (3-10)$$

由上式可以看出,加速电压越高,电子散射截面越小,电子散射机会就越少。散射角越大,电子散射截面越小,电子散射机会就越少。核外电子的散射截面主要取决于加速电压,即电子束的能量。而原子核的散射截面与原子序数密切相关。

原子核对入射电子的散射主要是弹性散射。而电子-电子相互作用主要导致非弹性散射。一个原子序数为  $Z$  的原子有  $Z$  个电子,所有核外电子的总散射截面为  $Z\sigma_e$ 。一个孤立原子的总散射截面  $\sigma$  是所有弹性散射  $\sigma_n$  和非弹性散射截面  $\sigma_e$  的和:

$$\sigma = Z\sigma_e + \sigma_n \quad (3-11)$$

由核外电子引起的非弹性散射与原子核产生的弹性散射之比:

$$\frac{Z\sigma_e}{\sigma_n} = \frac{1}{Z} \quad (3-12)$$

非弹性散射与弹性散射的比值由原子序数确定,非弹性散射部分是弹性散射的  $1/Z$ 。随原子序数增加,原子核的散射截面增加,弹性散射所占的比重增加。电子的弹性散射能力增加。对于轻元素,非弹性散射占主要部分。因此,对于低原子序数的试样,需要考虑提高其散射能力的办法。对于 TEM 电子能量范围,弹性散射几乎总是占主要部分。例如,对于过渡族金属,在 100 kV 加速电压作用下电子小角度弹性散射截面是  $10^{-22} \text{ m}^2$  左右,非弹性散射截面在  $10^{-22} \sim 10^{-26} \text{ m}^2$  范围。

现在我们考虑单位体积中包含有  $N$  个原子的电子散射截面  $Q$ 。 $Q$  由下式给出:

$$Q = N\sigma = \frac{N_0\sigma\rho}{A} \quad (3-13)$$

式中,  $N_0$  为阿伏伽德罗常数;  $A$  为原子量;  $\rho$  为密度,  $N_0\rho = NA$ 。

$Q$  可以认为是电子束通过单位面积单位厚度试样所产生的电子散射几率。若试样厚度为  $t$ , 那么试样厚度为  $t$  的散射几率为

$$Q_t = \frac{N_0\sigma_0(\rho \times t)}{A} \quad (3-14)$$

式(3-14)是一个重要的表达式,它包含了影响散射几率的所有因素,式中  $\rho \times t$  称为试样的质厚。对于实际试样,在特定的试样点所发生的电子散射数量取决于试样厚度和密度,即试样的质厚与试样的其他性质关系不大。特定面积的试样的散射能力直接正比于试样的质厚。随试样的质厚增加,电子的散射几率增加。

我们将会看到,非相干弹性散射是非晶材料 TEM 成像的物理依据,而质厚是影响非晶材料 TEM 图像衬度的重要因素。

#### 四、弹性相干散射和电子衍射

当考虑电子的波动性时,能量(波长)不变的弹性散射波可以相互干涉得到加强或减弱。



固体晶体中的原子在三维空间的排列具有周期性。由于这种周期性,电子在受到这些规则排列的原子集合体的弹性散射后,各原子散射的电子波相互干涉使电子合成波在某些方向得到加强,而在某些方向削弱,在相干散射加强的方向产生电子衍射束。在透射电镜中,当这些电子衍射束被电磁透镜聚焦放大投影到荧屏上或照相底版上,形成规则排列的斑点或线条,这就是我们在荧屏上或照相底版上所看到的电子衍射谱。弹性相干散射是电子束在晶体中产生衍射现象的基础。值得注意的是,这里弹性相干散射是指原子位置的相关性,不同于电子源的相干性。

### (一)电子衍射的特点

电子衍射几何学与 X 射线一样,都遵循劳埃方程和布拉格定律的衍射条件和几何关系。由两种衍射方法得到的晶体衍射谱的几何特征相似,但两者的散射过程存在差别。

电子的散射包括了原子核和核外电子对入射电子的散射。入射电子束与试样中局部电磁场产生相互作用,入射电子是直接被试样散射,它不是场与场之间的交换。因此电子散射强度比 X 射线衍射强度要高得多,摄谱时间要短。有时衍射束的强度几乎与透射束相当,需要考虑它们之间的相互作用。但是电子在试样中的穿透深度有限,所以只能用于研究微晶、表面和薄试样。

电子波长比 X 射线波长短得多,因此电子衍射的布拉格角要比 X 射线衍射的布拉格角小的多。如果用 X 射线衍射获得单晶体衍射谱,必须让试样旋转,或者用一定波长范围的 X 射线。但对于电子衍射,只需要用一个单一波长的电子束就可以得到许多衍射束。波长短决定了电子衍射的几何特征,单晶电子衍射谱基本上与晶体的一个二维倒易点阵相同,这使得晶体几何关系学的研究变得简单方便。

在利用电子衍射进行晶体学分析时,我们关心的是衍射斑点或衍射线的位置,而不是它们的强度。因为电子在试样中发生多次衍射,电子束的强度不能被测量,而在 X 射线衍射分析中,衍射强度对于晶体结构分析具有重要的作用。

### (二)电子衍射的布拉格定律

#### 1. 布拉格方程

当一束平面波长为  $\lambda$  的单色电子波照射在晶体上,各平行晶面组与电子束形成不同的夹角,我们称为入射角,用  $\theta$  表示。对于晶面间距为  $d_{hkl}$  的晶面组  $(hkl)$ ,产生电子衍射的条件是满足布拉格方程:

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = \lambda \quad (3-15)$$

式中,  $\theta_B$  为布拉格角。

只有当入射电子束与该晶面的夹角为  $\theta_B$  时,该晶面才可能发生衍射。当晶面组的晶面间距确定时,发生衍射的布拉格角  $\theta_B$  取决于入射电子束的波长。通常透射电镜的工作电压在 100 kV~300 kV,电子波长在  $10^{-3}$  nm 数量级,金属常见晶体的晶面间距(主要是低指数晶面)在 1 nm 的数量级,得到  $\theta_B \approx 10^{-2}$  弧度。由此可见,晶体发生电子衍射的布拉格角非常小,





发生衍射的低指数晶面组基本上平行于入射电子束。这是有别于 X 射线衍射的一个重要特征,也为分析电子衍射谱提供了极其方便的条件。

## 2. 衍射矢量方程

单色电子波是平面波,可以用波矢来表示电子波。波矢的方向与波阵面垂直,代表了电子波的方向,大小是电子束波长的倒数。将入射电子束波矢定义为  $K_i$ ,将散射角为  $2\theta$  的电子散射束波矢定义为  $K_D$ ,这里  $\theta$  不一定是布拉格角  $\theta_B$ , $K$  是两者的矢量差。三者之间的矢量关系可用如下矢量方程表示:

$$K = K_D - K_i \quad (3-16)$$

在弹性散射情况下,散射前后电子束波长不变, $K_i$  和  $K_D$  大小相同,是入射电子束波长的倒数:

$$|K_D| = |K_i| = \frac{1}{\lambda} \quad (3-17)$$

$K_i$ 、 $K_D$  和  $K$  构成矢量三角形。 $K$  垂直于平行晶面组 ( $hkl$ ),如图 3-2 所示。由矢量三角形可以得到  $K$  的大小:

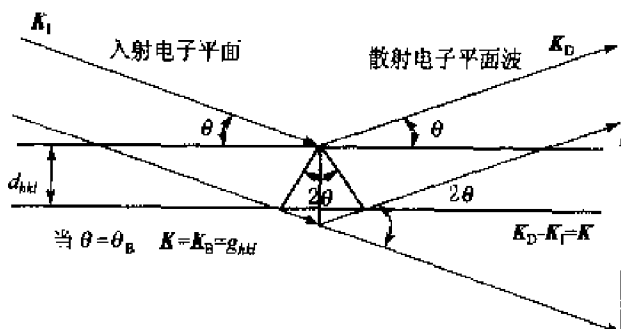


图 3-2 衍射矢量方程的描述

$$|K| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (3-18)$$

当  $\theta$  为布拉格角  $\theta_B$  时,由布拉格方程(3-15)可以得到

$$|K_B| = \frac{2 \sin \theta_B}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (3-19)$$

从(3-19)式可以看出,当  $\theta$  满足布拉格角  $\theta_B$  时,矢量差  $K_B$  实际上是正空间晶面组 ( $hkl$ ) 的倒易点阵矢量  $g_{hkl}$ ,矢量方程(3-16)表达为:

$$K_B = K_D - K_i = g_{hkl} \quad (3-20)$$

上式称为衍射矢量方程,是布拉格定律的另一个表达式。该方程给出了在满足布拉格衍射条件下电子束波矢与倒易点阵矢量之间的关系。当入射电子波与从平行晶面组 ( $hkl$ ) 发出的散射电子波的矢量差等于该晶面的倒易点阵矢量  $g_{hkl}$  时,散射电子束发生相干加强,形成电子衍射束。由于低指数晶面发生电子衍射的布拉格角非常小,可以认为它们的倒易点阵矢量  $g_{hkl}$  近似垂直于入射电子束  $K_i$ 。

## 3. 厄瓦尔德

厄瓦尔德(P. P. Ewald)球是布拉格定律另一个重要的表达方式。它不仅用图解的方式表明了电子束波矢量与倒易点阵矢量的关系,更重要的是,通过它可以非常直观明了地表明了单晶电子衍射谱与二维倒易平面点阵的对应关系。

假设电子入射波的波长为  $\lambda$ ,作以  $O$  为球心、半径为  $1/\lambda$  的球,即厄瓦尔德球。如图 3-3



所示。垂直方向的矢量 $\overrightarrow{OO^*}$ 代表入射电子束波矢 $K_i$ ，矢量 $\overrightarrow{OG}$ 代表了电子散射束波矢 $K_D$ ，入射束波矢 $K_i$ 的端点 $O^*$ 为倒易点阵原点。当晶面 $(hkl)$ 满足布拉格定律时，即 $K_i$ 和 $K_D$ 之间夹角为 $2\theta_B$ 时，矢量 $\overrightarrow{O^*G}$ 代表了 $K_D$ 与 $K_i$ 的矢量差 $K_B$ ，即该晶面相应的倒易点阵矢量 $g_{hkl}$ 。而矢量端点 $G$ 点是相应的倒易阵点 $(hkl)^*$ ，位于厄瓦尔德球面上。若晶面 $(hkl)$ 满足布拉格衍射条件，其倒易阵点必然落在厄瓦尔德球面上。倒易阵点不在厄瓦尔德球面上的晶面不满足布拉格衍射条件。

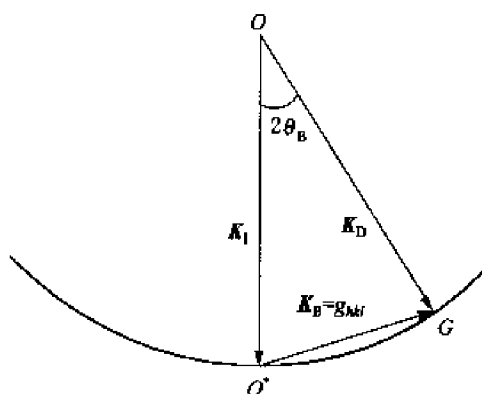


图 3-3 厄瓦尔德球示意图

图 3-3 是非常夸张的画法。实际上因为电子波长极短，导致布拉格角非常小，发生衍射的各低指数晶面的倒易点 $(hkl)^*$ 都集中落在入射束波矢 $K_i$ 的端点 $O^*$ 附近的厄瓦尔德球面上，发生衍射的各晶面的倒易点阵矢量 $g_{hkl}$ 近似垂直于入射电子束 $K_i$ 。又由于电子波长极短，导致厄瓦尔德球非常大，比倒易矢量大几十倍。对倒易矢量来说，在 $O^*$ 附近的球面可视为平面。因此当试样为单晶时，可以认为满足布拉格条件的晶面的倒易点所构成的二维图形相当于一个与厄瓦尔德球相截、且垂直于入射束波矢 $K_i$

( $[uvw]$ )的二维倒易平面点阵 $(uvw)^*$ 。

当晶体相对入射束位置不变时，减小入射电子束波长，厄瓦尔德球的半径增大，将使更多的倒易阵点接触到厄瓦尔德球面。当晶体相对入射电子束转动时，入射束与各平行晶面组之间的夹角关系发生变化，导致原来发生衍射的晶面偏离布拉格条件，相应的倒易阵点离开厄瓦尔德球面，而其他一些新的晶面组满足布拉格衍射条件，相应的倒易阵点落在厄瓦尔德球面。

我们可以利用早期的电子衍射仪原理来进一步说明衍射斑点与倒易阵点之间的对应关系。如图 3-4 所示，在厄瓦尔德球的下方垂直于入射电子束放一张照相底片。当入射电子束通过位于 $O$ 点处的试样，晶面 $(hkl)$ 满足布拉格条件发生衍射，在与入射束成 $2\theta_B$ 的方向形成衍射束。透射束和衍射束分别通过位于厄瓦尔德球上的 $O^*$ 和 $G$ 点，投射到照相底版的 $O'$ 和 $G'$ 点位置， $O'$ 为衍射谱的中心透射斑点， $G'$ 是晶面 $(hkl)$ 的衍射斑点。试样中满足布拉格条件的其他晶面也产生衍射束，投射到相应的位置，形成衍射斑点。这样我们就得到一张有许多衍射斑点的衍射谱。

$\triangle OO^*G$ 和 $\triangle OO'G'$ 可以看做是相似三角形，由此得到以下关系：

$$\frac{O^*G}{O'G'} = \frac{OO^*}{OO'}$$

已知

$$\frac{OO^*}{OO'} = \frac{1/\lambda}{L}, \quad \frac{O^*G}{O'G'} = \frac{|g_{hkl}|}{R} = \frac{1/d_{hkl}}{R}$$

得到

$$\frac{1/\lambda}{L} = \frac{1/d_{hkl}}{R}$$



$$Rd_{hkl} = \lambda L \quad (3-21)$$

$$\text{或} \quad R = \lambda L \frac{1}{d_{hkl}} = K \frac{1}{d_{hkl}} \quad (3-22)$$

式中,  $L$  为相机长度,  $\lambda L$  称为相机常数。

式(3-22)是电子衍射谱几何分析的基本关系式。已知  $\lambda L$ , 就可以通过测量  $R$  值, 来标定衍射斑点。在现代透射电镜中, 晶体试样产生的平行衍射束通过电磁透镜聚焦放大后投影在荧屏上或照相底版上。所得到衍射斑点也通过式(3-22)标定。不同的是相机常数的具体值不同。我们在后面将对衍射谱的特征和具体标定过程做详细介绍。

从以上分析可以看出, 中心斑点  $O'$  到晶面  $(hkl)$  的衍射斑点  $G'$  的距离  $R$  与其倒易矢量的长度  $1/d_{hkl}$  成正比, 衍射斑点  $G'$  可以看做倒易阵点  $G$  从  $O$  点的投影, 以此类推, 其他衍射斑点可以看做是二维倒易平面  $(uvw)^*$  上相应倒易阵点从  $O$  点的投影, 因此单电子衍射谱实际上就是一个放大的倒易平面点阵。

### (三) 电子散射振幅

布拉格定律非常简洁地表达了晶体产生衍射束的几何条件, 并通过厄瓦尔德球非常直观地显示了单晶电子衍射谱与二维倒易平面点阵的关系。根据布拉格定律, 入射电子束与晶面夹角正好等于布拉格角时, 也就是其倒易点位于厄瓦尔德球面上时, 该晶面才可能发生衍射。尽管电子束波长短, 厄瓦尔德球大, 但也只有在二维倒易平面点阵原点附近的低指数倒易点才可能与厄瓦尔德球相截。但实际上我们得到的电子衍射谱中同时有大量的衍射斑点出现, 包含了远离二维倒易平面点阵原点的高指数斑点。某些偏离布拉格条件的晶面的衍射斑点也出现在衍射图上, 而一些满足布拉格条件的衍射斑点却未在衍射图上出现。其次, 在电子衍射图中不同衍射斑点的亮度、形状和大小也有差别。

上述这些现象与电子散射波振幅密切相关。实际衍射束的形成来自于散射波振幅的叠加。满足布拉格条件的晶面组的衍射束强弱还取决于合成电子束的散射振幅。电子散射波合成振幅的大小和变化范围不仅与晶体的形状和大小有关, 而且与晶体中原子的相对位置和数量有关。

#### 1. 原子对电子的散射振幅

首先考虑单个原子对电子的散射。原子对 X 射线的相干散射振幅称为原子散射因子(或称为散射因数)。原子对 X 射线的散射是由原子核外电子产生的, 通常以一个电子的相干散射振幅为单位来表示原子的相对散射振幅, 并定义这个相对的散射振幅为原子散射因数  $f_x$ 。而原子对电子束的散射是由原子中核电荷及核外电子产生的, 因此两者的原子散射因数不同。

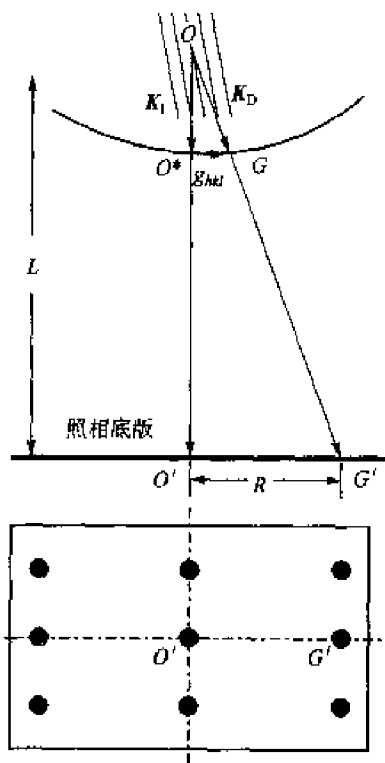


图 3-4 电子衍射花样与二维倒易点阵的几何关系示意图



综合考虑原子核和核外电子这两个因素,原子对电子束的散射因数  $f_e$  表达如下:

$$f_e(\theta) = \frac{me^2}{2h^2} \left[ \frac{Z - f_x}{(\sin \theta / \lambda)^2} \right] = \frac{me^2}{2h^2} \left( \frac{\lambda}{\sin \theta} \right)^2 (Z - f_x) \quad (3-23)$$

式中,  $Z$  为原子序数,反映原子核对电子的卢瑟福散射;  $f_x$  为核外电子对电子束的散射,即原子对 X 射线的散射因子,负值表示核外电子对核的正电荷散射的屏蔽作用。

将有关数值代入,得到

$$f_e(\theta) = 2.38 \times 10^{-10} \left( \frac{\lambda}{\sin \theta} \right)^2 (Z - f_x) (\text{cm}) \quad (3-24)$$

$f_e$  具有长度量纲,而  $f_x$  无长度量纲,为了比较,将 X 射线的原子散射因数表达为具有量纲的形式:

$$f_x(\theta) = \frac{e^2}{m_0 c^2} f_x = 2.82 \times 10^{-13} f_x (\text{cm}) \quad (3-25)$$

对于低指数晶面衍射,  $\sin \theta / \lambda \approx 0.2 \text{ \AA}$ ,  $f_e(\theta) / f_x(\theta) \approx 10^4$ 。

由(3-24)式可以看出:

(1)  $f_e$  与  $f_x$  类似,都随散射角增大而变小。

(2) 电子的散射因数比 X 射线的散射因数大得多。原子对电子的散射能力比 X 射线大约一万倍,散射强度正比于散射振幅的平方,所以电子的散射强度比 X 射线大  $10^8$  倍左右。因此电子衍射谱的曝光时间短,取样少,但电子在物质中的穿透深度要比 X 射线小得多。

(3) 由于电子衍射非常强,衍射束强度可与透射束相当,这就需要考虑它们之间的相干作用。

(4) 原子对电子的散射因数随原子序数的增加而增大的趋势不如 X 射线那么快,因此,重、轻原子对电子的散射能力差别较小。

## 2. 单胞对电子的散射振幅

与单胞对 X 射线的散射一样,单胞对电子的散射波振幅是单胞中所有原子对电子散射波振幅的合成,从而引入了单胞散射结构因数(单胞散射结构振幅):

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (3-26)$$

式中,  $f_j$  为单胞中第  $j$  个原子的原子散射因子;  $x_j, y_j, z_j$  为单胞中第  $j$  个原子的位置。

将晶面指数和原子的坐标指数代入式(3-26),就可得到各晶面的散射振幅。

$F^2$  具有强度意义。因此  $F$  绝对值越大,电子衍射束的强度越大。当  $F_{hkl} = 0$  时,该晶面的电子衍射束不出现。晶面在严格满足布拉格条件下,其衍射强度也会出现为零的情况,这称为结构消光。从(3-26)式可以看出,单胞内原子分布决定结构因数的大小或衍射强度的强弱。对于相同的晶面指数,而单胞类型不同,单胞内原子分布不同,则该晶面的衍射强度不同,消光规律也不同。由(3-26)式可以得到各种晶体结构的消光规律。常见晶体结构的消光规律见附录 6。



### 3. 晶体对电子的散射振幅和散射强度

如果入射电子束相对于一个小的单晶体中的 $(hkl)$ 晶面的入射角满足布拉格条件,各晶胞散射波之间没有周相差,那么一个小晶体的散射可以简化为一个晶胞的散射。含有 $N$ 个晶胞的小晶体的总散射振幅 $\phi = NF$ 。

如果入射电子束方向偏离布拉格角,则要考虑各个晶胞散射波的周相差。这时散射矢量 $\mathbf{K} \neq \mathbf{g}$ ,而且有:

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_D - \mathbf{K}_I = \mathbf{g}_{HKL} + \mathbf{s} \quad (3-27)$$

$$\mathbf{s} = s_x \mathbf{a}^* + s_y \mathbf{b}^* + s_z \mathbf{c}^* \quad (3-28)$$

式中, $\mathbf{s}$ 为称为偏离矢量,它表示倒易阵点偏离厄瓦尔德球的程度,也反映入射电子束偏离布拉格角的程度,如图3-5所示。

现在考虑一小晶体的情况,小晶体的三维尺寸如图3-6所示。 $\mathbf{R}_n$ 是正空间点阵矢量,代表任意一个晶胞的位置矢量:

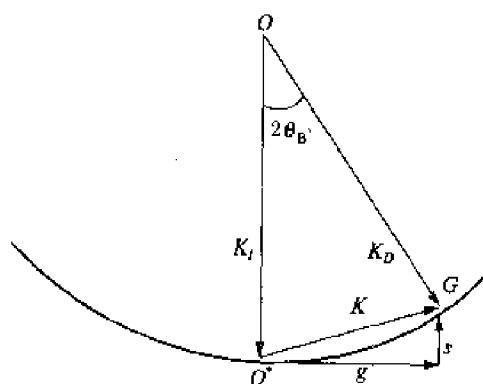


图3-5 偏离矢量 $\mathbf{s}$ 的意义

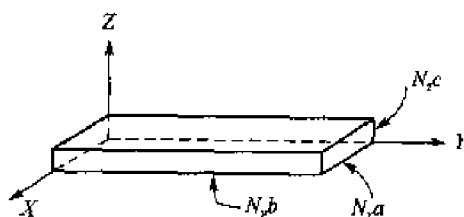


图3-6 由 $N_x, N_y, N_z$ 个晶胞组成的薄晶体

$$\mathbf{R}_n = N_x \mathbf{a} + N_y \mathbf{b} + N_z \mathbf{c} \quad (3-29)$$

式中, $N_x, N_y, N_z$ 分别代表晶胞沿 $X, Y, Z$ 轴的坐标。

首先考虑两个晶胞的散射。沿晶体中任意一个晶胞与原点晶胞散射波的周相差为:

$$\varphi = 2\pi(\mathbf{K}_D - \mathbf{K}_I) \cdot \mathbf{R}_n \quad (3-30)$$

当 $(hkl)$ 晶面严格满足布拉格条件,即 $\mathbf{s} = 0$ ,两个晶胞散射波的周相差为:

$$\varphi = 2\pi(\mathbf{K}_D - \mathbf{K}_I) \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi(hN_x + kN_y + lN_z) = 2n\pi \quad (3-31)$$

式中的 $h, k, l$ 是整数, $N_x, N_y, N_z$ 也是整数,所以 $n$ 是整数。也就是说两个晶胞散射波的周相差是 $2\pi$ 的整数倍,因此两支散射波具有相同的周相而干涉加强。

当 $(hkl)$ 晶面偏离布拉格条件,即 $\mathbf{s} \neq 0$ ,两个晶胞散射波的周相差为:

$$\varphi = 2\pi(\mathbf{K}_D - \mathbf{K}_I) \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi(\mathbf{g} + \mathbf{s}) \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_n + 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_n \quad (3-32)$$



对于小晶体中的所有晶胞合成散射波振幅为

$$\begin{aligned}\phi &= \sum F \exp(i\varphi) = \sum F \exp[2\pi i(\mathbf{g} + \mathbf{s}) \cdot \mathbf{R}_n] \\ &= \sum F \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_n) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_n)\end{aligned}\quad (3-33)$$

由于  $\exp(i2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_n) = \exp(i2n\pi) = 1$ , 得到:

$$\begin{aligned}\phi &= \sum F \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_n) = \sum F \exp[i2\pi(s_x N_x + s_y N_y + s_z N_z)] \\ &= F \{ \sum \exp(2\pi i s_x N_x) \cdot \sum \exp(2\pi i s_y N_y) \cdot \sum \exp(2\pi i s_z N_z) \}\end{aligned}\quad (3-34)$$

式中,  $F$  为单个晶胞对电子的散射振幅。

$$\text{令} \quad G = \sum \exp(2\pi i s_x N_x) \cdot \sum \exp(2\pi i s_y N_y) \cdot \sum \exp(2\pi i s_z N_z) \quad (3-35)$$

$$\text{则} \quad \phi = FG \quad (3-36)$$

$$\text{散射波强度} \quad I = \phi^2 = F^2 |G|^2 \quad (3-37)$$

式中,  $|G|^2$  称为干涉函数。

现在考虑一维晶胞排列(小晶柱)的情况。假设晶柱  $PP'$  在  $X$ 、 $Y$  方向为一个晶胞截面大小, 在  $Z$  方向由  $N_z$  个单胞堆垛而成。以晶柱中点  $O$  作为原点,  $PP'$  的厚度  $t = N_z c$ ,  $c$  为晶胞在  $Z$  方向的边长。对于晶柱所有晶胞合成散射波振幅为

$$\phi_x = \sum F \exp(i\varphi) = \sum F \exp(2\pi i s_z N_z) \quad (3-38)$$

或写成积分形式:

$$\phi_x = F \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} \exp(2\pi i s_z N_z) dz \quad (3-39)$$

当  $s=0$ ,  $\phi_x = N_z F$ 。

当  $s \neq 0$  时, 合成散射波振幅是各晶胞散射振幅的叠加。合成振幅为

$$\phi_x = F \frac{\sin(\pi s_z N_z c)}{\pi s_z} \quad (3-40)$$

散射强度为

$$I = |\phi_x|^2 = F^2 \frac{\sin^2(\pi s_z N_z c)}{(\pi s_z)^2} \quad (3-41)$$

式中,  $\frac{\sin^2(\pi s_z N_z c)}{(\pi s_z)^2}$  为一维晶胞排列的干涉函数。干涉函数的大小反映了衍射强度的大小, 与晶体的尺寸(晶胞数目  $N_z$ ) 和偏离矢量  $s_z$  有关。

当偏离矢量  $s_z$  不变时, 干涉函数随单胞数目(晶体厚度)的变化具有周期性(图 3-7(a))。当晶体高度等于  $n/s_z$  时, 干涉函数即衍射强度等于零, 称为厚度消光或等厚消光。

当晶柱厚度  $N_z c$  不变时, 干涉函数随偏离矢量  $s_z$  的变化如图 3-7(b) 所示。在  $s_z = 0$  处, 干涉函数具有最大值, 相当于电子入射角为布拉格角。随着  $s_z$  增大, 干涉函数呈周期性衰减。



在  $s_x = \frac{n}{N_x c}$  处, 干涉函数即衍射强度等于零, 称为倾斜消光或等倾消光。等厚消光和等倾消光在衍射图像中产生等厚条纹和等倾条纹, 我们将在后面详细介绍。

在  $s_x = \pm \frac{1}{N_x c}$  的范围内, 散射强度不为零, 即在布拉格角附近合成散射波振幅在一定范围变化。这意味着在倒易空间, 倒易阵点被拉长为一个长度为  $\frac{2}{N_x c}$  的倒易杆, 而使得不在厄瓦尔德球上的倒易阵点有可能与厄瓦尔德球相截。如图 3-8 所示, 偏离角为  $\Delta\theta$  的  $(hkl)$  晶面倒易阵点被拉长, 以至与厄瓦尔德球相截。图中右边的箭头标明了相应可观察到的衍射强度大小。这说明电子束入射角偏离布拉格角的晶面仍可产生具有一定衍射强度的衍射束。其结果是在电子衍射谱上仍然有这些晶面的衍射斑点(线)出现。

显然, 沿  $Z$  方向晶胞数量越少, 即晶体越薄, 偏离参数  $s_x$  允许偏离的范围越大, 倒易阵点延伸的越长, 将会有更

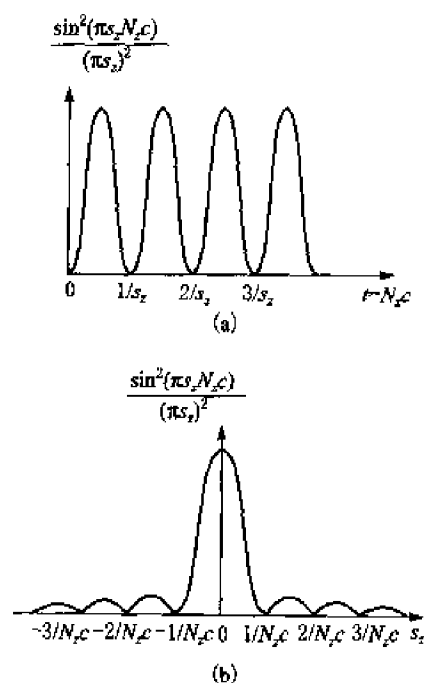


图 3-7 干涉函数随 (a) 晶体尺寸和 (b) 偏离参数的变化

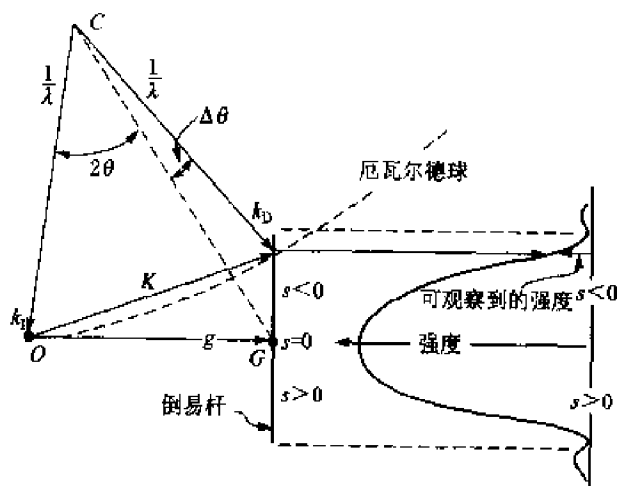


图 3-8 偏离角为  $\Delta\theta$  的  $(hkl)$  晶面倒易杆与衍射强度分布

多的倒易阵点与厄瓦尔德球相截, 意味着在电子衍射谱中将有更多的衍射斑点出现。

考虑晶胞在三维方向的排列, 得到干涉函数:

$$|G|^2 = \frac{\sin^2(\pi s_x N_x a)}{(\pi s_x)^2} \cdot \frac{\sin^2(\pi s_y N_y b)}{(\pi s_y)^2} \cdot \frac{\sin^2(\pi s_z N_z c)}{(\pi s_z)^2} \quad (3-42)$$



式中,  $s_x, s_y$  是在  $x, y$  方向的偏离参量。

相应地, 倒易阵点在三维方向延伸的长度分别是  $\frac{2}{N_x a}, \frac{2}{N_y b}$  和  $\frac{2}{N_z c}$ 。显然, 只有在晶体三维都无穷大的情况下, 倒易阵点才是几何上的一个点。对于有限尺寸的实际晶体试样, 实际的倒易阵点已不再是纯粹的几何点, 而有了衍射强度大小的物理意义和具有一定的空间形状和尺寸。倒易点的形状和大小取决于晶体的形状和大小。如图 3-9 所示, 晶体若是一维晶须, 则其倒易阵点则延伸为二维盘状。晶体若是二维晶片, 则倒易点为拉长的倒易杆。

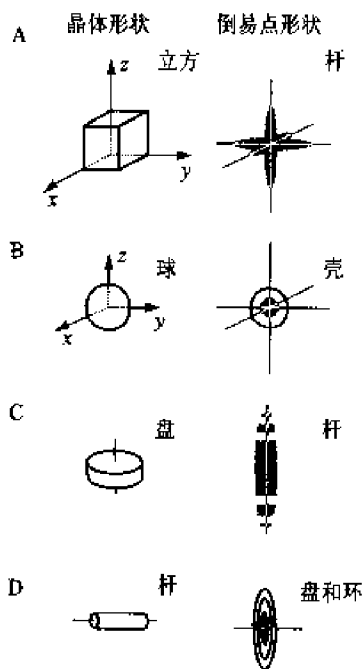


图 3-9 晶体形状对倒易阵点形状的影响

倒易阵点受晶体形状而控制, 称为形状效应。这种形状效应可以提供晶体几何形状的信息, 我们将在后面详细介绍。

### 3.3 透射电镜的构造与工作原理

了解电子显微镜的基本构造和工作原理, 并且熟悉电子显微镜基本操作, 是获得高质量电子图像以及正确分析和解释所获图像的重要基础。

透射电子显微镜(TEM)使用一个平行的高能电子束通过一片非常薄的试样而形成图像。不同厂家生产的透射电子显微镜在结构和性能方面有很大的差别。尽管如此, 它们基本上都由 6 个部分组成: 照明系统、成像系统、显像和记录系统、真空系统、供电系统。

照明系统由电子枪和聚光镜系统组成, 其功能是为成像系统提供一束平行的、相干的、并





且亮度大尺寸小的电子束。成像系统由物镜系统、中间镜(投影镜)系统组成。对于不同性能的电镜,中间镜和投影镜的数量不同。简单透射电子显微镜只有两个透镜,分辨率较低(大于 50 nm)。普通性能透射电子显微镜(分辨率为 20~50 nm)有 4 个透镜,即聚光镜、物镜、中间镜和投影镜。高性能透射电子显微镜(分辨率小于 10 nm)通常有两个聚光镜和两个中间镜或两个投影镜。根据中间镜和投影镜的数量不同,可分为二级放大、三级放大等。

显像和记录系统由荧光屏和照相装置组成。在一些现代透射电镜中,图像还可以以图形文件的方式储存在计算机中。

透射电子显微镜结构中最核心的部分是镜筒。镜筒一般为直立积木式结构,类似于标准直立的透射光学显微镜。在镜筒中自上而下主要由照明系统、样品室、成像系统和观察记录系统组成,电子枪位于镜筒的最顶部。照相装置位于镜筒的最下方。镜筒的复杂程度主要取决于对透射电子显微镜工作性能(主要是分辨率)的要求。透射电子显微镜工作性能越高,其镜筒越复杂,主要体现在透镜的数量和合轴系统不同。图 3-10 是简单透射电子显微镜镜筒示意图。在镜筒中自上而下为电子源、聚光镜、聚光镜光阑、样品室、物镜、物镜光阑、投影镜和显示屏。

在透射电子显微镜中,核心部分是电子光学系统。在这一节,我们重点介绍电磁透镜、照明系统和成像系统。

### 一、电磁透镜

现代透射电子显微镜主要用两种电子透镜:静电透镜和电磁透镜。实际上除了电子枪使用静电透镜外,其他部分均使用电磁透镜聚焦放大。在这里我们重点介绍电磁透镜及其聚焦成像原理。

电磁透镜具有与玻璃透镜相似的光学特性,如焦距、发散角、球差、色差等。实际上电磁透镜相当于一组复杂的凸透镜的组合。

在透射电子显微镜中,仪器的性能和图像质量主要取决于电子透镜的性能与质量。通过调整电子透镜的工作参数和相应的透镜光阑尺寸来控制电子图像和分析信号的质量。因此了解电子透镜及其光阑的工作原理和特性对电镜的操作和图像分析至关重要。

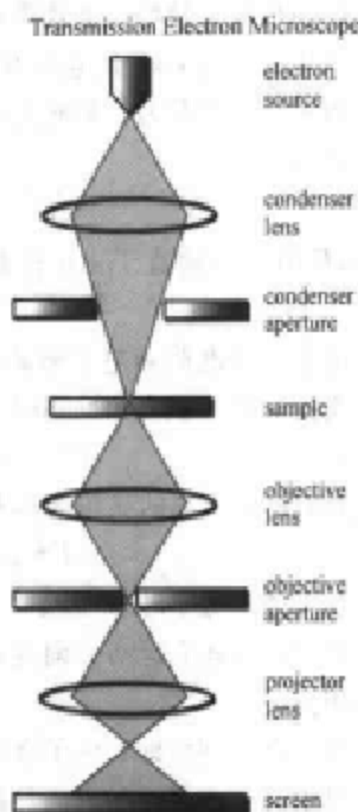


图 3-10 TEM 镜筒工作原理  
简化示意图

electron source—电子源;  
condenser lens—聚光镜;  
condenser aperture—聚光镜光阑;  
sample—试样; objective lens—物镜;  
objective aperture—物镜光阑;  
projector lens—投影镜; screen—荧屏



## (一) 电磁透镜的聚焦成像原理

当运动速度为  $v$ 、正电荷为  $q$  的粒子进入磁场强度为  $B$  的磁场中将受到磁场的作用力  $F$ ，这个力称为洛伦兹力。 $F$  的大小和方向与电子运动速度和磁场强度有关，它们之间的矢量关系表达如下：

$$F = q(v \times B) \quad (3-43)$$

式中， $F$  的方向垂直于由  $v$  和  $B$  确定的平面，并遵循右手定则（图 3-11）。

电子带负电荷  $e$ ，它在磁场中运动所受到的洛伦兹力与正电荷所受到的洛伦兹力相反，其矢量表达为：

$$F = -e(v \times B) \quad (3-44)$$

若  $v$  和  $B$  之间的夹角为  $\theta$ ， $F$  的大小为

$$F = evB \sin \theta \quad (3-45)$$

当  $v$  或  $\theta$  为零时， $F$  为零。表明：① 磁场对静止电子不产生作用力；② 当电子运动方向与磁场方向相同时，磁场对电子没有作用力。

当  $\theta$  为  $90^\circ$  时，即当电子运动方向与磁场方向垂直时，磁场对电子的作用力最大。洛伦兹力总是垂直于电子运动方向和磁场方向，意味着该作用力不改变电子运动速度，只改变电子运动方向。

现在，我们感兴趣的是什么样的磁场能够使电子聚焦成像。环形的电磁线圈能够在一个特定的区域发射出精确的轴对称磁场。线圈的中心在系统的对称轴上，线圈的平面垂直于对称轴。这个磁场类似于光学透镜，可以使电子会聚成像，所以把它称为电磁透镜，对称轴即是透镜光轴。

首先考虑电子在均匀磁场中的运动。通电流的长螺线管可以产生一个均匀轴对称磁场，这个均匀磁场称为长磁透镜。在均匀磁场中，只有轴向磁场  $B$ 。当电子运动方向与磁场方向垂直时，即  $\theta = 90^\circ$ ，作用在电子上的力：

$$F = evB \sin \theta = evB = \frac{mv^2}{r} \quad (3-46)$$

式中， $r$  为电子离光轴的径向距离； $m$  为电子质量。

这个力作用在与  $B$  垂直的平面上，使电子在与  $B$  垂直的平面上做半径为  $r$  的圆周匀速运动（图 3-12）。

如果电子进入磁场时，电子运动方向与磁场方向成一定角度，即  $\theta \neq 90^\circ$ ，这时可将电子运动速度分解为垂直于  $B$  的分量  $v_1$  和平行于  $B$  的分量  $v_2$ ：

$$v_1 = v \sin \theta \quad v_2 = v \cos \theta$$

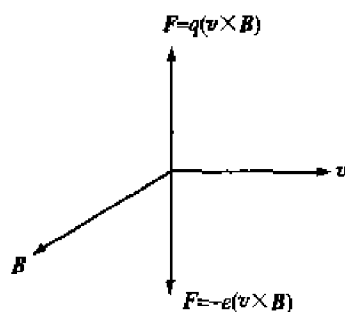


图 3-11 带电粒子在磁场中受力的右手定则

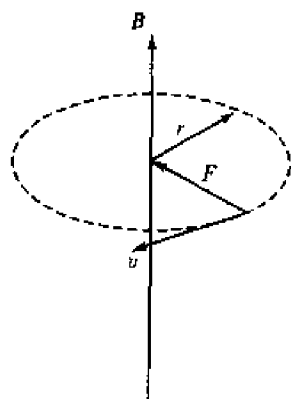


图 3-12 电子在均匀磁场中的运动 ( $\theta = 90^\circ$ )



$v_1$ 使电子作垂直于磁场强度的圆周运动, $v_2$ 使电子平行于光轴沿 $z$ 方向做匀速直线运动,电子合成的运动轨迹为一条螺旋线(图3-13)。

透射电子显微镜实际使用的是具有轴对称非均匀磁场的短磁透镜。短磁透镜通常是由圆柱壳子、短线圈和极靴组件三个部分组成。圆柱壳子由软磁材料做成,内有环形间隙。短线圈由铜做成,装在软磁壳子里。极靴组件由具有同轴圆孔的上下极靴和连接筒组成,套在软磁壳内环形间隙两端。当铜线圈通电时,在极靴圆孔内产生一个非均匀的轴对称磁场。图3-14是短磁透镜的示意图。

现在考虑电子在非均匀磁场中的运动。把磁场强度分解为轴向分量 $B_z$ 和径向分量 $B_r$ 。如图3-15所示,假设电子从光轴的某一点(A点)发射,作直线运动,在P点处进入磁场,也把电子运动速度分解为轴向分量 $v_z$ 和径向分量 $v_r$ 。 $v_z$ 与 $B_r$ 作用对电子产生一个作用力 $F_r$ , $v_r$ 与 $B_z$ 作用对电子产生同方向的作用力,结果使电子获得绕轴旋转的切速度 $v_\theta$ 。而 $v_r$ 与 $B_r$ 作用对电子产生一个径向力,使电子在磁场中运动过程向轴偏转。离开磁场后,电子仍作直线运动,与轴相交于B点,该点即为A点的像。

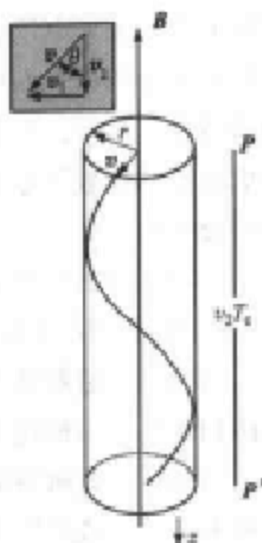


图3-13 电子在均匀磁场中的运动( $\theta \neq 90^\circ$ )

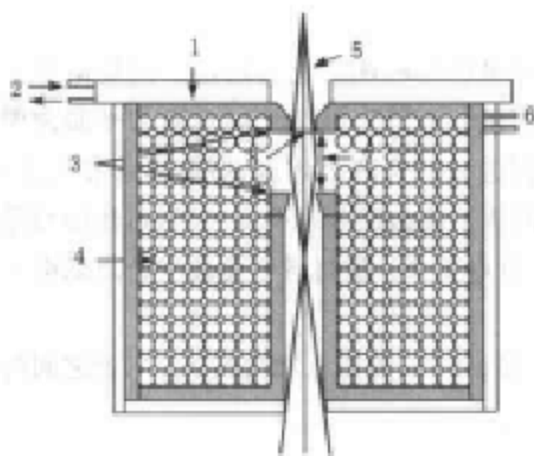


图3-14 电磁透镜示意图

1—水冷却的表面;2—冷却水进出口;

3—软磁极靴组件;4—铜线圈;5—电子束

6—电源;7—间隙;8—极靴圆孔

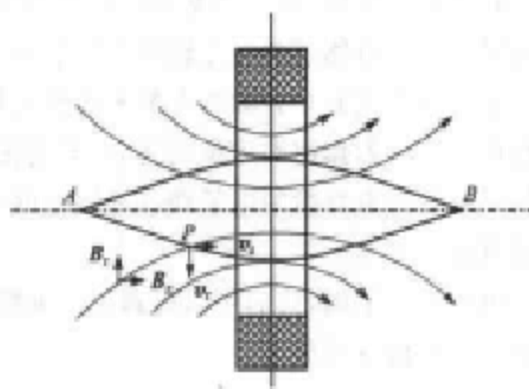


图3-15 短磁透镜的聚焦作用示意图

如果电子束平行于对称轴进入磁场,在受到磁场作用后将聚焦于对称轴上的某一点,该点称为短磁透镜的焦点。

电子在非均匀轴对称磁场中运动时,同时受到使其旋转的作用力和使其向轴偏转的作用力,结果使电子作圆锥螺旋运动,像与物相对旋转了一个角度 $\alpha$ 。 $\alpha$ 的大小取决于磁场强度和



透射电镜的加速电压。磁场强度越大,  $\alpha$  越大; 加速电压越大, 电子速度越大,  $\alpha$  越小。 $\alpha$  的符号取决于磁场强度方向, 而磁场强度方向取决于线圈电流方向。在不同放大倍数下, 像相对物的旋转角  $\alpha$  不同。对于一般的图像观察, 不需要考虑像的旋转, 但在进行晶体学研究时, 必须考虑在不同倍数下像相对于衍射花样的相对旋转。物与像之间的相对旋转也可以通过引入另外的透镜来抵消。

## (二) 电磁透镜的光学性质

### 1. 电子光路和光学参量

因为短磁透镜具有与光学薄凸透镜类似的光学性质, 因此我们可以借用光学透镜的定义方法和光路图来描述电磁透镜的性质和聚焦成像原理。

因为电子显微镜通常是直立式的, 所以一般在垂直方向画电子的光路图。电子在电磁透镜中的运动轨迹是圆锥螺旋曲线。但为了简单起见, 在所有的电子光路图中将电子运动的轨迹用折线表示。在透射电镜中, 像相对于物的旋转角度取决于放大倍数。因此在作图时, 通常只是用直线表示物与像的大小, 而忽略它们的相对旋转。

类似于光学透镜, 我们将通过电磁透镜中心的对称轴定义为电磁透镜的光轴。通过电磁透镜中心并垂直于对称轴的平面定义为主平面。在电子光路图中, 将电磁透镜都画为薄凸透镜或用透镜主平面表示。

在光学透镜中, 有三个重要的平面, 即物平面、像平面和焦面。它们的定义同样适用于电磁透镜。包含物点并与光轴垂直的平面为物平面, 包含像点并与光轴垂直的平面为像平面。包含焦点并与光轴垂直的平面称为焦面, 任何透镜都有两个焦点, 即前焦点和后焦点, 因而焦面也有前焦面和后焦面之分, 分别在透镜的两侧。前焦面与物平面同侧, 后焦面与像平面同侧。在焦点发射的电子经过透镜后形成一束平行电子束。通过透镜磁场中心点的电子不改变其运动方向。

由这三个平面, 我们可以得到三个重要的距离, 即物距  $u$ 、像距  $v$  和焦距  $f$ 。三者之间的关系由牛顿透镜方程描述:

$$\frac{1}{u} + \frac{1}{v} = \frac{1}{f} \quad (3-47)$$

在透射电镜中, 物距总是大于焦距, 因此我们不考虑虚像的形成。

凸透镜的放大倍数由像距和物距之比确定, 由牛顿透镜方程可以导出如下关系:

$$M = \frac{v}{u} = \frac{f}{u-f} = \frac{v-f}{f} \quad (3-48)$$

由上式可以得到, 当物距等于焦距的两倍, 即  $u=2f$  时,  $M=1$ , 物与像大小相同; 当物距大于焦距的两倍, 即  $u>2f$  时,  $M<1$ , 图像相对于物缩小; 当  $f<u<2f$ ,  $M>1$ , 图像相对于物放大。

在光学显微镜中, 玻璃透镜的焦距是固定的, 聚焦和放大通过移动玻璃透镜来进行。不同



的放大倍数的获得是通过改变物距和更换不同曲率的透镜来实现的。在透射电子显微镜中,电磁透镜是一个可变焦距的透镜,电磁透镜的位置是固定的,物距也保持不变,物或图像的聚焦和放大是通过改变电磁透镜的焦距来进行。电磁透镜的焦距可以通过改变电场强度或磁场强度来实现。透镜的焦距与透射电镜的工作电压和磁场强度有关。在一定加速电压下,透镜的焦距取决于透镜磁场强度,磁场强度越大,磁场对电子折射越强,透镜焦距越短,放大倍数越小,如图 3-16 所示。

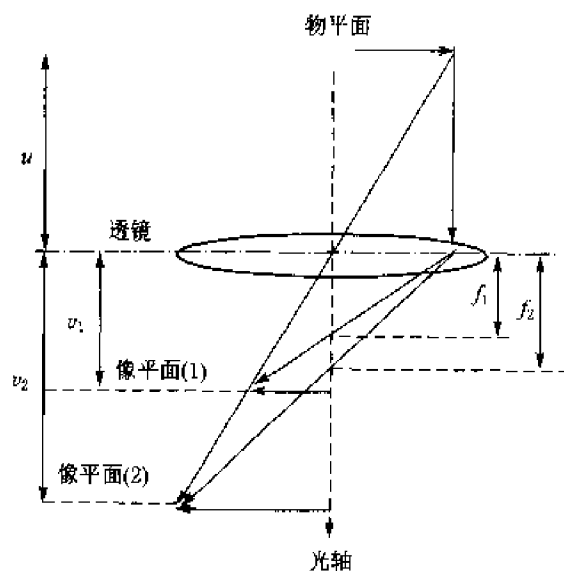


图 3-16 透镜磁场对透镜  
焦距和放大倍数的影响

透镜磁场强度与透镜设计参数有关。其中极靴内孔、上下极靴之间的间隙和线圈安匝数是重要的参数。但对于一定型号的透射电镜,电磁透镜的类型和规格都已确定,透镜磁场强度的改变是通过调节电磁线圈励磁电流来实现的。而对于使用者来说,只需要调节电磁透镜电流就可以获得不同的放大倍数。通过几个电磁透镜的组合,透射电镜的放大倍数可以足够高并在很宽的范围内变化。在这种情况下,上一个透镜的像平面将作为下一个透镜的物平面,下一个透镜将进一步放大由上一个透镜形成的图像。

在一定放大倍数下,物像的聚焦由物镜电流所控制。物镜电流的大小决定了透镜的聚焦状态。如图 3-17 所示,如果透镜电流偏大,则所形成的图像在像平面之上,称为过焦;如果透镜电流偏小,则所形成的图像在像平面之下,称为欠焦;只有在合适的电流时,图像才是聚焦的,即所形成的图像在像平面上,称为适焦。

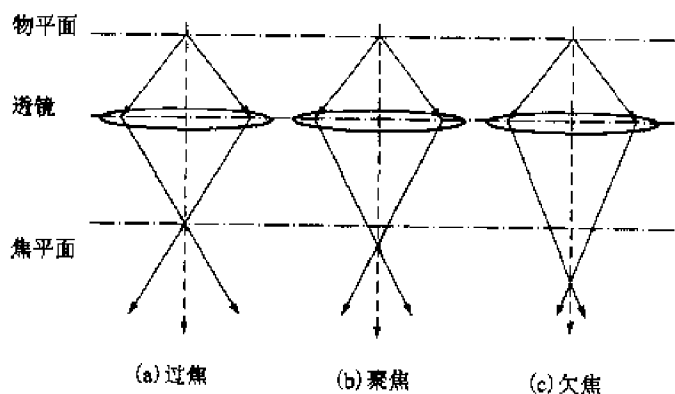


图 3-17 透镜的聚焦状态



## 2. 孔径半角和透镜光阑

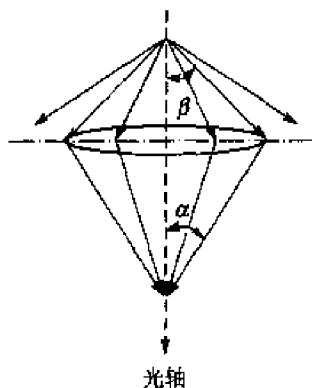


图 3-18 凸透镜会聚  
电子束示意图

在透射电镜中,用于成像的对象可以是试样本身或它的像,也可以是电子源。假设物是在透镜光轴上的一个点,从该点正在向四周发射出电子,如图 3-18 所示。电子束的一部分被透镜收集而会聚于光轴上形成一个像点。显然任何透镜都不可能收集从物点发射的所有电子,即从物点发射的电子不可能全部进入透镜磁场参与成像,因此我们绝不可能得到一个理想的像。但实际上大多数散射电子是前散射电子,因此很大比例的电子束可以进入电磁透镜磁场参与成像。

通常将在主轴上物点发射的电子束对电磁透镜张开的半角  $\beta$  定义为收集半角,在像点会聚电子束对透镜张开的半角  $\alpha$  称为会聚半角。透镜的放大倍数近似等于  $\beta/\alpha$ 。有时人们也用  $\alpha$  表示收集半角。我们定义  $\theta$  为电子束与试样作用后的散射角。 $\theta$  可以是一个特定的角,如两倍的布拉格角,即  $\theta=2\theta_B$ ,或一般的电子束散射半角。

$\beta$  称为透镜孔径半角,是一个非常重要的参量,因为它控制着照明电子束的平行相干性和电子图像的分辨率和衬度。小的照明孔径半角,电子束的平行性和相干性都较高。物镜孔径半角大小决定了被物镜收集的电子束部分即参与成像的电子数量。散射角  $\theta$  小于物镜孔径半角的电子能够进入电磁透镜磁场参与成像,散射角  $\theta$  大于物镜孔径半角的电子不能被电磁透镜收集。

透镜孔径半角取决于透镜光阑孔径大小。在透射电子显微镜中有三个光阑,聚光镜光阑、物镜光阑和选区光阑,分别用于控制会聚在试样表面的电子束大小和选择用于成像的电子束。

电磁透镜光阑是由 Pt 或 Mo 做成的、中心为可变圆孔的金属圆盘,或者是具有一系列不同孔径的金属片,如图 3-19 所示。孔径大小的范围为  $10\sim 300\ \mu\text{m}$ 。光阑可以位于透镜磁场上方、下方或磁场中。

## 3. 衍射现象与 Airy 斑

衍射现象是所有电磁波都具有的物理现象。当从物点发出的光或电子通过玻璃透镜或电磁透镜成像时,由于衍射效应,在像平面上不能形成一个理想的像点,而是由具有一定直径的中心亮斑和其周围明暗相间的衍射环所组成的圆斑,称为 Airy 斑(图 3-20)。Airy 斑的强度主要集中在中心亮斑,周围衍射环的强度很低。Airy 斑的大小用第一暗环的半径  $R_0$  来衡量。

对于光学透镜成像, $R_0$  的表达式为

$$R_0 = \frac{0.61\lambda}{n \sin \beta} M \quad (3-49)$$

式中, $\lambda$  为照明源的波长; $\beta$  为孔径半角; $n$  为物方介质折射率; $M$  为透镜放大倍数; $n \sin \beta$  称为数值孔径。

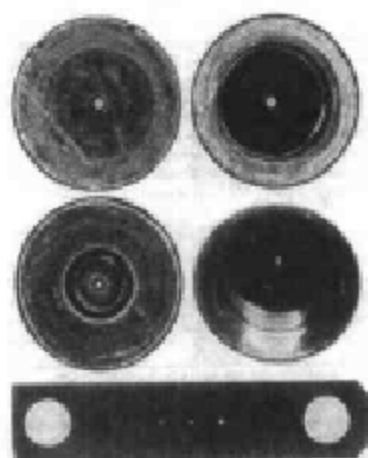


图 3-19 不同类型的光阑

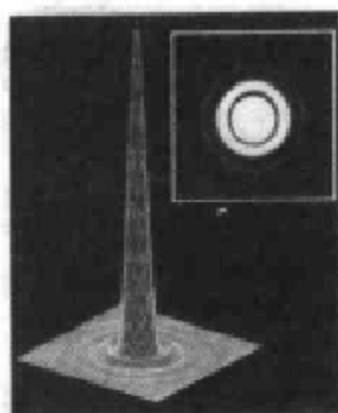


图 3-20 由光阑直径为 0.5 mm 所产生的可见光衍射强度和 Airy 衍射斑

对于电磁透镜,数值孔径近似等于孔径半角。由(3-49)式可得到 Airy 斑的半径:

$$R_0 = \frac{0.61\lambda}{\beta} M \quad (3-50)$$

孔径半角  $\beta$  越大,波长  $\lambda$  越小,电磁透镜的 Airy 斑半径  $R_0$  越小。

#### 4. 像差与最小散焦斑

和光学显微镜一样,电磁透镜具有各种像差,如球差、色差、像散和像畸变。色差由电子波能量(波长)非单一引起的。球差、像散和像畸变是由电磁透镜磁场的几何因素产生的,称为几何像差。

球差是由电磁透镜磁场中近轴区域和远轴区域对电子束的折射不同引起的。通常透镜磁场远轴区域的折射比近轴区域强。在物点(P点)发射的电子经过具有球差的透镜后,没有会聚成为一个像点,而是会聚在一定范围的轴向距离上。在该距离范围内存在一个直径为  $d_s$  的最小模糊斑,也称为最小散焦斑。它在光轴上的位置是最佳聚焦点。如图 3-21(a)所示。最小散焦斑折算到物平面后,相应的半径  $r_s$  代表了电磁透镜球差的大小,  $r_s$  越小,表明电磁透镜的球差越小。  $r_s$  与球差系数  $C_s$  和收集孔径半角  $\beta$  具有以下关系:

$$r_s = \frac{1}{4} C_s \beta^3 \quad (3-51)$$

$C_s$  与电磁透镜焦距有关。磁场强度越高,透镜焦距越短,  $C_s$  越小。可以看出,  $r_s$  随  $\beta$  的三次方变化,因此减小孔径半角  $\beta$ ,能够显著降低球差。在光学显微镜中,玻璃透镜的球差可以通过不同透镜的组合来消除。但在透射电镜中,电磁透镜的球差不能通过电磁透镜的组合来消除。目前唯一的办法是采用小孔径光阑获得尽可能小的孔径半角  $\beta$ ,挡去高散射角电子,使参与成像的电子主要是通过磁场近轴区域的电子。

色差实际上是电子的速度效应,与电子束中电子的能量分布有关。能量不同的电子运动

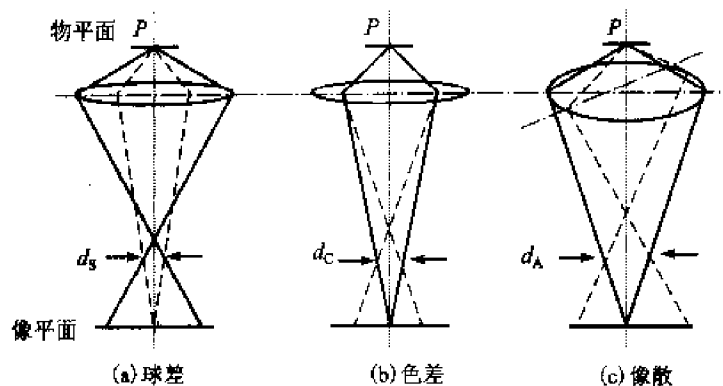


图 3-21 电磁透镜像差示意图

(a)球差;(b)色差;(c)像散

速度不同。电子速度不同,经电磁透镜后聚焦的距离也不同。波长短的高能电子经过磁场时向光轴偏转较少,聚焦在后。长波长的低能电子向光轴偏转较多,成像在前。因此具有不同能量的电子在物点( $P$ 点)发射经过透镜后不能会聚为一个像点,则是会聚在一定范围的轴向距离上。如图 3-21(b)所示,在该距离范围内同样存在一个直径为  $d_c$  的最小散焦斑。最小散焦斑折算到物平面后相应的半径  $r_c$  代表了透镜色差的大小。 $r_c$  越小,表明电磁透镜的色差越小。 $r_c$  由下式确定:

$$r_c = C_c \beta \left| \frac{\Delta E}{E} \right| \quad (3-52)$$

式中,  $C_c$  为透镜色差系数,随磁场强度增加而减小;  $\beta$  为孔径半角;  $\Delta E$  为电子束能量分布;  $\Delta E/E$  为电子束相对能量变化率。

透镜色差与电子束能量相对能量变化率成正比。对于物镜来说,进入透镜磁场的电子束能量的分布取决于两个方面:一是由加速电压不稳定引起的照明电子束的能量波动;二是电子束与试样的非弹性作用导致一部分能量的损失,电子能量损失的程度与电子散射次数有关。一般试样越厚,电子非弹性散射的几率越大,由电子能量损失导致的能量波动越大,色散也越严重,因此提高电子源稳定性和减小试样的厚度有利于色差的降低。减小孔径半角也能减轻色差。

像散是电磁透镜磁场轴不对称所产生的。透镜磁场在不同方向对电子的折射不同,从同一物点散射的电子经过透镜后聚焦在一定范围的轴向距离上,因此在光轴上也存在一个具有最小直径  $d_A$  的散焦斑,如图 3-21(c)所示。最小散焦斑折算到物平面后的半径  $r_A$  代表了透镜像散的大小由下式确定:

$$r_A = \Delta f_A \beta \quad (3-53)$$

式中,  $\beta$  为孔径半角;  $\Delta f_A$  为透镜的焦距差。

$\Delta f_A$  是由磁场轴不对称所产生的焦距差。磁场轴不对称越严重,焦距差越大,透镜像散也越大。导致透镜磁场轴不对称的因素很多,如透镜中极靴圆孔不完全轴对称,上下极靴孔不





同轴,极靴表面和透镜光阑被污染,导致透镜内磁场强度和方向分布的变化等。

像散可以通过在透镜系统中引入一个可调整磁场强度和方向的矫正装置来消除,该装置称为消像散器。早期透射电镜用的是机械消像散器,目前主要用电磁消像散器,由均匀分布在极靴间隙周围的八个小电磁体组成。四个小电磁体形成一个椭圆度矫正磁场,两组小电磁体形成的椭圆度矫正磁场相互垂直。通过改变两组小电磁体的激磁强度和方向,形成一个与透镜非轴对称磁场方向相反、强度相同的磁场,从而消除透镜磁场非轴对称性。

### 5. 分辨本领

透镜的分辨本领用它所能分辨的两个物点之间的最小距离  $r_0$  来表示。 $r_0$  的大小取决于由衍射效应所产生的 Airy 斑和由透镜像差所产生的最小散焦斑的尺寸。对于光学透镜,可以通过一组透镜的组合来消除像差,因此它的分辨本领主要取决于 Airy 斑的尺寸。通常将两个 Airy 斑中心距离等于 Airy 斑第一暗环半径时,试样上两个物点之间的距离定义为透镜所能分辨的最小距离  $r_0$ ,由(3-49)式可得到  $r_0$  的表达式(Ernst Abbe 公式):

$$r_0 = \frac{R_0}{M} = \frac{0.61\lambda}{n \sin \beta} \quad (3-54)$$

波长  $\lambda$  越短,孔径半角越大,物方介质折射率越大, $r_0$  越小,玻璃透镜的分辨本领越高。若采用最大孔径角( $\beta=70^\circ \sim 75^\circ$ )和油作为物方介质( $n=5$ ), $r_0$  近似表达为

$$r_0 \approx \frac{1}{2}\lambda$$

在最佳条件下,光学透镜的分辨本领由可见光波长所决定,光学透镜的分辨本领大约是照明光源波长的 1/2,其理论极限值可高达 200 nm。

对于电磁透镜,数值孔径常数近似等于孔径角,由(3-50)可得到由衍射效应确定的电磁透镜的分辨本领:

$$r_0 = \frac{0.61\lambda}{\beta} \quad (3-55)$$

提高电镜工作电压,降低电子波长,增大电磁透镜孔径角,将提高电磁透镜的分辨本领。

但对于电磁透镜,在一定电子波长条件下,虽然增大孔径角可以减小 Airy 斑尺寸,提高电磁透镜的分辨本领,但同时增大像差散焦斑尺寸,这将降低电磁透镜的分辨本领。因此电磁透镜孔径半角的确定需要综合考虑衍射效应和像差(主要是球差)对分辨本领的影响。

最佳孔径半角  $\beta_0$  可在 Airy 斑半径与球差散焦斑半径相等,即  $R_0 = r_s$  的条件下导出,由式(3-50)和(3-51)得到:

$$\frac{1}{4}C_s\beta_0^3 = 0.61 \frac{\lambda}{\beta_0} \quad (3-56)$$

整理得到最佳孔径半角:

$$\beta_0 = 1.25 \left( \frac{\lambda}{C_s} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3-57)$$



最佳孔径半角  $\beta_0$  随电子波长增加和球差系数降低而增大, 将(3-57)代入(3-55)得到在最佳孔径角条件下的电磁透镜的分辨本领:

$$r_0 = 0.49 C_s^{\frac{1}{4}} \lambda^{\frac{3}{4}} \quad (3-58)$$

实际电磁透镜的分辨本领远远低于电子波长所赋予电磁透镜的理论极限本领, 主要原因就是受球差所限制。目前只能采用小孔径角成像, 来获得较高的分辨本领。一般电磁透镜的孔径角在  $\beta_0 = 10^{-2} \sim 10^{-3}$  弧度范围。

对于一定型号的透射电镜, 电子枪和透镜的设计参数和质量已确定。在透射电镜操作过程, 仪器的工作电压和透镜孔径光阑可以由操作者在一定范围调整。工作电压越高, 孔径光阑越小, 透镜的分辨率越高。在这两个参数确定的情况, 透射电镜的实际分辨率主要取决于工作电源的稳定性和操作者对像散消除的程度。

### 6. 透镜的景深和焦深

理论上只有在物平面的物点通过理想透镜(无缺陷透镜)才能聚焦在像平面上。在一定距离沿轴向偏离物平面的物点在像平面上产生一个具有一定尺寸的失焦斑。失焦斑的大小取决于物点偏离物平面的距离大小。若偏离物平面的物点在像平面上所形成的失焦斑的尺寸等于或小于  $r_0$ , 那么将不影响图像的分辨率。将由衍射和像差产生的散焦斑尺寸  $r_0$  所允许的物平面轴向偏差定义为透镜的景深  $D_f$  (图 3-22)。在一定分辨率下, 具有透镜景深范围的试样的各部分的图像都具有相同的清晰度。  $D_f$  与透镜的分辨率和孔径半角的关系表达如下:

$$D_f = \frac{2r_0}{\tan \beta} \approx \frac{2r_0}{\beta} \quad (3-59)$$

通常透射电镜的孔径半角  $\beta = 10^{-2} \sim 20^{-3}$ ,  $D_f = (200 \sim 2\,000)r_0$ 。若  $r_0 = 1\text{ nm}$ ,  $D_f = 200 \sim 2\,000\text{ nm}$ 。

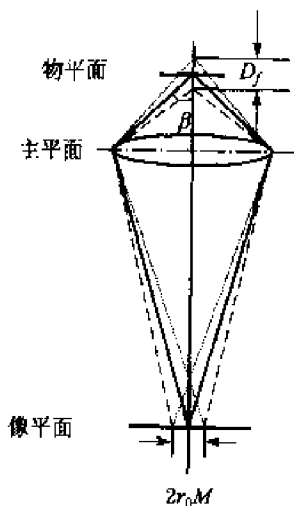


图 3-22 电磁透镜的景深

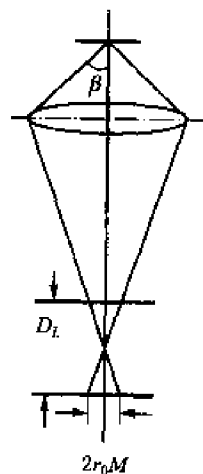


图 3-23 电磁透镜的焦深



当透镜焦距和物距一定时,像平面在沿轴向移动时,也会产生失焦。如果所形成的失焦斑的尺寸等于或小于  $r_0$ ,那么也不影响图像的分辨率。通常把由衍射和像差产生的散焦斑尺寸  $r_0$  所允许的像平面轴向偏差定义为透镜的焦深  $D_L$ (图 3-23)。

## 二、照明系统

### (一)电子源和电子枪

所有的电子显微镜都需要一个电子源来获得一束近乎单色的电子束来照明试样。但仅有电子源是不够的。从电子源发射出的电子是发散的,需要一个包含有电子源的装置来控制由电子源发射的电子束,这个装置就是电子枪。电子枪类似于一个透镜,将从电子源发射的电子束流进行聚焦,保证电子束的亮度、相干性和稳定性。

在透射电子显微镜中使用两种电子源:热离子源和场发射源。热离子源用钨丝或硼化镧( $\text{LaB}_6$ )晶体作发热体。当热离子源被加热到一定温度时发射出电子。场发射源用细的钨针尖,通过对其施加一个强电场而发射出电子。场发射源可以产生一个单色的电子束,而热离子源只能给出近乎单色(白色)的电子束。

对于热离子源,电子枪由阴极、栅极和阳极组成,也称为三极电子枪。图 3-24 中给出了热离子电子枪的示意图。

电子源(钨丝或  $\text{LaB}_6$ )作为阴极,并连接高压电源和用于加热阴极的电源。栅极是控制级,用于控制电子束形状和发射强度。栅极呈杯状,杯底中心有一个小孔,电子从此孔射出。栅极也称为栅极帽或韦氏圆筒或负偏压栅极。阳极用于加速由电子源发射的电子,使电子具有较高的动能并向镜筒下方作定向运动。阳极板中心有一小孔,电子束通过该孔离开电子枪。为了安全起见,阳极接地,阴极加负高压,在栅极上加一个小的负偏压(500 V)。

灯丝(阴极)被加热直到产生一束电子流。在阳极上施加一个正的电位;电子在正电位作用下向镜筒下方作加速运动。在栅极上施加一个负的电位;当电子向阳极运动时,从灯丝发射的电子被栅极排斥向光轴。电子在栅极和阳极之间会聚形成一个小的电子束截面,称为电子枪交叉点,也称为第一交叉点。会聚的电子进一步发散,并穿过在阳极板的小孔离开电子枪区域向镜筒下方运动,经聚光镜系统会聚到试样上。

目前大多数电子显微镜采用钨丝作为热离子源, $\text{LaB}_6$  和场发射源的亮度比钨丝高。但价

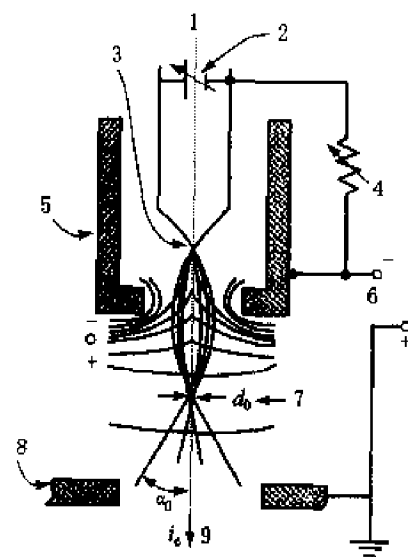


图 3-24 热离子发射枪示意图

1—光轴;2—灯丝加热电源;3—灯丝;  
4—偏压;5—栅极帽;6—外加电压(kV);  
7—电子枪交叉点;8—阳极板;9—发射电流



格都要比钨丝热离子发射源装置贵一倍。

在透射电镜中,电子束需要某些特性,如亮度,相干性和稳定性等。通常用这些特性来描述电子源的功能,而这些特性可以通过电子源本身来控制。

电子源的固体半角为  $\pi\alpha_0^2$ , 电流密度为  $i_e/\pi(d_0/2)^2$  (单位面积的发射电流), 电子源的亮度  $\beta$  定义为单位固体角的电流密度, 表达为:

$$\beta = \frac{i_e}{\pi(d_0/2)^2 \pi(\alpha_0)^2} = \frac{4i_e}{(\pi d_0 \alpha_0)^2} \quad (\text{Am}^{-2} \text{sr}^{-1}) \quad (3-60)$$

式中,  $d_0$  为电子枪交叉截面直径;  $i_e$  为阴极发射电流;  $\alpha_0$  为电子源发散半角。

实际上  $d_0$ 、 $i_e$  和  $\alpha_0$  是以电子枪中的交叉点来定义的, 即电子离开电子源后被聚焦的点, 如图 3-24 所示。通常我们把这个交叉点当做电子源。

亮度在分析电镜特别重要, 因为需要用电子束与试样相互作用后的许多信号来进行定量分析。在高分辨电镜中需要高的亮度, 使得高放大倍数下可以用较短的曝光时间记录图像。阴极束流  $i_e$  在亮度方程中具有重要的作用,  $i_e$  值越高, 给定尺寸的电子束中电子越多, 从试样中获得的信息越多, 但对试样的损伤也越大。阴极束流随灯丝温度(加热电流)升高。但阴极束流达到某一值后, 继续升高温度(增高加热电流), 阴极束流不再增加, 此值称为束流的饱和值。束流刚刚饱和时为最佳工作状态, 此时电子束具有较高的亮度, 而又可以延长灯丝寿命。

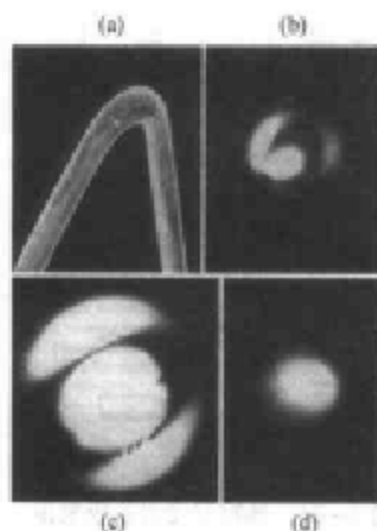


图 3-25 (a) 发卡钨灯丝的尖端;  
(b) 未饱和并且不合轴; (c) 未饱和  
已合轴; (d) 饱和态

如何获得最佳饱和状态? 一种办法是转动“FILAMENT EMISSION”旋钮来升高灯丝加热电流, 同时观察“BEAM CURRENT”电子束流表, 直到表中指针不再偏转。另一种方法是在荧屏上观察电子枪交叉点图像(也称灯丝像), 如图 3-25 所示。其中图 3-25(b) 表示束流未饱和和未对中; 图 3-25(c) 表示束流未饱和但已对中; 图 3-25(d) 表示束流饱和。

电子束的相干性指电子波相互之间具有相同的频率和恒定的相位差。为了得到一束相干的电子束, 必须要使所有电子具有相同的波长, 类似于单色光。这种相干性称为时间相干性, 虽然电子元件的稳定性已有相当大的改进, 实际上是不可能产生一束完全单色的电子束, 电子能量/波长仍在一个范围变化。

空间相干性与电子源的尺寸有关。理想的空间相干性是所有电子从电子源的一个点发出。因此电子源尺寸越小, 电子束的相干性越好, 亮度也越高, 但稳定性降低。场发射源的尺寸较热离子源小, 因此具有较高的空间相干性。通过减小照明孔径角也能改善空间相干性。空间相干性比时间相干性更重要, 空间相干性越高, 图像的相衬度和衍射衬度越好, 衍射斑点越尖锐。



总之,电子枪要保证用于成像的电子从近乎点源发射出,有类似的能量,以保证电子束的空间相干性和时间相干性,同时具有足够的亮度和稳定性。

## (二)聚光镜系统

聚光镜系统将电子枪发出的电子束会聚到试样上,即将第一交叉点的电子束成像在试样上,并且控制该处的照明孔径角和束斑尺寸。早期普通性能的透射电子显微镜只有一个聚光镜。单聚光镜只能采用长焦距的弱磁透镜,以便在物镜和聚光镜之间提供一个较大的样品空间,并使照明孔径角足够小。由于透镜的物距(第一交叉点到聚光镜之间的距离)与像距相当,因此经单聚光镜会聚在试样面上的电子束斑与第一交叉点截面尺寸几乎相同,不能有效地缩小电子束斑尺寸。当放大倍数较高时,被照射的面积超过荧光屏的面积,不仅不能有效地利用电子强度,而且会加剧试样的热损伤、污染和漂移。

目前高性能的透射电子显微镜均采用双聚光镜系统,如图 3-26 所示。第一个聚光镜为短焦距的强磁透镜,它将电子枪发射的电子束(第一交叉点像)缩小为  $1\sim 5\ \mu\text{m}$ ,并成像在第二个聚光镜的物平面上。第二个聚光镜为长焦距的弱磁透镜。它将第一个聚光镜会聚的电子束放大  $1\sim 2$  倍。

在双聚光镜系统中,第一个聚光镜决定了最后束斑尺寸范围,即最小交叉截面,通常由控制板上的束斑尺寸旋钮“SPOT SIZE”来控制。第二个聚光镜改变在试样上的实际束斑尺寸,即照明面积,可以将一个分散的光斑(欠焦)(图 3-26(a))变为一个小光斑(聚焦)(图 3-26(b)),通常由控制板上的强度旋钮“INTENSITY”(CONDENSOR)来调节。可以看出在欠焦状态,电子束的平行性和空间相干性要比聚焦的电子束高。

第二聚光镜光阑减小照明孔径角,可以挡掉高角度散射即远离光轴的电子,提高电子束的平行性和空间相干性。聚光镜光阑的大小和位置通过安装在镜筒外的旋钮来调整。

双聚光镜系统的优点是:既能保证在聚光镜和物镜之间有足够的空间来安放样品和其他装置,又可以调整束斑尺寸,满足满屏要求和获得足够的亮度,而且电子束的平行性和相干性都比较好。

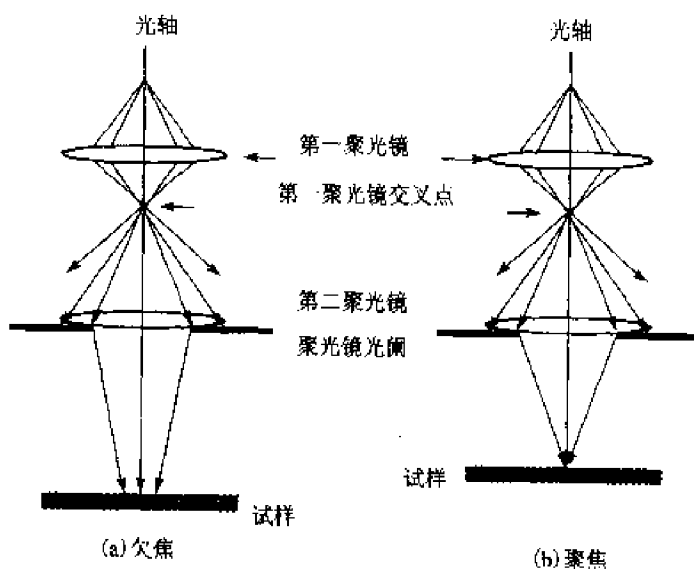


图 3-26 双聚光镜系统

(a) 欠焦; (b) 聚焦



### 三、成像系统与成像方法

对透射电子显微镜所进行的任何操作都涉及放大和聚焦。使用透射电镜的最主要目的就是获得高质量的放大图像和衍射花样,因此成像系统是电子光学系统中最核心的部分。

现代透射电子显微镜的成像系统基本上由三组电磁透镜(物镜、中间镜和投影镜)和两个金属光阑(物镜光阑和选区光阑)以及消像散器组成。电磁透镜用于成像和放大,其数目取决于所需的最大放大倍数。物镜光阑和选区光阑可以限制电子束,从而调整图像的衬度和选择产生衍射图案的图像范围。消像散器可以用于消除由透镜产生的像散。

在成像系统中,物镜系统最重要,它决定了仪器的分辨本领和图像的分辨率和衬度,而所有其他透镜系统只是产生最终图像所需要的放大倍数。任何由物镜带来的缺陷都会被进一步放大。物镜系统包括物镜、物镜光阑和消像散器。在透射电镜中所用的物镜是强磁透镜。物镜光阑用于限制孔径角来提高图像衬度和分辨率。通常物镜光阑位于物镜后焦平面,在极靴间隙之后的很短距离。在这个位置不影响电磁透镜的磁场,但高角度散射电子可以被挡掉,使它们不能到达物镜像平面参与成像,而且也可以减轻物镜光阑的污染,因为只有散射的电子碰到光阑通孔的周边。在这个位置的物镜光阑对中通过让物镜背焦面在荧光屏上成像而实现。为了能够观察到光阑,电子束必须照射在试样上,这样电子被试样散射偏离光轴而碰到光阑通孔的周边。物镜光阑的直径通常在  $25\sim 100\text{ }\mu\text{m}$  范围,具有极高的环对称性。光阑要保持非常干净,因为任何污染物都会导致电荷的产生而使磁场变形。如果光阑的周边被一层非绝缘的污染物所覆盖,当被散射电子碰击时会产生电荷,起一个弱电磁透镜的作用,从而影响图像质量,同时还会产生像散,因为由任何污染物导致的磁场是不对称的。光阑直径越小,图像衬度越高,但制作高环对称性的难度也增加,由光阑污染对成像质量的影响也越明显。

选区光阑位于物镜像平面附近。通过调整选区光阑的位置和大小,可以选择所要观察的试样区域,实际上通过选择由物镜放大的图像范围来限制产生衍射的试样区域范围。

中间镜和投影镜系统用来进一步放大由物镜产生的图像。中间镜所要放大的物像是由物镜产生的中间图像。中间镜利用来自于面积相对较大且具有相对较小散射角的电子束(即由物镜放大的电子图像)来产生图像。投影镜的像差不影响最终分辨率,但可能使最后形成的图像产生畸变。高性能透射电子显微镜通常有两个中间镜和  $1\sim 2$  个投影镜,可以使电镜的放大倍数能够在较大范围变化,而同时使镜筒的总长度比较短(约  $2\text{ m}$ )。

从试样散射的电子经过物镜聚焦和放大后在物镜的像平面上形成一个放大的图像,其中近乎满足布拉格条件的各晶面的电子衍射束在物镜的背焦面上形成电子衍射谱。由物镜形成电子衍射谱和图像进一步被中间镜和投影镜放大,投影在观察屏上。调整中间镜电流使其物平面与物镜的背焦面重合,于是由物镜形成的电子衍射谱进一步被中间镜和投影镜放大在观察屏上,如图 3-27(a)所示。调整中间镜的电流使其物平面与物镜的像平面重合,于是由物镜形成的电子显微图像被放大投影在观察屏上,如图 3-27(b)所示。下面我们将详细地介绍



形成这两种基本电子图像的具体操作过程。

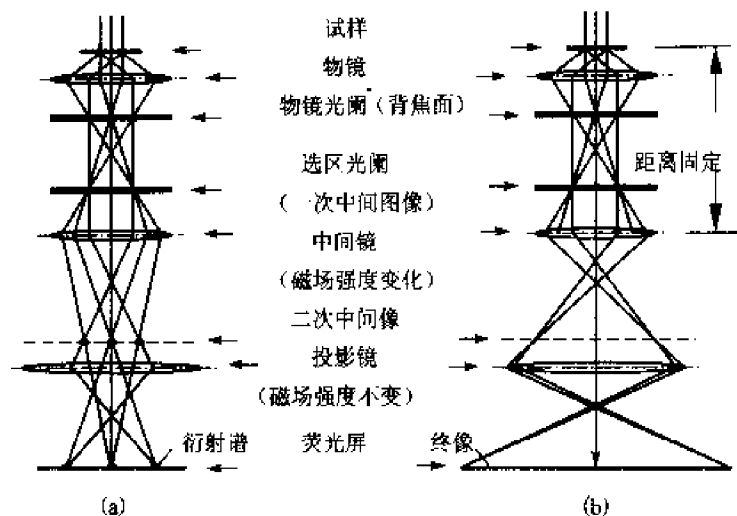


图 3-27 在透射电镜成像系统中两种电子图像

(a) 电子衍射谱 (b) 电子显微图像

#### (一) 选区电子衍射(SAD)

透射电镜的照明系统提供了电子衍射所需要的近乎单色的平面电子波,当电子束照射到晶体样品时,晶体内部近乎满足布拉格条件的晶面组( $hkl$ )将在与入射束成 $2\theta$ 角的方向上产生衍射束。根据透镜的基本性质,平行光束将被透镜会聚于其焦面上的一点。因此试样上不同部位朝同一方向散射的同位相电子波(即同一晶体面的衍射波)将在物镜背焦面上被会聚而得到相应的衍射斑点,其中散射角为零的透射波则被会聚于物镜的焦点处,得到衍射谱的中心斑点。这样在物镜的背焦面上形成了试样晶体的电子衍射谱。如果把中间镜激磁电流调节到使其物平面与物镜背焦面重合,这一幅电子衍射谱经中间镜和投影镜进一步放大,投影在观察荧光屏或照相底版上。如图 3-27(a)所示。

由单晶试样衍射得到的衍射谱是对称于中心斑点的规则排列的斑点。由多晶得到的衍射花样则是以中心斑点为中心的衍射环。

从图 3-27(a)可以看出,如果没有插入选区光阑,在满屏条件下,衍射谱将包含有从试样整个照明区域所得到的电子束。这样形成的衍射谱通常是无用的,因为试样通常在电子束照射下发生翘曲。此外透射电子束太强,容易损坏荧屏。可以用两种方法来选择所要观察的试样区域大小和位置,获得特定区域的衍射斑点,同时减少透射束强度。

一种方法是减小照明束斑尺寸,调节聚光镜电流使电子束会聚在试样表面局部区域,如图 3-26(b)所示。这样得到的衍射花样称为会聚束电子衍射(CBED)花样,但会聚电子束会破坏电子束的空间相干性,不能得到细小尖锐的衍射斑点。

如果要用近乎平行的电子束得到衍射斑点,如图 3-27(a)所示,则用一个光阑选择特定试样

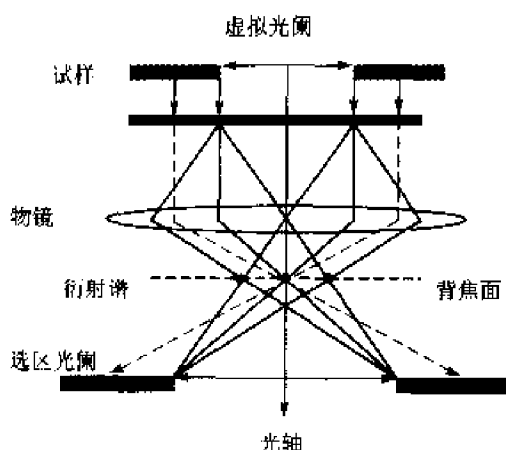


图 3-28 选取衍射花样形成示意图

区域的电子束。只允许通过光阑的电子被中间镜和投影镜放大投影在荧屏上,形成该试样区域的电子衍射谱,这样的操作称为选区衍射(SAD),由 Le-Poole 在 1947 年发明。这是我们获得电子衍射谱最常用的方法。通常是在物镜的像平面处插入选区光阑,并让它对中。通过调整中间镜电流来聚焦选区光阑,使它正好与由物镜放大的一次电子显微图像吻合,这样我们可以在荧屏上同时看到选区光阑的图像。从试样照明区来的、但在光阑以外的电子将被光阑所挡,不能到达观察荧屏,这样就排除了在选区光阑以外的来自试样其他区域的电子对投影在观察荧屏上衍射花样的贡献(图 3-28)。通过调整选区光阑的位置和大小可以选择由物镜放大的一次图像范围,从而选择我们感兴趣的试样局部区域。这好像在物平面上有一个光阑,即图 3-28 中的虚拟光阑。若选区光阑是  $10\text{ }\mu\text{m}$ ,物镜的放大倍数是 25 倍,相应的试样区域是  $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 。

由此可见,利用透射型电子显微镜进行电子衍射分析时,它所记录到的电子衍射谱,实际上是物镜背焦面上产生的第一幅衍射谱的放大图像。试样产生的衍射束在到达荧光屏或照相底版的过程中,将受到成像系统中透镜的多次折射。由于通过透镜中心的光线可以看成不受折射,对于物镜背焦面上形成的第一幅衍射谱,物镜的焦距  $f_0$  相当于它的相机长度,如果这幅衍射谱中衍射斑点  $hkl$  与中心斑点  $000$  之间的距离为  $r$ ,则:

$$r = f_0 \tan 2\theta \quad (3-61)$$

对于高能电子衍射  $2\theta$  很小,一般仅为  $1^\circ \sim 2^\circ$ ,  $\tan 2\theta \approx 2\sin \theta$ ,代入布拉格公式可得:

$$rd = \lambda f_0 \quad (3-62)$$

底版上记录到的电子衍射谱是物镜背焦面上的第一幅衍射谱经中间镜和投影镜的进一步放大后形成的,若中间镜和投影镜的放大倍数分别为  $M_i$  和  $M_p$ ,则底版上记录到的衍射谱中相应衍射斑点与中心斑点的距离为

$$R = r M_i M_p \quad (3-63)$$

代入(3-62)式得到  $\frac{R}{M_i M_p} d = \lambda f_0$ ,  $Rd = \lambda f_0 M_i M_p$

$$Rd = \lambda L = K \quad (3-64)$$

(3-64)式中,  $L = f_0 M_i M_p$  定义为有效相机长度,  $K = \lambda L$  为有效相机常数。可见有效相机常数  $K$  取决于电子束的波长及物镜的焦距、中间镜和投影镜的放大倍数,因为电子束的波长、物镜的焦距、中间镜和投影镜的放大倍数分别取决于透射电子显微镜的工作电压以及物镜、中间镜和投影镜的激磁电流,因此在操作过程,必须在透射电子显微镜的工作电压及物镜、中间镜和投影镜的电流都固定的条件下,标定相机常数,以便得到衍射斑点与中心斑点的距离  $R$





与晶面距  $d$  之间的比例关系。

## (二) 明场与暗场成像

当要在透射电镜中获得电子图像时,可以用未散射的透射电子束产生图像,也可以用所有的电子衍射束或者某些电子衍射束来成像。选择不同电子束用于成像的方法是在背焦面处插入一个光阑,只有通过该光阑的电子束才可以参与成像。这个光阑就是物镜光阑。用另外的装置来移动物镜光阑,使得只有未散射的透射电子束通过它,其他衍射的电子束被光阑挡掉,由此所得到的图像被称为明场像(BF)。或是只有衍射电子束通过物镜光阑,透射电子束被光阑挡掉,称由此所得到的图像为暗场像(DF)。通过调节中间镜的电流就可以得到不同放大倍数的明场像和暗场像。

当选区电子衍射谱被投影到观察荧屏上时,可以利用衍射谱进行这两个最基本的成像操作。不管观察的是什么样,衍射谱中一定包含有一个中心斑点。这个中心斑点是未发生散射的透射电子束聚焦形成的,其他斑点是近乎布拉格条件产生的衍射电子束所形成的衍射斑点。

如果将物镜光阑套在中心斑点,如图 3-29(a)所示,我们将得到明场像。如果将物镜光阑套在衍射斑点,如图 3-29(b)和(c)所示,我们将得到暗场像,其图像衬度正好与明场像相反。在图 3-29(b)中,我们通过移动物镜光阑来选择用于成像的衍射束,但此时用于成像的是远轴电子,球差和像散比较严重,图像很难聚焦,所得的图像质量不高。通常我们用图

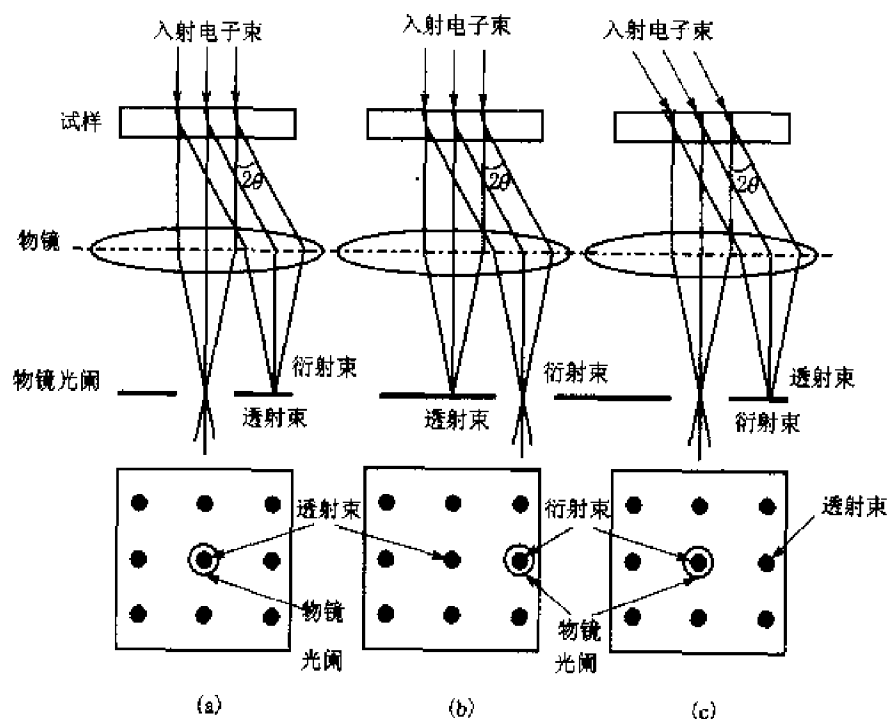


图 3-29 明暗场成像方法

(a)透射束成像(明场像);(b)衍射束成像(暗场像);(c)衍射束成像(中心暗场像)



3-29(c)中的方法来获得暗场像。物镜光阑仍在对中位置,将用于成像的衍射斑点移到中心斑点的位置(物镜光轴位置)。在荧屏上移动衍射斑点的操作,实际上是使入射电子束偏转 $2\theta$ ,使得衍射束平行于物镜光轴通过物镜光阑。用该方法得到的图像分辨率较图3-29(b)中的方法高。这种方法称为中心暗场成像(CDF)。在暗场像中,只有对用于成像的衍射束有贡献的那些区域具有较高的亮度,其他区域的亮度则很低,因此暗场像的衬度要高于明场像。关于图像衬度,我们将在后面作详细介绍。

### 3.4 电子衍射谱的特征与分析

在前面我们已强调,薄单晶的电子衍射谱实际上是放大的二维平面倒易点阵。衍射谱中衍射斑点的分布与经过结构消光后的二维倒易点阵基本相同,因此倒易点阵尤其是二维倒易点阵已成为电子衍射谱分析和标定的一个重要工具。

前面章节已对倒易点阵的基本概念作了简要介绍。下面我们将对倒易空间点阵和二维平面点阵的特征及其与正空间的关系作进一步的介绍。

#### 一、正倒空间点阵的基本关系

##### (一)正倒空间点阵的倒易关系

七个晶系的正倒空间点阵几何参量的基本关系列于附录。根据这些基本关系和正空间单胞阵点的分布,就可以得到相应的倒易点阵单胞。考虑结构消光,在去除 $F=0$ 的倒易阵点后所得倒易点阵如表3-2所示。可以看出,除了面心立方和体心立方点阵互为倒易外,其他各种布拉非正点阵与倒易点阵相同。由于结构消光,面心立方和体心立方倒易点阵的三个基矢均比无心的简单点阵大一倍。

表3-2 布拉非点阵的倒易关系

正点阵	倒易点阵
简单(P)	简单(P)
侧心(C)	侧心(C)
侧心(B)	侧心(B)
侧心(A)	侧心(A)
体心(I)	面心(F)
面心(F)	体心(I)
菱形(R)	菱形(R)

##### (二)正倒空间点阵中的点、矢量、面的关系

正空间点阵中的晶向用 $[uvw]$ 表示,晶面用 $(hkl)$ 表示。任意阵点的坐标为 $u, v, w$ ,其位置矢量表达为:

$$\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (3-65)$$

倒易空间点阵中的晶向用 $[hkl]^*$ 表示,点阵平面用 $(uvw)^*$ 表示。 $(uvw)^*$ 由一组相互平行的平面组成,通常需要将它们区分为过倒易原点的零层面 $(uvw)_0^*$ 和不过倒易原点的非零层面,如 $(uvw)_1^*, (uvw)_2^*$ 等。

倒易阵点的位置矢量即倒易矢量 $\mathbf{g}_{hkl}$ 表达为:



$$\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (3-66)$$

倒易矢量  $\mathbf{g}_{hkl}$  的端点即是坐标为  $h, k, l$  的倒易阵点。倒易点阵位置坐标为  $h, k, l$  的倒易阵点代表正点阵晶面指数为  $(hkl)$  的晶面。倒易点阵中所有倒易阵点的集合代表了正空间所有晶面的集合。

倒易阵点的位置矢量即倒易矢量  $\mathbf{g}_{hkl}$  的方向垂直于  $(hkl)$  晶面, 大小等于  $(hkl)$  晶面距的倒数, 即:

$$\mathbf{g}_{hkl} \perp (hkl), |\mathbf{g}_{hkl}| = 1/d_{hkl} \quad (3-67)$$

同样, 正点阵中的位置矢量  $\mathbf{r}_{uvw}$  的方向垂直于倒易平面  $(uvw)^*$ , 大小等于  $(uvw)^*$  面间距的倒数, 即:

$$\mathbf{r}_{uvw} \perp (uvw)^*, |\mathbf{r}_{uvw}| = 1/d_{(uvw)^*} \quad (3-68)$$

如图 3-30 所示, 倒易点阵平面  $(uvw)^*$  垂直于正空间的  $[uvw]$  晶向即  $\mathbf{r}_{uvw}$ 。过倒易原点的零层面  $(uvw)_0^*$  上的倒易矢量  $\mathbf{g}_{hkl}$  垂直于  $\mathbf{r}_{uvw}$ , 此时:

$$\mathbf{r}_{uvw} \cdot \mathbf{g}_{hkl} = uh + vk + wl = 0 \quad (3-69)$$

不过倒易原点的其他非零层面  $(uvw)_N^*$  ( $N \neq 0$ ) 上的倒易矢量  $\mathbf{g}_{hkl}$  不垂直于  $\mathbf{r}_{uvw}$ , 此时:

$$\mathbf{r}_{uvw} \cdot \mathbf{g}_{hkl} = |\mathbf{r}_{uvw}| |\mathbf{g}_{hkl}| \cos \phi = uh + vk + wl = N \quad (3-70)$$

在正空间点阵中, 与晶体某一晶向  $[uvw]$  平行的所有晶面  $(hkl)$  属于同一个晶带, 晶带轴用晶向指数  $[uvw]$  或  $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$  表示。晶带轴和晶带面之间满足以下关系:

$$uh + vk + wl = 0 \quad (3-71)$$

所有与晶带面  $(hkl)$  垂直的倒易矢量  $\mathbf{g}_{hkl}$  均与晶带轴  $[uvw]$  垂直, 都位于与过倒易原点的零层面  $(uvw)_0^*$  上, 满足式 (3-71) 的关系。因此, 倒易点阵平面  $(uvw)_0^*$  上所有倒易阵点所代表的晶面  $(hkl)$  都属于同一晶带  $[uvw]$ 。

## 二、单晶电子衍射谱的基本特征

单晶电子衍射谱可以给出试样晶体结构、晶体位向关系以及诸多与晶体学性质有关的信息。认识单晶电子衍射谱的基本特征是正确标定电子衍射谱的基础。在前两节中, 我们已对电子衍射产生的条件和电子衍射谱形成的基本原理以及正倒空间点阵的几何关系作了论述。这些内容是电子衍射谱标定的重要依据。下面我们将进一步阐述二维倒易点阵和单晶电子衍射谱的基本特征和内在联系。

单晶电子衍射谱由规则排列的衍射斑点构成。若入射电子束方向与  $[uvw]$  晶带轴平行, 此时得到的单晶电子衍射谱实际上就是放大的零层倒易点阵平面  $(uvw)_0^*$ 。衍射谱中衍射斑点的几何配置与消光后的零层倒易平面上倒易阵点的排列相同。

正空间有五种布拉菲平面点阵。与正空间的布拉菲点阵相对应, 倒易点阵平面的配

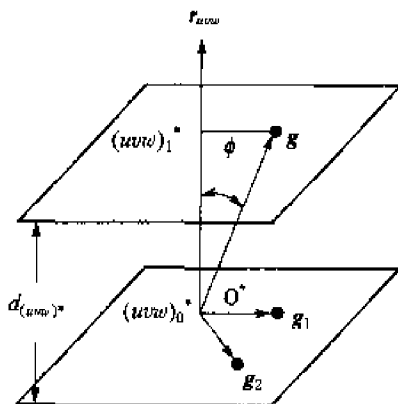


图 3-30 倒易点阵平面的零层面和非零层面



置也只有五种,分别为平行四边形、矩形、有心矩形、正方形、正六边形。表 3-3 列举了这五种配置可能所属的晶系,这对于根据电子衍射谱中衍射斑点的分布来迅速判断待测晶体可能所属的晶系是很有用的。衍射斑点分布的对称性愈高,相应地这种衍射谱可能归属的晶系的对称性也愈高。例如,对称性高的正六角形只可能属于六角,立方和三角,而四方形只可能属于四方和立方晶系。一个具有四方形分布的电子衍射谱和一个具有六角形分布的电子衍射谱就可以确定待测晶体属于立方晶系。如果排除了立方晶系的可能性,那么一个具有四方形分布的电子衍射谱就能确定待测晶体为四方晶系,而一个具有六角形分布的电子衍射谱就能确定待测晶体为六角或三角晶系。在电子衍射谱中出现最多的图形是低对称性的平行四边形,七大晶系均可能出现这种排列,因而所能提供的信息也最少。

表 3-3 电子衍射花样的对称性

衍射谱 几何图形	五种二维 倒易点阵平面	电子衍射谱及相应的点群	可能的晶系
平行四边形		$2(180^\circ)$	三斜,单斜,正交,四角,六角,三角,立方
矩 形		$2\text{ mm}(90^\circ)$	单斜,正交,四角,六角,三角,立方
有心矩形		$2\text{ mm}(90^\circ)$	单斜,正交,四角,六角,三角,立方
四方形		$4(90^\circ) \quad 4\text{ mm}(90^\circ)$	四角,立方
正六角形		$6(60^\circ) \quad 6\text{ mm}(30^\circ)$	六角,三角,立方

倒易点阵平面的一个重要特征是阵点排列具有周期性,反映在电子衍射谱中衍射斑点分布也具有周期性。如果选用两个距中心斑点最近的、不在一个方向上的两个衍射斑点所对应的矢量,即最短和不与其共线的次最短的两个矢量作为  $R_1$  和  $R_2$ ,如图 3-31 所示,电子衍射



谱中所有衍射斑点的位置可以通过平行四边形的平移来确定。一旦确定了  $R_1$  和  $R_2$  所对应的衍射斑点指数,其他所有衍射斑点的指数均可确定。 $R_1$  和  $R_2$  的选择符合以下原则: $R_1 \leq R_2 \leq R_3$ ,  $\phi \leq 90^\circ$ ,  $\phi$  为  $R_1$  和  $R_2$  之间的夹角。由  $R_1$  和  $R_2$  构成的平行四边形称为特征平行四边形,特征平行四边形构成电子衍射谱的基本单元,表征了电子衍射谱中衍射斑点分布的几何特征。

倒易点阵平面的另一个几何特征是阵点分布具有明显的对称性。但对于实际单晶电子衍射谱,这种对称性不仅表现在衍射斑点的几何配置上,而且当入射束与晶带轴平行时,衍射斑点的强度分布也具有对称性。

实际透射电镜下观察的薄膜试样厚度小于  $100 \sim 200 \text{ nm}$ 。由于形状效应,倒易阵点沿晶带轴方向延伸为倒易杆,而电子波长又很小,因此在与入射电子束垂直的二维倒易零层面  $(uvw)_0^*$  上,倒易原点附近较大范围的倒易阵点都可能与厄瓦尔德球面接触(图 3-32)。反映在电子衍射图上是同时有大量衍射斑点出现。电子波长越短,厄瓦尔德球越大,倒易阵点与厄瓦尔德球面接触也越多。但不同晶面偏离布拉格条件的程度不同,则相应的衍射强度也不同。通常中心透射束的强度最高,这意味着大部分的入射电子未被散射,直接穿过试样。散射强度随散射角  $\theta$  增大(衍射斑点或衍射环离中心透射束越远)而减弱。散射强度随试样的结构不同而变化。

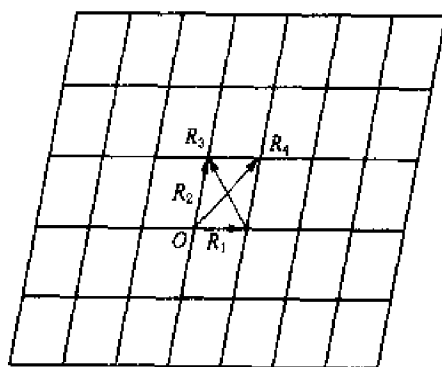


图 3-31 衍射斑点排列的周期性  
与特征平行四边形

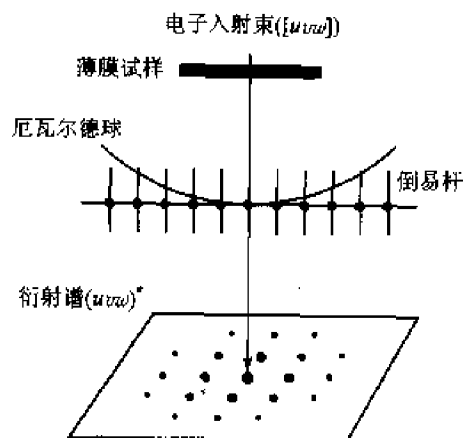


图 3-32 薄膜试样倒易杆和电子  
衍射谱

根据表 3-2 所列的倒易点阵单胞,我们可以得到各种点阵中不同晶带的零层倒易平面阵点的分布,作出不同晶体的各个晶带  $[uvw]$  或  $(uvw)^*$  的标准电子衍射图(见附录 16)。标准电子衍射谱只反映衍射斑点几何分布的对称性,所有的斑点的强度都是等价的,通常不包括禁止衍射斑点或标出禁止衍射斑点的位置。在许多情况下,特别是在已知晶体结构的情况下,通过对照相应的标准电子衍射谱,就可以比较容易地判断电子衍射谱所对应的倒易平面和各衍射斑点的指数。

图 3-33 是单晶铝的  $[11\bar{1}]$  晶带电子衍射谱。可以看出电子衍射谱中的衍射斑点几何配

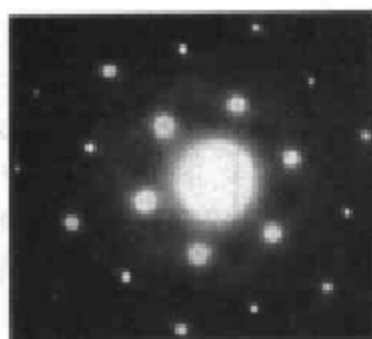


图 3-33 Al 单晶电子衍射谱

置与面心立方结构( $11\bar{1}$ ) $^*$ 标准电子衍射谱相同。衍射斑点的几何分布和强度分布具有相同的对称性,而衍射斑点的强度随衍射斑点到中心斑点的距离增加而减弱。

在倒易空间点阵中,各倒易矢量之间具有长度、夹角和指数关系。倒易矢量之间的关系由晶体的点阵类型确定。电子衍射谱中各衍射斑点到中心斑点所构成的矢量关系满足相对应的倒易矢量关系。

对于对称性高的立方晶系,晶面间距和晶面指数之间满足以下关系:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} = \frac{N}{a^2} = g^2$$

$N$  是三个指数的平方和。对于三种不同的立方点阵, $N$  的数值有如下规律:

简单立方:1,2,3,4,5,6,8,9,10,11,12,13,14,16,...

体心立方:2,4,6,8,10,12,14,16,...

面心立方:3,4,8,11,12,16,19,20,...

单晶电子衍射谱中各衍射斑点到中心斑点的距离  $R$  与正空间各晶面距  $d$  的倒数,即倒易空间的倒易矢量  $g$  成正比。由(3-64)式可得到

$$R = L\lambda \frac{1}{d} = L\lambda g = Kg$$

两个衍射斑点到中心斑点距离  $R$  的比值:

$$\frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{N_1}{N_2}} = \sqrt{\frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} = \frac{g_1}{g_2}$$

已知透射电镜的相机常数  $K$ ,测量各衍射斑点到中心斑点的距离  $R$ ,就可以得到相应的倒易矢量长度  $g$ 。各衍射斑点距离比值就是相应各倒易矢量长度  $g$  的比值,即正空间各晶面间距倒数  $1/d$  的比值,与点阵常数  $a$  无关。电子衍射谱中任意两个衍射斑点与中心斑点构成的矢量夹角就是相应两个倒易矢量的夹角,即正空间相应两个晶面的夹角。对于不同的立方点阵,倒易矢量长度也有不同的比值规律。因此,对于立方晶系,根据衍射斑点距离的比值规律和夹角关系可以容易地判断待测晶体的点阵类型和各斑点的指数。将各立方点阵的倒易矢量的长度比值和夹角、点阵常数与晶面间距的比值、标定的倒易平面(晶带)指数和阵点(晶面指数)列成数据表(见附录),整个表格以倒易矢量长度比值的递增顺序排列。这些表中的数据为立方晶系电子衍射谱的标定提供了极为有用的信息。

### 三、简单电子衍射谱的标定

电子衍射谱的摄取和标定主要目的在于确认待测物质的晶体结构,确定晶体学位向关系,



为衍射分析提供有关晶体学信息。对单晶电子衍射谱进行正确的标定,即确定电子衍射谱中各衍射斑点的指数,是透射电子显微分析中最重要的部分,也是利用电子衍射方法研究材料晶体学问题的重要起点。

由于单晶电子衍射谱等同于零层倒易点阵平面 $(uvw)_0^*$ ,因此确定电子衍射谱中各衍射斑点的指数就相当于确定零层倒易平面 $(uvw)_0^*$ 上各倒易阵点的指数。显然我们不能从一个二维倒易点阵来确定三维倒易点阵。一个电子衍射谱只能提供一个二维倒易点阵平面的信息,因此在晶体结构未知的情况下,这个电子衍射谱中各衍射斑点的指数不能唯一确定。在晶体结构已知的情况下,由于晶体点阵具有对称性以及电子衍射谱本身即倒易点阵平面显示二次旋转对称,衍射斑点指数的标定也存在不唯一性。例如,对于立方晶系,倒易点阵平面 $(110)_0^*$ 和 $(\bar{1}\bar{1}0)_0^*$ , $(101)_0^*$ , $(10\bar{1})_0^*$ , $(011)_0^*$ , $(01\bar{1})_0^*$ ,中阵点的几何配置完全相同,但阵点的指数关系不同。因此对于同一个电子衍射谱,往往有多种标定结果。如果不考虑晶体取向关系,仅仅是为了确认其晶体结构,则各种标定结果是等效的。此外,对于立方晶系,还存在另一种不唯一性。由于有些晶带的倒易平面上阵点的几何配置完全相同,一个衍射谱可以标定为两种完全不同的晶带。因此在晶体未知或需要确定晶体取向时,通常需要通过转动试样获得两个或更多个不同晶带的电子衍射谱,或者利用双晶带衍射和高阶劳厄带斑点来获得晶体三维结构信息,消除指数标定的不唯一性。

电子衍射谱的标定方法有计算法、查表法和标准图谱对照法(仅限于立方晶体和具有标准轴比的密排六方晶体),还有微机程序计算法。尽管微机标定衍射图有速度快、劳动强度低等优点,但计算法、查表法和标准图谱对照法仍然是最常用的方法,标准电子衍射谱非常直观地显示了倒易平面阵点的分布规律和指数关系,而基本数据表给出倒易矢量的长度和夹角关系以及其他晶体学数据,这些都是标定电子衍射谱的重要依据。因此在标定过程,通常是几种方法同时使用,互相参照和比较,以提高标定的准确性。

立方晶系的对称性最高,只有一个点阵参数 $a$ 。如果不考虑晶体取向,则电子衍射谱的标定相对比较简单。通常可以从一个电子衍射谱得出晶体点阵类型、衍射斑点指数和点阵参数。下面以立方晶体为例,介绍利用查表法标定单晶立方电子衍射谱的一般步骤。

(1)对于不同的立方点阵类型,两个衍射斑点到中心斑点的距离之比具有不同的规律性,选择中心斑点附近的不共线的几个衍射斑点,测量它们的 $R$ 值和它们之间的夹角。根据 $R$ 比值的递增规律确定点阵类型和它们可能属于的晶面族 $\{hkl\}$ 。如果知道相机常数,则可以计算出相应的晶面距,查相应晶体的表格,与标准晶面间距进行比较。

(2)根据它们之间的夹角以进一步确定这些衍射斑点的晶面指数。由晶面夹角公式验证晶面指数是否正确,并选择两个不共线的晶面指数确定晶带轴指数 $[uvw]$ 。

(3)其余各衍射斑点的指数,可按照矢量合成的方法求出。

(4)利用电子衍射基本公式 $Rd=L\lambda$ 计算晶面组的晶面距,再根据附录表中的 $a/d$ 值求出衍射晶体的晶格常数 $a$ ,与已知的晶格常数比较,进行核实。



**例 1** 已知某镍基高温合金的基体为面心立方结构, 晶格常数  $a=0.3597\text{ nm}$ , 试标定其电子衍射谱(图 3-34(a))。

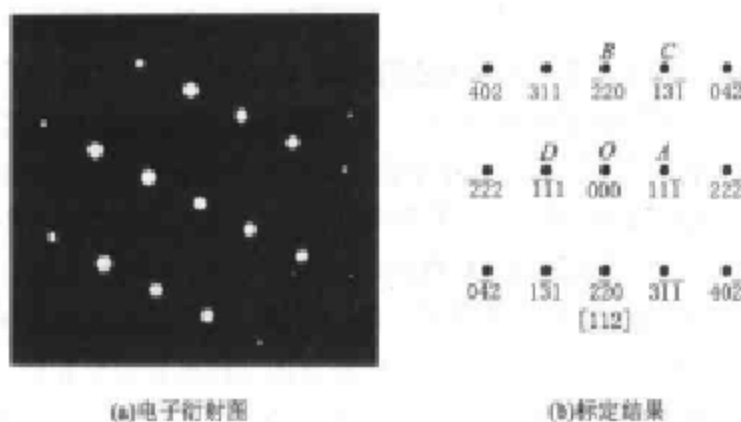


图 3-34 某镍基高温合金基体的电子衍射图及其标定

(a) 电子衍射图; (b) 标定结果

(1) 测量在中心斑点附近的三个衍射斑点的矢量长度, 测得  $R_1=OA=12.4\text{ mm}$ ,  $R_2=OB=20.3\text{ mm}$ ,  $R_3=OC=23.7\text{ mm}$ ,  $\phi=90^\circ$ 。OABC 为该衍射谱的特征平行四边形。

(2) 计算得  $R_2/R_1=1.637$ ,  $R_3/R_1=1.911$ 。查面心立方晶体基本参量表, 可查得  $[112]$  晶带衍射花样与此相符。因此, 可以确定 A 斑点的指数为  $(11\bar{1})$ , B 斑点的指数为  $(\bar{2}20)$ , 晶带轴的指数为  $[112]$ 。

(3) D 斑点与 A 的斑点对称于中心斑点, 其斑点指数应为  $(\bar{1}\bar{1}1)$ 。用矢量合成法计算其余斑点的指数。

(4) 根据衍射试验条件  $L=770\text{ mm}$ ,  $\lambda=0.00334\text{ nm}$  (加速电压  $120\text{ kV}$ ), 由电子衍射基本公式  $Rd=L\lambda$  可求出  $(11\bar{1})$  晶面间距为  $d=0.2077\text{ nm}$ 。由附录表中的数据  $a/d=1.732$ , 可求得晶格常数  $a=0.3596\text{ nm}$ 。计算结果与已知晶格常数  $a$  相符。

如上例所示的电子衍射图, 还可以标定成  $[121]$ 、 $[211]$ 、 $[112]$  等晶带, 因为这些倒易平面上阵点排列的规律是完全相同的。因此, 该电子衍射图可以有 24 种标定结果。

#### 四、复杂电子衍射谱的特征

前面对简单电子衍射谱进行分析表明, 薄单晶的电子衍射谱的衍射斑点分布与考虑结构消光后的二维零层倒易平面的阵点相对应。但在实际电子衍射条件下, 电子衍射谱可能包含有不属于这些阵点的“多余”斑点。这些斑点的产生可能来自电子束的衍射效应, 如高阶劳埃带和二次衍射, 或是晶体形状和结构所致。这些“多余”衍射斑点的出现使电子衍射谱的分析和标定变得困难, 但同时也提供更多的结构信息。因此认识这些衍射斑点的基本特征, 不仅有助于电子衍射谱的分析和正确标定, 同时借助于这些特殊衍射斑点还能获得有关晶体相结构、





形貌和缺陷的信息。

### (一) 高阶劳埃斑点

高阶劳埃斑点是电子衍射常见的现象。高阶劳埃斑点的产生和几何特征可以用倒易平面与厄瓦尔德球的相截来说明。由于电子波具有一定的波长,因此厄瓦尔德球具有一定的曲率半径。除了通过原点的零层倒易平面 $(uvw)_0^*$ 上的阵点可能与厄瓦尔德球相截外,与 $(uvw)_0^*$ 平行的其他非零层平面上的倒易阵点也可能与厄瓦尔德球相截,从而产生另外的衍射斑点。与零层倒易平面对应的衍射斑点称为零阶劳埃斑点或零阶劳埃带,其余这些斑点称为高阶劳埃斑点或高阶劳埃带,这些高阶衍射斑点的分布与非零层倒易平面上的阵点对应。

当晶带轴 $[uvw]$ 与入射电子束平行时,平行的各个倒易层 $(uvw)_k^*$ 上倒易阵点与爱德瓦球面相交,交线为半径不同的同心圆环。相应的电子衍射谱具有图 3-35 所示的特征。零阶劳埃斑点位于中心小圆内,而高阶劳埃斑带呈同心圆环状分布,形成对称劳埃带。每个环有一定的宽度,各个环内斑点的几何分布是相同的。

若晶带轴 $[uvw]$ 偏离入射电子束,则衍射谱是一组同心圆弧,形成非对称劳埃带。根据圆弧中心偏离透射斑点的距离,可以求出晶带轴偏离的角度。

电子波长越长,爱德瓦球半径越小,出现高阶劳埃斑点的机会就越大。晶体越厚,零阶劳埃斑点分布的范围越小,而高阶劳埃带之间的距离也越大。可以根据零阶劳埃斑点分布的范围 $R_0$ 和相机长度 $L$ ,估算晶体在电子入射束方向的厚度 $t$ :

$$t = L^2 \frac{2\lambda}{R_0^2} \quad (3-72)$$

正点阵的点阵参数越大,倒易空间中相邻的倒易面的面间距越小,高阶劳埃带出现的阶数越多,斑点机会就越大。根据高阶劳厄带的圆弧半径 $R$ 可以粗略地估算点阵常数 $c$ :

$$c = L^2 \frac{2N\lambda}{R^2} \quad (3-73)$$

在倒易点阵中,平行的各个倒易层 $(uvw)_k^*$ 上倒易阵点的分布相同,因此高阶劳埃带中衍射斑点的分布与零阶劳埃带中的分布是相同的。

### (二) 二次衍射

由于原子对电子的散射很强,在某些情况下,电子衍射束可以在晶体中作为新的射线源,在晶体中产生二次衍射或多次衍射,导致某些结构因子为零的禁止衍射斑点出现在衍射谱中,同时改变衍射强度。

实际上,由于能够产生衍射强度的电子入射角非常小,衍射束偏离透射束的角度很小。由二次衍射产生的衍射谱与一次衍射谱基本相同,但其原点不是透射斑点,而是在产生二次衍射

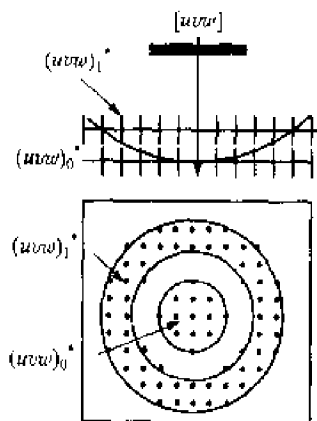


图 3-35 对称劳埃带



的一次衍射斑点( $g_1$ )处,如图 3-36(b)所示。而实际得到的衍射谱是一次衍射谱和二次衍射谱图的叠加,如图 3-36(c)所示。这样在  $F=0$  处将出现衍射斑点,如图 3-36(c)中空心圆圈位置。这些衍射斑点不是直接产生的,而是以  $(10\bar{1}1)$  晶面的衍射束作为新的入射束,使  $(\bar{1}010)$ 、 $(\bar{1}012)$ 、 $(\bar{1}01\bar{2})$  等晶面再次衍射的结果。这些指数之间的关系为:

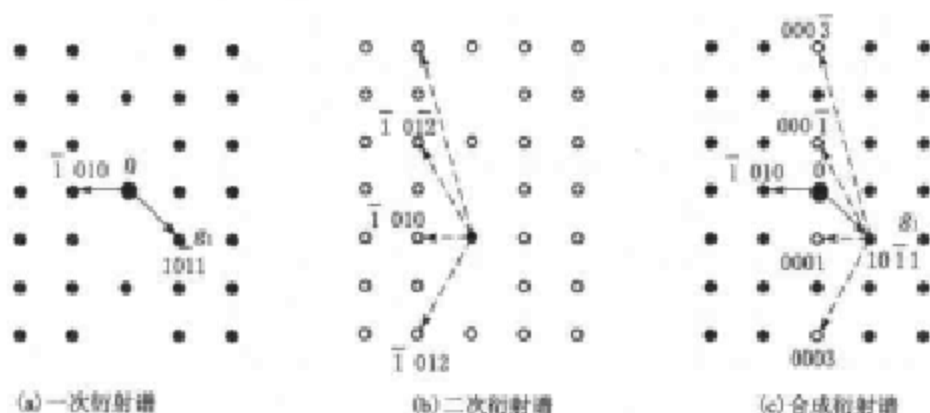


图 3-36 六方密排晶体 $[010]$ 晶带电子衍射谱

(a)一次衍射谱;(b)二次衍射谱;(c)合成衍射谱

$$(\bar{1}010) + (10\bar{1}1) = (0001)$$

$$(\bar{1}010) + (10\bar{1}\bar{1}) = (000\bar{1})$$

$$(\bar{1}010) + (10\bar{1}3) = (0003)$$

$$(\bar{1}010) + (10\bar{1}\bar{3}) = (000\bar{3})$$

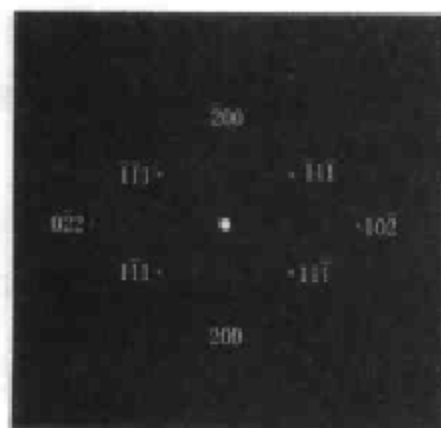


图 3-37 单晶 Si $[011]$ 电子衍射谱

图 3-37 是单晶 Si $[011]$ 电子衍射谱。根据结构消光,  $(200)$  晶面是禁止衍射, 所以图中  $(200)$  衍射斑点是二次衍射的结果, 即  $(11\bar{1})$  晶面的衍射束作为新的射线源, 被  $(\bar{1}11)$  晶面重新衍射, 导致在一次衍射谱上出现  $(200)$  衍射斑点。它们的指数关系为:  $(11\bar{1}) + (\bar{1}11) = (200)$

二次衍射不仅改变衍射谱衍射斑点排列的几何特征, 而且改变一次衍射斑点的强度分布, 使衍射斑点间的强度差别减小。给晶体结构的分析带来困难。

### (三) 形状效应

图 3-38 是 Fe-2.9%Mo 合金的 TEM 图像与相应的电子衍射花样。图 3-38(b) 中有细长的衍射条纹, 表明图 3-38(a) 中垂直于衍射条纹的 GP 区是极薄的片。由于形状效应, 垂直于 GP 区薄片方向倒易点拉长, 即衍射强度沿 GP 区薄片垂直方向有较大的分布。

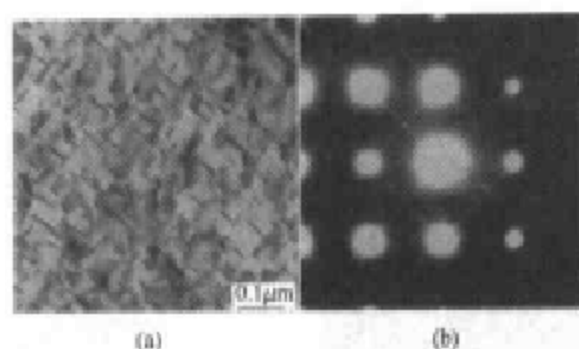


图 3-38 Fe-2.9%Mo 合金中

(a)GP 区的 TEM 图像;(b)电子衍射花样

## (四)多晶电子衍射谱的特征

多晶衍射谱类似于粉末 X 射线衍射谱。电子受到多晶体衍射,产生许多衍射圆锥,但比多晶体 X 射线衍射圆锥小,因此同心环数目要多。对于随机排列的细晶衍射环通常由具有不同半径的衍射环组成,如图 3-39 所示。当晶粒比较粗大时,衍射环由不连续的细小的衍射斑点组成(图 3-39(a))。而细晶粒的衍射斑点呈现相对连续地分布(图 3-39(b))。

对于形成织构的多晶薄膜,由于晶粒择优取向,相当于倒易点阵围绕该方向旋转,而在倒易空间形成一组圆环,如图 3-40 所示。如果该方向偏离电子入射束方向,圆环则变成一组圆弧,在一定角度范围衍射强度相对较大,如图 3-41 所示。

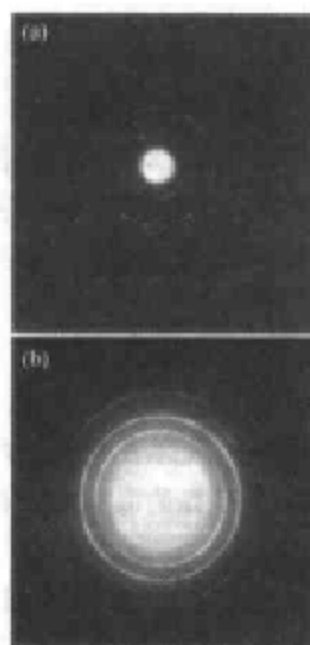


图 3-39 多晶薄膜电子衍射谱

(a)大晶粒;(b)小晶粒

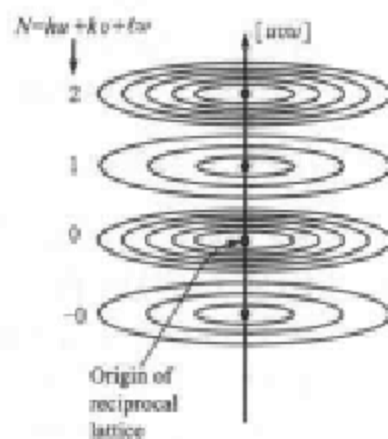


图 3-40 多晶体结构导致同心圆环的形

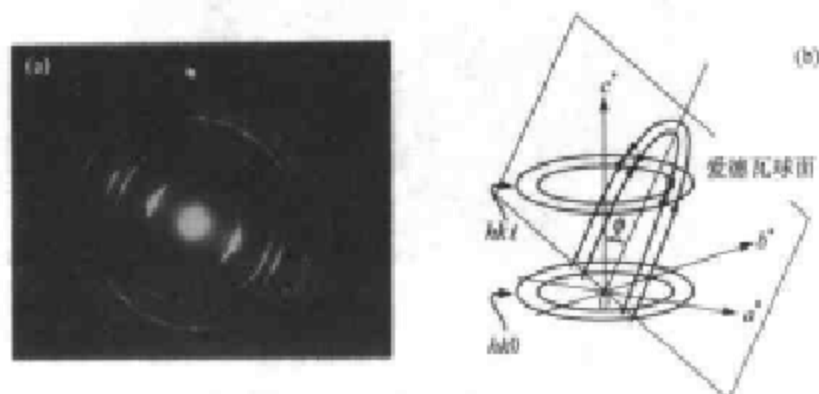


图 3-41 具有织构的多晶衍射环

### 3.5 TEM 显微图像衬度分析

衬度指显微图像中不同区域的明暗差别。衬度来源于试样的不同区域对电子的散射能力。强度均匀的人射电子束在经过试样散射后变成强度不均匀的电子束。这些强度不均匀的电子束投射到荧屏上或照相底片上,转换为图像衬度。

衬度( $C$ )定量地定义为两个相邻区域在电子强度的相对差别,

$$C = \frac{I_1 - I_2}{I_1} = \frac{\Delta I}{I_1} \quad (3-74)$$

实际上,人的肉眼不能区分小于 5% 强度差别,甚至 10% 都很困难,除非试样的衬度大于 5%~10%,否则我们从荧屏上和相片上看不见任何东西。在荧屏上我们所能看到的图像衬度是由于来自荧屏的不同程度的绿光。在相片上我们所能看到的图像衬度是由于不同的灰度所致。

透射电子显微图像衬度的来源有三种:质厚衬度、衍射衬度和相位衬度。下面分别介绍前两种衬度的形成和相应的 TEM 图像分析。

#### 一、质厚衬度和 TEM 图像

质厚衬度来源于电子非相干弹性散射(卢瑟福散射)。前已述及,对于实际试样,电子散射截面是原子序数(密度)和厚度,即试样质厚的函数。特定面积的试样的散射能力直接正比于试样的质厚。随试样质厚增加,电子散射几率增加。

图 3-42 定性地显示了质量和厚度不同产生衬度的机理。通过插入物镜光阑,挡掉散射角较大的电子,导致从不同质厚的区域散射的电子到达像平面参与成像的数量不同,从而显示衬度。物镜光阑的大小决定了参与成像电子的强度,因而决定了图像的衬度。当其他因素确定时,较高质量(高原子序数)和较厚的区域对电子的散射比较低原子序数和较薄的区域要多,



因此在明场像中,较厚或质量较高的区域要比较薄或质量较低的区域暗些。而在暗场像中,明暗区域则相反。

强度为  $I_0$  的电子束通过总散射截面为  $Q_T$ 、厚度为  $t$  的试样后,进入物镜光阑参与成像的电子强度  $I$  为:

$$I = I_0 e^{-Q_T t} \quad (3-75)$$

已知  $Q_T t = N_0 \sigma_T (\rho \times t) / A$ ,  $(\rho \times t)$  为质量厚度,对于一定成分试样,参与成像的电子束强度  $I$  随试样质量厚度  $(\rho \times t)$  增加而减弱。

$$\text{当 } Q_T t = 1 \text{ 时, } I = I_0 / e, t = 1 / Q_T = \Lambda \quad (3-76)$$

$$(\rho \times t)_c = \frac{A}{N_0 \sigma_T} = \rho \Lambda \quad (3-77)$$

$\Lambda$  称为临界厚度,定义为电子单次散射的平均自由路程。 $(\rho \times t)_c$  称为临界质量厚度。可以认为  $t \leq \Lambda$  的试样对于电子是透明的。电子束通过厚度分别为  $t_1$  和  $t_2$  试样后进入物镜光阑参与成像的电子强度为

$$I_1 = I_0 e^{-Q_1 t_1}, I_2 = I_0 e^{-Q_2 t_2}$$

由衬度公式(3-74)得到:

$$C = \frac{\Delta I}{I_1} = \frac{I_1 - I_2}{I_1} = \frac{I_0 e^{-Q_1 t_1} - I_0 e^{-Q_2 t_2}}{I_0 e^{-Q_1 t_1}} = 1 - e^{-\Delta Q \Delta t} \quad (3-78)$$

假设试样原子序数和密度不变,即  $Q_1 = Q_2$ , 厚度变化产生衬度,  $C = 1 - e^{-Q \Delta t}$ , 对于  $Q \Delta t \leq 1$ :

$$C = 1 - e^{-Q \Delta t} \approx Q \Delta t \quad (3-79)$$

可以看出,试样的总散射截面和厚度差越大,图像的衬度越大。因为我们所能分辨的最小衬度为 5% 左右,即:

$$Q_T \Delta t = \frac{5}{100} \quad (3-80)$$

所以最小能分辨的厚度差是:

$$\Delta t = \frac{5}{100 Q} = \frac{5}{100 N_0 \sigma_T \rho} A \quad (3-81)$$

最小能分辨的厚度差随试样密度和电子散射截面减小而增加。

质厚衬度对非晶材料和生物是非常重要的。但任何质量和厚度的变化都会产生质厚衬度,由于绝大多数试样的质量和厚度不可能绝对均匀,所以几乎所有试样都显示质厚衬度。但非晶试样主要是质厚衬度。

可以通过“投影”金属的办法来提高图像衬度,即在试样上以一定倾斜角度蒸发沉积散射能力较大的重金属薄膜,我们将在后面试样制备一节中给予详细介绍。图 3-43 显示了在碳支撑膜的乳胶粒子形貌。其中图 3-43(a)只具有厚度衬度,图 3-43(b)是经过 Au-Pd 投影

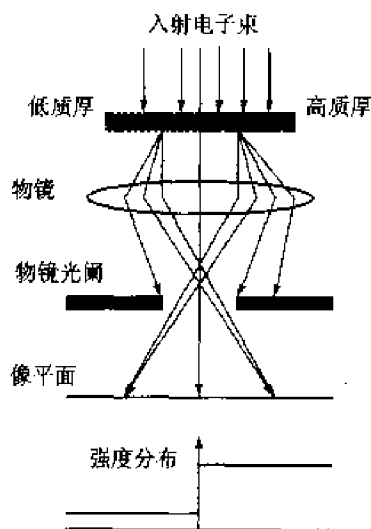


图 3-42 明场像中的质厚衬度



后的 TEM 图像,具有质量厚度衬度,呈现阴影效果。阴影部分主要是由于 Au-Pd 和碳的原子序数不同而产生的质量衬度。图 3-43(c)是图 3-43(b)的反拍(或取暗场像),显示粒子的三维形貌,更能确切地反映粒子的真实形状。

对于给定的试样,透射电镜的加速电压和物镜光阑影响图像的质厚衬度。如果选择较大的物镜光阑,则有更多的散射电子参与明场成像,虽然图像的总强度增加,但在散射和非散射区域之间反差减小。如果选择低的加速电压,电子散射角和散射截面增加,更多的电子散射在物镜光阑之外,图像总强度降低,但衬度提高。对于热离子电子源,降低加速电压会使电子枪的亮度减小,TEM 图像的强度降低更明显。

薄试样的散射主要是前散射。如果用低角度(小于  $5^\circ$ )散射的电子成像,主要是质厚衬度,但它也与布拉格衍射衬度相竞争。也可以用高散射角(大于  $5^\circ$ )但低强度的非相干散射电子束成像,此时相干散射可以忽略。这些电子束的强度仅取决于原子序数( $Z$ ),这种衬度称为  $Z$  衬度。类似于 SEM 中的背散射电子图像,具有这种衬度的图像包含元素信息。在 STEM 中,可以得到具有原子分辨率的图像。

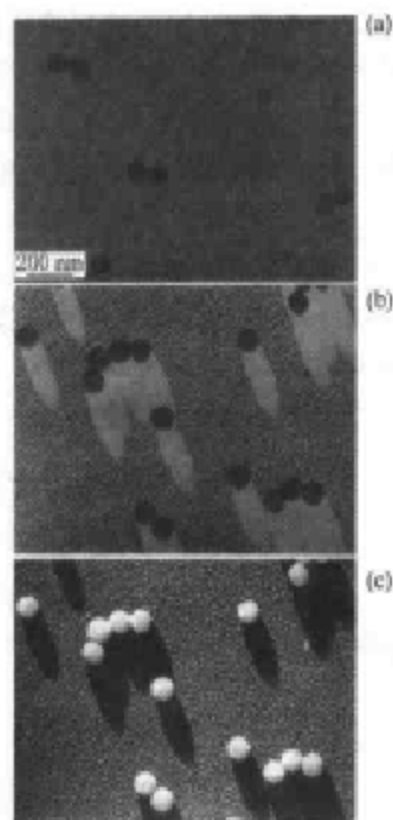


图 3-43 在碳支撑膜上  
乳胶粒子的明场像

## 二、衍射衬度和 TEM 图像

衍射衬度来源于电子的弹性相干散射即布拉格衍射。

衍射衬度只是振幅衬度中的一个特殊形式,因为布拉格衍射是发生在一个特定的角度(布拉格角)。布拉格衍射取决于试样的晶体结构和位向,我们利用这种衍射来产生衬度,从而获得试样晶体学结构特征。

### (一)双束条件成像

前已述及,对于晶体材料,通常得到的电子衍射谱是单晶衍射谱。我们可以利用单晶衍射谱来选择透射电子束或衍射电子束。我们可以用透射电子束斑来得到明场像,或用特定晶面的衍射电子束斑得到暗场像。在透射电镜操作过程,可以通过插入物镜光阑来选择透射电子束斑或特定晶面的衍射电子束斑。

对于晶体试样,质厚衬度成像和衍射衬度成像之间存在差别。对于质厚衬度成像,我们将物镜光阑放在透射束斑点的位置,得到明场像。而暗场像来自任何散射束。但对于衍衬成像,要使明场像和暗场像具有高的衍射衬度,需要满足双束条件,即除了透射束外,只有一个满足



布拉格条件的晶面的衍射束最强,而其他晶面的衍射束强度非常弱。

可以通过倾转试样来获得不同的双束条件。在图 3-44(a)中的左上方是单晶试样的 $[011]$ 晶带轴衍射图,在中心透射斑点周围的衍射斑点强度相近。在 $[011]$ 晶带轴衍射图周围的 4 张小衍射图是通过倾转试样得到的一系列不同双束条件,即只有两个最强的束斑,一个中心透射斑和一个不同的衍射束斑。从这些不同的强衍射束斑可以得到不同的暗场像。

对于衍衬成像,图像的衬度是由衍射强度的差别产生的。对于双束成像,某一满足布拉格条件的晶面的衍射束最强,衍射强度最高,在暗场像中,包含有这些晶面的区域具有较高的亮度,而明场像的衬度正好相反。明场像与暗场像衬度互补。由衍衬形成的暗场像包含有晶体位向的信息,而不仅仅是一般的散射信息,这点与质厚衬度成像不同。

双束条件不仅是获得良好衬度的必要条件,而且能大大地简化图像的分析。

显然要建立一系列双束条件,需要精确的试样倾转装置。通常用双倾试样台来得到晶体试样在相对于 X 和 Y 两个方向的倾转。

建立双束条件非常简单的。当我们在透射电镜下得到衍射谱后,一边倾转试样,一边看着衍射谱中衍射斑点的变化,直到有一个衍射斑点最强为止,这时其他衍射斑点并没有消失,但相对比较弱,如图 3-44(a)所示。

以上分析表明在电子衍射谱和衍衬图像之间存在重要的关系。如果改变电子衍射谱,图像的衬度将会改变。我们需要在图像中指出  $g$  矢量的方向。但要两者联系起来,需要校正电子显微图像相对于电子衍射谱的旋转。在不同放大倍数下,图像旋转的角度不同,但衍射谱不发生旋转。

对于缺陷结构,按前面介绍的方法进行明暗场像操作,但图像衬度可能不是最好的。要想得到最好的衬度,试样不应该严格满足布拉格条件(即  $s=0$ ),而是稍微有点正偏离( $s>0$ )。图

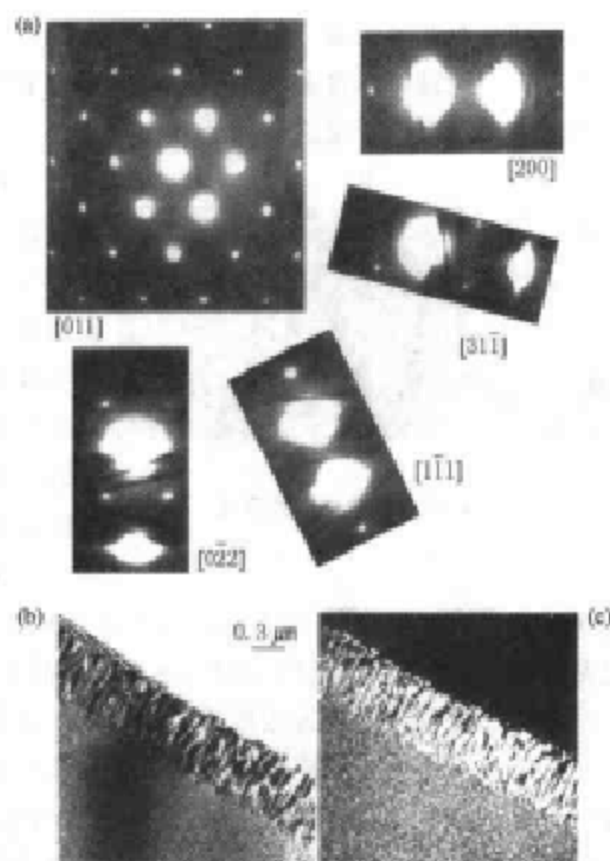


图 3-44

(a) $[011]$ 晶带轴衍射花样;

(b)和(c)Al-3%Li在双束条件下的明场像和暗场像



3-45 显示了在不同衍射条件下位错图像的衬度。

## (二)厚度和弯曲效应

为了更好地理解厚度和弯曲所产生的等厚和等倾条纹,我们将限制在双束条件下来讨论透射电子束和衍射电子束之间的相互作用。

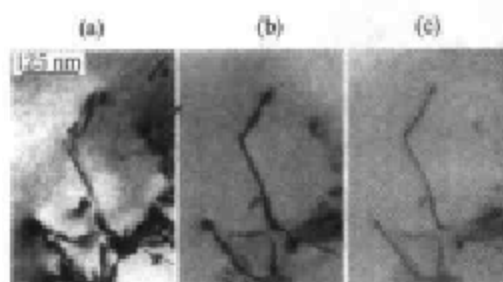


图 3-45 衍射衬度的变化

(a)  $s=0$ ; (b)  $s>0$  (小); (c)  $s>0$  (大)

在双束情况下,除有一束强的透射电子波外,只有一束  $(hkl)$  晶面强衍射波满足布拉格条件 ( $s=0$ )。当波矢为  $K_0$  的入射电子波到达晶体表面时,开始受到晶体内  $(hkl)$  晶面的相干散射,产生波矢为  $K_D$  的衍射波。在晶体表面附近,由于参与散射的原子数量有限,衍射波的强度  $I_D$  较低。随着入射电子波在晶体内传播的距离增加,衍射波的强度逐渐增加,透射波强度  $I_0$  相应减小。在一定厚度时,透射波强度为零,而衍射波强度达到最大值。入射束与  $(hkl)$  晶面之间的夹角满足布拉格条件,而衍射束与该晶面也具有相同的夹角,衍射束将作为新的入射波激发同一晶面的二次衍射,其衍射方向就是原透射波的方向。因此二次衍射波可视为透射波。随着电子波传播距离增加,衍射波的强度不断减少,直到为零。而透射波的强度相应增大。而后又重新开始相反的过程。图 3-46 给出了在严格满足布拉格条件时,电子波在晶体厚度方向的传播过程和电子波的振幅与强度的变化规律。双束交互作用的结果是透射波强度和衍射波强度电子波在晶体深度方向作周期性地振荡,振荡的周期叫做消光距离,记为  $\xi_g$ ,代表了衍射强度的两个最大值或最小值之间的距离。

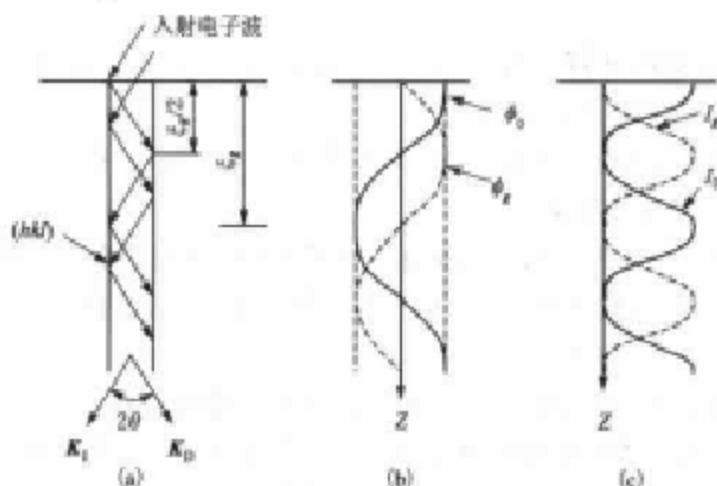


图 3-46 电子波在晶体厚度方向的传播

(a) 双束交换; (b) 振幅变化; (c) 强度变化





令人射电子波振幅  $\phi_0=1$ , 单位面积、厚度为  $dz$  的晶体的合成散射波振幅:

$$d\phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \exp(-2\pi i s_g z) dz \quad (3-82)$$

将该式积分并得到衍射波强度的表达式:

$$I_g = 1 - I_0 = |\phi_g|^2 = \left(\frac{\pi t}{\xi_g}\right)^2 \left(\frac{\sin^2(\pi t s_g)}{(\pi t s_g)^2}\right) \quad (3-83)$$

当严格满足布拉格条件时, 即  $s=0$

$$\text{衍射束强度} \quad I_g = |\phi_g|^2 = \left(\frac{\pi t}{\xi_g}\right)^2 \quad (3-84)$$

$$\text{消光距离} \quad \xi_g = \frac{\pi V_c \cos \theta}{\lambda F_g} \quad (3-85)$$

式中,  $V_c$  为单胞体积;  $F_g$  为结构振幅;  $\theta$  为入射束与晶面 ( $hkl$ ) 夹角。

当  $s_g \neq 0$  时, 衍射强度  $I_g$  随厚度  $t$  和  $s_g$  偏离参量独立变化。在 (3-83) 式中,  $t$  实际上是衍射束行进的距离。若偏离参量  $s_g$  不变, 试样局部区域厚度  $t$  变化。在  $t=n/s_g$ ,  $I_g=0$ , 产生厚度条纹。

TEM 薄膜试样的制备方法决定了试样不可能有均匀的厚度。在试样穿孔附近的薄区通常是楔形。由于楔形试样的厚度是连续变化, 衍射强度的变化随晶体厚度不同而变化。因此楔形晶体的衍衬图像通常是明暗相间的条纹。如图 3-47 所示。在同一亮度的条纹处, 试样具有相同的厚度。这种条纹也称为等厚条纹。等厚条纹的间距取决于楔形角度和消光距离  $\xi_g$ 。在双光束条件下, 明暗场像的衬度互补, 等厚条纹的明暗位置正好相反。当晶界、孪晶界、相界或层错倾斜于试样表面时, 衍衬图像中常常出现类似于楔形晶体的等厚条纹。通常在界面两边的晶体位向或结构成分不同, 当一边的晶体产生强烈衍射时, 另一边的晶体不大可能发生强烈衍射。这样不发生衍射的晶体相当于孔洞, 而晶界处即发生衍射的晶体边缘类似于楔形晶体的边缘, 在衍衬图像中产生厚度条纹。

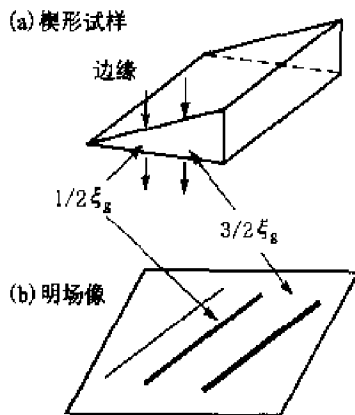


图 3-47 楔形试样及明场像  
(在  $1/2\xi_g$  和  $3/2\xi_g$  处形成暗条纹)  
(a) 楔形试样, (b) 明场像

如图 3-48 所示, 在图 3-48(a) 的暗场像中, 黑白相间的条纹衬度是由于晶界附近的区域比基体内要薄些。在图 3-48(b) 的暗场像中, 用右边晶粒衍射成像, 因此右边晶粒亮, 左边晶粒暗。呈现明显厚度条纹的区域是微孪晶。在图 3-48(c) 的明场像中, 试样几乎是平整的、两面平行的  $\text{MgO}$  薄膜。试样的孔洞由有化学腐蚀形成。在减薄后, 试样在  $1400^\circ\text{C}$  进行小平面的处理。由于是明场像, 所以孔洞处是亮的。圆形的厚度条纹是小平面的角。

在多束情况下, 即  $s_g \neq 0$  时, 假设  $t$  不变, 试样局部区域晶面不平行导致  $s_g$  变化。前已述及衍射强度将随  $s_g$  增呈周期性衰减。在  $s_g = n/t$  处, 衍射强度为零。因此在衍衬图像中将产

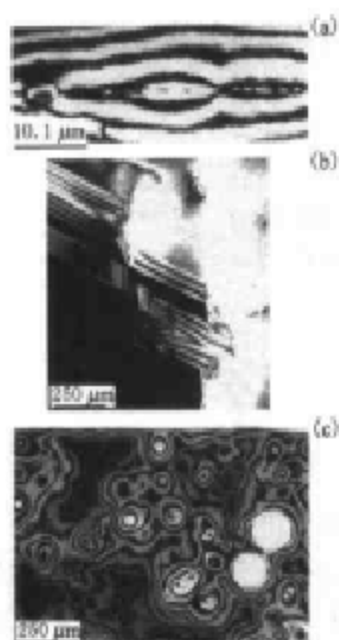


图 3-48 几种厚度条纹  
(a)择优减薄的晶界暗场像;(b)GaAs(220)  
暗场像;(c)化学腐蚀的 MgO 薄膜

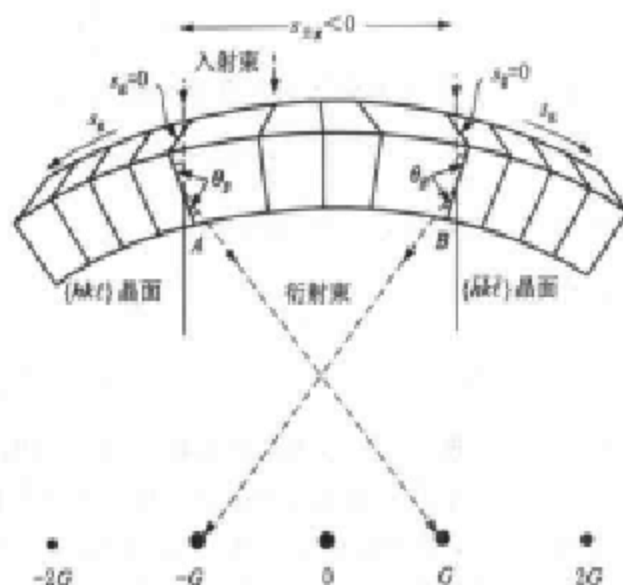


图 3-49 对称弯曲的薄膜  
的等倾轮廓线的形成

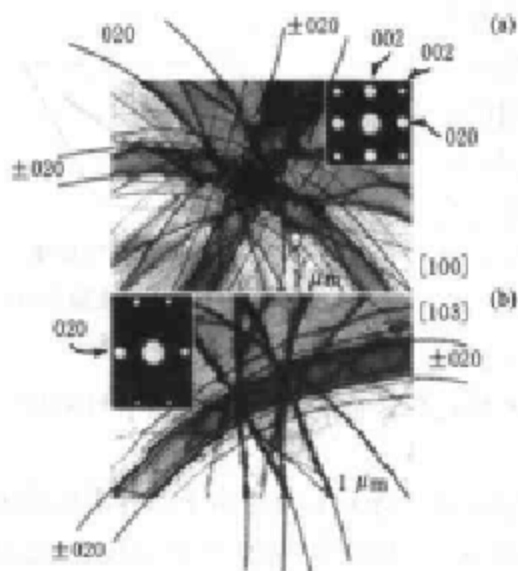


图 3-50 弯曲 Al 试样的明场像  
(a)[100]晶带轴;(b)[103]晶带轴

生弯曲轮廓线。弯曲效应对缺陷衬度的分析特别重要。在图 3-49 中是一个弯曲试样。在试样中心的晶面  $(hkl)$  平行于入射束。假设薄膜试样弯曲均匀对称,使得在 A 点的晶面  $(hkl)$  和在 B 点的晶面  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  正好满足布拉格条件。在试样下方是相应的衍射斑点。如果我们取中心透射斑点形成明场像,则可看到两个黑线,分别对应 A 和 B 的位置。如果取 G 衍射斑点做中心暗场像,则可以看到在 A 位置有一个亮线,因为此时 A 处的晶面产生强烈衍射。如果用  $-G$  衍射斑点做中心暗场像,则可以看到亮线在 A 位置。

图 3-50 给出了对称弯曲 Al 试样的实际 TEM 明场像。在图 3-50(a)的右上方和图 3-50(b)的左上方分别是相应的晶带轴衍射花样。每一个衍射晶面产生两个弯曲条纹。在大多数情况下,两个弯曲条纹通常不是直的面且不平行。对于不同的衍射晶面,两个弯曲条纹分



开的距离不相等,这是因为试样弯曲的曲率不处处相同。两个弯曲条纹之间的距离随曲率增大而缩短,当试样弯曲的曲率处处相同时,低指数晶面产生的双弯曲条纹的间距比高指数晶面的双弯曲条纹间距要小。

实际上很多情况下,在试样的同一区域同时存在厚度和弯曲效应。这种复合效应显示在图 3-51 中。此时,弯曲的轴垂直于楔形试样的边缘。

原子在晶体中的位置可以用位置矢量  $r$  来表示。若在  $r$  位置的原子从平衡位置偏离一定距离  $R(r)$ ,则表明晶体处于应变状态( $\epsilon$ ),因而晶体受到应力的作用,通常用  $\sigma$  表示。因为  $R(r)$  随原子在晶体中的位置  $r$  而变,因而应变和应力也随  $r$  而变,我们称这些量为位移场  $R(r)$ ,应变场  $\epsilon(r)$  和应力场  $\sigma(r)$ 。由应变场产生的衍射衬度是弯曲效应的体现。

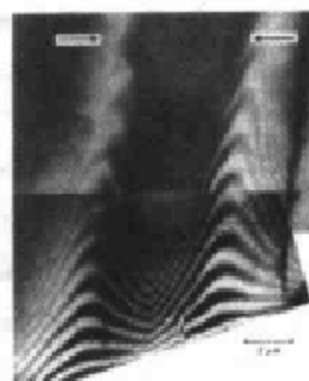


图 3-51 厚度条纹和弯曲轮廓的相互作用

位错定义为一种线缺陷。但实际上是以位错线为中心的一个管道畸变区,在位错管道区内晶体畸变,在管道区原子偏离其平衡位置,使晶面发生不同程度的局部旋转,在位错周围的应变场和应力场的性质与位错的类型有关。图 3-52 定性显示了刃型位错线衬度的产生及其特征。通过倾转试样使完整区域的晶面稍微偏离布拉格条件,而位于多余半原子面两边的畸变的晶面满足布拉格条件而产生强烈衍射,形成  $G$  和  $-G$  衍射斑点。由于倒易点拉长,那些偏离布拉格条件的晶面仍然有少量的衍射强度。用  $G$  衍射束双束成像将产生位错线的像,在暗场像中位错线为亮线,在明场像中位错线为暗线。位错线的像总是偏离而位于实际位错的一侧,偏离方位取

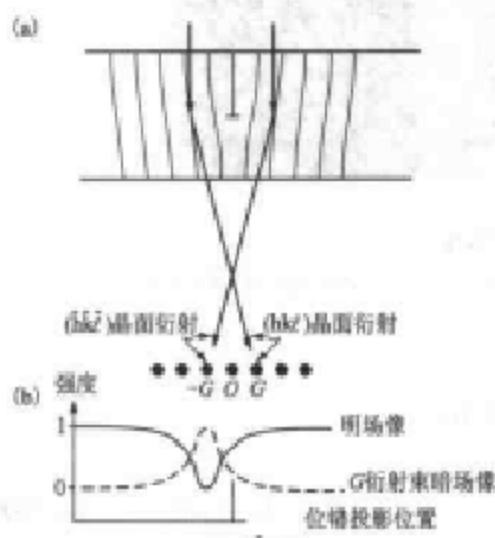


图 3-52 刃型位错像的形成

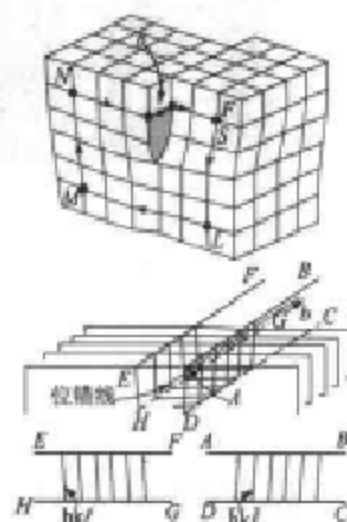


图 3-53 螺型位错附近晶面的畸变



决于用哪个衍射束成像。由于偏离参数  $s$  随离开衍射晶面而逐渐变化,因此衍射强度在一定范围变化,使位错线的像具有一定的宽度。对于螺型位错,畸变的晶面垂直于位错线,由晶面畸变导致的图像衬度是一样的。图 3-53 显示了螺型位错附近畸变晶面与位错线的关系。若是多束成像条件,由于同时有多个衍射束存在,在明场像中则位错线的像可能是两根大体平行的暗线,类似于对称弯曲试样所产生的双弯曲条纹。

图 3-54 是实际拍照的几种材料的 TEM 位错图像。图 3-54(a)~(c)是位错明场像,图中的位错线近似平行于薄膜试样表面(111)。图 3-54(a)是对应于(11 $\bar{1}$ )晶面强衍射时的明场像,而图 3-54(b),(c)是对应于{220}晶面强衍射时的明场像。图 3-54(d),(e)是分别对应于两个正交的{220}晶面强衍射的明场像,显示了(001)Ni<sub>3</sub>Al 薄膜中的位错。图 3-54(f)显示了横穿有序畴界的位错。图 3-54(g),(h)是分别对应于不同的晶面强衍射的明场像,显示了在两个错配的 III-V 化合物(001)相界上的位错。

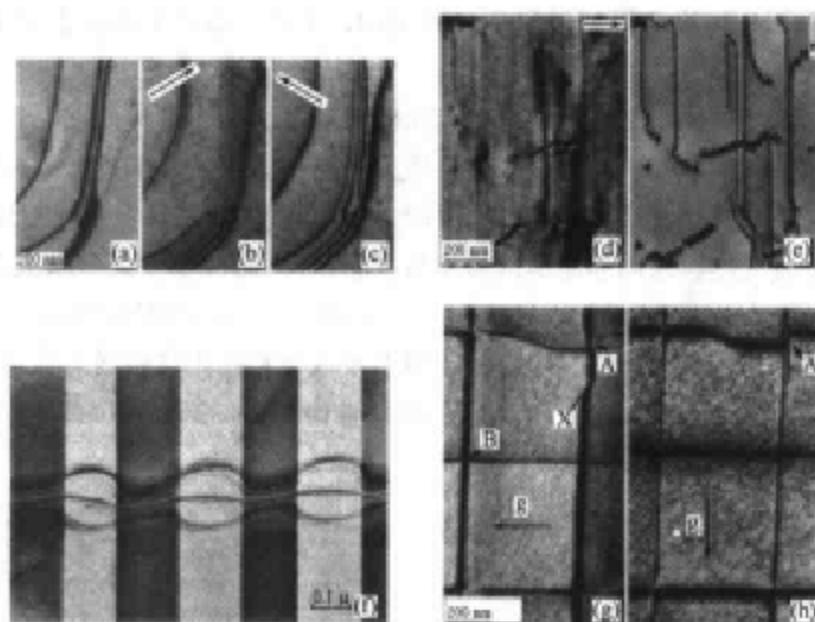


图 3-54 TEM 位错像

(a)~(c)Cu 合金;(d),(e)Ni<sub>3</sub>Al;(f)穿过畴界的位错;(g),(h)点阵失配的 III-V 化合物

### 3.6 试样制备

在 TEM 显微分析中,试样制备至关重要。除粉末外,用于透射电镜分析的试样都要制成薄膜,即试样的厚度对电子束来说应是“透明”的。通常用于 TEM 观察的试样薄区的厚度要小于 200 nm。除少数用物理气相沉积或化学气相沉积等方法直接制备成薄膜外,大多数材料是块状材料。这些材料都要经过一系列减薄方法制备成电子束能够穿透的薄膜。薄膜试样可由大块材



料制备成,称为薄膜法;也可以用非晶材料将试样表面结构和形貌复制成薄膜,即“复型”法。

### 一、薄膜法

对于薄膜法试样制备,最重要的是在制备过程,试样的组织结构和化学成分不发生变化,制备成的薄膜试样能够代表和保持大块材料的固有性质。其次,用于观察的薄区面积要足够大。

从大块试样制备薄膜试样主要包括了如下三个过程:

(1)利用超薄砂轮片、金属丝锯或电火花线切割等方法从大块试样切取 0.7 mm 左右的薄片。

(2)利用机械研磨、化学抛光或电解抛光等方法将薄片试样减薄到 100~150  $\mu\text{m}$ 。

(3)用离子减薄仪或双喷装置对薄片试样进行最后减薄,直至试样穿孔。在孔洞附近的薄区越大,越有利试样的观察和分析。薄区部分的试样为楔形。通常楔形的夹角越小,试样的薄区越大。

对于脆性材料,通常在最终减薄之前,将试样粘在两个内孔直径为 1.5~2 mm 的铜片之间,以保护试样不会在减薄过程或观察时受到损伤。

最终减薄阶段是最重要的,因为它决定了试样薄区的厚度和面积以及试样损伤的程度。目前最通用的减薄方法有两种:离子轰击抛光和电解抛光。离子轰击可用于各种金属、陶瓷、多相半导体和复合材料等薄膜的减薄,甚至纤维和粉末也可以用离子减薄。而电解抛光只能用于导电薄膜试样的制备,如金属及其合金。下面主要介绍这两种制备方法和相应的装置。

#### (一)离子减薄

离子减薄包括了用高能离子或中性原子轰击薄片试样,使试样中原子或分子被溅出试样表面,直到试样有足够大的、对电子束“透明”的薄区。

图 3-55 示意地给出了离子减薄装置。其中包括试样室、真空系统、电器系统和离子枪等部分。氩气在离子枪中被离子化产生等离子体,在加速电压作用下等离子体通过阴极孔,等离

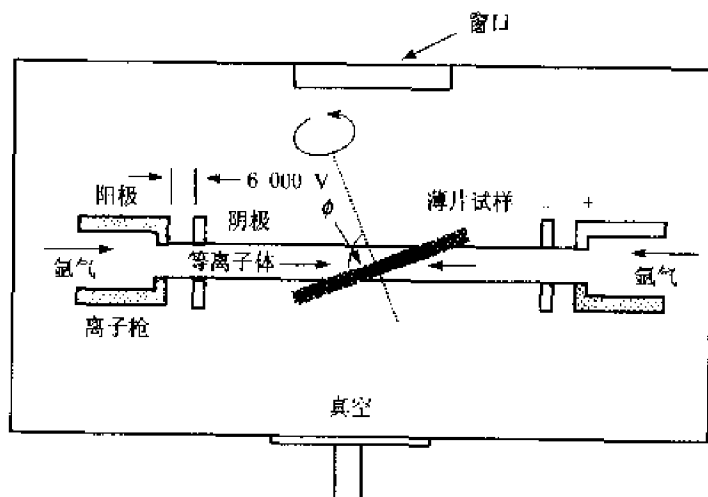


图 3-55 离子减薄装置示意图



子束以与试样表面一定的人射角轰击正在旋转的试样。这个过程在真空下进行,在氩气未进入之前,仪器的真空度保持在 $<1.33 \times 10^{-3}$  Pa,在氩气进入离子枪后,真空度保持在 $1.33 \sim 1.33 \times 10^{-1}$  Pa。

在离子减薄过程,除了电压、试样的温度和旋转速度、离子的类型(如 Ar, He, 或反应性离子)和离子束入射角等需要控制和变化外,其他参量都是固定的。

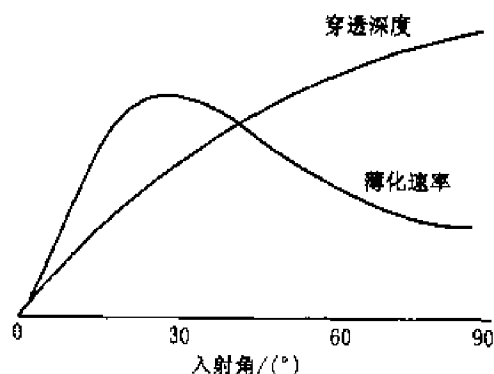


图 3-56 离子束入射角对离子穿透深度和薄化速率的影响

通常情况下加速电压采用 4~6 kV。入射离子束与试样表面的夹角(入射角)是一个重要的控制参量,在其他参量不变的条件下,它决定了等离子体穿透的深度和试样薄化速率(图 3-56)。由于离子束总是会渗透到试样内部,离子穿透深度随离子入射角增大而增加。因此降低入射离子束与试样表面的夹角(入射角)可以减少这种渗透。此外,离子入射角越小,试样薄区面积越大,但相应减薄时间增加。通常选择 $15^\circ \sim 25^\circ$ 的入射角,但在这个角度减薄可能会导致成分减薄。采用小于等于 $5^\circ$ 可以避免择优减薄,但会引起靠近表面区域化学性质的变化和试样损伤。如果入射角小于 $5^\circ$ ,离子束的

能量会积聚在试样表面区域。通常采用两个阶段减薄。在开始阶段,采用较高的入射角(大于 $10^\circ$ ),快速减薄;在第二阶段,即接近穿孔时,采用较低的入射角(小于 $10^\circ$ ),以增加薄区面积。

重离子的穿透性相对较低些,但增加试样损伤程度。较低的离子束能量或较低原子序数的离子引起试样的损伤较小,但减薄时间增加。目前绝大多数情况用的是氩气。因为它是惰性气体,原子序数较高,在大多数试样中不含有它。在某些特殊情况下,如半导体材料,采用反应性碘或加入氧减薄。但反应性离子会污染和腐蚀减薄装置和扩散泵等。

离子束轰击试样会导致试样温度升高到 $200^\circ\text{C}$ 或更高。所以在减薄过程需要对试样进行冷却(如用液氮)。即使是导热性好的金属在这样温度下,由离子轰击产生的空位会引起试样扩散性组织变化。离子减薄会导致材料从试样的一个地方很容易地重新沉积在另一个地方,类似于 SEM 试样表面喷涂的离子喷涂装置。

离子减薄除了可用于各种块状材料薄膜的减薄外,还可以用于纤维和粉末材料的减薄,但需要事先将纤维和粉末镶嵌在环氧树脂中制成薄片。图 3-57 表明了制备过程。先将纤维或粉末粒子和环氧树脂混合,然后将混合物倒入铜管中,待环氧树脂完全固化,将装有环氧树脂混合物的铜管锯成 3 mm 的薄片,然后研磨薄片并进行离子减薄至“电子透明”。

## (二) 电解双喷抛光

电解抛光仅适用于导电材料的制备。与离子减薄相比,所用时间要短得多,而且试样不会产生机械损伤,但可能会引起试样表面化学性质的改变。此外,由于电解液都是腐蚀性很强的



酸性溶液,在操作过程要非常的小心,需要采取一定的防护措施。

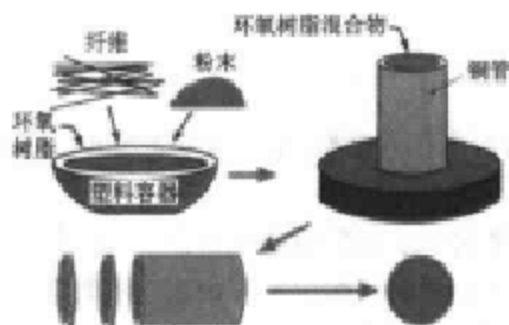


图 3-57 用于离子减薄的纤维  
和颗粒试样薄片制备过程

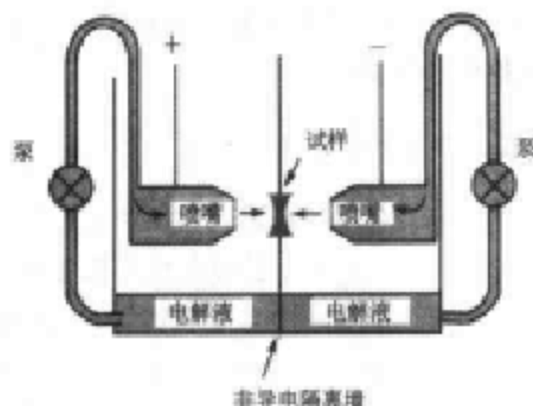


图 3-58 电解双喷装置示意图

双喷电解抛光装置如图 3-58 所示。双喷电解抛光装置由电解液容器、试样架、喷嘴、泵和计测仪表组成。电解抛光时会引起电解液温度升高,因此通常电解液容器放在一个水冷槽中。试样固定在一侧有铂丝环的塑料圆片卡具里,作为阳极。喷嘴内装有铂丝,作为阴极。两个喷嘴对准圆片中心,电解液通过泵加压循环流动,从喷嘴直射试样的两面。一旦试样穿孔,光敏元件输出的电讯号将发出鸣叫同时自动切断电源,以防止薄区被破坏。然后迅速将试样取出,并用丙酮清洗干净。将穿孔的试样放在光学显微镜下检查,好的减薄效果是试样孔洞附近有较大的薄区,并且薄区表面十分光亮。

电解抛光所要控制的参量有外加电压、电解液类型、电解液温度、电解液喷射速度、抛光电流等。不同的材料需选择合适的电解液,这可以通过查阅有关手册来确定。电压值选择的前提是由试样的阳极溶解形成的电流能够产生一个抛光表面,而不是腐蚀或产生蚀坑。图 3-59(a)是电解抛光曲线。在阳极和阴极之间的电流随外加电压增加而增大。在较低电压时,只有腐蚀而没有抛光,在较高电压下,试样产生蚀坑。最佳的电压是在 C 点处。图 3-59(a)表明要获得一个理想的抛光表面需要在电解液和试样表面之间形成一个粘滞性膜。

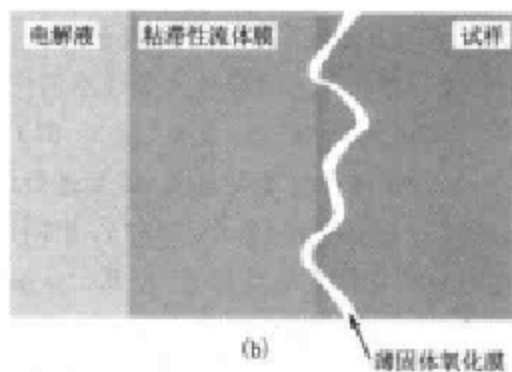
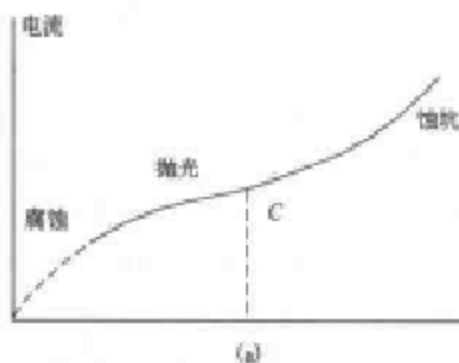


图 3-59 电解抛光曲线和理想抛光条件  
(a)电解抛光曲线;(b)理想抛光条件



显然,用薄膜法制备这样薄的试样不是一件容易的事情,需要实践经验的积累。不同的材料,参数条件有很大的不同。要获得一个成功的薄膜,需要针对一定的材料进行参数实验,以得到最佳参数条件。

## 二、复型和萃取法

“复型法”是最早使用的薄膜制备技术,所制成薄膜也称为复型,主要用于表面断口或表面组织形貌和第二相粒子的显微观察和分析。

复型分为表面复型和萃取复型。表面复型仅仅是试样表面形貌的复制品,不能提供试样本身内部结构和化学成分的信息。萃取复型包含有从试样表面抽取出来的第二相粒子,因此在透射电镜下不仅可以得到第二相粒子的形状、分布和大小,而且可以做相结构和成分分析。近年来由于大块试样薄膜制备技术和扫描电镜的发展,复型技术已用得不多。在这里我们对几种常见的复型制备方法作一简要的介绍。

常用的复型材料是塑料或真空沉积碳膜,它们都是非晶体。表面复型包括塑料一级复型、碳一级复型和塑料-碳二级复型。碳复型的分辨率和强度以及导电导热性等都优于塑料复型,但图像衬度差些,并且制备方法比较麻烦。操作过程,若控制不当,容易破坏试样表面的原始形貌和造成碳膜破裂。塑料-碳二级复型兼有塑料复型和碳复型的优点,图像质量较高。因此最常用的是塑料-碳二级复型。

下面介绍三种复型制备过程和投影方法。

### (一)一级碳复型(图 3-60)

(1)将所要观察的试样表面按通常的金相方法对试样进行研磨、抛光和腐蚀。若要观察的是试样断口表面,则将试样放在超声波装置中进行清洗。清洗溶液可以用丙酮等溶液。

(2)将腐蚀后或清洗后的试样放在真空度膜装置中,以垂直于试样表面的方向直接蒸发沉积碳膜。

(3)用小刀或针尖将试样表面的碳膜划成铜网大小的小块。采用电解腐蚀、化学腐蚀或明胶分离等方法使碳膜和试样基体分离。

(4)将分离的碳膜放入蒸馏水清洗。然后用铜网捞出烘干后,即可用于透射电镜观察。

### (二)塑料-碳二级复型(图 3-61)

(1)在进行复型制备前,需要进行试样表面的准备和塑料膜(AC 纸)的制作。试样表面的制备与一级复型制备中步骤(1)相同。塑料膜即 AC 纸用 7%醋酸纤维素+丙酮溶液制成。将溶液均匀倒在玻璃板上,待其干燥后揭下,就是 AC 纸,其厚度像薄纸。

(2)在试样表面滴上丙酮,将 AC 纸剪成所需要的大小,紧紧贴在试样表面,在 AC 纸和试样表面之间不能有任何空隙。丙酮将面向试样的 AC 纸。

(3)待 AC 纸干后,将其揭下,将印有试样形貌的一面朝上,另一面粘在透明胶带上并固定在玻璃片上。放入真喷涂仪中喷碳、溶化。试样表面形貌则印在 AC 纸上,称为一级复型。



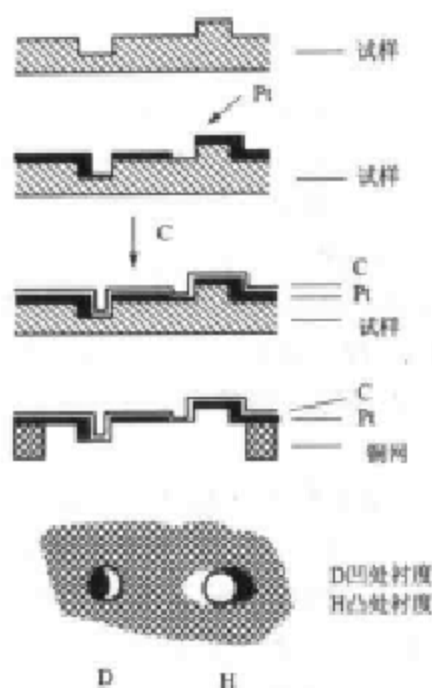


图 3-60 一级碳复型的制备

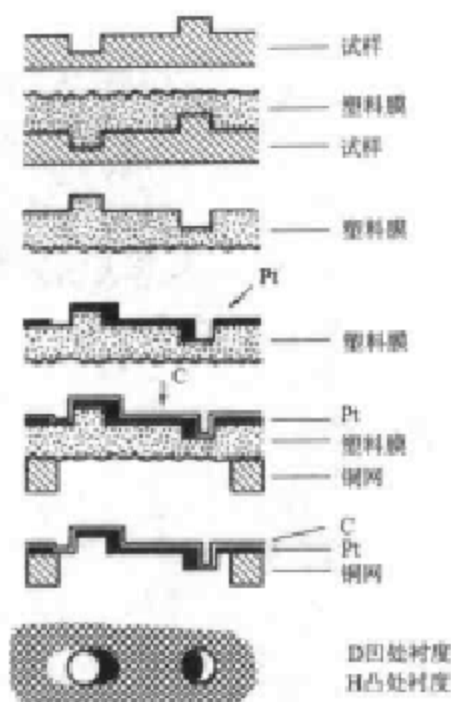


图 3-61 塑料-碳二级复型的制备

(4)将喷上碳膜的 AC 纸剪成与铜网大小的小块,放入丙酮中。丙酮溶去 AC 纸,剩下不溶的碳膜,称为二级复型。用铜网将碳膜捞出,放入蒸馏水或丙酮中清洗干净。再用铜网捞出,用滤纸将水或丙酮吸干后,即可用于透射电镜观察。

### (三)萃取复型

萃取复型的制备过程与一级碳复型基本相同,但用于制作萃取复型的试样表面的侵蚀深度要根据第二相粒子的尺寸来确定。最佳侵蚀深度是略大于第二相粒子的一半,以便第二相粒子能够容易被剥落在复型材料上。图 3-62 是萃取复型制备过程的示意图。

### (四)重金属投影

在透射电镜下,单一材料制成的复型的图像衬度主要是厚度衬度,复型材料本身不显示任何结构细节。对试样表面进行深腐蚀,可以增加复型的厚度差,提高厚度衬度,但过度侵蚀会引起组织形貌的失真。另外制作复型的材料都由轻元素组成,对电子的散射能力较低。因此除了萃取复型,单一材料制备成的表面复型的图像衬度不是很高。

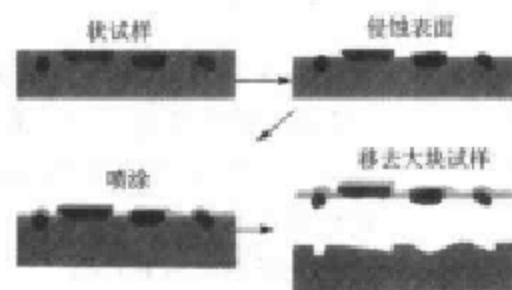


图 3-62 萃取复型的制备

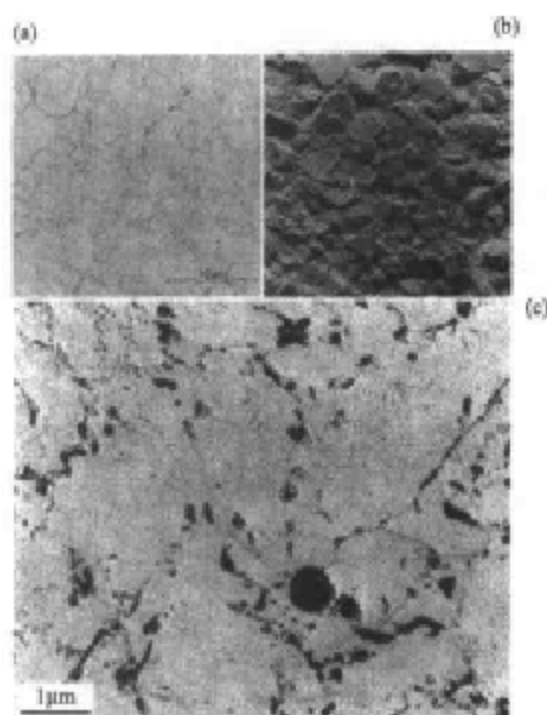


图 3-63

(a)、(b) 断口表面的碳复型；  
(c) Cr-Mo 钢析出相颗粒的萃取复型

经金属倾斜投影后的复型,不仅厚度衬度得到很大的提高,而且还包含有质量衬度。常用投影重金属是 Pt, Au, Ta, Cr, Ge, W 或  $WO_3$ 。金属投影可以在喷碳前或喷碳后进行。图 3-60 和 3-61 分别显示了一级碳复型和塑料-碳二复型的制备和投影过程。如果试样表面有凸起或凹坑,则在投影方向产生一定长度的“影子”。影子的长度取决于投影角和突起的高度,投影角越小,影子越长。投影角的选择十分重要,太大或太小都对图像衬度和组织细节的显示不利。

通常喷碳和投影都在真空镀膜机中进行(真空度控制在  $10^{-5}$  Pa)。Pt 投影的厚度控制在  $3\sim 5$  nm,碳膜的厚度控制在  $10\sim 50$  nm。

经投影后的复型图像衬度得到很大的改善。图 3-63(a)和(b)分别是断口表面的碳一级复型在倾斜投影前后的 TEM 图像。可以看出,在投影之前,图像的衬度很低。而经过倾斜投影后图像的衬度和立体感增强。而图 3-63

(c)是 Cr-Mo 钢析出相颗粒的萃取复型图像,显示了很好的质量和厚度衬度。

### 三、粉末试样与支撑膜

对于颗粒很小的粉末试样,不能直接放在铜网上,需要用覆盖有支撑膜的铜网来承载。支撑膜有塑料膜,碳膜或塑料-碳膜。塑料支撑膜用 1%~3% 火棉胶+醋酸戊酯溶液制成。在塑料支撑膜上喷碳制成塑料-碳支撑膜,而在喷碳后将塑料溶去则得到碳支撑膜。

对于粉末颗粒试样的制备,最关键的是颗粒要在支撑膜上分散均匀,而不是团聚在一起。通常将粉末颗粒放入蒸馏水或其他合适的溶液中,形成悬浮液。然后用滴管将悬浮液滴在支撑膜上。在滴之前,最好将悬浮液放在超声波搅拌器中搅拌,使颗粒尽可能地分散。

### 参考文献

- 1 David B. Williams and C. Barry Carter. Transmission electron microscopy - a textbook for materials science. New York: Plenum Press, 1996
- 2 E. 利弗森主编. 材料的特征检测(第 I 部分). 叶恒强等译. 北京: 科学出版社, 1998



- 3 C. T. Forwood and L. M. Clarebrough, Electron microscopy of Interfaces in metals and alloys. IOP Publishing, 1991
- 4 Robert W. Cahn and Peter Haasen, Physical metallurgy. Elsevier Science B. V., 1996
- 5 S. Amelinckx, R. Gevers, J. Van Landuyt, Diffraction and imaging techniques in materials Science, North-Holland Publishing Company, 1978
- 6 S. Amelinckx, D. van Dyck, J. Van Landuyt, G. van Tendeloo, Handbook of microscopy - methods I, VCH Verlagsgesellschaft, 1997
- 7 张建中, 杨传铮. 晶体的射线衍射基础. 南京: 南京大学出版社, 1992
- 8 孟庆昌. 透射电子显微学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1997
- 9 刘文西, 黄孝瑛, 陈玉如. 材料结构电子显微分析. 天津: 天津大学出版社, 1989
- 10 王世中, 臧鑫士. 电子显微术基础. 北京: 北京航空学院出版社, 1986
- 11 吴杏芳, 柳得禧. 电子显微分析实用方法. 北京: 冶金工业出版社, 1998

### 习题与思考题

1. 在电镜中, 电子束的波长主要取决于什么?
2. 什么是电磁透镜? 电子在电磁透镜中如何运动? 与光在光学系统中的运动有何不同?
3. 为什么说电磁透镜与光学透镜具有相似的光学性质?
4. 电磁透镜具有哪几种像差? 如何产生? 是否可以消除?
5. 什么是电磁透镜的分辨本领? 主要取决于什么? 为什么电磁透镜要采用小孔径角成像?
6. 简述镜筒的基本构造和各部分的作用。
7. 聚光镜光阑、物镜光阑和选区光阑各有什么作用?
8. 电子与固体样品表面相互作用会产生哪几种物理信号?
9. 什么是弹性散射和非弹性散射? 其散射角取决于什么? 它们对电子显微镜的成像有何作用?
10. 简述非晶样品的质厚成像原理。
11. 复型图像的衬度主要取决于什么? 通过什么方法可以提高复型图像的衬度?
12. 复型技术的主要用途和局限性是什么?
13. 请示意画出面心立方晶体的正空间晶胞和倒空间的晶胞, 标明基矢。并画出晶带轴为  $r=[100]$  的零层倒易面  $(100)^*$ , 标出各阵点的指数。
14. 请用 Ewald 球表明在满足布拉格条件下, 入射电子束、衍射束和倒易矢量  $g$  之间关系。
15. 是否所有满足布拉格条件的晶面都产生衍射束? 为什么?
16. 为什么薄晶体的衍射机会大于大块晶体?



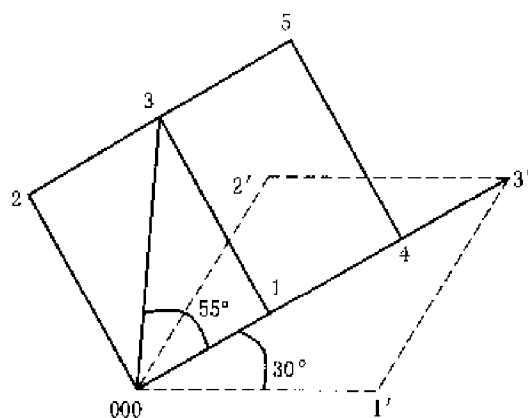
17. 什么是透射电镜的有效相机常数？它与什么有关？有什么用途？
18. 简述选区电子衍射的原理和操作。
19. 多晶电子衍射花样与单晶电子衍射花样有何不同？为什么？
20. 分别画出明场成像和暗场成像的物镜光路图，说明衍射衬度成像原理。
21. 画出衍射强度随样品厚度和晶体位向的变化曲线。并解释什么是等厚消光条纹和等倾消光条纹。
22. 由选区电子衍射获得低碳钢  $\alpha$ - $\gamma$  的衍射花样，如图所示。已知相机常数  $K = 33.6 \times 10^{-16} \text{ m}$ ，两套衍射斑点的  $R$  值和  $\alpha$ - $\gamma$  两相的晶面距如表所示。(a) 确定它们的物相；(b) 并由此验证它们符合  $\alpha$ - $\gamma$  的 N-W 取向关系：

$$(001)_{\alpha} // (0\bar{1}1)_{\gamma}; [\bar{1}10]_{\alpha} // [\bar{1}11]_{\gamma}; (110)_{\alpha} // (211)_{\gamma}$$

$N_0$	1	2	3	4	5	1'	2'	3'
$R(\text{mm})$	16.5	23.2	28.7	33.2	40.5	26.5	26.5	46.0

$hkl(\alpha)$	110	200	211	220	310	222	321
$d(\text{nm})$	0.2027	0.1433	0.117	0.1013	0.0906	0.0823	0.0766

$hkl(\gamma)$	111	200	220	311	222	400	331	420	422
$d(\text{nm})$	0.2070	0.1793	0.1268	0.1081	0.1035	0.0896	0.0823	0.0802	0.0732



22 题图

## 第四章 扫描电子显微镜与电子探针

### 4.1 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜是自上世纪 60 年代作为商用电镜面世以来迅速发展起来的一种新型的电子光学仪器。由于它具有制样简单、放大倍数可调范围宽、图像的分辨率高、景深大等特点,故被广泛地应用于化学、生物、医学、冶金、材料、半导体制造、微电路检查等各个研究领域和工业部门。扫描电镜在追求高分辨率、高图像质量发展的同时,也向复合型发展,即成为把扫描、透射及微区成分分析、电子背散射衍射等结合为一体的复合型电镜,实现了表面形貌、微区成分和晶体结构等多信息同位分析。近几年随着计算机、信息数字化技术的发展和在扫描电镜上的应用,使得扫描电镜的各种性能发生了新的飞跃,操作更加快捷,使用更加方便,是科学研究及至工业生产等许多领域应用最为广泛的显微分析仪器之一。

#### 一、电子与样品物质的交互作用

电子是一种带负电的粒子,当一束高能量、细聚焦的电子束沿一定方向入射到固体样品时,在样品物质原子的库仑电场作用下,入射电子和样品物质将发生强烈的相互作用,产生弹性散射和非弹性散射(第三章已讲)。伴随着散射过程,相互作用的区域中将产生多种与样品性质有关的物理信息。扫描电镜、电子探针及其他许多相关的显微分析仪器通过检测这些信号对样品的微观形貌、微区成分及结构等方面进行分析。下面对电子与固体物质相互作用区的特点、各种信号产生的物理过程及特性加以简介,这对正确解释扫描电镜图像和显微分析结果是很有必要的。

##### (一)电子与固体样品的相互作用区

电子与固体样品的相互作用区也称为电子在固体样品中的扩散区。高能电子入射固体样品后,与样品物质的原子核和核外电子相互作用发生弹性散射和非弹性散射,其中弹性散射仅仅使入射电子运动方向发生偏离(偏离初始的运动方向)引起电子在样品中的横向扩散。而非弹性散射不仅使入射电子改变运动方向,同时也使其能量不断衰减,直至被样品吸收,从而限制了入射电子在样品中扩散范围。所谓的电子与固体样品的相互作用区就是在散射的过程中,电子在样品中穿透的深度和侧向扩散的范围。图 4-1 给出了这种作用区的定性说明。相互作用区的形状、大小主要取决于作用区内样品物质元素的原子序数、入射电子的能量(与加速电压有关)和样品的倾斜角效应。



### 1. 原子序数的影响

当入射电子束能量一定时,相互作用区的形状主要与样品物质的原子序数有关。根据 Rutherford 模型的描述<sup>[4]</sup>,弹性散射截面正比于照射样品的原子序数( $Q \propto Z^2$ )。在高原子序数样品中,电子在单位距离内经历的弹性散射比低原子序数样品更多,其平均散射角也较大。因此电子运动的轨迹更容易偏离起始方向,在固体中穿透深度随之减少,而在低原子序数的固体样品中,电子偏离原方向的程度较小,而穿透得较深。相互作用区的形状明显地随原子序数而改变,从低原子序数的“梨”型(也称滴状)变为高原子序数的近似“半球”型(图 4-1)。

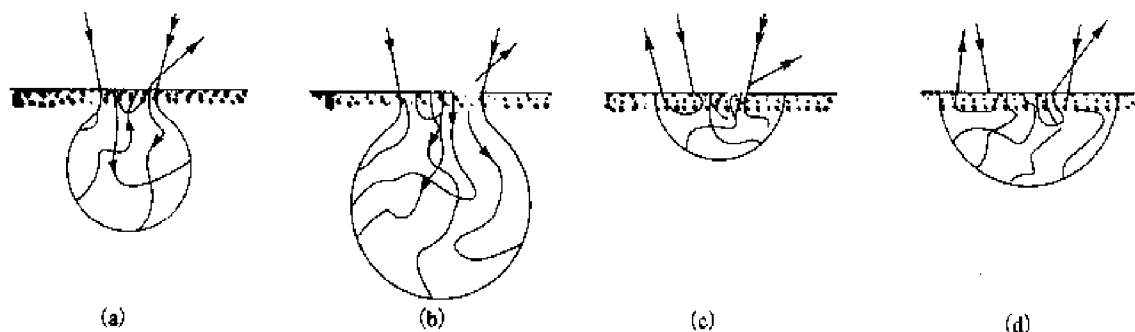


图 4-1 入射电子在样品中扩散区域的示意图

低原子序数样品  $\left\{ \begin{array}{l} \text{(a) 加速电压低时} \\ \text{(b) 加速电压高时} \end{array} \right\}$ , 高原子序数样品  $\left\{ \begin{array}{l} \text{(c) 加速电压低时} \\ \text{(d) 加速电压高时} \end{array} \right\}$

### 2. 入射电子束能量的影响

对于同一物质的样品,作用区的尺寸正比于入射电子束的能量。而入射电子的能量取决于加速电压,当入射电子束能量变化时,相互作用区的横向和纵向尺寸随之成比例地改变,其形状无明显的变化(图 4-1)。根据 Bethe 的关系式<sup>[4]</sup>:

$$\frac{dE}{dz} \propto \frac{1}{E} \quad (4-1)$$

可知入射电子能量( $E$ )随穿行距离( $z$ )的损失率与其初始能量( $E$ )成反比。即:电子束初始能量越高,电子穿过某段特定的长度后保持的能量越大,电子在样品中能够穿透的深度越大。另外,从 Rutherford 模型可知,电子在样品中的弹性散射截面与其能量的平方成反比( $Q \propto 1/E^2$ ),因而当能量增加时,接近表面的入射电子轨迹变得较直,某些电子在遭遇样品的原子核、核外电子多次散射反射回表面之前可在固体中穿透更深。

除此之外,样品的倾斜角的大小对相互作用区的大小也有一定影响。当样品倾斜角增大时,相互作用区减小,这主要是因为电子束在任何单独散射过程中具有向前散射的趋向,也就是说电子偏离原前进方向的平均角度较小。当垂直入射时(倾斜为  $0^\circ$ ),电子束向前散射的趋向使大部分电子传播到样品的较深处。当样品倾斜时,电子向前散射的趋势使其在表面附近传播,从而减小了相互作用区的深度。



## (二) 电子束与样品相互作用产生的信号

高能电子束入射样品后,经过多次弹性散射和非弹性散射后,在其相互作用区内将有多种电子信号与电磁波信号产生(图 4-2)。这些信号包括二次电子、背反射电子、吸收电子、透射电子以及俄歇电子、特征 X 射线等。它们分别从不同侧面反映了样品的形貌、结构及成分等微观特征。现将这些信号产生的机制及特点分别作以简介。

### 1. 背散射电子(BSE)

背散射电子也称初级背散射电子,是指受到固体样品原子的散射之后又被反射回来的部分入射电子,约占入射电子总数的 30%。它主要由两部分组成。一部分是被样品表面原子反射回来的入射电子,称之为弹性背散射电子,它们只改变了运动方向,本身能量没有损失(或基本没有损失),其能量等于(或基本等于)入射电子的初始能量。另一部分是进入样品后的部分入射电子在与原子核、核外电子发生多次各种非弹性散射,在连续地改变前进方向的同时,也有不同程度的能量损失。最终那些散射角累计大于  $90^\circ$ ,能量大于样品表面逸出功的入射电子从样品表面发射出去,这部分入射电子称为非弹性背散射电子。由于这部分入射电子遭遇散射的次数不同,所以各自损失的能量也不相同,因此非弹性背散射电子能量分布范围很广,可从几个电子伏特到接近入射电子的初始能量。图 4-3 是信号电子能量分布示意图,它清楚地显示了这一特点。

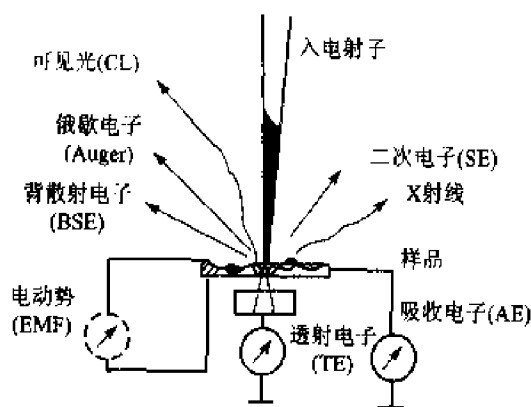


图 4-2 电子束与样品物质交互作用产生的各种物理信息

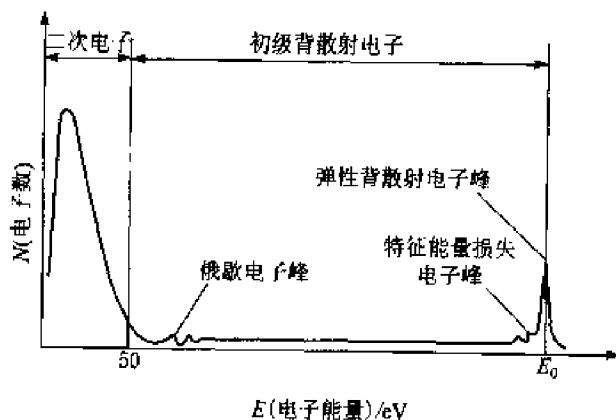


图 4-3 电子束作用下面体样品发射的信号电子能量分布图

从电子能谱曲线上不难看出,虽然非弹性背散射电子能量分布范围宽,但能接收到的电子数量比弹性背散射电子少得多。所以,在电子显微分析仪器中利用的背散射电子信号通常是指那些能量较高,其中主要是能量等于或接近入射电子初始能量的弹性背散射电子。

BSE 对样品的原子序数十分敏感,当电子束垂直入射(平样品)时,BSE 的产额通常随原子序数  $Z$  的增加而呈单调上升,尤其在低原子序数区,这种变化更为明显(图 4-4)。但其与入射电子的能量关系不大。

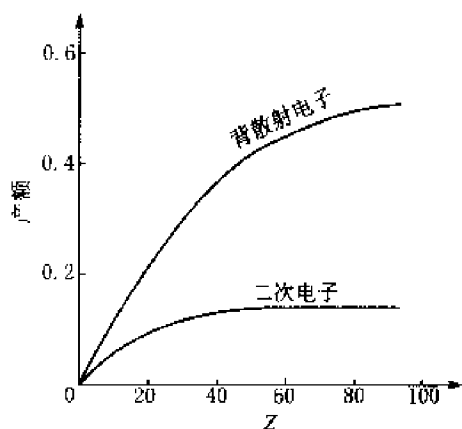


图 4-4 背散射电子和二次电子产额随原子序数的变化(加速电压为 30 kV)

样品的倾斜角(即电子束入射角)的大小对背散射电子的产额有明显的影 响。因为当样品倾斜角  $\theta$  增大时,入射电子束向前散射的趋势导致电子靠近表面传播,因而背散射机会增加,背散射电子产额  $\eta$  值增大。图 4-5 是背散射电子产额与倾斜角的关系曲线,倾斜角较小时, $\eta$  随  $\theta$  而变化缓慢,达到  $30^\circ$  以上则迅速增大,而且高倾斜角时,所有元素  $\eta$  趋于相同的值。

基于背散射电子的产额  $\eta$  与原子序数  $Z$  及倾斜角  $\theta$  的关系,可见,背散射电子不仅能够反映样品微区成分特征(平均原子序数分布),而且也是反映形貌特征的一种物理信息。因此以 BSE 信号调制图像的衬度可定性地反映出样品微区的成分分布及表面形貌。

利用 BSE 的衍射信息还可以研究样品的结晶学特征,所以 BSE 为扫描电镜提供了极为有用的信号。

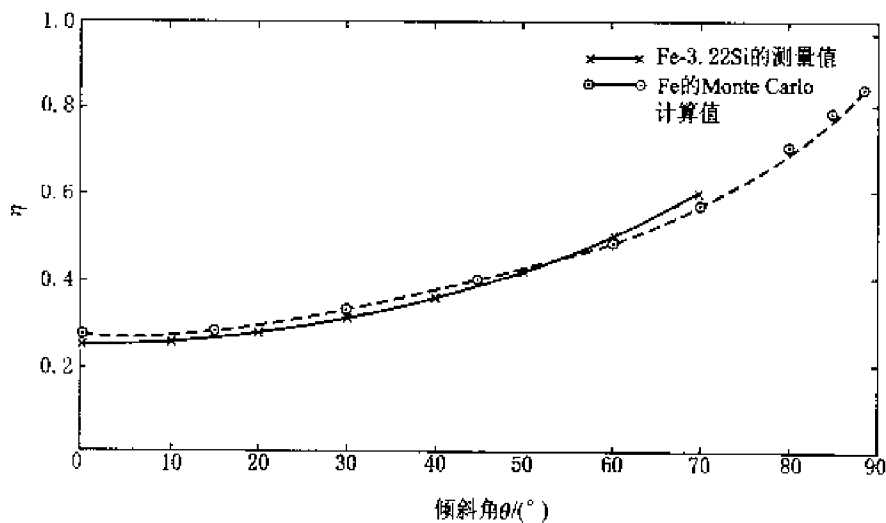


图 4-5 铁 的 背 散 射 产 额  $\eta$  与 倾 斜 角  $\theta$  的 关 系 (电 子 束 能 量 为 30 keV)

另外,由于电子束一般要穿透到固体中某个距离后才经受充分的弹性散射作用,使其穿行方向发生反转并引起背反射,因此,出射的背散射电子带有某个深度范围的样品性质的信息。取样深度没有一个明确的截至值,很大程度上取决于样品本身的性质,一般来自表层几百纳米的深度范围。

## 2. 二次电子(SE)

当样品原子的核外电子受入射电子激发(非弹性散射)获得了大于临界电离的能量后,便脱离原子核的束缚,变成自由电子,其中那些处在接近样品表层而且能量大于材料逸出功的自





由电子就可能从表面逸出成为真空中的自由电子,即二次电子。

原子外层的价电子与原子核的结合能很小(对于金属来说,一般在 10 eV 左右),而内层电子的结合能与之相比,则高得多(有的高达数千电子伏),所以,相对于内层电子,价电子被电离的几率要大得多。实验证明,高能电子束入射样品后,可以在样品中产生许多自由电子,其中价电子约占 90%,因而样品上方检测到的二次电子绝大部分来自原子外层的价电子。

SE 的产生是高能束电子与弱结合的核外电子相互作用的结果,而且在这个相互作用的过程中入射电子只造成几个电子伏特的能量转移给核外电子,所以 SE 能量较低,一般小于 50 eV,大部分只有几个电子伏特。信号电子能量分布曲线表明,所收集的 SE 能量多为 2~5 eV。当能量增加时,分布曲线呈陡降。SE 探测器收集二次电子时,少量的低能量(小于 50 eV)的非弹性背散射电子也会收集进去,实际上这二者是无法分开的。

SE 的一个重要特征是它的取样深度较浅,这是因为 SE 能量很低,在相互作用区内产生的 SE 不管有多少,只有在接近表面大约 10 nm 内的 SE 才能逸出表面(图 4-6),成为可接受的信号。

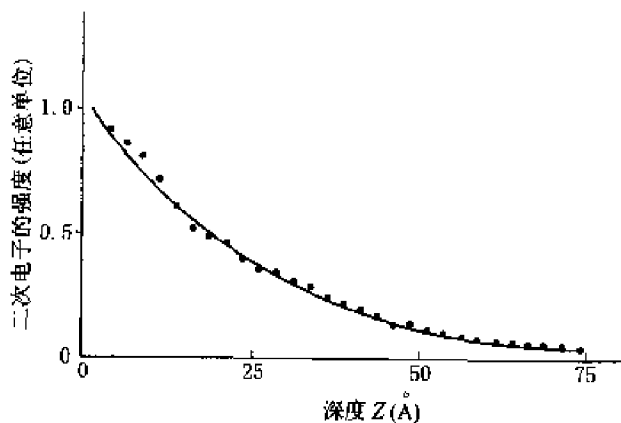


图 4-6 在样品表面下深度  $Z$  处产生的二次电子的逃逸几率

SE 对样品表面的形貌特征十分敏感,其产额  $\delta_{SE}$  与入射束相对于样品表面的入射角  $\theta$  之间存在下列关系:  $\delta_{SE} \propto 1/\cos \theta$ , 当  $\theta$  角增大时, SE 产额随之增大, SE 产额对样品成分的变化相当不敏感(图 4-4)。因此 SE 是研究样品表面形貌最为有用的工具。

另外,由于 SE 的能量低,检测到的信号强度很容易受样品处电场和磁场的影响,因此利用 SE 也可以对磁性材料和半导体材料进行相关的研究。

### 3. 吸收电子(AE)

高能电子入射比较厚的样品后,其中部分入射电子随着与样品中原子核或核外电子发生非弹性散射次数的增多,其能量不断降低,直至耗尽,这部分电子既不能穿透样品,也无力逸出样品,只能留在样品内部,即称为吸收电子。若通过一个高灵敏度的电流表(如毫安表)把样品接地,将检测到样品对地的电流信号,这就是吸收电流或称样品电流信号。

实验证明,假如入射电子束照射一个足够厚度( $\mu\text{m}$  数量级)没有透射电子产生的样品,那么入射电子电流强度  $I_0$  则等于背散射电子电流强度  $I_b$ 、二次电子电流强度  $I_s$  和吸收电子电流强度  $I_a$  之和,即:  $I_0 = I_b + I_s + I_a$ 。

对于一个多元素的平试样来说,当入射电流强度  $I_0$  一定,则  $I_a$  一定(仅与形貌有关),那么吸收电流  $I_a$  与背散射电流  $I_b$  存在互补关系,即背散射电子增多则吸收电子减少,因此吸收电子的产额同背散射电子一样与样品微区的原子序数相关。若用吸收电子成像,同样可以定性地得到



原子序数不同的元素在样品各微区的分布图。只是图像的衬度与背散射像黑白相反。

#### 4. 透射电子(TE)

如果样品很薄,其厚度比入射电子的有效穿透深度(或全吸收厚度)小得多,那么将会有相当一部分入射电子穿透样品而成为透射电子,可被安装在样品下方的电子检测器检测。TE这一信号的强度取决于微区的厚度、成分、晶体结构和晶向。

TE是一种反应多种信息的信号,在SEM、TEM中利用其质厚效应、衍射效应、衍衬效应(TEM章节已讲)可实现对样品微观形貌、晶体结构、位向缺陷等多方面的分析。

#### 5. 特征X射线

当样品中原子的内层电子受人射电子的激发电离时,原子则处于能量较高的激发态,此时,外层电子将会向内层电子的空位跃迁,并以辐射特征X射线光子或发射俄歇电子的方式(二者必居其一)释放多余能量,使原子趋向稳定状态(图1-9)。

特征X射线是在能级跃迁过程中直接释放的具有特征能量和特征波长的一种电磁波,其能量和波长取决于跃迁前后的能级差,而能级差仅与元素(或原子序数)有关,所以特征X射线的能量和波长也仅与产生这一辐射的元素有关,故称为该元素的特征X射线(详见第一章第二节)。

根据跃迁电子原来所在能级及被填补空位所在能级不同,将其辐射产生的X射线分别命名,若K层产生空位,其外层电子向K层跃迁产生的X射线统称为K系特征X射线。其由L层( $L_1, L_2, L_3$ )或M( $M_1, M_2, \dots$ )层或更外层电子跃迁产生的K系特征X射线,分别顺序称为 $K_\alpha(K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}, \dots), K_\beta \dots$ X射线。

由于每一种元素的特征X射线都有自己的特征能量和特征波长,所以只要从样品上测得特征X射线的能量或波长值,就可确定样品中所含有的元素种类。特征X射线是进行微区成分分析的非常重要的信息。

#### 6. 俄歇电子(Auger)

发射具有特征能量的俄歇电子是处于激发态的原子体系释放能量的另一种形式。如图1-9所示。

当原子内层电子发生能级跃迁的过程所要释放的能量(如 $E_K - E_{L_2}$ )大于空位层(如 $L_2$ )或邻近或较外层的电子的临界电离能(如 $E_{L_2}$ ),就可能引起原子的再一次电离,把空位层(如 $L_2$ )或邻近层的另外一个电子激发出去,这个被电离激发出去的二次电子具有特征能量,称为俄歇电子。

与特征X射线的能量一样,俄歇电子的能量与其发生过程相关的原子壳层能级(如 $E_K, E_L$ )有关。而 $E_K, E_L$ 各能级的能量仅与元素(原子序数)有关,所以每一个俄歇电子的能量都有固定值,且带有某种元素原子的能量特征,因此,俄歇电子是用作微区成分分析的另一种重要的信号。

俄歇电子能量很低,一般为50~1500 eV,随不同元素、不同跃迁类型而异,因此在较深区



域中产生的俄歇电子,在向表面运动时,必然会因碰撞而损失能量,使之失去了具有特征能量的特点。因此,用于分析的俄歇信号主要来自样品的表层 $2\sim 3$ 个原子层,即表层以下 $1\text{ nm}$ 以内范围,因此俄歇电子信号适用于表面化学成分分析(如晶界、相界等相关界面)。

除以上各种信号外,电子束与固体样品作用还会产生阴极荧光、电子束感生电流(效应)等信号。阴极荧光产生的物理过程对杂质和缺陷的特征十分敏感,因此,是用来检测杂质和缺陷的有效方法,常用于鉴定物相、杂质和缺陷分布。束感生电流(效应)反映了在电子束作用下半导体样品导电性的变化,可检测少数载流子的扩散长度和寿命,为半导体材料和固体电路的研究提供了非常有用的物理信息。

## 二、扫描电子显微镜的原理、结构和性能

### (一)扫描电镜的工作原理

图4-7是扫描电镜的工作原理示意图。在高压作用下,由热阴极发射出的电子经由阴极、栅极、阳极之间的电场聚焦、加速,在栅极与阳极之间形成一个笔尖状的具有很高能量的电子束斑(交叉斑),称之为电子源。这个电子束斑再经聚光镜(磁透镜)压缩,会聚成极细的电子束聚焦在样品表面上,这个高能量细聚焦的电子束在扫描线圈作用下,在样品表面上扫描,与样品相互作用,激发产生各种物理信号。各种信号的强度与样品的表面特征(形貌、成分、结构等)相关,可以用不同的探测器分别对其检测、放大、成像,用于各种微观分析,扫描电子显微镜主要收集的信号是二次电子和背散射电子。

扫描电镜采用的是逐点成像的图像分解法,与电视技术相似,可以把样品被观察区划分成许多小单元,称为象元,在电子束对样品表面作光栅扫描时,可以逐点逐行地依次从各象元检测出信号,并按顺序成比例地转换为视频信号,再经视频放大和信号处理将其一一送到有电子束同步扫描的荧光屏的栅极,用来调制阴极射线管(CRT)的电子束的强度,即显像管的亮度。因为电镜中的电子束对样品的扫描与显像管中电子束的扫描保持严格同步,所以显像管荧光屏上的图像就是样品上被扫描

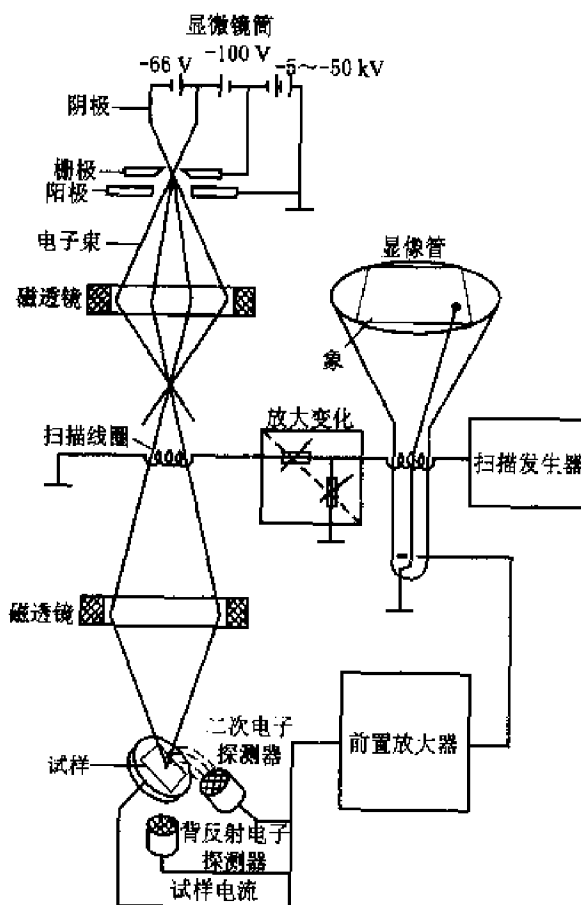


图4-7 扫描电镜原理示意图



区域表面特征的放大像。

## (二)扫描电镜的结构

由于扫描电镜的工作特性与透射电镜不同,所以它的结构也有很大差别,图4-8为JEOL公司JSM-5600LV型扫描电镜外观图。扫描电镜一般由电子光学系统、扫描系统、信号的检测及放大系统、图像的显示与记录系统、真空系统和电源系统组成。下面介绍其主要部分的组成与作用。

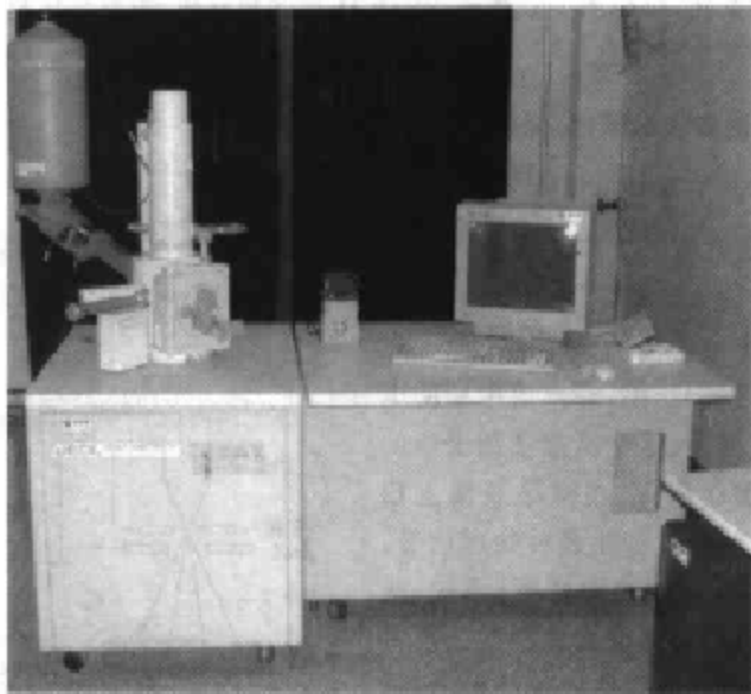


图4-8 JSM-5600LV扫描电镜外观图

### 1. 电子光学系统

电子光学系统主要由电子枪、电磁聚光镜、光阑、样品室等组成。其作用与透射电镜的不一样,它不是用来成像的而仅仅是用此获得一束高能量细聚焦的电子束,作为使样品产生各种信号的激发源。

#### (1)电子枪。

电子枪是电子光学系统的一个重要组成部分,它的作用就是提供一个连续不断的稳定的电子源,以形成电子束。扫描电镜的电子束应具有较高的亮度和尽可能小的束斑直径,因为这直接关系到在样品上所获得的信号强度,关系到图像的质量和分辨率(尤其是SE像),而束斑的尺寸及亮度与电子枪的设计类型有直接关系,目前商用SEM使用的电子枪基本可分两种类型:热发射(热阴极)三级电子枪和场发射电子枪。

##### ① 热发射三级电子枪。



普通热发射电子枪由阴极(灯丝)、栅极(Wennelt 帽)和阳极(平板)三极组成(图 4-9)。阴极是用  $\Phi 0.12\text{ mm}$  的钨丝制成“V”型,尖端的曲率半径约为  $100\text{ }\mu\text{m}$ (发射截面),接负高压;栅极围在阴极周围,接负偏压;阳极接地。工作时,利用灯丝电源对灯丝直接加热,当灯丝达到工作温度( $2\text{ }000\text{ K}$  以上)时,被发射出的电子离开 V 型尖端。在阴极与阳极间高压电场作用下,这些电子则向阳极加速运动,当电子接近栅极帽时受到负偏压的排斥,控制其发散,在 Wennelt 帽的下方被聚焦成一个直径( $d_0$ )为  $20\sim 50\text{ }\mu\text{m}$  的交叉斑,称为电子源。栅极的负偏压和它相对于灯丝尖端的距离控制着这个聚焦作用,普通热发射(钨灯丝)电子枪电子源的电流密度一般为  $10\text{ A/cm}^2$  左右,它代表了样品

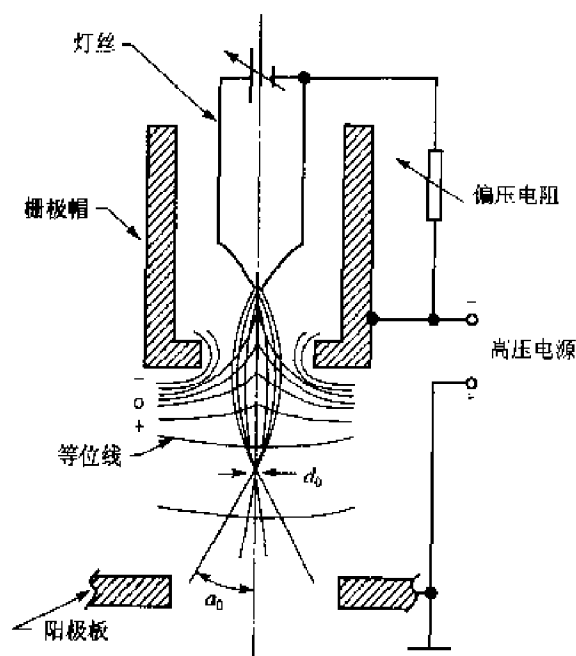


图 4-9 普通热发射电子枪结构

上聚焦电子束可以集中的电流,决定着电子束的亮度,是电子枪的最主要的性能参数。用钨灯丝作为阴极的热发射电子枪其优点是价格便宜,对仪器的真空度要求不高( $10^{-5}\text{ Pa}$ ),但由于钨阴极发射效率低,电子束亮度不高,要获得足够的亮度,就需要较大的发射截面,这就使得发射源直径增大,使仪器的分辨率受到限制。

六硼化镧( $\text{LaB}_6$ )阴极电子枪与钨灯丝电子枪一样也属热发射电子枪。由于六硼化镧作为阴极材料,其功函数( $E_w$ )比钨低得多,因此其发射率比钨高得多。 $\text{LaB}_6$  阴极工作温度在  $1\text{ }500\text{ K}$  时所获得的电流密度等同于钨灯丝  $3\text{ }000\text{ K}$  时获得的电流密度,其亮度是  $3\text{ }000\text{ K}$  时钨灯丝亮度的 2 倍。另外, $\text{LaB}_6$  阴极尖端的曲率半径可以加工到很小( $\Phi 10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ ),因而能在相同束流时获得比钨阴极更亮更细的电子源( $\Phi 5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ),从而提高了仪器的分辨率。由于其工作温度低,所以  $\text{LaB}_6$  电子枪要求仪器的真空度高(小于  $100\text{ }\mu\text{Pa}$ ),而且  $\text{LaB}_6$  难以加工,故成本高,因此使用受到限制。

## ② 场发射电子枪。

场发射电子枪是利用靠近曲率半径很小的阴极尖端附近的强电场使阴极尖端发射电子,所以叫场致发射电子枪,简称场发射电子枪。场发射分为热场和冷场,一般扫描电镜多采用冷场,其结构如图 4-10 所示。场发射电子枪由阴极、第一阳极和第二阳极构成三极。阴极是由一个选定取向的钨单晶制成,其尖端曲率半径为  $100\sim 500\text{ nm}$ (发射截面)。工作时,在阴极尖端与第一阳极之间加  $3\sim 5\text{ kV}$  的电位差,则在阴极尖端附近可产生一个场强高达  $10^7\sim 10^8\text{ V/cm}$  的强电场,在这个强电场的作用下,阴极尖端发射电子。在第二阳极数十千伏,甚至几万伏正电位作用下,阴极发射的电子被加速、会聚,经过第二阳极,在其孔的下方

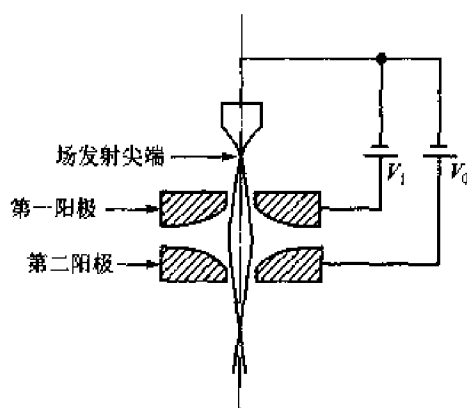


图 4-10 场发射枪结构原理图

会聚成有效电子源,其束斑直径为10 nm,远远小于LaB<sub>6</sub>、钨灯丝电子枪提供的电子源直径。此外,场发射电子枪的亮度非常高,在室温下它所提供的电子束的亮度比相同电压下热钨丝阴极高出三个数量级,比LaB<sub>6</sub>阴极高出二个数量级。场发射电子枪最终得到电子束斑非常细,亮度非常高,因此场发射扫描电镜分辨率非常高,目前冷场的分辨率最高可达0.5 nm。

表 4-1 给出了几种类型电子枪的性能比较。可见,场发射电子枪是扫描电镜获得高分辨率、高质量图像较为理想的电子枪。场发射扫描电镜还具有在很低

电压下仍能保持较高分辨率的特性。如:日立的 S-4800,1 kV 时分辨率可达到 1.4 nm。而且电子枪的使用寿命长。所以场发射扫描电镜已成为许多研究领域,尤其是在纳米级微观分析研究方面更是非常有效的手段。

表 4-1 几种类型电子枪性能比较

电子枪类型	电子源直径	能量分散度 /eV	总束流 /μA	真空度 /Pa	寿命 /h	100 kV 下亮度 /(A·cm <sup>-2</sup> ·sr <sup>-1</sup> )
发夹形热钨丝	30 μm	3	100	1.33×10 <sup>-5</sup>	50	5×10 <sup>5</sup>
LaB <sub>6</sub> 热阴极	5~10 μm	1	50	2.66×10 <sup>-8</sup>	100	7×10 <sup>6</sup>
场发射枪	5~10 nm	0.3	50	1.33×10 <sup>-4</sup> 1.33×10 <sup>-9</sup>	100 >2 000	10 <sup>7</sup> ~10 <sup>8</sup>

但是,由于场发射电子源尺寸小,尖端输出的总电流有限,在要求电子束斑直径、束流变化范围大的其他应用中,冷场场发射电子枪受到了限制,如:它无法满足波谱仪(WDS)等工作所需要的较大束流,所以在冷场电镜上只能配能谱仪(EDS)。热场场发射电镜解决了这一弊端,它与冷场最大的不同是其阴极尖端在 800℃ 左右时开始场致发射电子,这使它可提供较大的束流,故可以加装 WDS、EDS、EBSD 等,但热场的分辨率不如冷场的高,阴极寿命比冷场的低。

## (2) 电磁透镜(电磁聚光镜)

电磁透镜是扫描电镜光学系统中的重要组件,一般由三级电磁透镜组成,即第一聚光镜、第二聚光镜和末级聚光镜(即物镜)。其主要功能是依靠透镜的电磁场与运动电子的相互作用将电子枪中交叉斑处形成的电子源逐级会聚成为在样品上扫描的极细电子束(电子探针)。如果说交叉斑处电子源的直径已经由电子枪的设计确定了,那么到达样品表面的电子束的直径大小则取决于三级聚光镜的压缩程度。若电子源直径为  $d_0$ ,三级聚光镜的压缩率分别为  $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ ,则最终电子束斑的直径  $d = d_0 \cdot M_1 \cdot M_2 \cdot M_3$ ,可见三级电磁透镜是决定 SEM 分辨率的重要部件。一般的钨丝热发射电子枪电子源直径为 20~50 μm,最终电子探针可达 3.5~6 nm,缩小率为几千分之一,甚至是万分之一。



末级透镜也叫物镜,除了会聚功能外,它还起到使电子束聚焦于样品表面的作用。因此出于功能的特殊要求,其结构也较特殊。结构的功能特点有三:首先,透镜内腔应有足够的空间以容纳扫描线圈和消像散器等组件;其次,样品必须置于物镜焦点附近,因像差随焦距的增加而增加,所以为了实现高分辨率,透镜焦距应尽可能短些,故样品应直接放在透镜极靴以下;第三,有效收集二次电子。二次电子的能量仅为数 eV,所以样品必须处于弱磁场区,即物镜磁场在极靴孔以下应迅速减弱,探测器必须对准和靠近样品,以提高二次电子的采样率。为实现这一目标,扫描电镜的物镜采用非对称型场结构,以避免磁场对二次电子轨迹的干扰。

另外,每一级透镜上都装有光阑,一、二级透镜通常是固定光阑,主要是为了挡掉一大部分无用的电子,防止对电子光学系统的污染。物镜上的光阑也称末级光阑,位于上下极靴之间磁场的最强处,它除了与固定光阑具有相同的作用外,还具有将入射电子束限制在相当小的张角内的作用,这样可以减小球差的影响,这个张角一般为  $10^{-3}$  rad。SEM 中的物镜光阑一般为可移动式,故也称之可动光阑,其上有四个不同尺寸的光阑孔,一般为  $\Phi 100\ \mu\text{m}$ 、 $\Phi 200\ \mu\text{m}$ 、 $\Phi 300\ \mu\text{m}$ 、 $\Phi 400\ \mu\text{m}$ ,根据需求选择不同尺寸光阑孔,以提高束流强度或增大景深,从而改善图像的质量。

末级透镜下方紧连样品室,扫描电镜样品室比较大,样品台在样品室内可在三维空间移动、倾斜、旋转。样品室设有多个窗口,可供安装不同的探测器。

## 2. 扫描系统

扫描系统其作用是使入射电子束在样品表面上与阴极射线管电子束在荧光屏上能够同步扫描,改变入射电子束在样品表面上的扫描振幅,以获得所需放大倍数的图像。扫描系统是扫描电镜一个独特的结构,它主要由扫描发生器、扫描线圈、放大倍率变换器组成。

扫描信号发生器能够产生其强度随时间线性改变的锯齿波电流,并把它送入扫描线圈上,扫描线圈产生横向磁场,使电子束在样品上作光栅扫描即:由  $x$  方向扫描(行扫)和  $y$  方向的扫描(帧扫)。锯齿波的周期对应一次行扫或帧扫,显然行扫的频率比帧扫的频率高得多,两者比值决定了扫描光栅的线数( $N = T_{\text{帧}} / T_{\text{行}}$ )。

扫描线圈分上下两组,置于末级透镜的内孔中,目的是让电子束通过二次偏转后在末级光阑中心与轴相交并进入透镜场区,实现对样品的扫描。当上、下扫描线圈同时起作用时,电子束在样品上作光栅扫描,若下扫描线圈不起作用时,末级透镜起着第二次偏转作用,则使电子束在样品表面作角光栅扫描(摆动)(图 4-11)。

扫描发生器产生的锯齿波电流信号同时送入镜筒中和显示系统阴极射线管(CRT)的扫描线圈中,保证二者的扫描严格同步,所以 CRT 上显示的图像就是试样被扫描区域的放大像。

扫描电镜图像的放大倍率变化也是由扫描系统来实现的。若显示图像的 CRT 宽度为  $b$ ,样品上被扫描区域宽度为  $B$ ,则放大倍率  $M = b/B$ ,因  $b$  是定值,故改变样品上被扫描区域的宽度  $B$  就改变了放大倍数,而样品上被扫描区域的宽度取决于电子束扫描时的偏转角,偏转角的大小取决于加到扫描线圈上的电流的大小。因 CRT 宽度一定,故实际上加到 CRT 扫描



线圈上的电流保持定值。因此扫描电镜的放大倍数基本取决于显像管扫描线圈电流与镜筒中扫描线圈电流强度之比。因为扫描电流值较小,且可灵活改变,故可方便地调节放大倍率。一般的扫描电镜的放大倍数可从几倍或十几倍至几十万倍连续可调。值得注意的是,样品上被扫描区域的宽度不仅决定于电子束的偏转角度,也与样品离末光阑的位置或工作距离有关。所以仪器标定的放大倍率值只对近似于平坦的样品才是完全正确的。

### 3. 信号的检测及放大系统

在入射电子束作用下,样品表面上产生的各种物理信号被检测并经转换放大成用以调制图像或作其他分析的信号。这一过程就是由该系统来完成的。对于不同的物理信号要用不同的检测器来检测,目前扫描电镜常用的检测器主要是电子检测器、X 射线检测器。

SEM 上的电子检测器通常采用闪烁体计数器,它可用来检测 SE、BSE、TE 等电子信号。闪烁体计数器即 E. T 探测器(Everhant-Thornkg 探测器)是闪烁体与光电倍增管的组合体,如图 4-12 所示。它的探头是涂有超短余辉的荧光粉的塑料闪烁体,其接收端加工成半球形,并镀有一层几十纳米( $0.07\ \mu\text{m}$  左右)的铝膜作为反射层,既可阻挡杂散光的干扰,又可作为高压极,闪烁体的另一端与光导管相接,光导管再与镜筒外面的光电倍增管连接,闪烁体探头周围有金属屏蔽罩,其前端是栅网收集极。当用来检测 SE 时,栅网上加  $250\sim 500\ \text{V}$  正偏压,这对低能二次电子起加速作用,增大了检测的有效立体角,吸引样品上发射的 SE 飞向探头。探头铝膜上施加  $+10\ \text{kV}\sim +12\ \text{kV}$  的高压使二次电子加速轰击闪烁体上的荧光粉发光,产生光子,使 SE 转换成了光信号,经光导管送到光电倍增管,加以放大并转换成电信号。从这里输出的电流信号约  $0\sim 12\ \mu\text{A}$  左右,再经前置放大、视频放大,变成几个伏特的电压信号,以此来调制荧光屏的亮度。用这种检测系统在很宽的信号范围内具有正比于原始信号的输出,具有很宽的频带( $10\ \text{Hz}\sim 1\ \text{MHz}$ )和很高的增益( $10^6$ ),而且噪音很小。

用闪烁体计数器检测 BSE,则需在栅网上加  $50\ \text{V}$  的负偏压,以阻止 SE 到达检测器,但这种检测器检测 BSE,存在许多明显的不足,目前,BSE 电子检测器多采用半导体探测器或罗宾逊探头。

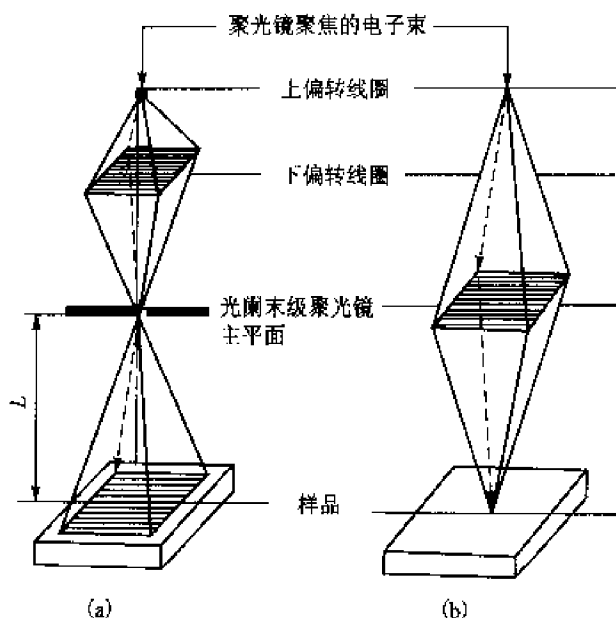


图 4-11 电子束在样品表面的扫描方式

(a)光栅扫描;(b)角光栅扫描



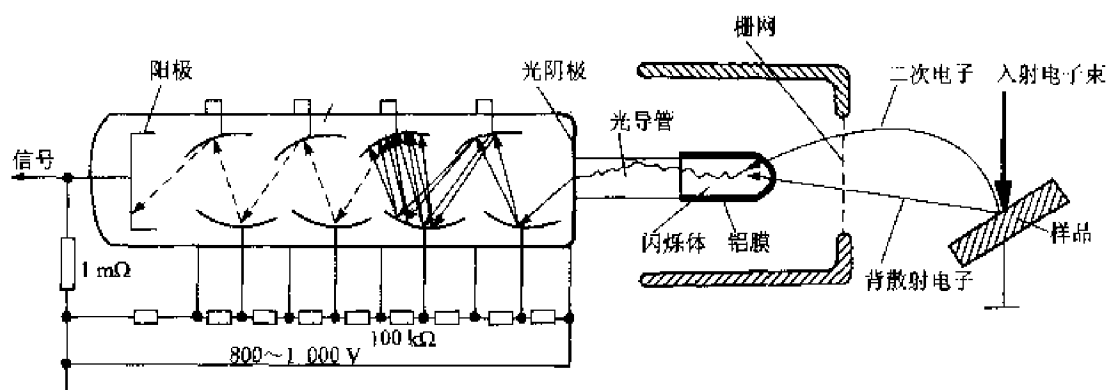


图 4-12 电子检测器

将闪烁体计数器放在样品下方就可以检测 TE。

X 射线检测器一般采用分光晶体或 Si(Li) 探头。(在第二节将详细介绍)

#### 4. 图像的显示和记录系统

其作用是把信号检测系统输出的调制信号转换为在阴极射线管荧光屏上显示的样品表面某种特征的扫描图像,供观察或照相记录。

随着计算机技术的发展和运用,图像的记录方式也已多样化,除照相外还可以存储、拷贝,并可以进行多种处理。

另外扫描电镜和透射电镜一样还有必须满足仪器需要的真空系统和电源系统。

#### (三) 扫描电镜的主要性能

##### 1. 分辨率

分辨率是扫描电镜最主要的一项性能指标,通常是测量在特定条件下拍摄的图像上两亮点(区)之间最小暗间隙的宽度,除以放大倍数,即可得出扫描电镜的分辨率。它与许多因素有关,其主要影响因素有:

##### (1) 扫描电子束斑直径。

一般认为,即使在理想的情况下,扫描电镜的分辨率也不可能小于扫描电子束斑直径。故束斑直径越细,电镜的分辨本领越高。束斑直径的大小主要取决于电子光学系统,其电子枪类型和性能的影响尤为突出,钨灯丝电子枪的 SEM 分辨率为  $3.5 \sim 6 \text{ nm}$ ;  $\text{LaB}_6$  的为  $3 \text{ nm}$ ; 场发射(冷场)一般为  $1 \text{ nm}$  左右,最好的可达到  $0.5 \text{ nm}$ 。

##### (2) 入射电子束在样品中的扩展效应。

前面已经讲过,高能电子入射样品,产生散射,使电子束在向前运动的同时,向周围扩散,从而形成了一相互作用区。无论是轻元素样品的“梨”型区,还是重元素样品的“半球”型区,其范围远远大于电子束束斑直径,若检测来自作用区内的信号并用以成像,其分辨率肯定超出了电子束斑的直径尺寸。改变电子束的能量只能引起作用区体积的大小变化,而不会显著的改变其形状。因此,提高入射电子的能量对提高分辨率不利。值得注意的是,这种扩展效应对



SE 分辨率影响不大,因为 SE 主要来自样品表面,即入射电子束还未侧向扩展的表层区域。

### (3) 成像所用信号的种类。

成像操作所用检测信号的种类不同,分辨率有着明显的差别,造成这种差别的原因主要与信号本身的能量和信号取样的区域范围有关。

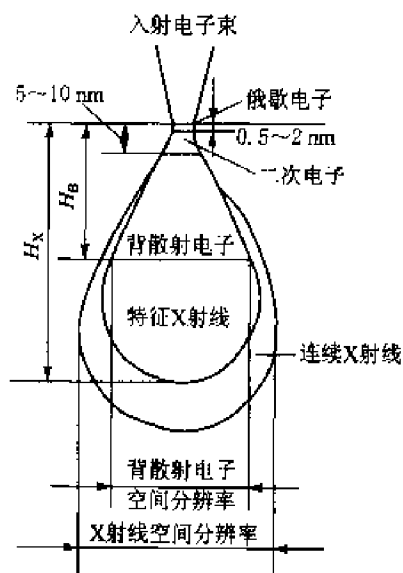


图 4-13 滴状作用体积中各种信息产生的范围

以二次电子为调制信号,由于二次电子能量低(小于 50 eV),在固体样品中自由程很短,仅为 1~10 nm,所以我们从样品上方检测到的 SE,主要来自样品表面 5~10 nm 的薄层内。在理想的情况下,这个深度范围内入射电子束无明显的扩展(图 4-13)。因而空间分辨率与入射电子束斑直径相当,故 SE 具有较高的分辨率。通常所说的扫描电镜的分辨率就是指 SE 像的分辨率。用 SE 成像是 SEM 最主要的功能,其分辨率是衡量 SEM 的主要指标。

以背散射电子为调制信号,由于 SEM 所检测到的背散射电子绝大部分能量较高(接近入射电子能量),且产生在样品较深层的扩展区。这个区域范围远远大于入射电子束斑的尺寸,故背散射电子像的空间分辨率比 SE 像的低得多,一般为 50~200 nm。

至于吸收电子、X 射线等信号均来自整个电子束散射区域,故所得的扫描图像分辨率都比较低,一般在 100~

1 000 nm 以上。

此外,信噪比、磁场条件、机械震动引起的束流漂移,对分辨率也都将产生影响。

### 2. 景深

扫描电镜景深大,成像富有很强的立体感,是 SEM 的一大特点。1 000 倍下景深最大约为 100  $\mu\text{m}$ ,比光学显微镜高出 2 个数量级(见表 4-2),故特别适合粗糙表面(断口等)的观察和成像。

表 4-2 扫描电子显微镜的景深

放大倍数, $M$	分辨率, $d_0/\mu\text{m}$	景深, $F_f/\mu\text{m}$	
		扫描电子显微镜	光学显微镜
20	5	5 000	5
100	1	1 000	2
1 000	0.1	100	0.7
5 000	0.02	20	—
10 000	0.01	10	—



图 4-14 是扫描电镜景深示意图, 景深  $D$  与扫描电镜的分辨率  $d_0$  即电子束斑直径尺寸, 电子束的发散角(孔径角)  $\alpha$  的关系为:

$$D = \frac{d_0}{\tan \alpha} \approx \frac{d_0}{\alpha} = \frac{0.2 \text{ mm}}{\alpha M} \quad (4-2)$$

式中,  $M$  为放大倍率。

当电子探针大小固定时, 减小孔径角或缩小放大倍数都可以增大景深。当放大倍数和探针尺寸一定时, 孔径角是唯一可调参数, 选择末级光阑半径  $R$  或改变工作距离  $WD$ , 可以调节孔径角

$$\alpha = \frac{R}{WD} \quad (4-3)$$

在观察起伏大的粗糙样品时, 应选用孔径最小的末级光阑和最长的的工作距离, 以得到最大的景深。

### 3. 放大倍率

扫描电镜的放大倍率变化范围宽, 可从几倍到几十万倍, 填补了光学显微镜和透射电镜之间的空隙。放大倍率的改变是通过调节控制镜筒中电子束偏转角度的扫描线圈中的电流实现的, 故放大倍数连续可调, 操作快速、容易, 对试样的观察非常方便。目前, 使用的普通扫描电镜的放大倍率多为 20 倍~20 万倍左右, 有的最低可到 5 倍。场发射扫描电镜具有更高的放大倍率, 一般可达到 60 万~80 万倍, 最高达  $2 \times 10^5$  倍 (S-5200 型), 这样宽的放大倍率可以满足各种样品观察的需要。

### (四) 扫描电镜的试样制备

要想获得理想的电子图像, 除了仪器本身的条件以外, 样品状态也是一个重要因素, 扫描电镜一个突出的特点就是对样品的适应性大, 所有的固态样品——块状的、粉末的、金属的、非金属的、有机的、无机的都可以观察。而且样品的制备相对于光学显微镜和透射电子显微镜的样品制备要简单的多。但仍有一定的技术要求, 若过分忽视, 就不可能得到满意的结果。一般的扫描电镜对样品的要求主要有: (1) 适当的大小; (2) 良好的导电性。

扫描电镜景深长, 样品室大, 故样品尺寸可变化范围大, 试样的大小和重量适合电镜样品室的要求即可 (不同类型电镜对试样尺寸的要求不完全一样)。

扫描电镜要求试样必须具有良好的导电性。实际上就是要求样品表面(所观察的面)与样品台之间要导电, 否则电子束入射样品时, 在样品表面上会积累电荷, 产生放电现象, 影响了入射电子束斑的形状, 使低能的二次电子运动轨迹发生偏转, 影响了图像的质量。对于导电性良好的金属样品, 只要用导电胶或导电胶带固定在铝或铜的样品架上送入电镜样品室便可直接

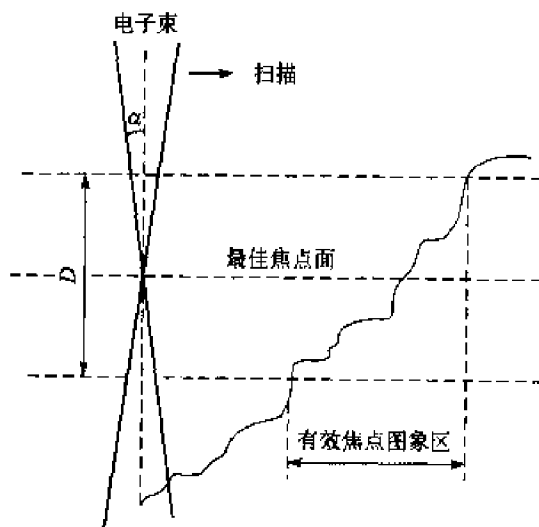


图 4-14 扫描电镜景深示意图



观察。而对不导电或导电性差的无机非金属材料、高分子材料等样品,所要观察的表面必须进行导电层处理。一般采用真空蒸镀膜或离子溅射膜的方法,使用热传导良好而且二次电子发射率高的 Au、Ag、Cu、Al 或碳做导电层。膜的厚度原则上是在保证导电性良好的前提下越薄越好,一般控制在 5~20 nm 左右,通常通过观察喷镀表面的颜色变化来判断。形状比较复杂的试样,喷镀时试样可通过倾斜、旋转,以获得较完整均匀的导电层。对于具有低真空或低电压功能的 SEM 或场发射扫描电镜,不导电的样品可以在低真空或低电压下直接观察,无需进行喷镀处理。

无论是哪种试样,其观察表面要真实,避免磕碰、擦伤造成的假象,要干净、干燥,否则,表面污染或试样潮湿仍有可能导致样品导电不好,无法观察。对于生物样品则须经冷冻或脱水处理,另有一套样品的制备方法(可参阅有关资料)。

在实际分析中可能遇到各种类型的断口,如试样断口和故障构件断口。试样断口表面一般比较清洁,可以直接放到仪器中去观察;而故障构件断口表面的状况则取决于服役条件,可能有沾污或锈斑,那些在高温或腐蚀性介质中断裂的断口往往被一层氧化或腐蚀产物所覆盖。该覆盖层对构件断裂原因的分析是有价值的。倘若它们是在断裂之后形成的,则对断口真实形貌的显示不利,甚至还会造成假象,所以这类覆盖物同样必须予以清除。如果沾污情况并不严重,用塑料胶带或胶布或醋酸纤维薄膜(AC 纸)干剥几次可以将其除去,否则应该用适当的有机或无机试剂进行浸泡、刷洗或超声清洗。用试剂进行清洗时,应查阅有关资料,根据样品的材质及表面产物的性质选择合适的试剂。

## 4.2 电子图像分析

高能电子束入射固体样品可激发样品产生各种物理信号。由于样品微区特征(形貌、成分、结构等等)的差别,电子束扫描样品时,各部位(象元)产生的同一种电子信号的强度也各不相同。若用某种信号电子成像,那么阴极射线管 CRT 上相应的各部位会出现不同的亮度,各部位亮度的差别便使我们获得了具有一定衬度的某种电子图像。所谓像衬度实际上就是图像上各部位(即各象元)的信号强度相对于其平均水平强度的变化。

用不同的电子信号调制 CRT 的亮度就会得到不同衬度的电子图像,由于各种信号电子的发射机制不同,能量大小不同,所得到的图像的衬度原理及其用途(所能标识的样品表面的物理特征)也不一样。扫描电镜中最常用的信号电子是二次电子(SE),最主要的操作模式是二次电子像(SEI),其次则是背散射电子(BSE)和背散射电子像(BSEI)。以下主要介绍这两种电子图像的衬度原理及应用。

### 一、二次电子像的衬度

根据电子图像的衬度原理,二次电子像的衬度取决于试样表面各部位发射出来的二次电



子的数量。

我们知道 SE 是被入射电子激发出来的样品原子核外的价电子(也有一部分是由背散射电子激发产生的)。能量较低,极易受电场、磁场的作用,而且自由程短,大部分来自样品表层 5~10 nm 的深度范围内。SE 的产额与原子序数无明显的关系,但对表面形貌却十分敏感。基于 SE 的发射机制和本身的特性我们可以获得多种 SE 像的衬度,如形貌衬度、成分衬度、电压衬度和电磁衬度等,而形貌衬度是 SE 像衬度中最主要也是最有用的衬度。

### (一)形貌衬度

SE 像的形貌衬度主要有以下三种因素决定。

#### 1. 倾斜衬度

表面倾斜衬度是由样品表面被扫描部位(象元)的倾斜角  $\theta$  对 SE 的产额  $\delta$  的影响形成的。SE 的产额  $\delta$  随样品各部位倾斜角  $\theta$  (即电子束入射角)的不同而变化,其关系为:  $\delta \propto \sec \theta$  (或近似为  $\delta = \delta_0 \sec \theta$ ,  $\delta_0$  为  $\theta = 0^\circ$  时的 SE 产额)。 $\theta$  角越大的部位,  $\delta$  则越大, SE 发射数量越多,该部位的图像就越亮。其原因在于: SE 的角度分布随倾斜变化不大,当  $\theta$  增大时, SE 的等效发射体积增大,即增大了样品表层以下 10 nm 范围内所包含的作用区体积,从而增大了 SE 的发射数量,图 4-15 给出了不同  $\theta$  角下 SE 发射体积(黑色区)示意图,显然  $\theta = 45^\circ$  时比  $\theta = 0^\circ$  时发射体积大。

如果样品表面是由如图 4-16 所示的 A、B、C、D 几个小平面区域组成, B 面与 D 面相比,其倾斜角度较小,则二次电子产额较少,检测到的 SE 强度  $I_B$  较弱,故亮度较低。而 D 面倾斜角度最大,故亮度也最大。

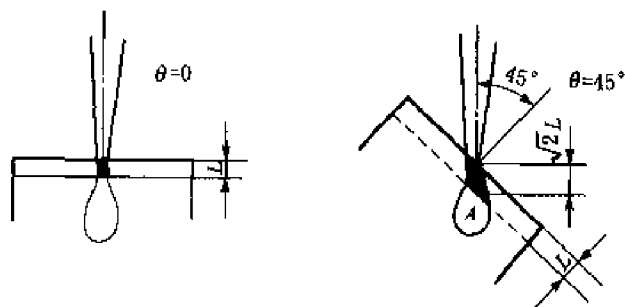
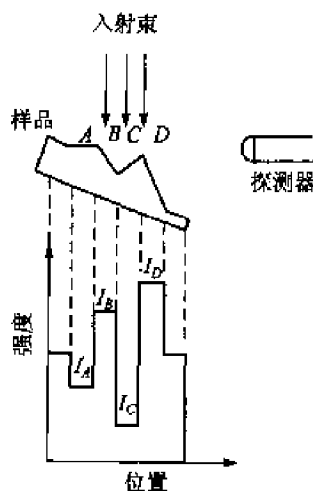


图 4-15 不同  $\theta$  角下 SE 发射体积示意图



4-16 二次电子像的形貌衬度原理

#### 2. 阴影衬度

二次电子信号对样品表面法线的方位角(相对于探测器的方位)有依赖关系,表面突起物



背后处或孔洞内象元的 SE 信号将受到抑制,这就是所谓的阴影衬度。比较图 4-16 中 C 区和 D 区, C 区的倾射角  $\theta$  虽比较大,但其相对于探测器的方位不利,故检测到的二次电子强度  $I_c$  很小。相反, D 区不仅样品倾角大,而且面向探测器,绝大部分二次电子都能被探测器检测到,因此  $I_D$  很强。这样便可形成强弱不同的衬度。但是,由于二次电子的能量很低,其轨迹易受探测器和样品之间所加电场的影响,所以即使处于不利方位发射的二次电子也有一部分仍可经过弯曲的路径到达探测器,使处于不利方位的区域的形貌细节也可以比较清晰地显现,故二次电子像显示出较柔和的立体衬度。

### 3. 漫射衬度

漫散射电子通过样品表面积增大区(如突起物边缘等)可使 BSE 和由 BSE 激发的 SE 增多,这就是与背散射有关的漫射衬度。

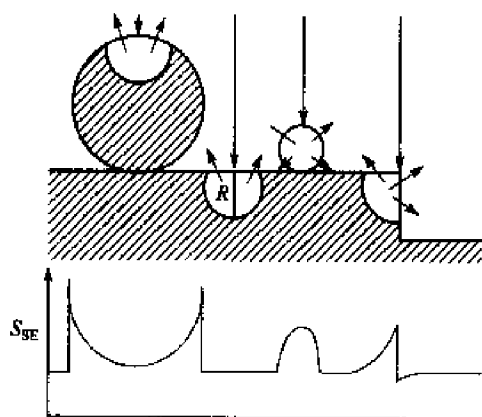


图 4-17 样品表面的漫射衬度

在样品表面上突起物或台阶边缘处表现出明显的漫射衬度。设样品上颗粒球的半径为  $r$ , 电子在该样品中的射程为  $R$ 。如图 4-17 所示,当  $r \gg R$  时,二次电子强度在颗粒中心区和样品其余部分的平坦表面区中大致相近,而颗粒的边缘区信号较强,当  $r \leq R$  时,颗粒整个表面区可散射得较多二次电子,而尤以其中心区为最多。因此可以看出,同是颗粒,有时表现为中心较暗边缘亮,有时却成中心最亮的颗粒。从图 4-18 还可看出,在台阶边缘处一部分不能从平坦样品逸出的漫散射电子,却可从这里逸出并产生较多二次电子和背散射电子,故图像中台阶处出现一个亮边,这就是边缘效应。亮边宽度随着入射束能量的增加而加大。

实际样品的表面形貌是很复杂的,但不外乎也是由具有不同倾斜角的大小刻面、曲面、尖棱、粒子、沟槽等所组成。在分析样品表面的形貌衬度时,只要掌握了形貌衬度的基本原理,将三个影响因素结合起来综合考虑样品表面的形貌衬度,就不难理解复杂形貌的扫描特征。

SE 形貌衬度像的一大特点是极富立体感。

### (二) 成分衬度

SE 本身对原子序数( $Z$ )不敏感,但其产额  $\delta$  随  $\eta$  (BSE 产额)增大而略有上升。这是因为部分二次电子是由背散射电子穿过样品表层(小于 10 nm)时激发产生的,另外 SE 探测器在接收 SE 的同时,也接收到一小部分低能 BSE,而背散射电子与  $Z$  关系密切。当入射电子的能量小于 5 keV 时,电子在样品中的射程已降到 100 nm,这时背散射电子的影响减小。故所得的 SE 能反映出表面薄层中的成分变化。但 SE 的成分衬度很弱,远不及 BSE 的成分衬度像,故一般不用其来研究样品中的成分分布。



此外,由于 SE 能量低,易受电场、磁场的作用,所以在一定的条件下,对于某些特定的样品可以得到 SE 的电压衬度、电磁衬度,这种衬度可用来研究材料和器件的工艺结构,材料中的磁畴、磁场等(详见相关的参考资料)。

SE 电子像虽可有多种衬度,但最主要的是形貌衬度,通常状态下,形貌衬度与成分衬度同时存在,而成分衬度常常被形貌衬度淹没,故一般所说的 SE 像指的就是形貌衬度像。

### (三)SE 像形貌衬度的应用

由 SE 像形貌衬度原理可以看出,SE 形貌衬度比较真实地反映了样品表面凹凸不平的形貌特征,加之它的立体感强,分辨率高,所以 SE 形貌像特别适合于粗糙表面的观察与研究,是断口分析最为有效的手段,也被广泛用于高倍金相及各种样品各种表面形貌的研究。

#### 1. 断口形貌的观察

##### (1) 韧窝断口。

韧窝是典型的韧性断裂的断口形貌特征。韧性断裂是一种伴随着大量塑性变形的断裂方式。试样在拉伸或剪切变形时,由于第二相粒子和基体变形的不协调性,导致在其界面处发生位错塞积,产生应力集中,进而形成显微孔洞,随着应力应变的增加,微孔不断长大并连接,直至试样最后断裂,在断口上形成许多微孔坑,即称为韧窝。韧窝的周边是相邻微孔连接时撕裂而形成的突起、棱边,也叫撕裂棱,塑性变形很大。在二次电子像中,撕裂棱亮度较高,有明显的边缘效应,韧窝底部平坦,图像亮度较低。有些韧窝中心部位有第二相小质点,由于质点颗粒较小,入射电子能在其表面激发出较多的二次电子,所以这些质点往往是比较亮的(漫射衬度)。

韧窝的形状与材料断裂时的受力状态有关。单轴拉伸形成等轴韧窝(图 4-18a),剪切和撕裂均造成拉长或呈抛物线形的韧窝(图 4-18b)。韧窝的大小和深浅取决于材料断裂时微孔生核数量和材料本身的相对塑性。若微孔生核数量很多或材料的相对塑性较低,则韧窝的尺寸较小或较浅;反之,尺寸较大或较深。

韧性断裂是大多数结构零件在室温条件下的正常断裂方式。

##### (2) 沿晶断口。

沿晶断裂是材料沿晶粒界面开裂的一种脆性断裂方式,宏观上无明显的塑变特征。高温回火脆、应力腐蚀、蠕变、焊接热裂纹等等都常常导致晶界弱化,引发沿晶断裂。沿晶断裂的起因不同,其断口的微观形貌也不尽相同,多呈现类似冰糖块状的晶粒多面体形态并常常伴有沿晶的二次裂纹,也有的在晶粒界面上可看到一些小的浅韧窝,表明断裂过程中微观上有少量的塑性变形。图 4-19 给出了两种沿晶断口的形貌。

##### (3) 解理与准解理断口。

一般来讲解理,是材料在正应力作用下沿着某特定的结晶学平面发生的一种穿晶断裂的方式,解理断裂属脆性断裂。对于体心立方的  $\alpha$ -Fe 来说,解理主要沿 $\{100\}$ 面发生,有时也可沿基体和形变孪晶的界面 $\{112\}$ 面发生。

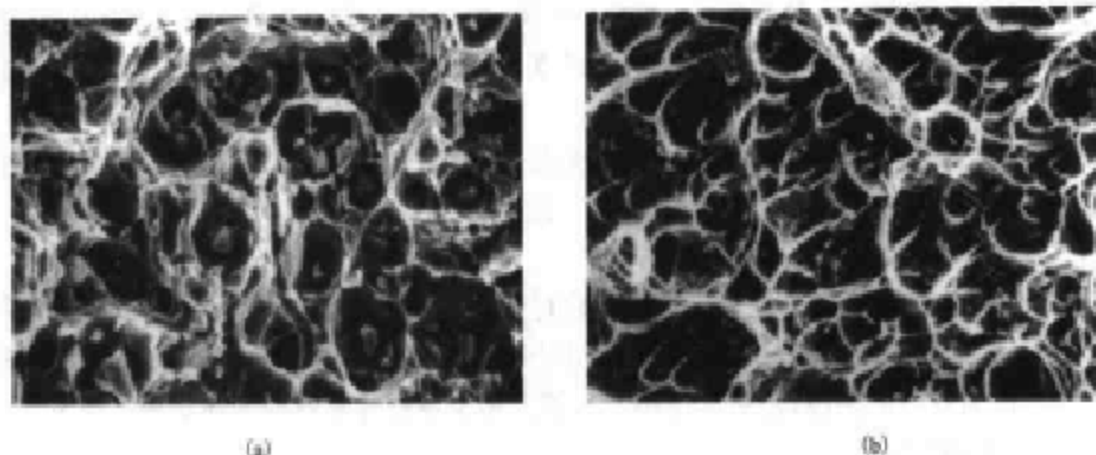


图 4-18 铝合金钝化膜断口形貌(SE)

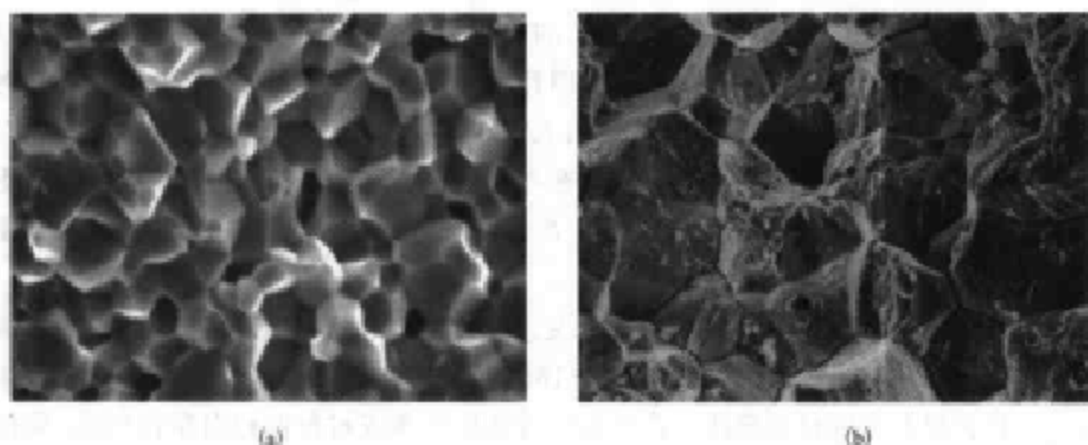
(a) 等轴钝化膜( $\times 1000$ ); (b) 钝化膜( $\times 1000$ )

图 4-19 沿晶断口形貌(SEI)

(a)  $ZrO_2$  陶瓷三点弯曲断口形貌( $\times 4000$ ); (b) 30CrMnSi 应力腐蚀开裂断口形貌( $\times 800$ )

金属解理断口微观典型形貌为河流花样(见图 4-20(a))。由于解理往往是沿着一族相互平行的晶面以不连续的方式开裂,不同平面上的裂纹在向前扩展时,通过二次解理或与螺位错交割形成解理台阶,众多的台阶又相互汇合形成河流花样。台阶的一侧较亮,一侧较暗,这是由于台阶的侧面相对于探测器的位向不同所致。若相邻晶粒的位向不一样,二晶粒的解理面不在同一个平面上,那么当解理裂纹过界扩展(穿过晶界)时,河流的多少、走向都可能发生变化。解理裂纹常常起始于晶界处,顺流方向为裂纹扩展方向,解理断口上还可能具有解理舌、扇形扩展、羽毛花样等特征。

准解理也属脆性断裂,它被认为是一种复杂的解理断裂的变种,准解理与解理不完全相同,其断口的典型形貌如图 4-20(b)所示,准解理小断面的位向与基体的解理面位向相互不





存在确定的对应关系。裂纹源起始于晶粒内(准解理小断面内)的第二相质点处,并向四周成放射扩展,扩展路径短而弯曲。准解理断面上有大量的撕裂棱、线,这是由许多单独形核的准解理裂纹相互连接时撕裂而形成的。准解理断裂常常发生在具有回火马氏体组织的钢中,尤其是在低温冲击时。

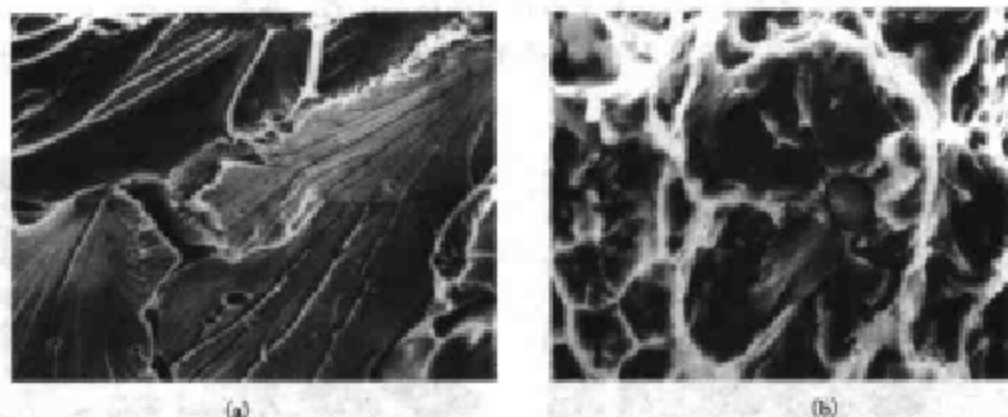


图 4-20 解理与准解理断口形貌(SEI)

(a)低碳钢低温脆断断口,解理河流花样( $\times 900$ );(b)45 钢低温冲击断口,准解理( $\times 800$ )

#### (4) 疲劳断口。

材料因周期性交变应力载荷引起的断裂称为疲劳断裂。疲劳断口由疲劳裂纹源区、扩展区(简称疲劳区)和瞬时断裂区组成。疲劳断口微观上典型形貌特征是扩展区的疲劳条带(疲劳条纹)。疲劳条带略带弯曲,但大致相互平行且与裂纹扩展方向垂直,条带间距取决于应力循环的振幅,代表着裂纹在一次循环载荷作用下扩展的距离。材料不同,产生疲劳的条件不同,疲劳条带的形态不一样。图 4-21 给出了两种情况下的疲劳断口扩展区的形貌。

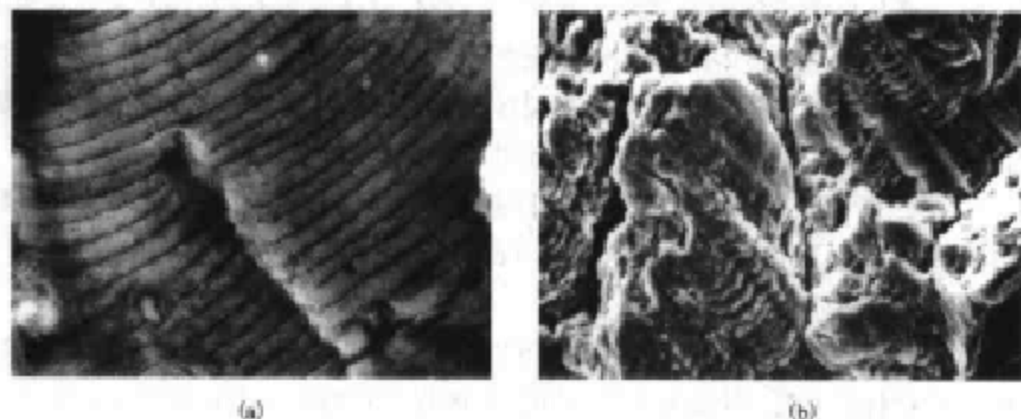


图 4-21 疲劳断口形貌(SEI)

(a)铝合金拉-拉疲劳断口扩展区形貌( $\times 1200$ )疲劳条纹(疲劳条带);

(b)铝合金旋弯疲劳断口扩展区形貌( $\times 480$ )轮胎花样(疲劳条带)



## 2. 高倍金相组织的观察

扫描电镜的分辨率高,放大倍率大,景深长,可以使在光学显微镜下无法分辨出的金相组织中的细节,在扫描电镜中用二次电子像(形貌衬度)清楚地显示出来,如钢中贝氏体中的碳化物,铝合金时效析出的 $\theta'$ 相等。图4-22(a)为奥贝球铁经等温淬火得到的下贝氏体组织;(b)为Ti<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>V表面激光熔敷FNiWC粉末改性层的枝晶形态。在多相结构材料中,特别是某些共晶材料和复合材料的显微组织,采用深侵蚀的方法,利用SE的形貌衬度,可以得到非常清晰的三维的立体形态。

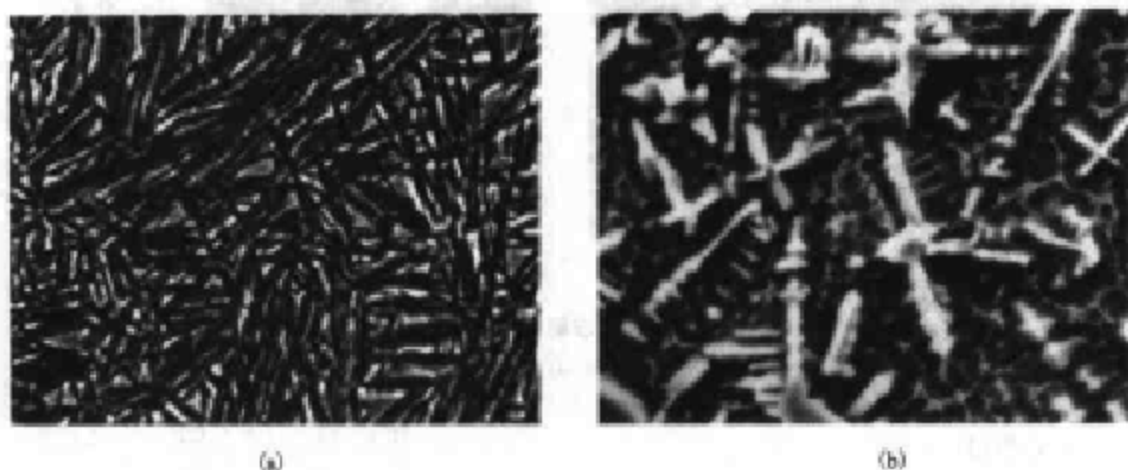


图4-22 高倍金相组织(SEI)

(a)奥贝球铁的下贝氏体组织( $\times 3\ 000$ );(b)FNiWC合金粉末激光熔敷层组织( $\times 1\ 200$ )

## 3. 高分子复合材料及无机非金属材料方面的应用

图4-23(a)为玻纤增强酚醛树脂复合材料的拉伸断口照片。从照片上可以看出,断口有许多玻纤拔出。这是由于玻纤的强度高于基体,承载时,基体首先开裂,此时玻纤还没有断裂,仍能承受载荷,随着载荷进一步增大,基体和玻纤界面脱粘。当载荷达到玻纤断裂强度时,玻纤断裂。由于玻纤断裂的位置不都在基体主裂纹平面上,一些玻纤与基体脱开后,断裂位置在基体中,所以断口上有露头的拔出纤维,同时还可以看到玻纤拔出后留下的孔洞。

图4-23(b)是碳纤维/CVD碳基复合材料氧化烧蚀40%以后的形貌;(c)是金属有机物化学气相沉积法制备的ZnO功能晶须的形态;(d)是阳极氧化膜( $Al_2O_3$ )表面形貌。

## 4. 动态研究中的应用

可在SEM中借用拉伸、压缩或弯曲等微动装置,利用SE的形貌衬度像,直接原位跟踪观察在应力作用下材料的变形,裂纹的萌生、扩展、连接直至断裂这一全过程与组织的关系,为材料的变形、断裂机制的研究提供直接依据。图4-24是Ti-1023(组织为 $\alpha+\beta$ )原位拉伸的照片,由此可以看出,在拉应力作用下,两相不同的变形行为(变形以 $\beta$ 相为主)、微裂纹萌生的位置(多为相界)以及随载荷的增加裂纹扩展的方式与路径。

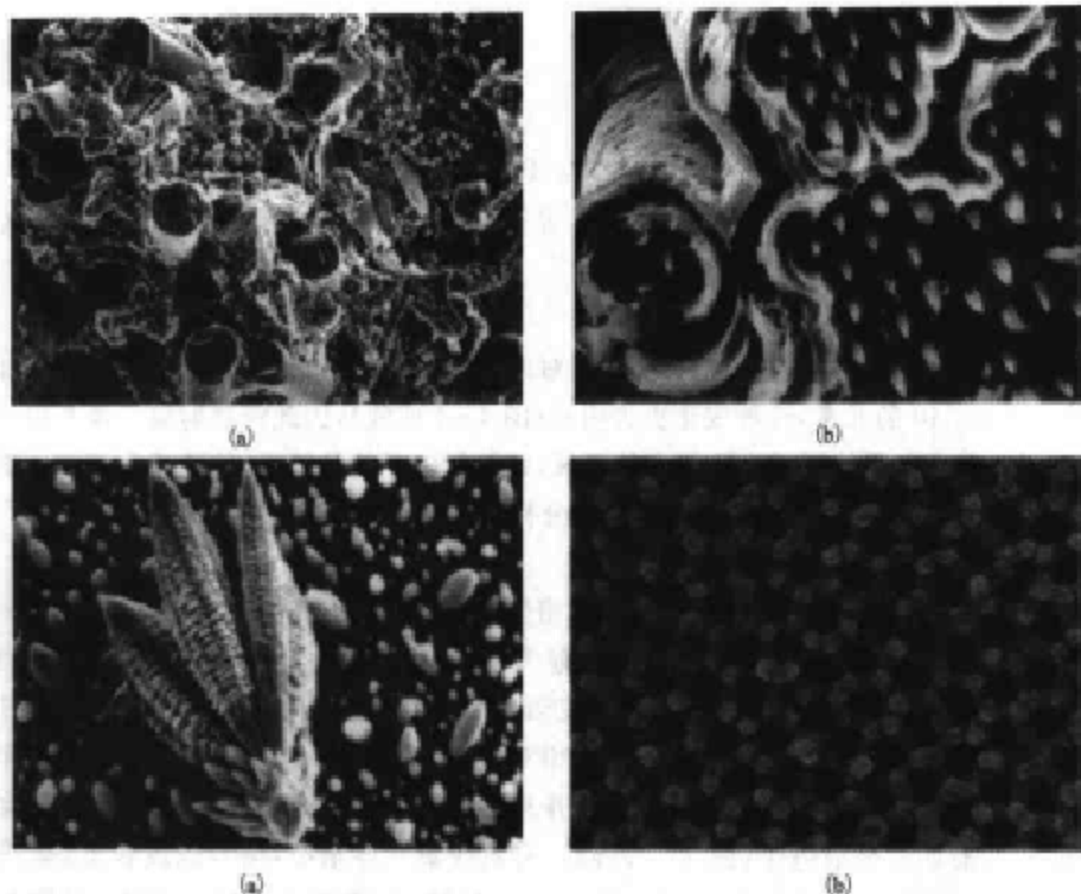


图 4-23 高分子复合材料断口及无机非金属材料形貌(SEI)

(a)玻纤增强环氧树脂复合材料断口( $\times 500$ );(b)碳纤维/CVD碳基复合材料氧化烧蚀( $\times 600$ )

(c)ZnO 功能晶须( $\times 3\ 000$ );(d)阳极氧化膜( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )表面形貌( $\times 45\ 000$ )

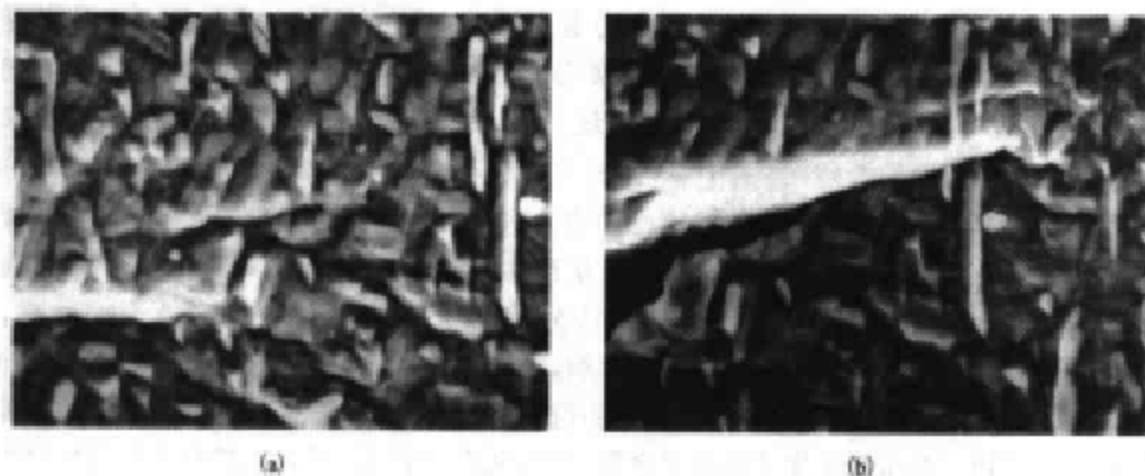


图 4-24 Ti-1023 原位拉伸照片(SEI)

(a)裂纹萌生( $\times 1\ 000$ );(b)裂纹扩展( $\times 1\ 000$ )



## 二、背散射电子像的衬度

### (一) 背散电子像衬度原理

根据背散射电子(BSE)发射的机制和特点,BSE可形成多种衬度的像,如:成分衬度、形貌衬度、磁衬度、电子背散射衍射衬度、通道花样等等。下面主要讨论引起成分衬度和形貌衬度的原理。

#### 1. 成分衬度

本章第一节已经讲过,背散射电子产额 $\eta$ 对原子序数 $Z$ 的变化特别敏感,随 $Z$ 的增加而增大,尤其是当 $Z < 40$ 的元素,这种变化更为明显(图4-4曲线),因此背散射电子像有很好的成分衬度。样品表面上平均原子序数较高的区域,背散射电子信号较强,其图像上相应的部位就较亮;反之,则较暗。这样就获得了BSE的成分衬度。

#### 2. 形貌衬度

背散射电子的发射不仅与原子序数有着密切的关系,样品表面的形貌对其也有一定的影响。第一,样品表面不同的倾斜角 $\theta$ 会引起发射BSE数量的不同,尤其当 $\theta > 30^\circ$ 至 $90^\circ$ 时,这种变化非常明显(图4-5)。此外,即使倾角一定,高度有突变,背散射电子发射的数量也会改变。第二,由于样品表面各个微区相对于探测器的方位不同,使收集到的背散射电子数目不同。因为背散射电子能量高,离开样品后沿直线轨迹运动,检测器只能检测到直接射向检测器的背散射电子(图4-25(a)),有效收集立体角小,信号强度较低,那些背向检测器的部位所产生的背散射电子就无法到达检测器,在图像上形成了阴影,图像上衬度很大,失去很多细节的层次。无论是分辨率还是立体感以及反映形貌的真实程度,背散射形貌像远不及二次电子像。

背散射电子像同二次电子像一样,其成分衬度与形貌衬度常常同时存在,粗糙表面的成分衬度往往被形貌衬度所掩盖,所以为避免形貌衬度的干扰,用来显示成分衬度的样品,一般只需抛光,不必侵蚀。对那些既要分析形貌又要研究成分的样品,可以采用新型的双探头(两块晶体或四块晶体)检测系统。图4-26是一对半导体晶体组成的双探头检测器及信号处理的原理图,图中 $A, B$ 表示一对半导体检测器,接受的是样品同一部位的背散射电子信号,对于原子序数效应而言, $A, B$ 所接收到的背散射电子信号强度是一样的,而就形貌而言,其BSE信号强度是互补的。两个检测器收集到的信号分别输入到放大器,然后通过计算机进行信号加、减法分离处理,对信号相加,即 $(A+B)$ 处理,便使与原子序数有关的信号放大,消除形貌的影响,得到了成分像;若对信号相减,即 $(A-B)$ 处理,则消除了原子序数的影响,使与形貌有关的信号放大,得到了样品表面的形貌象。这种检测系统,不仅适用于显示抛光样品的原子序数衬度,也适用于同时显示粗糙样品的形貌衬度和原子序数衬度。

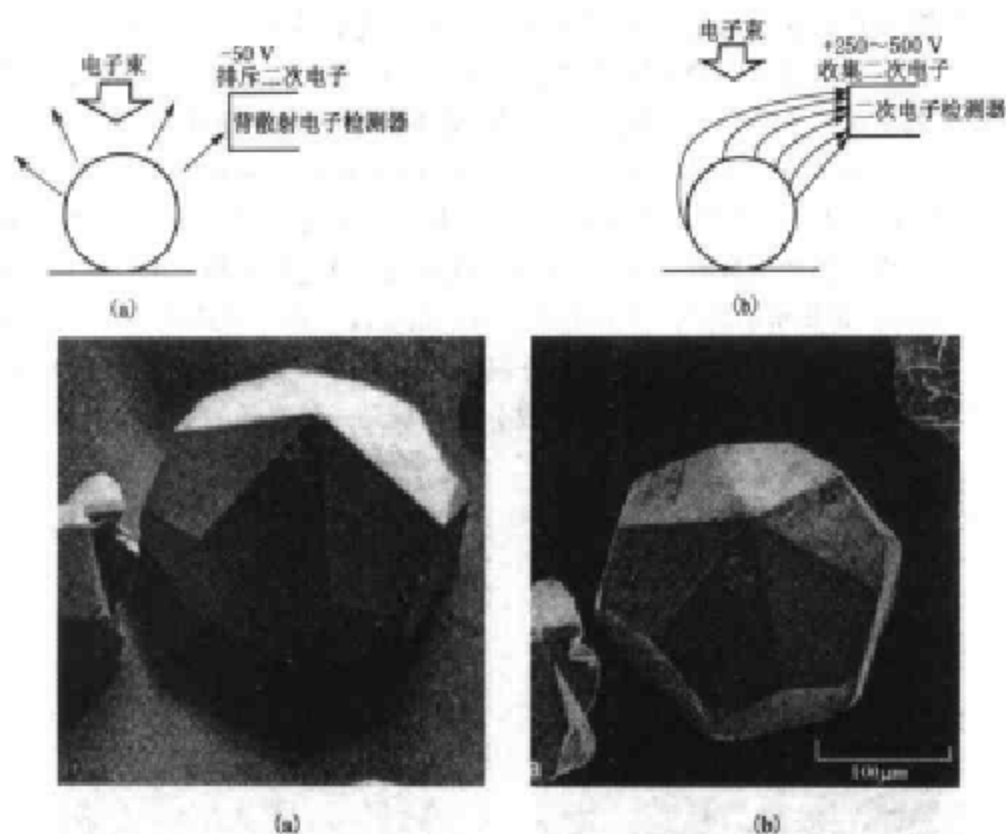


图 4-25 背散射电子和二次电子成像对比

(a)背散射电子运动路线,(b)二次电子运动路线,(c)背散射电子像,(d)二次电子像

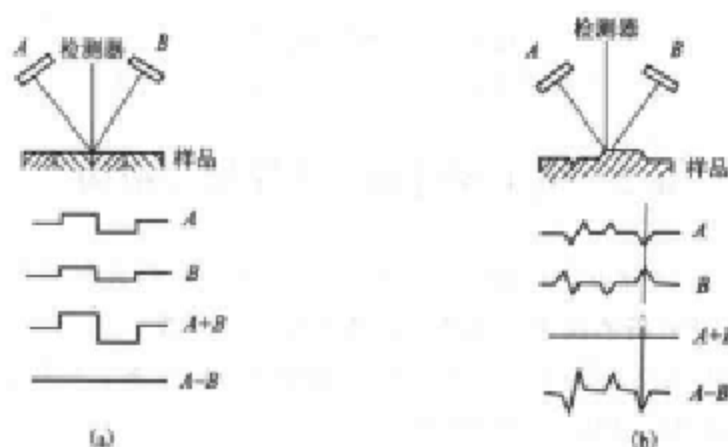


图 4-26 硅半导体对背散射电子探测器及信号处理原理

(a)成分有差别,形貌无差别;(b)形貌有差别,成分无差别

## (二)背散射电子像衬度的应用

背散射电子像衬度应用最广泛的是它的成分衬度像,与二次电子的形貌像(或 BSE 形貌



相)相配合,根据 BSE 的原子序数衬度,可以很方便地研究元素在样品中的分布状态,根据原始资料及形貌特点,定性分析判断样品中的物相。图 4-27 是背散射电子像,根据其成分衬度,我们很容易判断组织中的成分差别。(a)图是 Ni 基高温合金的金相组织。材料中的高原子序数元素 Hf 明显地偏析到晶界上的共晶相中,用 EDS 进一步分析得到了证实。(b)图是 NiTiSi 激光熔铸金相组织。从图中不难看出,该材料中的成分不是均匀分布的,根据衬度的差别,可以初步判定其组织大致有三种成分不同的相组成,黑色的枝晶是由材料中的低原子序数元素组成(Ti、Si),共晶相中的 Ni 含量相对于初生相要高一些。利用新型的 BSE 探测器获得的 BSE 成分衬度像,目前最好的原子序数分辨率可以达到 0.1(平均原子序数),显然,这对于区分材料中具有成分差别的相及显示成分的偏析是一种有效的手段。

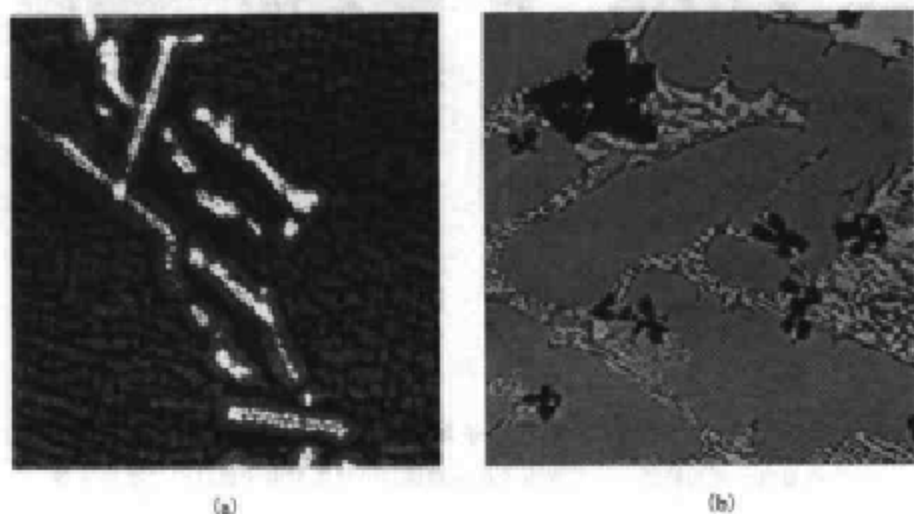


图 4-27 背散射电子像

(a)Ni 基高温合金金相组织;(b)NiTiSi 激光熔铸金相组织

### 4.3 电子探针的工作原理与结构

电子探针 X 射线显微分析仪简称电子探针,是在电子光学和 X 射线光谱原理的基础上发展起来的一种微区成分分析的仪器。检测的信号是特征 X 射线。

高能电子束入射样品表面激发产生的特征 X 射线具有特征波长和特征能量,其波长的大小、能量的高低遵循莫塞莱(Moseley)定律,即:

$$\nu^{\frac{1}{2}} = R(Z - \sigma) \quad (4-4)$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (4-5)$$

$$\epsilon = h\nu \quad (4-6)$$

式中, $\nu$  为 X 射线的频率; $Z$  为原子序数; $R$ 、 $\sigma$  为常数,且  $\sigma \approx 1$ ;  $c$  为 X 射线的速度; $h$  为普朗克



常数; $\lambda$  为特征 X 射线的波长; $\varepsilon$  为特征 X 射线的能量。

由 Mosely 定律可见特征 X 射线的波长、能量取决于元素的原子序数,只要知道样品中激发出的特征 X 射线的波长(或能量)就可确定试样中的待测元素,元素含量越多,激发出的特征 X 射线强度越大,故测量其强度就可确定相应元素的含量。电子探针就是依据这个原理对样品进行微区成分分析的。

电子探针的结构其镜筒部分与扫描电镜相同,即由电子光学系统和样品室组成。所不同的是电子探针有一套检测特征 X 射线的系统——X 射线谱仪。若配有检测特征 X 射线特征波长的谱仪称为电子探针波谱仪(WDS)。若配有检测特征 X 射线特征能量的谱仪称为电子探针能谱仪(EDS)。除专门的电子探针外,大部分电子探针谱仪都是作为附件安装在扫描电镜或透射电镜上,与电镜组成一个多功能仪器以满足微区形貌、晶体结构及化学组成的同位同时分析的需要。

### 一、波谱仪的工作原理及结构

波谱仪,全称波长分散谱仪(WDS),它是依据不同元素的特征 X 射线具有不同波长这一特点来对样品进行成分分析的。若样品中含有多种元素,高能电子束入射样品会激发出各种波长的特征 X 射线,为了将待分析元素的谱线检测出来,就必须把它们分散开(展谱)。波谱仪是通过晶体衍射分光的途径实现对不同波长的 X 射线分散展谱、鉴别与测量的,故称波长分散谱仪。其结构主要的部分是分光系统(波长分散系统)和信号的检测系统。

#### (一)分光系统

##### 1. 分光晶体

分光系统的最主要部分是分光晶体。由布拉格(Bragg)衍射定律知道,假如有一块晶体,已知其平行于晶体表面的晶面间距为  $d$ ,对于不同波长  $\lambda$  的 X 射线只有在满足一定的人射条件(入射角  $\theta$ )下,才能发生强烈衍射,即:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (4-7)$$

若忽略  $n>1$  的高级衍射的干扰,对于任意一个给定的人射角(掠射角) $\theta$ ,只有一个确定的波长  $\lambda$  满足衍射条件。若能连续地改变  $\theta$  角,我们就可以在与入射方向成  $2\theta$  角的相应方向上接收到各种单一波长的 X 射线信号(图 4-28),从而展示适当波长范围内的全部 X 射线谱,这就是波谱仪波长分散的基本原理。所用的晶体叫分光晶体。

在波谱仪中,X 射线信号是由样品表面以下一个很小的体积(大约  $1 \mu\text{m}$ )范围内激发出来的,这相当于一个点光源,由此发射的 X 射线总是发散的。假如我们把一块平整的晶体放在样品上方的某一位置,用其进行分光,能够到达晶体表面的 X 射线只是很少的一部分,而且入射到晶体表面不同部位的 X 射线的入射方向各不相同( $\theta$  角不等),发出衍射的 X 射线的波长也就各异。所以,分光用平面晶体对各种不同波长的特征 X 射线可以分光展开(分散开),但就收集单一波长的 X 射线的效率来说是非常低的。为了提高收集效率,要求分光晶体不仅能分光,而且还能使衍射的 X 射线聚焦,为此,人们采用弯晶分光系统,即:把分光晶体作适当的

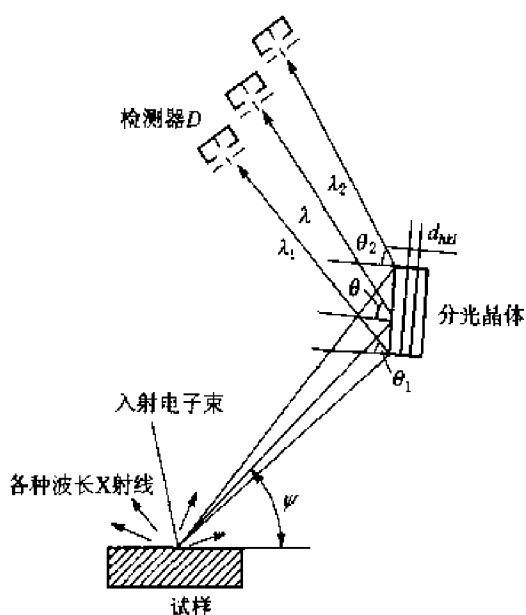


图 4-28 分光晶体

弹性弯曲,并使射线源、弯曲晶体表面和检测管口位于同一个圆周上(称罗兰圆或聚焦圆),就可以使分光晶体表面处处满足同样的衍射条件,整个晶体只收集一种波长的 X 射线,达到衍射束聚焦的目的,提高单一波长的 X 射线的收集效率。谱仪中使用的弯晶分光系统聚焦方式有两种:约翰逊式(Johansson)与约翰式(Johann)聚焦法。

#### (1) 约翰逊(Johansson)聚焦法。

图 4-29(b)是 Johansson 式聚焦的原理图。X 射线发射源(S)、分光晶体(C)表面和 X 射线检测器(D)同时位于一个半径为  $R$  的聚焦圆(罗兰(Rowland)圆)上,分光晶体被适当弯曲成其衍射面(hkl)的曲率半径等于  $2R$ ,并将表面研磨成曲率半径与聚焦圆相符( $R$ )。此时,由于衍射晶面的曲率中心总是位于聚焦圆的圆周上(例如图中的

$M$  点),将使晶体表面相对于由  $S$  发射的发散 X 射线入射角处处相等,若此刻入射的特征 X 射线的  $\lambda$ 、 $\theta$ 、 $d$  满足于布拉格衍射定律则必定发生强烈衍射,且衍射束被聚焦于圆上的  $D$  点。这种聚焦法称为约翰逊聚焦法,也叫全聚焦法。如果将检测器的接收窗口夹缝放在  $D$  点,即可收集到由全部晶体表面强烈衍射的单一波长 X 射线。

#### (2) 约翰(Johann)聚焦法。

把晶体的内表面研磨的严格符合布拉格衍射的几何条件,又不使晶体产生畸变是非常困难的。有些晶体只能将其弯成曲率半径为聚焦圆半径的 2 倍( $2R$ )而不研磨,衍射的晶面平行于晶体表面,这种弯晶称为约翰型弯晶(图 4-29(a))。聚焦圆上从  $S$  点发出的一束发散的 X 射线,经过弯曲晶体的衍射,聚焦于聚焦圆上的另一点  $D$ 。由于弯曲晶体表面只有中心部分位于聚焦圆上,因此不可能得到完美的聚焦,弯晶两端与圆周不重合会使聚焦线变宽,出现一定的散焦。所以 Johann 式聚焦只是一种近似的聚焦方式,称半聚焦法,如图 4-29b 所示。这种聚焦法虽然在离开晶体中心的各点上不能严格满足聚焦条件,但是如果检测器上接收狭缝有足够的宽度,实测结果还是可以满足要求的,所以多被采用。

### 2. 弯晶聚焦谱仪的结构及原理

检测用弯晶聚焦谱仪常见结构有两种形式,即回转式和直进式。

图 4-30a 为回转式波谱仪的工作原理图。聚焦圆的圆心  $O$  不能移动,分光晶体和检测器在聚焦圆的圆周上以  $1:2$  的角速度运动,以保证满足布拉格方程。回转式波谱仪结构简单,但 X 射线出射方向改变很大,在表面不平度较大的情况下,出射的 X 射线光子在样品内行进路径可能各不相同,样品对其吸收也就不一样,从而造成分析上的误差。



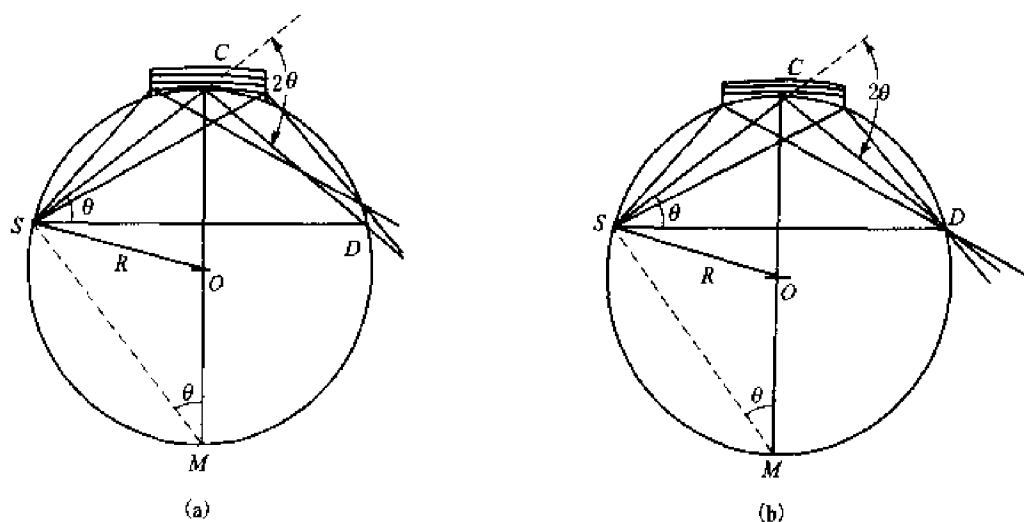


图 4-29 弯曲晶体谱仪的聚焦方式

(a)Johann 型聚焦点;(b)Johansson 型聚焦法

直进式谱仪也称全聚焦直进式谱仪,其结构如图 4-30b 所示。改变  $S$  与晶体的相对位置以改变掠射角  $\theta$ ,使分光晶体沿固定方向的导臂  $SB$  移动,并同时绕垂直于聚焦圆平面的轴旋转,使其表面始终保持与聚焦圆相切。探测器的运动则保证它与发射源  $S$  和晶体  $C$  三者始终处于同一聚焦圆的圆周上,显然,分光晶体与发射源的距离  $L$ (称谱仪长度)为

$$L = 2R \sin \theta = \frac{R}{d} \lambda \quad (4-8)$$

式中,  $R$  及  $d$  都是定值,因而  $L$  与衍射线波长  $\lambda$  间存在简单的线性关系。改变  $L$  就能使不同波长、即不同元素的 X 射线得到检测。

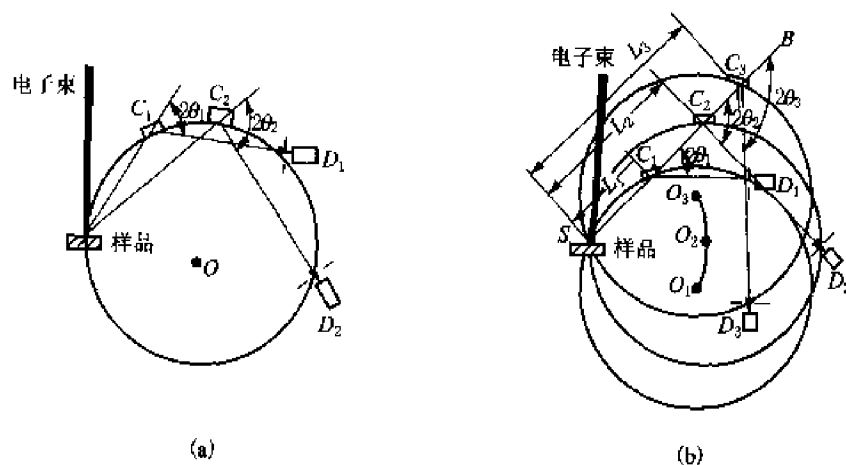


图 4-30 两种谱仪结构示意图

(a)回转式波谱仪;(b)直进式波谱仪



直进式谱仪最大的优点是 X 射线照射分光晶体的方向是固定的,即保证了 X 射线的出射角不变,X 射线穿出样品表面过程中所走的路径相同,也就是吸收条件相同,从而克服了回转式结构的缺点,避免了定量分析因吸收效应带来的误差。

分光晶体确定后,衍射晶面的面间距就是定值,在直进式波谱仪中, $L$  和  $\theta$  之间服从  $L = 2R\sin\theta$  的关系。因为结构上的限制, $L$  不能做得太长,一般只能在  $10\sim 30\text{ cm}$  范围内变化。在聚焦圆半径  $R=20\text{ cm}$  的情况下, $\theta$  的变化范围大约在  $15^\circ\sim 65^\circ$  之间。可见一个分光晶体能够分散展开检测的波长范围是有限的,因此它只能测定某一原子序数范围的元素的特征 X 射线。如果要分析  $Z=4\sim 92$  范围的元素,则必须使用几块晶面间距不同的晶体,故一个谱仪中经常装有两块晶体可以互换,而一台电子探针仪上往往装有  $2\sim 6$  个谱仪,有时几个谱仪一起工作,可以同时测定几个元素。表 4-3 列出了常用的分光晶体。

表 4-3 常用的分光晶体

常用晶体	衍射用的晶面	$2d/\text{nm}$	适用波长 $\lambda/\text{nm}$
LiF	(200)	0.402 67	0.08~0.38
SiO <sub>2</sub>	(10 $\bar{1}$ 1)	0.668 62	0.11~0.63
PET	(002)	0.874	0.14~0.83
RAP	(001)	2.612 1	0.2~1.83
KAP	(10 $\bar{1}$ 0)	2.663 2	0.45~2.54
TAP	(10 $\bar{1}$ 0)	2.59	0.61~1.83
硬脂酸铅	—	10.08	1.7~9.4

## (二)检测系统

检测系统的作用是将由分光晶体衍射所得的特征 X 射线信号接收、放大并转换成电压脉冲(一个 X 光子产生一个电压脉冲,脉冲的高低与 X 射线的波长相对应)并进行计数,通过计算机处理,进行定性分析。以谱图形式输出,也可进行定量计算。

检测系统主要包括计数管、前置放大器、比例放大器、波高分析器、定标器、计数率表以及计算机、打印机输出设备。

计数管:信号转换是由气体正比计数管完成的,它有一个圆筒状外电极和丝状内电极(图

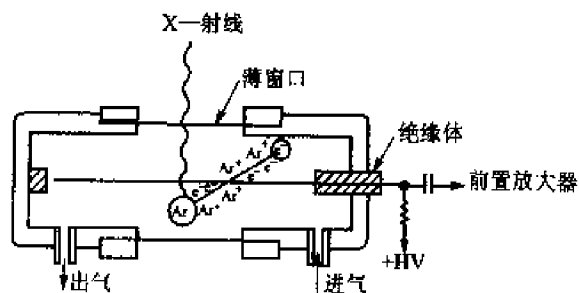


图 4-31 气流式正比计数管

4-31),当某一 X 射线光子进入计数管后,管内气体电离,并在电场作用下产生电流脉冲信号。由于信号十分微弱,必须通过靠近计数管处的前置放大器及比例放大器将其放大并转换成电压脉冲(一个 X 光子产生一次电压脉冲),然后进行波高分析处理。

波高分析器包括波高分析和波高鉴别两部分。前者的作用在于通过设定通道宽度(即允



许通过的电压脉冲幅值范围),把由于高次衍射线产生的重叠谱线排除;后者通过选择基线电位,挡掉连续 X 射线谱和线路噪音引起的背底,提高检测灵敏度,提高峰背比。

定标器和计数率表把从波高分析器输出的脉冲信号进行计数。采用定时计数方法,用数值显示管显示在任选时间内,例如 20、40 或数百秒内的脉冲数目;而计数率表则可连续显示每秒钟内的平均脉冲数(CPS)。这些数值还可在  $x-y$  记录仪上或通过计算机输出。

### (三)波谱仪的特点

#### 1. 波谱仪的主要优点

(1)分辨率(能量分辨率)高。这是波谱仪突出的优点,其分辨率为  $5\sim 10\text{ eV}$ ,它可将波长十分接近的谱线清晰地分开。如  $V_{K\alpha}(0.228\ 434\text{ nm})$ ,  $Cr_{K\alpha 1}(0.228\ 962\text{ nm})$  和  $Cr_{K\alpha 2}(0.229\ 351\text{ nm})$  这三根谱线。

(2)峰背比高。这使 WDS 所能检测的元素的最小浓度是 EDS 的  $1/10$ ,大约可检测  $100\text{ ppm}$ 。

#### 2. 波谱仪的主要缺点

采集效率低,分析速度慢,这是由谱仪本身结构特点决定的。要想有足够的色散率(波长分散率),聚焦圆的半径就要足够大,这时弯晶离 X 射线光源距离较远,使之对 X 射线光源张开的立体角变小。因此,对 X 射线光源发射的 X 射线光子的收集率就会下降,导致 X 射线信号的利用率很低。要保证分析的准确性和精度,采集时间必然要加长。另外,由于分光晶体在一种条件下只能对一种元素的 X 射线进行检测,故 WDS 检测速度分析速度都较慢(相对于 EDS)。

此外,由于经晶体衍射后,X 射线强度损失很大,其检测效率低,所以,波谱仪难以在低束流和低激发强度下使用,因此其空间分辨率低且难与高分辨率的电镜(冷场场发射电镜等)配合使用。

## 二、能谱仪的工作原理与结构

### (一)能谱仪的工作原理

能谱仪,全称为能量分散谱仪(EDS),它是依据不同元素的特征 X 射线具有不同的能量这一特点来对检测的 X 射线进行分散展谱,实现对微区成分分析的。图 4-32 是能谱仪的工作原理框图。来自样品的 X 射线信号穿过薄窗(Be 窗或超薄窗)进入 Si(Li)探头,硅原子吸收一个 X 射线光子产生一定量的电子-空穴对(该数量正比于 X 光子的能量),形成一个电荷脉冲,电荷脉冲经前置放大器、主放大器进一步放大并转换成一个正比于 X 射线光子能量的电压脉冲,而后将其输入多道分析器转换成数字信号,并在此按数字信号的数字量的大小(实际上按能量的大小)对 X 光子进行了分类、计数、存储,经计算机

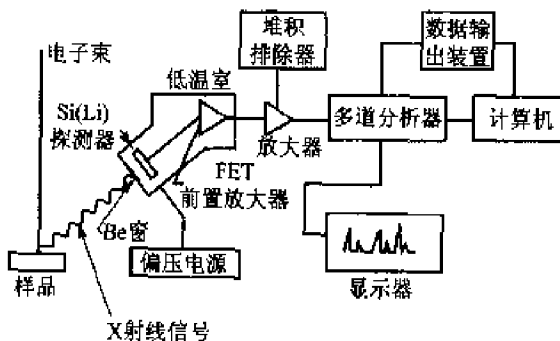


图 4-32 X 射线能谱仪工作原理示意图



进一步处理后,输出结果(谱图或数据)。

## (二)能谱仪的结构

能谱仪一般都是作为 SEM 或 TEM 的附件使用的,除与主机共用部分(电子光学系统、真空系统、电源系统)外,X 射线探测器、多道脉冲高度分析器是它的主要部件。

### 1. X 射线探测器

X 射线探测器由 Si(Li)半导体探头、场效应晶体管(FET)和前置放大器组成(图 4-33)。Si(Li)半导体探头,即 Li 漂移 Si 半导体探头,是能谱仪中的一个关键部件,它决定了能谱仪的分辨率。要保证探头的高性能,Si(Li)半导体探头必须具有本征半导体的特性,即:高电阻、低噪音。而实际上最佳的 Si 晶体中也会由于存在杂质而使其电阻率降低,为了能在 Si 晶体中建立起一个一定大小的本征区,在制造晶体时,向晶内注入原子半径小(0.06 nm),电离能低,易放出价电子的 Li 原子,以中和杂质的作用,形成了一个本征区,这就是 Li 漂移 Si 半导体探头。实际上,这种探头相当于一个以 Li 为施主杂质的 P-i-n 型(P 型-本征-n 型)二极管。当样品中发射的 X 射线光子进入 Si(Li)探头内,在本征区被 Si 原子吸收,通过光电效应首先使 Si 原子发射出光电子,光电子在电离的过程中产生大量的电子-空穴对。发射光电子后的 Si 原子处于激发态,在其弛豫过程中又放出俄歇电子或 Si 的 X 射线,俄歇电子的能量将很快消耗在探头物质内,产生电子-空穴对。Si 的 X 射线又可通过光电效应将能量转给光电子或俄歇电子,这种过程一直持续下去,直到能量耗完为止。这是一个光电吸收的过程。在这个过程中 X 射线光子将能量(绝大部分)转化为电子-空穴对。电子-空穴在晶体两端外加偏压作用下移动,形成电荷脉冲。

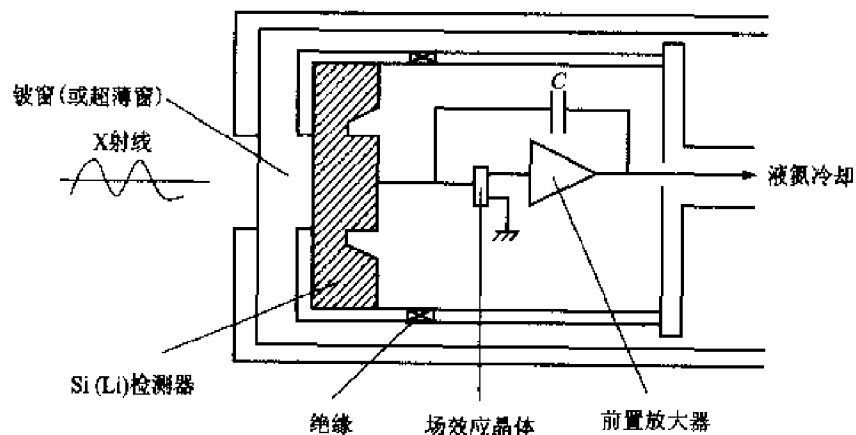


图 4-33 Si(Li)探测器探头结构示意图

在 100 K 温度下,硅中产生一对电子-空穴平均消耗的能量  $\epsilon = 3.8 \text{ eV}$ 。若某一 X 射线光子的能量为  $E$ (如  $E_{\text{CuK}_\alpha} = 8.04 \text{ keV}$ ),那么一个 X 射线光子在 Si 半导体中产生的电子-空穴对数目  $N = E/\epsilon$ (一个  $\text{CuK}_\alpha$  X 射线光子产生的电子-空穴数目  $N = 8.04 \text{ keV}/3.8 \text{ eV} \approx 2100$ ),可见,一个 X 射线光子产生的电子-空穴对的数目取决于其能量的大小。



Si(Li)探头本身无任何增益,1~10 keV 的 X 射线产生输出的电荷脉冲仅包含 260~2 600 个电子-空穴对,大约相当于  $10^{-16}$  库仑电量。对这样小的信号,能谱仪一般都采用低噪音、高增益、电荷灵敏的场效应晶体管及前置放大器,对其进行放大并转换成电压脉冲,然后再输入到主放大器进一步放大、整形。主放大器输出电压的大小决定于初始电荷脉冲的大小,正比于相应的 X 射线光子的能量。

为降低电子线路中的噪音及防止探头中 Li 原子的迁移,探头与场效应晶体管直接紧贴在一起,并放在由液氮控制的 100 K 的低温恒温器中。

由于探头处于低温,表面容易结露污染,故需放在较高的真空中,并用薄窗将它与样品室隔开。但窗口用材料直接影响 EDS 所能分析元素的范围,能谱仪探头一般带有铍(Be)窗,铍窗厚度约为 7~8  $\mu\text{m}$ ,它对超轻元素的 X 射线吸收极为严重,致使这些元素无法被检测到。因而,带铍窗的 Si(Li)探头只能检测 Na( $Z=11$ )以上的元素。20 世纪 80 年代,推向市场的新型有机超薄窗,对 X 射线能量的吸收极小,使 Si(Li)探头可检测  ${}^4\text{Be}\sim{}_{92}\text{U}$  所有元素,结束了有窗能谱仪不能检测轻元素、超轻元素的历史,使 EDS 的应用更广泛。

## 2. 多道脉冲高度分析器(MCA)

多道脉冲高度分析器是用来对检测到的各种元素的 X 射线信号进行分类、统计、存储并将结果输出的单元。它主要包括:模拟数字转换器(ADC)、存储器及计算机打印机等输出设备。

探头接收到的每一个 X 射线光子经信号的转换、放大由主放大器输出一个脉冲电压,这个电压的幅值是模拟量,只有把它变成数字量才能对其进行分类和计数,这一转换工作就是由模数转换器(ADC)来完成的。不同元素的特征 X 射线的能量不同,故所得到的脉冲电压的大小及经 ADC 转换成的数字信号的数字量也各不相同,因此,依据数字量的大小对电压脉冲进行分类,也就是对 X 射线按其能量进行了分类。并在存储器中记下了对应于每种能量值的 X 光子数目。MCA 中的存储器实际上是一组各自独立的设定好地址的通道(也称定标器),各通道之间相差预定的电压增量,用来存贮记录不同幅值的电压脉冲的数目(即不同能量的 X 光子的个数)。存储器中每一通道所对应的能量通常可以是 10 eV、20 eV 或 40 eV,对于常用的拥有 1 024 个通道的多道分析器,其检测的 X 光子的能量范围相应为 0~10.24 keV,0~20.48 keV 或 0~40.96 keV,实际上 0~20.48 keV 的能量范围已足以检测周期表上所有元素的特征 X 射线。

将存储的结果输入计算机等设备可以以谱线的形式输出,在横坐标表示道址(能量)、纵坐标表示 X 光子数目(强度)的谱图中显示。也可以进行其他定性或定量分析。

### (三)能谱仪的特点

#### 1. 能谱仪的主要优点

(1)分析速度快:能谱仪可以瞬时接收和检测所有不同能量的 X 射线光子信号,故可在几分钟内分析和确定样品中含有的所有元素(Be 窗: ${}_{11}\text{Na}\sim{}_{92}\text{U}$ ,超薄窗: ${}^4\text{Be}\sim{}_{92}\text{U}$ )。

(2)灵敏度高:X 射线收集立体角大,由于能谱仪中 Si(Li)探头不采用聚焦方式,不受聚焦圆的限制,探头可以靠近试样放置,信号无需经过晶体衍射,其强度几乎没有损失,所以灵敏度



高,入射电子束单位强度所产生的 X 射线计数率可达  $10^4$  cps/nA。此外,能谱仪可在低入射电子束流( $10^{-11}$  A)条件下工作,这有利于提高分析的空间分辨率。

(3)谱线重复性好:由于能谱仪没有运动部件,稳定性好,且没有聚焦要求,所以谱线峰值位置的重复性好且不存在失焦问题,适合于比较粗糙表面的分析。

## 2. 能谱仪的主要缺点

(1)能量分辨率低、峰背比低。EDS 的能量分辨率在 130 eV 左右,这比 WDS 的能量分辨率(5 eV)低得多,谱线的重叠现象严重,因此,EDS 分辨具有相近能量的特征 X 射线的的能力差,如图 4-34 所示。由于能谱仪的探头直接对着样品,所以由背散射电子或 X 射线所激发产生的荧光 X 射线信号也同时检测到,从而使得 Si(Li)检测器检测到的特征谱线在强度提高的同时,背底也相应提高,因而峰背比低,使 EDS 所能检测的元素的最小浓度是 WDS 的 10 倍,最低大约可检测 1 000 ppm。

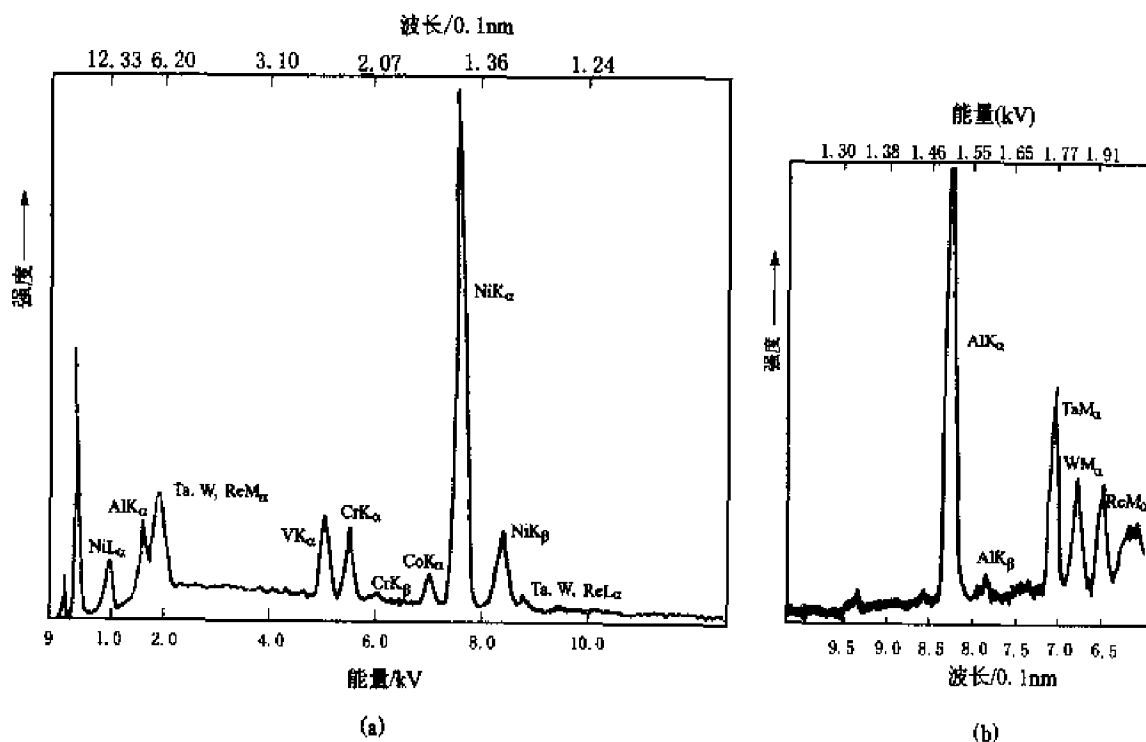


图 4-34 WDS 与 EDS 分辨率的对比

镍基合金的谱线:(a)能量色散谱线;(b)波长分散谱线(利用 RAP 分光晶体)

(2)工作条件要求严格:Si(Li)探头必须保持在液氮冷却的低温状态,即使是在不工作时也不能中断,否则晶体内的锂原子会扩散、迁移,导致探头功能下降甚至失效,近几年生产的 EDS 这方面已有了改进。

## (四)能谱分析中的几个基本概念

在能谱分析中我们常常遇到以下几个基本概念。



(1)死时间(DT):死时间是脉冲处理器占线不能处理新入射的X射线脉冲的时间,以百分比表示,70%以下时可以进行分析,一般要求在30%~40%。

(2)活时间(LT):脉冲处理器实际处理X射线脉冲的时间。

(3)分析时间(AT):收集谱所需要的实际时间。

(4)能量分辨率:能量分辨率的定义是谱线强度最大值一半处的峰宽度(半高宽FWHM)。对MnK $\alpha$ 来说Si(Li)能谱仪的分辨率(FWHM)约为130~150 eV。

(5)计数率(cps):即每秒钟输入主放大器的脉冲数目,单位为cps(counts per second)。计数率大小可通过改变束流的大小来控制,一般要求在1 000~3 000之间。计数率过低,将延长分析时间,影响分析效率;若过高,则因脉冲信号堆积而增加分析误差。

(6)逃逸峰:由Si(Li)固体探头引起,当能量为E的X光子进入探头后,在产生光电子的同时,若激发了Si的K层电子,且SiK $\alpha$ 射线从探头中逃逸出去,就会带走一部分能量(SiK $\alpha$ 的能量 $E_s=1.74$  keV),那么记录到的脉冲就相当于是由能量为 $E-E_s$ 的光子所产生,结果在能谱图上出现一个能量比主峰低1.74 keV的子峰,即逃逸峰。逃逸峰强度很小。只有入射X射线光子能量大于Si的吸收边(1.83 keV)时才会产生逃逸峰。

(7)和峰:如果收谱时计数率很高,可能有两个X光子(如:K $\alpha$ 与K $\beta$ 或K $\alpha$ 与K $\alpha$ )同时进入Si(Li)探头,这时检测到的脉冲就相当于两个X光子能量之和所产生的,因此能谱图上会在其能量之和的位置出现一个小峰,即为和峰。若存在和峰可降低计数率重新收谱。

峰识别时,逃逸峰、和峰都属虚假峰。

#### (五)WDS与EDS工作特性比较

表4-4是WDS、EDS两种谱仪的工作特性的比较。两种谱仪接收同一种信号。但由于其结构不同,工作原理不同,在微区成分的分析方面各有优势也各有其局限性,了解他们各自的工作特性,可使我们更好地利用电子探针仪进行微区成分分析。

表4-4 波谱仪与能谱仪的工作特性的比较

工作特性项目	波谱仪	能谱仪
峰值分辨率 (在5.9 keV)	5 eV左右,谱线分离性好	130 eV左右,谱线有重叠现象
检测效率	收集立体角小,检测效率低(小于30%),需要大束流,空间分辨率差,一般都在 $\mu\text{m}$ 水平	收集立体角大,探测效率高( $\sim 100\%$ ),可用小束流,空间分辨率高,最小可达毫微米(nm)
探测灵敏度	对块状试样,峰背比高,最小探测极限达0.001%,适合作“痕量”元素、轻元素分析,对薄试样,由于检出效率低,灵敏度较低。	对块状试样,由于峰背比低,最小探测限度约为0.01%,对薄试样,由于检测效率高,绝对灵敏度约为 $10^{-18}$ (g),对中等浓度的元素可得到良好的分析精度,但对“痕量”元素、轻元素及有峰重叠存在的元素,分析精度不高。



续表

工作特性项目	波谱仪	能谱仪
最小有效探针尺寸	200 nm 左右	50 nm 左右
探测元素范围	${}_{4}\text{Be} \sim {}_{92}\text{U}$	铍窗: ${}_{11}\text{Na} \sim {}_{92}\text{U}$ 超薄窗: ${}_{4}\text{Be} \sim {}_{92}\text{U}$
瞬间接受范围	约为谱仪的分辨率,若用一块晶体,一次只能分析一种元素。若同时用 4~5 块晶体,采用微机控制,可快速分析多种元素。	全部有效的能量范围,可同时检测样品中的所有元素(仪器检测范围内的)
一般数据收集的时间	几十分钟	几分钟
谱失真	很少	主要有:逃逸峰、脉冲堆积、谱峰重叠
样品状态	样品表面需满足聚焦条件,要求表面为抛光状态。	无特殊要求,适合分析固体材料、断口等自然表面细微部分的化学成分

## 4.4 电子探针仪的分析方法及应用

电子探针仪(WDS 与 EDS)有三种基本的工作方式,即定点分析、线分析和面分析。定点分析又可分为定性分析和定量分析。下面首先以波谱分析为例,对几种分析方法及应用作一简介。

### 一、定点分析

定点分析即对样品表面上某一指定点(第二相、夹杂物或基体)或某一微区区域(相、基体等)的化学成分作全谱扫描,进行定性或定量分析。其方法是:利用波谱仪上配置的光学显微镜及 SEM 的图像选定待分析的点或微区,并将其移到电子束的轰击之下,缓慢地驱动谱仪晶体的衍射角  $\theta$ ,记录下 X 射线信号强度随波长  $\lambda$  的变化曲线,将谱线强度峰值所对应的波长与标准特征 X 射线波长相比较,即可获得分析微区所含元素的定性结果,若采用多道谱仪并配以计算机自动寻谱,可在很短时间内定性完成  ${}_{4}\text{Be} \sim {}_{92}\text{U}$  全部元素的特征 X 射线波长范围的全谱扫描。图 4-35 是对某合金钢的基体成分所作的定点、定性分析的结果。

定量分析时,不仅要记录下样品发射的特征 X 射线的波长,还要记录下他们的强度(计数),然后将样品发射的特征谱线强度(每种元素只需选一根谱线,通常选强度最大的)与成分已知的标样(一般为纯元素标样)的同名谱线强度相比较,确定出该元素的含量。

例如:要定量计算样品中 A 元素的含量(浓度)时,通

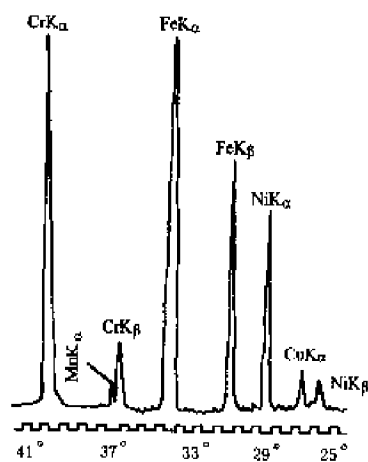


图 4-35 合金钢基体成分的波谱仪  
定点分析结果(分光晶体:LiF)





常采用纯元素 A 或 A 的化合物(已知准确成分比)作标样,在相同的分析条件下(加速电压及束流大小均不变)分别测出纯元素标样和未知样品中 A 元素的 X 射线强度  $I_A^0$  和  $I'_A$ 。相同的检测条件可以完全排除谱仪条件的影响,然后将二者分别扣除背底和计数死时间对所测量值的影响。则所测 X 射线强度之比:

$$\frac{I'_A}{I_A^0} = \frac{C_A}{C_A^0} = K_A \quad (4-9)$$

式中,  $I_A^0$  为标样的 A 元素的 X 射线强度;  $I'_A$  为未知样品中 A 元素的 X 射线强度;  $C_A^0$  为标样中 A 元素的浓度;  $C_A$  为未知样品中 A 元素的浓度;  $K_A$  为标样中 A 元素与未知样品中 A 元素的 X 射线强度之比。

纯标样的  $C_A^0=1$ ,故未知样品内被分析的 A 元素的浓度就直接等于未知样品与标样中 A 元素的特征 X 谱线的强度比  $K_A$ ,即

$$C_A = \frac{I'_A}{I_A^0} = K_A \quad (4-10)$$

如果对样品所含的全部元素都测得了强度比  $K_j$ ,则它们的浓度值可由归一化求得:

$$C_j = \frac{K_j}{\sum_{j=A} K_j} \quad (4-11)$$

但是,谱线的强度除与各元素的存在量有关以外,还受到样品总的化学成分的影响,即所谓的基体效应,而实际上纯元素标样与未知样品之间基体条件的差别极大,如果未知样品内元素的浓度高于 10%,则未经基体效应修正时  $K$  与  $C$  的相对误差一般为 25%,所以要想进一步提高定量分析的精度就必须进行基体修正。修正方法有多种,如经验校正、ZAF 校正、XPP 修正等。最为常用的是“ZAF”校正法,“Z”为原子序数修正,“A”为吸收修正,“F”为荧光修正,修正以后  $C_A = ZAFK_A$ 。

一般情况下,对原子序数大于 10,含量大于 10%的元素,修正后的含量误差可限定在 5%左右。

XPP 修正是修正精度较高的一种方法,它是使用蒙特卡洛模拟修正计算方法进行虚拟标样定量分析,其结果比 ZAF 方法修正误差要小 2/3,尤其对轻元素更要好得多。虽然如此,但由于该修正法计算量非常大,一直很难应用于实际。近年来,随着计算机的飞速发展,计算能力和运算速度均显著提高,使得 XPP 方法已开始定量分析修正中得到应用。英国牛津公司新近推出的 INCA ENERGY 能谱仪的定量分析修正已采用 XPP 法。

另外,定点分析中还必须注意导致重大误差的另一个原因——入射电子束在样品内的深度和侧向扩展(均为  $\mu\text{m}$  数量级),即产生的相互作用区。当我们从样品表面选定一个粒子或微区进行定点分析时,此粒子在抛光后有可能仅留下很薄的一层或者在表层以下存在着成分不相同的其他相,参见图 4-36,此时,谱仪实际接收到的 X 射线信号来自电子束轰击点以下一个相当深广的范围(即分析的采样体积),它可能已经超越了选定的点或微区区域,因而所得的结果将是



该体积内的某种平均成分。所以,定点分析时,一般选择若干个同类型的区域分别进行同一条条件下的分析,以求获得正确的结果。

定点微区成分分析是电子探针仪最主要的工作方式,尤其在合金沉淀相和夹杂物的鉴定等方面有着广泛的应用。由于空间分辨率的限制,被分析的粒子或相区尺寸一般应大于 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 。对于用一般方法难于鉴别的各种类型的非化学计量式的金属间化合物(如: $A_xB_y$ ,其中 $x,y$ 不一定是整数,且分别在一定范围内变化)以及元素组成随合金成分及热处理条件不同而变化的合金碳化物、硼化物、碳、氮化物等,可以通过电子探针分析鉴定。

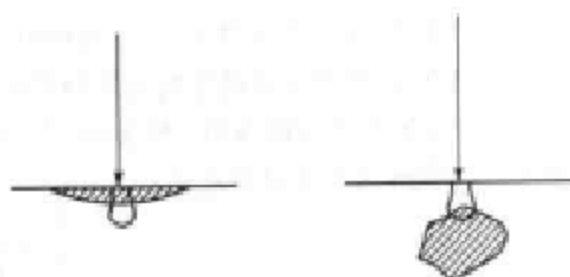


图 4-36 采样体积超越选定相区导致分析误差

## 二、线扫描分析与面扫描分析

### (一)线扫描分析(线分析)

利用线扫描可以获得某种元素沿给定直线的分布情况。其方法是:将谱仪固定在所要测量的某一元素特征 X 射线信号发生衍射的 $\theta$ 角的位置上,使电子束沿着样品上某条给定直线进行扫描,便可得到这一元素沿该直线的 X 射线强度的分布曲线,从而显示该元素在这一直线上的浓度变化;改变谱仪的位置,便可得到另一元素沿该直线的浓度变化曲线。线分析时,也可使电子束不动,通过移动样品来进行。

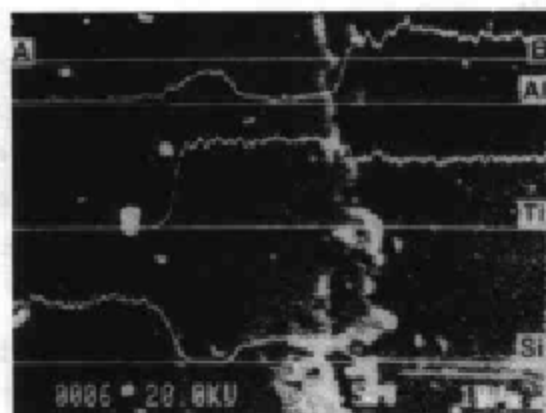


图 4-37 SiC/TiAl 接头界面处的元素线分析

线分析常常用于有关扩散的研究中,沿垂直于扩散界面的方向上作线扫描分析,可以很快显示浓度与扩散距离的关系。图 4-37 是波谱仪线分析结果。线扫描分析对于分析材料化学

热处理的表面渗层,电镀的镀层以及各种涂层的厚度、成分组成及梯度变化是一种十分有效的手段。对于测定元素在材料内部相区或界面上的富集和贫化也是行之有效的方法之一。

### (二)面扫描分析(面分析或面分布)

面扫描分析实际上是扫描电子显微镜的一种成像方式,让入射电子束在样品表面作光栅扫描,把谱仪固定在接收其中某一元素的特征 X 射线的位置上,用接收到的 X 射线信号调制 CRT 的亮度,即可得到该元素的特征 X 射线的扫描像,也就是该元素的面分布图像。图像中较亮的部位应该是样品表面该元素含量较高的区域。改变谱仪分光晶体和探头的位置就可以得到不同元素的面分布像。面扫描分析提供了样品表面某一元素浓度分布状态的信息,并可



以方便地与微观组织结合起来,对材料做更全面的研究。

利用面分析,可以准确地或定性地显示与基体成分不同的第二相质点或夹杂物的形状,能够定性地显示不同的化学成分在不同的金相组织中的分布,显示出一个微区面上某元素的偏析情况(见图4-38)。

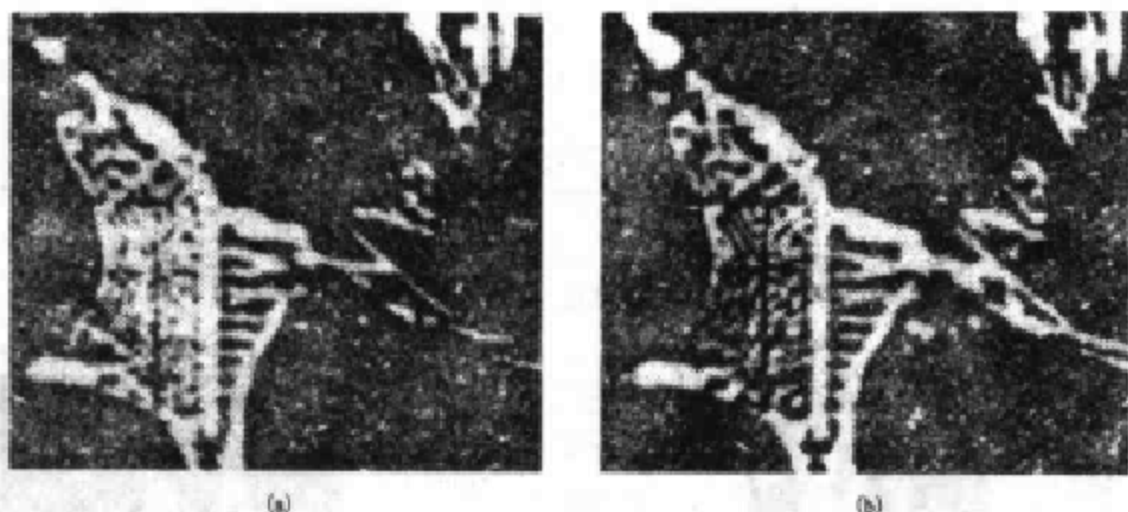


图4-38 M2高速钢的元素面分布图像

(a)W的面分布;(b)Mn的面分布

一般说来,不同区域之间浓度差应大于2倍,才能得到较好的图像,当被测元素含量较少或成分偏析不大时,图像衬度小,面分析效果则较差。

还应该指出的是,在面扫描分析过程中,图像中的X射线信号是叠加的,其总计数不应少于 $10^5$ 个,故含量越少,需要采集时间越长。显然扫描时间的长短,影响着图像的衬度,所以同一视域不同元素的特征X射线扫描像之间的亮度对比,不能被认为是各元素相对含量的标志。不同元素的线分析结果也同样不能直接凭借成分的浓度分布曲线比较各种元素的含量。

以上是以波谱分析为例,对于能谱分析,同样可以采用上述点、线、面三种分析方式。其不同之处在于,用能谱做定点分析时,利用多道分析器(MCA),可使样品中所有元素的特征X射线信号同时检测和显示。一般情况下,得到一个全谱定性分析的结果只需几十秒,这要比波谱分析快得多,进行线分析、面分析时,同时可以显示出几十种元素的分布曲线或分布图。

能谱仪探头在接收X光子信号时,不像波谱仪的分光晶体那样要求严格的聚焦条件,因而可以方便地用来研究断裂面上的各种析出物或夹杂物的成分。

图4-39是能谱点、线、面分析的结果举例。(a)是Ni基高温合金 $\gamma'$ 相的成分分析结果。 $\gamma'$ 相以Ni为基融入了Cr、Co、Ta等多种元素;(b)是对NiNbTi记忆合金800℃氧化100h后,对其氧化层(金相剖面)进行线分析,研究各种元素在氧化过程中的扩散情况;(c)图显示了Ni基高温合金组织中Cr、Ni、Hf的分布状态,晶界上不连续的相是富Hf的化合物。

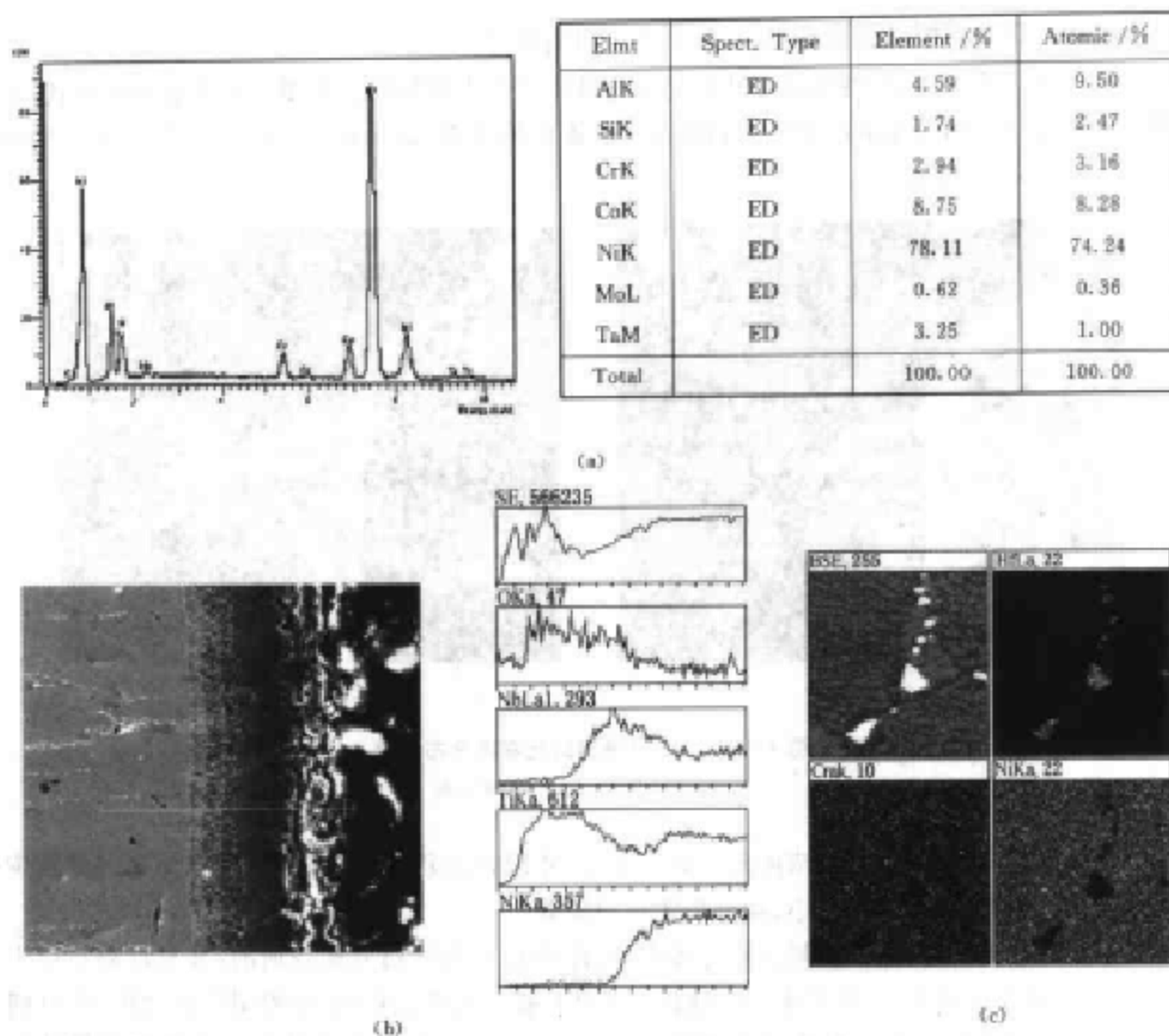


图 4-39 能谱的点、线、面分析

(a) Ni 基高温合金  $\gamma$  相的成分能谱图, 数据是它的定量结果;

(b) NiNbTi 记忆合金氧化层成分扩散的研究(线分析);

(c) Ni 基高温合金金相组织面扫描成分分析, 晶界上有富 Hf 相

## 参考文献

- 1 朱宜, 汪裕萃, 陈文雄. 扫描电镜图像的形成处理和显微分析. 北京: 北京大学出版社, 1991
- 2 张清敏, 徐源编译. 扫描电子显微镜和 X 射线微区分析. 天津: 南开大学出版社, 1988
- 3 利弗森 E 主编. 材料的特征检测(第 I 部分). (材料科学与技术丛书, 第 2A 卷). 叶恒强等译. 北京: 科学出版社, 1998
- 4 J. I. 戈尔夫坦等著. 扫描电子显微技术与 X 射线显微分析. 张大同译. 北京: 科学出版社, 1988



- 5 周玉等编. 材料分析方法. 北京:机械工业出版社,1999
- 6 左演声,陈文哲,梁伟. 材料现代分析方法. 北京:北京工业大学出版社,2000
- 7 吴刚等. 材料结构表征及应用. 北京:化学工业出版社,2002
- 8 陈世朴,王永瑞. 金属电子显微分析. 北京:机械工业出版社,1982
- 9 洪班德,崔约贤. 电子显微术在热处理质量检验中的应用. 北京:机械工业出版社,1990
- 10 Reimer L. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. 2nd ed. Heidelberg: Springer-Verlag, 1998
- 11 常铁军,祁欣. 材料近代分析测试方法. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1999
- 12 刘会杰. SiC 陶瓷与 TiAl 合金的扩散连接机理反应层成长行为研究:[博士学位论文]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2002.1

### 习题与思考题

1. 入射电子与固体样品相互作用在样品中扩散区的大小与形状同哪些因素有关?
2. 固体样品受人射电子激发产生哪些种物理信号? 其特点是什么?
3. 与透射电镜相比,扫描电镜的放大倍数有何特点?
4. 影响扫描电镜分辨率的主要因素有哪些? 通常所讲的扫描电镜分辨率是指哪种信号成像的分辨率?
5. 试说明二次电子像衬度和背散射电子像衬度有何特点?
6. 试说明扫描电镜的成像原理?
7. 比较说明三种类型电子枪的特点? 带有场发射电子枪的扫描电镜为什么可获得高的分辨率?
8. 二次电子像景深大,图像立体感强,其原因何在? 举例说明二次电子像的主要应用。
9. 为什么说电子探针是一种微区分析仪器?
10. 波、能谱仪的工作原理是什么? 比较两种谱仪在进行微区成分分析时的优缺点?
11. 直进式波谱仪和回转式波谱仪各有什么特点?
12. 电子探针有几种工作方式? 举例说明它们在分析中的应用。
13. 用以实例说明电子探针和扫描电镜的组合分析技术在实际中的应用。

## 第五章 光电子能谱与俄歇电子能谱

光电子能谱主要指 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, 简称 XPS)和紫外光电子能谱(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, 简称 UPS)。XPS 亦称化学分析电子能谱(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, 简称 ESCA),主要用于分析表面化学元素的组成、化学态及其分布,特别是原子的价态、表面原子的电子密度、能级结构;UPS 主要用于测量固体表面价电子和价带分布、气体分子与固体表面的吸附,以及化合物的化学键。

俄歇电子能谱(Auger Electron Spectroscopy, 简称 AES)可以作物体表面的化学分析、表面吸附分析、断面的成分分析。

### 5.1 光电子能谱的基本原理

#### 一、概述

光具有波、粒二象性,当它照射物体时,会与物体表面发生相互作用。物体除了对光的吸收、反射、透射外,还会发生光电发射、干涉、衍射及光致脱附等现象,因此可以用光作为探束对物体进行分析。与其他探束(电子、离子)相比,光束有 3 个特点:一是光子的质量为 0,所以对试样表面的破坏或干扰最小;二是光子是中性的,对样品附近的电场或磁场没有限制要求,也能极大地减小样品带电问题,很适合于表面研究;三是光不仅能在真空中传播,也能在大气及其他介质中传播,本身不受真空条件的限制。光电子能谱就是用 X 光和紫外光作为探束的分析技术。

#### (一)光电效应

光电效应是一种偶极子的相互作用,即光子的所有能量消耗于结合电子的激发。它是光子能谱的物理基础。在外界光的作用下,物体(主要指固体)中的原子吸收光子的能量,使其某一层电子摆脱其所受的束缚,在物体中运动,直到这些电子到达表面;如果能量足够,方向合适,便可离开物体的表面而逸出,成为光电子。

从能量方面看,光电效应过程的能量关系要满足爱因斯坦方程:

$$E_c = h\nu - E_B - (-w + r_e) \quad (5-1)$$

式中,  $E_c$  是光电子能量(动能),  $h\nu$  是光子能量,  $E_B$  是结合能,括弧内的量可看成·一个校正因子。  $r_e$  是光电子的反冲能,根据守恒定律  $r_e = M_e/M_i$ ,  $M_e$  和  $M_i$  分别是电子和离子的质量,可见  $r_e$  小得可以忽略。即使对  $H_2$  这种极端情况,  $r_e = M_e/M_i = 0.03\%$ 。因此,  $r_e$  可以忽略。只



有在特殊情况下,比如要分辨转动状态时,才考虑反冲能的影响,而一般不考虑。 $-\omega$  表示样品的逸出功,是比较重要的,它会使结合能变化几电子伏。(5-1)式的物理意义如图 5-1 所示。

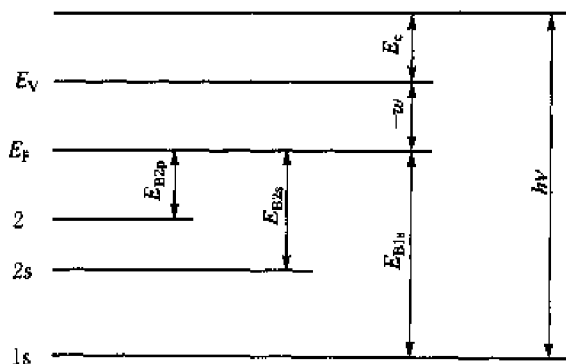


图 5-1 光电效应过程中的能量关系  
( $E_F$  为 Fermi 能级,  $E_v$  为真空能级)

## (二)光源

在光电子能谱中常用的光源有两种:一种是单色 X 光;另一种是真空紫外光。由于两者的能量不同,所产生的光电子的能级也不同。紫外光一般只能使价电子成为光电子,固体中价电子能级展宽成为能带,光电子能谱  $N(E)-E$  是连续的,它可以反映价带中电子占有的能级密度分布,如图 5-2 所示。X 射线能量高,不仅可以电离价电子,也可以电离内层电子,此时能谱是孤立的峰,如图 5-3 所示。

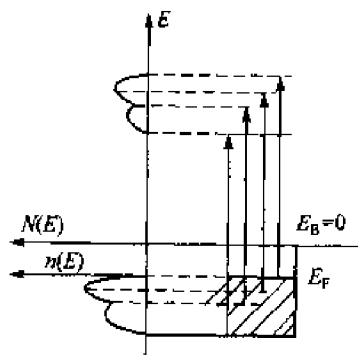


图 5-2 UPS 探测价电子能态

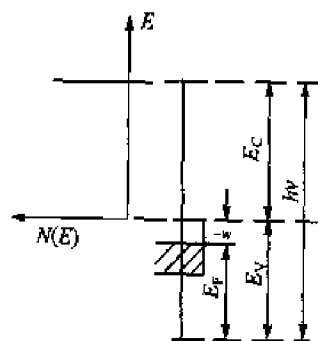


图 5-3 XPS 电离内层电子产生谱峰

### 1. X 射线源

通常用电子束轰击适当的靶,在特定的内壳中引起空位,通过辐射跃迁,原子的一个电子填充此空位,产生特征 X 射线。此过程的阈值能即是内壳电子的结合能。当轰击电子的能量刚好高于阈值时,产生的 X 射线的强度是很低的,但随着电子能量的提高,强度迅速增加,一般要求 3~5 倍于阈值能。例如,要产生 Cu 的  $K_{\alpha}$ -X 射线(K 结合能=8 979 eV),要求电压



高于 30 kV。对于较轻的元素(如铝和镁)电子束能应为阈值能的 5~10 倍,因为随着电压的升高,对设备的要求和价格急剧上升,所以要按需要购买合适的电源。

Mg 和 Al 的特征  $K_{\alpha}$ -X 射线是最重要的,它们有较好而实用的自然宽度(半高峰线宽,Al 是 0.9 eV,Mg 是 0.8 eV)。对于原子序数  $Z$  更高的元素(高于 13),K 壳的自然宽度增加,如 Cu( $Z=29$ )为 2.5 eV。除了 K 层 X 射线以外,也曾用 L 和 M 层 X 射线做过一些工作,由于它们的谱线较复杂,不如 K-X 射线满意,所以很少用。

## 2. 真空紫外源

真空紫外灯是外壳光电子谱中最重要的辐射源,由于受激自由原子或离子的去激发产生鲜明的谱线。这些线强度大,自然宽度仅几 mV,对大多数分子轨道的研究有足够的能量。表 5-1 是常用的真空紫外灯的光子源。一般这种源可以不用单色器,因为强线附近没有其他辐射产生。

真空紫外区中最广泛应用的是 He-I 线(58.4 nm,21.22 eV),这种光子是将氦原子激发到共振态后,由  $2p \rightarrow 1s$  跃迁产生的,自然宽度只有几 mV。在适宜的条件下,这种小宽度产生的光电子谱,不仅能分开不同电子状态的能级,而且能分辨振动结构,某些情况中甚至能看到转动能级。表 5-1 列出与 He-I 源有关谱线的能量和近似强度,表 5-2 给出了来自常见杂质氢和氮的谱线。

表 5-1 He-I 灯的辐射和常见杂质

线	能量/eV	$\lambda/10^{-1}$ nm	近似相对强度
He-I $2p \rightarrow 1s$	21.22	584.3	100
He-I $3p \rightarrow 1s$	23.08	537.0	2
He-I $4p \rightarrow 1s$	23.74	522.2	0.2
He-II $2p \rightarrow 1s$	40.80	303.8	依赖于电压

表 5-2 常见的杂质

元素	能量/eV	$\lambda/10^{-1}$ nm
O	9.52	1302.2
H	10.20	1215.7
N	10.92	1135.0

## (三)靶样

原则上,固体和气体都可以用电子能谱法研究,但液体要用很特殊的技术来研究。为了分析从样品靶打出的电子的动能,能谱仪应在低压下工作,以使光电子在从靶到探测器的路程上不发生碰撞。对固体样品的研究,应使环境压强尽可能低(假定样品不升华);气体样品的研究可用差分抽气法使源室维持于中等压强(0.1~100 Pa)。液体样品可蒸发后进行测量。如有





适当的差分抽气,也可以以气体形式研究低蒸汽压的液体(实际限度约 100 Pa)。电子能谱法虽然不可能研究所有的问题,但它确实涉及了相当广泛的化学领域,包括气体、固体、凝聚的蒸气和液体。

## 二、光电子能谱的测量原理

X 射线光电子能谱的测量原理很简单,它是建立在 Einstein 光电效应方程基础上的,对于孤立原子,并且忽略光电子的反冲能  $r_e$ ,光电子动能为:

$$E_c = h\nu - E_B - (-w) \quad (5-2)$$

式中,  $h\nu$  和  $-w$  是已知的,  $E_c$  可以用能量分析器测出,于是  $E_B$  就知道了。同一种元素的原子,不同能级上的电子  $E_B$  不同,所以在相同的  $h\nu$  和  $-w$  下,同一元素会有不同能量的光电子,在能谱图上,就表现为不止一个谱峰。其中最强而又最易识别的就是主峰,当然主要用主峰来进行分析。不同的元素,  $E_c$  和  $E_B$  不同,元素各支壳层的  $E_B$  具有特定值,所以用能量分析器分析光电子的  $E_c$ ,便可得出  $E_B$ ,对材料进行表面分析。

实际上,用能量分析器分析光电子动能时,分析器与样品相连,两者间存在着接触电位差  $\varphi$ ,于是进入分析器的光电子的动能为

$$E_{c1} = h\nu - E_B - (-w_1) \quad (5-3)$$

式中,  $-w_1$  是分析器材料的逸出功,  $-w_1 = -w + \varphi$ 。

这些能量关系可以清楚地从图 5-4 看出。

在式(5-3)中,如  $h\nu$  和  $-w_1$  已知,测出  $E_{c1}$  便可知  $E_B$ ,从而可进行表面分析了。X 射线光电子谱仪最适于研究内层电子的光电子谱,如果要研究价电子结构,则利用紫外光电子能谱仪更合适。

原子内壳层电子的结合能受核内电荷和核外电荷分布的影响,任何引起电荷分布发生变化的因素都能使原子内壳层电子的结合能产生变化。在光电子能谱上可以看到光电子谱峰的位移,这种现象称为电子结合能位移。由于原子处于不同的化学环境里而引起的结合能位移称为化学位移。化学位移可正可负,位移量值一般可达束缚能的百分之几。化学位移可以这样来认识,原子核附近的电子受核的引力和外层价电子的斥力,排斥力可看做是核和电子间的屏蔽效应,当失去价电子而氧化态升高时,屏蔽效应便减弱,电子与原子核的结合能增加,射出的光电子动能必然减少。化学位移的量值与价电子所处氧化态的程度和数目有关。氧化态愈高,则化学位移愈大。

在金属元素的光电子能谱中,最容易出现的是由于氧化而发生的是  $1s$  电子结合能位移。例

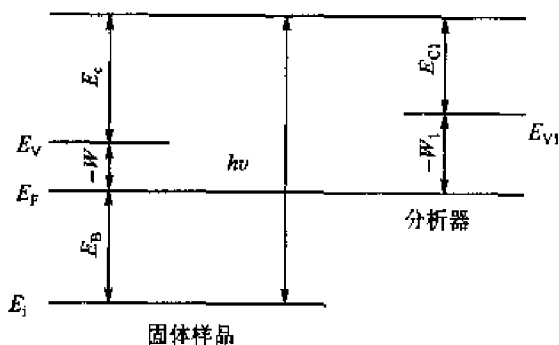


图 5-4 样品光电子与分析器光电子动能的比较



如铍(Be),它经氧化后生成 BeO,其光电子谱峰比纯铍的 1s 电子结合能向高能方向移动了 2.9 eV。当铍与氟(F)生成 BeF<sub>2</sub> 时,虽然它同 BeO 具有相同的价数,但却处在更高的氧化态,这是因为氟具有更高的电负性。因此在 BeF<sub>2</sub> 中,由氟所引起的位移比 BeO 中氧所引起的还要大,如图 5-5 所示。这种化学位移与氧化态有关的现象,在其他化合物中也是存在的,利用这一信息可研究化合物的组成。

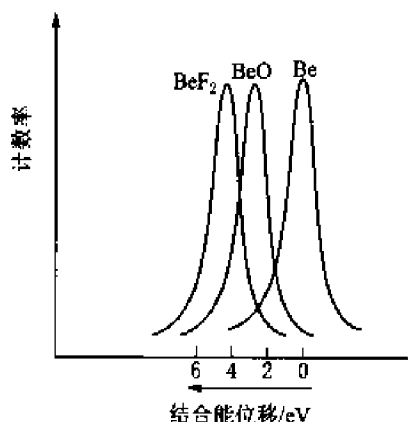


图 5-5 Be、BeO、BeF<sub>2</sub> 中 Be 的 1s 电子结合能的位移

根据测得的光电子能谱就可以确定表面存在什么元素以及该元素原子所处的化学状态,这就是 X 射线光电子谱的定性分析。根据具有某种能量的光电子的数量,便可知道某种元素在表面的含量,这就是 X 射线光电子谱的定量分析。因为只有深度极浅范围内产生的光电子,才能够能量无损地输运到表面,用来进行分析,所以只能得到表面信息。

如果用离子束溅射剥蚀样品表面,然后用 X 射线光电子谱进行分析,两者交替进行,还可得到元素及其化学状态的深度分布,这就是深度剖面分析。

光电子能谱仪的最大特点是可以获得丰富的化学信息,它对样品的损伤是最轻微的,定量也是最好的。它的缺点是由于 X 射线不易聚焦,因而照射面积大,不适于微区分析。不过近年来这方面已取得一定进展,分析者已可用约 100  $\mu\text{m}$  直径的小面积进行分析。最近英国 VG 公司制成可成像的 X 射线光电子谱仪,称为“ESCA SCOPE”,除了可以得到 ESCA 谱外,还可得到 ESCA 像,其空间分辨率可达到 10  $\mu\text{m}$ ,被认为是表面分析技术的一项重要突破。

## 5.2 光电子能谱实验技术

### 一、光电子能谱仪

#### (一) X 射线光电子能谱仪

X 射线光电子能谱仪由 X 光源(激发源)、样品室、电子能量分析器、信息放大检测器和记录(显示)系统等组成,如图 5-6 所示。激发源能量范围为 0.1~10 keV。一般常用 Mg 或 Al 的 K $\alpha_1$  和 K $\alpha_2$  复合线,它们的 K $\alpha_1$  和 K $\alpha_2$  双线间隔很近,可视为一条线。Mg 的 K $\alpha$  线能量为 1 253.6 eV,线宽(半宽度)为 0.7 eV;Al 的 K $\alpha$  线能量为 1 486.6 eV,线宽约为 0.85 eV。使用单色器可使线宽变窄去除 X 射线伴线产生的伴峰,及减弱连续 X 射线(韧致辐射)造成的连续背景,从而提高信噪比和提高分辨率;但单色器的使用显著减弱 X 射线强度,影响检测灵敏度。

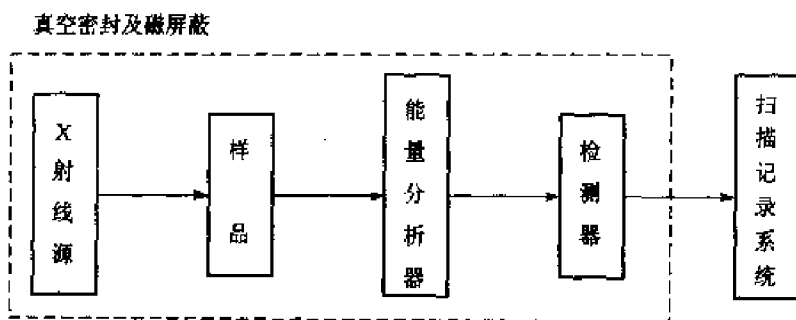


图 5-6 X 射线光电子能谱仪方框图

为保证光电子的无碰撞运动和保持试样表面的清洁状态,样品室(包括送样机构及样品台)必须处于超高真空( $10^{-7} \sim 10^{-9}$  Pa)中。样品经原子级表面清洁处理(如氢离子清洗)后由送进系统送入样品室,置于能精确调节位置的样品台上,样品台具有三维移动、绕法线转动和倾斜 5 个自由度。

X 射线不容易偏转和聚焦,只能利用光阑来缩小其光斑尺寸。但光阑孔太小,光强将很弱,光电子数量太少,要求检测灵敏度过高,所以 X 射线照射样品的面积较大,使能量分辨率下降。而球偏转型电子能量分析器允许源面积较大,聚焦特性也很好。

能量分析器用于测定样品发射的光电子能量分布,如图 5-7 所示。光电子谱仪常用半球形静电式偏转型能量分析器,它由内外两个同心半圆球构成,进入分析器各入口的电子,在电场作用下发生偏转,沿圆形轨道运动。当控制电压一定时,电子运动轨道半径取决于电子的能量,如图 5-7 所示。具有某种能量( $E_2$ )的各个电子以相同半径运动并在出口处的探测器上聚焦,而具有其他能量(如  $E_3$  与  $E_1$ )的电子则不能聚焦在探测器上。

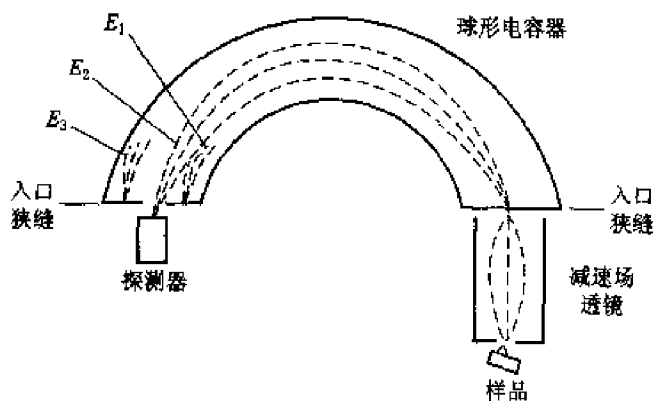


图 5-7 半球偏转型能量分析器

如此连续改变扫描电压,则可以依次使不同能量的电子在探测器上聚焦,从而得到光电子能量分布。在能量分析器中,经能量(或动量)“分析”的光电子被探测器(常用通道式电子倍增器)接受并经放大后以脉冲信号的方式进入数据采集和处理系统,给出谱图。

## (二) 紫外光电子能谱仪

紫外光电子能谱仪与 X 射线光电子能谱仪非常相似,只需把激发源变换一下即可。目前采用的光源为光子能量小于 100 eV 的真空紫外光源(常用 He、Ne 等气体放电中的共振线)。这个能量范围的光子与 X 射线光子可激发样品芯层电子不同,只能激发样品中原子、分子的



外层价电子或固体的价带电子,因此紫外光电子能谱与 X 射线光电子能谱相比,具有其自身的应用特点。对于气体样品而言,紫外光电子发射方程为

$$h\nu = E_B + E_c + E_v + E_r \quad (5-4)$$

在紫外光电子能谱的能量分辨率下,分子转动能( $E_r$ )太小,不必考虑;而分子振动能( $E_v$ )可达数百毫电子伏特(约 0.05~0.5 eV),且分子振动周期约为  $10^{-13}$  s,而光电离过程发生在  $10^{-16}$  s 的时间内,故分子的(高分辨率)紫外光电子能谱可以显示振动状态的精细结构。

由于紫外光电子能谱提供分子振动(能级)结构特征信息,因而与红外光谱相似,可用于一些化合物的结构定性分析。通常采用未知物(样品)谱图与已知化合物谱图进行比较的方法鉴定未知物。紫外光电子谱图还可用于鉴定某些同分异构体,确定取代作用和配位作用的程序和性质,检测简单混合物中各种组分等。

紫外光电子谱的位置和形状与分子轨道结构及成键情况密切相关,紫外光电子谱中一些典型的谱带形状如图 5-8 所示。紫外光电子能谱法能精确测量物质的电离电位,对于气体样品,电离电位近似对应于分子轨道能量。

由上述可知,依据紫外光电子能谱可以进行有关分子轨道和化学键性质的分析工作,如测定分子轨道能级顺序(高低),区分成键轨道、反键轨道与非键轨道等,因而为分析或解释分子结构、验证分子轨道理论的结果等工作提供了依据。图 5-9 所示为一些典型轨道的电离电位,即其相应紫外光电子谱带出现位置。如  $\pi$ (键)轨道,其电离电位在 10 eV 左右,此图有助于分析谱峰所对应轨道的性质。

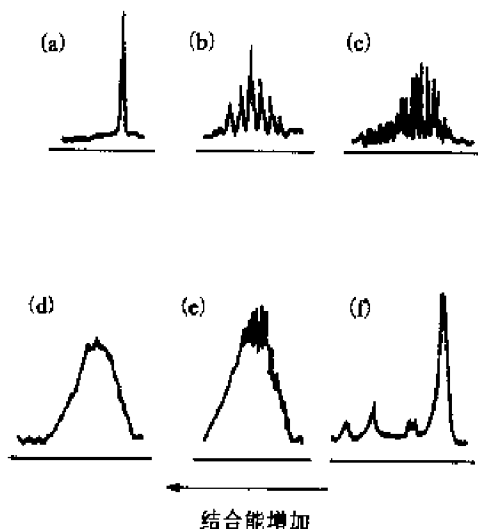


图 5-8 紫外光电子谱中典型的谱带形状

- (a) 非键或弱键轨道; (b)、(c) 成键或反键轨道;  
(d) 非常强的成键或反键轨道; (e) 振动叠加在离子的连续谱上;  
(f) 组合谱带

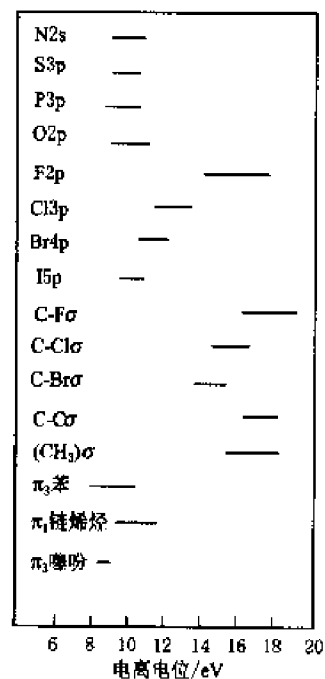


图 5-9 一些典型的轨道  
电离电位范围



在固体样品中,紫外光电子有最小逸出深度,因而紫外光电子能谱特别适合于固体表面状态分析。可应用于表面能带结构分析(如聚合物价带结构分析)、表面原子排列与电子结构分析及表面化学研究(如表面吸附性质、表面催化机理研究)等方面。显然,紫外光电子能谱法不适用于进行元素定性分析。由于谱峰强度的影响因素太多,因而紫外光电子能谱法尚难于准确进行元素定量分析。

## 二、样品的测定

### (一)样品的制备与安装

一般情况下,尤其在分析样品自然表面时,无须制备,不然任何制备方法均易改变样品表面组分。但分析前,样品表面必须去除易挥发的污染物。一般的制样方法有:

(1)在另外的真空系统中除气或用合适的溶剂(正己烷或其他低碳氢溶剂,如无水乙醇等)清洗。如样品对  $O_2$  敏感,还需在  $N_2$  气氛(手套箱等)中操作。

(2) $Ar^+$  离子刻蚀。但要注意, $Ar^+$  离子刻蚀可能会改变表面化学性质(常发生还原反应的效果),以及产生择优溅射效应,以致不能正确反映表面初始状态和组分。

(3)打磨。用 600 号碳化硅砂纸打磨表面,也可以去除样品表面明显的沾污物。不过这样做时,会局部生热,使表面与周围气体可能发生反应(如空气中会氧化,氮气中生成氮化物等)。打磨时还会引起表面粗糙,会降低 XPS 的信号强度。此法不能满意地用于碱金属或碱土金属。

(4)断裂或刮削。有些能谱仪,带有合适的装置,能在超高真空下,对许多材料进行真空断裂或刮削,以得到新鲜的清洁表面。

(5)研磨成粉末。用氧化铝(刚玉)研钵,把样品研磨成粉末,可以测得相组分。研磨时,会局部升温,故应缓慢地研磨,以减小新鲜样品的化学变化。研磨前后,应保持研钵的清洁(如用硝酸擦洗、砂纸打磨、无水乙醇清洗、脱水干燥等)。

粉末样品的安装常用以下几种方法:

(1)常用双面胶带沾上粉末样品后,轻轻抖落多余部分。在沾粉末样品时,样品台(面上已粘有双面胶带)不能在粉末样品上平移,只能上、下触压,以免把胶带上的高聚物翻滚到样品表面,妨碍测试。注意选用适宜超高真空工作的胶带。要求尽可能不要在真空中放气,并且组分尽量简单(如只含 C、H 等)。

(2)样品也可以直接压在 In 箔上(借助清洁的 Ni 片压板等)。

(3)以金属栅网做骨架压片,常用的栅网以金、银或铜等材质为好。

(4)直接压片。

### (二)仪器校正

为了对样品进行准确测量,得到可靠数据,必须对仪器进行校正,最好的方法是用标样来校正谱仪的能量标尺,常用的标样是 Au、Ag 和 Cu,纯度须在 99.8% 以上;采用窄扫描(小于



等于 20 eV)以及高分辨率(分析器的通过能量约为 20 eV)的收谱方式。目前国际上公认的清洁 Au、Ag 和 Cu 的谱峰位置见表 5-3。由于  $\text{Cu}2p_{3/2}$ 、 $\text{Cu}L_3\text{MM}$  和  $\text{Cu}3p$  三条谱线的能量位置几乎覆盖常用的能量标尺(0~1 000 eV),所以 Cu 样品可提供较快和简单的对谱仪能量标尺的检验。

表 5-3 清洁 Au、Ag 和 Cu 各谱线的结合能( $E_B/\text{eV}$ )

标 样	Al $K\alpha$	Mg $K\alpha$
Cu3p	75.14	75.13
Au4f <sub>7/2</sub>	83.98	84.00
Ag3d <sub>5/2</sub>	368.26	368.27
CuL <sub>3</sub> MM	567.96	334.94
Cu2p <sub>3/2</sub>	932.67	932.66
AgM <sub>4</sub> NN	1 128.78	895.75

### (三)收谱

首先接收宽谱,扫描范围为  $E_B=0\sim1\,000\text{ eV}$  或更高,它应包括可能元素的最强峰。能量分析器的通能约 100 eV,接收狭缝选最大,尽量提高灵敏度,以减少接收时间,增大检测能力。

其次接收窄谱,用以鉴别化学态、定量分析和峰的解迭。必须使峰位和峰形都能准确测定,扫描范围小于 25 eV,分析器通过能量(pass energy)选用小于等于 25 eV,并减小接收狭缝,以提高分辨率;可减小步长,增加接收时间。对辐射敏感或较短时间内才存在的峰应先收,接收时间长短以 X 射线辐照下不影响样品化学态变化为原则。

### (四)识别谱图

#### 1. 谱线的种类

从样品发射的光电子,若没有经历能量损失,在电子能谱图中,就以峰的形式出现。若经历随机的多重能量损失,就会在峰的高结合能侧,以连续的升高的背景形式出现。常见的谱线有三类:一类为技术上基本谱线(如 C、O 等污染线);二类为与样品物理、化学本质有关的谱线;三类为仪器效应的结果(如 X 射线非单色化产生的卫星伴线等)。

#### (1)光电子谱线。

在能谱图中最强的光电子谱线较对称也最窄。不过纯金属的光电子谱线因与传导电子的耦合,故相当大的不对称。高结合能侧的光电子峰要比低结合能侧的宽 1~4 eV。对绝缘样品而言,其光电子峰要比导体样品的宽约 0.5 eV。

#### (2)Auger 线。

具有较复杂样式的线组。XPS 中可观察到 4 种主要系列:KLL、LLM、MNN 和 NOO。Auger 电子的本质决定了 Auger 线在谱图中的特点:Auger 线的结合能峰位随不同 X 射线源



而不同(对 Al  $K_{\alpha}$  和 Mg  $K_{\alpha}$  两种不同的 X 射线源,其差值为 233.0 eV、Al  $K_{\alpha}$  源时的结合能大)。最终空位处于价能级的内层型 Auger 线,常常至少有一个强峰,并且峰宽类似于最强的光电子谱峰。主要的 Auger 线峰位常与光电子峰位一起汇编。

### (3) X 射线的卫星伴线。

若使用非单色化 X 射线源,还有一些光子能量较高的次要 X 射线分量。因此在 XPS 谱图中,会在主峰的低结合能侧出现伴峰。对 Mg 和 Al 靶而言,这些卫星峰的能量与强度见表 5-4。

表 5-4 X 射线的卫星线能量与强度

		$\alpha_{1,2}$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\beta$
Mg	间距(eV)	0	8.4	10.2	17.5	20.0	48.5
	相对高度	100	8.0	4.1	0.55	0.45	0.5
Al	间距(eV)	0	9.8	11.8	20.1	23.4	69.7
	相对高度	100	6.4	3.2	0.4	0.3	0.55

偶尔不是来自阳极靶材的一些 X 射线也会辐照到样品上,在谱图上会出现一些小的强峰,但与标准峰有一定能量间隔。这些谱线来自 Al 靶中的杂质 Mg,或相反的情况,或阳极 Cu 基底,或阳极氧化物,或 X 射线窗口的 Al 箔。这些线会搅乱对谱线的分析,尽管对非单色化的谱图很少出现或对单色化源的谱图不可能出现,但在排除所有其他可能性后,应考虑这些“鬼线”。

### (4) 携上线(Shake-up)。

在光电离过程中,若离子不处在基态,而处在激发态(比基态高出几个 eV),则此时这部分原子发射的光电子动能将有所减小。减小量恰为基态与激发态间的能量差。这种效应就会使谱图上比主峰结合能高几个 eV 处出现伴峰(即携上峰)。对顺磁化合物而言,携上峰的强度可接近主光电子峰。有时携上峰还不止一个,有时也会在 Auger 线的轮廓中,出现携上峰。通过对携上峰间距与相对强度的测量来鉴别化学态是很有用的。

### (5) 多重裂分。

从 s 轨道电离发射一个电子后,留下新的未配对电子与原子中其他未配对电子的耦合,会产生具有不同终态构型因而是不同能量的离子。这会引起一个光电子峰不对称地裂分成几个组分。多重裂分也可发生在  $p^-$  能级的电离,会产生更复杂的结果。在合适情况下,会增加自旋双线间距,如在第一排过渡金属中  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  谱线间隔所表明的那样,以及会产生组分峰形不显眼的不对称性,不过这种对 p 双线的影响常被携上峰弄模糊。

### (6) 能量损失线。

对有些材料,由于光电子和样品表面区电子间的相互作用,会引起特定的能量损失。通常主峰高结合能侧 20~25 eV 处出现明显的不怎么尖的驼峰。而在绝缘体中,这种现象弱得



多。对金属,这种现象非常明显。出现等离子体激元(plasmon)源自传导电子的集团振荡。它们分为体等离子体激元(较强)和表面等离子体激元(较弱),并且  $E_{sp} = E_{bp}/1.414$  ( $E_{sp}$  为表面等离子体激元能量,  $E_{bp}$  为体等离子体激元能量)。在非金属中不易看到,也不是所有金属都很明显,只在 IA 和 IIA 族金属中才有明显的等离子体激元线。

#### (7) 价电子线和谱带。

指  $E_F$  以下 10~20 eV 区间内强度较低的谱图。这些谱线是由分子轨道和固体能带发射的光电子产生的。当内层电子的 XPS 在形状和位置十分类似时,有时可应用价带及价电子谱线来鉴别化学态和不同材料。

### 2. 谱线识别

(1) 首先要识别存在于任一谱图中的 Cls、Ols、C(KLL) 和 O(KLL) 谱线。有时它们还较强。

(2) 识别谱图中存在的其他较强的谱线。识别与样品所含元素有关的次强谱线。同时注意有些谱线会受到其他较强谱线的干扰,尤其是 C 和 O 谱线的干扰。如 Ru3d 受 Cls, V2p 及 Sb3d 受 Ols, I(MNN), Cr(LMM) 受 O(KLL) 和 Rn(MMN) 受 C(KLL) 的干扰等。

(3) 识别其他和未知元素有关的最强、但在样品中又较弱的谱线,此时要注意可能谱线的干扰。

(4) 对自旋裂分的双重谱线,应检查其强度比以及裂分间距是否符合标准值。一般地,对 p 线,双重裂分之比应为 1:2; 对 d 线,应为 2:3; 对 f 线,应为 3:4(也有例外,尤其是 4p 线,可能小于 1:2)。

(5) 对谱图背底的说明。在谱图中,明确存在的峰均由来自样品中出射的未经非弹性碰撞、没有能量损失的光电子组成的。而经非弹性碰撞、能量损失的那些电子就在结合能比特征峰高的一侧形成背底。由于能量损失是随机和多重散射,故背景是连续的。并且非单色化谱中的背底要高于单色化的,这是由于韧致(Bremsstrahlung)辐射所致。谱中的噪音主要不是仪器造成的,而是计数中收集的单个电子在时间上的随机性造成的。在任何通道上收集的计数标准偏差等于计数平方根的倒数,故峰叠加其上的背底表示样品、激发源和仪器传输性能的特性。

## 5.3 光电子能谱的应用

### 一、元素及其化学态的定性分析

元素(及其化学状态)的定性分析即以实测光电子谱图与标准谱图相对照,根据元素特征峰位置(结合能及其化学位移)确定样品(固态样品表面)中存在哪些元素及这些元素存在于何种化合物中。标准谱图载于相关手册、资料中,常用的 Perkin-Elmer 公司的(X 射线光电子谱





手册)载有从 H 开始的各种元素的标准谱图(以 Al K $\alpha$  和 Mg K $\alpha$  为激发源),谱图中有光电子谱峰与俄歇谱峰位置并附有化学位移数据。图 5-10 为标准谱图示例。定性分析原则上可以鉴定除氢、氦以外的所有元素,分析时首先通过对样品(在整个光电子能量范围)进行全扫描,以确定样品中存在的元素;然后再对所选择的谱峰进行窄扫描,以确定化学状态。图 5-11 为已标志的  $(C_3H_7)_4NS_2PF_2$  的 X 射线光电子谱图。由图可知,除氢以外,其他元素的谱峰均清晰可见。图中氧峰可能是杂质峰,或说明该化合物已部分氧化。

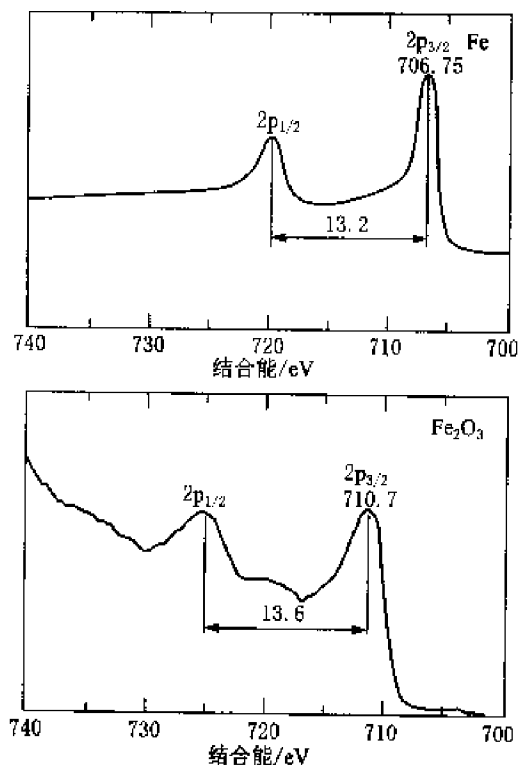


图 5-10 X 射线光电子标准谱图示例

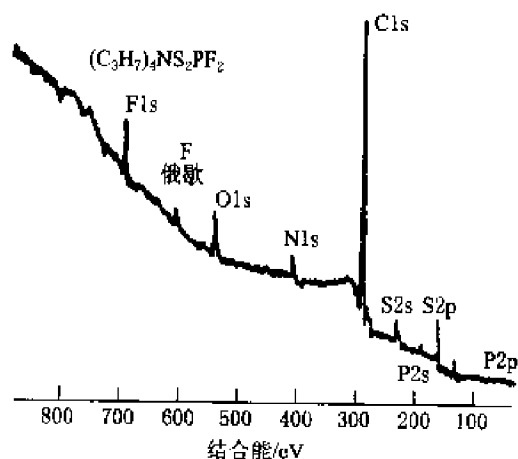


图 5-11  $(C_3H_7)_4NS_2PF_2$  的 X 射线光电子谱图

定性分析时,必须注意识别伴峰和杂质、污染峰(如样品被  $CO_2$ 、水分和尘埃等玷污,谱图中出现 C、O、Si 等的特征峰)。定性分析时一般利用元素的主峰(该元素最强最尖锐的特征峰)。显然,自旋-轨道分裂形成的双峰结构情况有助于识别元素,特别是当样品中含量少的元素的主峰与含量多的另一元素非主峰相重叠时,双峰结构是识别元素的重要依据。联合利用光电子谱峰和俄歇峰进行定性分析的方法通常是有效的,相关内容可查阅参考文献。

## 二、定量分析

X 射线光电子谱用于元素定量分析有理论模型法、灵敏度因子法、标样法等各种方法,已有多种定量分析理论模型。但由于实际问题的复杂性(如样品表面的污染、谱仪结构、操作条件的不同等),目前理论模型法的实际应用及其准确性还受到很大的限制,所以下面简介目前



应用最广的元素(原子)灵敏度因子法。灵敏度因子  $S$  定义为

$$S = eAf y \sigma \theta T \lambda_e \quad (5-5)$$

式中,  $e$  为电子电荷;  $A$  为被探测光电子的发射面积;  $f$  为 X 射线的通量;  $y$  为产生额定能量光电子的光电过程的效率, 即指从某能级光电离的光电子其能量未因某种原因(如振激、振离等)受到损失者(具有额定能量者)占从此能级电离出去的所有光电子的百分数;  $\sigma$  为一个原子特定能级的光电离截面, 这个能级上的一个电子光致电离发射出去的几率;  $\theta$  为角度因子, 与 X 射线入射方向及接收光电子方向有关的因子;  $T$  为谱仪检测出自样品的光电子的检测效率,  $T$  与光电子能量有关;  $\lambda_e$  为非弹性散射平均自由程。

设在样品“表面区域”内(约  $3\lambda_e \cos \theta$  深度范围), 各元素密度均匀, 且在此范围内入射的 X 射线强度保持不变, 则某元素光电子峰强度( $I$ )与其  $S$  之关系为

$$I = n \cdot S \quad (5-6)$$

式中,  $n$  为原子密度, 即单位体积原子数。

根据(5-6)式, 对于样品中任意两元素  $i$  和  $j$  有

$$n_i/n_j = (I_i/I_j) \cdot (S_j/S_i) \quad (5-7)$$

而元素  $i$  的原子分数为

$$C_i = n_i / \sum n_j = (I_i/S) / \sum (I_j/S_j) = 1 / \sum [(I_j/I_i)(S_i/S_j)] \quad (5-8)$$

由以上两式可知, 因  $I_i/I_j$  可测, 故只要求得  $S_i/S_j$ , 则  $n_i/n_j$  及  $C_i$  均可求,  $S$  可通过计算或实验获得, 完全理论计算  $S$  误差很大, 最好实测。通常设 Fls 的灵敏度因子为 1, 其他元素的灵敏度因子是与 Fls 灵敏度因子相比较的相对值。部分元素灵敏度因子值可从有关文献中查到。一般 X 射线光电子谱仪生产厂家均针对具体仪器给出灵敏度因子值。

X 射线光电子能谱采用灵敏度因子法定量结果的准确性比俄歇能谱相对灵敏度因子法定量好, 一般误差可以不超过 20%。由于在一定条件下谱峰强度与其含量成正比, 因而可以采用标样法(与标准样品谱峰相比较的方法)进行定量分析, 精确度可达 1%~2%, 但由于标样制备困难费时, 且应用具有一定的局限性, 故标样法尚未得到广泛采用。

### 三、化学结构分析

通过谱峰化学位移的分析不仅可以确定原子存在于何种化合物中, 还可以研究样品的化学结构。图 5-12 所示分别为“1,2,4,5-苯四甲酸”, “1,2-苯二甲酸”以及苯甲酸钠的 C1s 光电子谱图。这些化合物中的碳原子分别处于两种不同的化学环境中(一种是苯环上的碳, 一种是羧基碳), 因而它们的 C1s 谱是两条分开的峰。谱图中两峰的强度比 4:6、2:6 和 1:6 恰好符合 3 种化合物中羧基碳和苯环碳的比例。由此种比例可以估计苯环上取代基的数目, 从而确定其结构。图 5-13 所示为聚乙烯与聚氟乙烯的 C1s 谱图, 由图可知, 与聚乙烯相比, 聚氟乙烯 C1s 对应于不同的基团—CFH—与—CH<sub>2</sub>—, 成为两个部分分开且等面积的峰。

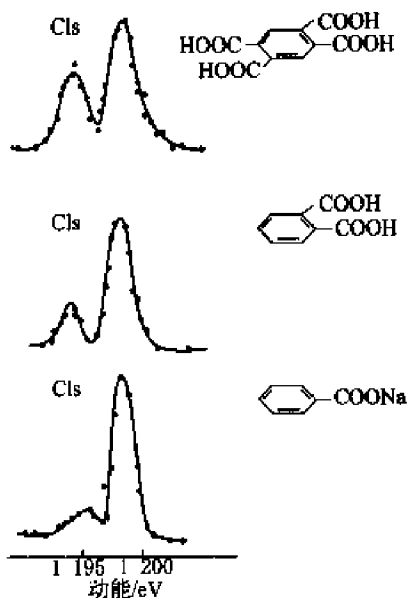


图 5-12 “1,2,4,5-苯四甲酸”、  
“1,2-苯二甲酸”以及苯  
甲酸钠的 Cls 光电子谱图

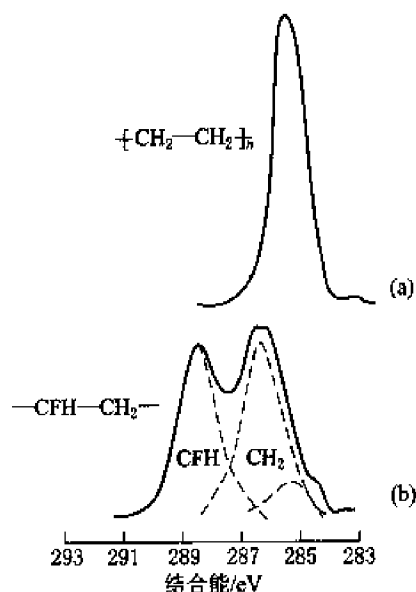


图 5-13 聚乙烯与聚氟  
乙烯的 Cls 谱图

## 5.4 俄歇电子能谱分析

### 一、俄歇电子能谱的基本原理

#### (一) 俄歇电子的动能

俄歇电子能谱主要是依靠俄歇电子的能量来识别元素的,因此准确了解俄歇电子的能量对俄歇电子能谱的解析是非常重要的。通常有关元素的俄歇电子能量可以从俄歇手册上直接查得,不需要进行理论计算。但为了更好地理解俄歇电子能量的物理概念以及理解俄歇效应的产生,下面简单介绍俄歇电子动能的半经验计算方法。

从俄歇电子跃迁过程可知,俄歇电子的动能只与元素激发过程中涉及的原子轨道的能量有关,而与激发源的种类和能量无关。俄歇电子的能量可以从跃迁过程涉及的原子轨道能级的结合能来算。对于 WXY 俄歇跃迁过程所产生的俄歇电子的能量可以用下面的方程表示:

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z + \Delta) \quad (5-9)$$

式中,  $E_{WXY}(Z)$  为原子序数为  $Z$  的原子的 WXY 跃迁过程的俄歇电子的动能, eV;  $E_W(Z)$  为内层 W 轨道能级的电离能, eV;  $E_X(Z)$  为外层 X 轨道能级的电离能, eV;  $E_Y(Z + \Delta)$  为双重电离态的 Y 轨道能级的电离能, eV。

通过半经验的简化,俄歇电子的能量表达式(5-9)简化为表达式(5-10):



$$E_{wxy}(Z) = E_w(Z) - 1/2[E_x(Z) + E_x(Z+1)] - 1/2[E_y(Z) + E_y(Z+1)] \quad (5-10)$$

式中,  $E_x(Z+1)$  为原子序数为  $Z+1$  的元素的原子外层  $X$  轨道能级的电离能, eV;  $E_y(Z+1)$  为原子序数为  $Z+1$  的元素的原子外层  $Y$  轨道能的电离能, eV。

对于固体发射的俄歇电子, 还需要考虑逸出功, 因此可以用下式来表示俄歇电子的能量。

$$E_{wxy}(Z) = E_w(Z) - 1/2[E_x(Z) + E_x(Z+1)] - 1/2[E_y(Z) + E_y(Z+1)] - (-W) \quad (5-11)$$

式中,  $-W$  为电子的逸出功, eV。

## (二) 俄歇电子强度

俄歇电子的强度是俄歇电子能谱进行元素定量分析的基础。由于俄歇电子在固体中激发过程的复杂性, 到目前为止还难以用俄歇电子能谱来进行绝对的定量分析。俄歇电子强度除与元素的量有关外, 还与原子的电离截面、俄歇产率以及逃逸深度因素有关, 下面分别介绍。

### 1. 电离截面

所谓电离截面是指当原子与外来粒子(光子、电子或离子)发生作用时, 发生电子跃迁产生空位的几率。根据半经验方法计算, 电离截面可以用下式来进行计算。

$$Q_w = [6.51 \times 10^{-18} a_w b_w / (E_w)^2] \{1/U \ln[(4U)/(1.65 + 2.35e^{1-U})]\} \quad (5-12)$$

式中,  $Q_w$  为原子的电离截面,  $\text{cm}^2$ ;  $E_w$  为  $W$  能级电子的电离能, eV;  $U$  为激发源能量与能级电离能之比,  $E_p/E_w$ ;  $E_p$  为激发源的能量, eV; 而  $a_w$ 、 $b_w$  是两个常数。

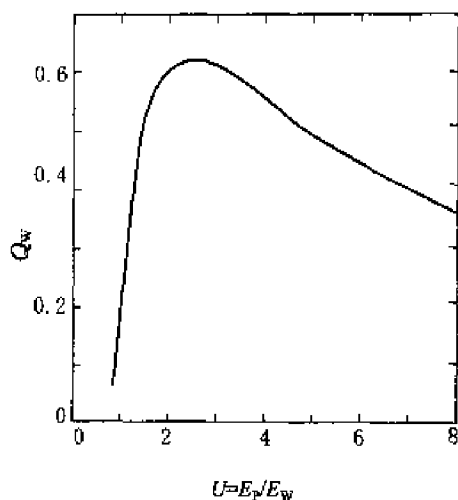
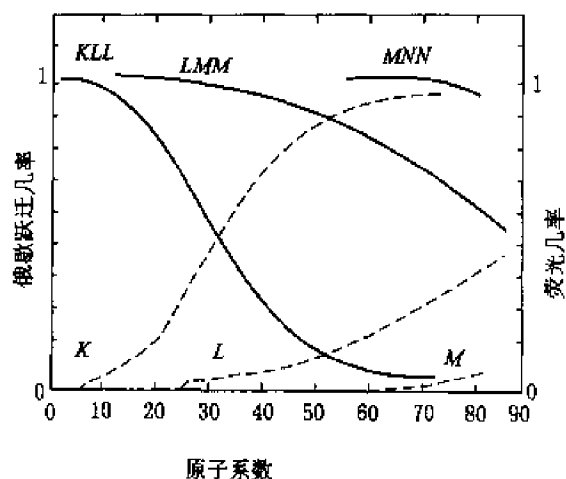
从式(5-12)可以看出电离截面( $Q_w$ )是激发能与电离能之比( $U$ )的函数。图 5-14 揭示了电离截面与  $U$  的关系。

### 2. 俄歇跃迁几率与 X 射线荧光几率

在激发原子的去激发过程中, 存在两种不同的退激发方式: 一种是前面所介绍的电子填充空位产生二次电子的俄歇跃迁过程; 另一种则是电子填充空位产生 X 射线的过程, 定义为荧光过程。俄歇跃迁几率( $P_A$ )与荧光产生几率  $P_X$  之和为 1, 可用下式来表示:

$$P_A + P_X = 1 \quad (5-13)$$

根据半经验计算,  $K$  能级激发的  $P_A$  与  $P_X$  的关系可以用图 5-15 表示。从图上可以看出, 当元素的原子序数小于 19 时(即轻元素), 俄歇跃迁几率( $P_A$ )在 90 以上。直到原子序数增加到 33 时, 荧光几率才与俄歇几率相等。根据俄歇电子能量分布图和俄歇几率分布图, 原则上对于原子序数小于 15 的元素, 应采用  $K$  系列的俄歇峰; 而原子序数在 16~41 间的元素,  $L$  系列的荧光几率为零, 应采用  $L$  系列的俄歇峰; 而当原子序数更高时, 考虑到荧光几率为零, 应采用  $M$  系列的俄歇峰。在实际分析中, 选用哪个系列的俄歇线还必须考虑到信号强度的问题。如  $\text{Si}$  元素, 虽然  $K$  系俄歇线的荧光几率几乎为零, 但由于  $\text{Si KLL}(1380 \text{ eV})$  线的信号较弱, 最常用的分析线则是  $\text{Si VV}(89 \text{ eV})$ 。

图 5-14  $Q_w$  与  $U$  的关系图 5-15  $P_A, P_x$  与原子序数的关系

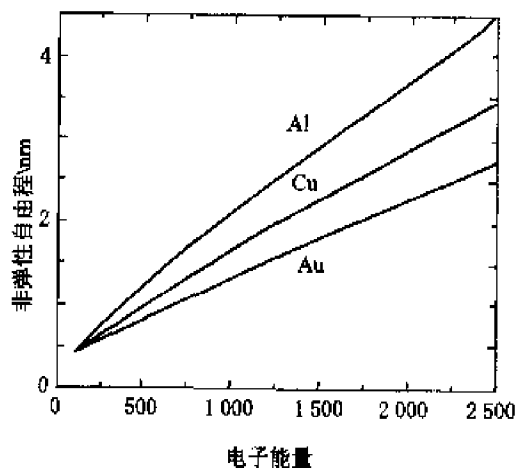
### 3. 平均自由程与平均逃逸深度

俄歇电子的强度还与俄歇电子的平均自由程有关。因为激发过程产生的俄歇电子在向表面输运过程中,俄歇电子的能量由于弹性和非弹性散射而损失,最后成为二次电子背景。而只有在浅表面产生的俄歇电子才能被检测到,这也是俄歇电子能谱应用于表面分析的基础。逃逸出的俄歇电子的强度与样品的取样深度存在指数衰减的关系。

$$N = N_0 e^{-z/\lambda} \quad (5-14)$$

式中, $N$  为到达表面的俄歇电子数; $N_0$  为所有的俄歇电子数; $z$  为样品取样深度, nm; $\lambda$  为非弹性散射平均自由程, nm。

一般来说,当  $z$  达到  $3\lambda$  时,能逃逸到表面的电子数仅占 5%,这时的深度称为平均逃逸深度。平均自由程并不是一个常数,它与俄歇电子的能量有关。图 5-16 表示了平均自由程  $\lambda$  与俄歇电子能量的关系。从图上可见,在 75~100 eV 处存在一个最小值。俄歇电子能量在 100~2 000 eV 之间, $\lambda$  与  $E^{1/2}$  成正比关系。这一能量范围正是进行俄歇电子能谱分析的范围。平均自由程  $\lambda$  不仅与俄歇电子的能量有关,还与元素材料有关。

图 5-16 平均自由程  $\lambda$  与俄歇电子能量的关系

### 4. 俄歇谱

常用的俄歇电子能谱有直接谱和微分谱两种。直接谱即俄歇电子强度[密度(电子数)]



$N(E)$  对其能量  $E$  的分布  $[N(E)-E]$ 。而微分谱由直接谱微分而来,是  $dN(E)/dE$  对  $E$  的分布  $[dN(E)/dE-E]$ 。微分改变了谱峰的形状(直接谱上的一个峰,到微分谱上变成一个“正峰”和一个“负峰”),大大提高了信噪比(使本底信号平坦,俄歇峰清楚地显示出来),便于识谱。用微分谱进行分析时,一般以负峰能量值作为俄歇电子能量,用以识别元素(定性分析),以峰-峰值(正负峰高度差)代表俄歇峰强度,用于定量分析。常见的俄歇谱如图 5-17。

原子化学环境[化学环境指原子的价态或在形成化合物时,与该(元素)原子相结合的其他(元素)原子的电负性等情况]的变化,不仅可能引起俄歇峰的位移(称化学位移),也可能引起其强度的变化,这两种变化的交叠,则将引起俄歇谱(图)形状的改变。比如原子发生电荷转移(如价态变化)引起内层能级变化,从而改变俄歇跃迁能量,导致俄歇峰位移;又比如不仅引起价电子的变化(导致俄歇峰位移),还形成新的化学键(或带结构)以致电子重新排布的化学环境改变,将导致谱图形状的改变(称为价电子谱)等。图 5-18 为 Mo(110)清洁表面与氧化表面俄歇谱。可以看出氧化后俄歇峰发生了明显的变化。

除化学环境变化引起俄歇谱(图)变化外,由于俄歇电子逸出固体表面时,有可能产生不连续的能量损失,从而造成在主峰的低能端产生伴峰的现象,这类峰与入射电子能量有关,产生机理也很复杂。如入射电子引起样品闪亮层电子电离而产生伴峰(称为电离损失峰);又如入射电子激发样品(表面)中结合较弱的价电子产生类似等离子体振荡的作用而损失能量,形成伴峰(称等离子体伴峰)等。

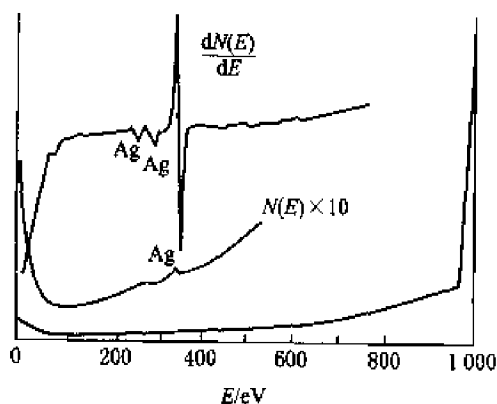


图 5-17 银原子的俄歇谱

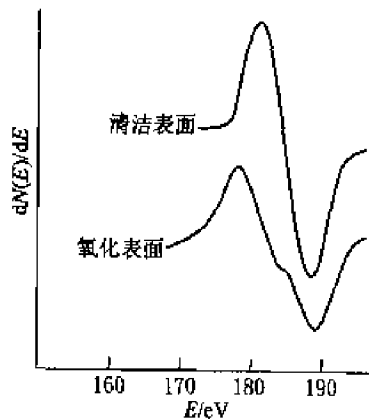


图 5-18 Mo(110)面的俄歇谱

## 二、俄歇电子能谱分析

### (一)俄歇电子能谱仪

俄歇电子能谱仪包括以下几个主要部分:电子枪、能量分析器、二次电子探测器、样品分析室、溅射离子枪和信号处理与记录系统等,如图 5-19 所示。样品和电子枪装置需置于  $10^{-7} \sim 10^{-9}$  Pa 的超高真空分析室中。俄歇电子能谱仪中的激发源一般都用电子束。由电子枪产生



的电子束容易实现聚焦和偏转,并获得所需的强度。近年来由于电子枪技术的发展,用场发射或高亮度热发射代替传统的热阴极发射,并用磁透镜代替静电聚焦,可以得到直径小于30 nm入射束,从而使真正的微区分析成为可能。

电子能量分析器是电子能谱仪的中心部分。由于用电子束照射固体时,将产生大量的二次电子和非弹性背散射电子,它们在俄歇电子能谱能量范围内构成很高的背景强度,所以俄歇电子的信噪比极低,检测相当困难,需要某些特殊的能量分析器和数据处理方法(如俄歇谱的微分等)来加以解决。电子能量分析器的种类很多,主要有阻挡场分析器(RFA)及圆筒镜分析器(CMA)两种。目前的俄歇谱仪大多采用圆筒镜分析器作为俄歇电子检测装置,其结构如图5-20所示。与阻挡场分析器相比,筒镜分析器具有点传输率很高,有很好的信噪比特性,灵敏度比前者高出2~3个数量级等优点。初期的俄歇谱仪只能做定点的成分分析,20世纪70年代中,把细聚焦扫描入射电子束与俄歇能谱仪结合构成扫描俄歇微探针(SAM),可实现样品成分的点、线、面分析和深度剖面分析。由于配备有二次电子和吸收电子检测器及能谱探头,使这种仪器兼有扫描电镜和电子探针的功能。

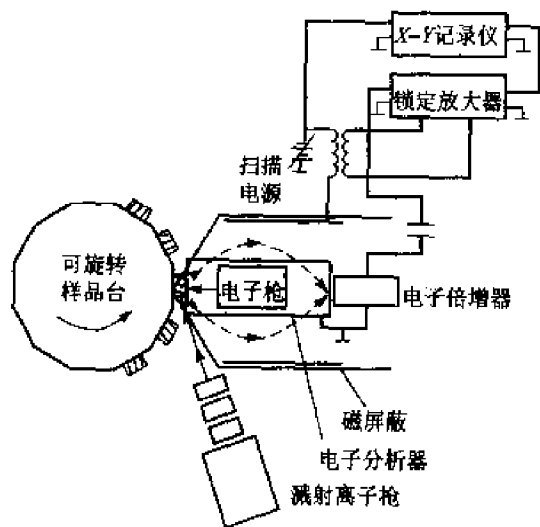


图 5-19 俄歇电子能谱仪示意图

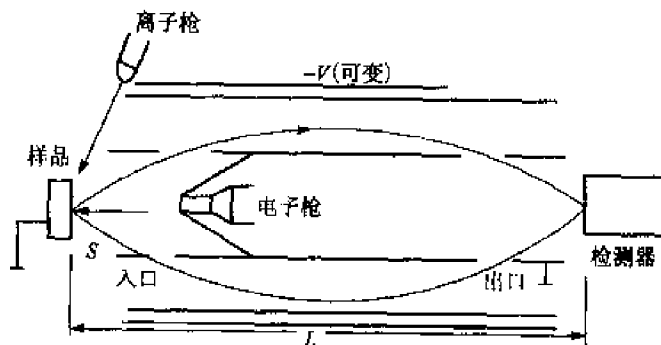


图 5-20 圆筒镜分析器示意图

俄歇能谱仪的主要性能指标有能量分辨率、信噪比和检测极限。俄歇能谱仪的能量分辨率主要由其能量分析器决定,此分辨率通常用次级电子能分布曲线上弹性峰的半高宽来确定。目前俄歇仪的分辨率在0.3~1.2间。俄歇能谱仪信噪比的理论估计值可达 $10^4$ 。实用中关心的是信噪比低至两者不能区分时的情况。一般要信噪比大于2,才可能区分信号与噪声。微分谱中常以峰高作为信号,其附近的微小波动作噪声,用二者峰高之比作信噪比。若可检测的信噪比下限定为2,根据理论估算的最大信噪比可达 $10^4$ ,外推到2时的检测极限约为100 ppm(一百万分之一)。考虑到实际条件,典型值为10 000 ppm,即可检测极限为0.1%~1%,相当于体浓度为 $5 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{19}$ 个原子/ $\text{cm}^3$ ,面浓度为 $5 \times 10^{12} \sim 5 \times 10^{13}$ 个原子/ $\text{cm}^2$ 。检测极限



与人射束流、分析器效率、检测线路等许多因素有关。

## (二) 样品制备

俄歇电子能谱仪对分析样品有特定的要求,在通常情况下只能分析固体导电样品。经过特殊处理,绝缘体固体也可以进行分析。粉体样品原则上不能进行俄歇电子能谱分析,但经过特殊制样处理后也可以进行一定的分析。由于涉及到样品在真空室中的传递和放置,待分析的样品一般都需要经过一定的预处理。主要包括样品大小,挥发性样品的处理,表面污染样品及带有微弱磁性的样品等的处理。

### 1. 样品大小

由于在实验过程中样品必须通过传递杆,穿过超高真空隔离阀,送到样品分析室。因此,样品的尺寸必须符合一定的大小规范,以利于真空系统的快速进样。对于块状样品和薄膜样品,其长宽最好小于 10 mm,高度小于 5 mm。对于体积较大的样品则必须通过适当方法制备成大小合适的样品。但在制备过程中,必须考虑处理过程可能对表面成分和化学状态所产生的影响。由于俄歇电子能谱具有较高的空间分辨率,因此,在样品固定方便的前提下,样品面积应尽可能地小,这样可以在样品台上多固定一些样品。

### 2. 粉末样品

对于粉体样品有两种常用的制样方法:一种是用导电胶带直接把粉体固定在样品台上;另一种是把粉体样品压成薄片,然后再固定在样品台上。前者的优点是制样方便,样品用量少,预抽到高真空的时间较短,缺点是胶带的成分可能会干扰样品的分析。此外,荷电效应也会影响到俄歇电子能谱的采集。后者的优点是可以在真空中对样品进行处理,如加热、表面反应等,其信号强度也要比胶带法高得多。缺点是样品用量太大,抽到超高真空的时间太长。并且对于绝缘体样品,荷电效应会直接影响俄歇电子能谱的录谱。目前比较有效的方法是把粉体样品或小颗粒样品直接压到金属钢或锡的基材表面。这样可以很方便地固定样品和解决样品的荷电问题。对于需要用离子束溅射的样品,建议使用锡作为基材,因为在溅射过程中金属钢经常会扩散到样品表面而影响样品的分析结果。

### 3. 含有挥发性物质的样品

对于含有挥发性物质的样品,在样品进入真空系统前必须清除掉挥发性物质。一般可以通过对样品进行加热或用溶剂清洗等方法。如含有油性物质的样品,一般依次用正己烷、丙酮和乙醇超声清洗,然后经红外烘干,才可以进入真空系统。

### 4. 表面有污染的样品

对于表面有油等有机物污染的样品,在进入真空系统前必须用油溶性溶剂如环己烷、丙酮等清洗掉样品表面的油污,最后再用乙醇清洗掉有机溶剂,为了保证样品表面不被氧化,一般采用自然干燥。而对于一些样品,可以进行表面打磨等处理。

### 5. 带有微弱磁性的样品

由于俄歇电子带有负电荷,在微弱的磁场作用下,也可以发生偏转。当样品具有磁性时,





由样品表面出射的俄歇电子就会在磁场的作用下偏离接收角,最后不能到达分析器,得不到正确的 AES 谱。此外,当样品的磁性很强时,还存在导致分析器头及样品架磁化的危险,因此,绝对禁止带有强磁性的样品进入分析室。对于具有弱磁性的样品,一般可以通过退磁的方法去掉样品的微弱磁性,然后就可以像正常样品一样分析。

#### 6. 离子束溅射技术

在俄歇电子能谱分析中,为了清洁被污染的固体表面和进行离子束剥离深度分析,常常利用离子束对样品表面进行溅射剥离。利用离子束可定量控制地剥离一定厚度的表面层,然后再用俄歇电子能谱分析表面成分,这样就可以获得元素成分沿深度方向的分布图。

#### 7. 样品荷电问题

对于导电性能不好的样品,如半导体材料、绝缘体薄膜,在电子束的作用下,其表面会产生一定的负电荷积累,这就是俄歇电子能谱中的荷电效应。样品表面荷电相当于给表面自由的俄歇电子增加了一定的额外电压,使测得的俄歇电子的动能比正常的要高。在俄歇电子能谱中,由于电子束的束流密度很高,样品荷电是一个非常严重的问题。有些导电性不好的样品,经常因为荷电严重而不能获得俄歇谱。但由于高能电子的穿透能力以及样品表面二次电子的发射作用,对于一般在 100 nm 厚度以下的绝缘体薄膜,如果基体材料能导电的话,其荷电效应几乎可以自身消除。因此,对于普通的薄膜样品,一般不用考虑其荷电效应。对于绝缘体样品,可以通过在分析点(面积越小越好,一般应小于 1 mm)周围镀金的方法来解决荷电问题。此外,还有用带小窗口的 Al、Sn、Cu 箔等包覆样品等方法。

#### 8. 俄歇电子能谱采样深度

俄歇电子能谱的采样深度与出射的俄歇电子的能量及材料的性质有关。一般定义俄歇电子能谱的采样深度为俄歇电子平均自由程的 3 倍。根据俄歇电子的平均自由程的数据可以估计出各种材料的采样深度。一般对于金属为 0.5~2 nm,对于无机物为 1~3 nm,对于有机物为 1~3 nm。从总体上来看,俄歇电子能谱的采样深度比 XPS 的要浅,更具有表面灵敏性。

### (三) 俄歇电子能谱分析

#### 1. 定性分析

定性分析的任务是根据实际测得的直接谱(俄歇峰)或微分谱上的负峰的位置识别元素,其方法是与标准谱进行对比。主要元素的俄歇电子能量图和各种元素的标准谱图可在俄歇电子谱手册(L. E. Davis 等编)等资料中查到。图 5-21 所示为主要俄歇电子能量图。图中给出每种元素所产生的(各系)俄歇电子能量及其相对强度(以实心圆圈代表强度高的俄歇电子),由于能级结构强烈依赖于原子序数,用确定能量的俄歇电子来鉴别元素是明确而不易混淆的。因此,从谱峰位置可鉴别元素。由于电子轨道之间可实现不同的俄歇跃迁过程,所以每种元素都有丰富的俄歇谱,由此导致不同元素俄歇峰的干扰。对于原子序数为 3~14 的元素,最显著的俄歇峰是由 KLL 跃迁形成的;对于原子序数 14~40 的元素,最显著的俄歇峰则是由 LMM 跃迁形成的。



定性分析的一般步骤为:① 利用主要俄歇电子能量图,确定实测谱中最强峰可能对应的几种(一般为 2、3 种)元素;② 实测谱与可能的几种元素的标准谱对照,确定最强峰对应的元素,并标明属于此元素的所有峰;③ 反复重复上述步骤识别实测谱中尚未标志的其余峰。

化学环境对俄歇谱的影响造成定性分析的困难(但又为研究样品表面状况提供了有益的信息),应注意识别由于可能存在化学位移,实测谱上峰能量(位置)与标准谱上相对应峰能量(位置)相差几个电子伏特是可能的。

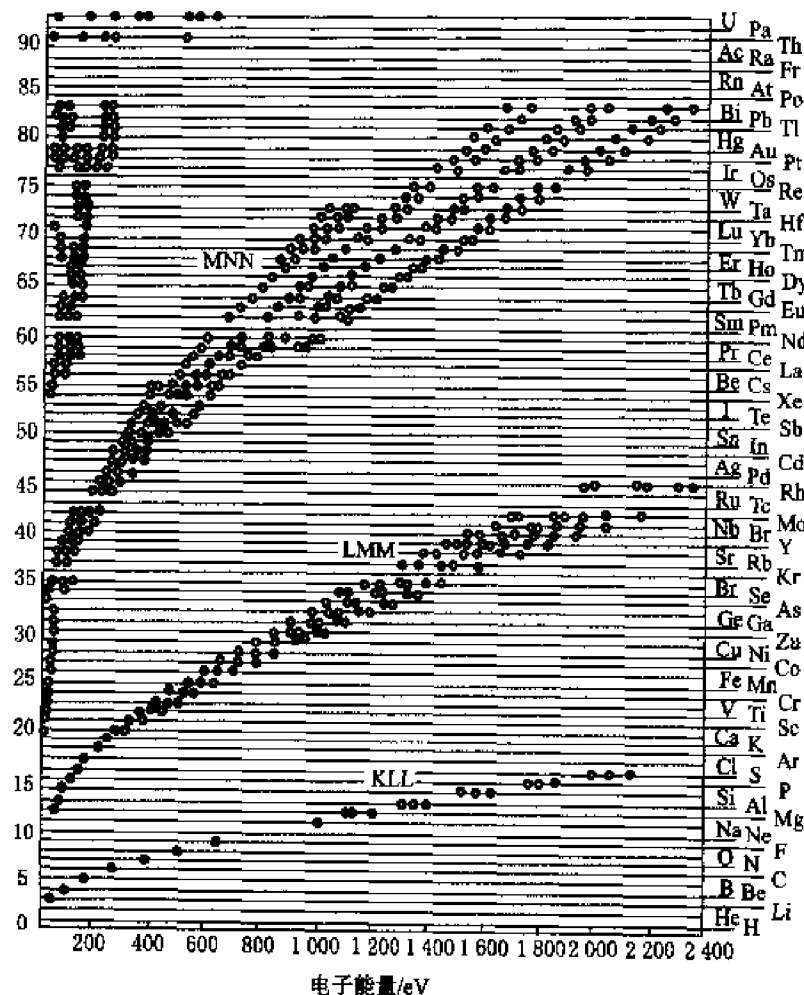


图 5-21 主要俄歇电子能量图

主要俄歇峰的能量用空圆圈表示,实心圆圈代表每个元素的强峰

## 2. 定量分析

因为影响俄歇信号强弱(俄歇电流大小)的因素很多,俄歇能谱的定量分析比较复杂,因此,俄歇能谱分析精度较低,基本上是半定量的水平(常规情况下,相对精度仅为 30%左右)。如果能对俄歇电子的有效深度估计比较正确,并充分考虑了表面以下基底材料的背散射对俄



歇电子产额的影响,则精度可能提高到与电子探针相近(约 5%)。

俄歇电子计数率( $I_A$ )与单位体积中原子数( $N$ )的关系可用下述简化式表达:

$$I_A = G(1+r)I_p N \lambda_e (1-\omega_w) \varphi(E_p/E_w) \quad (5-15)$$

式中, $G$  为与实验装置有关的仪器因子; $r$  为背散射因子; $I_p$  为入射电子束流强度; $\lambda_e$  为俄歇电子在固体中的非弹性散射平均自由程; $\omega_w$  为  $W$  空位的荧光 X 射线产额; $\varphi(E_p/E_w)$  为能量为  $E_p$  的入射电子对  $E_w$  能级的电离几率。

由于此式过于简化以及  $G$  因子包含多种因素等原因,采用此式进行定量分析是困难的。相对灵敏度因子法是常用的定量分析方法,其分析依据为

$$G_x = (I_x/S_x)/(\sum I_i/S_i) \quad (5-16)$$

式中, $G_x$  为待测元素( $x$ )的原子质量分数; $I_i$  为元素( $i$ )的俄歇信号(主峰)强度; $i$  代表样品中各种元素; $S_i$  为元素( $i$ )的相对灵敏度因子,即  $I_i$  与银元素俄歇信号(主峰)强度( $I_{Ag}$ )的相对比值。相对灵敏度因子法准确性较低,但不需标样,因而应用较广。

### 3. 化学价态分析

虽然俄歇电子的动能主要由元素的种类和跃迁轨道所决定,但由于原子内部外层电子的屏蔽效应,芯能级轨道和次外层轨道上的电子的结合能在不同的化学环境中是不一样的,有一些微小的差异。这种轨道结合能上的微小差异可以导致俄歇电子能量的变化,这种变化就称做元素的俄歇化学位移,它取决于元素在样品中所处的化学环境。一般来说,由于俄歇电子涉及到三个原子轨道能级,其化学位移要比 XPS 的化学位移大得多。利用这种俄歇化学位移可以分析元素在该物质中的化学价态和存在形式。

由于俄歇电子能谱的分辨率低以及化学位移理论分析的困难,俄歇化学效应在化学价态研究上的应用未能得到足够的重视。随着俄歇电子能谱技术和理论的发展,俄歇化学效应的应用也受到了重视,甚至可以利用这种效应对样品表面进行元素的成像分析。与 XPS 相比,俄歇电子能谱虽然存在能量分辨率较低的缺点,但却具有 XPS 难以达到的微区分析优点。此外,某些元素的 XPS 化学位移很小,难以鉴别其化学环境的影响,但它们的俄歇化学位移却相当大,显然后者更适合于表征化学环境的作用。同样在 XPS 中产生的俄歇峰其化学位移也比相应的 XPS 结合能的化学位移要大得多。因此俄歇电子能谱的化学位移在表面科学和材料科学的研究中具有广阔的应用前景。

以上几种分析方法都可进行点、线、面分析。点分析可以给出电子束束斑大小范围内表面元素的组成,并可根据谱峰的形状变化来判断有无化学位移,了解其相应的化学状态。通过分析器的能量值固定于某种元素的俄歇峰时,使入射电子束沿试样表面作一维(线)或二维(面)扫描时,便可得到该元素在表面沿该线或扫描区域内的分布图像,二维的面分布常称俄歇图。

### 三、俄歇电子能谱分析的应用

俄歇电子能谱法是材料科学研究和材料分析的有力工具,它具有如下特点:① 作为固体



表面分析法,其信息深度取决于俄歇电子逸出深度(电子平均自由程),对于能量为 50 eV~2 keV 范围内的俄歇电子,逸出深度为 0.4~2,深度分辨率约为 1 nm,横向分辨率取决于入射束斑大小;② 可分析除 H、He 以外的各种元素;③ 对于轻元素 C、O、N、S、P 等有较高的分析灵敏度;④ 可进行成分的深度剖析或薄膜及界面分析。因此,在材料科学研究中,俄歇电子能谱的应用有:① 材料表面偏析、表面杂质分布、晶界元素分析;② 金属、半导体、复合材料等界面研究;③ 薄膜、多层膜生长机理的研究;④ 表面的力学性质(如摩擦、磨损、粘着、断裂等)研究;⑤ 表面化学过程(如腐蚀、钝化、催化、晶间腐蚀、氢脆、氧化等)研究;⑥ 集成电路掺杂的三维微区分析;⑦ 固体表面吸附、清洁度、污染物鉴定等。下面介绍 AES 的几种应用。

### 1. 压力加工和热处理后的表面偏析

含 Ti 仅 0.5%(质量分数)的 18Cr-9Ni 不锈钢热轧成 0.05 mm 厚的薄片后,俄歇谱仪分析发现,表面 Ti 的浓度大大高于它的平均成分。随后,把薄片加热到 998 K 和 1118 K, Ti 的偏析又稍有增高;当温度提高到 1373 K 时,发现表面层含 Ti 竟高达 40(摩尔分数)左右;特别是极低能量(28 eV)的 Ti 俄歇峰也被清楚地检测到了,间接地证明在最外层中确实含有相当多的 Ti 原子。进一步加热到 1473 K,表面含 Ti 量下降,硫浓度增高,氧消失,而镍、磷和硅出现。

在热处理过程中,金属与气氛之间的界面,由于从两侧发生元素的迁移而成分发生变化。例如,成分为 60Ni-20Co-10Cr-6Ti-4Al 的镍基合金,在真空热处理前后表面成分很不相同。原始表面沾染元素有 S、Cl、O、C、Na 等;热处理后,表面 Al 的浓度明显增高,而其他基体元素(Ni、Co、Cr 等)的俄歇峰都很小,离子轰击剥层 30 nm 左右后,近似成分为  $Al_2O_3$ 。这表明,如果热处理时真空较差,表面铝的扩散和氧化将生成相当厚的氧化铝,可能导致它与其他金属部件焊接时发生困难。

### 2. 金属和合金的晶界脆断

钢在 550°C 左右回火时的脆性、难熔金属的晶界脆断、镍基合金的硫脆、不锈钢的脆化敏感性、结构合金的应力腐蚀和腐蚀疲劳等等,都是杂质元素在晶界偏析引起脆化的典型例子。引起晶界脆性的元素可能有 S、P、Sb、Sn、As、O、Te、Si、Pb、Se、Cl、I 等,有时它们的平均含量仅为  $10^{-6} \sim 10^{-3}$ ,在晶界附近的几个原子层内浓度竟富集到  $10 \sim 10^4$  倍。为了研究晶界的化学成分,必须在超高真空样品室内用液氮冷却的条件下,直接敲断试样,以便提供未受玷污的原始晶界表面供分析。低温晶间断裂得到的晶界表面俄歇谱见图 5-22。图中看到,在脆性状态(曲线 2),锑(Sb)的浓度比平均成分高二个数量级;利用氢离子轰击剥层 0.5 nm 以后,锑的含量即下降 5 倍左右,说明脆性状态下它的晶界富集层仅为几个原子层的厚度。在不脆的状态,则晶界上未检测到 Sb 的俄歇峰,如曲线 1 所示。

### 3. 表面扩散研究

由于俄歇电子能谱具有很高的表面灵敏度和空间分辨率,非常适合于表面扩散过程的研究。图 5-23 是在单晶硅基底上制备的 Ag-Au 合金的俄歇线扫描分布图。从图上可见蚀

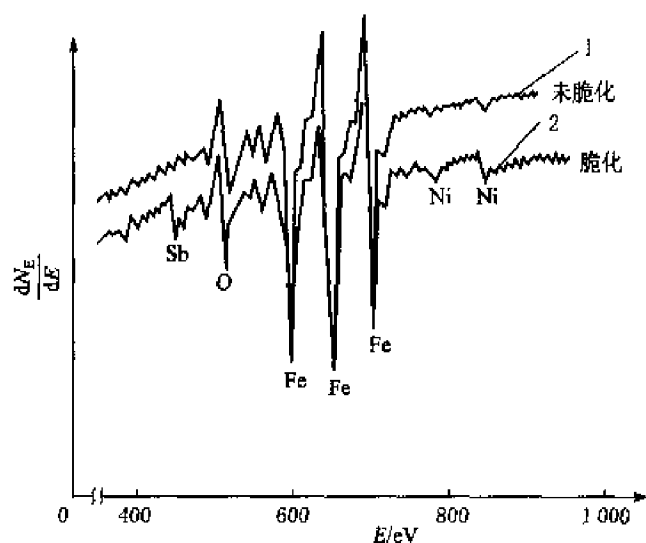


图 5-22 合金钢(C-0.39%、Ni-3.5%、Cr-1.6%、Sb-0.06)的俄歇电子能谱曲线

Ag、Au 薄膜线的宽度约为  $250\ \mu\text{m}$ , Ag、Au 的分布是很均匀的。在经过外加电场进行电迁移后,其合金的俄歇线扫描结果见图 5-24。从图上可见,在电场作用下,Ag、Au 的迁移方向是相反的。Ag 沿电场方向迁移,而 Au 则逆电场方向迁移。其迁移的机理与金属的性质以及与基底材料的界面相互作用有关。在迁移后其分布相对集中。

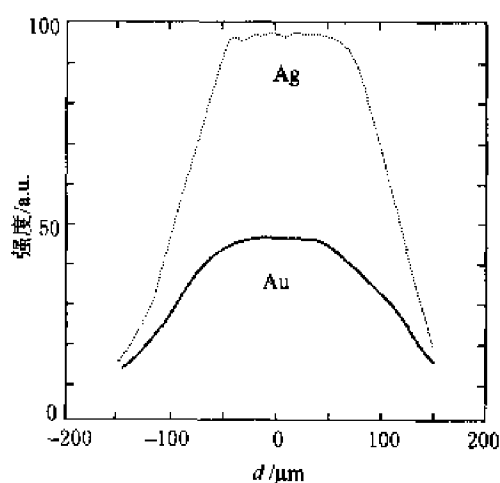


图 5-23 原始 Ag-Au 合金的俄歇线扫描图

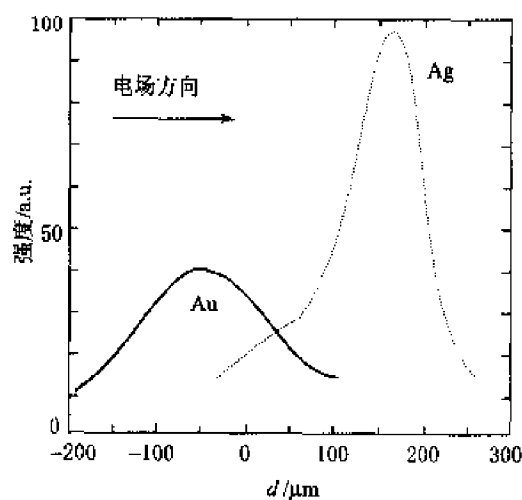


图 5-24 处理后 Ag-Au 合金的俄歇线扫描图



### 参考文献

- 1 赞德纳 A W 主编. 表面分析方法. 强俊, 胡兴中译. 北京: 国防工业出版社, 1984
- 2 陆家和, 陈长彦等编著. 表面分析技术. 北京: 电子工业出版社, 1987
- 3 周清编著. 电子能谱学. 天津: 南开大学出版社, 1995
- 4 王建祺, 吴文辉等编著. 电子能谱学 XPS/XAES/UPS 引论. 北京: 国防工业出版社, 1992
- 5 左演生, 陈文哲等编著. 材料现代分析方法. 北京: 北京工业大学出版社, 2000
- 6 潘承璜、赵良仲编著. 电子能谱基础. 北京: 科学出版社, 1981
- 7 Jill Chastain edited. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Beijing: Published by Perkin-Elmer corporation Physical Electronics Division
- 8 黄惠中等著. 论表面分析及其在材料研究中的应用. 北京: 科学技术文献出版社, 2002
- 9 D. Briggs and M. P. Seah Edited. Practical Surface Analysis, 1990

### 习题与思考题

1. 比较 AES、XPS、UPS 分析方法应用范围与特点。
2. 简述电子能谱谱峰化学位移的定义, AES 与 XPSD 化学位移对材料表面分析工作有什么作用?
3. XPS 的主要功能是什么? 它能检测样品的哪些信息? 举例说明其用途。
4. 利用俄歇电子能谱仪对银样品表面进行分析, 得到微分形式的谱图, 主要元素的俄歇峰峰高如下: 356 eV(Ag)为 76、271 eV(C)为 13、508 eV(O)为 8、154 eV(S)为 2.5。分析样品的表面组成。

## 第六章 光谱分析

### 6.1 光谱分析法及其分类

光谱分析方法是基于电磁辐射与材料相互作用产生的特征光谱波长与强度进行材料分析的方法。按辐射与物质相互作用的性质,光谱分析方法包括各种吸收光谱分析法和发射光谱分析法以及散射光谱分析法。

吸收光谱与发射光谱按发生作用的物质微粒不同,可分为原子光谱和分子光谱等。原子光谱是由原子外层或内层电子能级的变化产生的,它的表现形式为线光谱。属于这类分析方法的有原子发射光谱法(AES)、原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)以及X射线荧光光谱法(XFS)等。分子光谱是由分子中电子能级、振动和转动能级的变化产生的,表现形式为带光谱。属于这类分析方法的有紫外-可见分光光度法(UV-Vis)、红外光谱法(IR)、分子荧光光谱法(MFS)和分子磷光光谱法(MPS)等。

由于吸收光谱与发射光谱的波长与物质微粒辐射跃迁的能级能量差相应,而物质微粒能级跃迁的类型不同,能级差的范围也不同,因而吸收光谱或发射光谱波长范围不同。据此,吸收或发射光谱又可分为红外光谱、可见光谱、紫外光谱、X射线光谱等。

吸收光谱与发射光谱常用分类列于表6-1。本章着重介绍材料分析中应用较多的原子发射光谱法、原子吸收光谱法、红外光谱法等。

表 6-1 吸收与发射光谱分类

光谱(分类)名称		作用物质	能级跃迁类型	吸收或发射辐射种类	应用
吸收光谱	穆斯堡尔谱	原子核	原子核能级	$\gamma$ 射线	分析原子的氧化态、化学键、核周围电子云分布及核有效磁场
	原子吸收光谱	原子 (外层电子)	价电子能级	紫外、可见光	元素的定量分析
	紫外、可见吸收光谱	分子 (外层电子)	分子电子能级	紫外、可见光	物质定性、结构分析、定量分析



续表

光谱(分类)名称		作用物质	能级跃迁类型	吸收或发射辐射种类	应用
吸收光谱	红外吸收光谱	分子(振动)	分子振动能级	红外线	定性鉴定、结构分析、定量分析
	顺磁共振波谱	原子(未成对电子)	电子自旋能级(磁能级)	微波	定性分析、结构分析
	核磁共振波谱	原子核	原子核磁能级	射频	结构鉴定、分子的动态效应、氢键的形成、互变异构反应等研究
发射光谱	$\gamma$ 射线光谱	原子核	原子核能级	$\gamma$ 射线	定性、定量分析
	X射线荧光光谱	原子中电子	电子能级	二次X射线(荧光)	元素的定性、定量分析
	原子发射光谱	原子(外层电子)	价电子能	紫外、可见光	元素的定性、定量分析
	原子荧光光谱	原子(外层电子)	价电子能	紫外、可见光	定性、定量分析
	分子荧光光谱	分子	分子能级	紫外、可见光	定性、定量分析
	分子磷光光谱	分子	分子能级	紫外、可见光	定性、定量分析

## 6.2 原子、分子结构与光谱

### 一、原子能态与光谱

#### (一)原子能态及其表征

##### 1. 原子结构与电子量子数

原子由原子核和绕核运动的电子组成,一般近似认为核外电子在各自的轨道(称原子轨道)上运动并用“电子壳层”形象化描述电子的分布状态。

每一个电子的运动状态可用主量子数  $n$ 、角量子数  $l$ 、磁量子数  $m$ 、自旋磁量子数  $m_s$  四个量子数来描述。四个量子数也相应表征了电子的能量状态。

四个量子数的取值是  $n=1,2,\cdots,n;l=0,1,2,\cdots,(n-1)$  与其相应的符号为  $s,p,d,f,\cdots$ ;  $m=0,\pm 1,\pm 2,\cdots,\pm l;m_s=\pm 1/2$ 。

图 6-1 所示为原子的电子能级示意图,表明了原子的电子能级结构及能级分裂等情况。

##### 2. 原子能态与原子量子数





多电子原子中存在着电子与电子相互作用等复杂情况。当忽略这些相互作用时,原子的整体运动状态及能态可视为核外各电子运动状态及能级的叠加。并用电子量子数  $n, l, m, m_s$  表征。当考虑这些复杂作用时,量子理论将其分解为轨道-轨道相互作用、自旋-自旋相互作用及自旋-轨道相互作用,并将轨道-轨道及自旋-自旋作用合称为剩余相互作用,通过对各角动量进行加和组合(称为耦合)获得表征原子整体运动状态与能量的原子量子数。

耦合分为  $L-S$  耦合与  $J-J$  耦合两种方式。 $J-J$  耦合是指剩余相互作用小于自旋-轨道相互作用时,

先考虑后者的耦合,这种耦合作用适用于重元素,本书对此不作进一步介绍。 $L-S$  耦合是指剩余相互作用大于自旋-轨道相互作用时,先考虑前者的耦合,这种耦合方式适用于轻元素和中等元素( $Z < 40$ )。

$L-S$  耦合可记为

$$(s_1, s_2, \dots)(l_1, l_2, \dots) = (S, L) = J \quad (6-1)$$

此式表示将各电子自旋角动量( $P_{s1}, P_{s2}, \dots$ )与各电子轨道角动量( $P_{l1}, P_{l2}, \dots$ )分别加和(矢量和),获得原子的总自旋角动量  $P_S$  和总轨道角动量  $P_L$ ,然后再由  $P_S$  与  $P_L$  合成总(自旋-轨道)角动量  $P_J$ (即  $P_J = P_S + P_L$ )

按  $L-S$  耦合,得到  $S, L, J, M_J$  等表征原子运动状态的原子量子数。 $S$  称总自旋量子数,表征  $P_S$  的大小。 $L$  称总(轨道)角量子数,表征  $P_L$  的大小。 $J$  称内量子数(或总量子数),表征  $P_J$  的大小, $J$  为正整数或半整数,取值为: $L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$ ,若  $L \geq S$ ,则  $J$  有  $2S+1$  个值,若  $L < S$ ,则  $J$  有  $2L+1$  个值。 $M_J$  称总磁量子数,表征  $P_J$  沿外磁场方向分量的大小, $M_J$  取值为: $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ (当  $J$  为整数时);或  $\pm 1/2, \pm 3/2, \dots, \pm J$ (当  $J$  为半整数时)。

用  $n, S, L, J, M_J$  等量子数表征原子能态,则原子能级由符号  $n^M L_J$  表示,称为光谱项。符号中,对应  $L=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ ,常用字母  $S, P, D, F, G$  等表示。 $M$  表示光谱项多重性,即表示  $n$  与  $L$  一定的光谱项可产生  $M$  个能量稍有不同的分裂能级(每一分裂能级称为一个光谱支项),此种能级分裂取决于  $J$ ,每一个光谱支项对应于  $J$  的一个确定取值,而  $M$  则为  $J$  的可能

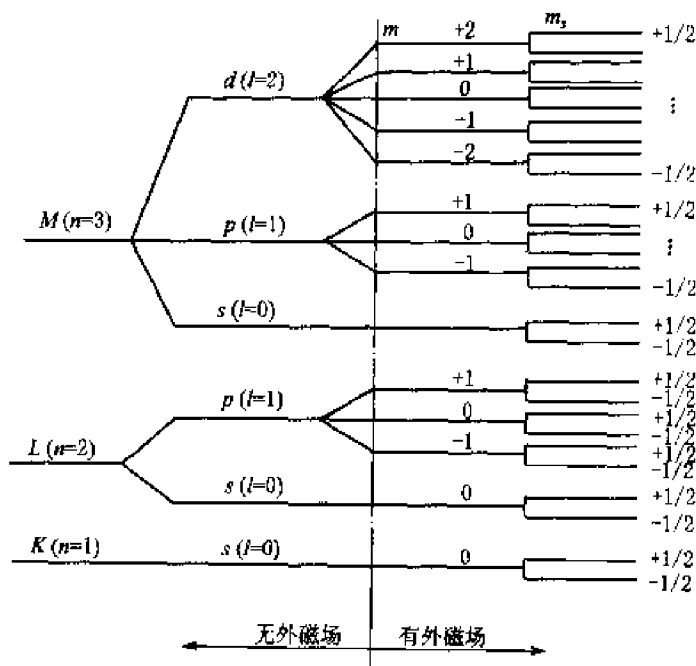


图 6-1 原子的电子能级示意图



取值的个数(即  $L \geq S$  时,  $M = 2S + 1$ ;  $L < S$  时,  $M = 2L + 1$ )。

当有外磁场存在时,光谱支项将进一步分裂为能量差异更小的若干能级(此种现象称塞曼分裂)。其分裂情况取决于  $M_J$ , 每一分裂能级对应于  $M_J$  的一个取值, 分裂能级的个数则为  $M_J$  可能取值的个数。

图 6-2 所示为  $2^3P_J$  光谱项及其分裂。

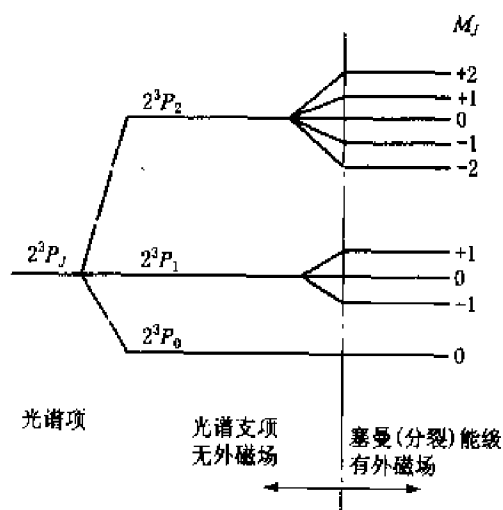


图 6-2  $2^3P_J$  谱项及其分裂示意图

### 3. 原子基态、激发态及能级跃迁

通常,原子核外电子遵从能量最低原理、包利(Pauli)不相容原理和洪特(Hund)规则,分布于各个能级上,此时原子处于能量最低状态,称之为基态。原子中的一个或几个电子由基态所处能级跃迁到高能级上,这时的原子状态称激发态;而原子由基态转变为激发态的过程称为激发。显然,激发需要能量,此能量称为激发能。激发能的大小应等于电子被激发后所处高能级能量与激发前所处低能级能量之差。

原子激发态是不稳定态,大约只能存在  $10^{-8} \sim 10^{-10}$  s, 电子将随即返回基态,原子中电子受激向高能级跃迁或由高能级向低能级跃迁均称为电子跃迁

或能级跃迁,电子由高能级向低能级的跃迁可分为两种方式:跃迁过程中多余的能量即跃迁前后能量差以电磁辐射的方式放出,称之为辐射跃迁;若多余的能量转化为热能等形式,则称之为无辐射跃迁。

#### (二) 原子光谱

基于自由(气态)原子外层电子跃迁产生的光谱有原子吸收光谱、原子发射光谱和原子荧光光谱,通常所称原子光谱即指此 3 类光谱。基于原子内层电子跃迁的 X 射线荧光光谱、基于原子核能级跃迁的  $\gamma$  射线光谱和穆斯堡尔谱等也是原子光谱。这里仅介绍原子发射光谱和原子吸收光谱。

##### 1. 光谱谱线在能级图中的表示及光谱选律

原子能级图能形象地表明原子光谱与原子结构的关系。图 6-3 所示为 Na 原子能级图,纵坐标表示能量,能级(光谱项)用水平横线表示,最下一条横线表示基态,通常设基态能量为零。能级图中各光谱项对应角量子数  $L$  的不同取值可分为若干列,图 6-3 中对应  $L=0,1,1,2,3$  (即 S、P、P、D、F),分为 5 列。每一条光谱谱线都是相应两个能级跃迁的结果,故可用两个光谱项表示一条谱线,在能级图中即表示为两个能级间的连线。

由图 6-3 可知,并非任意两个能级之间的跃迁都可发生,产生谱线。按量子力学原理,能级跃迁必须遵守一定的条件才能进行,此条件称为光谱选律;否则跃迁不能发生,称跃迁是禁

(1) 主量子数变化  $\Delta n=0$  或任意正整数;

(3) 内量子数变化  $\Delta J = 0, \pm 1$  (但  $J=0$  时,  $\Delta J=0$  的跃迁是禁阻的);

## 2. 共振线与灵敏线

共振线是指电子在基态与任一激发态之间直接跃迁所产生的谱线,而电子在基态与最低激发态之间跃迁所产生的谱线则称为主共振线,对于原子吸收光谱,电子吸收能量后从基态跃迁至任一激发态所产生的吸收谱线即为共振吸收线;而由基态跃迁至最低激发态产生的共振吸收线称为主共振吸收线。反之,对于原子发射光谱,电子由任一激发态跃迁至基态及最低激发态跃迁至基态产生的谱线则分别称为共振发射线和主共振发射线。习惯上常称的共振线仅指主共振线。

原子光谱中最容易产生的谱线称为灵敏线,由于原子基态至最低激发态之间的跃迁最容易发生。因此一般主共振线即为灵敏线。

### 3. 原子线与离子线

离子也可产生吸收与发射光谱。一般称原子产生的光谱线为原子线,称离子产生的光谱线为离子线。

#### 4. 多重线系及光谱精细结构、塞曼效应

如前所述,一个光谱项  $n^M L_J$  可产生  $M$  个能量稍有不同的分裂能级(光谱支项)。原子光谱中,如果同一光谱项的各光谱支项参加辐射跃迁,则将获得一组波长相近的光谱线,称之为多重线系。

光谱分析中将这种光谱项多重分裂造成的波长差异细小的多重线系称为原子光谱的精细结构。当有外磁场存在时,光谱支项将进一步分裂为塞曼能级。同一光谱支项各塞曼能级参加辐射跃迁,则光谱线将进一步分裂为波长差更小的若干谱线,此现象称为塞曼效应。原子各光谱支项塞曼能级之间的跃迁除遵从前述之光谱选律外,还必须满足总磁量子数的变化  $\Delta M_J = 0$  或  $\pm 1$  的条件(但  $M_J = 0$  时,  $\Delta M_J = 0$  的跃迁一般也是禁阻的)。

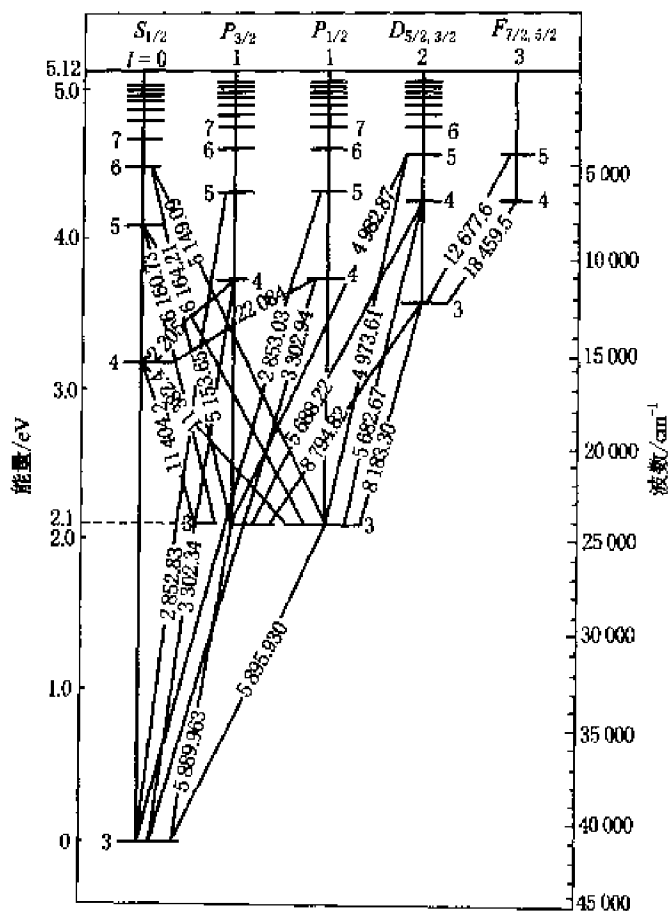


图 6-3 Na 原子的能级图



## 二、分子能态与光谱

### (一) 分子运动与能态

分子由原子组成。原子结合成分子时可以是共价键,也可以是离子键,但离子键形成的分子只存在于高温蒸气中,故本处仅限于讨论共价键的情况。

#### 1. 分子总能量与能级结构

分子的运动及相应能态远比原子来得复杂。一般可近似认为分子总能量( $E$ )由分子中各原子核外电子轨道运动能量( $E_e$ ),原子(或原子团)相对振动能量( $E_v$ )及整个分子绕其质心转动的能量( $E_r$ )组成,即:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (6-2)$$

由于  $E_e$  (简称电子运动能)、 $E_v$  (简称分子振动能)及  $E_r$  (简称分子转动能)均是量子化的,故分子能级由电子(运动)能级、振动能级和转动能级构成,如图 6-4 所示。由图 6-4 可知,同一电子能级因振动能量不同分为若干振动能级;而同一振动能级又因转动能量不同分为若干转动能级。

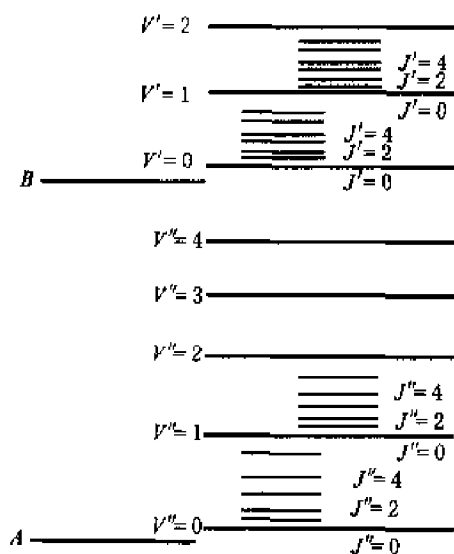


图 6-4 分子能级示意图

A、B—电子能级,  $V'$ 、 $V''$ —振动能级,

$J'$ 、 $J''$ —转动能级

子折合质量  $\mu$  的关系为

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu} \quad (6-3)$$

原子折合质量:

$$\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2) \quad (6-4)$$

#### 2. 分子轨道与电子能级

按分子轨道理论,原子形成分子后,电子不再定域在个别原子内,而是在遍及整个分子范围内运动;而且每个电子都可看做是在原子核和其余电子共同提供的势场作用下在各自的轨道(分子轨道)上运动。分子轨道可近似用原子轨道的线性组合表示。分子轨道可分为成键轨道与反键轨道,成键分子轨道能量较参与组合的原子轨道能量低,而反键分子轨道能量则高于参与组合的原子轨道能量。

#### 3. 分子的振动与振动能级

(1) 双原子分子的振动。分子振动是指分子中原子(或原子团)以平衡位置为中心的相对(往复)运动。双原子分子的振动可近似用弹簧谐振子模拟。按虎克定律,谐振子振动频率  $\nu$  是弹簧力常数  $k$  和小球折合质量  $\mu$  的函数;而分子振动频率  $\nu$  与化学键力常数  $k$  和原



分子振动与弹簧谐振子相比,不同之处在于其振动能量是量子化的。按量子理论有

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (6-5)$$

式中,  $E_v$  为分子振动能;  $n$  为振动量子数,可取值  $0, 1, 2, \dots$ ;  $h$  为普朗克常数;  $\nu$  为振动频率。

(2)多原子分子的振动。由于组成分子的原子数量增加及原子的组合排布情况(组成分子的键或基团和空间结构)的不同,多原子分子振动远较双原子分子复杂。

多原子分子振动可分为伸缩振动与变形振动两类。伸缩振动是指原子沿键轴方向的周期性(往复)运动;振动时键长变化而键角不变(双原子振动即为伸缩振动)。变形振动又称变角振动或弯曲振动,是指基团键角发生周期性变化而键长不变的振动。伸缩振动与变形振动的分类列于表 6-2。

表 6-2 分子振动类型

分 类			符 号	特 点	
伸缩振动 ( $\gamma$ )	对称伸缩振动		$\gamma_s$	振动时各键同时伸长或缩短	
	不对称伸缩振动		$\gamma_{as}$	振动时有些键伸长,有些键则缩短	
变形振动 ( $\delta$ )	面内变形振动	剪式振动	$\delta_s$	变形振动在 $n$ 个原子构成的分子平面内进行	两个原子在同一平面内彼此相向运动
		面内摇摆振动	$\rho$		基团作为一个整体在平面内左右摇摆的振动
变形振动	面外变形振动	非平面摇摆振动	$\omega$	垂直于 $n$ 个原子所在平面的变形振动	基团作为一个整体离开原子平面的前后摇摆振动
		扭曲振动	$\tau$		基团中两原子离开分子面,但方向相反的来回运动

## (二)分子光谱

分子光谱是由分子能级跃迁而产生的光谱。材料分析中应用的分子光谱有分子吸收光谱和分子荧光、磷光光谱。这里仅介绍分子吸收光谱。

分子吸收的辐射,其谱域与分子跃迁能级的能量差相对应,故分子吸收光谱可分为紫外、可见(吸收)光谱,红外(吸收)光谱与远红外(吸收)光谱 3 类。紫外、可见光谱对应于分子外层电子能级跃迁,红外光谱对应于分子振动能级跃迁,远红外光谱对应于分子转动能级跃迁。

### 1. 紫外、可见(吸收)光谱

紫外、可见光谱是物质在紫外、可见辐射作用下分子外层电子在电子能级间跃迁而产生的,故又称为电子光谱。由于分子振动能级跃迁与转动能级跃迁所需能量远小于分子电子能级跃迁所需能量,故在电子能级跃迁的同时伴有振动能级与转动能级的跃迁,即电子能级跃迁



产生的紫外、可见光谱中包含有振动能级与转动能级跃迁产生的谱线,也即分子的紫外、可见光谱是由谱线非常接近甚至重叠的吸收带组成的带状光谱。

## 2. 红外(吸收)光谱

红外吸收光谱是物质在红外辐射作用下分子振动能级跃迁而产生的,由于同时伴有分子转动能级跃迁,因而红外吸收光谱又称振-转动光谱,也是由吸收带组成的带状光谱。

红外辐射与物质相互作用产生红外吸收光谱,必须有分子偶极矩的变化。只有发生偶极矩变化的分子振动,才能引起可观测到的红外吸收光谱带,称这种分子振动为红外活性的,反之则称为非红外活性的。

# 6.3 原子发射光谱法

原子发射光谱法是依据每种化学元素的原子或离子在热激发或电激发下,发射特征的电磁辐射,而进行元素的定性定量分析的方法。

由于原子发射光谱分析法有许多优点——分析速度快,选择性好,检出限低,准确度高,试样消耗少,能同时进行多种元素的定性和定量分析等——原子发射光谱已成为元素分析最常用的手段之一。原子发射光谱法的缺点是:常见的非金属元素如氧、硫、氮、卤素等谱线在远紫外区,目前的光谱仪尚无法检测;还有一些非金属元素,如磷、硒、碲等,由于其激发电位高,灵敏度较低。

## 一、基本原理

### (一)分析过程

获得样品的原子发射光谱最简便、常用的方法如图 6-5 所示。将被测样品置于  $B$  处,用适当的激发光源激发,样品中的原子就会辐射出特征光,经外光路照明系统  $L$  聚焦在入射狭缝  $S$  上,再经准直系统  $O_1$  使之成为平行光,经色散元件  $P$  把光源发出的复合光按波长顺序色散成光谱,暗箱物镜系统  $O_2$  把色散后的各光谱线聚焦在感光板  $F$  上,最后把感光板进行暗室处理就得到了样品的特征发射光谱。

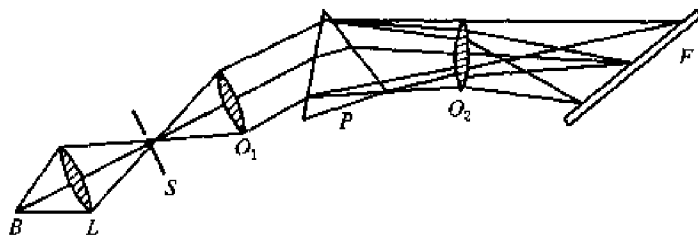


图 6-5 获得样品发射光谱的示意图



每一种元素的原子及离子激发以后,都能辐射出一组表征该元素的特征光谱线。其中有一条或数条辐射的强度最强,最容易被检出,所以也常称做最灵敏线。如果样品中有某些元素存在,那么只要在合适的激发条件下,样品就会辐射出这些元素的特征谱线,在感光板的相应位置上就会出现这些谱线。一般根据元素灵敏线的出现与否就可以确定样品中是否有这些元素存在,这就是光谱定性分析的基本原理。

光谱线的强度,反映在感光板上就是谱线的黑度。在一定的条件下,元素的特征谱线的强度或黑度随着元素在样品中的含量或浓度的增大而增强。利用这一性质来测定元素的含量便是光谱半定量分析及定量分析的依据。

如果用光电接收装置来代替感光板接收、测量和记录谱线的强度,这种仪器称为光电光谱仪。利用一台光电光谱仪可以用多个光电接收装置同时接收一个样品中多种元素的特征光谱线,经过计算机处理,可以给出多种元素的谱线强度的信号以及被测元素的含量或浓度。现代光电光谱仪把激发、测量、计算、记录等几个环节联结在一起,分析速度极快。

### (二) 谱线强度

在激发光源作用下,原子的外层电子在  $E_i, E_0$  两个能级之间跃迁,并发射特征谱线。其频率  $\nu_i$  与两个能级的能量差有关,即  $\Delta E = E_i - E_0 = h\nu_i$ 。  $h\nu_i$  反映了单个光子的能量,而强度  $I_i$  代表了群体谱线的总能量。若激发态原子密度为  $n_i$ ,每个原子单位时间内发生跃迁次数  $a_i$  (跃迁几率),则谱线的强度是:

$$I_i = a_i h \nu_i n_i \quad (6-6)$$

在热力学平衡下,各激发态的原子数  $n_i$  和基态的原子数  $n_0$  服从玻尔兹曼分布定律:

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{\frac{E_i}{kT}} \quad (6-7)$$

式中,  $g_i, g_0$  分别是激发态和基态的统计权重;  $E_i$  为激发能;  $T$  为激发温度;  $k$  为玻尔兹曼常数。

由式(6-7)可以计算得知,在一般光源温度(5 000 K)下,光源等离子体中激发态原子密度很小,基态原子的密度  $n_0$  与气态原子  $n_M$  几乎相等,所以式(6-7)可以写成

$$\frac{n_i}{n_M} = \frac{g_i}{g_0} e^{\frac{E_i}{kT}} \quad (6-8)$$

由于光源等离子体中,不仅存在气态原子  $n_M$ ,还存在因高温而电离的气态离子  $n_{M^+}$  和未离解的气态分子  $n_{MX}$ ,其离解度  $\beta$  和电离度  $x$  分别为:

$$\beta = \frac{n_M}{n_{MX} + n_M} \quad (6-9)$$

$$x = \frac{n_{M^+}}{n_{MX} + n_{M^+}} \quad (6-10)$$

等离子体中被测元素的总数  $n_i$  应为三者的总和:

$$n_i = n_M + n_{M^+} + n_{MX} \quad (6-11)$$



由式(6-19)、(6-10)、(6-11)可得:

$$n_M = \frac{(1-x)\beta}{1-(1-\beta)x} n_i \quad (6-12)$$

如果蒸发时无化学反应发生,当蒸发达到平衡时,等离子体中被测元素的总数  $n_i$  与样品中分析物的浓度  $c$  有如下关:

$$n_i = \alpha \tau c \quad (6-13)$$

式中,  $\alpha$  为分析物蒸发的速度常数,与分析物的沸点、蒸发温度及蒸发过程有关;  $\tau$  为分析物在等离子体中的平均停留时间,与光源性质、温度及粒子质量有关。

将式(6-8)、(6-12)、(6-13)代入式(6-6):

$$I_i = \left[ a_i h \nu_i \frac{g_i}{g_0} \frac{(1-x)\beta}{1-(1-\beta)x} e^{\frac{E_i}{kT}} \alpha \tau \right] \cdot c \quad (6-14)$$

从式(6-14)可见,谱线的强度不但取决于分析物的浓度  $c$ ,而且与原子和离子的固有属性,如跃迁几率  $a_i$ 、辐射频率  $\nu_i$ 、激发电位  $E_i$  以及激发态与基态的统计权重  $g_i$  和  $g_0$  等有关。此外,光源温度  $T$  以及与之有关的蒸发速率  $\alpha$ 、停留时间  $\tau$ 、离解常数  $\beta$  和电离常数  $x$  均对谱线强度产生影响。对一定的分析物质,当光源温度恒定时,式(6-14)中除浓度项外,其余各项均可视为常数,用  $A$  表示,则式(6-14)变为

$$I = A c \quad (6-15)$$

如果考虑到光源等离子体中心部位原子发射的光子通过温度较低的外层时,被外层基态原子吸收的所谓自吸效应,式(6-15)可以写为

$$I = A c^b \quad (6-16)$$

式中,  $b$  为自吸系数,随浓度  $c$  增加而小,当浓度很小而无自吸时,  $b=1$ 。

式(6-16)称为罗马金-赛伯(Lomakin-Schiebe)公式,是原子发射光谱定量分析的基本关系式。

## 二、原子发射光谱仪

原子发射光谱法仪器分为二部分:激发光源与光谱仪。

### (一)激发光源

光源的主要作用是对样品的蒸发和激发提供能量,使激发态原子产生辐射信号。常用的光源有直流电弧、交流电弧、电火花及电感耦合高频等离子体(ICP)等。

#### 1. 直流电弧

弧焰温度约为 4 000~7 000 K,可激发 70 种以上的元素,绝对灵敏度高,重现性差,适用于光谱定性分析。

#### 2. 交流电弧

弧温高于直流电弧,稳定性好,适用于一般的光谱定性分析和定量分析。





### 3. 高压火花

火花放电温度可达 10 000 K 以上,产生的谱线主要是离子线;但因电极头温度低,稳定性高,重现性好,适用于金属、合金等均匀样品的定量分析。

### 4. 电感耦合高频等离子体(ICP)

常用的 ICP,光源的激发温度为 4 000~6 500 K,稳定性好,线性分析范围大,绝对灵敏度高,适用于光谱定性分析和定量分析。

## (二)光谱仪

利用色散元件和光学系统将光源发射的复合光按波长排列,并用适当的接收器接收不同波长的光辐射的仪器叫光谱仪。光谱仪有看谱镜、摄谱仪和光电直读光谱仪等 3 类。

看谱镜用眼睛观察谱线强度。这种方法仅适用于可见光波段。

摄谱仪又可分为棱镜摄谱仪和光栅摄谱仪。棱镜摄谱仪利用光的折射原理进行分光,而光栅摄谱仪则利用光的衍射现象进行分光。棱镜摄谱仪主要由照明系统、准光系统、色散系统及投影系统等部分组成,如图 6-5 所示。光栅摄谱仪在结构上不同于棱镜摄谱仪之处,主要在于用衍射光栅代替棱镜作色散元件进行分光。

摄谱仪用感光板记录光谱。将光谱感光板置于摄谱仪焦面上,接受被分析样品的光谱而感光,制得光谱底片。用映谱仪观察谱线的位置及大致强度,进行光谱定性分析及半定量分析或采用测微光度计测量谱线的黑度,进行光谱定量分析。

光电直读光谱仪用光电倍增管检测谱线的强度。光电倍增管具有灵敏度高(放大系数可达  $10^5 \sim 10^9$ )、线性响应范围宽(光电流在  $10^8 \sim 10^{-3}$  A 范围内与光通量成正比)、响应时间短(约  $10^{-9}$  s)等优点。

## 三、分析方法

### (一)光谱定性分析

每一种元素的原子都有它的特征光谱,根据原子光谱中的元素特征谱线就可以确定试样中是否存在被检元素。每种元素发射的特征谱线有多有少,多的可达几千条。当进行定性分析时,不需要将所有的谱线全部检出,只需检出几条合适的谱线就可以了。只要在试样光谱中检出了某元素的灵敏线,就可以确证试样中存在该元素。反之,若在试样中未检出某元素的灵敏线,就说明试样中不存在被检元素,或者该元素的含量在检测灵敏度以下。

进行分析时所用的谱线称为分析线。如果只见到某元素的一条谱线,不能断定该元素确实存在于试样中,因为有可能是其他元素谱线的干扰。检出某元素是否存在,必须有 2 条以上不受干扰的最后线与灵敏线。最后线是指当样品中某元素的含量逐渐减少时,最后仍能观察到的几条谱线。它也是该元素的最灵敏线。光谱定性分析常采用摄谱法,通过比较试样光谱与纯物质光谱或铁光谱来确定元素的存在。

#### 1. 标准试样光谱比较法



将欲检查元素的纯物质与试样并列摄谱于同一感光板上,在映谱仪上检查试样光谱与纯物质光谱,若试样光谱中出现与纯物质具有相同特征的谱线,表明试样中存在欲检查元素。这种定性方法对少数指定元素的定性鉴定是很方便的。

## 2. 铁光谱比较法

这是目前最通用的方法,它采用铁的光谱作为波长的标尺,来判断其他元素的谱线。铁光谱作标尺有如下特点:谱线多,在 210~660 nm 范围内有几千条谱线;谱线间相距都很近;在上述波长范围内均匀分布;对每一条铁谱线波长,人们都已进行了精确的测量;在实验室中有标准光谱图对照进行分析。

标准光谱图是在相同条件下,在铁光谱上方准确地给出 68 种元素的逐条谱线。铁光谱比较法实际上是与标准光谱图进行比较,因此又称为标准光谱图比较法。在进行分析工作时,将试样与纯铁在完全相同条件下并列并且紧挨着摄谱,将摄得的谱片与标准光谱图进行比较。比较时首先须将谱片上的铁谱与标准光谱图上的铁谱对准,然后检查试样中的元素谱线。若试样中的元素谱线与标准图谱中标明的某一元素谱线出现的波长位置相同,即为该元素的谱线。铁光谱比较法可同时进行多元素定性鉴定。

## (二)半定量分析

摄谱法是目前光谱半定量分析最重要的手段,它可以迅速地给出试样中待测元素的大致含量,常用的方法有谱线黑度比较法和显线法等。

### 1. 谱线黑度比较法

将试样与已知不同含量的标准样品在一定条件下摄谱于同一光谱感光板上,然后在映谱仪上用目视法直接比较被测试样与标准样品光谱中分析线的黑度。若黑度相等,则表明被测试样中欲测元素的含量近似等于该标准样品中欲测元素的含量。该法的准确度取决于被测试样与标准样品组成的相似程度,以及标准样品中欲测元素含量间隔的大小。

### 2. 显线法

元素含量低时,仅出现少数灵敏线,随着元素含量增加,一些次灵敏线与较弱的谱线相继出现,于是可以编成一张谱线出现与含量的关系表,以后就根据某一谱线是否出现来估计试样中该元素的大致含量。该法的优点是简便快速,其准确程度受试样组成与分析条件的影响较大。

## (三)定量分析

光谱定量分析的依据是式(6-16),或:

$$\lg I = b \lg c + \lg A \quad (6-17)$$

据此式可以绘制  $\lg I - \lg c$  校准曲线,进行定量分析。

由于发射光谱分析受实验条件波动的影响,使谱线强度测量误差较大,为了补偿这种因波动而引起的误差,通常采用内标法进行定量分析。

内标法是利用分析线和比较线强度比与元素含量的关系来进行光谱定量分析的方法。所



选用的比较线称为内标线,提供内标线的元素称为内标元素。分析线与内标线组成所谓的分析线对。设被测元素和内标元素含量分别为  $c$  和  $c_0$ ,分析线和内标线强度分别为  $I$  和  $I_0$ , $b$  和  $b_0$  分别为分析线和内标线的自吸收系数,根据式(6-16),用  $R$  表示分析线和内标线强度的比值有

$$R = I/I_0 = Ac^b/A_0c_0^{b_0} = Kc^b \quad (6-18)$$

式中, $K=A/A_0c_0^{b_0}$ 。在内标元素含量  $c_0$  和实验条件一定时, $K$  为常数,则

$$\lg R = b \lg c + \lg K \quad (6-19)$$

式(6-19)是内标法光谱定量分析的基本关系式。

光谱定量分析方法主要有校正曲线法和标准加入法。

#### 1. 校正曲线法

在选定的分析条件下,用3个或3个以上的含有不同浓度的被测元素的标样激发光源,以分析线强度  $I(\lg I)$ ,或者分析线对强度比  $R(\lg R)$  对浓度  $c(\lg c)$  建立校正曲线。在同样的分析条件下,测量未知试样光谱的  $I(\lg I)$ ,或者  $R(\lg R)$ ,由校正曲线求得未知试样中被测元素含量  $c$ 。

采用摄谱法进行定量分析时,通常用感光板记录的谱线黑度  $S$  来表征谱线强度  $I$ , $S$  与  $I$  的关系为

$$\Delta S = S - S_0 = \gamma \lg I/I_0 = \gamma \lg R \quad (6-20)$$

将式(6-19)代入式(6-20),得

$$\Delta S = \gamma b \lg c + \gamma \lg K \quad (6-21)$$

式中, $\Delta S$  为分析线对的黑度差; $\gamma$  为感光板的衬度。

这时可直接用分析线对黑度差  $\Delta S$  与  $\lg c$  建立校正曲线,进行定量分析。

校正曲线法是光谱定量分析的基本方法,应用广泛,特别适用于成批样品的分析。

#### 2. 标准加入法

在标准样品与未知样品基体匹配有困难时,采用标准加入法进行定量分析,可以得到比校正曲线法更好的分析结果。

在几份未知试样中,分别加入不同已知量的被测元素,在同一条件下激发光谱,测量不同加入量时的分析线对强度比。在被测元素浓度低时,自吸收系数  $b$  为1,谱线强度比  $R$  直接正比于浓度  $c$ ,将校正曲线  $R-c$  延长交于横坐标,交点至坐标原点的距离所对应的含量,即为未知试样中被测元素的含量。

标准加入法可用来检查基体纯度、估计系统误差、提高测定灵敏度等。

## 6.4 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法又称为原子吸收分光光度法。它是基于从光源辐射出的具有待测元素特



征谱线的光,通过样品蒸汽时被蒸汽中待测元素基态原子所吸收,从而由辐射特征谱线光被减弱的程度来测定样品中待测元素含量的方法。

原子吸收光谱法有许多优点:检出限低,灵敏度高,测量精度高,选择性好,分析速度快,应用范围广,仪器比较简单,操作方便。原子吸收光谱法的不足之处是多元素同时测定尚有困难,有相当一些元素的测定灵敏度还不能令人满意。

## 一、基本原理

### (一)原子吸收光谱的产生

当有辐射通过自由原子蒸气,且入射辐射的能量等于原子中的电子由基态跃迁到较高能态(一般情况下都是第一激发态)所需要的能量时,原子就要从辐射场中吸收能量,产生共振吸收,电子由基态跃迁到激发态,同时伴随着原子吸收光谱的产生。由于各元素的原子结构和外层电子的排布不同,元素从基态跃迁至第一激发态时吸收的能量不同,因而各元素的共振吸收线具有不同的特征。原子吸收光谱位于光谱的紫外区和可见区。

### (二)原子吸收光谱的谱线轮廓

原子吸收光谱谱线并不是严格几何意义上的线,而是占据着一定的频率或波长范围,即有一定的宽度。原子吸收光谱的谱线轮廓以原子吸收谱线的中心波长和半高宽度来表征。中心波长由原子能级决定。半高宽度受到很多实验因素的影响。原子吸收光谱的谱线轮廓如图6-6所示。

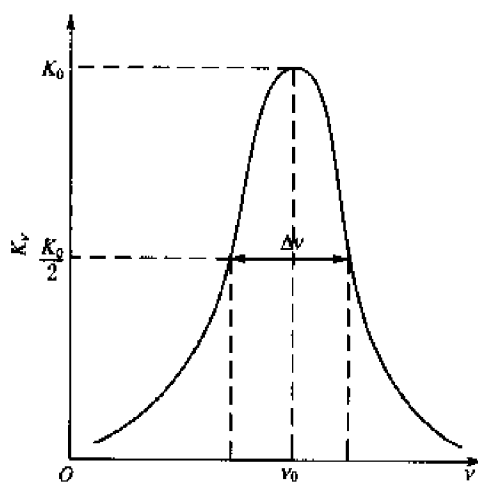


图6-6 原子吸收光谱轮廓图

在通常测定的条件下,多普勒变宽是制约原子吸收光谱线宽度的主要因素。多普勒宽度是由于原子热运动引起的。从物理学中已知,从一个运动着的原子发出的光,如果原子的运动方向离开观测者,则在观测者看来,其频率较静止原子所发的光的频率低;反之,如原子向着观测者运动,则其频率较静止原子发出的光的频率为高,这就是多普勒效应。对于原子吸收池,气态原子处于无序热运动中,相对于检测器而言,各发光原子有着不同的运动分量,即使每个原子发出的光是频率相同的单色光,但检测器所接受的光则是频率略有不同的光,于是引起谱线的变宽。

多普勒宽度与元素的原子量、温度和谱线频率有关。随温度升高和原子量减小,多普勒宽度增加。

当原子吸收区的原子浓度足够高时,碰撞变宽是不可忽略的。因为基态原子是稳定的,其寿命可视为无限长,因此对原子吸收测定所常用的共振吸收线而言,谱线宽度仅与激发态原子



的平均寿命有关,平均寿命越长,则谱线宽度越窄。原子之间相互碰撞导致激发态原子平均寿命缩短,引起谱线变宽。被测元素激发态原子与基态原子相互碰撞引起的变宽,称为共振变宽。被测元素原子与其他元素的原子相互碰撞引起的变宽,称为洛伦茨变宽。洛伦茨变宽随原子区内原子蒸气压力增大和温度升高而增大。

除上述因素外,影响谱线变宽的还有其他一些因素,例如场致变宽、自吸效应等。但在通常的原子吸收分析实验条件下,吸收线的轮廓主要受多普勒和洛伦茨变宽的影响。

### (三) 积分吸收与峰值吸收

原子吸收光谱产生于基态原子对特征谱线的吸收。在一定条件下,基态原子数  $N_0$  正比于吸收曲线下面所包括的整个面积(积分吸收值)。只要测得积分吸收值,即可算出待测元素的原子密度。但由于积分吸收测量的困难,通常以测量峰值吸收代替测量积分吸收,因为在通常的分析条件下,若吸收线的轮廓主要取决于多普勒变宽,则峰值吸收系数  $K_0$  与基态原子数  $N_0$  之间存在如下关系:

$$K_0 = \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta \nu_D} \cdot \frac{e^2}{mc} \cdot N_0 f \quad (6-22)$$

需要指出的是,实现峰值吸收测量的条件是光源发射线的半高宽度应明显地小于吸收线的半高宽度,且通过原子蒸气的发射线的中心频率恰好与吸收线的中心频率  $\nu_0$  相重合(见图 6-7)。

### (四) 原子吸收测量的基本关系式

当频率为  $\nu$ 、强度为  $I_0$  的平行辐射垂直通过均匀原子蒸气时,原子蒸气对辐射产生吸收,符合比尔-兰勃特(Beer-Lambert)定律,即

$$I_\nu = I_0 e^{-K_\nu L} \quad (6-23)$$

式中,  $I_\nu$  为透过原子蒸气吸收层的辐射强度;  $L$  为原子蒸气吸收层的厚度;  $K_\nu$  为吸收系数。

在原子吸收线中心频率附近一定频率范围  $\Delta \nu$  测量时,当使用锐线光源时,  $\Delta \nu$  很小,可以近似地认为吸收系数在  $\Delta \nu$  内不随频率  $\nu$  而变化,并以中心频率处的峰值吸收系数  $K_0$  来表征原子蒸气对辐射的吸收特性,则吸光度  $A$  为:

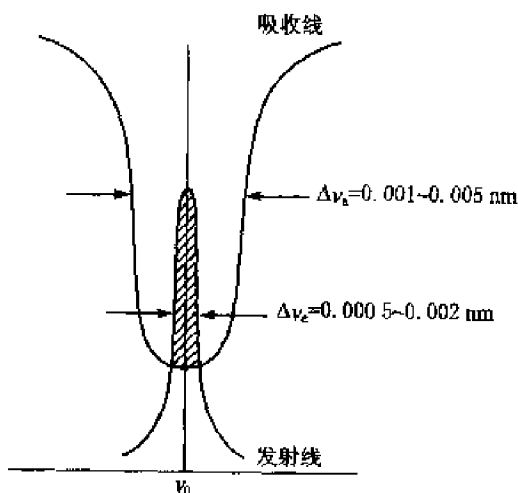


图 6-7 峰值吸收测量示意图

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{\int_0^{\Delta \nu} I_{0\nu} d\nu}{\int_0^{\Delta \nu} I_{0\nu} e^{-K_0 L} d\nu} = \lg \frac{\int_0^{\Delta \nu} I_{0\nu} d\nu}{e^{-K_0 L} \int_0^{\Delta \nu} I_{0\nu} d\nu} = 0.43 K_0 L$$

(6-24)



将式(6-22)代入式(6-24),得

$$A = 0.43 \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta \nu_D} \cdot \frac{e^2}{mc} \cdot N_0 f L \quad (6-25)$$

在通常的原子吸收测定条件下,原子蒸气相中基态原子数  $N_0$  近似地等于总原子数  $N$ 。在实际工作中,要求测定的并不是蒸气相中的原子浓度,而是被测试样中的某元素的含量。当在给定的实验条件下,被测元素的含量  $c$  与蒸气相中原子浓度  $N$  之间保持一稳定的比例关系时,有

$$N = \alpha \cdot c \quad (6-26)$$

式中,  $\alpha$  为与实验条件有关的比例常数。

因此,式(6-25)可写为

$$A = 0.43 \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta \nu_D} \cdot \frac{e^2}{mc} \cdot f L \alpha c \quad (6-27)$$

当实验条件一定时,各有关参数为常数,式(6-27)可以简写为

$$A = k \cdot c \quad (6-28)$$

式中,  $k$  为与实验条件有关的常数。

式(6-27)与式(7-28)即为原子吸收测量的基本关系式。

## 二、原子吸收分光光度计

原子吸收分光光度计依次由光源、原子化器、单色器、检测器等4个主要部分组成,如图6-8所示。

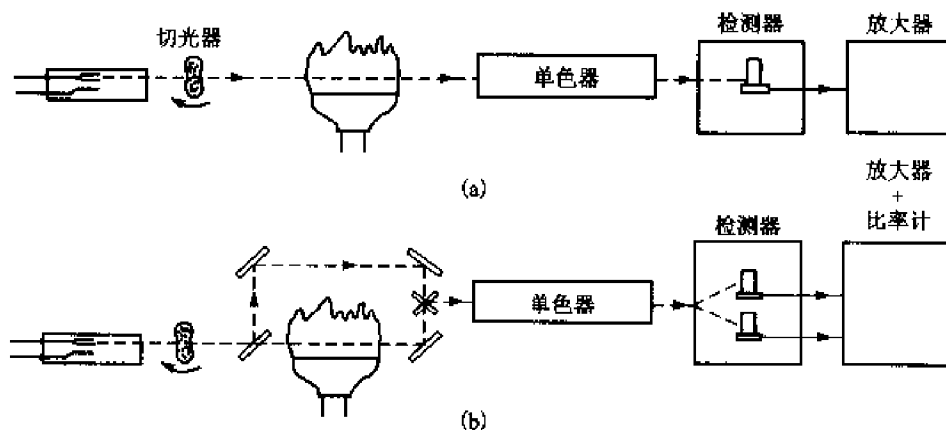


图 6-8 原子吸收分光光度计示意图

原子吸收分光光度计有单光束型和双光束型两类。单光束型分光光度计如图6-8(a)所示。光源(空心阴极灯)由稳压电源供电,光源发出的待测元素的光谱线经过火焰,其中的共振线部分被火焰中待测元素的原子蒸气吸收,透射光进入单色器分光后,再照射到检测器上,产生直流电讯号,经放大器放大后,就可以从读数器(或记录器)读出吸光值。这种仪器具有结构



简单和检测极限高等优点。单光束型仪器的缺点是:如果光源电压不稳,则其发射的光强度不稳,从而使测定结果产生误差。

图 6-8(b)所示为双光束型仪器。光源发出经过调制的光被切光器分成两束光:一束测量光,一束参比光(不经过原子化器)。两束光交替地进入单色器,然后进行检测。由于两束光来自同一光源,可以通过参比光束的作用,克服光源不稳定造成的漂移的影响。

### (一)光源

光源的作用是发射被测元素的共振辐射。对光源的要求是:锐线光源,辐射强度大,稳定性高,背景小等。目前应用最广泛的是空心阴极灯(HCL),其他还有蒸气放电灯及高频无极放电灯等。

### (二)原子化器

原子化器的功能是提供能量,使样品干燥、蒸发并原子化。原子化的方法有两种:火焰原子化法;非火焰原子化法。

#### 1. 火焰原子化器

火焰原子化法由化学火焰提供能量,使被测元素原子化。该方法应用最早,而且至今仍广泛使用。火焰原子化器中,常用的是预混合型原子化器。预混合型原子化器由雾化器、混合室和燃烧器组成。

原子吸收测定中最常用的火焰是乙炔-空气火焰,此外,应用较多的是氢-空气火焰和乙炔-氧化亚氮高温火焰。乙炔-空气火焰燃烧稳定,重现性好,噪声低,燃烧速度不是很大,温度足够高(约  $2\ 300^{\circ}\text{C}$ ),对大多数元素有足够的灵敏度。氢-空气火焰是氧化性火焰,燃烧速度较乙炔-空气火焰高,但温度较低(约  $2\ 050^{\circ}\text{C}$ ),优点是背景发射较弱,透射性能好。乙炔-氧化亚氮火焰的特点是火焰温度高(约  $2\ 955^{\circ}\text{C}$ ),而燃烧速度并不快,是目前应用较广泛的一种高温火焰,用它可测定 70 多种元素。

#### 2. 非火焰原子化器

非火焰原子化器中,常用的是管式石墨炉原子化器。

管式石墨炉原子化器由加热电源、保护气控制系统和石墨管状炉组成。加热电源供给原子化器能量,电流通过石墨管产生高热高温,最高温度可达到  $3\ 000^{\circ}\text{C}$ 。石墨炉原子化器的操作分为干燥、灰化、原子化和净化 4 步,由微机控制实行程序升温。

石墨炉原子化法的优点是:试样原子化是在惰性气体保护下于强还原性介质内进行的,有利于氧化物分解和自由原子的生成;用样量小,样品利用率高,原子在吸收区内平均停留时间较长,绝对灵敏度高;液体和固体试样均可直接进样。缺点是:试样组成不均匀性影响较大;背景吸收强;测定精密度不如火焰原子化法。

#### 3. 低温原子化器

低温原子化是利用某些元素(如 Hg)本身或元素的氢化物(如  $\text{AsH}_3$ )在低温下的易挥发性,将其导入气体流动吸收池内进行原子化。目前通过该原子化方式测定的元素有 Hg, As,



Sb, Se, Sn, Bi, Ge, Pb, Te 等。

### (三) 单色器

单色器由入射和出射狭缝、反射镜和色散元件组成。色散元件一般用的都是光栅。单色器可将被测元素的共振吸收线与邻近谱线分开。单色器置于原子化器后边,防止原子化器内发射辐射干扰进入检测器,也可避免光电倍增管疲劳。锐线光源的谱线比较简单,对单色器分辨率要求不高,能分开 Mn 279.5 nm 和 279.8 nm 即可。

### (四) 检测器

原子吸收光谱法中检测器通常使用光电倍增管,光电倍增管的工作电源应有较高的稳定性。如工作电压过高、照射的光过强或光照射时间过长,都会引起疲劳效应。

## 三、原子吸收定量分析方法

前面已述及,在实验条件一定时,样品的吸光度与待测元素的含量成正比。根据这一原理即可进行定量分析。定量分析的方法常用的有标准曲线法和标准样加入法。

### (一) 标准曲线法

这是最常用的基本分析方法。配制一组合适的标准样品,在最佳测定条件下,由低浓度到高浓度依次测定它们的吸光度  $A$ ,以吸光度  $A$  对浓度  $c$  作图。在相同的测定条件下,测定未知样品的吸光度,在  $A-c$  标准曲线上用内插法求出未知样品中被测元素的浓度。

### (二) 标准加入法

当无法配制组成匹配的标准样品时,使用标准加入法是合适的。分取几份等量的被测试样,其中一份不加入被测元素,其余各份试样中分别加入不同已知量  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$  的被测元素,然后,在标准测定条件下分别测定它们的吸光度  $A$ ,绘制吸光度  $A$  对被测元素加入量  $c$  的曲线。

如果被测试样中不含被测元素,在正确校正背景之后,曲线应通过原点;如果曲线不通过原点,说明含有被测元素,截距所相应的吸光度就是被测元素所引起的效应。外延曲线与横坐标轴相交,交点至原点的距离所相应的浓度  $c_x$ ,即为所求的被测元素的含量。应用标准加入法,一定要彻底校正背景。

## 6.5 分子振动光谱法

红外(Infrared 缩写为 IR)和拉曼(Raman)光谱在材料领域的研究中占有十分重要的地位,它们是研究材料的化学和物理结构及其表征的基本手段。由于红外光谱技术可以对材料的研究提供各种信息,因此已逐渐扩展到多种学科和领域,应用非常广泛。随着激光技术的发展,激光拉曼光谱仪在材料研究中的应用也日益增多。

红外和拉曼光谱统称为分子振动光谱,但它们分别对振动基团的偶极矩和极化率的变化





敏感。因此可以说,红外光谱为极性基团的鉴定提供最有效的信息,而拉曼光谱对研究物质的骨架特征特别有效。一般非对称振动产生强的红外吸收,而对称振动则出现显著的拉曼谱带。红外和拉曼分析法相结合,可以更完整地研究分子的振动和转动能级,从而更可靠地鉴定分子结构。

本节主要介绍红外光谱,对拉曼光谱只作简单介绍。

### 一、红外光谱的基本原理

我们知道,分子的振动具有一些特定的分裂的能级。当用红外光照射物质时,该物质结构中的质点会吸收一部分红外光的能量。引起质点振动能量的跃迁,从而使红外光透过物质时发生了吸收而产生红外吸收光谱。被吸收的特征频率取决于被照射物质组成的原子量、键力以及原子分布的几何特点,即取决于物质的化学成分和内部结构。因此,每一种具有确定化学组成和结构特征的相同物质,都应具有相同的红外吸收光谱的谱带位置、谱带数目、谱带宽度、谱带强度等特征吸收谱图。当化学组成和结构特征不同时,其特征吸收谱图也就发生了变化。这样,我们就可以根据红外光谱的特征吸收谱图对物质进行分析鉴定工作,并按其吸收的强度来测定它们的含量。

红外光谱法应用得较多的是在有机化学领域。对于无机化合物和矿物的红外鉴定开始较晚,目前已经对许多无机化合物的基团、含氧化合物的键及其他键的振动吸收波长范围作了测定,但是数量上远不及有机化合物,在应用方面亦不够广泛。至于在无机非金属材料学科中的应用和研究开展得较少。事实上,红外光谱法对测定矿物的结构或组分虽不如X射线衍射分析那么成熟,却也有其独特长处。

#### (一) 红外吸收的条件

分子的每一简正振动对应于一定的振动频率,在红外光谱中就可能出现该频率的谱带。但是并不是每一种振动都对应有一条吸收谱带。分子吸收红外辐射必须满足两个条件。

##### 1. 偶极矩的变化

已知分子在振动过程中,原子间的距离(键长)或夹角(键角)会发生变化,这时可能引起分子偶极矩的变化,结果产生了一个稳定的交变电场,它的频率等于振动的频率,这个稳定的交变电场将和运动的具有相同频率的电磁辐射电场相互作用,从而吸收辐射能量,产生红外光谱的吸收。如果在振动中没有偶极矩的变化,就不会产生交变的偶极电场,这种振动不会和红外辐射发生相互作用,分子没有红外吸收光谱。

如果是多原子分子,尤其分子具有一定的对称性,则除了上述的振动外,也还会有些振动没有偶极矩的变化,因而不会产生红外辐射光谱的吸收。非极性分子的振动、极性分子的对称伸缩振动偶极矩变化为零,不产生红外吸收。这种不发生吸收红外辐射的振动,称为非红外活性振动。非红外活性振动往往是拉曼活性的。



## 2. 选律

分子的振动能级是量子化的,而不是连续变化的,从式(6-5)已知,式中 $n$ 可取值 $0, 1, 2, 3, \dots$ 。在简谐振动模型中,其谐振子吸收或发射辐射就必定依照 $\Delta n = \pm 1$ 的规律增减,这称为选律或选择定则。

由选律可知,分子的振动从一个能级跃迁到相邻高级能级,通过吸收只能获得一个量子,由这类吸收而产生的光谱频率称为基频,基频的吸收带就称做基频带。但是,由于真实分子的振动不完全符合谐振子模型,因而在很多情况下可能出现 $\Delta n > \pm 1$ 的跃迁。如果分子振动能级跃迁两个以上能级,则所产生的吸收谱带叫倍频带,它出现在基频带的几倍处。由于分子振动能级连续跃迁二级以上的几率很小,因此,倍频带的强度仅有基频带强度的 $1/10$ 左右,或更低。如果吸收谱带是在两个以上的基频带波数之和或差处出现,则此谱带称为合频带,其强度也比基频带弱得多。

### (二)基团特征频率

分子除了有简谐振动对应的基本振动谱带外,由于各种简正振动之间的相互作用,以及振动的非谐性质,还有倍频、组合频、偶合以及费米共振等的吸收谱带,因此确定红外光谱中各个谱带的归属是比较困难的。

但是化学工作者根据大量的光谱数据发现,具有相同化学键或官能团的一系列化合物有近似共同的吸收频率,这种频率称为基团特征频率。同时同一种基团的某种振动方式若处于不同的分子和外界环境中,其化学键力常数是不同的,因此它们的特征频率也会有差异,因此了解各种因素对基团频率的影响,可帮助我们确定化合物的类型。由此可见,掌握各种官能团与红外吸收频率的关系以及影响吸收峰在谱图中的位置的因素,是光谱解析的基础。

按照光谱与分子结构的特征,可将整个红外光谱大致分为两个区,即官能团区,亦称特征谱带区( $4\ 000 \sim 1\ 300\text{ cm}^{-1}$ )和指纹区( $1\ 300 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ )。

官能团区的吸收光谱主要反映分子中特征基团的振动,基团的鉴定工作主要在该区进行。在此波长范围的振动吸收数较少,多数是 $\text{X}-\text{H}$ 键( $\text{X}$ 为 $\text{N}, \text{O}, \text{C}$ 等)和有机化合物中 $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ 等重要官能团在这范围内有振动。在无机化合物中,除 $\text{H}_2\text{O}$ 分子及 $\text{OH}^-$ 键外, $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{N}-\text{H}$ 等少数键在此范围内有振动吸收。

指纹区的吸收光谱很复杂,特别能反映分子结构的细微变化,每一种化合物在该区的谱带位置、强度和形状都不一样,相当于人的指纹,用于认证化合物是很可靠的。无机化合物的基团振动大多在这一波长范围内。此外,在指纹区也有一些特征吸收峰,对于鉴定官能团也是很有帮助的。

## 二、红外吸收光谱法

### (一)红外光谱图

#### 1. 红外光谱图与表示方法



连续的红外光与分子相互作用时,若分子中原子间的振动频率恰与红外光波段的某一频率相等时就引起共振吸收,使光的透射强度减弱。因此,如用光波波长(或波数)相对于光的透过率  $T(\%)$  作图,就可以得到一张谱图。

图 6-9 是聚苯乙烯的红外吸收光谱图。谱图的横坐标一般标有两种量纲,即波长( $\mu\text{m}$ ) (图上方)和波数( $\text{cm}^{-1}$ ) (图下方),纵坐标则常用透过率  $T\%(=I/I_0)$  表示(有时也用吸光度  $A=\lg 1/T$  表示)。在红外光谱图中的吸收均称为谱带。

## 2. 红外光谱图的特征

作红外光谱图的解释时,要注意以下几方面的特征:

(1) 谱带的数目。对于一张红外光谱图,首先要分析它所含有的谱带数目,如图 6-9 中聚苯乙烯在  $3000\text{ cm}^{-1}$  附近有 7 个吸收带。若仪器性能不好,或制样不妥,就不好分辨,使吸收谱带数减少。

(2) 吸收带的位置。由于每个基团的振动都有特征振动频率,在红外光谱中表现出特定的吸收谱带位置。在鉴定化合物时,谱带位置常是最重要的参数。如  $\text{OH}^-$  基的吸收波数在  $3650\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ ,而水分子的吸收在较低的波数  $3450\text{ cm}^{-1}$  左右。

(3) 谱带的形状。如果所分析的化合物较纯,它们的谱带比较尖锐,对称性好。若是混合物有时出现谱带的重叠、加宽、对称性也被破坏。对于晶体固态物质,其结晶的完整性程度影响谱带的形状。

(4) 谱带的强度。对于一定的化合物,它们的基频吸收强度都较大,红外辐射的透过率小。和普通可见光的吸收一样,红外光的吸收也服从兰勃特(Lambert)定律,并用下式表达:

$$A = \lg(1/T) = \lg(I_0/I) = Kb \quad (6-29)$$

式中,  $A$  为吸光度或摩尔吸收系数;  $I_0$ 、 $I$  为分别表示入射光和透射光的强度;  $T$  为透射比  $I/I_0$ ;  $b$  为样品厚度( $\text{cm}$ );  $K$  为吸收系数。

应该指出,一种物质的红外光谱的谱带数目、谱带位置、谱带形状及谱带强度随物质分子间键力的变化、基团内甚至基团外环境的改变而改变。如固体物质分子之间产生相互作用会使一个谱带发生分裂,晶体内分子对称性降低会使简并的谱带解并成多重谱带;分子间氢键的形成会使谱带形状变宽,伸缩振动频率向低波数位移,而弯曲振动频率向高波数位移。每一种物质,每一吸收谱带的相对强度都是一定的,它是由该吸收谱带所对应的价键的振动决定的。

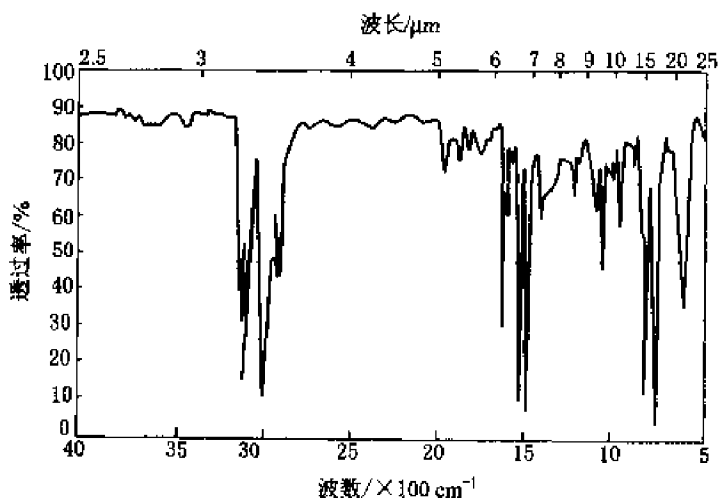


图 6-9 聚苯乙烯红外光谱



### 3. 红外光谱法的特点

与其他研究物质结构的方法相比较,红外光谱法具有以下特点:

(1)特征性高。对于每种化合物来说,都有它的特征红外光谱图,几乎很少有两个不同的化合物具有相同的红外光谱图。

(2)它不受物质的物理状态的限制,气、液、固三态均可测定。此外,对固体来说,它还可以测定非晶态、玻璃状态等。

(3)测定所需样品量少,只需几毫克甚至几微克,对于制备得到量极少的样品的测定十分有益。

(4)操作方便,测定的速度快,重复性好。

(5)已有的标准图谱较多,便于查阅。

但是,红外光谱法也有其局限性和缺点,主要是灵敏度和精度不够高,含量小于1%就难于测出,所以目前多数用于鉴别样品作定性分析。

#### (二)红外光谱仪

测绘物质红外光谱的仪器是红外光谱仪,也叫红外分光光度计。第一代红外光谱仪是用棱镜作色散元件,第二代红外光谱仪是用光栅作色散元件。20世纪70年代,出现了基于光的相干性原理而设计的第三代红外光谱仪,即干涉型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)。近几年,采用激光器代替单色器,研制出了第四代红外光谱仪,即激光红外光谱仪。本节将主要介绍色散型和干涉型红外光谱仪。

##### 1. 色散型红外光谱仪

色散型红外光谱仪的主要特点是把经被测样品吸收的红外光用棱镜或光栅色散,从而获得样品的红外吸收光谱。图6-10所示为一种色散型双光束红外分光光度计光路图,由光源、单色器、检测器和放大记录系统等几个基本部分组成。由光源 $O$ 发出的光经反射镜 $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ 和 $M_4$ 后分成两束,分别通过样品池 $R$ 和参考池 $S$ ,经过反射镜 $M_5$ 和 $M_6$ 后通过斩光器 $P$ 交替地反射到反射镜 $M_7$ 上,然后光束经滤光调节器 $F$ 、狭缝 $S_1$ 、反射镜 $M_8$ 和 $M_9$ 到达光栅 $G$ 。经光栅 $G$ 分光后由 $M_{10}$ 聚光反射进入检测器 $C$ 。由检测器将信号送入放大器,放大后,进入记录系统,得到光谱图。

##### 2. 傅里叶变换红外光谱仪

色散型红外分光光度计有两个缺点无法解决:其一是它借助于依次测定从狭缝分出来的“单色光”来获得样品的光谱,要得到这样一张光谱图花费的时间较长,而且不适合与其他仪器进行联机分析组成复杂的样品;其二是它必须使用狭缝,而进入单色器的光能又不能太低,否则检测困难。20世纪70年代随计算机技术一起发展起来的干涉型分光装置——傅里叶变换红外光谱仪,较好地克服了上述缺点。

傅里叶变换红外法是利用干涉图的傅里叶变换来测量红外光谱的一种技术。它有多通道、高通量和波数测定准确度高三大优点,因此,它的测量速度快,灵敏度高,光谱质量好,有利于弱光谱的测定和时间分辨光谱的测定。

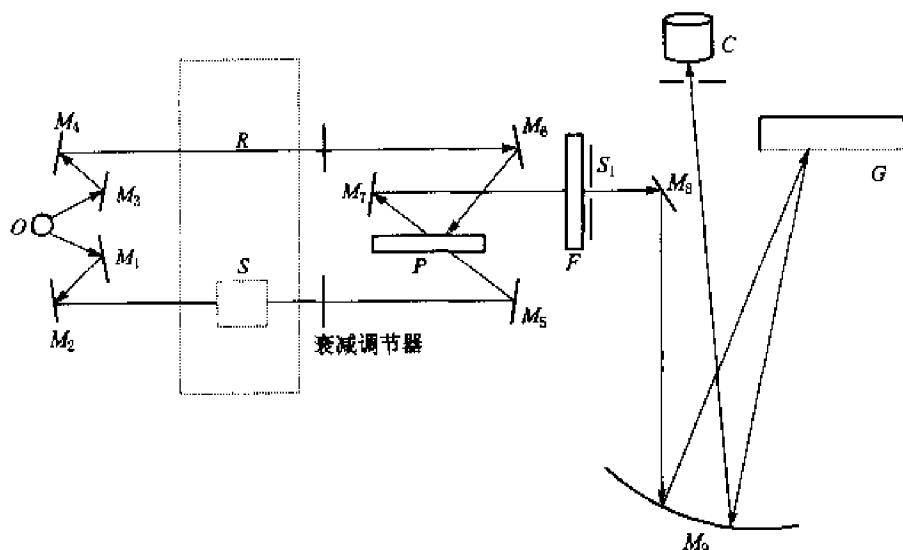


图 6-10 色散型双光束红外分光光度计光路图

傅里叶变换红外分光光度计主要由光学探测和计算机两部分组成。光学部分大多数用迈克尔逊(Michelson)干涉仪,用于干涉仪测得时域图(光强随时间变化的谱图),其原理如图 6-11 所示。干涉仪由光源、动镜( $M_1$ )、定镜( $M_2$ )、分束器、检测器等组成。

当光源发出一束光后,首先到达分束器,把光分成两束;一束透射到定镜,随后反射回分束器,再反射入样品池后到检测器;另一束经过分束器,反射到动镜,再反射回分束器,透过分束器与定镜来的光合在一起,形成干涉光透过样品池进入检测器。由于动镜的不断运动,使两束光线的光程差随动镜移动距离的不同,呈周期性变化。因此在检测器上所接收到的讯号是以  $\lambda/2$  为周期变化的,如图 6-12(a)所示。干涉光的讯号强度的变化可以用余弦函数表示:

$$I(x) = B(\nu) \cos(2\pi\nu x) \quad (6-30)$$

式中,  $I(x)$  为干涉光强度,  $I$  是光程差  $x$  的函数;  $B(\nu)$  为入射光强度,  $B$  是频率  $\nu$  的函数。

上式表明,干涉信号强度是光程差和入射光频率的函数。

当光源发出的是多色光,干涉光强度应是各色单色光的叠加,如图 6-12(b)所示,可用式 (6-30) 的积分形式来表示:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu \quad (6-31)$$

把样品放在检测器前,由于样品对某些频率的红外光吸收,使检测器接收到的干涉光强度

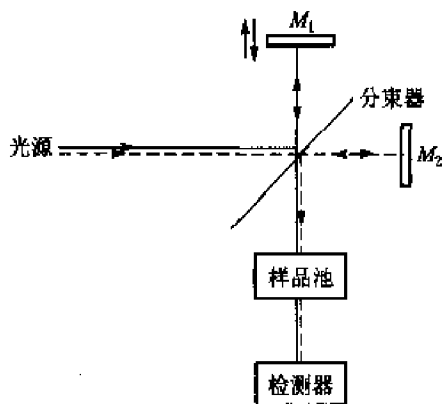


图 6-11 傅里叶变换红外光谱仪原理图

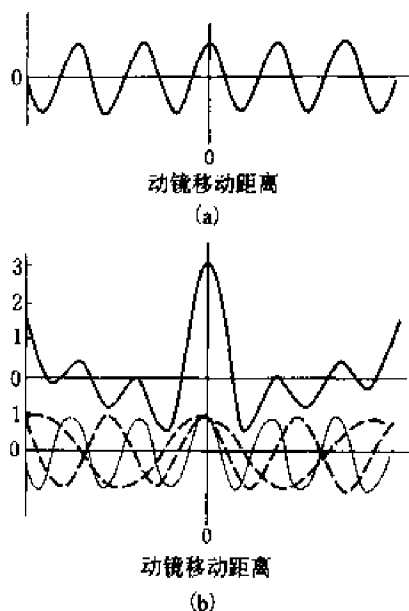


图 6-12 干涉图

(a) 单色光源干涉图; (b) 多色光源干涉图

发生变化,从而得到各种不同样品的干涉图。

上述干涉图是光强随动镜移动距离  $x$  的变化曲线,为了得到光强随频率变化的频域图,借助傅里叶变换函数,将式(6-31)转换成式(6-32):

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx \quad (6-32)$$

这个变化过程比较复杂,在仪器中是由计算机完成的,最后计算机控制的终端打印出与经典红外光谱仪同样的光强随频率变化的红外吸收光谱图。

用傅里叶变换红外光谱仪测量样品的红外光谱包括以下几个步骤。

(1) 分别收集背景(无样品时)的干涉图及样品干涉图;

(2) 分别通过傅里叶变换,将上述干涉图转化为单光束红外光谱;

(3) 经过计算,将样品的单光束光谱除去背景的单光束光谱,即得到样品的透射光谱或吸收光谱。

### (三) 试样的制备

在测定材料的红外光谱图时,样品的制备技术是个关键问题,红外光谱的质量在很大程度上取决于样品的制样方法。除了测量光谱时选择参数不当之外,样品过厚或过薄、不均匀、存在杂质、残留溶剂及干涉条纹都可能失去相当多的光谱信息,甚至导致错误的谱带识别和判断。所以选择适当的制样方法并认真操作,是获得优质光谱图的重要途径。根据材料的组成及状态,可以选用不同的样品制备方法。

#### 1. 固体样品的制备

大多数固体物质都是以单晶、多晶体粉末或无定形态存在,一个固体物质能否用红外法来研究,往往取决于有无合适的样品制备方法。常用的固体样品的制备方法主要有粉末法、糊状法、压片法和薄膜法。

##### (1) 粉末法。

这种方法是把固体样品研磨至  $2\ \mu\text{m}$  左右的细粉,悬浮在易挥发的液体中,然后移至盐窗(KBr 或 KCl)上,待溶剂挥发后即形成一均匀薄层。

##### (2) 糊状法。

该法是将颗粒直径小于  $2\ \mu\text{m}$  的粉末悬浮在吸收很低的糊剂中(液体石蜡、全卤化的烃类)。一般取  $5\ \text{mg}$  左右的样品放在小型玛瑙研钵中,磨细成粉末,然后滴上几滴糊剂继续进行研磨,直至呈均匀的糨糊状。取一些糊状物放在可拆式样品槽的后窗片上,盖上间隔片,压



上前窗片,使其成均匀薄层,即可测定。

对于大多数固体试样,都可以使用糊状法来测定它们的红外光谱,如果样品在研磨过程中发生分解,则不宜用糊状法。糊状法不能用来做定量分析,因为液体槽的厚度难于掌握,光的散射也不易控制。

### (3) 压片法。

压片法也叫碱金属卤化物錠剂法。由于碱金属卤化物(如 KCl、KBr、KI 以及 CsI 等)加压后变成可塑物,并在中红外区完全透明,因而被广泛用于固体样品的制备。

一般将固体样品 1~3 mg 放在玛瑙研钵中,加入 100~300 mg 的 KBr 或 KCl,混合研磨均匀,使其粒度达到  $2.5\ \mu\text{m}$  以下。将磨好的混合物小心倒入压模中,加压(500~1 000 MPa) 5 min 左右,就可得到厚约 0.8 mm 的透明薄片。

### (4) 薄膜法。

某些固体样品(如薄膜、凝胶和板状物质)不能用前述方法制样时,也可以制成薄膜来测定。根据样品的物理性质,可有不同的制备薄膜的方法:

① 剥离薄片。有些矿物如云母是以薄层状存在,小心剥离出厚度适当的薄片( $10\sim 150\ \mu\text{m}$ ),即可直接用于红外光谱的测绘。如用胶粘带,可以剥离出  $1\sim 10\ \mu\text{m}$  的薄片,有机高分子材料常常制成薄膜,作红外光谱测定时只需直接取用。

② 熔融法。对于一些熔点较低,熔融时不发生分解、升华和其他化学、物理变化的物质,例如低熔点的蜡、沥青等,只需把少许样品放在盐窗上,用电炉或红外灯加热样品,待其熔化后直接压制成薄膜。

③ 溶液法。这一方法的实质是将样品溶于低沸点溶剂中,而后取其溶液,滴在成膜介质(如水银、平板玻璃等)上,使溶剂蒸发成膜。

### 2. 液体制样法

液体制样常用的方法主要有:

(1) 液体池法。沸点较低、挥发性较大的试样,可注入封闭液体池中,液层厚长一般为  $0.01\sim 1\ \text{mm}$ 。

(2) 液膜法。沸点较高的试样,直接滴在两块盐片(KBr 或 KCl)之间,形成液膜。

### 3. 气体制样法

对于气体样品,常将气体充于气体槽中进行测量。气体槽是一直径约为 40 mm,长 100 mm 的玻璃筒,两端配有透红外的窗片(KBr 或 KCl)。

## 三、红外光谱的应用

红外光谱法应用得较多的是在有机化学领域,对于无机化合物和矿物的红外鉴定开始得较晚。利用红外光谱可以测定分子的键长、键角大小,并推断分子的立体构型,或根据所得的力常数,间接得知化学键的强弱,也可以从简正振动频率来计算热力学



函数等。

不过红外光谱法更多的用途是对物质作定性分析和定量分析。本节主要以这两方面的应用为主。

### (一) 红外光谱定性分析

红外定性分析基于两点:其一是组成物质的分子都有其各自特有的红外光谱,分子的红外光谱受周围分子的影响其小,混合物的光谱是其各自组分光谱的简单算术加和;其二是组成分子的基团或化学键都有其特征的振动频率,特征振动频率受邻接原子(或原子团)和分子构形等的影响而发生位移,甚至吸收带强度和形状改变。用红外光谱对物质进行定性分析包括两个内容:一是鉴定它究竟属于何种物质,是否含有其他杂质;二是可以进一步确定它的结构并作较深入的分析。

#### 1. 已知物的验证和纯度的定性鉴定

用红外光谱来验证已知物最为方便,只要选择合适的制样方法,测试其光谱,和纯物质的标准光谱图相对照,即可得到鉴定。在比较这两张谱图时,可以先观察最强的吸收带位置和形状是否一致,然后再依次检查中等强度谱带和弱谱带是否对应,当这两张谱图完全相同时,即可认为样品就是该纯物质。反之,若谱带的面貌不一,或在某些波数处出现纯物质所没有的谱带,则表示两者不是同一物质,或样品中含有杂质。

如果想进一步知道所含杂质是否为另一已知物,样品光谱还要和这个杂质的纯态谱图相比较。因为样品光谱是主组分光谱和杂质光谱的机械叠加(分子间发生作用的情况除外),所以只要杂质的某个或某些特征吸收带不被主组分所覆盖,仍然可以从这里得到肯定或否定的结论。如果把含有杂质的样品放在样品光路中,而把主组分的纯物质制成适当厚度的样品放在参比光路中,则主组分的吸收带由于补偿作用而消失。扫描整个中红外区,就可得到扣除了主组分的杂质的红外光谱图。

#### 2. 未知物的结构测定

如果待测物质完全未知,则在做红外光谱分析前,应先对样品有个透彻的了解。例如对物质的外观、晶态还是非晶态;物质的化学成分;样品是否含结晶水或其他水;样品是属于纯化合物或混合物,或者是否有杂质等。

根据情况对样品做预处理,尤其是对复杂的混合物,若能做分离或者用其中已含有的矿物作对照,就可以较为方便地获得结果。例如对于硅酸盐水泥熟料,若用化学方法把硅酸盐萃取,只留下铝酸盐和铁铝酸盐,红外光谱图就大大简化。若在溶解硅酸盐以后再进一步把铝酸盐溶解,单独测定铁铝酸盐的铁相结构,将获得更有效的结果。

实验测试获得红外图谱后,进一步的工作是对红外光谱图的解析,也就是根据实际测试的红外光谱所出现的吸收带位置、强度和形状,利用振动频率与物质结构的关系,来确定吸收带的归属,确认样品中所含的基团和化学键类型,进而由其特征振动吸收谱带的位移、强度和形状的改变,来推断物质的结构。





### 3. 标准红外光谱及其检索

在红外定性分析中,无论是已知物的验证,还是未知物的结构分析,都必须借助于纯物质的标准红外光谱作最后的对比核定。

#### (1) 标准红外光谱图集及有关著作。

常用的标准红外光谱图集有:① 萨德勒(Sadtler)红外光谱图集;② 考勃伦茨(Coblentz)学会图谱集;③ API(American Petroleum Institute)光谱图集;④ DMS(IR and Raman)光谱图集;⑤ Wyandotto-ASTM 穿孔卡片;⑥ IRD(Infrared Data Committee)穿孔卡片;⑦ 阿德里奇图书馆(Aldrich Library)红外光谱图集。

用于无机化合物红外光谱分析的比较著名的参考书有:① V. C. Farmer 编著的“The Infrared Spectra of Minerals”(《矿物的红外光谱》),该书系统地叙述了红外光谱的基本原理,对无机化合物的基团振动特点和矿物分析收集了较多的谱图和数据,对无机矿物,特别是硅酸盐矿物,按结构特点进行了较深入详尽的分析;② J. A. Gadsden 等人编的“Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds”(《矿物及其相关无机化合物的红外光谱》),收集了较多的矿物及相关化合物的红外光谱,但不如 Farmer 的书中详尽;③ R. A. Nyquist 等编的“Infrared Spectrum of Inorganic Compounds”(《无机化合物的红外光谱》),收集了纯无机化合物的红外光谱,但属于矿物的较少。

#### (2) 红外光谱索引书。

常用的红外光谱索引工具书有以下几种:① Molecular Formula List of Compounds, Names and References to Published Spectra(《已发表红外光谱的化合物分子式、名称和参考文献索引》),该索引书为 ASTM 所编,列有 92 000 种化合物的出处,根据分子式和英文名称的字母顺序两种方式编目;② “An Index of Published Infrared Spectra”(《已发表红外光谱索引》),它收集了至 1957 年发表的 10 000 篇文献中所讨论的红外光谱,主要是有机物;③ “Infrared Absorption Spectra Index”(《红外吸收光谱索引》),以化合物英文名称的字母顺序编目,注有光谱的出处。

### (二) 红外光谱定量分析

红外光谱法也可以对混合物中各组分进行定量分析,其原理是对比吸收谱带的强度。

比尔-兰勃特(Beer-Lambert)定律是用红外光谱法进行定量分析的理论基础。

当红外光源通过样品时,由于样品的共振吸收,使入射光的强度减弱,这种入射光强度的减弱与可见光的吸收本质一样,也可以用光吸收定律表示:

$$I = I_0 e^{-Kb} \quad (6-33)$$

$$A = \lg(1/T) = \lg(I_0/I) = Kb \quad (6-34)$$

式中,  $A$  为吸光度或摩尔吸收系数;  $I_0$ 、 $I$  为分别表示入射光和透射光的强度;  $T$  为透射比(率)  $I/I_0$ ;  $b$  为样品厚度;  $K$  为样品的吸收系数,与待测物质浓度  $c$  成正比,  $K = K_0 c$ ,  $K_0$  为待测物质的吸光系数。

红外光谱定量分析的基础就在于吸光度  $A$  的测量。



定量分析的方法主要有标准法、吸光度比法和补偿法等。

### 1. 标准法

标准法首先测定样品中所有成分的标准物质的红外光谱,由各物质的标准红外光谱选择每一成分与其他成分吸收带不重叠的特征吸收带作为定量分析谱带。在定量吸收带处,用已知浓度的标准样品和未知样品比较其吸光度进行测量。采用标准法进行红外定量分析,绝大多数是在溶液的情况下进行的,依据样品的吸收和测定情况又可分为下述两种主要测定方法:

(1)直接计算法。由公式(6-34)可知,未知样品的浓度  $c=A/K_0b$ ,  $A$ 、 $K_0$ 、 $b$  都是可测的,因而可直接计算出未知样品的浓度。

(2)工作曲线法。利用一系列已知浓度的标准样品,测定各自分析谱带处的吸光度,以浓度为横坐标,以对应的吸光度为纵坐标作图就可获得组分浓度和吸光度之间的关系曲线,即工作曲线。

由于这种方法是直接和标准样品对比测定,因而系统误差对于被测样品和标准样品是相同的。如果没有人为误差,那么该法可以给出定量分析的最精确的结果。同时,该法不需求出某一定量分析谱带的吸光系数,而只要求出样品在该分析谱带处的吸光度,即可由工作曲线求出该组分的浓度。

### 2. 吸光度比法

假设有一个两组分的混合物,各组分有互不干扰的定量分析谱带,由于在一次测定中样品的厚度相同,则在同一状态下进行两个波长的吸光度测定时,根据比尔-兰勃特定律,其吸光度之比  $R$  为

$$\begin{cases} R = \frac{A_1}{A_2} = \frac{K_1 b c_1}{K_2 b c_2} = \frac{K_1 c_1}{K_2 c_2} = K \frac{c_1}{c_2} \\ c_1 + c_2 = 1 \end{cases} \quad (6-35)$$

式中,  $c_1$ 、 $c_2$  为分别为两物质的浓度;  $K$  为两物质吸光系数之比,  $K=K_1/K_2$ 。

可求得

$$\begin{cases} c_1 = \frac{R}{K+R} \\ c_2 = \frac{K}{K+R} \end{cases} \quad (6-36)$$

从(6-36)式可以看出,只要知道二元组分在定量分析谱带处的吸光系数(利用标准物质或标准物质的混合物求出),就可以求出各组分的浓度,这种方法避免了精确测定样品厚度的困难,测试结果的重复性好,比标准法简便一些,因而获得了较普遍的应用。

此外,还可以在未知样品中加入某一标准物质作为内标,测定样品中某一组分的定量分析谱带强度与内标物质的某一定量分析谱带强度比,来研究样品各组分含量的变化,即所谓内标法。

### 3. 补偿法

在对混合物样品进行定量分析时,往往由于吸收带重叠的干扰,即使根据吸收带的对称性



和吸光度的加和性原则对重叠谱带加以分离处理,有时也难以得到满意的结果。所谓补偿法,就是在参比光路中加入混合物样品的某些组分,与样品光路的强度比较,以抵消混合物样品中某些组分的吸收,使混合物样品中的被测组分有相对孤立的定量分析谱带。其实质是通过补偿法将多元混合物中的组分减少,以消除或减少吸收带的重叠和干扰,使各组分的分析能够独立地进行。

通常,补偿法更适合溶液或液体混合物的测试,它不仅适合于混合物中主要组分的定量分析,而且也适合于混合物中微量组分的定量分析,可测定混合物中含量在 0.001%~1% 的微量组分。

#### 四、激光拉曼光谱法

##### (一)基本原理

当频率为  $\nu_0$  的单色光入射到一透明物体时,大部分入射光透过物质,然而约有  $10^{-3} \sim 10^{-7}$  强度的人射光被散射。绝大部分散射光具有与入射光相同的频率  $\nu_0$ ,这种弹性散射称为瑞利散射。还有约比入射光强小  $10^{-7}$  量级的非弹性散射光含有其他频率。后一效应于 1928 年由印度物理学家拉曼、前苏联物理学家兰斯别尔格和曼杰尔希达姆在实验中各自独立发现,通常称为拉曼效应。

按照量子理论,光的散射是光子与分子碰撞的结果;碰撞时,光子可以弹性或非弹性地被分子所散射。在弹性散射中,光子与分子不交换能量,因而光子的能量和频率保持不变。在非弹性散射中,光子与分子之间有能量交换,可能有两种情况。一种情况是分子处于基态振动能级,与光子碰撞后,从光子中获取能量达到较高的能级。若与此相应的跃迁能级有关的频率是  $\nu_1$ ,那么分子从低能级跃到高能级从入射光中得到的能量为  $h\nu_1$ ,而散射光子的能量要降低到  $h\nu_0 - h\nu_1$ ,频率降低为  $\nu_0 - \nu_1$ 。另一种情况是分子处于振动的激发态上,并且在与光子相碰时可以把  $h\nu_1$  的能量传给光子,形成一条能量为  $h\nu_0 + h\nu_1$  和频率为  $\nu_0 + \nu_1$  的谱线。通常把低于入射光频的散射线  $\nu_0 - \nu_1$  称为斯托克斯线,高于入射光频的散射线  $\nu_0 + \nu_1$  称为反斯托克斯线, $\nu_1$  称为拉曼位移,拉曼位移的大小取决于分子振动跃迁能级差。对应于同一分子能级,斯托克斯线与反斯托克斯线的拉曼位移是相等的。但在正常情况下,由于分子大多数处于基态,测量得到的斯托克斯线强度比反斯托克斯线强得多,所以在一般拉曼光谱分析中,都采用斯托克斯线研究拉曼位移。

##### (二)产生拉曼光谱的条件

在拉曼光谱中的选择定则,虽然允许跃迁也要求  $\Delta\nu = \pm 1$ ,但是它的条件与红外光谱的不同。红外吸收振动要有分子偶极矩的变化,而拉曼散射谱却要有分子极化率的变化。所谓极化率,就是分子在电场的作用下,分子中电子云变形的难易程度,极化率  $\alpha$ , 电场  $E$ , 诱导偶极矩  $P$ , 三者之间的关系为

$$P = \alpha E \quad (6-37)$$

也就是说,拉曼散射是与入射光电场  $E$  所引起的分子极化的诱导偶极矩有关。拉曼散射



的发生必须在有相应极化率  $\alpha$  的变化时才能实现,这是和红外光谱所不同的。因而在红外光谱中检测不出的谱线,可以在拉曼光谱中得到,使得两种光谱成相互补充的谱线。

在多数吸收光谱中,只有两个基本参数(频率和强度),但在激光拉曼光谱中还有一个重要参数即退偏振比  $\rho$  (也可称为去偏振度)。退偏振比  $\rho$  对确定分子的对称性很有用。退偏振比  $\rho$  定义为

$$\rho = I_{\perp} / I_{\parallel} \quad (6-38)$$

式中,  $I_{\perp}$  为与激光电矢量相垂直的谱线强度;  $I_{\parallel}$  为与激光电矢量相平行的谱线强度。

退偏振比  $\rho$  与分子极化率各向异性度有关,如分子的极化率中各向同性部分为  $a$ ,各向异性部分为  $b$ ,则

$$\rho = \frac{3b^2}{45a^2 + 4b^2} \quad (6-39)$$

对球形对称振动,  $b=0$ , 因此  $\rho=0$ , 即值越小, 分子的对称性越高; 若分子是各向异性的, 则  $a=0$ ,  $\rho=3/4$ ; 非全对称振动的  $\rho=0 \sim 3/4$ 。因此通过测定拉曼谱线的退偏振比  $\rho$ , 可以确定分子的对称性。

### (三) 仪器与实验技术

#### 1. 拉曼光谱仪

一般情况下, 瑞利散射强度通常约为入射光强度的  $10^{-3}$  或者更低, 而强拉曼散射带的强度一般约为瑞利散射强度的  $10^{-3}$ , 能量很弱。在激光问世之前, 要获得一张物质的拉曼谱图很不容易, 因而限制了它在分子结构研究中的应用。激光的问世, 为拉曼光谱仪提供了极为良好的激发光源。如今随着性能优良的激光拉曼光谱仪的不断出现, 可以轻而易举地获得所测物质的拉曼谱图。

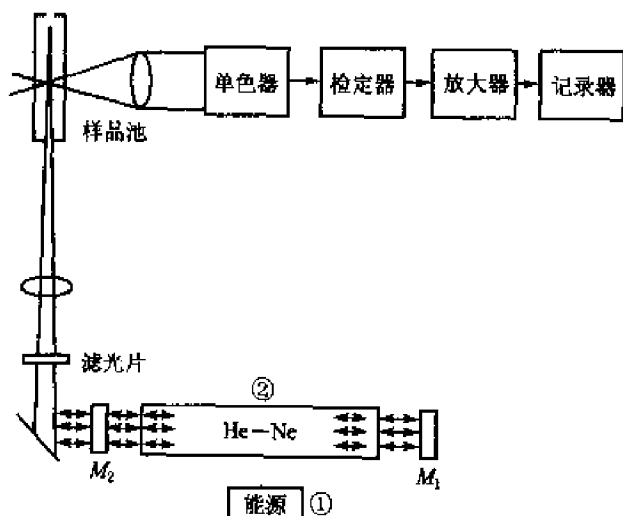


图 6-13 激光拉曼光谱仪框图

激光拉曼光谱仪一般由激光光源、样品池、分光器、光电倍增管检测系统和计算机记录及信息处理系统等组成, 如图 6-13 所示。激光器输出的紫外线或可见光束滤光后, 经透镜系统聚焦到样品池上, 激发试样分子产生拉曼散射光, 椭球收集镜在  $90^\circ$  方向收集拉曼散射光, 聚焦到分光器的入口狭缝上, 通过分光器分光, 然后经出射狭缝至光电倍增管, 把光信号变为电信号, 用直流放大器把信号放大处理后送到记录系统, 当分光器与记录系统同步运行时, 记录下试样的拉曼光谱。

#### 2. 傅里叶变换拉曼光谱仪

傅里叶变换拉曼 (FT-Raman) 光谱的基本结构与普通可见激光拉曼光谱相似, 所不同的



是以  $1.06\ \mu\text{m}$  波长的 Nd-YAG 激光器代替了可见激光器作光源,以及由干涉仪傅里叶变换系统代替分光色散系统对散射光进行探测。为了调整仪器时的安全方便,另加一具 He-Ne 激光器使其输出光束通过光束复合器与  $1.06\ \mu\text{m}$  激光共线,这样,调校仪器光路时就可以以可见的 He-Ne 激光为准。探测器采用高灵敏度的铟镓砷探头,并在液氮冷却下工作,从而大大降低了探测器的噪声。

### 3. 样品的制备

用于拉曼光谱的样品与红外光谱相同,固、液、气体都可测定。对于固体粉末,不需要压片,而只要把粉末放在平底的小玻璃管或毛细管中,用的样品只需  $5\ \text{mg}$  以至微克的数量。因为拉曼光谱的光源是可见光,所以常规使用玻璃或石英玻璃作容器完全可以透过光,而不会吸收。至于液体样品,可以用水溶液,因为水的干扰吸收带很小,也可以把粉末悬浮在水中,测定时样品量尽可能少,因为在大多数的情况下,激光光束穿透样品的厚度不大于  $0.2\ \text{mm}$ 。

#### (四)拉曼光谱的优点

拉曼光谱有如下优点:

- (1) 波长位移在中红外区,有红外及拉曼活性的分子,其红外光谱和拉曼光谱近似;
- (2) 适用于各种溶剂,固体粉末样品无需特殊制样的处理,样品处理简单;
- (3) 扫描范围宽,  $4\ 000\sim 5\ \text{cm}^{-1}$  区域可一次完成,容易测定低波数段(如金属与氧、氮结合键的振动  $\nu_{\text{M-O}}$ ,  $\nu_{\text{M-N}}$  等);

- (4) 由 Stokes 线、反 Stokes 线的强度比可以测定样品体系的温度;
- (5) 显微拉曼的空间分辨率很高,为  $1\ \mu\text{m}$ ;
- (6) 时间分辨测定可以跟踪  $10^{-15}\ \text{s}$  量级的动态反应过程;
- (7) 利用共振拉曼、表面增强拉曼可以提高测定灵敏度;
- (8) 拉曼光谱中很少有谐波和组合波的情况,在形态上和解释上较红外光谱简单;
- (9) 选择性高,分析复杂体系时不必分离,因为其特征谱带十分明显;
- (10) 从拉曼的退偏振比能够给出分子振动对称性的明显信息。

但拉曼光谱也有如下缺点:

- (1) 激光光源可能破坏样品;
- (2) 一般不适用于荧光性样品的测定,需改用近红外激光激发;
- (3) 要求样品必须对激发辐射是透明的,即激发的谱线绝对不能为样品所吸收,否则本身已经很弱的拉曼光谱线将被淹没,因而拉曼光谱不能研究黑色、暗棕色或灰色的样品;
- (4) 对于极化率很低的硅酸盐矿物,拉曼效应很弱,因而限制了拉曼光谱在此类矿物上的应用。

#### (五)拉曼光谱图常规分析方法

在红外光谱原理中曾提及凡不引起分子偶极矩改变的振动是红外非活性的振动,不能形成振动吸收,使红外光谱的应用受到一定程度的限制。但是这些红外非活性的振动信息可以通过拉曼光谱获得。故拉曼光谱常作为红外光谱分析的补充技术,俗称“姐妹光谱”。由于它



们都反映了分子的振动频率特征,因此,在红外光谱中的几种分析方法同样也适用于拉曼光谱,不过,在分析拉曼光谱图时要注意下列几个问题。

### 1. $1500\text{ cm}^{-1}$ 的分界点

当测得某种物质的拉曼谱图后,我们先注意  $1500\text{ cm}^{-1}$  的分界点,  $1500\text{ cm}^{-1}$  以上的谱带必定是一个基团的频率,解释通常是可靠的,一般可以确信其推论。因此,我们解释谱图通常从高波数端开始。 $1500\text{ cm}^{-1}$  以下的区域叫做指纹区,该区域的谱带可以是基团频率也可以是指纹频率。通常频率越低,谱带就越不会是起因于基团振动,即使在这个区域内有一个谱带具有某一基团的确切频率,也不一定能断定这个基团的存在。

### 2. 需要注意的问题

与红外光谱配合使用,须注意如下几点:

(1) 相互排斥规则。凡具有对称中心的分子,若其红外是活性的,则其拉曼就是非活性的,反之,若拉曼是活性的,则其红外是非活性的。

(2) 相互允许规则。一般来说,没有对称中心的分子,其红外和拉曼光谱都是活性的。

(3) 拉曼光谱对分子骨架较灵敏,红外光谱对连接在骨架上的官能团较灵敏。

(4) 水对拉曼光谱影响较小,较适合做水化物的结构测定。

### (六) 拉曼光谱的应用

用通常的拉曼光谱可以进行半导体、陶瓷等无机材料的分析。如残余应力分析、晶体结构解析等。拉曼光谱还是合成高分子、生物大分子分析的重要手段。如分子取向、蛋白质的巯基、卟啉环等的分析。此外,拉曼光谱在燃烧物和大气污染物分析等方面有重要应用。图 6-14 为各种碳材料的拉曼光谱。可以看出,不同的碳材料其拉曼光谱不同,因此可用以进行定性鉴定。

对于无机体系,拉曼光谱比红外光谱要优越得多,因为在振动过程中,水的极化度变化很小,因此其拉曼散射很弱,干扰很小。此外,络合物中金属-配位体键的振动频率一般都在  $100\sim 700\text{ cm}^{-1}$  以范围内,用红外

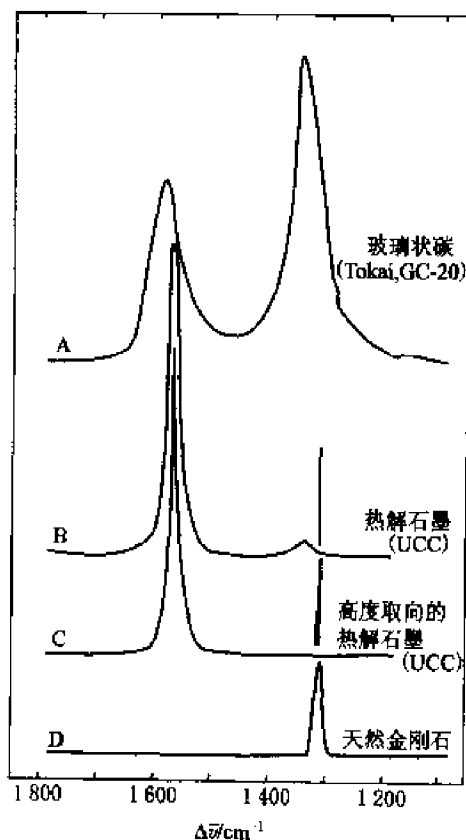


图 6-14 各种碳材料的拉曼光谱

光谱研究比较困难。然而这些键的振动常具有拉曼活性,且在上述范围内的拉曼谱带易于观测,因此适合于对络合物的组成、结构和稳定性等方面进行研究。



傅里叶变换拉曼光谱是陶瓷工业中快速而有效的测量技术。陶瓷工业中常用原料如高岭土、多水高岭土、地开石和珍珠陶土的傅里叶变换拉曼光谱如图 6-15 所示。由图可知,它们都有各自的特征谱带,而且比红外光谱(图 6-16)更具特征性。

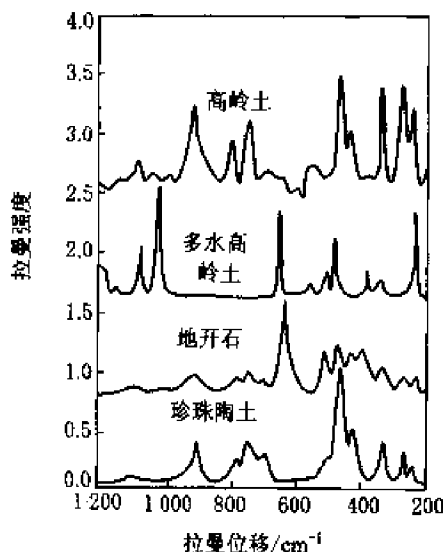


图 6-15 高岭土组傅里叶变换拉曼光谱

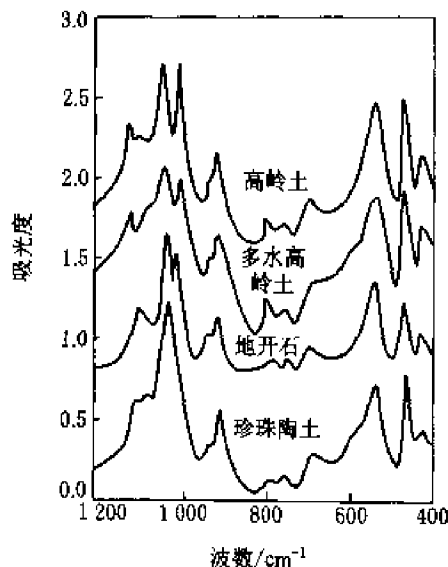


图 6-16 高岭土组傅里叶变换红外光谱

### 参考文献

- 1 刘密新, 罗国安, 张新荣, 音爱军. 仪器分析. 北京: 清华大学出版社, 2002
- 2 北京大学化学系仪器分析教学组. 仪器分析教程. 北京: 北京大学出版社, 1997
- 3 余昆. 材料结构基础. 北京: 科学出版社, 2000
- 4 左演声, 陈文哲, 梁伟. 材料现代分析方法. 北京: 北京工业大学出版社, 2000
- 5 王世中, 戴鑫士. 现代材料研究方法. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1991
- 6 南京化工学院, 清华大学, 华南工学院. 陶瓷材料研究方法. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980
- 7 张国栋. 材料研究与测试方法. 北京: 冶金工业出版社, 2001
- 8 吴刚. 材料结构表征及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 9 杨南如. 无机非金属材料测试方法. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993
- 10 董庆年. 红外光谱法. 北京: 石油工业出版社, 1978
- 11 李廷钧. 发射光谱分析. 北京: 原子能出版社, 1983
- 12 邓勃, 宁永成, 刘密新. 仪器分析. 北京: 清华大学出版社, 1991
- 13 王宗明, 何欣翔, 孙殿卿. 实用红外光谱学. 北京: 石油化学工业出版社, 1990
- 14 张锐, 黄碧霞, 何友昭. 原子光谱分析. 合肥: 中国科技大学出版社, 1991
- 15 方惠群, 史坚, 倪君蒂. 仪器分析原理. 南京: 南京大学出版社, 1994



## 习题与思考题

1. 试简述光谱分析法的种类。
2. 原子发射光谱是怎样产生的？为何能用它来进行物质的定性分析？原子发射光谱法的特点是什么？
3. 解释下列名词：分析线，共振线，灵敏线，最后线，原子线，离子线。
4. 光谱定性分析的基本原理是什么？进行光谱定性分析时可采用哪几种方法？说明各个方法的基本原理及适用场合。
5. 光谱定量分析的依据是什么？为什么要采用内标法？
6. 原子发射光谱分析硅青铜中的铅，以基体铜为内标元素，实验测得的数据列于下表中，求硅青铜中铅的质量分数  $w(\text{Pb})$  (请作图)。

样品编号	$w(\text{Pb})/\%$	黑度(S)	
		Pb 287.22 nm	Cu 276.88 nm
标样 1	0.08	285	293
2	0.13	323	310
3	0.20	418	389
4	0.30	429	384
未知样	$x$	392	372

7. 用标准加入法测定  $\text{SiO}_2$  中 Fe 的质量分数，Fe302.06 nm 为分析线，Si302.00 nm 为内标线。已知分析线对已在乳胶特性曲线直线部分，测得数据列于下表中，试求 Fe 的质量分数。

Fe 加入量(%)	0	0.001	0.002	0.003
$\Delta S$ (谱线黑度差)	0.24	0.42	0.51	0.63

8. 原子吸收光谱是怎么产生的？原子吸收光谱法有什么特点？
9. 解释下列名词：谱线半高宽度，积分吸收，峰值吸收，锐线光源。
10. 使谱线变宽的主要因素是什么？
11. 原子吸收光谱分析的基本原理是什么？
12. 简要说明原子吸收光谱定量分析基本关系式及其应用条件。
13. 原子吸收光谱法测定水中 Co 的浓度，分取水样 10.0  $\text{cm}^3$  置于 5 个 50.0  $\text{cm}^3$  的容量瓶中，加入不同体积含有 6.00  $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  Co 的标准溶液，然后稀释至刻度，由下列数据作图，求出 Co 的含量( $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。





样品	V 水样/cm <sup>3</sup>	V 标准溶液/cm <sup>3</sup>	吸光度
空白	0	0	0.042
1	10.0	0	0.201
2	10.0	10.0	0.292
3	10.0	20.0	0.378
4	10.0	30.0	0.467
5	10.0	40.0	0.554

14. 什么是红外活性? 产生红外光谱的条件是什么?
15. 红外光谱分析的基本原理是什么? 在材料研究中有哪些应用?
16. 红外光谱图有几方面的特征?
17. 什么是拉曼散射、斯托克斯线和反斯托克斯线? 什么是拉曼位移? 产生拉曼光谱的条件是什么?
18. 红外光谱法与拉曼光谱法, 在结构分析中各有何特点?

## 第七章 热分析技术

### 7.1 概 述

热分析(Thermal Analysis 简称 TA)是指在程序控制温度条件下,测量物质的物理性质随温度变化的函数关系的技术。热分析技术的基础是物质在加热或冷却过程中,随着其物理状态或化学状态的变化(如熔融、升华、凝固、脱水、氧化、结晶、相变、化学反应等),通常伴随有相应的热力学性质(如热焓、比热、导热系数等)或其他性质(如质量、力学性质、电阻等)的变化,因而通过对某些性质(参数)的测定可以分析研究物质的物理变化或化学变化过程。

热分析发展的历史较久,应用很宽,涉及各种科学领域。热分析技术作为一种科学的实验方法,人们普遍认为它创立于 19 世纪末和 20 世纪初。直到 20 世纪 40 年代,热分析主要是应用于无机物,如黏土、矿物等。我国热分析的起步较晚,在 20 世纪 50 年代末、60 年代初才开始有热分析仪器的生产。近年来随着热分析仪器微机处理系统的不断完善,使热分析仪器获得数据的准确性进一步提高,从而加速了热分析技术的发展。

根据国际热分析协会(International Conference on Thermal Analysis 简称 ICTA)的归纳,可将现有的热分析技术方法分为 9 类 17 种,见表 7-1。在这些热分析技术中差热分析(Differential Thermal Analysis 简称 DTA)、差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry 简称 DSC)和热重分析(Thermogravimetry 简称 TG)应用最广泛,因此本章着重讨论这些热分析技术。其他较常用的方法还有热膨胀法(Thermal Dilatometry 简称 TD)、热机械分析(Thermomechanic Analysis 简称 TMA)和动态热机械分析(Dynamic Thermomechanic Analysis 简称 DMA)等。

表 7-1 国际热分析协会认定的热分析技术

测量参量	热分析技术名称	缩 写
质 量	热重法	TG
	等压质量变化测定	
	逸出气检测	
	逸出气分析	EGD
	放射热分析	EGA
	热微粒分析	
温 度	差热分析法	DTA
热 量	差示扫描量热法	DSC



续表

测量参量	热分析技术名称	缩写
尺寸	热膨胀法	TD
力学特性	热机械分析	TMA
	动态热机械分析	DMA
声学特性	热发声法	
	热传声法	
光学特性	热光学法	
电学特性	热电学法	
磁学特性	热磁学法	

目前热分析已经发展成为系统性的分析方法,它对于材料的研究是一种极为有用的工具。从材料研究的观点出发,希望能在同一条件环境下得到物质在高温过程中的各种信息,从而对材料的高温性能作出比较全面的评价。因此仪器的综合化,在高温物相分析中已有所体现。例如综合热分析仪,可以同时测定试样的差热曲线、热重曲线及膨胀(收缩)曲线。又如差热分析与高温 X 射线衍射仪组合,高温显微镜与膨胀仪组合等,都使高温物相分析更有效和更方便了。同时,气体条件、压力装置的引入,使高温物相的研究更接近实际状态,使得无论在对材料的理论研究上,或解决生产实际问题方面都提高了一步。

## 7.2 差 热 分 析

### 一、差热分析的基本原理及设备

在热分析技术中,差热分析是使用得最早和最为广泛的一种技术。它是在程序控制温度下,测量物质与参比物(基准物,是在测量温度范围内不发生任何热效应的物质,如  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 的温度差随时间或温度变化的一种技术。当试样发生任何物理或化学变化时,所释放或吸收的热量使样品温度高于或低于参比物的温度,从而相应地在差热曲线上得到放热或吸热峰。图 7-1 是材料典型的 DTA 曲线。

DTA 法对于加热或冷却过程中物质的失水、分解、相变、氧化、还原、升华、熔

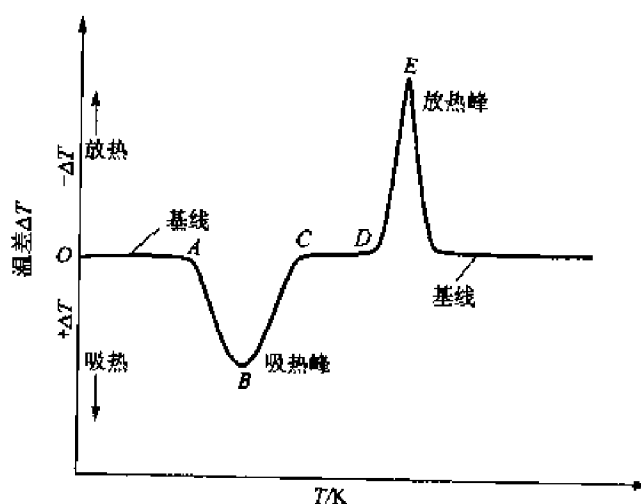


图 7-1 典型的 DTA 曲线



融、晶格破坏及重建等物理-化学现象能精确地测定,所以被广泛地应用于材料、地质、冶金、石油、化工等各个部门的科研及生产中。

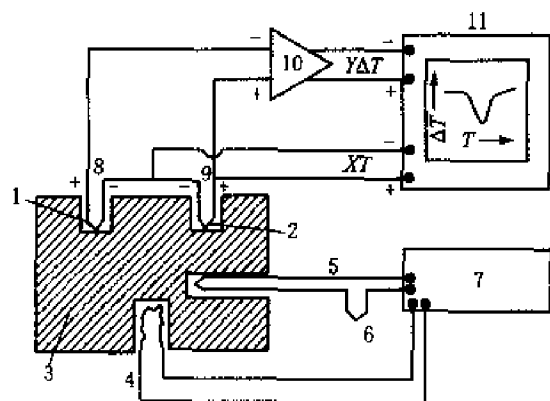


图 7-2 差热分析仪结构示意图

- 1—参比物;2—样品;3—加热块;4—加热器;  
5—加热块热电偶;6—冰冷联板;7—温度程控;  
8—参比热电偶;9—样品热电偶;  
10—放大器;11—记录仪

差热分析装置称为差热分析仪。图 7-2 所示为差热分析仪结构示意图。差热分析仪主要由加热炉、试样台(加热金属块)、温差检测器、温度程序控制仪、讯号放大器、量程控制器、记录仪和气氛控制设备等所组成。在差热分析仪中,样品和参比物分别装在两个坩埚内,放入处于加热炉中的样品台上,两个热电偶分别放在试样和参比物坩埚下,两个热电偶反向串联(同极相连,产生的热电势正好相反)。样品和参比物在相同的条件下加热或冷却,炉温由程序温控仪控制。当样品未发生物理或化学状态变化时,样品温度( $T_s$ )和参比物温度( $T_R$ )相同,温差  $\Delta T = T_s - T_R = 0$ ,相应的温差电势为 0。当样品发生物理或化学变化而发生放热或吸热时,

样品温度( $T_s$ )高于或低于参比物温度( $T_R$ ),产生温差  $\Delta T \neq 0$ 。相应的温差热电势讯号经微伏放大器和量程控制器放大后送记录仪,与此同时,记录仪也记录下试样的温度  $T$ (或时间  $t$ ),从而可以得到以  $\Delta T$  为纵坐标,温度(或时间)为横坐标的差热分析曲线即  $\Delta T \sim T(t)$  曲线。如图 7-1 所示。其中基线相当于  $\Delta T = 0$ ,样品无热效应发生,向上或向下的峰反映了样品的放热或吸热过程。

目前的差热分析仪器均配备计算机及相应的软件,可进行自动控制、实时数据显示、曲线校正、优化及程序化计算和储存等,因而大大提高了分析精度和效率。

## 二、差热分析方法

依据差热分析曲线特征,如各种吸热与放热峰的个数、形状及位置等,可定性分析物质的物理或化学变化过程,还可依据峰面积半定量地测定反应热。

### (一) 差热分析曲线

差热分析得到的图谱(即 DTA 曲线)是以温度为横坐标,以试样与参比物的温差  $\Delta T$  为纵坐标,不同的吸热和放热峰显示了样品受热(冷却)时的不同热转变状态。图 7-3 为 DTA 吸热转变曲线。

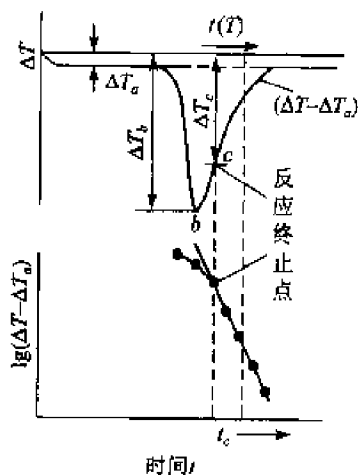


图 7-3 DTA 吸热转变曲线及反应终点的确定



由于试样和参比物的热容不同,在等速升温情况下划出的基线并非  $\Delta T=0$  的线,而是接近  $\Delta T=0$  的线。设试样和参比物的热容  $C_s, C_R$  不随温度而改变,并且假定它们与金属块间的热传递与温差成比例,比例常数  $K$  (传热系数)与温度无关。基线位置  $\Delta T_a$  为

$$\Delta T_a = \frac{C_R - C_s}{K} \cdot \Phi \quad (7-1)$$

式中,  $\Phi$  为升温速率,  $\Phi = dT_w/dt$ ,  $T_w$  为炉温。

由上式可知,基线偏离仪器零点的原因是试样和参比物之间的热容不同,两者的热容越相近,  $\Delta T_a$  越小,因此参比物最好采用与试样在化学结构上相似的物质。如果试样在升温过程中热容有变化,则基线  $\Delta T_a$  就要移动,因此从 DTA 曲线便可知比热发生急剧变化的温度,这个方法被用于测定玻璃化转变温度。此外,程序升温速率  $\Phi$  恒定才能获得稳定的基线,程序升温速率  $\Phi$  值越小,  $\Delta T_a$  也越小。

在差热曲线的基线形成之后,如果试样产生吸热效应,此时试样所得的热量为

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = K(T_w - T_s) + \frac{d\Delta H}{dt} \quad (7-2)$$

式中,  $d\Delta H/dt$  为试样的吸热速度;  $T_s$  为试样的温度;  $T_w$  为炉温。

参比物所得热量为

$$C_R \frac{dT_R}{dt} = K(T_w - T_R) \quad (7-3)$$

式中,  $T_R$  为参比物的温度。

将式(7-2)与式(7-3)相减,利用式(7-1),并认为  $dT_R/dt = dT_w/dt$ ,可得

$$C_s \frac{d\Delta T}{dt} = \frac{d\Delta H}{dt} - K(\Delta T - \Delta T_a) \quad (7-4)$$

式中,  $\Delta T$  为试样与参比物之间的温差,  $\Delta T = T_s - T_R$ 。

由上式可知,试样发生吸热效应,在升温的同时  $\Delta T$  变大,因而曲线中会出现一个峰。

在峰顶(图 7-3 中的  $b$  点)处,  $d\Delta T/dt = 0$ ,则由式(7-4)得到

$$\Delta T_b - \Delta T_a = \frac{1}{K} \frac{d\Delta H}{dt} \quad (7-5)$$

从上式可清楚看出,  $K$  值越小,峰越高,因此可通过降低  $K$  值来提高差热分析的灵敏度。为了使  $K$  值减小,常在样品与金属块之间设法留一个气隙,这样就可以得到尖锐的峰。

在反应终点  $c$  处,  $d\Delta H/dt = 0$ ,式(7-4)右边第一项将消失,即得:

$$C_s \frac{d\Delta T}{dt} = -K(\Delta T - \Delta T_a) \quad (7-6)$$

上式积分后得

$$\Delta T_c - \Delta T_a = \exp(-Kt/C_s) \quad (7-7)$$

上式表明,从反应终点以后,  $\Delta T$  将按指数衰减返回基线。



反应终点  $c$  的确定是十分必要的,可以得到反应终止温度。为了确定  $c$  点,通常可作  $\lg(\Delta T - \Delta T_a) \sim t$  图(见图 7-3),它应是一条直线。当从峰的高温侧的底部逆向取点时,就可以找到开始偏离直线的那个点,即为反应终点  $c$ 。

将式(7-4)从  $a$  点到  $c$  点进行积分,便可得到反应热  $\Delta H$ :

$$\Delta H = C_s(\Delta T_c - \Delta T_a) + K \int_a^c (\Delta T - \Delta T_a) dt \quad (7-8)$$

为了简化上式,可以假设  $c$  点偏离基线不远,即  $\Delta T_c \approx \Delta T_a$ ,则上式可写成:

$$\Delta H = K \int_0^\infty (\Delta T - \Delta T_a) dt = KA \quad (7-9)$$

式中,  $A$  为峰面积。

上式表明,反应热  $\Delta H$  与差热曲线的峰面积成正比,传热系数  $K$  值越小,对于相同的反应热效应来讲,峰面积  $A$  越大,灵敏度越高。式(7-9)称为斯伯勒(Speil)公式。

应该指出,从 DTA 曲线上可以看到物质在不同温度下所发生的吸热和放热反应,但并不能得到热量的定量数据。因为不论试样和参比物都通过其容器与外界有热量交换。虽然已经有定量 DTA,但还不能令人十分满意。

根据国际热分析协会对大量试样测定结构的分析,认为曲线开始偏离基线那点的切线与曲线最大斜率切线的交点(图 7-4 中  $B$  点)最接近于热力学的平衡温度,因此用外推法确定此点为差热曲线上反应温度的起始点或转变点。外推法既可以确定起始点,也可以确定反应终点。

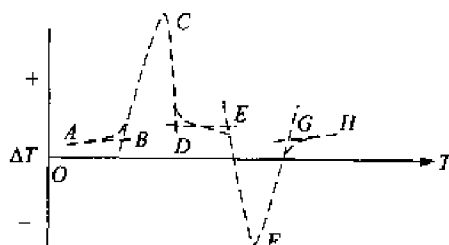


图 7-4 差热曲线上各特征点

图中  $C$  点对应于峰值温度,该点既不表示反应的最大速度,亦不表示放热过程的结束。通常峰值温度较易测确,但其数值易受加热速度和其他因素的影响,较起始温度变化大。

差热曲线的峰形与试样性质、实验条件等密切相关。同一试样,在给定的升温速率下,峰形可表征其热反应速度的变化:峰形陡,热反应速度快;峰形平缓,热反应速度慢。

## (二)定性分析

依据差热分析曲线特征,如各种吸热峰与放热峰的个数、形状及相应的温度等,可定性分析物质的物理或化学变化过程。这是差热分析的主要应用。

表 7-2 所列为物质差热分析中吸热和放热的原因(相应的物理或化学变化),可供分析差热曲线时参考。



表 7-2 差热分析中产生放热和吸热峰的大致原因

现 象		吸热	放热	现 象		吸热	放热
物理 的 原因	结晶转变	✓	✓	化学 的 原因	化学吸附		✓
	熔融	✓			析出	✓	
	气化	✓			脱水	✓	
	升华	✓			分解	✓	✓
	吸附		✓		氧化度降低		✓
	脱附	✓			氧化(气体中)		✓
	吸收	✓			还原(气体中)	✓	
					氧化还原反应	✓	✓

差热分析法可用于部分化合物的鉴定。简单的方法是事先将各种化合物的 DTA 曲线制成卡片,然后通过样品实测 DTA 曲线与卡片对照,实现化合物鉴定。已有萨特勒(Sadtler)研究室出版的卡片约 2 000 张和麦肯齐(Mackenzie)制作的卡片 1 662 张(分为矿物、无机物与有机物三部分)。

### (三)定量分析

定量差热分析工作大约始于 1935 年。差热定量的方法虽很多,但绝大多数是采用精确测定物质的热反应产生的峰面积的方法,然后以各种方式确定物质在混合物中的含量。

按照差热分析原理式(7-9),反应峰的面积  $A$  与试样的热效应  $\Delta H$  成比例,而热效应与试样的质量  $M$  成比例:

$$\Delta H = M \cdot q \quad (7-10)$$

式中,  $q$  为单位质量物质的热效应。

因此,测出装置常数  $K$  和反应峰面积  $A$  代入式(7-9)即可求出反应热  $\Delta H$ ,如果已知单位质量物质的热效应,代入式(7-10)就可确定反应物质的含量。

利用 DTA 法测定混合物中某物质的含量通常有下列几种方法。

#### 1. 定标曲线法

具体做法如下:

(1)配制一系列人工混合物,如在中性物质中掺入 5%、10%、15%……单一纯净的欲测矿物的标准样品。

(2)在同一条件下作出人工混合物系列的差热曲线,并求出各种混合比例试样的反应峰的面积。

(3)制作定标曲线,横坐标为混合物中欲测物质的质量,纵坐标为反应峰面积。

(4)在完全相同的实验条件下,测定待测试样的差热曲线,求出反应峰面积,将此值对照定标曲线,即可在横坐标上得到欲测物质的质量,从而计算出混合物中该物质的含量。

#### 2. 单物质标准法



具体步骤为:

- (1) 测定单一纯净物质的差热曲线, 求出其反应峰面积  $A_s$ 。
- (2) 在相同条件下测定混合试样的差热曲线, 求出反应峰面积  $A_i$ 。
- (3) 将上述测定结果代入下式:

$$M_i = M_s(A_i/A_s) \quad (7-11)$$

式中,  $M_i$  为混合物中被测物质的质量;  $M_s$  为纯物质的质量。

这种方法的优点是简单、迅速。缺点是难以做到实验条件完全相同。

### 3. 面积比法

根据式(7-9)可对两种或三种物质的混合物进行定量。

如果 A、B 两种物质组成混合物, 加热过程中每种物质热反应的热量分别为  $\Delta H_A$  和  $\Delta H_B$ 。设 A 的质量含量为  $x$ , B 的质量含量为  $(1-x)$ , 因此

$$\Delta H_A = xq_A; \quad \Delta H_B = (1-x)q_B \quad (7-12)$$

式中,  $q_A, q_B$ ——A、B 单位质量物质的转变热。

令二者比  $q_A/q_B = K$ , 则

$$\frac{\Delta H_A}{\Delta H_B} = \frac{xq_A}{(1-x)q_B} = K \cdot \frac{x}{1-x} \quad (7-13)$$

因为物质在加热或冷却过程中吸收或放出的热量与其差热曲线上形成相应的反应峰面积  $A$  成正比, 于是

$$\frac{\Delta H_A}{\Delta H_B} = \frac{A_A}{A_B} = K \frac{x}{1-x} \quad (7-14)$$

分别测量差热曲线上两种物质相应反应峰面积, 利用式(7-14)对两种物质混合物作定量计算。

### (四) 微分差热分析

如果在一定的温度条件下测得的某一热分解反应的 DTA 曲线没有一个很陡的吸热或放热峰, 那么要作定性和定量分析就十分困难。在这种情况下, 可采用微分差热分析曲线(DDTA)。因为差热曲线的一级微分所测定的是  $d\Delta T/dt \sim T(t)$  曲线(图 7-5)。它不仅可精确提供相变温度和反应温度, 而且可使原来变化不显著的 DTA 曲线变得更明显。

DDTA 曲线可更精确地测定基线。基线的精确测定对定量分析和动力学研究都是极为重要的。从图 7-5 可以看到 DDTA 曲线上的正、负双峰相当于单一的 DTA 峰, DTA 峰顶与 DDTA 曲线和零线相交点相对应, 而 DDTA 上的最大或最小值与 DTA 曲线上的拐点相应。

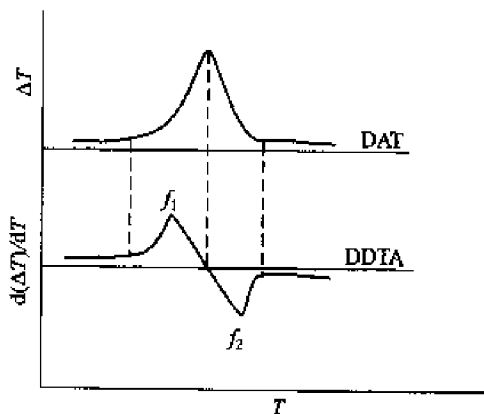


图 7-5 典型的 DTA 和 DDTA 曲线





在分辨率低和出现部分重叠效应时微分差热分析是很有用的,因为 DDTA 曲线可清楚地把分辨率低和重叠的峰分辨开。

在动力学研究中,微分差热分析的优势显得更为突出。Marotta 等人提出根据单一的 DDTA 曲线上的两个峰温测定固相反应的活化能。Marotta 在 DTA 中  $\Delta T$  与反应速率成正比的基础上建立了 DDTA 曲线上两个转折点温度  $T_{f1}$  和  $T_{f2}$  与活化能  $E$  之间的关系式:

$$\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_{f1}} - \frac{1}{T_{f2}} \right) = \frac{1.92}{n} \quad (7-15)$$

式中,  $R$  为气体常数;  $n$  为反应级数。

DDTA 法的优点是只需测定一条曲线,就可以很容易地测得反应活化能的数据,为此,在研究固相热反应动力学方面,它是一种很有用的工具。

采用微分差热分析可测定焊接、轧制过程等连续、快速冷却条件下金属材料的相变点。

### 三、影响差热曲线形态的因素

DTA 的原理和操作比较简单,但由于影响热分析的因素比较多,因此要取得精确的结果并不容易。影响因素有仪器因素、试样因素、气氛、加热速度等,这些因素都可能影响峰的形状、位置甚至峰的数目,所以在测试时不仅要严格控制实验条件,还要研究实验条件对所测数据的影响,并且在发表数据时应明确测定所采用的实验条件。

#### (一) 实验条件的影响

##### 1. 升温速率的影响

程序升温速率主要影响 DTA 曲线的峰位和峰形,一般升温速率大,峰位越向高温方向迁移以及峰形越陡。

##### 2. 气氛的影响

不同性质的气氛如氧化性、还原性和惰性气氛对 DTA 曲线的影响很大,有些场合可能会得到截然不同的结果。

##### 3. 参比物的影响

参比物与样品在用量、装填、密度、粒度、比热及热传导等方面应尽可能相近,否则可能出现基线偏移、弯曲,甚至造成缓慢变化的假峰。

#### (二) 仪器因素的影响

仪器因素是指与热分析仪有关的影响因素,主要包括加热炉的结构与尺寸、坩埚材料与形状、热电偶性能及位置等。

#### (三) 样品的影响

##### 1. 样品用量的影响

样品用量是一个不可忽视的因素。通常用量不宜过多,因为过多会使样品内部传热慢、温度梯度大,导致峰形扩大和分辨率下降。



## 2. 样品形状及装填的影响

样品形状不同所得热效应的峰的面积不同,以采用小颗粒样品为好,通常样品应磨细过筛并在坩埚中装填均匀。

## 3. 样品的热历史的影响

许多材料往往由于热历史的不同而产生不同的晶型或相态,以致对 DTA 曲线有较大的影响,因此在测定时控制好样品的热历史条件是十分重要的。

总之,DTA 的影响因素是多方面的、复杂的,有的因素是难以控制的。因此,要用 DTA 进行定量分析比较困难,一般误差很大。如果只作定性分析,则很多影响因素可以忽略,只有样品量和升温速率是主要因素。

## 四、差热分析的应用

凡是在加热(或冷却)过程中,因物理-化学变化而产生热效应的物质,均可利用差热分析法加以研究。下面是几个应用的实例。

### (一)合金相图的建立

合金相图的建立,可依据实验测定一系列合金状态变化温度(临界点)的数据,给出相图中所有的转变线,包括:液相线、固相线、共晶线和包晶线等。合金状态变化的临界点及固态相变点都可用差热分析法测定。下面以建立简单二元合金相图为例说明,如图 7-6 所示。图 7-6

(b)为升温过程中测定的各样品的 DTA 曲线。样品①之 DTA 曲线只有一个尖锐吸热峰,相应于 A 的熔化(熔点);样品②~⑤之 DTA 曲线均

在同一温度出现尖锐吸热峰,相应于各样品共同开始熔化(共熔点);样品②③⑤之 DTA 曲线随共熔峰后出现很宽的吸热峰,相应于各样品之整个熔化过程。图 7-6(a)即为由各样品之 DTA 曲线分析获得的相图。按规定测定相图所用的加热或冷却速度应小于  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,并在保护气氛中进行测量。

### (二)玻璃及陶瓷相态结构的变化

#### 1. 高硅氧玻璃

图 7-7 分别为两不同组分的高硅氧玻璃的差热分析曲线。由图可知,由于曲线均出现两个  $T_g$ ,所以可以判断此两组分玻璃都是分成两相,曲线 1 第一相  $T_g$  低,可判断其  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量

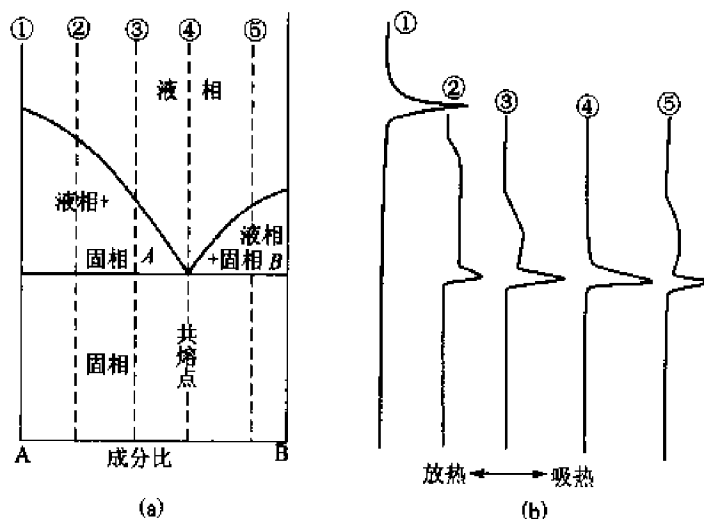


图 7-6 差热分析曲线及合金相图

(a)相图 (b)差热曲线

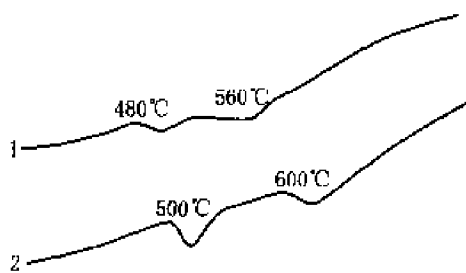


图 7-7 高硅氧玻璃的 DTA 曲线

1— $68\text{SiO}_2 \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{O}$ ;2— $60\text{SiO}_2 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Na}_2\text{O}$ ;

高,第二相的  $T_g$  高,故其中的  $\text{SiO}_2$  含量高。根据  $T_g$  的凹峰面积,还可半定量地知道两分相的相对数量。曲线 1 上两个  $T_g$  的吸热效应相似(凹峰面积相近),可以推断这种玻璃的分相(形貌)是两相交错连通。曲线 2 上第一相吸热峰效应大,这是因为该相含有较多的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 。该相构成了玻璃的基体,有较高的体积分数。第二相为  $\text{SiO}_2$  高含量相,其  $T_g$  效应小,表明其体积分数小,可以推断第二相为分布在第一相(基体)中的球粒状高  $\text{SiO}_2$  含量相。后来的电镜照片也证实了这一推断。

## 2. 陶瓷材料

对于研制新型的陶瓷材料以及制造中工艺条件的控制,陶瓷材料的相变温度和相图的测定可提供极为有用的数据,例如  $\text{BaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃陶瓷材料的 DTA 曲线见图 7-8。通过 DTA 曲线发现该材料在铁电结晶放热峰 1 和熔融峰 3 之间另有一个结晶相 2,实验表明当这类玻璃陶瓷材料中微观结构都能以这种结晶相 2 存在时,材料将能达到最佳状态。

### (三)非晶晶化动力学的研究

随着热分析理论的逐步完善和热分析技术的进一步发展,DTA 被广泛地用于包括非晶在内的固体相变动力学研究。非晶在其再加热过程中会放出能量而析晶,在 DTA 曲线上有相应的放热峰。研究表明放热峰峰值温度  $T_c$  依赖于升温速度  $u$ ,当  $u$  增加, $T_c$  向高温位移,如找出其函数关系,就能算出非晶的析晶活化能  $E$ ,了解其析晶的机理。

方法一:

在非等温条件下的固态相变反应动力学方程为

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad (7-16)$$

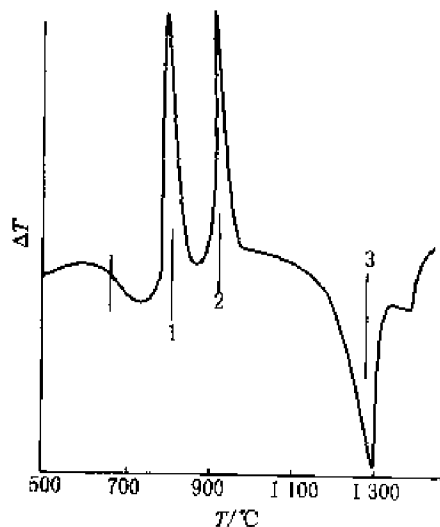
式中, $n$  为反应级数,与晶体生长机理有关; $x$  为相变分数(晶化率); $dx/dt$  为相变速度。

Kinssinger 证明  $k$  服从 Arrhenius 关系:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (7-17)$$

式中, $k_0$  为频率因子; $R$  为气体常数; $T$  为温度。

当转变速率达到最大时, $d(dx/dt)/dt=0$ ,此时对应 DTA 曲线上的析晶放热峰值温度  $T_c$ 。将式(7-17)代入式(7-16),并对式(7-16)求导,整理可得

图 7-8  $\text{BaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 

玻璃陶瓷的 DTA 曲线

1—铁电结晶相;2—结晶相;3—熔融



$$\ln u/T_c^2 = -E/RT_c + C \quad (7-18)$$

式中,  $u$  为 DTA 升温速度;  $C$  为常数。

若将在不同的升温速度下得到的  $\ln u/T_c^2$  对  $1/T_c$  作图, 可得到斜率为  $E/R$  的直线关系。

方法二:

DTA 研究非晶析晶活化能, 大都依据 JMA (Johnson-Mehl-Avrami) 提出的在等温条件下的转变动力学方程:

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (7-19)$$

式中, 除  $t$  是时间外, 其他各参量的意义同前。在变温情况下, JMA 方程不能直接用, 须稍作数学处理, 即对式 (7-19) 先微分, 后积分 ( $k, t$  均作变量), 通过整理可得

$$\ln u/T_c = -E/RT_c + \ln k_0 + C \quad (7-20)$$

方法三:

如果式 (7-19) 中  $k$  不随时间而变, 则对 JMA 方程二次微分, 并取对应 DTA 曲线上的析晶放热峰值温度时  $d(dx/dt)/dt = 0$ , 通过整理得:

$$\ln u = -E/RT_c + 1/n \ln(n-1)/n + \ln k_0 + C \quad (7-21)$$

析晶活化能的测定步骤: 作不同升温速度的 DTA 曲线, 得到不同的  $u$  对应的  $T_c$  值; 作出  $\ln u/T_c^2$  或  $\ln u/T_c$  或  $\ln u$  与  $1/T_c$  的关系直线; 由直线得其斜率  $E/R$ , 算出各样品的析晶活化能  $E$ 。

#### (四) 凝胶材料烧结进程研究

溶胶凝胶化是一种低温制备新材料的方法, 在材料制备过程须进行烧结以脱去吸附水和结构水, 排除有机物, 材料还会发生析晶等变化。图 7-9 是某一凝胶材料差热曲线和失重曲线 (下面一条曲线), 两者结合分析可知, 差热曲线上  $110^\circ\text{C}$  附近的吸热峰是吸附水的脱去;  $300^\circ\text{C}$  附近的吸热峰由于在失重曲线上有明显的失重, 所以应是凝胶中的结构水脱去引起的;  $400^\circ\text{C}$  左右的放热峰由于在失重曲线上也有明显的失重, 所以可以判断这一放热峰应是有机物的燃烧造成的;

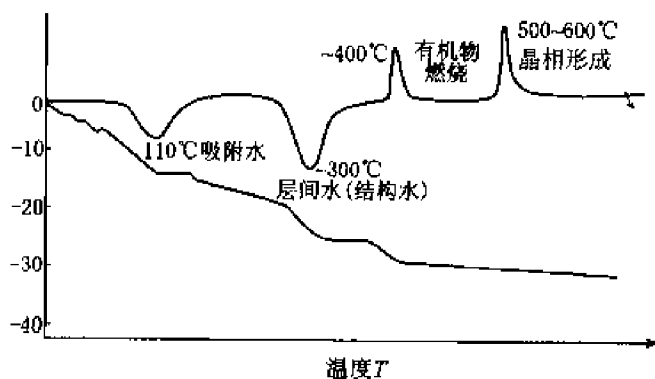


图 7-9 凝胶化材料的差热曲线和失重曲线

500~600°C 的放热峰由于此时失重曲线基本上是平坦的, 无失重, 所以可以认为此峰是一析晶峰。由差热曲线和失重曲线我们可以定出烧结工艺制度, 升温烧结时在  $100^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$  和  $400^\circ\text{C}$  附近升温的速度要慢, 以防止制品开裂等现象。



## 7.3 差示扫描量热法

### 一、基本原理与差示扫描量热仪

差示扫描量热法(DSC)是在程序控制温度下,测量输入给样品和参比物的功率差与温度之间关系的一种热分析方法。记录的曲线叫差示扫描量热曲线或 DSC 曲线。针对差热分析法是间接以温差( $\Delta T$ )变化表达物质物理或化学变化过程中热量的变化(吸热和放热),且差热分析曲线影响因素很多,难以定量分析的问题,发展了差示扫描量热法。DSC 的主要特点是分辨能力和灵敏度高。DSC 不仅可涵盖 DTA 的一般功能,而且还可定量地测定各种热力学参数(如热焓、焓和比热等),所以在材料应用科学和理论研究中获得广泛应用。

根据测量方法的不同,目前有两种差示扫描量热法,即功率补偿式差示量热法和热流式差示量热法。本节介绍功率补偿式差示量热法。

图 7-10 所示为功率补偿式差示扫描量热仪示意图。其主要特点是试样和参比物分别具有独立的加热器和传感器,整个仪器由两条控制电路进行监控,其中一条控制温度,使样品和参比物在预定的速率下升温或降温;另一条用于补偿样品和参比物之间所产生的温差,通过功率补偿电路使样品与参比物的温度保持相同。当试样发生热效应时,比如放热,试样温度高于参比物温度,放置于它们下面的一组差示热电偶产生温差电势  $U_{\Delta T}$ ,经差热放大器放大后送入功率补偿放大器,功率补偿放大器自动调节补偿加热丝的电流,使试样下面的电流  $I_S$  减小,参比物下面的电流  $I_R$  增大,从而降低试样的温度,增高参比物的温度,使试样与参比物之间的温差  $\Delta T$  趋于零,使试样与参比物的温度始终维持相同。因此,只要记录试样放热速度(或者吸热速度),即补偿给试样和参比物的功率之差随  $T$ (或  $t$ )的变化,就可获得 DSC 曲线。

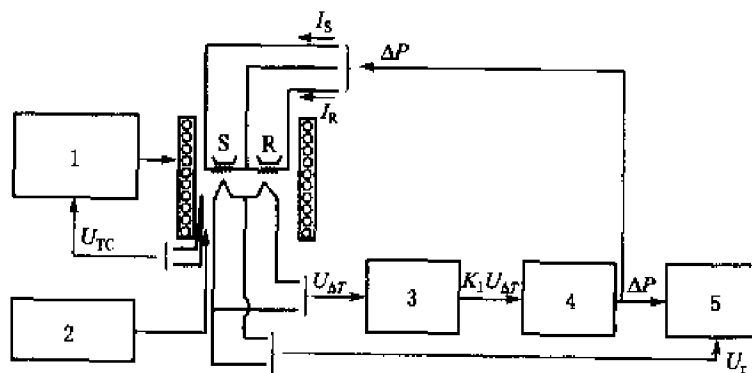


图 7-10 功率补偿式 DSC 示意图

S—试样; $U_{Tc}$ —控温热电偶信号; $R$ —参比物; $U_R$ —试样下热电偶信号; $U_{\Delta T}$ —差示热电偶信号;

1—温度程序控制器;2—气氛控制;3—差热放大器;4—功率补偿放大器;5—记录仪

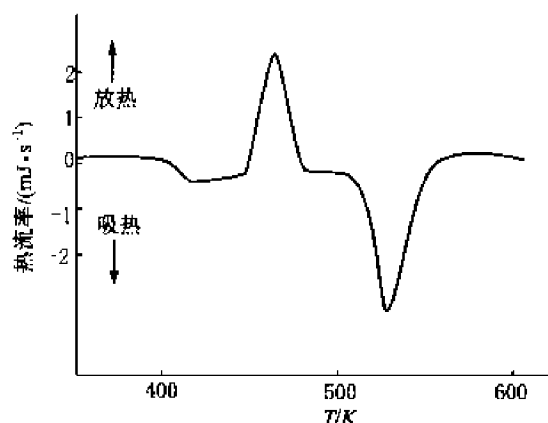


图 7-11 典型的 DSC 曲线

DSC 曲线的纵坐标代表试样放热或吸热的速度即热流速度( $d\Delta H/dt$ ),单位是  $\text{mJ} \cdot \text{s}^{-1}$ ,横坐标是温度  $T$ (或时间  $t$ ),如图 7-11 所示。图中,曲线离开基线的位移即代表样品吸热或放热的速率,而曲线中峰或谷包围的面积即代表热量的变化,因而差示扫描量热法可以直接测量样品在发生物理或化学变化时的热效应。

可以从补偿的功率直接计算热流率:

$$\Delta P = \frac{dQ_s}{dt} - \frac{dQ_R}{dt} = \frac{d\Delta H}{dt} \quad (7-22)$$

式中, $\Delta P$  为所补偿的功率; $\frac{dQ_s}{dt}$  为单位时间给试样的

的热量; $\frac{dQ_R}{dt}$  为单位时间给参比物的热量; $\frac{d\Delta H}{dt}$  为单位时间试样的热焓变化,又称热流率,就是 DSC 曲线的纵坐标。

也就是说,DSC 就是通过测定试样与参比物吸收的功率差,来代表试样的热焓变化。试样放热或吸热的热量  $\Delta H$  为

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} \Delta P dt \quad (7-23)$$

式(7-23)右边的积分就是峰的面积,峰面积  $A$  是热量的直接度量。不过试样和参比物与补偿加热丝之间总是存在热阻,致使补偿的热量或多或少产生损耗,因此样品热效应真实的热量与曲线峰面积的关系为

$$\Delta H = m \cdot \Delta H_m = K \cdot A \quad (7-24)$$

式中, $m$  为样品质量; $\Delta H_m$  为单位质量样品的焓变; $K$  为修正系数,称仪器常数。

仪器常数  $K$  可由标准物质实验确定,对于已知  $\Delta H$  的样品测量与  $\Delta H$  相应的  $A$ ,则可按上式求得  $K$ 。这里的  $K$  不随温度、操作条件而变,因此 DSC 比 DTA 定量性能好。同时试样和参比物与热电偶之间的热阻可作得尽可能的小,使得 DSC 对热效应的响应更快、灵敏度及峰的分辨率更好。

## 二、影响差示扫描量热分析的因素

影响 DSC 的因素和差热分析基本相类似,由于 DSC 主要用于定量测定,因此某些实验因素的影响显得更为重要,其主要的影响因素大致有下列几方面。

### (一) 实验条件的影响

#### 1. 升温速率

程序升温速度主要影响 DSC 曲线的峰温和峰形。一般升温速率越大,峰温越高,峰形越



大和越尖锐,而基线飘移大,因而一般采用  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

### 2. 气体性质

在实验中,一般对所通气体的氧化还原性和惰性比较注意,而往往容易忽视其对 DSC 峰温和热焓值的影响,实际上,气氛对 DSC 定量分析中峰温和热焓值的影响是很大的。在氮气中所测定的起始温度和峰温都比较低,这是由于氮气的热导性近乎空气的 5 倍,温度响应就比较慢;相反,在真空中温度响应要快得多。同样,不同的气氛对热焓值的影响也存在着明显的差别,如在氮气中所测定的热焓值只相当于其他气氛的 40% 左右。

### 3. 参比物特性

参比物的影响与 DTA 相同。

#### (二) 试样特性的影响

##### 1. 试样用量

试样用量是一个不可忽视的因素。通常用量不宜过多,因为过多会使试样内部传热慢、温度梯度大。导致峰形扩大和分辨率下降。当采用较少样品时,用较高的扫描速度,可得到较大的分辨率和较规则的峰形,可使样品和所控制的气氛更好地接触,更好地除去分解产物;当采用较多样品用量时,可观察到细微的转变峰,可获得较精确的定量分析结果。

##### 2. 试样粒度

粒度的影响比较复杂。通常由于大颗粒的热阻较大而使试样的熔融温度和熔融热焓偏低,但是当结晶的试样研磨成细颗粒时,往往由于晶体结构的歪曲和结晶度的下降也可导致相类似的结果。对于带静电的粉状试样,由于粉末颗粒间的静电引力使粉状形成聚集体,也会引起熔融热焓变大。

##### 3. 试样的几何形状

在研究中,发现试样几何形状的影响十分明显。为了获得比较精确的峰温值,应该增大试样与试样盘的接触面积,减少试样的厚度并采用慢的升温速率。

## 三、差示扫描量热法的应用

差示扫描量热法与差热分析法的应用功能有许多相同之处,但由于 DSC 克服了 DTA 以  $\Delta T$  间接表达物质热效应的缺陷,具有分辨率高、灵敏度高等优点,因而能定量测定多种热力学和动力学参数,且可进行晶体微细结构分析等工作,因此,DSC 已成为材料研究十分有效的方法。下面是几个应用的例子。

#### (一) 样品焓变的测定

若已测定仪器常数  $K$ ,按测定  $K$  时相同的条件测定样品差示扫描曲线上峰面积,则按式 (7-24) 可求得其焓变  $\Delta H(\Delta H_m)$ 。

#### (二) 样品比热的测定

在 DSC 中,采用线性程序控温,升(降)温速率  $(dT/dt)$  为定值,而样品的热流率  $(d\Delta H/dt)$



是连续测定的,所测定的热流率与样品瞬间比热成正比:

$$\frac{d\Delta H}{dt} = mc_p \frac{dT}{dt} \quad (7-25)$$

式中,  $m$  为样品的质量;  $c_p$  为定压比热容。

试样的比热即可通过式(7-25)测定。在比热的测定中通常是以蓝宝石作为标准物质,其数据已精确测定,可从手册查到不同温度下比热值。测定试样比热的具体方法如下:首先测定空白基线,即空试样盘的扫描曲线。然后在相同条件下使用同一个试样盘依次测定蓝宝石和试样的 DSC 曲线,所得结果如图 7-12 所示。

由于  $dT/dt$  相同,按式(7-25),在任一温度  $T$  时,都有

$$\left(\frac{d\Delta H}{dt}\right)_s / \left(\frac{d\Delta H}{dt}\right)_R = \frac{m_s(c_p)_R}{m_R(c_p)_R} \quad (7-26)$$

式中,脚标 S 和 R 分别是指试样和蓝宝石。

由图 7-12 中测得  $(d\Delta H/dt)_s$  和  $(d\Delta H/dt)_R$ , 可通过上式求出试样在任一温度  $T$  下的比热。

### (三)研究合金的有序—无序转变

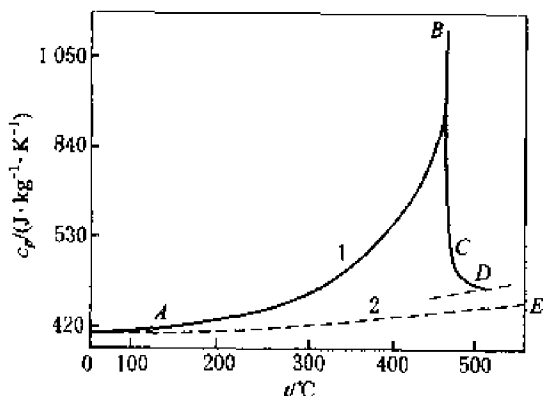


图 7-13 CuZn 合金加热过程中比热容的变化曲线

1—有转变; 2—无转变

容沿着 AB 线上升的过程是有序减少和无序增大的共存状态。随着有序状态转变为无序状态的数量增加,曲线上升也愈剧烈。

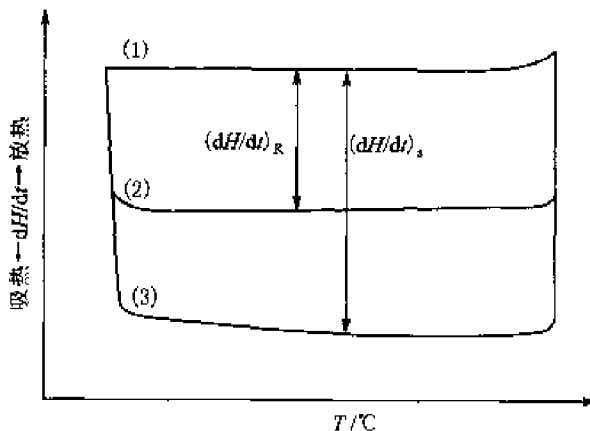


图 7-12 测定比热的 DSC 曲线示意图

(1)空白;(2)蓝宝石;(3)试样

当 Cu-Zn 合金的成分接近 CuZn 时,形成体心立方点阵的固溶体。它在低温时为有序态,随着温度的升高便逐渐转变为无序态。这种转变为吸热过程,属于二级相变。用比热容  $c_p$  的测量研究了 CuZn 合金的有序-无序转变,测得的比热容曲线如图 7-13 所示。若这种合金在加热过程中不发生相变,则比热容随温度变化沿着虚线 AE 呈直线增大。但是,由于 CuZn 合金在加热时发生了有序-无序转变,产生吸热效应,故其真实比热容沿着 AB 曲线增大,在 470°C 有序化温度附近达到最大值,随后再沿 BC 下降到 C 点;温度再升高,CD 曲线则沿着稍高于 AE 的平行线增大,这说明了高温保留了短程有序。比热





## 7.4 热重分析

### 一、热重分析原理及仪器

热重分析(TG)是在程序控制温度条件下,测量物质的质量与温度关系的热分析法。热重法通常有下列两种类型:等温热重法——在恒温下测定物质质量变化与时间的关系;非等温热重法——在程序升温下测定物质质量变化与温度的关系。

用于热重法的仪器是热天平(或热重分析仪)。热天平由天平、加热炉、程序控温系统与记录仪等几部分组成。热天平测定样品质量变化的方法有变位法和零位法。变位法是利用质量变化与天平梁的倾斜成正比的关系,用直接差动变压器控制检测。零位法是靠电磁作用力使因质量变化而倾斜的天平梁恢复到原来的平衡位置(即零位),施加的电磁力与质量变化成正比,而电磁力的大小与方向是通过调节转换机构中线圈中的电流实现的,因此检测此电流值即可知质量变化。通过热天平连续记录质量与温度(或时间)的关系,即可获得热重曲线。

热重法记录的热重曲线以质量  $m$  为纵坐标,以温度  $T$  或时间  $t$  为横坐标,即  $m-T(t)$  曲线。它表示过程的失重积累量,属积分型,从热重曲线可得到试样组成、热稳定性、热分解温度、热分解产物和热分解动力学等有关数据。热重曲线中质量  $m$  对时间  $t$  进行一次微商从而得到  $dm/dt-T$ (或  $t$ ) 曲线,称为微商热重(DTG)曲线,它表示质量随时间的变化率与温度(或时间)的关系。目前新型的热天平都有质量微商单元,可直接记录和显示微商热重曲线。微商热重分析主要用于研究不同温度下试样质量的变化速率,因此它对确定分解的开始温度和最大分解速率时的温度是特别有用的。

图 7-14 比较了 TG 和 DTG 的两种失重曲线,在 TG 曲线中,水平部分表示质量是恒定的,从 TG 曲线可计算出 DTG 曲线。微商热重曲线与热重曲线的对应关系:微商曲线上的峰顶点( $d^2m/dt^2=0$ ,失重速率最大值点)与热重曲线的拐点相对应。微商热重曲线上的峰数与热重曲线的台阶数相等,微商热重曲线峰面积则与失重量成正比。

图 7-15 所示为钙、锶、钡 3 种元素水合草酸盐的微商热重曲线与热重曲线。热重曲线上从上到下的 5 个失重过程分别为 3 种草酸盐的一水合物失水、3 种无水草酸盐分解、碳酸钙分解、碳酸锶分解和碳酸钡分解,而曲线平台则分别对应于 3 种

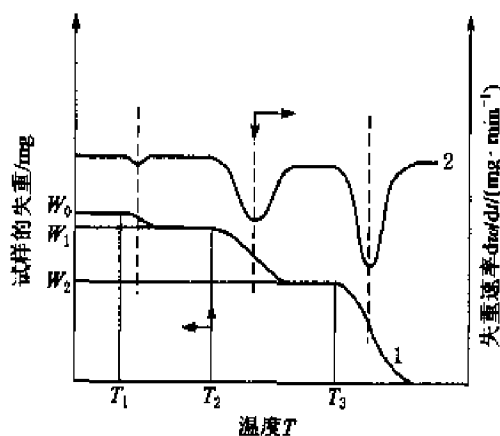


图 7-14 典型的热重和微商热重曲线

1—热失重曲线;2—微商热重曲线



水合草酸盐、3种无水草酸盐、3种碳酸盐等的稳定状态。与之相对应的微商热重曲线具有以下特点:能更清楚地区分相继发生的热重变化反应,精确提供起始反应温度、最大反应速率温度和反应终止温度(如在 $140^{\circ}\text{C}$ 、 $180^{\circ}\text{C}$ 和 $205^{\circ}\text{C}$ 出现3个峰表明了钡、锶、钙—水草酸盐是在不同温度下失水的,而在热重曲线上则难于区分这3个失水反应及检测相应温度);能方便地为反应动力学计算提供反应速率数据;能更精确地进行定量分析。而热重曲线表达失重过程则具有形象、直观的特点。

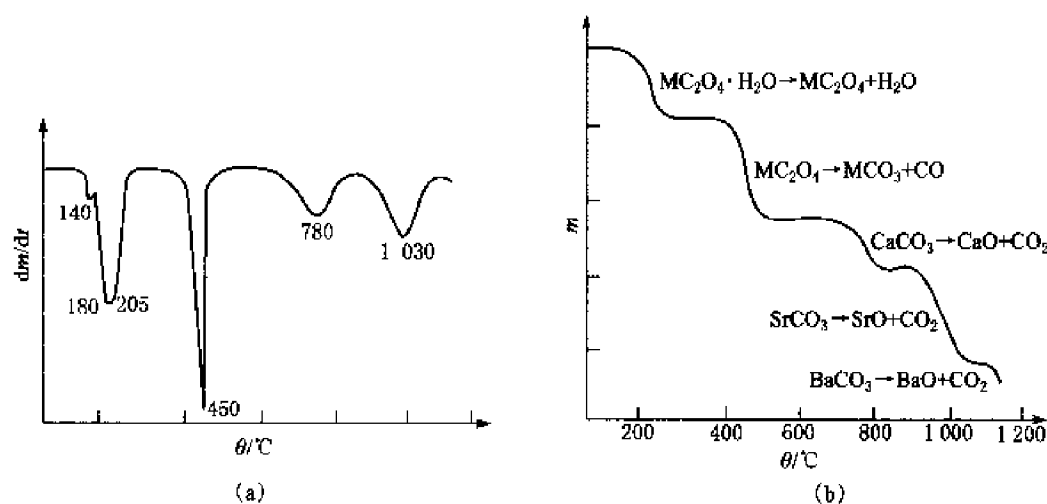


图 7-15 钙、锶、钡水草酸盐的 TG 曲线与 DTG 曲线

(a)DTG 曲线;(b)TG 曲线

## 二、影响热重分析的因素

### (一)实验条件的影响

#### 1. 样品盘的影响

在热重分析时样品盘应是惰性材料制作的,如铂或陶瓷等。然而对碱性试样不能使用石英和陶瓷样品盘,这是因为它们都和碱性试样发生反应而改变 TG 曲线。使用铂制样品盘时必须注意铂对许多有机化合物和某些无机化合物有催化作用,所以在分析时选用合适的样品盘十分重要。

#### 2. 挥发物冷凝的影响

样品受热分解或升华,溢出的挥发物往往在热重分析仪的低温区冷凝。这不仅污染仪器,而且使实验结果产生严重偏差,对于冷凝问题,可从两方面来解决;一方面从仪器上采取措施,在试样盘的周围安装一个耐热的屏蔽套管或者采用水平结构的热天平;另一方面可从实验条件着手,尽量减少样品用量和选用合适的净化气体流量。

#### 3. 升温速率的影响



升温速率对热重法的影响比较大。由于升温速率越大,所产生的热滞后现象越严重,往往导致热重曲线上的起始温度  $T_i$  和终止温度  $T_f$  偏高。另外,升温速率快往往不利于中间产物的检出,在 TG 曲线上呈现出的拐点很不明显,升温速度慢可得到明确的实验结果。改变升温速率可以分离相邻反应,如快速升温时曲线表现为转折,而慢速升温时可呈平台状,为此在热重法中,选择合适的升温速率至关重要,在报道的文献中 TG 实验的升温速率以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  或  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的居多。

#### 4. 气氛的影响

热重法通常可在静态气氛或动态气氛下进行测定,在静态气氛下,如果测定的是一个可逆的分解反应,虽然随着升温,分解速率增大,但是由于样品周围的气体浓度增大又会使分解速率降低;另外炉内气体的对流可造成样品周围气体浓度不断变化,这些因素会严重影响实验结果,所以通常不采用静态气氛。为了获得重复性好的实验结果,一般在严格控制的条件下采用动态气氛,使气流通过炉子或直接通过样品。不过当样品支持器的形状比较复杂时,如欲观察试样在氮气下的热解等,则须预先抽空,而后在较稳定的氮气流下进行实验。控制气氛有助于深入了解反应过程的本质,使用动态气氛更易于识别反应类型和释放的气体,以及对数据进行定量处理。

#### (二) 样品的影响

##### 1. 样品用量的影响

由于样品用量大会导致热传导差而影响分析结果,通常样品用量越大,由样品的吸热或放热反应引起的样品温度偏差也越大;样品用量大对溢出气体扩散和热传导都是不利的;样品用量大会使其内部温度梯度增大,因此在热重法中样品用量应在热重分析仪灵敏度范围内尽量小。

##### 2. 样品粒度的影响

样品粒度同样对热传导和气体扩散有较大的影响,粒度越小,反应速率越快,使 TG 曲线上的  $T_i$  和  $T_f$  温度降低,反应区间变窄,试样颗粒大往往得不到较好的 TG 曲线。

### 三、热重分析的应用

热重分析主要研究在空气中或惰性气体中材料的热稳定性、热分解作用和氧化降解等化学变化;还广泛用于研究涉及质量变化的所有物理过程,如测定水分、挥发物和残渣,吸附、吸收和解吸,气化速度和气化热,升华速度和升华热;除此之外,还可以研究固相反应,缩聚聚合物的固化程度;有填料的聚合物或共混物的组成;以及利用特征热谱图作鉴定等。

热重分析方法早已用于矿物原料的研究中。图 7-16 所示为水云母族矿物的热失重曲线。从热失重曲线上可以清楚地看出他们之间的差异。因此,热重分析法与其他近代分析方法相配合,有利于精确地对各种原料加以鉴别。

由热失重曲线可以求得热分解反应的活化能和反应级数。假定反应产物之一是挥发性物



质,其固体的热分解反应为



热失重速率  $k$  可用下式表示:

$$k = \frac{dm}{dt} = Am^n e^{-E/RT} \quad (7-27)$$

式中,  $A$  为频率因子;  $m$  为剩余试样的质量;  $n$  为反应级数;  $dm/dt$  为反应速率;  $E$  为反应活化能;  $R$  为气体常数;  $T$  为绝对温度。

可将式(7-27)以对数形式表示为

$$\ln(dm/dt) = \ln A + n \ln m - E/RT \quad (7-28)$$

有几种方法可用来测定反应级数  $n$  和活化能  $E$ 。

#### (一) 示差法

此法中,将两个不同温度的实验值代入

式(7-28),把得到的两式相减,即可得到以差值形式表示的方程:

$$\Delta \ln(dm/dt) = n \cdot \Delta \ln m - E/R \cdot \Delta(1/T) \quad (7-29)$$

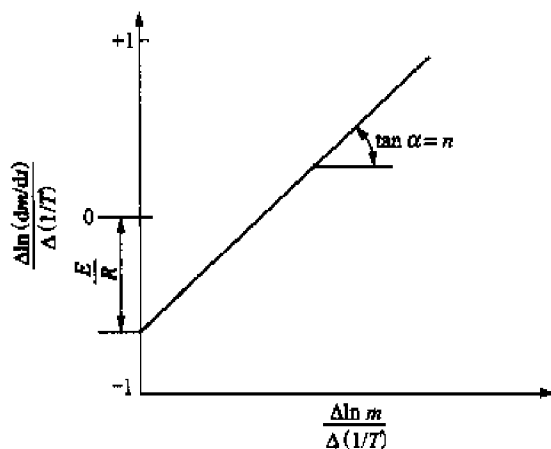


图 7-17  $\Delta \ln(dm/dt)/\Delta(1/T) \sim \Delta \ln m/\Delta(1/T)$  图

#### (二) 多种加热速率法

此法中,改变每次实验的等速升温速度而其他条件不变,可得一组不同的 TG 曲线(图 7-18),当  $m$  取某些定值时,可用方程(7-28)作  $\ln(dm/dt) \sim (1/T)$  图,如图 7-19 所示,该图的斜率为  $E/R$ ,求出活化能  $E$ 。为了评价反应级数  $n$ ,可将  $\ln k=0$  值代入式(7-28),即

$$E/RT_0 = \ln A + n \ln m \quad (7-30)$$

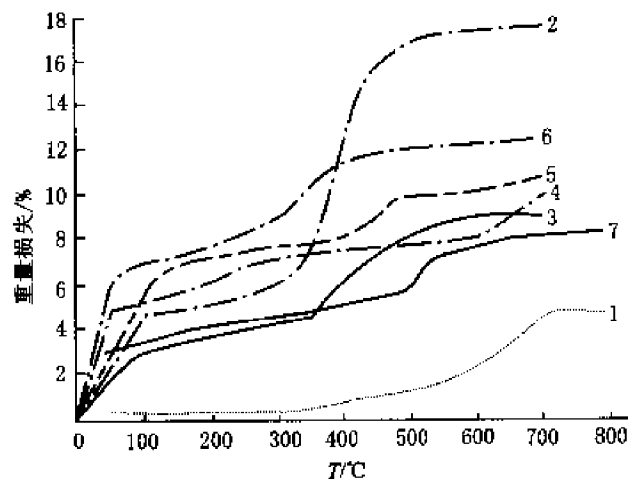


图 7-16 水云母族矿物的热失重曲线

1—近于云母的水云母;2—近于高岭石的水云母;

3—伊利石;4、5—蛭石;6、7—海绿石

作  $\Delta \ln(dm/dt)/\Delta(1/T) \sim \Delta \ln m/\Delta(1/T)$  图得一直线,如图 7-17 所示,从图中可以计算出  $n$  及  $E/R$  值,该图在纵坐标上的截距为  $E/R$ ,斜率为  $n$ 。

用这种方法求动力学参数的优点是只需要一条 TG 曲线,而且可以在一个完整的温度范围内连续研究动力学。这对于研究材料热分解时动力学参数随转化率而改变的场合特别重要。但是最大的缺点是必须对 TG 曲线很陡的部位求出它的斜率,其结果会使作图时数据点分散,给精确计算动力学参数带来困难。

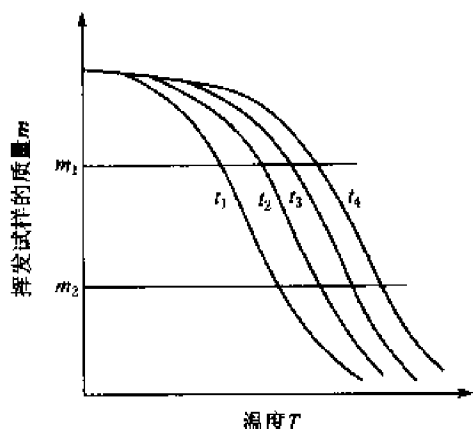
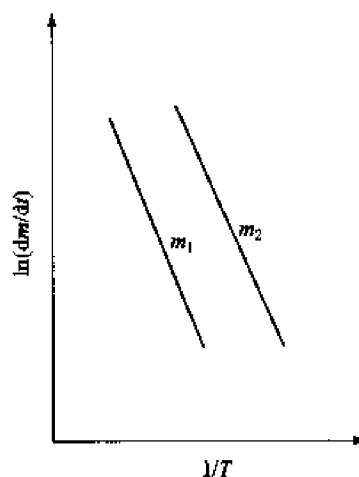


图 7-18 不同升温速率下的热重图

图 7-19 从图 7-18 中得到的  $m_1, m_2$  的  $\ln(dm/dt) \sim (1/T)$  图

这里  $T_0$  是反应速度对数为零 ( $\ln(dm/dt)=0$ , 即  $dm/dt=1$ ) 时对应的温度。在这种情况下,  $1/T_0$  对  $\ln m$  作图, 可得一直线, 由其斜率可求得  $n$ 。

这种方法虽然需要多做几条 TG 曲线, 然而计算结果比较可靠。除了用升温的 TG 曲线计算动力学参数外, 还可以用恒温的 TG 曲线求出动力学参数, 计算方法与前者类似。利用公式 (7-28), 对每一种恒定的温度可以作出  $\ln(dm/dt)$  对  $\ln m$  的直线, 其斜率为  $n$ , 再从几条线的截距中求出  $E$ 。

## 7.5 热分析仪器的的发展趋势

### 一、热分析仪器的的发展趋势

热分析虽然已有百年的发展历程, 但随着科学技术的发展, 尤其是热分析在材料领域中的广泛应用, 使热分析技术展现出新的生机和活力, 为此, 介绍一下热分析仪器的的发展趋势。

热分析仪器小型化和高性能是今后发展的普遍趋势, 如日本理学的热流式 DSC, 只相当于原产品体积的三分之一, 不仅简便经济, 提高了升降温和气体切换速度, 而且提高了仪器的灵敏度和精度。美国 PE 公司新型产品 PYR II DSC, 仪器整体设计将电子仓和加热仓分开, 大大提高了仪器的稳定性, 还采用了热保护、空气屏蔽和深冷等技术, 获得了卓越的基线再现性, 显著改善仪器的低温性能, 并使量热精度由原来的  $1 \times 10^{-6} \text{ W}$  提高到  $0.2 \times 10^{-6} \text{ W}$ 。梅特勒-托利多仪器公司新近推出的 DSC821c 分析仪, 采用独特的 14 点金/金钯热电偶堆传感器, 具有高抗腐蚀性 & 容易更换的优点, 独有的时滞校正功能, 经校正后结晶等起始温度不因升温速



度而改变。目前 TG 和 DTA 的使用温度范围广,可达到  $-160\sim 3\,000^{\circ}\text{C}$ ,测温精度  $0.1^{\circ}\text{C}$ ,天平灵敏度  $0.1\,\mu\text{g}$ ,压力范围  $1.33\times 10^{-2}\,\text{Pa}\sim 25\,\text{MPa}$ 。动态热机械位移传感器的灵敏度或精度可达到  $\leq 1\,\text{nm}$ ,宽的频率  $1.6\times 10^{-6}\sim 318\,\text{Hz}$ ,负荷范围  $10^{-4}\,\text{N}\sim 10^8\,\text{N}$  和模量范围  $10^3\,\text{Pa}\sim 10^{12}\,\text{Pa}$ ,可以获取损耗、相角、模量、应力、应变等几十个参数。

热分析仪器发展的另一个趋势是将不同仪器的特长和功能相结合,实现联用分析,扩大分析范围。近年来,除已有 TG、DTA、DSC 联用外,热分析还能与质谱(MS)、傅里叶变换红外(FTIR)、X 射线衍射仪等联用。

热分析仪器发展的再一个趋势是许多公司相继推出带有机械手的自动热分析测量系统,并配有相应的软件包,能检测多达 60 个样品,还能自动设定测量条件和存储测试结果。目前许多公司还开始采用 WINDOWS 操作平台,配备有多功能软件包,软件功能不断丰富与改进,使仪器操作更简便,结果更精确,重复性与工作效率更高。

## 二、综合热分析仪的应用

### (一)综合热图谱在材料研究中的作用

材料科学的发展,要求能更精细地判断材料制备过程中细微变化产生的原因。热谱分析法对于材料加热过程中变化机理的解释提供了数据根据。但是,只根据各种单个功能的仪器取得的热谱图很难作出正确的判断。这是因为他们的实验条件很难相同,因而对于热效应的解释也难于一致。综合热分析仪的出现,提供了相同的实验条件,因而利用对于取得的热谱曲线(如差热、失重、膨胀收缩等)的综合分析,就能比较顺利地得出符合实际的判断。

利用综合热谱图可以作出下列分析:

(1)当产生吸热效应并伴有重量损失时,可能是物质脱水或分解,有放热效应、伴有质量增加时,为氧化过程。

(2)当有吸热效应而无质量变化时,为晶型转变所致,有吸热效应,并有体积收缩时,也可能是晶型转变。

(3)当产生放热效应,并伴有收缩时,可能有新物质产生。

(4)当没有明显的热效应,开始收缩或从膨胀转为收缩时,表示烧结开始。收缩越大,表示烧结进行得越剧烈。

上述分析为正确判断热谱图提供了根据。为了验证判断的正确与否,还可以结合高温 X 射线分析、高温显微镜等仪器的分析观察加以验证,积累更多的实际资料,这样便可以正确地推断热效应产生的实质,阐明热变化过程中产生的物理-化学变化。

综合热谱图为材料加热过程中的变化机理提供了可靠的根据,因此,综合热分析仪已成为科研、生产中不可缺少的重要仪器。



## (二) 综合热分析仪在材料研究中的应用的例子

### 1. 锆酸钙合成的研究。

锆酸钙( $\text{CaZrO}_3$ )有一系列优良的特性,因此近年来许多人研究过用  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{ZrO}_2$  为原料,经固相反应合成  $\text{CaZrO}_3$ 。 $\text{CaZrO}_3$  的形成过程如图 7-20 所示。

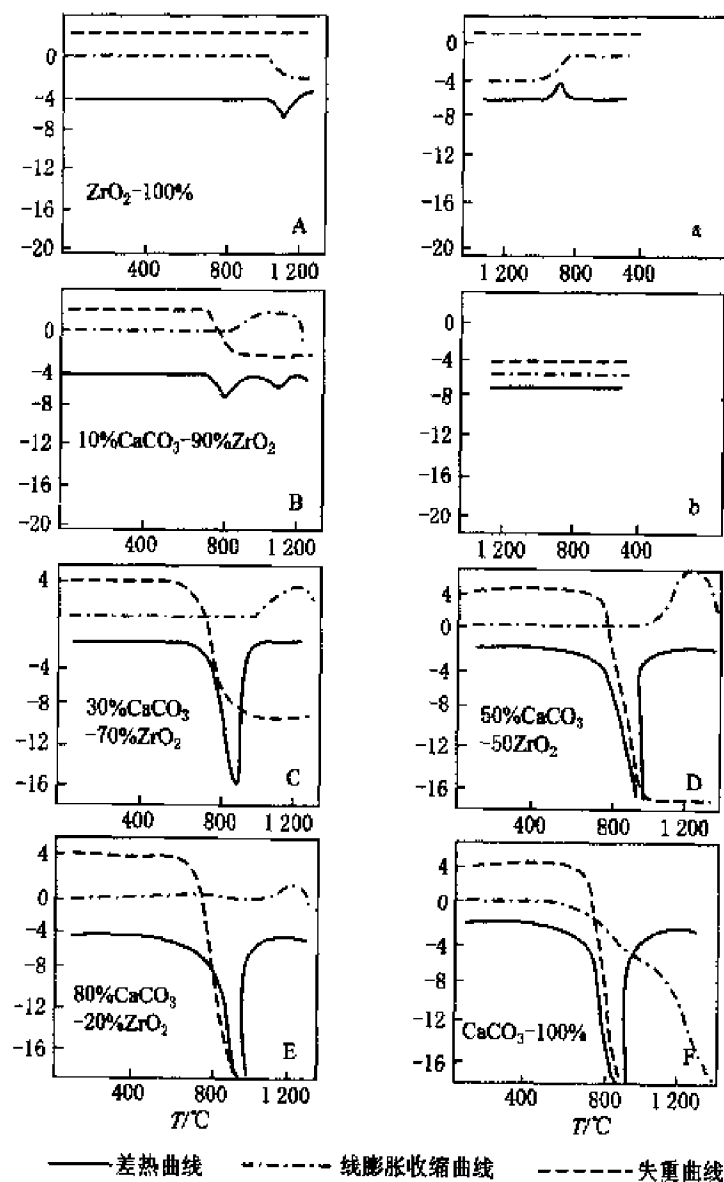


图 7-20 锆酸钙形成过程的热谱图

二氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )加热时,在  $1150^\circ\text{C}$  附近有一个吸热谷,线膨胀收缩曲线上有明显的收缩(图 7-20A)。这是  $\text{ZrO}_2$  的晶型转变(单斜 $\rightarrow$ 四方晶系)引起的,这一转变是可逆的,冷却曲线



上可见到明显的放热峰(图 7-20a)。摩尔比为 10%( $\text{CaCO}_3$ )+90%( $\text{ZrO}_2$ )的试样,加热过程中于 950℃~1 200℃之间有明显的体积膨胀(图 7-20B)。随着试样中  $\text{CaCO}_3$  含量的增加,试样的膨胀量也相应地增大。试样尺寸增加的最大值位于  $\text{CaCO}_3:\text{ZrO}_2=1:1$  处(图 7-20D)。如果继续提高  $\text{CaCO}_3$  的含量,膨胀量不但不再增加,反而最终失去膨胀。

上述综合热分析的结果说明,试样的体积膨胀与  $\text{CaCO}_3$  分解无关,因试样开始膨胀前  $\text{CaCO}_3$  已经分解结束,这一点可由差热及失重曲线的结果得到证实(图 7-20F)。此外,试样膨胀的最大值处于  $\text{CaCO}_3:\text{ZrO}_2=1:1$  的位置,是符合  $\text{CaZrO}_3$  化合物的组成点的,并已由相化学分析及不同温度下淬火试样的 X 射线分析的结果证实。试样的膨胀是出于锆酸钙( $\text{CaZrO}_3$ )的形成引起的。因此,为制备致密的锆酸钙烧结制品,需要进行一次预烧,其温度应略高  $\text{CaZrO}_3$  的形成温度。

## 2. 高压瓷坯料的研究。

为制定合理的烧成制度,以保证制品的性能及成品率,以某高压电瓷坯料的综合热分析为例,予以说明。电瓷的配方组成示于表 7-3,瓷坯的综合热谱图示于图 7-21。

从图 7-21 可见,400℃以前,坯料的失重变化不大,体积则因膨胀而略有增加。500℃以后由于黏土类脱水使失重发生明显变化(坯体孔隙率增大),至 750℃左右失重稳定。因此,在坯体剧烈失水阶段(500℃~750℃),升温速度应缓慢进行。于 1 120℃坯体开始收缩,孔隙率降低,容重增加。在 1 120℃~1 300℃温度范围内,坯体剧烈收缩(由于低共熔物形成大量液相所致),并出现二次莫来石(1 250℃放热峰)及方石英(1 300℃放热峰)等晶体,所以坯体的升温速度更宜缓慢。1 300℃~1 370℃温度范围内,坯体收缩趋于稳定(波动于 8.56%~8.76%之间),可视为坯体的烧结温度范围。

电瓷坯体综合热图谱的分析为制定该类电瓷的烧成制度提供了理论根据。

表 7-3 电瓷坯料组成

原料	黏土	高岭土	石英砂	伟晶花岗岩	碎瓷粉
质量含量/%	17.90	26.28	8.32	42.00	5.00

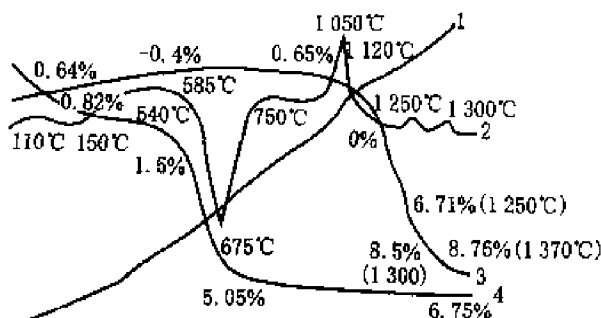


图 7-21 高压电瓷坯料的综合热谱图

1—温度曲线;2—差热曲线;3—体积变化曲线;4—失重曲线



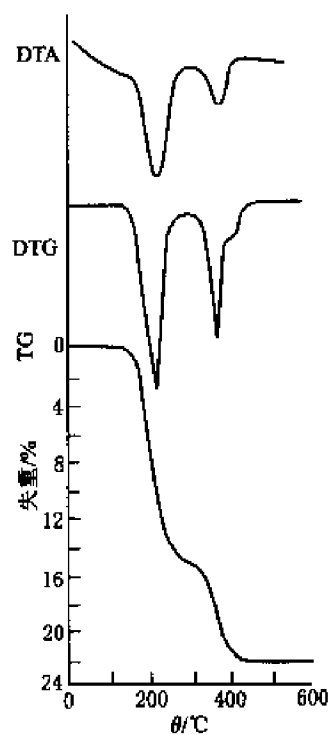


### 参考文献

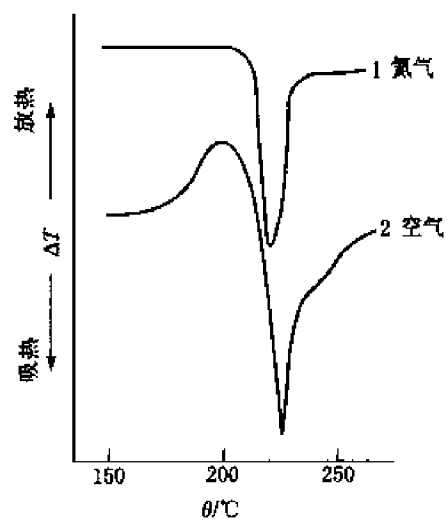
- 1 李余增. 热分析. 北京: 清华大学出版社, 1987
- 2 刘振海. 热分析导论. 北京: 化学工业出版社, 1991
- 3 于伯龄. 实用热分析. 北京: 纺织工业出版社, 1990
- 4 徐国华. 热分析. 化学工业出版社, 1991
- 5 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用. 北京: 科学出版社, 1985
- 6 蔡正千. 热分析. 北京: 高等教育出版社, 1993
- 7 张国栋. 材料研究与测试方法. 北京: 冶金工业出版社, 2001
- 8 南京化工学院, 清华大学, 华南工学院. 陶瓷材料研究方法. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980
- 9 左演声, 陈文哲, 梁伟. 材料现代分析方法. 北京: 北京工业大学出版社, 2000
- 10 王国成, 丁洪太, 侯绪荣. 材料分析测试方法. 上海: 上海交通大学出版社, 1994
- 11 杨南如. 无机非金属材料测试方法. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993
- 12 吴刚. 材料结构表征及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 13 常铁军, 祁欣. 材料近代分析测试方法. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999
- 14 周玉. 材料分析方法. 北京: 机械工业出版社, 2000

### 习题与思考题

1. 简述差热分析法的原理及应用范围。
2. 试述差热分析中放热峰和吸热峰产生的原因有哪些。
3. 影响差热曲线峰谷温度变化的因素有哪些?
4. 在利用标准差热曲线来进行物相鉴定时, 主要的鉴定依据是什么?
5. 半定量差热分析的原理是什么?
6. 差热扫描量热法与差热分析方法比较有何异同?
7. 影响反应热量测定准确度的因素有哪些?
8. 热重法与微商热重法相比各具有何特点?
9. 由碳酸氢钠的热重分析可知, 它在  $100^{\circ}\text{C} \sim 225^{\circ}\text{C}$  之间分解放出水和二氧化碳, 所失质量占样品质量的 36.6%, 而其中  $w(\text{CO}_2) = 25.4\%$ 。试据此写出碳酸氢钠加热时的固体反应式。
10. 根据题图 7-1 所示的 TG、DTG 和 DTA 曲线, 推论  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  的分解过程。
11. 题图 7-2 为尼龙-6 在氮气和空气中的 DTA 曲线, 二者之差异说明了什么?
12. 综合热分析比起单一的热分析有何优点?



题图 7-1



题图 7-2

## 第八章 材料动态力学实验技术

### 8.1 概 述

材料动态力学研究材料在冲击载荷作用下的运动、变形和破坏的规律,它是固体力学的一个重要分支。所谓冲击载荷,是指外载荷随时间迅速变化的载荷。冲击载荷具有作用时间短(通常只有几到几十微秒乃至纳秒),冲击强度高(足以引起大变形乃至破坏)的特点。这类载荷在爆炸、高速撞击、金属切削等过程中是普遍存在的。材料在冲击载荷作用下所表现出的力学性能通常被称为动态力学性能,它与材料的准静态力学性能有明显的不同。研究材料的动态力学性能对航空、航天、兵器等领域中在高速冲击条件下工作的材料的研制和应用具有重要的工程意义和学术价值。

材料动态力学可从三个方面进行研究:理论分析、数值计算和实验研究。其中实验研究占有重要的地位。实验研究不仅可为我们提供第一手资料,还可用来证实理论分析和数值计算的结果。此外,因为材料动力学所涉及的冲击过程都是在瞬间完成的,自然界中的一些撞击现象也大多具有突发性,详细观察这些现象有赖于实验。实验研究还有助于对冲击问题的简化,便于研究单一因素对冲击过程的影响。

材料动态力学实验技术比准静态力学实验要复杂得多。在冲击试验过程中必须考虑两个重要的效应:惯性效应和应变率效应。惯性效应要求我们以应力波理论来指导实验装置的设计和数据处理,而应变率效应反映了材料在高速加载条件下的物理本质。进行材料动态力学实验研究需要两个方面的条件:一是需要建立一系列的实验加载装置,实现对各种速率的冲击过程的模拟;二是为了捕获冲击过程中产生的瞬态信号并进行实时处理,需要配备频响高、性能可靠的数据采集与处理系统。

冲击过程是冲击载荷与材料相互作用的过程。冲击载荷的高低除取决于冲击速度(从每秒几米到每秒几千米)外,还取决于受冲击物体的性质,即取决于  $\rho v^2/\sigma_y$  的大小。其中  $\rho$ 、 $v$ 、 $\sigma_y$  分别为材料的密度、质点速度和屈服强度。按照  $\rho v^2/\sigma_y$  的大小可将冲击载荷分为高、中、低三种。衡量冲击载荷的性质,可用加载速率或材料应变率指标。所谓加载速率是指载荷施加于试件或物体的速率,用单位时间内应力增加的数值表示,其量纲为  $\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ 。而材料应变率是指单位时间内应变的变化量,其量纲为  $\text{s}^{-1}$ 。对实验加载装置的分类也可按应变率的高低来划分。



## 8.2 惯性效应与应力波的概念

在冲击加载过程中材料内质点间的受力是处于非平衡状态的,因而必然会出现质点运动的加速度,这种加速度带来的效应就被称为惯性效应。描述冲击加载条件下材料内部质点的运动特征需要使用运动方程,运动方程与准静态下的平衡方程相比多了一项惯性项,运动方程如下:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + X - \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= 0 \\ \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} + Y - \rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= 0 \\ \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + Z - \rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} &= 0\end{aligned}\quad (8-1)$$

惯性效应必然会引起材料内部应力波的传播。由于冲击载荷是随时间迅速变化的载荷,当物体的局部受到冲击时就会引起局部状态的改变(称为扰动),如受冲击部位的应力会突然升高并和周围介质之间产生压力差,这种压力差将导致周围介质质点投入运动,处于运动的质点微团的前进又进一步把动量传递给后继质点微团并使后者变形。像这样一点的扰动就由近及远地传播出去并不断扩大其影响,这种扰动的传播现象就是应力波。通常的声波、超声波、地震波、爆炸产生的冲击波都是应力波的例子。

固体中的应力波通常分为纵波和横波两大类。纵波是指质点的运动方向与波的传播方向相一致的应力波,而横波是指质点的运动方向与波的传播方向相垂直的应力波。纵波包括压缩波和拉伸波。压缩波的传播特点是扰动引起的介质质点运动方向与波的传播方向一致,而拉伸波后质点的运动方向与波的传播方向相反。此外,也还有质点的运动方向和横向运动结合起来的应力波,例如弹性介质中的表面波,弹塑性介质中的耦合波等,它们的情况更加复杂。

这里首先介绍波阵面的概念。在介质中已扰动的区域和扰动尚未波及的区域之间存在的界面就是应力波的波阵面。扰动在介质中的传播显示为波阵面的前进。波的传播方向指的就是波阵面的推进方向。我们研究应力波的传播规律就是分析波阵面前后状态参量的变化关系。

为简单起见,这里只讨论波阵面为平面的情况。以平面波阵面为例,存在着两种类型的波阵面:

(1) 间断波波阵面。波阵面前方微团和后方微团的状态参量之间有一个有限的差值,使得状态参量沿着波的传播途径上的分布在波阵面上出现一个无限大的陡度,在数学上将这种间断称为强间断。间断波通过介质微团时使这个微团的状态参量发生突然的跳跃。如图 8-1(a)所示。

(2) 连续波波阵面。波阵面前后方的状态参量的差值为无限小,或者说状态参量沿着波的



传播途径上的分布是连续的。波阵面前后这种分布的陡度是有限的,这种情况数学上称为弱间断。如图 8-1(b)所示。

间断波和连续波是两种在表现形式上完全不同的波阵面,但是它们之间又是相互联系的,在一定条件下可以相互转化。在应力波的传播过程中,间断波会在一定条件下转化为连续波,连续波也会在一定条件下转化为间断波。如果介质的性质使得高应力水平的增量波具有较低的传播速度,那么这族连续波的波形就会在传播过程中逐渐拉长、散开,这种类型的连续波叫做弥散波。如果介质的性质使得高应力水平的增量波具有较高的传播速度,那么这些原来处于后面的高速波就会不断地追赶前面低速波的增量波,使得整个连续波的波形逐渐缩短,这种类型的连续波叫做汇聚波。在一定条件下,后面高波幅的增量波赶上前面低波幅的增量波形成以统一波速传播的强间断波阵面,于是连续波便转化成了冲击波。在间断波中除了冲击波之外,还有一种等熵间断波,这就是弹性间断波,因为弹性变形是可逆的过程。弹性间断波只是在波形上与连续波不同,二者在本质上没有区别。

下面介绍加载波与卸载波的概念。固体介质不但能承受压力而且能承受拉力的作用。对介质加压,使介质压密就是加载;对已经受压后的介质减压,使介质稀疏就是卸载。当波阵面通过一个介质微团时,其效果是使微团压密的就是加载波(压缩波);其效果是使微团稀疏的就是卸载波(拉伸波)。

加载波和卸载波的波形如图 8-2 所示。假定在波阵面到达之前介质是处于静止状态的,质点速度  $v=0$ 。当加载波通过一个介质微团时,微团两侧所受的应力  $\sigma$  是不相等的,波阵面

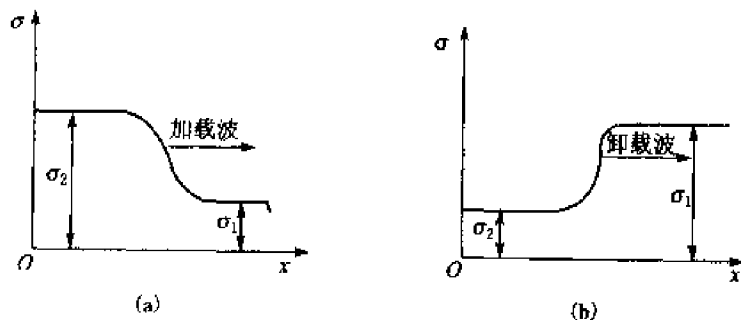


图 8-2 加载波和卸载波

(a) 加载波; (b) 卸载波

后方的应力  $\sigma_2$  大于波阵面前方的应力  $\sigma_1$ ,这种应力差  $\sigma_2 - \sigma_1$  将使微团向加载波传播的方向运动。因此加载波使介质微团加速。对于卸载波而言,卸载波通过介质微团时,应力差  $\sigma_2 - \sigma_1$  将使微团的运动方向与波传播的方向相反,所以卸载波使介质微团减速。

加载波和卸载波在一定条件下可以相互转化。例如加载波在杆中传



播到自由端时会反射为卸载波(拉伸波)传回杆中,这在 Hopkinson 杆实验技术中具有重要应用。

### 8.3 中低速冲击载荷实验装置

中低速冲击载荷作用下材料的应变率效应是十分显著的。所谓应变率效应是指随应变率的提高材料性能所产生的变化。1970 年 Lindholm 曾以应变率为参数对各类实验进行了划分,如表 8-1 所示。下面按应变率的由低到高对各类试验分别加以介绍。

表 8-1 各种实验的应变率范围

试验种类	蠕变试验		准静态试验	动态试验		冲击试验	超速冲击试验	
特征时间/s	$10^6$	$10^4$	$10^3$	$10^0$	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$	$10^{-8}$
应变率/ $s^{-1}$	$10^{-8}$	$10^{-6}$	$10^{-4}$	$10^{-2}$	$10^0$	$10^2$	$10^4$	$10^6$
特点	惯性力可忽略			惯性力不可忽略				
	等温过程			绝热过程				

#### 一、中应变率试验

中应变率试验的应变率范围为  $1 \sim 100 s^{-1}$ 。这意味着实现 10% 的应变仅需要  $1 \sim 100 ms$  的时间,这是个相当短的加载过程。因此中应变率试验机不同于常规的材料试验机,它要求加载过程快而平稳,尽量避免惯性效应引起的振荡。试验中对试件的大小无特殊限制,因为在试验过程中有足够的时间确保试件内的状态均匀。

中应变率试验机有气压(或液压)式和机械式两种,机械式又可分为直接冲击和间接冲击两种。按加载方式可分为压缩和拉伸等多种方式。目前这类装置中以落锤、凸轮试验机等设备为主。

图 8-3 是国内新研制成功的旋转盘式间接杆杆型冲击拉伸试验机。该设备产生拉伸方波脉冲的方法是全新的,它基于机械滤波的思想,从而在输入杆中产生经滤波的、上升沿陡峭(脉冲最快上升时间小于  $10 \mu s$ )的、高度和宽度可调的、平滑的拉伸方波脉冲,从而使试验的应变率范围和试验结果的可靠性均优于国外的装置。

图 8-4 是国内研制的中应变率拉压试验机,包括自行研制的光学引伸仪和动态应变仪。应变率范围  $10^{-1} \sim 10^1 s^{-1}$ 。图 8-5 是落锤冲击试验机,可用于对塑料板材、管材、异形材、玻璃、陶瓷等非金属材料进行冲击试验,以评价材料抗冲击性能。该设备采用进口及军品元器件,电磁制动防二次冲击,可靠性极高,升降高度由标尺显示,直观准确。图 8-6 是 Tinius Olsen 公司研制的仪器化电子测力冲击试验机。该试验机除可进行缺口冲击试验外还能进行冲击拉伸性能的测试。通过与主机相连接的微机能直接给出冲击过程的应力—应变关系。

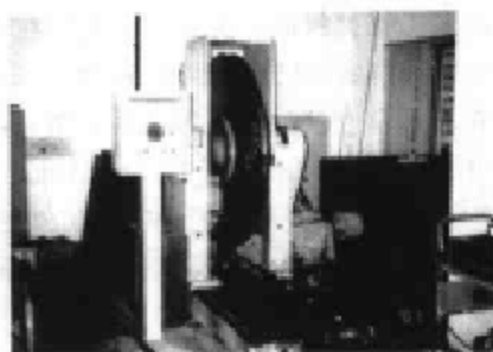


图 8-3 旋转盘式间接杆杆型冲击拉伸试验机

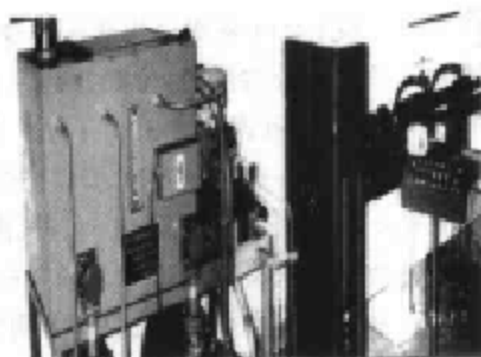


图 8-4 中应变率拉压试验机

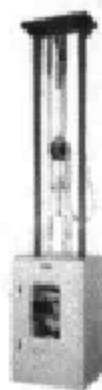


图 8-5 落锤冲击试验机

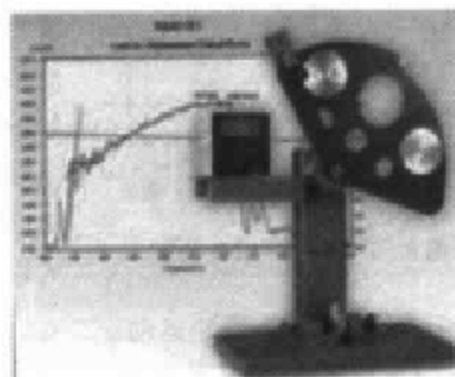


图 8-6 impact 82 仪器化冲击试验机

## 二、高应变率试验

高应变率试验的应变率范围为  $10^2 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ 。它完成一次试验的时间更短,因此惯性效应对装置和试件的影响都必须加以考虑。这类试验主要包括膨胀环试验、Hopkinson 压杆试验、拉杆和扭杆试验,下面分别加以介绍。

### (一) 膨胀环试验

利用膨胀环试验来获得应变率敏感材料的动态特性在 20 年前就引起了人们的注意。15 年前,Johnson,Stein 和 Davis 通过爆炸驱动膨胀环提出了决定材料特性的一种新型的技术。试验的过程是控制均匀膨胀环的运动。通过环的运动方程和测试记录的数据计算环材料的应力-应变-应变率响应。当时了解这些效应是基于记录膨胀环的瞬时位移,为了得到环的应力需要将位移对时间微分两次,这是相当困难的。Perrone 企图解决试验中遇到的这些困难,他提出了金属性能的一般函数关系,然后利用自由膨胀环测量相应的位移关系求解。他提出的方法克服了两次微分的困难,但需要事先知道所测材料的一般应力-应变-应变率关系,而这些具体的信息正是要由试验得到的。



Hoggatt 和 Recht 多次应用膨胀环技术,报告了许多工程材料的有关数据。他们在试验中也遇到了两次微分的困难,但观察到在相当宽的应变范围内测量记录的位移-时间曲线是很光滑的,而且很陡。于是他们提出了用一条抛物线来拟合位移-时间曲线,然后两次微分此分析函数。然而也有一些材料显示了非抛物线的位移-时间曲线。1980 年美国 Los Alamos 实验室 Warnes 等人改进了膨胀环技术,提出利用激光速度干涉仪直接测环的径向膨胀速度,避免了对记录数据两次微分的困难。只要一次积分和微分速度-时间数据,就可以推导出不同应变率条件下材料的应力-应变曲线。下面将加以介绍。

### 1. 基本原理与控制方程

实验装置如图 8-7 所示,由薄环 1、驱动器 2、端部泡沫塑料 3、中心爆炸装药 4 和雷管 5

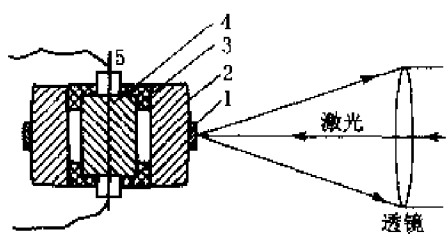


图 8-7 膨胀环试验装置

组成。薄环 1 就是所要测量材料的试件。当中心装药被雷管引爆以后,驱动器在爆炸产物压力作用下向外膨胀变形,一个应力波由驱动器传进薄环,薄环中的应力波到达外边界自由面时反射为拉伸卸载波,质点速度倍增。由于薄环与驱动器材料选择的阻抗不匹配,因此薄环中的拉伸波返回到驱动器与薄环的界面上时,薄环将脱离驱动器进入自由膨胀阶段。在此阶段薄环中的径向应力  $\sigma_r = 0$ ,在

周向应力  $\sigma_\theta$  作用下作减速运动。

为建立有关的方程,首先作如下假设:

(1) 薄环没有脱离驱动器之前受到均匀的内压力作用,处于平面应力状态,轴向应力  $\sigma_z = 0$ 。薄环脱离驱动器后,径向应力  $\sigma_r = 0$ ,在自由膨胀过程中只受到周向应力  $\sigma_\theta$  的作用,因此作减速运动。

(2) 忽略驱动器传入薄环的应力波所引起的冲击效应,因为驱动器仅仅处于弹性变形状态或者较小的塑性变形,由驱动器传入的应力波在薄环中所产生的压应力一般与材料的弹性极限同数量级,而冲击波引起的温升一般仅为  $5^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ ,所以均可忽略。

薄环脱离驱动器后作柱对称运动,其运动方程是:

$$\begin{aligned} & \left( \sigma_r + \frac{\partial \sigma_r}{\partial r} dr \right) (r + dr) dz d\theta - \sigma_r dr d\theta dz - 2\sigma_\theta r \sin \frac{\theta}{2} dz \\ & = \rho_0 \left( r + \frac{dr}{2} \right) d\theta dr dz \frac{\partial v_r}{\partial t} \end{aligned} \quad (8-2)$$

式中,  $\rho_0$  为薄环的密度,  $z$  为薄环的厚度方向坐标,  $v_r$  为薄环的径向速度。忽略高阶无穷小量,并经过整理,得到

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} = \rho_0 \frac{\partial v_r}{\partial t} = \rho_0 \ddot{r} \quad (8-3)$$

薄环在自由膨胀期间  $\sigma_r = 0$ , 得到周向应力的运动方程:





$$\sigma_{\theta} = -\rho_0 r \ddot{r} \quad (8-4)$$

式中,  $\ddot{r}$  是薄环径向加速度。用自然应变表示薄环的径向变形, 并假设薄环在自由膨胀期间体积不变化, 那么

$$d\epsilon_r = \frac{dr}{r} \quad (8-5)$$

对上式积分得到

$$\epsilon_r = \int_{r_0}^r \frac{dr}{r} = \ln \frac{r}{r_0} \quad (8-6)$$

式中,  $r_0$  为环的初始半径。将(8-6)式对时间  $t$  求导数得到

$$\dot{\epsilon}_r = \frac{\dot{r}}{r} \quad (8-7)$$

运用速度干涉仪直接测量薄环的瞬时径向膨胀速度, 然后通过数值积分可以计算径向位移  $r(t)$ , 再运用简单的数值微分得到径向加速度  $\ddot{r}$ , 于是利用方程(8-4)、(8-6)等式, 便可得到各瞬时  $t$  的应力-应变。

## 2. 试验安排

膨胀环试验装置如图 8-7 所示。薄环由所要研究的材料制成并经过压合套在钢筒驱动器的外面。二者之间要确保很好的接触, 使得驱动器和环的周向应力预加载到屈服程度, 随后的膨胀基本上是全塑性的。在环的一侧配置光学系统, 一个物镜放在离环表面的近焦点长度上, 一束激光聚焦在环的表面上。而环的表面不是很光滑, 目的是使激光发生发散反射。由表面反射回来的激光送到速度干涉仪上以达到测试目的。关于速度干涉仪的使用将在后面介绍。

膨胀环试验具有简单的应力状态, 具有较小的波动效应的失真, 动力加载这种简单的结构很适合材料单轴动力特性的测定。

## (二) Hopkinson 压杆试验

分离式 Hopkinson 压杆试验装置(简称 SHPB)是材料动态力学性能研究中最常用的装置之一, 它已成为材料动态性能研究的重要工具。早在 1914 年 Hopkinson 就提出了压杆技术, 当时是用来研究应力波传播规律的。1949 年 Kolsky 提出将压杆分为两段, 置试件于其中, 从而可用于测试试件在高应变率条件下的应力应变关系, 因此, Hopkinson 杆也被称为 Kolsky 杆。

典型的 SHPB 装置如图 8-8 所示, 它通常由三部分组成, 即压气枪、波导杆和测量记录系统。压气枪用于发射子弹(撞击杆), 子弹与波导杆进行同轴撞击在波导杆中产生一压缩弹性应力波(用  $\epsilon_i$  表示,  $\epsilon$  代表应力波所产生的应变,  $i$  代表入射)并向前传播。波导杆由两部分组成, 分别为输入杆和输出杆, 两根波导杆之间放置圆柱形压缩试件。当输入杆中的人射应力波传至试件部位时一部分被反射回输入杆成为反射拉伸波(用  $\epsilon_r$  表示,  $r$  代表反射), 其余部分则



透过试件进入输出杆成为透射波(用 $\epsilon_t$ 表示,t代表透射)。图8-9是SHPB试验过程的行波图。试验过程中波导杆表面贴有箔式电阻应变片并与超动态应变仪及数据采集与处理系统相连接,通过记录试验过程中波导杆上的应变信号就可按一维应力波理论计算试件材料的应力-应变关系。

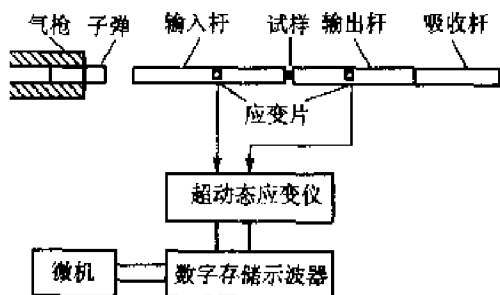


图 8-8 SHPB 装置原理图

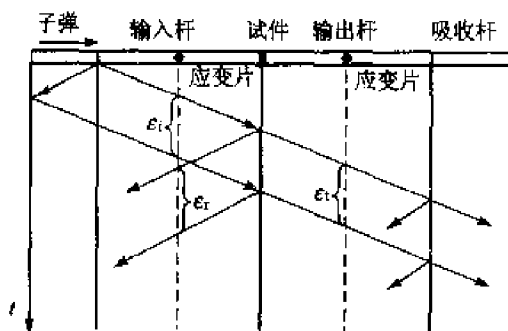


图 8-9 SHPB 装置的行波图

SHPB试验的数据处理需要两个基本假定:一是一维假定,即认为波导杆中的应力波是一维的,忽略压杆质点横向运动引起的弥散效应、试件端面与波导杆端面间的摩擦效应和二维效应;二是假定试件中应力是均匀的,即忽略试件质点惯性运动引起的惯性效应和波在试件中传播引起的波动效应,这要求试件在长度方向的尺寸不能太大。在以上假设的基础上,通过记录的波导杆上的入射波 $\epsilon_i$ 、反射波 $\epsilon_r$ 和透射波 $\epsilon_t$ ,就可以按下式计算试件材料的应变率 $\dot{\epsilon}(t)$ 、应变 $\epsilon(t)$ 和应力 $\sigma(t)$ 。计算方法如下:

根据以上假设,波导杆上的应变片所感知的应变反映了试件前后两个端面的运动特性,只是在时间上存在一个相位差,它的大小取决于应变片的位置到试件端面的距离。将试件前后端面处的应变与应力波波速 $C$ 相乘得到试件两个端面处的瞬态位移 $s_1$ 和 $s_2$ ,即

$$\begin{aligned} s_1 &= C(\epsilon_i - \epsilon_r) \\ s_2 &= C\epsilon_t \end{aligned} \quad (8-8)$$

而 $s_1$ 和 $s_2$ 的差值即为试件的瞬态变形量 $\Delta l$ ,

$$\Delta l = s_1 - s_2 = C(\epsilon_i - \epsilon_r - \epsilon_t) \quad (8-9)$$

用试件的原始长度 $l_0$ 去除试件的瞬态变形量 $\Delta l$ 得到试件的瞬态应变率,

$$\dot{\epsilon}(t) = \frac{C}{l_0}(\epsilon_i - \epsilon_r - \epsilon_t) \quad (8-10)$$

试件的瞬态应变率对时间积分,得到试件的瞬态应变

$$\epsilon(t) = \frac{C}{l_0} \int_0^t (\epsilon_i - \epsilon_r - \epsilon_t) dt \quad (8-11)$$

由于试件与波导杆间的作用力与反作用力相等,根据下式即可得到试件上的平均应力值:



$$\sigma(t) = \frac{A}{2A_0} E(\epsilon_i + \epsilon_r + \epsilon_t) \quad (8-12)$$

有了  $\epsilon(t)$  和  $\sigma(t)$ , 消去时间参数就可得到试件材料的应力-应变关系。式中的应力、应变均以压为正,  $E$ 、 $C$ 、 $A$  分别为压杆的弹性模量、波速和横截面积,  $A_0$ 、 $l_0$  分别为试件的初始横截面积和初始长度。根据均匀假定, 则有  $\epsilon_i + \epsilon_r = \epsilon_t$ , 代入(8-10、8-11、8-12)式后可得到:

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}(t) &= -\frac{2C}{l_0} \epsilon_r \\ \epsilon(t) &= -\frac{2C}{l_0} \int_0^t \epsilon_r dt \\ \sigma(t) &= \frac{A}{A_0} E \epsilon_t \end{aligned} \quad (8-13)$$

图 8-10 是利用 SHPB 装置测得的典型波形和经数据处理后得到的应力应变曲线。

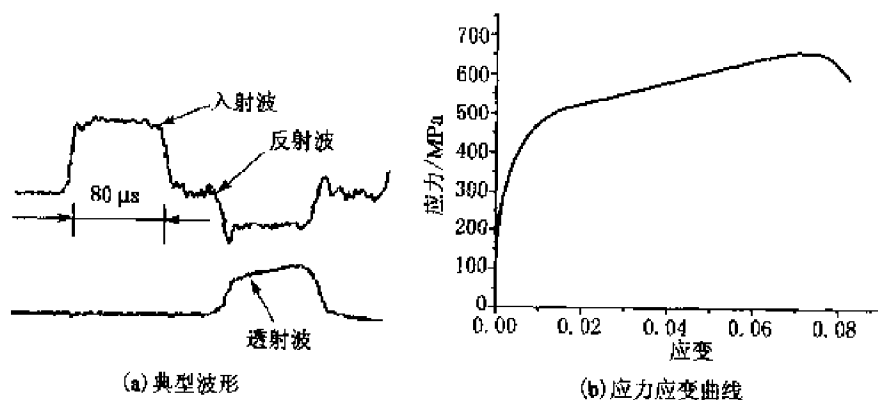


图 8-10 典型波形及应力应变曲线

SHPB 装置自 1949 年提出以来, 经久不衰, 不断发展, 其原因除结构简单、操作方便等, 还具有以下几个优点:

第一, 测量方法十分巧妙。在冲击载荷条件下确定材料的应力应变关系通常需要在试件同一位置上同时测量随时间变化的应力和应变, 这不是一件容易的事。然而, SHPB 实验避开了这一难题, 通过测两根压杆上的应变来推导试件材料的应力应变关系, 因此是一种间接的、但又是十分简单的方法。

第二, 应变率范围令人关注。SHPB 实验所涉及的应变率范围恰好包括了流动应力随应变率变化发生转折的应变率。对于金属材料, 发生转折的应变率约为  $10^2 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ , 对于高聚物材料, 发生转折的应变率约为  $10^2 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ 。利用这一特性, 我们原则上可根据准静态试验结果和 SHPB 试验结果推算出中应变率范围的应力应变关系。从这个意义上讲, SHPB 试验可替代中应变率试验。

第三, 加载波形易测、易控制。在冲击条件下, 载荷性质不同于准静态条件, 主要表现为载



荷为不确定型。作用于试件的冲击载荷不仅取决于加载方式,还取决于受载试件本身的力学性能及其几何形状。然而,在 SHPB 装置上利用输入杆可直接测得入射脉冲  $\epsilon_i$  和反射脉冲  $\epsilon_r$ ,两者之差即为作用于试件(板、杆、壳等)上的冲击载荷。另外,改变子弹的撞击速度及形状,即可调节入射脉冲波形,从而也调节了作用于试件上的波形。这一优点并不为人们注意,但人们已经利用了这一优点在 Hopkinson 压杆上开展了动态断裂以及杆、板、壳等简单构件的冲击响应等问题的研究。

### (三)Hopkinson 杆上的拉伸和扭转试验

SHPB 装置经过改装以后也可以进行拉伸试验。Harding(1960)就是最早论证人之一。图 8-11 和图 8-12 是两种典型的装置结构图。其原理与 SHPB 装置类似。图 8-11 是 Nicholas 提出的一种反射式拉伸试验装置。它主要由撞击杆和两根压杆组成。该方法利用应力波在输出杆端面的自由反射实现对试样的拉伸加载。试件与波导杆间采用螺纹连接,试件外围有一环套。该环套用来传播压缩应力脉冲,在反射拉伸波经过时它不起作用。与 SHPB 实验方法相比,该实验方法更多地将注意力集中到拉伸载荷的施加,而在  $\sigma$ 、 $\epsilon$  和  $\dot{\epsilon}$  的计算上仍沿用 SHPB 试验中的处理方法。然而由于在该试验中试样形状的复杂化及其与波导杆之间的螺纹连接方式使得沿用的 SHPB 试验中的一维应力波假定已不能很好地满足,因而试验结果的系统误差是相当可观的。在实际测试中只有在被测材料具有较高的动态拉伸强度并且具有较好的塑性时测试数据才比较可靠,可供工程上应用。

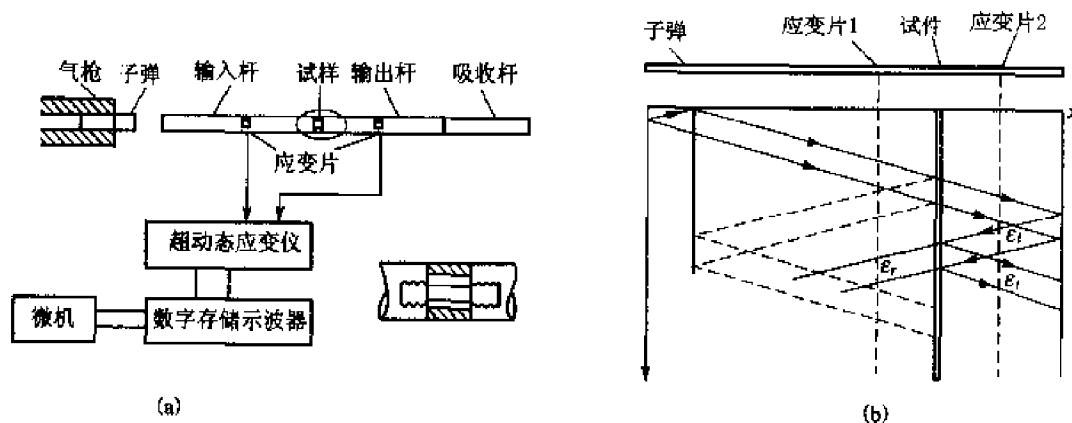


图 8-11 压杆套环式反射拉伸试验装置及其行波图

(a) 拉伸试验装置; (b) 行波图

图 8-12 是另一种结构的拉伸装置。撞击时压缩脉冲不是在压杆上传播,而是在压杆外层的管壁上传播。这也是一种反射式拉伸装置。与图 8-11 相比,它不使用环套,减少了环套对应力波的反射作用,但该装置容易产生偏心载荷,而且应力波在管底连接处会产生耗散。图 8-13 是一种直拉式动态拉伸装置,拉伸载荷直接作用在试件上,便于数据处理,它与前两种试验方法的共同之处是试件也采用螺纹连接。这对应力波的传播会产生一定影响,加大测试误差。除以上三种主要的拉伸试验方法外,Kawata、Ewins 等人还设计了一些试验方法,



这些方法主要用于对复合材料的性能检测。

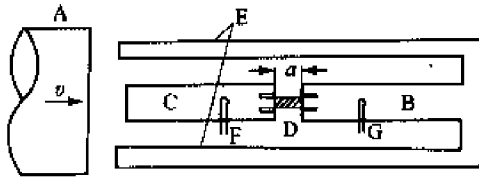


图 8-12 整体套筒式反射拉伸试验装置

A—撞击块, B—输入杆, C—输出杆,  
D—试件, E—传递杆, F—输出传感器,  
G—输入传感器



图 8-13 直拉式拉伸试验装置

在 Hopkinson 杆上也可以进行动态扭转试验。1966 年 Baker 和 Yew 设计了分离式 Hopkinson 扭杆(简称 SHTB)。其典型装置如图 8-14 所示。

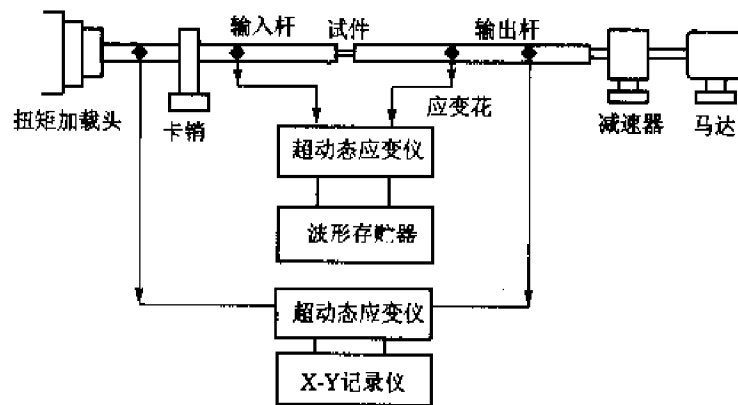


图 8-14 SHTB 实验装置

### 三、更高应变率试验

更高应变率试验的应变率范围为  $10^4 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。为了实现更高应变率试验,可以有两个途径:一个是仍采用杆撞击技术,但需要对 SHPB 装置作某种改进;另一个是采用板撞击技术,它是实现更高应变率试验的主要途径。

#### (一) 杆撞击技术

利用杆撞击实现更高应变率试验有两种办法:一种是子弹以较高的速度直接撞击试件;另一种是尽量缩短试件的有效长度。Gorham 在 1980 进行的试验采用了两种方法的结合。他一方面使装置小型化,压杆尺寸仅为  $150 \text{ mm} \times \Phi 3 \text{ mm}$ ,从而使试件的有效长度(仅  $0.46 \text{ mm}$ )大大缩小,另一方面令子弹以很高速度( $100 \text{ m/s}$ )直接撞击试件。试件材料为钨合金,试验的应变率达到了  $4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 。



## (二) 板撞击技术

杆撞击是属于一维应力问题, 试验中的试件处于无约束状态。因此试件的应力不可能很高, 其应变率也是有限的。要想获得更高压力、更高应变率, 只有采用板撞击技术。板撞击是属于一维应变问题, 它能够在试件有效部位产生很高的压力和很高的应变率, 因此是实现更高应变率试验的主要途径。

板撞击中的第一种方案如图 8-15 所示。它模仿了 SHPB 实验技术, 将一块薄板试件 (0.1~0.3 mm) 夹在两块高阻抗弹性板之间受压, 试件的应变率可高达  $10^5 \text{ s}^{-1}$  以上。然而, 这种方案有两个缺点: 第一, 由于试验为一维应变, 载荷中的相当部分 (应力球量或静水压) 只引起试件的体积变形, 其余部分 (应力偏量) 引起试件的形状变形远小于纯扭、一维应力等冲击试验; 第二, 冲击载荷被局限于应力偏量空间中某个比例加载轨迹上, 不可能有别的选择。

鉴于上述原因, 人们又设计了第二种方案: 压剪冲击试验, 即平板的斜撞击试验, 如图 8-16 所示。它和第一种方案类似, 一个薄试件 (0.2~0.4 mm) 被夹在两块高阻抗弹性板之间受压, 但这些板相对于撞击方向是倾斜的, 因此试件既受压力又受剪力。与 SHPB 试验一样, 实验感兴趣的时间是在试件内的波从两端几经反射以致试件达到应力状态均匀之后。有人曾利用这种装置获得应变率为  $2.05 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  的冲击剪切应力应变曲线。

以上两种板撞击试验需要在压气炮上进行, 有关压气炮的内容将在下面介绍。

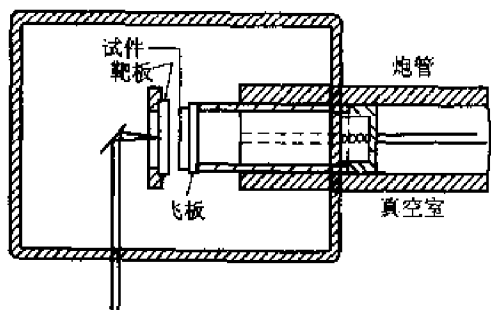


图 8-15 平板撞击实验装置

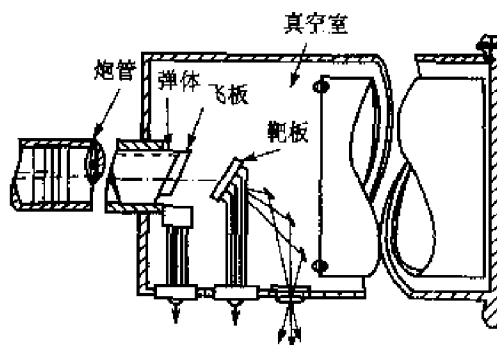


图 8-16 斜撞击实验装置

## 8.4 高速和超高速冲击载荷实验装置

高速和超高速冲击载荷作用下的材料变形通常用以内能、比容和压力为参量的固体高压状态方程描述, 而不是用包括应变率在内的本构方程描述。事实上, 材料在高速冲击载荷作用下应变率这个量不仅存在, 而且很大, 其数值可达到或超过  $10^6 \text{ s}^{-1}$ 。然而, 我们在这时是将材料按可压无黏流体处理, 其变形用比容的变化来描述, 响应时间为瞬态, 即在不同应变率下的效果是一样的。从这个意义上说, 材料在高速冲击载荷作用下是无所谓应变率效应的。



高速冲击载荷的实验技术又称冲击波高压技术或动高压技术。利用动高压技术研究材料力学性能必须对所用的实验装置提出两点要求：第一，压力可调并有较宽范围；第二，产生的冲击波满足一定的平面度，以便采用一维应变分析。动高压技术有许多种，其中化爆高压技术和压气炮高压技术最为成熟。另外，电磁轨道炮、电炮等高压技术近年来也取得了很大进展。

平面波发生器是最主要的化爆高压装置，其内部结构及外形尺寸如图 8-17 所示。化爆高压技术中的一种最简单的方法是将试件与炸药直接接触，具体结构如图 8-18 所示。用接触爆炸方法产生的最高压力不超过 80 GPa。

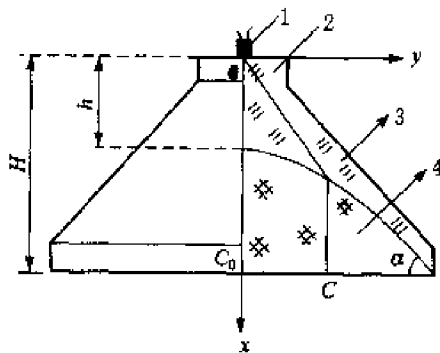


图 8-17 平面波发生器

1—雷管；2—传爆药柱；3—高爆速炸药层；4—低爆速炸药层

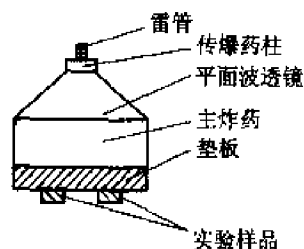


图 8-18 接触爆炸装置示意图

压气炮又称轻气炮，它分为一级轻气炮和二级轻气炮两种。一级轻气炮达到的最高速度为 1 500 m/s 左右，因此，常借助于二级轻气炮来完成超高速碰撞实验。二级轻气炮是美国新墨西哥矿业学院的 W. D. Crazier 和 H. Hume 在 1948 年首先研制成功的。经过几十年的发展，在世界各地已建起了许多不同规格的二级轻气炮，其结构形式也多种多样。

二级轻气炮能达到的最大速度为 11.30 km/s (弹丸质量为 0.045 3 g)，能加速的最大弹丸质量为 1 251.0 g。目前，在超高速碰撞实验中，广泛使用二级轻气炮。它可将 1 g 的弹丸加速到 8 km/s 左右，并且弹丸的尺寸、重量、材料和形状都可按需要选取，弹丸的速度也可以精确测定，因此深受广大科研工作者的欢迎。

二级轻气炮的结构型式很多，图 8-19 是其中的一种。在一个高强度的钢筒内装有一个可滑动的活塞。活塞前形成轻气室，内装有低分子量的气体，例如氢气或氦气等，作为第二级推进剂。活塞后为药室，内装化学推进剂，例如发射药，作为第一级推进剂。发射管后部的弹丸与活塞间用前隔板隔开。当从炮尾部点燃第一级推进剂时，火药燃烧产生的气体膨胀做功，冲破后隔板，推动活塞向前运动。活塞向前运动将压缩轻气室内的氢气，对之等熵地压缩加热。改变装药量和活塞的质量可调节活塞的运动速度。如果活塞速度不大，它对氢气的压缩过程比较缓慢，可以当做绝热过程处理。在活塞的压缩下，氢气的压力升高到一定程度后将冲破前隔板，则弹丸在高温高压氢气作用下沿发射管向前运动，最后以超高速离开炮口。在轻气



室内被压缩的氢气所获得的声速,将比常规火炮气体工质所获得的声速高得多。轻气室中气体的声速远大于活塞后面药室中的声速。但是,轻气室中气体对弹丸做功的能量却来自药室火药燃烧所释放的能量。活塞只是传递药室能量的工具。活塞的惯性使它在消耗火药气体内能的同时,把它前面的氢气压缩到具有极高的内能。

二级轻气炮不仅提供了加热轻气工作介质的方法,还提供了使弹丸保持恒压的可能手段,如果适当地控制活塞运动规律,使轻气室中的压力以特定的速率随时间增高,就可以获得恒压。二级轻气炮是利用火药产生的高温高压气体推动活塞来等熵地压缩和加热轻气室中的气体的。无疑,如果氢气被加热得温度越高,则它对弹丸做功的能力就越大。因此,除了要选择那种声惯性小的气体作工质外,还要考虑如何提高轻气体工质的温度。目前还在探讨的一种方法是用化学反应加热气体工质,因为在某些化学反应中能释放热量。

在二级轻气炮中,从活塞开始朝前运动到轻气室压力达到最大值的时间约为 10 ms(取决于炮的设计尺寸);从弹丸开始运动到射出炮口的时间大约为 5 ms。

国内外现有二级轻气炮大多采用火药驱动。由于火药的使用,造成了实验室的环境污染,并且对实验室提出了火工品的安全保障要求,同时也增加了擦炮的难度和工作量,因而提高了实验成本,使研究工作受到一定限制。非火药驱动二级轻气炮,克服了火药驱动二级轻气炮的上述缺点。它采用高压氮气或氢气驱动,具有安全、清洁、成本低、噪声小等优点。它由高压室、活塞、泵管、弹丸和炮管及靶室组成。其结构如图 8-20 所示。发射时,首先由控制系统打开快开阀。此时,高压室内的压缩氮气或压缩氢气推动活塞在泵管内向右运动并压缩泵管内的轻气(一般是氢气或氦气)。当达到预定压力时,膜片破裂。高压轻气推动弹丸在炮管中前进,在弹丸移动过程中,活塞也同时向右运动来补偿由于弹丸运动造成的弹后驱动气体压力下降,使弹后始终保持很高的驱动压力,从而保证了弹丸超高速飞出炮口。

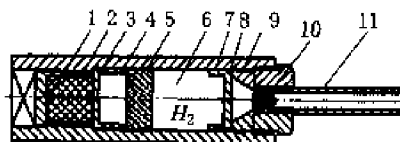


图 8-19 二级轻气炮示意图

1—药室;2—发射药;3—后隔板;4—后缓冲限制器;5—活塞;6—轻气室;7—前缓冲限制器;8—前隔板;9—喷嘴;10—弹丸;11—发射管

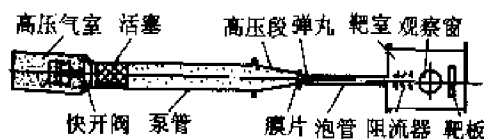


图 8-20 非火药驱动二级轻气炮结构

## 8.5 动态参量测量技术

动态参量测量是指爆炸或撞击过程中有关参量的测量,它不同于常规的力学测量。这里重点介绍与材料动态力学有关的测量技术。由于爆炸或撞击过程具有瞬时、单次脉冲等特点,因此要求检测元件及测量仪器必须具备频率响应高,记录速度快,以及性能稳定可靠等特点,





还由于上述过程经常伴有烟雾、尘粒、光电辐射以及各类高频电磁波的影响,因此要求整个测量系统具有良好的抗干扰性。

动态电测系统的测量原理如图 8-21 所示。这里,传感器的设计制作是个关键。由于冲击实验中各种参量的幅值范围很宽,因此即使测同一种参量(例如压力),也需要配备不同量程的传感器,又由于冲击实验中各种参量的变化大多是以微秒乃至纳秒量级计,因此传感器的频响特性及其安置方式也是一个十分重要的问题。瞬态波形存储器(即数字示波器)是一种最适于单次脉冲采集的数字化仪器,它把输入的模拟信号数字化并快速存放在存储器中,之后可根据需要以各种方式输出。与脉冲示波器相比,瞬态波形存储器有很多优点,由于它可以各种方式输出,省去了显影、底片判读等中间环节,简单,方便,精度高,并可与微机连接进行实时处理。但是瞬态波形存储器也受频率响应的限制,还不能完全替代脉冲示波器,后者的频率响应更高。

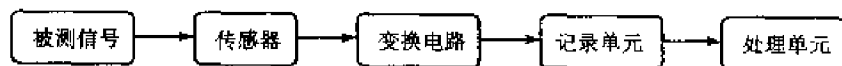


图 8-21 电测系统原理图

动态光测系统的测量原理如图 8-22 所示。这里,时间分解,即将信息变成可以进行时间分辨记录的信息是最关键的一环。对一维空间图像光信息可使用狭缝扫描式相机,其极限时间分辨约为 1 ns。对二维空间图像光信息可使用转镜分幅相机,其极限幅频约为  $10^7$  幅/s。更高的时间分辨分解过程拟采用光电子扫描技术,即变像管。它首先将光子信息利用光电阴极变成光电子信息,随后再利用电子透镜技术将光电子信息成像在记录荧光屏上。斜坡扫描电场将光电子束作快速扫描,以达到高的时间分辨,目前最高的时间分辨已达到亚微微秒量级。分幅变像管需要应用阶梯扫描电场,其最高幅频为  $6 \times 10^8$  幅/s,网络变像管的最高幅频已达到  $10^{11}$  幅/s。沙汀相机是采用多火花依次闪光的办法将物体成像在方阵型的感光底片上,拍摄速度也可达到  $10^6$  幅/s,其成像幅数大多为 16。由于其结构简单、操作方便,已广泛用于动态断裂、应力波传播等方面的研究。

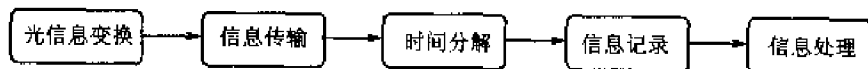


图 8-22 光测系统原理图

比较两种测量技术,电测技术成熟,操作简便成本低,因此容易推广。另外,电测技术除了能测位移、速度等运动学量之外,还可以测物体内部的一些状态量,例如压力、温度、冲击波速度等。相比而言,光测技术复杂,操作困难成本高,不易推广,又由于光源仅能照射物体的表面,因此只能测些位移、速度等运动学量。然而,光测技术也有它的优越之处,例如不怕电磁干扰,不受测点位置的限制,不存在电测中传感器惯性效应对试验结果的影响,能获得全场的信息等,因此有些实验采用光测技术更好。

下面分别介绍各种力、热学量的动态测量技术。



## 一、位移和速度的测量

常用于位移或速度测量的电测方法主要有斜电阻丝法、平行板电容器法、电磁速度计法和裂纹扩展计法。

斜电阻丝技术可用于测自由面的位移,它是一种成熟而实用的电测方法。其工作原理如图 8-23 所示。

平行板电容器法既可测位移,又可测速度,其装置及工作原理如图 8-24 所示。当图中的电阻  $R$  取大值时,可由输出电压确定自由面的位移,当  $R$  取小值时,可由输出电压确定自由面的运动速度。

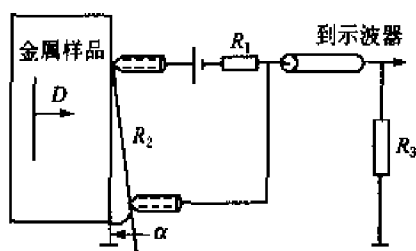


图 8-23 斜电阻丝实验装置

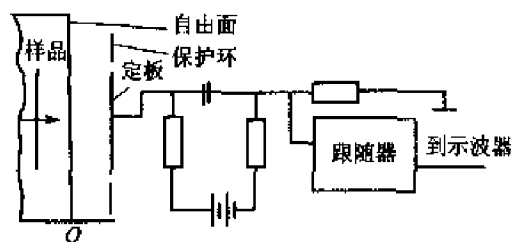


图 8-24 平板电容器实验装置

电磁速度计法可用于测试件内部或表面的质点速度,其传感器大多采用  $\pi$  形的,工作原理如图 8-25 所示。当应力波到达传感器的横向工作段(一截很薄的金属箔)时,该工作段即随波后的质点一起运动,并切割磁力线。根据法拉第电磁感应定律,横向工作段两端将产生与质点速度成正比的电动势。因此,我们可以通过测量传感器两端的输出电压,确定波后的质点速度。如果我们在试件内部不同部位平行地设置若干个  $\pi$  形传感器,既可以测定应力波在试件内的传播速度,又可得到一组不同部位上的质点速度波形,利用拉格朗日分析方法,可由这一组质点速度波形计算出对应部位上的应变波形和应力波形,并进而得到试件材料加卸载全过程的应力-应变关系。

裂纹扩展计法可用于测量裂纹扩展的速率,其传感器——裂纹扩展计有两种:丝栅式的和箔片式的,如图 8-26 所示。本方法的缺点是,对于脆性材料,裂纹扩展计的栅丝或箔片被拉断或撕开的时间滞后,对于韧性材料,裂纹尖端塑性变形区大,丝或箔被拉断或撕开的时间超前。上述缺点将影响裂纹扩展时间的测量精度,但对裂纹扩展速率的测量影响不大。

光测法也经常用于速度或位移的测量。常用的方法主要有斜镜法、斜棱镜法、光杠杆法、运动象法以及利用位移干涉仪和速度干涉仪进行测试。

斜镜法,又称光象消失法,它是利用某些透明材料在冲击波作用下表面反射率发生明显变化的特性来测量冲击波波速和自由面的运动速度。典型的测试装置如图 8-27 所示。斜棱镜法的工作原理与斜镜法类似,它是通过破坏各撞击点的全反射特性来进行测量的。与斜镜法



相比,它的图像清晰、测量精度高,因此得到了广泛应用。

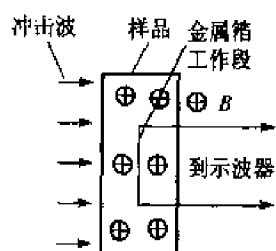


图 8-25 电磁速度传感器

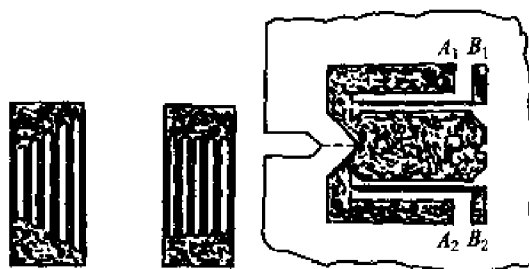


图 8-26 裂纹扩大应变计

光杠杆法可用于测自由面的运动速度,其工作原理如图 8-28 所示。由于它是通过观测虚像点位移对被测表面的运动进行“放大”(光杠杆法由此得名),因此是一种灵敏的、精度高的低速测量法。运动象法的工作原理与光杠杆法类似,但它避开了光杠杆法要求的斜入射限制,让高速相机镜头斜对自由面。

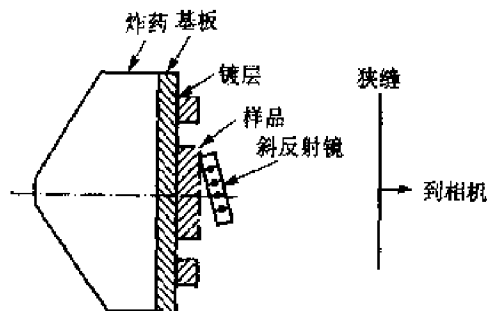


图 8-27 斜镜法

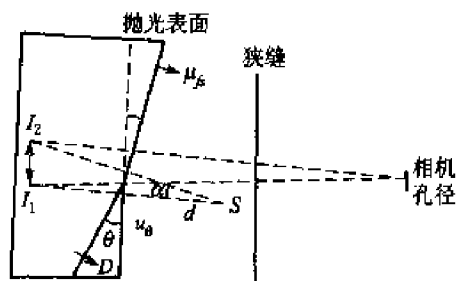


图 8-28 光杠杆法

利用光的干涉原理测量试件表面的位移,这是一种很经典的光测技术。20 世纪 60 年代初出现的新型激光光源,因具有单色性好、聚焦性好、功率密度高以及抗干扰性能强等优点,已给干涉法测位移或速度带来新的突破。

位移干涉仪的工作原理如图 8-29 所示。它是利用迈克尔逊原理进行测量的,从试件表面(镜面)反射回来的信号光束因被测表面的运动而发生多普勒频移,它与参考光束会合将产生干涉条纹。根据实测到的总条纹数即可确定表面的位移量,再对其取时间的导数即可得到试件表面的运动速度。这种方法由于受记录设备(光电倍增管及示波器等)频率响应的限制,一般只能用于 200 m/s 以下的速度测量。

20 世纪 60 年代末发展起来的速度干涉仪的工作原理与位移干涉仪有很大不同,如图 8-30。第一,速度干涉仪的参考光束和信号光束都发生了多普勒频移;第二,速度干涉仪增加了光路延迟臂,参考光束经过延迟臂后再与信号光束发生干涉。分析表明,试件表面速度与干涉条纹数成正比。一般说来,这种干涉仪常用于测量试件表面速度大于 100 m/s 的情况。

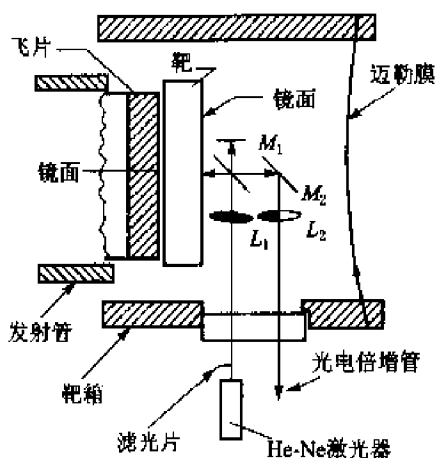


图 8-29 位移干涉仪工作原理

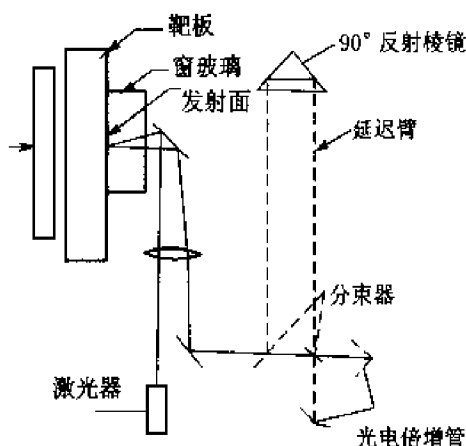


图 8-30 速度干涉仪工作原理

以上两种干涉仪的主要缺点是,被测表面必须为镜面。然而,有相当一部分材料根本不可能被抛光成光学镜面,而即使能抛光成镜面的,该镜面也可能在强冲击波作用下遭到破坏。用于漫反射面的速度干涉仪(简称 VISAR)解决了这一问题,从而扩大了速度干涉仪的使用范围,其工作原理如图 8-31 所示。图中漫反射面的光束被分成三份,一份进入光电倍增管 A 作为参考标尺,另两份为广角迈克尔逊干涉仪的两路光束。这两路光束具有相同的视在长度,但其中一路光在校准器的作用下相对于另一路光延迟了时间  $\tau$ 。这两路光束重叠将发生干涉,其干涉条纹数与试件表面的运动速度成正比。图中将重叠后的相干光分离为 S 分量和 P 分量,并分别送入光电倍增管 I 和 II 以提高系统的分辨率和判别试件表面

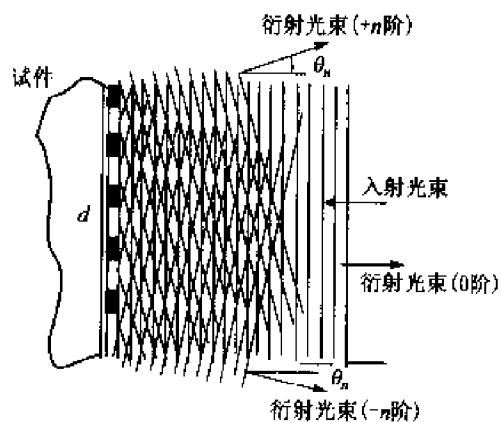


图 8-32 光栅衍射原理图

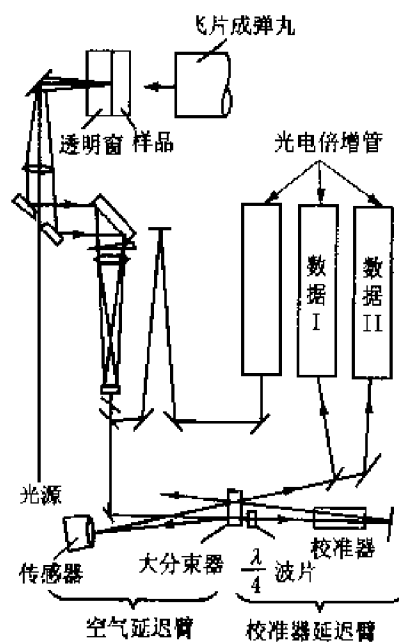


图 8-31 VISAR 干涉仪工作原理

运动是加速还是减速。VISAR 一般要求用高功率激光器, 数据处理也比较复杂, 适应性不强, 是一种很受

VISAR 主要用于测量正撞击试验的试件表面速度,无法处理斜撞击一类的试验,后者需要同时测量试件表面的正向速度和横向速度。横向位移干涉仪(简称 TDI)可解决这一问题,其工作原理如图 8-32 所示。在待测的试件表面安置上垂直于横向运动的



衍射光栅,当一束平行的激光垂直入射到这个光栅面时,将产生一束垂直于这一光栅面的反射光和两束对称的、衍射角分别为 $\pm\theta_0$ 的 $n$ 阶衍射光。其中反射光束可用来测量试件表面运动的正向速度,两束对称的衍射光则可用来确定试件表面运动的横向位移,并进而求得横向速度。

## 二、变形和应变的测量

电阻应变计法,技术成熟,操作简单,成本低廉,因此在常规的力学电测中占有很重要的位置。又由于其惯性小,标长又可做得很短,也可用于测量高频应变信号。普通型的电阻应变片只能测量1.5%以内的应变值,经过特殊处理的大应变片有可能测量20%左右的应变值。采用电阻应变计法测动态应变,既要注意应变片的动态(频响)特性(选用小标距的),又要考虑应变仪的动态(频响)特性,即需要配备超动态应变仪,以确保应变信号不失真。

衍射光栅法可测量试件的动态应变,其工作原理如图8-33所示。当试件发生变形时,正向入射的平行光束在光栅上发生衍射偏转,利用两侧的光电倍增管测得偏转角,并进而推算出试件的应变值。由于光栅条纹很密,因此试验区可以很小。该方法的应变测量范围可从0.002%~15%。

利用光通量的变化确定试件的变形是一种简便而有效的方法,其工作原理如图8-34所示。本方法的测量精度主要取决于平行光场的均匀程度。此外还有用高速相机直接拍摄试件的变形过程。

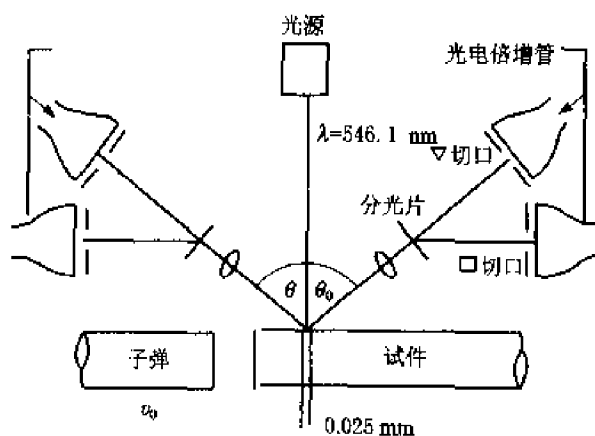


图 8-33 衍射光栅法测应变原理图

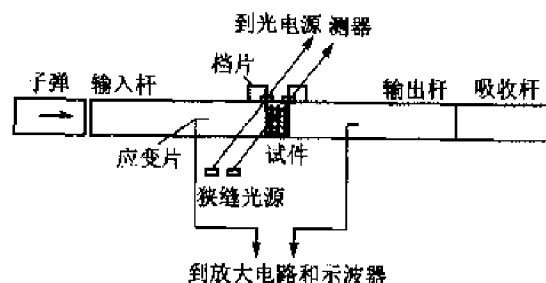


图 8-34 光通量法测位移原理图

## 三、压力(应力)的测量

在动态测量中,压力传感器的频响特性以及动态标定是两个必须考虑的问题,因此它比其他几个量(位移、速度、应变等)的测量更难些。然而,压力是个十分重要的量,压力测量能为我们提供很多有用的信息。



利用某些导电材料的电阻率随压力变化而设计的压力传感器称压阻传感器。锰铜合金在 4~30 GPa 压力范围内的电阻率与压力呈线性关系,镓和碳的电阻率与压力呈非线性,但是它们的压阻系数均比锰铜大一个量级,因此可用于较低压力(小于 5 GPa)的测量。为了确保压阻传感器的频响特性,均需将这些材料做成薄膜埋入被测试件内。若被测试件是导电材料,则需要在传感器上下垫上很薄的绝缘薄膜。

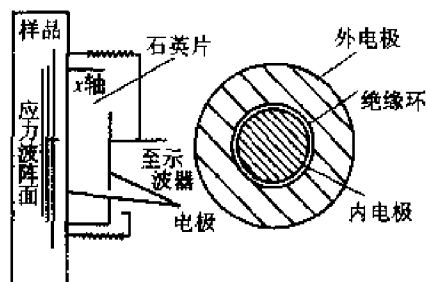


图 8-35 石英压电传感器实验装置示意图

利用某些材料的压电效应制成的压力传感器称为压电传感器。石英晶体是一种典型的压电材料,用它制作的压电传感器又称石英(晶体)传感器,其内部结构如图 8-35 所示。将石英传感器紧贴于被测试件的表面,即可测量该表面压力随时间的变化过程。石英晶体传感器主要用于低压段测量。利用另一种压电材料——聚乙二烯氟化物做成的压力传感器是一种很有发展前途的压电传感器,其薄膜的典型厚度为 25  $\mu\text{m}$ ,因此这种传感器可做得很薄,能埋在试件内部进行测量,在做传感器之前,需对这种材料进行极化处理。

实验结果表明,冲击压力达到 20 GPa 时,测量数据仍具有很高的精度,只是当压力升到 35 GPa 时,传感器的输出信号才出现明显的畸变。

#### 四、温度的测量

在中、高速冲击载荷作用下热效应显著,由此而引起的瞬时温升必将明显影响材料的力学性能。测量冲击载荷作用下试件表面或内部的瞬态温度,对于材料力学性能的研究是十分重要的,然而这又是动态测量中难度最大的实验技术,至今仍处于不断发展、逐步完善的过程。

瞬态温度测量也可分电测和光测两种。电测中选用的检测元件有两种,一种是热电偶,另一种是热敏电阻。然而,采用热电偶或热敏电阻测量固体内部或表面的瞬态温度时,其最大的困难是如何减小这些检测元件的热惯性(即提高其反应灵敏度),此外还需降低或消除应力、应变及应变率等对测量结果的影响。然而,由热电偶测到的温度,与其说是被测物(试件)的温度,还不如说是热电偶材料本身的温度。

光测是一种非接触式的方法,它不必接触被测物体,因此不会影响被测物体的温度分布。另外,光测法的动态响应好,其辐射的传播为光速,因此测温响应完全取决于光电探测器的频响特性。由于光测法大多用于测高温,因此又称光测高温法。光测高温法可以有比色法、高温法和辐射温度法,它们都是以黑体辐射的某条定律为基础。然而,我们通常使用的比色高温计、消丝高温计及辐射高温计都只能用于测量辐射体的恒定高温。若想利用以上方法测量辐射体的瞬时高温,除了需要有一个辐射特性已知的标准光源外,还必须配备一套能够纪录瞬时温度辐射信息并予以时间分辨的装置。基于所选装置不同,瞬时高温光测法又可分两类,一类为光电法,另一类为扫描光谱法。光电法是利用光电倍增管或光电二极管作为探测器,将辐射



光信号转化为电压信号,随后再用高速示波器纪录,扫描光谱法是利用扫描光谱仪(在高速扫描相机前加一个光栅光谱头)记录多条扫描谱线,随后再对数据(底片)进行处理。若改用高速变像管相机加上时间分辨装置,则可实现数据的实时处理。光测高温法常用于测爆轰波阵面温度等。然而在材料动态力学研究中,更多的是需要测几十度、几百度的温升,因此作为光测高温法的延拓,红外测温法已得到发展。近年来,美国加州工学院成功地研制出利用红外法监测试件表面局部温升的装置,该装置采用了 CCD 技术,其时间分辨率为  $1\ \mu\text{s}$ ,空间分辨率为  $100\ \mu\text{m}$ 。

### 参考文献

- 1 马晓青,冲击动力学.北京:北京理工大学出版社,1992
- 2 张庆明,黄风雷,超高速碰撞动力学引论.北京:科学出版社,2000
- 3 王礼立,余同希,李永池,冲击动力学进展.合肥:中国科学技术大学出版社,1992
- 4 徐芝纶,弹性力学.北京:高等教育出版社,1990

### 习题与思考题

1. 什么是材料动态力学?与准静态力学相比,材料动态力学的实验研究有什么特点?
2. 衡量冲击载荷的性质可使用哪些指标?
3. 什么是惯性效应?它与应力波有什么关系?什么是间断波?什么是连续波?什么是加载波?什么是卸载波?
4. 中应变率试验主要使用哪些设备?对试验机有什么要求?
5. 膨胀环试验的原理是什么?利用膨胀环试验能测得材料的什么参数?
6. 简述 Hopkinson 压杆试验的测试原理和优缺点?在 Hopkinson 杆上测试动态拉伸性能的精度如何?
7. 高速和超高速冲击加载装置有哪些?
8. 电测法和光测法各有什么特点?
9. 简述 VISAR 仪的工作原理,利用 VISAR 仪能测试什么动态参数?
10. 动态应变的测量有哪些方法?压电传感器的原理是什么?热电偶测温 and 光学法测温各有什么特点?

## 第九章 其他分析方法简介

### 9.1 扫描隧道显微镜(STM)

#### 一、扫描隧道显微镜的基本原理

与光学显微镜和电子显微镜不同,STM不采用任何光学或电子透镜成像,而是当尖锐金属探针在样品表面扫描时,利用针尖-样品间纳米间隙的量子隧道效应引起隧道电流与间隙大小呈指数关系,获得原子级样品表面形貌特征图像,其基本原理如图9-1所示。

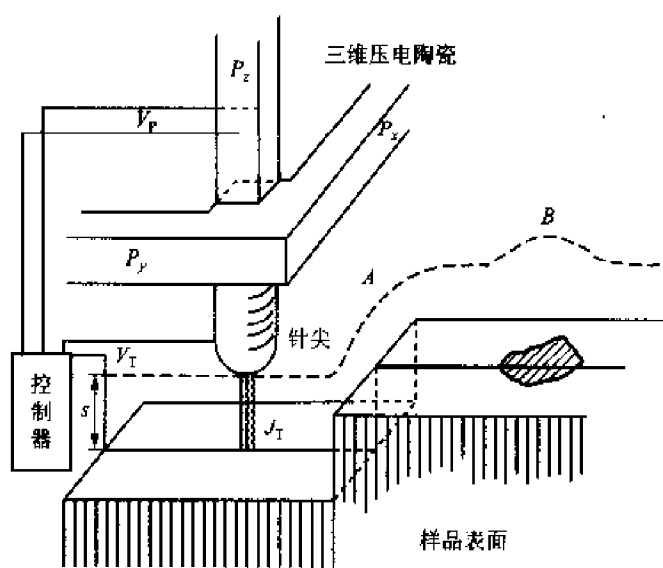


图9-1 STM的基本原理图

顶部有一直径约50~100 nm的极细金属探针(通常是金属钨制作的针尖),功能是在其与样品互相作用时,可根据样品性质的不同(如表面原子的几何结构和电子结构)产生变化的隧道电流。在扫描隧道显微镜工作时,针尖与样品表面距离一般约为0.3~1.0 nm,此时针尖和样品之间的电子云互相重叠。当在它们之间施加一偏压时,电子就因量子隧道效应由针尖(或样品)转移到样品(或针尖);金属探针安置在三个相互垂直的压电陶瓷( $P_x$ 、 $P_y$ 、 $P_z$ )架上,当在压电陶瓷器件上施加一定电压时,由于压电陶瓷器件产生变形,便可驱动针尖在样品表面实现三维扫描;控制器是用来控制STM偏压、压电陶瓷

扫描电压以及隧道电流设定值,用以保证上述功能的连续变化。

隧道电流与针尖-样品间偏压、针尖和样品之间距离、平均功函数之间的关系可表示为:

$$I \propto V_b \exp(-A\Phi^{1/2} \cdot S) \quad (9-1)$$

式中, $V_b$ 为针尖与样品间施加的偏压; $A$ 为常数,在真空条件下约等于1; $\Phi$ 为针尖与样品的平均功函数; $S$ 为针尖与样品表面间的距离,一般为0.3~1.0 nm。

由式(9-1)可知,隧道电流对针尖和样品表面间距离的变化是非常敏感的,换句话说,隧





道电流  $I$  对样品表面的微观起伏特别敏感。当距离  $S$  减小  $0.1 \text{ nm}$  时,隧道电流  $I$  将会增加 10 倍;反之,将减小 10 倍。

## 二、扫描隧道显微镜的工作模式

根据针尖与样品间相对运动方式的不同,STM 有两种不同的工作模式,即恒电流模式(图 9-2a)和恒高模式(图 9-2b)。

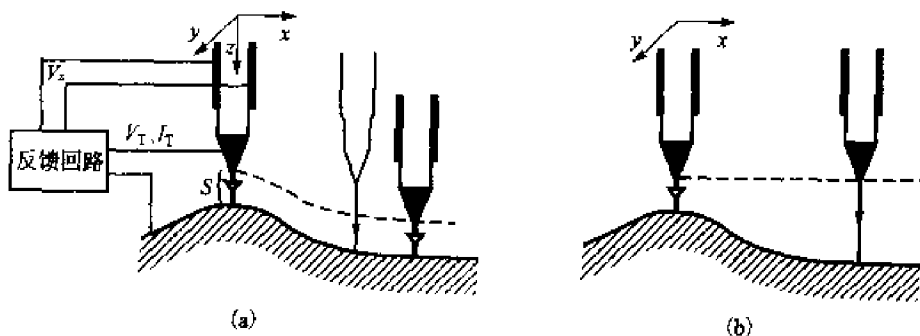


图 9-2 STM 扫描模式示意图

(a) 恒电流模式; (b) 恒高度模式

恒电流模式是针尖在样品表面扫描时,在偏压不变的情况下,始终保持隧道电流恒定。由式(9-1)可知,当给定偏压  $V_s$ ,并已知样品-针尖的平均功函数时,隧道电流的大小仅决定于针尖-样品间的距离  $S$ 。因此保持隧道电流的恒定可通过电子反馈系统控制针尖和样品间距离近乎恒定来完成。在压电陶瓷  $P_x$  和  $P_y$  控制针尖在样品表面进行扫描时,通过从反馈系统中提取它们间距离变化的信息,就可以绘制出样品表面的原子图像。

恒高模式则是始终控制针尖在样品表面某一水平高度上扫描,随着样品表面高低起伏,隧道电流不断变化,通过提取扫描过程中针尖和样品间隧道电流变化的信息(反映出样品表面起伏几何结构特征),就可以得到样品表面的原子图像。

应该说明的是,所得到的 STM 图像不仅勾画出样品表面原子的几何结构,而且还反映了原子的电子结构特征。因此 STM 图像是样品表面原子几何结构和电子结构综合效应的结果。

恒电流模式是扫描隧道显微镜最常用的一种工作模式。以恒电流模式工作时,由于 STM 的针尖是随着样品表面的起伏而上下运动,因此不会因表面起伏太大而碰撞到样品表面,所以恒电流模式适于观察表面起伏较大的样品。以恒高模式工作时,由于针尖的高度恒定不变,所以仅适用于观察表面起伏不大的样品。但在恒高模式下工作,获取 STM 图像快,且能有效地减少噪音和热漂移对隧道电流的干扰,提高分辨率。

利用扫描隧道显微技术,不仅可以获取样品表面形貌图像,同时还可以得到扫描隧道谱。利用这些谱线可对样品表面显微图像作逐点分析,以获得表面原子的电子结构(电子态)等信息。具体操作是:在样品表面选一定点,并固定针尖与样品间的距离,连续改变偏压( $V_s$ )值从



负几伏至正几伏,同时测量隧道电流,便可获得隧道电流随偏压的变化曲线( $I-V_0$ 或 $dI/dV_0-V_0$ 曲线),即扫描隧道谱。

### 三、扫描隧道显微镜的特点及应用

与 TEM、SEM 等分析技术相比,扫描隧道显微镜具有如下特点:

(1)STM 结构简单,其实验可在多种环境中进行,如大气、超高真空或液体(包括在绝缘液体和电解液中),且工作温度范围较宽(从绝对零度到上千摄氏度)。这是目前任何一种显微技术都不能同时做到的。

(2)具有高分辨率,扫描隧道显微镜的水平和垂直分辨率可以分别达到 0.1 nm 和 0.01 nm,因此可直接观察到材料表面的单个原子和原子在材料表面上的三维结构图像。

(3)在观测材料表面结构的同时,可得到材料表面的扫描隧道谱(STS),从而可以研究材料表面化学结构和电子状态。

表 9-1 给出了 STM、TEM、SEM、FIM 及 AES 几种分析测试仪器的特点及分辨率的比较。

表 9-1 STM 与 TEM、SEM、FIM 及 AES 的特性比较

分析技术	分辨本领	工作环境	工作温度	对样品的破坏程度	检测深度
STM	可直接观察原子 横向分辨率:0.1 nm 纵向分辨率:0.01 nm	大气、 溶液、 真空均可	低温 室温 高温	无	1~2 原子层
TEM	横向点分辨率:0.3~0.5 nm 横向晶格分辨率:0.1~0.2 nm 纵向分辨率:无	高真空	低温 室温 高温	中	等于样品厚度 ( $<100$ nm)
SEM	采用二次电子成像 横向分辨率:1~3 nm 纵向分辨率:低	高真空	低温 室温 高温	小	1 $\mu$ m
FIM	横向分辨率:0.2 nm 纵向分辨率:低	超高真空	30~80 K	大	原子厚度
AES	横向分辨率:6~10 nm 纵向分辨率:0.5 nm	超高真空	低温 室温	大	2~3 原子层

扫描隧道显微镜已在材料、物理、化学、生命等科学领域得到了广泛的应用,特别是在金属、半导体和超导体等材料研究中取得了突破性进展。下面介绍几个应用的实例:

#### (一)材料表面结构特征研究

利用扫描隧道显微镜可直接观测材料表面原子是否具有周期性的表面结构特征,表面的重构和结构缺陷等。图 9-3(a)和(b)是 Si(100)- $2\times 1$  表面在室温时的原子图像。其中(a)中



可看到  $\text{Si}(100)-2\times 1$  表面上有两个 Si 原子组成的二聚体结构,以及由这些二聚体形成的二聚体列;(b)中可观察到  $\text{Si}(100)-2\times 1$  表面上的单原子台阶和不同种类的单原子缺陷。

### (二)材料表面结构相变研究

STM 可以在高温条件下工作,借助这台仪器可观察到半导体和金属材料高温结构相变。利用一台带有加热功能的 STM 研究  $\text{Si}(111)$  结构的相变。观察到  $\text{Si}(111)-2\times 1$  结构随时间和温度的变化产生了  $5\times 5$  和  $7\times 7$  结构的转变,当温度在  $860^\circ\text{C}$  时,用 STM 实时观察  $\text{Si}(111)$  表面完全形成  $7\times 7$  结构的重构(见图 9-3c)。利用这项分析技术可对这个转变过程进行分析。

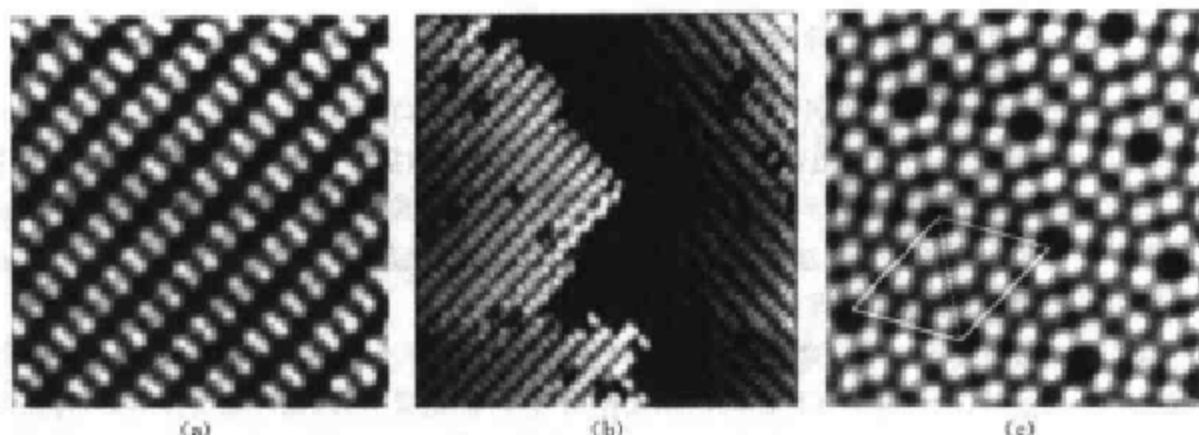


图 9-3 硅表面的原子图像

(a)  $\text{Si}(100)-2\times 1$  表面尺寸为  $6.0\text{ nm}\times 6.0\text{ nm}$ ; (b)  $\text{Si}(100)-2\times 1$  表面尺寸为  $10.6\text{ nm}\times 10.6\text{ nm}$ ;

(c)  $\text{Si}(111)-7\times 7$  表面尺寸为  $8.4\text{ nm}\times 8.4\text{ nm}$

### (三)液-固界面的电化学研究

STM 具有对电化学过程前后的材料表面形貌进行表征的研究能力。利用这个分析方法,可以对材料表面腐蚀过程进行研究,进而提出有关在腐蚀过程中选择性溶解和表面扩散的微观机制。在对高氯酸( $0.1\text{ M}$ )中的  $\text{Ag}-\text{Au}$  合金表面的演化进行 STM 实时研究发现,随着时间的增加,初始表面开始粗化,形成单层深蚀坑。随着合金中  $\text{Ag}$  含量的增加,上述现象更加严重。

### (四)分子膜、吸附物及表面化学研究

运用 STM 在表面上的原子和分子的结构成像和谱分析的综合技术,为单层以及多层膜的化学和成键的探测提供了一种可行的方法,以此来研究材料表面化学键的形成和化学反应过程。在聚酰亚胺沉积在金属膜上的 STM 研究发现,沉积在衬底上的是一种组装结构,单个的聚酰亚胺链表现为“之”字结构,链沿平行于膜的沉积方向排列。链与链之间的距离小于  $0.5\text{ nm}$ ,这表明整个分子产生倾斜,以避免位阻效应。

此外,STM 可以在纳米尺度上对材料表面进行加工处理。近几年已经能够加工出各种用于构筑纳米器件的细线结构,如在有机导电高分子材料中加工出线宽仅为  $3\text{ nm}$  的极微导线。同时利用单原子操纵开展了加工各种原子尺度和纳米尺度的人工结构研究。



## 9.2 原子力显微镜(AFM)

从扫描隧道显微镜的工作原理可知,其工作时必须实时通过检测针尖和样品间隧道电流变化实现样品表面成像,因此它只能用于观察导体或半导体材料的表面结构,不能实现对绝缘体表面形貌的观察。为了研究绝缘体样品的表面结构,1986年,G. Binnig 在扫描隧道显微镜的基础上发明了原子力显微镜。

### 一、原子力显微镜的工作原理

原子力显微镜是一种类似于扫描隧道显微镜的显微技术,它的仪器构成(机械结构和控制系统)在很大程度上与扫描隧道显微镜相同。如用三维压电扫描器,反馈控制器等。它们的主要不同点是扫描隧道显微镜检测的是针尖和样品间的隧道电流,而原子力显微镜检测的是由针尖和样品间的力而产生的微悬臂的形变。因此原子力显微镜具有两个独特的部分:对微弱力敏感的悬臂和力检测器。它们的工作原理如图9-4所示。

原子力显微镜使用一个一端固定,另一端装有针尖这样一个对微弱力敏感的悬臂。当针尖(或样品)扫描时,由于针尖和样品间的相互作用力(可能是吸引力,也可能是排斥力)将使悬臂产生微小偏转(形变)。反馈系统则根据检测器检测的结果不断调整针尖(或样品) $z$ 轴方向的位置,以保证在整个扫描过程中悬臂的微小偏转值不变,即针尖与样品间的作用力恒定。测量高度 $z$ 随 $(x,y)$ 的位置变化,就可以得到样品表面的形貌图像。目前,利用原子力显微技术已获得了许多晶体的原子分辨率图像(见图9-5)。

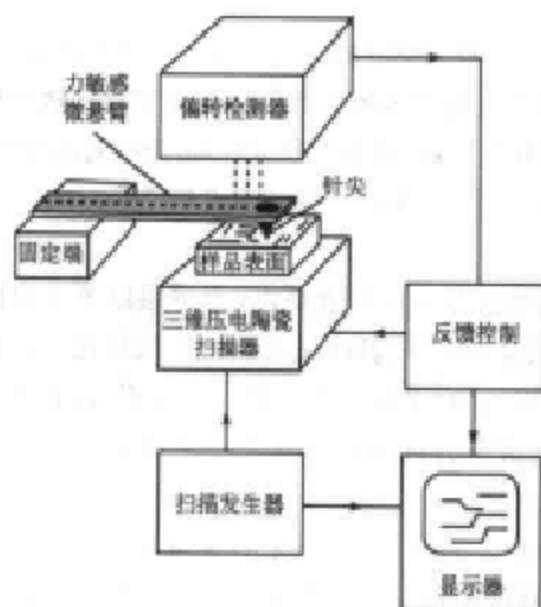


图 9-4 AFM 的工作原理

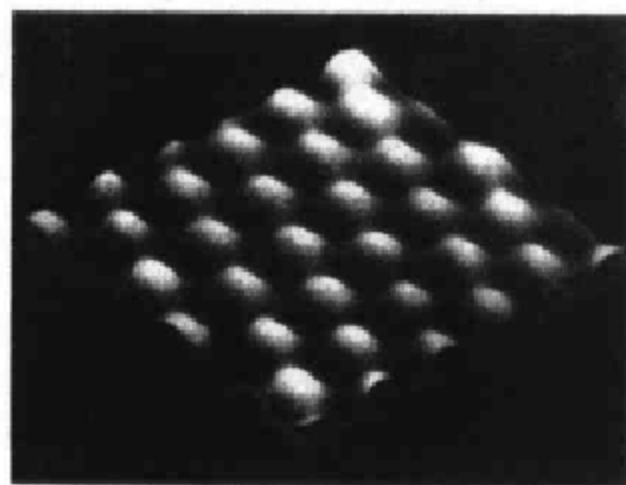


图 9-5 高定向氮化硼的 AFM 原子图像



## 二、原子力显微镜的微悬臂及其形变的检测方法

从原子力显微镜的工作原理可知,作为力传感器的微悬臂(微悬臂上带有探针)与力检测器是影响原子力显微镜获得原子分辨率最关键的两个部件,它们直接影响到原子力的检测精度。

### (一)微悬臂(力传感器)

原子力显微镜所研究的力其数值很小。要实现力的高灵敏度测量,首先要求力的感知件——微悬臂对微小力的变化具有足够高的灵敏度。为了达到这一灵敏度,微悬臂必须满足如下基本要求:

(1)弹性系数 $k$ 值应在 $10^{-2} \sim 10^2$  N/m 范围。极低的弹性系数可满足极其灵敏地检测出零点几个 nN 力的变化。

(2)具有高的固有频率,以便在扫描过程中可跟随样品表面轮廓起伏的变化。通常在一次扫描中起伏信号的频率可高达几 kHz。因此,微悬臂的固有频率必须大于 10 kHz。

(3)为满足力弹性系数小且固有频率高的条件,悬臂的质量必须很小,其尺寸应在微米量级。

(4)具有足够高的侧向刚性,以便克服由于水平方向摩擦力造成的信号干扰。

(5)悬臂的前端必须有一尖锐的针尖,以保证能灵敏地感知它与样品表面之间的作用力,一般针尖曲率半径为 30 nm。

### (二)微悬臂变形的检测方法

原子力显微镜的图像是通过扫描时测量微悬臂受力后弯曲形变的程度获得的,并利用 Hooke 定律来确定操作时的样品与针尖的作用力。微悬臂变形的检测方法有多种,其中最常用的有四种:

#### 1. 隧道电流法

隧道电流法是在微悬臂上方安置一个隧道电极,利用扫描隧道检测技术,通过测量微悬臂和隧道显微镜针尖间的电流变化来检测微悬臂的变形。其优点是检测灵敏度高,特别是在排斥力范围内进行原子尺度观察是非常有效的。缺点是信噪比低,往往因微悬臂上污染物造成隧道电流检测误差的增大。因此,这种方法较适合于在高真空环境的原子力显微镜。

#### 2. 光束偏转法

该法是在微悬臂上部安放一面微小的镜子,微悬臂的微小变形是通过检测小镜子发射到位置敏感器上光束的偏转来实现的。通常,位置敏感检测器是一个光电二极管,当微悬臂发生微小变形时,由反射镜反射到位置敏感检测器上光束的位置将发生变化,这个位移引起光电流的差异,利用差值信号就能对样品表面成像。其优点是方法简单、稳定、可靠、精度高,因此是原子力显微镜中应用最为普遍的方法。



### 3. 光学干涉法

光学干涉法利用光学干涉的方法来探测微悬臂共振频率的位移及微悬臂变形偏移的幅度。当微悬臂发生微小变形时,探测光束的光程发生变化,进而使参考光束和探测光束间的相位出现位移。这种相移的大小将反映了微悬臂变形的大小。在各种检测方法中,光学干涉法的测量精度最高(垂直位移精度达  $0.001\text{ nm}$ )。

### 4. 电容法

由一个小的金属片与悬臂作为两极板构成平行电容器。它是通过测量该电容器值的变化来反映微悬臂的偏移变形的大小。在上述四种检测方法中,电容法是精度较差的一种(垂直位移精度可达  $0.03\text{ nm}$ )。

## 三、原子力显微镜的成像模式

在原子力显微镜成像模式中,根据针尖与样品间作用力的不同性质可分为接触模式、非接触模式和轻敲模式(如图 9-6 所示)。在接触模式中,检测的是针尖与样品间的作用力;而在非接触和轻敲模式中,检测的是针尖与样品间作用力的梯度。

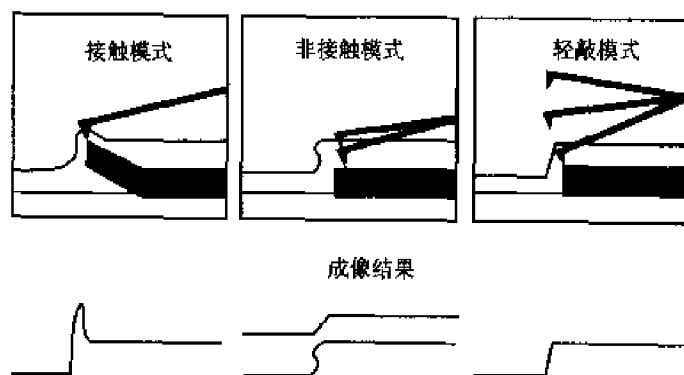


图 9-6 AFM 三种扫描模式的成像比较

#### (一) 接触成像模式

针尖在扫描过程中始终同样品表面接触。针尖和样品间的互相作用力为接触原子间电子的库仑排斥力(其力大小为  $10^{-8} \sim 10^{-6}\text{ N}$ )。通过反馈系统上下移动样品,保持针尖与样品间库仑排斥力恒定,就可得到采用这种斥力模式的样品表面原子力显微图像。接触成像模式的优点为图像稳定,分辨率高;缺点为由于针尖和样品间粘附力的作用等因素影响,可影响成像质量。

#### (二) 非接触成像模式

当针尖在样品表面扫描时,始终保持不与样品表面接触(一般与样品表面保持  $5 \sim 20\text{ nm}$  的距离)。在非接触模式中,针尖与样品间的作用力是长程力——范德华吸引力。由



于范德华吸引力是相当小的力,为了测量到这个微小力,通常采用共振增强技术来实现,即用压电振荡器驱动悬臂振动。针尖与样品间的距离是通过保持微悬臂共振频率或振幅恒定来控制。如果在扫描过程中反馈系统驱使样品上下运动以保持悬臂的振幅恒定,就可以获得样品表面形貌图像。由于针尖始终不与样品表面接触,因而避免了接触模式中遇到的一些问题。缺点是由于范德华力非常小,因此比接触模式的分辨率较低,并且不适合于液体中成像。

### (三) 轻敲成像模式

同非接触模式相似,在针尖扫描过程中,微悬臂也是振荡的,其振幅比非接触模式更大,同时针尖在振荡时间断地与样品接触。在微悬臂振荡过程中,由于针尖间断式地同样品接触,因此其振幅不断改变。反馈系统根据检测到这个变化的振幅,不断调整针尖与样品间距,以便来控制微悬臂振幅,进而控制针尖作用在样品表面上力的恒定,从而获得原子力显微图像。其优点是:① 分辨率高(近乎等同接触模式);② 可应用于柔软、易碎和粘附性样品;③ 由于作用力是垂直的,材料表面受横向摩擦力、压缩力、剪切力的影响较小。

## 四、原子力显微镜的应用

由于原子力显微镜对所分析样品的导电性无要求,因此使其在诸多材料领域中得到了广泛应用,下面介绍其中的一些应用。

首先,利用原子力显微镜可研究样品在几十到几百 nm 尺度的表面结构特征。如 G. Chern 等人在研究 MgO(110) 表面形貌时发现, MgO 在 650℃ 退火后形成了许多三角形小岛,且岛的高、宽度分别约为 120 nm 和 14 nm。对聚合物结晶形貌研究时观察到聚乙烯单晶的片晶成菱形,菱形的锐角约为 67.5°。

其二,可进行原子分辨率(或分子分辨率)下晶体材料层状结构特征研究。如 MnPS<sub>3</sub> 绝缘体材料表面结构分析得出,其层状结构具有 S 原子紧密充填的三明治结构,中间包含有一层 Mn 和 P,解离后晶体表面含有一层 S 原子的紧密充填层。在对花生酸铬 LB 膜的观察中发现,分子呈有序排列,分子间距为  $0.52 \pm 0.02$  nm。

其三,利用原子力显微镜可在液体环境下成像的特性,可研究电化学反应和生物大分子在溶液中的变化规律等。如生物分子的实时吸附动力学研究。

原子力显微镜除了具有反映表面形貌成像功能外,它还能利用测量针尖与样品表面间长程吸引或排斥力,来研究定域化学和力学等性质(吸附力、弹力、摩擦力以及吸附分子层厚度或键断裂长度等)。如 Eric Finot 等人利用这个技术研究了应力对硫酸钙晶体(010)表面定域弹性的影响;Overney 等人研究了 LB 膜和氧化碳-氢混合物薄膜的弹性和摩擦性质等。在研究针尖与样品间相互作用时,力-距离曲线(简称力曲线)是非常有用的工具(见图 9-7)。它是通过测量微悬臂自由端在针尖接近和离开样品过程中的形变,对应一系列针尖不同位置和微悬臂形变量作图而得到的。通过这条曲线,几乎可以了解到包括所有关于样品和针尖间相互

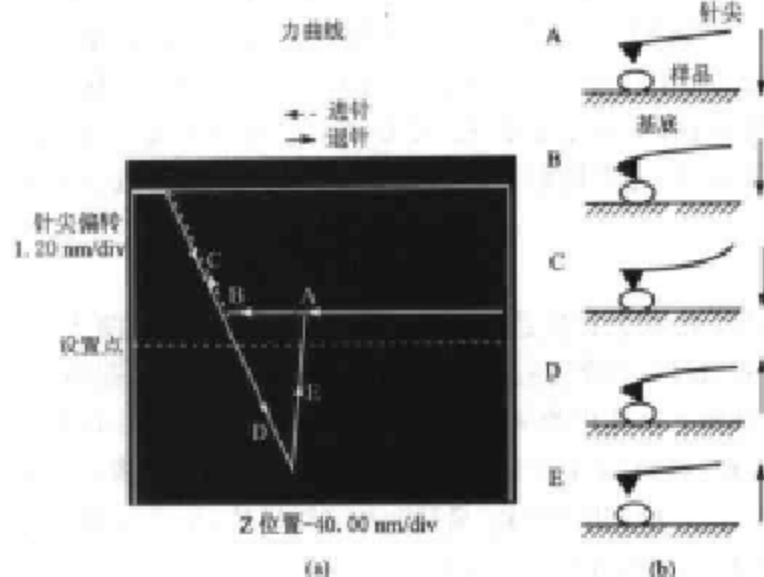


图 9-7 力-距离曲线

作用的重要信息。当针尖被压入表面时,那点曲线斜率可以决定材料的弹性模量,从力曲线上也能很好的反映出所测样品的弹性、塑性等性质。原子力显微镜可作为纳米级的“压痕器”,用来测量材料的弹性、塑性、硬度等性质。

此外,利用针尖-原子相互作用原理,原子力显微镜可实现对样品表面纳米加工与改性。这一功能对电子信息材料的研制,特别是纳米电子元器件研究中将起到重要作用。

因此可看出,原子力显微镜已成为表面科学研究的重要手段,并

已在金属、无机、半导体、电子、高分子等材料中得到了广泛应用。

### 9.3 离子探针(SIM)

同电子探针显微分析功能相类似,离子探针也是材料微区成分分析的常用仪器。由于离子探针采用细小的高能离子束轰击样品表面,使离子(二次离子)被溅射出样品表面,并用质谱仪对二次离子进行元素分析。因此离子探针同电子探针相比,可以对更薄表面层进行分析(小于 5 nm),分析的区域更小(直径约为微米量级),可对包括氢在内的轻元素进行分析,检测的灵敏度高。其主要功能见表 9-2。

表 9-2 离子探针的主要分析功能

信息来源	分析方法	分析功能
二次离子	质谱分析	体内微量分析
		表面微量分析
	二次离子像	表面形貌
		元素像、原子序数对比
		晶体取向
		表面电位分布





### 一、离子探针的结构与工作原理

离子探针仪的结构如图 9-8 所示。其中光学分析系统的组成大体分为两个部分。一是照射样品用的一次离子光学系统,由离子枪(如双等离子体离子源型)、扇型磁铁、电磁透镜组等组成。其功能是形成由能量相近离子组成的束斑细小的高能离子束。二是作二次离子质荷比分离并检测用的二次离子分析系统,由二次离子引出装置、质谱仪及二次离子探测器等组成。其功能是最大限度地提高二次离子的利用率,对二次离子进行能量和质量分析,测量二次离子的质荷比( $m/e$ )和强度,确定固体表面所含元素的种类及其含量。此外还有二次离子象观测系统。

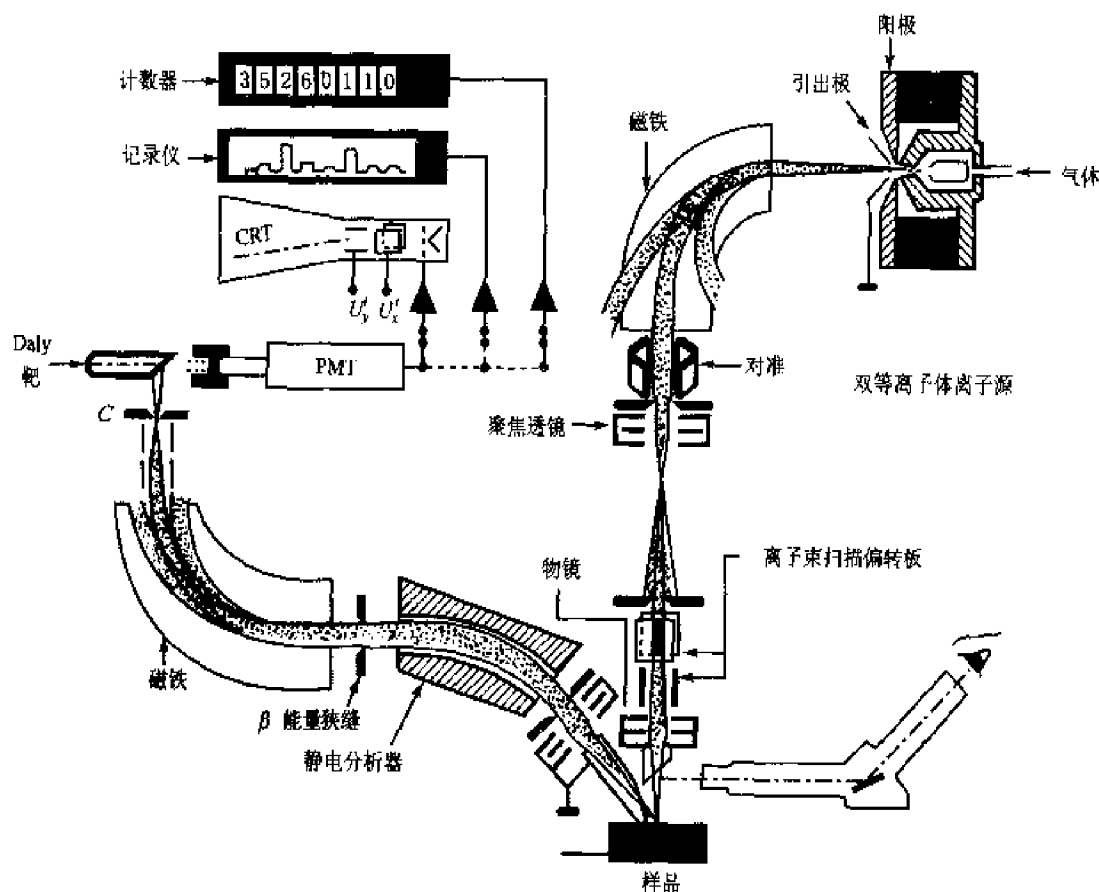


图 9-8 离子探针原理图

由气体电离产生的一次离子在加速电压作用下,从离子枪中射出,经扇形磁铁滤除能量差别较大的离子后,被引入电磁透镜聚焦成细小的一次离子束。当一次离子束照射在样品表面时将激发出正、负二次离子。这些二次离子的发射过程是个极其复杂的过程,影响二次离子产额的因素较多,如一次离子的能量及其化学性质、样品的表面性质、基体效应等。发射出的二次离子在引出装置的作用下被引入质谱仪。由于二次离子的能量分散度较大(从几个 eV 到



几百个 eV), 因此质谱分析多采用双聚焦系统。二次离子首先进入扇形电场, 在其作用下, 电荷和动能相同的离子将有相同程度的偏转。 $\beta$  狭缝称为能量狭缝, 改变狭缝的宽度, 可选择不同能量的二次离子进入磁场。再利用扇形磁场把进入磁场的二次离子按  $m/e$  比进行分类, 相同质荷比的离子聚焦在位于 C 狭缝的成像面上聚焦在一起。如果连续改变扇形磁场强度, 便有不同质量的离子通过 C 狭缝进入探测器。最终在记录仪上绘制出元素的二次离子质谱图 (见图 9-9)。如果采用质谱仪输出端的二次离子电流作为阴极射线管亮度调制信号, 并且让示波器扫描与一次离子束扫描同步, 就能观察样品表面的二次离子像。二次离子像的另一成像方式是将样品上产生的二次离子引入由反电场法和均匀磁场相结合组成的质谱仪中, 仅取出特定离子, 然后将其导入投影透镜组, 使样品表面元素成像 (图 9-10)。

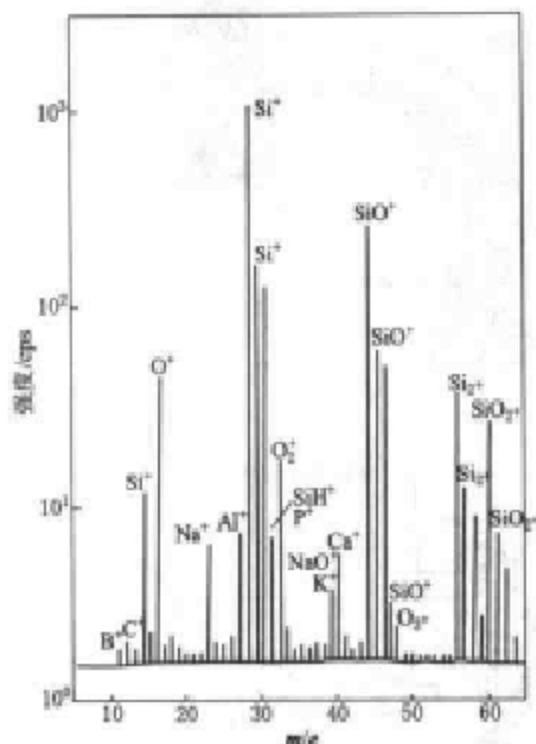


图 9-9 典型的离子探针质谱分析结果

18.5 keV 氧离子 ( $O^+$ ) 轰击硅半导体

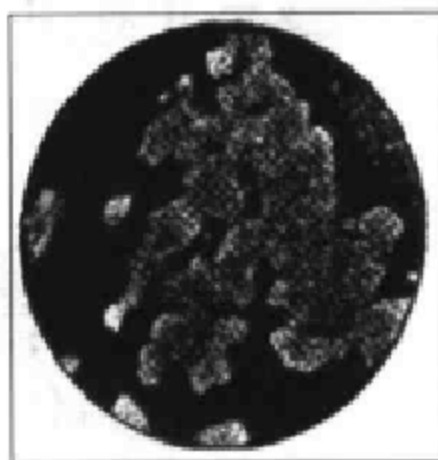


图 9-10  $Fe^+$  和  $CaO^+$  的 SIM 面分布像

## 二、离子探针的特点及应用

与其他分析仪相比, 离子探针具有以下主要特点:

(1) 可作同位素分析。

(2) 由于离子束在固体表面的穿透深度比电子束浅, 可对几个原子层深度的极薄表层进行成分分析。利用离子束的溅射作用, 可逐层剥离, 得到三维的成分信息。



(3)一次离子束斑直径缩小至微米量级时,可拍摄特定二次离子的扫描图像。并可探测极微量元素(50 ppm)。

(4)可高灵敏度地分析包括氢、锂在内的轻元素,这种功能其他分析仪器不具备的。表9-3给出了几种表面微区成分分析技术的性能对比。

表 9-3 几种表面微区成分分析技术的性能对比

分析性能	电子探针	离子探针	俄歇谱仪
空间分辨率/ $\mu\text{m}$	0.5~1	1~2	0.1
分析深度/ $\mu\text{m}$	0.5~2	$<0.005$	$<0.005$
采样体积质量/g	$10^{-12}$	$10^{-13}$	$10^{-16}$
可检测质量极限/g	$10^{-16}$	$10^{-18}$	$10^{-18}$
可检测浓度极限/ $\times 10^{-6}$	50~10 000	0.01~100	10~100
可分析元素	$Z \geq 4$ ( $Z \leq 11$ 时灵敏度差)	全部(对 He、Hg 等灵敏度较差)	$Z \geq 3$
定量精度( $W_c > 10\%$ )	$\pm 1 \sim 5\%$		
真空度要求/Pa	$1.33 \times 10^{-3}$	$1.33 \times 10^{-6}$	$1.33 \times 10^{-8}$
对样品的损伤	对非导体损伤大, 一般情况下无损伤	损伤严重,属消耗性 分析,但可进行剥层	损伤少
定点分析时间/s	100	0.05	1 000

由于离子探针具有以上特点,因此该项分析方法已用于金属材料、半导体材料、有机分子材料(膜材料)等领域。

(1)微量元素分析。已广泛应用于金属和半导体等材料中。如对铜中氧的高精度分析,在除去残留氧气及表面污染后,可对铜中  $20 \sim 2\,300 \times 10^{-6}$  的氧作高精度的定量分析。又如对半导体硅材料中微量硼的研究,如果已知硅、硼的电离度值,就可利用谱强度值和电离度值求出硅中硼的定量值。此外,利用这个技术还可在金属材料中研究晶界偏析,添加特殊元素以改善晶界性质以及有害杂质元素的作用分析。在半导体材料和膜材料中,进行界面杂质等分析。通常在进行微量杂质测定时,为了提高检测灵敏度,分析应注意以下几点:① 增加一次离子电流;② 正确选择一次离子种类和样品室气氛(在上例微量硼的测定中,一次离子如采用活性  $\text{O}_2^+$  离子比  $\text{Ar}^+$  离子有更高的灵敏度);③ 将样品倾斜以增加二次离子的引出效率;④ 利用负离子分析法(通常用负离子法分析比正离子法获得更高的灵敏度,如在分析碳、氧、硫等轻元素时,其灵敏度高约 10~100 倍)。



(2)极薄表面层分析。利用这一特性可对材料表面处理覆膜、氧化膜、腐蚀面及表面污染进行分析,如对 18Cr 钢在 300℃ 下生成的覆膜中铬的分析研究发现,在 300℃ 下保温 1 h 后生成的覆膜在最表面的铬含量低于内部含量。利用离子探针分析表面污染物时,应注意以下两点:表面污染物离子与体内离子和气相离子的差别。实现的方法是降低一次离子的能量和一次离子电流密度,以使溅射系数下降和正确选择二次离子的能量。此外,利用这一特性还可分析膜材料,特别是有机膜材料的分析。

(3)面分布成分分析。利用扫描的二次离子束可以得到经质量分离的二次离子像,即得到各种成分面分布的真实图像。如果将计算机技术与这一技术相结合就可以从二次离子像中获取很多化学成分与化学结合信息,这对于研究材料表面的微区成分分布,特别是大规模集成电路研制无疑有重要的意义。

(4)纵向成分分析。纵向成分分析利用一次离子束的刻蚀作用,在对样品不断剥离情况下进行成分分析,从而得到各种成分的纵向分布信息。这种分析方法已成为半导体材料等中杂质浓度分布的重要手段。如在半导体材料中对离子注入元素作纵向分布测量分析,可研究元素的注入量及注入元素浓度的纵向分布。

(5)三维分析。三维分析是利用特定二次离子像和一次离子束的刻蚀作用进行的,通过这种方法操作可观察特定元素二次离子像随深度(时间)的变化,从而实现对该元素三维分布进行分析。这种分析方法已在电子材料元素分布分析中得到应用。

前面介绍了离子探针显微分析已在金属材料、半导体材料、材料表面及薄膜等材料中的应用。除此以外,它还可以应用于陶瓷材料、粉体材料、复合材料等领域。

## 9.4 原子探针—场离子显微分析

场离子显微分析和原子探针分析相结合所提供的研究方法,能广泛应用于金属及半导体等材料中。场离子显微镜(FIM)具有高的分辨率(能观察到试样表面单个原子),并能达到百万倍的放大倍数。原子探针(AP)是将场离子显微分析与质谱分析相结合,因此能实现原子分辨水平的成分分析。

### 一、场离子显微镜的结构与工作原理

场离子显微镜结构如图 9-11 所示,其主要结构为一玻璃真空容器。被检测样品为阳极(顶端曲率半径约为 20~200 nm 的针尖),并固定在容器的轴线上。为了减小样品表面原子热振动,通常用液氮或液氦降低样品温度,以提高像的分辨率。真空容器的一端是磷荧光屏,在其上面有一电子通道倍增板,其作用是将微弱成像的离子束转化为信号很强的电子束。显微镜工作时,首先在容器中充以低压惰性气体作为成像气体。当样品的电势增高时,强电场使样品附近成像气体原子极化,并拽向样品表面。气体原子在针尖表面作连续的非弹性跳动,在



离针尖表面约 0.4 nm 处,气体原子的一个电子通过量子力学隧道效应进入试样未占满的能级,从而使成像气体原子变为正离子,此过程也称为场电离。通常来说,场电离更易在较为突起样品表面的原子上发生,结果使正离子从样品表面离开,沿着近似法向轨迹运动,经电子通道板增益后,在荧光屏上形成亮斑(像点)。其成像原理如图 9-12a 所示。

场离子显微图像反映的是实际样品尖端表面原子结构像,图像中每个亮点都是样品尖端表面一个原子的像。亮点排列成一系列同心圆(由样品顶端半球面投影产生的)。由于气体原子在高场强位置被优先电离,因此使顶角或突出位置处的原子引起场电离,得到能分辨原子的像。但样品表面上晶体的不同区域的曲率半径也不同,像的亮度也将发生变化。每个同心环图像都是反映晶体的极面,最大面间距的方向也是原子最突出的位置。因此场离子图像直观地显示出晶体的对称性,据此可确定样品晶体学位向和极点的指数(见图 9-12b)。

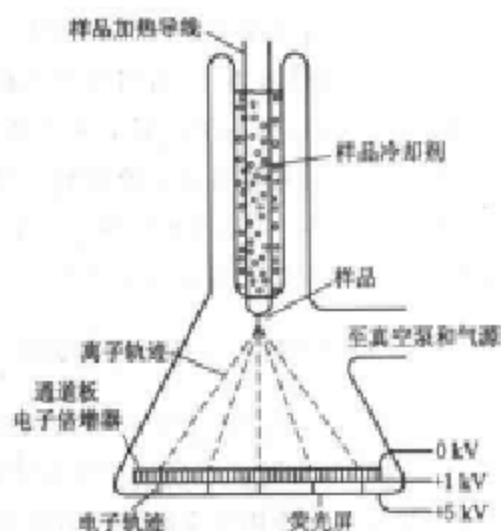


图 9-11 场离子显微镜示意图

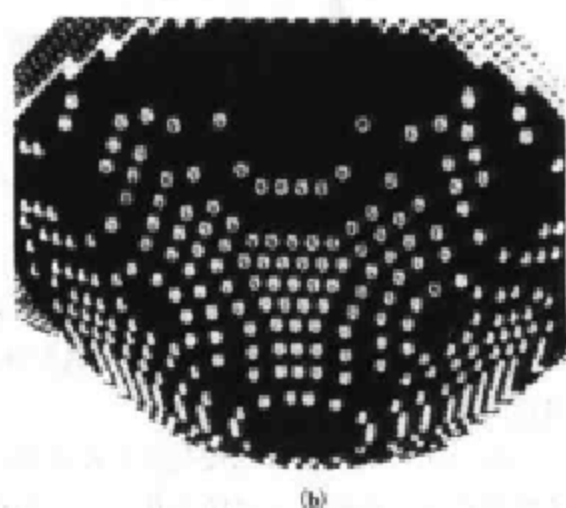
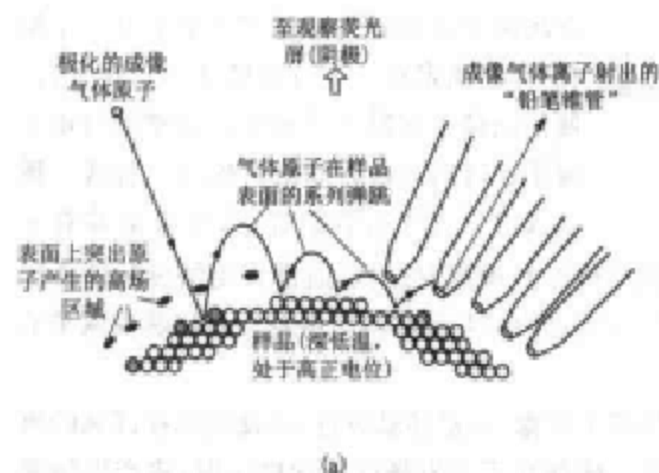


图 9-12 场离子显微图像

(a)场致电离过程和表面上突出原子像亮点的形成;(b)纯金属场离子像特征的硬球模型图

场离子显微镜的放大率可近似由下式表示:

$$M = \frac{D}{\beta r} \quad (9-2)$$

式中,  $D$  为样品到荧屏的距离;  $r$  为样品端面的曲率半径;  $\beta$  为常数(约 1.5)。

当端面半径为 100 nm, 距离荧屏 10 cm, 得到的放大倍数约为 100 万倍。从(9-2)式中可



看出,放大倍数由端面曲率半径决定,这就意味着不同样品其放大倍数有明显不同。

在通常操作温度下,分辨率是由离化瞬间气体原子的热运动速度所控制。速度的横向分量导致从任何一个原子位置上离子的发射角扩张使对应的像点大小增加。因此要得到原子级分辨率的图像,需要将样品冷却到较低的温度,由此降低气体原子的切向速度,从而使离子的发射角减小。一个 50 nm 曲率半径的样品在氮气中成像,在 20 K 的分辨率近似等于 0.2 nm,而同样条件下 80 K 成像分辨率约为 0.35 nm。

## 二、原子探针的工作原理与结构

1967 年由 Müller 和 Panitz 设计的第一台原子探针是一台质谱仪与一台场离子显微镜的组合。这个组合可实现场离子成像中的单个原子的元素鉴别。原则上,可用任何类型的质谱仪,但在实际中使用最多的是飞行时间质谱仪。

针尖试样上施加足够强的电场强度,当场强超过某一临界值时,表面原子就会离开试样形成正离子,这个过程称为场蒸发。蒸发一般的以单原子层蒸发,同时也和针尖表面形貌及晶体取向有关。当电压恒定时,随着场蒸发的发生,针尖曲率半径随之增加,由于场强减弱使蒸发速率下降。原子探针的物理基础就是场蒸发,图 9-13 给出原子探针的原理图。将这些从针

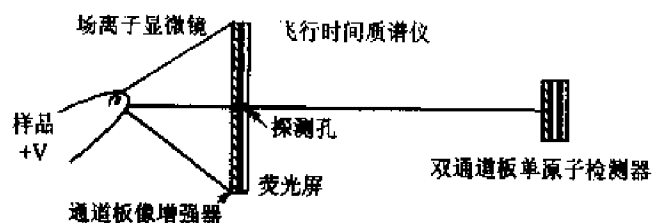


图 9-13 原子探针原理图

尖上场蒸发的离子引入质谱仪,就能对其进行化学成分分析。为了实现这个分析,在场离子显微镜的成像荧光屏上开一小探测孔,样品固定在一个可以转动的支架上,以便使图像上的某个小的区域调整到与单个离子灵敏的飞行时间质谱仪成一直线。质谱仪由一支飞行管组成,管的末端装有对

单原子灵敏的检测器。在原子探针分析中必须严格控制场蒸发过程,通常采用纳秒脉冲叠加在直流电压上,用它不仅能控制原子蒸发速率,而且也能打开计时器门电路测量场蒸发离子的飞行时间。

原子探针基本工作原理是先形成样品的场离子图像,调整样品位置,以便被选择区域的离子像落在通道板和荧光屏的小孔上。当在样品上施加高于蒸发场的脉冲电压时,将产生场蒸发。此时电离的原子从样品表面剥落,但只有穿过小孔的离子才能进入质谱仪被分析。这些离子的质荷比  $m/n$  可利用飞行时间质谱仪来测出离子飞行时间求得。若离子的价数为  $n$ ,质量为  $m$ ,则其动能为

$$E_k = neU = \frac{1}{2} m V^2 \quad (9-3)$$

式中,  $U$  为脉冲高压;  $e$  为电子电量;  $V$  为离子速度。

如果测得其飞行时间  $T$ , 而样品到检测器的距离为  $S$ , 则有



$$T = \frac{S}{V} = S \sqrt{\frac{2neU}{m}} \quad (9-4)$$

由(9-4)式可得出:

$$\frac{m}{n} = 2eU \frac{T^2}{S^2} \quad (9-5)$$

当准确地测量出离子的飞行时间  $T$ , 根据(9-5)式可计算出离子的质荷比, 从而完成了元素的鉴别。

### 三、原子探针分析方法

#### (一) 单原子识别

单原子分析的应用之一是识别界面偏析, 实验时, 转动样品台, 将所需分析的亮斑(选定原子)移到探孔中心。在一定时间间隔内由脉冲计数器记录检测器接受的信号数, 从而测定了成像气体的平均离子流, 该离子流是由对应探孔的场离子像的局部亮度决定的。然后, 对样品加以常规脉冲场蒸发, 这时从离子显微像观察窗里可以看到亮斑的出现, 随着场蒸发的进行, 如果该脉冲使更多原子被场蒸发, 这个亮斑更亮, 产生的离子流增加。重复此步骤, 直到离子流突然下降, 表明引起亮斑的原子已经蒸发掉了。质谱仪所收集的最后一个原子就是产生亮斑的原子。

#### (二) 选区分析

一般来说, 选区分析用来测定场离子像中的某一特征部位的成分, 特别适用于研究直径为几个 nm 的析出相或其他超细相。通过转动样品台把离子像中感兴趣的部位调到探孔中心(图 9-14a), 随后对样品进行场蒸发, 测定该区域的成分。选区分析除了用来分析析出物的特殊形貌, 还可用来确定距某特征物(如析出相、界面)不同距离的成分变化情况。在特定电压下通过计算探孔在样品表面的等效面积, 可估算出从每层原子可收集的平均原子数, 从而粗略做出深度标定。精确做深度标定则要监测场离子像中与分析点相邻参考平面的蒸发原子层数, 这种方法一般称深度监测分析。

#### (三) 随机区域分析

随机区域分析适用于无法做选区分析的样品。该方法不管像中有何特征物, 随机地收集一小圆柱体中的原子测量随深度不同的成分变化, 用来获取微结构中元素分析的一般信息, 如图 9-14(b)所示。随着材料场蒸发的进行, 样品中的析出物或迟或早都会与样品表面相交, 那些处在探孔内的就相当于被取样分析, 就像地质样品取芯分析的芯一样, 只不过是原子尺度的芯而已。该分析法应用包括: 凝聚及共偏析研究; 第二相占很大体积百分比的微观结构, 如调制分解系统。

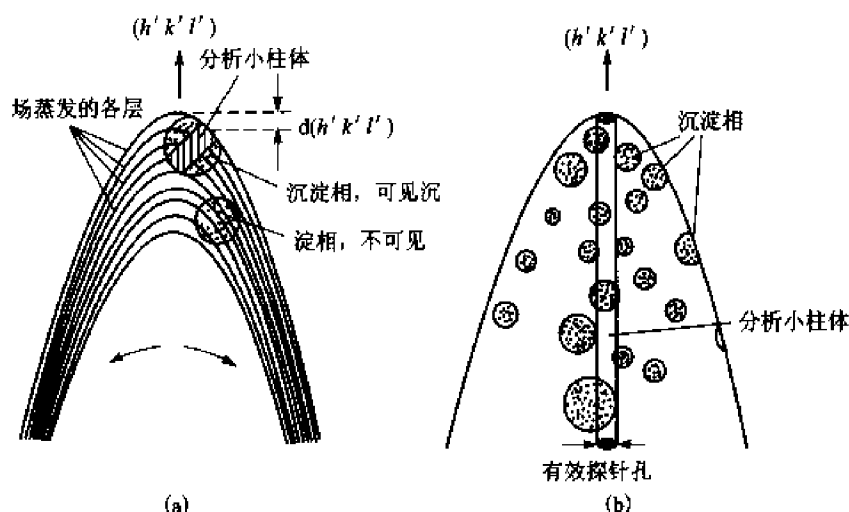


图 9-14 连续场蒸发被分析试样的小体积

(a)析出相的选区分析;(b)随机区域分析

#### 四、原子探针——场离子显微镜的应用

由于原子探针——场离子显微镜的应用具有原子级分辨本领,因而在材料科学和表面科学领域研究中,已经越来越引起人们的关注,并取得了许多可喜的研究成果。

##### (一)表面与界面研究

原子探针具有检测样品表面单个原子的能力。它最先应用的研究领域就是表面科学。目前这方面的研究仍很活跃,例如表面原子排列、表面吸附和表面扩散等。为研究表面现象而设计的 AP-FIM,场蒸发后试样表面十分清洁,这为进行表面特征研究带来了很大的方便。此外还可以在一个试样上研究不同晶面上的表面问题。1957年,Müller观察到凝聚在钨针尖的单个钨原子,因而指出可用脱附技术测定不同晶面上单个原子吸附在表面的结合能。Plummer等人采用该方法,系统测定了5d过渡金属原子在钨的不同晶面上的结合能。Ehrlich等人也研究了氮和一氧化碳在钨表面的吸附。金属钨在AP-FIM研究中广泛用作表面原子迁移及功函数测量等方面的基体材料,因此对钨晶体的场离子显微镜观察及图像分析有助于了解金属及合金复杂结构的成像机理及其结构特征。对于大多数元素,特别是难熔金属如钼(Mo)、铱(Ir)、铼(Re)等能观察到类似的原子像。它显示出原子占据在场稳定的低坐标位置而不是通常的晶格位置。这种分析方法也可用于研究界面偏析。图9-15是掺微量硼的 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 的离子像,其中晶界上显示有亮斑,这些亮斑在场蒸发后由质谱仪识别为硼原子的界面偏析。

##### (二)多层材料研究

目前在多层金属材料领域中的应用研究已取得了许多成果,这不仅是因为在多层膜中观察到新的性能特征,而且还因为这些纳米结构材料有可能呈现具有特殊应用的材料特性,并且





在确定薄膜材料最终性质时晶界和层间界面起着重要的作用。在晶界和界面分析领域中具有高分辨的原子探针技术将对这些新材料的研究做出重要贡献。通过用溅射沉积生长的 Fe-Cr 多层金属膜的原子探针成分深度剖析研究表明,在薄的 Fe 层内显示高含量 Cr,表明可能发生了某些共沉积。还发现沉积系统中产生严重的 C 沾污并择优在 Cr 层上,尽管 Cr 沉积的速率较高。这一结果与金属碳化物形成焓的测量( $\text{Cr} > \text{Fe}$ )相一致。

利用 AP-FIM 还可以研究合金相变(例如有序-无序转变)、晶体缺陷和合金中沉淀分解。同时也对辐照损伤、非晶态、金属间化合物和半导体等材料进行了研究,表 9-4 给出了 FIM、AP 等有关晶体缺陷的研究。总之,AP-FIM 在上述这些材料领域中的应用前景广阔。

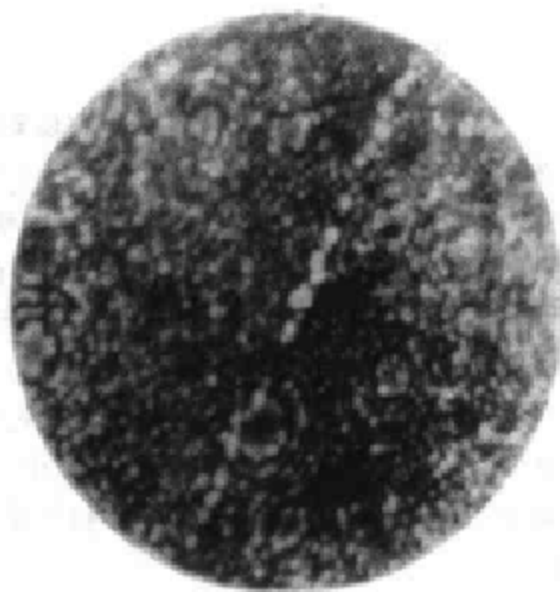


图 9-15 扫描晶界偏聚的场离子像

表 9-4 FIM、AP 等有关晶体缺陷的研究

序号	缺陷种类	研究问题	方法
0	空位,间隙杂质原子, 自间隙原子  置换型溶质原子	分布,密度 空位的退火 空位和自间隙 原子的消失过程 短程有序和原子团	FIM   FIM
1	位错	特征及心部结构	FIM
2	晶界 相界	结构,成分偏析 结构,相界面处的成分分布	FIM, AP FIM, AP
3	空位团,杂质团,空洞, 辐照产生的疏松区	形貌,尺寸 退火动力学	FIM, AP-FIM

## 9.5 穆斯堡尔谱法

穆斯堡尔谱是利用原子核无反冲的  $\gamma$  射线共振吸收现象,获得原子核周围的物理和化学环境的微观结构信息,从而进行材料分析、研究的方法。



## 一、穆斯堡尔效应

无反冲核  $\gamma$  射线发射和共振吸收现象称为穆斯堡尔效应。原子中的电子在适当频率的光辐射下,可由基态跃迁到激发态,产生原子吸收光谱,也可以从激发态跃迁到基态产生原子发射光谱。原子核也有能级结构,处于不同状态的原子核具有不同的能级。原子核(发射体)从激发态跃迁到基态,发射出具有能量为  $E$ (能级差)的  $\gamma$  光子。这一  $\gamma$  光子在通过同种元素处于基态的原子核(吸收体)时,将被原子核吸收。吸收体中的原子核吸收了  $\gamma$  光子的能量便可跃迁到激发态,这就是原子核的共振吸收。

但实际上这种理想的共振吸收现象是很难观察到的。这是因为处于自由状态的核,在发射和吸收  $\gamma$  光子时,自身要产生反冲作用。原子核从激发态跃迁到基态发射出  $\gamma$  光子,根据能量守恒定律,在  $\gamma$  光子发射的同时,核将受到一个相反方向的反冲,产生反冲运动。其反冲动能  $E_R$  为

$$E_R = \frac{P^2}{2M} \quad (9-6)$$

式中,  $M$  为粒子的质量;  $P$  为光子的动量。

考虑反冲的作用,发射出的  $\gamma$  光子所具有的能量等于  $E_0 - E_R$ 。同理,产生共振吸收所需能量为  $E_0 + E_R$ (见图 9-16,其中  $E_0$  为核的跃迁能),两能量相差  $2E_R$ 。而共振吸收效应的大小取决于这两能量分布(谱线)重叠的多少,如果反冲能量大大超过谱线的自然线宽,谱线间不能有效重叠,将不能产生共振吸收。从以上分析可看出,若要产生穆斯堡尔效应,反冲能量  $E_R$  最好趋向于零,发射线和吸收线应大部分重叠。

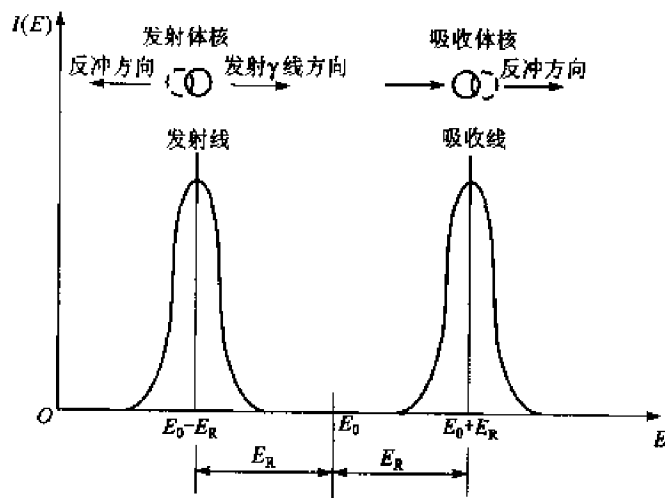


图 9-16 孤立原子核在  $\gamma$  射线发射和吸收时由于反冲效应导致两线离开  $2E_R$ 。



为了消除核的反冲效应,穆斯堡尔在研究 Ir 核共振吸收时,将发射体和吸收体都冷却到液态空气温度(约 88 K),结果发现  $\gamma$  射线共振吸收非但没有减少,反而大大增强。分析认为:固体中的原子核由于键合作用被牢牢地固定在点阵的晶位上,在发射和吸收  $\gamma$  光子时都不能从晶格上离开。这样一来,参与反冲的不再是单个原子,而是整个放射源或吸收体的质量( $1\text{ mm}^3$  的金属约含  $10^{20}$  个原子)。在冷却条件下,这种束缚作用增强。因此,产生反冲动量变得及其微小,由式(9-6)可知,原子核反冲动能  $E_R$  降低了  $10^6$  倍以上,反冲动能趋向于零,实现了无反冲核  $\gamma$  发射和共振吸收。

显然,原子核所处的晶格不同,无反冲  $\gamma$  射线的发射和吸收受影响的程度也是不同。理论计算得到的无反冲跃迁的几率为

$$f = \exp\left[-4\pi^2 \frac{\langle \chi^2 \rangle}{\lambda^2}\right] \quad (9-7)$$

式中,  $f$  为无反冲分数;  $\langle \chi^2 \rangle$  为原子核在  $\gamma$  射线发射(或吸收)方向上的振动振幅平方的平均值,也称之为均方位移。

$\gamma$  射线能量越低,  $\lambda$  越大,  $f$  也越大;而  $\langle \chi^2 \rangle$  增大时,  $f$  就减小。在温度越低的情况下,晶格振动越小,  $\langle \chi^2 \rangle$  值越小,  $f$  增大,共振效应增强,除了  $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{119}\text{Sn}$ 、 $^{151}\text{Eu}$  和  $^{83}\text{Kr}$  等核在室温下可以观察到穆斯堡尔效应外,大多数核只有在低温下才能有明显的穆斯堡尔效应。

## 二、穆斯堡尔效应的测量

测量穆斯堡尔效应最常用的是透射法,所用的仪器为透射谱仪。仪器的测量原理如图 9-17(a)所示。其中探测器由闪烁计数器、电子放大器、甄别器和自动多道分析器组成。闪烁计数器的前端有一片碘化钠荧光晶体,当  $\gamma$  射线照射到它上面时便会发生微弱的荧光,此荧光经光电倍增管转化为脉冲电压并进行放大,然后经过多道分析器,再进行自动记录(自动打印出数据)。由于脉冲电压值的大小与碘化钠晶体接收到的  $\gamma$  射线光子数成正比,因此,用这种方法可将样品吸收  $\gamma$  射线的情况记录下来。

为了将无反冲共振吸收的情况在图谱上清晰地显示出来,在测量时常利用多普勒效应对  $\gamma$  射线的能量进行调制。所谓多普勒效应是指发射体运动引起  $\gamma$  光子能量改变的现象。这种效应引起的能量变化虽然很小,但足以破坏核的共振吸收条件。这里所测到的穆斯堡尔谱,其横坐标为放射源的运动速度,也称多普勒速度;纵坐标为吸收计数,见图 9-17(b)。图中曲线称为多普勒速度谱。利用多普勒效应的措施是将射线源安放在一个做恒加速度运动的振子上,  $\gamma$  光子的能量可随着振动方向和速度大小在一定范围内进行调制。当速度为零时,  $\gamma$  光子的能量不变,核共振吸收达到最大值。当振子的速度增大时,核共振吸收减小,速度达到  $1\text{ mm/s}$  时,共振吸收遭到完全破坏,当速度为负时,也会有同样的结果。

## 三、化学位移

化学位移,也称同质异能移位(用  $\delta$  表示),是由核电荷与核外电子电荷相互作用引起的。

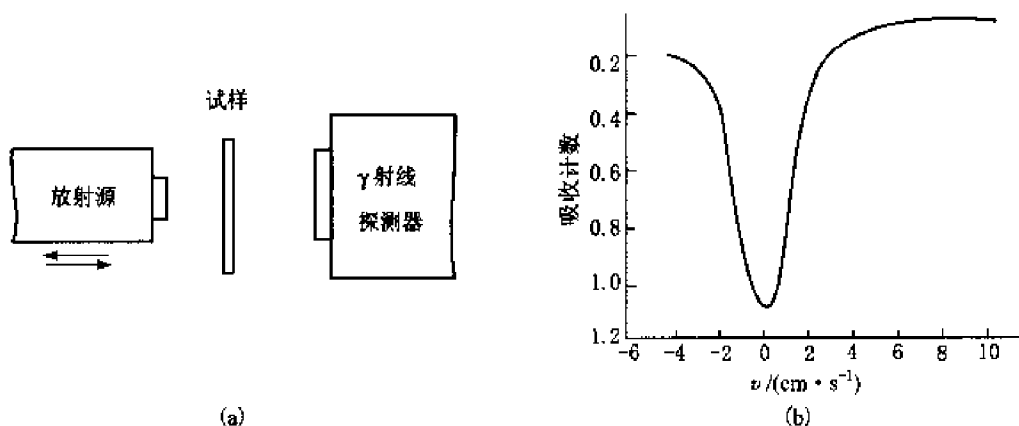


图 9-17 穆斯堡尔效应的测量

(a)透射仪测量原理示意图;(b)多普勒速度谱示意图

由于原子核在基态和激发态的核半径  $R_g$  和  $R_e$  通常不同,发射体和吸收体在核处电子的电荷密度分布不完全相同,因此外层的 S 层电子密度将对  $\delta$  产生直接影响,S 层电子增加,核处电子的电荷密度增大。而 p、d、f 层电子电荷的作用只对  $\delta$  产生间接的影响,由于它们对 S 层电子起着屏蔽作用,随着 p、d、f 层电子电荷密度的增加,核处电子的电荷密度反而减小。合金的成分、结构、键合性质、有序化和原子偏聚等都会对核处电子的电荷密度产生直接或间接的影响。由于它们和核电荷间的相互作用而引起的激发态和基态的能级不同的位移,导致了  $\gamma$  跃迁能的变化,反映在穆斯堡尔谱线的中心位置相对零速度(或相对参考速度)发生谱线位置的移动。 $\delta$  值直接反映了核外电子的配置状况,反映了价态和成键情况的变化,常用于确定原子的价态、自旋态和成键情况。

#### 四、四极分裂

处于基态的原子核电荷分布为球形对称,激发态原子核的电荷则呈旋转椭球形对称分布。这意味着,激发态原子核电荷分布偏离了球形,并且不同激发态偏离的情况也不相同,偏离的程度通常用电四极矩  $Q$  表示。

对于核自旋量子数  $I=1/2$  时,核电荷分布呈球形, $Q=0$ 。当  $I>1/2$  的核,核电荷分布不呈球形对称,原子核具有核四极矩, $Q \neq 0$ ,这时如核处电场是立方对称的,它对受激发态的能量没有影响。但当原子核处的电场,由于某种原因发生畸变时,电场和核四极矩相互作用,产生了核能级的分裂。如 $_{57}\text{Fe}$ 和 $_{119}\text{Sn}$ ,基态  $I=1/2$ ,无四极矩分裂,而第一激发态  $I=3/2$ ,在不均匀电场中,原来的一条谱线分裂为两条谱线,谱线的分裂和不均匀电场有关,这种不均匀电场是由核外电子云和配位体所造成,谱线的分裂能给出核外电子云对称性分布方面的信息,从而了解核周围的成键情况和对称性。图 9-18 中, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$  具有立方对称性,在 Sn 核处无电场梯度,不产生四极矩分裂,只有一个峰。当一个苯被 Cl 取代变为 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{ClSn}$  时,Sn 的



配位对称性降低,在核处产生了电场梯度时,将在穆斯堡尔谱中出现四极矩分裂,可观察到两个峰。

### 五、磁超精细场

核外的磁场来源于两个方面:一是物质内部自发磁化产生的磁场,称它为磁超精细场  $H_{\text{hf}}$  或内场  $H_{\text{in}}$ ,所有铁磁性合金都存在内场;二是外加磁场在核处产生的磁场。自旋不为零的原子核具有磁矩,核磁矩在核所感受到的磁场(外加磁场及物质内部自发磁化所产生的磁场)作用下将产生塞曼效应,核能级发生分裂。自旋为  $I$  的状态将分裂为  $2I+1$  个亚能级,每相邻两亚能级之间的间隔都等于  $g_N \mu_N H$ ,式中  $g_N$  为原子核的  $g$  因子,  $\mu_N$  为核磁矩,  $H$  为磁场。

图 9-19 是  $^{57}\text{Fe}$  的磁分裂能级图,激发态分裂为 4 个亚能级,基态分裂成两个亚能级,磁能级跃迁选律为  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ , 所以出现 6 条谱线。如果四极矩分裂同时存在,情况更为复杂,如图 9-20 是一些  $^{57}\text{Fe}$  的化合物穆斯堡尔谱;(a)中  $\text{Fe}^{3+}$  由 6 个 Cl 配位,对称性高,没有四极矩分裂;(b)中化合物在核周围电子云分布低于立方对称性,产生电场梯度,故出现四极矩分裂;而(c)中吸附于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上的 Fe 核出现了磁分裂;(d)出现了四极矩分裂和磁分裂。在对铁磁性合金研究中,我们感兴趣的是内场,因为核处的内场直接受近邻原子的影响。近邻原子的

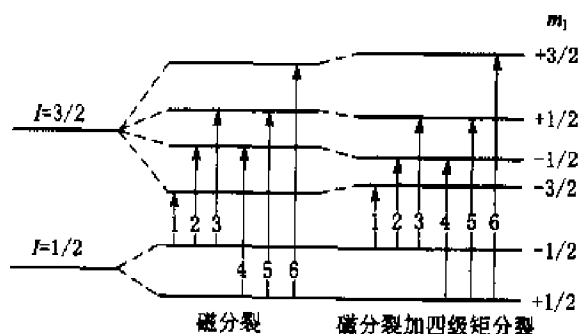


图 9-19  $^{57}\text{Fe}$  的磁分裂跃迁

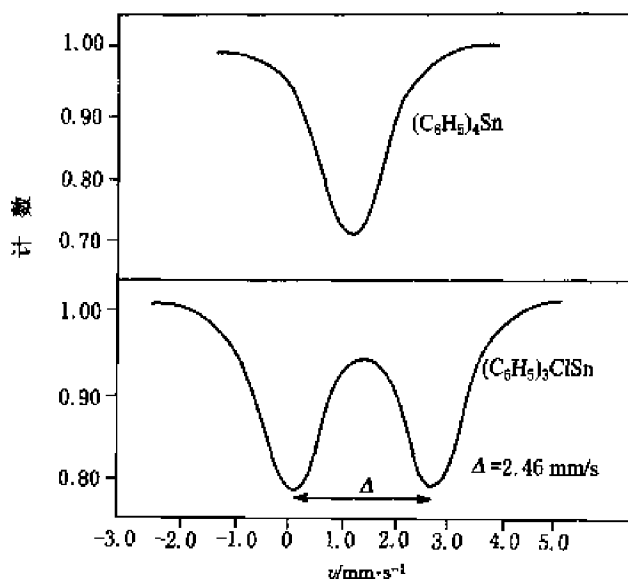


图 9-18 Sn 配合物的穆斯堡尔谱

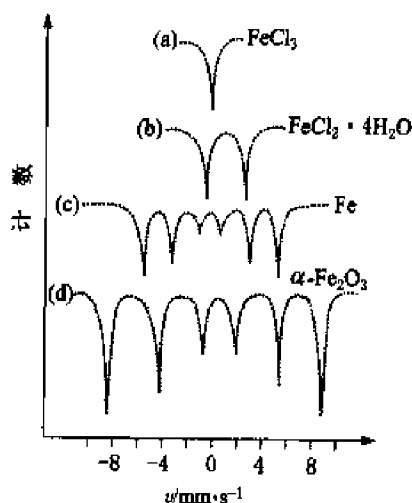


图 9-20 一些  $^{57}\text{Fe}$  的化合物的穆斯堡尔谱



性质和组态可以引起未满壳层电子的组态发生变化,导致原子磁矩的大小和取向发生变化。对以铁为基的固溶体,溶质原子会引起内场减小。此外,原子的热振动和点阵缺陷也会引起原子磁矩的变化。合金中有不同相和不同原子组态时,速度谱便相应地有不同裂距成分的磁分裂谱线。不同磁合金的超精细场有不同特征值,参考特征值可以进行相分析。

穆斯堡尔核作为试探原子,能获得原子尺度内微观结构的信息,是研究钢的淬火、回火、有序-无序转变、时效析出、固溶体分解等过程的动力学、晶体学和相结构等问题的有效工具。

## 9.6 核磁共振(NMR)及其应用

### 一、共振基本原理

许多原子核都具有磁矩  $\mu_N$  和自旋量子数  $I$ 。原子核的自旋运动产生磁场,其磁性可用核磁矩  $\mu_N$  描述。 $\mu_N$  和自旋角动量  $P_z$  有如下关系:

$$\mu_N = r P_z \quad (9-8)$$

式中, $r$  为磁旋比。

自旋核在外磁场  $H$  中所产生的自旋角动量  $P_z$  在  $Z$  轴上的投影不能为任意值。必须符合空间量子化规律,其大小为

$$P_z = m \hbar \quad (9-9)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (9-10)$$

式中, $h$  为普朗克常数; $m$  为磁量子数, $m = I, I-1, \dots, -I$ 。

对于自旋量子数为  $I$  的原子核, $P_z$  共有  $(2I+1)$  个数值。与此相应,原子核的核磁矩  $\mu_N$  在  $Z$  轴的投影为:

$$\mu_N = r P_z = r m \hbar \quad (9-11)$$

按照量子力学观点,自旋量子数为  $I$  的核在外磁场中有  $2I+1$  个不同的取向,分别对应于  $2I+1$  个能级,也就是说核磁矩在外磁场中能量也是量子化的,这些能级的能量为

$$E = -\mu_N H = -r m \hbar H \quad (9-12)$$

式中, $H$  为外加磁场。

根据量子数的选择定则,磁能级跃迁的条件是  $\Delta m = \pm 1$ ,因此跃迁的能量变化为

$$\Delta E = r \hbar H \quad (9-13)$$

通常原子核在外加磁场作用下,一方面自旋,另一方面绕磁场进动。此时进动频率  $\nu_0$  与外加磁场  $H$  有如下关系:

$$2\pi\nu_0 = r H \quad (9-14)$$

如果在上述磁场的垂直方向再加一个比  $H$  小得多的交变射频场  $H_1$  时,当交变射频场的频率与磁场中某一原子核的进动频率相同时,原子核就能吸收电磁波的能量(即能量满足



$\Delta E = h\nu_0 = r\eta H$ ), 从低能级状态跃到高能级状态, 从而产生核磁共振现象。从以上分析可知, 发生核磁共振的条件是:

$$\nu_0 = \frac{r}{2\pi} H \quad (9-15)$$

某种核的具体共振条件( $H, \nu_0$ )是由核的本质( $r$ )决定的。而在一定强度的外磁场中, 只有一种跃迁频率, 每种核的共振频率  $\nu_0$  与  $H$  有关。

应该指出, 只有  $I \neq 0$  的原子核才会产生核磁共振吸收。其中自旋量子数等于  $1/2$  的核, 可以看做核电荷均匀分布在球表面的自旋体, 因为它具有循环电荷所具有的磁矩, 且电四极矩  $Q$  为零。这类核特别适用于做高分辨率核磁共振实验。对于自旋量子数大于  $1/2$  的核, 其行为类似于非球体电荷分布的自旋体。其中,  ${}^1_1\text{D}^7, {}^{14}_7\text{N}^{14} \dots$  其核电四极矩  $Q > 0$ , 为长椭球体; 对于  ${}^{17}_8\text{O}^{17}, {}^{33}_{16}\text{S}^{33}, {}^{35}_{17}\text{Cl}^{35} \dots$  其核电四极矩  $Q < 0$ , 为扁椭球体。电四极矩不为 0 的核, 可影响弛豫时间, 因而会影响到和相邻核的偶合, 而使谱线变宽。

## 二、测量方法

测量核磁共振可用连续波谱仪法。测量原理见图 9-21。

测量部分为一个能产生强磁场以及可以调制磁场的电磁铁, 磁场中放置一个高频线圈, 用于产生射频场  $H_1$ 。试样放在线圈中, 由射频发生器供给射频电流, 用射频电桥做探测器, 通过探头测量试样影响射频功率的情况。再由电子系统进行显示和记录。当射频频率  $\nu$  达到共振频率时 (射频频率和磁场中某一原子核的进动频率  $\nu_0$  相同), 便会出现共振吸收峰; 或者频率不变, 而改变磁场强度, 当磁场满足  $\Delta E = h\nu_0 = r\eta H$  的关系时, 也会出现共振吸收峰。吸收强度相对  $H_1$  的频率  $\nu$  的关系曲线或磁场强度  $H$  的变化曲线即测量所得到的核磁共振谱。核磁共振测量所需的试样一般为  $1 \sim 10 \text{ g}$ , 金属试样的厚度为  $500/\mu\delta\nu$ , 其中  $\mu$  为材料的相对电导率, 单位为  $[\text{m}/(\text{Q} \cdot \text{mm})]$ ,  $\nu$  为频率, 单位为  $[\text{MHz}]$ 。

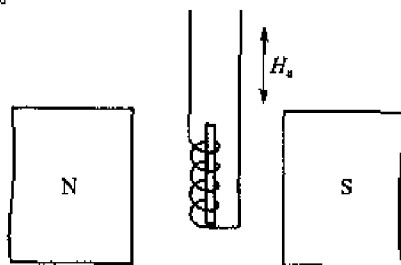


图 9-21 核磁共振测量原理示意图

## 三、化学位移

由前述可知, 同种核应有相同的共振频率 (在一定外加磁场下)。但进一步的实验证明: 在恒定的射频场中, 同种核的共振频率不是相同值, 共振位置也不是一个定值, 而是随核的化学环境不同而稍有不同。图 9-22 是乙醇质子 NMR 谱 ( ${}^1\text{H}$  NMR), 它分裂为三组峰, 相对强度比为  $3:2:1$ 。人们将同类核因化学环境相异而引起的共振频率不同的现象称为化学位移。化学位移与核外电子云对外加磁场的屏蔽作用有关, 质子被电子云包围, 而电子在与外部磁场垂直的平面上循环, 会产生与外部磁场方向相反的感应磁场。核周围的电子对核的这种作用



叫做屏蔽作用。磁屏蔽受到电负性、磁各向异性效应、氢键、旋转受阻、对称性等因素的影响。通常研究化学位移的因素可归结为研究影响磁屏蔽的问题。

#### 四、核自旋——自旋偶合作用

在比图 9-22 更高分辨率下测量乙醇的  $H^1$  谱,发现原有三条谱线的每一条进一步分裂为更多的谱线,对应于  $-CH_3$  的谱线位置分裂为三重峰,而对应于  $-CH_2$  谱线位置分裂为四重峰,见图 9-23。这种分裂起因于核  $i$  与核  $j$  的磁矩  $\mu_i$  和  $\mu_j$  间的相互作用,通常用自旋偶合常数  $J_{ij}$  来表示偶合作用的大小。 $J_{ij}$  之大小与核磁的原子序数、化学键数目、核的电荷密度及分子中取代基等因素有关。这种由核自旋彼此相互作用引起的能级进一步分裂的现象称为自旋偶合或自旋裂分。

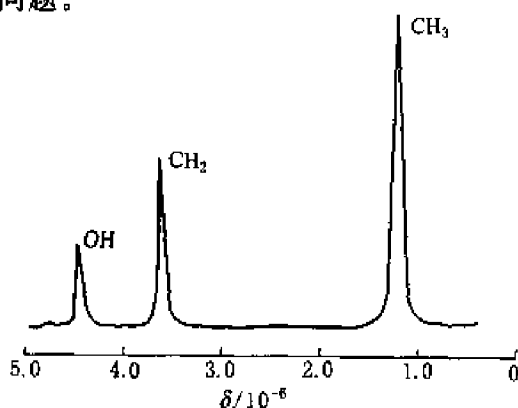


图 9-22 乙醇的低分辨率  $H^1$  NMR 谱

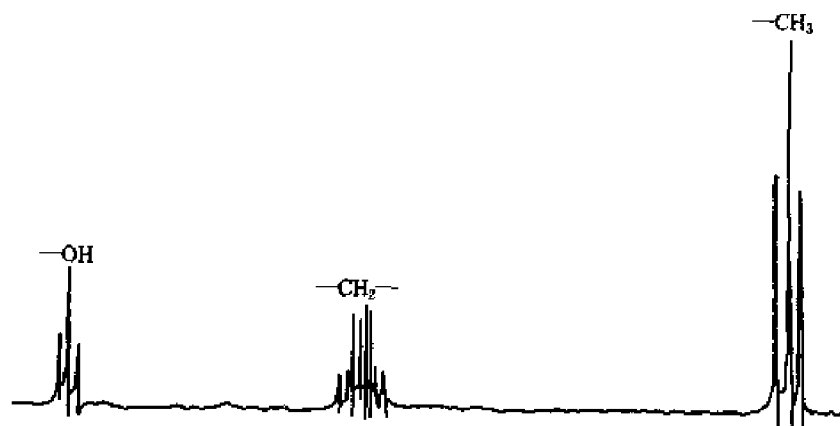


图 9-23 乙醇的高分辨率  $H^1$  NMR 谱

#### 五、在金属材料研究中的应用

核自旋  $I=1/2$  的核,共振频率较高,在化学研究中较为常用。但对过渡金属来说,大多数情况下,天然丰度低,核自旋  $I>1/2$ ,又由于核的四极矩弛豫等原因,往往灵敏度较低,谱线会加宽。从化学位移数据中只能得到较少的信息,但通过对过渡金属的 NMR 测量,仍能获取有关自旋-晶格弛豫速度以及谱线宽度变化的相关信息。

##### (一) 测量超精细场

根据 NMR 谱可精确地确定出材料内部超精细场,由于超精细场的大小和方向与核和核外电子相互作用有关,后者取决于核外电子结构和核的近邻组态。所以分析材料的超精细场能够找出材料微观结构的变化和成分、工艺、环境温度、压力和磁场之间的关系。并可找出宏





观性能和微观结构之间的联系,在这方面,已经发现材料的磁化强度和超精细场成正比。

### (二)研究局域环境和有序结构

由于合金中溶质和溶剂原子处的有效场与它们的原子组态有关,通过 NMR 谱线的位置和强度测量,可分析核的近邻组态。基于这个关系,在研究合金原子的局域环境和有序结构以及成分和工艺条件对它们的影响方面已经进行了大量的研究工作。

例如,对于  $r_{\text{Al}}=14\%\sim 28\%$  的铁-铝合金,经用 NMR 谱分析,据超精细场确定  $\text{Fe}_3\text{Al}$  有序相中原子的排布存在两种情况:一种情况是在中心的铁原子周围有 8 个最近邻铁原子和 6 个次近邻的铝原子;另一种情况是有 4 个最近邻铁原子和 4 个最近邻铝原子及 6 个次近邻铁原子。在有序相  $\text{Fe}_{13}\text{Al}_3$  中也有两种情况:一是中心铁原子周围有 8 个铁原子是最近邻,6 个铝原子是次近邻;二是 5 个铁原子、3 个铝原子是最近邻,6 个铁原子是次近邻。这样不仅从 NMR 谱分析了有序相存在的成分及工艺条件,而且还明确地揭示了有序相的结构。

### (三)沉淀现象的研究

合金在沉淀过程中,随着时效处理工艺条件的变化,溶质原子的分布及变化情况可以根据超精细场的分析确定出来。

例如,在对  $r_{\text{Cu}}=3.5\%$  的铜合金进行时效处理时发现,600℃ 时效在铜的基体上析出钴的微粒,因此,在 -73 K 测量时,在频率为 218 MHz 处出现了核磁共振线,经确定析出相是尺寸相当 1.5~1.7  $\mu\text{m}$  面心立方的钴。同时还发现,钴的共振线强度随着时间的延长而增高,它表明,析出粒子的数量(体积)随着时效时间加长呈线性增加。从主线和卫星线相对积分强度计算出的钴粒子中铜的浓度,大约是  $r_{\text{Cu}}=0.5\%$ 。当粒子的尺寸  $>3 \mu\text{m}$  时,共振频率便急剧下降,这是由于析出相与基体共格联系减弱的结果,它与电镜分析结果完全一致,而测量精度比电镜还高。

### (四)缺陷的研究

位错应变场能使核周围的电场梯度增大,从而使 NMR 谱中的卫星峰首先被加宽,随着电场梯度进一步增加,中心峰也被加宽,据此,可以研究影响电场梯度发生变化的结构因素。

例如,铜由于塑性形变几乎可使卫星峰消失,而在回复过程中,由于晶体中的位错发生攀移,形成位错墙,使大部分核的周围回复立方对称结构,从而使共振峰的强度增大,这种分析可用于研究退火时的多边化过程。

核磁共振分析技术除了已应用于金属材料外,在聚合物材料的微结构分析和研究中也得到了广泛的应用。此外在生物学、医学和药物学等领域中的应用也得到了迅速发展,几乎对具有磁矩的核都可以进行检测和分析。



### 参考文献

- 1 利弗森 E. 材料的特征检测(第 II 部分). 见:材料科学与技术丛书:第 2A 卷. 叶恒强等译. 北京:科学出版社,1998
- 2 黄德欢. 纳米技术与应用. 上海:中国纺织大学出版社,2001
- 3 白春礼,田芳,罗克. 扫描力显微术. 北京:科学出版社,2000
- 4 黄惠忠等. 论表面分析及其在材料研究中的应用. 北京:科学技术文献出版社,2002
- 5 周玉等编. 材料分析方法. 北京:机械工业出版社,1999
- 6 左演声,陈文哲,梁伟. 材料现代分析方法. 北京:北京工业大学出版社,2000
- 7 常铁军,祁欣. 材料近代分析测试方法. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1999
- 8 吴刚等. 材料结构表征及应用. 北京:化学工业出版社,2002

### 习题与思考题

1. 扫描隧道显微镜的基本原理是什么? 主要工作模式是什么? 适于分析什么样品?
2. 原子力显微镜的工作原理及成像模式是什么?
3. 离子探针仪是怎样鉴别被测元素种类的?
4. 什么是原子探针-场离子显微镜? 举例说明其用途。
5. 核磁共振是在什么条件下产生的? 在金属材料中应用核磁共振分析技术能研究哪些问题。
6. 何谓穆斯堡尔效应? 为什么只有利固体发射源和吸收体才能实现穆斯堡尔效应?
7. 列举你所知道的用于固体表面分析的方法,试比较各种方法的技术特点并列举其典型应用实例。

# 附录

## 附录 1 常用物理常数

电子电荷 $e$	$=1.602 \times 10^{-19} \text{ C} = 4.80 \times 10^{-10} \text{ 静电单位}$
电子静止质量 $m$	$=9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
单位原子量的原子质量 $1/N$	$=1.660 \times 10^{-27} \text{ kg}$
真空中光速 $c$	$=2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
普朗克常数 $h$	$=6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
玻尔兹曼常数 $k$	$=1.380 \times 10^{-23} \text{ mol}^{-1}$
阿伏伽德罗常数 $N_A$	$=6.023 \times 10^{23} \text{ J} \cdot \text{K}$
通用气体常数 $R(kN_A)$	$=8.314 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
真空介电常数 $\epsilon_0$	$=8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
真空磁导率 $\mu_0$	$=1.257 \times 10^{-6} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$

## 附录 2 某些特征 X 射线的波长及吸收限

$\times 10^{-1} \text{ nm}$

原子序数	元素	$K_{\alpha 1}$ (强)	$K_{\alpha 2}$ (很强)	$K_{\beta 1}$ (弱)	$L_{\alpha 1}$	K 吸收限	$L_{\text{III}}$ 吸收限
3	Li	228				226.5	
4	Be	114				111	
5	B	67.6					
6	C	44.7				43.68	
7	N	31.6				30.99	
8	O	23.62				23.32	
9	F	18.32					
10	Ne	14.610		14.452		14.3018	
11	Na	11.9101		11.575		11.569	405
12	Mg	9.8900		9.521		9.5122	250.7
13	Al	8.34173	8.33934	7.960		7.94813	170.4
14	Si	7.12791	7.12542	6.753		6.738	123
15	P	6.160	6.157	5.796		5.784	94
16	S	5.37496	5.37216	5.0316		5.0185	



续表

原子序数	元素	K <sub>α2</sub> (强)	K <sub>α1</sub> (很强)	K <sub>β1</sub> (弱)	L <sub>α1</sub>	K 吸收限	L <sub>II</sub> 吸收限
17	Cl	4.7307	4.7278	4.4034		4.3971	
18	Ar	4.19474	4.19180	3.8860		3.87090	
19	K	3.7445	3.7414	3.4539		3.4385	42.1
20	Ca	3.36166	3.36839	3.0897	36.33	3.0703	35.49
21	Sc	3.0342	3.0309	2.7796	31.35	2.762	
22	Ti	2.75216	2.74851	2.51391	27.42	2.49734	27.29
23	V	2.50738	2.50356	2.28440	24.25	2.2691	
24	Cr	2.293606	2.28970	2.08487	21.64	2.07020	20.7
25	Mn	2.10578	2.101820	1.91021	19.45	1.89643	
26	Fe	1.939980	1.936042	1.75661	17.59	1.74346	17.525
27	Co	1.792850	1.788965	1.62079	15.972	1.60815	15.915
28	Ni	1.661747	1.657910	1.500135	14.561	1.48807	14.525
29	Cu	1.544390	1.540562	1.392218	13.336	1.38059	13.288
30	Zn	1.439000	1.435155	1.29525	12.254	1.2834	12.131
31	Ga	1.34399	1.340083	1.20789	11.292	1.1958	11.100
32	Ge	1.258011	1.254054	1.12894	10.4361	1.11658	10.187
33	As	1.17987	1.17588	1.05730	9.6709	1.0450	9.367
34	Se	1.10882	1.10477	0.99218	8.9900	0.97974	8.646
35	Br	1.04382	1.03974	0.93279	8.3746	0.9204	7.984
36	Kr	0.9841	0.9801	0.8785	7.817	0.86552	7.392
37	Rb	0.92969	0.925553	0.82868	7.3183	0.81554	6.862
38	Sr	0.87943	0.87526	0.78292	6.8628	0.76973	6.387
39	Y	0.83305	0.82884	0.74072	6.4488	0.72766	5.962
40	Zr	0.79015	0.78593	0.70173	6.0705	0.68883	5.579
41	Nb	0.75044	0.74620	0.66576	5.7243	0.65298	5.230
42	Mo	0.713590	0.709300	0.632288	5.40655	0.61978	4.913
43	Tc	0.67932	0.67502	0.60130	5.1148	0.58906	4.630
44	Ru	0.647408	0.643083	0.572482	4.84575	0.56051	4.369
45	Rh	0.617630	0.613279	0.545605	4.59743	0.53395	4.1299
46	Pd	0.589821	0.585448	0.520520	4.36767	0.5092	3.9074
47	Ag	0.563798	0.5594075	0.497069	4.15443	0.48589	3.6999
48	Cd	0.539422	0.535010	0.475105	3.95635	0.46407	3.5047
49	In	0.516544	0.512113	0.454545	2.17192	0.44371	3.3237
50	Sn	0.495053	0.490599	0.435236	3.59994	0.42467	3.1557
51	Sb	0.474827	0.470354	0.417085	3.43941	0.40668	3.0003
52	Te	0.455784	0.401295	0.399995	3.28920	0.38974	2.8555
53	I	0.437829	0.433318	0.383905	3.14860	0.37381	2.7196
54	Xe	0.42087	0.41634	0.36872	3.0166	0.3584	2.5926



续表

原子序数	元素	K <sub>α2</sub> (强)	K <sub>α1</sub> (很强)	K <sub>β1</sub> (弱)	L <sub>α1</sub>	K 吸收限	L <sub>β</sub> 吸收限
55	Cs	0.404835	0.400290	0.354364	2.8924	0.34451	2.4740
56	Ba	0.389668	0.385111	0.340811	2.77595	0.33104	2.3629
57	La	0.375313	0.370737	0.327983	3.66570	0.31844	2.261
58	Ce	0.361683	0.357092	0.315816	2.5615	0.30648	2.166
59	Pr	0.348749	0.344140	0.304261	2.4630	0.29518	2.0791
60	Nd	0.336472	0.331846	0.293299	2.3704	0.28453	1.9967
61	Pm	0.324803	0.320160	0.23290	2.2822	0.27431	1.9191
62	Sm	0.313698	0.309040	0.27301	2.1998	0.26464	1.8457
63	Eu	0.303118	0.298446	0.263577	2.1209	0.25553	1.7761
64	Cd	0.293038	0.288353	0.25460	2.0468	0.24681	1.7117
65	Tb	0.283423	0.278724	0.24608	1.9765	0.23841	1.6497
66	Dy	0.274247	0.269533	0.23788	1.90881	0.23048	1.5916
67	Ho	0.265486	0.260756	0.23012	1.8450	0.22291	1.5368
68	Er	0.257110	0.252365	0.22266	1.78425	0.21567	1.4835
69	Tm	0.249095	0.244338	0.21556	1.7268	0.20880	1.4334
70	Yb	0.241424	0.236655	0.20884	1.67189	0.20224	1.3862
71	Lu	0.234081	0.229298	0.20231	1.61951	0.19585	1.3405
72	Hf	0.227024	0.222227	0.19607	1.56958	0.18982	1.2972
73	Ta	0.220305	0.215497	0.190089	1.52197	0.18394	1.2553
74	W	0.213828	0.2090100	0.184374	1.47639	0.17837	1.2155
75	Re	0.207611	0.202781	0.178880	1.43200	0.17302	1.1773
76	Os	0.201639	0.196794	0.173611	1.39121	0.16787	1.1408
77	Ir	0.195904	0.191047	0.168542	1.35128	0.16292	1.1058
78	Pt	0.190381	0.185511	0.163675	1.31304	0.15818	1.0723
79	Au	0.185075	0.180195	0.158982	1.27640	0.153593	1.04000
80	Hg	0.179958	0.175068	0.154487	1.24120	0.14918	1.0091
81	Tl	0.175036	0.170136	0.150142	1.20739	0.14495	0.9793
82	Pb	0.170294	0.165376	0.145970	1.17501	0.140880	0.95073
83	Bi	0.165717	0.160789	0.141948	1.14386	0.13694	0.9234
84	Po	0.16130	0.15636	0.13807	1.11386		
85	At	0.15705	0.15210	0.13432	1.08500		
86	Rn	0.15294	0.14798	0.13069	1.05723		
87	Fr	0.14896	0.14399	0.12719	1.03049		
88	Ra	0.14512	0.14014	0.12382	1.00473		0.8028
89	Ac	0.14141	0.136417	0.12055	0.97993		
90	Th	0.137829	0.132813	0.117396	0.95600	0.11307	0.7607
91	Pa	0.134343	0.129325	0.114345	0.93284		
92	U	0.130968	0.125947	0.111394	0.910639	0.10723	0.7223

附录3 元素质量吸收系数  $\mu_m$  及密度  $\rho$ 

原子 序数	元素	密度 $/(g \cdot cm^{-3})$	质量吸收系数 $/(cm^2 \cdot g^{-1})$					
			Mo-K $\alpha$ 0.0711 nm	Cu-K $\alpha$ 0.1542 nm	Ni-K $\alpha$ 0.1659 nm	Co-K $\alpha$ 0.179 nm	Fe-K $\alpha$ 0.1937 nm	Cr-K $\alpha$ 0.2291 nm
3	Li	0.53	0.22	0.68	0.87	1.13	1.48	2.11
4	Be	1.82	0.30	1.35	1.80	2.42	3.24	4.74
5	B	2.30	0.45	3.06	3.79	4.67	5.80	9.37
6	C	2.22(石墨)	0.70	5.50	6.76	8.05	10.73	17.9
7	N	$1.1649 \times 10^{-3}$	1.10	8.51	10.7	13.6	17.3	27.7
8	O	$1.3318 \times 10^{-3}$	1.50	12.7	16.2	20.2	25.2	40.1
11	Na	0.97	3.36	30.9	37.9	46.2	56.9	92.5
12	Mg	1.74	4.38	40.6	47.9	60.0	75.7	120.1
13	Al	2.70	5.30	48.7	58.4	73.4	92.8	149
14	Si	2.33	6.70	60.3	75.8	94.1	116.3	192
15	P	1.82(黄)	7.98	73.0	90.5	113	141.1	223
16	S	2.07(黄)	10.03	91.3	112	139	175	273
19	K	0.86	16.7	143	179	218	269	425
20	Ca	1.55	19.8	172	210	257	317	508
22	Ti	4.54	23.7	204	247	304	377	603
23	V	6.00	26.5	227	275	339	422	77.3
24	Cr	7.19	30.4	259	316	392	490	99.9
25	Mn	7.43	33.5	284	348	431	63.6	99.4
26	Fe	7.87	38.3	324	397	59.5	72.8	114.6
27	Co	8.90	41.6	354	54.4	65.9	80.6	125.8
28	Ni	8.90	47.4	49.2	61.0	75.1	93.1	145
29	Cu	8.96	49.7	52.7	65.0	79.8	98.8	154
30	Zn	7.13	54.8	59.0	72.1	88.5	109.4	169
31	Ga	5.19	57.3	63.3	76.9	94.3	116.5	179
32	Ge	5.36	63.4	69.4	84.2	104	128.4	196
33	As	5.73	69.5	76.5	93.8	115	142	218
38	Sr	2.6	101.2	119	145	176	214	334
40	Zr	6.50	17.2	143	173	211	260	391
41	Nb	8.57	18.7	153	183	225	279	415
42	Mo	10.2	20.2	164	197	242	299	439
45	Rh	12.4	25.3	198	240	293	361	522
46	Pd	12.0	26.7	207	254	308	376	545
47	Ag	10.49	28.6	223	276	332	402	585
48	Cd	8.65	29.9	234	289	352	417	608
50	Sn	7.30	33.3	265	322	382	457	681
51	Sb	6062	35.3	284	342	404	482	727
56	Ba	3.50	45.2	359	423	501	599	819
57	La	6.19	47.9	378	444		632	218
73	Ta	16.6	100.7	164	200	246	305	440
74	W	19.3	105.4	171	209	258	320	456
77	Ir	22.5	117.9	194	226	292	362	498
79	Au	19.32	128	214	260	317	390	537
82	Pb	11.34	141	241	294	354	429	585

附录4 原子散射因子  $f$ 

原子 序数	元素	$\lambda \sin \theta / \text{nm}^{-1}$												
		0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0
3	Li	3.0	2.2	1.8	1.5	1.2	1.0	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	
4	Be	4.0	2.9	1.9	1.7	1.6	1.4	1.2	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	
5	B	5.0	3.5	2.4	1.9	1.7	1.5	1.4	1.2	1.2	1.0	0.9	0.7	
6	C	6.0	4.6	3.0	2.2	1.9	1.7	1.6	1.4	1.3	1.2	1.0	0.9	
7	N	7.0	5.8	4.2	3.0	2.3	1.9	1.7	1.5	1.5	1.4	1.3	1.2	
8	O	8.0	7.1	5.3	3.9	2.9	2.2	1.8	1.6	1.5	1.4	1.4	1.3	
9	F	9.0	7.8	6.2	4.5	3.4	2.7	2.2	1.9	1.7	1.6	1.5	1.4	
11	Na	11.0	9.7	8.2	6.7	5.3	4.1	3.2	2.7	2.3	2.0	1.8	1.6	
12	Mg	12.0	10.5	8.6	7.3	6.0	4.8	3.9	3.2	2.6	2.2	2.0	1.8	
13	Al	13.0	11.0	9.0	7.8	6.6	5.5	4.5	3.7	3.1	2.7	2.3	2.0	
14	Si	14.0	11.4	9.4	8.2	7.2	6.1	5.1	4.2	3.4	3.0	2.6	2.3	
15	P	15.0	12.4	10.0	8.5	7.5	6.5	5.65	4.8	4.1	3.4	3.0	2.6	
16	S	16.0	13.6	10.7	9.0	7.9	6.9	6.0	5.3	4.5	3.9	3.4	2.9	
17	Cl	17.0	14.6	11.3	9.3	8.1	7.3	6.5	5.8	5.1	4.4	3.9	3.4	
19	K	19.0	16.5	13.3	10.8	9.2	7.9	6.7	5.9	5.2	4.6	4.2	3.7	3.3
20	Ca	20.0	17.5	14.1	11.4	9.7	8.4	7.3	6.3	5.6	4.9	4.5	4.0	3.6
22	Ti	22.0	19.3	15.7	12.8	10.9	9.5	8.2	7.2	6.3	5.6	5.0	4.6	4.2
23	V	23.0	20.2	16.6	13.5	11.5	10.1	8.7	7.6	6.7	5.9	5.3	4.9	4.4
24	Cr	24.0	21.1	17.4	14.2	12.1	10.6	9.2	8.0	7.1	6.3	5.7	5.1	4.6
25	Mn	25.0	22.1	18.2	14.9	12.7	11.1	9.7	8.4	7.5	6.6	6.0	5.4	4.9
26	Fe	26.0	23.1	18.9	15.6	13.3	11.6	10.2	8.9	7.9	7.0	6.3	5.7	5.2
27	Co	27.0	24.1	19.8	16.4	14.0	12.1	10.7	9.3	8.3	7.3	6.7	6.0	5.5
28	Ni	28.0	25.0	20.7	17.2	14.6	12.7	11.2	9.8	8.7	7.7	7.0	6.3	5.8
29	Cu	29.0	25.9	21.6	17.9	15.2	13.3	11.7	10.2	9.1	8.1	7.3	6.6	6.0
30	Zn	30.0	26.8	22.4	18.6	15.8	13.9	12.2	10.7	9.6	8.5	7.6	6.9	6.3
31	Ga	31.0	27.8	23.3	19.3	16.5	14.5	12.7	11.2	10.0	8.9	7.9	7.3	6.7
32	Ge	32.0	28.8	24.1	20.0	17.1	15.0	13.2	11.6	10.4	9.3	8.3	7.6	7.0
38	Sr	38.0	34.4	29.0	24.5	20.8	18.4	16.4	14.6	12.9	11.6	10.5	9.5	8.7
40	Zr	40.0	36.3	30.8	26.0	22.1	19.7	17.5	15.6	13.8	12.4	11.2	10.2	9.3
41	Nb	41.0	37.3	31.7	26.8	22.8	20.2	18.1	16.0	14.3	12.8	11.6	10.6	9.7
42	Mo	42.0	38.2	32.6	27.6	23.5	20.3	18.6	16.5	14.8	13.2	12.0	10.9	10.0
45	Rh	45.0	41.0	35.1	29.9	25.4	22.5	20.2	18.0	16.1	14.5	13.1	12.0	11.0
46	Pd	46.0	41.9	36.0	30.7	26.2	23.1	20.8	18.5	16.6	14.9	13.6	12.3	11.3
47	Ag	47.0	42.8	36.9	31.5	26.9	23.8	21.3	19.0	17.1	15.3	14.0	12.7	11.7
48	Cd	48.0	43.7	37.7	32.2	27.5	24.4	21.8	19.6	17.6	15.7	14.3	13.0	12.0
49	In	49.0	44.7	38.6	33.0	28.1	25.0	22.4	20.1	18.0	16.2	14.7	13.4	12.3
50	Sn	50.0	45.7	39.5	33.8	28.7	25.6	22.9	20.6	18.5	16.6	15.1	13.7	12.7
51	Sb	51.0	46.7	40.4	34.6	29.5	26.3	23.5	21.1	19.0	17.0	15.5	14.1	13.0
56	Ba	56.0	51.7	44.7	38.4	33.1	29.3	26.4	23.7	21.3	19.2	17.4	16.0	14.7
57	La	57.0	52.6	45.6	39.3	33.8	29.8	26.9	24.3	21.9	19.7	17.0	16.4	15.0
73	Ta	73.0	67.8	59.5	52.0	45.3	39.9	36.2	32.9	29.8	27.1	24.7	22.6	20.9
74	W	74.0	68.8	60.4	52.8	46.1	40.5	36.8	33.5	30.4	27.6	25.2	23.0	21.3
78	Pt	78.0	72.6	64.0	56.2	48.9	43.1	39.2	35.6	32.5	29.5	27.0	24.7	22.7
79	Au	79.0	73.6	65.0	57.0	49.7	43.8	39.8	36.2	33.1	30.0	27.4	25.1	23.1
82	Pb	82.0	76.5	67.5	59.5	51.9	45.7	41.6	37.9	34.6	31.5	28.8	26.4	24.5

附录5 原子散射因子校正值  $\Delta f$ 

元素	$\lambda/\lambda_K$											
	0.5	0.7	0.8	0.9	0.95	1.005	1.05	1.1	1.2	1.4	1.8	$\infty$
Ti	-0.30	0.18	0.67	1.75	2.78	5.83	3.38	2.77	2.26	1.88	1.62	1.37
V		0.18	0.67	1.73	2.76	5.78	3.35	2.75	2.24	1.86	1.60	1.36
Cr		0.18	0.66	1.71	2.73	5.73	3.32	2.72	2.22	1.84	1.58	1.34
Mn		0.18	0.66	1.71	2.72	5.71	3.31	2.71	2.21	1.83	1.58	1.34
Fe		0.17	0.65	1.70	2.71	5.69	3.30	2.70	2.21	1.83	1.58	1.33
Co		0.17	0.65	1.69	2.69	5.66	3.28	2.69	2.19	1.82	1.57	1.33
Ni		0.17	0.64	1.68	2.68	5.63	3.26	2.67	2.18	1.81	1.56	1.32
Cu		0.17	0.64	1.67	2.66	5.60	3.24	2.66	2.17	1.80	1.55	1.31
Zn		0.16	0.64	1.67	2.65	5.58	3.23	2.65	2.16	1.79	1.54	1.30
Ge		0.16	0.63	1.65	2.63	5.53	3.20	2.62	2.14	1.77	1.53	1.29
Sr	-0.26	0.15	0.62	1.62	2.56	5.41	3.13	2.56	2.10	1.73	1.49	1.26
Zr		0.15	0.61	1.60	2.55	5.37	3.11	2.55	2.08	1.72	1.48	1.25
Nb		0.15	0.61	1.59	2.53	5.34	3.10	2.53	2.07	1.71	1.47	1.24
Mo		0.15	0.60	1.58	2.52	5.32	3.08	2.52	2.06	1.70	1.47	1.24
W	-0.25	0.13	0.54	1.45	2.42	4.94	2.85	2.33	1.90	1.57	1.36	1.15

附录6 各种点阵的结构因子  $F^2$ 

点阵类型	简单点阵	底心点阵	体心立方点阵	面心立方点阵	密积六方点阵
结构因子 $F^2$	$f^2$	$H+K=$ 偶数时 $4f^2$	$H+K+L=$ 偶数时 $4f^2$	$H, K, L$ 为同性数时 $16f^2$	$H+2K=3n$ ( $n$ 为整数), $L=$ 奇数时, 0
					$H+2K=3n$ ( $n$ 为整数), $L=$ 偶数时, $4f^2$
		$H+K=$ 奇数时 0	$H+K+L=$ 奇数时 0	$H, K, L$ 为异性数时 0	$H+2K=3n+1$ ( $n$ 为整数), $L=$ 奇数时, $3f^2$
					$H+2K=3n+1$ ( $n$ 为整数), $L=$ 偶数时, $f^2$





## 附录7 粉末法的多重性因子

晶 系	指 数									
	h00	0k0	00l	hhh	hho	hko	okl	h0l	kk1	hkl
立方晶系	6			8	12	24 *			24	48 *
六方和菱方晶系	6		2		6	12 *	12 *		12 *	24 *
正方晶系	4		2		4	8 *	8		8	16 *
斜方晶系	2	2	2			4	4	4		8
单斜晶系	2	2	2			4	4	2		4
三斜晶系	2	2	2			2	2	2		2

\* 系指通常的多重性因子。在某些晶体中具有此种指数的两晶面,其晶面间距相同,但结构因数不同,因而每族晶面的多重性因子应为上列数值的一半。

附录8 某些物质的特征温度<sup>①</sup>

物质	$\theta/K$	物质	$\theta/K$	物质	$\theta/K$	物质	$\theta/K$
Ag	210	Cr	485	KBr	177	Pd	275
Al	400	Cu	320	KCl	230	Pt	230
Au	175	Fe	453	Li	510	Sn(白)	130
Be	900	FeS <sub>2</sub>	645	Mg	320	Ta	245
Bi	100	Hg	97	Mo	380	Tl	96
Ca	230	I	106	Na	202	W	310
CaF	474	Ir	285	NaCl	281	Zn	235
Cd	168	In	100	Ni	375	金刚石	~2000
Co	410	K	126	Pb	88		

附录9 德拜函数 $\frac{\phi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4}$ 之值

$\chi$	$\frac{\phi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4}$	$\chi$	$\frac{\phi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4}$
0.0	$\infty$	3.0	0.411
0.2	5.005	4.0	0.347
0.4	2.510	5.0	0.3142
0.6	1.683	6.0	0.2952



续表

$\chi$	$\frac{\phi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4}$	$\chi$	$\frac{\phi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4}$
0.8	1.273	7.0	0.2834
1.0	1.028	8.0	0.2756
1.2	0.867	9.0	0.2703
1.4	0.753	10	0.2664
1.6	0.668	12	0.2614
1.8	0.604	14	0.25814
2.0	0.554	16	0.25644
2.5	0.466	20	0.25411

附录 10  $\mu_r < 5$  时的圆柱粉末试样的吸收因子  $A(\theta)$ 

$\mu_r$	$\theta / ^\circ$									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0.0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
0.1	0.847	0.8475	0.8481	0.8486	0.8493	0.8499	0.850	0.8502	0.8505	0.851
0.2	0.712	0.7135	0.7150	0.7165	0.7181	0.7200	0.7222	0.7245	0.7270	0.729
0.4	0.510	0.5135	0.5162	0.5200	0.5245	0.5308	0.5390	0.5460	0.5510	0.556
0.6	0.369	0.3709	0.3759	0.3832	0.3910	0.4020	0.4145	0.4255	0.4330	0.436
0.8	0.268	0.2701	0.2762	0.2862	0.2985	0.3130	0.3278	0.3410	0.3520	0.356
1.0	0.1977	0.2002	0.2075	0.2190	0.2338	0.2507	0.2672	0.2810	0.2910	0.295
1.2	0.1459	0.1487	0.1571	0.1702	0.1865	0.2052	0.2232	0.2381	0.2473	0.2510
1.4	0.1084	0.1115	0.1203	0.1342	0.1518	0.1710	0.1892	0.2044	0.2184	0.2180
1.6	0.0811	0.0841	0.0940	0.1085	0.1260	0.1452	0.1632	0.1808	0.1900	0.1932
1.8	0.0615	0.0695	0.0747	0.0888	0.1063	0.1250	0.1426	0.1580	0.1692	0.1730
2.0	0.0471	0.0502	0.0600	0.0741	0.0914	0.1099	0.1271	0.1420	0.1528	0.1567
2.2	0.0367	0.0402	0.0500	0.0636	0.0800	0.0961	0.1146	0.1277	0.1388	0.1426
2.4	0.0287	0.0317	0.0412	0.0548	0.0706	0.0859	0.1037	0.1169	0.1271	0.1309
2.6	0.0227	0.0258	0.0349	0.0478	0.0631	0.0777	0.0947	0.1073	0.1173	0.1211
2.8	0.01803	0.0212	0.0300	0.0420	0.0563	0.0702	0.0870	0.0998	0.1095	0.1127
3.0	0.01436	0.0173	0.0262	0.0375	0.0510	0.0640	0.0797	0.0914	0.0993	0.1054
3.2	0.01159	0.0142	0.0228	0.0338	0.0468	0.0604	0.0740	0.0862	0.0958	0.0999
3.4	0.00955	0.0121	0.0205	0.0306	0.0430	0.0561	0.0691	0.0810	0.0900	0.0983
3.6	0.00796	0.0106	0.0179	0.0281	0.0399	0.0521	0.0649	0.0762	0.0850	0.0881
3.8	0.00670	0.00928	0.0162	0.0260	0.0370	0.0489	0.0611	0.0722	0.0806	0.0836
4.0	0.00568	0.00810	0.0147	0.0239	0.0347	0.0408	0.0576	0.0682	0.0764	0.0794
4.2	0.00488	0.00715	0.0134	0.0222	0.0324	0.0432	0.0541	0.0645	0.0726	0.0755
4.4	0.00420	0.00641	0.0124	0.0207	0.0305	0.0408	0.0517	0.0615	0.0692	0.0721
4.6	0.00364	0.00569	0.0114	0.0195	0.0289	0.0388	0.0492	0.0587	0.0662	0.0689
4.8	0.00316	0.00518	0.0106	0.0183	0.0274	0.0370	0.0457	0.0560	0.0636	0.0661
5.0	0.00275	0.00468	0.0100	0.0173	0.0260	0.0352	0.0448	0.0540	0.0610	0.0635

附录 11  $\mu_r > 5$  时的圆柱粉末试样的吸收因子  $A(\theta)$  相对值

$\mu_r$	$\theta / ^\circ$						
	0	22.5	35	45	55	67.5	90
5.0	4.34	18.71	33.93	48.00	62.8	81.0	100
5.5	3.60	17.78	32.95	47.05	62.0	80.4	100
6.0	2.91	17.01	32.10	46.25	61.3	79.9	100
6.5	2.44	16.40	31.40	45.60	60.7	79.5	100
7.0	2.12	15.89	30.80	45.05	60.2	79.2	100
7.5	1.83	15.46	30.30	44.50	59.8	78.9	100
8.0	1.61	15.09	29.85	44.05	59.4	78.6	100
9.0	1.26	14.45	29.10	43.35	58.7	78.1	100
10.0	1.02	13.98	28.55	42.75	58.2	77.7	100
11.0	0.84	13.59	28.10	42.25	57.8	77.4	100
12.0	0.69	13.26	27.70	41.85	57.4	77.2	100
13.0	0.59	13.00	27.40	41.50	57.1	77.0	100
14.0	0.50	12.78	27.15	41.25	56.9	76.8	100
15.0	0.44	12.59	26.90	41.00	56.7	76.7	100
20.0	0.25	11.93	26.05	40.20	55.9	76.2	100
25.0	0.16	11.55	25.60	39.70	55.4	75.8	100
30.0	0.11	11.29	25.25	39.35	55.1	75.6	100
40.0	0.06	10.97	24.85	38.95	54.8	75.3	100
50.0	0.04	10.79	24.60	38.70	54.5	75.1	100
75.0	0.02	10.54	24.30	38.40	54.2	74.9	100
100	0.01	10.42	24.10	38.20	54.0	74.8	100
200	0.00	10.18	23.90	38.00	53.8	74.6	100
$\infty$	0.00	10.07	23.65	37.70	53.6	74.4	100

附录 12 元素的物理性质

元素	化学符号	原子序数	原子量	密度 (20℃) ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	熔点 /℃	沸点 /℃	点阵类型	点阵参数				常数所 适用温 度/℃
								$a/$ ( $10^{-1} \text{ nm}$ )	$b/$ ( $10^{-1} \text{ nm}$ )	$c/$ ( $10^{-1} \text{ nm}$ )	晶轴间 夹角	
银	Ag	47	107.880	10.49	960.80	2210	面心立方	4.0856	—	—	—	20
铝	Al	13	26.98	2.699	660	2450	面心立方	4.0491	—	—	—	20
砷	As	33	74.91	5.72	817	2970	菱形	4.159	—	—	$\alpha = 53^\circ 49'$	20



续表

元素	化学符号	原子序数	原子量	密度 (20℃) /(g·cm <sup>-3</sup> )	熔点 /℃	沸点 /℃	点阵类型	点阵参数				常数所 适用温 度/℃
								a/ (10 <sup>-1</sup> nm)	b/ (10 <sup>-1</sup> nm)	c/ (10 <sup>-1</sup> nm)	晶轴间 夹角	
金	Au	79	197.0	19.32	1063.0±0.0	613(升华)	面心立方	4.0783	—	—	—	20
硼	B	5	10.82	2.34	2030(约)	—	正交	17.89	8.95	10.15	—	—
钡	Ba	56	137.36	3.5	714	1640	体心立方	5.025	—	—	—	20
铍(α)	Be	4	9.013	1.848	1277	2770	六角*	2.2858	—	3.5842	—	20
铋	Bi	83	209.00	9.80	271.3	1560	菱形	4.7457	—	—	α=57°14.2'	20
碳(石墨)	C	6	12.011	2.25	3727	4830	六角*	2.4614	—	6.7014	—	20
钙(α)	Ca	20	40.80	1.55	838	1440	面心立方*	5.582	—	—	—	20
镉	Cd	48	112.41	8.65	320.9	765	六角	2.9787	—	5.617	—	20
铈	Ce	58	140.13	6.77	804	3470	面心立方*	5.16	—	—	—	室温
钴(α)	Co	27	58.94	8.85	1495±1	2900	六方*	2.5071	—	4.0686	—	20
铬	Cr	24	52.01	7.19	1875	2665	体心立方	2.8845	—	—	—	-173
铯	Cs	55	132.91	1.903	28.7	690	体心立方	6.06	—	—	—	20
铜	Cu	29	63.54	8.96	1083.0±0.1	2595	面心立方	3.6153	—	—	—	20
铁(α)	Fe	26	55.85	7.87	1536.5±1	3000±150	体心立方*	2.8664	—	—	—	—
镓	Ga	31	67.92	5.907	29.78	2237	正交	3.526	4.520	7.660	—	20
锗	Ge	32	72.60	5.323	937.4±1.5	2830	面心立方	5.658	—	—	—	20
氢	H	1	1.0080	8.99×10 <sup>-5</sup>	-259.19	-252.7	六角	3.76	—	6.13	—	-271
铪	Hf	72	178.58	13.09	2222±30	5400	六角	3.1883	—	5.0422	—	20
汞	Hg	80	200.61	13.546	-38.36	357	菱形	3.005	—	—	α=70°31.7'	-46
碘	I	53	126.91	4.94	113.7	183	正交	4.787	7.266	9.793	—	20
铟	In	49	114.82	7.31	156.2	2000	面心立方	4.594	—	4.951	—	20
铱	Ir	77	192.2	22.5	2454±3	5300	面心立方	3.8389	—	—	—	20
钾	K	19	39.100	0.86	63.7	760	体心立方	5.334	—	—	—	20
镧(α)	La	57	138.92	6.19	920	3470	六角*	3.762	—	6.075	—	20
锂	Li	3	6.940	0.534	180.54	1330	体心立方*	3.5089	—	—	—	20
镁	Mg	12	24.32	1.74	650±2	1107±10	六角	3.2088	—	5.2095	—	25
锰(α)	Mn	25	54.94	7.34	1245	2150	立方*	8.912	—	—	—	20
钼	Mo	42	95.95	10.22	2610	5560	体心立方	3.1466	—	—	—	20
氮(α)	N	7	14.008	1.250×10 <sup>-3</sup>	-209.97	-195.8	立方*	5.67	—	—	—	-252
钠	Na	11	22.991	0.9712	87.82	892	体心立方	4.2906	—	—	—	20
铌	Nb	41	92.91	8.57	2468±10	4927	体心立方	3.3007	—	—	—	20
铈(α)	Nd	60	144.27	7.00	1019	3180	六角*	3.657	—	5.880	—	20
镍	Ni	28	58.71	8.902(25℃)	1453	2730	面心立方	3.5238	—	—	—	20
氧(α)	O	8	16.000	1.429×10 <sup>-3</sup>	-218.83	-183.0	正交*	5.51	3.83	3.45	—	-252
铷	Rb	76	190.2	22.57	2700±200	5500	六角	2.7341	—	4.3197	—	26



续表

元素	化学 符号	原子 序数	原子量	密度 (20℃) /(g·cm <sup>-3</sup> )	熔点 /℃	沸点 /℃	点阵类型	点 阵 参 数				常数所 适用温 度/℃
								a/ (10 <sup>-1</sup> nm)	b/ (10 <sup>-1</sup> nm)	c/ (10 <sup>-1</sup> nm)	晶轴间 夹角	
磷(黑)	P	15	30.975	2.70	44.25	111.65	正 交 *	3.32	4.39	1052	—	室温
铅	Pb	82	207.21	11.36	327.4258	1725	面心立方	4.9495	—	—	—	20
钯	Pd	46	106.7	12.02	1552	3980	面心立方	3.8902	—	—	—	20
镨(α)	Pr	59	140.92	6.77	919	3020	六 角 *	3.669	—	5.920	—	20
铂	Pt	78	195.09	21.45	1769	4530	面心立方	3.9237	—	—	—	20
铷	Rb	37	85.48	1.53	38.9	688	体心立方	5.63	—	—	—	-173
铼	Re	75	186.22	21.04	3180±20	5900	六 角	2.7609	—	4.4583	—	20
铑(β)	Rh	45	102.91	12.44	1966±3	4500	面心立方 *	3.8034	—	—	—	20
钌(α)	Ru	44	101.1	12.2	2500±100	4900	六 角 *	2.7038	—	4.2816	—	20
硫(α,黄)	S	16	32.066	2.07	119.0±0.5	444.6	正 交 *	10.50	12.95	24.60	—	20
锑	Sb	51	121.76	6.62	630.5±0.1	1380	菱 形	4.5064	—	—	α=57°6.5'	20
硒(灰)	Se	34	78.96	4.79	217	685±1	六 角 *	4.3640	—	4.9594	—	20
硅	Si	14	28.09	2.33(25℃)	1410	2680	面心立方	5.4282	—	—	—	20
锡(β,白)	Sn	50	118.70	7.2984	231.912	2270	四 方 *	5.8311	—	3.1817	—	20
锶	Sr	38	87.63	2.60	768	1380	面心立方	6.087	—	—	—	20
钽	Ta	73	180.95	16.6	2996±50	5425±100	体心立方	3.3026	—	—	—	20
碲	Te	52	127.61	6.24	449.5±0.3	989.8±3.8	六 角	4.4570	—	5.9290	—	20
钍	Th	90	232.05	11.66	1750	3850±350	面心立方	5.088	—	—	—	20
钛(α)	Ti	22	47.90	4.507	1668±10	3260	六 角 *	2.9503	—	4.6831	—	25
铊(α)	Tl	81	204.39	11.85	303	1457	六 角 *	3.4564	—	5.531	—	室温
铀(α)	U	92	238.07	19.07	1132.3±0.8	3818	正 交 *	2.858	5.877	4.955	—	20
钒	V	23	50.95	6.1	1900±25	3400	体心立方	3.039	—	—	—	20
钨(α)	W	74	183.86	19.3	3410	5930	体心立方 *	3.1648	—	—	—	20
锌	Zn	30	65.38	7.133(25℃)	419.5050	906	六 角	2.6649	—	4.9470	—	20
锆(α)	Zr	40	91.22	6.489	1852	3580	六 角 *	3.2312	—	5.1477	—	25

\* 指最普遍的类型,此外还有(或可能有)其他异型存在。



附录 13 布拉菲点阵参量

晶系	正点阵单胞参数	倒易点阵单胞参数
单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $V = abc \sin \beta$	$a^* = \frac{1}{a \sin \beta}, b^* = \frac{1}{b}, c^* = \frac{1}{c \sin \beta}$ $\alpha^* = \gamma^* = 90^\circ \neq \beta^*$
三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$	$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V}, b^* = \frac{ca \sin \beta}{V}, c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}$ $\alpha^* \neq \beta^* \neq \gamma^* \neq 90^\circ$
正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = abc$	$a^* = \frac{1}{a}, b^* = \frac{1}{b}, c^* = \frac{1}{c}$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$
六角	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$	$a^* = \frac{2}{a \sqrt{3}}, b^* = \frac{2}{a \sqrt{3}}, c^* = \frac{1}{c}$ $\alpha^* = \beta^* = 90^\circ, \gamma^* = 60^\circ$
菱形	$a = b \neq c, 90^\circ \neq \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ $V = a^3 \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}$	$a^* = b^* = c^* = \frac{\sin \alpha}{a \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}}$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = \cos^{-1} \left( -\frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \right)$
四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = a^2 c$	$a^* = b^* = \frac{1}{a}, c^* = \frac{1}{c}$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$
立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = a^3$	$a^* = b^* = c^* = \frac{1}{a}$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$

附录 14 晶面间距公式

晶系	面间距
立方	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$
四方	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$
正交	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
六角三角	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$



续表

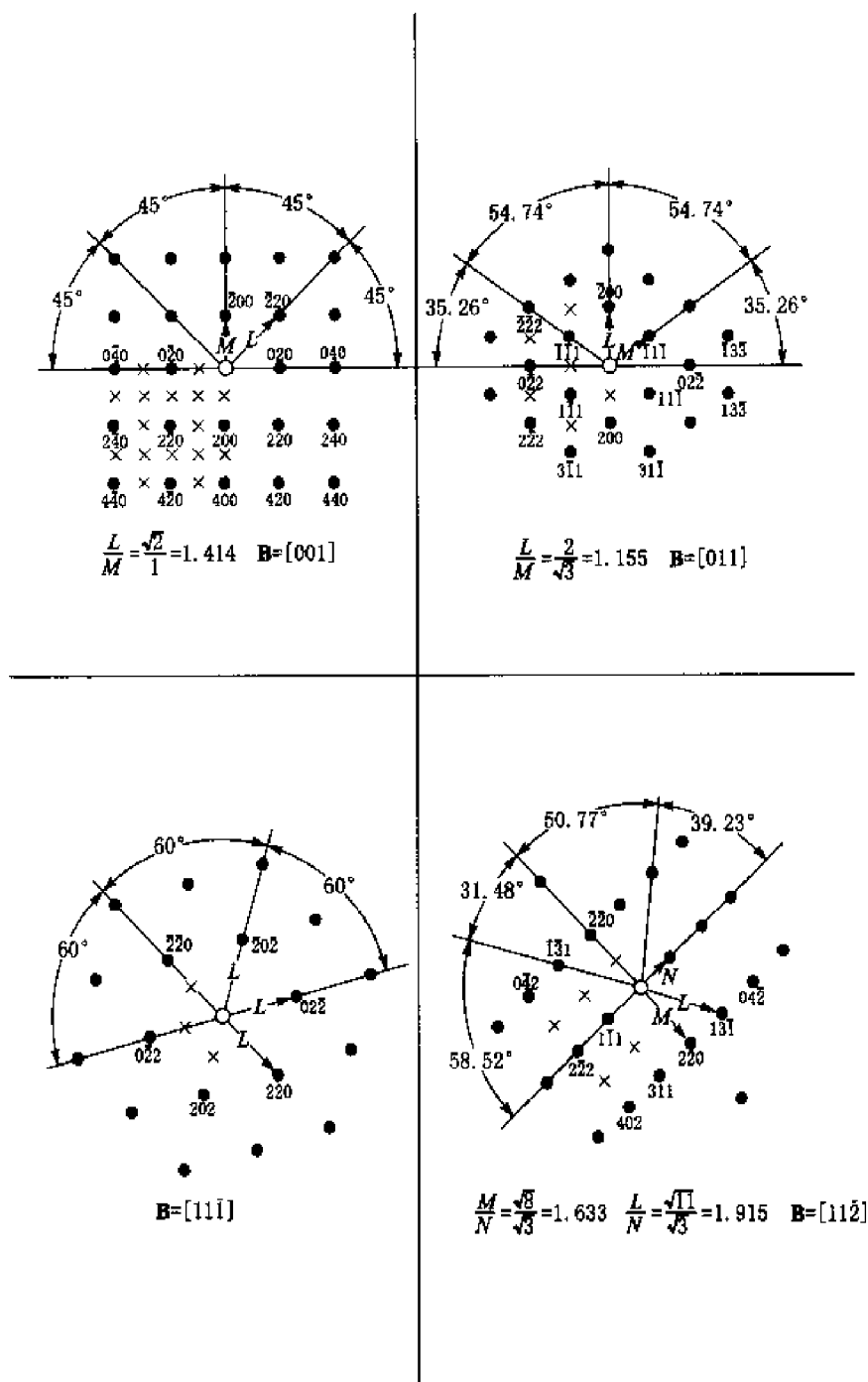
晶系	面间距
单斜	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
三斜	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} \{ h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma +$ $2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) +$ $2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) +$ $2lahb^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) \}$

## 附录 15 晶面夹角公式

晶系	晶面夹角
立方	$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$
四方	$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \cdot \sqrt{\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}}}$
正交	$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \cdot \sqrt{\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}}}$
六角 三角	$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_2^2}}$
单斜	$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l_1 l_2}{c^2} - \frac{\cos \beta}{ac} (l_1 h_2 + l_2 h_1)}{\sqrt{\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2} - \frac{2h_1 l_1 \cos \beta}{ac}} \cdot \sqrt{\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2} - \frac{2h_2 l_2 \cos \beta}{ac}}}$
三斜	$\cos \varphi = \frac{F}{\sqrt{A_{h_1 k_1 l_1}} \cdot \sqrt{A_{h_2 k_2 l_2}}}$ $F = h_1 h_2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k_1 k_2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l_1 l_2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma +$ $abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) (k_1 h_2 + h_1 k_2) +$ $ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) (h_1 l_2 + l_1 h_2) +$ $a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) (k_1 l_2 + l_1 k_2)$ $A_{hkl} = h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma$

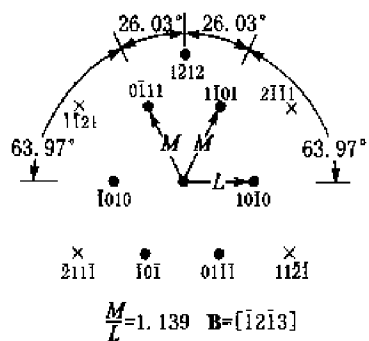
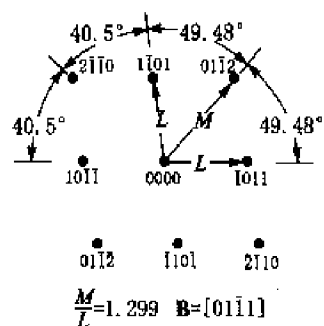
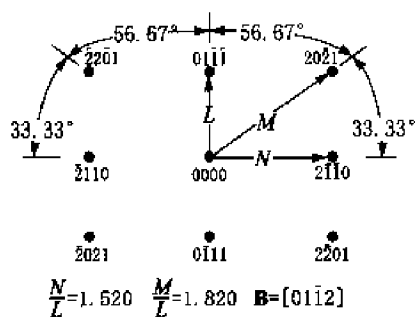
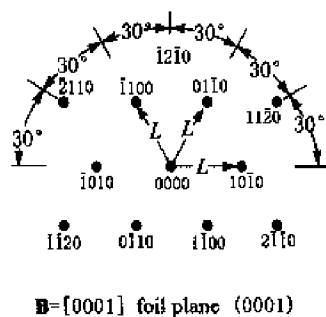
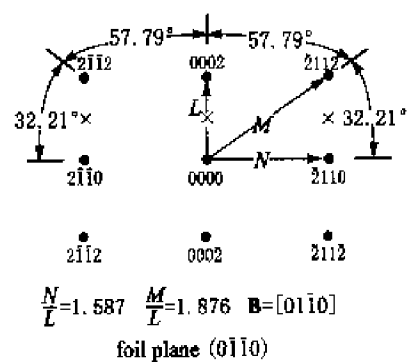
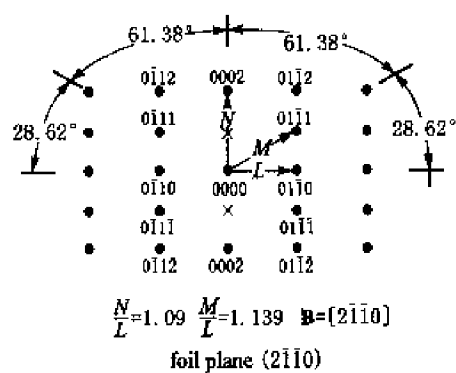


## 附录 16 标准电子衍射谱

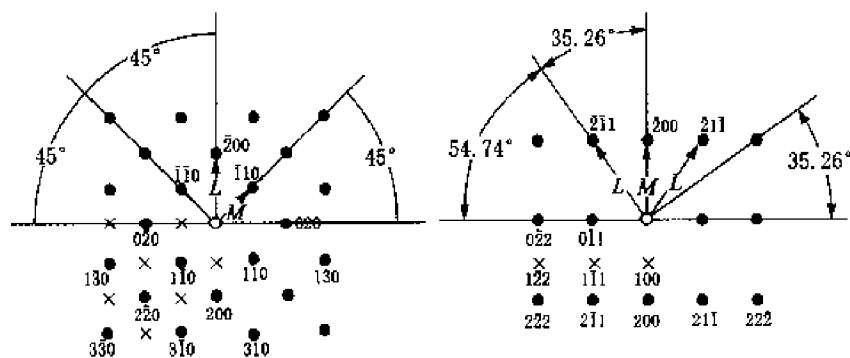


面心立方结构标准电子衍射图

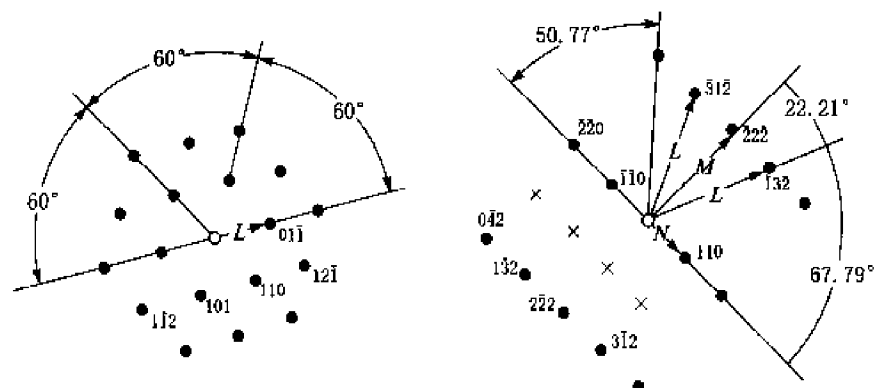




密排六方结构标准电子衍射图



$$\frac{L}{M} = \frac{\sqrt{4}}{\sqrt{2}} = 1.414 \quad B = [011] \quad \frac{L}{N} = \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{2}} = 1.732 \quad \frac{M}{N} = \frac{\sqrt{4}}{\sqrt{2}} = 1.414 \quad B = [011]$$



$$B = [\bar{1}11] \quad \frac{L}{N} = \frac{\sqrt{14}}{\sqrt{2}} = 2.646 \quad \frac{M}{N} = \frac{\sqrt{12}}{\sqrt{2}} = 2.450 \quad B = [\bar{1}12]$$

体心立方结构标准电子衍射图



## 附录 17 标定电子衍射花样用表

体心立方晶体基本数据表

$R_2/R_1$	$R_3/R_1$	$\varphi_{12}$	$a/d_1$	$[uvw]$	$(h_1k_1l_1)$	$(h_2k_2l_2)$
1.000	1.000	60.00	1.414	111	$\bar{1}\bar{1}0$	$10\bar{1}$
1.000	1.414	90.00	1.414	001	110	$\bar{1}10$
1.049	1.140	67.58	4.472	367	$4\bar{2}0$	$32\bar{3}$
1.080	1.472	90.00	3.464	145	$22\bar{2}$	$32\bar{1}$
1.095	1.183	68.58	3.162	134	$3\bar{1}0$	$22\bar{2}$
1.134	1.195	67.79	3.741	127	$32\bar{1}$	$\bar{1}4\bar{1}$
1.195	1.464	83.14	3.741	128	$23\bar{1}$	$4\bar{2}0$
1.225	1.225	65.91	2.000	012	200	$12\bar{1}$
1.291	1.414	75.04	2.449	123	$1\bar{2}1$	$30\bar{1}$
1.341	1.414	72.65	3.162	126	$03\bar{1}$	$41\bar{1}$
1.414	1.732	90.00	1.414	011	$0\bar{1}1$	200
1.527	1.826	90.00	2.449	124	$21\bar{1}$	$23\bar{1}$
1.581	1.871	90.00	2.000	013	200	$03\bar{1}$
1.612	1.897	90.00	3.162	256	$301$	$143$
1.732	1.732	73.22	1.414	113	$1\bar{1}0$	$21\bar{1}$
1.826	2.081	90.00	2.449	125	$12\bar{1}$	$420$
1.871	1.897	74.50	2.000	023	200	$13\bar{2}$
2.121	2.121	76.37	2.000	014	200	$14\bar{1}$
2.236	2.236	77.08	1.414	133	$0\bar{1}1$	$3\bar{1}0$
2.380	2.449	81.95	2.449	345	$1\bar{2}1$	$50\bar{3}$
2.449	2.646	90.00	1.414	112	$1\bar{1}0$	$22\bar{2}$
2.550	2.739	90.00	2.000	015	200	$05\bar{1}$
2.646	2.646	79.11	1.414	115	$1\bar{1}0$	$32\bar{1}$
2.708	2.887	90.00	2.449	147	$1\bar{2}1$	$62\bar{2}$
2.739	2.739	79.48	2.000	025	200	$45\bar{1}$
2.915	3.082	90.00	2.000	035	200	$05\bar{3}$
3.000	3.162	90.00	1.414	122	$01\bar{1}$	$411$
3.536	3.674	90.00	2.000	017	200	$07\bar{1}$
3.674	3.674	82.18	2.000	027	200	$17\bar{2}$
3.808	3.937	90.00	2.000	037	200	$07\bar{3}$
4.062	4.062	82.93	2.000	018	200	$18\bar{1}$
4.242	4.359	90.00	1.414	114	110	$44\bar{2}$
4.690	4.792	90.00	1.414	233	$01\bar{1}$	$622$
5.000	5.000	84.27	1.414	177	$01\bar{1}$	$710$
5.831	5.916	90.00	1.414	334	$1\bar{1}0$	$446$



面心立方晶体基本数据表

$R_2/R_1$	$R_3/R_1$	$\varphi_{12}$	$a/d_1$	$[uvw]$	$(h_1k_1l_1)$	$(h_2k_2l_2)$
1.000	1.000	60.00	2.828	111	20 $\bar{2}$	20 $\bar{2}$
1.000	1.095	66.42	4.472	124	04 $\bar{2}$	04 $\bar{2}$
1.000	1.155	70.53	1.732	011	11 $\bar{1}$	11 $\bar{1}$
1.000	1.348	84.78	3.316	125	31 $\bar{1}$	31 $\bar{1}$
1.000	1.414	90.00	2.000	001	200	200
1.095	1.341	79.48	4.472	234	40 $\bar{2}$	40 $\bar{2}$
1.173	1.173	64.76	2.828	114	2 $\bar{2}$ 0	2 $\bar{2}$ 0
1.173	1.541	90.00	2.828	233	02 $\bar{2}$	02 $\bar{2}$
1.225	1.472	82.18	4.899	146	42 $\bar{2}$	42 $\bar{2}$
1.314	1.348	69.77	3.316	136	31 $\bar{1}$	31 $\bar{1}$
1.341	1.673	90.00	4.472	245	4 $\bar{2}$ 0	4 $\bar{2}$ 0
1.348	1.567	82.25	3.316	127	13 $\bar{1}$	13 $\bar{1}$
1.414	1.612	81.87	4.472	236	04 $\bar{2}$	04 $\bar{2}$
1.477	1.784	90.00	3.316	147	31 $\bar{1}$	31 $\bar{1}$
1.541	1.837	90.00	2.828	116	2 $\bar{2}$ 0	2 $\bar{2}$ 0
1.567	1.809	86.67	3.316	138	13 $\bar{1}$	13 $\bar{1}$
1.581	1.581	71.57	2.828	122	02 $\bar{2}$	02 $\bar{2}$
1.633	1.915	90.00	1.732	112	11 $\bar{1}$	11 $\bar{1}$
1.658	1.658	72.45	2.000	013	200	200
1.732	1.732	73.22	2.828	113	2 $\bar{2}$ 0	2 $\bar{2}$ 0
1.784	1.809	75.24	3.316	158	31 $\bar{1}$	31 $\bar{1}$
2.091	2.091	76.17	2.828	118	2 $\bar{2}$ 0	2 $\bar{2}$ 0
2.121	2.121	76.37	2.828	223	2 $\bar{2}$ 0	2 $\bar{2}$ 0
2.236	2.449	90.00	2.000	012	200	200
2.517	2.582	82.39	1.732	123	11 $\bar{1}$	11 $\bar{1}$
2.598	2.598	78.90	2.000	015	200	200
2.646	2.646	79.11	2.828	115	2 $\bar{2}$ 0	2 $\bar{2}$ 0
2.958	2.958	80.27	2.000	035	200	200
3.317	3.317	81.33	2.828	335	2 $\bar{2}$ 0	2 $\bar{2}$ 0
3.415	3.464	84.40	1.734	134	11 $\bar{1}$	11 $\bar{1}$
3.605	3.741	90.00	2.000	023	200	200
4.123	4.243	90.00	2.000	014	200	200
4.320	4.434	90.00	1.732	145	11 $\bar{1}$	11 $\bar{1}$
5.000	5.099	90.00	2.000	034	200	200

