

第一章 X射线的性质

1-1 引言；

1-2 X射线的本质（电磁辐射）；

1-3 X射线的产生；

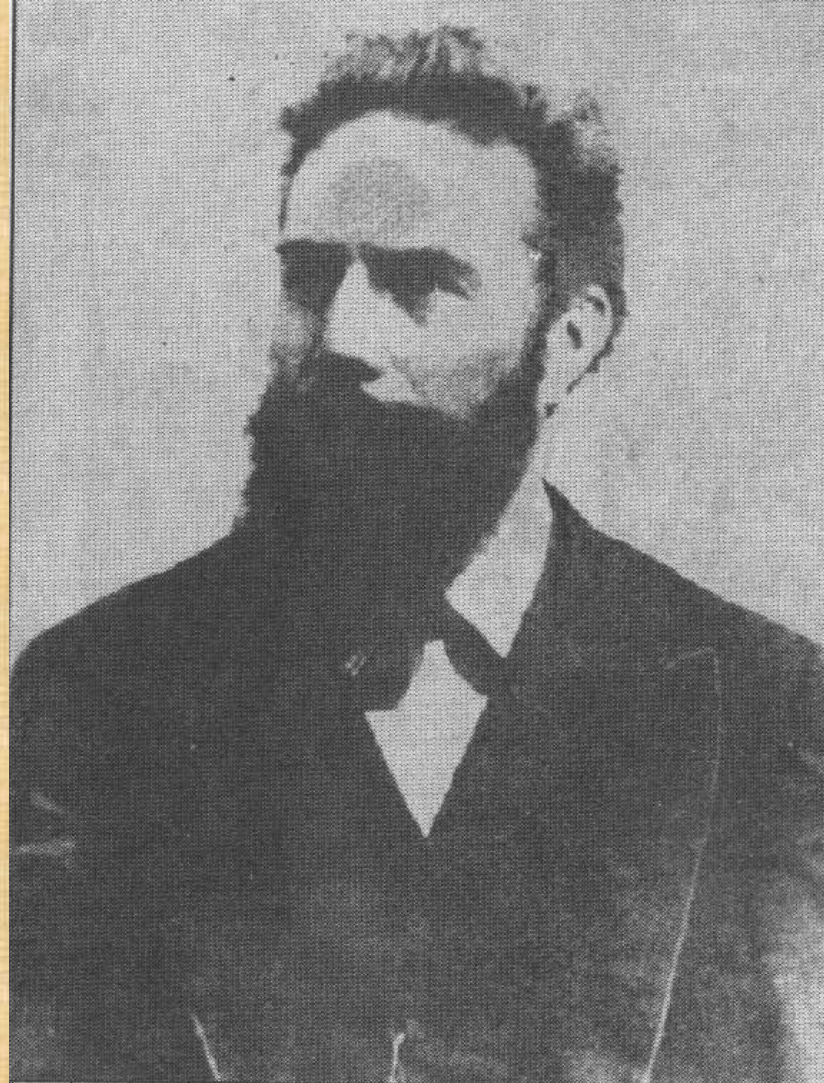
1-4 X射线谱；

1-5 X射线与物质相互作用；

1-1 引言 (X射线发现的历史)

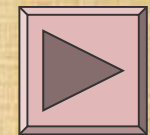
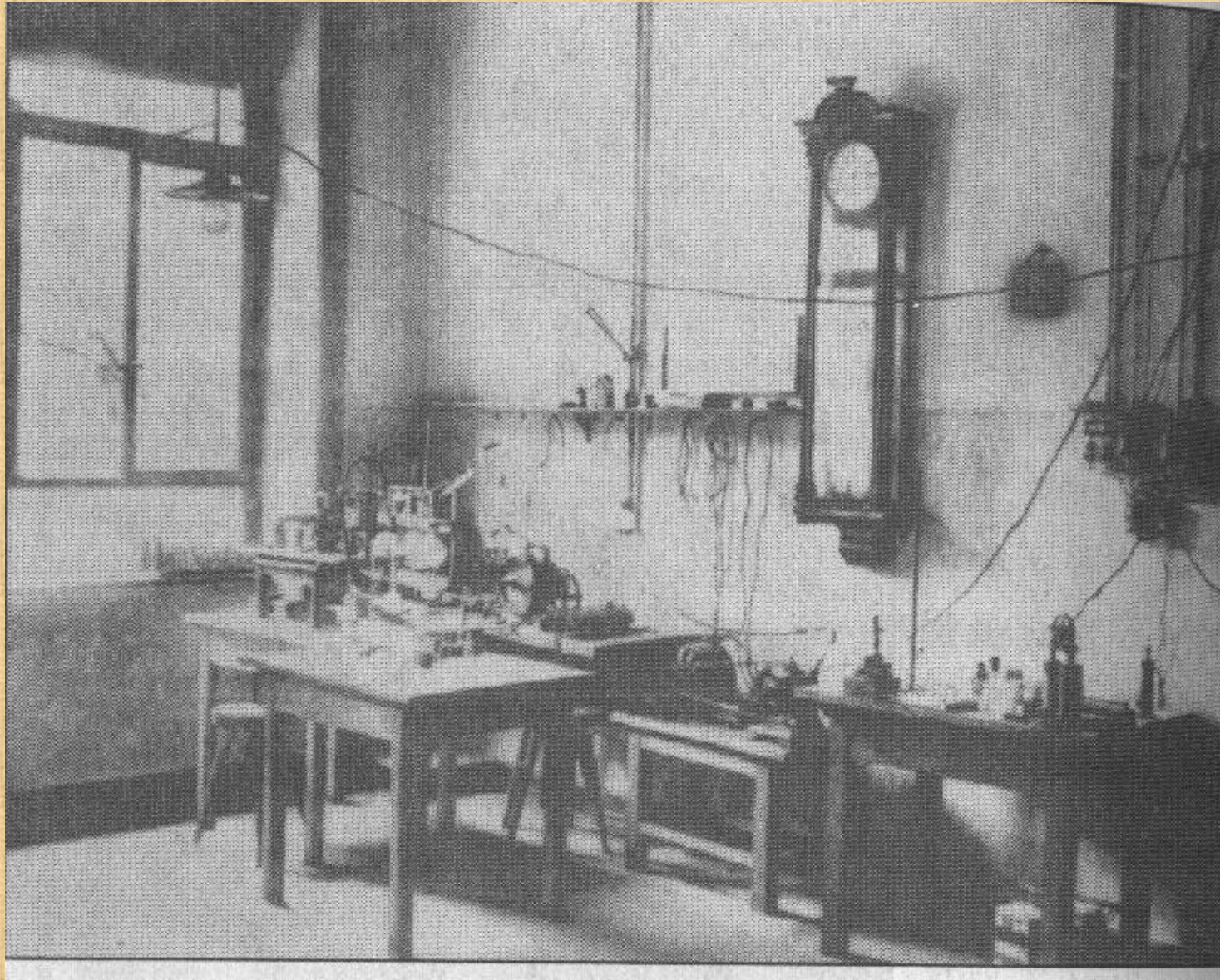
- § 1、1895年11月8日，德国物理学家伦琴(W.C.Rontgen)在研究阴极射线时发现一种新的射线，由于对其本质不了解，称为X射线，亦称伦琴射线；
- § 2、1901年，伦琴因发现X射线成为世界上第一位诺贝尔物理学奖获得者；
- § 3、1912年，德国物理学劳厄(Laue)等人利用晶体光栅观察到X射线的衍射现象，证实X射线的本质是电磁波。

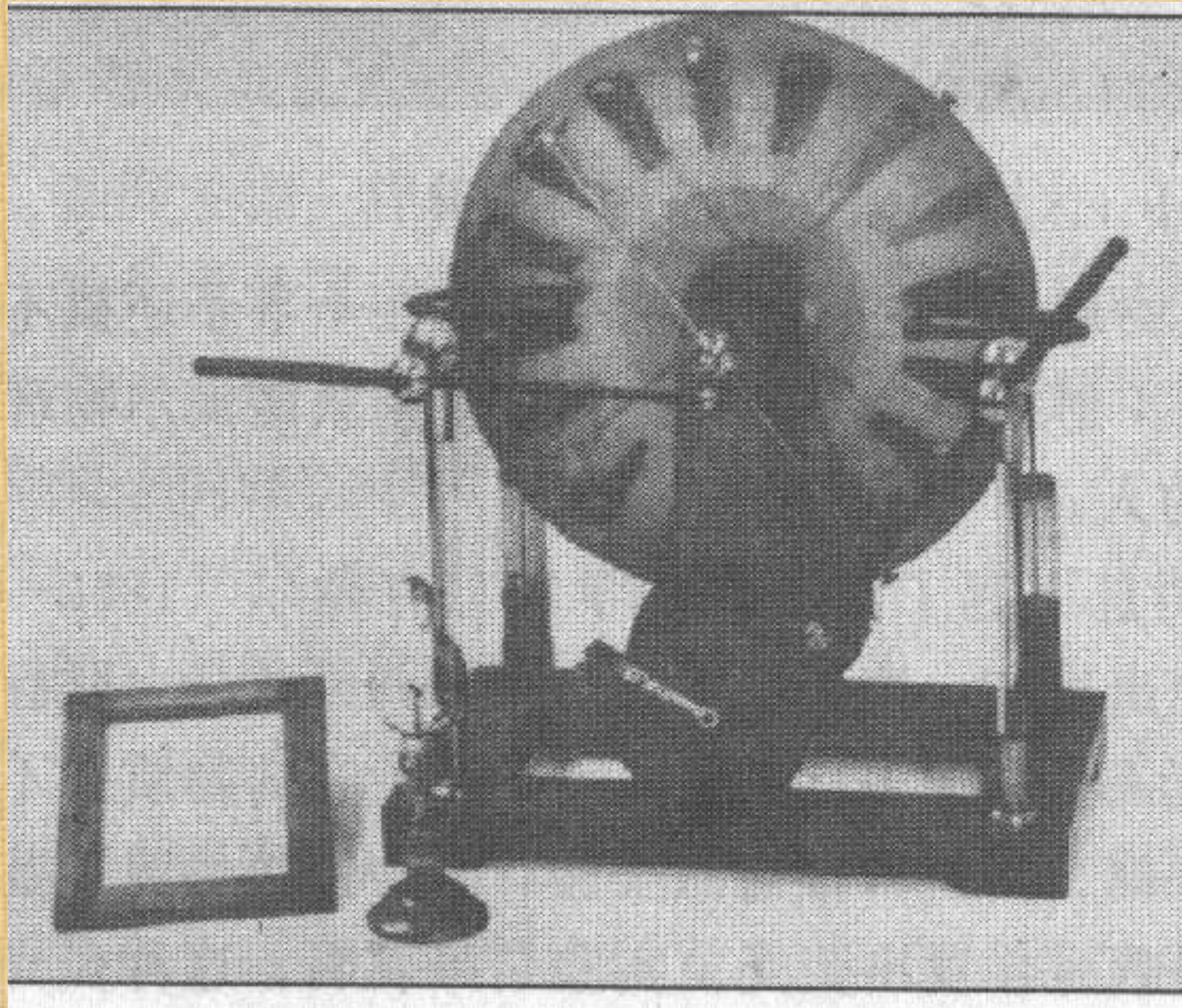




W.C.Rontgen







- § 4、1912年，英国物理学家布拉格父子利用X射线衍射方法测定了NaCl晶体结构，并推导出布拉格方程，开始了X射线晶体结构分析的历史；
- § 5、1916年，德拜（Debye）、谢乐（Scherrer）提出“粉末法”；
- § 6、1928年，盖革（Geiger）首先用记录器来记录X射线，导致X射线衍射仪的产生；
- § 7、目前X射线广泛地应用于医学、工程、材料、宇航事业上。例如：可进行人体探伤，晶体结构分析、无损探伤等。



至今已有八人次因X射线获诺贝尔奖

时间（年）	科学家	贡 献
1901	伦琴（德国）	发现X射线
1914	劳厄（德国）	晶体的X射线衍射
1915	布拉格父子（英国）	用X射线分析晶体结构
1917	巴拉克（英国）	发现元素的标识X辐射
1924	西格班（瑞典）	X射线谱学
1927	康谱顿（美国）	发现漫散X射线的波长变化
1936化学	德拜（荷兰）	对偶极矩、X射线衍射等的研究
1946医学	马勒（美国）	发现X射线辐照可诱发突变

1-2 X射线的本质

§ X射线的本质是电磁辐射，与可见光完全相同，仅是波长短而已，因此其同样具有波粒二象性。

§ (1)波动性

§ (2)粒子性

§ 相关习题



波动性

§ X射线的波长范围(图 1-1)

用于晶体结构分析

用于金属探伤

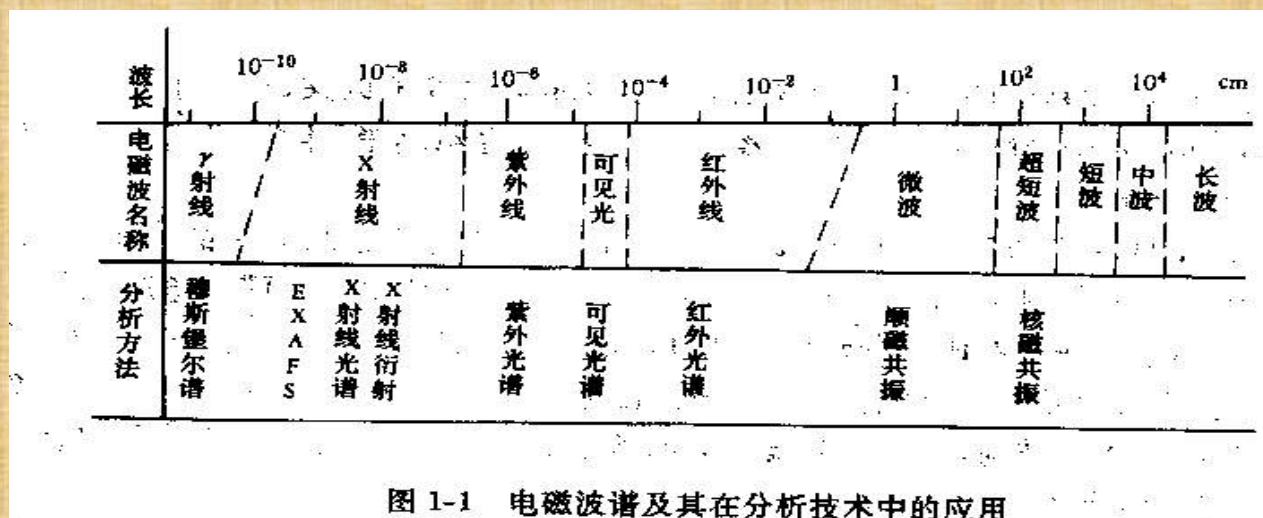
用于光刻

10~0.001nm

0.25~0.05nm

0.1~0.005nm

5~0.4nm



- § 硬X射线：波长较短的硬X射线能量较高，穿透性较强，适用于金属部件的无损探伤及金属物相分析。
- 软X射线：波长较长的软X射线能量较低，穿透性弱，可用于非金属的分析。
- § X射线波长的度量单位常用埃（Å）或晶体学单位（kX）表示；通用的国际计量单位中用纳米（nm）表示，它们之间的换算关系为：
 $1\text{nm}=10\text{ Å}=10^{-9}\text{m}$
 $1\text{kX}=1.0020772\pm0.000053\text{ Å}$ (1973年值)。



粒子性

§ 特征表现为以光子形式辐射和吸收时具有的一定的质量、能量和动量。

§ 表现形式为在与物质相互作用时交换能量。如光电效应；二次电子等。

§ X射线的频率 ν 、波长 λ 及其光子的能量 ε 、动量 p 之间存在如下关系：

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

§ 式中 h ——普朗克常数，等于 $6.625 \times 10^{-34} \text{J.s}$ ；
 c ——X射线的速度，等于 $2.998 \times 10^{10} \text{cm/s}$ 。



相关习题:

§ 1. 试计算波长 0.71 \AA (Mo-K_α) 和 1.54 \AA (Cu-K_α) 的X射线束, 其频率和每个量子的能量?

解答



习题解答

$$\nu_{Mo} = c/\lambda = 2.998 \times 10^8 / 0.71 \times 10^{-10} = 4.22 \times 10^{18} s^{-1}$$

$$\nu_{Cu} = c/\lambda = 2.998 \times 10^8 / 1.54 \times 10^{-10} = 1.95 \times 10^{18} s^{-1}$$

$$\varepsilon_{Mo} = h\nu = hc/\lambda = 6.625 \times 10^{-34} \times 4.22 \times 10^{18} = 2.796 \times 10^{-15} J$$

$$\varepsilon_{Cu} = h\nu = hc/\lambda = 6.625 \times 10^{-34} \times 1.95 \times 10^{18} = 1.292 \times 10^{-15} J$$

1-3 X射线的产生

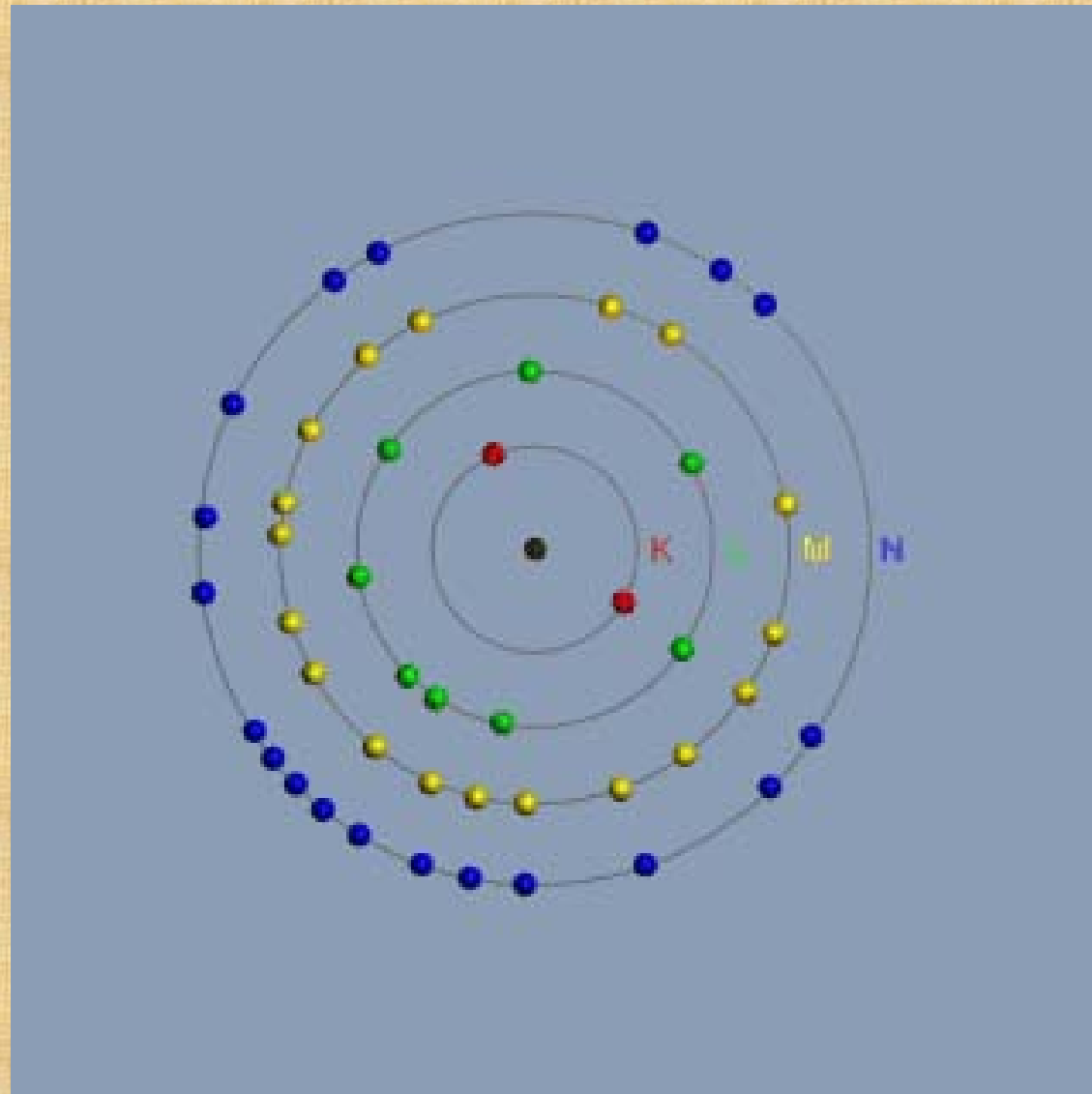
- § (1) 产生原理;
- § (2) 产生条件;
- § (3) 过程演示;
- § (4) X射线管;
- § (5) 其它X射线装置。



产生原理

高速运动的电子与物体碰撞时，发生能量转换，电子的运动受阻失去动能，其中一小部分（1%左右）能量转变为X射线，而绝大部分（99%左右）能量转变成热能使物体温度升高。



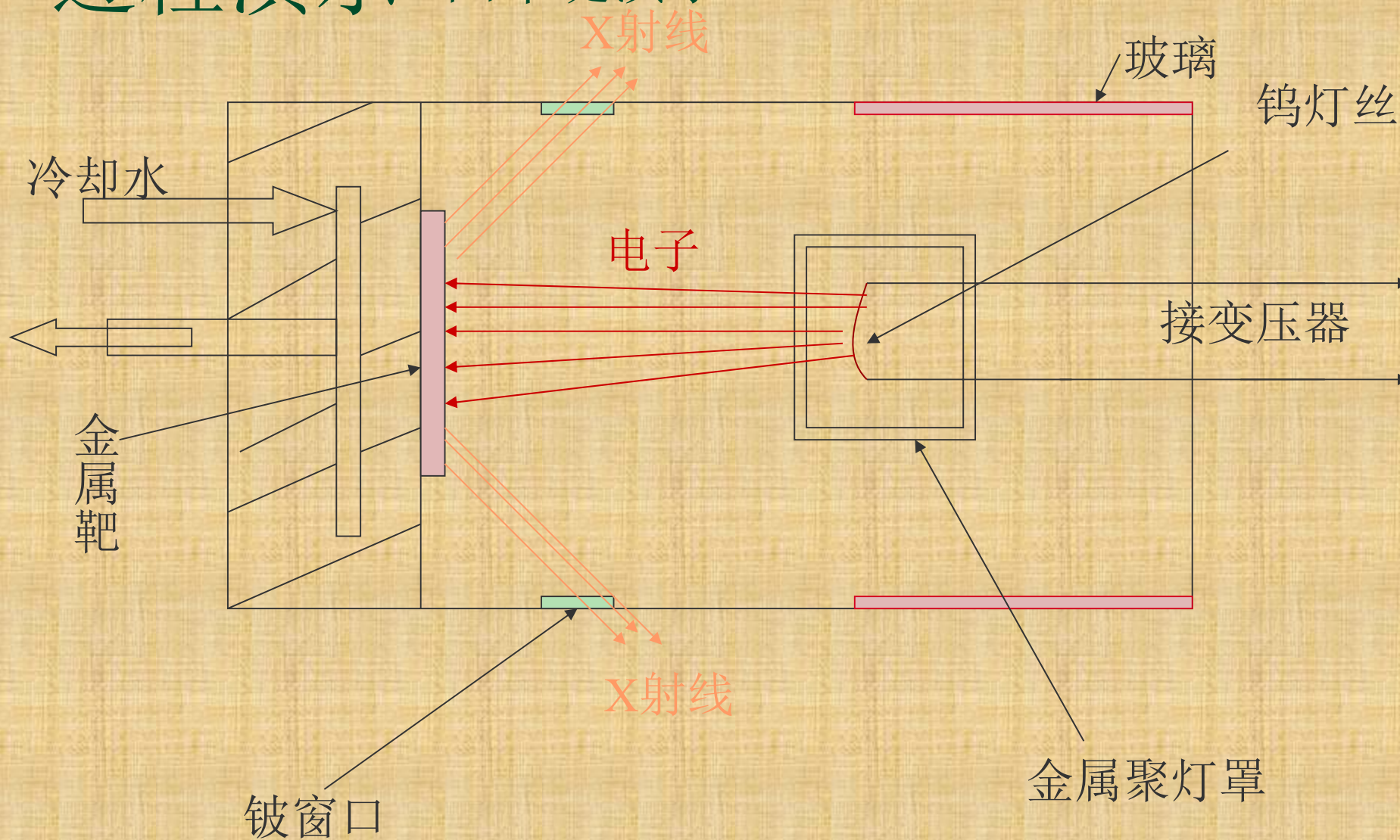


产生条件

- § 1.产生自由电子;
- § 2.使电子作定向的高速运动;
- § 3.在其运动的路径上设置一个障碍物使电子突然减速或停止。



过程演示（回车键演示）



X射线管剖面示意图



X射线管

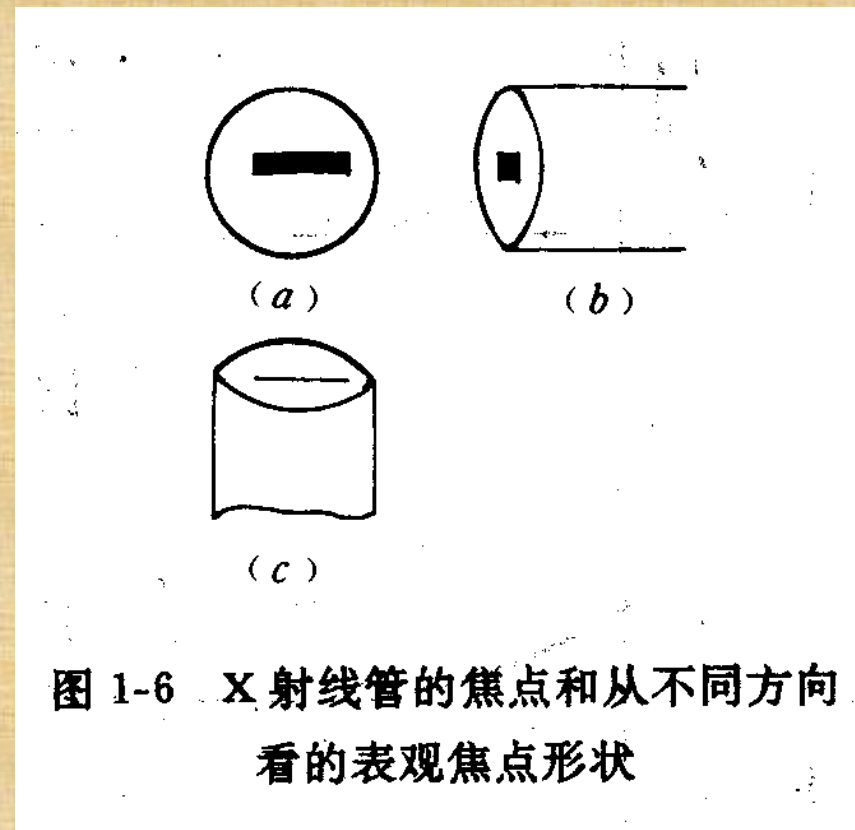
- § 1.X射线管的结构;
- § 2.特殊构造的X射线管;
- § 3.市场上供应的种类。



§ **X射线管的结构**：封闭式X射线管实质上就是一个大的真空（ $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{ mmHg}$ ）二极管。基本组成包括：

- | (1)阴极：阴极是发射电子的地方。
- | (2)阳极：亦称靶，是使电子突然减速和发射X射线的地方。
- | (3)窗口：窗口是X射线从阳极靶向外射出的地方。
- | (4)焦点：焦点是指阳极靶面被电子束轰击的地方，正是从这块面积上发射出X射线。

(5)表观焦点，图1-6。



§ 特殊构造的X射线管

- | (1)细聚焦X射线管；
- | (2)旋转阳极X射线管。

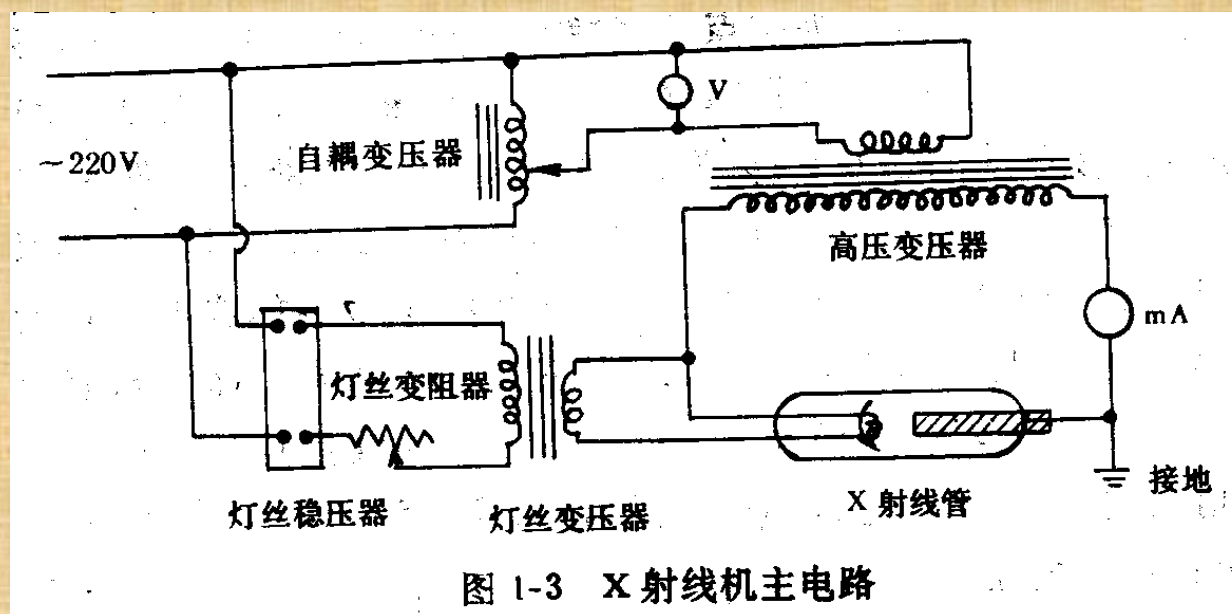
§ 市场上供应的种类

- | (1)密封式灯丝X射线管;
- | (2)可拆式灯丝X射线管.

其它X射线装置

§ 1.X射线仪；图1-3；

§ 2.同步辐射X射线源。



1-4 X射线谱

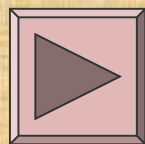
§ 由X射线管发射出来的X射线可以分为两种类型：

- l (1)连续X射线；
- l (2)标识X射线。



连续X射线

§ 具有连续波长的X射线，构成连续X射线谱，它和可见光相似，亦称多色X射线。



§ 产生机理；

§ 短波限；

§ X射线的强度。



产生机理

§ 能量为 eV 的电子与阳极靶的原子碰撞时，电子失去自己的能量，其中部分以光子的形式辐射，碰撞一次产生一个能量为 $h\nu$ 的光子，这样的光子流即为**X射线**。单位时间内到达阳极靶面的电子数目是极大量的，绝大多数电子要经历多次碰撞，产生能量各不相同的辐射，因此出现连续**X射线谱**。



短波限

§ 连续X射线谱在短波方向有一个波长极限，称为短波限 λ_0 。它是由光子一次碰撞就耗尽能量所产生的X射线。它只与管电压有关，不受其它因素的影响。相互关系为：

$$eV = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_0} \quad \lambda_0 = \frac{1.24}{V} (nm)$$

式中e——电子电荷，等于 4.803×10^{-10} 静电单位；
V——电子通过两极时的电压降（静电单位）；
h——普朗克常数，等于 $6.625 \times 10^{-34} j \cdot s$

§ 相关习题： 



相关习题

§ 试计算用50千伏操作时，X射线管中的电子在撞击靶时的速度和动能，所发射的X射线短波限为多少？

解答



习题解答

$$Ek = eV = 1.602 \times 10^{-19} \times 50 \times 10^3 = 8.01 \times 10^{-15} \text{ J}$$

$$v = \sqrt{\frac{2Ek}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.01 \times 10^{-15}}{9.109 \times 10^{-31}}} = 1.326 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$\lambda_0 = \frac{1.24}{V} = \frac{1.24}{50} = 0.0248 \text{ (nm)}$$

X射线的强度

- § X射线的强度是指行垂直X射线传播方向的单位面积上在单位时间内所通过的光子数目的能量总和。常用的单位是 $\text{J}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$.
- § X射线的强度 I 是由光子能量 $h\nu$ 和它的数目 n 两个因素决定的,即 $I=nh\nu$.连续X射线强度最大值在 $1.5 \lambda_0$,而不在 λ_0 处。



§ 连续X射线谱中每条曲线下的面积表示连续X射线的总强度。也是阳极靶发射出的X射线的总能量。

$$I_{\text{连}} = \int_{\lambda_0}^{\infty} I(\lambda) d\lambda$$

§ 实验证明，I与管电流i、管电压V、阳极靶的原子序数Z存在如下关系： $I_{\text{连}} = K_1 i Z V^m$
且X射线管的效率为：

$$\eta = \text{X射线管效率} = \frac{\text{X射线功率}}{\text{电子流功率}} = \frac{K_1 i Z V^2}{i V} = K_1 Z V$$



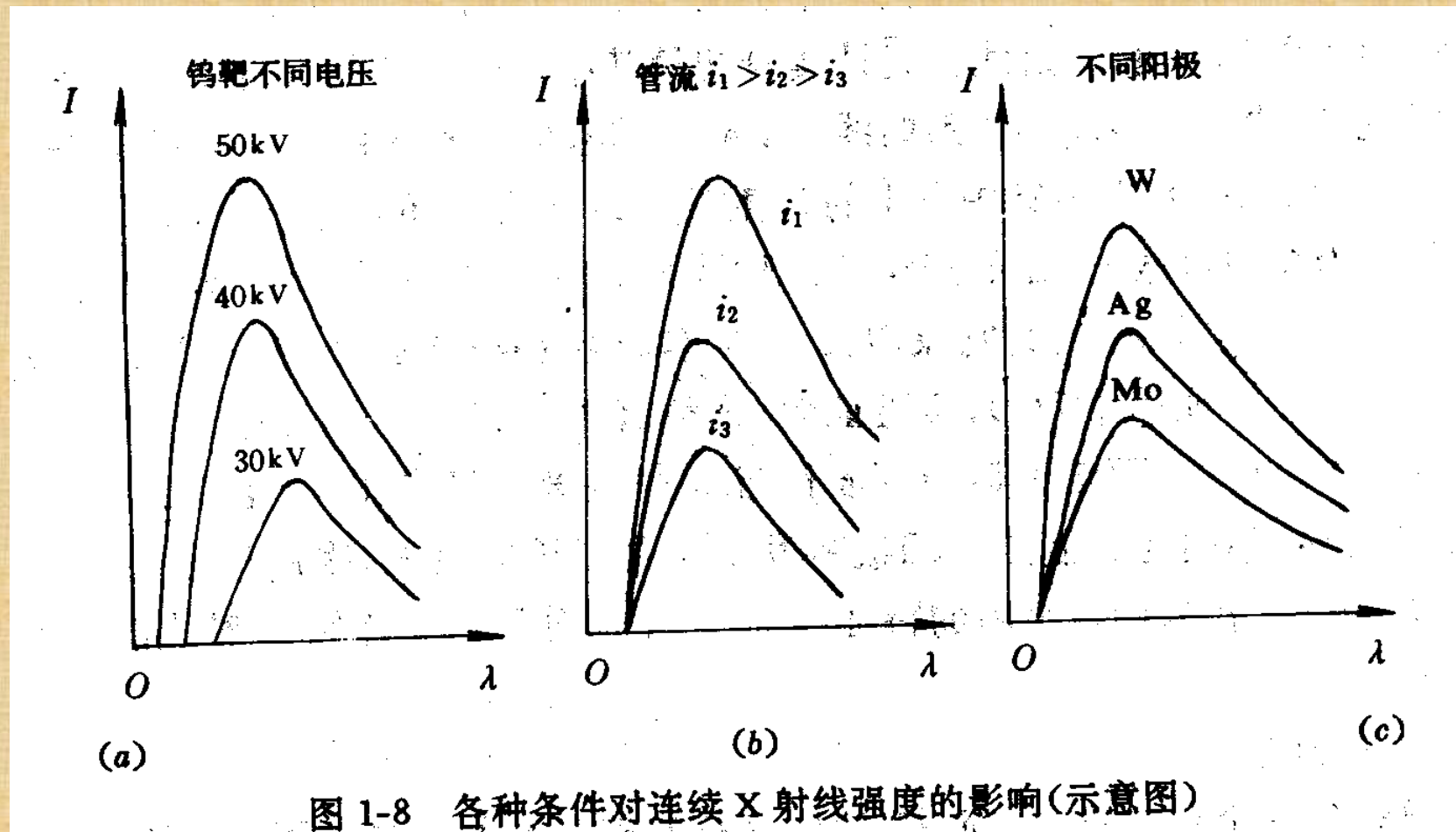
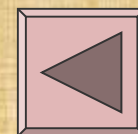


图 1-8 各种条件对连续 X 射线强度的影响(示意图)



标识X射线

§ 是在连续谱的基础上叠加若干条具有一定波长的谱线，它和可见光中的单色相似，亦称单色X射线。

- § 1.标识X射线的特征；
- § 2.产生机理；
- § 3.过程演示；
- § 4.K系激发机理
- § 5.莫塞莱定律；
- § 6标识X射线的强度特征。



标识X射线的特征

§ 当电压低于临界电压时，只产生连续X射线。当电压达到临界电压时，在连续X射线的基础上产生波长一定的谱线，构成标识X射线谱。当电压继续增加时，标识谱线的波长不再变，强度随电压增加。如钼靶K系标识X射线有两个强度高峰为 K_{α} 和 K_{β} ，波长分别为 0.71 \AA 和 0.63 \AA 。



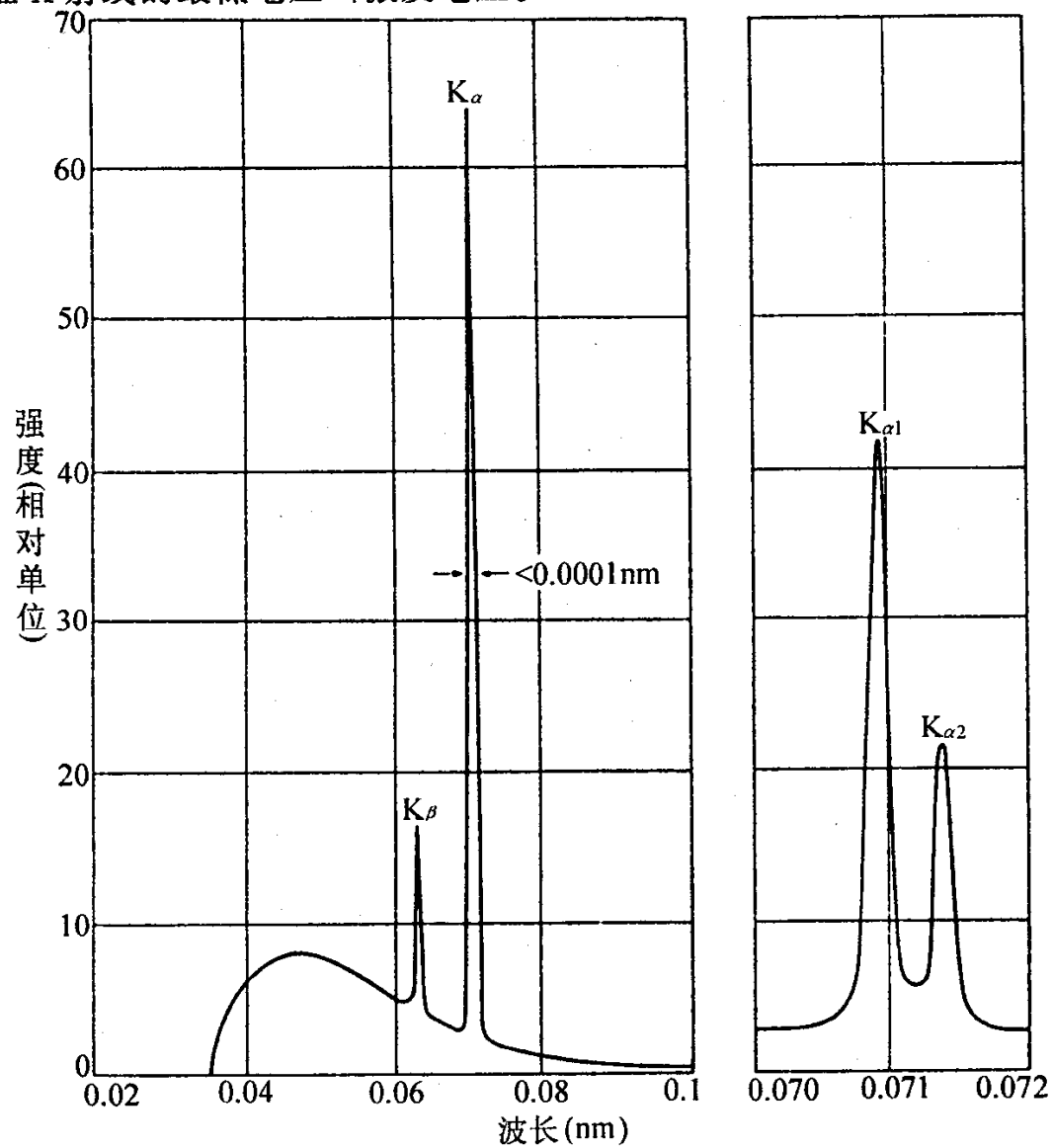
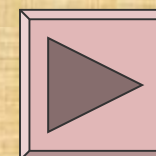
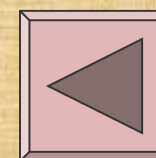


图 1-6 特征 X 射线谱(右图为将横轴放大后观察的 K_{α} 双重线)

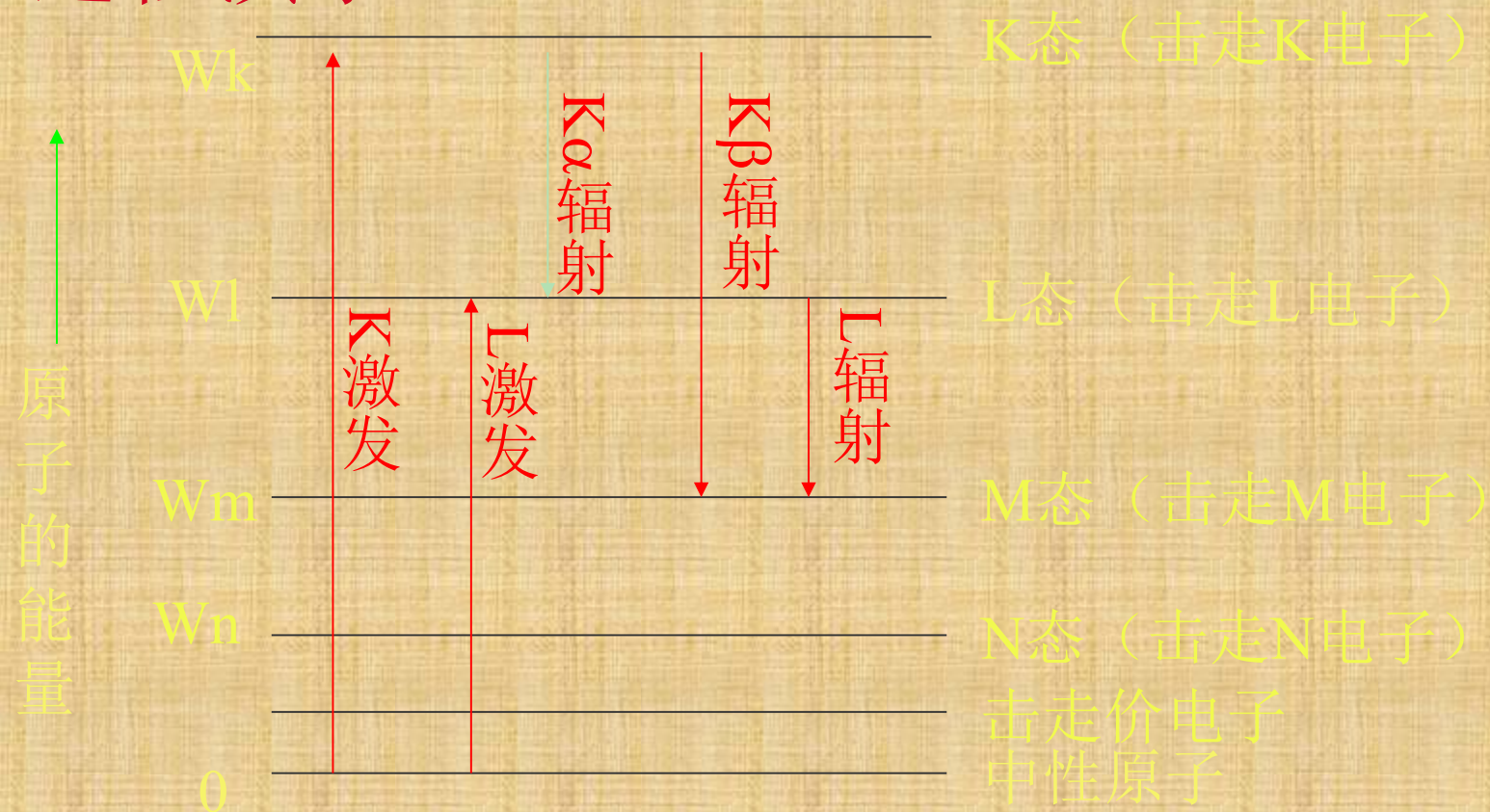


产生机理

§ 标识X射线谱的产生机理与阳极物质的原子内部结构紧密相关的。原子系统内的电子按泡利不相容原理和能量最低原理分布于各个能级。在电子轰击阳极的过程中，当某个具有足够能量的电子将阳极靶原子的内层电子击出时，于是在低能级上出现空位，系统能量升高，处于不稳定激发态。较高能级上的电子向低能级上的空位跃迁，并以光子的形式辐射出标识X射线谱： $h\nu_{n2 \rightarrow n1} = E_{n2} - E_{n1}$



过程演示 (任意键演示)



标识X射线产生过程



K系激发机理

- § K层电子被击出时，原子系统能量由基态升到K激发态，高能级电子向K层空位填充时产生K系辐射。L层电子填充空位时，产生 K_{α} 辐射；M层电子填充空位时产生 K_{β} 辐射。
- § 产生K系激发要阴极电子的能量 eV_k 至少等于击出一个K层电子所作的功 W_k 。 V_k 就是激发电压。



- § 由能级可知 K_β 辐射的光子能量大于 K_α 的能量，但K层与L层为相邻能级，故L层电子填充几率大，所以 K_α 的强度约为 K_β 的5倍。
- § K_α 是由两条谱线 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 组成的，它们分别是电子从 L_3 和 L_2 子能级跃迁到K层空位时产生的，其波长相差 0.004\AA 左右， $K_{\alpha 1}$ 强度是 $K_{\alpha 2}$ 的两倍， K_α 波长取两条谱线的加权平均值：

$$\lambda_{k_\alpha} = \frac{2}{3}\lambda_{k_{\alpha 1}} + \frac{1}{3}\lambda_{k_{\alpha 2}}$$



莫塞莱定律

§ 标识X射线谱的频率和波长只取决于阳极靶物质的原子能级结构，是物质的固有特性。且存在如下关系：

§ 莫塞莱定律：标识X射线谱的波长 λ 与原子序数 Z 关系为：

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z - \sigma)$$

其中 K 是与靶材物质主量子数有关的常数； σ 称作屏蔽常数，与电子所在的壳层位置有关。

§ 莫塞莱定律是X射线荧光光谱分析和电子探针微区成分分析的理论基础。



标识X射线的强度特征

- § K系标识X射线的强度与管电压、管电流的关系为：
$$I_{\text{标}} = K_2 i (V - V_k)^n$$
- § 当工作电压为K系激发电压的 3~5倍时， $I_{\text{标}}/I_{\text{连}}$ 最大，连续谱造成的衍射背底最小。



1-5 X射线与物质相互作用

§ X射线与物质相互作用时，产生各种不同的和复杂的过程。就其能量转换而言，一束X射线通过物质时，可分为三部分：一部分被散射，一部分被吸收，一部分透过物质继续沿原来的方向传播。

§ X射线的散射；

§ X射线的吸收；

§ X射线的衰减规律；

§ 吸收限的应用；

§ X射线的折射；

§ 总结。



X射线的散射

§ X射线被物质散射时，产生两种现象：

§ 相干散射；

§ 非相干散射。



相干散射

§ 物质中的电子在X射线电场的作用下，产生强迫振动。这样每个电子在各方向产生与入射X射线同频率的电磁波。新的散射波之间发生的干涉现象称为相干散射。



非相干散射

- § X射线光子与束缚力不大的外层电子 或自由电子碰撞时电子获得一部分动能成为反冲电子，X射线光子离开原来方向，能量减小，波长增加。
- § 非相干散射是康普顿（A.H.Compton）和我国物理学家吴有训等人发现的，亦称康普顿效应。非相干散射突出地表现出X射线的微粒特性，只能用量子理论来描述，亦称量子散射。它会增加连续背底，给衍射图象带来不利的影响，特别对轻元素。



X射线的吸收

§ 物质对X射线的吸收指的是X射线能量在通过物质时转变为其它形式的能量，X射线发生了能量损耗。物质对X射线的吸收主要是由原子内部的电子跃迁而引起的。这个过程中发生X射线的光电效应和俄歇效应。

§ 光电效应；
§ 俄歇效应。



光电效应

- § 以X光子激发原子所发生的激发和辐射过程。被击出的电子称为光电子，辐射出的次级标识X射线称为荧光X射线。
- § 产生光电效应，X射线光子波长必须小于吸收限 λ_k 。



俄歇效应

§ 原子在入射X射线光子或电子的作用下失掉K层电子，处于K激发态；当L层电子填充空位时，放出 $E_L - E_K$ 能量，产生两种效应：

§ (1) 荧光X射线；

§ (2) 产生二次电离，使另一个核外电子成为二次电子——俄歇电子。



X射线的衰减规律

§ 当一束X射线通过物质时，由于散射和吸收的作用使其透射方向上的强度衰减。衰减的程度与所经过物质中的距离成正比。

式
$$\frac{I_x - I_{x+dx}}{I_x} = \frac{dI_x}{I_x} = -\mu dx$$

$$I_H = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho H} = I_0 e^{-\mu_m \rho H}$$



质量衰减系数 μ_m

- § 表示单位重量物质对X射线强度的衰减程度。
- § 质量衰减系数与波长和原子序数 Z 存在如下近似关系： $\mu_m \approx K\lambda^3 Z^3$ K 为常数
- § μ_m 随 λ 的变化是不连续的，其间被尖锐的突变分开。突变对应的波长为 K 吸收限。

吸收限的应用

- § 吸收限主要是由光电效应引起的：当X射线的波长等于或小于 λ_K 时光子的能量 E 达到击出一个K层电子的功 W_K ，X射线被吸收，激发光电效应。使 μ_m 突变性增大。
- § 吸收限与原子能级的精细结构对应。如L系有三个副层，有三个吸收限。



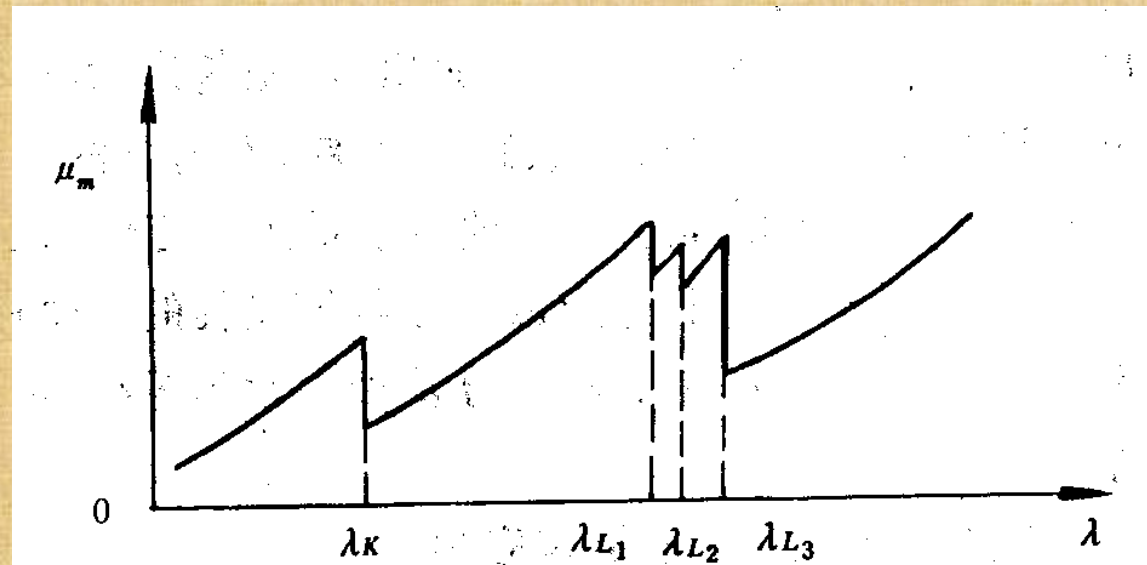


图 1-12 质量吸收系数 μ_m 与波长 λ 的关系

§ 滤波片的选择:

- l (1)它的吸收限于位于辐射源的 K_{α} 和 K_{β} 之间, 且尽量靠近 K_{α} 。强烈吸收 K_{β} , 而对 K_{α} 吸收很小;
- l (2)滤波片的选择以将 K_{α} 强度降低一半为最佳。
 - $Z_{\text{靶}} < 40$ 时 $Z_{\text{滤片}} = Z_{\text{靶}} - 1$;
 - $Z_{\text{靶}} \geq 40$ 时 $Z_{\text{滤片}} = Z_{\text{靶}} - 2$ 。



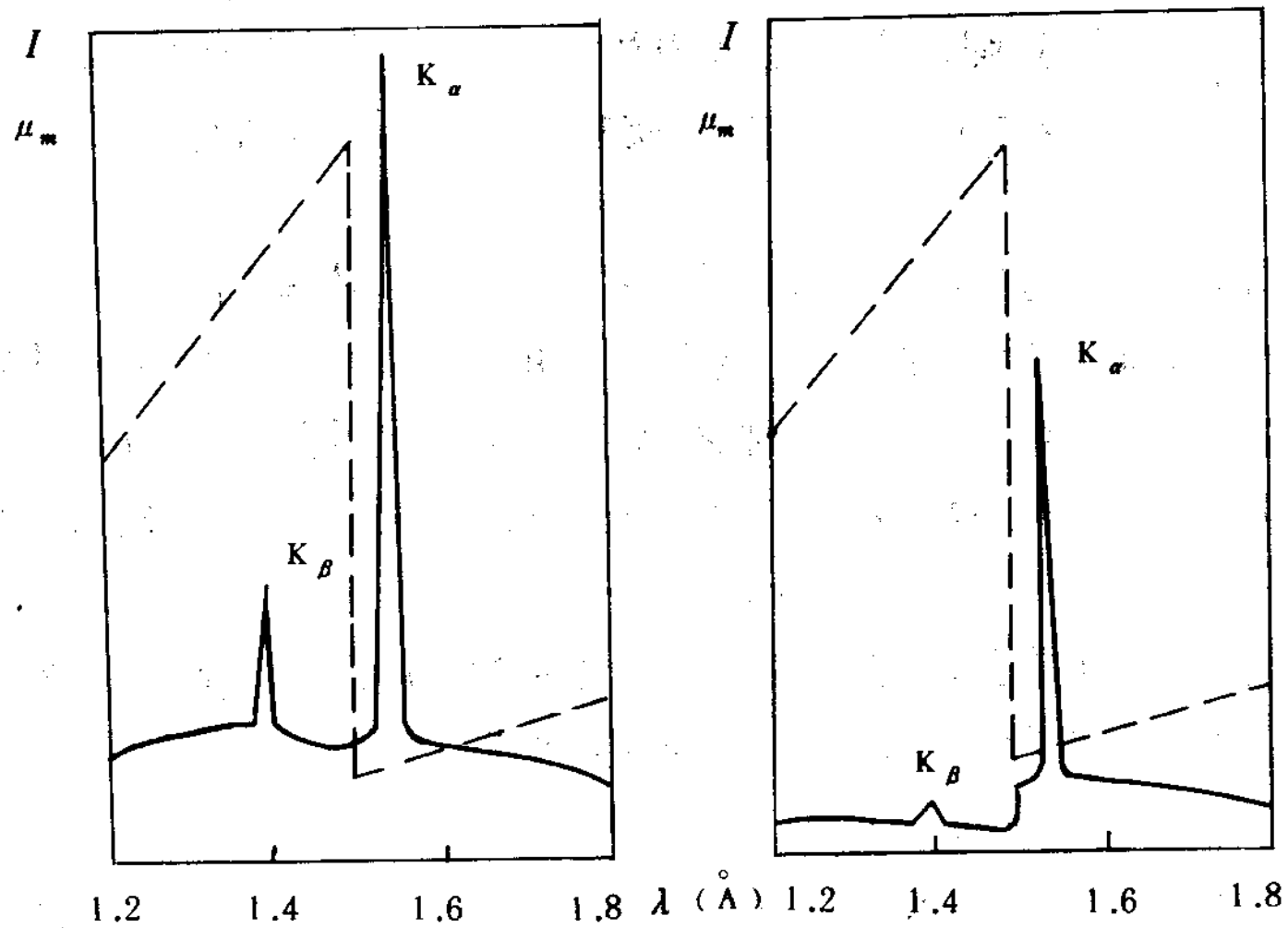


图 1-13 滤波片的原理示意图

§ 阳极靶的选择:

- | (1) 阳极靶K波长稍大于试样的K吸收限;
- | (2) 试样对X射线的吸收最小。

§ $Z_{\text{靶}} \leq Z_{\text{试样}} + 1。$

X射线的折射

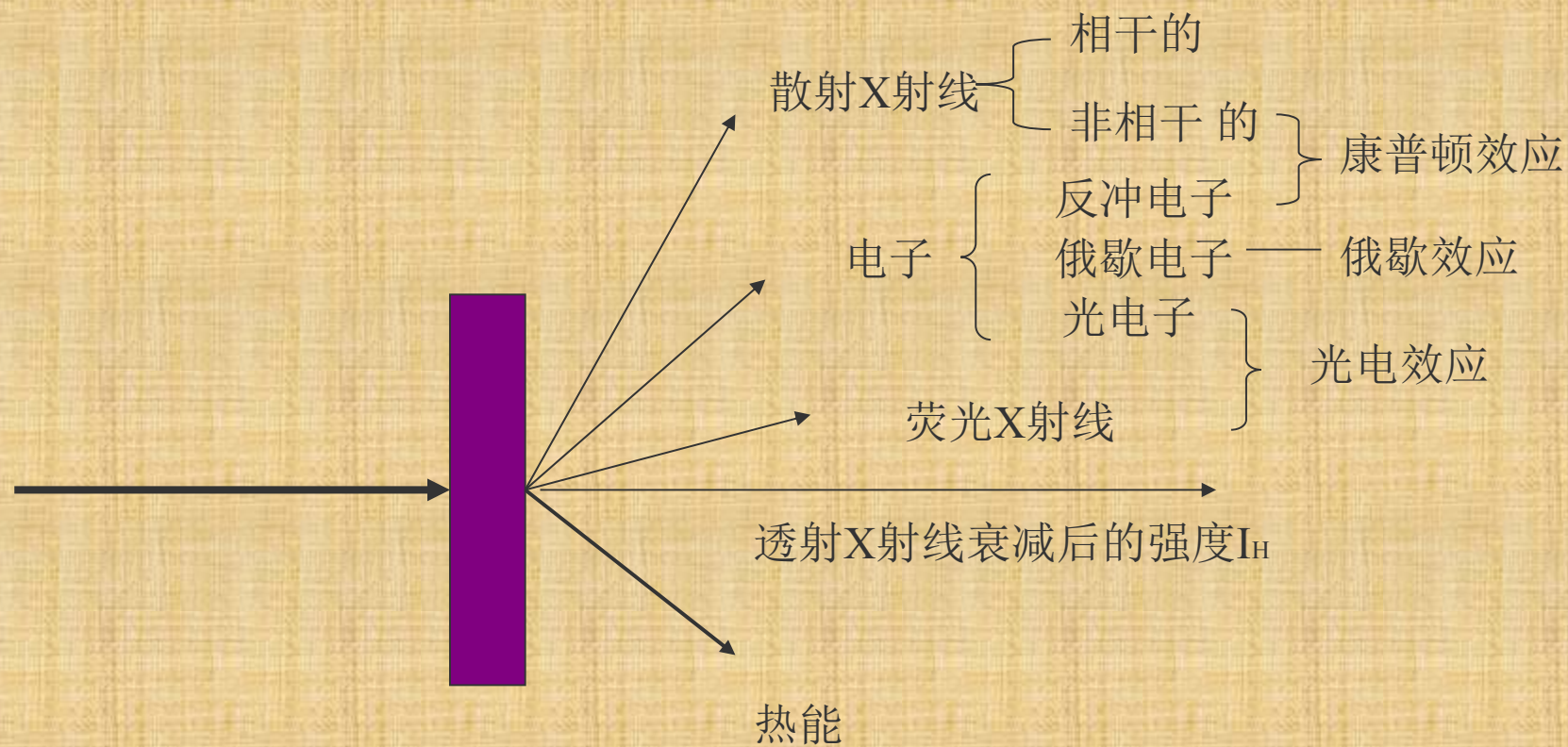
§ X射线从一种介质进入另一种介质产生折射，折射率M非常接近1，M约为0.99999~0.999999。

$$M = 1 - \frac{ne^2\lambda^2}{2\pi mc^2} = 1 - \delta$$

$$\delta = \frac{ne^2\lambda^2}{2\pi mc^2}$$



X射线与物质相互作用的总结



第二章

X射线衍射方向

第二章 X射线衍射方向

- **X射线衍射分析**：以X射线在晶体中的**衍射现象**为基础的。
- **衍射分析**：可归结**衍射方向**及**衍射强度**两方面问题。
- 本章介绍的**布拉格方程**就是阐明**衍射方向**的基本理论。

§ 那么晶体的哪些要素对X射线衍射产生影响呢？为此，有须对**晶体几何学**作一简单介绍。

§ **晶体几何学**：范围很广，在此只讨论最简单的问题：

1. 晶体中的原子是如何排列及其排列方式的表示方法！
2. 不同排列方式会给X射线衍射结果带来什么样的影响。

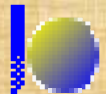


第一节

晶体几何学简介

第一节 晶体几何学简介

- § **晶体**：原子、离子或分子在三维空间按一定周期性重复排列所构成的固体物质。
- § 不同的晶体，原子、离子或分子的排列方式各不相同，呈现出各种不同的性质。
- § **晶体**：有**单晶**、**多晶**、**微晶**、**纳米晶**等。但并不是所有固体都是晶体。
- **非晶体(amorphous)**：原子排列不规则，**近程有序**而**远程无序**的无定性体。如**玻璃**就是**非晶体**。
- **单晶体**：整个晶体中原子按一定周期性重复排列的。
- **多晶体**：许多小单晶按不同取向聚集而成的晶体物质。



一、空间点阵 (1)

1. 阵点 (lattice point)

结构基元：晶体中的原子、离子、分子或其基团在三维空间中作有规则的重复排列，作为基本结构单元的原子、离子或其基团称为**结构基元**。

阵点：为反映晶体中原子排列周期性。用一个几何点表示一个**结构基元**，此几何点称为“**阵点**”或“**结点**”。

- 点阵中任一阵点：都具有完全相同的**几何环境**与**物理化学环境**，即**阵点应是等同环境的点**。



一、空间点阵 (2)

2. 空间点阵 (space lattice)

将相邻结点按一定的规则用线连接，便构成了空间点阵(space lattice)或晶体点阵，简称点阵。

3. 单位点阵或单胞:

整个空间点阵可由一个最简单的六面体在三维方向上重复排列而得。

称此六面体为单位点阵(unit lattice)或单胞(unit cell)或晶胞。

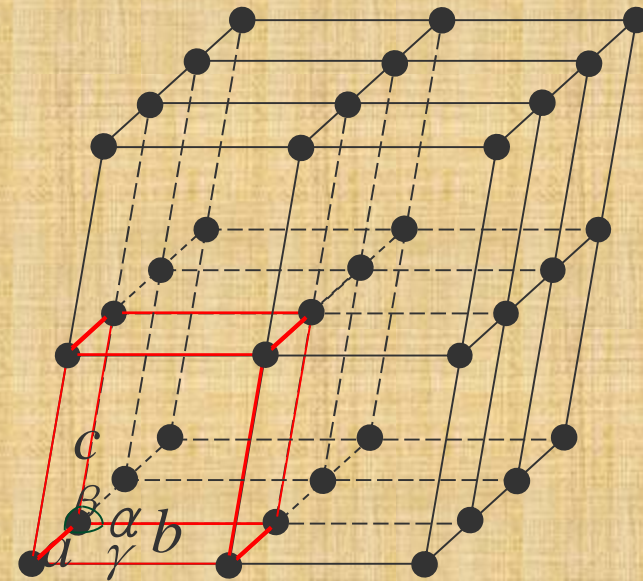
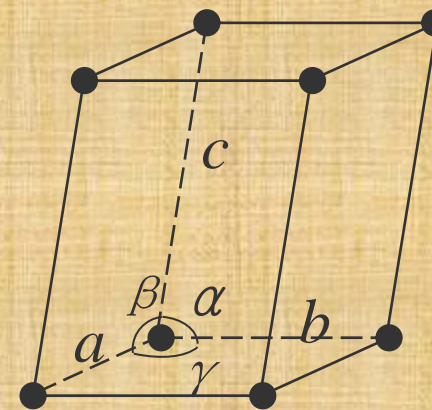
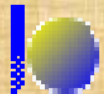


图2-1 空间点阵示意图



单位点阵或单胞 (晶胞) 65



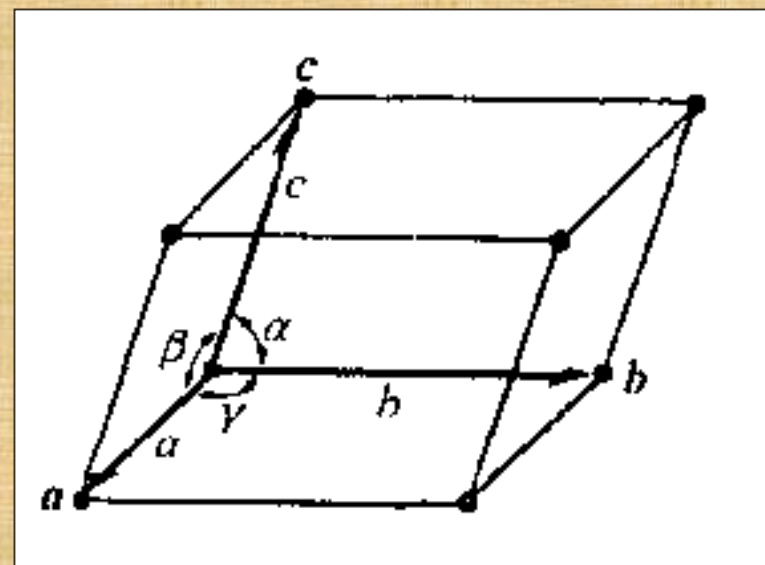
一、空间点阵 (3)

4. 基本矢量 (单位矢量) :

§ 任取一结点为坐标原点, 并在空间三方向上选取重复周期 a 、 b 、 c 。矢量 a 、 b 、 c 称为**基本矢量**或**基矢**。由3个基矢构成的平行六面体称为**单位晶胞**或**单胞**。

5. 点阵参数或晶格常数:

- 单胞大小和形状: 用3个基矢长度 a 、 b 、 c 及相应夹角 α 、 β 、 γ 来表示。
- a 、 b 、 c 以及 α 、 β 、 γ 称为**点阵参数**或**晶格常数**(lattice constant或lattice parameter)



二、晶系

- § 按照点阵的对称性，晶体划分为七种晶系。每个晶系最多可包括 4 种点阵。
- 1848年，法国晶体学家布拉菲（Bravais.M.A）推导证实了七种晶系中总共可有14种点阵，称此为“布拉菲点阵”。

晶 系		点 阵 常 数	
立 方	cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
正 方	tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
斜 方	orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
菱 方	Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
六 方	hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
单 斜	monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
三 斜	triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

67

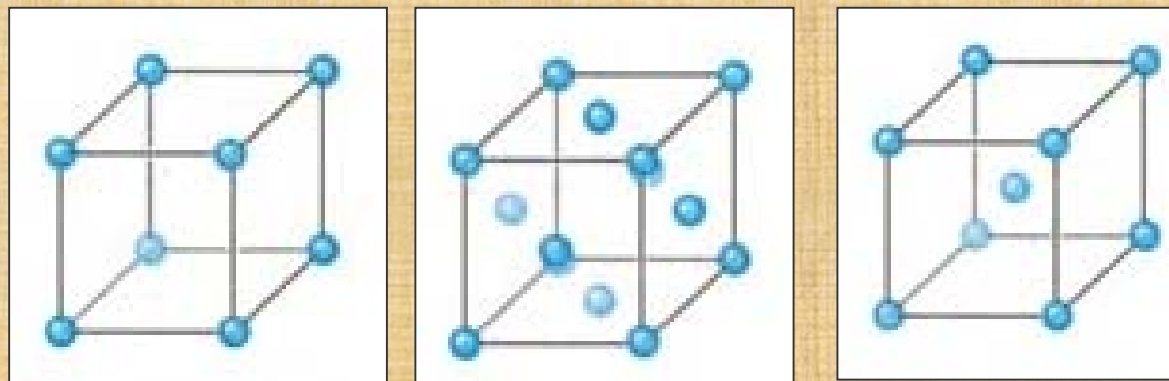


三、布拉菲点阵 (1)

§ 1. 立方晶系： (cubic)

$$a = b = c$$

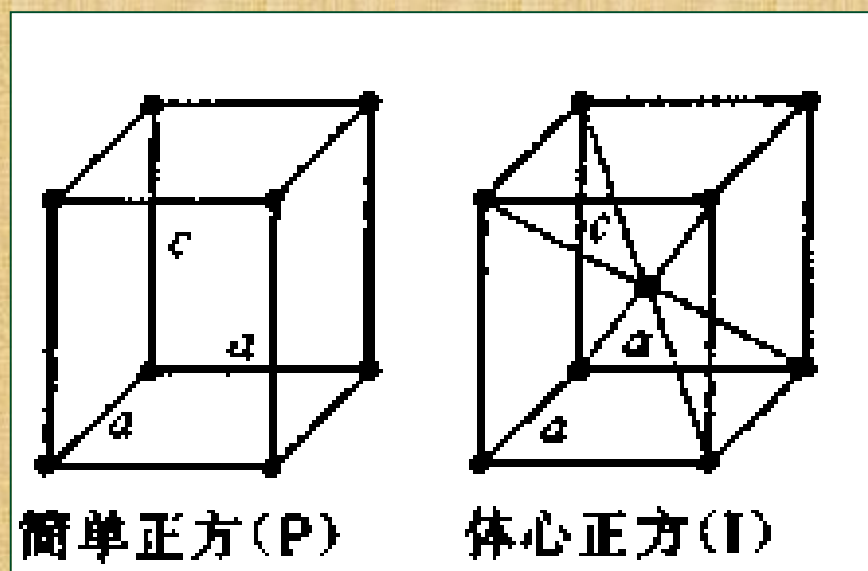
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



■ 2. 正方晶系 (四方) (tetragonal)

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

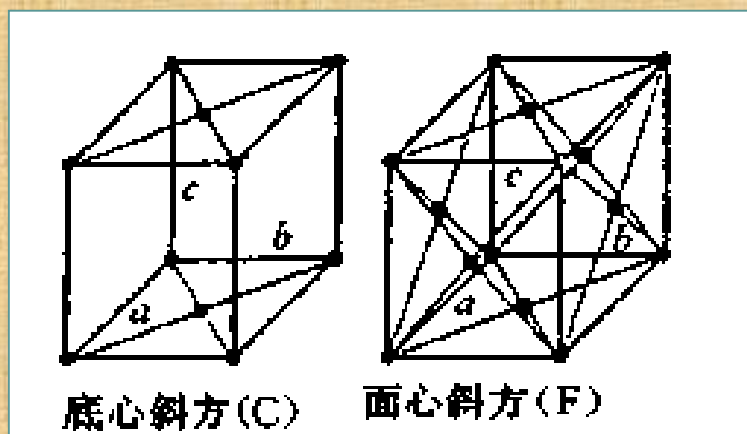
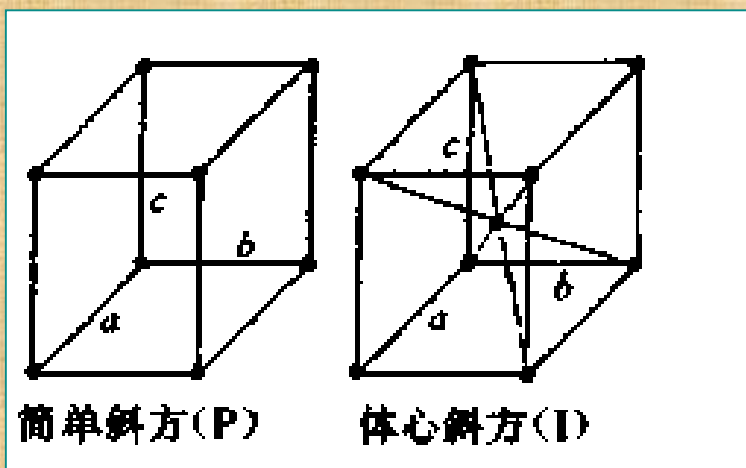


三、布拉菲点阵 (2)

§ 3. 斜方晶系: (正交) (orthorhombic)

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

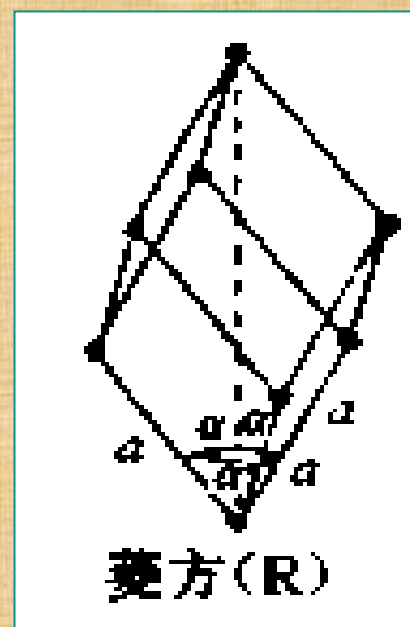


■ 4. 菱方晶系: (三方)

(rhombohedral)

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

$$a = b = c$$



简单菱方



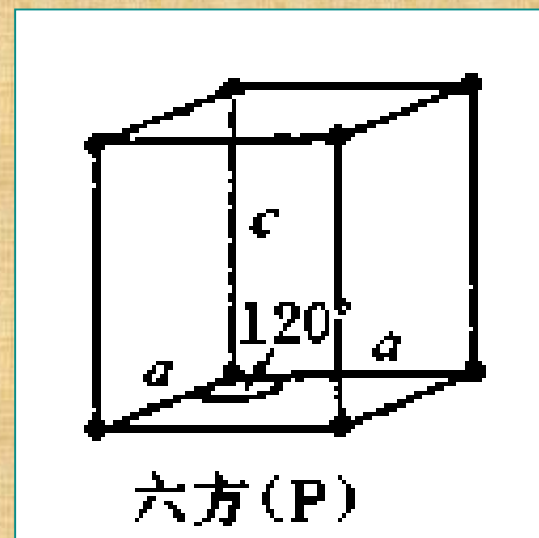
三、布拉菲点阵 (3)

§ 5. 六方晶系: (hexagonal)

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

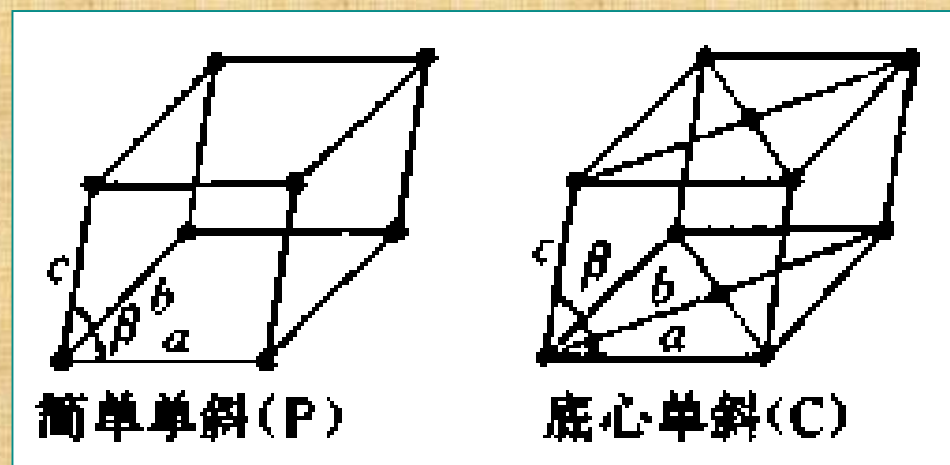
简单六方



■ 6. 单斜晶系: monoclinic

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$

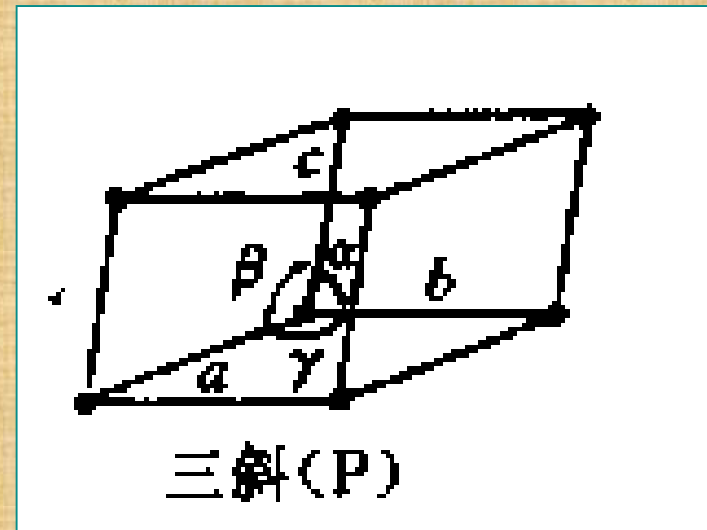


三、布拉菲点阵 (4)

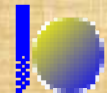
§ 7. 三斜晶系: (triclinic)

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



- 七种晶系特点: 所有结点均位于单胞的角上。



三、布拉菲点阵 (5)

晶系	点阵常数	布拉菲点阵	点阵符号	阵点数	结点坐标
立方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方	P	1	000
		体心立方	I	2	000 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
		面心立方	F	4	000 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
正方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单正方	P	1	000
		体心正方	I	2	000 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
斜方	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单斜方	P	1	000
		体心斜方	I	2	000 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
		底心斜方	C	2	000 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
		面心斜方	F	4	000 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

表2-1 七个晶系及其所属的布拉菲点阵

三、布拉菲点阵 (6)

晶 系	点阵常数	布拉菲点阵	点阵符号	阵点数	结点坐标
菱 方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	简单菱方	R	1	000
六 方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	简单六方	P	1	000
单 斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	简单单斜	P	1	000
		底心单斜	C	2	$000 \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
三 斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单三斜	P	1	000

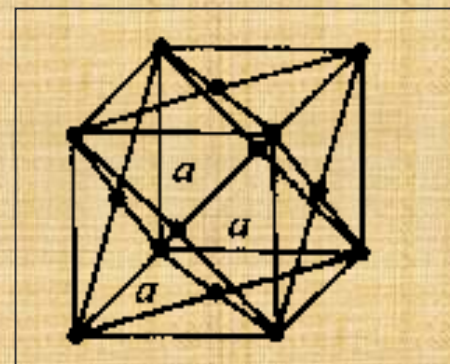
表2-1 七个晶系及其所属的布拉菲点阵



四、单胞结点数 N

- 一个单胞的结点数 N 可由下式计算：

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_c}{8}$$



N_i — 单胞内结点数，位于单胞内部，完全属于该单胞；

N_f — 单胞面上结点数，结点位于单胞面上，属于两单胞；

N_c — 单胞角上结点数，位于单胞角上，属于8个单胞。



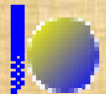
五、单胞的选择原则及结点坐标

- 对同一点阵，**单胞的选择原则：“两多一小”**
- 1) **最能反映点阵对称性**，基矢长度相等的要**多**；
- 2) 三个方向基矢为 90° 角要**多**；3) 晶胞体积要**最小**。
- 由这些条件选择出的晶胞，其几何关系、计算公式最简单，称为**布拉菲 (Bravais.M.A) 晶胞**。

§ 单胞中结点坐标的表示原则为：

以单胞的任一顶点为**坐标原点**，以与原点相交的三个棱边为**坐标轴**，用点阵参数(a 、 b 、 c)为**度量单位**。显然，单胞顶点的坐标为000。

- 复杂点阵的某些结点的向量，其分量未必是单位向量的整数倍。如：体心的结点坐标为 $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ 。



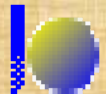
六、晶体结构与空间点阵（1）

- **晶体结构**和**空间点阵**：既不同又相互关联的。
- **晶体结构**：物质实体（原子、离子或基团）在空间的周期性排列。其种类繁多且复杂。
- **空间点阵**：从晶体结构中抽象出来的几何点在空间按周期性排列的无限大的几何图形，**空间点阵只有14种**（即**14种布拉菲点阵**）。

§ **晶体结构可表示为：**

§ **空间点阵 + 结构基元** \longrightarrow **晶体结构**。

1. **完全相同的一种原子组成的晶体**：原子排列与点阵重合，此点阵就是“**晶格**”。（如**纯金属**）



六、晶体结构与空间点阵 (2)

2. 多种原子构成晶体：各结构基元中相同原子都可构成相应的点阵。因此，每种晶体都有其特有的晶体结构。
 3. 不同种类晶体具有不同的结构基元，但可具有同种类型的空间点阵。如：NaCl、KCl、LiCl等。
- 如：以下三种不同的晶体结构，同属于一种布拉菲点阵。

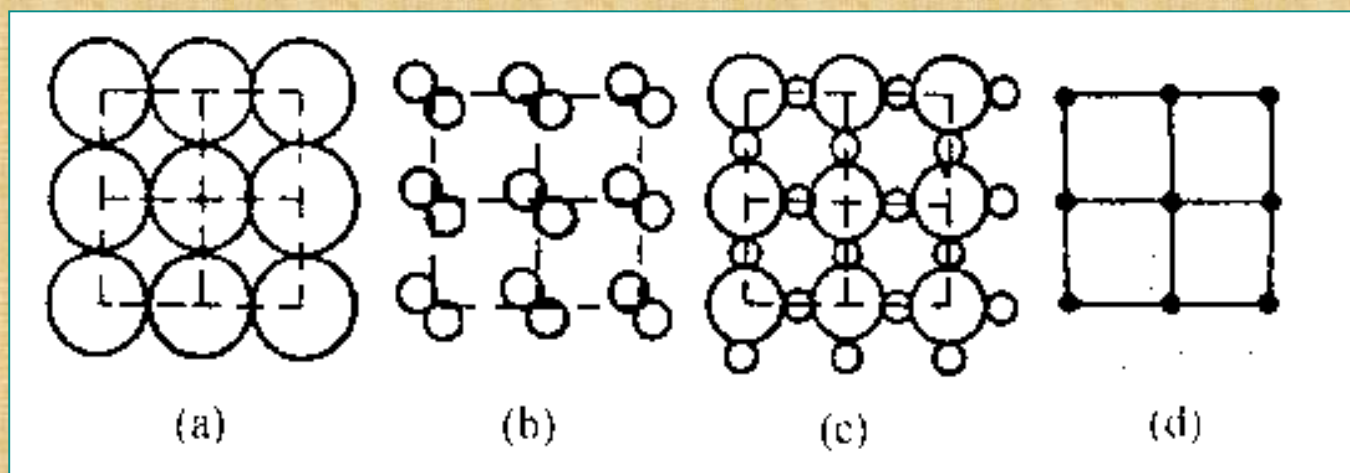


图2-4 晶体结构与空间点阵的关系



七、常见金属的晶体结构

§ **单质金属**：晶体结构最简单，原子处在布拉菲点阵的结点上而形成（密排六方晶体除外）。

§ **常见的金属晶体结构**：

1. **面心立方 (fcc)**：银、铝、金、铂、铜、镍、 γ -铁等；
2. **体心立方 (bcc)**：铬、钨、钼、钽、铌、钒、 α -铁等；
3. **密排六方 (hcp)**：镉、镁、锌、 α -钛、 α -钴等；
4. **菱方结构**：铋、铟、汞等；
5. **正方结构**：铌、 β -锡等；
6. **斜方结构**：镓、 α -铀等。

八、晶体学指数（一）

（一）晶面指数（Miller指数）

§ 晶体点阵可在任意方向上分解为相互平行一组阵点平面。

1. 同一取向阵点平面：相互平行、间距相等、阵点排布相同。
2. 不同取向阵点平面：阵点排布特征各异。

§ 在晶体学上，称这阵点平面为“晶面”。

§ 习惯用（ hkl ）来表示一组晶面，称为“晶面指数”或米勒（Miller.W.H）指数。

§ 其中， h 、 k 、 l 是晶面在三个坐标轴上截距倒数的互质比。

八、晶体学指数（二）

晶面指数求法

1. 求晶面与三坐标轴截距；
2. 用轴单位量度截距所得的整数倍；
3. 取倒数；
4. 再化成互质整数比；
5. 加上圆括号得 (hkl) 。

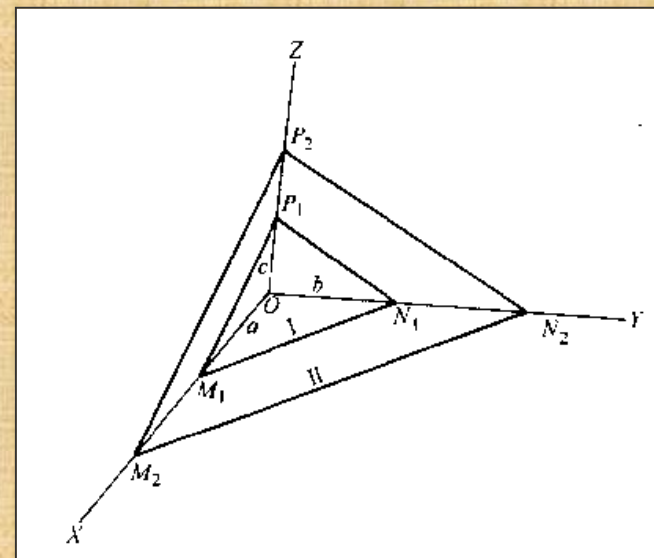


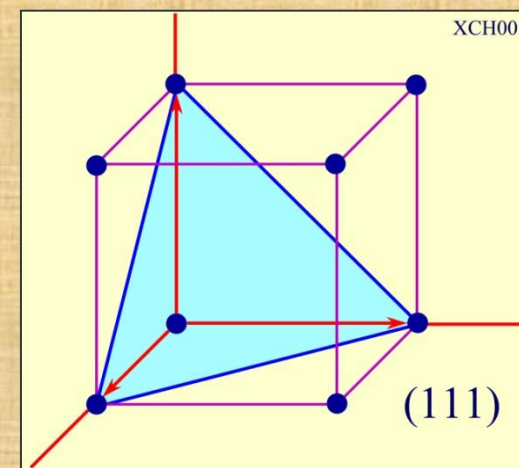
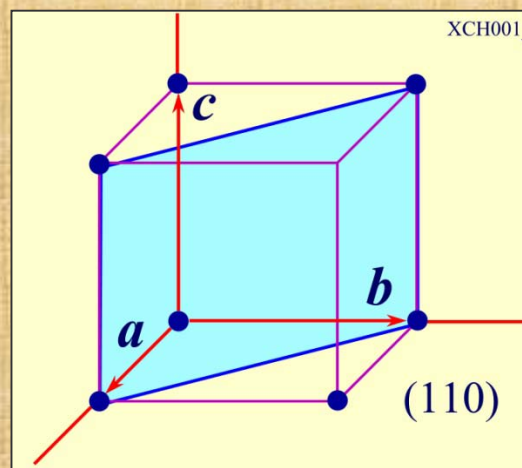
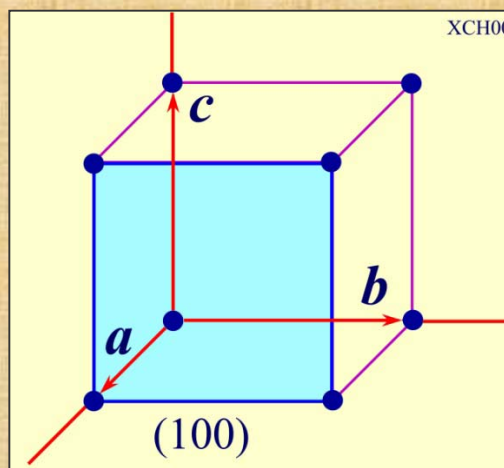
图2-3 晶面指数的导出图

§ 一般地，已知晶面中任三点的坐标，即可求出该平面的晶面指数。

八、晶体学指数（三）

§ **低指数晶面**：原子密度大，晶面间距 d 也较大，在X射线衍射中有较大的重要性。

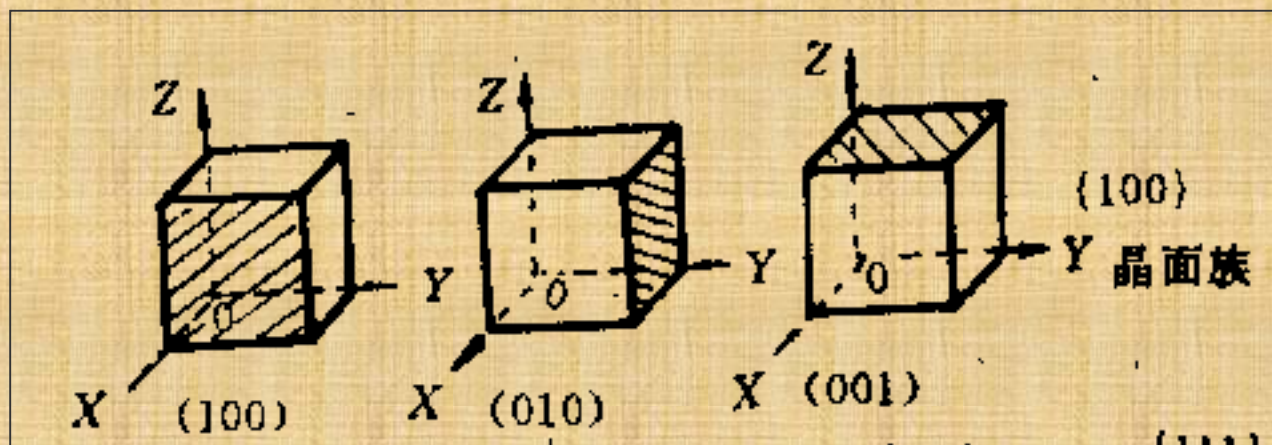
§ 如：(100)、(110)、(111) 等。



立方晶系中常见的晶面及其Miller指数

八、晶体学指数（四）

- § **等同晶面**：晶面间距相等、晶面上阵点的排列规则、分布密度完全相同的晶面。
- § **晶面族**：某晶面指数 (hkl) 代表一组相互平行的同位向晶面。而那些等同晶面虽位向不同，但可归同一晶面族，用符号 $\{hkl\}$ 表示。
- § $\{100\}$ 晶面族：(100)、(010)、(001)、(-100)、(0-10)、(00-1) 等六个等同晶面。



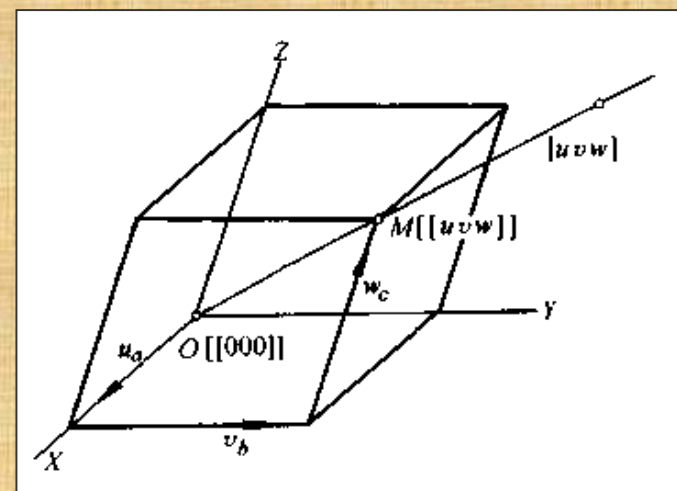
八、晶体学指数（五）

§ （二）晶向指数

§ **晶向**：晶体点阵可在任一方向分解为互相平行的结点直线组，结点等距离地分布在这些直线上，位于一条直线上的结点构成一个**晶向**。

■ 同一**晶向**上结点分布完全相同，不同方向的直线组：其结点分布各异；

■ **晶向**用**晶向指数** $[uvw]$ 来表示，其中 u 、 v 、 w 三个数字是晶向矢量在坐标系各轴上的矢量分量经等比例化简而得出。



八、晶体学指数（六）

§ 晶向指数确定方法：

- § 在OP上任一结点O作为坐标原点；
- § 把另一结点P的坐标经等比例化简；
- § 按X、Y、Z轴顺序写在 [] 内；
- § 则[uvw]即为OP的晶向指数。

- § 已知晶体中任二点坐标 $(X_1 Y_1 Z_1)$ 及 $(X_2 Y_2 Z_2)$ ，则过此二点的直线指数即可确定。分别为相应坐标差的最小整数比即为晶向指数。

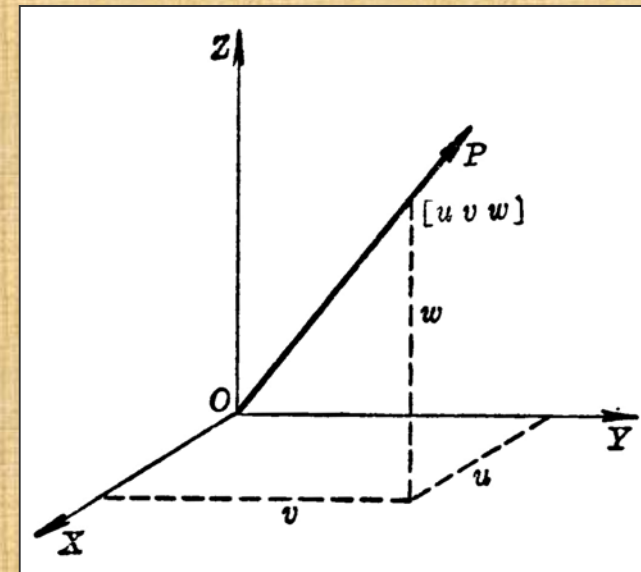


图3-5 晶向指数的确定

$$(X_2 - X_1) : (Y_2 - Y_1) : (Z_2 - Z_1) = u : v : w$$

八、晶体学指数（七）

- § **晶向族**：晶体中原子排列相同，但空间位向不同的所有晶向归为同一晶向族，用 $\langle uvw \rangle$ 表示。
- § 同一晶向族中不同晶向的指数，数字组成相同。
- § 已知一个晶向指数后，对 $\pm u$ 、 $\pm v$ 、 $\pm w$ 进行排列组合，就可得出此晶向族所有晶向的指数。如
- § $\langle 111 \rangle$ 晶向族共有 8 个不同的晶向。
 $[111]$ 、 $[-111]$ 、 $[1-11]$ 、 $[11-1]$ 、 $[-1-11]$ 、 $[1-1-1]$ 、 $[-11-1]$ 、 $[-1-1-1]$ 。
- $\langle 110 \rangle$ 晶向族：共有 6 个不同的晶向。
 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 、 $[-100]$ 、 $[0-10]$ 、 $[00-1]$
- $\langle 110 \rangle$ 晶向族共有 12 个不同的晶向。

八、晶体学指数（八）

§ （三）六方晶系的晶面指数：

1、三轴制表示法：

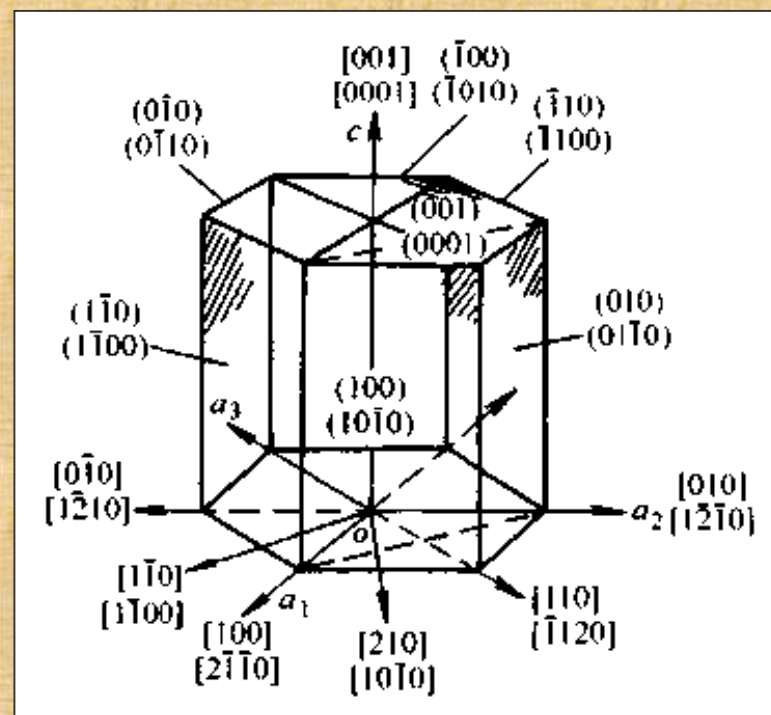
§ 用三个指数标定其晶面和晶向。
即取 a_1 、 a_2 、 c 作为坐标轴（ a_1 、 a_2 夹角 120° ）。

§ **缺点：**不能显示晶体的六次对称及等同晶面和晶向关系。

§ 如：等同晶面（六个柱面）

(100) (010) (-110) 、
 (-100) $(0-10)$ $(1-10)$

§ $\{100\}$ 与 $\{110\}$ 为等同晶向



§ 2、四轴制表示法:

§ 取 a_1 、 a_2 、 a_3 坐标轴，其夹角互为 120° ，再选与三轴垂直的 c 轴，则晶面指数用 (hkl) 表示。

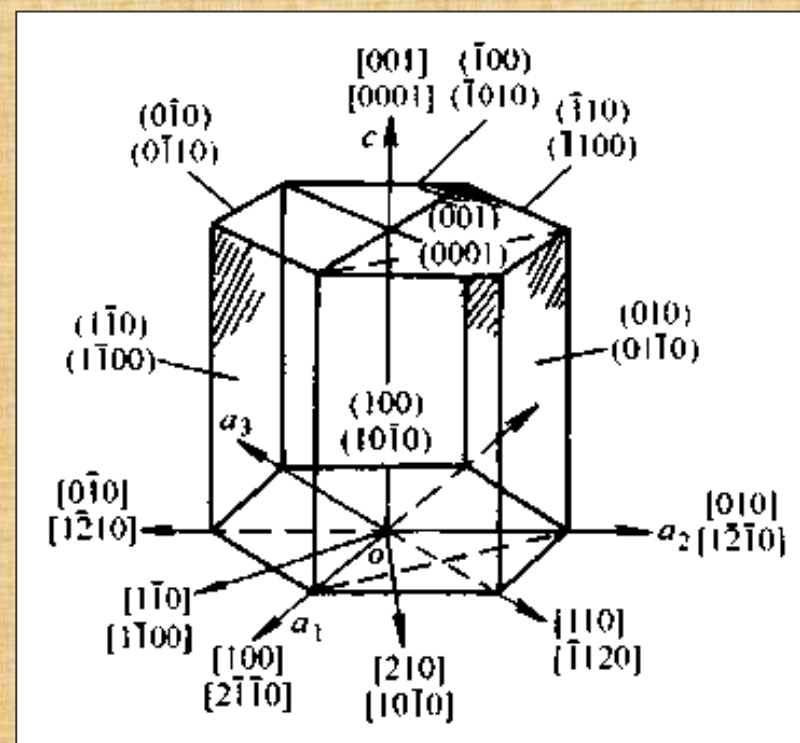
■ 等同的六个柱面指数:

$(10\bar{1}0)$ $(01\bar{1}0)$

$(\bar{1}100)$ $(\bar{1}010)$

$(0\bar{1}10)$ $(1\bar{1}00)$,

便具明显等同性，归入 $\{1\bar{1}00\}$ 晶面族。



§ (四) 六方晶系的晶向指数:

§ 四轴制中, 晶向指数用 $[uvtw]$ 表示, 其中 $t = -(u+v)$ 。

§ 晶向指数确定方法:

- 1、从原点出发, 沿平行于四个晶轴方向依次移动, 最后到达欲确定的方向上的点。
- 2、移动时需选择适当路线, 使沿 a_3 轴移动距离等于沿 a_1 、 a_2 移动距离之和但方向相反。
- 3、将上述距离化成最小整数, 加上方括号, 即可成 $[uvtw]$ 。

§ 六方晶系晶向指数确定方法:

- § 四轴制确定晶向指数，不如确定晶面指数那么简单、直观。在三轴制中确定晶向指数是很容易的。
- § 通常作法：先求出三轴制晶向指数，利用三轴制和四轴制晶向指数间关系，换算出四轴晶向指数。
- § 三轴晶向指数 $[UVW]$ 和四轴晶向指数 $[uvtw]$ 之间的关系：

$$\begin{aligned} U &= u - t, \\ V &= v - t, \\ W &= w \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} u &= \frac{2}{3}U - \frac{1}{3}V, \\ v &= \frac{2}{3}V - \frac{1}{3}U \\ t &= -\frac{1}{3}(U + V) \\ w &= W \end{aligned}$$

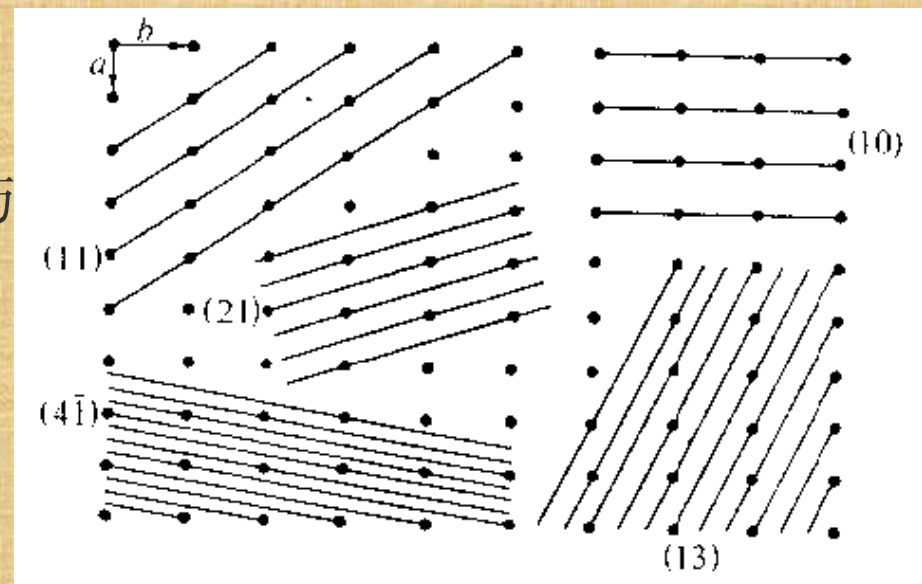
§ 简单点阵的晶面间距的计算公式：

§ 晶面间距：指两相邻晶面间的垂直距离。 $d_{(hkl)}$ 表示。

§ 一般规律是，晶面指数越小，晶面间距 d 越大，晶面结点密度越大，其X射线衍射强度越大，其衍射峰越易出现。

§ 晶面间距 d 在X射线分析中是十分重要的。

- 在二维情况下的晶面指数与面间距的定性关系如图，
- 在三维情况下也完全相同。



§ 立方晶系的面间距：

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

§ 正方晶系：

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{1}{c^2}}}$$

§ 斜方（正交）晶系：

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

§ 六方晶系：

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

晶面夹角的计算公式:

§ **晶面夹角**: 用晶面法线间夹角表示。以下公式也可计算晶向与晶面、晶向间的夹角。

§ 立方晶系:

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$$

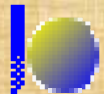
§ 正方晶系:

$$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \sqrt{\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}}}$$

§ 六方晶系:

$$\cos \varphi = \frac{\frac{4}{3a^2} [h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1)] + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{4}{3a^2} (h_1^2 + h_1 k_1 + k_1^2) + \frac{l_1^2}{c^2}} \sqrt{\frac{4}{3a^2} (h_2^2 + h_2 k_2 + k_2^2) + \frac{l_2^2}{c^2}}}$$

第二节 布拉格方程



一、波的干涉 (1)

- § 1. 波的干涉：振动方向相同、波长相同的两列波叠加，将在某些固定区域产生加强或减弱。
- § 干涉加强的必要条件：相位相同或波程差为波长整数倍。
- § X射线在晶体中的相干散射也应基本满足这些条件

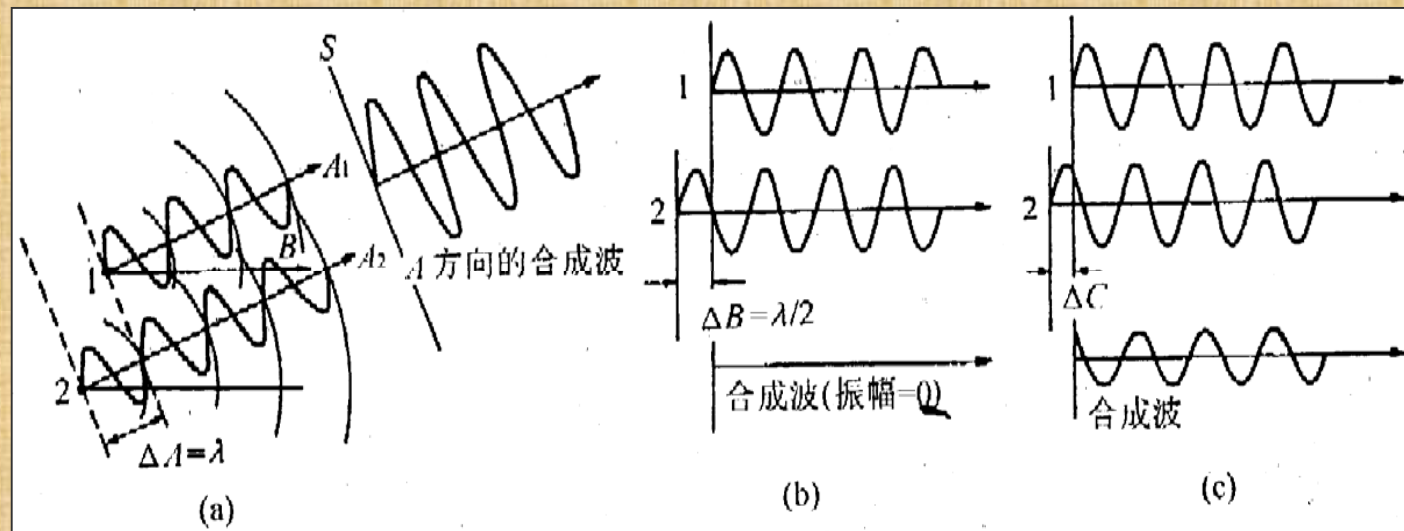
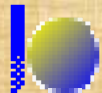


图2-10 波的合成示意图



X射线衍射原理 (1)

1. X射线在晶体中的相干散射还需作以下近似或假设:

- a. X射线是平行光, 且只有单一波长 (单色);
- b. 电子皆集中在原子中心;
- c. 原子不作热振动, 即假设原子间距无任何变化。

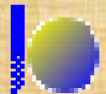
§ X射线照射晶体 \longrightarrow 内层电子受迫振动产生相干散射
 \longrightarrow 原子内各电子散射波干涉形成原子散射波。

- 晶体内各原子呈周期排列, 故各原子散射波间位相固定, 则在某些方向上发生相长干涉, 即形成了衍射波。
- X射线衍射本质: 晶体中各原子相干散射波叠加 (合成)。



X射线衍射原理（2）

- 1912年，德国物理学家劳埃指出：若在某方向获得衍射干涉加强，须满足劳埃方程，即在晶体中三个相互垂直方向上，相邻原子散射线的波程差为波长的整数倍。
- 晶体由平行原子面组成，衍射线是由原子面的衍射线叠加而得。其中一部分干涉加强，而大部分被抵消。
- 因此，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”。
- 将衍射看成“反射”，是导出布拉格方程的基础。这一方程首先由英国物理学家布拉格在1912年导出。



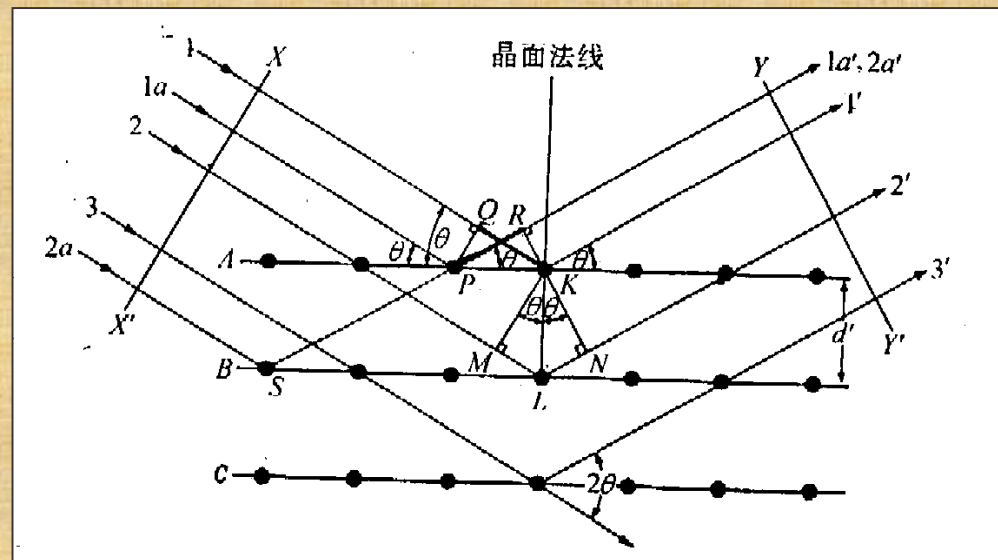
一、布拉格方程导出 (1)

1. 在同一原子层（晶面）上：

波1和1 a，分别被K、P原子散射，在1'和1 a'方向上，散射波位相相同，干涉加强。其波程差：

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0$$

则：A晶面上的所有原子在1'方向上的散射波互相干涉加强。



一、布拉格方程导出 (2)

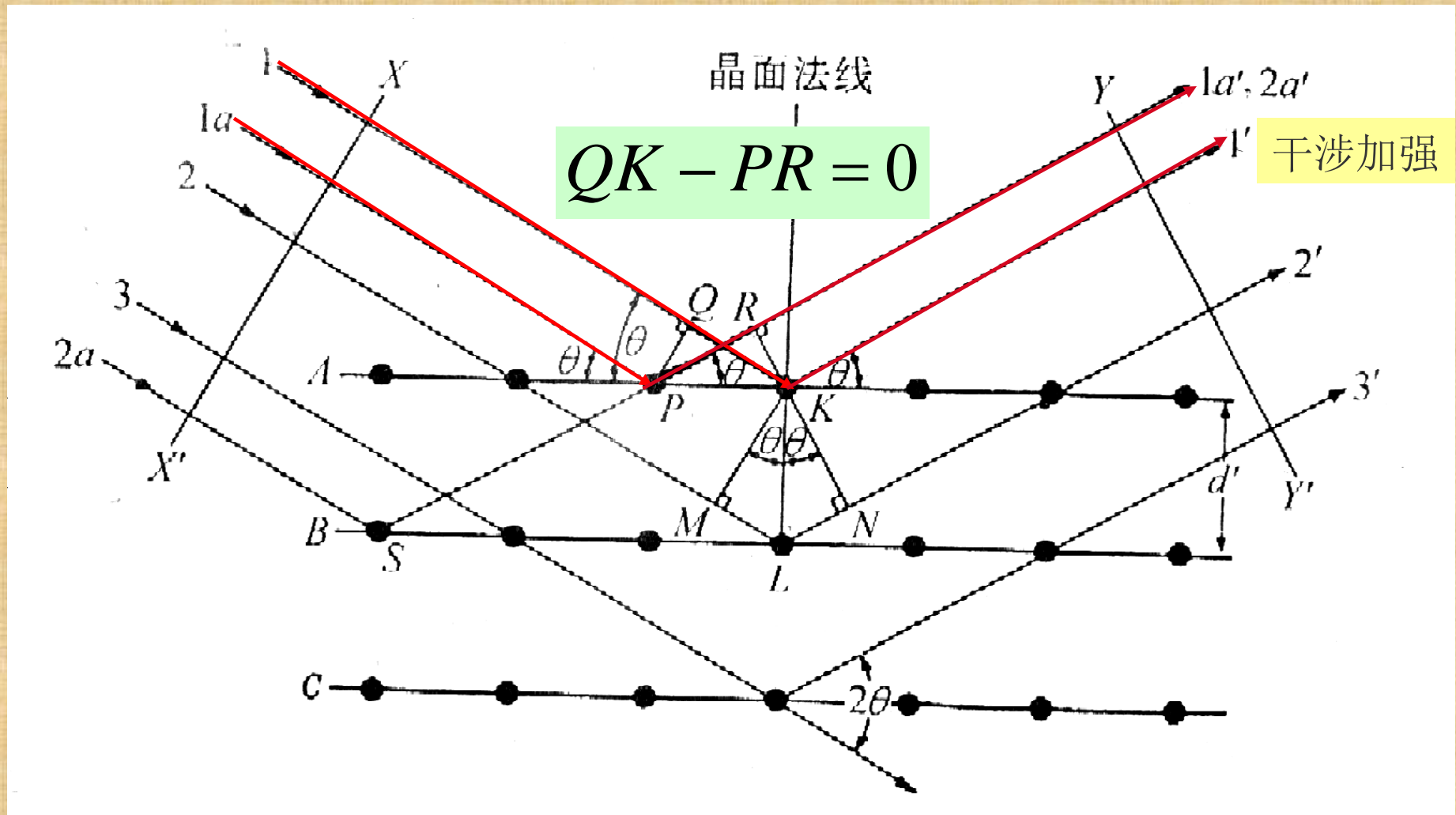


图2-11 晶体对X射线的衍射

一、布拉格方程导出 (3)

2. 在不同的晶面上:

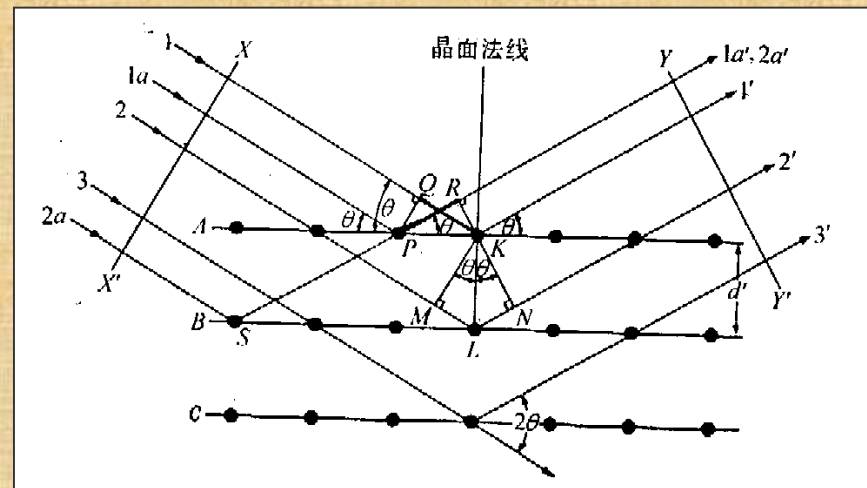
波1和2分别被K、L原子散射，波程差为：

$$ML + NL = d' \sin \theta + d' \sin \theta = 2d' \sin \theta$$

若波程差为波长的整数倍，即

$$2d' \sin \theta = n\lambda (n = 1, 2, 3, \dots) \quad \text{则散射波干涉互相加强。}$$

上式就是**布拉格方程**
(Bragg' law)，它是X射线衍射的最基本的定律。



一、布拉格方程导出 (4)

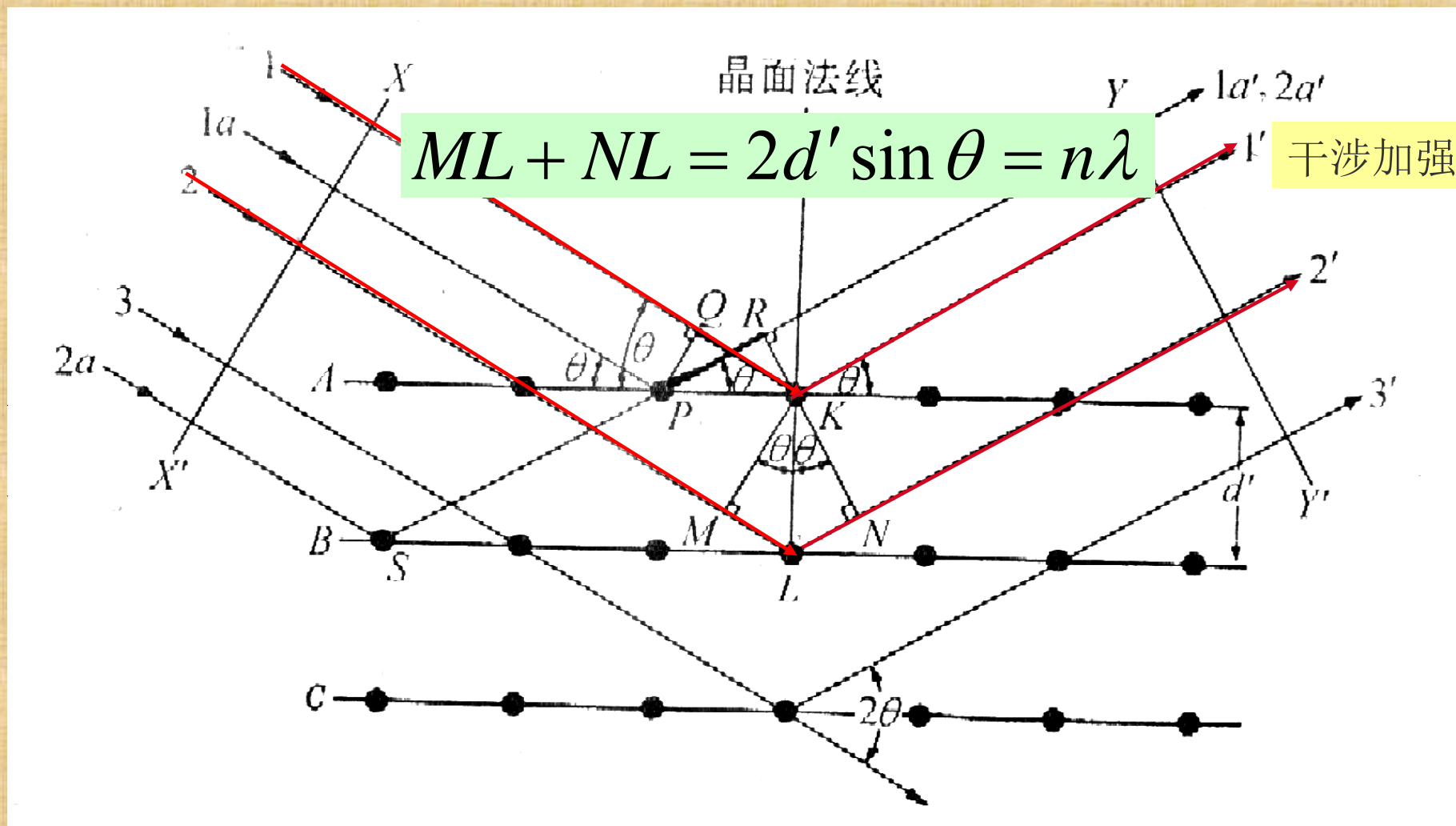


图2-11 晶体对X射线的衍射



相长干涉与相消干涉

■ 布拉格方程: $2d' \sin \theta = n\lambda (n = 1, 2, 3, \dots)$

① 凡满足布拉格方程的晶面上所有原子散射波：位相相同，相互干涉，振幅加强。则与入射线成 2θ 角方向，衍射线干涉加强，称“相长干涉”。

② 其它方向：散射波振幅抵消，强度减弱或为零，称“相消干涉”。

- θ —— 为入射线与晶面的夹角，称为布拉格角或掠射角。
- 2θ —— 入射线与衍射线间夹角称为“衍射角”。



“衍射”和“反射”的区别（1）

■ X射线衍射和光的镜面反射异同。

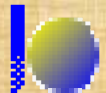
1. 相似处：

入射束、反射束、反射面法线处同一平面；入射角=反射角。
故也称 X 射线衍射为 X 射线反射(reflection)。

2. 相异处：有四个方面本质区别。

a. X射线衍射：由入射线在晶体中所经路程上的所有原子散射波干涉的结果；

光的反射：在极表层上产生，且仅在两介质界面上。



“衍射”和“反射”的区别 (2)

- b. **X射线衍射**：只在**满足布拉格定律**的若干个特殊角度上产生**（选择性反射）**；**光的反射**：可在任意角度。
- c. 光镜面反射效率近100%；而**X射线衍射强度却很弱**。
- d. **X射线衍射的反射角**不同于光的反射角；**X射线衍射的入射线与反射线的夹角永远是 2θ** 。

X射线衍射：由晶体中**大量原子（内层电子）**参与散射的结果。**原子的周期性排列**，使得衍射线必然反映着晶体结构的特征。



二、布拉格方程的讨论

布拉格方程的讨论

布拉格方程: $2d' \sin \theta = n\lambda (n = 1, 2, 3, \dots)$

1. **布拉格方程**: 描述了“选择反射”的规律, 联系了晶面间距 (d)、掠射角 (θ)、反射级数 (n) 和X射线波长 (λ) 的相互关系。
2. **布拉格方程**: 只是发生衍射的“必要条件”而非“充分条件”。
3. **衍射线实质**: 各原子面在反射方向上的散射线干涉加强的结果。
因此, 在材料衍射分析中, “反射”与“衍射”等同使用。

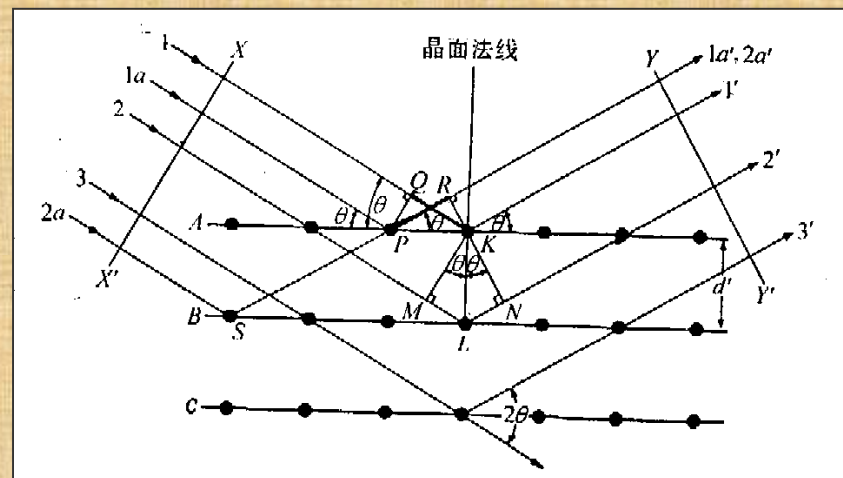


(一) 反射级数 n

1. 反射级数:

■ 布拉格方程:

$$2d' \sin \theta = n\lambda (n = 1, 2, 3, \dots)$$



n 为整数、称为**反射级数** (order of reflection)。

§ **反射级数 n** ：数值上为相邻两平行晶面反射出的X射线束，其波程差用波长去度量所得的整份数。

- $n=1$ ，**一级反射**，波1'和2'波程差为波长的一倍；
- $n=2$ ，**二级反射**，波1'和3'波程差为波长的两倍；
-以此类推。



二、干涉指数（1）

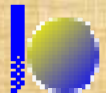
1. 干涉指数：

- 布拉格方程 $2d'\sin\theta = n\lambda$ 表示面间距为 d' 的 (hkl) 晶面上产生了 n 级衍射，但关心的不是级数。为此引入干涉面与干涉指数概念。
- 布拉格方程改写成：

$$2(d'/n)\sin\theta = \lambda$$

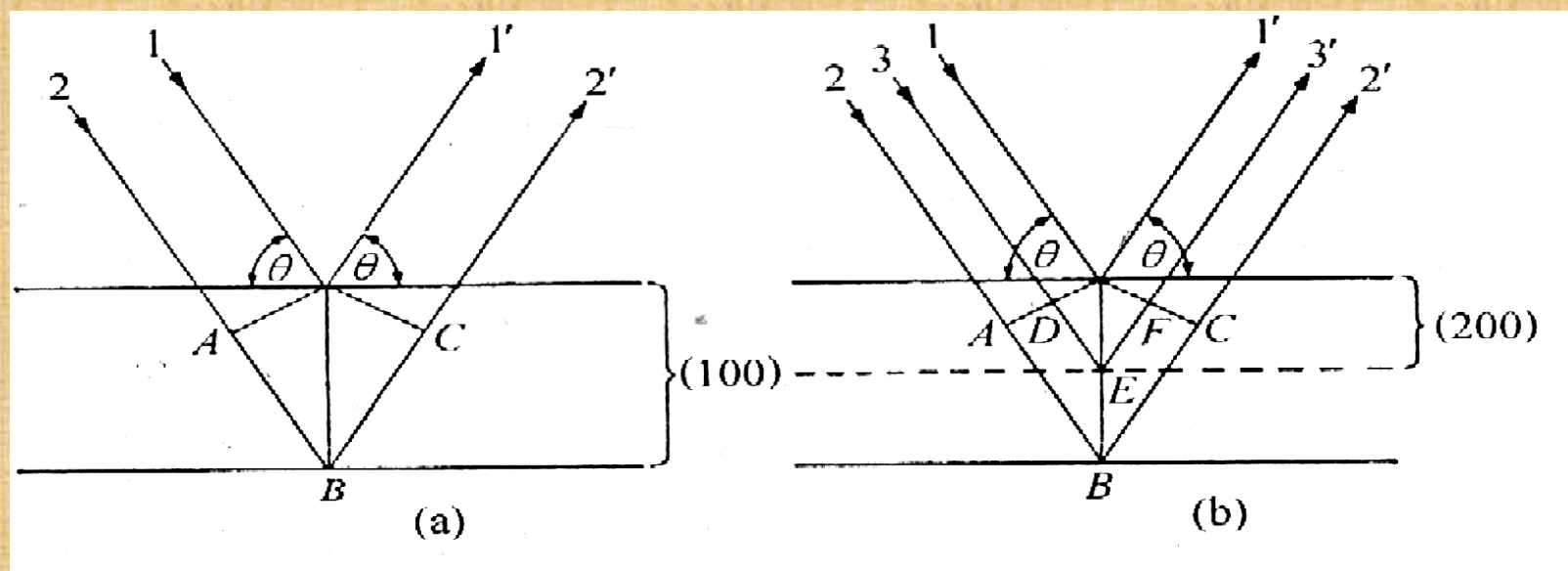
表示面间距为 d'/n 实际存在或不存在假想晶面的一级反射。称此晶面为干涉面，其面指数称干涉指数，用“ HKL ”表示。干涉指数与晶面指数的关系为：

$$H = nh, \quad K = nk, \quad L = nl$$



二、干涉指数 (2)

2级(100)反射(a)和1级(200)反射(b)的等同性



- 设 (100) 晶面 2 级反射，波程差ABC为波长的2倍。

- (200) 晶面 1 级反射，波程差DEF为波长的一倍，为200反射。

§ 同样，把**300**、**400**反射看作是 (100) 晶面的第3级、第4级反射。



二、干涉指数 (3)

2. 干涉指数与晶面指数的差别:

干涉指数: 有公约数, 晶面指数: 互质的整数。

当干涉指数也互为质数时, 就代表一族真实的晶面, 故干涉指数是广义的晶面指数。常将HKL混为hkl来讨论问题, $d_{HKL} = d'_{hkl} / n$ 。

$$2(d' / n) \sin \theta = \lambda \longrightarrow 2d_{HKL} \sin \theta = \lambda$$

上式为布拉格方程的一级反射形式。

即把 (hkl) 的 n 级反射看成是与 (hkl) 晶面平行、面间距为其 $1/n$ 的晶面的一级反射。



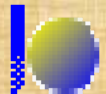
三、衍射极限条件（1）

- 因为 $\sin \theta < 1$ ，可得产生衍射的必要条件：

$$2d' \sin \theta = n\lambda (n = 1, 2, 3, \dots) \longrightarrow \lambda < 2d'$$

可见，只有X射线波长 λ 小于反射晶面面间距 d 的两倍时才能产生衍射。

- 大部分金属： d' 在 $0.2 \sim 0.3 \text{ nm}$ 范围；
- X射线的波长： λ 常用 $0.05 \sim 0.25 \text{ nm}$ 为宜。
- 当波长 λ 太小时，衍射角 θ 也非常小，难用普通手段测定。



三、衍射极限条件（2）

§ 右式也说明： $\lambda < 2d'$

可见，对一定波长 λ 的X射线，晶体中有可能参加反射的晶面族也是有限的，须满足：

$$d' > \lambda / 2$$

即：只有那些晶面间距 d 大于入射X射线半波长的晶面才能发生衍射。当然用短波X射线，能参与反射的晶面会增多。



§ **掠射角 θ** ：极限范围 $0^\circ \sim 90^\circ$ 、过大或过小会使衍射探测困难，使得**反射级数 n** 受到限制：因 $|\sin \theta| \leq 1$

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

$$n = \frac{2d}{\lambda} \sin \theta \leq \frac{2d}{\lambda}$$

- 当 d 一定时， λ 减少， n 可增大。
- 说明对同一种晶面，当采用**短波X射线**照射时，可获得较多的**衍射线**，即衍射花样变得复杂。

四、布拉格方程应用

§ 布拉格方程在实验上有两种用途。

1. 晶体结构分析

利用已知波长的特征 X 射线，通过测量 θ 角，可算出晶面间距 d ，此为结构分析(structure analysis)。

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

2. X 射线光谱学

利用已知晶面间距 d 的晶体，通过测量 θ 角，从而求出未知 X 射线波长。即 X 射线光谱学(X-ray spectroscopy)。如电子探针波谱分析、X 射线荧光分析，可定性、定量分析材料所含元素。



X射线光谱仪原理

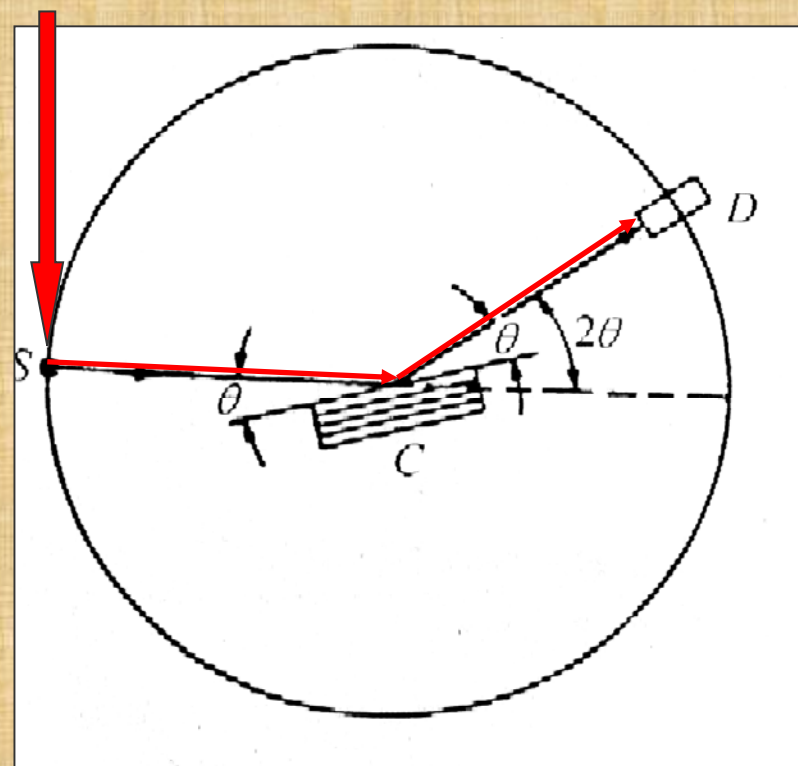
§ X射线光谱仪的原理图。

1. X射线照射试样 S，从试样 S 放出二次X射线。

§ 二次X射线经分光晶体 C 衍射后通过计数管 D 进行检测，以确定 2θ 值，最后进行波长分析（荧光光谱仪）。

2. 若 S 为X射线管，一次 X射线照射到晶体 C，则还可测出一次X射线的波长。

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



X射线光谱仪原理图

五、衍射方向

- 将晶体晶面间距公式与布拉格方程联立，可得该晶系的衍射方向表达式。
- 如：立方晶系面间距 d ：代入布拉格方程

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \longrightarrow \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

——X射线的衍射方向公式。 a 为 $\{hkl\}$ 晶面晶格常数、 λ 为X射线波长。

表明：衍射方向决定于晶胞的大小与形状。即通过测定衍射束的方向，可测出晶胞的形状和尺寸。



第三节 X射线衍射方法

第三节 X射线衍射方法

- § 衍射现象：只要满足布拉格方程 $\lambda = 2d \sin \theta$ 时，衍射就有可能发生。
- 不论何种晶体衍射，其中 λ 与 θ 依赖关系是很严格的。应考虑满足布拉格方程的实验方法：
 1. 连续地改变 λ ；
 2. 连续地改变 θ 。
 - 由此可派生出三种主要的衍射方法，如图2-1。



X射线衍射分析方法

X射线衍射分析方法

方 法	晶 体	λ	θ
劳埃照相法 (Laue method)	单晶体	变 化	不变化
周转晶体法 (rotating-crystal method)	单晶体	不变化	变化(部分)
粉末法 (powder method)	多晶体	不变化	变 化



一、劳埃法实验原理（1）

- § 劳埃法：适用于单晶体，晶体不动，采用连续X射线照射。
- § 由X光源、晶体、底片位置不同分：透射法和反射法两种。
- § 底片：为平板型，与入射线垂直放置。

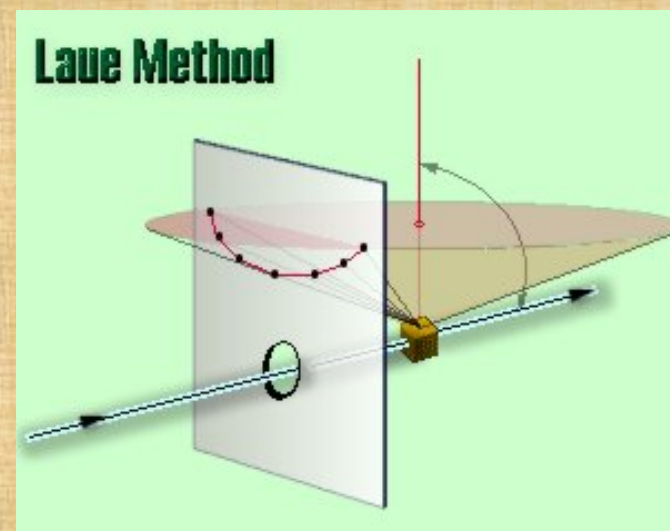
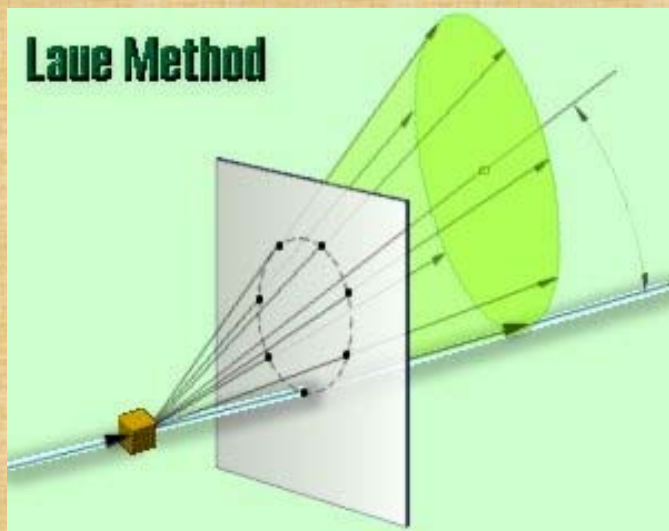


图2-16 透射及背反射劳埃法的实验原理



一、劳埃法实验原理（2）

- § 单晶体特点：每一 (hkl) 晶面只有一组；单晶体固定后，任一晶面与入射线的方位即 θ 角一定。
- 如：某晶面 $(h_1k_1l_1) \rightarrow$ 面间距 $d_1 \rightarrow$ 有一合适波长 λ_1 的X射线发生衍射，在 $2\theta_1$ 衍射方向产生衍射斑点 P_1 。

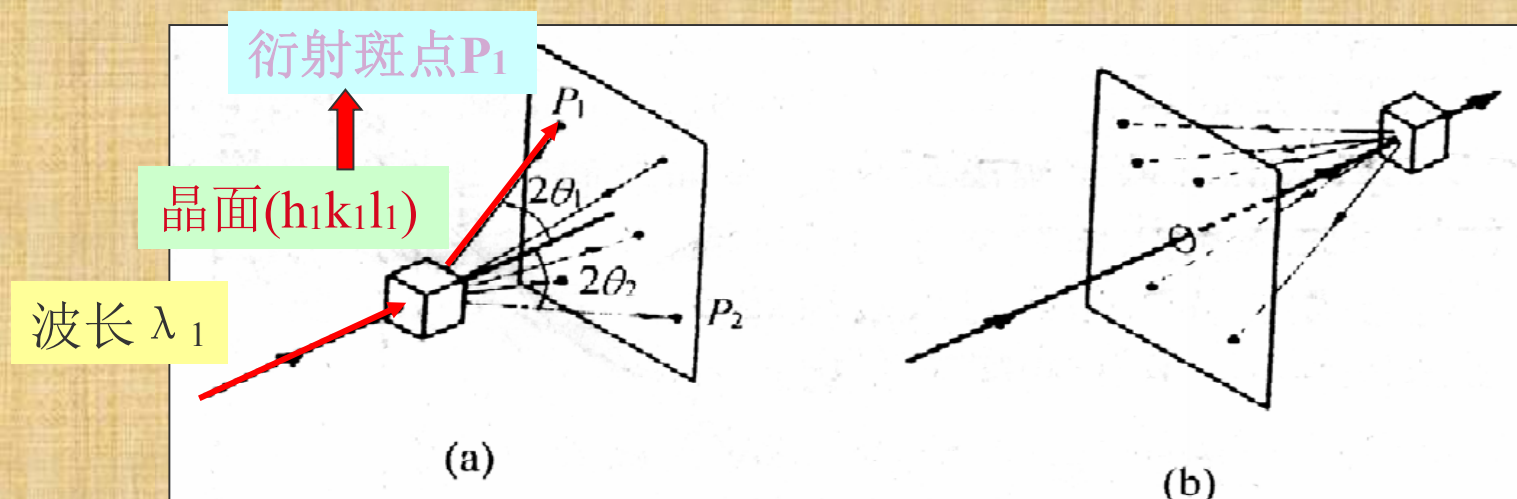
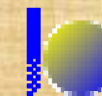


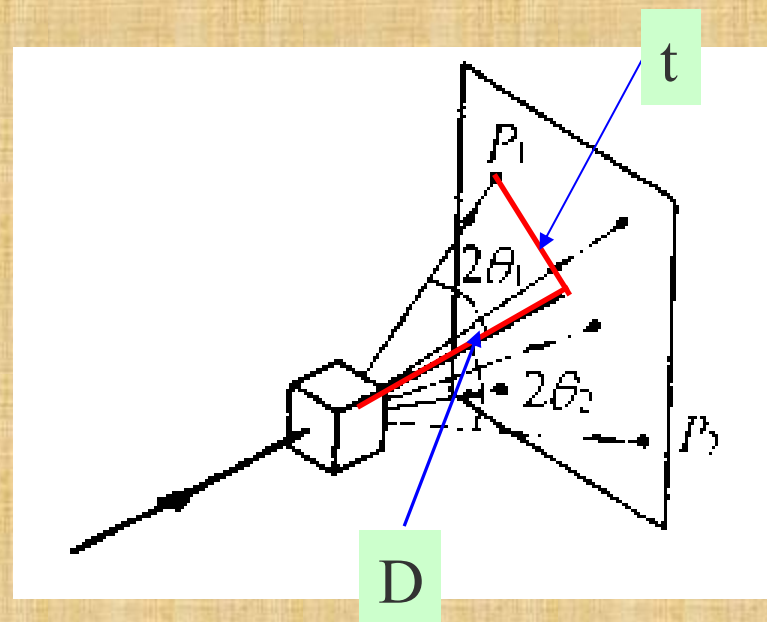
图2-16 透射及背反射劳埃法的实验原理



一、劳埃法实验原理（3）

- 由照片上各斑点到底片距离 t 可计算出 2θ 角（ d 值）。

$$\tan 2\theta = \frac{t}{D}$$

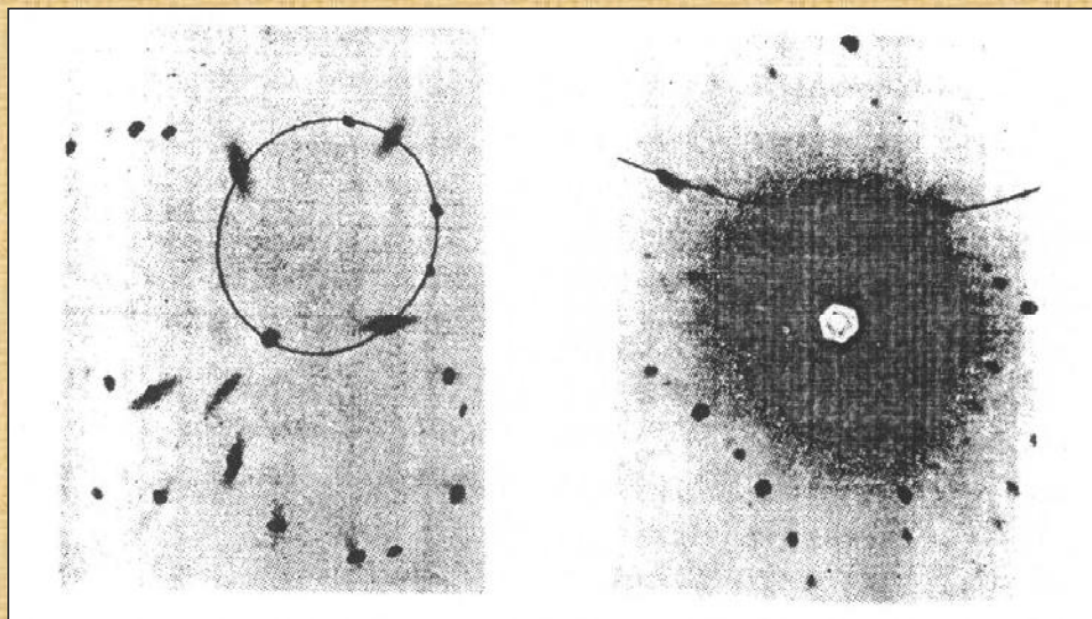


- D——试样到底片距离。
- 再由 d 值 可得各斑点对应的是晶面；进一步可得到晶体结构、取向等信息。



一、劳埃法实验原理（4）

- § 由衍射在底片上形成了规则排列的斑点，叫做“**劳埃斑**” (pattem)。劳埃斑均排列成**椭圆**或**双曲线**的轨迹。
- 分析表明：同一曲线上的劳埃斑即为**同一晶带**的反射。



铝单晶的透射和背反射劳埃照片



二、周转晶体法 (1)

§ 周转晶体法:

§ 用单色X射线照射单晶体。

■ 光学布置:

■ 单晶体: 某一晶轴或某一重要的晶向垂直于X射线;

■ 底片: 在单晶体四周围成圆筒形。

■ 拍照: 晶体绕选定的晶向 (轴) 旋转。转轴与圆筒状底片的中心轴重合。

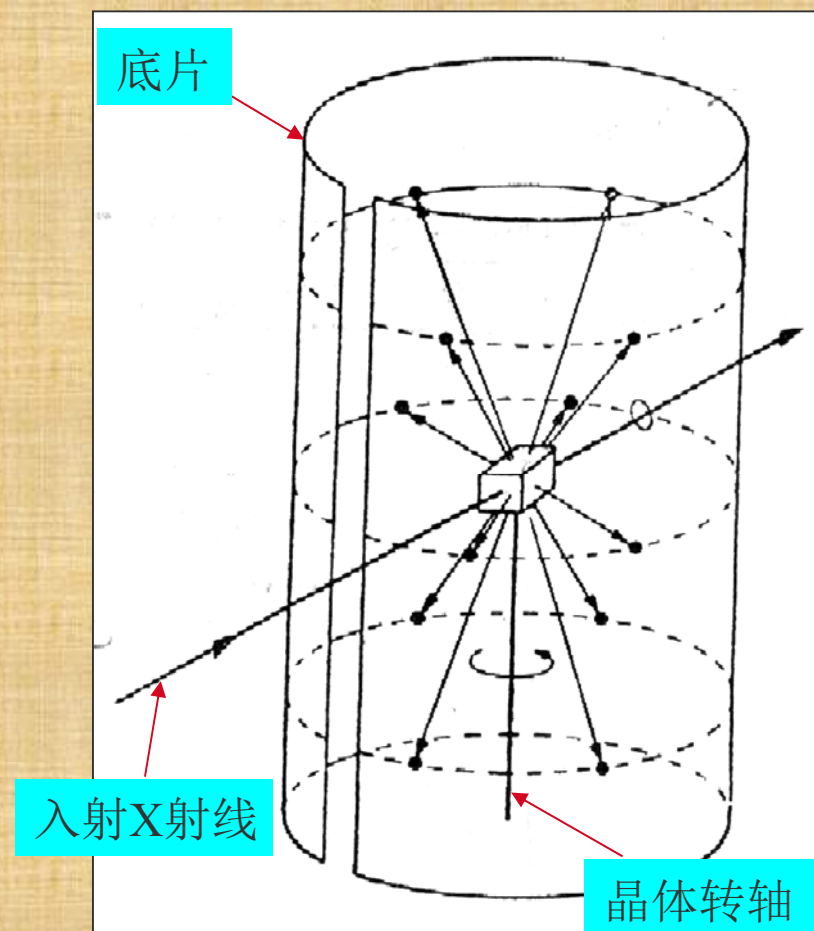


图2-18 周转晶体法



二、周转晶体法 (2)

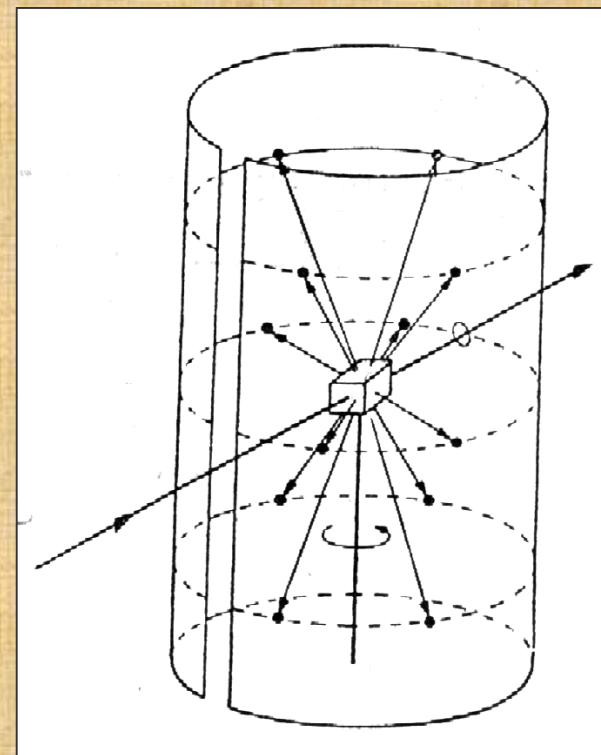
§ 周转晶体法特点:

§ 用单色X光, 靠旋转单晶体以连续改变各晶面与入射线的 θ 角, 来满足布拉格方程。

§ 旋转单晶体时, 某组晶面在某瞬间恰好满足布拉格角, 产生衍射, 底片上出现一个感光点。

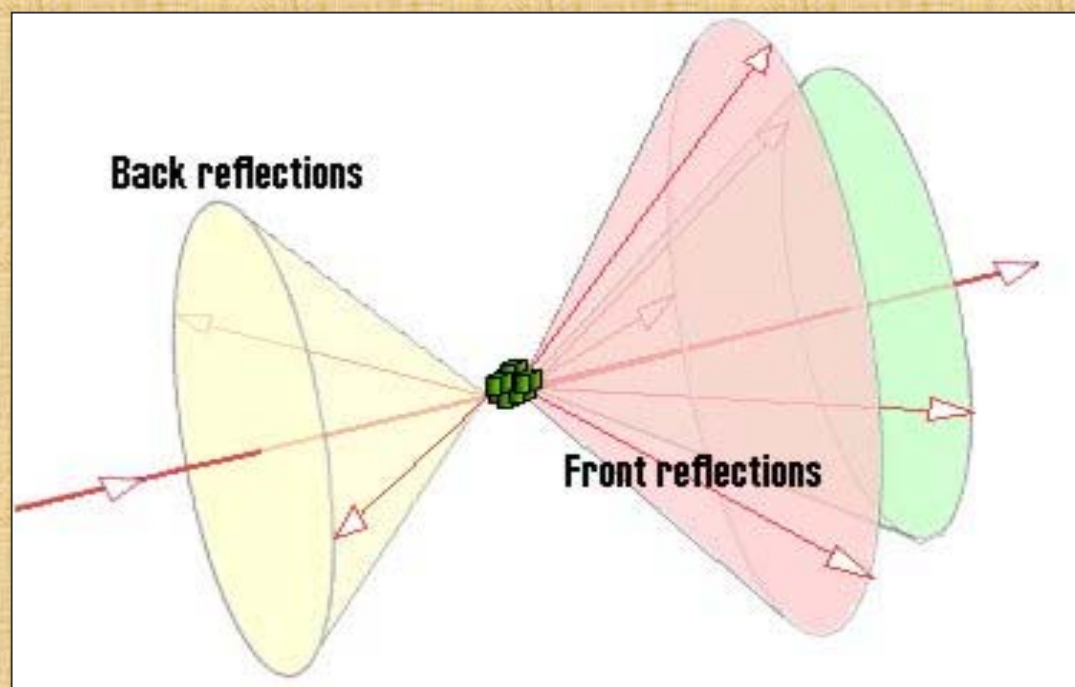
§ 衍射花样: 呈层状分布,

- 主要用途: 确定未知晶体的晶体结构, 是研究晶体学的主要工具。



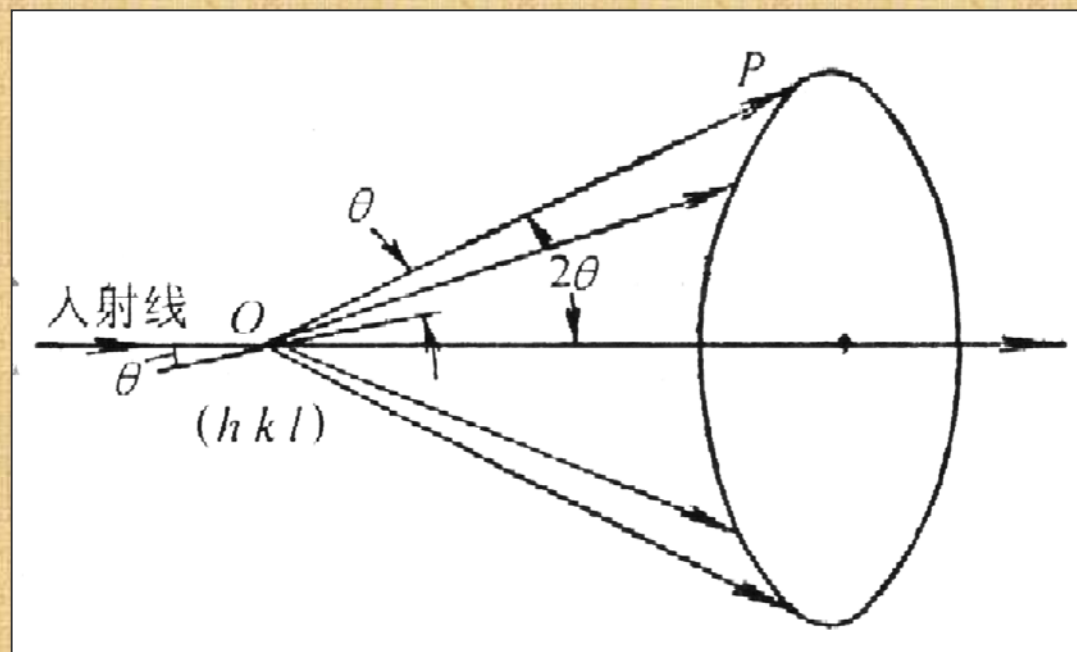
三、粉末法（1）

- § 粉末法：用单色X射线照射多晶体试样，由数量众多的各微晶粒的不向取向来改变 θ ，以满足布拉格方程。
- § 多晶体试样：如粉末、多晶块状、板状、丝状等。

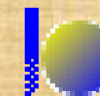


三、粉末法 (2)

§ 当单色X射线以掠射角 θ 射到单晶体 O 的一组晶面(hkl)时, 在满足布拉格条件下, 产生衍射线OP, 在照片上得到一个斑点P。



多晶体试样衍射圆锥的形成

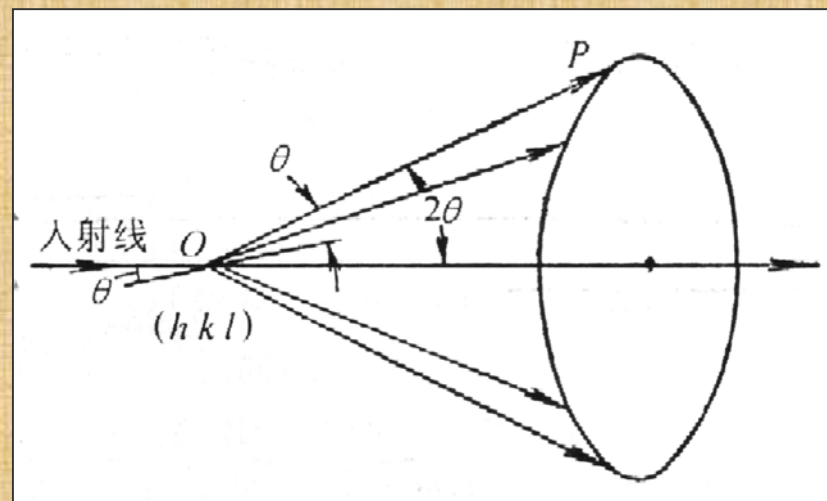


三、粉末法 (3)

§ 衍射圆锥形成:

§ 粉末或多晶块样: 无数个晶粒和(hkl)晶面, 在空间随机分布, 处于不同方位, 当X射线照射后, 总会有足够多 (hkl) 晶面满足布拉格方程, 在 2θ 方向上产生衍射, 即形成衍射圆锥。

- 优点: 试样不必转动, 即可在满足布拉格条件的任何方向上找到反射线, 如同晶面旋转一样。
- 衍射线: 分布在 4θ 顶角的圆锥上。



多晶体试样衍射圆锥的形成

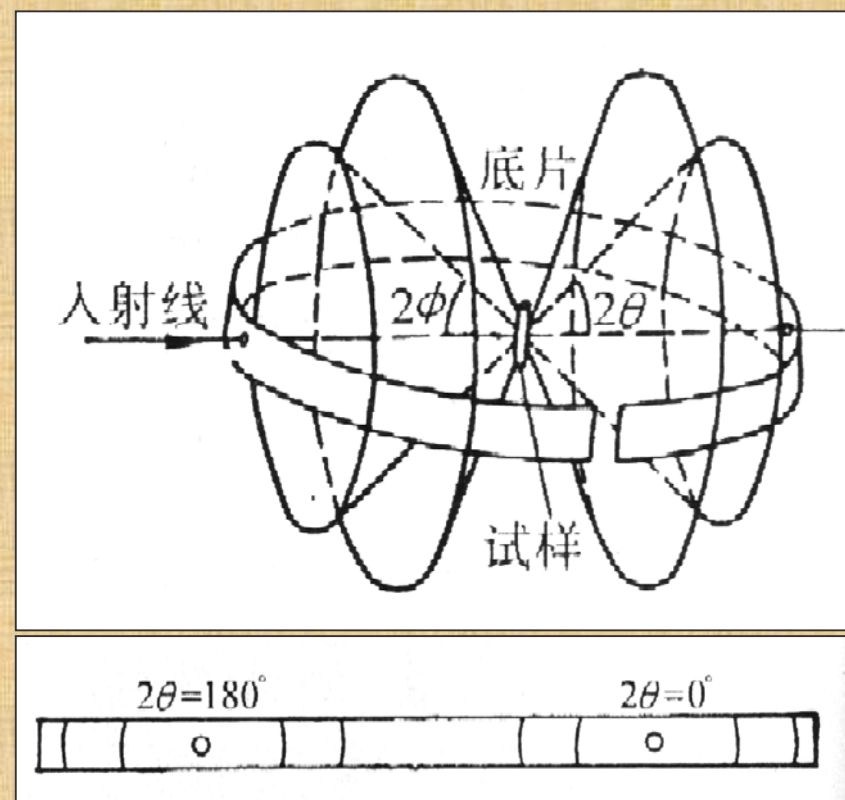


三、粉末法（4）

§ 当一定 λ ，对 $(h_1k_1l_1)$ 晶面有一相应的 $2\theta_1$ 角圆锥；

§ 同样，对 $(h_2k_2l_2)$ 晶面也有另一相应的 $2\theta_2$ 角圆锥。

- 测定时，长条底片以试样为中心围成圆筒；所有衍射圆锥都和底片相交，感光出衍射圆环的部分弧段。
- 底片展开后得如图所示的图样。
- 此方法称为德拜-谢乐法。



粉末法摄照示意图

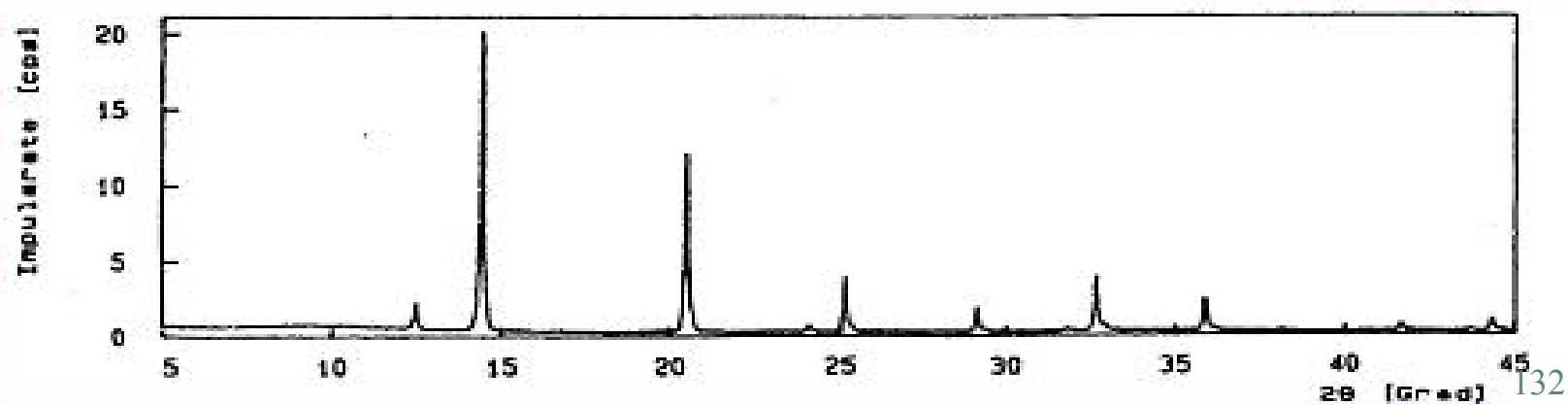
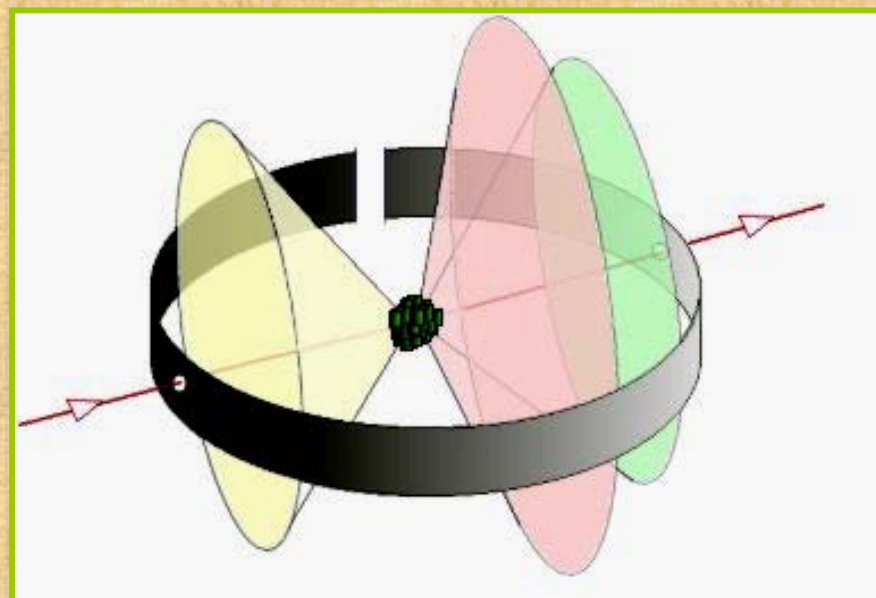
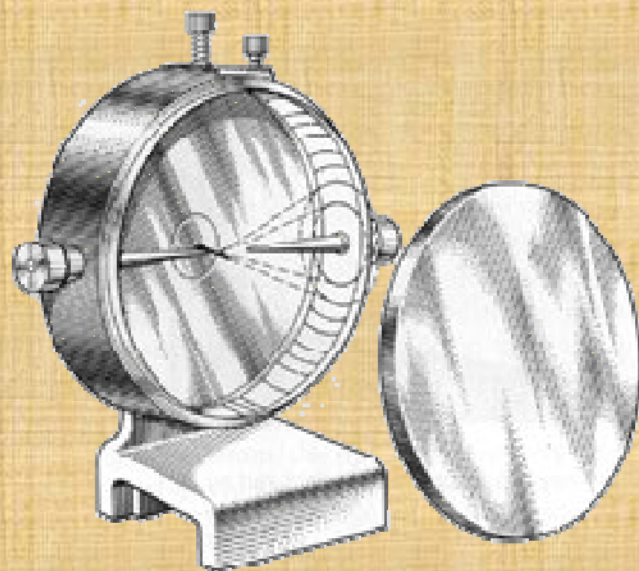
三、粉末法（5）

- § **粉末法**：是衍射分析中最常用的一种方法。
- § **主要特点**：试样获得容易、衍射花样反映晶体的信息全面，可进行物相定性、定量分析、点阵参数测定、应力测定、织构分析、晶粒度测定等。
- **粉末法**可分为：
 - 粉末（德拜）照相机；
 - 粉末衍射仪法。



第三章

X射线衍射强度



X射线衍射线束的强度

- § **绝对**强度：单位时间内单位面积通过的能量。
- § **相对**强度：同一衍射图像中各衍射线强度的比值。

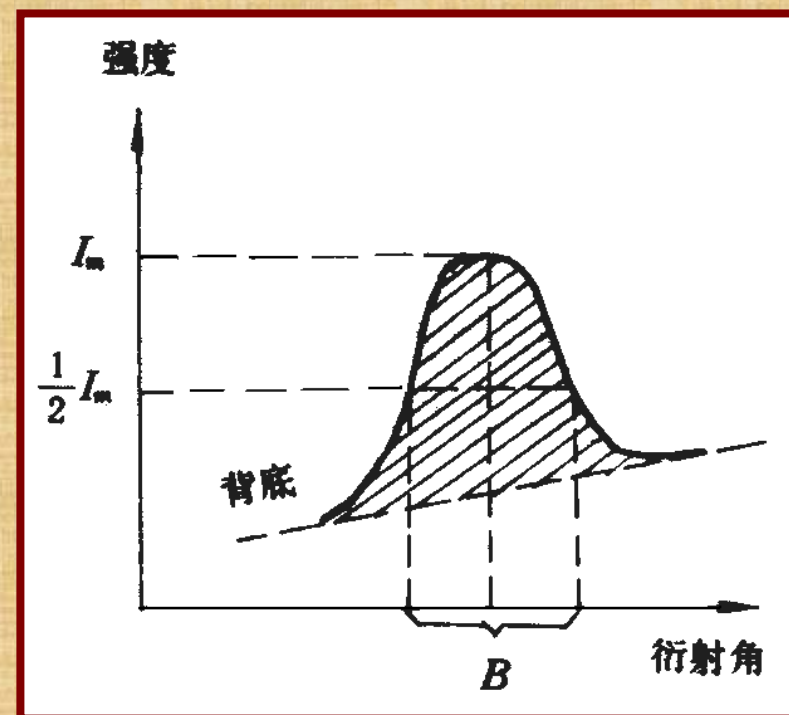
应用：

物相定量分析、内应力及织构测定、
固溶体有序度

x射线衍射线束的强度测量

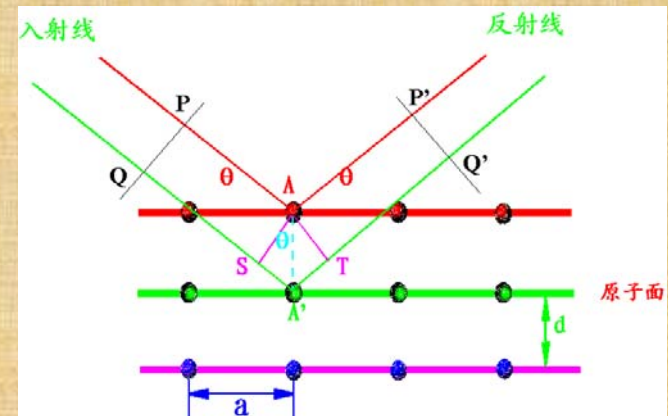
§ 衍射线强度的测量采用衍射仪法，得到 $I \sim \theta$ 曲线。

§ 每个衍射峰下面的面积（积分面积）称为积分强度或累积强度。



§ **x射线衍射线束的强度**
 波长 λ ，强度 I_0 的 x-ray，照射到晶胞体积 V_0 的多晶试样上，被照射晶体的体积 V ，与入射线夹角为 2θ 方向上产生 (HKL) 晶面的衍射，距试样 R 处记录到的衍射线其单位长度上**积分强度**为：

$$I = I_0 \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{\lambda^3}{32 \pi R} \cdot \frac{V}{V_0^2} \cdot |F_{HKL}|^2 \cdot P \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot e^{-2M} \cdot \frac{1}{2\mu}$$



$$I = I_0 \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{\lambda^3}{32\pi R} \cdot \frac{V}{V_o^2} \cdot |F_{HKL}|^2 \cdot P \cdot \varphi(\theta) \cdot e^{-2M} \cdot A(\theta)$$

式中： I_0 —入射x-ray强度

m 、 e — 电子的质量与电荷 c — 光速

λ — 入射x-ray波长 R — 衍射仪半径 cm

V — 试样被x-ray照射体积， cm^3

V_o — 晶胞体积 cm^3

F — 结构因子 P — 多重性因子

e^{-2M} — 温度因子

$\varphi(\theta)$ — 角因子 $A(\theta)$ — 吸收因子

x射线衍射线束的强度

§ 同一衍射花样中， e 、 m 、 c 为固定物理常数， I_0 、 λ 、 R 、 V 、 V_0 对同一物相的各衍射线均相等，衍射线的相对积分强度可用5个强度因子的乘积来表示：

$$I_{\text{相}} = F^2 \cdot P \cdot \varphi(\theta) \cdot e^{-2M} \cdot A(\theta)$$

x射线衍射线束的强度

- § 影响衍射强度的因素很多，讨论这一问题必须一步步进行：
- § 一个电子对x-ray的散射强度 \Rightarrow 原子内各电子散射波合成 \Rightarrow 一个原子 \Rightarrow 晶胞内各原子 \Rightarrow 一个晶胞 \Rightarrow 小晶体内各晶胞 \Rightarrow \Rightarrow 一个小晶体对x-ray的散射强度与衍射强度
参加衍射的晶粒（小晶体）数目
 \Rightarrow 多晶体积积分强度

结构因子 F_{HKL}

§ 定义:

$$|F_{HKL}| = \frac{\text{一个晶胞的相干散射(原子全部)振幅}}{\text{一个电子的相干散射振幅}} = \frac{Ab}{Ae}$$

§ F_{HKL} 表征单胞的相干散射与单电子散射之间的对应关系。

数学表达式（计算公式）

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)}$$

式中： F_{HKL} —(HKL) 晶面的结构因子。

表示沿（HKL）晶面族反射方向的散射能力。

n —晶胞中的原子数

f_j —原子的散射因子（直接查表，附录C）

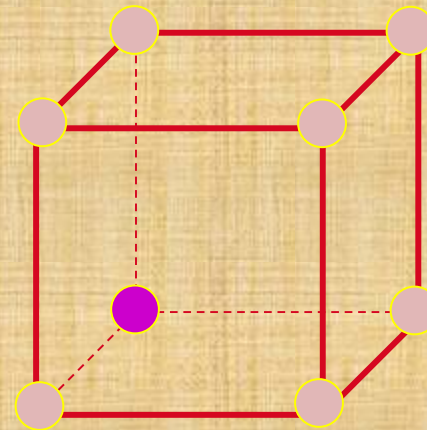
HKL—晶面指数

$x_j y_j z_j$ —原子坐标

最简单情况，简单晶胞，仅在坐标原点
(0,0,0)处含有一个原子的晶胞

$$F = fe^{2\pi i(0)} = f$$

$$|F|^2 = f^2$$



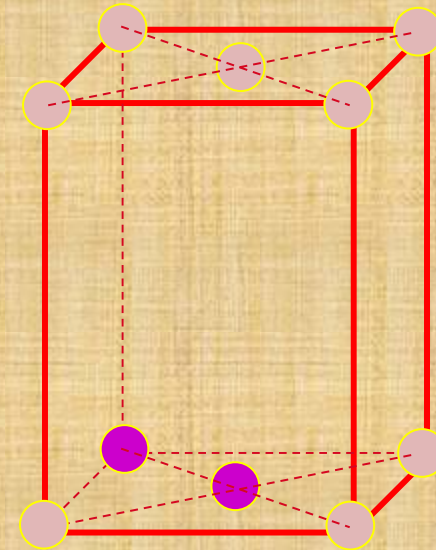
即F与hkl无关，所有晶面均有反射。

底心晶胞：两种位置原子，

$(0,0,0)$ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$

$$F = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i(h/2+k/2)}$$

$$= f[1 + e^{\pi i(h+k)}]$$



$(h+k)$ 一定是整数，分两种情况：

(1) 如果 h 和 k 均为偶数或均为奇数，则和为偶数

$$F = 2f \quad F^2 = 4f^2$$

(2) 如果 h 和 k 一奇一偶，则和为奇数，

$$F = 0 \quad F^2 = 0$$

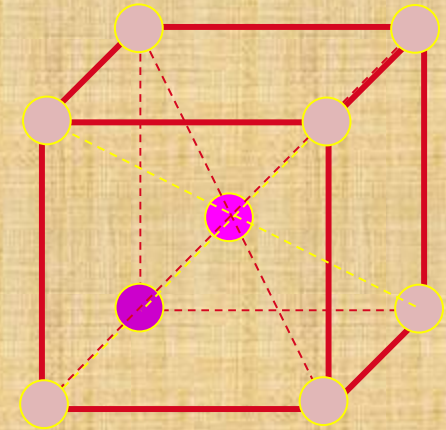
不论哪种情况， l 值对 F 均无影响。 $111, 112, 113$ 或 $021, 022, 023$ 的 F 值均为 $2f$ 。 $011, 012, 013$ 或 $101, 102, 103$ 的 F 值均为 0 。

体心晶胞，两种位置原子坐标分别是 $(0,0,0)$ 和 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

$$F = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i(h/2+k/2+l/2)} = f \left[1 + e^{\pi i(h+k+l)} \right]$$

$$\because e^{n\pi i} = (-1)^n$$

\therefore 当 $(h+k+l)$ 为偶数， $F = 2f$ ， $F^2 = 4f^2$
 当 $(h+k+l)$ 为奇数， $F = 0$ ， $F^2 = 0$



即对体心晶胞， $(h+k+l)$ 等于奇数时的衍射强度为0。

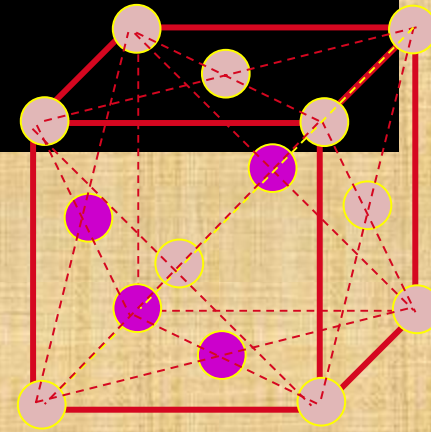
例如 (110) ， (200) ， (211) ， (310) 等均有散射；

而 (100) ， (111) ， (210) ， (221) 等均无散射

面心晶胞：四种位置的原子坐标分别是 $(0\ 0\ 0)$ 和 $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$, $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ 。

$$F = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i(h/2+k/2)} + fe^{2\pi i(k/2+l/2)} + fe^{2\pi i(l/2+h/2)}$$

$$= f \left[1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(l+h)} \right]$$



当 h, k, l 为全奇或全偶, $(h+k)$, $(k+l)$ 和 $(h+l)$ 必为偶数, 故 $F = 4f$, $F^2 = 16f^2$

当 h, k, l 中有两个奇数或两个偶数时, 则在 $(h+k)$, $(k+l)$ 和 $(h+l)$ 中必有两项为奇数, 一项为偶数, 故 $F = 0$, $F^2 = 0$

所以 (111) , (200) , (220) , (311) 有反射, 而 (100) , (110) , (112) , (221) 等无反射。

系统消光

- § 衍射线 $I=0$ ，衍射线消失，称为系统消光。
（原子在晶胞中的位置不同引起某些方向衍射线的消失——点阵消光）。
- § 尽管满足衍射条件，因 $F=0$ 使衍射线消失的现象。
- § 对于体心点阵，可以产生衍射的晶面为
 110 、 200 、 211 、 220 、 221 、 310 ...

§ 衍射产生的充分必要条件是：

①满足布拉格方程 $2d \sin \theta = \lambda$

②结构因子不为0 $|F_{HKL}|^2 \neq 0$

三种点阵衍射线的分布

	简单	体心	面心
m			
1			
2			
3			
4			
5			
6			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
16			
17			
18			
19			
20			

HKL
100
110
111
200
210
211

220
300,221
310
311
222
320
321

400
410,322
411,330
331
420

说明:

- § 点阵常数没有参与结构因子的计算。 F_{HKL} 只与原子种类和原子在晶胞中的位置有关，不受晶胞形状和大小影响。
- § 点阵类型确定，任何晶系其晶胞的系统消光规律都是相同的。
- § 结构中的原子为不同种类，则原子散射因子分别代入。

结构消光

- § 系统消光规则主要与晶体的对称性有关，根据测得的系统消光条件，可决定晶体的空间点阵及各对称要素。
- § 两类以上等同点构成的复杂晶体结构，除遵循所属的点阵消光外，还有附加的消光条件，称为结构消光。（结构基元内原子位置不同而进一步产生的附加消光）

例：氯化铯晶体的消光规律

§ CsCl属立方晶系，简单立方点阵。

角顶 Cs (0,0,0) 体心 Cl ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)

§ $F_{HKL} = f_{Cs} + f_{Cl} e^{i\pi(H+K+L)}$

§ $H + k + L = \text{偶数}$ $F = f_{Cs} + f_{Cl}$ 强度高
(110) (200) (211) ...

$H + k + L = \text{奇数}$ $F = f_{Cs} - f_{Cl}$ 强度低
(100) (111) (210) ...

2 多重性因子 P

- § 表示多晶体中同族晶面 $\{HKL\}$ 的等同晶面数。
- § P 值越大，晶面获得衍射的几率越大，对应的衍射线越强。
- § d 同 $\Rightarrow \theta$ 同 \Rightarrow 衍射线重叠在同一衍射线环上。
- § P 数值随晶系及晶面指数而变化。

例：

§ 立方晶系 ($a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

$$P_{100} = 6$$

§ 四方晶系 ($a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

$$P_{100} = 4$$

$$P_{001} = 2$$

多重性因子 P

晶系	H00	0K0	00L	HHH	HH0	HK0	OKL	H0L	HHL	HKL
立方	6			8	12	24			24	48
三方 六方	6		2		6	12				24
四方	4		2		4	8	8			16
斜方	2					4				8
单斜	2					4		2		4
三斜	2					2				2

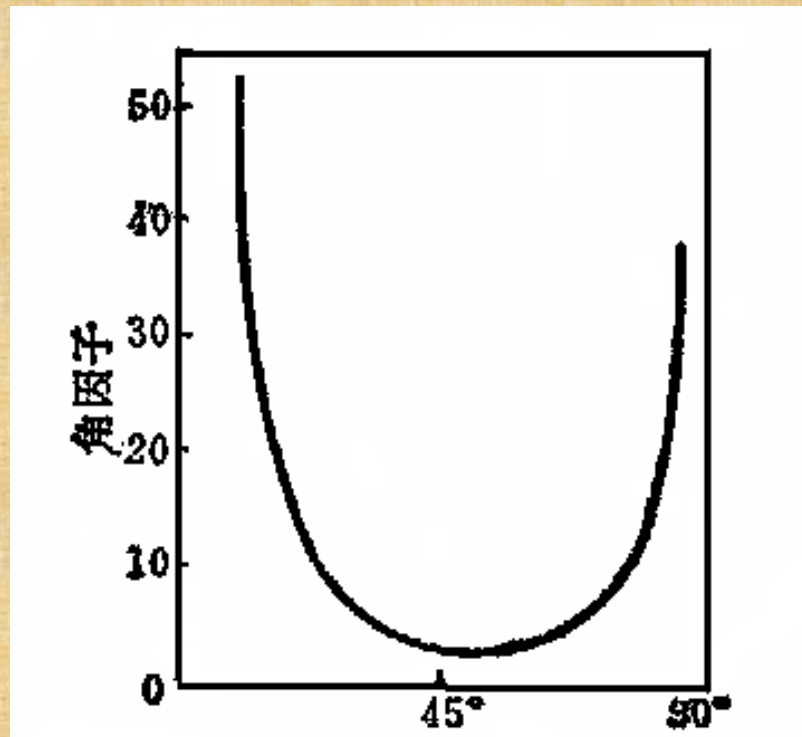
3 角因子

$\varphi(\theta)$

- § 表征衍射强度直接与衍射角有关的部分。
- § 由于 $\varphi(\theta)$ 存在，不同 θ I 变化很大。
- § 计算时可直接代入计算或查表。

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} = \varphi(\theta)$$

角因子与 θ 关系



4 温度因子 e^{-2M}

- § 由于温度作用，晶体中原子在点阵附近作热振动， $T \uparrow$ ，偏离振幅 \uparrow 。
- § 原子热振动导致原子散射波的附加位相，使得某一衍射方向上衍射强度减弱。
- § 原子热振动使点阵中原子排列的周期性受到部分破坏，晶体的衍射条件也受到部分破坏，使 $I \downarrow$ 。

温度因子

$$e^{-2M} = \frac{I_T}{I}$$

式中： I_T — 原子热振动影响时的强度

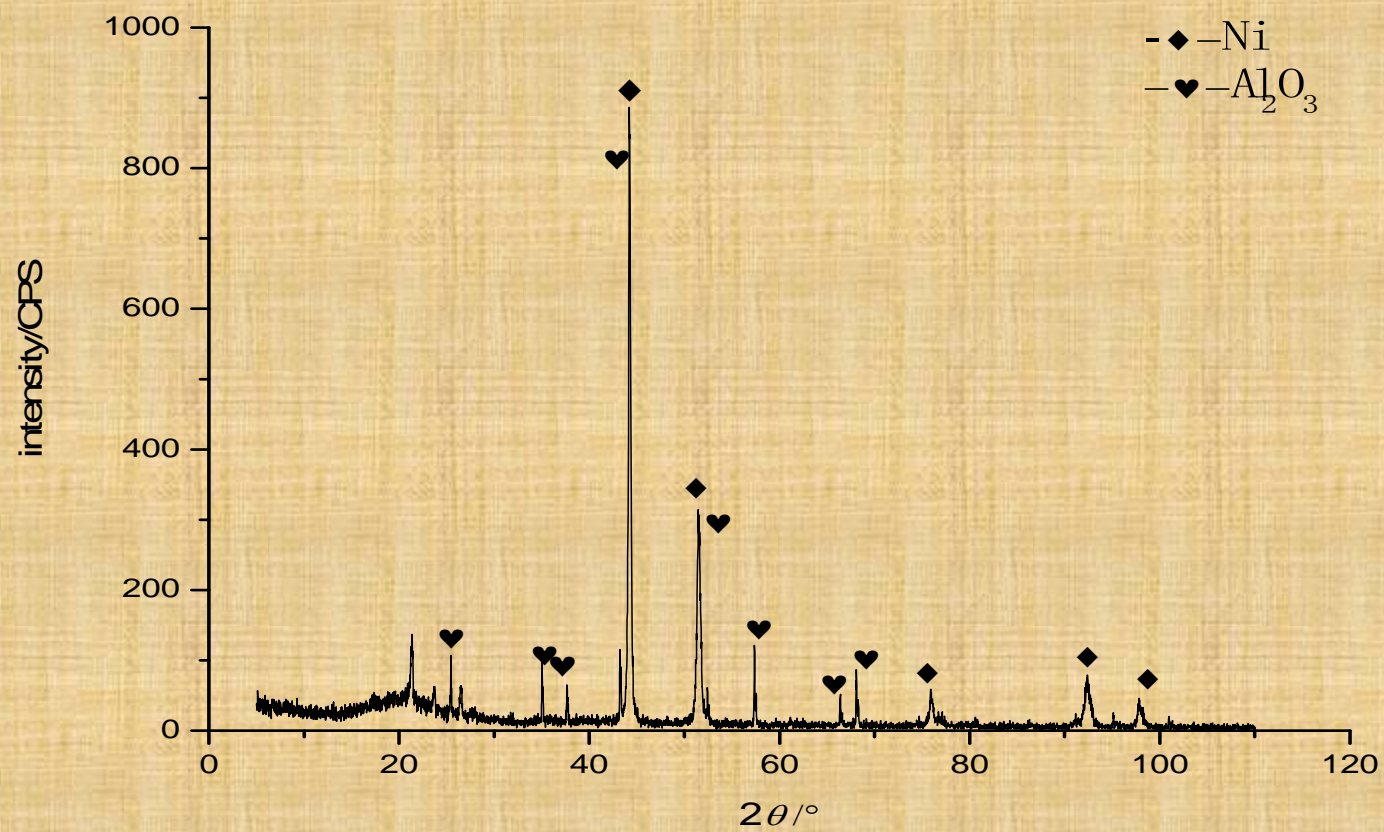
I — 理想状态的强度

§ 热振动的方向无规则性，使得非衍射方向散射强度 \uparrow ，增加衍射花样背底。

5 吸收因子 $A(\theta)$

- § 试样对x-ray的吸收造成衍射强度的衰减。
- § 无吸收 $A(\theta)=1$ ，吸收越多，其值越小。
- § 圆柱状试样的 $A(\theta)$ 是试样 μ_l 和半径 r 的函数，可通过查表求得。
- § 板状试样的 $A(\theta)$ 与 θ 无关， $A(\theta)=\frac{1}{2\mu_l}$

x射线衍射图



小结

- § 利用x-ray研究晶体结构问题，主要是通过x-ray在晶体中产生的衍射现象。
- § x-ray在晶体中的衍射，实质是大量原子散射波干涉的结果，每种晶体所产生的衍射花样都反映出晶体内部的原子分布规律。

§ x-ray衍射理论要解决的中心问题：在衍射现象和晶体结构之间建立起定性和定量的关系。

衍射现象 \Leftrightarrow 晶体结构

衍射线在空间的分布 \Leftarrow 晶胞的大小、形状和位向

衍射线束的强度 \Leftarrow 原子的种类及在晶胞中的位置

§ 布拉格定律反映前者，衍射强度理论解决后者。

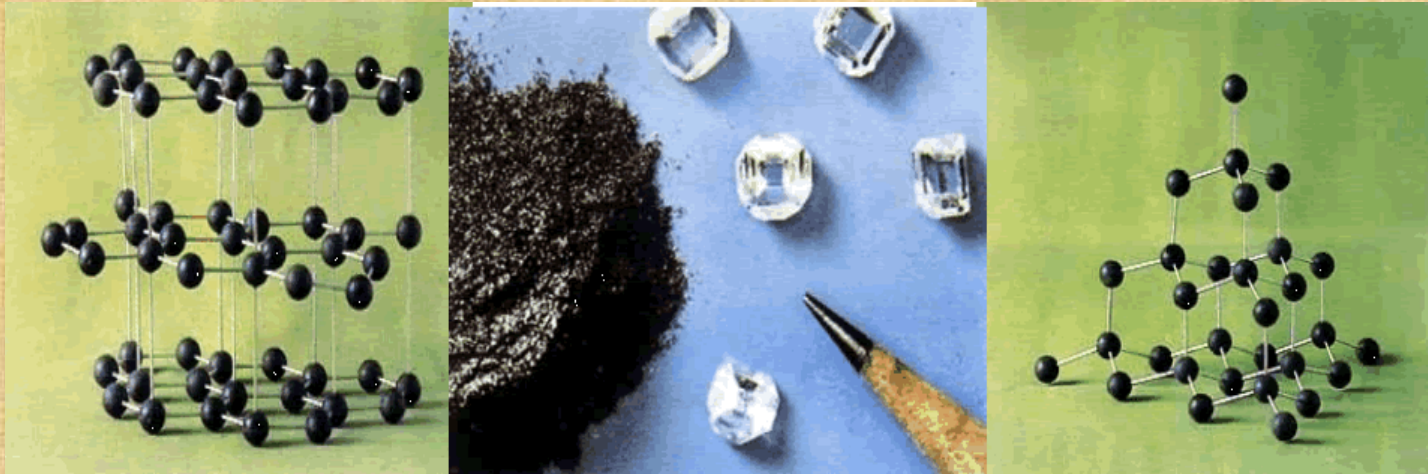
第五章 X射线物相分析

一、X射线物相分析的基本原理与思路

§ 材料分析：

化学成分分析： 如某一材料为Fe96.5%,C 0.4%,Ni1.8%或 SiO_2 61%, Al_2O_3 21%,CaO 10% FeO 4%等。

物相分析： 如一材料C，是由金刚石还是由石墨组成。



§ 一个物相是由化学成分和晶体结构两部分所决定。

X射线的分析正是基于材料晶体结构来测定物相。

§ X射线物相分析方法有：

§ 定性分析——只确定样品的物相是什么，
包括单相定性分析和多相定性分析

§ 定量分析——不仅确定物相的种类还要分析物相的
含量。

§ X射线物相分析的基本原理

§ 我们知道每一种结晶物质都有自己独特的晶体结构。

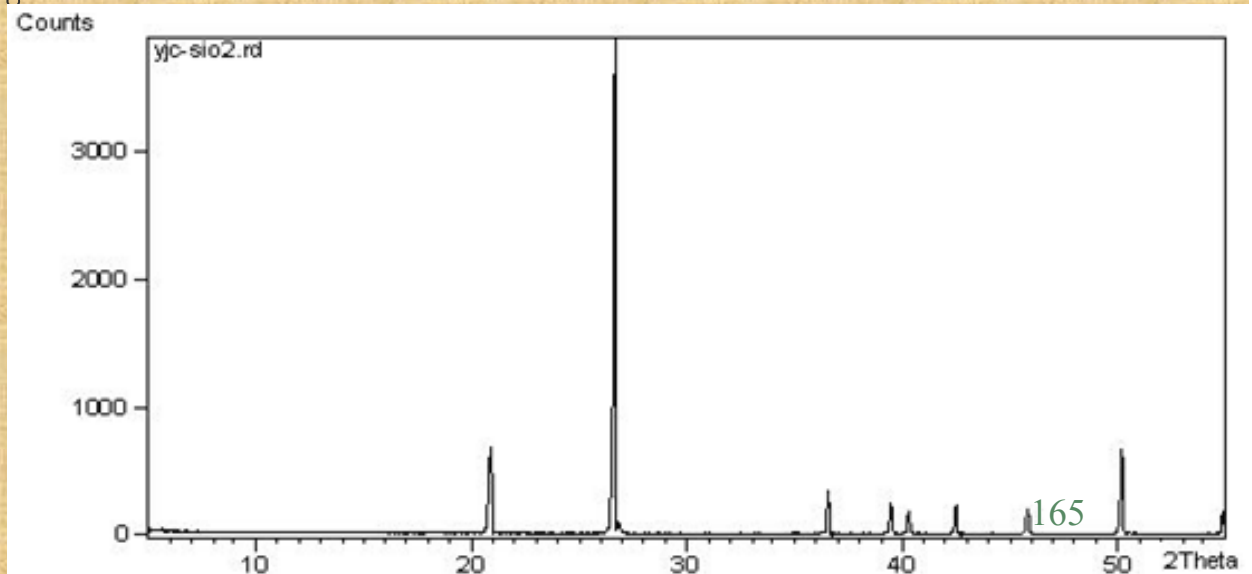
§ 因此，当X射线通过晶体时，每一种结晶物质都有自己独特的衍射花样，它们的特征可以用各个反射晶面的晶面间距值 d 和反射线的强度来表征。

§ 通常用 d 和 I 的数据代表衍射花样。

§ 衍射花样的用途：

一是可以用来测定晶体的结构；

二是用来测定物相。



§ 分析的思路

§ 将样品的衍射花样与已知标准物质的衍射花样进行比较从中找出与其相同者即可。

二、单相定性分析

§ 1、标准物质的粉末衍射卡片

§ 1、标准物质的粉末衍射卡片

物相的X射线衍射花样：德拜图底片和衍射图

缺点：难以保存，难以进行比较。

§ 卡片：将衍射花样经过计算，换算成衍射线的面网间距 d 值和强度制成卡片进行保存。

15-776										
d	3.39	3.43	2.21	5.39	3Al ₂ O ₃ • 2SiO ₂ ★					
I/I_1	100	95	60	50	Aluminum Silicate					
Rad. CuK _{α1} λ 1.5405 Filler Ni Dia.					$d(\text{Å})$	I/I_1	hkl	$d(\text{Å})$	I/I_1	hkl
Cut off I/I_1 Diffractometer					5.39	50	110	1.7125	6	240
Ref. National Bureau of Standards					3.774	8	200	1.7001	14	321
(U. S.) Monograph <u>25</u>					3.428	95	120	1.6940	10	420
Set. 3(1964)					3.390	100	210	1.5999	20	041
Sys. Orthorhombic S. G. Pbam(55)					2.886	20	001	1.5786	12	401
a_0 7.5456 b_0 7.6898 c_0 2.8842					2.694	40	220	1.5644	2	141
A0.98124 C0.37506					2.542	50	111	1.5461	2	411
α β γ Z 3/4 D_x 3.170					2.428	14	130	1.5242	35	331
Ref. Ibid.					2.393	<2	310	1.5067	<2	150
ϵ α 1.637 n ω β 1.641 ϵ γ					2.308	4	021	1.4811	<2	510
1.652 Sign					2.292	20	201	1.4731	<2	241
2V D mp Color Colorless					2.206	60	121	1.4605	8	421
Ref. Ibid.					2.121	25	230	1.4421	18	002
Sample was prepared at NBS by C. Robbins. Spec. anal. ;					2.106	8	320	1.4240	4	250
0.01 to 0.1 Fe, and 0.001 to 0.01					1.969	2	221	1.4046	8	520
each of Ca, Cr, Mg, Mn, Ni, Ti,					1.923	2	040	1.3932	<2	112
and Zr.					1.887	8	400	1.3494	6	341
Pattern was made at 25°C.					1.863	<2	140	1.3462		440
Chem. Anal. Showed 61.6 Al ₂ O ₃ 38					1.841	10	311	1.3356	12	151
(mole.) SiO ₂					1.7954	<2	330	plus 2467 lines	to 1.0065	

图 6-1 莫来石的 PDF 卡片

- § 这种卡片最早是由J. D. Hanawalt 于1936年发创立的，1964年由美国材料试验协会（American Society for Testing Materials）接管，所以过去称为ASTM卡片或PDF卡片（Powder Diffraction File）。
- § 目前这套卡片由“国际粉末衍射标准联合会”（Joint Committee on Powder Diffraction Standards）与美国材料试验协会（ASTM）、美国结晶学协会（ACA）、英国物理研究所（IP）、美国全国腐蚀工程师协会（NACE）等十个专业协会联合编纂。称JCPDS卡片。是目前上最为完备的X射线粉末衍射数据。
- § 至1985年出版了46000张卡片，并且在不断补充。

§ PDF衍射数据卡片分为有机和无机两类，常用的形式有三种，一是卡片；二是微缩胶片；第三种是书，将所有的卡片印到书中，每页可以印3张卡片。

① 5-628

d	2.82	1.99	1.63	3.26	NaCl						★
I/I ₁	100		15	13	Sodium Chloride						(Halite)
Rad. CuKα, λ	1.5405	Ni	Dia.		d A	I/I ₁	hkl	d A	I/I ₁	hkl	
Cut off	I/I ₁ Diff.	meter	I/I cor.		3.258	13	111				
Ref. Swanson and Fuyat	(1953)				2.821	100	200				
					1.994	55	220				
					1.701	2	311				
					1.628	15	222				
Sys. Cubic					1.410	6	400				
a ₀ 5.6402 b ₀					1.294	1	331				
α	β				1.261	11	420				
Ref. Ibid.					1.1515	7	422				
					1.0855	1	511				
εα	n ω β	1.542	εγ	Sign	0.9969	2	440				
2V	D	mp	Color	Colorless	.9533	1	531				
Ref. Ibid.					.9401	3	600				
					.8917	4	620				
					.8601	1	533				
An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid.					.8503	3	622				
X-ray pattern at 26°C					.8141	2	444				
Merck Index, 8th Ed., p. 956.											

FORM M-2

①卡片序号

9

① 5-628

②

③

④

d	2.82	1.99	1.63	3.26	NaCl	★
I/I ₁	100	55	15	13	Sodium Chloride	

(Halite)

⑤ Rad. CuKα, λ 1.5418 Filter Ni Dia. 1.5
Cut off I/I₁ Diffractometer I/I cor.
Ref. Swanson and Bragg, NBS Circular 539, Vol. 2, 41 (1953)

⑥ Sys. Cubic S.G. Fm3m (225)
a₀ 5.6402 b₀ c₀ A C
α 4 Dx 2.164
Ref. Ibid.

⑦ εα
2V
Ref. Ibid.

⑧ An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid.
X-ray pattern at 26°C
Merck Index, 8th Ed., p. 956.

③可能测到的最大面间距

②该物相三条最强衍射线的d和I值

I/I ₁	hkl
1.410	6 400
1.294	1 331
1.261	11 420
1.1515	7 422
1.0855	1 511
0.9969	2 440
.9533	1 531
.9401	3 600
.8917	4 620
.8601	1 533
.8503	3 622
.8141	2 444

⑨

FORM M-2

矿物学通用名称

5-628

d	2.82	1.99	1.63	3.26	NaCl	★ (Halite)
1/I ₁	100	55	15	13	Sodium Chloride	

Rad. CuKα, λ 1.5405 Filter Ni Dia
Cut off 1/I₁ Diffractometer
Ref. Swanson and Fuyat, NBS Circular Vol. 2, 41
(1953)

Sys. Cubic S.G.

d A	1/I ₁	hkl	d A	1/I ₁	hkl
3.258	13	111			
2.821	100	200			
1.994	55	220			
1.701	2	311			
1.628	15	222			
1.410	6	400			
1.294	1	331			
1.261	11	420			
1.1515	7	422			
1.0855	1	511			
0.9969	2	440			
.9533	1	531			
.9401	3	600			
.8917	4	620			
.8601	1	533			
.8503	3	622			
.8141	2	444			

④物相的化学式及英文名称
对一些合金等，在化学式后用数字及大写字母表示不同的相，数字表示单胞中的原子数，字母表示布拉菲点阵类型。如 (Er₆F₂₃) 116F

数据可靠性：
无符号——一般；
★——可靠性高；
i ——比无标记者好但不及★；
○——可靠程度低
C——计算的数据

9

15-776

实验条件:

辐射光源

波长

滤波片

相机直径

所用仪器可测最大面间距

测量相对强度的方法

数据来源

d	3.39	3.43	2.21	5.39	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \star$					
I/I_1	100	95	60	50	Aluminum Silicate					
Rad. $\text{CuK}_{\alpha 1}$	λ 1.5405	Filler Ni	Dia.		$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
Cut off	I/I_1	Diffractometer								
Ref. National Bureau of Standards					5.39	50	110	1.7125	6	240
(U. S.) Monograph 25					3.774	8	200	1.7001	14	321
Set. 3(1964)					3.428	95	120	1.6940	10	420
Sys. Orthorhombic S. G. Pbam(55)					3.390	100	210	1.5999	20	041
a_0 7.5456 b_0 7.6898 c_0 2.8842					2.886	20	001	1.5786	12	401
A0.98124 C0.37506					2.694	40	220	1.5644	2	141
α β γ Z 3/4 Dx 3.170					2.542	50	111	1.5461	2	411
Ref. Ibid.					2.428	14	130	1.5242	35	331
ϵ α 1.637 n ω β 1.641 ϵ γ					2.393	<2	310	1.5067	<2	150
1.652 Sign					2.308	4	021	1.4811	<2	510
2V D mp Color Colorless					2.292	20	201	1.4731	<2	241
Ref. Ibid.					2.206	60	121	1.4605	8	421
Sample was prepared at NBS by C. Robbins. Spec. anal. :					2.121	25	230	1.4421	18	002
0.01 to 0.1 Fe, and 0.001 to 0.01 each of Ca, Cr, Mg, Mn, Ni, Ti, and Zr.					2.106	8	320	1.4240	4	250
Pattern was made at 25°C.					1.969	2	221	1.4046	8	520
Chem. Anal. Showed 61.6 Al_2O_3 38 (mole.) SiO_2					1.923	2	040	1.3932	<2	112
					1.887	8	400	1.3494	6	341
					1.863	<2	140	1.3462		440
					1.841	10	311	1.3356	12	151
					1.7954	<2	330	plus 24	lines	to 1.0065

图 6-1 莫来石的 PDF 卡片

15-776

晶体学数据:

晶系

空间群

晶胞边长

轴率

$A=a_0/b_0$ $C=c_0/b_0$

轴角

单位晶胞内“分子”数

数据来源

d	3.39	3.43	2.21	5.39	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \star$					
I/I_1	100	95	60	50	Aluminum Silicate					
Rad. $\text{CuK}\alpha_1$ λ 1.5405 Filler Ni Dia.					$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
Cut off I/I_1 Diffractometer					5.39	50	110	1.7125	6	240
Ref. National Bureau of Standards					3.774	8	200	1.7001	14	321
(U. S.) Monograph 25					3.428	95	120	1.6940	10	420
Set. 3(1964)					3.390	100	210	1.5999	20	041
Sys. Orthorhombic S. G. Pbam(55)					2.886	20	001	1.5786	12	401
a_0 7.5456 b_0 7.6898 c_0 2.8842					2.694	40	220	1.5644	2	141
A 0.98124 C 0.37506					2.542	50	111	1.5461	2	411
α β γ Z 3/4 D_x 3.170					2.428	14	130	1.5242	35	331
Ref. Ibid.					2.393	<2	310	1.5067	<2	150
ϵ α 1.637 n ω β 1.641 ϵ γ					2.308	4	021	1.4811	<2	510
1.652 Sign					2.292	20	201	1.4731	<2	241
2V D mp Color Colorless					2.206	60	121	1.4605	8	421
Ref. Ibid.					2.121	25	230	1.4421	18	002
Sample was prepared at NBS by C. Robbins. Spec. anal. :					2.106	8	320	1.4240	4	250
0.01 to 0.1 Fe, and 0.001 to 0.01					1.969	2	221	1.4046	8	520
each of Ca, Cr, Mg, Mn, Ni, Ti,					1.923	2	040	1.3932	<2	112
and Zr.					1.887	8	400	1.3494	6	341
Pattern was made at 25°C.					1.863	<2	140	1.3462		440
Chem. Anal. Showed 61.6 Al_2O_3 38					1.841	10	311	1.3356	12	151
(mole.) SiO_2					1.7954	<2	330	plus 24	lines	to 1.0065

图 6-1 莫来石的 PDF 卡片

15-776

光学性质

折射率

光学正负性

光轴角

密度

熔点

颜色

数据来源

d	3.39	3.43	2.21	5.39	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \star$					
I/I_1	100	95	60	50	Aluminum Silicate					
Rad. $\text{CuK}\alpha_1$ λ 1.5405 Filler Ni Dia.	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl				
Cut off I/I_1 Diffractometer	5.39	50	110	1.7125	6	240				
Ref. National Bureau of Standards	3.774	8	200	1.7001	14	321				
(U. S.) Monograph 25	3.428	95	120	1.6940	10	420				
Set. 3(1964)	3.390	100	210	1.5999	20	041				
Sys. Orthorhombic S. G. Pbam(55)	2.886	20	001	1.5786	12	401				
a_0 7.5456 b_0 7.6898 c_0 2.8842	2.694	40	220	1.5644	2	141				
A_0 0.98124 C_0 0.37506	2.542	50	111	1.5461	2	411				
α β γ Z 3/4 D_x 3.170	2.428	14	130	1.5242	35	331				
Ref. Ibid.	2.393	<2	310	1.5067	<2	150				
ϵ α 1.637 n ω β 1.641 ϵ γ	2.308	4	021	1.4811	<2	510				
1.652 Sign	2.292	20	201	1.4731	<2	241				
2V D mp Color Colorless	2.206	60	121	1.4605	8	421				
Ref. Ibid.	2.121	25	230	1.4421	18	002				
Sample was prepared at NBS by C. Robbins. Spec. anal. :	2.106	8	320	1.4240	4	250				
0.01 to 0.1 Fe, and 0.001 to 0.01	1.969	2	221	1.4046	8	520				
each of Ca, Cr, Mg, Mn, Ni, Ti,	1.923	2	040	1.3932	<2	112				
and Zr.	1.887	8	400	1.3494	6	341				
Pattern was made at 25°C.	1.863	<2	140	1.3462		440				
Chem. Anal. Showed 61.6 Al_2O_3 38	1.841	10	311	1.3356	12	151				
(mole.) SiO_2	1.7954	<2	330	plus 24	lines	tol. 0.0065				

图 6-1 莫来石的 PDF 卡片

15-776

<i>d</i>	3.39	3.43	2.21	5.39	3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ ★					
<i>I/I</i> ₁	100	95	60	50	Aluminum Silicate					
Rad. CuK _{α1} λ 1.5405 Filler Ni Dia.					<i>d</i> (Å)	<i>I/I</i> ₁	<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I/I</i> ₁	<i>hkl</i>
Cut off <i>I/I</i> ₁ Diffractometer										
Ref. National Bureau of Standards					5.39	50	110	1.7125	6	240
(U. S.) Monograph 25					3.774	8	200	1.7001	14	321
Set. 3(1964)					3.428	95	120	1.6940	10	420
					3.390	100	210	1.5999	20	041
Sys. Orthorhombic S. G. Pbam(55)					2.886	20	001	1.5786	12	401
<i>a</i> ₀ 7.5456 <i>b</i> ₀ 7.6898 <i>c</i> ₀ 2.8842					2.694	40	220	1.5644	2	141
A0.98124 C0.37506					2.542	50	111	1.5461	2	411
α β γ Z 3/4 Dx 3.170					2.428	14	130	1.5242	35	331
Ref. Ibid.					2.393	<2	310	1.5067	<2	150
ε α 1.637 <i>n</i> ω β 1.641 ε γ					2.308	4	021	1.4811	<2	510
1.652 Sign					2.292	20	201	1.4731	<2	241
2V D mp Color Colorless					2.206	60	121	1.4605	8	421
Ref. Ibid.					2.121	25	230	1.4421	18	002
Sample was prepared at NBS by C.					2.106	8	320	1.4240	4	250
Robbins. Spec. anal. :					1.969	2	221	1.4046	8	520
0.01 to 0.1 Fe, and 0.001 to 0.01					1.923	2	040	1.3932	<2	112
each of Ca, Cr, Mg, Mn, Ni, Ti,					1.887	8	400	1.3494	6	341
and Zr.					1.863	<2	140	1.3462		440
Pattern was made at 25°C.					1.841	10	311	1.3356	12	151
Chem. Anal. Showed 61.6 Al ₂ O ₃ 38					1.7954	<2	330	plus 24	lines	to 1.0065
(mole.) SiO ₂									175	

样品来源、
制备方法、
升华温度、
分解温度等

图 6-1 莫来石的 PDF 卡片

15-776

全部衍射数据

d	3.39	3.43	2.21	5.39	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \star$						
I/I_1	100	95	60	50	Aluminum Silicate						
Rad. $\text{CuK}\alpha_1$ λ 1.5405 Filler Ni Dia.					$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	
Cut off I/I_1 Diffractometer					5.39	50	110	1.7125	6	240	
Ref. National Bureau of Standards					3.774	8	200	1.7001	14	321	
(U. S.) Monograph <u>25</u>					3.428	95	120	1.6940	10	420	
Set. 3(1964)					3.390	100	210	1.5999	20	041	
Sys. Orthorhombic S. G. $\text{Pbam}(55)$					2.886	20	001	1.5786	12	401	
a_0 7.5456 b_0 7.6898 c_0 2.8842					2.694	40	220	1.5644	2	141	
A0.98124 C0.37506					2.542	50	111	1.5461	2	411	
α β γ Z 3/4 D_x 3.170					2.428	14	130	1.5242	35	331	
Ref. Ibid.					2.393	<2	310	1.5067	<2	150	
ϵ α 1.637 n ω β 1.641 ϵ γ					2.308	4	021	1.4811	<2	510	
1.652 Sign					2.292	20	201	1.4731	<2	241	
2V D mp Color Colorless					2.206	60	121	1.4605	8	421	
Ref. Ibid.					2.121	25	230	1.4421	18	002	
Sample was prepared at NBS by C. Robbins. Spec. anal. ;					2.106	8	320	1.4240	4	250	
0.01 to 0.1 Fe, and 0.001 to 0.01					1.969	2	221	1.4046	8	520	
each of Ca, Cr, Mg, Mn, Ni, Ti,					1.923	2	040	1.3932	<2	112	
and Zr.					1.887	8	400	1.3494	6	341	
Pattern was made at 25°C.					1.863	<2	140	1.3462		440	
Chem. Anal. Showed 61.6 Al_2O_3 38					1.841	10	311	1.3356	12	151	
(mole.) SiO_2					1.7954	<2	330	plus 24	lines	to 1.0065	

图 6-1 莫来石的 PDF 卡片

- § 要从成千上万张卡片中查对物相是十分困难的，必须建立一个有效的索引。PDF包括检索手册和卡片集两大部分。在检索手册中共有四种按不同方法编排的索引：。
- § A. 哈氏（Hanawalt）索引。是一种按d值编排的数字索引，是鉴定未知中相时主要使用的索引。
- § B. 芬克（Fink）索引：也是一种按d值编排的数字索引。它主要是为强度失真的衍射花样和具有择优取向的衍射花样设计的，在鉴定未知的混合物相时，它比使用哈那瓦尔特索引来得方便。
- § C. 戴维（Davey—KWIC）索引；是以物质的单质或化合物的英文名称，按英文字母顺序排列而成的索引。
- § D. 矿物名称索引：按矿物英文名称的字母顺序排列。
- § 在整个索引书中，无机化合物（包括单质）及有机化合物是分开编排的。

哈氏 (Hanawalt) 索引:

§ 索引的构成: 在哈氏索引中, 每一种物相的数据占一行, 成为一个项。由每个物质的八条最强线的d值和相对强度、化学式、卡片号、显微检索号组成。

§ i 2.49₇ 2.89_x 2.65₉ 2.36₇ 2.16₆ 1.88₆ 1.45₆ 1.45₆ Sr₂VO₄Br
22-1445 1-158-E2

§ 2.49_x 2.89₈ 2.51_x 5.07₇ 3.54₆ 2.04₆ 1.77₆ 2.03₅ KMnCl₃
18-1034 1-97-E12

§ ○ 2.53_x 2.88_x 2.60₈ 3.36₄ 1.71₄ 1.51₄ 3.01₃ 2.32₃
CaAl_{1.9}O₄C_{0.4} 21-130 1-132-B12

§ ★ 2.53_x 2.88_x 2.58_x 2.77₇ 1.66₅ 1.43₂ 1.95₂ 1.54₂ Zn₅In₂O₈
20-1440 1-130-C12

§ C 2.52_x 2.87₇ 2.60₇ 2.65₆ 3.12₆ 5.04₅ 3.18₃ 2.64₃ C₂H₂K₂O₆
22-845 1-152-E12

§ i 2.49₇ 2.89_x 2.65₉ 2.36₇ 2.16₆ 1.88₆ 1.45₆ 1.45₆ Sr₂VO₄Br
22-1445 1-158-E2

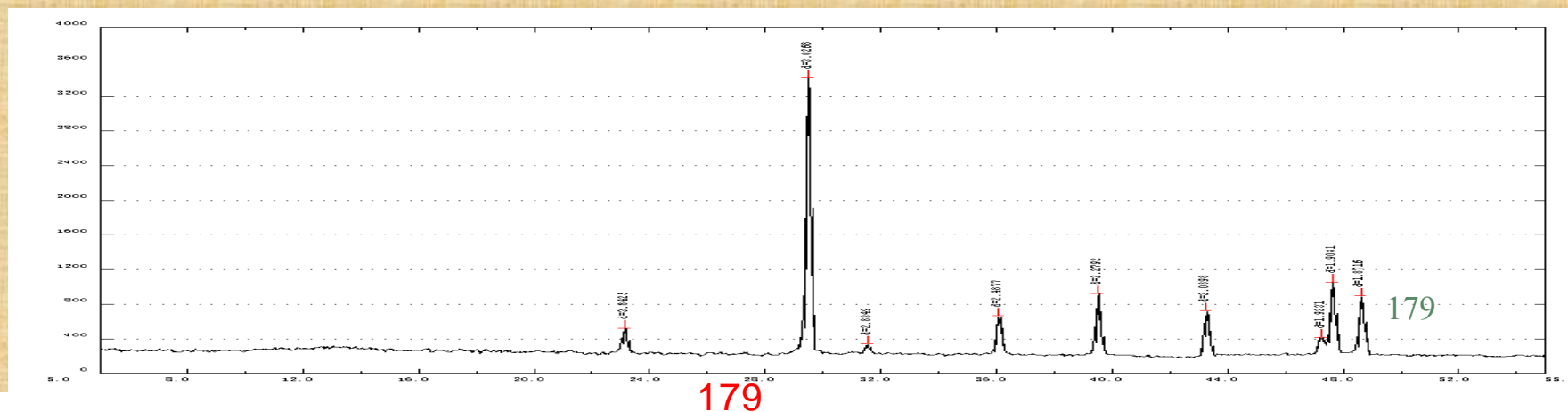
§ 8条强线的构成：首先在 $2\theta < 90^\circ$ 的线中选三条最强线， d_1 、 d_2 、 d_3 。然后在这三条最强线之外，再选出五条最强线，按相对强度由大而小的顺序其对应的d值依次为 d_4 、 d_5 、 d_6 、 d_7 、 d_8 。

§ 8条强线的排列：它们按如下三种排列：

d_1 、 d_2 、 d_3 、 d_4 、 d_5 、 d_6 、 d_7 、 d_8

d_2 、 d_3 、 d_1 、 d_4 、 d_5 、 d_6 、 d_7 、 d_8

d_3 、 d_1 、 d_2 、 d_4 、 d_5 、 d_6 、 d_7 、 d_8



§ i 2.49₇ 2.89_x 2.65₉ 2.36₇ 2.16₆ 1.88₆ 1.45₆ 1.45₆ Sr₂VO₄Br
22-1445 1-158-E2

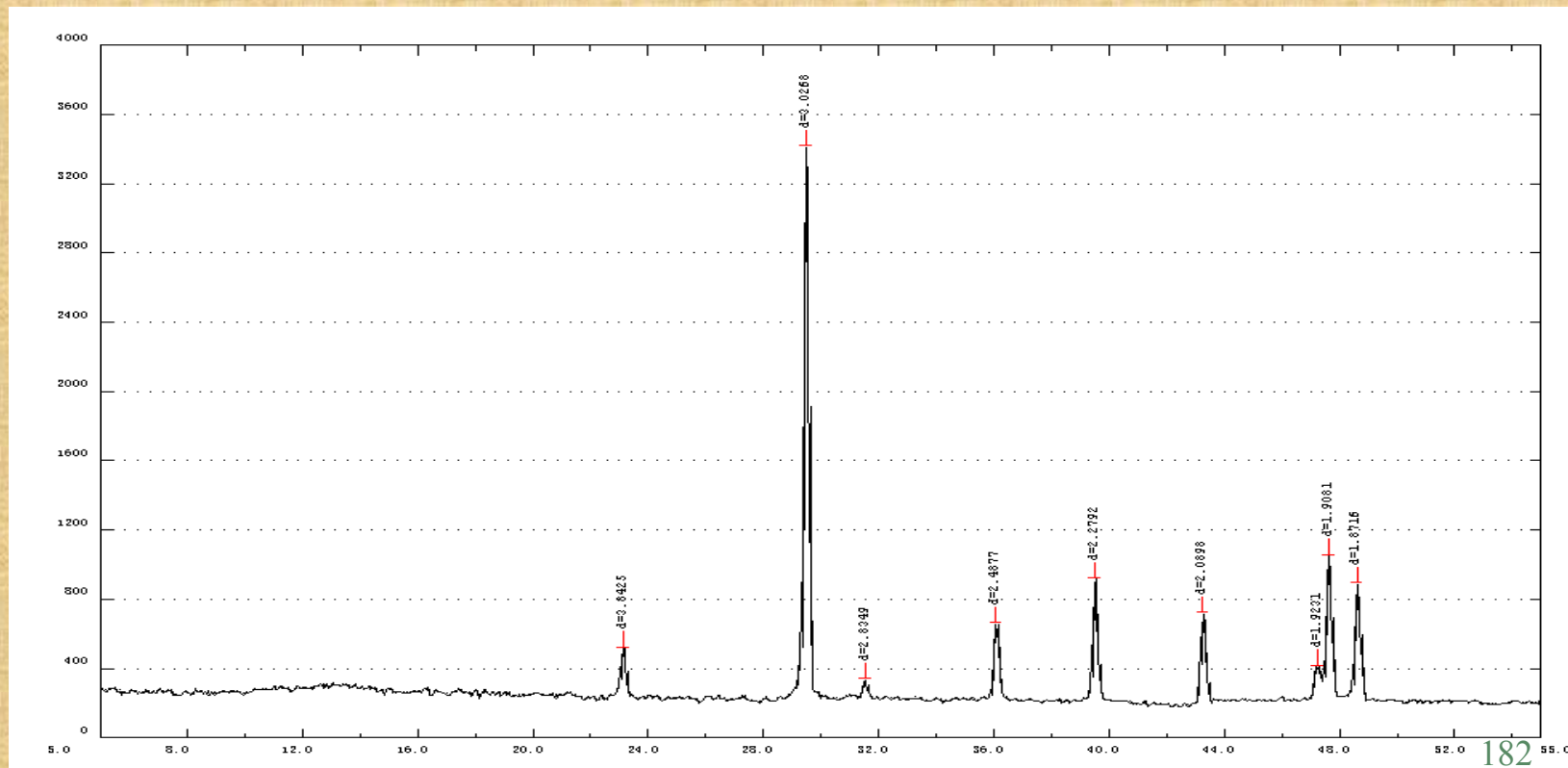
§ **衍射线的表示:** 在索引中, 每条线的相对强度写在其d值的右下角。在此, 原来百分制的相对强度值用四舍五入的办法转换成十级制。其中10用“X”来代表。

§ **索引的排列:**
各个项在索引中的编排次序, 由列在每个项的第一、第二两个d值来决定。首先根据第一个d值的大小, 把d值分成51个区间(3.24-1.80Å分29组), 这就是所谓的哈氏组。各个项就按本身的第一个d值归入相应的组。属于同一个组的所有各个项的排列的先后则以第二个d值的大小为准, 按d值由大而小的顺序排列。当有两个或若干个项它们的第二个d值彼此相同时, 则按第一个d值由大而小排列。若第一个d值也相同时。则由第三个d值的大小来确定。

3、分析方法:

- § (1) 获得衍射图后, 测量衍射峰的 2θ , 计算出晶面间距 d 。并测量每条衍射线的峰高, 以是最高峰的强度作为100, 计算每条衍射峰的相对强度 I/I_1 。
- § (2) 根据待测相的衍射数据, 得出三强线的晶面间距值 d_1 、 d_2 、 d_3 (最好还应当适当地估计它们的误差: 每组的 d 值连同它的误差标写在每页的顶部, 例: $3.39-3.32(\pm 0.02)$, $3.31-3.25(\pm 0.02)$)。
- § (3) 根据 d_1 值, 在数值索引中检索适当 d 组。
- § (4) 在该组内, 根据 d_2 和 d_3 找出与 d_1 、 d_2 、 d_3 值符合较好的一些卡片。
- § (5) 若无适合的卡片, 改变 d_1 、 d_2 、 d_3 顺序, 再按 (2) - (4) 方法进行查找。
- § (6) 把待测相的所有衍射线的 d 值和 I/I_1 与卡片的数据进行对比, 最后获得与实验数据一一吻合的卡片, 卡片上所示物质即为待测相。

§ 如某物质的衍射图如图所示。选8条强度最大的衍射线，按强度顺序排列为3.027、1.908、2.279、2.090、1.872、2.49、3.842、1.923，查哈氏索引3.04~3.00组发现当第一个d值为3.04，第二个d值为2.29，第三个d值为2.10时，这个卡片的8个数据3.04、2.29、2.10、1.91、1.88、2.50、3.86、1.60与上述的实验数据较吻合，所列卡片号为5-586，该物质为 CaCO_3 。



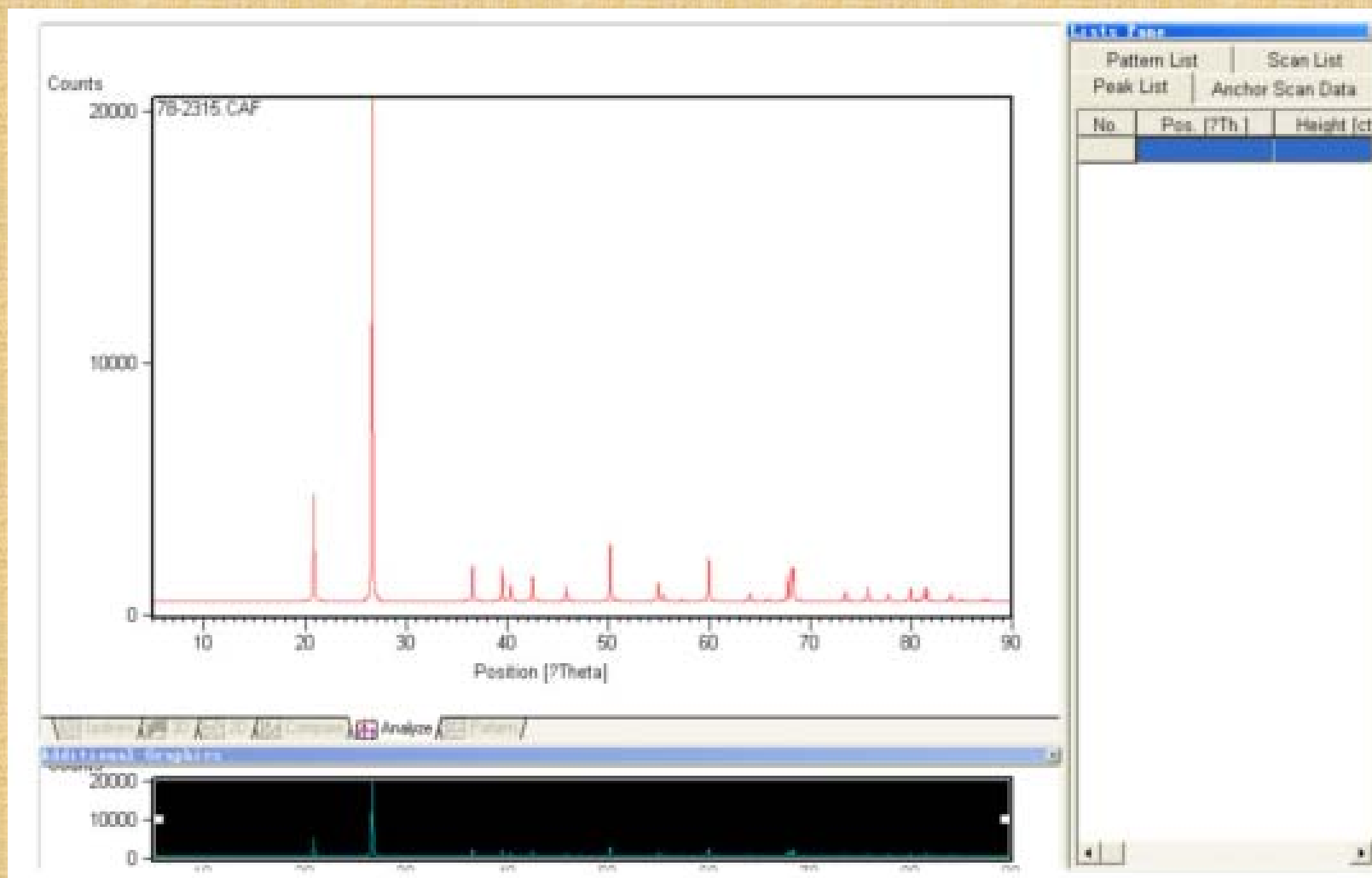
❖找出卡片，将卡片上所有数据与实验数据一一比较列表，可以确定衍射图的物质为 CaCO_3 。

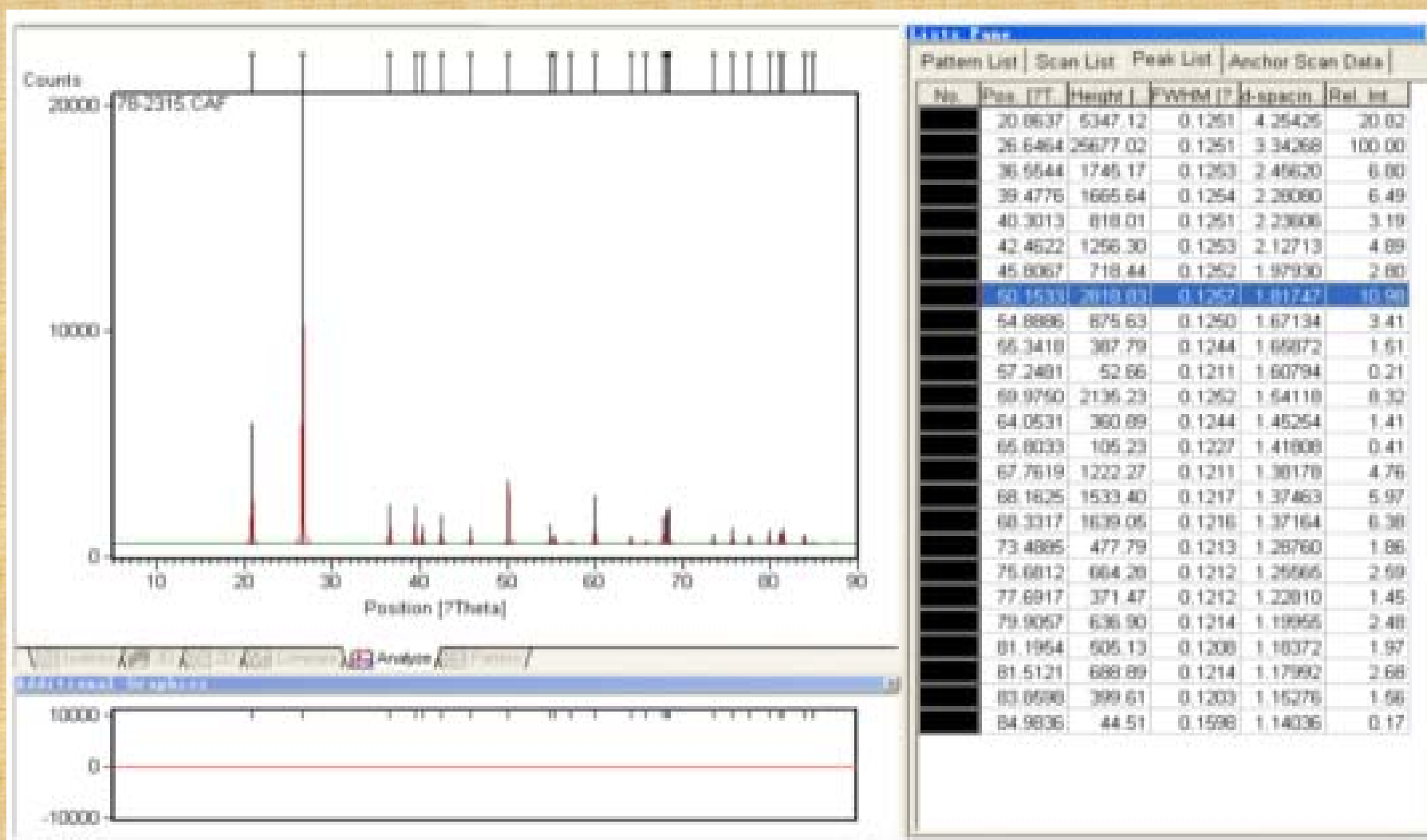
表 5—1 CaCO_3 实验数据与 JCPDS 卡片中数据比较

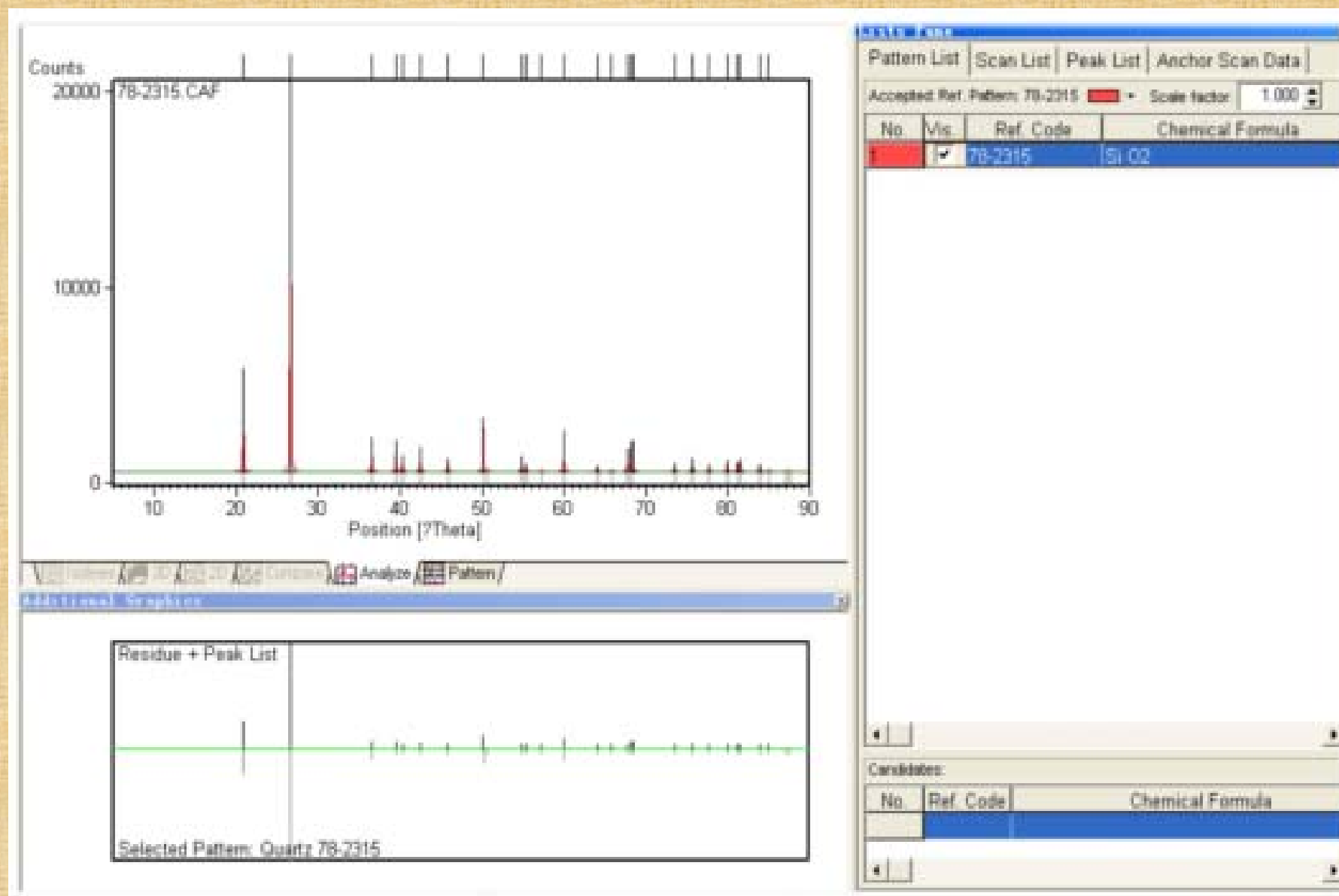
实 验		卡 片 5-586		实 验		卡 片 5-586	
d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0
3.842	9.6	3.86	12	1.908	26.5	1.913	17
3.027	100	3.035	100	1.872	21.1	1.875	17
2.835	3.5	2.845	3			1.626	4
2.488	14.1	2.495	14			1.604	8
2.279	22.4	2.286	18			1.587	2
2.090	16.7	2.095	18			后面还有	
1.923	6.2	1.927	5			27条衍射	
						线	

183

4.计算机在单物相成分定性分析中应用







三、多相定性鉴定

§ 1、多相分析的原理

§ 不同种类的晶体将给出不同的衍射花样。

§ 假如一个样品内包含了几种不同的物相，整个样品的衍射花样则相当于它们的迭合。除非两物相衍射线刚好重迭在一起，二者一般之间不会产生干扰。

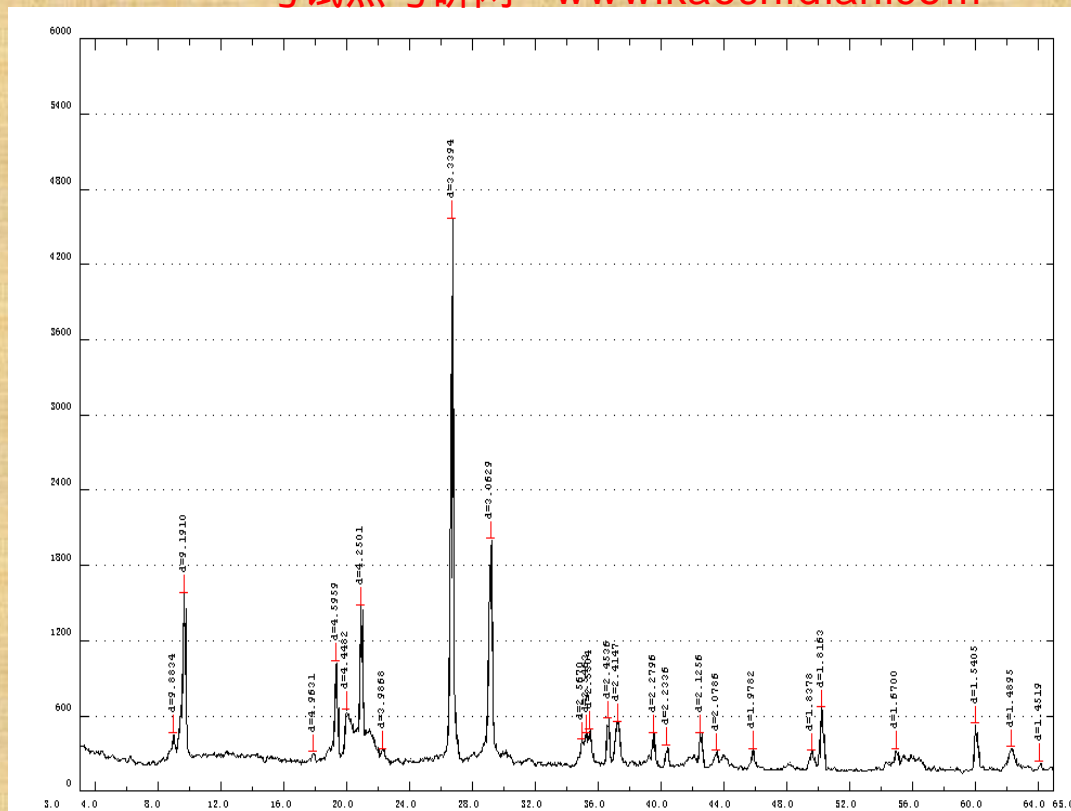
§ 多相分析的难点所在是如何将这几套衍射线分开。一个样品中相的数目越多，重迭的可能性也越大。鉴别起来也越困难。

§ 当一个样品中的相数多于3个以上时，就很难鉴别了。

2、分析的一般方法

- § 用尝试的办法进行物相鉴定：先取三强线尝试，吻合则可定；不吻合则从谱中换一根（或二根）线再尝试，直至吻合。
- § 对照卡片去掉已吻合的线条（即标定一相），剩余线条归一化后再尝试鉴定。直至所有线条都标定完毕。

待测相的衍射数据



❖	d/Å	I/I ₁	d/Å	I/I ₁	d/Å	I/I ₁
❖	3.01	5	1.50	20	1.04	3
❖	2.47	72	1.29	9	0.98	5
❖	2.13	28	1.28	18	0.91	4
❖	2.09	100	1.22	5	0.83	8
❖	1.80	52	1.08	20	0.81	10 ¹⁸⁹

与待测试样中三强线晶面间距符合较好的一些物相

§ 物质	卡片号	d/Å			相对强度I/I ₁		
§ 实测数据		2.09	1.81	1.28	100	50	20
§ Cu-Be _(2.4%)	9-213	2.10	1.83	1.28	100	80	80
§ Cu	4-836	2.09	1.81	1.28	100	46	20
§ Cu-Ni	9-206	2.08	1.80	1.27	100	80	80
§ Ni ₃ (AlTi)C	19-35	2.08	1.80	1.27	100	35	20
§ Ni ₃ Al	9-97	2.07	1.80	1.27	100	70	50

待测相的衍射数据

d/Å	I/I ₁	d/Å	I/I ₁	d/Å	I/I ₁
3.01	5	1.50	20	1.04	3
2.47	72	1.29	9	0.98	5
2.13	28	1.28	18	0.91	4
2.09	100	1.22	5	0.83	8
1.80	52	1.08	20	0.81	10

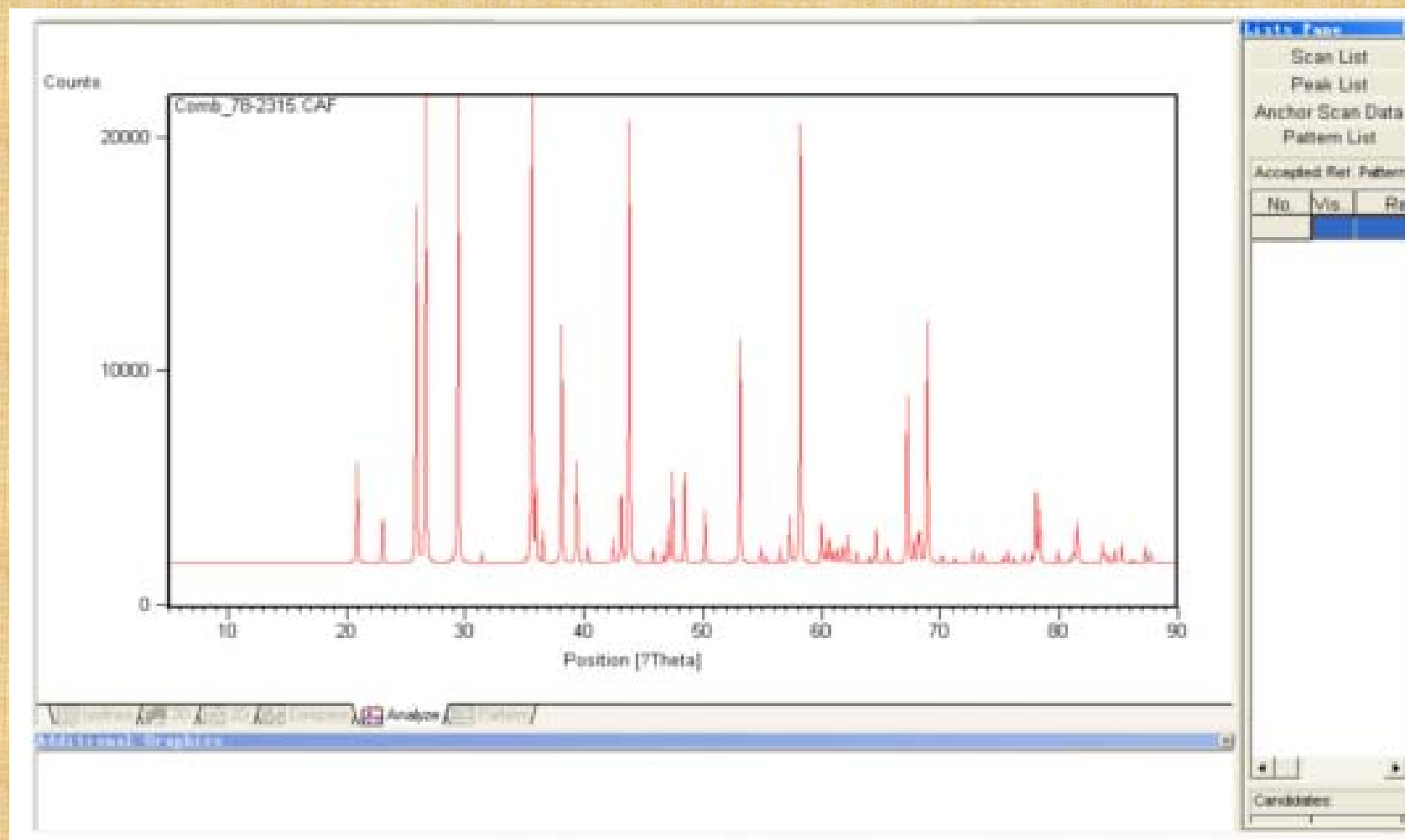
4-836卡片Cu的衍射数据

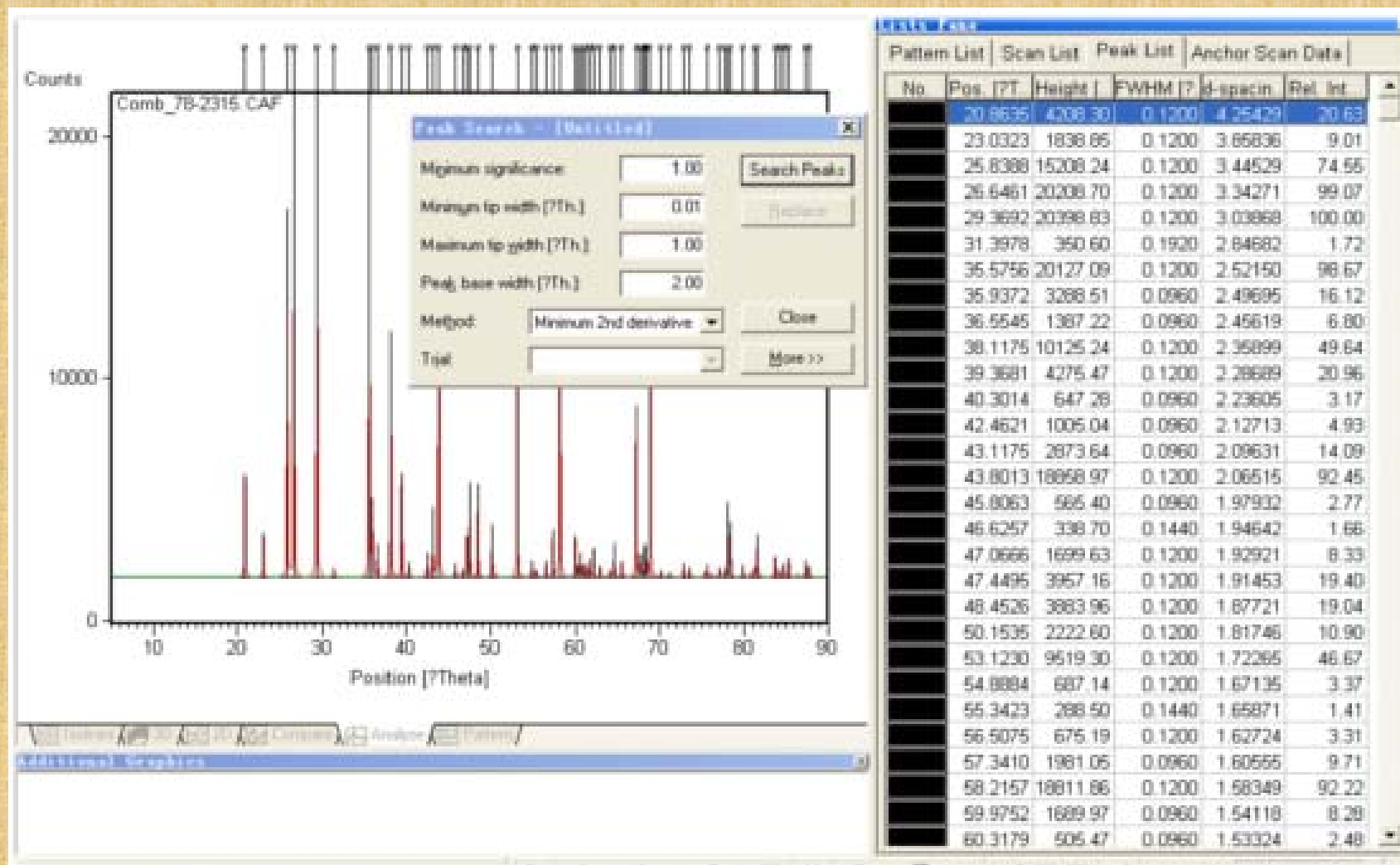
§	d/Å	I/I ₁	d/Å	I/I ₁
§	2.088	100	1.0436	5
§	1.808	46	0.9038	3
§	1.278	20	0.8293	9
§	1.090	17	0.8083	8

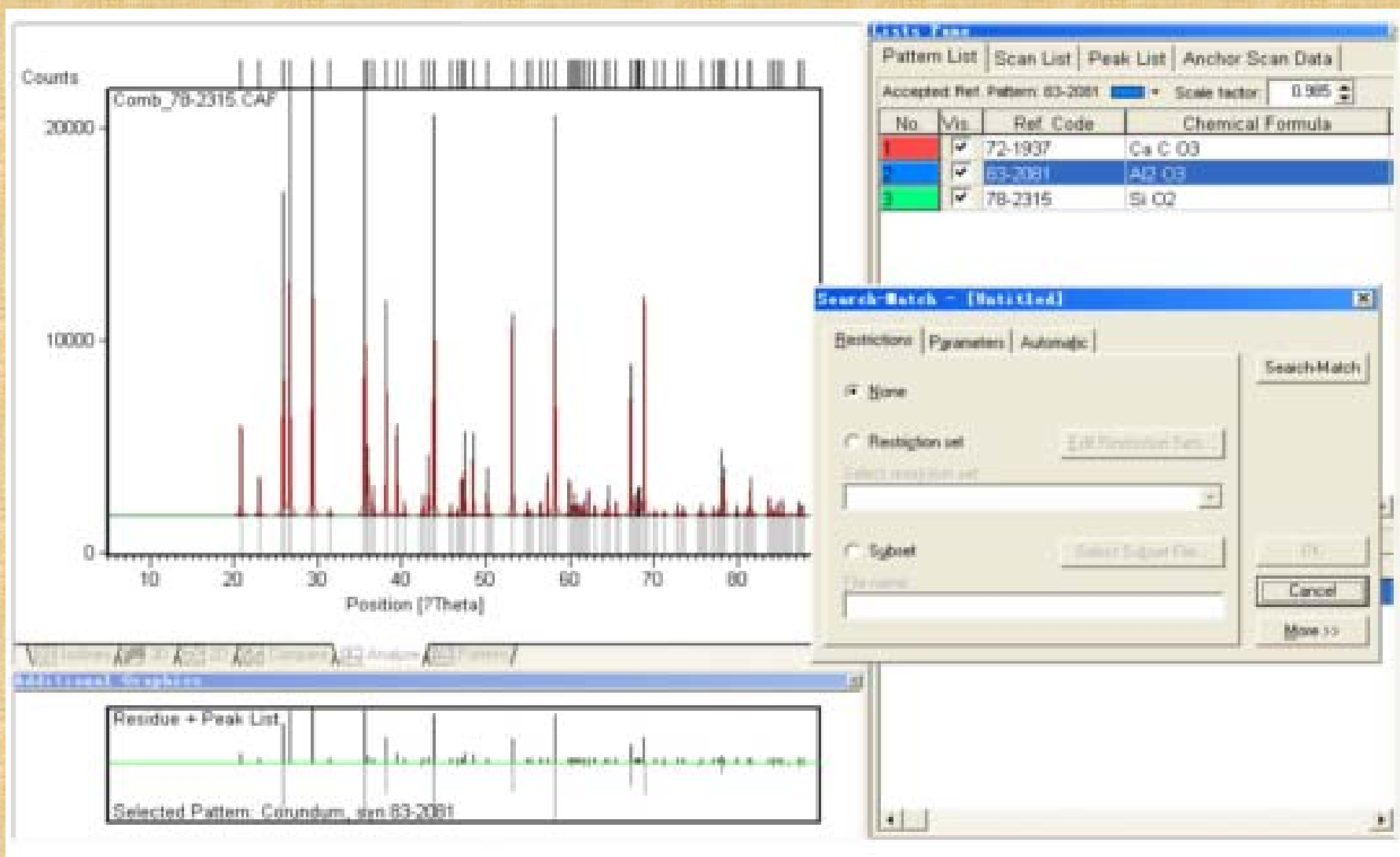
剩余线条与Cu₂O的衍射数据的比较

待测试样中的剩余线条			5-667号的Cu ₂ O衍射数据	
d/Å	I/I ₁		d/Å	I/I ₁
	观测值	归一值		
3.01	5	7	3.020	9
2.47	70	100	2.465	100
2.13	30	40	2.135	37
1.50	20	30	1.510	27
1.29	10	15	1.287	17
1.22	5	7	1.233	4
			1.0674	2
0.98	5	7	0.9795	4
			0.9548	3
			0.8715	3
			0.8216	3

3、计算机在多相混合物的定性分析中应用实例







应用字母索引进行物相鉴定的步骤

- § 1. 根据被测物质的衍射数据，确定各衍射线的 d 值及其相对强度。
- § 2. 根据试样成分和有关工艺条件，或参考有关文献，初步确定试样可能含有的物相。按照这些物相的英文名称，从字母索引中找出它们的卡片号，然后从卡片盒中找出相应的卡片。
- § 3. 将实验测得的面间距和相对强度，与卡片上的值一一对比，如果某张卡片的数据能与实验数据的某一组数据吻合，则待分析样中含有卡片记载的物相。同理，可将其他物相一一找出。

- § 在物相为3相以上时，人工检索并非易事，此时利用计算机是行之有效的。Johnson和Vand于1986年用FORTRAN编制的检索程序可以在2分钟内确定含有6相的混合物的物相。
- § 要注意的是，计算机并不能自动消除衍射花样或原始卡片带来的误差。如果物相为3种以上是，计算机根据操作者所选择的 Δd 的不同，所选出的具有可能性的花样可能超过50种，甚至更多。所以使用者必须充分利用有关未知试样的化学成分、处理工艺条件等相关信息对可能存在的物相进行甄别。

物相分析注意事项

- § (1) d 的数据比 I/I_1 数据重要。
- § (2) 低角度线的数据比高角度线的数据重要。
- § (3) 强线比弱线重要，特别要重视 d 值大的强线。
- § (4) 应重视特征线。
- § (5) 应尽可能地先利用其他分析、鉴定手段，初步确定出样品可能是什么物相，将它局限于一定的范围内。

物相分析注意事项

- § 多相混合物的衍射线条有可能有重叠现象，但低角线条与高角线条相比，其重叠机会较少。若一种相的某根衍射线条与另一相的某根衍射线重叠，而且重叠的线条又为衍射花样中的三强线之一，则分析工作就更为复杂。
- § 当混合物中某相的含量很少时，或某相各晶面反射能力很弱时，它的衍射线条可能难于显现，因此，X射线衍射分析只能肯定某相的存在，而不能确定某相的不存在。

四、定量分析

§ 概述

§ 基本原理

§ 物相定量分析方法

§ 分析实例

概述

- § X射线定量分析的任务是：在定性分析的基础上，测定多相混合物中各相的含量。
- § 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增加。**
- § 由于各物相对X射线的吸收不同，使得强度并不正比于含量，而需要加以修正。

j相衍射线强度与j相含量的关系

$$I_j = C_j \frac{f_j}{\mu_l}$$

$$= C_j \frac{W\left(\frac{w}{\rho}\right)_j}{\rho \sum w_j \left(\frac{\mu_l}{\rho}\right)_j} = C_j \frac{\left(\frac{w}{\rho}\right)_j}{\sum w_j (\mu_m)_j}$$

物相定量分析方法

- § 在物相定量分析中，要直接从衍射线的强度计算出 w_j 是比较困难的，因为 C_j 是未知常数，所以要想办法消去 C_j 。
- § 实验技术中可以通过用待测相的某线条强度与该相纯物质的同一衍射线条的强度相比，从而消去 C_j 。
- § 采用消去 C_j 的方法不同，便产生了物相定量分析的不同方法。

物相定量分析的具体方法有：

§ 单线条法

§ 内标法

§ K值法等等

单线条法(外标法)

$$I_j = C_j \frac{f_j}{\mu_l}$$

- § 外标法就是待测物相的纯物质作为标样另外进行标定。也就是说先行测定一个待测相的纯物质某条衍射线的强度，然后再测定一下，混合物中该相的相应衍射峰的强度，并对二者进行对比，求出待测相在混合物中的含量。
- § 1. 若混合物中所含n个相,其吸收系数 μ 及密度 ρ 均相等,则某相衍射线强度 I_j 将正比于其质量分数 w_j , $I_j=C w_j$ 。
- § 如果试样为纯j相，则 $w_j=100\%=1$ ，此时j相用以测量的某个衍射线强度可记为 $(I_j)_0$ ，于是：

$$I_j = C_j \frac{\left(\frac{w}{\rho}\right)_j}{\sum w_j (\mu_m)_j} \quad \frac{I_j}{(I_j)_0} = \frac{C w_j}{C} = w_j$$

§ 2.若混合物 α 和 β 两相组成,其吸收系数 μ 及密度 ρ 均不相等

§ 对 α 相而言, 其某一衍射线的强度为

$$I_j = C_j \frac{\left(\frac{w}{\rho}\right)_j}{\sum w_j (\mu_m)_j} \quad I_1 = C_1 \frac{\left(\frac{w}{\rho}\right)_1}{\omega_1 \left(\frac{\mu_l}{\rho_1}\right) + \omega_2 \left(\frac{\mu_l}{\rho_2}\right)}$$

纯a的强度为 $(I_1)_0 = \frac{C_1}{(\mu_l)_1}$

于是, 相对强度为:

$$\frac{I_1}{(I_1)_0} = \frac{\omega_1 \left(\frac{\mu_l}{\rho}\right)_1 \mu_{l1}}{\omega_1 \left\{ \left[\left(\frac{\mu_l}{\rho}\right)_1 - \left(\frac{\mu_l}{\rho}\right)_2 \right] + \left(\frac{\mu_l}{\rho}\right)_2 \right\}} = \frac{\omega_1 \mu_{m1}}{\omega_1 (\mu_{m1} - \mu_{m2}) + \mu_{m2}}$$

§ 外标法对测量衍射线强度的实验条件，包括仪器和样品的制备方法等均要求严格相同，选择的衍射线应是该相的强线。

§ 一条标准曲线只适合于确定的两相混合物。不具普适性。另外，混合物中的相多于两个是标准曲线的测定是困难的。因此，外标法适合于特定两相混合物的定量分析，尤其是同质多相（同素异构体）混合物的定量分析。

内标法

§内标法是在待测试样中掺入一定量试样中没有的纯物质作为标准进行定量分析的。

标样：常用 Al_2O_3 , SiO_2 , 最好 NiO

§若被测试样含 n 个相，欲测 A 相，掺内标物质 S 相， S 在复合样中的重量百分数为 w_S ， A 相在原样品中的重量百分数为 w_A ，在复合样品中的重量百分数为 w'_A ， $w_A = w'_A / (1 - w_S)$ 。则

$$I_A = C_A \frac{w'_A}{\rho_A \sum_{j=1}^{n+1} w_j (\mu_m)_j}$$

$$I_S = C_S \frac{w_S}{\rho_S \sum_{j=1}^{n+1} w_j (\mu_m)_j}$$

内标法

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{C_A}{C_S} \frac{\rho_S}{\rho_A} \frac{w'_A}{w_S} = C' \frac{\rho_S (1 - w_S)}{\rho_A w_S} \cdot w_A$$

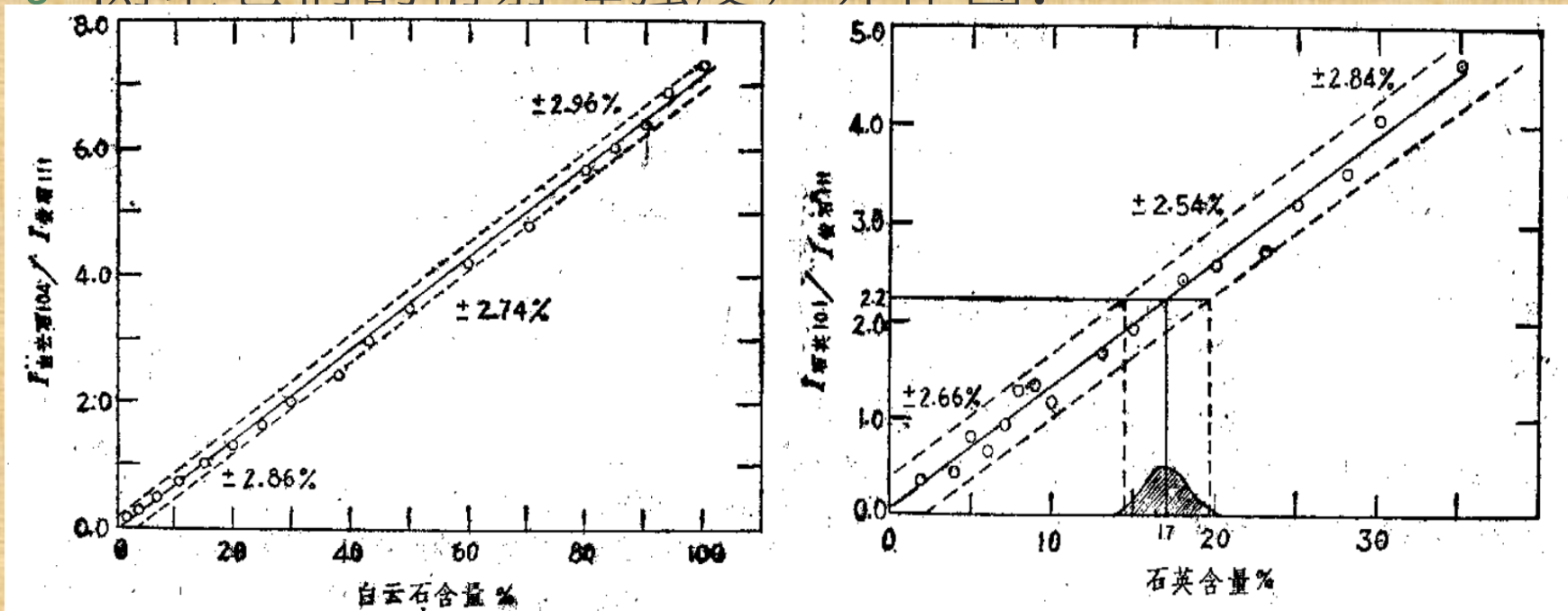
$$\frac{I_A}{I_S} = C'' \cdot w_A$$

§ 可见 I_A/I_S 与 w_A 成线性关系。

§ 应用内标法，一般先制作定标曲线，即 I_A/I_S 与 w_A 关系曲线。

§ 例如：一个试样中由石英和白云石组成。为测定它们的含量，先用纯的石英和白云石按不同比例配制一系列混合样，再往其中掺入一定量的萤石作为标准物质。

§ 测量它们的衍射峰强度，并作图：



对待测的样品，也需事先在其中加入相同重量的内标物质S。然后测出其中同一对衍射线的强度比，根据 I_A/I_S 值查标准曲线，即可求出未知样品中A相的含量 w_A 。

210

K值法

§ K值法是内标法延伸。K值法是在内标法的基础上发展起来的，主要差别在于对比例常数K值的处理方法不同。

1. 基本计算公式

设待测试样中含有n个相，要测j相的含量，含量为 w_j ，掺入的内标物质为S，加入量为 w_s ，复合样中， $w_j = \frac{w'_j}{1 - w_s}$

$$I_j = C_j \frac{w'_j}{\rho_j \sum_{j=1}^{n+1} w_j (\mu_m)_j} \quad I_s = C_s \frac{w_s}{\rho_s \sum_{j=1}^{n+1} w_j (\mu_m)_j} \quad K_s^j$$

$$\frac{I_j}{I_s} = \frac{C_j}{C_s} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_j} \cdot \frac{w'_j}{w_s} = K_s^j \frac{w'_j}{w_s}$$

只与两相的密度和衍射角有关， K_s^j 是一个常数，要求 w'_j 需要先

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{C_A}{C_S} \frac{\rho_S}{\rho_A} \frac{w'_A}{w_S} = C' \frac{\rho_S (1 - w_S)}{\rho_A w_S} \cdot w_A,$$

$$\frac{I_A}{I_S} = C'' \cdot w_A$$

$$K_s^j = \left(\frac{I_i}{I_S} \right)_{50/50}$$

K值法较内标法的优点

- § 1) 内标法中的C不仅与s、j两相本身的性质有关，同时也随内标物质s的加入量而变化，K值法中的K与内标物质的加入量无关，且为常数。
- § 2) 绘制内标法的定标曲线时一般至少要配制三个试样，在不同样品中，s相的重量分数要保持恒定，K值法不要求s相恒定。
- § 3) K值有常数的意义，一个精确测定的K值具有普适性。

★2 实验步骤

(1) 测定 K_s 值。制备 $W_j : W_s = 1 : 1$ 的两相混合样

。

$$K_s^j = \frac{I_j}{I_s} \quad (I_j、I_s \text{ 各选一个或2个合适的衍射峰})$$

(2) 制备待测相的复合样：掺入与 K_s^j 相同的内标物质，含量可不同。

(3) 测量复合样。精确测量 $I_j、I_s$ ，所选峰及条件与 K_s^j 同。

(4) 通过 K_s^j 求待测相含量。求得

$$W_j' \rightarrow w_j = \frac{W_j}{1 - W_s}$$

$$K_s^j = \frac{I_j}{I_s} \quad \frac{I_j}{I_s} = \frac{C_j}{C_s} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_j} \cdot \frac{w'_j}{w_s} = K_s^j \frac{w'_j}{w_s}$$

3. 测算实例

试样：由莫来石（M），石英（Q）和方解石（C）三个相组成

内标物质：刚玉（A），向待测试样中的掺入量为 $W_s=0.69$

各待测相的 K_s^j

$$K_A^M = 2.47, K_A^Q = 8.08, K_A^C = 9.16$$

复合样中各峰的强度， $I_{M(120+210)}=922$,

$$I_{Q(10\bar{1}1)} = 8604 \quad I_{C(101)} = 6660,$$

$$I_{A(113)} = 4829$$

计算公式:

$$W'_j = \frac{I_j}{I_s} \cdot \frac{W_s}{K_s^j}, \quad W_j = \frac{W'_j}{(1 - W_s)}$$

计算结果:

$$W'_M = \frac{922}{4892} \cdot \frac{0.69}{2.47} = 0.05334, W_M = \frac{0.05334}{1 - 0.69} = 17.3\%$$

$$W'_Q = \quad = 0.15215, W_Q = \quad = 49.10\%$$

$$W'_C = \quad = 0.10389, W_C = \quad = 33.6\%$$

五、点阵参数的精确测定

§ 任何一种晶体材料,在一定条件下都有确定的点阵常数。

§ 当外界条件(如温度、压力以及化学成分、内应力等)变化时,点阵常数都会随之改变;同种合金在不同的热处理制度下会析出点阵常数不同的同一相。

§ 精确测定这些变化对研究材料的相变、固溶体含量及分解、晶体热膨胀系数、内应力、晶体缺陷等诸多问题非常有用。所以精确测定点阵常数的工作是十分必要的。

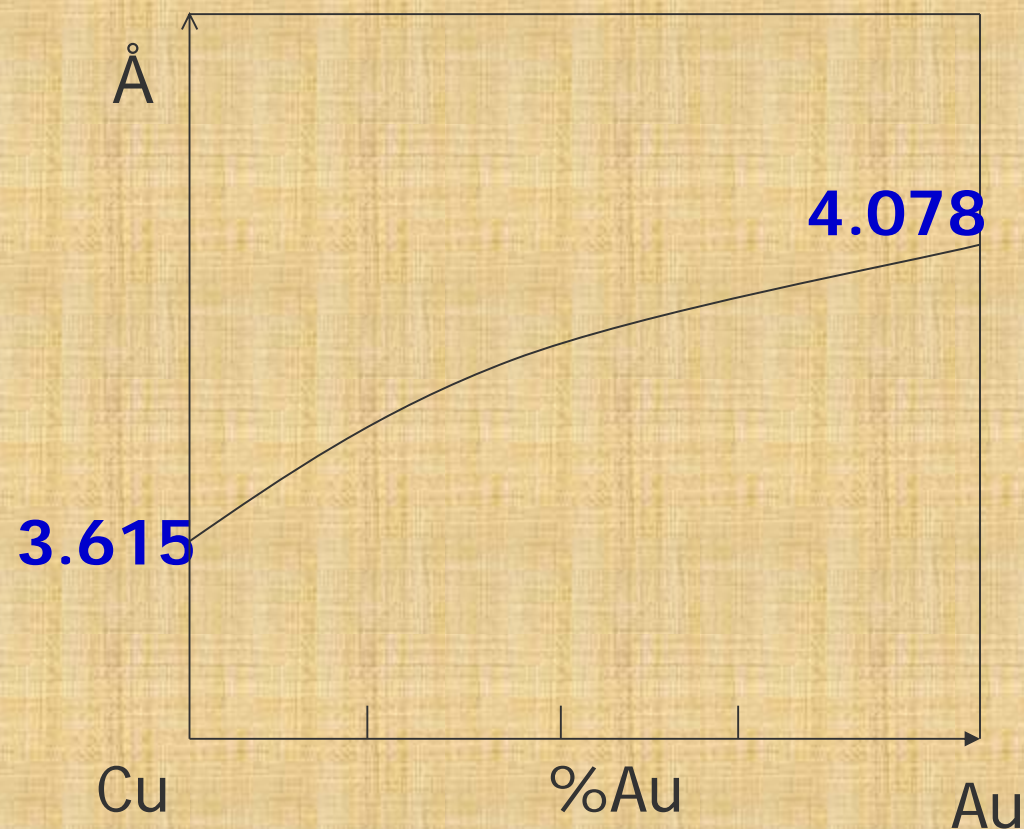
例1

§ 在Ni-Co-Cr合金中，随Co含量不同，析出相 M_6C 的点阵常数不同；热处理制度不同，析出点阵常数也不同

M_6C 的点阵常数 (Å)		
Co含量%	固溶处理	时效处理
0	11.119	10.953
10	11.110	10.953
15	11.107	10.954
20	11.098	10.953

例2

§ 在Cu- Au固溶体中随Au含量的不同，点阵常数 a 从 3.615 \AA 到 4.078 \AA 连续变化。



例3 固溶体类型确定

有许多元素，当它们溶解于作为溶剂的金属中时，将置换溶剂原子，并占据基体点阵的位置。对立方晶系的基体，点阵参数将增大或减小，通常取决于溶质原子和溶剂原子大小的比例。若前者大则点阵参数增大，反之则减小。据此规律，可以初步判断固溶体的类型。若用物理方法测定了固溶体的密度，又精确测定了它的点阵参数，则可以计算出单胞中的原子数，再将此数与溶剂组元单胞的原子数比较即可确定固溶体类型。

例4 钢中马氏体含碳量的测定

§ 马氏体的点阵参数 a 、 c 与含碳量呈线性关系：

$$a = 2.867 - 0.013x \quad c = 2.867 + 0.116x$$

式中： 2.867 Å 为纯 α 铁的点阵参数； x 为马氏体中含碳重量百分数。

§ 因此可以事先计算出对应不同含碳量的点阵参数 c/a ，通过测定 a 和 c ，即可确定马氏体中的碳含量。

但是，点阵常数的变化是很小的，通常在 10^{-5}nm 量级。因而只有十分精确地测定才可能获得比较可靠的数据。

(一) 点阵常数的测定

§ X射线测定点阵常数是一种间接方法，它直接测量的是某一衍射线对应的 θ 角，然后通过晶面间距公式、布拉格公式计算出点阵常数。以立方晶系为例，其晶面间距公式为：

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

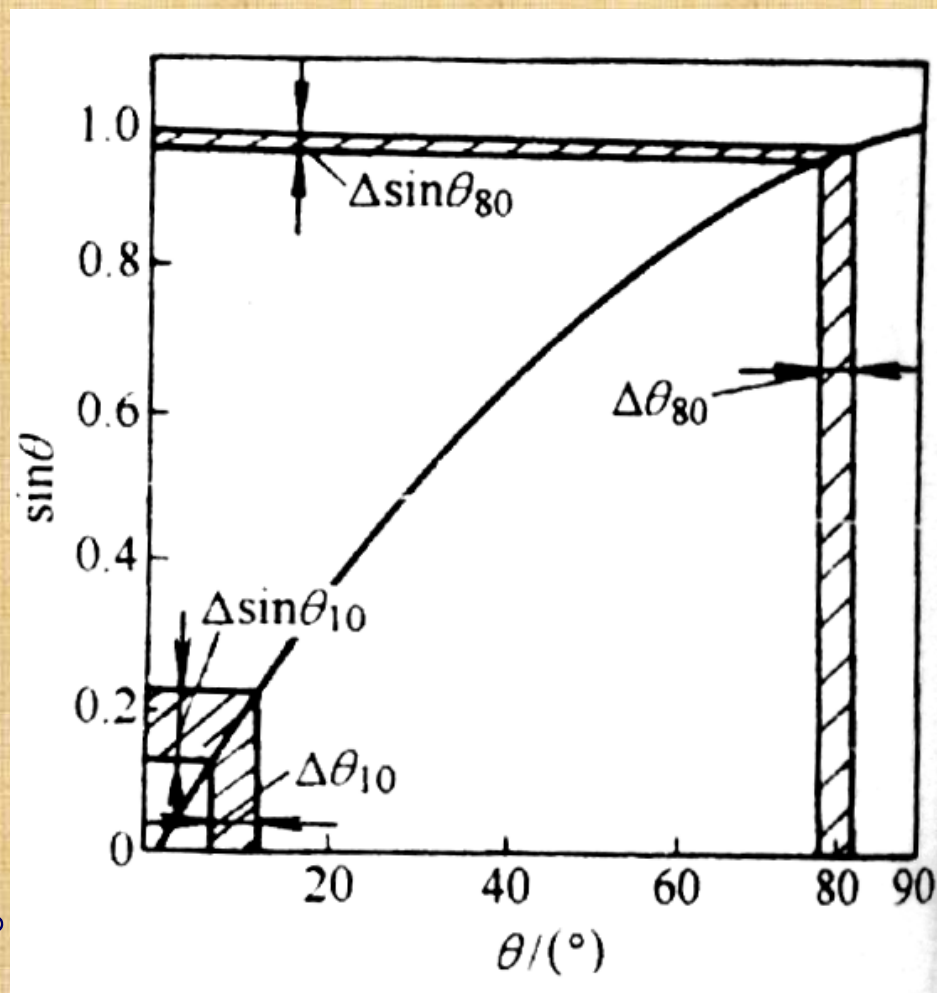
§ 根据布拉格公式 $2d\sin \theta = \lambda$ ，则有：

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

§ 在式中， λ 是入射特征X射线的波长，是经过精确测定的，有效数字可达7位数，对于一般分析测定工作精度已经足够了。干涉指数是整数无所谓误差。所以影响点阵常数精度的关键因素是 $\sin \theta$ 。

影响 $\sin \theta$ 精度的关键因素

§ 由图可见，当 θ 角位于低角度时，若存在一 $\Delta \theta$ 的测量误差，对应的 $\Delta \sin \theta$ 的误差范围很大；当 θ 角位于高角度时，若存在同样 $\Delta \theta$ 的测量误差，对应的 $\Delta \sin \theta$ 的误差范围变小；当 θ 角趋近于 90° 时，尽管存在同样大小的 $\Delta \theta$ 的测量误差，对应的 $\Delta \sin \theta$ 的误差却趋近于零。



对布拉格公式微分,可得:

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

$$2d \cos \theta \cdot \Delta \theta + 2 \sin \theta \cdot \Delta d = \Delta \lambda$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta$$

$$\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg} \theta \Delta \theta$$

对于立方晶系: $\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a}$

- § 可见，如果测量误差 $\Delta \theta$ 一定，则采用高角度的衍射线，可以使所测得的点阵常数的相对误差减小。因此在实际工作中尽可能选取高角度的衍射线。
- § 尽管 θ 值趋近于90度时的点阵常数的测试精度较高，但是，实验过程中的误差是必然存在的，须设法消除。

§ 实验过程中，误差是不可避免的。误差可分为偶然误差（或称无规则误差）和系统误差两类。偶然误差来自测量衍射线峰位时的判断错误或偶然的外界干扰，有时为正，有时为负，没有一定的变化规律。系统误差是由实验条件（仪器和试样等）引起的系统偏差，其特点是其大小按某种误差函数作有规律的变化。上述两种误差可用精细的实验技术将其减小，还可用数学处理加以修正。对具体的实验方法进行分析，可找到误差变化的规律性（误差函数），就可用数学方法修正误差。

系统误差来源

§ 德拜法中的系统误差包括：

§ 相机半径误差

§ 底片伸缩误差

§ 试样偏心误差

§ 试样吸收误差

§ X射线折射误差

相机半径误差及底片伸缩误差

§ 某衍射弧对的距离

$$S = R \cdot 4\phi, \text{ 即}$$

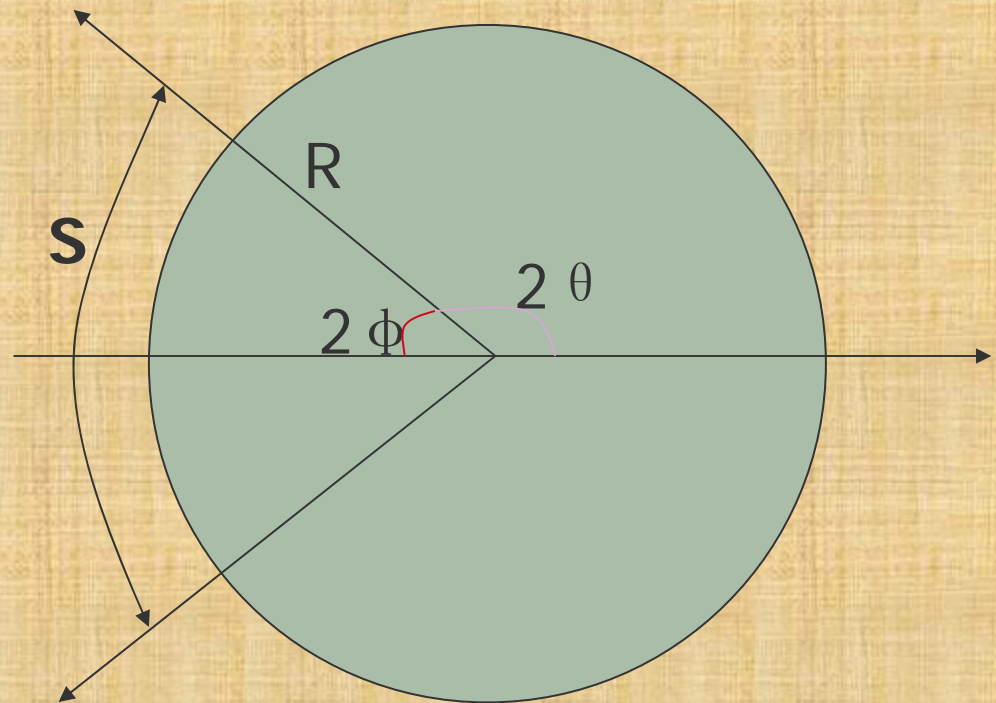
$$\phi = S/4R$$

§ 设相机不准造成的半径误差为 ΔR ，底片伸缩误差为 ΔS 。则由于

$$\frac{\Delta\phi}{\phi} = \frac{\Delta S}{S} - \frac{\Delta R}{R}$$

相机半径误差及底片伸缩误差导致的角度误差为

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

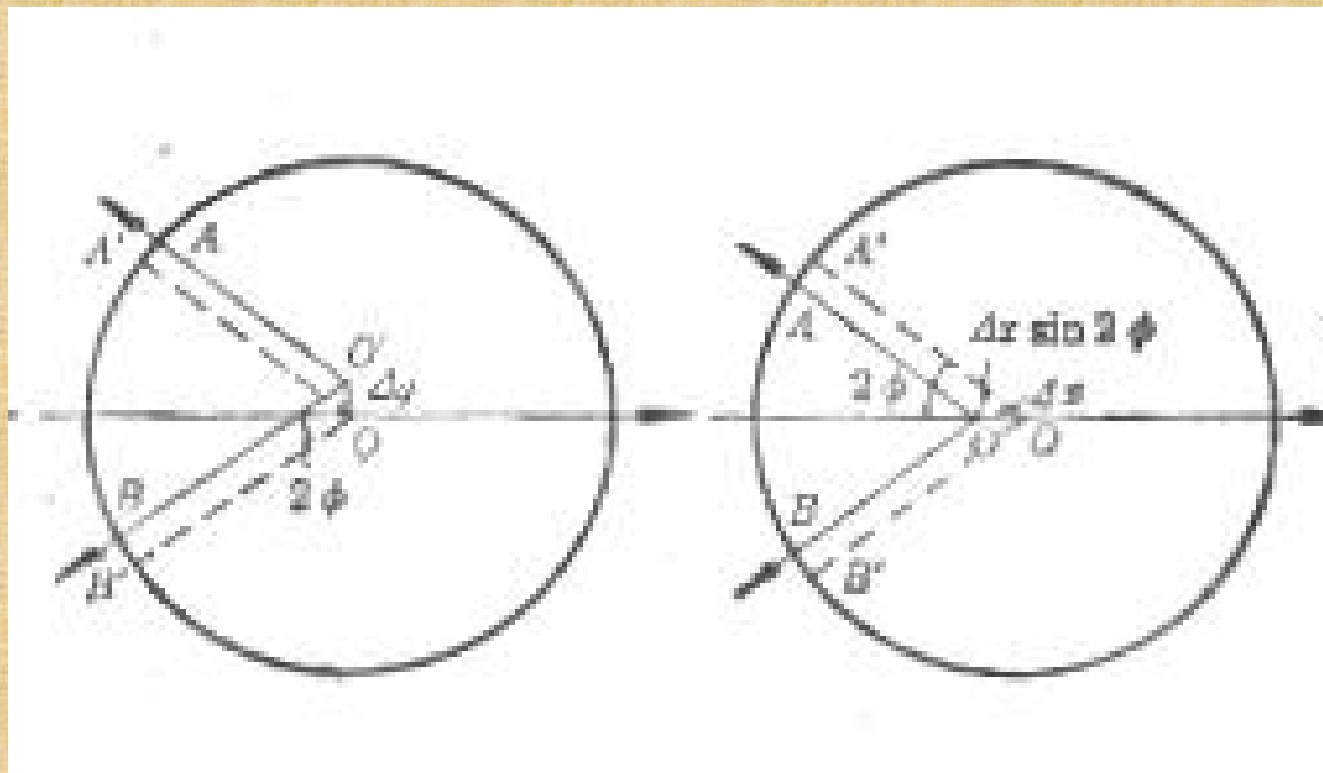


$$\text{对于立方晶系: } \frac{\Delta a}{a} = -\operatorname{ctg} \theta \Delta \theta$$

$$\text{所以, } \frac{\Delta a}{a} = \left(\frac{\Delta S}{S} - \frac{\Delta R}{R} \right) \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right) \operatorname{ctg} \theta$$

- § 当 θ 接近90度时，相机半径误差及底片伸缩误差导致的点阵常数的误差趋于零。
- § 实验中常采用不对称装片法，可以有效地消除上述误差。

试样偏心误差



- § 试样的任何偏心误差都可分解为两个分量，即
- Δy 垂直于光束方向
 - Δx 平行于光束方向

§ 试样水平位移使衍射线位置相对变化为:

$$\Delta S = 2 \Delta x \cdot \sin 2\phi$$

§ 因此试样偏心误差为:

$$\begin{aligned} \Delta \phi_c &= \left(\frac{\Delta S}{S} \right) \phi = \frac{\phi (2 \Delta x \cdot \sin 2\phi)}{4 R \phi} \\ &= \frac{\Delta x}{R} \sin \phi \cos \phi \end{aligned}$$

试样吸收误差

- § 试样吸收所引起的线条位置的偏移，其影响作用与试样偏心误差一致，故可包含于上式中。

以上因素引起的总误差为：

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

$$\because \phi = 90^\circ - \theta, \Delta\phi = -\Delta\theta,$$

$$\sin\phi = \cos\theta, \cos\phi = \sin\theta$$

$$\therefore \frac{\Delta d}{d} = -\frac{\cos\theta}{\sin\theta} \cdot \Delta\theta = \frac{\sin\phi}{\cos\phi} \cdot \Delta\phi$$

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

$$\frac{\Delta d}{d} = K \cos^2\theta$$

$$\text{对于立方晶系: } \frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = K \cos^2\theta$$

§ 可见，a的相对误差与 $\cos^2\theta$ 成正比。

德拜法的误差校正方法

§ 精密实验技术方法

§ 数学处理方法

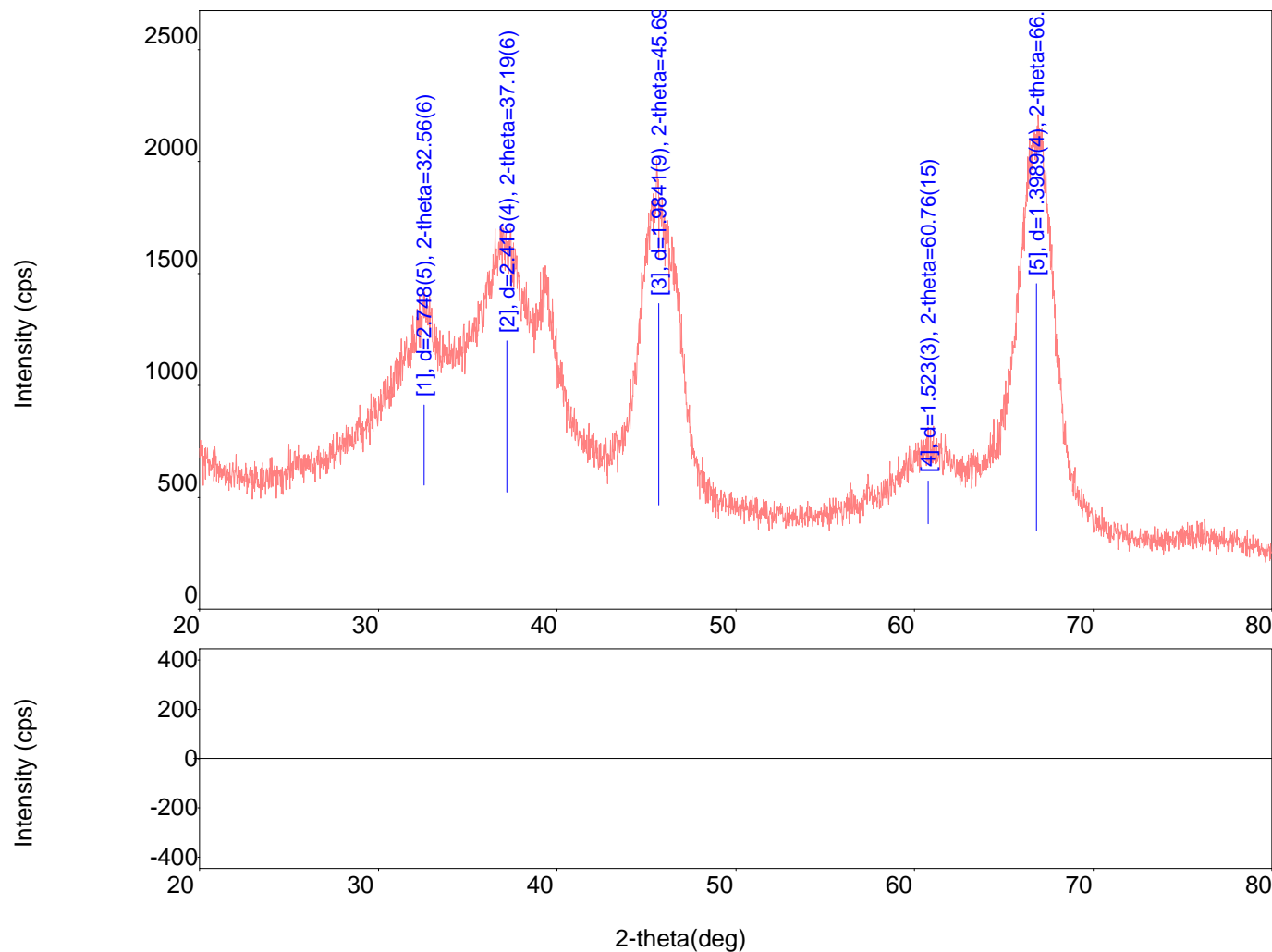
精密实验技术方法

- § 采用不对称装片法，可以有效地消除相机半径误差及底片伸缩误差；
 - § 试样高精度地对准相机中心，消除试样偏心误差；
 - § 粉末柱直径小于0.2mm，减小吸收误差；
 - § 使用114.6mm的相机，用比长仪测量；
 - § 使用无应力试样；
 - § 恒温， $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 测量精度可达 $1/200000$ 。

数学处理方法

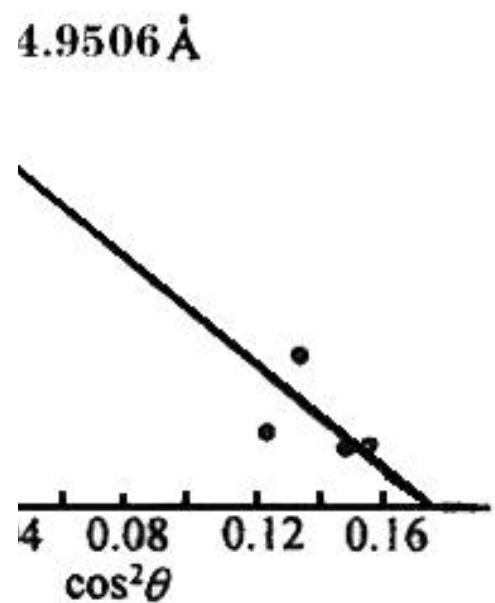
§ 图解外推法

§ 最小二乘法



238

$$\frac{a}{d} = \frac{\Delta d}{d} = K \cos^2 \theta$$



条直线交于 $\theta = 90^\circ$ 处的纵坐标轴上，从而获得 $\theta = 90^\circ$ 时的点阵常数，这就是精确的点阵常数。

图 4-2 用外推法测纯铅的点阵常数
(25.0℃, CuK_α)

§ 这种外推法是在粗浅地分析误差时得出的，在满足以下条件时才能得到较好的结果。

- 1、在 $\theta = 60-90^\circ$ 间有数目多、分布均匀的衍射线；
- 2、至少有一条可靠的衍射线在 80° 以上

最小二乘法

- § 直线图解外推法在各个坐标点之间划一条最合理的直线时存在主观因素。
- § 为避免这个问题，通常采用最小二乘法。这种实验数据处理的数学方法是由柯亨 (M. U. Cohen) 最先引入到点阵常数精确测定中的，所以也常常称之为柯亨法。

最小二乘法

一般来说，直线并不通过任一实验点子，因为每点均有偶然误差。以直线方程为例，当 $X=X_1$ 时，相应的 Y 值应为 $a+bX_1$ ，而实验点之 Y 值却为 Y_1 ，故此点的误差 e_1 为

$$e_1 = (a + bX_1) - Y_1$$

所有实验点子误差的平方和为

$$\Sigma(e^2) = (a + bX_1 - Y_1)^2 + (a + bX_2 - Y_2)^2 + \dots + (a + bX_i - Y_i)^2 + \dots$$

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

$$\frac{\partial \Sigma(e^2)}{\partial a} = 0 \text{ 及 } \frac{\partial \Sigma(e^2)}{\partial b} = 0$$

即

$$\Sigma Y = \Sigma a + b \Sigma X$$

$$\Sigma XY = a \Sigma X + b \Sigma X^2$$

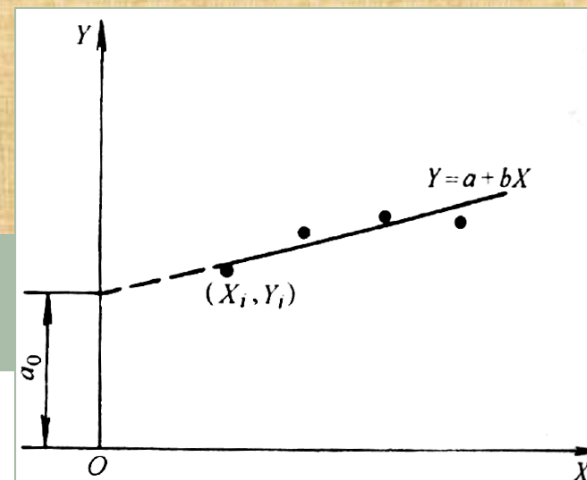


图 5-6 直线最小二乘外推

§ 该式称为最小二乘法的正则方程，解出的 a 值即为精确的点阵参数值。

§ 最小二乘法计算的点阵参数不会因人而异，误差减到最小。

标准样校正法

§ 用实验方法来消除误差

选一些比较稳定的物质：如Ag、Si、SiO₂等，其点阵参数已经高一级的方法精确测定过。

§ 特点：

- (1) 实验和计算简单，有实际应用价值
- (2) 精确度十分依赖于标准物本身数据的精确度

第六章 宏观应力测定

概述

- § 金属材料及其制品在冷、热加工（如切削、装配、冷拉、冷轧、喷丸、铸造、锻造、热处理、电镀等）过程中，常常产生残余应力。残余应力对制品的疲劳强度、抗应力腐蚀疲劳、尺寸稳定性和使用寿命有着直接的影响。
- § 研究和测定材料中的宏观残余应力有重大的实际意义，例如可以通过应力测定检查消除应力的各种工艺的效果；可以通过应力测定间接检查一些表面处理的效果；可以预测零件疲劳强度的贮备等等。因此研究和测定材料中的宏观残余应力是评价材料强度、控制加工工艺、检验产品质量、分析破坏事故等方面的有力手段

§ 材料的内应力指当产生应力的各种因素（如外力，温度、加工处理过程等）不复存在时，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残余应力。

* **第一类内应力**是在物体较大范围内或许多晶粒范围内存在并保持平衡的应力。称之为宏观应力。它能使衍射线产生位移。

* **第二类内应力**是在一个或少数晶粒范围内存在并保持平衡的内应力。它一般能使衍射峰宽化。

* **第三类内应力**是在若干原子范围存在并保持平衡的内应力。它能使衍射线减弱。

残余应力测定方法

- § 测定残余应力的方法有电阻应变片法、机械引伸仪法、小孔松弛法、超声波、光弹性复膜法和X射线法等。
- § 用X射线测定残余应力有以下优点：
 - 1.X射线法测定表面残余应力为非破坏性试验方法。
 - 2.塑性变形时晶面间距并不变化，也就不会使衍射线位移，因此，X射线法测定的是纯弹性应变。
用其他方法测得的应变，实际上是弹性应变和塑性应变之和，两者无法分辨。
 - § 3.X射线法可以测定1--2mm以内的很小范围内的应变，其它方法测定通常为20--30mm范围内的平均应变。
 - § 4.X射线法测定的是试样表层大约 $10\text{ }\mu\text{m}$ 深度内的二维应力。采用剥层的办法，可以测定应力沿层深的分布。
 - § 5.可以测量材料中的三类应力。

X射线法的不足之处

- § X射线法也有许多不足之处：
- § 测试设备费用昂贵；
- § 受穿透深度所限，只能无破坏地测表面应力，若测深层应力，也需破坏试样；
- § 当被测工件不能给出明锐的衍射线时，测量精确度不高；
- § 试样晶粒尺寸太大或太小时，测量精度不高；
- § 大型零件不能测试；
- § 运动状态中的瞬时应力测试也有困难。

一、X射线宏观应力测定的基本原理

- § 在诸多测定残余应力的方法中，除超声波法外，其他方法的共同点都是测定应力作用下产生的应变，再按虎克定律计算应力。
- § X射线残余应力测定方法也是一种间接方法，它是根据衍射线条的 θ 角变化或衍射条形状或强度的变化来测定材料表层微小区域的应力。

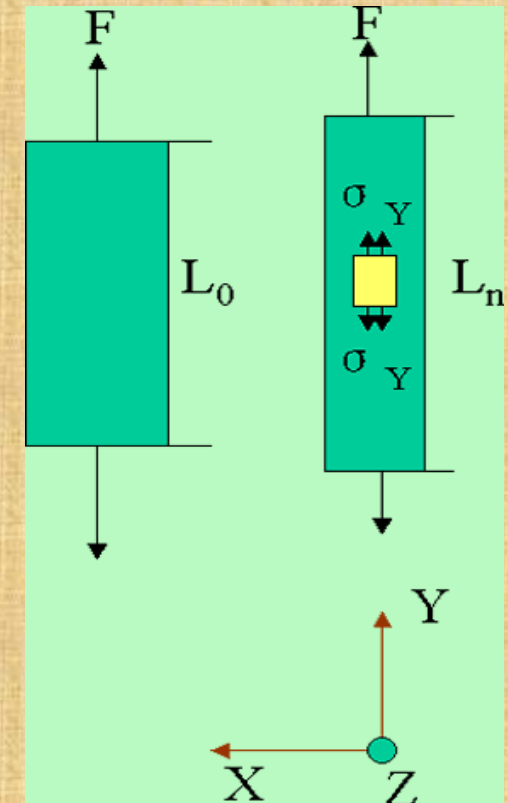
§ 1、单轴应力宏观：最简单的受力状态是单轴拉伸。假如，有一根横截面积为A的试棒，在轴向Z施加拉力F，它的长度将由受力前的 L_0 变为拉伸后的 L_n ，所产生的应变 ε_y 为：

$$\varepsilon_z = \frac{L_n - L_0}{L_0}$$

根据虎克定律，其弹性应力 σ_z 为：

$$\sigma_y = E \varepsilon_y$$

式中E为弹性模量



§ 微观：试样各晶粒中与轴向垂直的晶面的面间距 d 也会相应地变大，可以通过测量 d 的变化来测定应变

$$\varepsilon_y = \frac{d_y - d_0}{d_0}$$

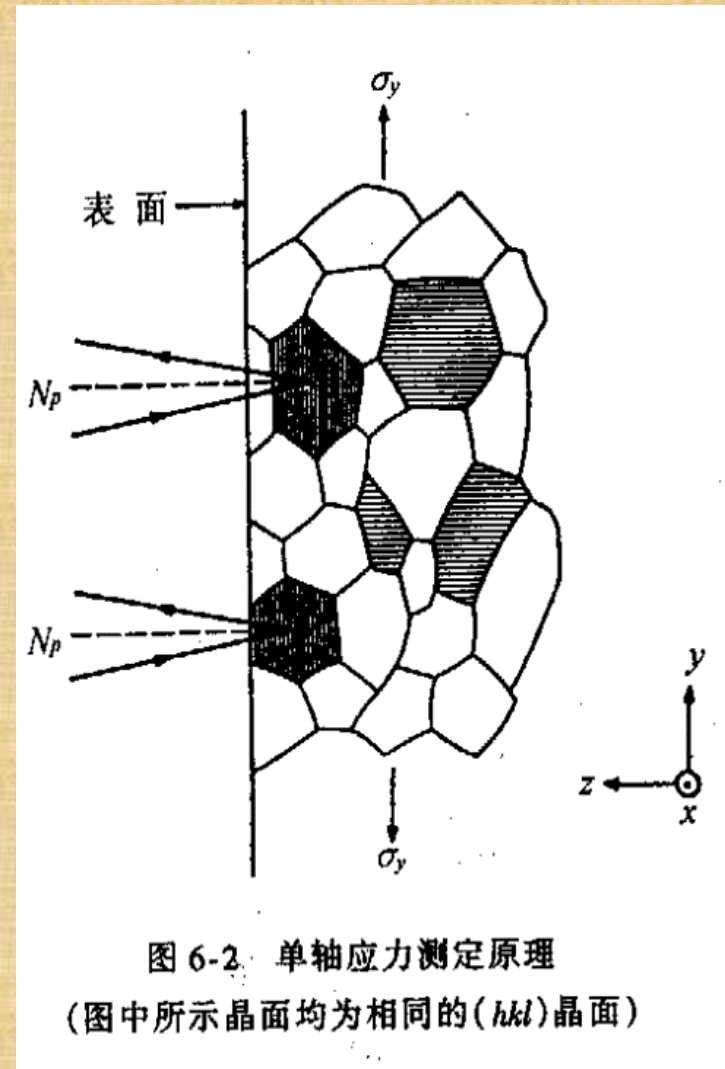
$$\varepsilon_x = \varepsilon_z = \frac{d_z - d_0}{d_0}$$

从材料力学可知，对各向同性的物质

$$\varepsilon_x = \varepsilon_z = -\nu \varepsilon_y$$

ν — 泊松比，负号表示减小

$$\sigma_y = E\varepsilon_y = E\frac{\varepsilon_z}{\nu} = -\frac{E}{\nu}\left(\frac{d_z - d_0}{d_0}\right) = \frac{E}{\nu} \cdot \frac{\Delta d}{d_0}$$



$$\sigma_y = -\frac{E}{\nu} \cdot \frac{\Delta d}{d_0}$$

$$\sigma_y = -\frac{E}{\nu} \cdot \frac{\Delta d}{d_0}$$

§ Δd —Z方向上晶面间距的变化

§ Δd 可通过测量衍射线的位移 $\Delta \theta$ 得到的。

由布拉格方程微分得：

$$\frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg} \theta \Delta \theta$$

$$\sigma_y = \frac{E}{\nu} \text{ctg} \theta \cdot \Delta \theta$$

这是测定单轴应力的基本公式

- 当试样中存在宏观内应力时，会使衍射线产生位移。
- 通过测量衍射线位移，来测定宏观内应力。

2、平面应力

- § 一般情况下，材料的应力状态通常处于三轴应力状态。
- § 在材料的表面只有两轴应力。
- § X射线照射的深度很小。所以只需研究双轴应力，即平面应力。
- § 在物体的自由表面上任意切割出一单元体。则该单元体受两个垂直方向 σ_1 和 σ_2 的应力作用。
- § σ_1 和 σ_2 随所选单元体方位的不同而变化，但二者之和为常数。

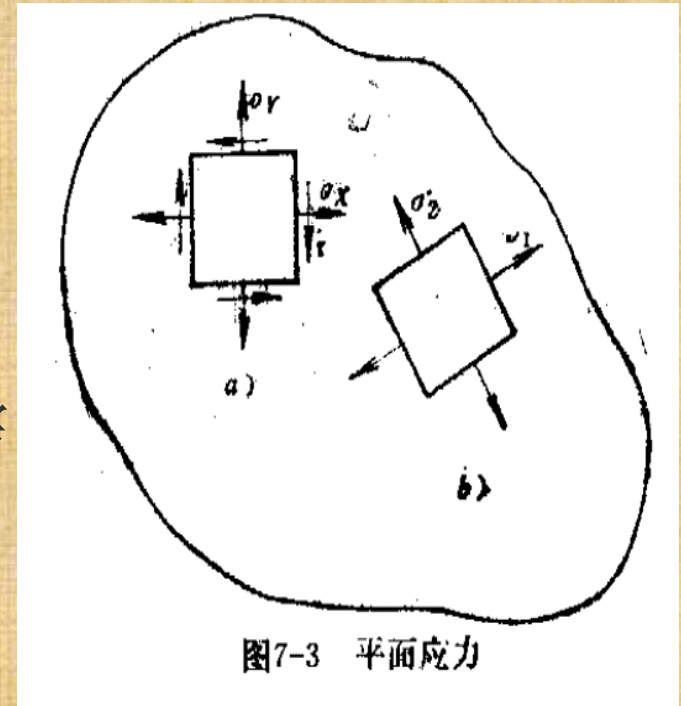


图7-3 平面应力

§ 虽然垂直于物体表面的方向上应力值 σ_3 为零，应变 ε_3 并不等于零。而是与平面方向的主应力之和有关。

$$\varepsilon_3 = -\frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2)$$

$$(\sigma_1 + \sigma_2) = -\frac{E}{\nu}\varepsilon_3 = -\frac{E}{\nu}\left(\frac{d_n - d_0}{d_0}\right)$$

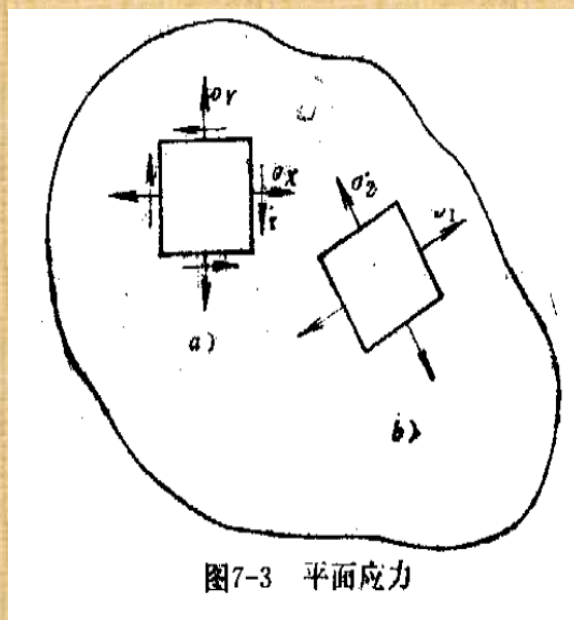


图7-3 平面应力

§ 工程中人们更关心的是某个方向上的应力，如 σ_ϕ 。

§ 求 σ_ϕ ，除了测定垂直表面的应变 ε_3 外，还要测 σ_3 和 σ_ϕ 构成的平面内某个方向（如OA方向）的应变 ε_ψ 。

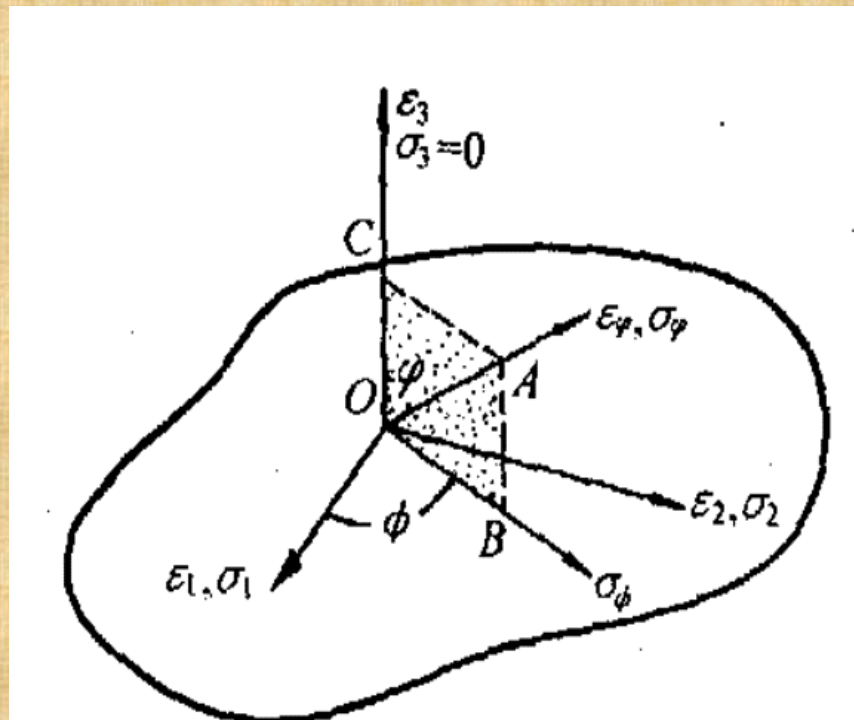


图 6-3 受力物体表面上的应力

§ 1) 首先测量与表面平行的晶面(hkl)的应变，即测定与表面平行的晶面的晶面间距的变化。

$$\varepsilon_3 = \frac{d_n - d_0}{d_0}$$

d_0 为无应力状态下(hkl)晶面的晶面间距。

d_n 为这个晶粒在 σ_3 方向的晶面间距。

❖ 2) 测量与表面呈 ψ 角上相同晶面(hkl)的应变。

$$\varepsilon_\psi = \frac{d_\psi - d_0}{d_0}$$

d_0 为无应力状态下(hkl)晶面的晶面间距。

d_ψ 为这个晶粒在 σ_ψ 方向的晶面间距

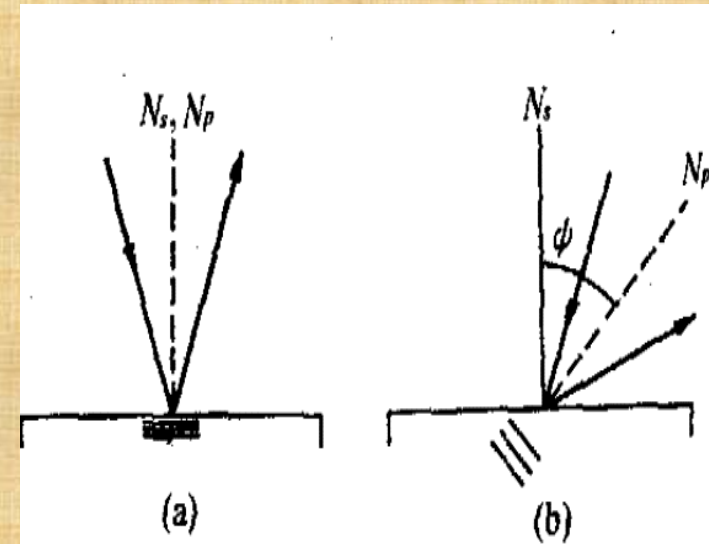


图 6-4 应力测定时 X 射线束的入射方向

(a)测定 d_n ; (b)测定 d_ψ

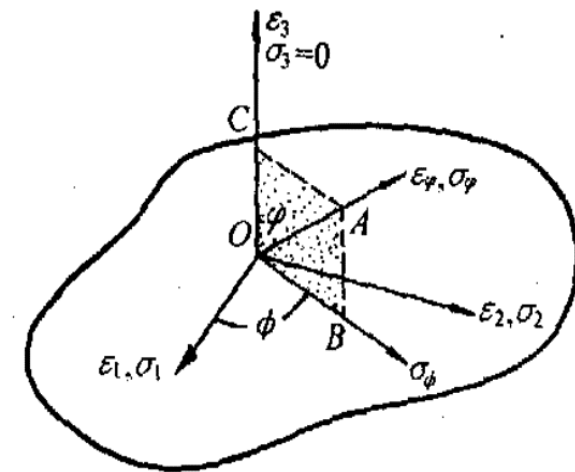


图 6-3 受力物体表面上的应力

§ 3) 由 ε_3 、 ε_ψ 求 σ_ϕ 。对各向同性和弹性体。
由弹性力学原理有：

$$\varepsilon_\psi - \varepsilon_3 = \frac{\sigma_\phi}{E} (1 + \nu) \sin^2 \psi$$

这是宏观应力测定的基础公式。

二、测试方法

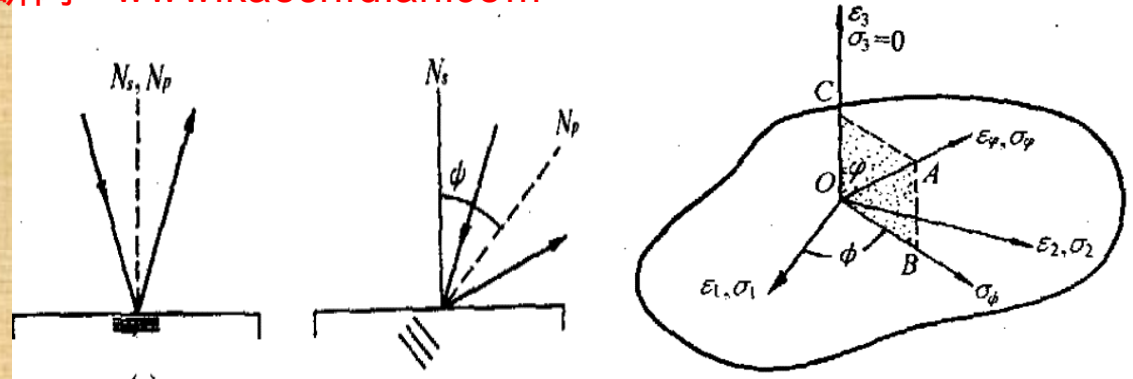
§ (一) 衍射仪法

§ $0^\circ \sim 45^\circ$ 法: 通过测定两个方向上有晶面间距来求应力 σ_ϕ ,

§ $\sin^2 \psi$ 法: 测定一系列方向的 d 来求 σ_ϕ 。它比上一个方法要准确一些。

1、 $\sin^2 \psi$ 法

$$\varepsilon_{\psi} = \frac{\sigma_{\phi}}{E}(1+\nu)\sin^2 \psi + \varepsilon_3$$



- ❖ 由式可见， ε_{ψ} 与平面应力 ($\sigma_1 + \sigma_2$) 的大小有关，还与 ψ 方向有关。
- ❖ 晶粒取向不同，在 σ_{ϕ} 的作用下， ε_{ψ} 将是不同的。应变 ε_{ψ} 可以用衍射晶面间距的相对变化表示，即

$$\varepsilon_{\psi} = \frac{\Delta d}{d} = \frac{d_{\psi} - d_0}{d_0} = -\cotg \theta_0 (\theta_{\psi} - \theta_0)$$

θ_0 为无应力时试样 (HKL) 晶面衍射线的布拉格角，

θ_{ψ} 为有应力时，且在试样表面法线与晶面法线之间为 ψ 角时的布拉格角。

$$-\cotg \theta_0 (\theta_{\psi} - \theta_0) = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi + \varepsilon_3$$

§ 在试样的应力状态一定的情况下， ε_3 不随 ψ 而变，故对 $\sin^2 \psi$ 求导可得：

$$\sigma_\phi = -\frac{E}{2(1+\nu)} \text{ctg} \theta_0 \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2 \psi)}$$

❖ 上式中的 2θ 以度为单位。当以弧度

$$\sigma_\phi = -\frac{E}{2(1+\nu)} \text{ctg} \theta_0 \frac{\pi}{180^\circ} \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2 \psi)}$$

❖ 如令

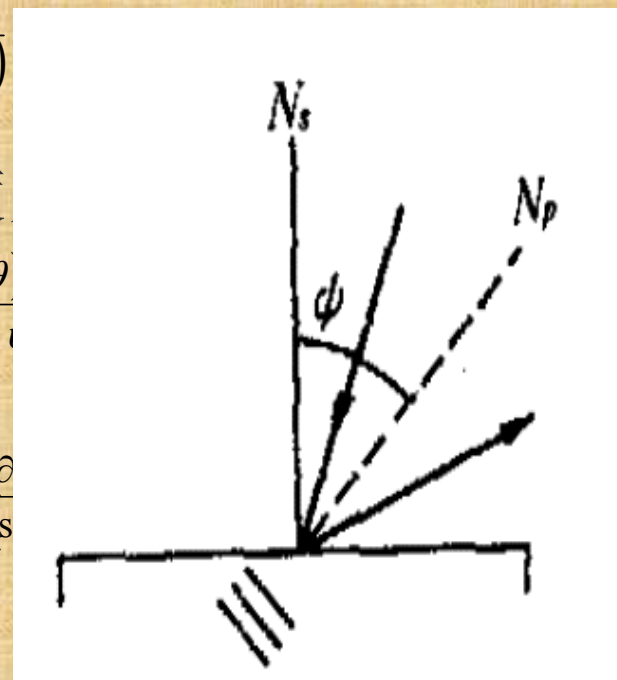
$$K_1 = -\frac{E}{2(1+\nu)} \text{ctg} \theta_0 \frac{\pi}{180^\circ} \quad M = \frac{\partial}{\partial(\sin^2 \psi)}$$

❖ 则 $\sigma_\phi = K_1 M$

❖ K_1 为应力常数，对同一部件，选定了干涉面HKL和波长时，它为常数。

❖ M 为 2θ 对 $\sin^2 \psi$ 的斜率。只要求出 M ，就可通过它求得 σ_ϕ 。

❖ M 可以让X射线从不同角度入射，并测定多个 2θ 角，并用 2θ 与 $\sin^2 \psi$ 作图，求直线的斜率，便可获得 M 。



X射线宏观残余应力测定的基本原理

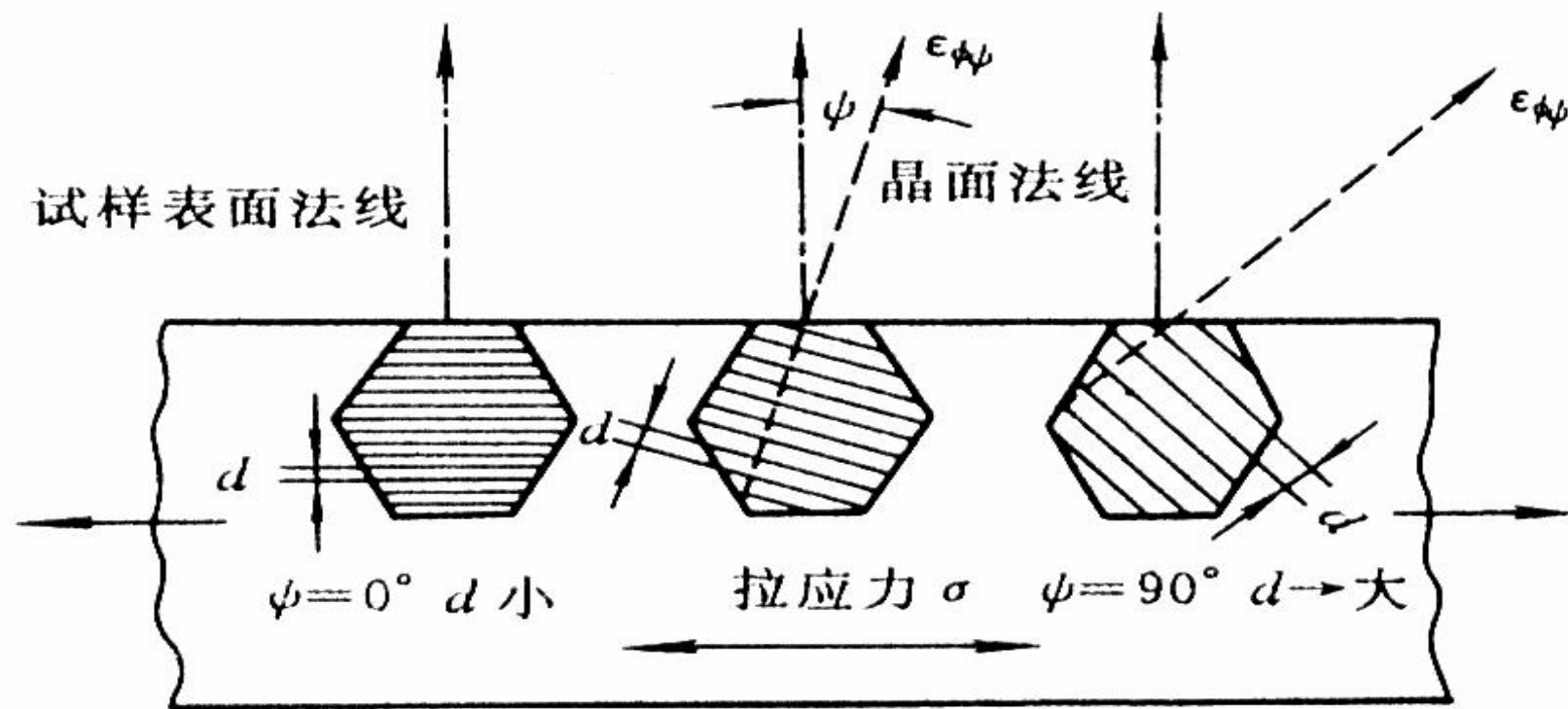


图 9-1-2 应力与不同方位同族晶面面间距的关系

以低碳钢为例:

$$\sigma_{\Phi} = K_1 M \quad M = \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2 \psi)}$$

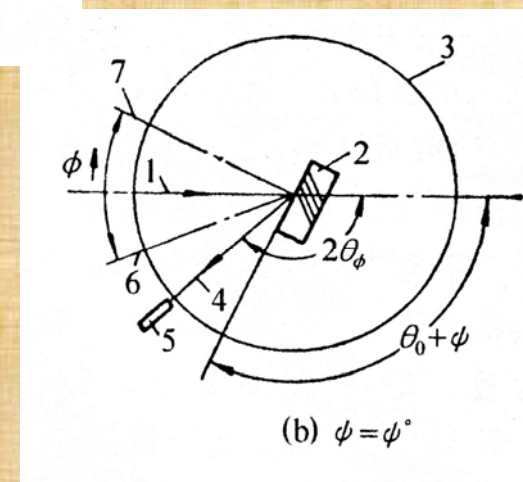
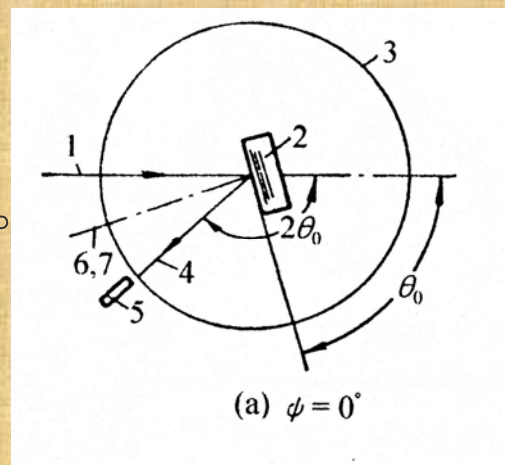
§ 1) 测 $\psi=0$ 时的应变

§ 用Cr靶测211干涉面的 2θ 角
211干涉面的 2θ 角为 156.4° 。
 $\theta = 78.2^\circ$ 。

§ 让入射X射线与样品表面呈
 78.2° ，并让计数管在 2θ
 $=156.4^\circ$ 附近扫描，准确测
定它的 2θ 角，设测得的角度
为 154.92°

§ 2) 测定 $\psi=15、30、45^\circ$ 角
时的 2θ 角

§ 计数管不动，让样品转动 $15、$
 $30、45^\circ$ ，分别准确测定其 2
 θ 角。得到以下数值。



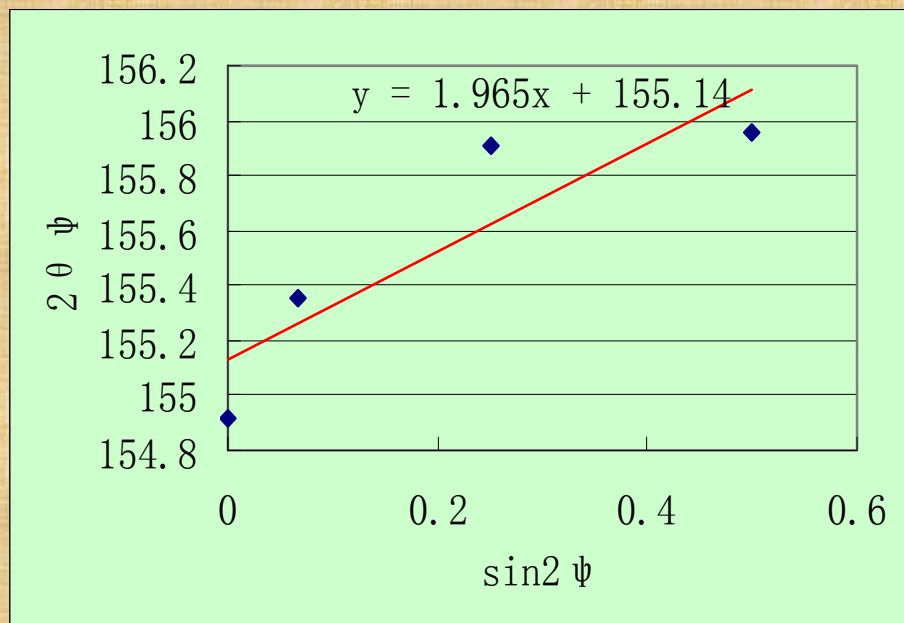
不同 ψ 角度时测定的 2θ

ψ	0	15	30	45
$2\theta_{\psi}$	154.92	155.35	155.91	155.96
$\sin^2 \psi$	0	0.067	0.25	0.707

3) 求斜率M

不同 ψ 角度时测定的 2θ

ψ	0	15	30	45
$2\theta_{\psi}$	154.92	155.35	155.91	155.96
$\sin^2 \psi$	0	0.067	0.25	0.707



求得斜率 $M=1.965$ 。

通过有关表格查得

$$K_1 = -318.1 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{\phi} = K_1 \times M$$

$$= -318.1 \times 1.965$$

$$= -625.1 \text{ MPa}$$

2、 $0^\circ \sim 45^\circ$ 法

- § $\text{Sin}^2 \psi$ 法的结果较为精确，缺点是测量次数较多。但是，随着测试设备和计算手段的进步，测量和计算时间已不是主要矛盾，所以在科学研究中推荐使用 $\text{Sin}^2 \psi$ 法。
- § 当晶粒较细小，织构少，微观应力不严重时， $2\theta_\psi - \text{Sin}^2 \psi$ 直线的斜率也可以由首尾两点决定，就是说可以只测定 0° 、 45° 两个方向上的应变来求得斜率 M ，计算应力。这种方法称为 0° - 45° 法。

$$\sigma_\phi = \frac{-E}{2(1+\nu)} \text{ctg} \theta_0 \frac{\pi}{180} \frac{\partial(2\theta_\psi)}{\partial(\sin^2 \psi)}$$

$$\begin{aligned} \sigma_\phi &= \frac{-E}{2(1+\nu)} \text{ctg} \theta_0 \frac{\pi}{180} \frac{(2\theta_{45} - 2\theta_0)}{(\sin^2 45 - \sin^2 0)} \\ &= \frac{E}{2(1+\nu)} \text{ctg} \theta_0 \frac{\pi}{180} \frac{(2\theta_0 - 2\theta_{45})}{\sin^2 \theta_{45}} = K_2 (2\theta_0 - 2\theta_{45}) \end{aligned}$$

$$\sigma_\phi = K_2 (2\theta_0 - 2\theta_{45})$$

$$K_2 = \frac{-E}{2(1+\nu)} \text{ctg} \theta_0 \frac{\pi}{180} \frac{1}{\sin^2 \theta_{45}}$$

(二) 应力仪法

- § 用X射线应力仪可以在现场对工件进行实地残余应力检测。
- § 用计算机控制，可自动打印出峰位、积分宽、半高宽、斜率和应力等。
- § 应力仪法测定应力可以有 $\sin^2 \psi$ 法、 0° - 45° 法、固定 ψ 法、侧倾法等。

X射线应力仪

§ X射线应力仪的结构如图所示，其核心部份为测角仪。

§ 应力仪的测角仪为立式，测角仪上装有可绕试件转动的X射线管和计数管。

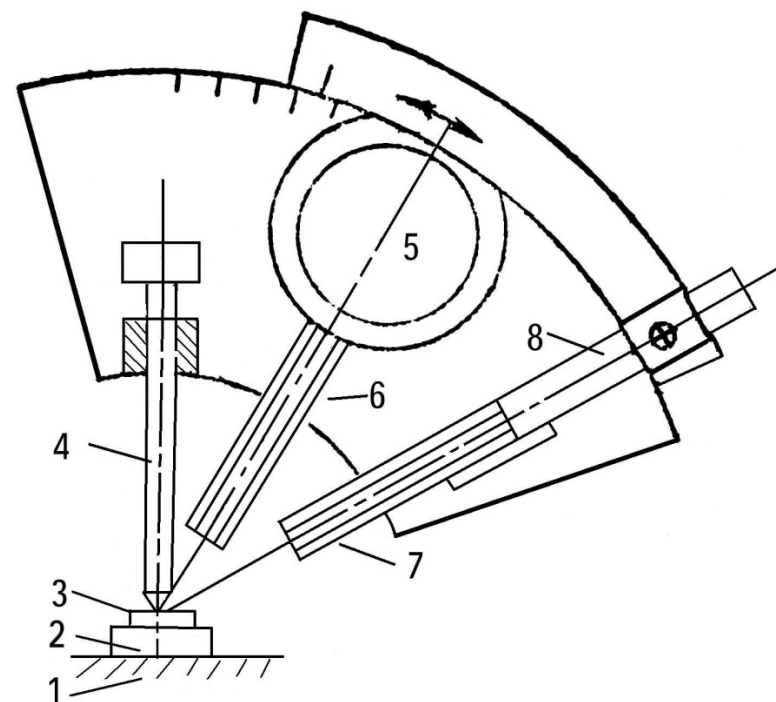


图 4-9 应力仪结构示意图

1- 试样台 2- 试样 3- 小镜 4- 标距杆 5-X 射线管
6- 入射光阑 7- 接收光阑 8- 计数管

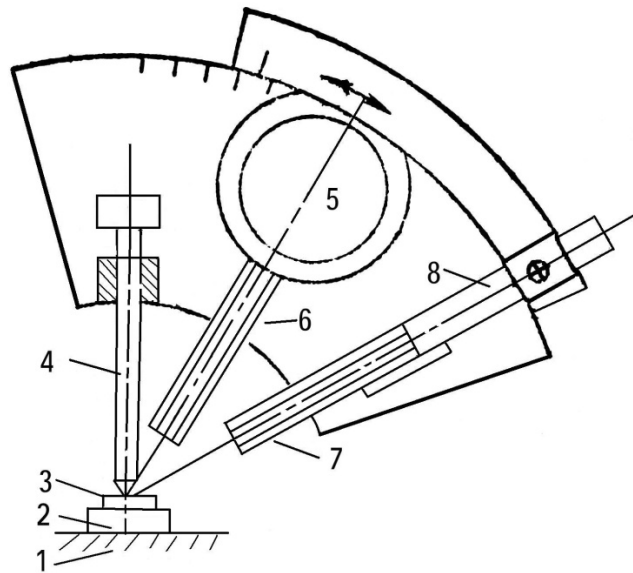


图 4-9 应力仪结构示意图

- 1- 试样台 2- 试样 3- 小镜 4- 标距杆 5-X 射线管
6- 入射光阑 7- 接收光阑 8- 计数管

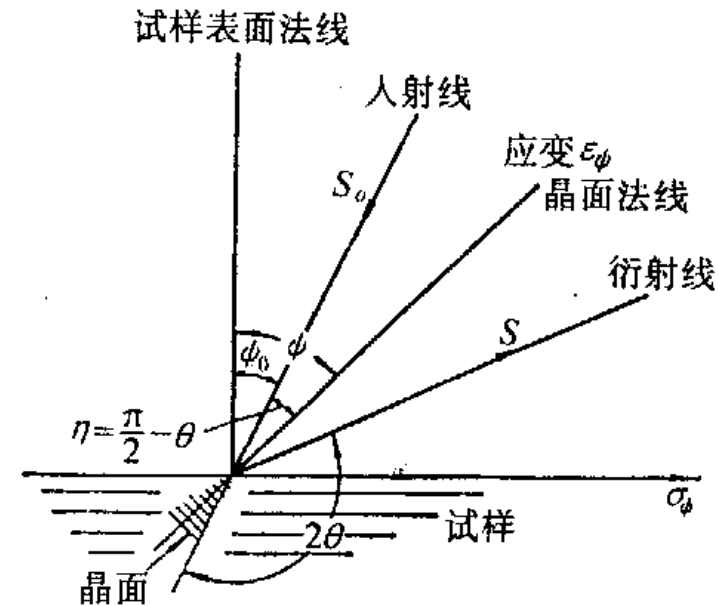


图 6-7 宏观应力测定仪的衍射几何

测定 2θ 角。其中应变晶面方向与试样法线方向的夹角 ψ 由下式求得

$$\psi = \psi_0 + \eta = \psi_0 + \left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)$$

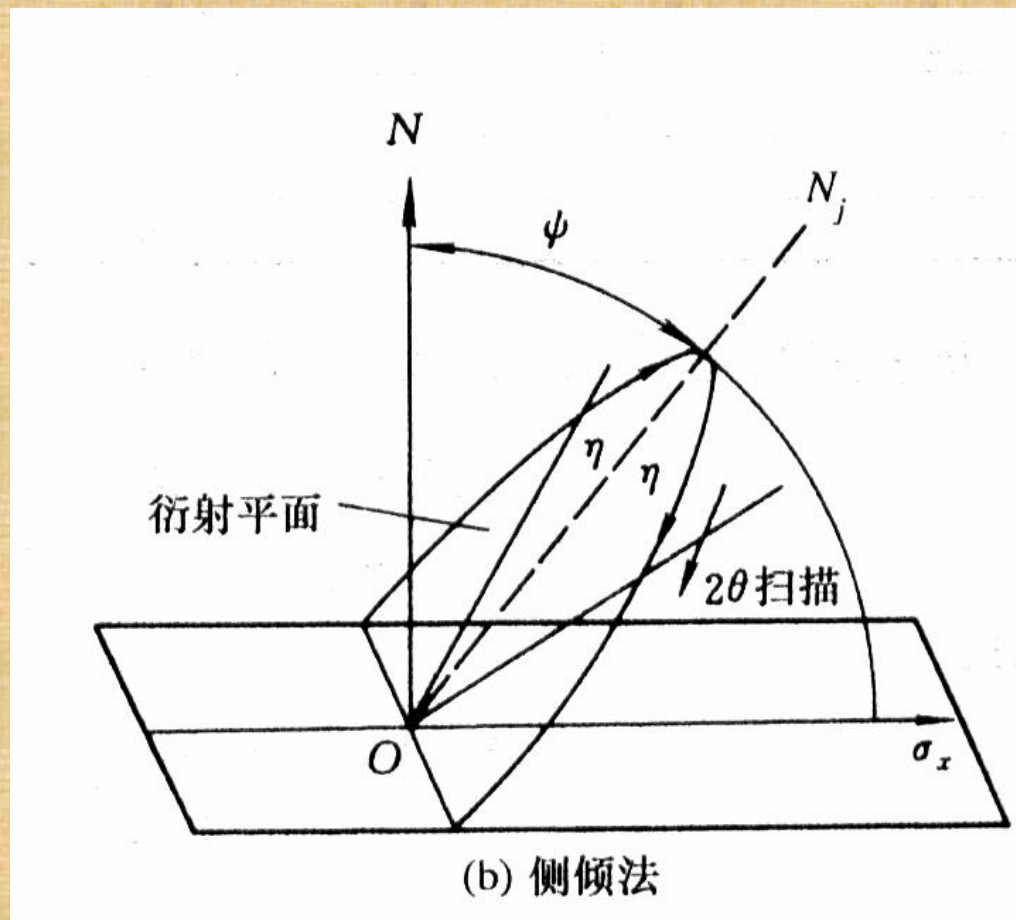
每次改变入射线角度就可测得不同 ψ 时的 $2\theta_\psi$ 。同样它也有 $\sin 2\psi$ 法和 0° - 45° 法。

宏观残余应力的测定方法

- 1、同倾法
- 2、侧倾法

2、侧倾法

§ 侧倾法的衍射几何特点是测量方向平面与扫描平面垂直



X射线宏观应力测定中的一些问题

§ 1、定峰法

§ 2、应力常数

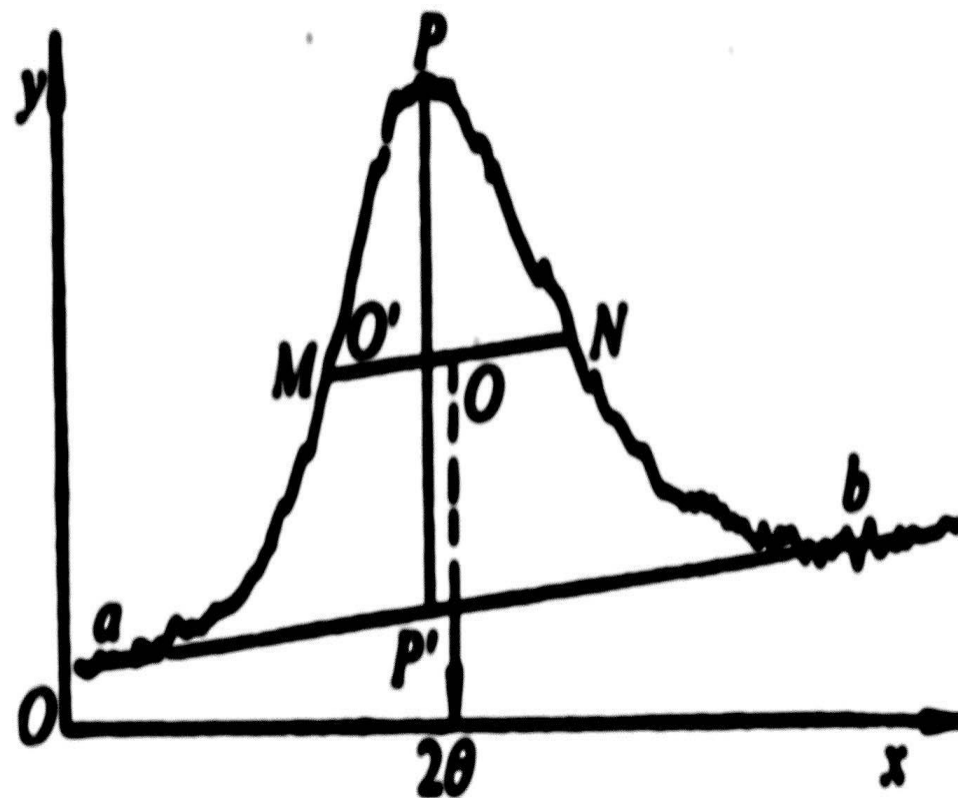
§ 3、影响宏观应力测量精度的因素

定峰法

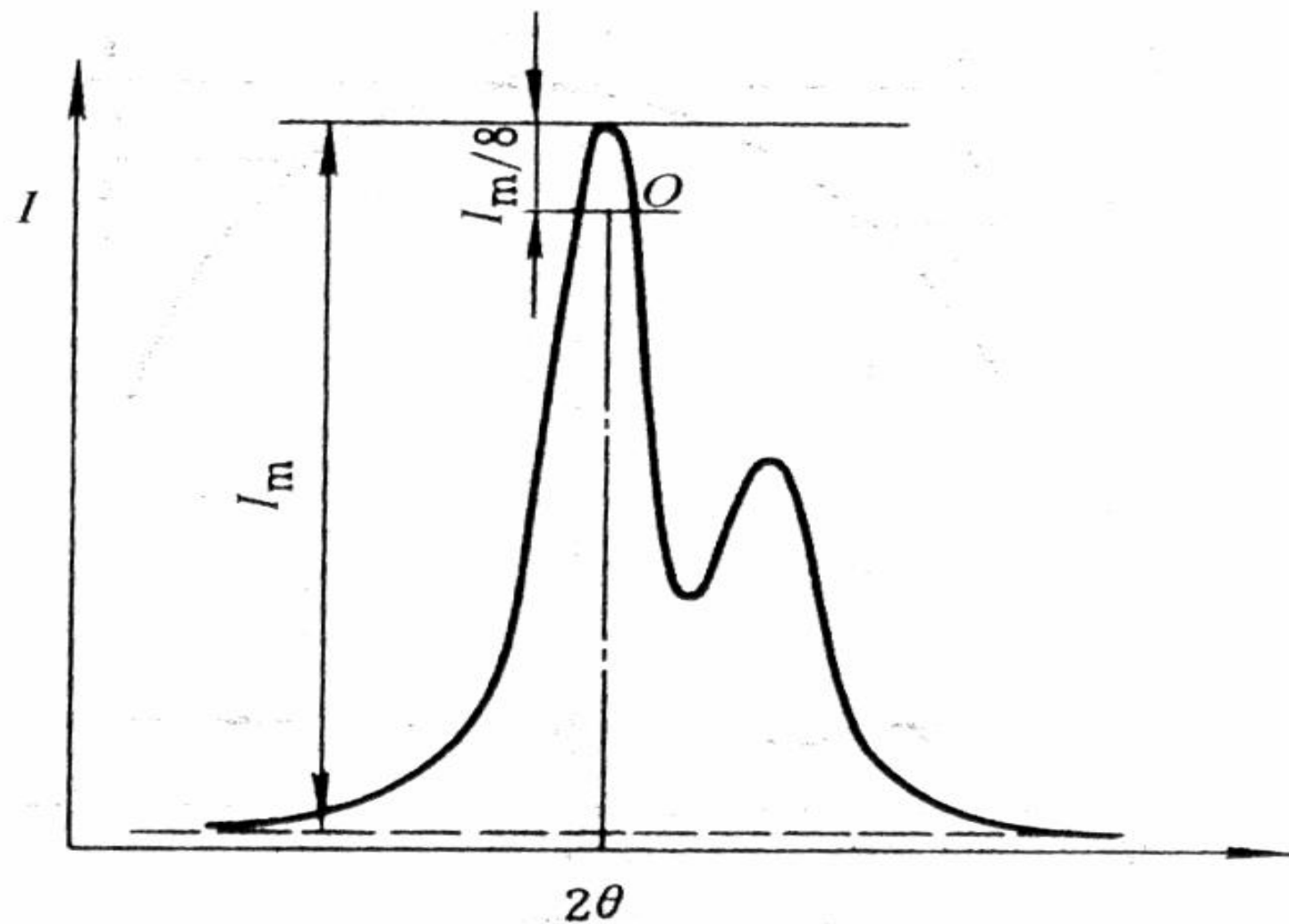
§ 测定宏观残余应力是根据衍射线的位移进行的，因此，衍射线峰位的确定直接影响测量精度。由于试样和实验条件的差别，将得到形状各异的衍射线。定峰方法很多，有重心法、切线法、半高宽度法（或 $2/3$ 、 $3/4$ 、 $7/8$ 宽度法）和中心连线法等。常用的半高宽法和三点抛物线法。

半高宽法

§ 半高宽法是以峰高1/2处的宽度的中心作为衍射峰的位置的。其定峰过程如图所示。其作法是自衍射峰底两旁的背底曲线作切线ab，过衍射峰最高点p作x轴的垂线，交直线ab于p'点。在pp'/2处作平行于ab的直线，该直线交衍射谱线于M、N两点，MN线段的中点O对应的横坐标 2θ 就是要定的峰位。



1/8高宽法

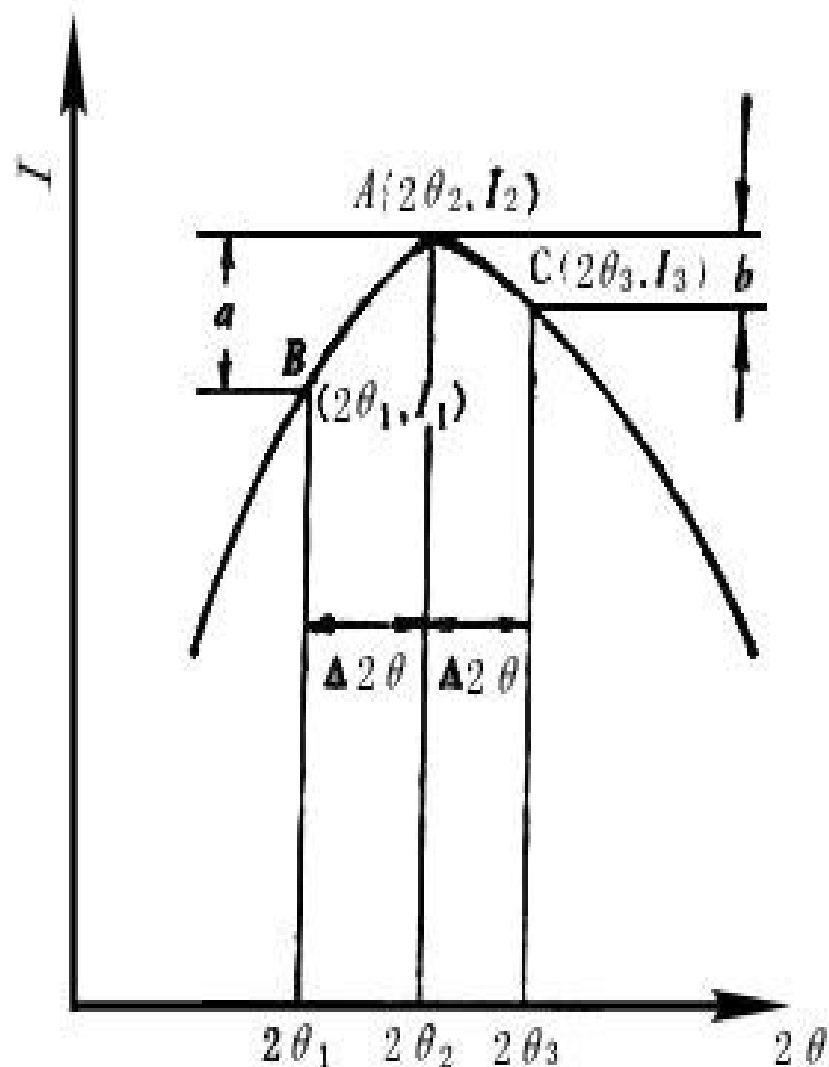


(b) 1/8高宽法定峰

抛物线法

§ 衍射谱的峰顶部份可近似看成抛物线，故可将抛物线的对称轴的横坐标作为峰位。图为三点抛物线法定峰示意图。如图所示，在顶峰附近选一点A $(2\theta_2, I_2)$ 后，在其左右等角距离 $\Delta 2\theta$ 处各选一点B $(2\theta_1, I_1)$ 和C $(2\theta_3, I_3)$ ，最后用A、B、C三点的坐标按下式计算峰位

$$2\theta_p = 2\theta_1 + \frac{\Delta 2\theta}{2} \frac{3a + b}{a + b}$$



X射线应力测定的注意事项

- § 在X射线应力测定工作中还存在许多影响分析测试结果的因素。正确的选择和处理这些问题才可以获得精确的测试结果。
- § 辐射的选择对测量精度有直接的影响。首先应该使待测衍射面的 θ 角接近 90° （一般在 75° 以上），其次是应兼顾背影强度。对钢铁材料，常被选用的辐射和晶面为：CoK α , (310)晶面；FeK α , (220)晶面；CrK α , (211)晶面。

X射线应力测定的注意事项

§ 试样的表面状态、形状、晶粒大小和织构等对应力测定都有影响。对多晶金属试样X射线照射深度一般在10微米左右。试样表面的污垢、氧化皮或涂层将使X射线的吸收或散射发生变化，从而影响试样本身的真实应力。测量前必须将它们除去。但是，当研究喷丸、渗碳、渗氮等表面处理产生的应力时，不能进行任何表面处理。对粗糙的试样表面，因凸出部份已释放掉一部份应力，从而测得的应力值一般偏小。故对表面粗糙的试样，应用砂纸将欲测部位磨平，再用电解抛光去除加工层，然后才能测定。


X射线应力测定的注意事项

- § 晶粒过大使参与衍射的晶粒数目减少，衍射线峰形出现异常，测定的应力值可靠性下降，重现性差。如果晶粒过小，将使衍射线宽化，测量精度下降。一般晶粒直径在 $30\text{ }\mu\text{m}$ 时测量结果最好。

总 结

- § X射线应力测定本质上是测定晶体材料在应力作用下晶体结构发生的变化。
- § 宏观应力测定是测应力作用下晶面间距的变化，晶面间距变化的表现是 θ 角变化。
- § θ 角变化——晶面间距变化——反映的是应变——换算成应力。
- § 具体应力测定方法有 $\sin^2 \psi$ 法和 $0^\circ-45^\circ$ 法
- § 衍射仪与应力仪结构不同，测定应力时机构运动不同。

第七章 电子光学基础

-  § 7-1 电子波与电磁透镜
-  § 7-2 电磁透镜的像差和分辨本领
-  § 7-3 电磁透镜的景深和焦长



§ 7-1 电子波与电磁透镜



➤一. 光学显微镜的分辨率极限

1. **分辨率**：显微镜将成像物体上能分辨出来的两个点之间的最短距离，称之为分辨率。

$$\Delta r_0 \approx 1/2 \lambda$$

注意：这个距离指的是物体上的两个点，而不是像上的点。例：人眼的分辨率0.15mm左右。

2. **影响分辨率的主要因素**

由分辨率 $\Delta r_0 \approx 1/2 \lambda$ 可知，照明光源的波长越短，分辨率越高。

3. 光学显微镜以可见光为照明光源，可见光的波长范围在390~760nm。因此光学显微镜的最大分辨率为200nm（2000埃）。

➤ 二.电子波的波长

1924年，德布罗意发现了微观高速运动的粒子具有波粒二相性，发现电子波（高速运动的电子具有波动性）的波长比可见光短十万倍；

两年后，布施提出用轴对称非均匀磁场可使电子波聚焦。

1933年鲁斯卡等制造了第一台TEM





❖ 电子波波长:

由于电子波具有波粒二象性, 其动量和能量可表示为

:

动量

$$\frac{h}{\lambda} = m v \longrightarrow \lambda = \frac{h}{mv}$$

能量

$$\frac{1}{2}mv^2 = eU \longrightarrow v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$$

由此可见: 电子波

$U \uparrow \lambda \downarrow$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emU}}$$

压U,

当U很高时，电子运动速度极高，则质量m不能近似为静止质量 m_0 ，还需用相对论来校正，即：

当v很大时，

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

由表8-1可知：电子波的波长远小于可见光（约4~5个数量级）



3 电磁透镜的聚焦成像原理

电磁透镜：用磁场使电子波聚焦成像的装置。

1. 知识回顾

带电粒子在磁场中运动时受到磁场力的作用，其大小方向为：

$$\vec{f} = qvB \sin(\vec{v} \cdot \vec{B})$$

其中：

q ——粒子电荷
 v ——运动速度
 B ——磁场强度



假设磁场是均匀磁场，磁力线是平行的。

(1) 当电子的运动方向 \mathbf{v} 与磁力线 \mathbf{B} 方向一致时，
它不受磁场作用， $f=qvB\sin 0=0$ ；

(2) 当电子的运动方向 \mathbf{v} 与磁力线 \mathbf{B} 垂直时
力的大小： $f=qvB\sin 90^\circ=qvB$ （力大小）
力的方向：由右手螺旋定则决定（向心力）
电子运动轨迹：圆，其半径：

v_0 —— 电子运动速度
 H —— 磁场强度

右手螺旋定则—— $R = \frac{m v_0}{e H}$ 正电荷运动的方向经过
小于 180° 的角转到磁场方向，右螺旋前进的方向（大拇指指向）为洛伦兹力的方向。



(3) 当电子运动方向 v 与磁场方向 B 成一定角度时

电子运动速度矢量可
分为两个分速度矢量：

	平行于磁力线速度 (v_z)
	垂直于磁力线速度 (v_r)

平行于磁力线的速度使电子沿磁力线方向运动；垂直于磁力线方向的速度分量使电子作圆周运动，因此电子运动轨迹为螺旋线。





电子从起点出发，运动一周所需的时间为：

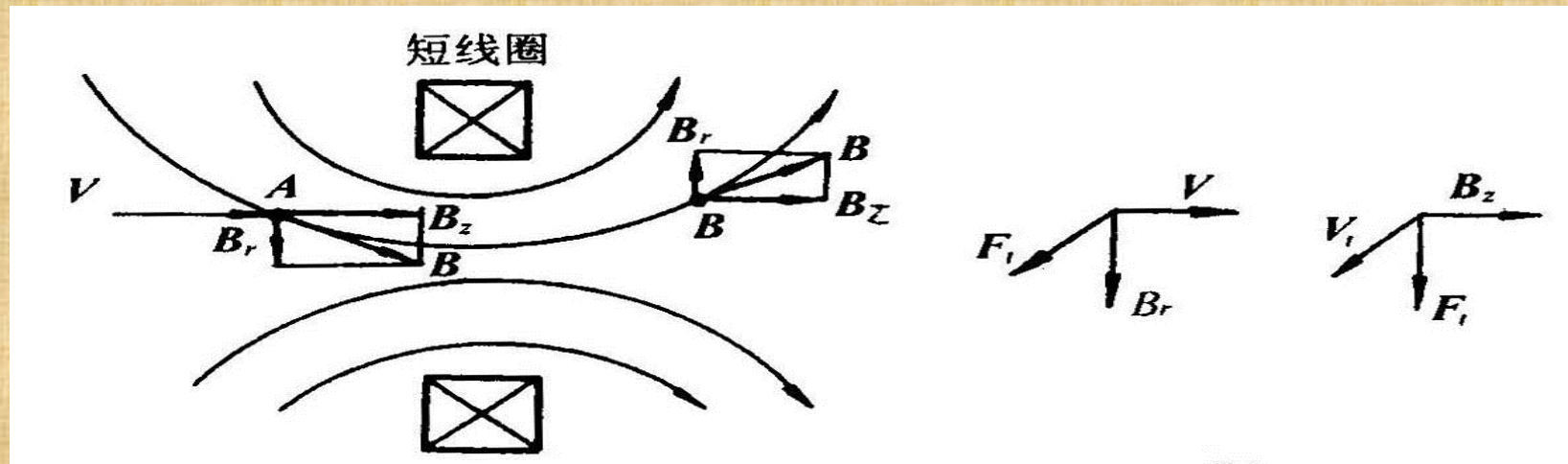
$$T = \frac{2\pi R}{v_r} = \frac{2\pi m v_r}{v_r e H} = \frac{2\pi m}{e H}$$

由此可见：电子旋转一周所需时间仅与磁场强度有关。



§ 2 电磁透镜的聚焦原理

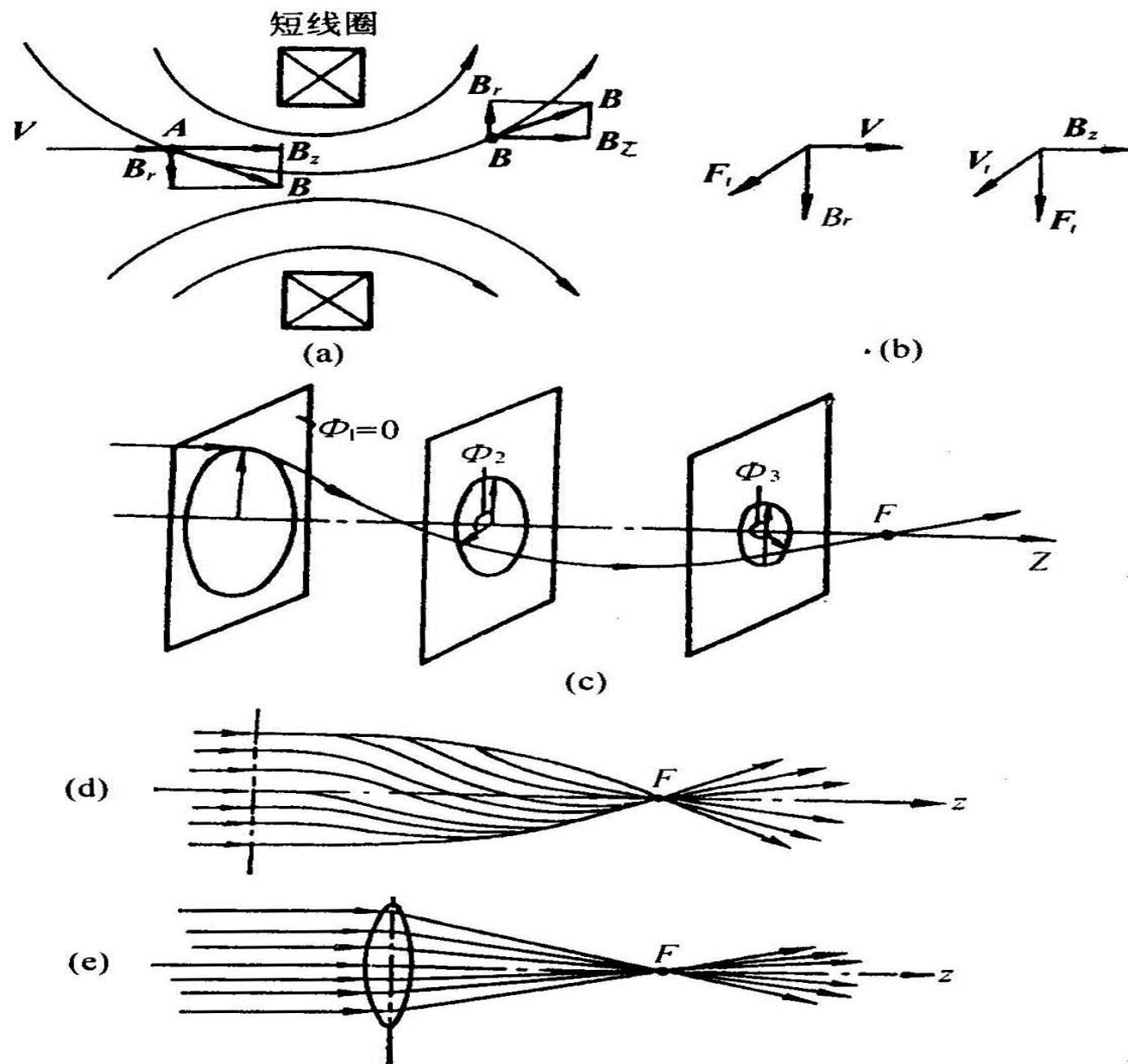
§ 电磁透镜的磁场——轴对称的不均匀分布的磁场



§ 速度为 v 的电子进入磁场，在A点的受力情况：

- ① B_z 对电子无洛伦兹力作用，电子向前运动；
- ② B_r 和 v 作用使电子做圆周运动，产生切向速度 V_t ；
- ③ V_t 和轴向磁场 B_z 作用，使电子受到向主轴靠近的径向力 $F_r = eV_t B_z$ ，使电子向主轴偏转。

因此，电子在电磁透镜中的运动轨迹为圆锥螺旋近轴运动。如图8-1 c)所示。



电磁透镜的聚焦原理示意图

3. 电磁透镜的焦距与放大倍数

- (1) 与光学透镜相似，电磁透镜的物距、像距和焦距之间的关系式为：

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2}$$

f——焦距
 L_1 ——物距
 L_2 ——像距

放大倍数

$$M = \frac{f}{L_1 - f}$$





(2) 电磁透镜的焦距

$$f \approx K \frac{U_r}{(IN)^2}$$

其中：

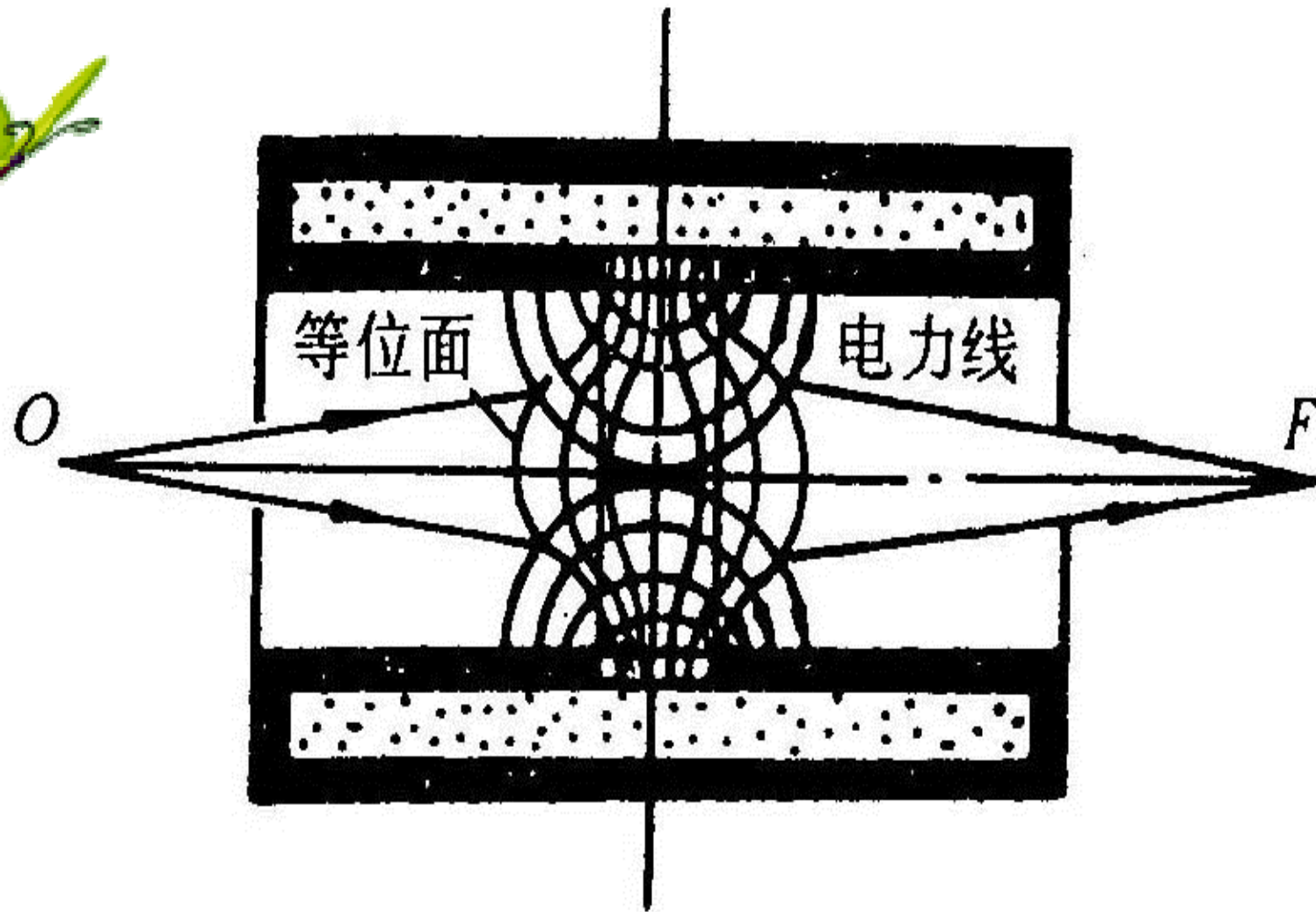
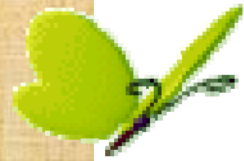
K——常数

U_r ——经相对论校正的电子加速电压

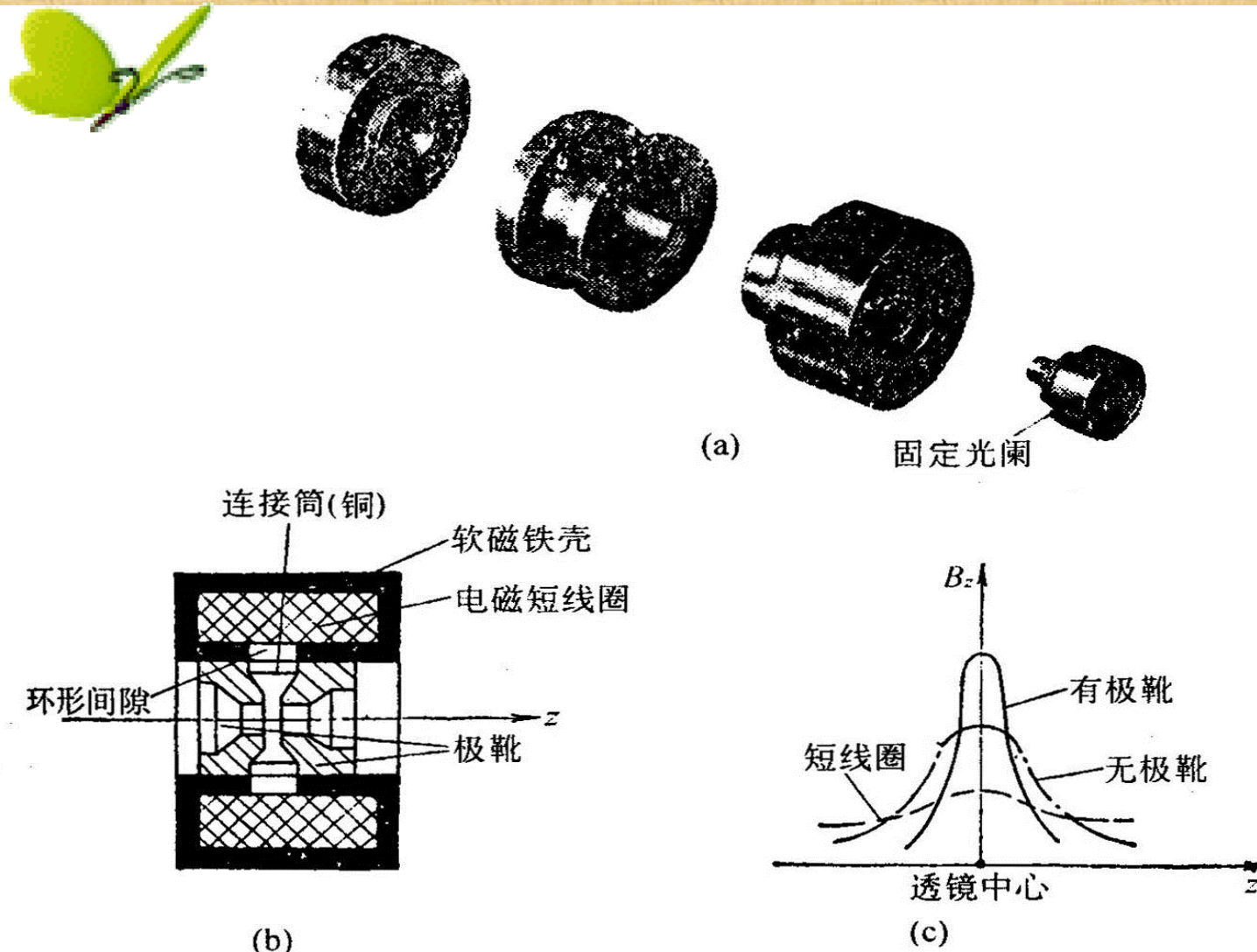
(IN) ——电磁透镜励磁安匝数

由公式可看出：

- U_r 改变， f 则改变——可变焦（可变倍率）
- f 总为正
- 电磁透镜为变焦、变倍率的会聚透镜。



带有软磁壳的电磁透镜示意图



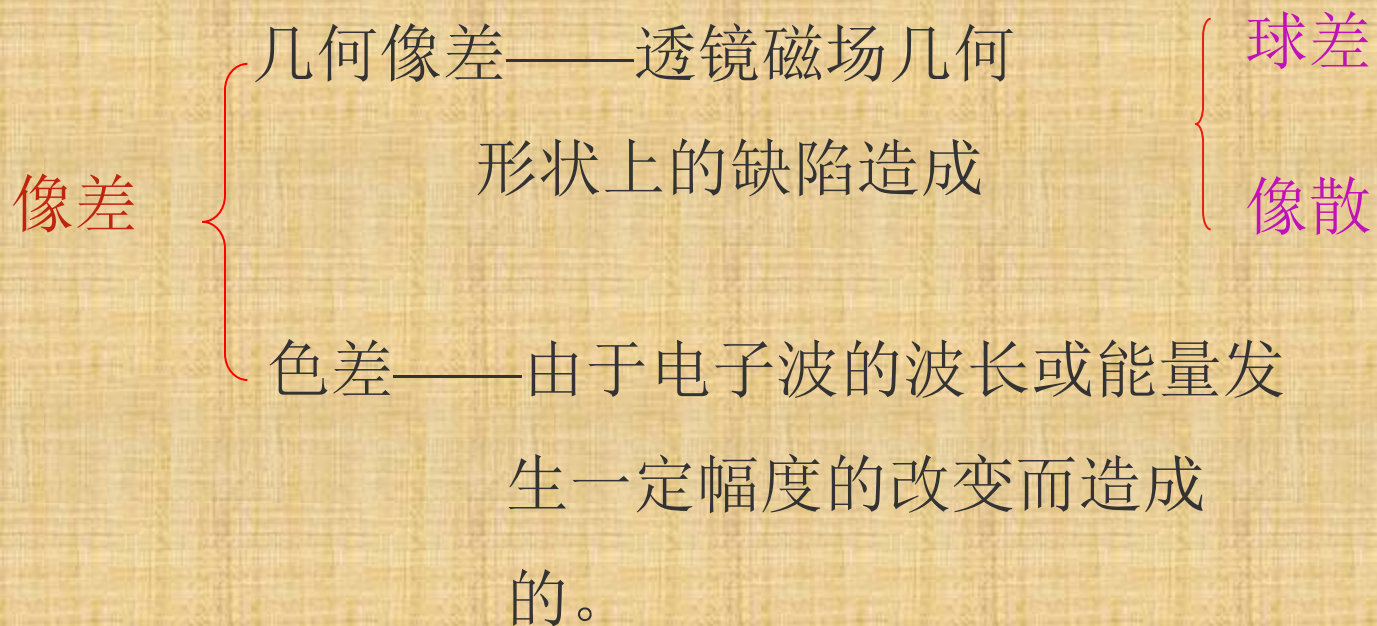
有极靴电磁透镜

(a)极靴组件分解;(b)有极靴电磁透镜剖面;(c)三种情况下电磁透镜轴向磁感应强度分布



§ 7-2 电磁透镜的像差和分辨本领

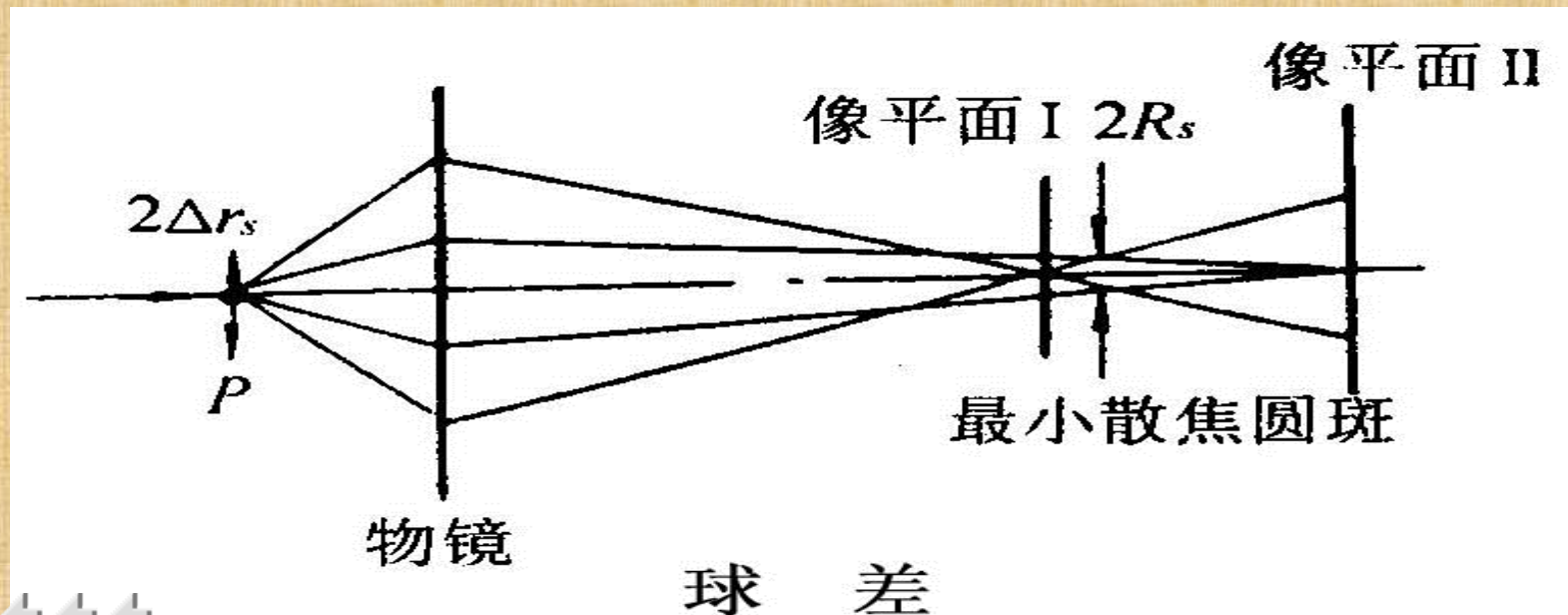
一. 像差





(一) 球差——球面像差

1. 概念：对电磁透镜来说，其边缘区域和中心区域对电子的折射能力不同（不符合预定的规律），因此当物点P通过透镜成像时，电子不会聚焦到同一点，而形成一个散焦斑。这种像差称为球面像差。



2. 球差的影响因素和对分辨率的影响

在上图中，由球差造成的最小散焦斑半径用 R_s 表示，折算到物平面上去， $\Delta r_s = R_s/M$ ，也就是说物平面上两点距离小于 $2\Delta r_s$ 时，则透镜不能分辨。

$$\Delta r_s = \frac{1}{4} C_s \alpha^3$$

其中：

α —— 孔径半角 $\alpha \downarrow$ 可减小球差

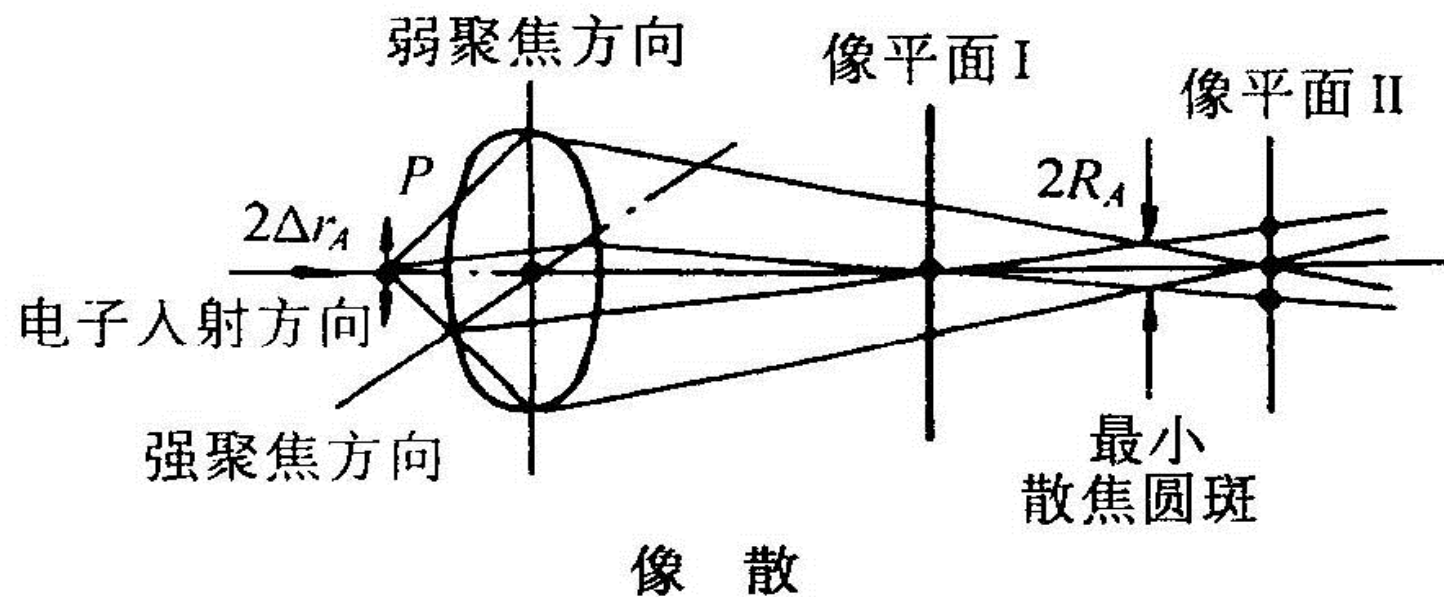
C_s —— 球差系数

由此可见，球差的存在使分辨率降低



(二) 像散

1 概念:由于电磁透镜极靴的内孔不圆、材质不均匀等因素,使电磁透镜不同径向的磁场强度不同,因此各径向聚焦能力不同造成的像差。



2 像散的影响因素

像散同样使物体上一点通过透镜后不能在像平面上聚焦为一点，而形成散焦斑，将最小散焦斑半径 R_A 折算到物点P的位置，就形成一个半径为 Δr_A 的圆斑。

$$\Delta r_A = R_A / M$$

当两个物点的距离小于 $2\Delta r_A$ 时，则透镜分辨不出来（像为一个点）：

$$\Delta r_A = \Delta f_A \alpha$$

Δf_A —— 透镜出现椭圆度时造成的焦距差

α —— 孔径半角

{



§ 补偿方法：当存在固有像散时，可以加一个可调节（强度和方位）的矫正磁场来补偿，这个产生矫正磁场的装置称为消像散器（将磁场调节为轴对称）。



(三) 色差

1. 概念：色差是由电子波波长的非单一性造成。能量大（ λ 短）的电子在距透镜光心较远的地点聚焦；能量小（ λ 长）的电子在距透镜光心较近的地点聚焦而形成的像差。（由于焦距 f 与 v 成正比， $v \uparrow f \uparrow$ ）（见下图）

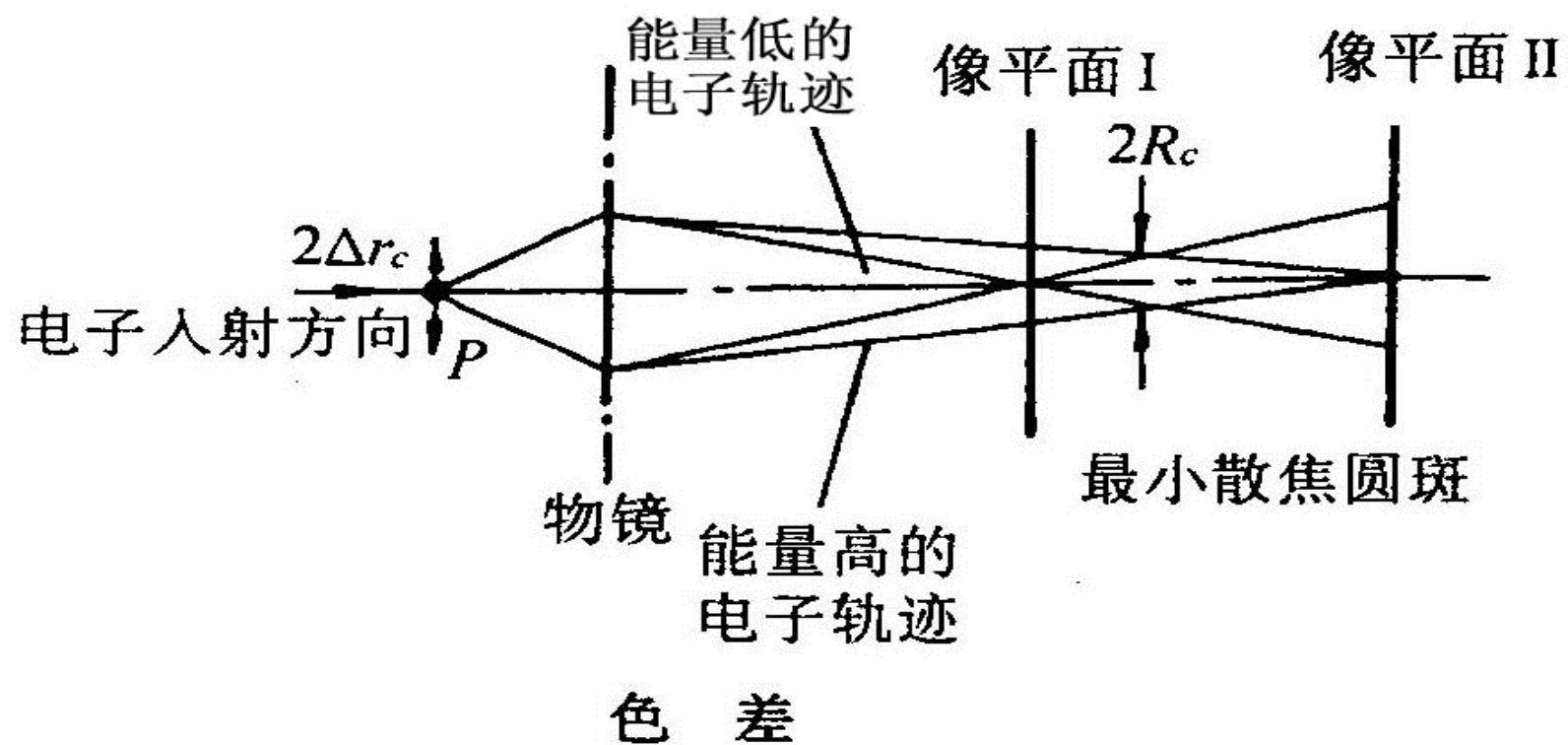
2. 色差的大小：

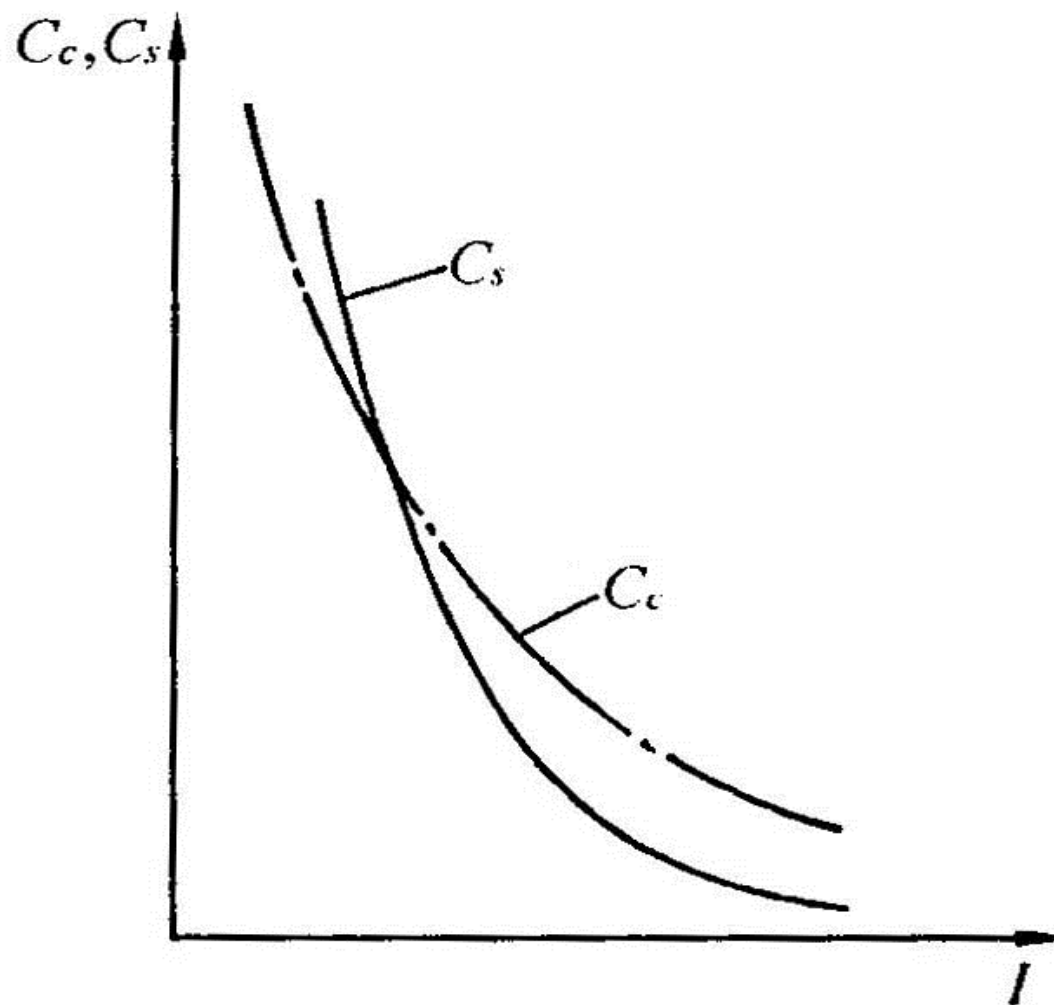
$$\Delta r_c = \frac{R_c}{M} = C_c \alpha \left| \frac{\Delta E}{E} \right|$$

$$\begin{cases} C_c \text{——色差系数} \\ \Delta E/E \text{——电子束能量变化率} \end{cases}$$

补偿方法： 稳定加速电压，可使电子能量 eU 稳定， v 稳定，减小色差。







透镜球差、色差系数 C_s 、 C_c
与激磁电流 I 关系

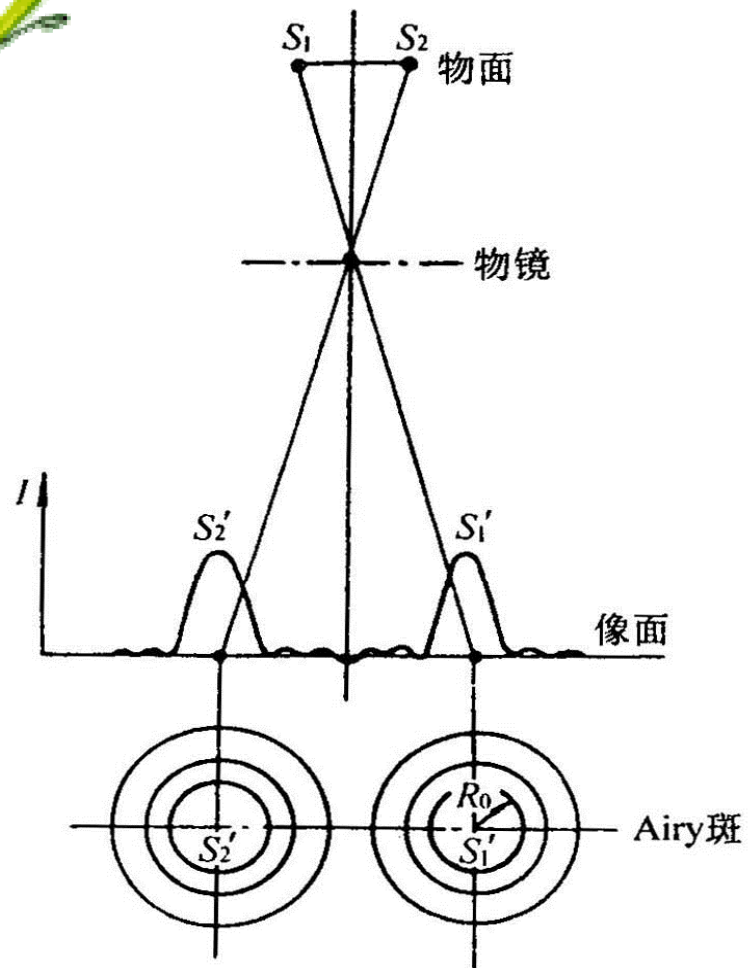


二. 分辨率

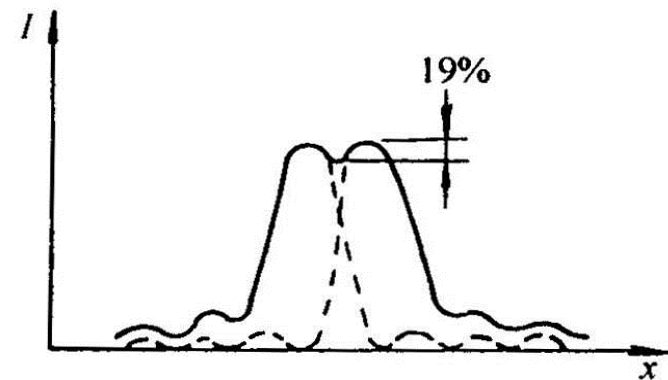
电磁透镜的分辨本领由衍射效应和球面像差来决定。

(一) 衍射效应对分辨本领的影响

由于电子波是一种波，因此具有波的特征，如波动性、衍射现象，因此电子波通过透镜成像时，也会发生衍射现象，物体上的一个点经电子波电磁透镜成像时，在像平面上不是一个点，而是一个圆斑，这个斑称Airy斑，Airy斑的存在降低了透镜的分辨率。



(a)



(b)

两个点光源成像时形成的 Airy 斑

(a) Airy 斑; (b) 两个 Airy 斑靠近到刚好能分得开的临界距离时强度的叠加

如上图，当物体上的两个物点 S_1 、 S_2 相距较近，在像平面上两个Airy斑非常靠近，则无法分辨出来。

当两个光斑强度峰间的谷值比峰值低19%，则人眼刚好能分辨出是两个斑点，此时 S_1 、 S_2 之间的距离为能分辨的临界值，以此为基础得出由衍射效应所限定的分辨本领的公式：

式中： Δr_0 ——分辨率

λ ——波长

α ——透镜的孔径半角

N ——介质的相对折射系数

$$\Delta r_0 = \frac{0.61 \lambda}{N \sin \alpha}$$

由此可见，孔径半角 α 越大， Δr_0 越小，分辨本领越高。



(二) 像差对分辨本领的影响

球差、像散、色差都会使物体上的点在像平面上成为散焦斑。

像散、色差都可矫正，球差则无法矫正，因此球差成为限制电磁透镜分辨本领的主要因素。

球差与孔径半角 α 有关。 $\alpha \downarrow \Delta r_s \downarrow$
 但衍射效应 $\Delta r_s = \frac{1}{4} C_s \alpha^3$ 影响却是： $\alpha \uparrow$ 分辨本领 \uparrow ，
 因而综合考虑， $\alpha = 1.25 \left(\frac{\lambda}{C_s} \right)^{\frac{1}{4}}$ 时，分辨本领最佳，此孔径半角为最佳孔径半角。

$$\alpha = 1.25 \left(\frac{\lambda}{C_s} \right)^{\frac{1}{4}}$$



§ 7-3 电磁透镜的景深和焦长

1 景深

1. **概念**：透镜的物平面允许的轴向偏差定义为透镜的景深。（焦距、像距一定）

景深

$$D_f = \frac{2 \Delta r_0}{\tan \alpha} \approx \frac{2 \Delta r_0}{\alpha}$$

Δr_0 —— 分辨率
 α —— 孔径半角

2. **影响因素**：

$$\Delta r_0 \uparrow D_f \uparrow ; \alpha \downarrow D_f \uparrow$$

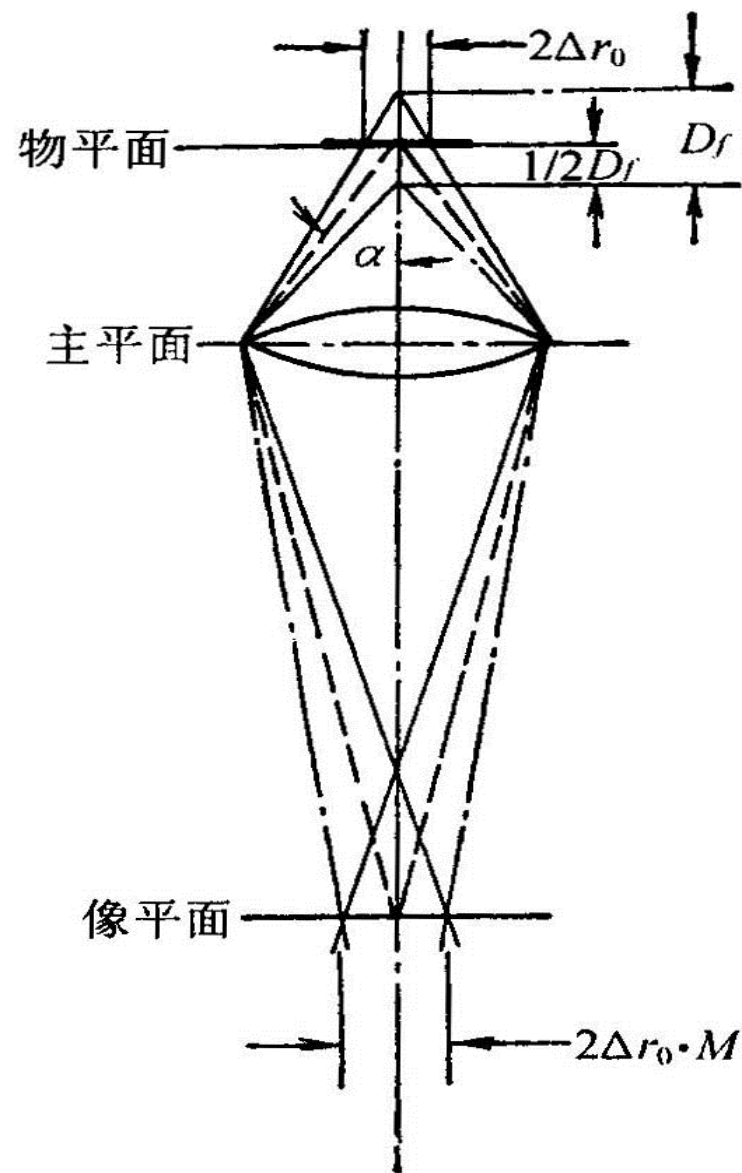


3. 物体在景深的范围内移动，均可获得清晰的图像，景深越大，就越容易聚焦。

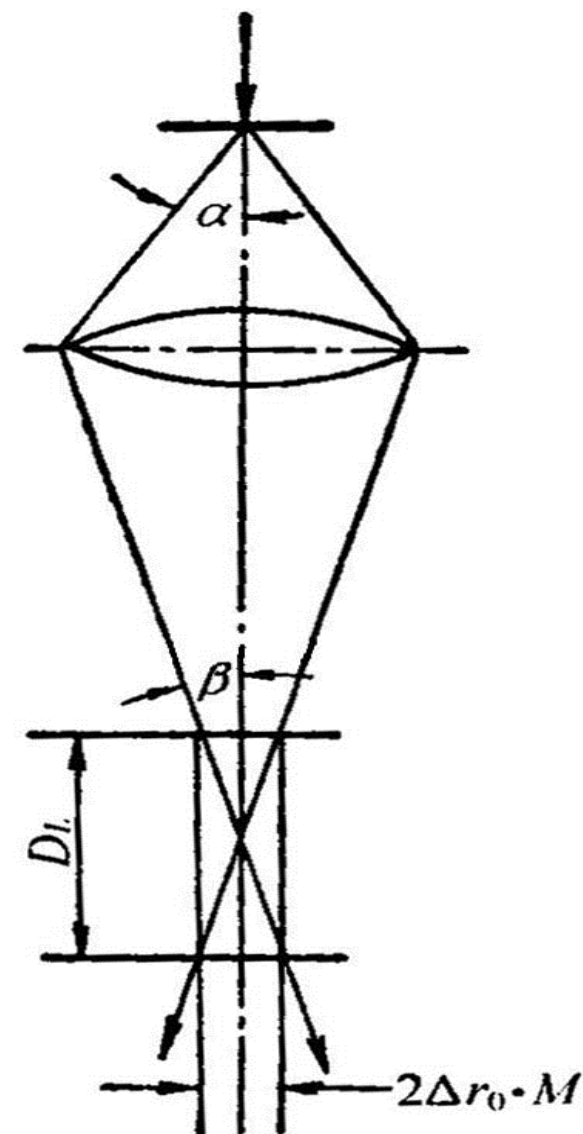
而光学显微镜，物体必须准确地置于物平面上，才能聚焦获得清晰的图像，物体略偏离物平面，则图像模糊不能聚焦。

景深长是电子显微镜与光学显微镜的区别之一。





电磁透镜景深



电磁透镜焦距



2 焦长

1. **概念：**透镜的像平面所允许的轴向偏差。（焦距、物距一定）

用 D_L 表示：

$$D_L \approx \frac{2 \Delta r_0}{\alpha} M^2$$

——放大倍数
α ——孔径半角

2. **影响因素：**

当 M 、 Δr_0 一定时， $\alpha \downarrow D_L \uparrow$

3. 在焦长的范围内移动像平面，均可聚焦获得清晰的图像。

焦长长是电子显微镜的又一特点。





本章结束



返回本章目录

返回总目录



第八章 透射电子显微镜

透射电镜的结构原理
射透电镜的主要性能



2.1 透射电镜的结构原理

目前，风行于世界的大型电镜，分辨本领为2~3 埃，电压为100~500kV，放大倍数50~1200000倍。由于材料研究强调综合分析，电镜逐渐增加了一些其它专门仪器附件，如扫描电镜、扫描透射电镜、X射线能谱仪、电子能损分析等有关附件，使其成为微观形貌观察、晶体结构分析和成分分析的综合性仪器，即分析电镜。它们能同时提供试样的有关附加信息。

高分辨电镜的设计分为两类：一是为生物工作者设计的，具有最佳分辨本领而没有附件；二是为材料科学工作者设计的，有附件而损失一些分辨能力。另外，也有些设计，在高分辨时采取短焦距，低分辨时采取长焦距。

我们这里先看一看一些电镜的外观图片，再就电镜共同的结构原理和日趋普及的分析电镜的有关部分做一介绍。

日本日立公司H-700电子显微镜，配有双倾台，并带有7010扫描附件和EDAX9100能谱。该仪器不但适合于医学、化学、微生物等方面的研究，由于加速电压高，更适合于金属材料、矿物及高分子材料的观察与结构分析，并能配合能谱进行微区成份分析。

- 分辨率：0.34nm
- 加速电压：75KV—200KV
- 放大倍数：25万倍
- 能谱仪：EDAX—9100
- 扫描附件：S7010





CM200-FEG场发射枪电镜

加速电压20KV、40KV、80KV

、
160KV、200KV

可连续设置加速电压

热场发射枪

晶格分辨率 1.4\AA

点分辨率 2.4\AA

最小电子束直径1nm

能量分辨率约1eV

倾转角度 $\alpha=\pm 20^\circ$

$\beta=\pm 25^\circ$

JEM-2010透射电镜

加速电压200KV

LaB6灯丝

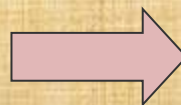
点分辨率 1.94\AA



316

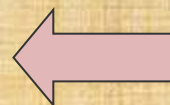
JEM-2010透射电镜

加速电压200KV
LaB6灯丝
点分辨率 1.94Å



EM420透射电子显微镜

加速电压20KV、40KV、60KV、
80KV、100KV、120KV
晶格分辨率 2.04Å
点分辨率 3.4Å
最小电子束直径约2nm
倾转角度 $\alpha=\pm 60^\circ$
 $\beta=\pm 30^\circ$



317



Philips CM12透射电镜

加速电压20KV、40KV、60KV、80KV
、100KV、120KV

LaB6或W灯丝

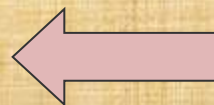
晶格分辨率 2.04Å

点分辨率 3.4Å

最小电子束直径约2nm;

倾转角度 $\alpha=\pm 20^\circ$

$\beta=\pm 25^\circ$



CEISS902电镜

加速电压50KV、80KV

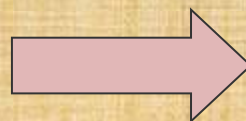
W灯丝

顶插式样品台

能量分辨率1.5ev

倾转角度 $\alpha=\pm 60^\circ$

转动4000



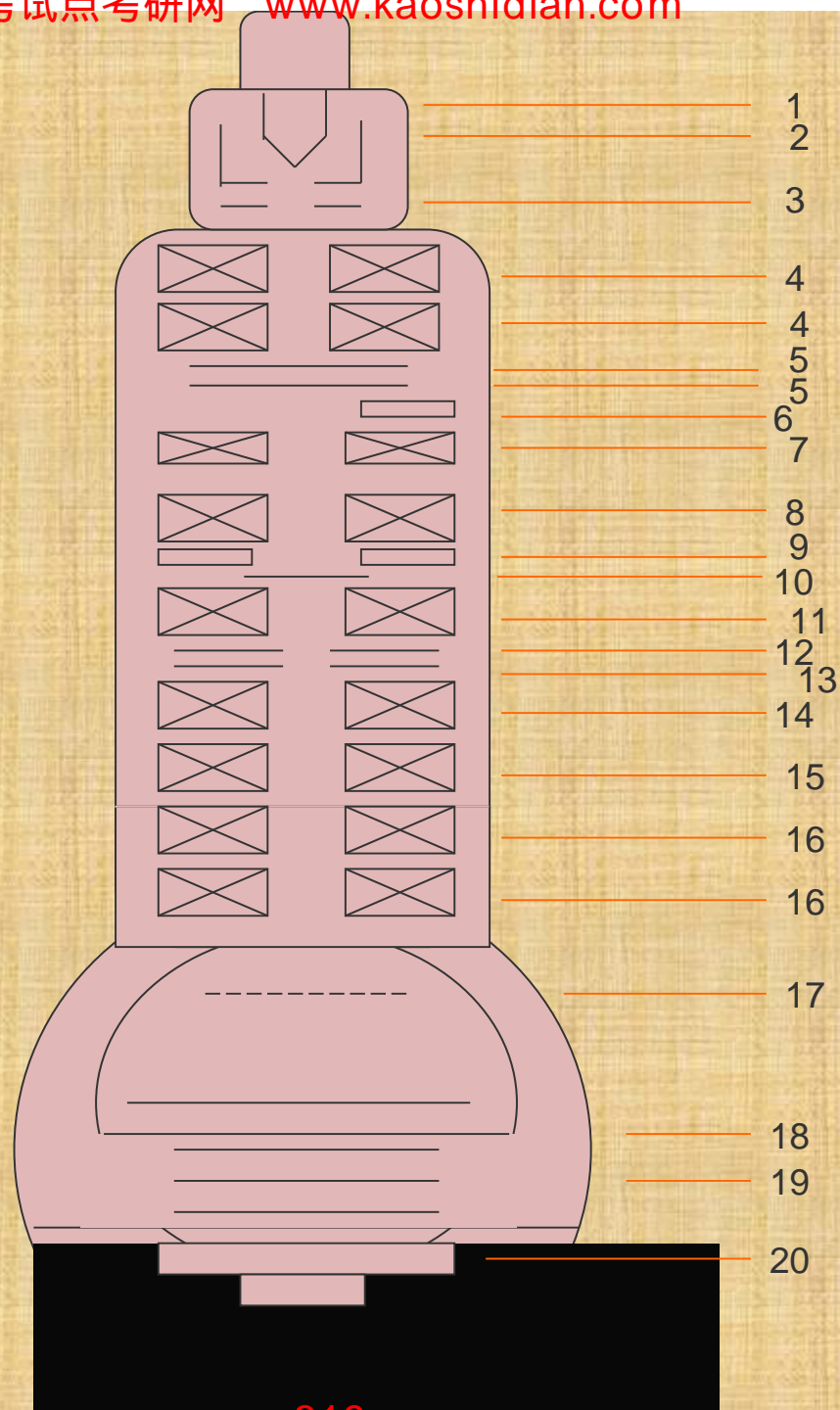


图2—1

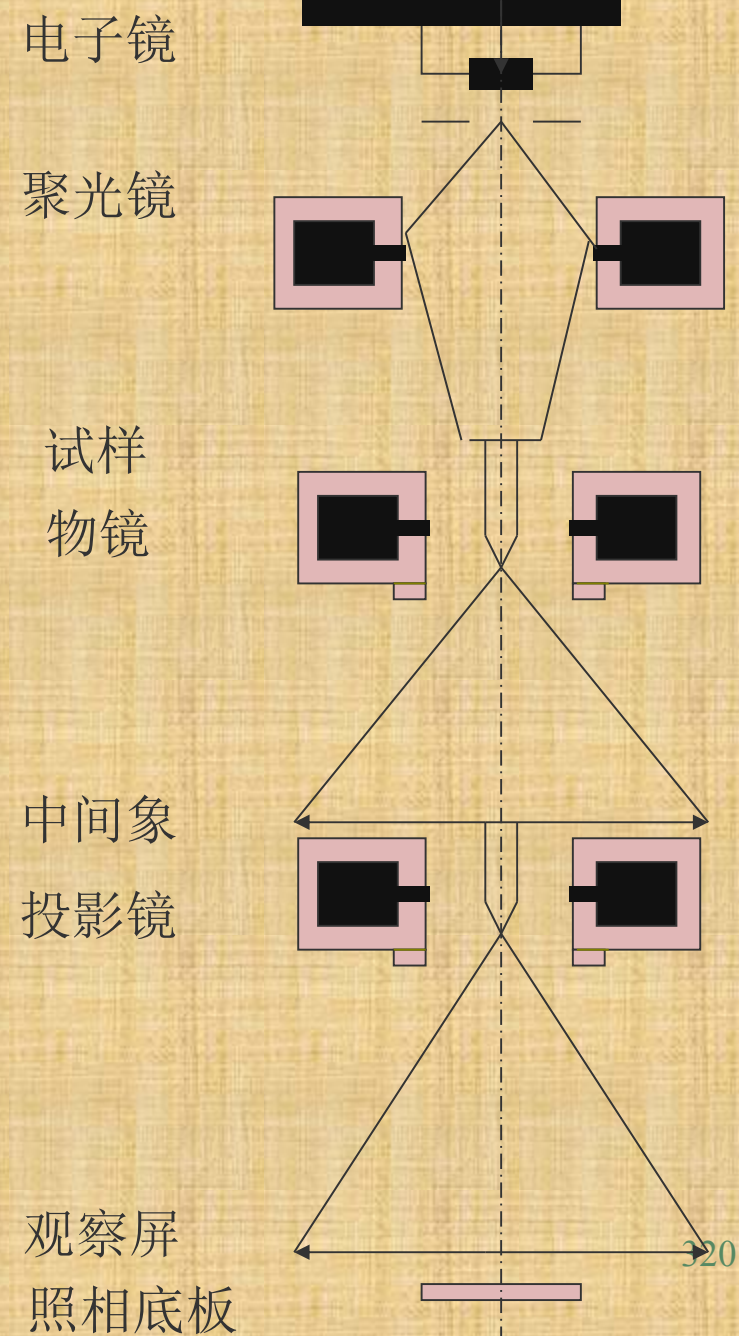
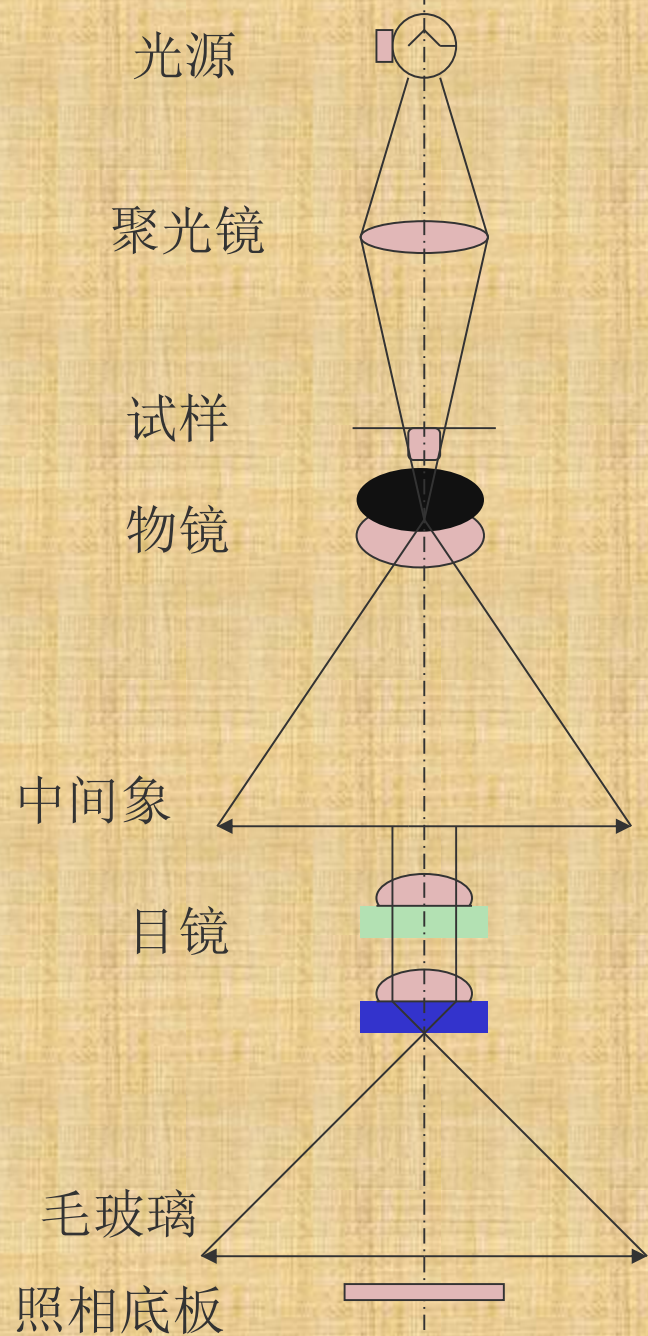


图2—2

电镜一般是电子光学系统、真空系统和供电系统三大部分组成。

一. 电子光学系统

图2-1 是近代大型电子显微镜的剖面示意图，从结构上看，和光学透镜非常类似。

1. 照明部分

(1) 阴极：又称灯丝，一般是由0.03~0.1毫米的钨丝作成V或Y形状。

(2) 阳极：加速从阴极发射出的电子。为了安全，一般都是阳极接地，阴极带有负高压。

(3) 控制极：会聚电子束；控制电子束电流大小，调节象的亮度。

阴极、阳极和控制极决定着电子发射的数目及其动能，因此，人们习惯上把它们通称为“电子枪”。

(4) 聚光镜：由于电子之间的斥力和阳极小孔的发散作用，电子束穿过阳极小孔后，又逐渐变粗，射到试样上仍然过大。聚光镜就是为克服这种缺陷加入的，它有增强电子束密度和再一次将发散的电子会聚起来的作用。

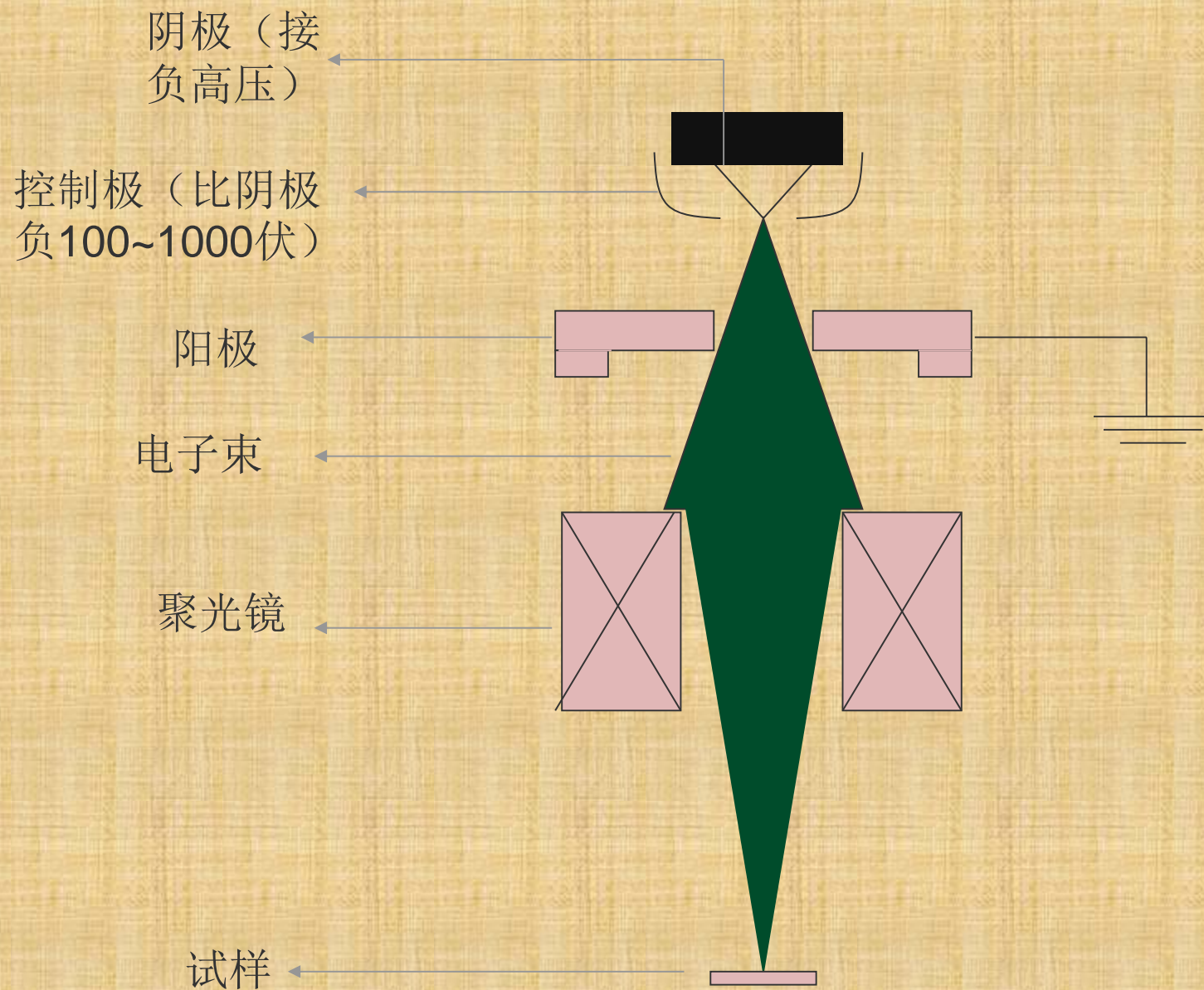


图2-3 照明部分示意图

2. 成象放大部分

这部分有试样室、物镜、中间镜、投影镜等组成。

(1) 试样室：位于照明部分和物镜之间，它的主要作用是通过试样台承载试样，移动试样。

(2) 物镜：电镜的最关键的部分，其作用是将来自试样不同点同方向同相位的弹性散射束会聚于其后焦面上，构成含有试样结构信息的散射花样或衍射花样；将来自试样同一点的不同方向的弹性散射束会聚于其象平面上，构成与试样组织相对应的显微象。投射电镜的好坏，很大程度上取决于物镜的好坏。

物镜的最短焦距可达1毫米，放大倍数约为300倍，最佳分辨本领可达1埃，目前，实际的分辨本领为2埃。

为了减小物镜的球差和提高象的衬度，在物镜极靴进口表面和物镜后焦面上还各放一个光阑，物镜光阑（防止物镜污染）和衬度光阑（提高衬度）

在分析电镜中，使用的皆为双物镜加辅助透镜，试样置于上下物镜之间，上物镜起强聚光作用，下物镜起成象放大作用，辅助透镜是为了进一步改善场对称性而加入的。

(3) 中间镜和投影镜:

中间镜和投影镜和物镜相似,但焦距较长。它的作用是将来自物镜的电子象再放大,最后显示在观察屏上,得到高放大倍率的电子象。

(4) 相对位置

试样、物镜、中间镜、投影镜四者之间的相对位置是:试样放在物镜的物平面上(物镜的物平面接近物镜的前焦面),物镜的象平面是中间镜的物平面,中间镜的象平面是投影镜的物平面。物镜、中间镜、投影镜三者结合起来,给出电镜的总放大倍率。

(5) 中间镜的衍射作用

中间镜除了起放大作用外,还起衍射作用。这是因为通过减弱中间的电流,增大其物距,使其物平面与物镜的后焦面相重,这样就可以把物镜后焦面上形成的电子的电子衍射花样投射到中间镜的象平面。

近代电镜一般都有两个中间镜、两个投影镜。**30万倍以上**成象时，物镜、两个中间镜和两个投影镜同时起放大作用。低倍时，关掉物镜，第一个中间镜对试样进行第一次成象，这样因为物距加长，加之改变投影镜的电流，总的放大倍数可在**仪一千倍以下**。

图2-4、2-5是三级放大和极低放大率成象示意图。

三级放大成象示意图



物

物镜

衍射谱

一次象
中间镜

二次象
投影镜

三次象
(荧光屏)

$\times 100$

$\times 20$

$\times 100$

$\times 2 \cdot 10^5$

选区光阑

(b) 衍射

326

(c) 低放大率

图2-4 (a) 高放大率

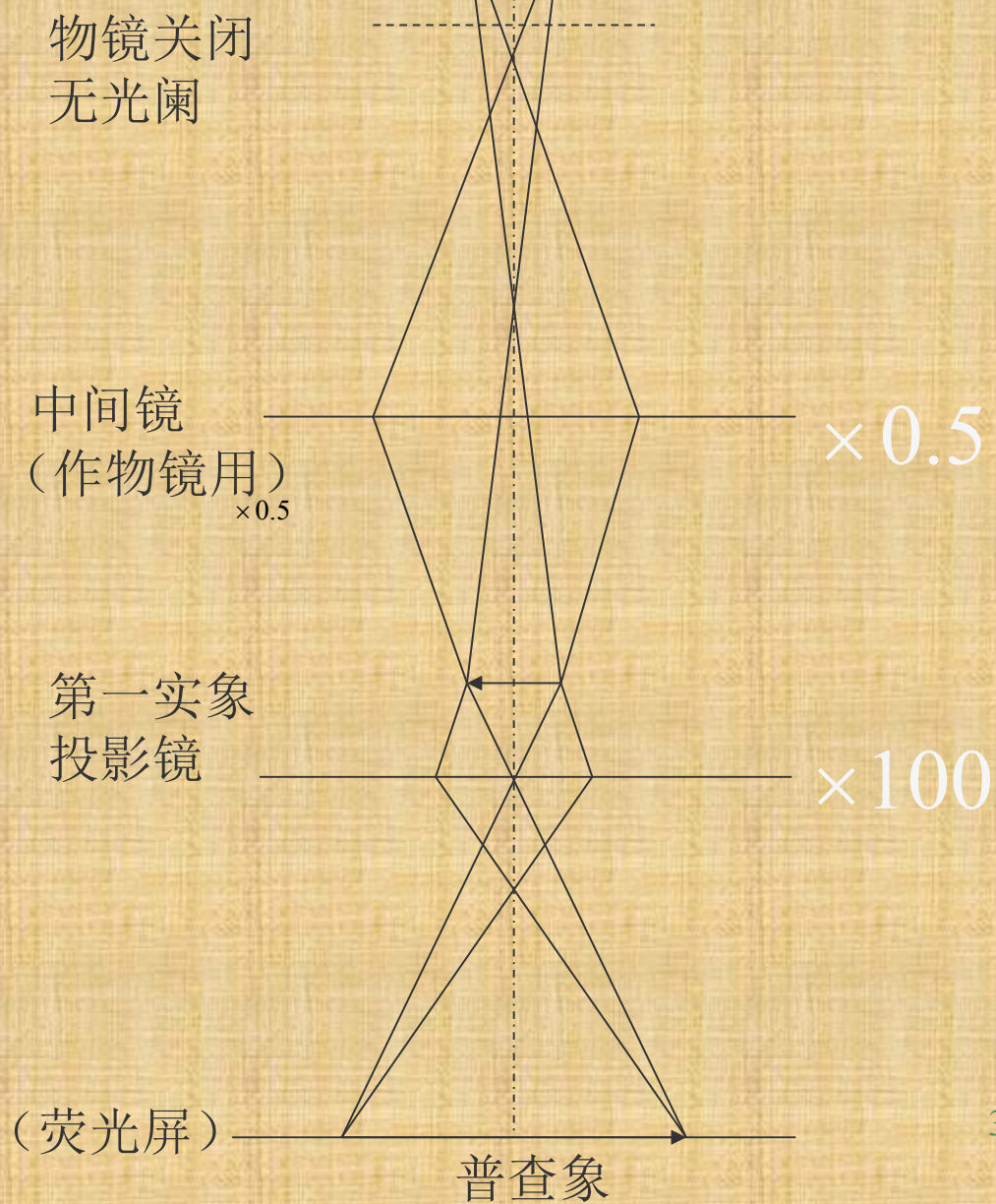


图2-5 极低放大率象

3. 显象部分

这部分由观察屏和照相机组成。

观察屏所在的空间为观察室。由于观察屏是用荧光粉制成的，所以常称观察屏为荧光屏。观察屏和照象底板放在投影镜的象平面上，两者隔一段距离。由于电镜的焦深大，尽管观察屏和照相底板相距十几个厘米，在观察屏上聚好焦后，将屏掀起，在照相底板上照相，象依然清晰。

有些仪器在观察室与投影镜之间设有辅助观察屏，这个屏上所成象的亮度为观察室内的二倍，可以用来观察试样在电子束辐照下的变化，或用2~5倍双筒观察镜在此观察聚焦的情况。

在分析电镜中，在观察室和荧光屏之间还装有探测器，用来收集透射电子和散射电子，以形成与常规透射电镜相对应的扫描透射电镜的暗场象。

在镜筒之下还有电子能损分析仪。工作时，衍射束经扫描线圈的偏转作用，逐个扫过入射光阑进入电子能量分析仪，不同能量的电子在静电场或磁场的作用下，产生不同程度的偏转而分散开来。再用能量选择光阑把不同能量的散射电子挑选出来，经探测器转换为电脉冲信号，经放大整理后显示在现象管的荧光屏上，或用X—Y记录仪描绘下来。

近代电镜配有电视装置，这对动态研究是极为有利的。

二．真空系统

为了保证电子在整个通道中只与样品发生相互作用，而不与空气分子碰撞，因此，整个电子通道从电子枪至照相底板盒都必须置于真空系统之内，一般真空度为 毫米汞柱。

如果真空度不够，就会出现下列问题：

- 1) 高压加不上去
- 2) 成象衬度变差
- 3) 极间放电
- 4) 使钨丝迅速氧化，缩短寿命

电镜真空系统一般是由机械泵、油扩散泵、离子泵、阀门、真空测量仪和管道等部分组成。

三．供电系统

透射电镜需要两部分电源：一是供给电子枪的高压部分，二是供给电磁透镜的低压稳流部分。

电压的稳定性是电镜性能好坏的一个极为重要的标志。加速电压和透镜电流的不稳定将使电子光学系统产生严重象差，从而使分辨本领下降。所以对供电系统的主要要求是产生高稳定的加速电压和各透镜的激磁电流。在所有的透镜中，物镜激磁电流的稳定度要求也最高。

近代仪器除了上述电源部分外，尚有自动操作程序控制系统和数据处理的计算机系统

2.2 透射电镜的主要性能指标

- § 分辨率
- § 放大倍数
- § 加速电压

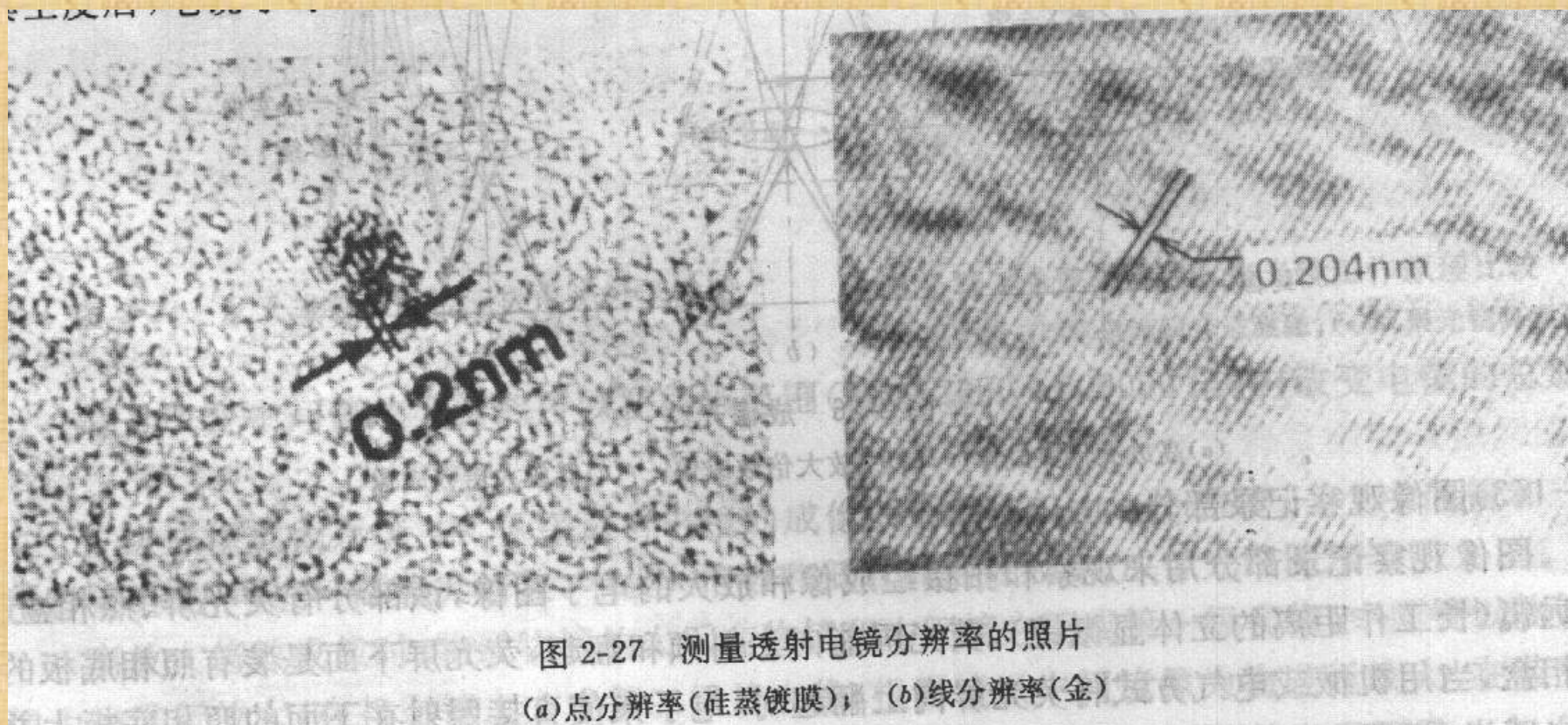


一. 分辨率

§ 分辨率是透射电镜的最主要性能指标，它表征电镜显示亚显微组织、结构细节的能力。两种指标：

- | 点分辨率—表示电镜所能分辨的两点之间的最小距离；
- | 线分辨率—表示电镜所能分辨的两条线之间的最小距离，通常通过拍摄已知晶体的晶格象来测定，又称晶格分辨率。

§ 图2—6为测量点分辨率和线分辨率的照片。



二、放大倍数

§ 透射电镜的放大倍数是指电子图象对于所观察试样区的线性放大率。目前高性能透射电镜的放大倍数变化范围为100倍到80万倍。

三、加速电压

- § 电镜的加速电压是指电子枪的阳极相对于阴极的电压，它决定了电子枪发射的电子的波长和能量。
- § 加速电压高，电子束对样品的穿透能力强，可以观察较厚的试样，同时有利于电镜的分辨率和减小电子束对试样的辐射损伤。
- § 目前普通透射电镜的最高加速电压一般为100kV和200kV，通常所说的加速电压是指可达到的最高加速电压。

第九章

复型技术（质厚衬度原理）

○ 概述

○ 质厚衬度原理

9.1 概述

§ 衬度：是指试样不同部位由于对入射电子作用不同，经成像放大系统后，在显示装置上（图象）显示的强度差异。

§ 透射电镜图象衬度包括：

- | 振幅衬度：是由于离开试样下表面的电子，部分被物镜光阑挡掉不能参与成象造成的，是揭示试样 $\geq 20 \text{ \AA}$ 细节的主要机制。
 - 散射衬度（质量厚度衬度）
 - 衍射衬度
- | 相位衬度：是试样内各点对入射电子作用不同，导致它们在试样出口表面上相位不一，经成象放大系统让它们重新组合，使相位差转换成强度差而形成的，是揭示 $\leq 10 \text{ \AA}$ 物体细节的主要机制（如结构象、原子象等）。

9.2 质厚衬度原理

一、成象原理

1、概念

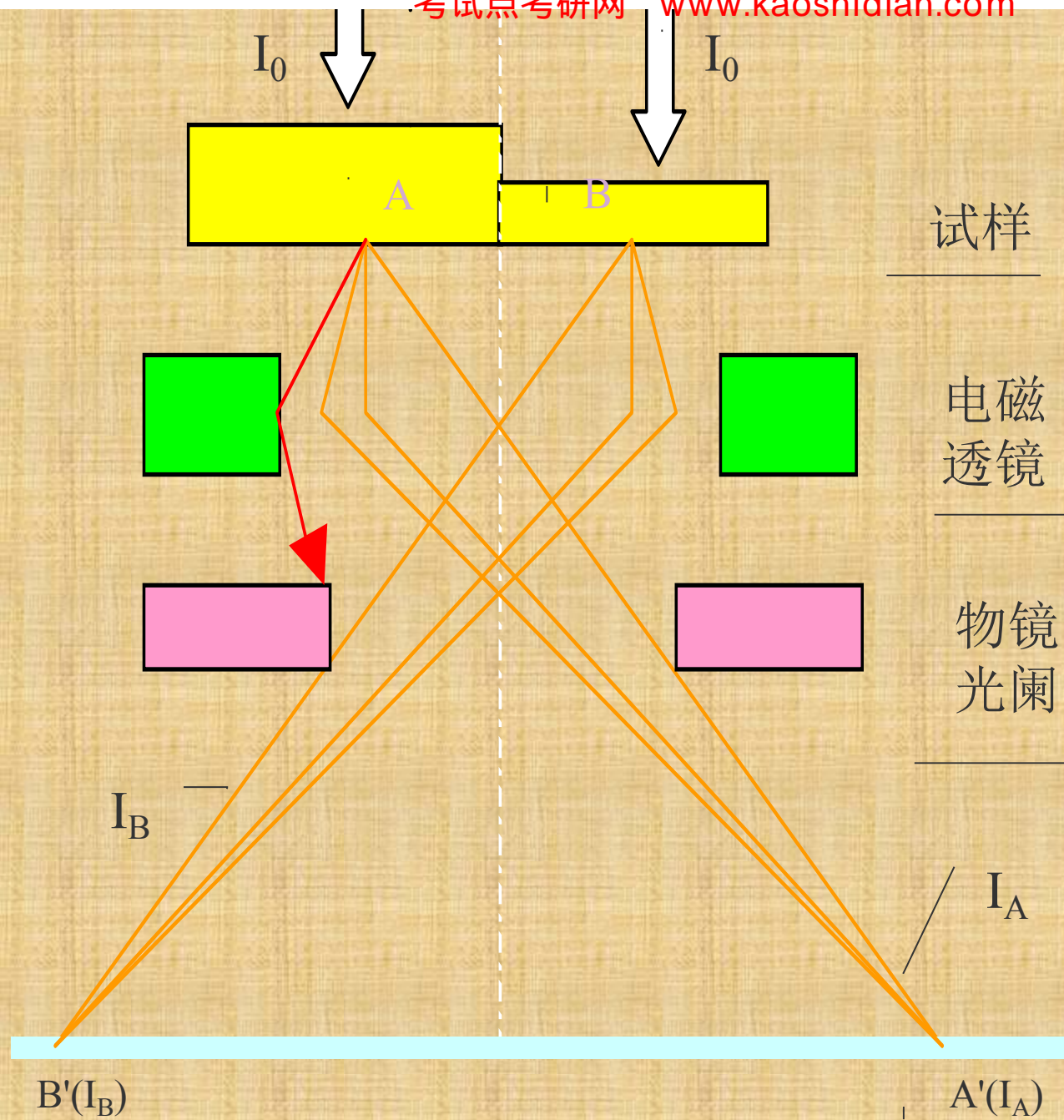
§ 入射电子进入试样后，与试样原子的原子核和核外电子发生相互作用，使入射电子发生散射：

- | 弹性散射——入射电子与原子核的作用主要发生弹性散射，只发生方向变化而能量不变；
- | 非弹性散射——入射电子与核外电子的作用主要发生非弹性散射，其方向和能量均发生变化。

§ 由于试样上各部位对电子的散射能力不同所形成的衬度称为散射衬度（质厚衬度），主要用于分析复型成象和粉末试样成象。

2、成象过程

- § 如图。物镜光阑放在物镜的后焦面上，光阑孔与透镜同轴；
- § 散射角大的电子被光阑挡住，只有与光轴平行及散射角很小的那一部分电子可以通过光阑孔；
- § 如图中A点比B点对电子散射能力强，则 $I_A < I_B$ ，即图象上A'点比B'点暗。

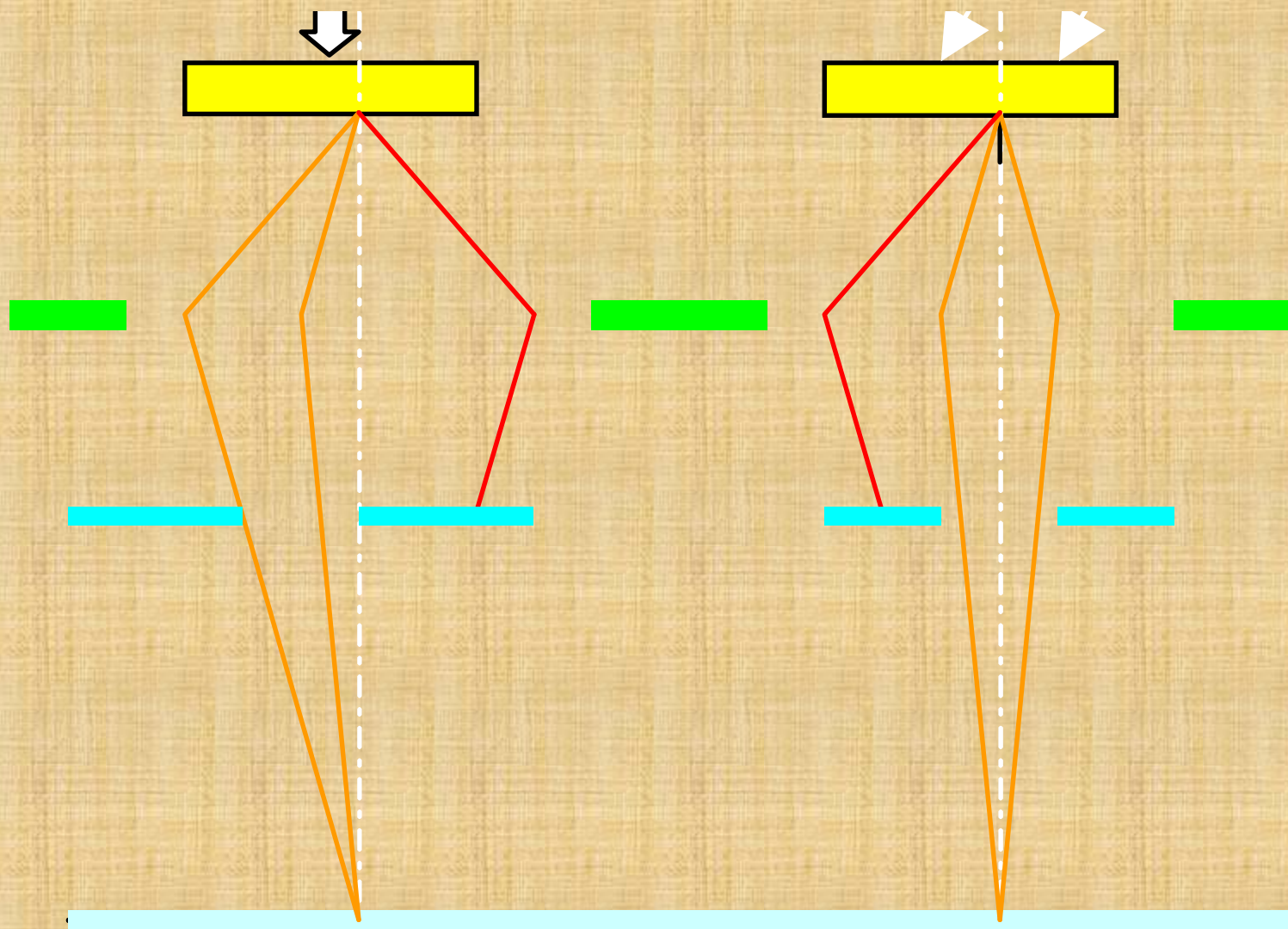


二、明场象和暗场象

§ 用物镜光阑挡掉散射电子的方法所得到的图象称为明场象。

§ 用物镜光阑挡住直接透过的电子，使散射电子从光阑孔穿过成象，这样得到的电子图象称为暗场象。实现暗场象的方法有两种：

- | A. 使光阑孔偏离透镜轴
- | B. 使入射电子束倾斜



A.使光阑孔偏离

B.使入射电子束倾斜

345

三、质厚衬度公式

§ 以强度为 I_0 的电子束照射在试样上，经一次散射后参与成象的电子束强度 I 为：

$$I = I_0 e^{-\frac{N_0 \sigma_a}{A} \cdot \rho \cdot t}$$

式中 N_0 —阿佛加德罗常数 A —原子量

ρ —密度 t —厚度

σ_a —原子散射截面

$$Q = \frac{N_0 \sigma_a \rho}{A}$$

§ 图象上相邻点的反差决定于成象电子束的强度差，则衬度为：

$$C = \frac{I_B - I_A}{I_B} = 1 - \frac{I_A}{I_B}$$

I_A 、 I_B 为相邻点的成象电子束强度

$$\frac{\Delta I}{I_B} = 1 - e^{(-Q_A t_A - Q_B t_B)}$$

$$\frac{\Delta I}{I} = 1 - e^{-\Delta(Qt)}$$

由于透射试样很薄， $\Delta(Qt) < 1$ ，则：

$$\frac{\Delta I}{I} \approx \Delta(Qt)$$

这就是质厚衬度公式。

四、图象衬度与试样参数的关系（1）

- § 与原子序数的关系：物质的原子序数越大，散射电子的能力越强，在明场象中参与成象的电子越少，图象上相应位置越暗。
- § 与试样厚度的关系：设试样上相邻两点的物质种类和结构完全相同，只是电子穿越的厚度不同，则

$$\frac{\Delta I}{I} \approx Q\Delta t$$

图象衬度反映了试样上各部位的厚度差异，在明场象中，暗的部位对应的试样厚，亮的部位对应的试样薄。

四、图象衬度与试样参数的关系 (2)

§ 与物质密度的关系：试样中不同的物质或者不同的聚集状态，其密度一般不同，也可形成图象的反差，但这种反差一般比较弱。

五、图象分析中假象的排除

- § 假象多是制样时、仪器本身或操作不当造成的。
- § 分析图象时，若遇到异常形貌，要判断其在试样中是否有意义，可在试样上取几次复型，以确定此形貌是否如一地出现，或者采用不同的方法复型进行观察，看是否如一地出现。

9.3 一级复型和二级复型

制样技术——一级复型

- § 一级复型是指在试样表面的一次直接复型；
- § 塑料（火棉胶）一级复型，相对于试样表面来讲，是一种负复型，即复型与试样表面的浮雕相反；
- § 碳膜一级复型是一种正复型。

制样技术—二级复型

§ 在塑料一级复型上再制作碳复型，就是一种二级复型

9.4 萃取复型与粉末样品

制样技术—萃取复型

- § 用于对第二相粒子形状、大小和分布以及物相和晶体结构进行分析；
- § 复型方法和碳一级复型类似。

制样技术—粉末

§ 纳米级

§ 分散（分散剂）

§ 粉末置于载样铜网上，为避免样品从网孔中落下，在铜网上须先制备一层支持膜（火棉胶膜、碳膜等）

第十章 电子衍射

- 概述
- 电子衍射原理
- 电子显微镜中的电子衍射
- 单晶电子衍射花样标定
- 复杂电子衍射花样（自学）

§ 10-1 概述

- § 电子衍射原理和X射线衍射相似，是以满足或基本满足布拉格方程作为产生衍射的必要条件。
- § 电子衍射和X射线衍射产生的单晶和多晶衍射花样相似。

电子衍射和X射线衍射的不同：

- ❖ 1) 电子波的波长比X射线短的多，因此在满足布拉格衍射条件下，其衍射角很小， $\sim 10^{-2}$ 弧度；而X射线衍射角可接近 $\pi/2$ 。
- ❖ 2) 电子衍射在略微偏离布拉格条件下也能产生衍射。
- ❖ 3) 电子波波长短，爱瓦尔德球半径大，因此电子衍射花样大致分布在一个二维倒易截面内。
- ❖ 4) 原子对电子散射能力远大于对X射线散射能力（高出约四个数量级），因此电子衍射束的强度大。

电子衍射花样特征

单晶体：一般为斑点花样；

多晶体：同心圆环状花样；

织构样品：弧状花样；

无定形试样（准晶、非晶）：弥散环，漫散的中心斑点。

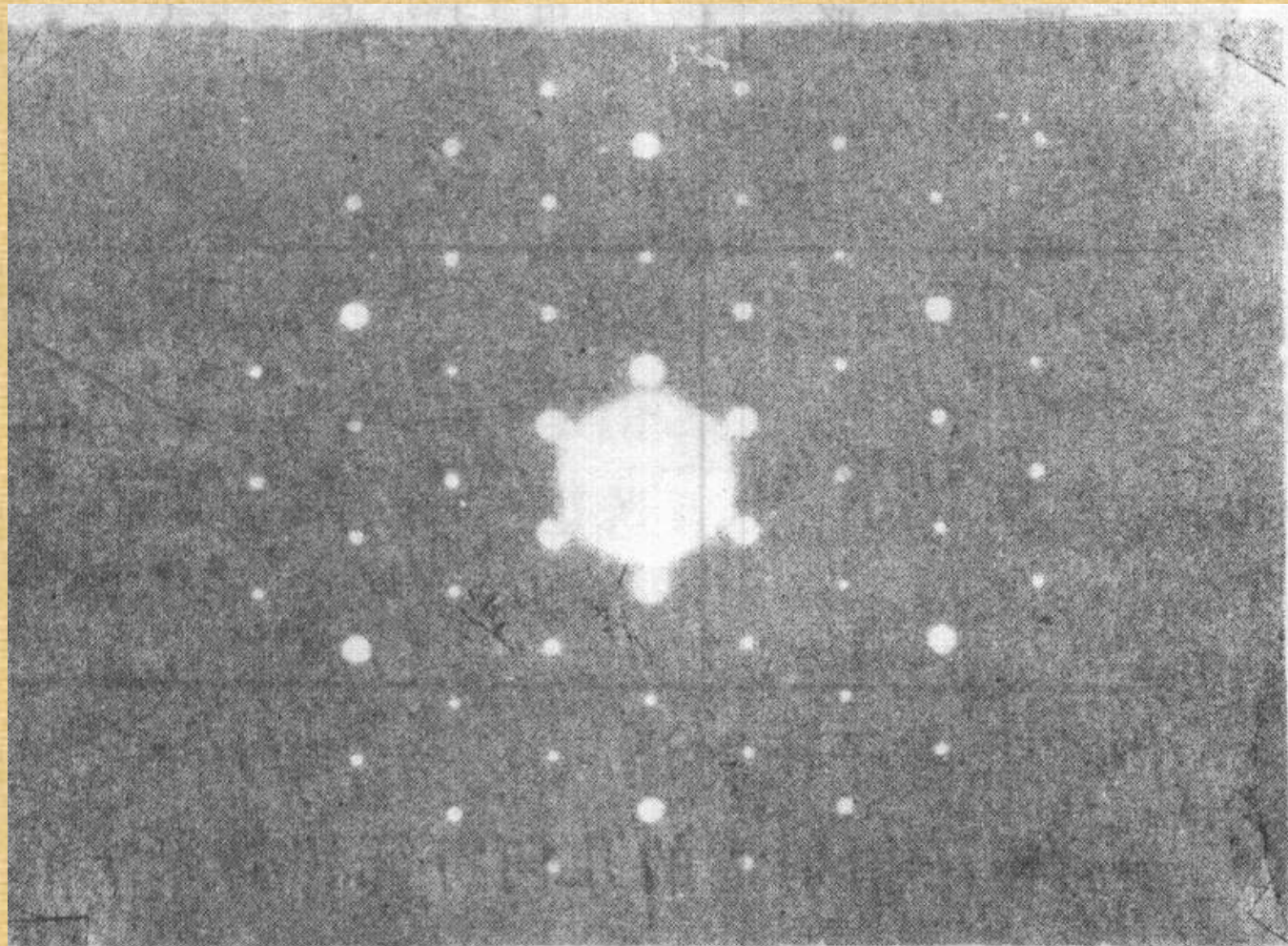


图 2-46 高岭石的单晶电子衍射谱

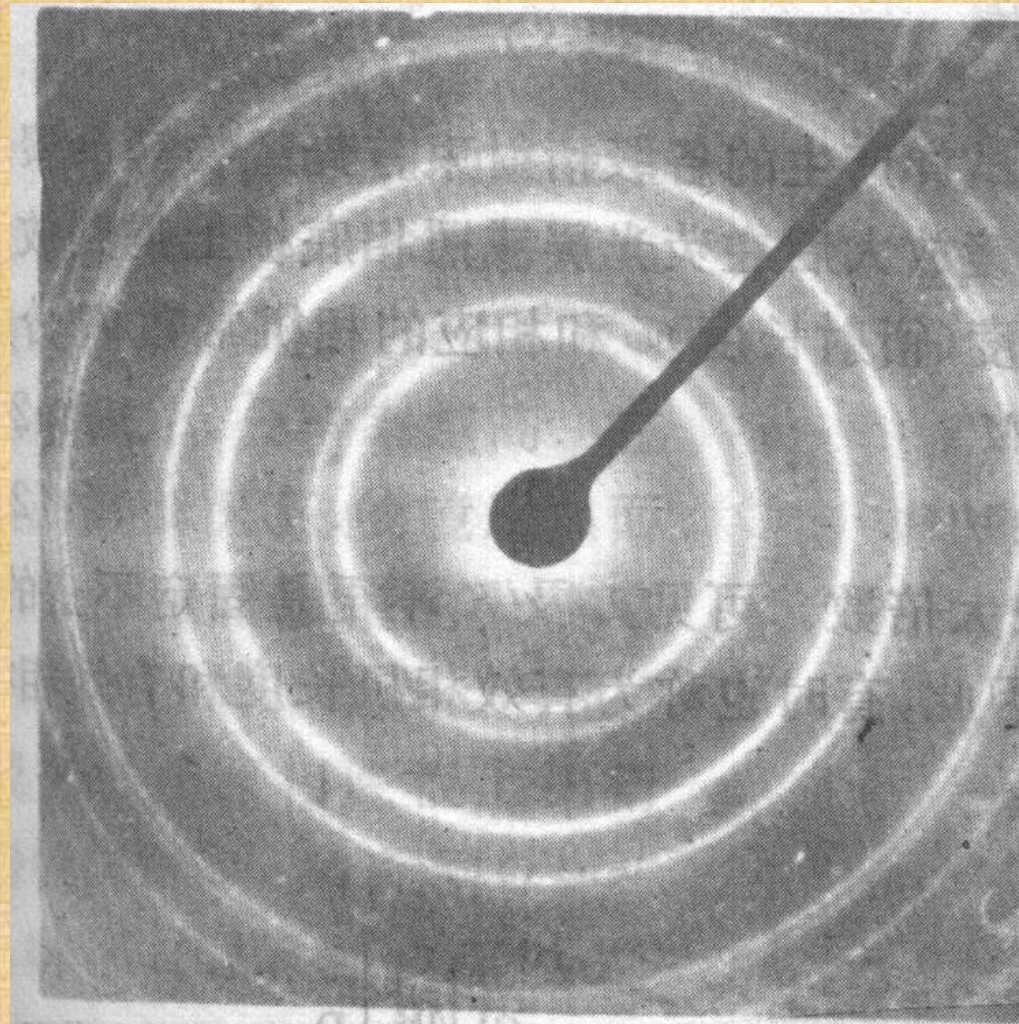


图 2-47 金的多晶衍射谱

§ 10-2 电子衍射原理

一、布拉格定律

与X射线衍射一样，只有在满足布拉格定律的条件下，才能产生衍射。

$\because \lambda$ 为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ nm数量级

$$\therefore \sin \theta = \frac{\lambda}{2d} \approx 10^{-2}$$

$$\theta \approx 10^{-2} \text{ rad} < 1^\circ$$

这表明，电子衍射的衍射角总是非常小的，也就是只有几乎与电子束平行的晶面才能产生衍射；另一方面，由于 λ 非常小，对实际衍射晶面来说产生多级衍射的机会就非常大。

电子衍射与X射线衍射相比的优点

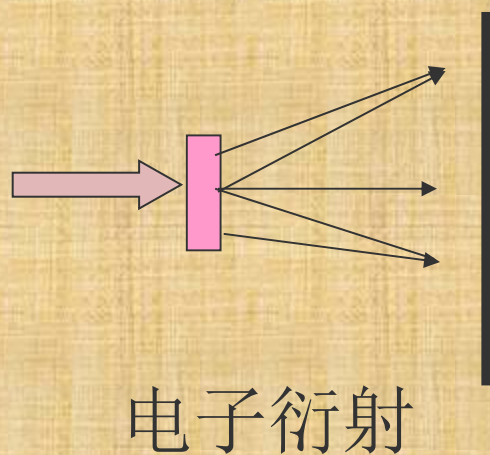
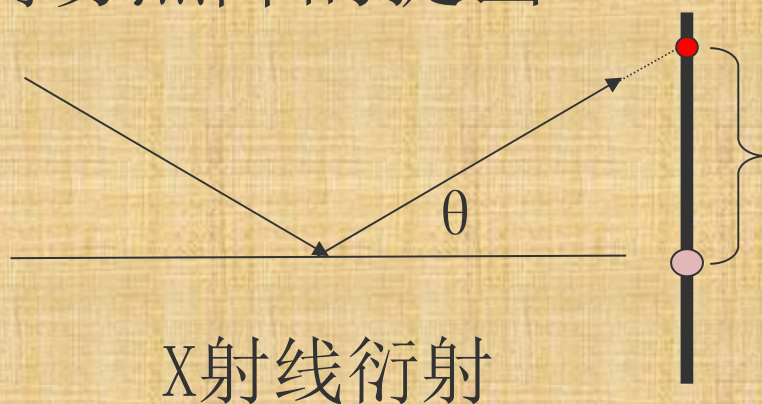
- 1) 电子衍射能在同一试样上将形貌观察与结构分析结合起来。
- 2) 电子波长短，单晶的电子衍射花样宛如晶体的倒易点阵的一个二维截面在底片上放大投影，从底片上的电子衍射花样可以直观地辨认出一些晶体的结构和有关取向关系，使晶体结构的研究比X射线的简单。
- 3) 物质对电子散射主要是核散射，因此散射强，约为X射线一万倍，曝光时间短。

电子衍射分析中的不足之处

- 1) 电子衍射强度有时几乎与透射束相当，以致两者产生交互作用，使电子衍射花样，特别是强度分析变得复杂，不能象X射线那样从测量衍射强度来广泛的测定结构；
- 2) 散射强度高导致电子透射能力有限，要求试样薄，这就使试样制备工作较X射线复杂；
- 3) 在精度方面也远比X射线低。

二、倒易点阵与爱瓦尔德球图解法

倒易点阵的提出



倒易点阵概念

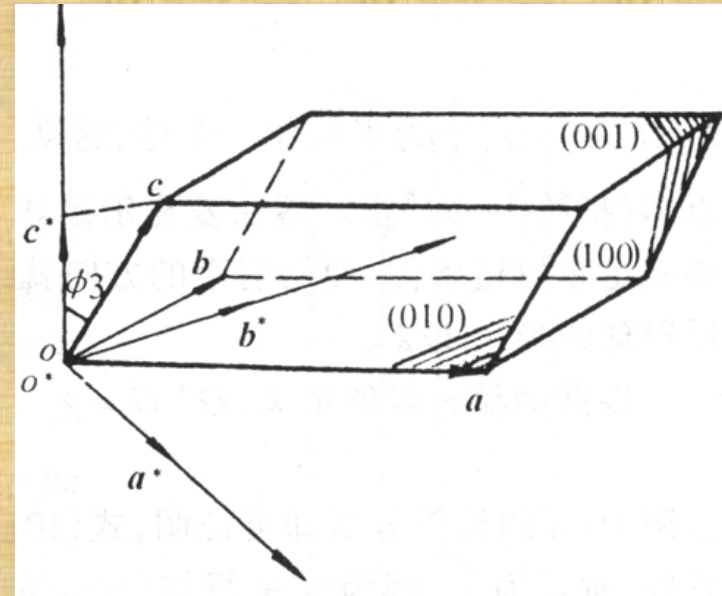
倒易点阵的定义：我们规定倒易点阵的每个一结点代表正空间的一组相互平行的等间距的晶面，且使该倒易矢量（倒易空间的原点到结点的矢量）垂直于正空间的晶面，矢量的模为正空间面网的面间距。

倒易点阵参数：

$$a^*, b^*, c^*; \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$$

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}; \vec{b}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{c}}{V}; \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}$$

其中： $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$



倒易基矢与正空间基矢之间的关系

倒易矢量的性质

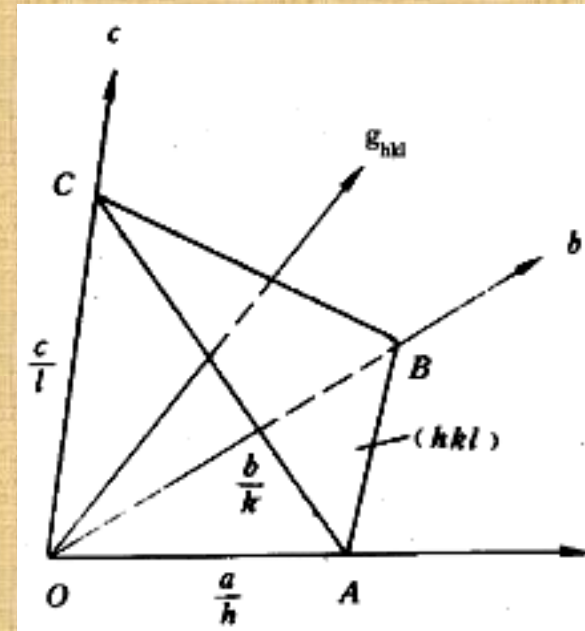
$$(1) \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1$$

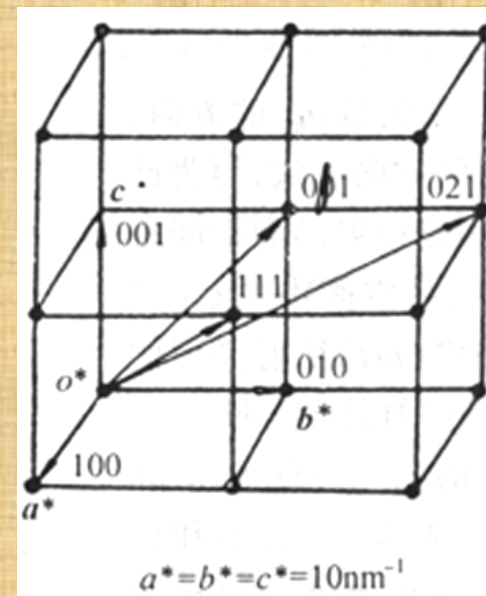
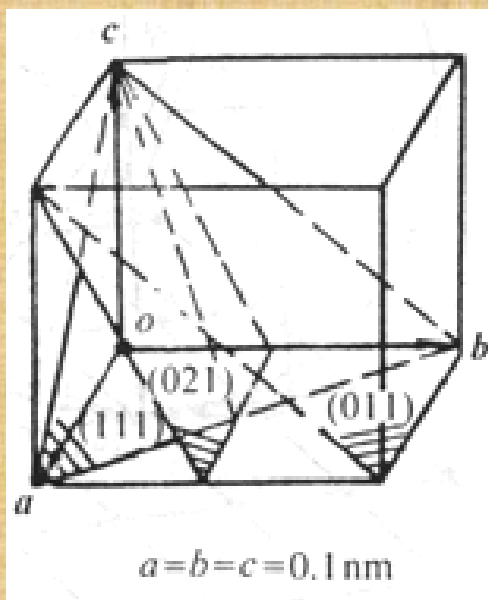
(2) 从倒易点阵原点向任一倒易阵点所连接的矢量叫倒易矢量，表示为：

$$\mathbf{g}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

(3) 倒易矢量 \mathbf{g}_{hkl}^* 垂直于正点阵中相应的 (hkl) 晶面，或平行于它的法向 N_{hkl} 。



(4) 倒易点阵中的一个点代表的正点阵中的一组晶面。



正点阵和倒易点阵的几何关系

(5) 倒易矢量的长度等于正点阵中相应晶面间距的倒数，即：

$$g_{hkl} = 1/d_{hkl}$$

(6) 只有在立方点阵中，晶面法向和同指数的晶向是重合（平行）的。这时倒易矢量 g_{hkl}^* 与相应指数的晶向 $[hkl]$ 平行。

(7) 对斜方（正交）点阵，有

$$a^* // a, \quad b^* // b, \quad c^* // c, \\ a^* = 1/a, \quad b^* = 1/b, \quad c^* = 1/c。$$

爱瓦尔德球图解法

布拉格定律的几何表达形式

以 $1/\lambda$ 为半径，正空间晶面 (hkl) 与入射束的交点 O 为圆心作一个球，这就是爱瓦尔德球（或称为反射球）。若有倒易阵点 G （指数为 hkl ）正好落在爱瓦尔德球的球面上，则相应的晶面组 (hkl) 与入射束的方向满足布拉格条件，即 G 为 (hkl) 晶面在球上的衍射斑点。

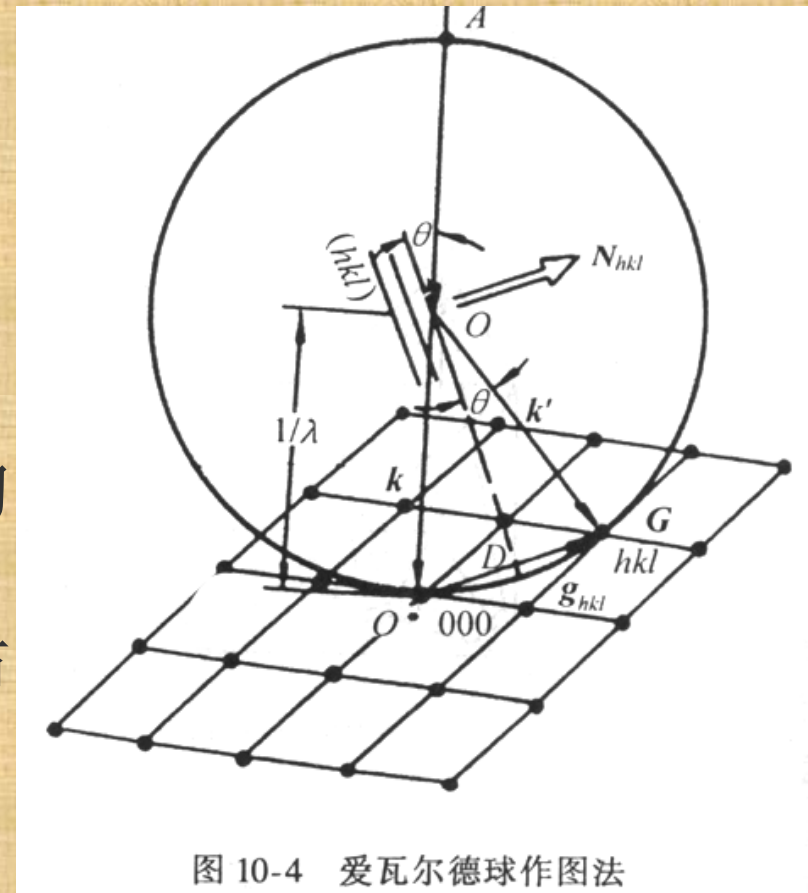


图 10-4 爱瓦尔德球作图法

证明如下：

O^* 为倒易点阵原点， $O^*G = g$

$$k = k' = \frac{1}{\lambda}, \quad \vec{k} - \vec{k}' = \mathbf{g}$$

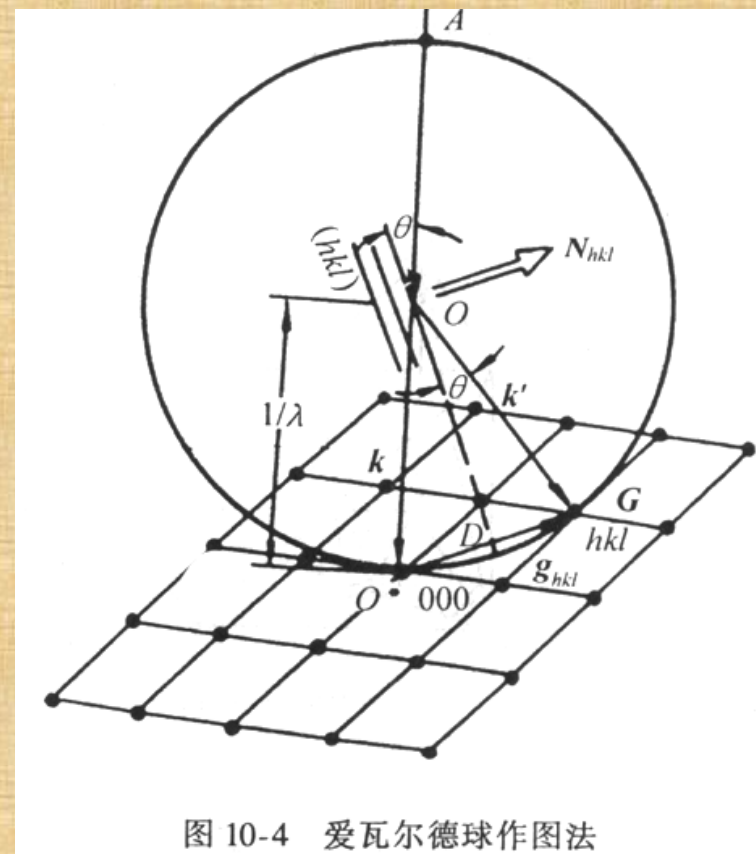
$$\overline{O^*D} = \overline{OO^*} \sin \theta$$

$$g/2 = k \sin \theta$$

又 $g = 1/d, k = \frac{1}{\lambda}$

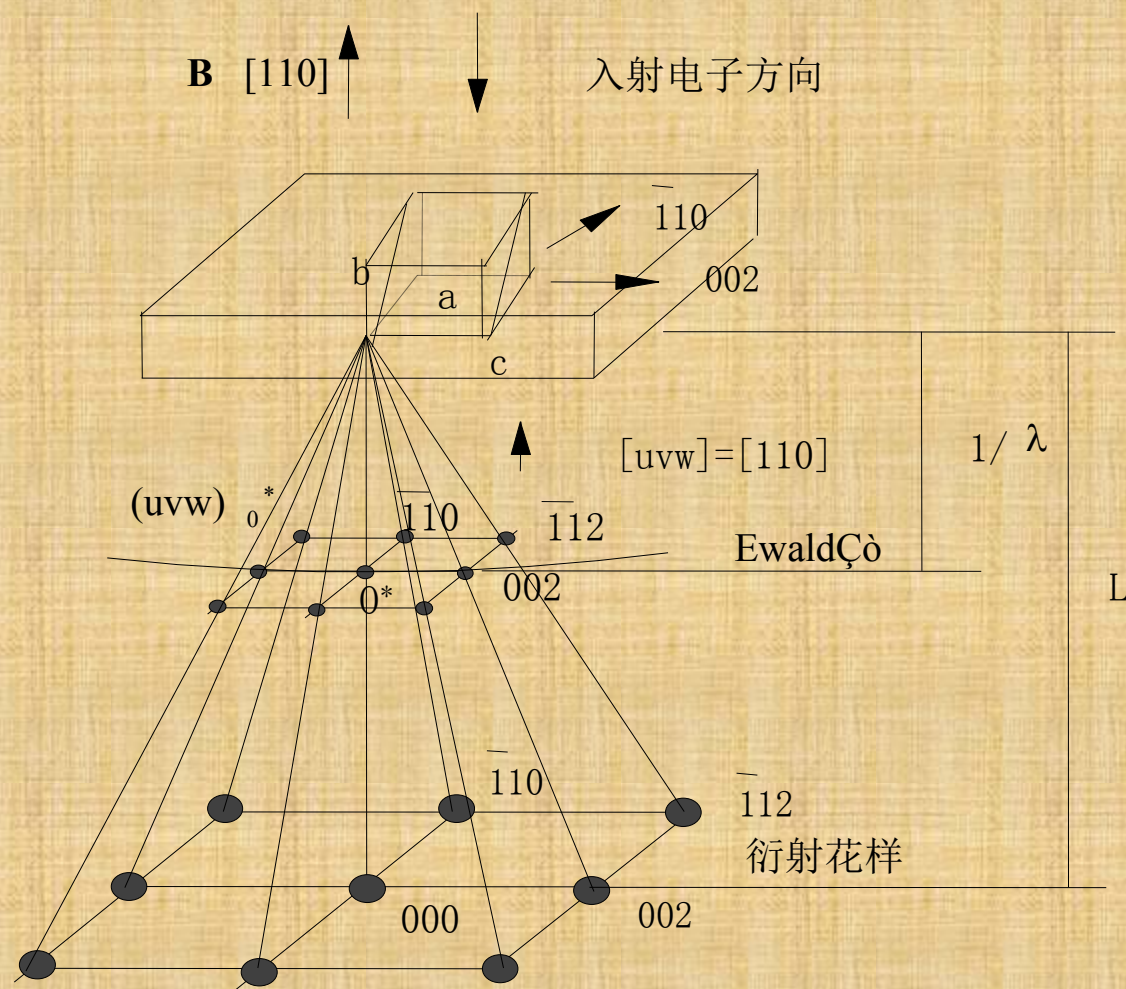
$$\therefore 2d \sin \theta = \lambda$$

即爱瓦尔德球图解法就是布拉格定律的几何表达形式。



矢量 \mathbf{g}_{hkl} 的方向和衍射晶面的法向一致， \mathbf{g}_{hkl} 的模是衍射晶面间距的倒数，因此倒易空间的 \mathbf{g}_{hkl} 矢量具有了代表正空间中(hkl)衍射晶面的特性，它又叫做衍射晶面矢量。

爱瓦尔德球内的三个矢量 \mathbf{k} 、 \mathbf{k}' 和 \mathbf{g}_{hkl} 清楚地描绘了入射束、衍射束和衍射晶面之间的相对关系。如果能记录到各个的排列方式，就可以通过坐标变换推测出正空间中各衍射晶面间的相对方位，从而得出正空间晶体的晶格参数，这就是电子衍射分析要解决的主要问题。



三、晶带定理与零层倒易截面

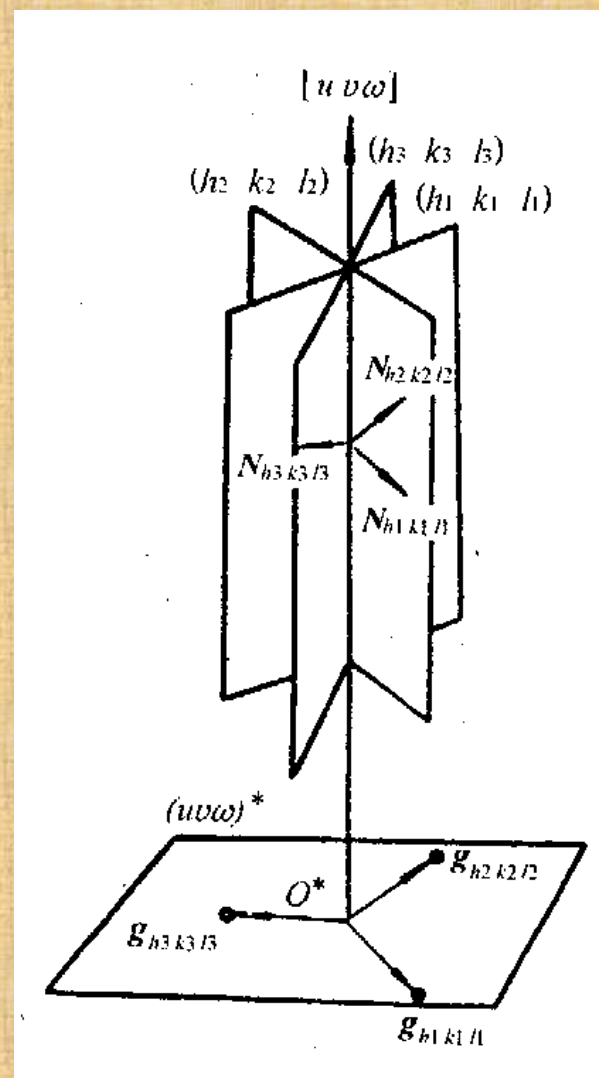
§ 正点阵中，同时平行于某一晶向 $[uvw]$ 的一组晶面构成一个晶带。 $[uvw]$ 这个晶向称为这一晶带的晶带轴。

§ 倒易点阵是一个三维点阵，把 $g_{hkl} \cdot r = 0$ 时的倒易面称为零层倒易截面。

$$g_{hkl} \cdot r = 0$$

$$hu + kv + lw = 0$$

这就是晶带定理。



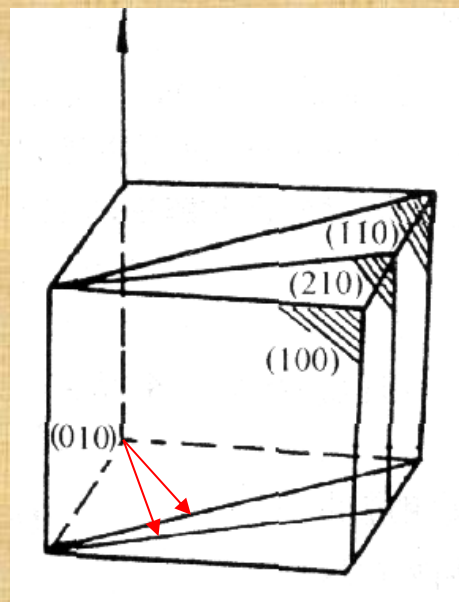
标准电子衍射花样是标准零层倒易截面的比例图像，倒易阵点的指数就是衍射斑点的指数（即正空间晶面指数）。通过电子衍射花样上任意两个 g_{hkl} 矢量指数就可求出晶带指数（根据晶带定律）。

确定晶带轴 $[UVW]$ ：右手法则： $\vec{g}_1 \times \vec{g}_2$

$$U:V:W = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}$$

$$U = k_1 l_2 - k_2 l_1; \quad V = l_1 h_2 - l_2 h_1; \quad W = h_1 k_2 - h_2 k_1$$

(a)
正空间



(b)
倒易矢量

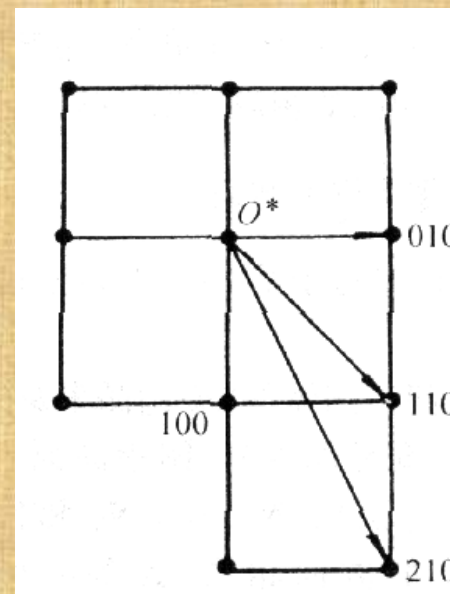


图10-6 立方晶体 $[001]$ 晶带的倒易平面

对应于某一晶带轴 $[uvw]$ 的零层倒易截面内各倒易阵点的指数受到两个条件的制约：

(1) 各倒易阵点和晶带轴指数间必须满足晶带定律，

即： $hu + kv + lw = 0$

(2) 只有不产生消光的晶面才能出现，即结构因子不为0。

四、结构因子——倒易点阵的权重

§ 从X射线衍射已经知道，衍射束强度：

$$I_{\text{相对}} = P|F|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} A(\theta) e^{-2M}$$

§ 对单晶电子衍射来说，每一个倒易斑点对应特定方位的一组晶面的衍射，因此衍射强度不包含多重因子，其它影响多晶粉末X射线衍射强度的因子在单晶电子衍射花样中也很小，因此，主要考虑结构因子对强度的影响。

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$$

正点阵单胞内所有原子的衍射波的合成振幅

$$F = f_{\text{合}} = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(g \cdot r_j)]$$

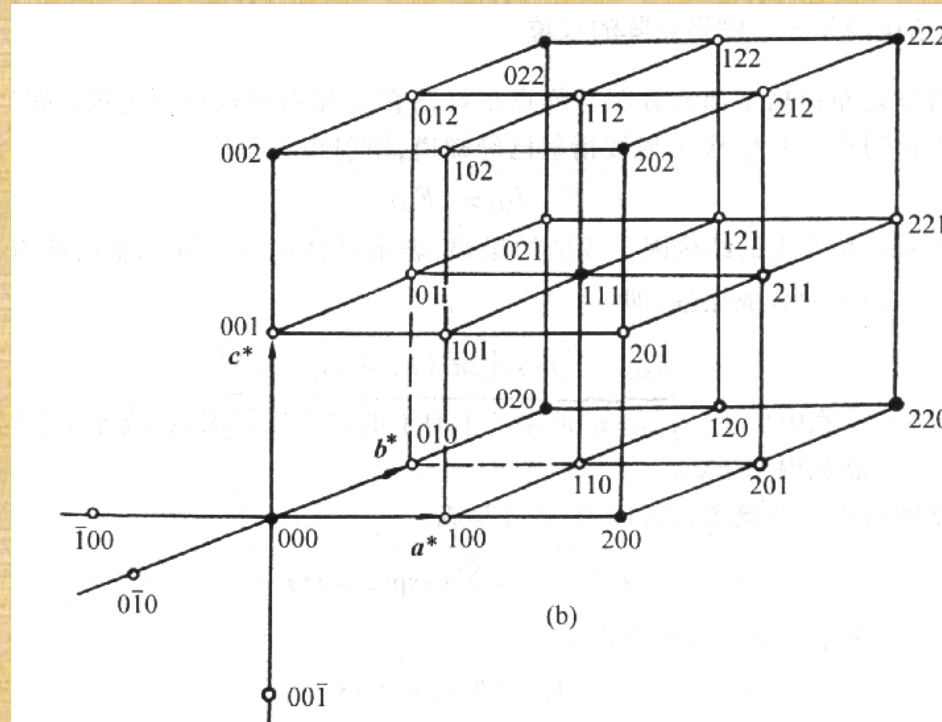
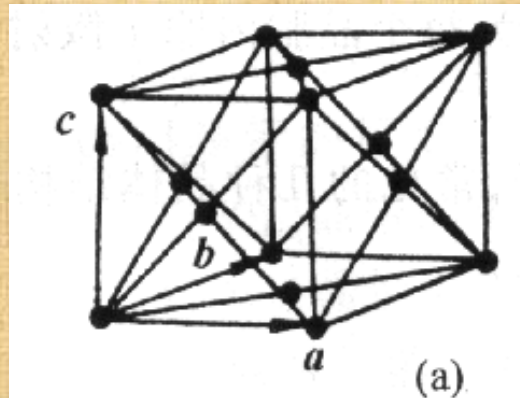
f_j : 单胞中第 j 个原子的原子散射因子;

$r_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$, 单胞中第 j 个原子在正空间的位置矢量;

$\mathbf{g} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, 是倒空间矢量, 表示产生衍射束 \mathbf{K} 的一组晶面的法线方向, 即这组晶面的面指数 hkl 。

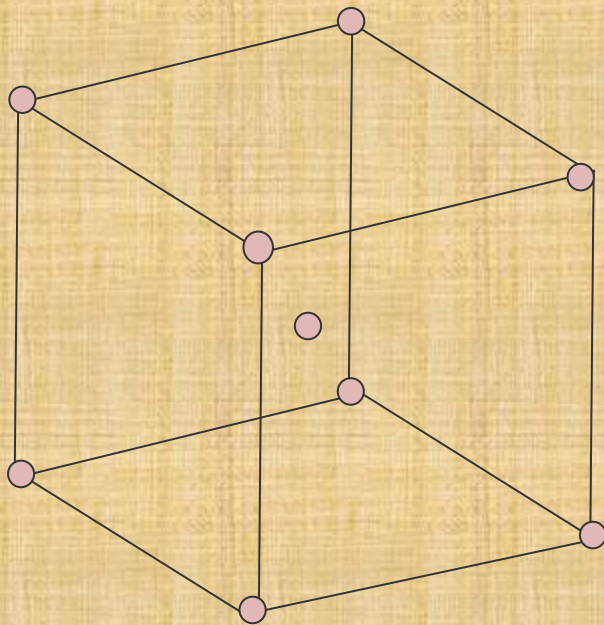
§ 当 $F_{hkl}=0$ 时, $I=0$, 这叫结构消光。

点阵结构	简单	底心	体心	面心	密排六方
结构因子 F_{hkl}^2	f^2	$h+k=$ 偶数 $4f^2$	$h+k+l=$ 偶数 $4f^2$	h,k,l 为同性数 时 $16f^2$	$h+2k=3n$ n (为整数) $l=$ 奇数时, 0
					$h+2k=3n$ $l=$ 偶数时, $4f^2$
		$h+k=$ 奇数 0	$h+k+l=$ 奇数 0	h,k,l 为异性数 时 0	$h+2k=3n+1$ $l=$ 奇数时, $3f^2$
					$h+2k=3n+1$ $l=$ 偶数时, f^2

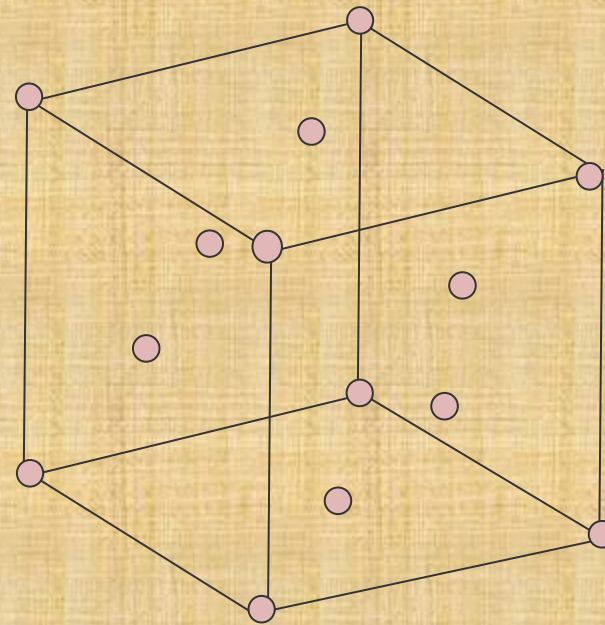


§ 图10-8 面心立方点阵晶胞 (a) 及其倒易点阵 (b)

正点阵

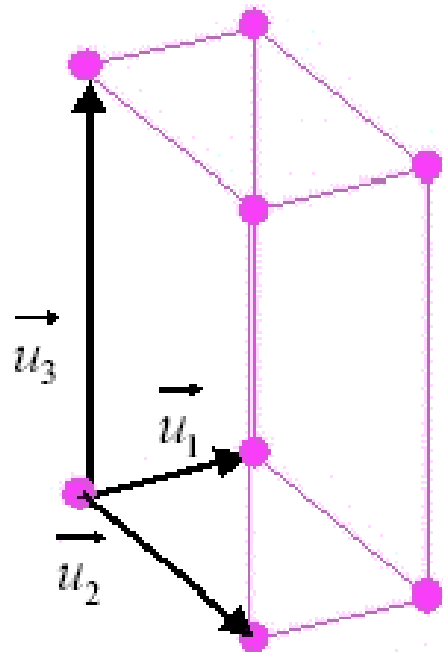


倒易点阵

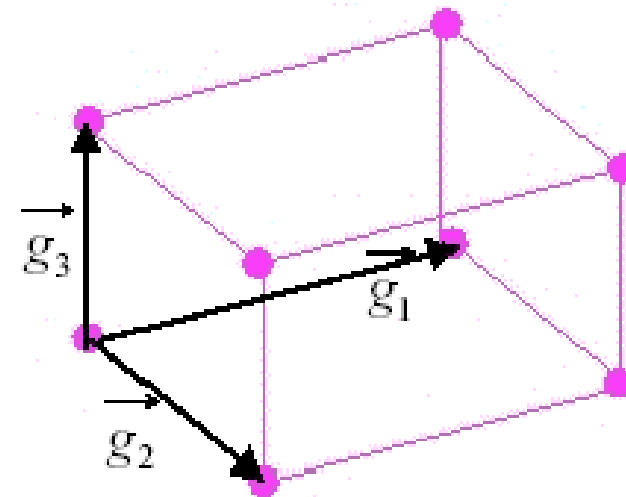


体心立方点阵晶胞及其倒易点阵

Examples of 3-D reciprocal lattices



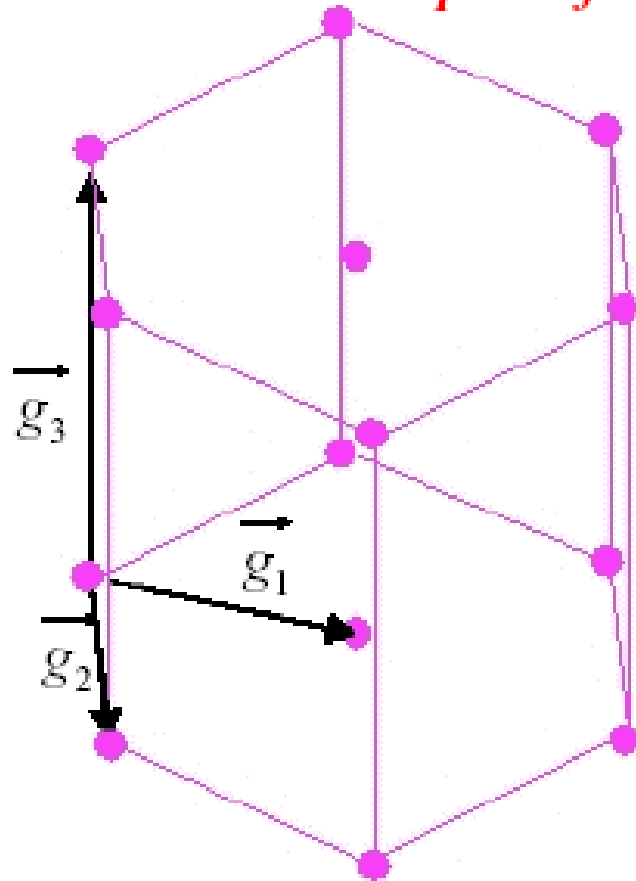
Simple Orthorhombic Bravais Lattice
with $u_1 > u_2 > u_3$



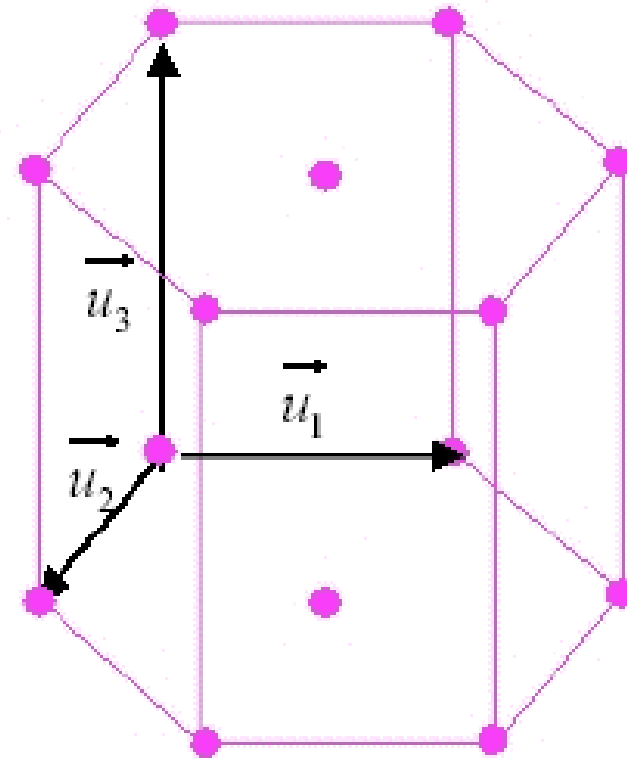
Reciprocal Lattice
Note: $g_1 < g_2 < g_3$

- Long lengths in real space imply short lengths in reciprocal space and vice versa

Examples of 3-D reciprocal lattices



Reciprocal Lattice



Hexagonal Bravais Lattice

- **Reciprocal lattice is also hexagonal, but rotated**

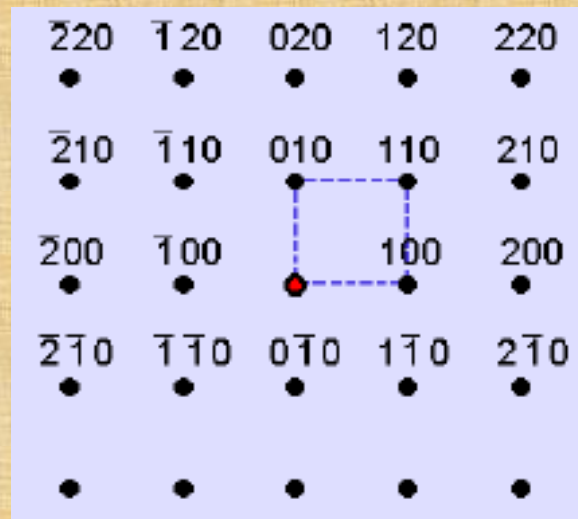
几种非初级点阵的倒易点阵

正空间点阵	底心 (C)	面心 (F)	体心 (I)	菱面体 (R) 六角 (H)
倒易点阵	底心 (C)	体心 (I)	面心 (F)	菱面体 (R) 六角 (H)

注意：

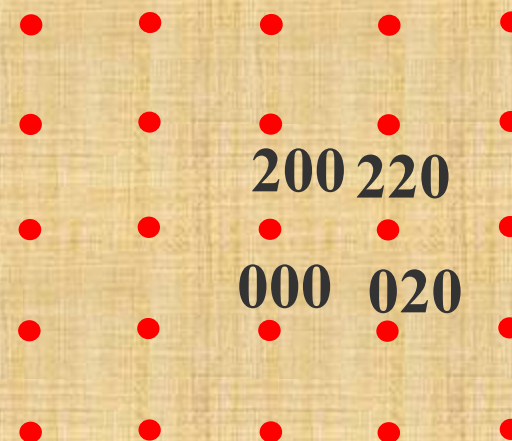
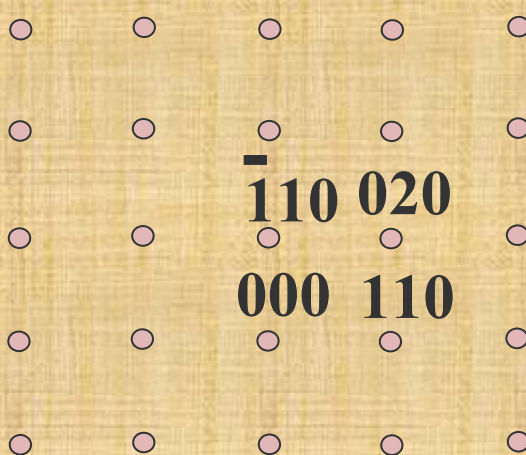
对立方晶体（指简单立方、体心立方、面心立方）而言，晶带轴相同时，标准电子衍射花样有某些相似之处，但因消光条件不同，衍射晶面的指数是不一样的。

B=[001]下相同花样不同晶体的倒易矢量的指数标定



简单立方的零层倒易截面

体心立方的零层倒易截面



面心立方的零层倒易截面

五、偏离矢量与倒易点阵扩展

理论上获得衍射花样的条件：

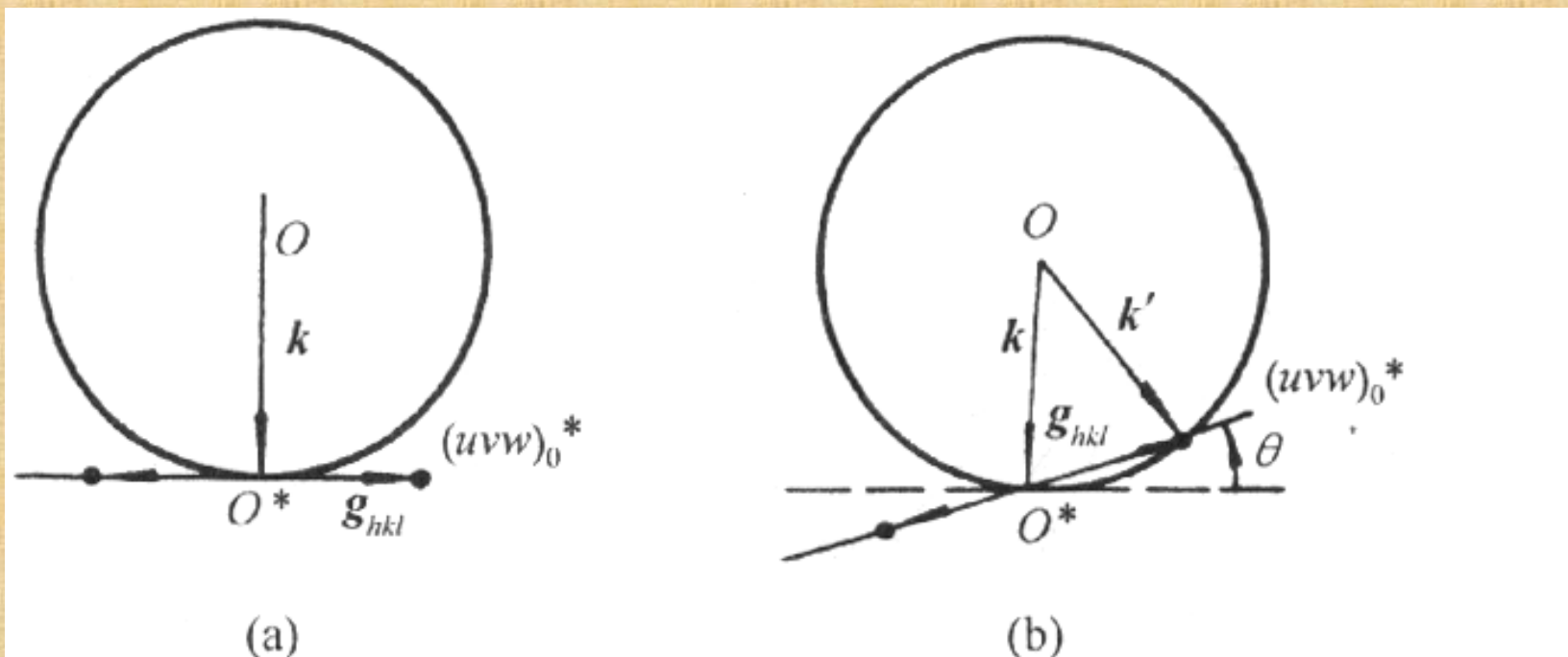
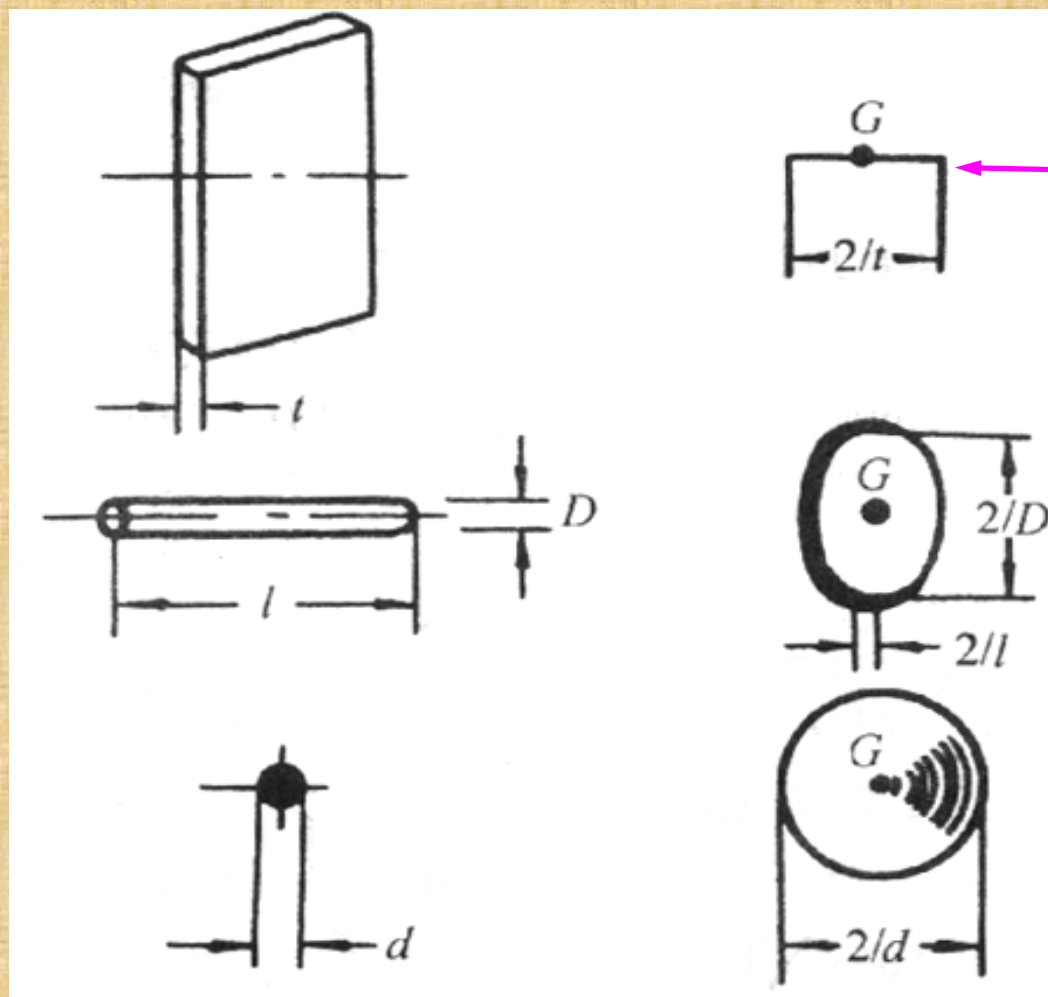


图 10-9 理论上获得零层倒易截面比例图像(衍射花样)的条件

(a)倒易点是一个几何点,入射电子束和 $(uvw)_0^*$ 垂直时不可能产生衍射束;

(b)倾斜 θ 角后, hkl 阵点落在爱瓦尔德球面上才有衍射束产生



样品晶体形状

倒易点阵

§ 图10-10 倒易点阵因样品晶体的形状和尺寸而扩展 (G为阵点中心)

389

§ 由于倒易阵点具有一定形状，因此在偏离布拉格角范围 $\pm\Delta\theta_{\max}$ 内，倒易点也有可能
与厄瓦尔德球面相接触而产生衍射。

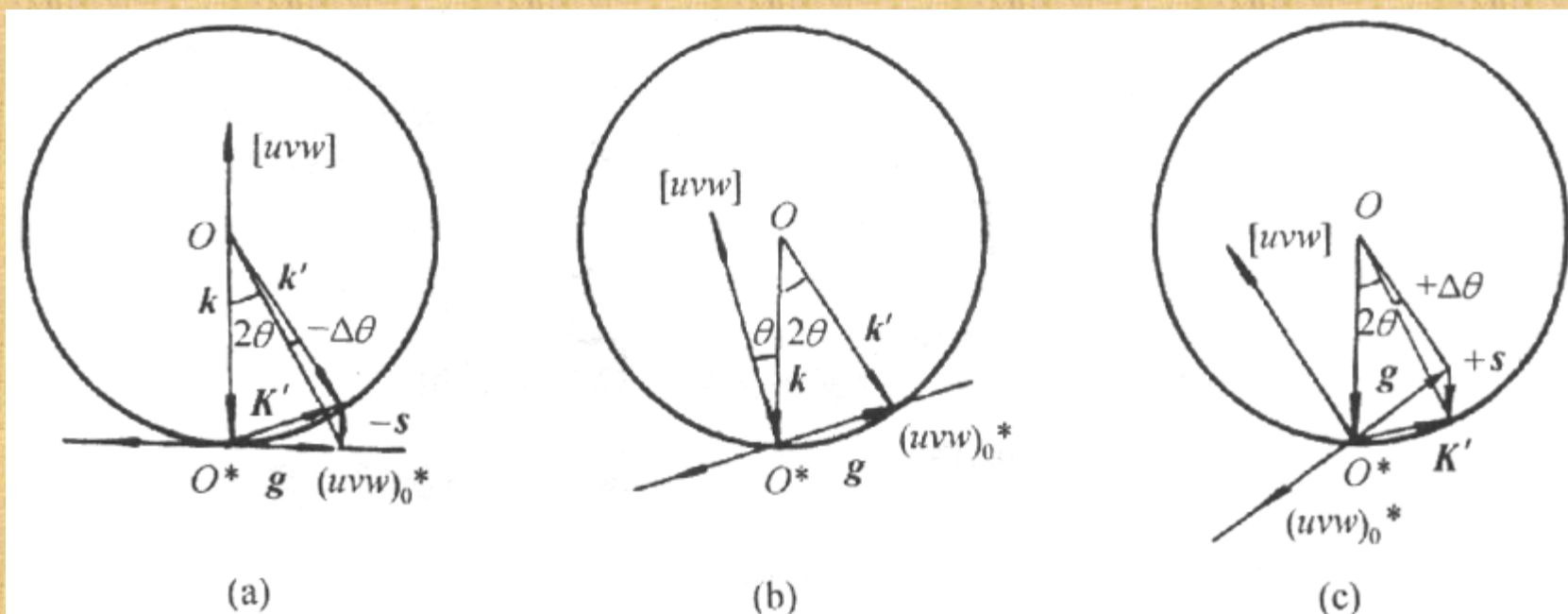


图 10-12 倒易杆和爱瓦尔德球相交时的三种典型情况

(a)对称入射 $\Delta\theta < 0$ $s < 0$; (b)满足布拉格衍射条件 $\Delta\theta = 0$ $s = 0$; (c) $\Delta\theta > 0$ $s > 0$

§ 薄晶体电子衍射时，倒易点阵延伸成杆状是获得零层倒易截面比例图像（即电子衍射花样）的主要原因，其它原因有：电子束的波长短，使爱瓦尔德球在小角度范围内接近平面；加速电压波动，使得爱瓦尔德球面有一定厚度；电子束有一定的发散度等。

六、电子衍射基本公式

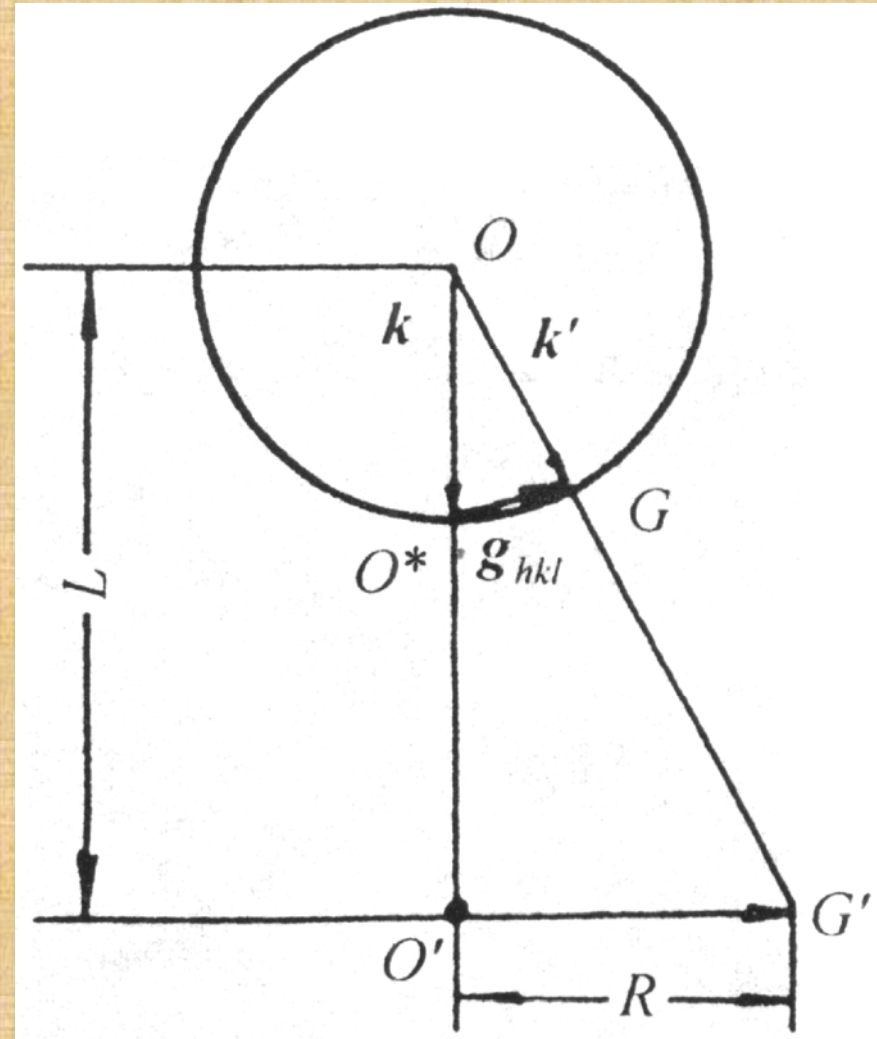
$$\frac{R}{L} = \frac{g_{hkl}}{k}$$

$$g_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}, k = \frac{1}{\lambda}$$

$$R = \lambda L \frac{1}{d} = \lambda L g = Kg$$

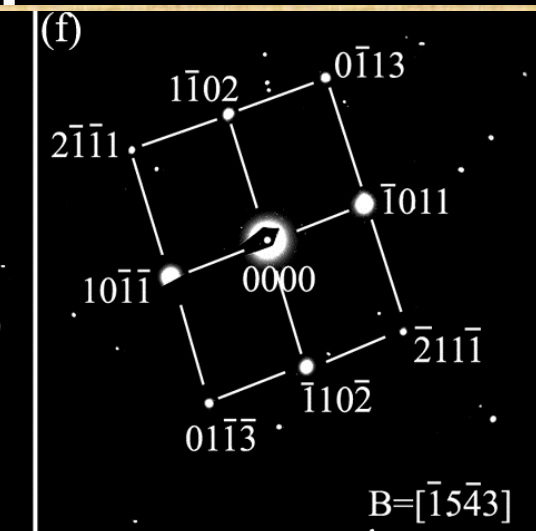
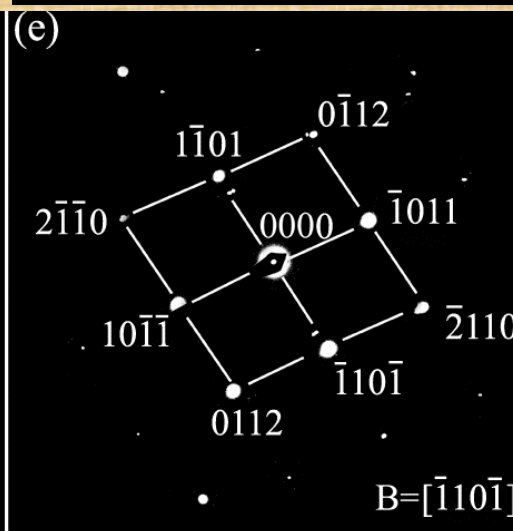
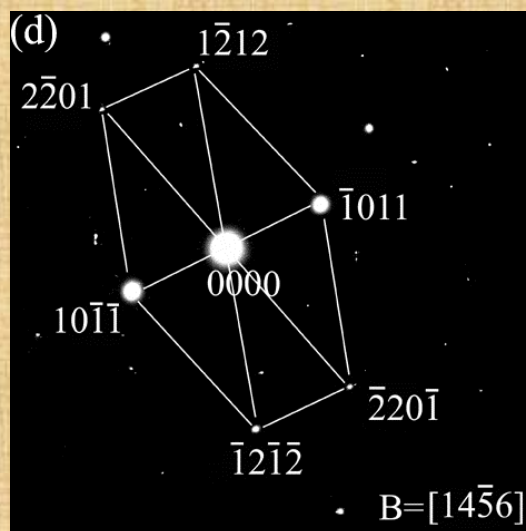
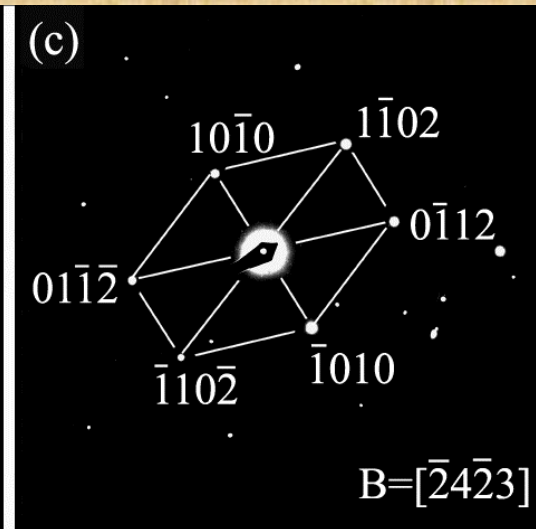
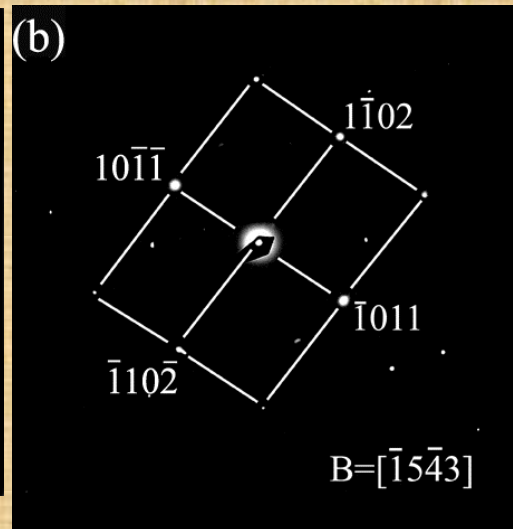
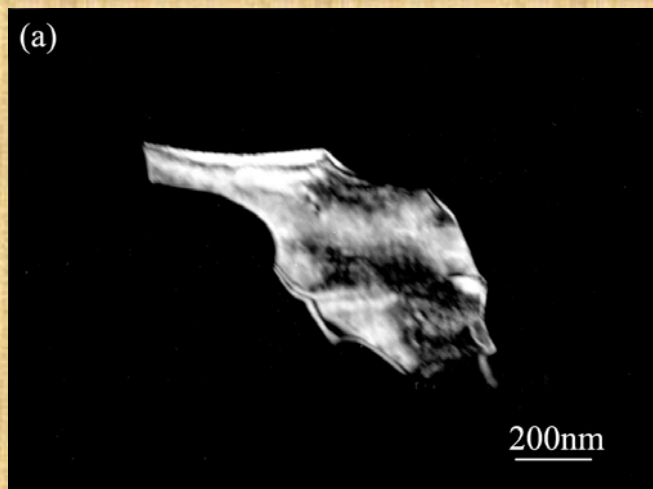
$$\mathbf{R} \parallel \mathbf{g}_{hkl}$$

§ 通常将 $K = \lambda L = Rd$ 称为相机常数，而 L 被称为相机长度。



§ 在通过电子衍射确定晶体结构的工作中，往往只凭一张衍射斑点不能充分确定其晶体结构，而往往需要同时摄取同一晶体不同晶带的多张衍射斑点（即系列倾转衍射）方能准确地确定其晶体结构。

例子



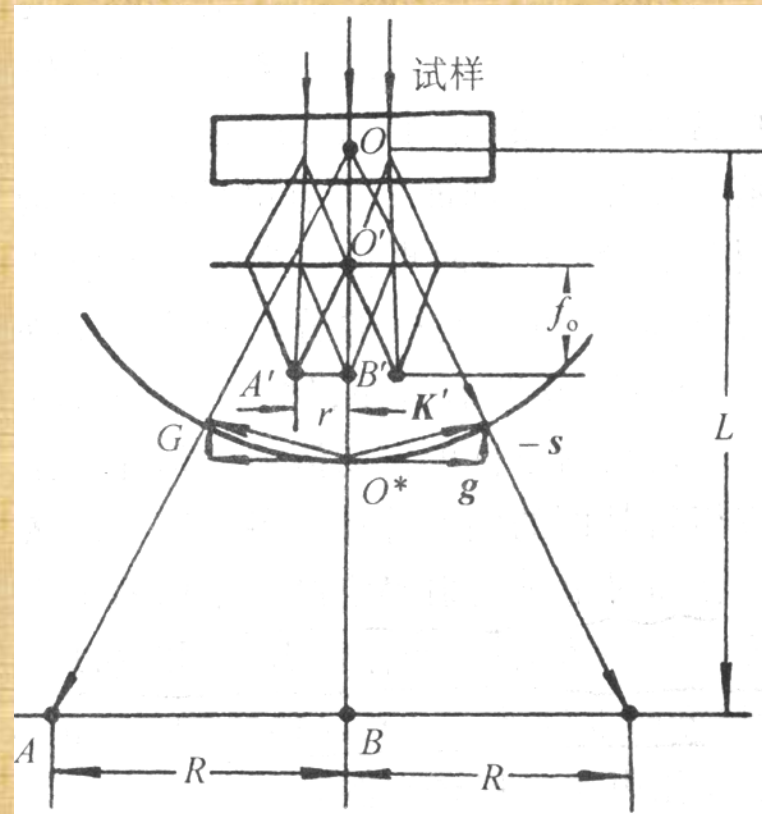
§ 10-3 电子显微镜中的电子衍射

一、有效相机常数

前一节讲的相机长度 L 和 R 与物镜的焦距 f_0 和 r 相当。三角形 $\triangle OAB$ 与 $\triangle O'A'B'$ 相似。电镜中进行电子衍射操作时，焦距 f_0 起到了相机长度的作用。由于中间镜和投影镜放大作用，最终的相机长度： $L' = f_0 M_I M_P$ ； $R' = f_0 M_I M_P$

有效相机常数： $K' = \lambda L' = R'd$

L' 并不对应于样品至照相底板的实际距离。



二、选区电子衍射

如果在物镜的像平面处加入一个选区光阑，那么只有A'B'范围的成像电子能够通过选区光阑，并最终在荧光屏上形成衍射花样。这一部分的衍射花样实际上是由样品的AB范围提供的，因此利用选区光阑可以非常容易分析样品上微区的结构细节。

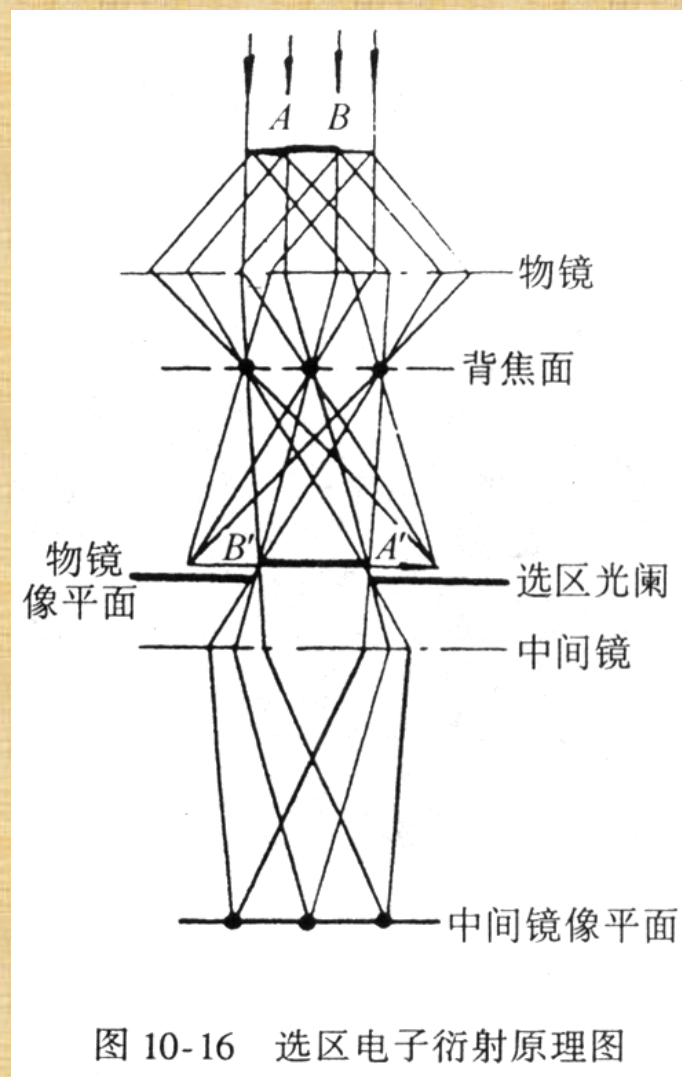
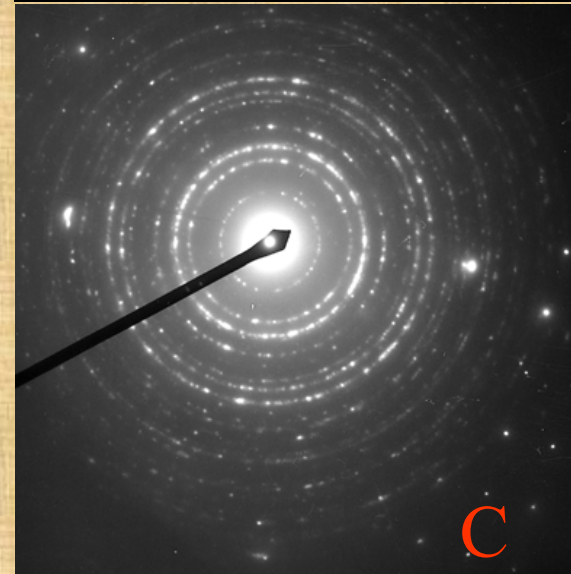
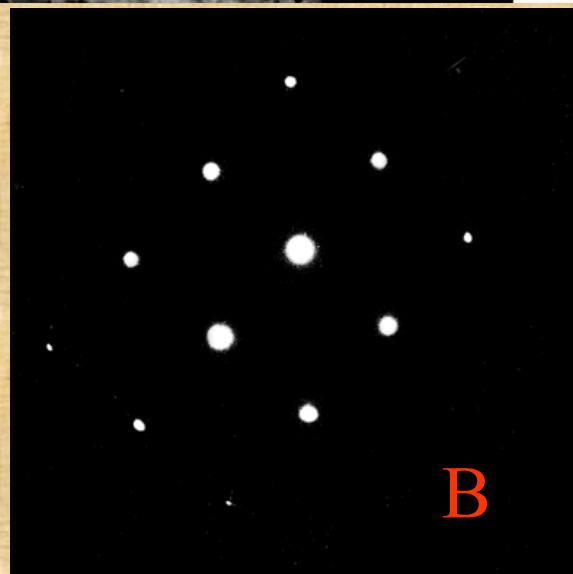
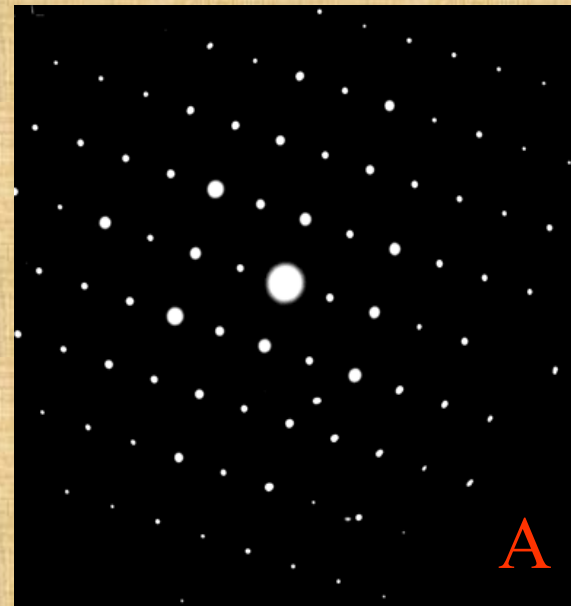
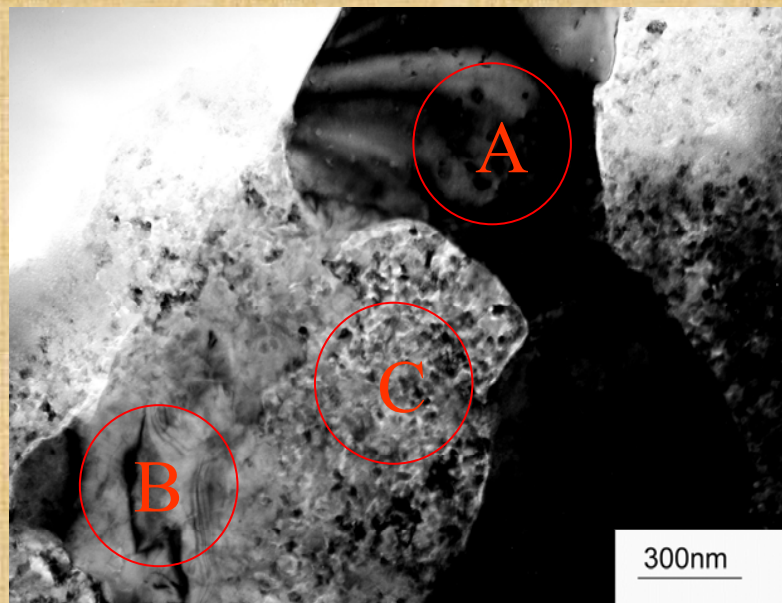


图 10-16 选区电子衍射原理图

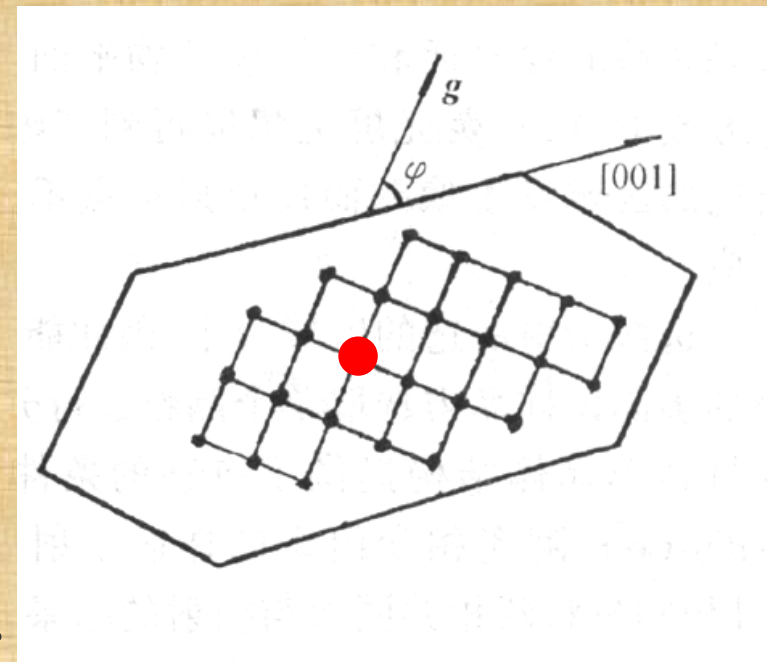


三、磁转角

§ 因为电子束在镜筒中是螺旋线轨迹前进的，衍射斑点与物镜的一次像之间有一段距离，因此在图像操作和衍射操作中，电子运动轨迹不同，这样就会造成图像和电子衍射花样的磁转角：

$$\psi = \psi_i - \psi_d$$

§ 有的TEM安装有磁转角自动补偿装置，在分析时就不必考虑磁转角的影响



MoO₃晶体

§ 10-4 单晶体电子衍射花样标定

§ 基本任务

- | 确定花样中斑点的指数及其晶带轴方向 $[uvw]$ ；
- | 确定样品的点阵类型、物相和位向。

§ 一般分析任务可分为两大类：

- | 测定新结构，这种结构的参数是完全未知的，在ASTM卡片中和其它文献中都找不到；
- | 鉴定旧结构，这种结构的参数前人已作过测定，要求在这些已知结构中找出符合的结构来。

单晶电子衍射花样的标定程序

§ 主要方法有

尝试一校核法和
标准花样对照法。

§ 标定步骤:

- 1、选择靠近中心且不在一直线上的几个斑点，测量它们的R值；
- 2、利用 R^2 比值的递增规律确定点阵类型和这几个斑点所属的晶面族指数 $\{hk1\}$ 。如果已知样品和相机常数，可分别计算产生这几个斑点的晶面间距（ $R = \lambda L / d$ ），并与标准d值比较直接写出 $\{hk1\}$ ；

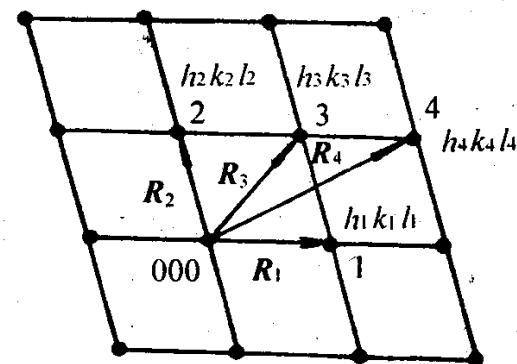


图 10-19 单晶电子衍射花样的标定

- 3、进一步确定晶面组指数 (hk1)。尝试一校核法：首先根据斑点所属的 {hk1}, 任意假定其中一个斑点的指数, 如 $h_1k_1l_1$, 再根据 \vec{R}_1 和 \vec{R}_2 的夹角测量值与计算值相符的原则, 确定第二个斑点的指数 $h_2k_2l_2$ 。夹角可通过计算或查表得到, 立方结构的夹角计算公式:

$$\cos \phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$$

- 4、其余斑点的指数, 可由 \vec{R} 的矢量运算得到, 必要时也应反复验算夹角。

$$\vec{R}_3 = \vec{R}_1 + \vec{R}_2 \Rightarrow h_3 = h_1 + h_2, k_3 = k_1 + k_2, l_3 = l_1 + l_2$$

$$\vec{R}'_3 = \vec{R}_3 \Rightarrow h'_3 = -h_3, k'_3 = -k_3, l'_3 = -l_3$$

- 5、任取不在同直线上的两个斑点（如 $h_1k_1l_1$ 和 $h_2k_2l_2$ ）确定晶带轴指数 $[uvw]$ 。

$$[uvw] = \vec{R}_1 \times \vec{R}_2$$

$$\begin{array}{c|c|c} h_1 & k_1 & l_1 \\ \hline h_2 & k_2 & l_2 \end{array}$$

$$U = k_1l_2 - k_2l_1$$

$$V = h_2l_1 - h_1l_2$$

$$W = h_1k_2 - h_2k_1$$

$$u \quad v \quad w$$

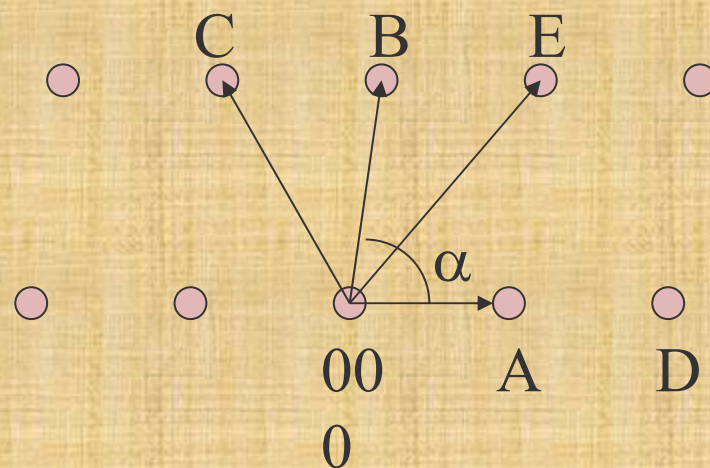
§ 事实上，单晶电子衍射花样就是倒易点阵内以入射电子束方向为法线的零层倒易截面放大象。如果我们预先画出各种晶体点阵主要晶带的倒易截面，以此作为不同入射条件下的标准花样，则实际观察记录到的衍射花样，可以直接通过与标准花样的对照，写出斑点指数并确定晶带轴方向，这就是标准花样对照法。

单晶电子衍射花样标定实例

§ 如图为某一电子衍射花样，试标定。已知，
 $R_A=7.3\text{mm}$, $R_B=12.7\text{mm}$, $R_C=12.6\text{mm}$, $R_D=14.6\text{mm}$,
 $R_E=16.4\text{mm}$, $\alpha=73^\circ$;

(1) 相机常数和晶体结构都已知情况：

加速电压200kV，相机长度800mm。



加速电压为200Kv时的电子束波长 $\lambda = 0.0251\text{\AA}$,

相机常数 $L = 800\text{mm}$

则相机常数 $K = Rd = L \lambda = 800 \times 0.0251\text{\AA} = 20.08\text{mm} \cdot \text{\AA}$

则 $d_A = 2.75\text{\AA}$; $d_B = 1.58\text{\AA}$

晶面指数	面间距 (\AA)
110	2.75
211	1.58
.....

A斑点标定为 (110) ;

B斑点尝试标为 ($2\bar{1}1$)

$$\text{验证 } \vec{g}_{110} \times \vec{g}_{2\bar{1}1} = 73^\circ 13'$$

$$\begin{array}{ccc|ccc} 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 2 & \bar{1} & 1 & 2 & \bar{1} & 1 \\ \hline & 1 & \bar{1} & \bar{3} & & \end{array}$$

晶带轴为 $[1\bar{1}\bar{3}]$, 或倒易面为 $(1\bar{1}\bar{3})^*$

此为体心立方, 点阵常数 $a = 0.388\text{nm}$

(2) 相机常数未知，晶体结构已知的情况下

斑点编号	A	B	C	D	E
R/mm	7.3	12.7	12.6	14.6	16.4
R ²	53.29	161.29	158.76	213.16	268.96
R _j ² / R _A ²	1	3.03	2.98	4	5.05
(R _j ² / R _A ²)×2	2	6.05	5.96	8	10.1
N	2	6	6	8	10
{hkl}	110	211	211	220	310
Hkl	110	2 $\bar{1}$ 1	1 $\bar{2}$ 1	220	301

验证 $\vec{g}_{110} \times \vec{g}_{2\bar{1}1} = 73^\circ 13'$

$$\begin{array}{c|cccc|c} 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 2 & \bar{1} & 1 & 2 & \bar{1} & 1 \\ \hline & 1 & \bar{1} & \bar{3} & & \end{array}$$

晶带轴为 $[1\bar{1}\bar{3}]$ ，或倒易面为 $(1\bar{1}\bar{3})^*$

此为体心立方，点阵常数 $a = 0.388\text{nm}$

例题2 某立方晶体的电子衍射花样的各矢量如下表，试求该晶体的结构和电子衍射花样的晶带轴指数。

	长度	与 R_1 的夹角	R^2	与 R_1^2	整数 化	取 N	{hkl}	(hkl)
R 1	10.2	0	104.04	1	3	3	111	111
	11.7		138.62					
R 2	74	125.25	2	1.332	3.997	4	200	(-2)00
	16.6		277.53					
R 3	60	35.25	9	2.668	8.003	8	220	022
	19.5		381.28		10.99			
R 4	23	29.499	4	3.665	4	11	311	311
	25.6	158.00	659.11		19.00			(-1)(-
R 5	73	6	8	6.335	6	19	331	3)(-3)

得出：此晶面结构为面心立方结构；

晶带轴： $B=[uvw]=R1 \times R2=(111) \times (-200)=[0-11]$

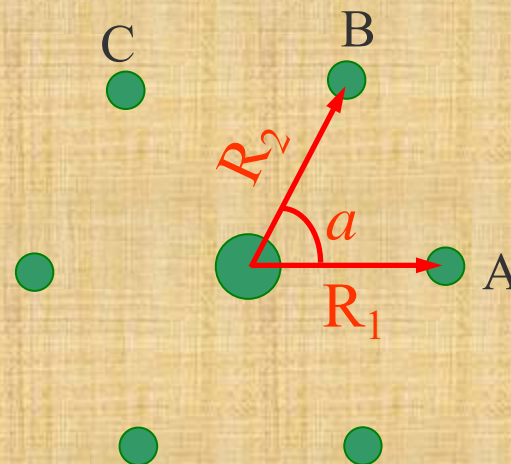
本章重点

- § 电子衍射与X射线衍射相比有什么特点
- § 倒易点阵的概念及其性质
- § 爱瓦尔德球图解法与布拉格定律的关系
- § 晶带定律与零层倒易截面
- § 结构因子
- § 电子衍射基本公式: $K = \lambda L = Rd$
- § 有效相机常数
- § 怎样实现电子衍射操作
- § 掌握立方晶体的电子衍射花样的标定方法。

作业题目

某面心立方晶体的衍射谱如图所示
经测量得出 $R_1=R_2=11.2\text{mm}$; $\alpha=60^\circ$
相机常数为 $20.08\text{mm}\cdot\text{\AA}$

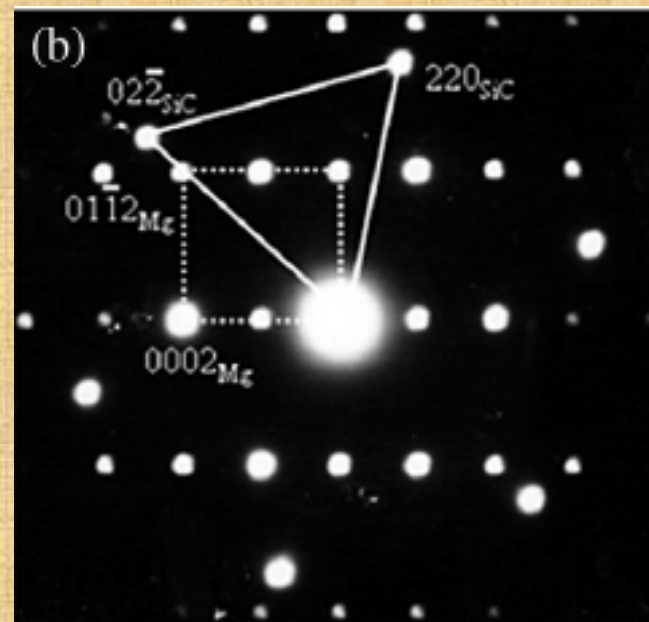
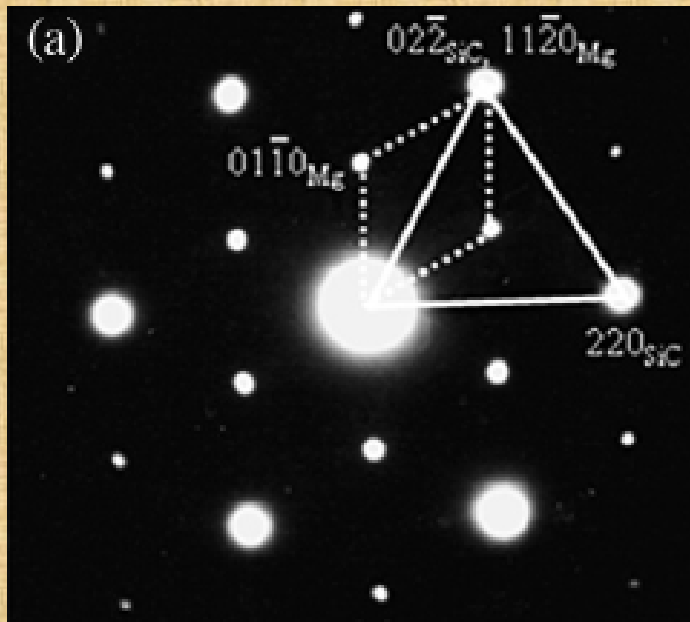
晶面指数	面间距 (\AA)
111	2.75
200	2.11
202	1.79
.....



尝试标定A、B、C三个衍射斑点的指数，
并求出晶带轴指数。

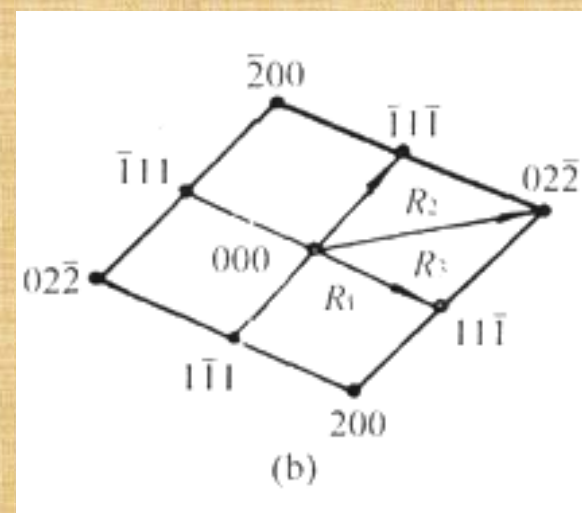
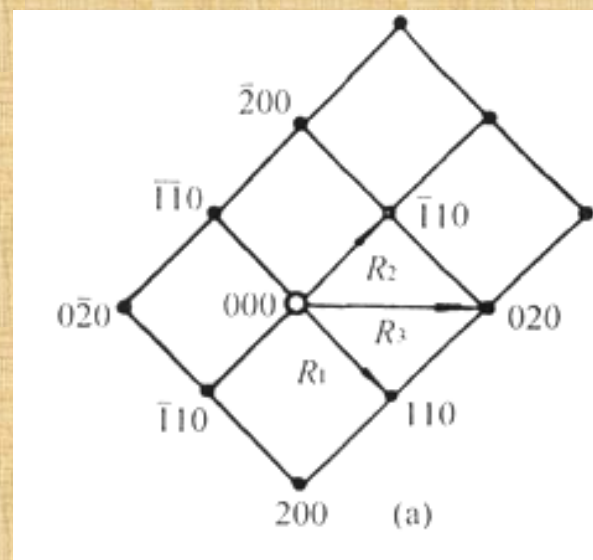
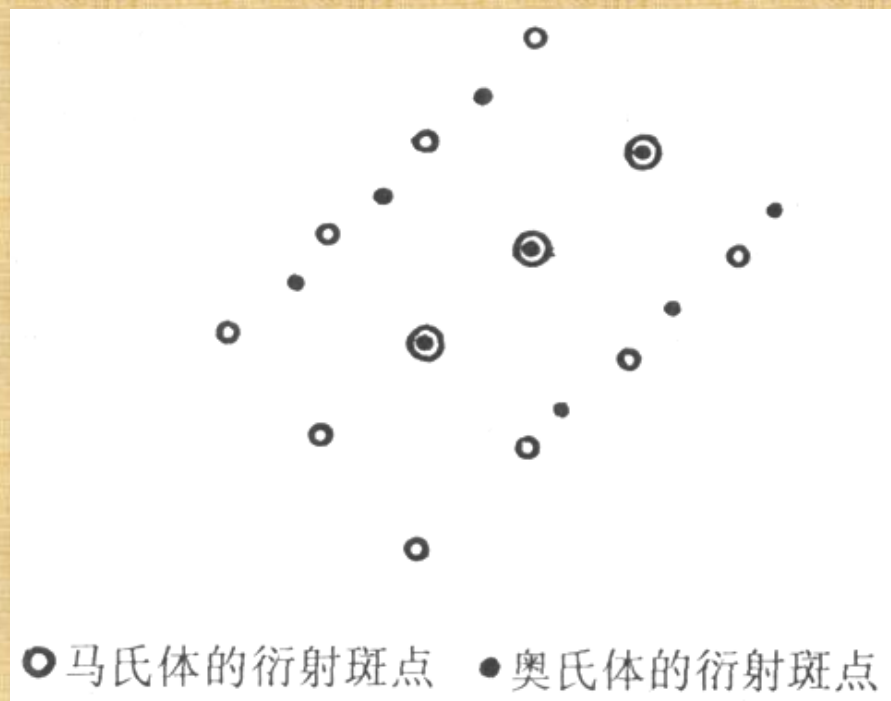
复合电子衍射花样的标定

SiC晶须增强Mg合金中SiC和Mg的取向关系



- (1) 按照单晶电子衍射谱的周期性和对称性，确定复合衍射谱中各相的衍射谱。
- (2) 标定各相的衍射谱。
- (3) 确定取向关系，一般是取相互平行的晶带轴和相互平行的一对晶面。如图a的取向关系为 $[\bar{1}11]_{\text{SiC}} \parallel [0001]_{\text{Mg}}$ and $(02\bar{2})_{\text{SiC}} \parallel (11\bar{2}0)_{\text{Mg}}$ 图b的取向关系为 $[\bar{1}11]_{\text{SiC}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{Mg}}$ and $(02\bar{2})_{\text{SiC}} \parallel (01\bar{1}2)_{\text{Mg}}$

410



§ 10-5 复杂电子衍射花样

§ 高阶劳厄斑点

§ 超点阵斑点

§ 二次衍射斑点

§ 孪晶斑点

§ 菊池衍射花样

高阶劳厄斑点

- § 点阵常数较大的晶体，其倒易点阵的倒易面间距较小，如果晶体很薄，则倒易杆很长，因此与厄瓦尔德球面相交的不只是零层倒易面，其上层或下层的倒易平面上倒易杆均有可能和厄瓦尔德球面相交，从而形成高阶劳厄区，如图。
- § 高阶劳厄斑点并不构成一个晶带，它们符合广义晶带定律。由于高阶斑点和零层斑点分布规律相同，因此只要求出它们之间的水平位移矢量，便可对高阶劳厄区斑点进行标定。
- § 高阶劳厄斑点可以给出晶体更多的信息，如可消除180度不唯一性和测定晶体厚度。

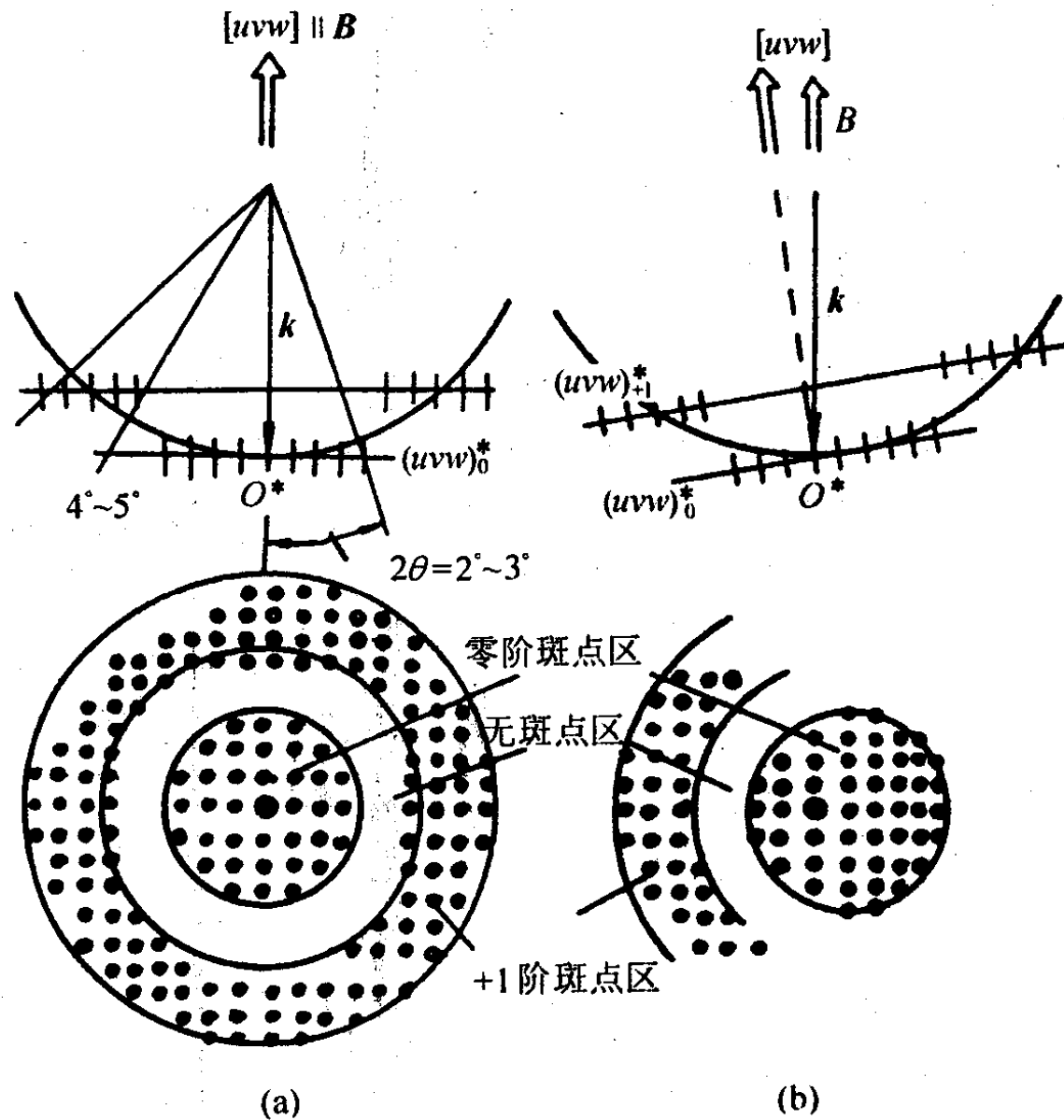
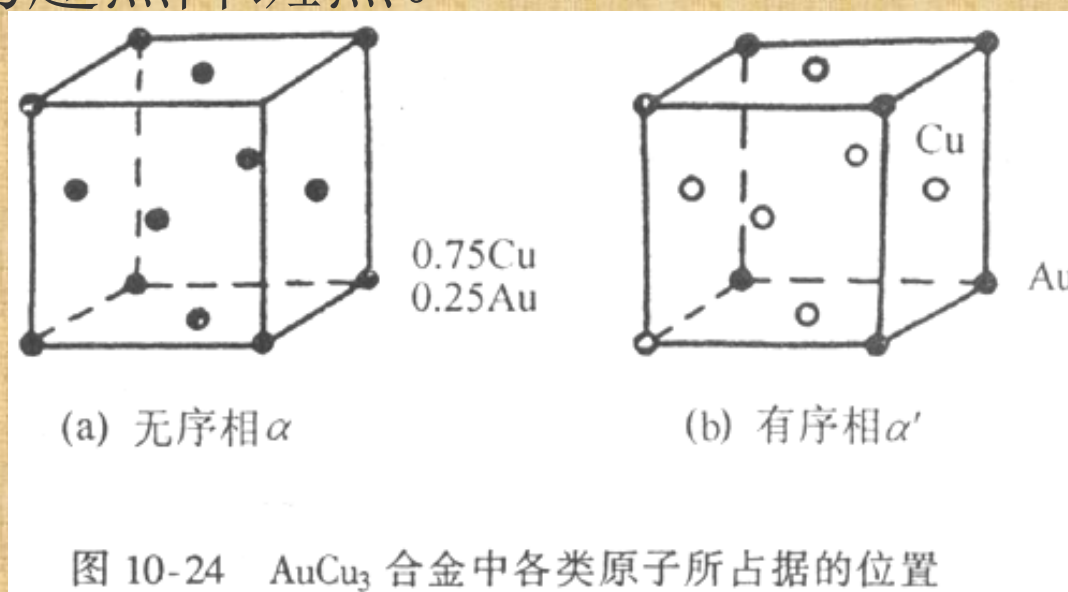


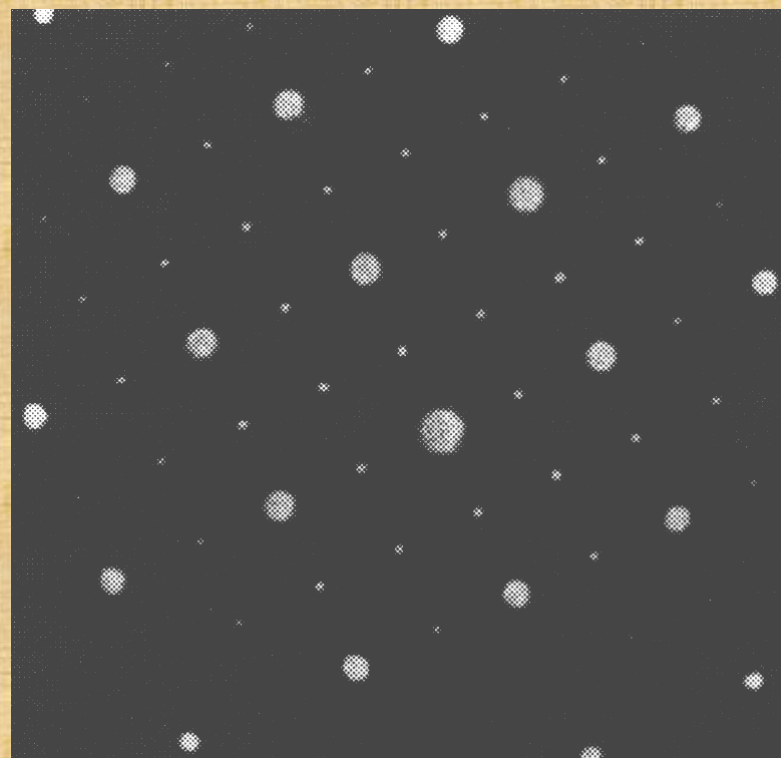
图 10-23 对称入射(a)和不对称入射(b)时的高阶劳爱斑点分布

超点阵斑点

§ 当晶体内部的原子或离子产生有规律的位移或不同种原子产生有序排列时，将引起其电子衍射结果的变化，即可以使本来消光的斑点出现，这种额外的斑点称为超点阵斑点。



在 AuCu_3 有序相中，
 当 hkl 全奇全偶时，
 结构因子 $F = f_{\text{Au}} + 3f_{\text{Cu}}$ ；
 当 hkl 奇偶混杂时，
 $F = f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}}$ ，
 即并不产生消光，
 但这些超点阵斑点强度低。
 如图



二次衍射斑点

§ 当入射电子束照射到一个由两层晶体组成的试样上，如果两个晶面接近平行、晶面间距有差别 ($d_1 < d_2$)，第一个晶体的 ($h_1 k_1 l_1$) 面各入射束正好成布拉格角，则有一次衍射束 D_1 产生，而 D_1 和第二个晶体的晶面 ($h_2 k_2 l_2$) 之间也满足布拉格条件，从而产生二次衍射束 D_3 。如图。

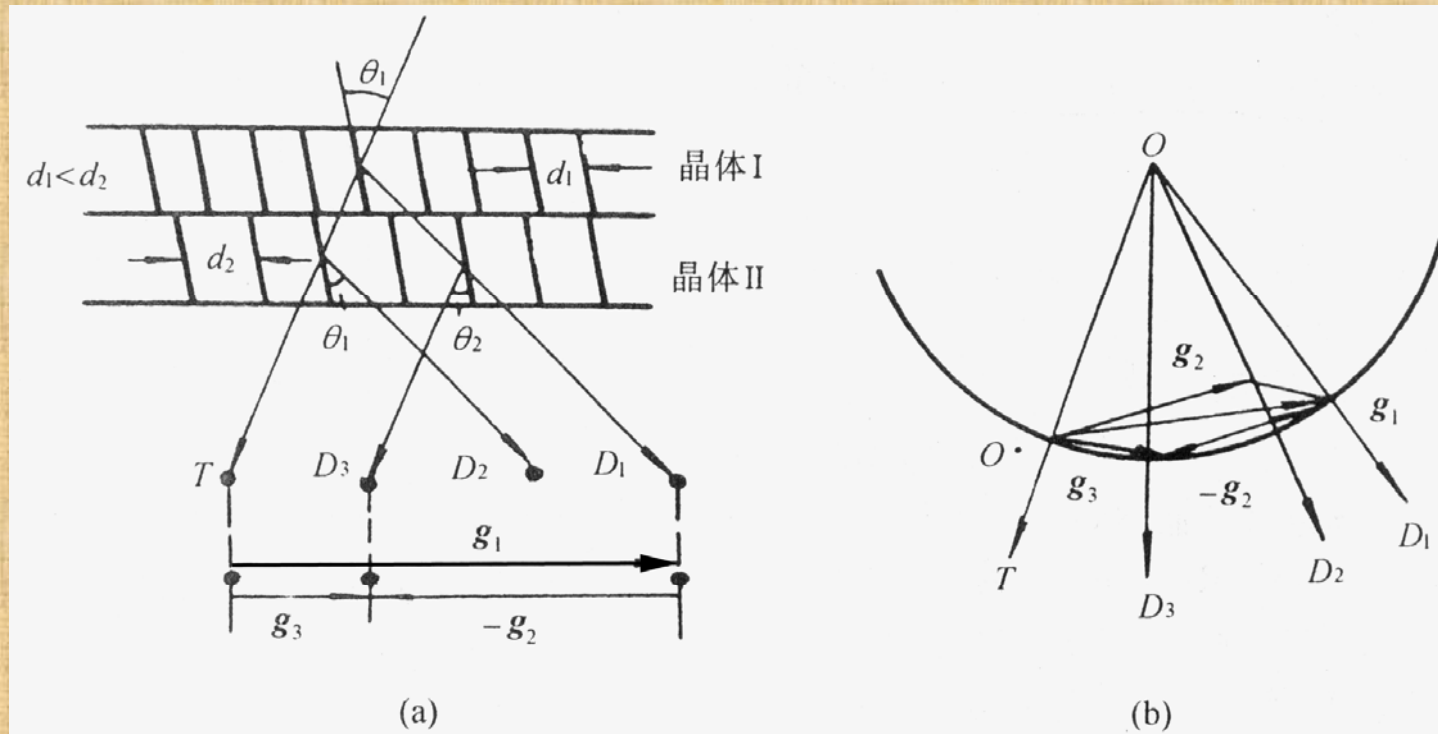
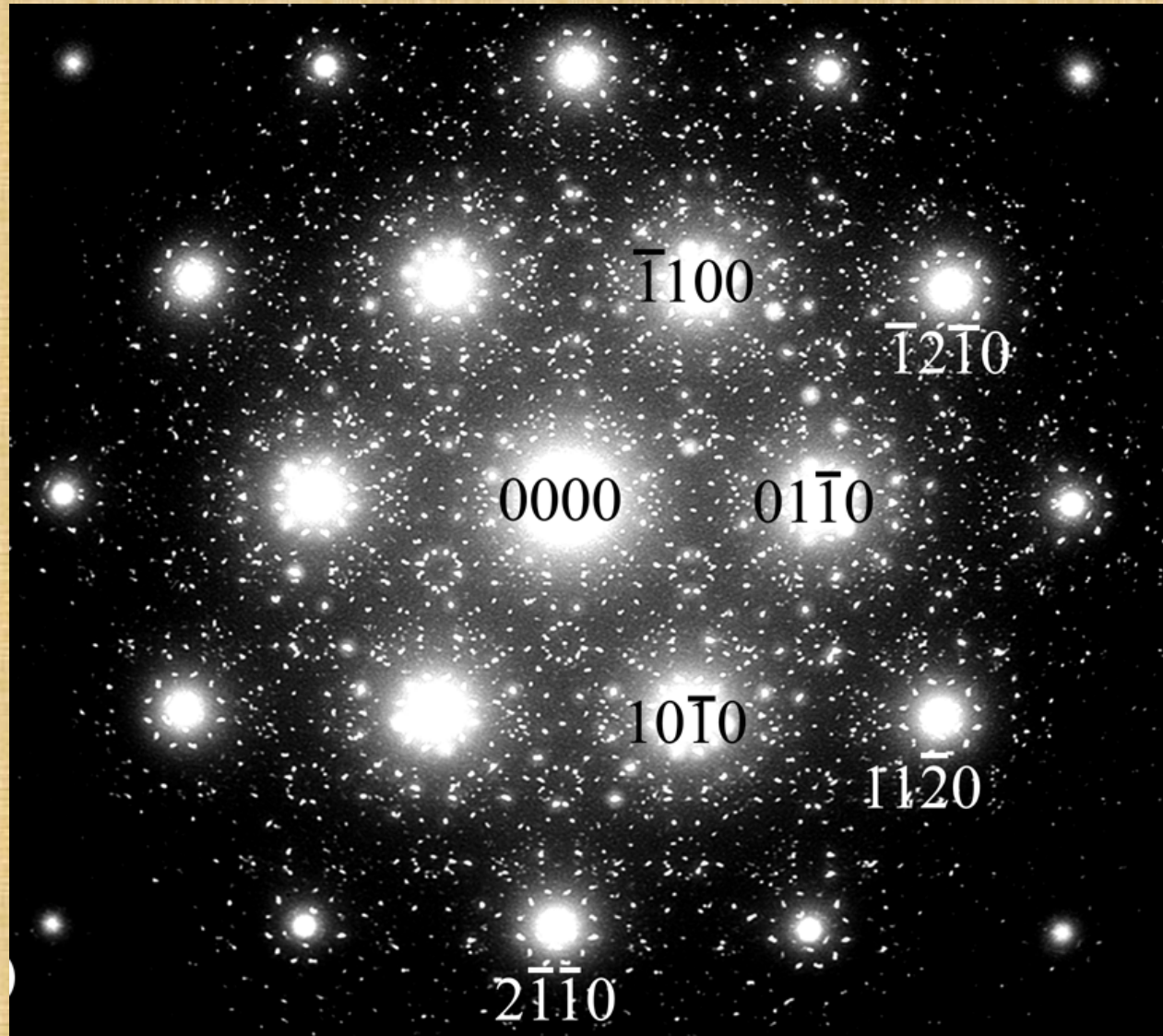
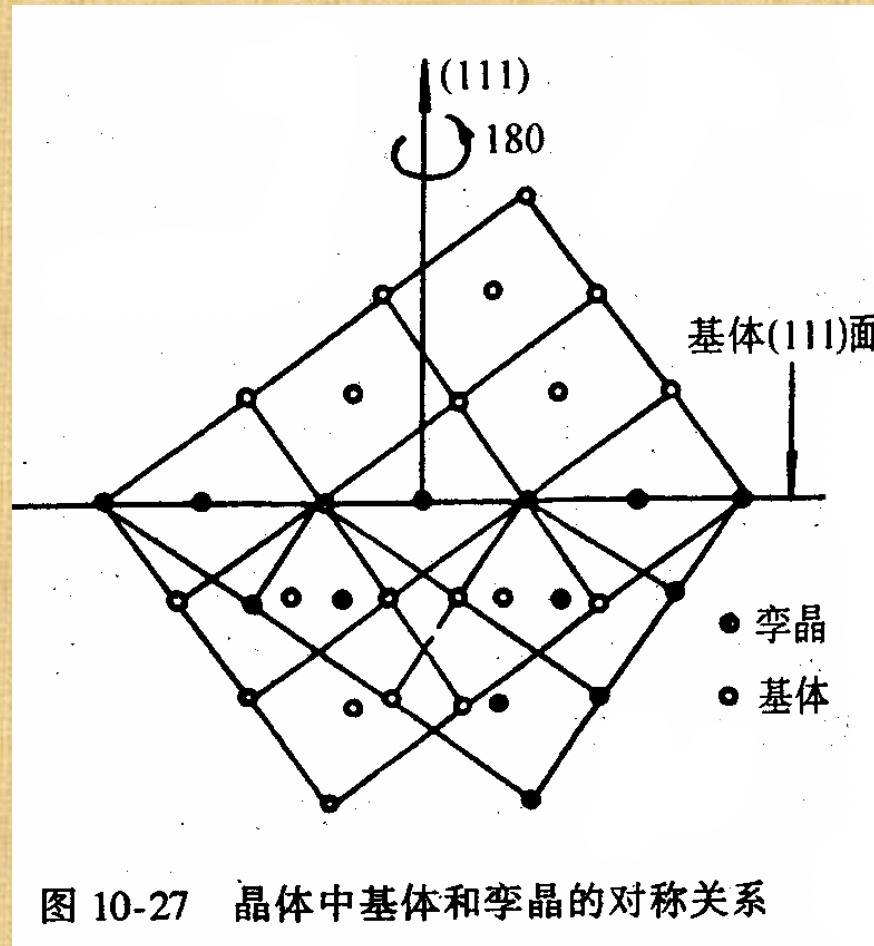


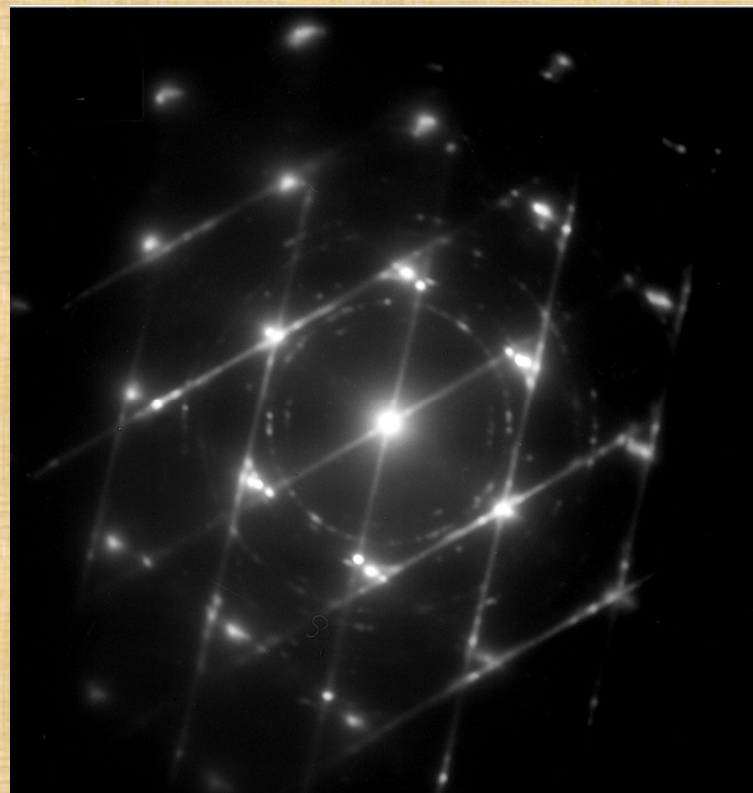
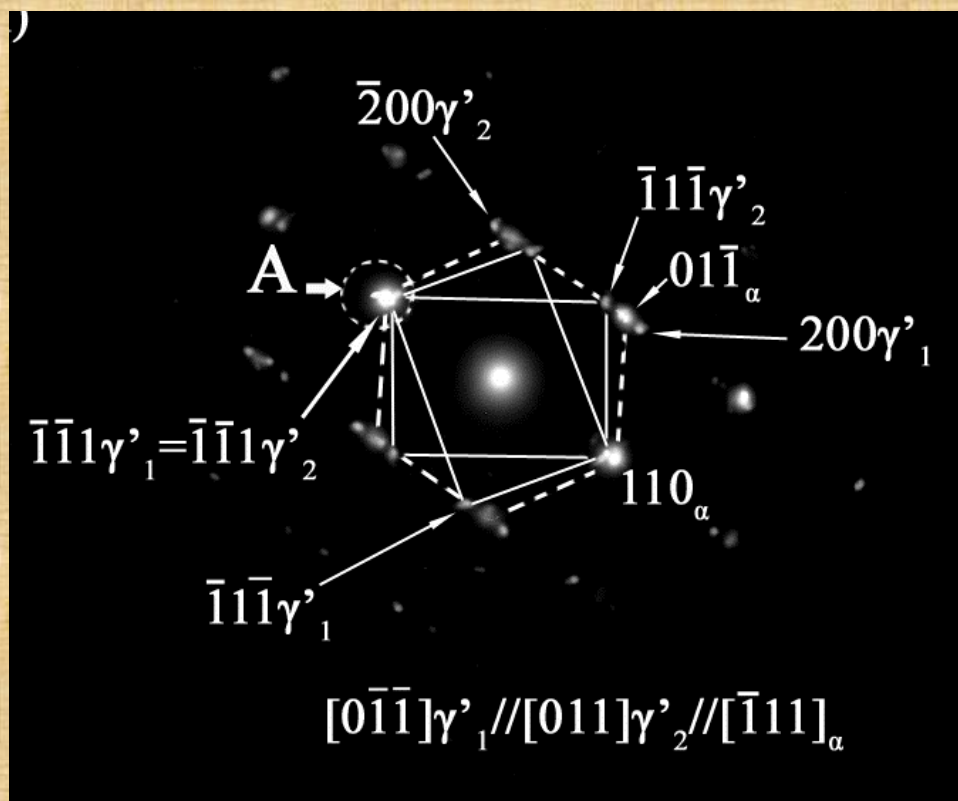
图 10-26 二次衍射斑点示意图

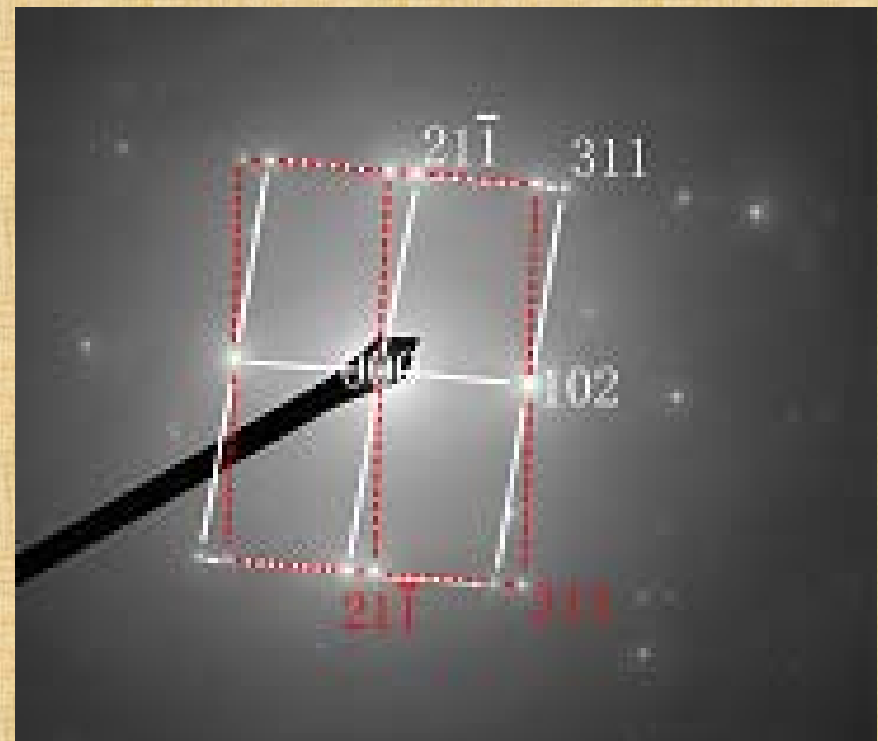
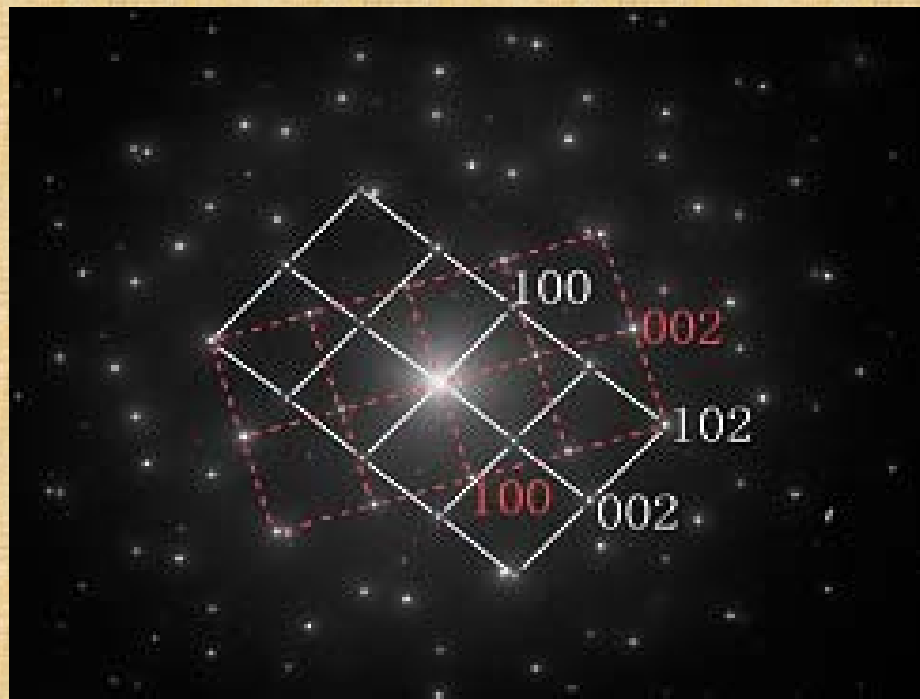
(a)重叠的两个晶体及相应的 g 矢量； (b)用爱瓦尔德球图解表示各 g 矢量之间的相对位置



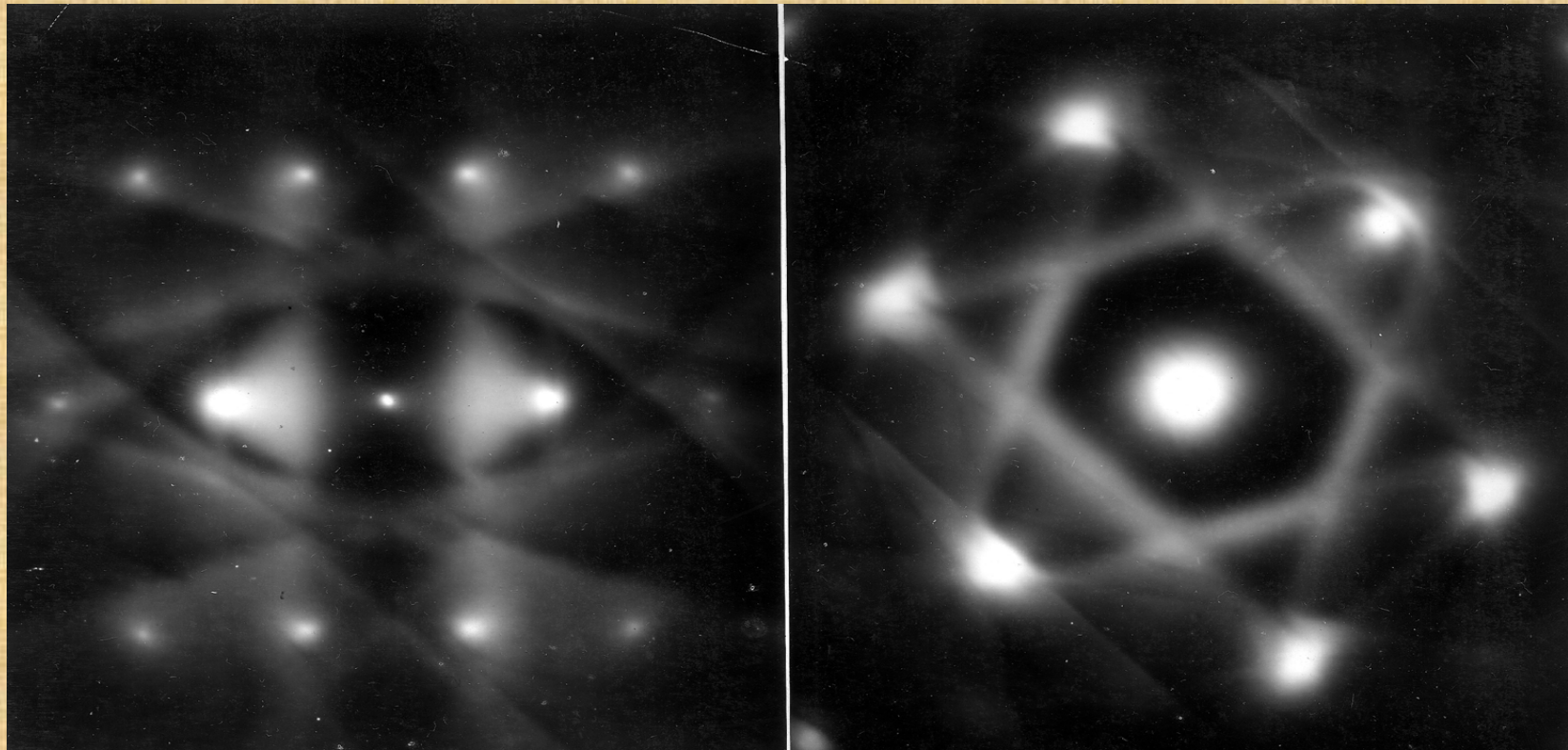
孪晶斑点







菊池衍射花样



本章重点

- § 电子衍射与X射线衍射相比有什么特点
- § 倒易点阵的概念及其性质
- § 爱瓦尔德球图解法与布拉格定律的关系
- § 晶带定律与零层倒易截面
- § 结构因子
- § 电子衍射基本公式: $K = \lambda L = Rd$
- § 有效相机常数
- § 怎样实现电子衍射操作
- § 掌握立方晶体的电子衍射花样的标定方法。

第十一章 晶体薄膜样品成像分析

§ 11-3 薄膜样品的制备

§ 11-4 衍射衬度成像原理

§ 11-5 消光距离

§ 11-6 衍射衬度成像分析





§ 11-3 薄膜样品的制备

§ 11-4 衍射衬度成像原理

复型样品（非晶）-----进行表面形貌分析-----质厚衬度原理

晶体薄膜样品-----可以观察内部的精细结构，比如晶体缺陷、界面等，还可进行电子衍射分析-----衍射衬度成像原理



合乎要求的薄膜样品必须具备下列条件：

- ❖首先，薄膜样品的组织结构必须和大块样品相同，在制备过程中，这些组织结构不发生变化。
- ❖第二，样品相对于电子束而言必须有足够的“透明度”，因为只有样品能让电子束透过，才有可能进行观察和分析。
- ❖第三，薄膜样品应有一定的强度和刚度，在制备、夹持和操作过程中，有一定的机械力作用下不会引起变形或损失。
- ❖最后，在制备过程中不允许表面产生氧化和腐蚀。氧化和腐蚀会使样品的透明度下降，并造成多种假像。

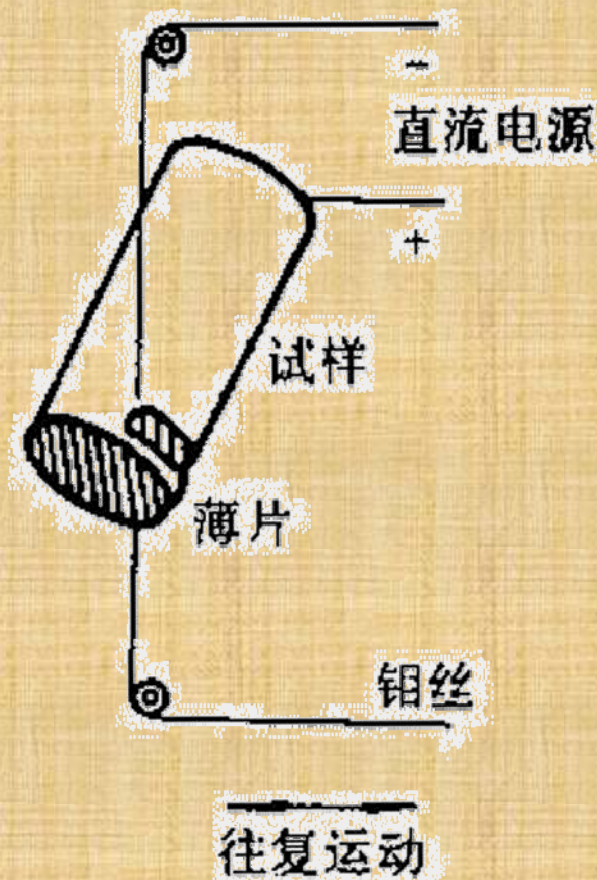
5.2.2 工艺过程

➤ 第一步骤是从实物或大块试样上切割厚度为0.3~0.5mm厚的薄片。（电火花线切割法——是目前用的最广泛的方法，切割时损伤层比较浅，可以通过后续的磨制或减薄过程去除。电火花切割只能用导电样品，对于陶瓷等不导电样品可用金刚石刃内圆切割机切片。）见右图。

➤ 第二步骤是样品薄片的预先减薄。预先减薄的方法有两种，即机械法和化学法。

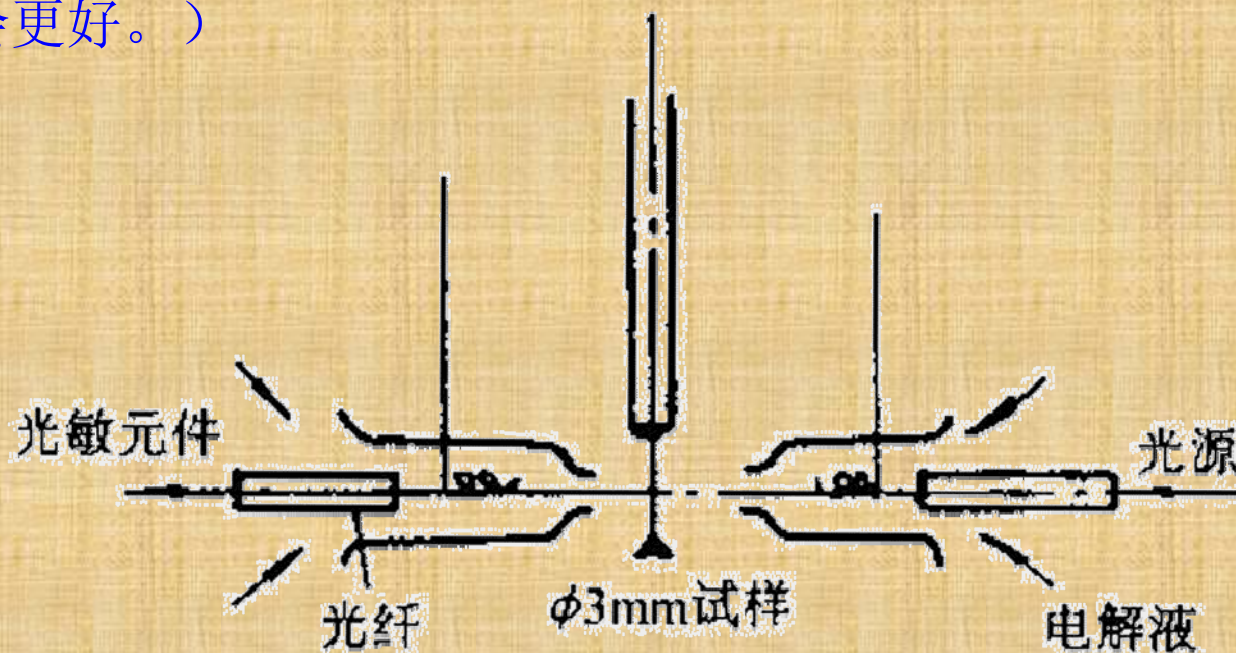
（机械减薄法——是通过手工研磨来完成的）；

（化学薄化法——这种方法是把切割好的金属薄片放入配制好的化学试剂中，使它表面受腐蚀而继续减薄。因为合金中各组成相的腐蚀倾向是不同的，所以在进行化学腐蚀减薄时，应注意减薄液的选择。化学减薄的速度很快，应注意操作时必须动作迅速。优点：表面没有机械硬化层，薄化后样品的厚度可以控制在 $20\sim 50\mu m$ ）。



金属薄片的线切割

第三步骤是最终减薄。目前效率最高和操作最简便的方法是双喷电解抛光法；下图为一台双喷式电解抛光装置的示意图。用双喷抛光装置制备好的样品可以直接装入电镜，进行分析观察。（如果要求较高的金属薄膜样品，再双喷后再进行离子减薄，观察效果会更好。）



双喷式电解减薄装置示意图

对于不导电的陶瓷薄膜样品，可采用如下工艺。（首先采用金刚石刃内圆切割机切片，再进行机械研磨，最后采用离子减薄。所谓离子减薄就是离子束再样品的两侧以一定的倾角（ $5^{\circ} \sim 30^{\circ}$ ）轰击样品，使之减薄。）

一. 衍射衬度的含义

1. 衍射衬度——对晶体样品，电子将发生相干散射而形成衍射，所以在晶体样品的成像过程中，起决定作用的是晶体对电子的衍射，由样品各处衍射束强度的差异形成的衬度为衍射衬度，简称衍衬。

2. 影响衍射衬度的主要因素：是晶体取向和结构振幅，对没有成分差异的单相材料，衍射衬度是由样品各处满足布拉格条件程度的差异造成的。

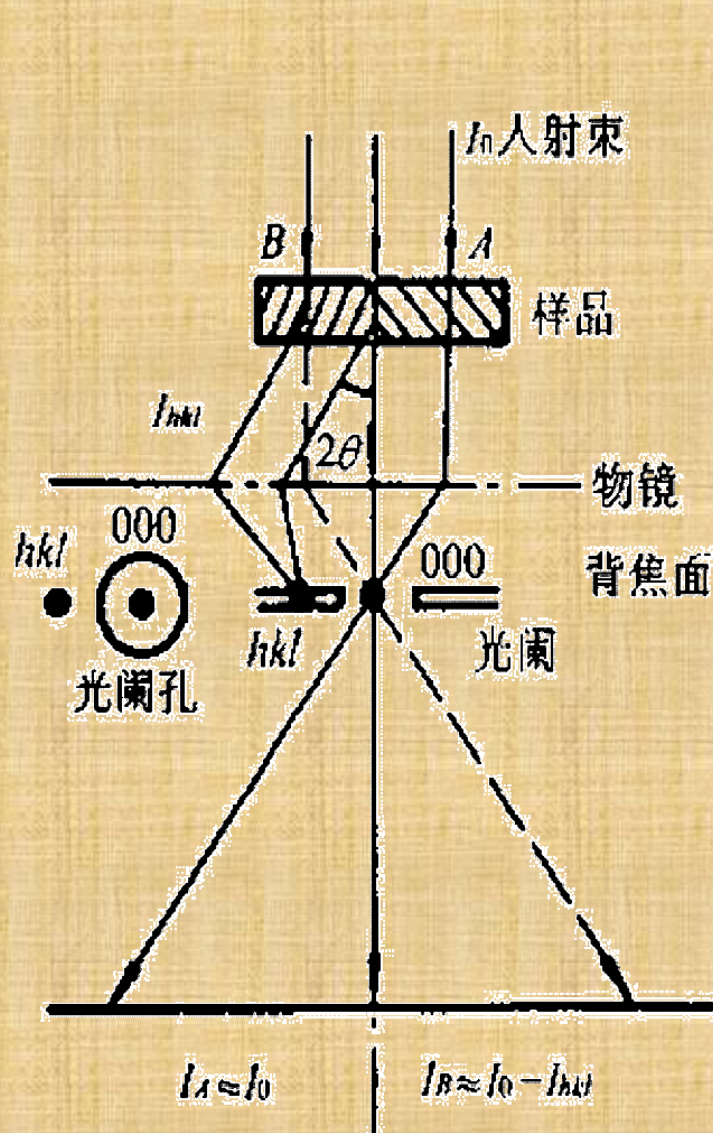
3. 衍射衬度的形成

假设: $I_0 = I_{\text{HKL}} + I_{\text{透}}$

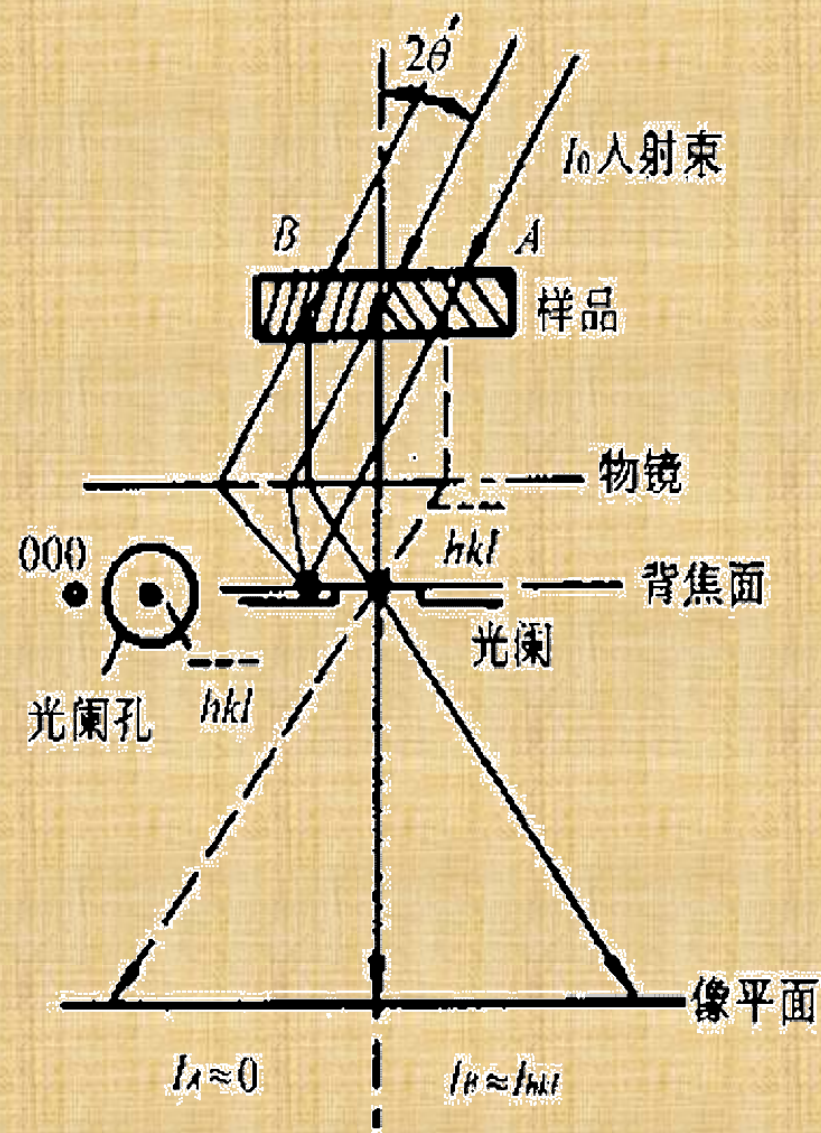
①相邻晶粒A、B: 取向不同

B晶粒: (HKL) 晶面满足布拉格角 θ , 产生衍射, 衍射束强度为 I_{HKL} 。
 $I_0 = I_{\text{HKL}} + I_{\text{透}}$

A晶粒: 所有晶面均不产生衍射。透射束强度近似等于入射束 I_0



(a)



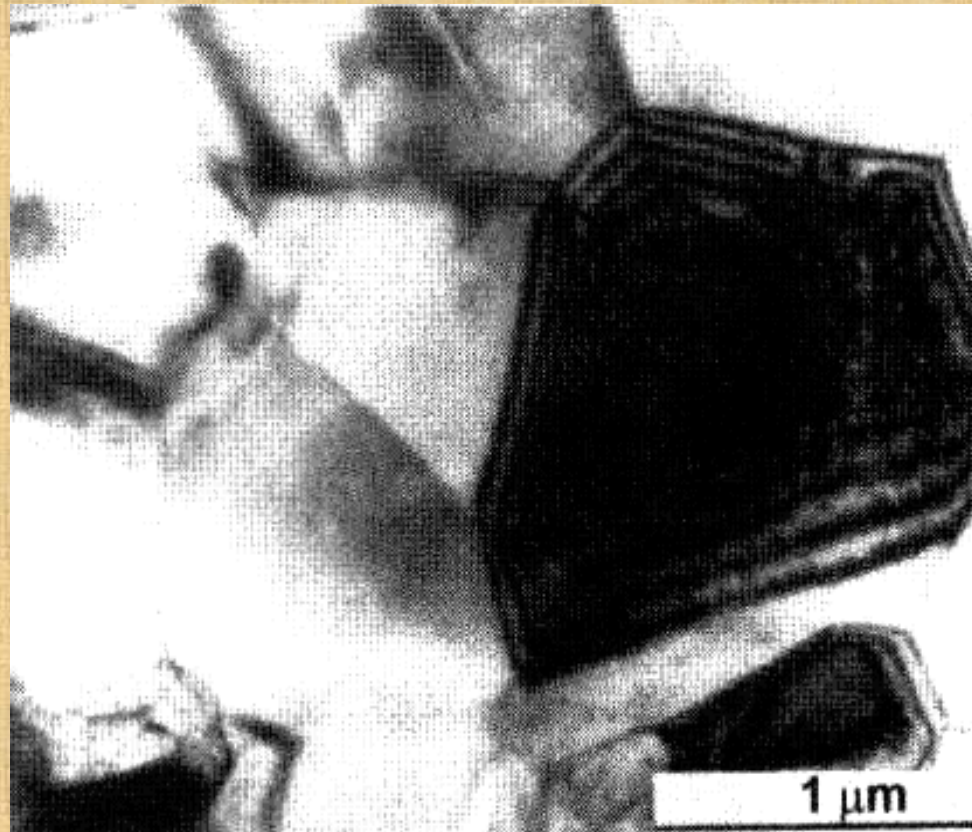
(b)

衍射成像原理

② 在物镜背焦面上加一光阑，挡住B晶粒的衍射束，让透射束通过光阑到达像平面成像。

像平面上A、B晶粒的亮度不同： $I_A \approx I_0$
 $I_B \approx I_0 - I_{HKL}$

A晶粒亮，B晶粒暗，表现出衬度不同的像。



正方 ZrO_2 多晶的明场像

二 衍射衬度原理

- § 1 衍射衬度原理是晶体薄膜样品在TEM中的成像原理；
- § 2 由于电子束在晶体中会产生衍射现象，在薄晶样品中可近似认为只有透射束和衍射束；
- § 3 由于样品中各微区晶体取向和结构的差异，故其满足衍射条件或衍射强度不同；
- § 4 因此，采用物镜光阑挡住衍射束让透射束成像（或挡住透射束让衍射束成像），可获得具有一定衬度的图像。

三. 明场像与暗场像

明场像 (BF) ——让透射束通过物镜光阑而把衍射束挡掉得到图像衬度的方法叫做明场成像，所得到的像叫明场像。

暗场像 (DF) ——通过调节物镜光阑孔位置，挡住透射只让衍射束 I_{HKL} 通过光阑孔成像的方式叫暗场成像，所成的像称为暗场像。

中心暗场成像（CDF）（见图11-3）：

把入射电子束方向倾斜 2θ 角度，而物镜光阑仍在光轴位置，让衍射束平行于光轴通过物镜光阑孔成像，而让透射束成为离轴光线被物镜光阑挡掉的成像模式。

小 结

在衍衬成像方法中，某一最符合布拉格条件的（ hkl ）晶面组强衍射束起着十分关键的作用。因为它直接决定了图像的衬度。特别是在暗场条件下，像点的亮度直接等于样品上相应的物点在光阑孔所选定的那个方向上的衍射强度，而明场像的衬度特征是跟它互补的（至少在不考虑吸收的时候是这样的）。正是因为衍射图像完全是由衍射强度的差别所产生的，所以这种图像必将是样品内不同部位晶体学特征的直接反映。

§ 11-5 消光距离



❖ 一. 消光距离的引出



1. 前提条件-----简单的双光束条件



2. 透射波---和入射波方向相同



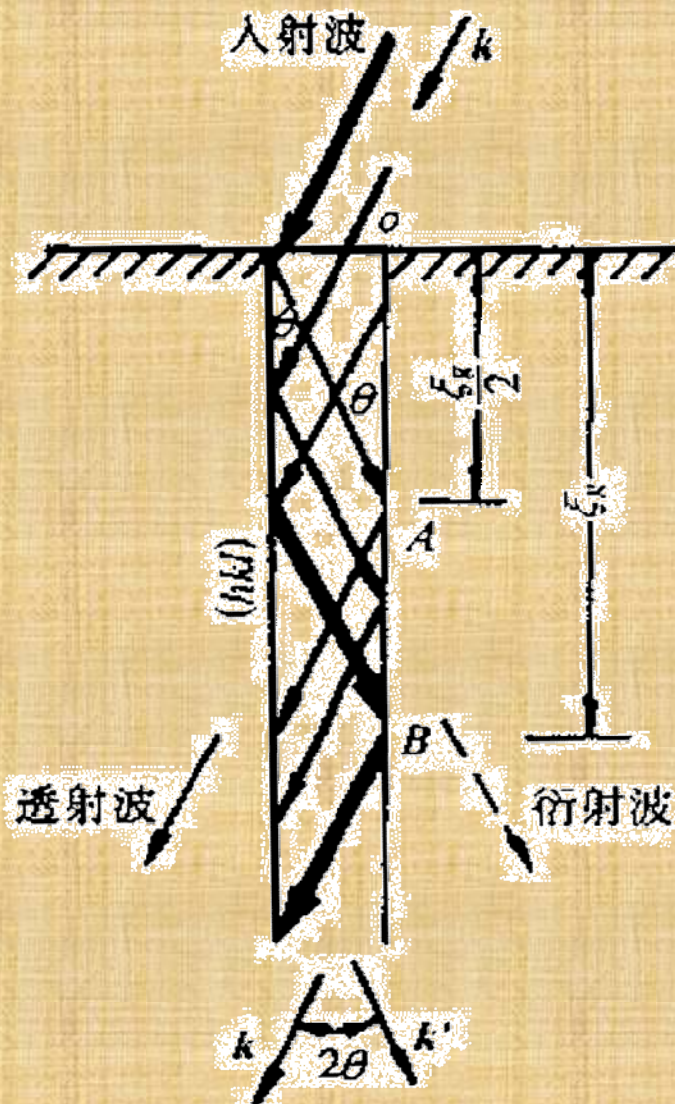
衍射波



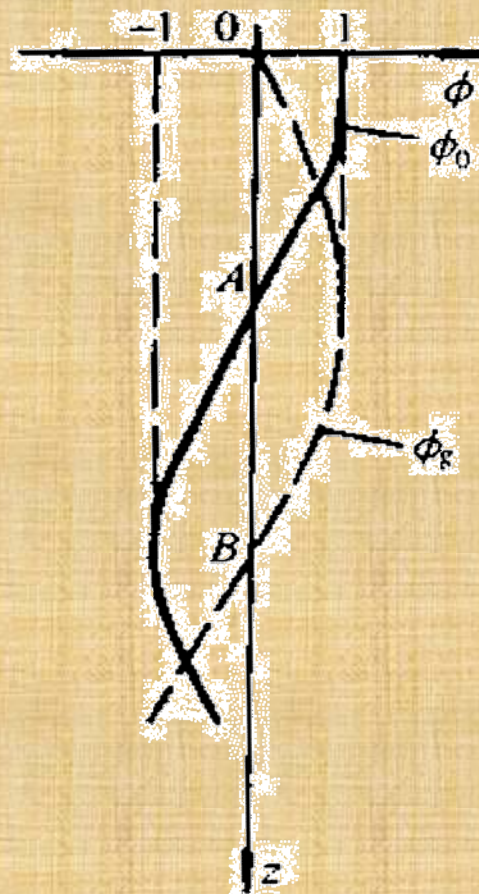
3. 衍射波强度随厚度的变化



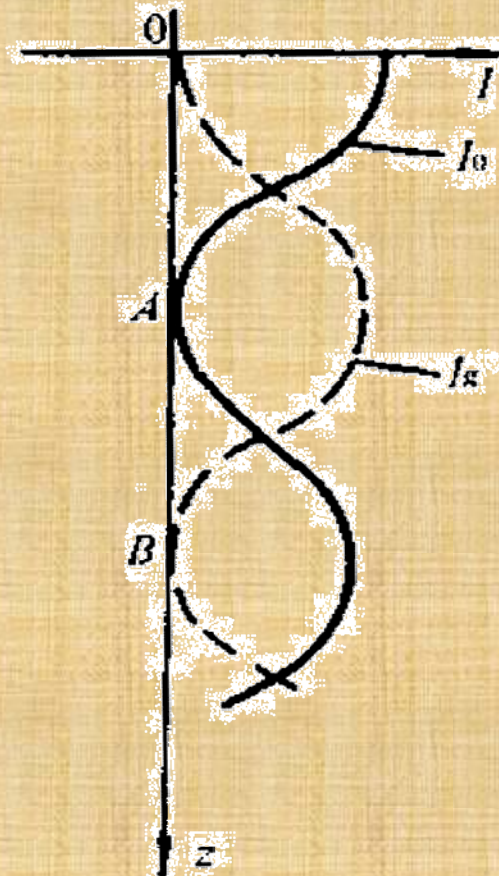
4. 衍射波强度和透射波强度之间的转化



(a) 布拉格位向下的衍射
(箭头粗细表示振幅绝对值或强度的大小)



(b) 振幅变化



(c) 强度变化

在 (hkl) 晶面为精确的布拉格位向时电子波在晶体深度方向上的传播

二. 消光距离

➤ 1消光距离----由于强烈的动力学相互作用，使透射波和衍射波强度在晶体深度方向上发生振荡，振荡的深度周期叫做消光距离，记做 ξ_g 。

$$\xi_g = \frac{\pi V_c \cos \theta}{\lambda F_g}$$

式中 V_c ——晶胞体积；

θ ——衍射晶面的布拉格角；

F_g ——衍射晶面的结构因子。

2. ξ_g 影响的因素

§ 内因:

- a. 晶胞的大小、晶体结构;
- b. 结构因子: 即原子的种类、数量、位置;
- c. 参与衍射的晶面。

外因: 电子束波长 (或加速电压)

(a) 加速电压为 100 kV 时的消光距离

晶 体	Z	点 阵	hkl			
			110	111	200	211
Al	13	<i>fcc</i>		56	68	
Ag	47	<i>fcc</i>		24	27	
Au	79	<i>fcc</i>		18	20	
Fe	26	<i>bcc</i>	28		40	50

晶 体	Z	点 阵	$hkil$		
			$10\bar{1}0$	$11\bar{2}0$	$20\bar{2}0$
Mg	12	<i>hcp</i>	150	140	335
Zr	40	<i>hcp</i>	60	50	115

(b) 消光距离随加速电压的变化

晶 体	hkl	50 kV	100 kV	200 kV	1 000 kV
Al	111	41	56	70	95
Fe	110	20	28	41	46
Zr	$10\bar{1}0$	45	60	90	102

443

§ 11-6 衍衬运动学简介

一. 前言



衍射衬度图像分析——必须借助于电子衍射的运动学或动力学理论。



运动学和动力学理论的主要区别：




运动学---不考虑吸收的前提下，衍射线强度随电子束的透入深度增大，透射束不断减弱。




动力学---透射束衍射线能量在厚度方向交替变化。

二. 运动学基本假设

1. 运动学理论有两个先决条件

 (1) 不考虑衍射束和入射束之间的相互作用，也就是说两者之间没有能量的交换。（存在偏离矢量）

 (2) 不考虑电子束通过晶体样品时引起的多次反射和吸收。换言之，由于样品非常薄，因此反射和吸收可以忽略。



2. 基本假设

(1) 双光束近似

假定电子束透过薄晶体试样成像时，除了透射束外只存在一束较强的衍射束。这束较强衍射束的反射晶面位置接近布拉格条件，但不是精确符合布拉格条件（即存在一个偏离矢量 s ）。

如此假设原因：

①存在一个偏离矢量可使衍射束强度远小于透射束，可保证二者之间无能量转换；

②可认为 $I_{\lambda} = I_{\text{衍}} + I_{\text{透}}$

(2) 柱体近似

-----把成像单元缩小到和一个晶胞相当的尺度。可以假定透射束和衍射束都能在一个和晶胞尺寸相当的晶柱内通过，此晶柱的截面积等于或略大于一个晶胞的底面积，相邻晶柱内的衍射波不相干扰，晶柱底面上的衍射强度只代表一个晶柱内晶体结构的情况。因此只要把各个晶柱底部的衍射强度记录下来，就可以推测出整个晶体下表面的衍射强度（衬度）。

三. 理想晶体的衍射强度

1. 理想晶体的衍射强度 I_g (柱体下表面处)

$$I_g = \Phi_g \cdot \Phi_g^* = \left(\frac{\pi^2}{\xi_g^2} \right) \frac{\sin^2(\pi t s)}{(\pi s)^2}$$

公式的得出： 晶柱上表面到下表面各层原子面在衍射线方向衍射波振幅叠加的总合，根据下表面振幅求出强度。

2. 等厚条纹（衍射强度随样品厚度的变化）

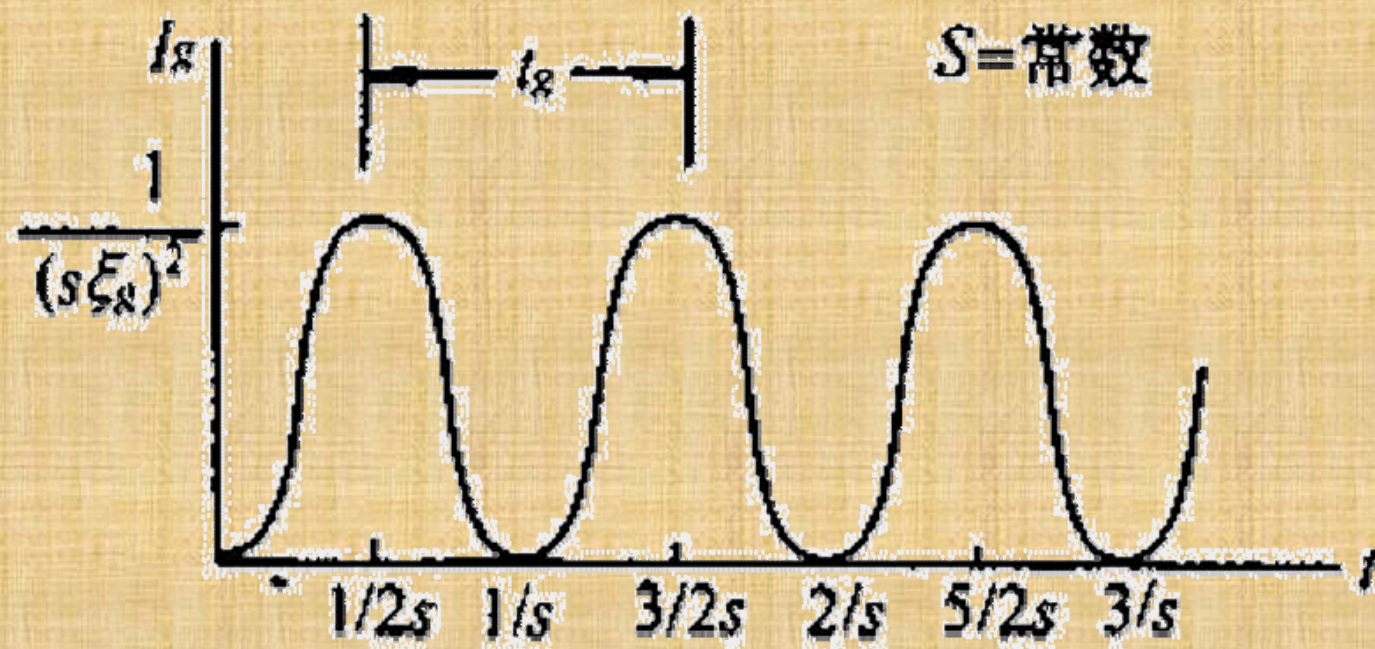
①条件：如果晶体保持在确定的位向，则衍射晶面偏离矢量 s 保持恒定，则 随晶体厚度 t 变化。

②公式分析：

$$I_g = \frac{1}{(s \xi_g)^2} \sin^2(\pi t s)$$

a 当 $t=n/s$ 时, $I_g=0$

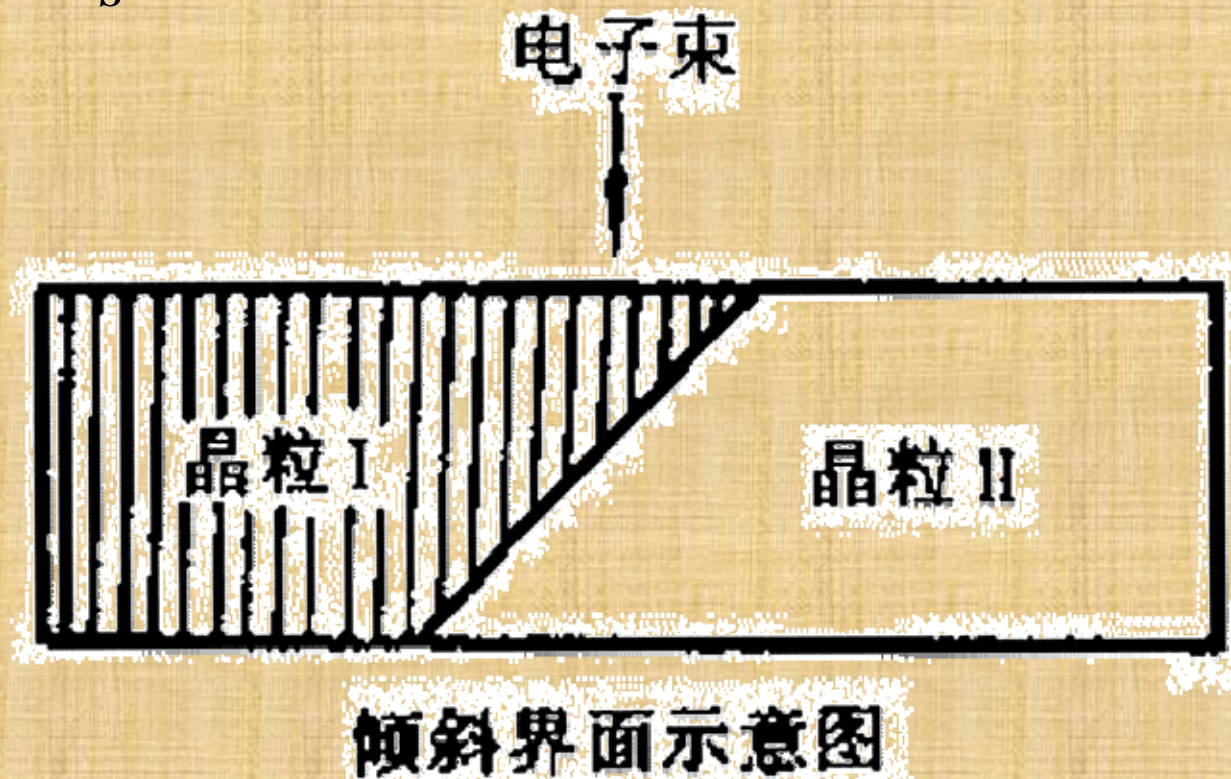
b 当 $t= (n+1/2) /s$ 时, $I_g= 1/ (s \xi_g)^2$

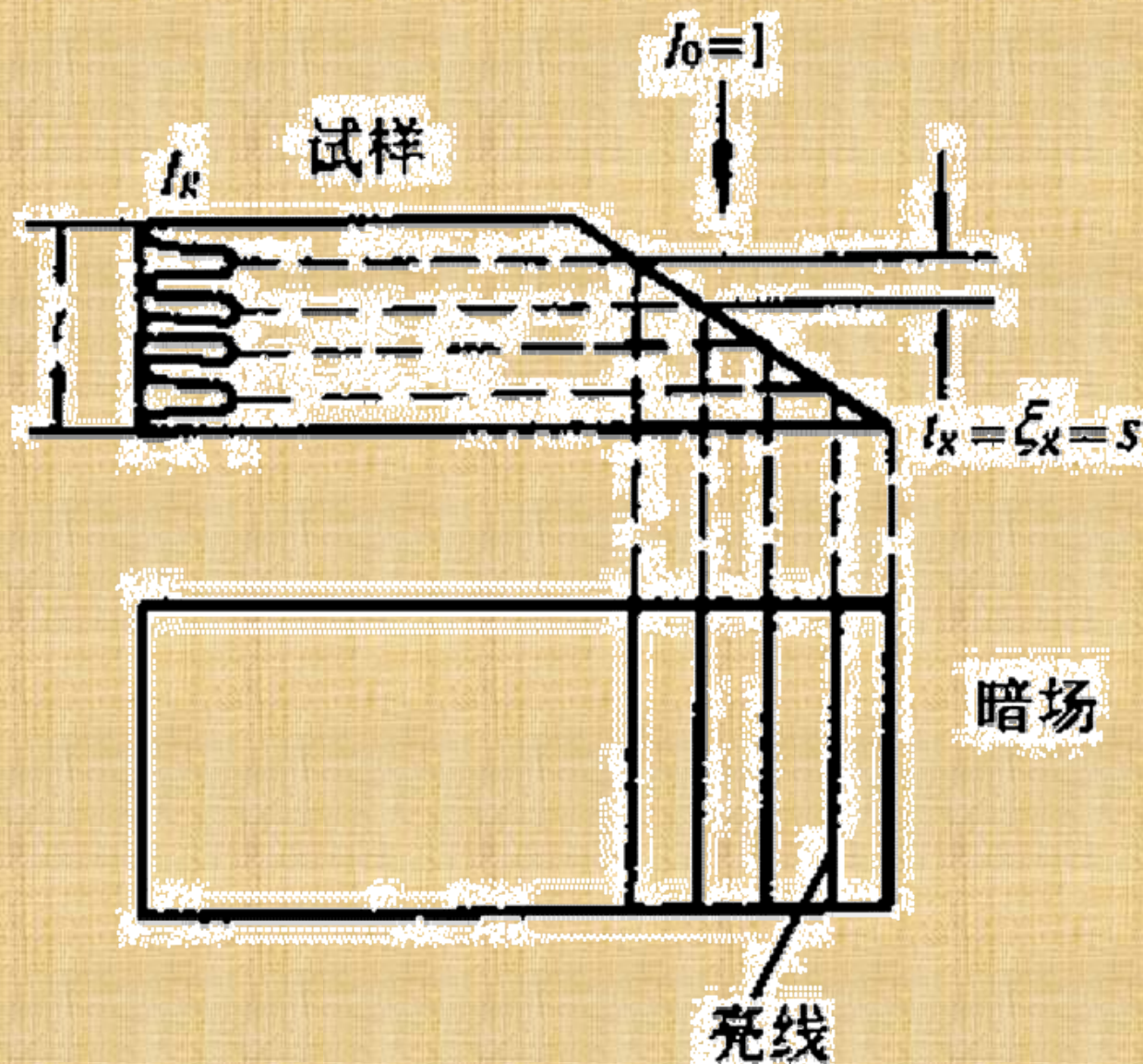


衍射强度 I_g 随晶体厚度 t 的变化

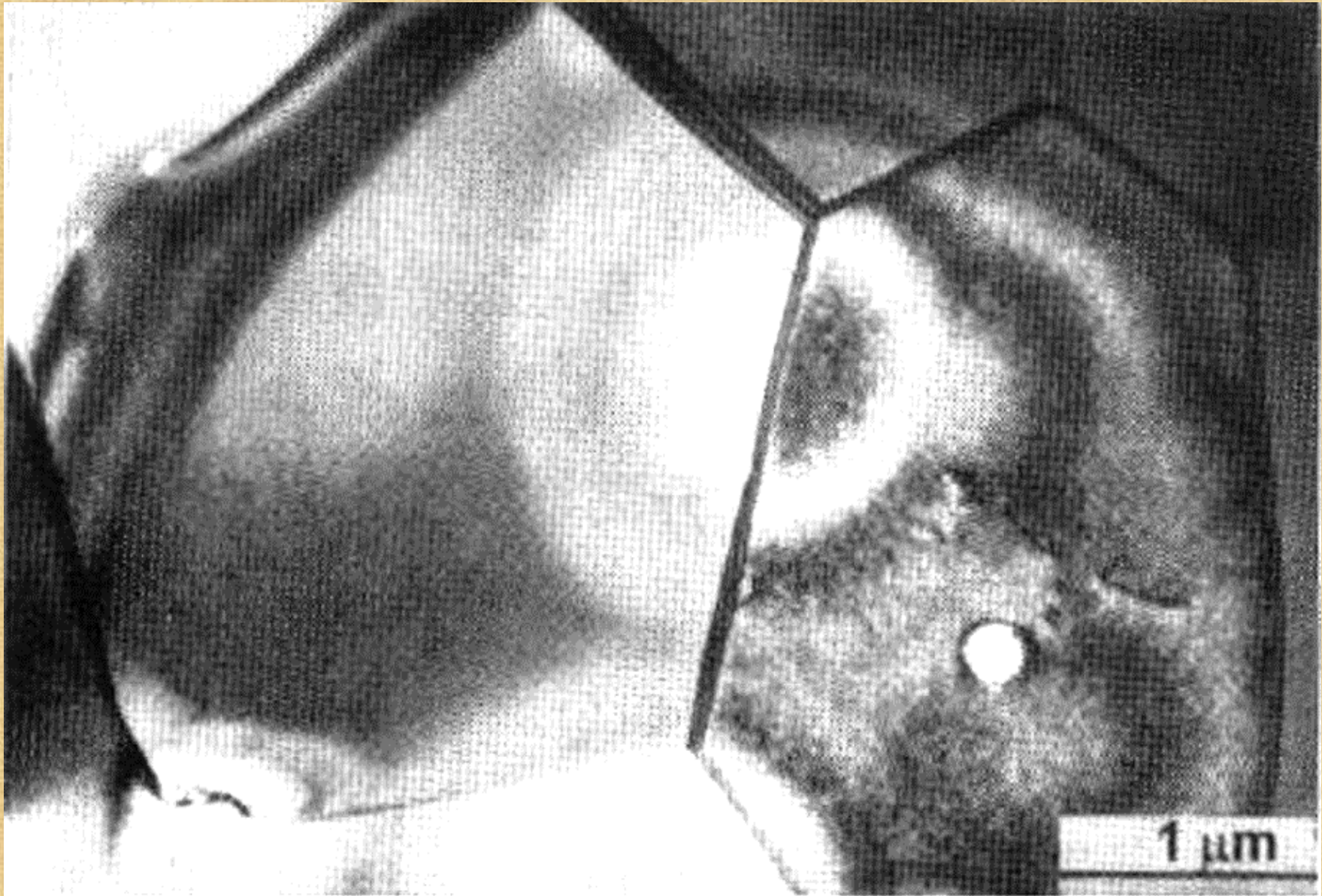
③应用：

倾斜晶界：衬度为明暗相间的条纹，亮暗周期为 $\frac{1}{S}$ ， $t_g = \frac{1}{S}$ 条纹上晶体厚度相等——称为等厚条纹。





等厚条纹形成原理的示意图

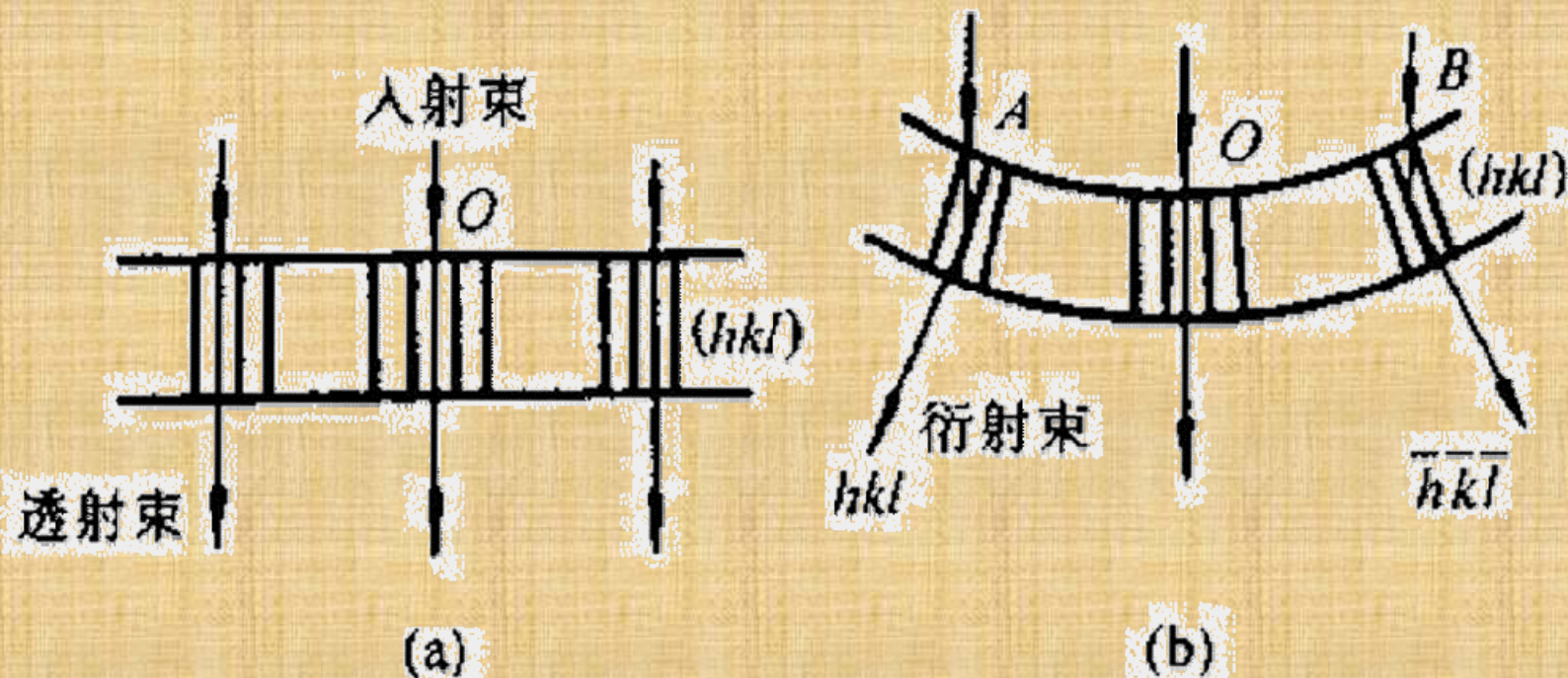


立方 ZrO_2 倾斜晶界条纹

453

3. 等倾条纹

①条件： $t = \text{常数}$ ，如果把没有缺陷的薄晶体稍加弯曲，薄晶体上各点具有不同的偏离矢量 s （晶体位向发生连续变化），此时强度随 s 变化。则在衍衬图像上可以出现等倾条纹。



等倾条纹形成原理示意图

(a) 未经弯曲的晶体；(b) 晶体弯曲后衍射条件的变化

454

②公式分析:

$$I_g = \frac{(\pi t)^2}{\xi_g^2} \cdot \frac{\sin^2(\pi t s)}{(\pi t s)^2}$$



a. 当 $s = (n+1/2)/t$ 时, I_g 有极大值, 如 $s=0$, $\pm 3/2t, \pm 5/2t, \dots$ 。



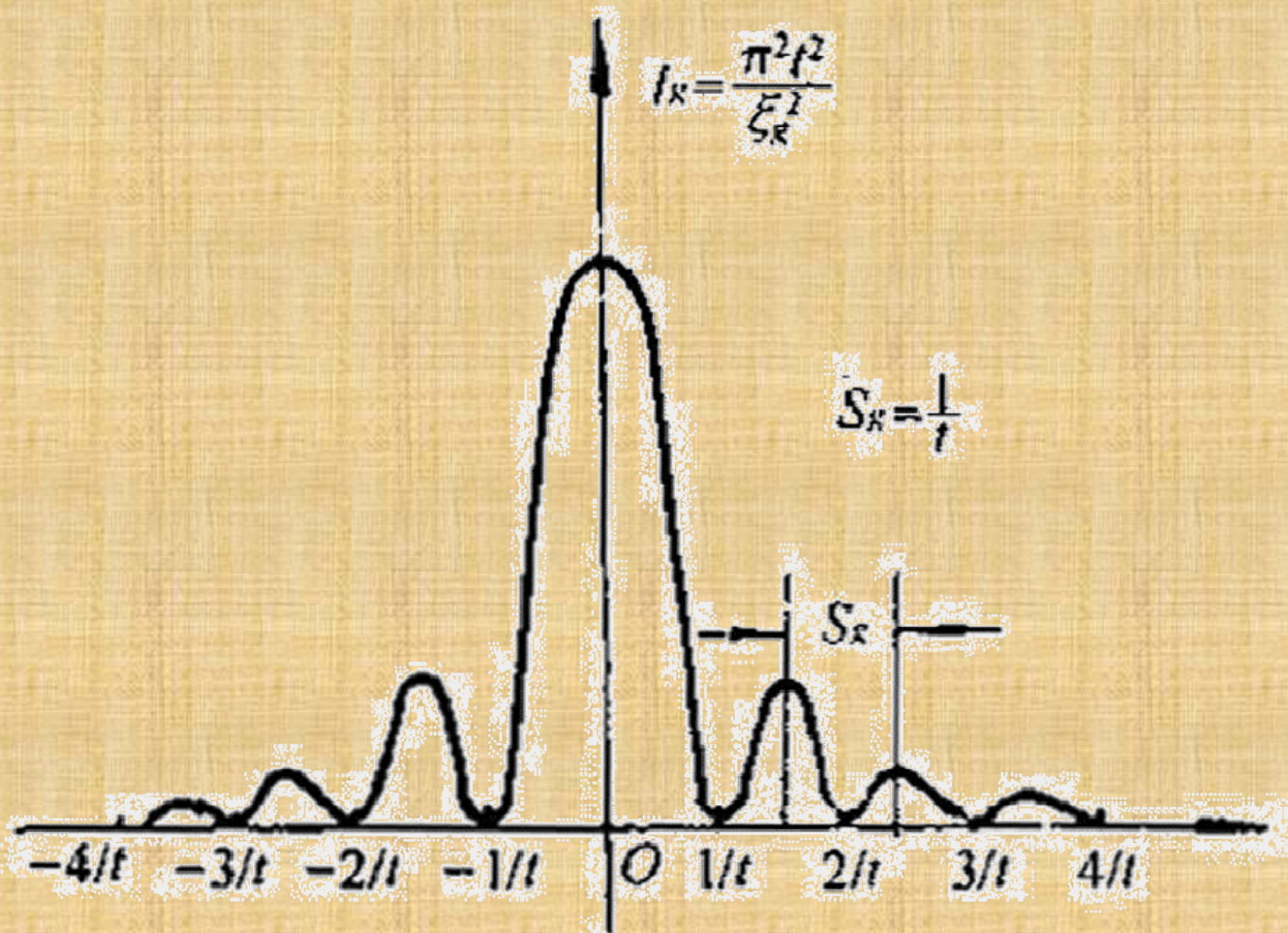
b. 当 $s = \pm n/t$ 时, $I_g = 0$



衍射强度随 s 的变化发生周期振荡-----弯曲消光



衬度特点: 明暗相间的条纹, 称为等倾条纹。



衍射强度 I_g 随偏离矢量 s 的变化

③等倾条纹和等厚条纹的区别

a. 等倾条纹在视场中很容易移动。（样品受到电子束照射后，由于温度升高而变形，在视野中就可看到弯曲消光条纹的运动。此外，如果我们把样品稍加倾动，弯曲消光条纹就会发生大幅度扫动。这些现象都是由于晶面转动引起偏移矢量大小改变而造成的。）

b. 如果样品的变形状态比较复杂，那么等倾条纹大都不具有对称的特征。

四. 非理想晶体的衍射衬度

电子穿过非理想晶体的晶柱后，晶柱底部衍射波振幅会

产生附加的位相差，这是因为晶体中存在缺陷时，晶柱会发生畸变。

非理想晶体晶柱底部衍射波振幅：

$$\Phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \sum_{\text{柱体}} e^{-i\phi'}$$

其中： $\phi' = \phi + \alpha$

α 为由缺陷引起的附加的位相角



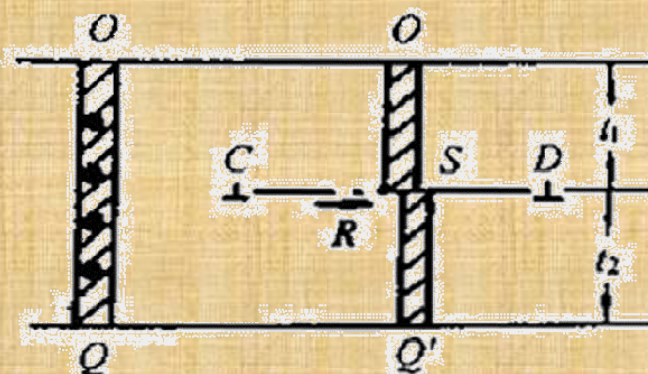
458

五. 晶体缺陷分析

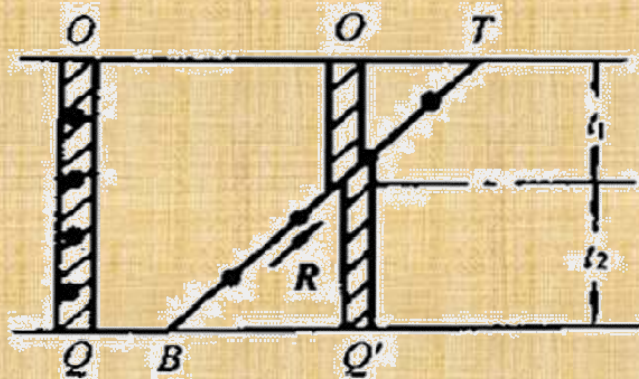
主要分析的晶体缺陷有下列三种，即层错、孪晶、位错和第二相粒子在基体上造成的畸变。

1. 层错

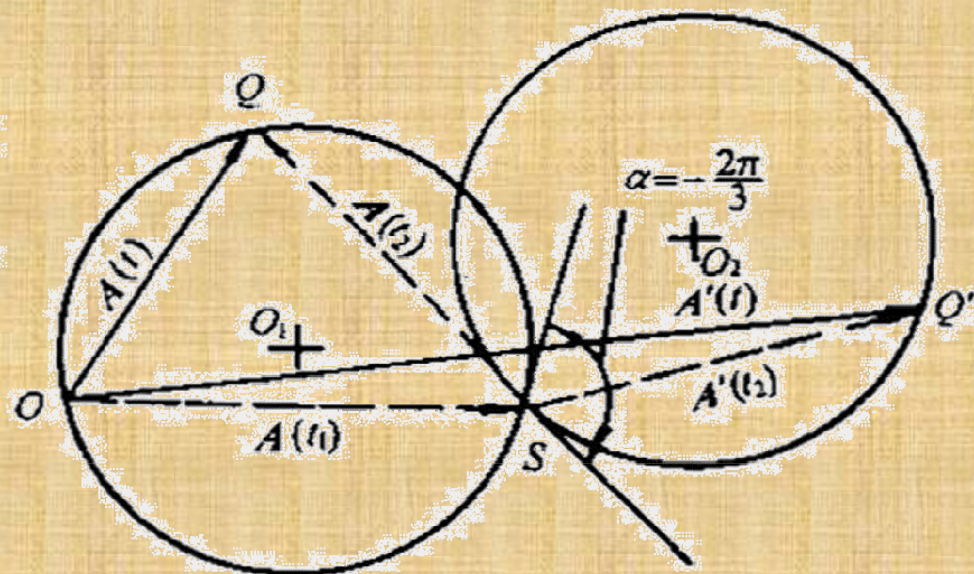
堆积层错是最简单的平面缺陷。层错发生在确定的晶面上，层错面上、下方分别时位向相同的两块理想晶体，但下方晶体相对于上方晶体存在一个恒定的位移 R 。



(a) 平行层错



(b) 倾斜层错



(c) 当 $\alpha = 2\pi g \cdot R = -\frac{2\pi}{3}$ 时的振幅-位相图

堆积层错的衬度来源

(1) 平行于表面的层错

- ❏ 衬度特征：存在层错的区域将与无层错区域出现不同的亮度，即构成了衬度。层错区显示为均匀的亮区或暗区。
- ❏ 衬度形成原因：由于层错面下方晶体相对于上方晶体存在一个恒定的位移 R ，因此层错区和未层错区衍射波合成振幅不同，衍射强度不同。

(2) 倾斜于薄膜表面的层错:

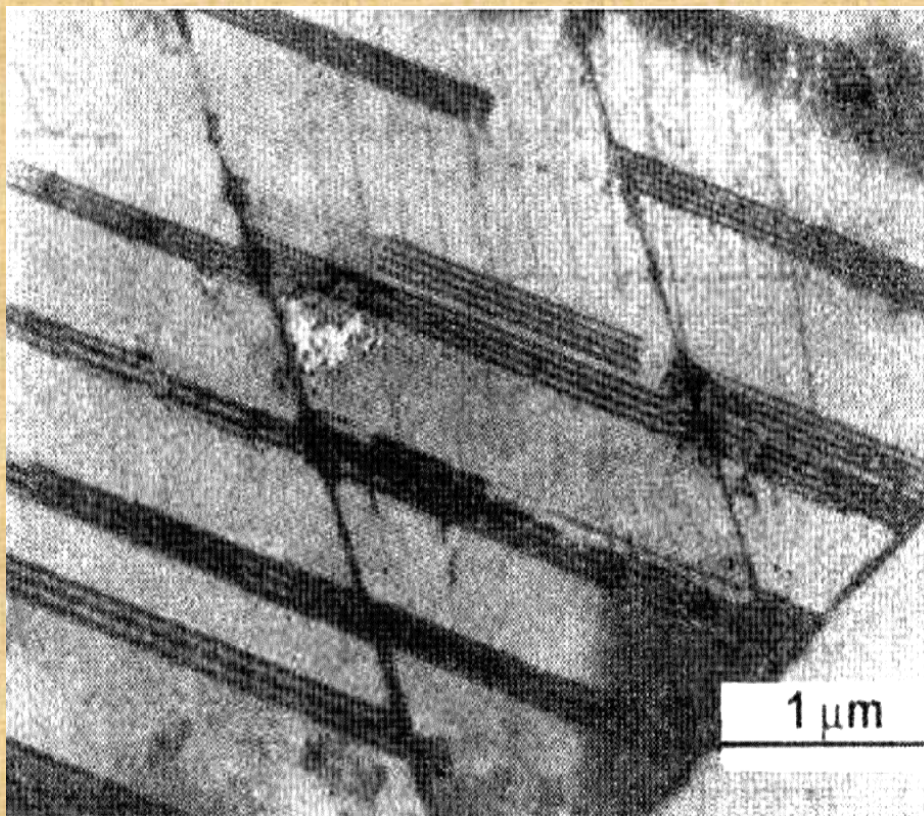
- § 衬度特征: 平行于层错面与样品表面交线的亮暗相间的等间距条纹。
- § 衬度形成原因: 层错面上的各点在样品厚度方向上的位置是连续变化的, 因此晶体底部的衍射线强度随厚度发生周期性变化。
- § 若用平行于层错面的衍射线成像, 层错衬度消失。

2 孪晶

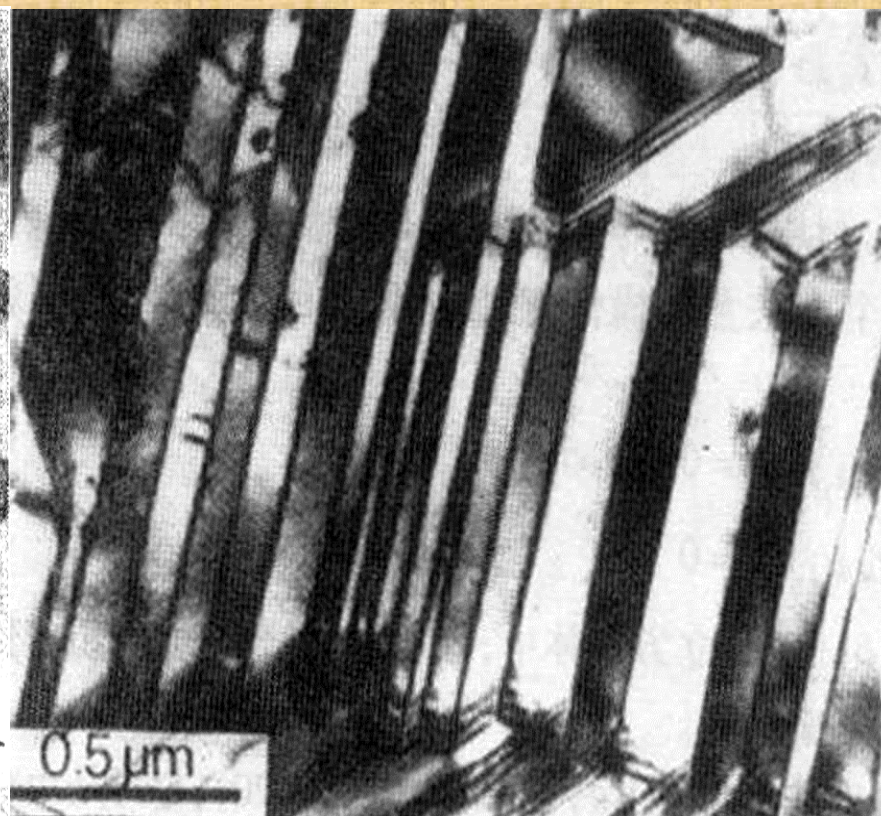
- § 衬度特征：黑白相间、宽度不等的平行条带。若孪晶界为倾斜晶界，则出现等厚条纹。
- § 衬度形成原因：孪晶和基体之间位向不同，若用基体的某晶面作衍射面，则孪晶区无衍射线，在明场下孪晶区为亮区。

左下图给出了不锈钢中的层错照片。

右下图给出了单斜 ZrO_2 的孪晶照片。



不锈钢中的层错形态

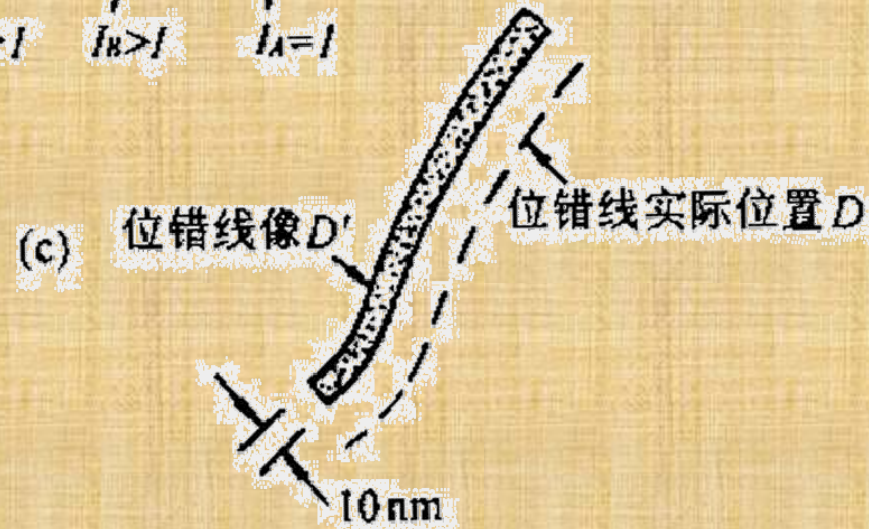
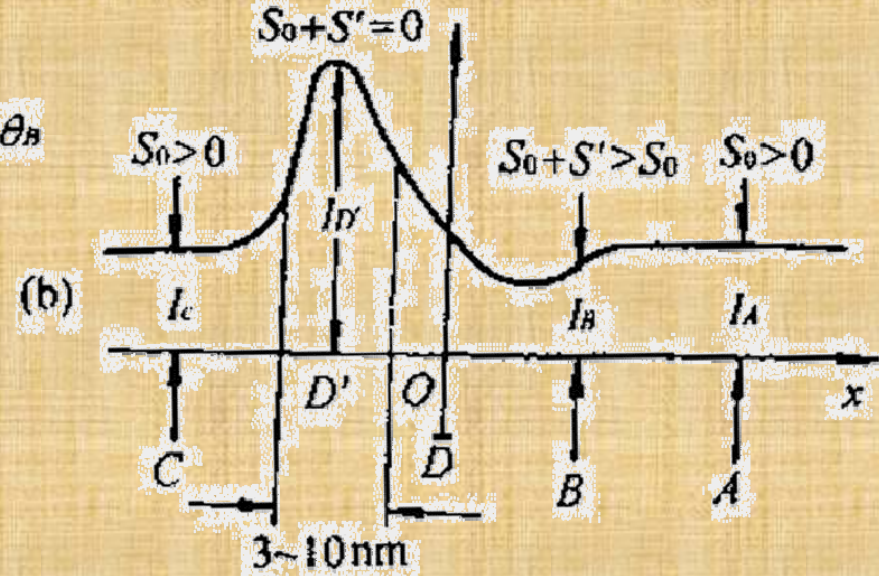
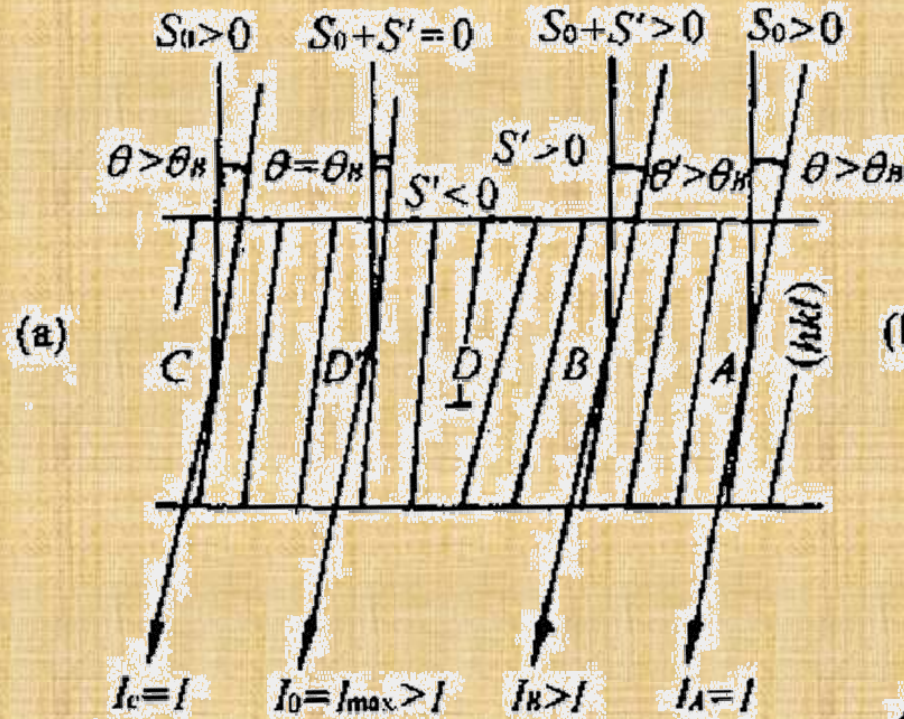


单斜 ZrO_2 中的孪晶形貌

3 位错

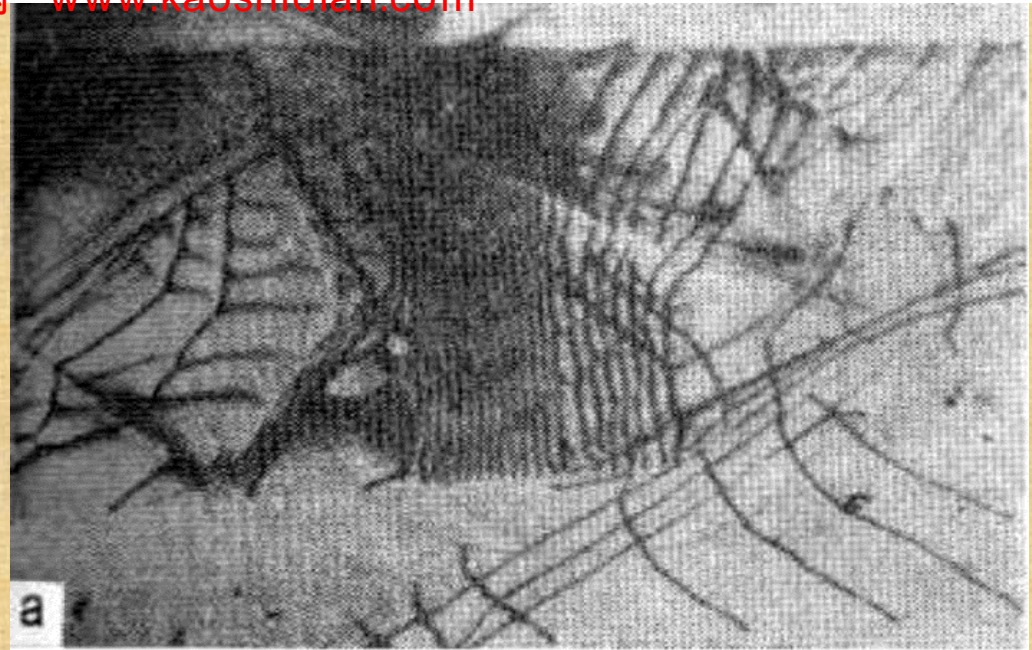
衬度特征：稍偏离其实际位置的黑线（明场）或白线（暗场）。

衬度形成原因：位错线两边晶面发生一定程度的局部转动，且转动方向相反，且离位错线越远转动量越小，使得位错线附近的衍射衬度发生变化，产生位错线的像。

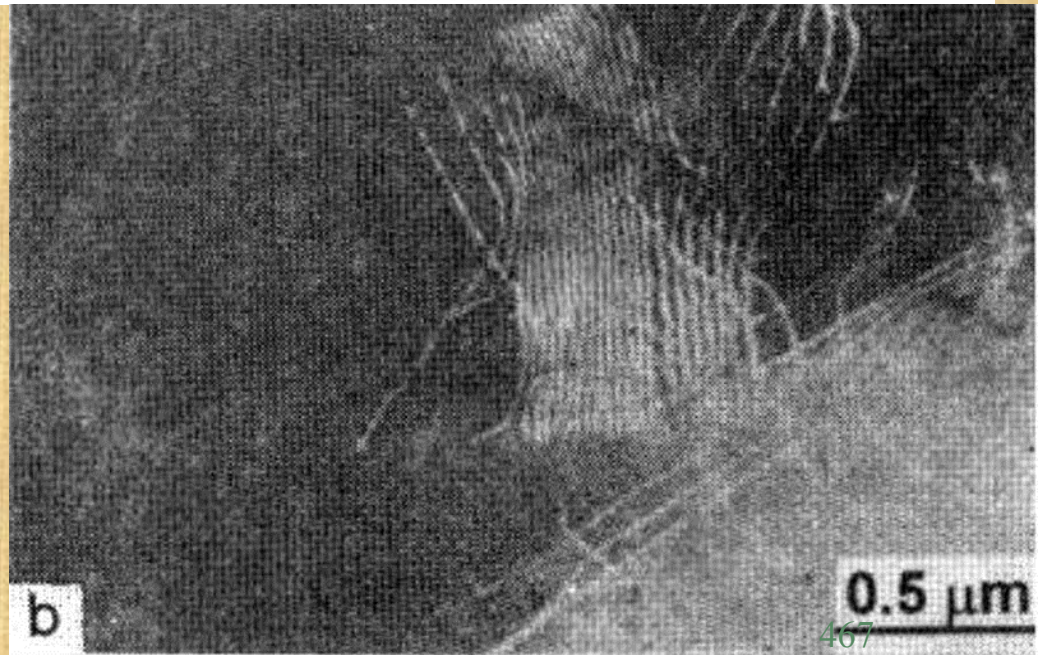


刃型位错衬度的产生及其特征

右图为不锈钢中的位错线

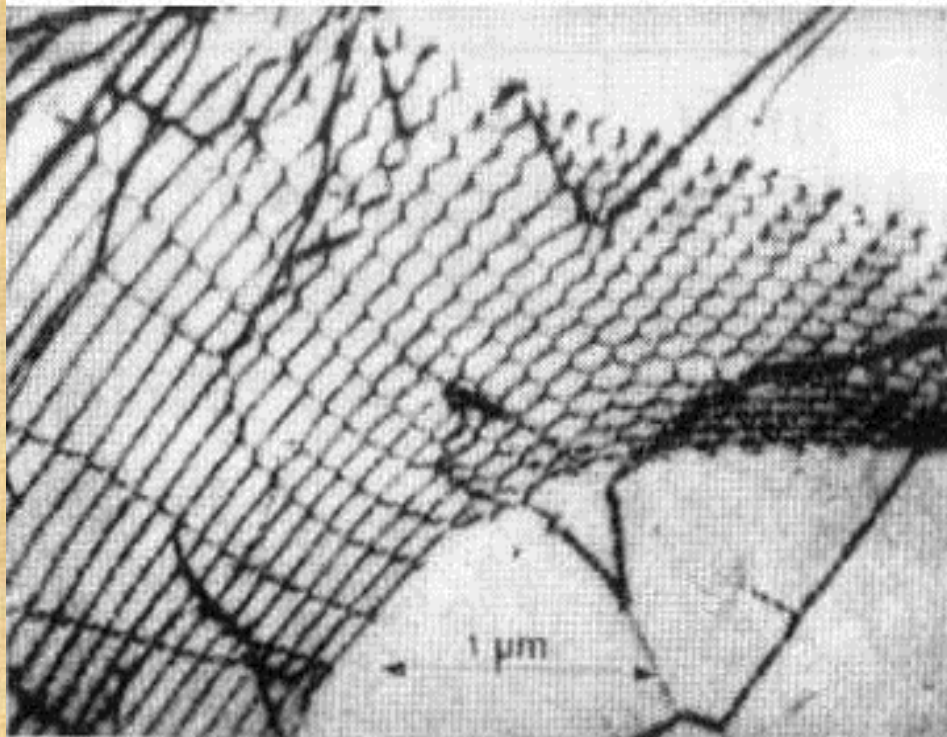


(a) 明场;

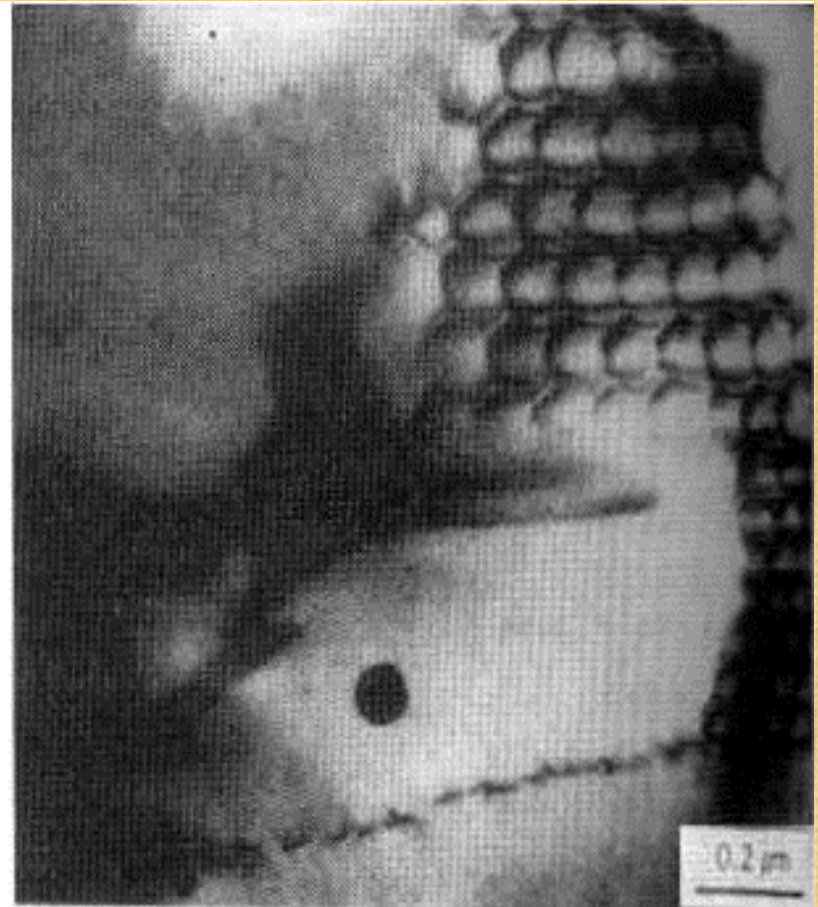


(b) 暗场

下图为陶瓷中的网状位错组态



(a) ZrO_2



(b) Al_2O_3

陶瓷中的网状位错

4 第二相粒子

(1) 非共格夹杂物形式



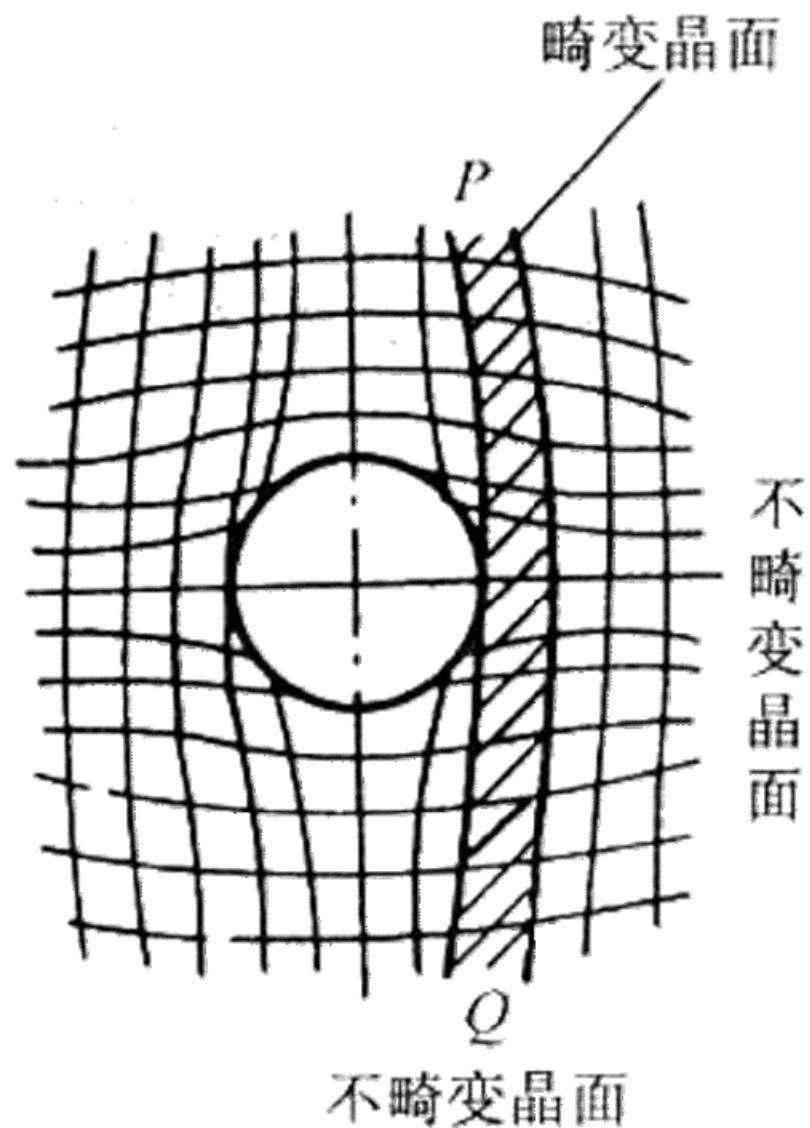
衬度特征：当利用基体的某根衍射线成像时，明场中夹杂物为亮的衬度。

衬度形成原因：此类夹杂物不引起基体晶格的明显畸变，故衬度是由于第二相与基体的晶体结构与位向不同造成的。-----结构因数衬度

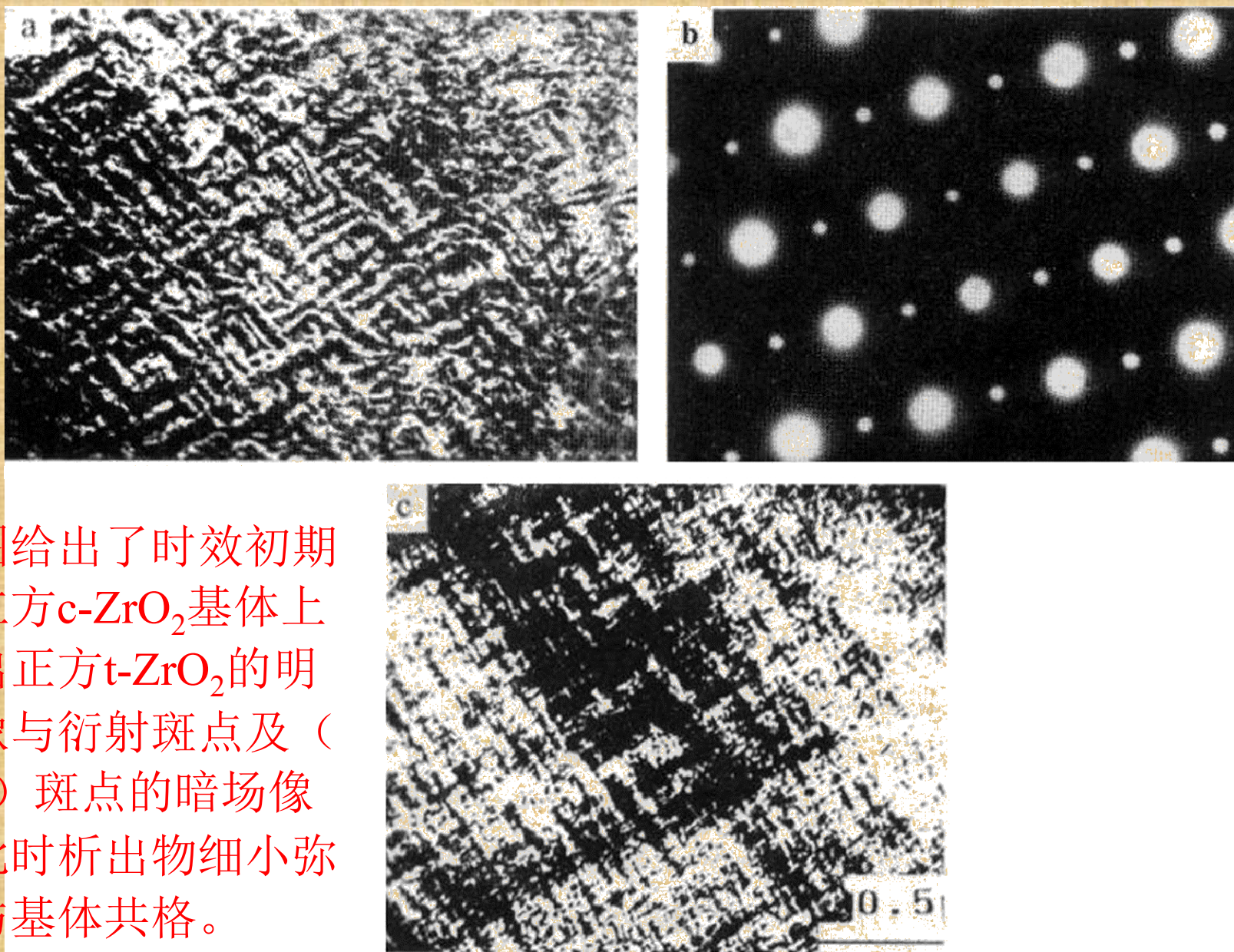
(2) 和基体之间处于共格或半共格状态

衬度特征：粒子被分裂成两瓣，中间为线状亮区，两边为两瓣暗区。

衬度形成原因：和基体之间处于共格或半共格状态的粒子。其存在会使基体晶格发生畸变，由此就引入了缺陷矢量 R ，使产生畸变的晶体部分和不产生畸变的部分之间出现衬度差别。——这类衬度被称为应变场衬度。



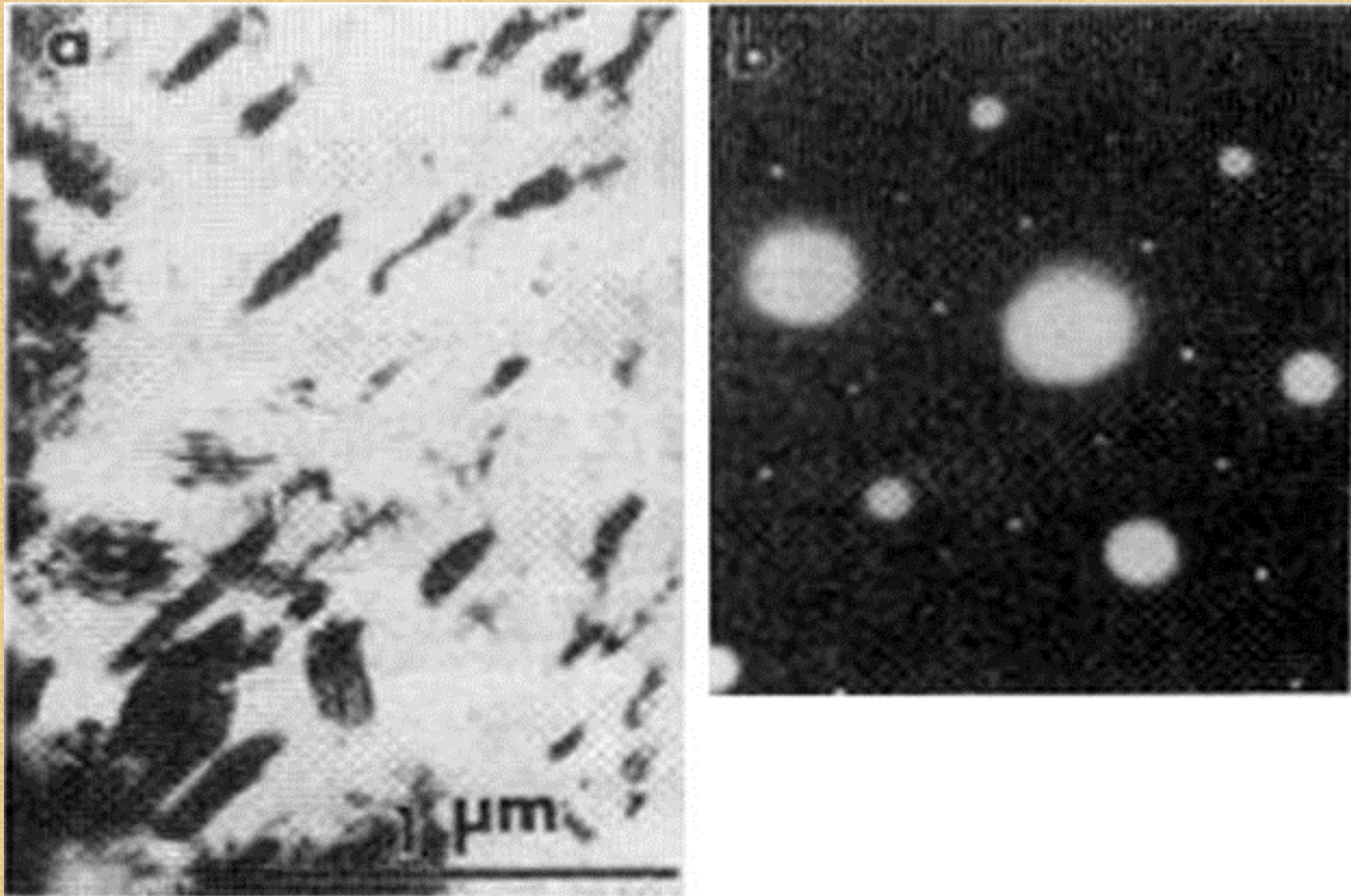
球形粒子造成应变场衬度的原因示意图



该图给出了时效初期在立方 $c\text{-ZrO}_2$ 基体上析出正方 $t\text{-ZrO}_2$ 的明场像与衍射斑点及（112）斑点的暗场像。此时析出物细小弥散与基体共格。

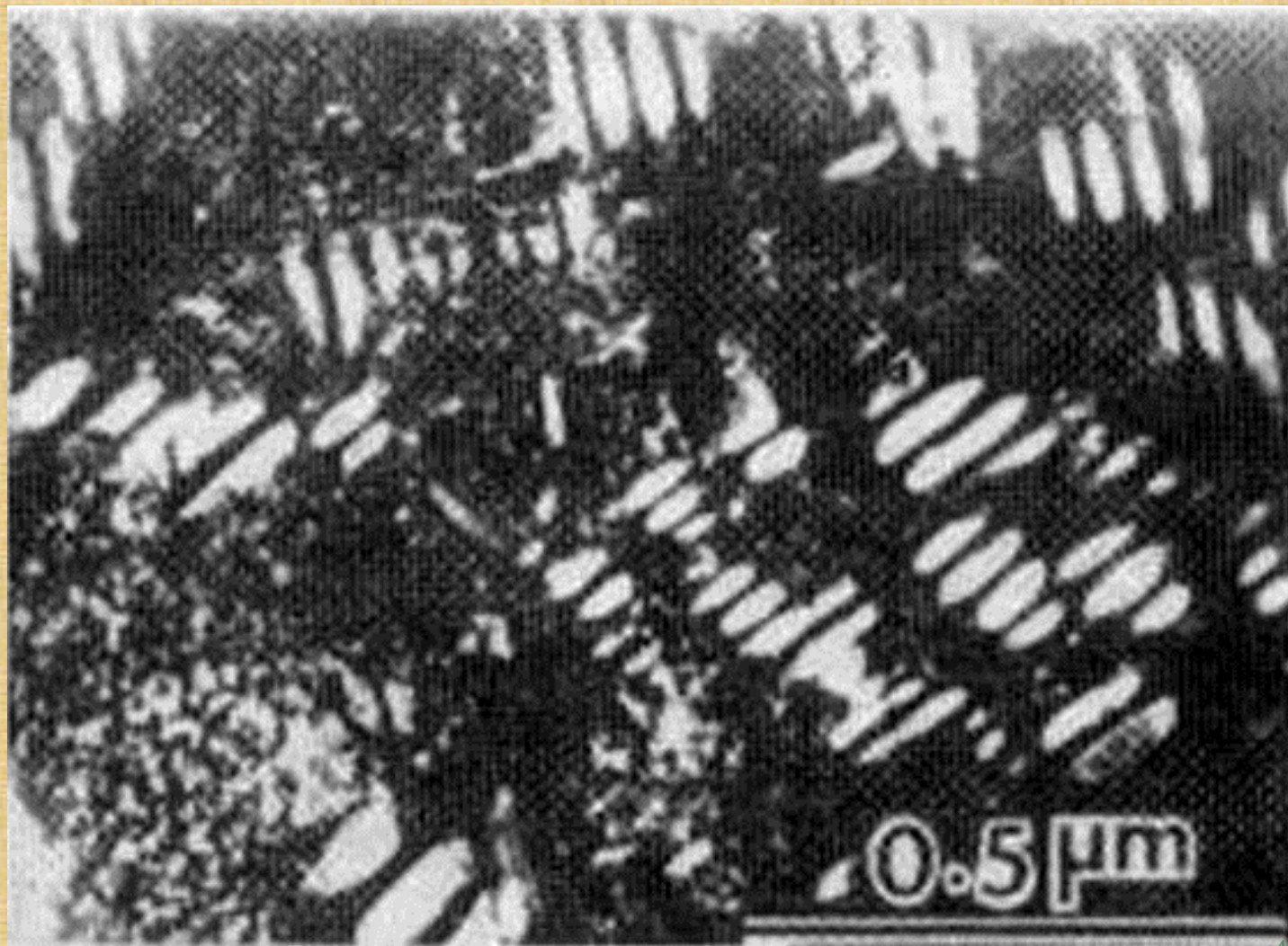
$t\text{-ZrO}_2$ 析出明场像 (a)，衍射斑点 (b) 及 (112) 斑点暗场像 (c)

下图给出了该材料时效后期析出物的明场像与衍射斑点



时效后期 $t\text{-ZrO}_2$ 析出相明场像 (a) 及其衍射斑点 (b)

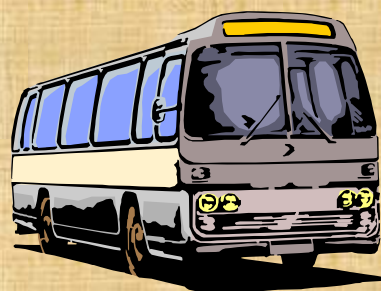
下图给出了（112）斑点的暗场像。此时析出相已粗化，变成透镜状并有内孪晶。此时，析出相与基体仍有严格的位向关系。



时效后期 $t\text{-ZrO}_2$ 析出相的暗场像



本章结束



返回本章目录



返回总目录

第十二章 扫描电子显微镜

- ❖ 电子束与固体样品相互作用
- ❖ 扫描电镜结构原理
- ❖ 主要性能指标
- ❖ 二次电子图象衬度原理及其应用
- ❖ 背散射电子图象衬度原理及其应用
- ❖ 其它信号图象
- ❖ 扫描电镜操作
- ❖ 样品制备

- § 主要优点：放大倍数大、制样方便、分辨率高、景深大等
- § 目前广泛应用于材料、生物等研究领域
- § 扫描电子显微镜的成象原理和光学显微镜、透射电子显微镜均不同，它不是以透镜放大成象，而是以类似电视摄影显象的方式、用细聚焦电子束在样品表面扫描时激发产生的某些物理信号来调制成象，近年扫描电镜多与波谱仪、能谱仪等组合构成用途广泛的多功能仪器。

扫描电镜原理— JEOL动画演示

第一节 电子束与固体样品相互作用

如图，当高能电子束轰击样品表面时，由于入射电子束与样品间的相互作用，99%以上的入射电子能量将转变成热能，其余约1%的入射电子能量，将从样品中激发发出各种有用的信息，它们包括：

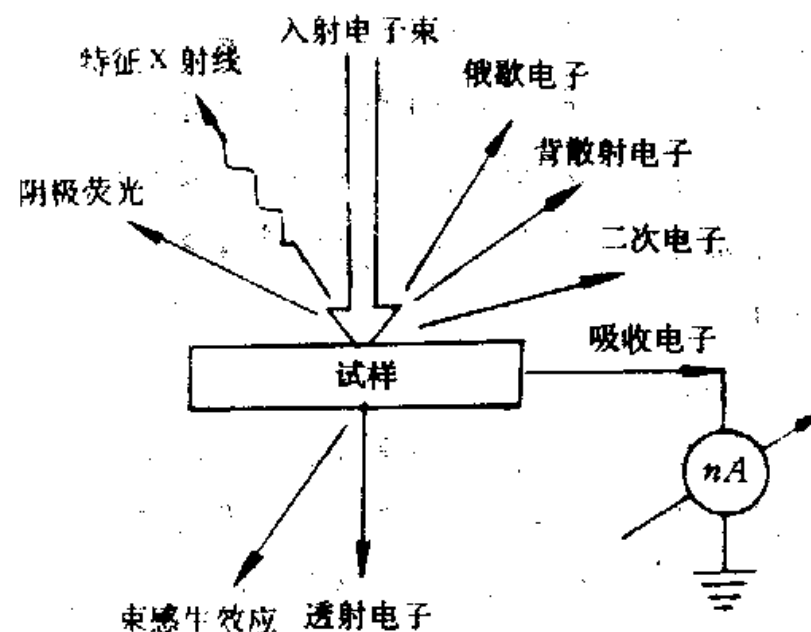


图 2-19 电子与固体试样作用产生的信号

一、二次电子

§ 二次电子是被入射电子轰击出来的核外电子，它来自于样品表面 100\AA 左右($50\sim 500\text{\AA}$)区域，能量为 $0\sim 50\text{eV}$ ，二次电子产额随原子序数的变化不明显，主要决定于表面形貌。

二、背散射电子

§ 是指被固体样品原子反弹回来的一部分入射电子，它来自样品表层 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 深度范围，其能量近似于入射电子能量，背散射电子产额随原子序数的增加而增加，如图。利用背散射电子作为成象信号不仅能分析形貌特征，也可用来显示原子序数衬度，定性地进行成份分析。

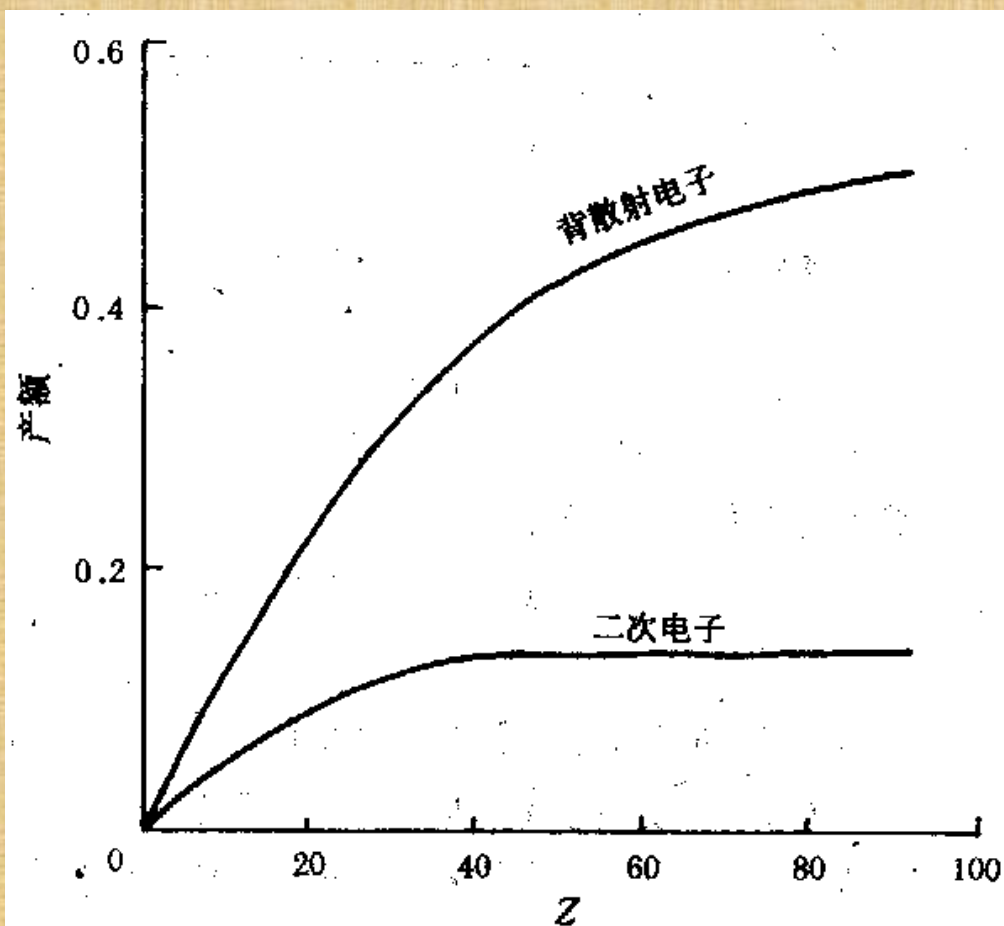
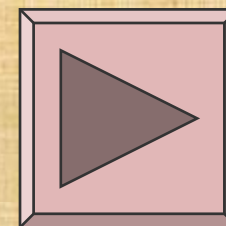


图 2-17 背散射电子和二次电子产额随
原子序数的变化
(加速电压为 30kV)



三、透射电子

§ 当样品足够薄时($<0.1\mu\text{m}$), 透过样品的入射电子即为透射电子, 其能量近似于入射电子的能量。

四、吸收电子

§ 残存在样品中的入射电子。若在样品和地之间接入一个高灵敏度的电流表，就可以测得样品对地的信号，这个信号是由吸收电子提供的。

五、俄歇电子

§ 从距样品表面几个Å深度范围内发射的并具有特征能量的二次电子，能量在**50~1500eV**之间。俄歇电子信号适用于表面化学成份分析。

六、特征X射线

§ 样品中原子受入射电子激发后，在能级跃迁过程中直接释放的具有特征能量和波长的一种电磁波辐射，其发射深度为0.5~5 μm 范围。

七、阴极荧光

§ 入射电子束轰击发光材料表面时，从样品中激发出来的可见光或红外光。

八、感应电动势

§ 入射电子束照射半导体器件的PN结时，
将产生由于电子束照射而引起的电动势。

§ 上述信息，可以采用不同的检测仪器，将其转变为放大的电信号，并在显象管荧光屏上或X—Y记录仪上显示出来，这就是扫描电镜的功能。

第二节 扫描电镜结构原理

- § 结构组成
- § 扫描电镜与透射电镜的主要区别
- § 成象原理

一、结构组成

- § 组成：电子光学系统、信号接受处理显示系统、供电系统、真空系统。
- § 结构原理图如图。

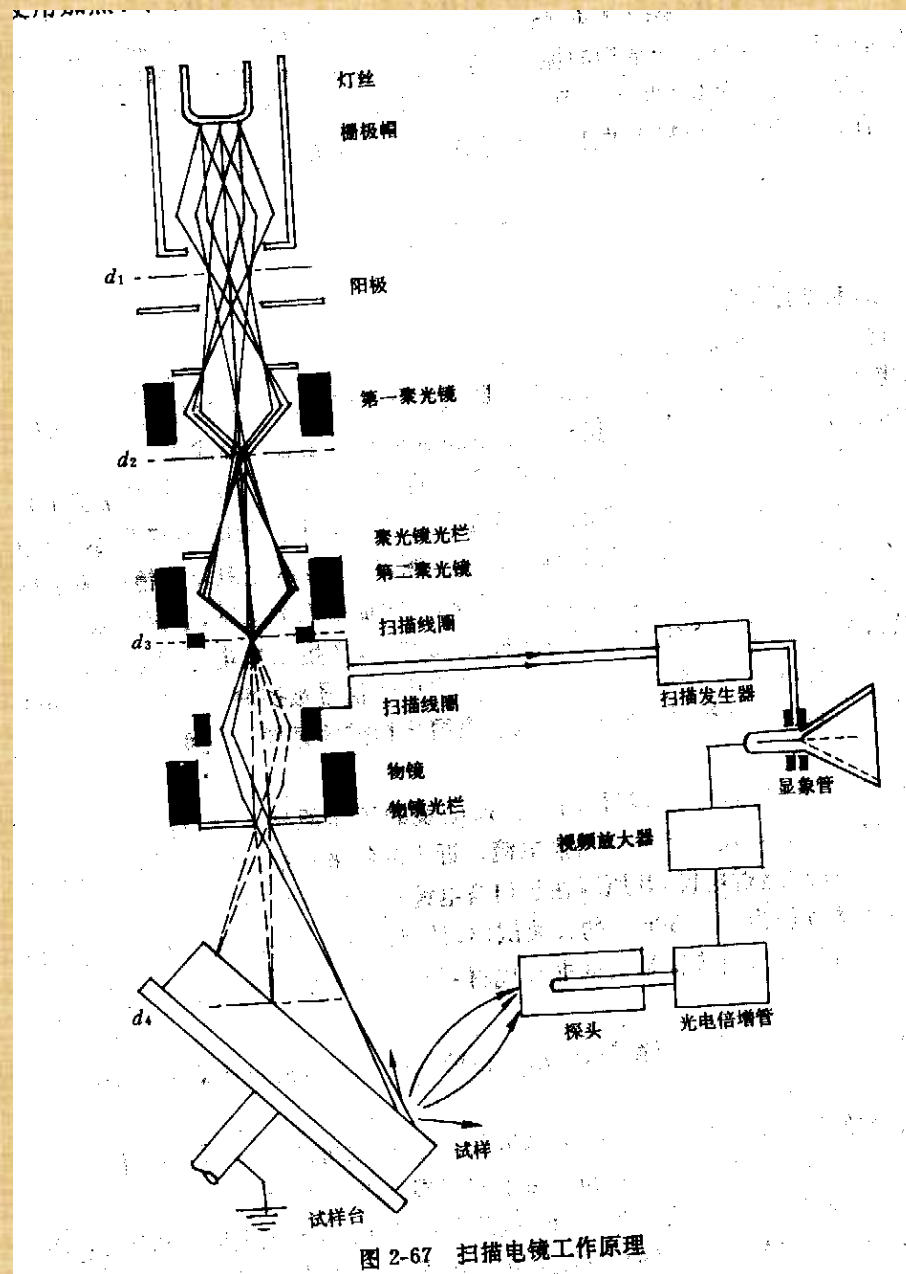


图 2-67 扫描电镜工作原理

二、扫描电镜与透射电镜的主要区别

- § 1. 扫描电镜电子光学部分只有起聚焦作用的会聚透镜，而没有透射电镜里起成象放大作用的物镜、中间镜和投影镜。这些电磁透镜所起的作用在扫描电镜中是用信号接受处理显示系统来完成的。
- § 2. 扫描电镜的成象过程与透射电镜的成象原理是完全不同的。透射电镜是利用电磁透镜成象，并一次成象；扫描电镜的成象不需要成象透镜，它类似于电视显象过程，其图象按一定时间空间顺序逐点形成，并在镜体外显象管上显示。

三、成象原理

- § 在扫描电镜中，电子枪发射出来的电子束，一般经过三个电磁透镜聚焦后，形成直径为 $0.02\sim 20\mu\text{m}$ 的电子束。末级透镜（也称物镜，但它不起放大作用，仍是一个会聚透镜）上部的扫描线圈能使电子束在试样表面上作光栅状扫描。
- § 试样在电子束作用下，激发出各种信号，信号的强度取决于试样表面的形貌、受激区域的成份和晶体取向，置于试样附近的探测器和试样接地之间的高灵敏毫微安计把激发出来的电子信号接收下来，经信号处理放大系统后，输送到显象管栅极以调制显象管的亮度。

- § 由于显象管中的电子束和镜筒中的电子束是同步扫描的，显象管上各点的亮度是由试样上各点激发出来的电子信号强度来调制的，即由试样上任一点所收集来的信号强度与显象管荧光屏上相应点亮度是一一对应的。
- § 通常所用的扫描电镜图象有二次电子象和背散射电子象。

第三节 主要性能指标

- § 分辨本领与景深
- § 放大倍数及有效放大倍数
- § 主要仪器

一、分辨本领与景深

§ 扫描电镜的分辨本领有两重含义：

- | 对于微区成份分析而言，它是指能分析的最小区域；
- | 对于成象而言，它是指能分辨两点之间的最小距离。

§ 两者主要取决于入射电子束的直径，但并不等于直径，因为入射电子束与试样相互作用会使入射电子束在试样内的有效激发范围大大超过入射束的直径，如图。入射电子激发试样内各种信号的发射范围不同，因此各种信号成象的分辨本领不同（如下表）。

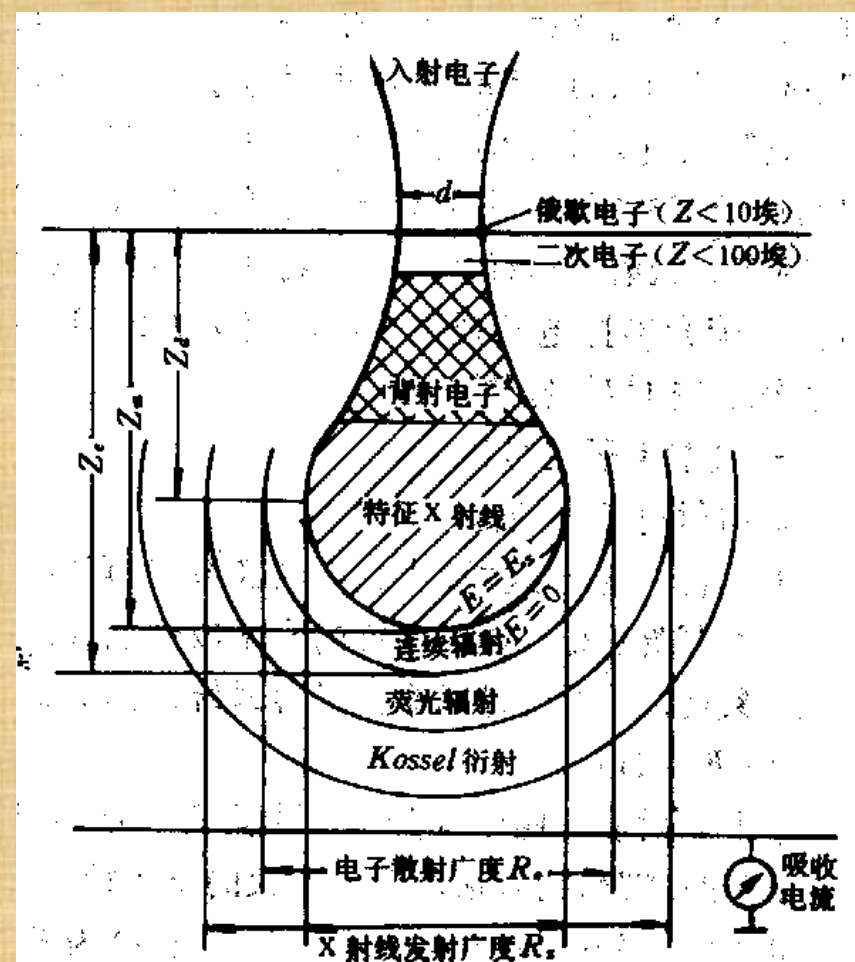


图 2-22 入射电子产生的各种信号的深度和广度范围

Z_d —电子达到完全扩散的深度; Z_e —电子穿透深度;
 Z_m —特征 X 射线产生的深度

表5-1 各种信号成象的分辨本领

信号	分辨率(nm)	发射深度(nm)
二次电子	5~10	5~50
背散射电子	50~200	100~1000
吸收电子	100~1000	
透射电子	0.5~10	
感应电动势	300~1000	
阴极荧光	300~1000	
X射线	100~1000	500~5000
俄歇电子	5~10	0.5~2

§ 扫描电镜的景深是指在样品深度方向可能观察的程度。在电子显微镜和光学显微镜中，扫描电镜的景深最大，对金属材料的断口分析具有特殊的优势。

二、放大倍数及有效放大倍数

§ 扫描电镜的放大倍数 M 取决于显象管荧光屏尺寸 S_2 和入射束在试样表面扫描距离 S_1 之比，即：

$$M = S_2 / S_1$$

由于荧光屏尺寸 S_2 是固定的，因此其放大倍数的变化是通过改变电子束在试样表面扫描距离 S_1 来实现的。一般放大倍数在20~20万倍之间，且连续可调。

§ 将样品细节放大到人眼刚能看清楚（约0.2mm）的放大倍数称为有效放大倍数 $M_{\text{有效}}$ ：

$$M_{\text{有效}} = \text{人眼分辨本领} / \text{仪器分辨本领}$$

三. 主要仪器

第四节 二次电子图象衬度原理

§ 二次电子成象原理

§ 二次电子形貌衬度的应用

一、二次电子成象原理

§ 二次电子图象反映试样表面状态，二次电子产额强烈地依赖于入射束与试样表面法线之间的夹角 θ :

$$\text{二次电子产额} \propto 1/\cos\theta$$

即 θ 角大的地方出来的二次电子多，呈亮象； θ 角小的地方出来的电子少，呈暗象，如图。

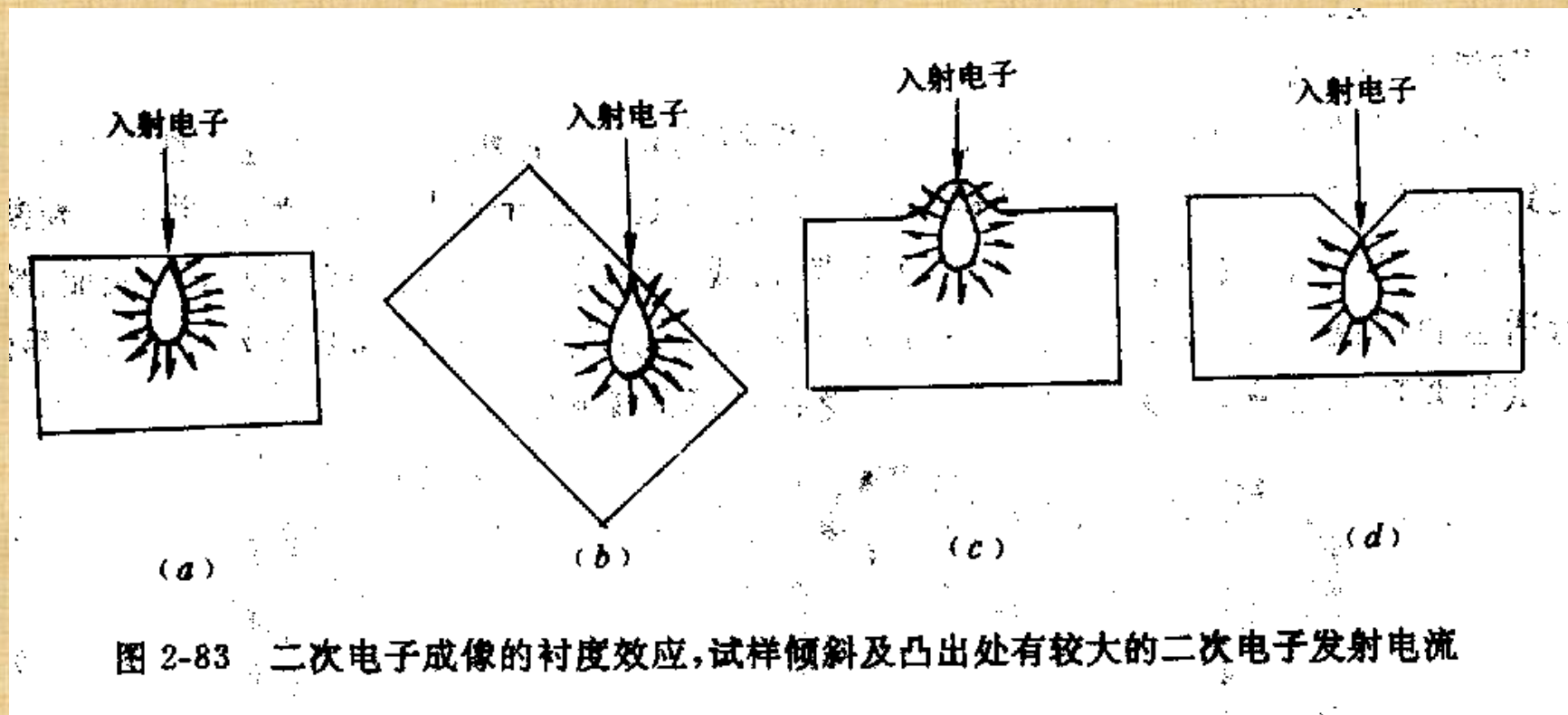
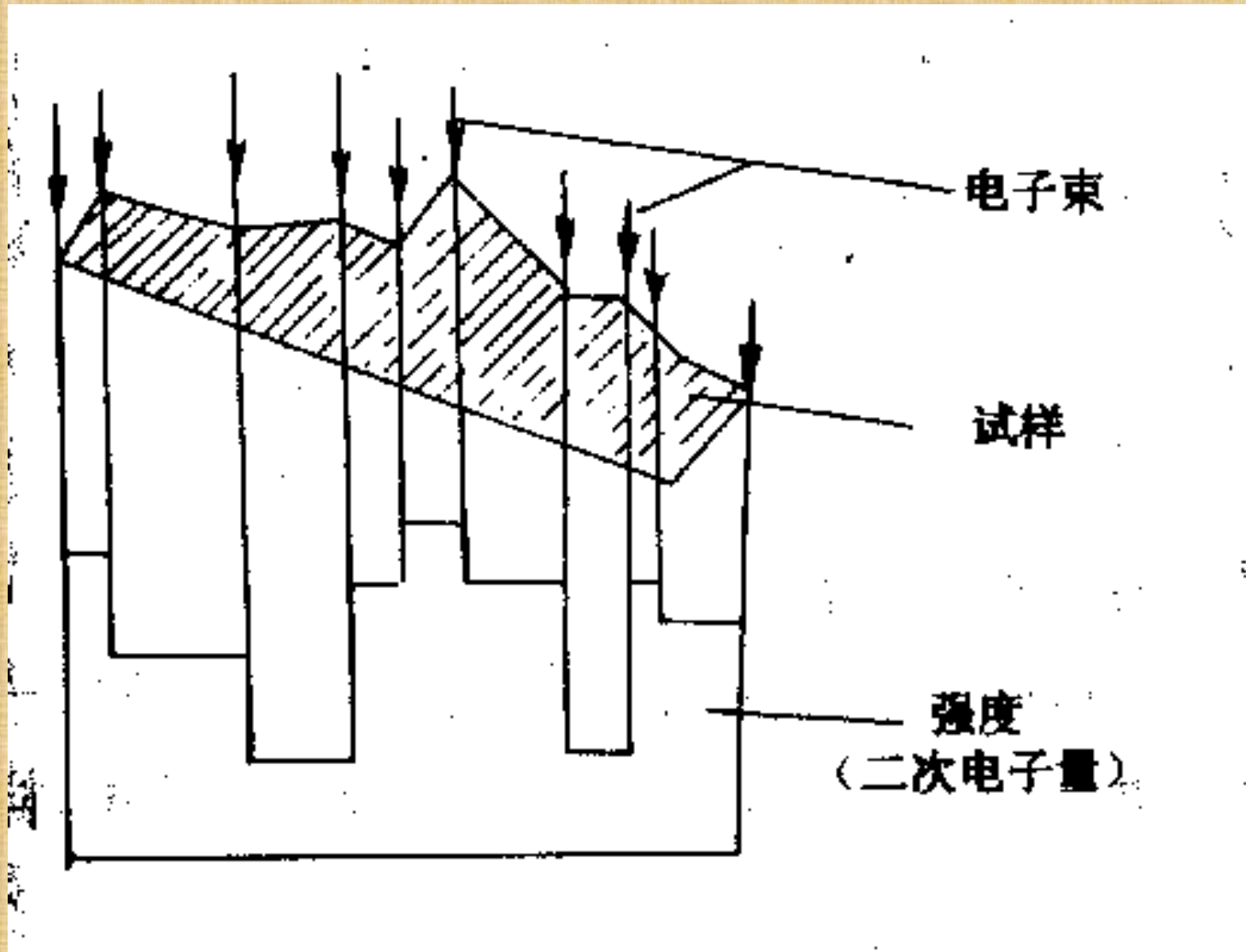


图 2-83 二次电子成像的衬度效应,试样倾斜及凸出处有较大的二次电子发射电流



§ 二次电子象是一种无影象，这对观察复杂表面形貌是有益的。如果样品是半导体器件，在加电情况下，由于表面电位分布不同也会引起二次电子量的变化，即二次电子象的反差与表面电位分布有关。这种由于表面电位分布不同而引起的反差，称为二次电子象电压反差，利用电压反差效应研究半导体器件的工作状态（如导通、短路、开路等）是很有效的。

二、二次电子形貌衬度的应用

§ 断口分析

- | 沿晶断口
- | 韧窝断口
- | 解理断口
- | 纤维增强复合材料断口

§ 表面形貌分析

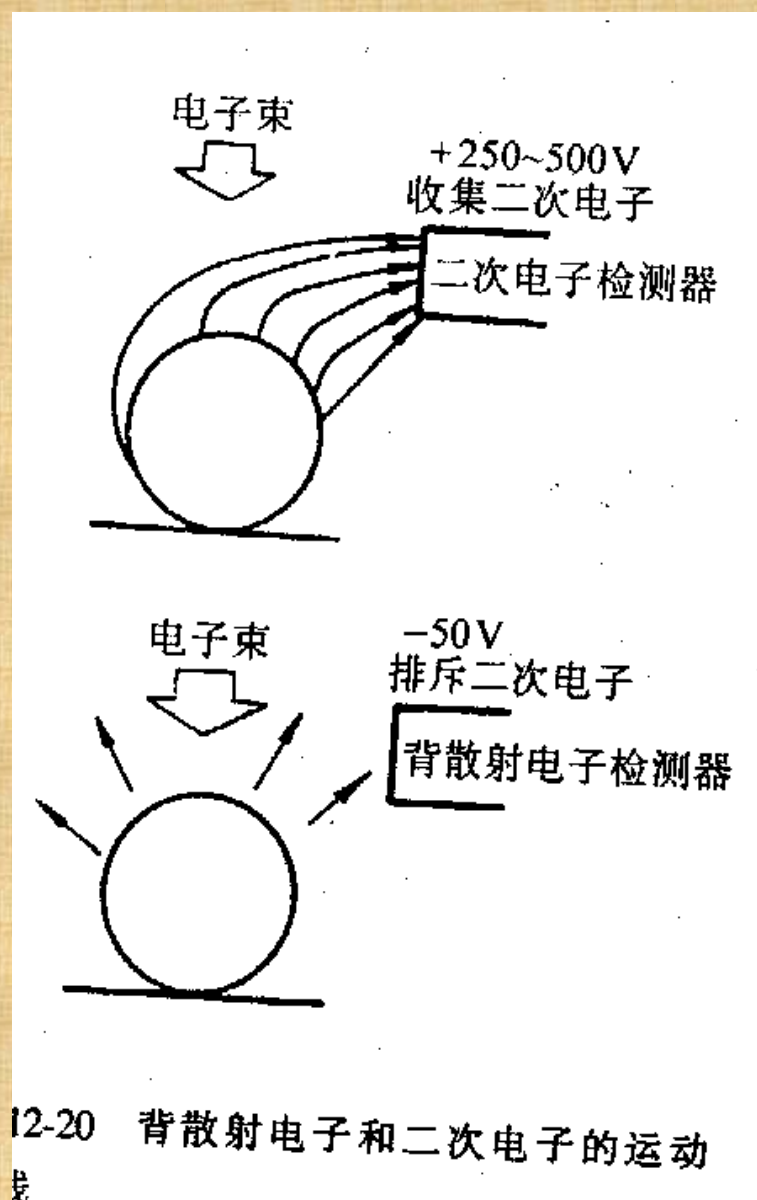
§ 材料变形与断裂动态过程的原位观察

第五节 背散射电子图象衬度原理

- § 背散射电子形貌衬度特点
- § 背散射电子原子序数衬度原理
- § 背散射电子检测器工作原理

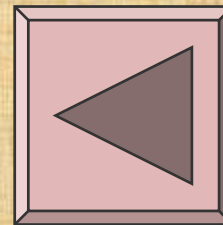
一、背散射电子形貌衬度特点

§ 背散射电子能量较高，多数与入射电子能量相近。在扫描电镜中通常共用一个检测器检测二次电子和背散射电子，通过改变检测器加电情况，可实现背散射电子选择检测，由于背散射电子基本上不受收集栅电压影响而直线进入探测器，所以有明显的阴影效应，呈象时显示很强的衬度，但会失去图象的许多细节。如图。



二、背散射电子原子序数衬度原理

§ 背散射电子产额随原子序数增大而增多，如图。在进行图象分析时，样品中重元素区域背散射电子数量较多，呈亮区，而轻元素区域则为暗区。



三、背散射电子检测器工作原理

§ 背散射电子检测器的工作原理如图。A和B表示一对半导体硅检测器，将二者收集到的信号进行处理：

- | 二者相加，得到成份象；
- | 二者相减，得到形貌象。

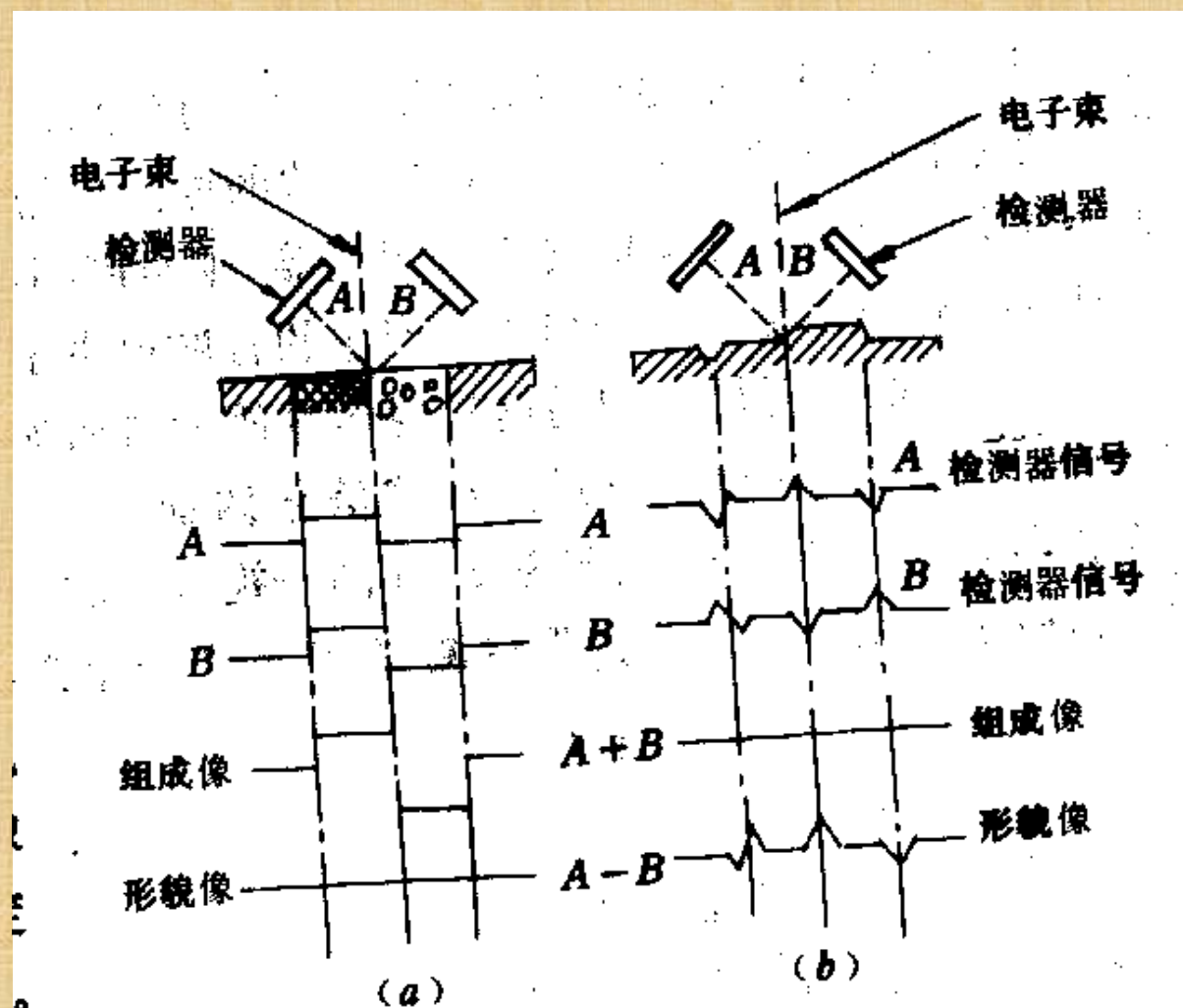


图 2-80 背散射电子成分信息和形貌信息的分离原理

第六节 其它信号图象

§ 扫描电镜图象还有吸收电子象、扫描透射电子象、阴极荧光象和电子感应电动势象，以及X射线显微分析等。

1 吸收电子的产额与背散射电子相反，样品的原子序数越小，背散射电子越少，吸收电子越多；反之样品的原子序数越大，背散射电子越多，吸收电子越少。因此，吸收电子象的衬度是与背散射电子和二次电子象的衬度互补的。如图为球墨铸铁的背散射电子和吸收电子象。

1 电子感应电动势象是半导体器件所特有的，常用来显示半导体、绝缘体的表面形貌、晶体缺陷、微等
离子体和P—N结。

515



(a)



(b)

图 12-24 铁素体基体球墨铸铁拉伸断口的背散射电子像和吸收电子像
(a)背散射电子像,黑色团状物为石墨相; (b)吸收电子像,白色团状物为石墨相

扫描电镜操作演示

第七节 样品制备

- § 扫描电镜样品可以是块状，也可以是粉末；样品或样品表面要求有良好的导电性，对于导电性差或不导电的样品，需真空镀膜（镀金）。
- § 专用扫描电镜，其样品尺寸可以比较大： $\phi 25\text{mm} \times 20\text{mm}$ 。

第十三章 电子探针显微分析

- § 电子探针的原理
- § 电子探针仪的结构
- § 波谱仪(WDS)
- § 能谱仪(EDS)
- § 电子探针仪分析方法

电子探针的原理

- § 电子探针的功能主要是进行微区成份分析。
- § 用细聚焦电子束入射样品表面，激发出样品中各元素的特征（标识） X射线：
 - | 定性分析分析特征X射线的波长（或特征能量），得到元素的种类；
 - | 定量分析一分析特征X射线的强度，得到样品中相应元素的含量

电子探针仪的结构

§ 电子探针仪主要由电子光学系统、X射线谱仪、样品室、扫描显示系统、计算机与自动控制系统、真空系统及一些必要的附件组成。

电子探针仪常与扫描电镜组合在一起。

§ 电子探针的信号检测系统是X射线谱仪：

┌ 波长分散谱仪（WDS），简称波谱仪，用来测定特征X射线波长；

┌ 能量分散谱仪（EDS），简称能谱仪，用来测定X射线特征能量。

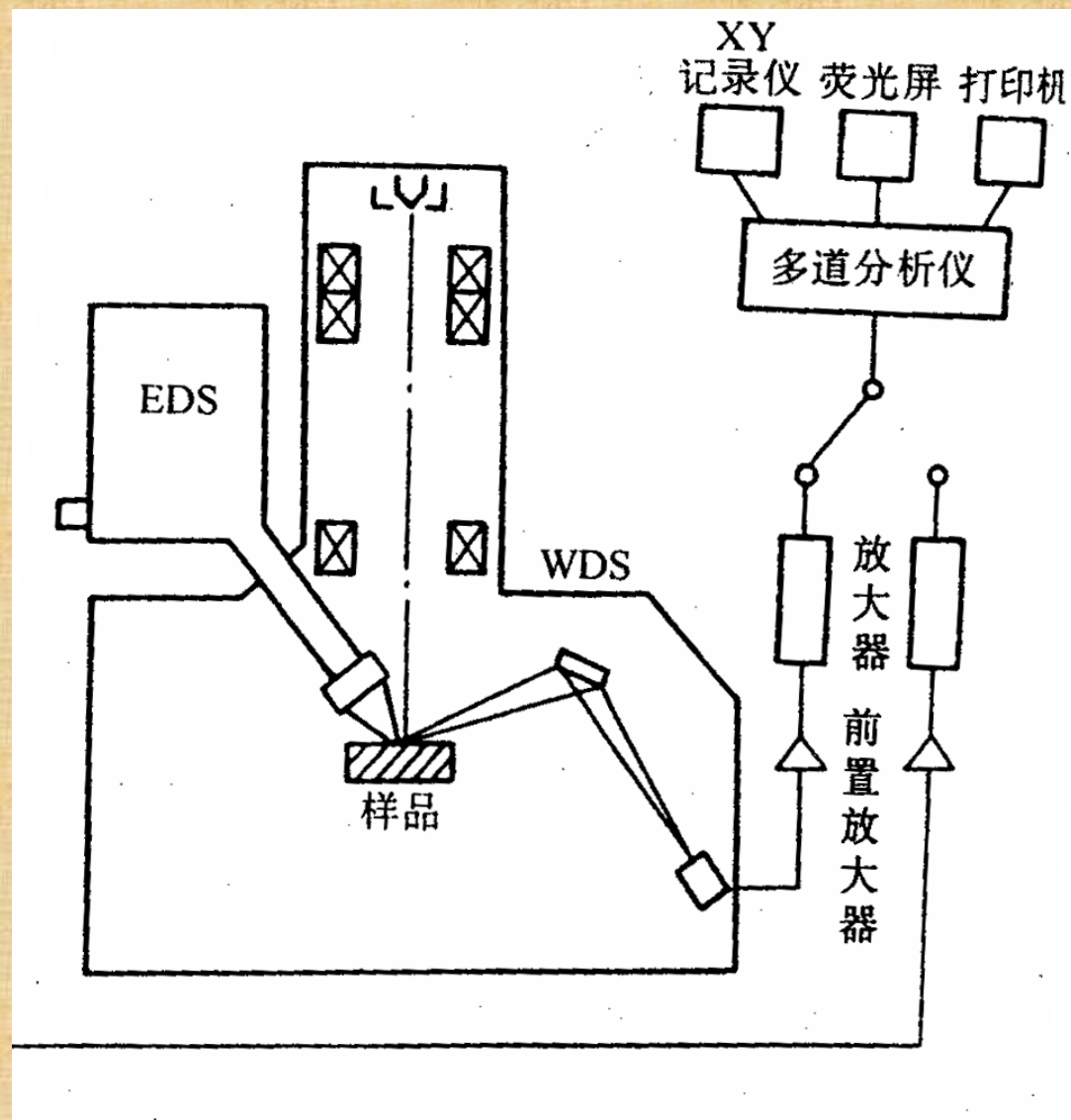


图13-1 电子探针仪的结构示意图

波谱仪 (WDS)

- § 组成：波谱仪主要由分光晶体和X射线检测系统组成。
- § 原理：根据布拉格定律，从试样中发出的特征X射线，经过一定晶面间距的晶体分光，波长不同的特征X射线将有不同的衍射角。通过连续地改变 θ ，就可以在与X射线入射方向呈 2θ 的位置上测到不同波长的特征X射线信号。根据莫塞莱定律 $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z - \sigma)$ 可确定被测物质所含有的元素。
- § 为了提高接收X射线强度，分光晶体通常使用弯曲晶体。

§ 弯曲分光晶体有两种聚焦方式：

- 1 约翰型聚焦法：晶体曲率半径是聚焦圆半径的两倍；
- 1 约翰逊型聚焦法：晶体曲率半径和聚焦圆半径相等

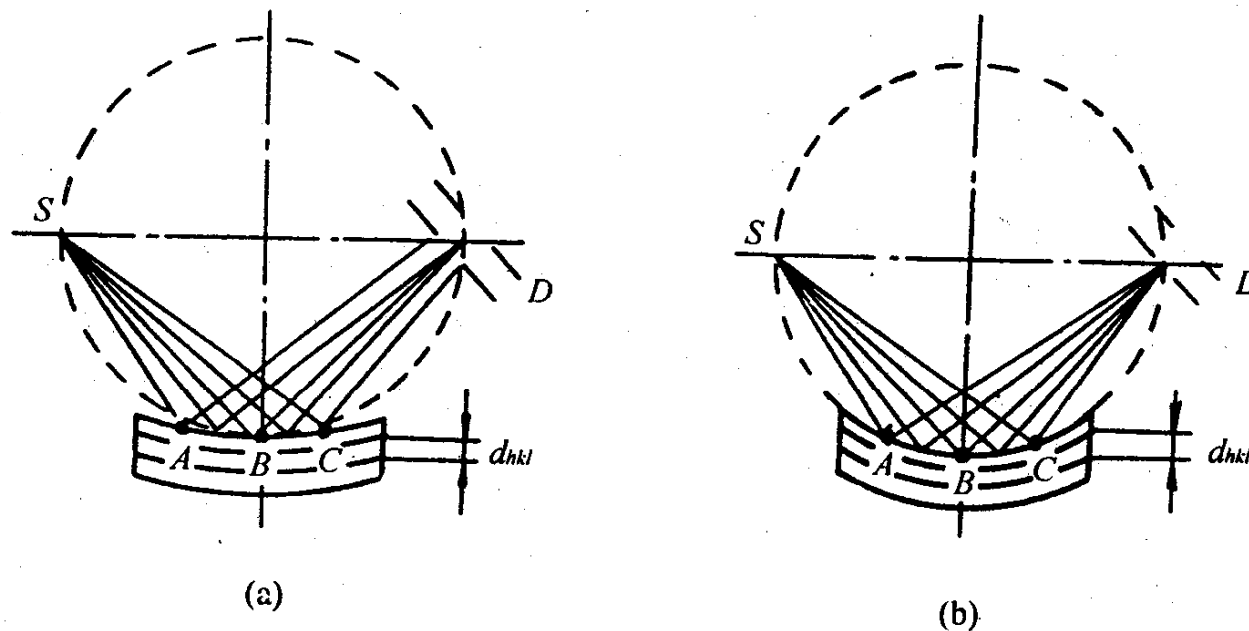
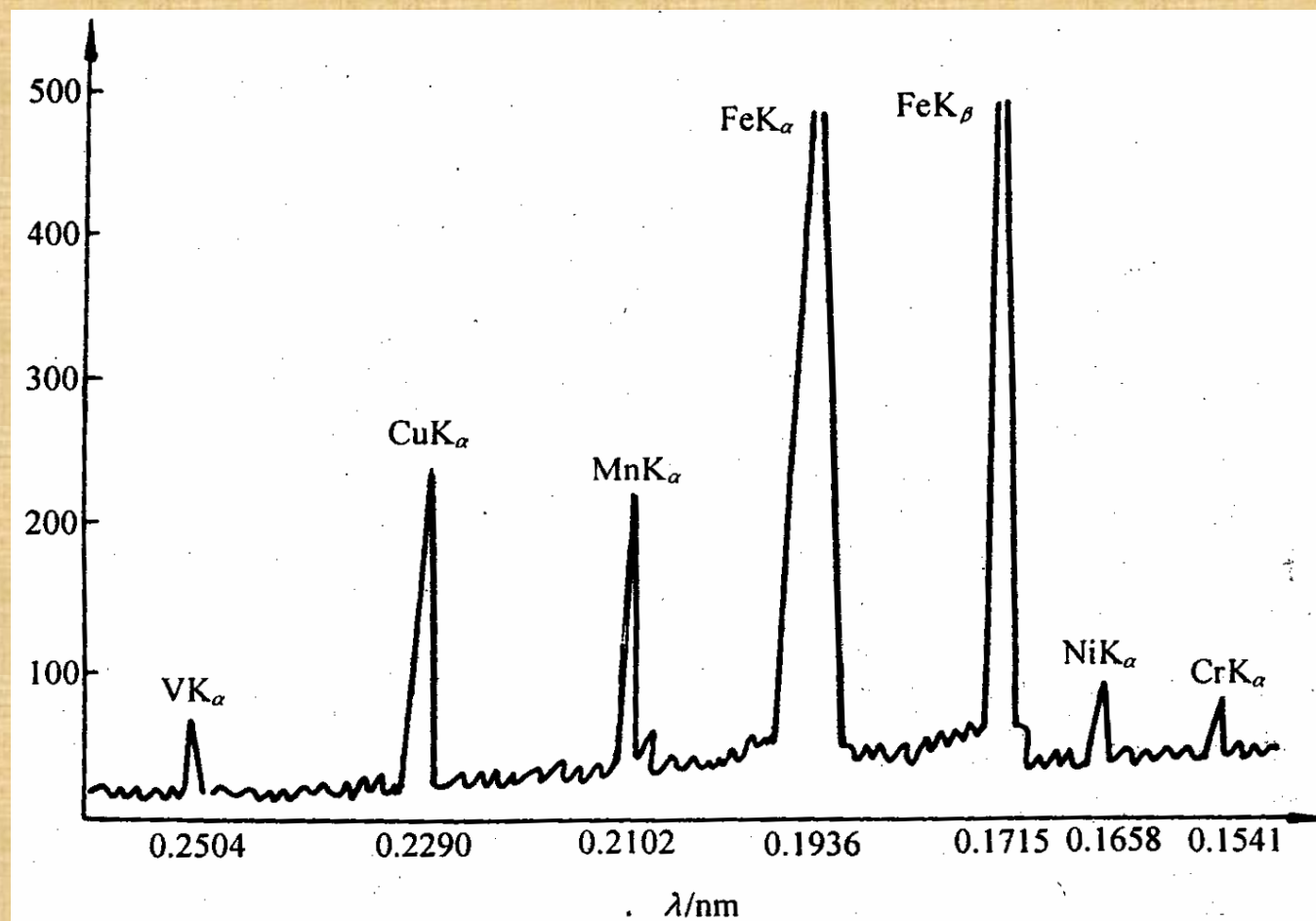


图 13-3 两种聚焦方法
(a)约翰型聚焦法 (b)约翰逊型聚焦法

§ 波谱谱线图



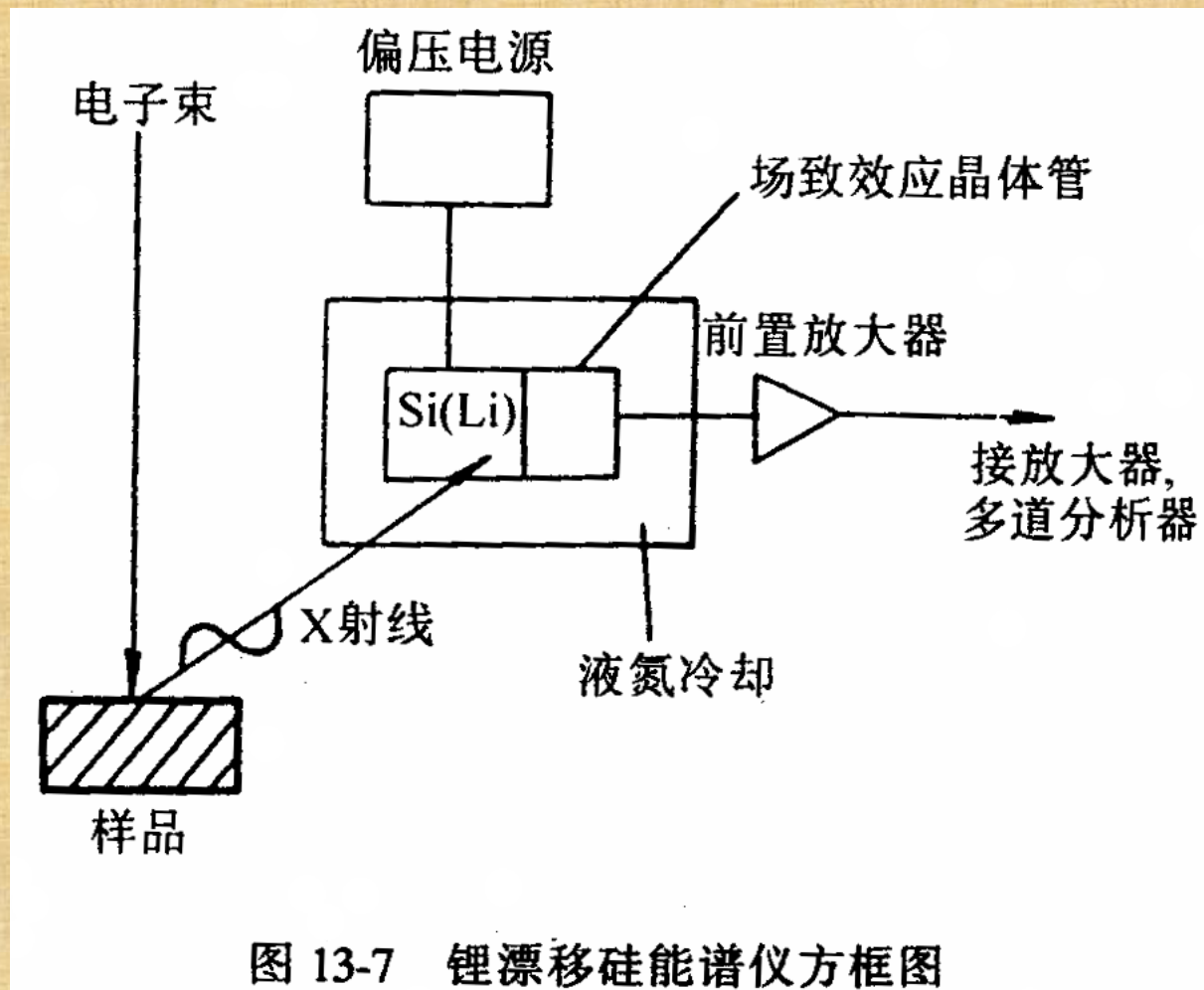
能谱仪 (EDS)

- 每种元素都有自己的特征X射线波长，特征波长的大小取决于能级跃迁过程中释放出来的能量。能谱仪就是利用不同元素特征X射线光子能量不同的特点来进行成份分析的。
- § 能谱仪的关键部件是锂漂移硅半导体探测器，习惯上记作Si(Li)探测器。
- § 工作原理：X射线光子进入Si晶体内，将产生电子—空穴对，在100K左右温度时，每产生一个电子—空穴对消耗的平均能量为3.8eV。能量为E的X射线光子所激发的电子—空穴对数N为

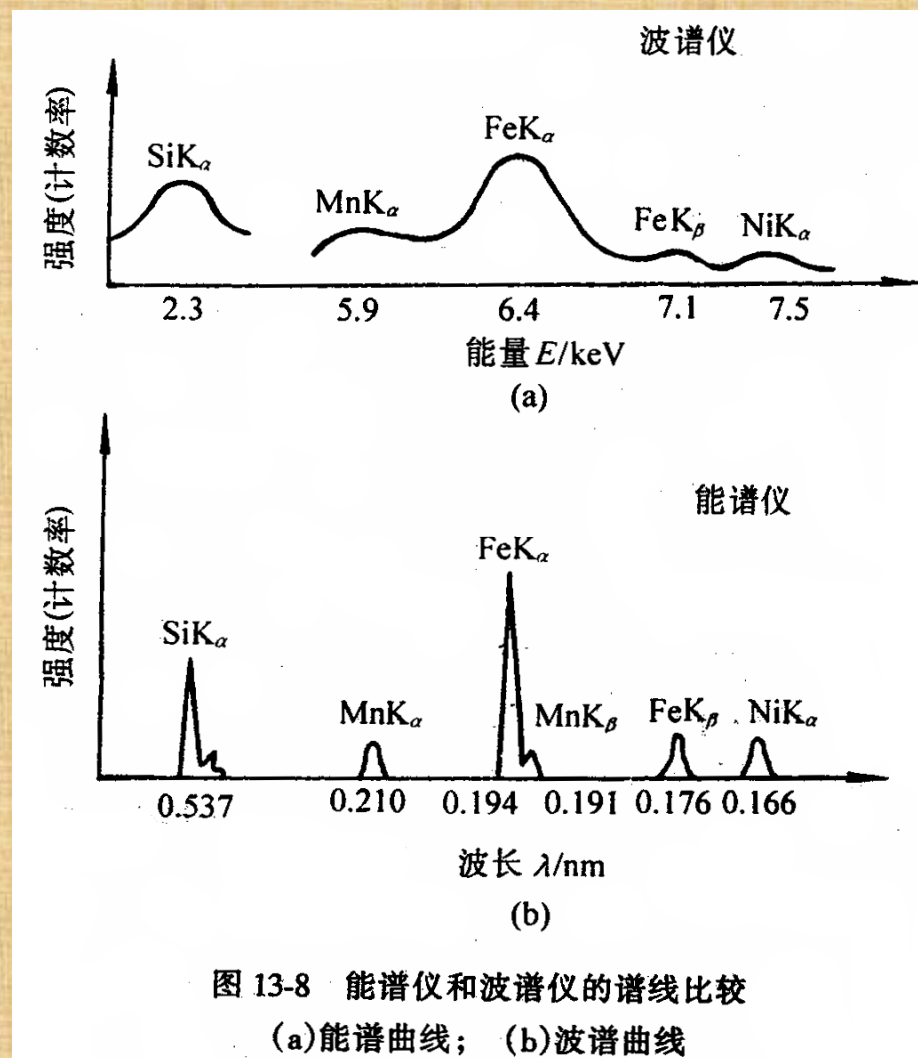
$$N = E / \varepsilon$$

入射X射线光子能量不同，所激发的电子—空穴对数N也不同，探测器输出电压脉冲高度由N决定。

§ 锂漂移硅能谱仪方框图



§ 能谱和波谱谱线比较



波谱仪（WDS）与能谱仪（EDS）比较

比较项目	WDS	EDS
元素分析范围	${}^4\text{Be} \sim {}^{92}\text{U}$	${}^{11}\text{Na} \sim {}^{92}\text{U} / {}^4\text{Be} \sim {}^{92}\text{U}$
元素分析方法	分光晶体逐个元素分析	半导体检测器元素同时检测
能量分辨率/eV	高（3 / 5~10）	低（160 / 135）
灵敏度	低	高
检测效率	低，随波长而变化	高，一定条件下是常数
定量分析精度	好	差
仪器特殊性	多个分光晶体	探头液氮冷却

电子探针仪分析方法

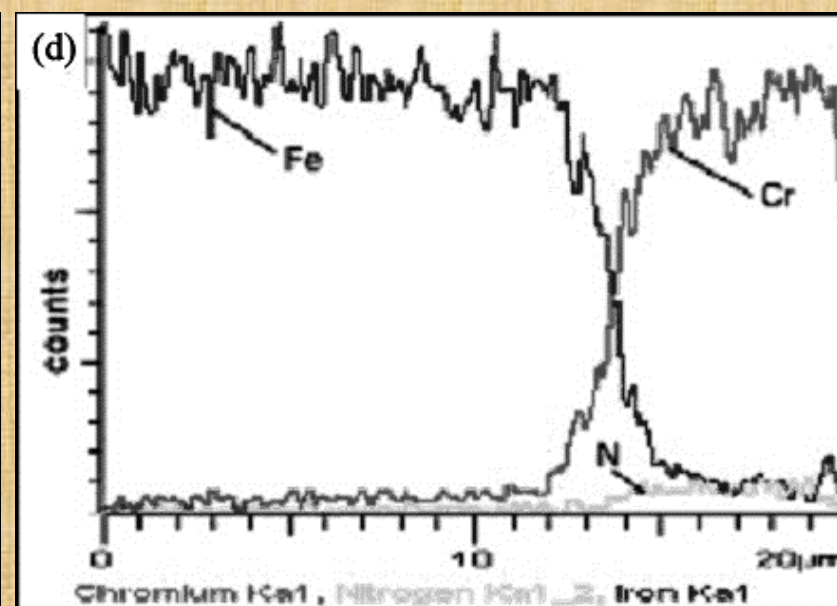
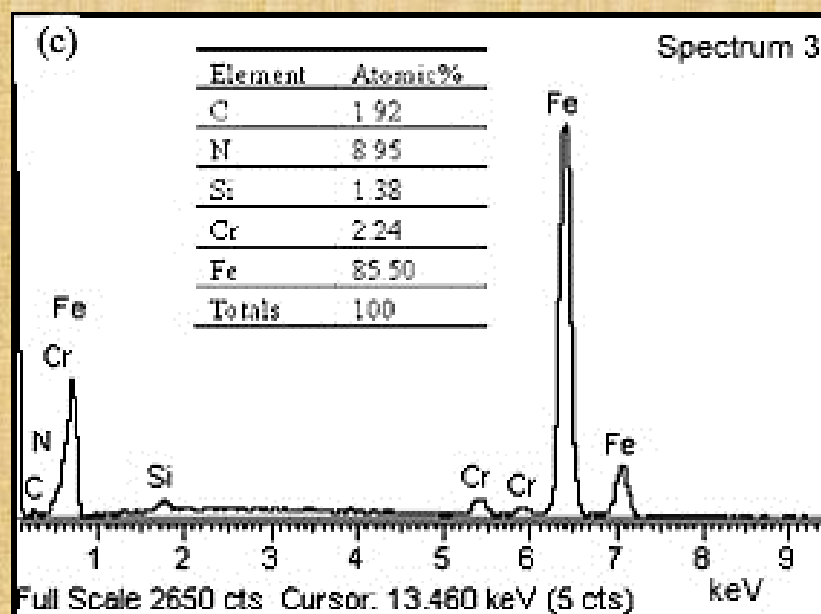
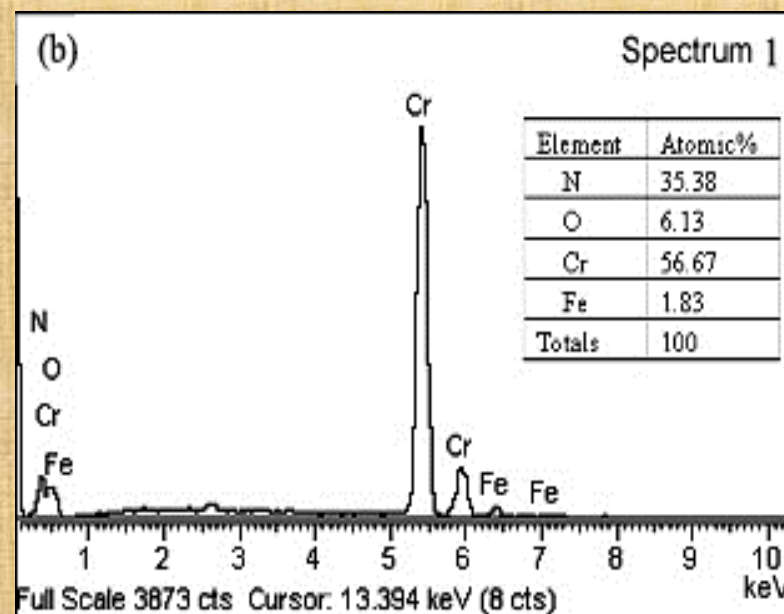
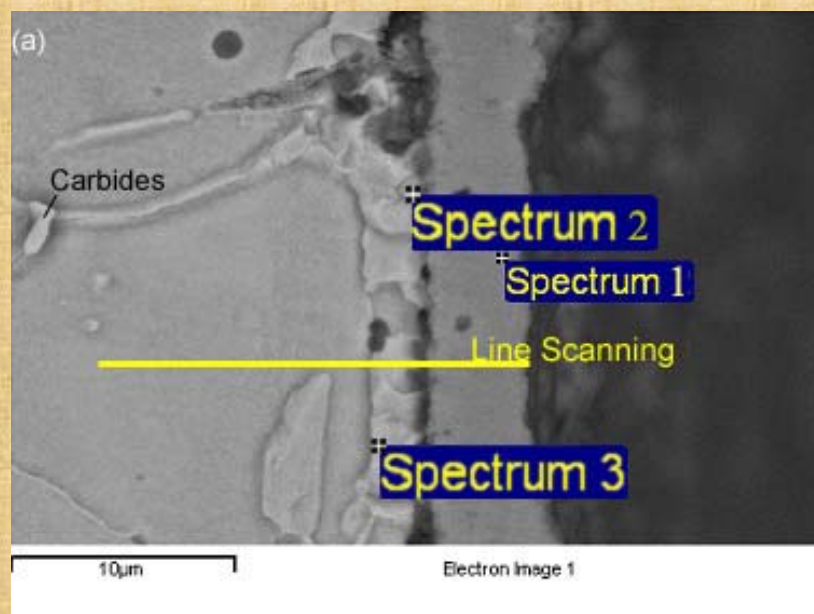
§ 定性分析

- | 点分析

- | 线分析

- | 面分析

§ 定量分析



§ 思考题:

波谱仪和能谱仪各有什么优缺点?

第十四章 其他显微分析方法

【教学内容】

- 1.离子探针显微分析
- 2.俄歇电子能谱仪
- 3.高分辨透射电镜

【重点掌握内容】

- 1.俄歇电子能谱的基本原理
- 2.俄歇电子能谱分析及应用
- 3.高分辨透射电镜的结构特征和成像原理

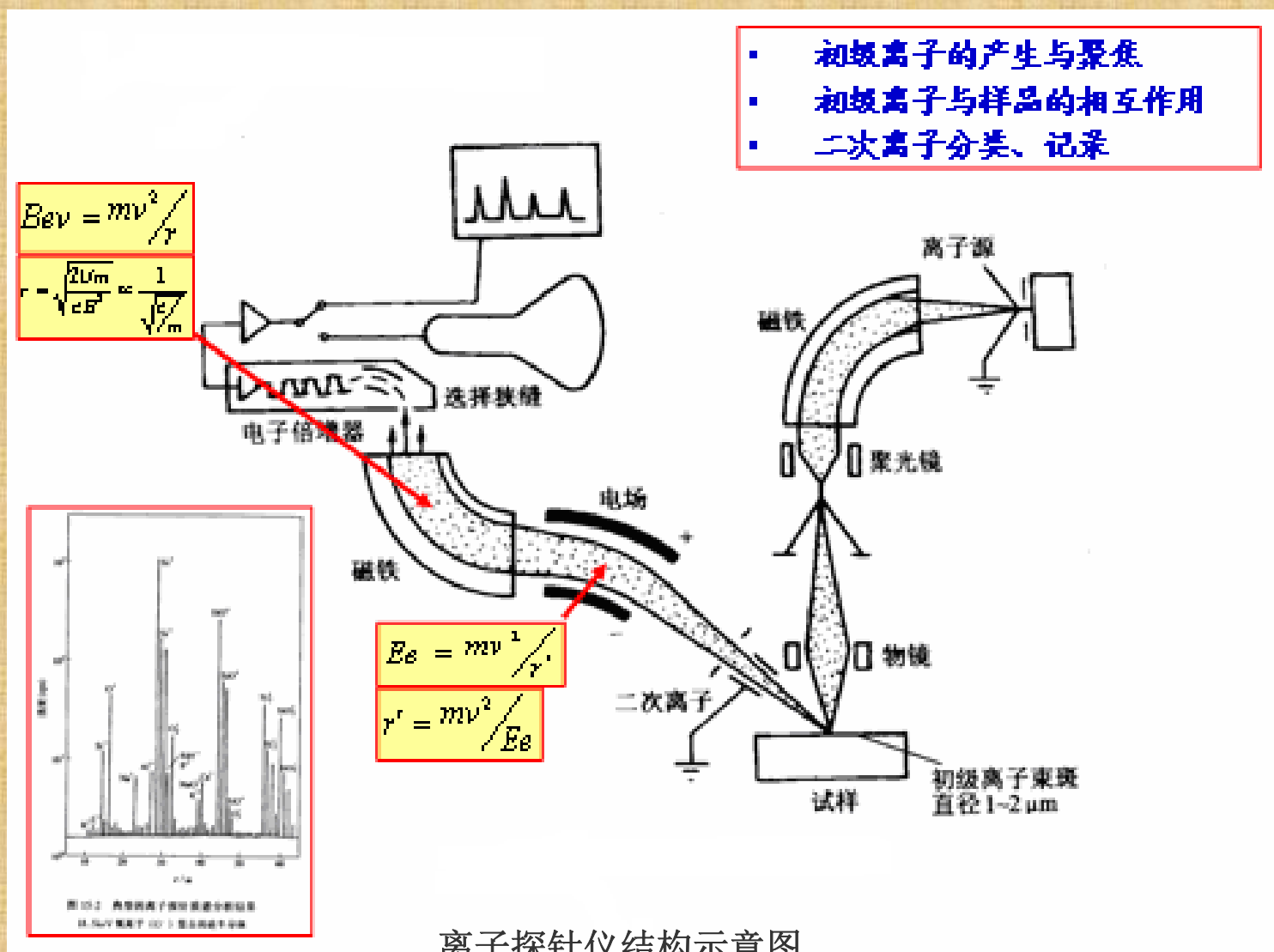
【教学难点】

- 1.俄歇电子能谱的基本原理和能谱分析
- 2.高分辨透射电镜的成像原理

一. 离子探针显微分析

离子探针是一种微区成分分析仪器。利用电子光学方法把惰性气体等初级离子加速并聚焦成细小的高能离子束轰击样品表面，使之激发和溅射二次离子，经过加速并进行质谱分析。不同元素的离子具有不同的荷质比 e/m ，据此可描出离子探针的质谱曲线，因此，离子探针可进行微区成分分析。分析区域可降低到1-2 μm 直径和<5nm的深度，大大改善表面成分分析的功能。

(一)仪器结构与分析原理



离子探针仪结构示意图

◆ 高能离子束与固体样品的交互作用

- 反射离子：一部分入射离子在样品表面发生弹性碰撞后被反向弹回。
- 二次离子：入射离子与样品原子碰撞时，可以将样品中的原子击出，被击出的原子可以是离子状态，也可以是中性原子状态，甚至是分子离子（被击出部分是化合物）。被入射离子激发产生的这些离子，统称为二次离子。
- X光子或俄歇电子：入射离子还通过非弹性碰撞而激发出原子中的电子，使受激原子发射X光子或俄歇电子。
- 离子注入：一部分入射离子经过多次非弹性碰撞，逐渐消耗能量直到停止运动，存留在样品中，称为离子注入。

◆ 二次离子分类、记录：二次离子采用静电分析器和偏转磁场组成的双聚焦系统对离子分类、记录。

◆圆筒形电容器式静电分析器的作用：由径向电场产生的向心力，使能量比较分散的离子聚焦。电场产生的向心力：

$$Ee = mv^2 / r'$$

离子轨迹半径：

$$r' = mv^2 / Ee$$

◆扇形磁铁（具有均匀磁场）的作用：把离子按荷质比（ e/m ）进行分类。在加速电压为 U 下，离子的动能：

$$eU = \frac{1}{2}mv^2$$

由磁场产生的偏转及磁场内离子轨迹半径：

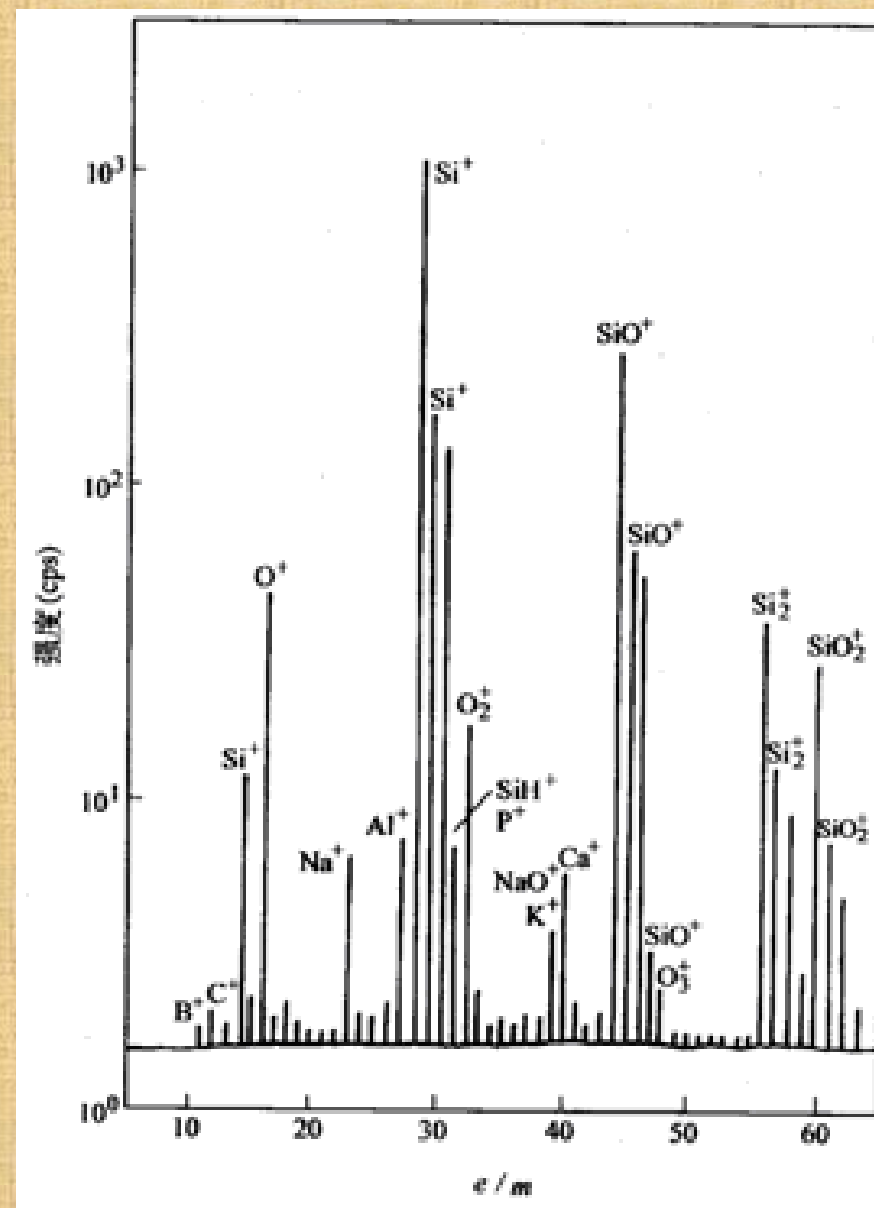
$$Bev = mv^2 / r$$

$$r = \sqrt{\frac{2Um}{eB^2}} \propto \frac{1}{\sqrt{e/m}}$$

(二)离子探针质谱分析结果

◆底片记录：离子数量被显示为谱线的感光黑度。

◆电子倍增器计数：谱线强度（cps）表明元素或同位素的相对含量。



典型离子探针质谱分析结果 539
18.5keV氧离子（O⁻）轰击的硅半导体

(三)离子探针质谱分析特点及应用

◆分析特点：数据量大，分析过程比较复杂；探测灵敏度高。

◆应用：

●剖面分析：利用初级离子轰击溅射剥层，可获得元素浓度随深度的变化

●元素面分布分析：与电子探针类似，可以分析金属及合金中微量元素的分布状态。

●材料微区氢分析

二. 俄歇电子能谱分析

(一)分析原理

1. 电子与样品作用后激发出的俄歇电子特点:

- ◆ 俄歇电子具有特征能量, 适宜作成分分析;
- ◆ 俄歇电子的激发体积很小, 其空间分辨率和电子束斑直径大致相当, 适宜作微区化学成分分析;
- ◆ 俄歇电子的平均自由程很短, 一般在 $0.1\sim 2\text{nm}$ 范围, 只能浅表层(约几个原子层厚度)内的俄歇电子才能逸出样品表面被探测器接收。适宜作表面化学成分分析;
- ♪ 俄歇电子能谱法是用具有一定能量的电子束(或X射线)激发样品俄歇效应, 通过检测俄歇电子的能量和强度, 从而获得有关材料表面化学成分和结构的信息的方法。

2. 俄歇跃迁及其几率:

◆ 俄歇电子产生的过程:

A壳层电子电离，B壳层电子向A壳层空位跃迁，导致C壳层电子发射，即俄歇电子。考虑到A电子的电离引起原子库仑电场的改组，使C壳层能级由 $E_C(Z)$ 变成 $E_C(Z+\Delta)$ ，其特征能量为:

$$E_{ABC}(Z) = E_A(Z) - E_B(Z) - E_C(Z+\Delta) - E_W$$

E_W — 样品材料逸出功

Δ — 修正值

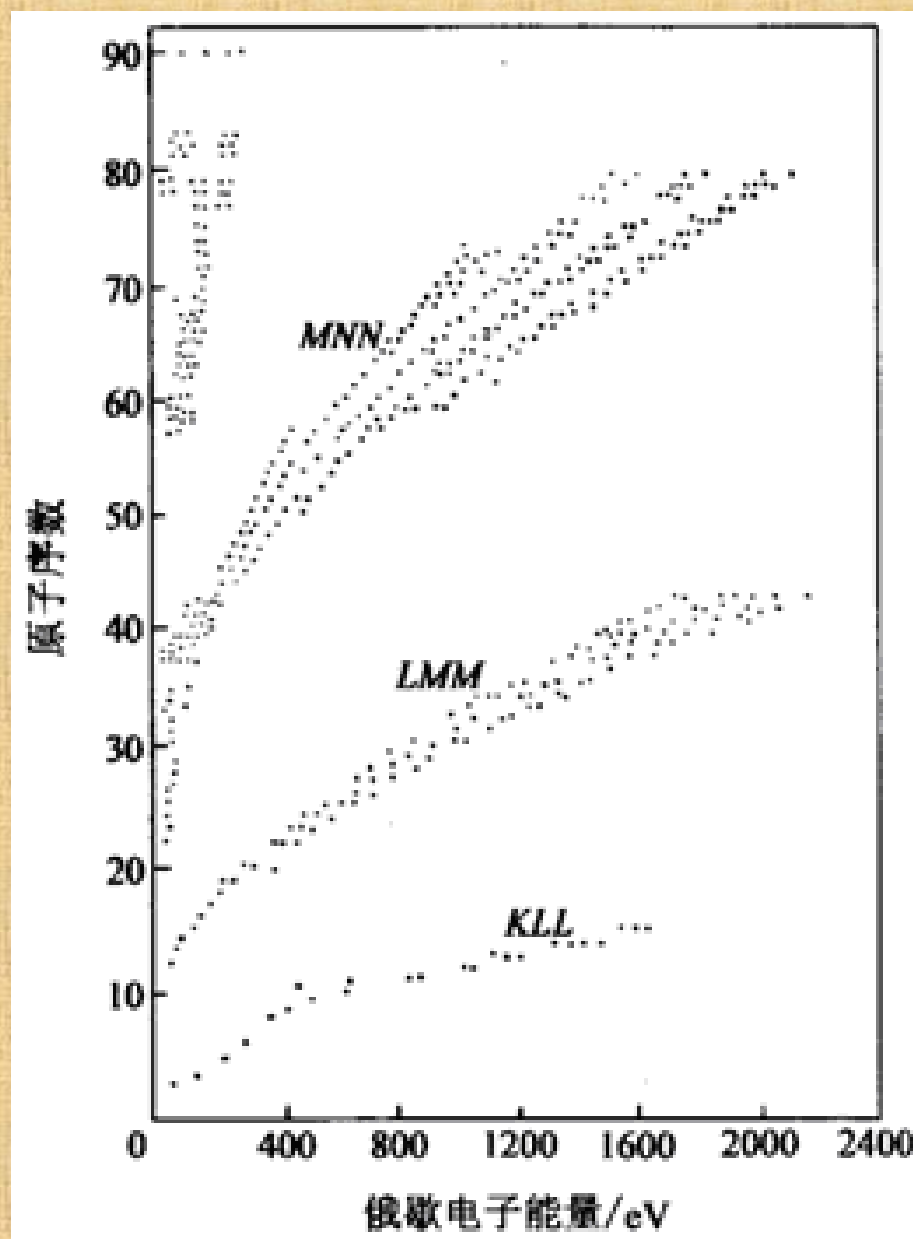
◆ 例如：原子发射一个 KL_2L_2 俄歇电子，其能量为

$$E_{KL_2L_2} = E_K - E_{L_2} - E_{L_2} - E_W$$

引起俄歇电子发射的电子跃迁多种多样，有K系、L系、M系等。

俄歇电子与特征X射线是两个相互关联和竞争的发射过程，其相对发射几率，即荧光产额 ω_K 和俄歇电子产额 α_K 满足（K系为例）

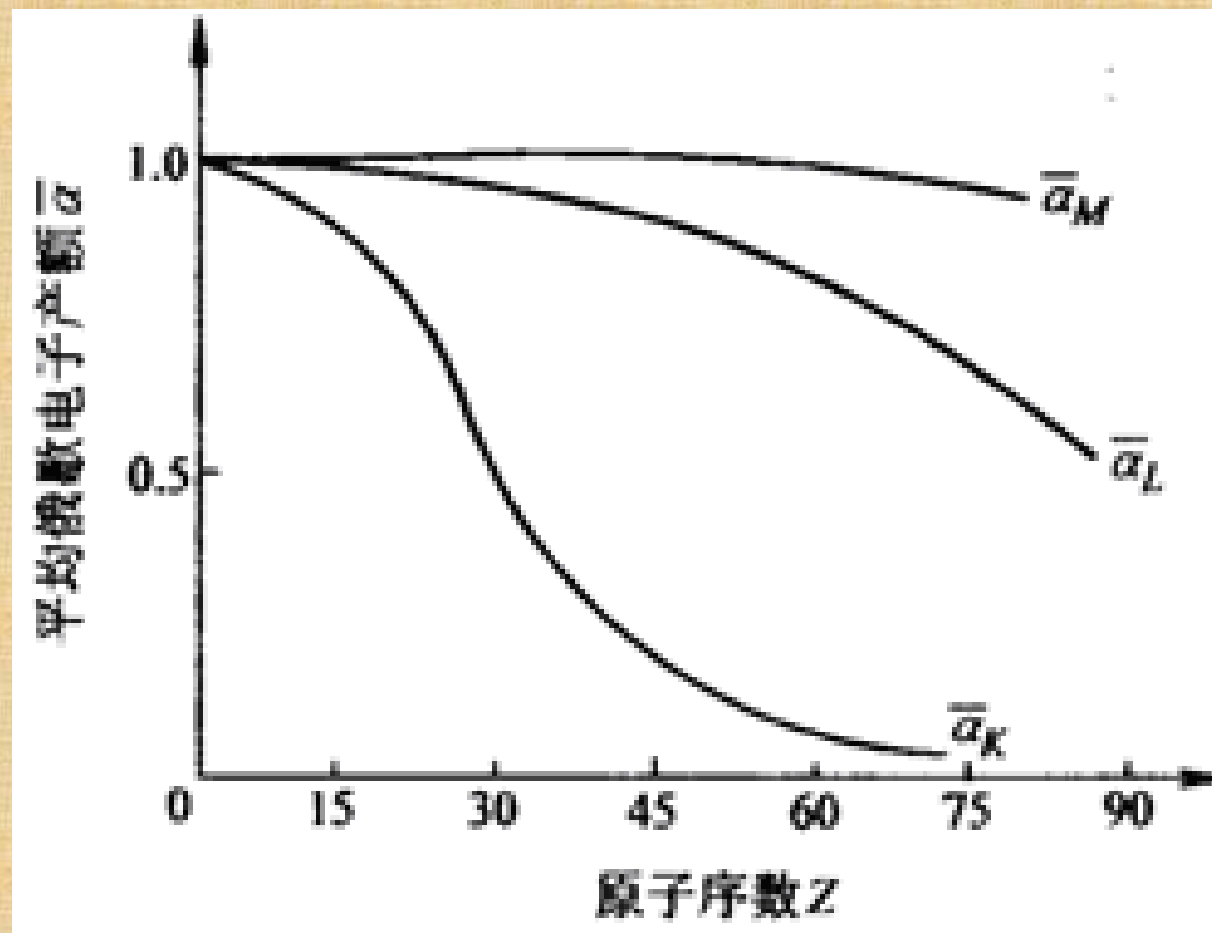
$$\omega_k + \bar{\alpha}_k = 1$$



各种元素的俄歇电子能量

◆ $Z < 15$ 时，无论 K、L、M 系，俄歇发射占优势，因而对轻元素，用俄歇电子谱分析具有较高灵敏度。

◆ 通常 $Z < 14$ 的元素，采用 KLL 电子； $14 < Z < 42$ 的元素，采用 LMM 电子； $Z \geq 42$ 的元素，采用 MNN，MNO 电子



平均俄歇电子产额随原子序数的变化

(二)俄歇电子的能谱检测

◆俄歇电子的信噪比（S/N）极低，检测相当困难，需要特殊的能量分析器和数据处理方法。

(1) 阻挡场分析器（RFA）

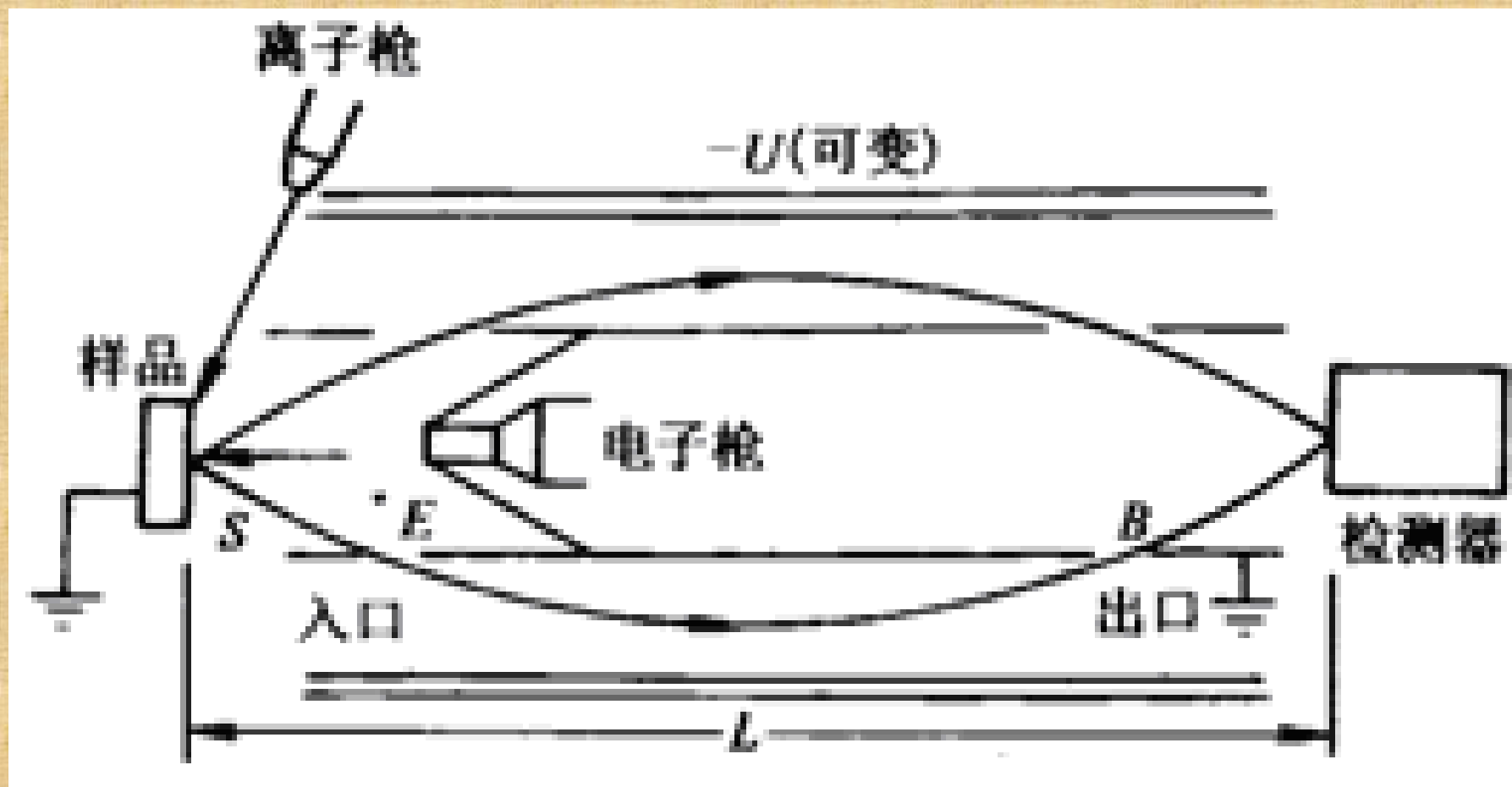
(2) 圆筒反射镜分析器（CMA）

CMA灵敏度较RFA高2-3个数量级。

目前广泛采用来检测Auger电子的是圆筒镜面能量分析器。

◆圆筒反射镜分析器（CMA）俄歇谱仪的构造和工作原理：

其主体是两个同心圆筒；样品和内筒同时接地；在外筒上施一可调负偏压，内筒开有圆环状电子入口和出口。进入两个圆筒夹层中的电子因外筒上的负压而使其方向逐渐偏转，最后经出口进入探测器。



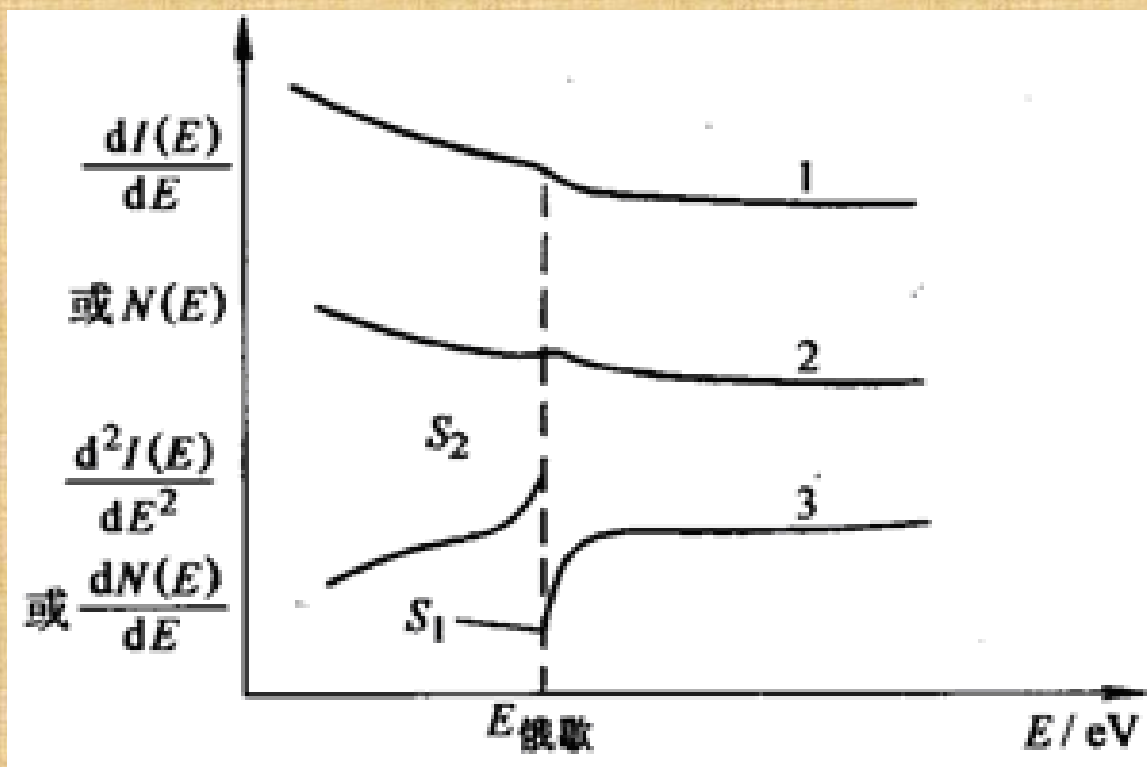
俄歇谱仪所用的圆筒发射镜电子能量分析器

◆若连续改变外筒上的负电压，就可以使不同能量的俄歇电子依次检测出来。从而可记录到Auger电子计数NE—能量E (ev) 分布曲线。

◆在园筒镜面能量分析器中还带有一个离子溅射装置，用来进行表面清理和剥层。

◆谱线分析：

Auger电子的峰值的能量范围50—1500 ev间，它和SE，BE等存在范围不重叠。



接收极信号强度的三种显示方式

(三)应用

◆金属和合金的晶介脆断

◆压力加工和热处理后的表面偏析

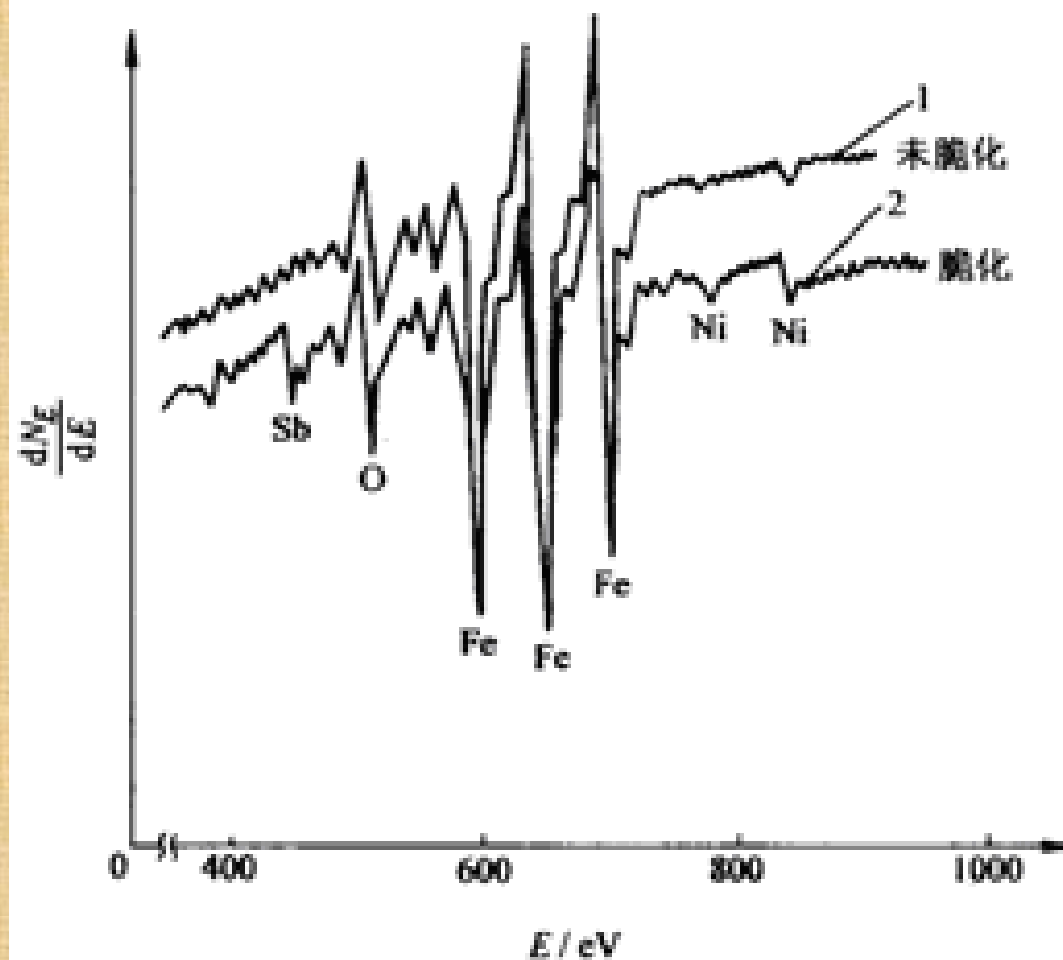


图 15-13 合金钢 ($w_C=0.39\%$ 、 $w_{Ni}=3.5\%$ 、 $w_{Cr}=1.6\%$ 、 $w_{Mn}=0.06\%$) 的俄歇电子能谱曲线，注意正常态和回火脆性状态下 Sb 和 Ni 的双重峰变化

548

什么是电子能谱分析法？

§ 电子能谱分析法是采用单色光源（如X射线、紫外光）或电子束去照射样品，使样品中电子受到激发而发射出来，然后测量这些电子的产额（强度）对其能量的分布，从中获得有关信息的一类分析方法。

三.X射线光电电子能谱（XPS）

◆X射线光电电子能谱法（XPS），因最初以化学领域应用为主要目标，故又称为化学分析用电子能谱法（ESCA）。

（一）基本原理

X射线与物质相互作用时，物质吸收了X射线的能量并使原子中内层电子脱离原子成为自由电子，即X光电子。

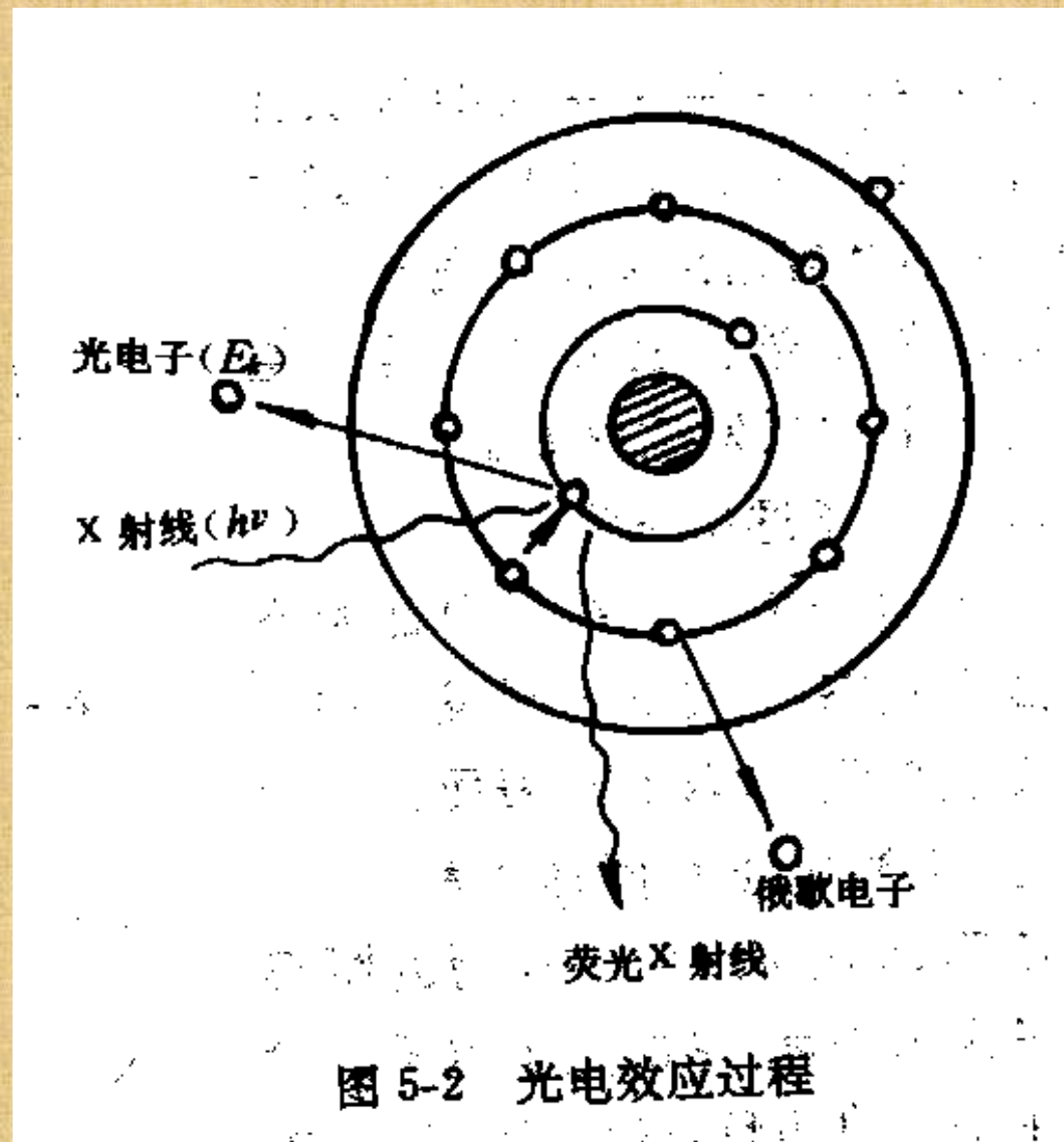
对于气体分子，X射线能量 $h\nu$ 用于三部分：

一部分用于克服电子的结合能 E_b ，使其激发为自由的光电子；

一部分转移至光电子使其具有一定的动能 E_k ；

一部分成为原子的反冲能 E_r 。

则 $h\nu = E_b + E_k + E_r$



§ 对于固体样品，X射线能量用于：

- | 内层电子跃迁到费米能级，即克服该电子的结合能 E_b ；
- | 电子由费米能级进入真空成为静止电子，即克服功函数 ϕ ；
- | 自由电子的动能 E_k 。

$$\text{则 } h\nu = E_b + E_k + \phi$$

- § 当样品置于仪器中的样品架上时，样品与仪器样品架材料之间将产生接触电势，这是由于二者的功函数不同所致，若 $\phi > \phi'$ ，则： $\Delta V = \phi - \phi'$
- § 此电势将加速电子的运动，使自由电子的动能从 E_k 增加到 E_k'

$$E_k + \phi = E_k' + \phi'$$

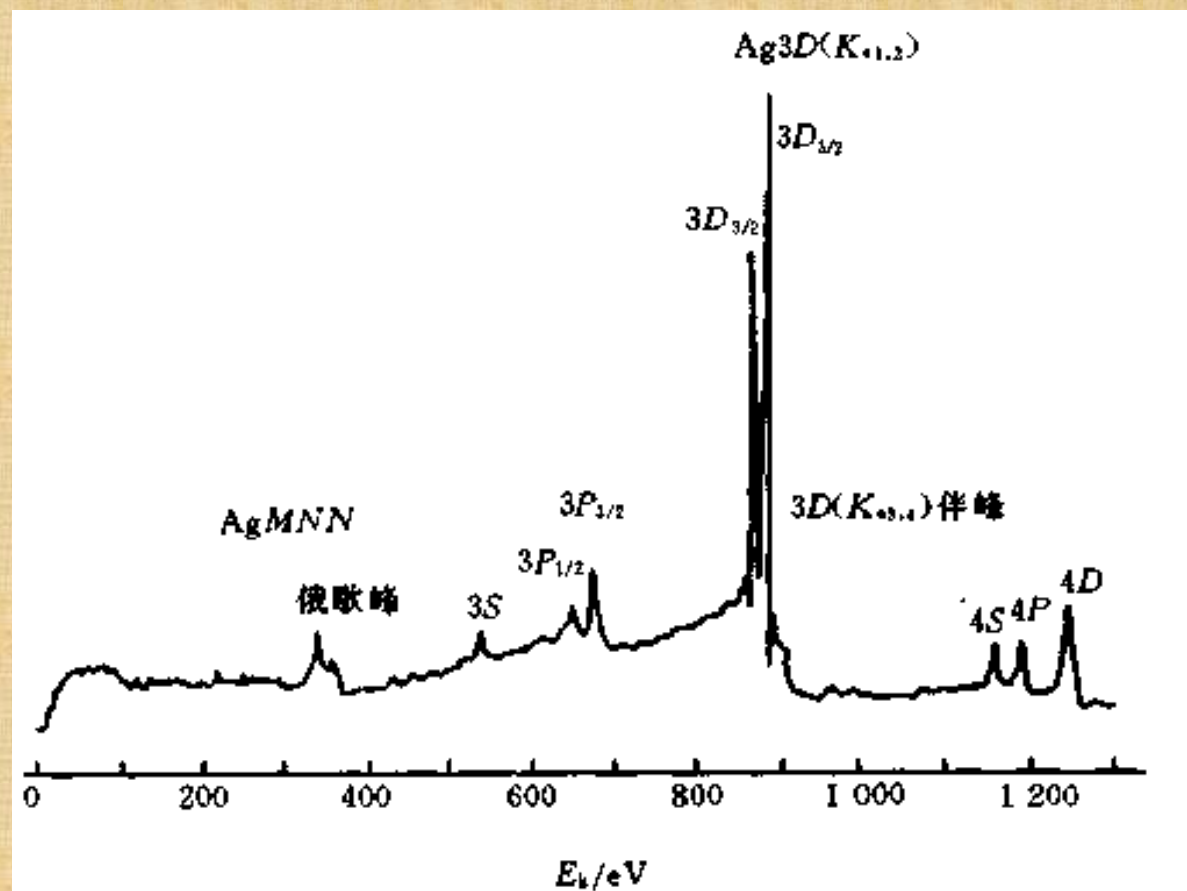
$$h\nu = E_b + E_k' + \phi'$$

$$E_b = h\nu - E_k' - \phi'$$

式中 ϕ' 是仪器的功函数，是一定值，约为4eV， $h\nu$ 为实验时选用的X射线能量为已知，通过精确测量光电子的动能 E_k' ，即能计算出 E_b 。

- § 各种原子、分子轨道的电子结合能是一定的，据此可鉴别各种原子和分子，即可进行定性分析。
- § 光电子能谱的谱线常以被激发电子所在能级来表示，如K层激发出来的电子称为1s光电子，L层激发出来的光电子分别记为2s,2p_{1/2},2p_{3/2}电子等等。表列出了光电子能谱中常用的标准谱线。
- § X射线光电子能谱的有效探测深度，对于金属和金属氧化物是0.5~2.5nm,对有机物和聚合物材料一般是4~10nm。

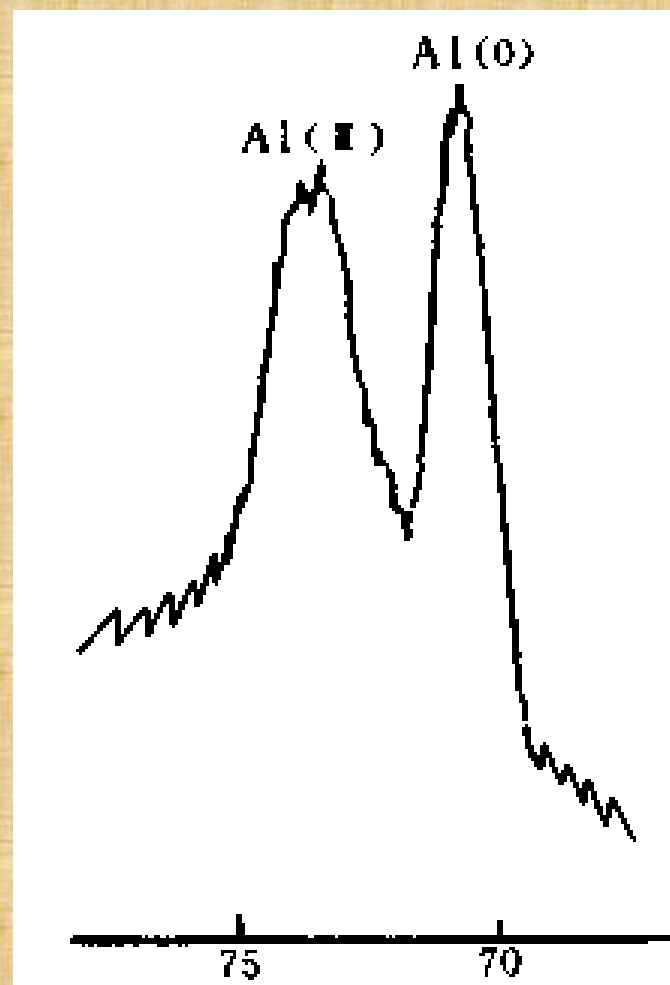
§ 能谱中表征样品芯层电子结合能的一系列光电子谱峰称为**元素的特征峰**。



Ag的光电子能谱图 (MgKα激发)

1. 化学位移

- § 因原子所处化学环境不同，使原子芯层电子结合能发生变化，则X射线光电子谱谱峰位置发生移动，称之为**谱峰的化学位移**。
- § 右图所示为带有氧化物钝化层的Al的2p光电子能谱图。
- § 由图可知，**原子价态的变化导致Al的2p峰位移**。



Al的2p电子能谱的化学位移

物理位移

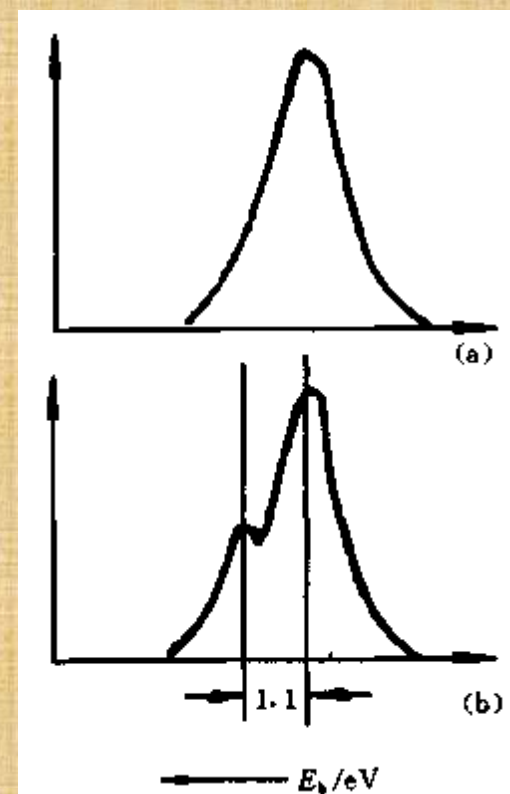
- § 由于固体的热效应与表面荷电效应等物理因素引起电子结合能改变，从而导致光电子谱峰位移，此称之为物理位移。
- § 在应用X射线光电子谱进行化学分析时，应尽量避免或消除物理位移。

2.伴峰与谱峰分裂

- § 能谱中出现的非光电子峰称为伴峰。
- § 如光电子(从产生处向表面)输运过程中因非弹性散射(损失能量)而产生的能量损失峰, X射线源(如Mg靶的 $K_{\alpha 1}$ 与 $K_{\alpha 2}$ 双线)的强伴线(Mg靶的 $K_{\alpha 3}$ 与 $K_{\alpha 4}$ 等)产生的伴峰, 俄歇电子峰等。

谱峰分裂

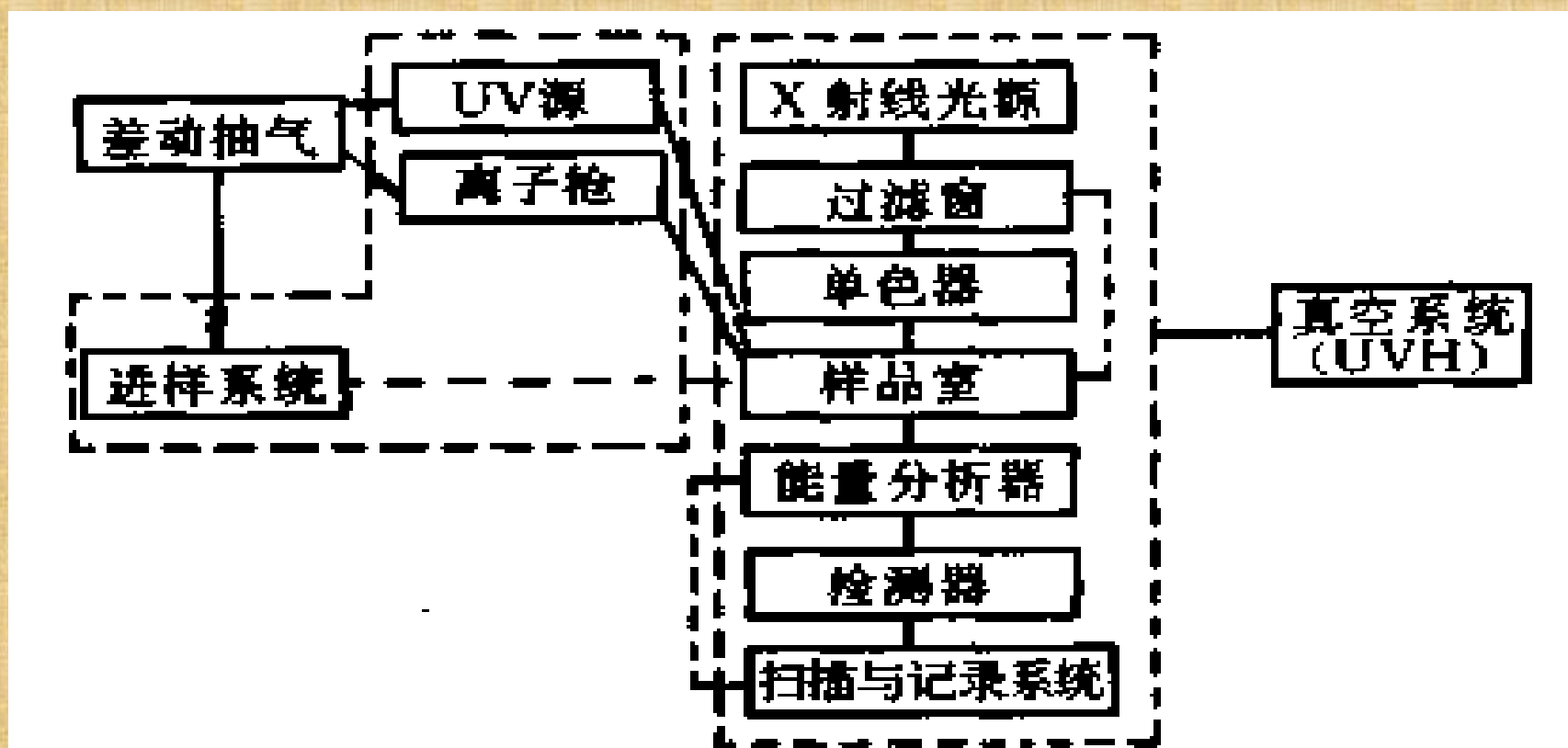
- § 能谱峰分裂有多重态分裂与自旋-轨道分裂等。
- § 如果原子、分子或离子价(壳)层有未成对电子存在，则内层芯能级电离后会发生能级分裂从而导致光电子谱峰分裂，称之为**多重分裂**。
- § 右图所示为 O_2 分子X射线光电子谱多重分裂。电离前 O_2 分子价壳层有两个未成对电子，内层能级($\text{O}1s$)电离后谱峰发生分裂(即多重分裂)，分裂间隔为 1.1eV 。



氧分子 $\text{O}1s$ 多重分裂
 (a)氧原子 $\text{O}1s$ 峰
 (b)氧分子中 $\text{O}1s$ 峰分裂

(二) X射线光电电子能谱仪

§ 主要组成部分：**X光源**(激发源)，**样品室**，**电子能量分析器**和**信息放大、记录(显示)系统**等组成。

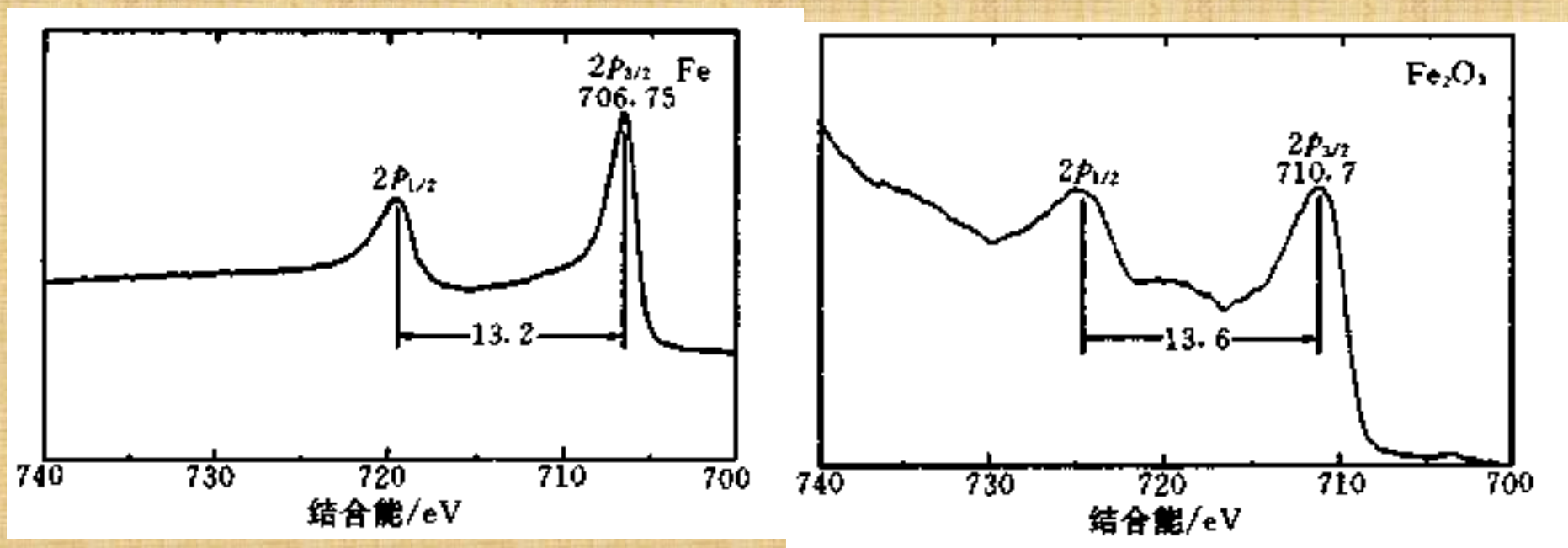


(X射线)光电电子能谱仪方框图

(三) X射线光电子能谱分析与应用

1.元素(及其化学状态)定性分析

- § 方法：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(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)。
- § 常用Perkin-Elmer公司的X射线光电子谱手册
- § 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；然后再对所选择的峰峰进行窄扫描，以确定化学状态。



X射线光电子标准谱图示例

注意

- § 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 、水分和尘埃等沾污，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)。
- § 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。

2.定量分析

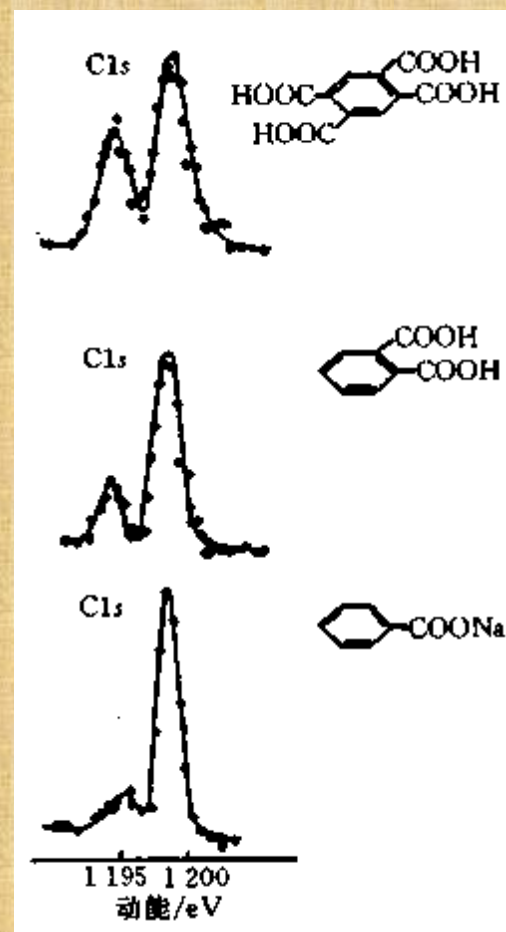
- § 方法：理论模型法、灵敏度因子法、标样法等。
- § 应用最广的是元素(原子)灵敏度因子法。定量结果的准确性比俄歇能谱相对灵敏度因子法定量好，一般误差可以不超过20%。
- § 由于在一定条件下谱峰强度与其含量成正比，因而可以采用标样法(与标准样品谱峰相比较的方法)进行定量分析，精确度可达1%~2%。但由于标样制备困难费时，且应用具有一定的局限性，故标样法尚未得到广泛采用。

3.化学结构分析

§ 通过谱峰化学位移的分析不仅可以确定元素原子存在于何种化合物中，还可以研究样品的化学结构。

§ 从图中可以看到，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。



1, 2, 4, 5-苯四甲酸; 1, 2-苯二甲酸和苯甲酸钠的C1s光电子谱图

在固体研究方面的应用

- § 对于固体样品，X射线光电子平均自由程只有0.5~2.5nm(对于金属及其氧化物)或4~10nm(对于有机物和聚合材料)，因而X射线光电子能谱法是一种表面分析方法。
- § 以表面元素定性分析、定量分析、表面化学结构分析等基本应用为基础，可以广泛应用于表面科学与工程领域的分析、研究工作，如表面氧化(硅片氧化层厚度的测定等)、表面涂层、表面催化机理等的研究，表面能带结构分析(半导体能带结构测定等)以及高聚物的摩擦带电现象分析等。

◆ X射线光电子能谱法的特点

- § 是一种无损分析方法(样品不被X射线分解);
- § 是一种超微量分析技术(分析时所需样品量少);
- § 是一种痕量分析方法(绝对灵敏度高)。
- § 但X射线光电子能谱分析相对灵敏度不高，只能检测出样品中含量在0.1%以上的组分。X射线光电子谱仪价格昂贵，不便于普及。

四. 高分辨透射电子显微术

高分辨透射电子显微术 (High-Resolution Transmission Electron Microscopy) 是材料原子级别显微组织结构的相位衬度显微术。它能使大多数晶体材料中的原子串成像。这些像通常用晶体的投影势来解释，但必须将实验像和计算机模拟像的衬度和像点排布规律进行详细的比较。



Si单质晶体[001]方向的高分辨像

(一)高分辨透射电镜的结构特征

HRTEM和TEM的基本结构相同，主要区别在于

:

- ◆HRTEM配备了高分辨物镜极靴和光阑组合，减小了样品台的倾转角，从而可获得较小的物镜球差系数，得到更高的分辨率。
- ◆HRTEM在图像的观察与记录设备方面常常配备TV图像增强器或慢扫描CCD相机，将荧光屏上的图像在监视器上进一步放大，便于图像观察和电镜调节。

(二)高分辨电子显微像的原理

1. 样品透射函数

透射电镜的作用是将样品上的每一点转换成最终图像上的一个扩展区域。样品每一点的人状况都不相同，可以用样品透射函数 $q(x,y)$ 来描述样品，而将最终图像上对应着样品上 (x,y) 点的扩展区域描述成 $g(x,y)$ 。

假设样品上相邻的A、B两点在图像上分别产生部分重叠的图像 g_A 和 g_B ，则可将图像上每一点同样品上很多对图像有贡献的点联系起来：

$$g(x, y) = q(x, y) * h[(x, y) - (x', y')]$$

式中， $*$ 表示卷积； $h(x,y)$ 是点扩展函数，也叫脉冲响应函数，只适用于样品中临近电镜光轴的小平面中的小片层。

571

可用一个总的模型来描述试样厚度为 t 时样品的透射函数 $q(\mathbf{x}, y)$: $q(x, y) = A(x, y) \exp[i\phi_t(x, y)]$

式中, $A(\mathbf{x}, y)$ 是振幅; $\Phi_t(\mathbf{x}, y)$ 是相位, 依赖于样品厚度 t
考虑到样品对电子波的吸收效应, 则可在样品透射函数 $q(\mathbf{x}, y)$ 的表达式里增加吸收函数 $\mu(\mathbf{x}, y)$ 项, 即:

$$q(x, y) = \exp[i\sigma V_t(x, y) + \mu(x, y)] \quad \text{相位体近似}$$

如果样品非常薄, 以至于 $V_t(\mathbf{x}, y) \ll 1$, 则这一模型可进一步简化。将指数函数展开, 忽略 $\mu(\mathbf{x}, y)$ 和高阶项, 则:

$$q(x, y) = 1 + i\sigma V_t(x, y) \quad \text{弱相位体近似}$$

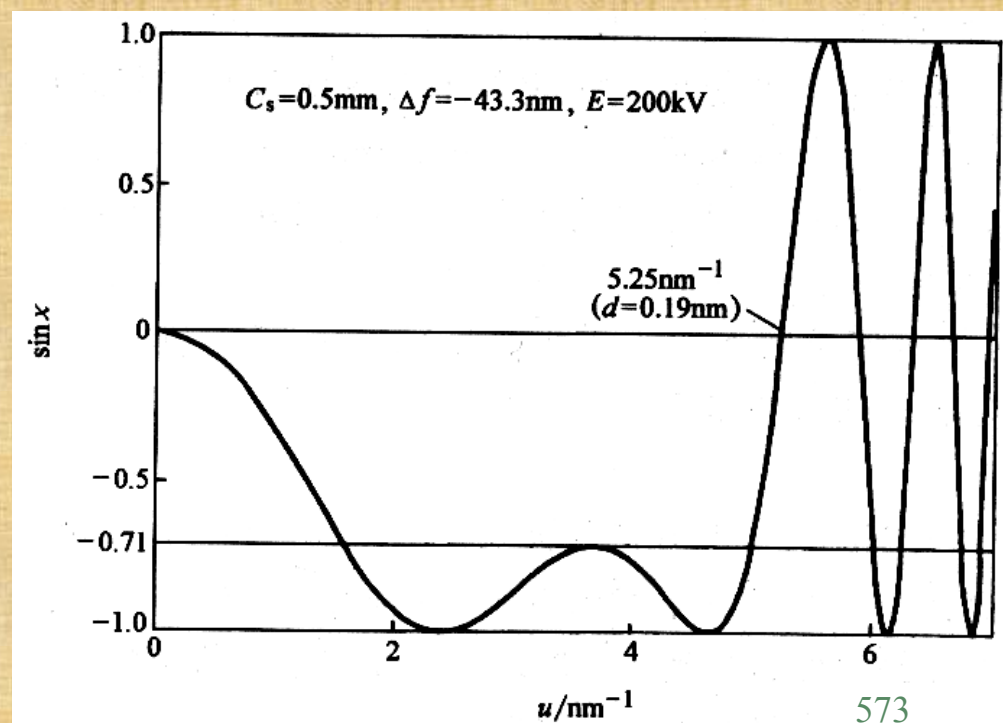
$V_t(\mathbf{x}, y)$: 晶体结构沿 z 方向的二维投影势

2. 衬度传递函数

综合考虑物镜光阑、离焦效应、球差效应以及色差效应的影响，物镜衬度传递函数可以表示为：

$$A(u) = R(u) \exp[i\chi(u)] B(u) C(u)$$

$$\chi(u) = \pi \Delta f \lambda u^2 + \frac{1}{2} \pi C_s \lambda^3 u^4$$

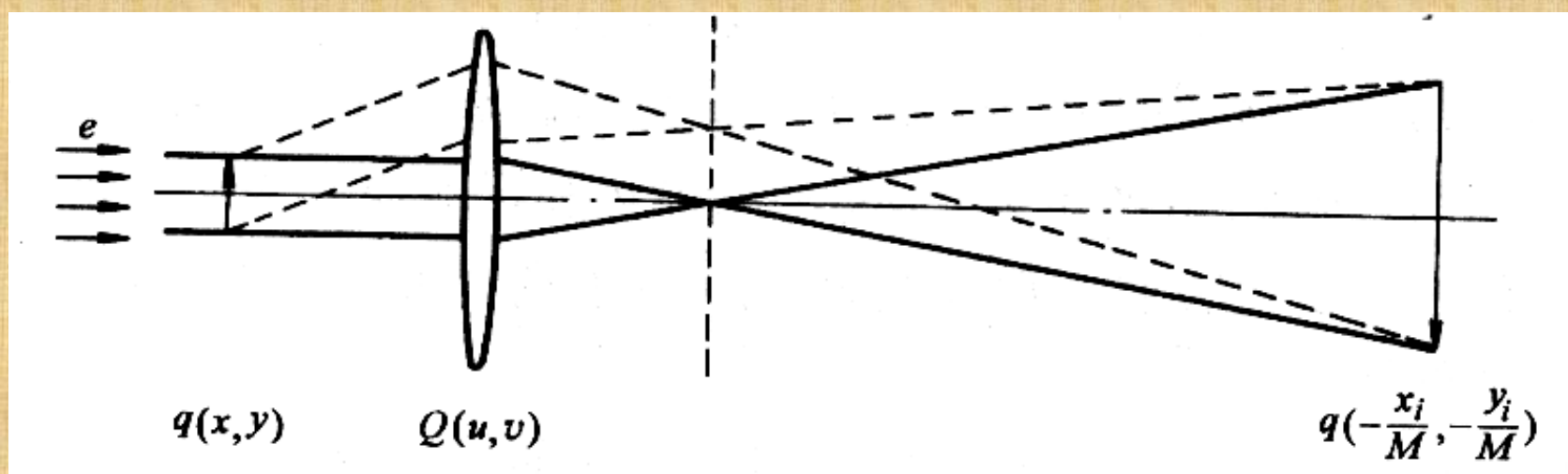


3. 相位衬度

$$Q(u, v) = F[q(x, y)]A(u, v) \quad Q(u, v) = [\delta(u, v) + i\sigma V_t(u, v)]A(u, v)$$

$$I(x, y) = 1 - 2\sigma V_t(x, y) * F[\sin \chi(u, v)RBC]$$

$$C(x, y) = I(x, y) - 1 = -2\sigma V_t(x, y) * F[\sin \chi(u, v)]$$

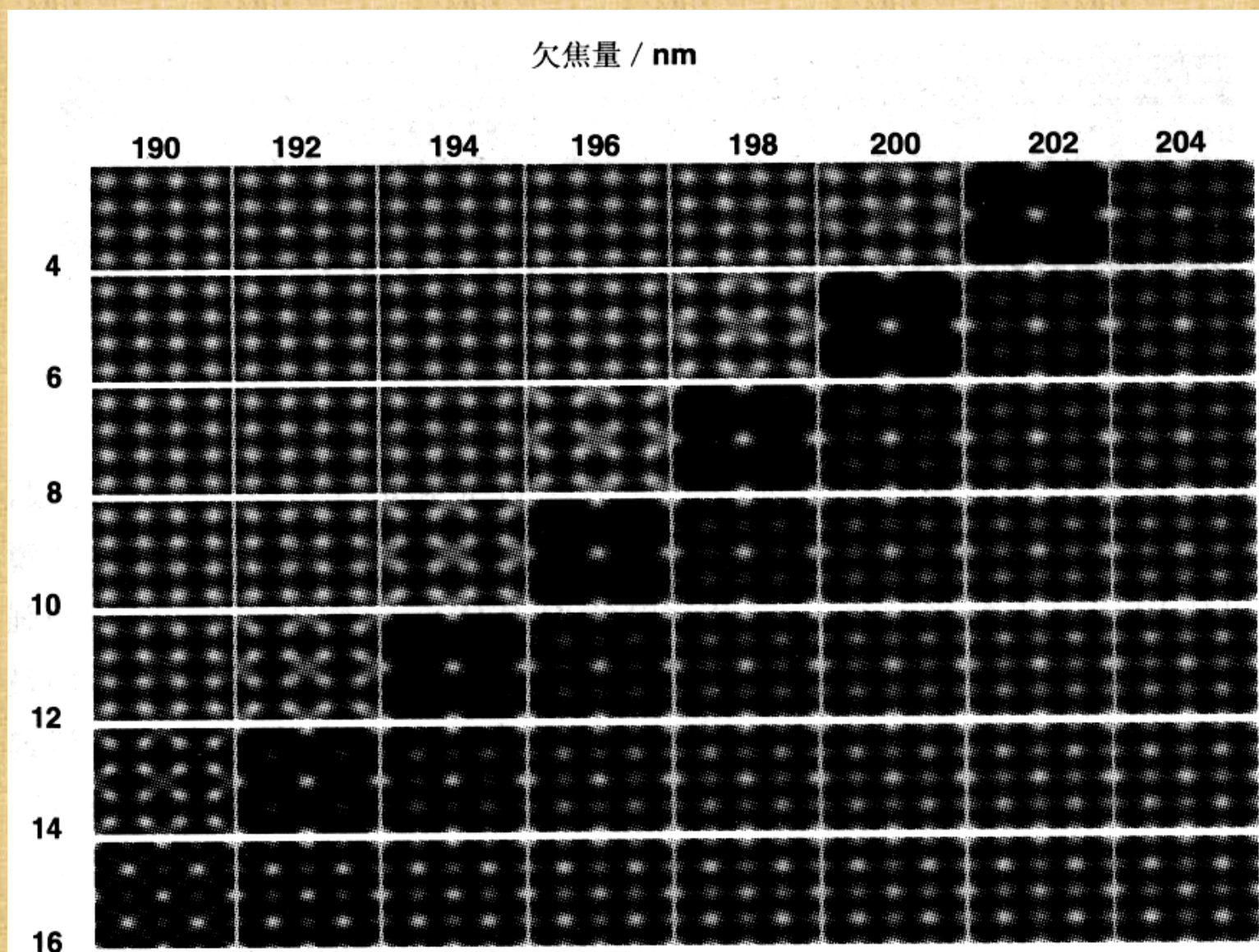


高分辨电镜成像过程示意图

4. 离焦量、样品厚度对像衬度的影响

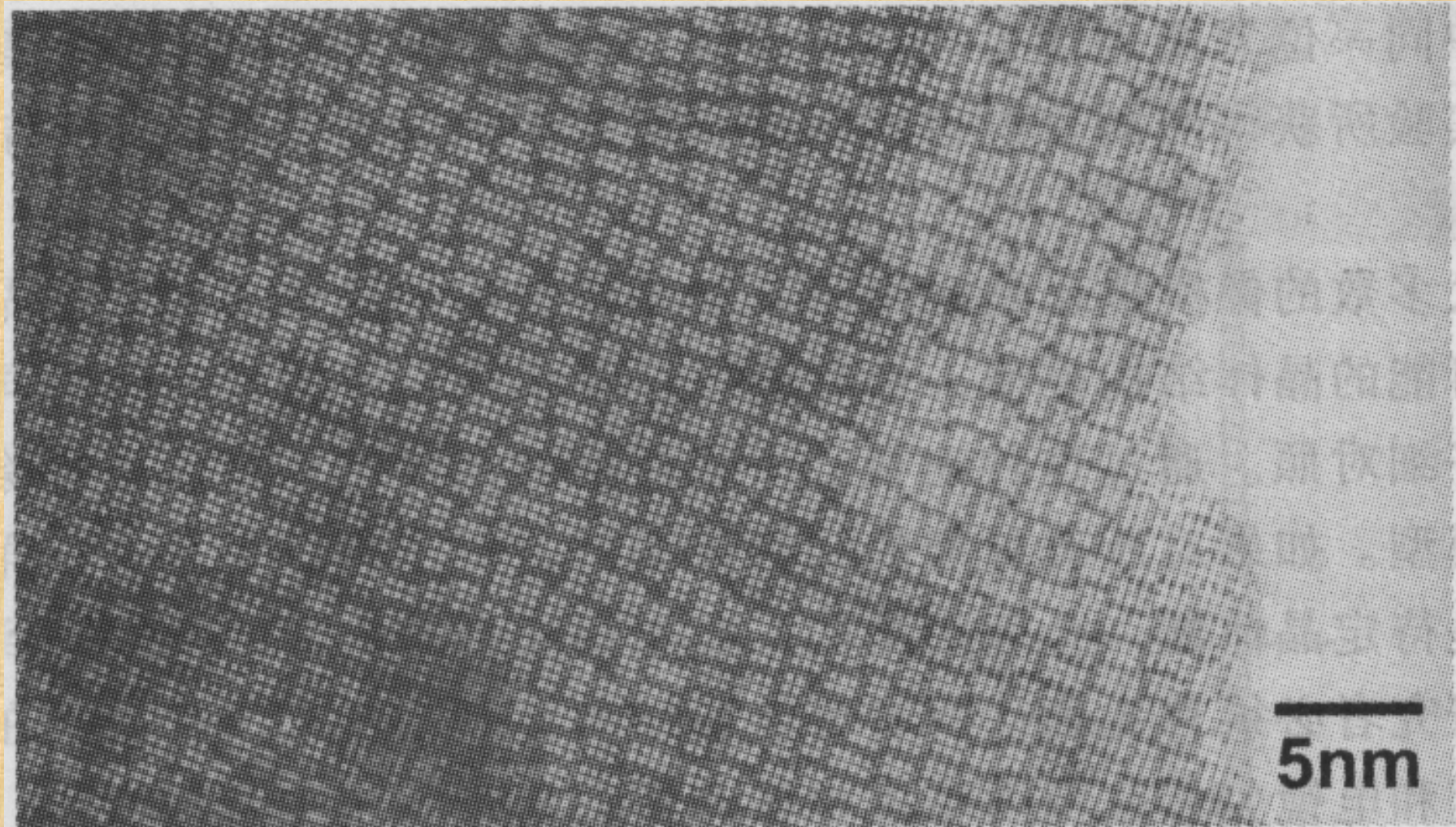
◆实际上，高分辨像的获得往往适用了足够大的物镜光阑，是的透射束和至少一个衍射束参加成像。透射束的作用时提供一个电子波波前的参考相位。

◆高分辨像实际上是所有参加成像的衍射束与透射束之间因相位差而形成的干涉图像。因此，离焦量和试样厚度非直观地影响高分辨像地衬度。高分辨像照片中黑色背底上地白点可能随离焦量和试样厚度的改变而变成白色背底上的黑点，即出现图像衬度反转，同时，像点的分布规律也会发生改变。



在不同欠焦量和厚度下 $\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_{2-x}$ 相的一些典型模拟高分辨像

576



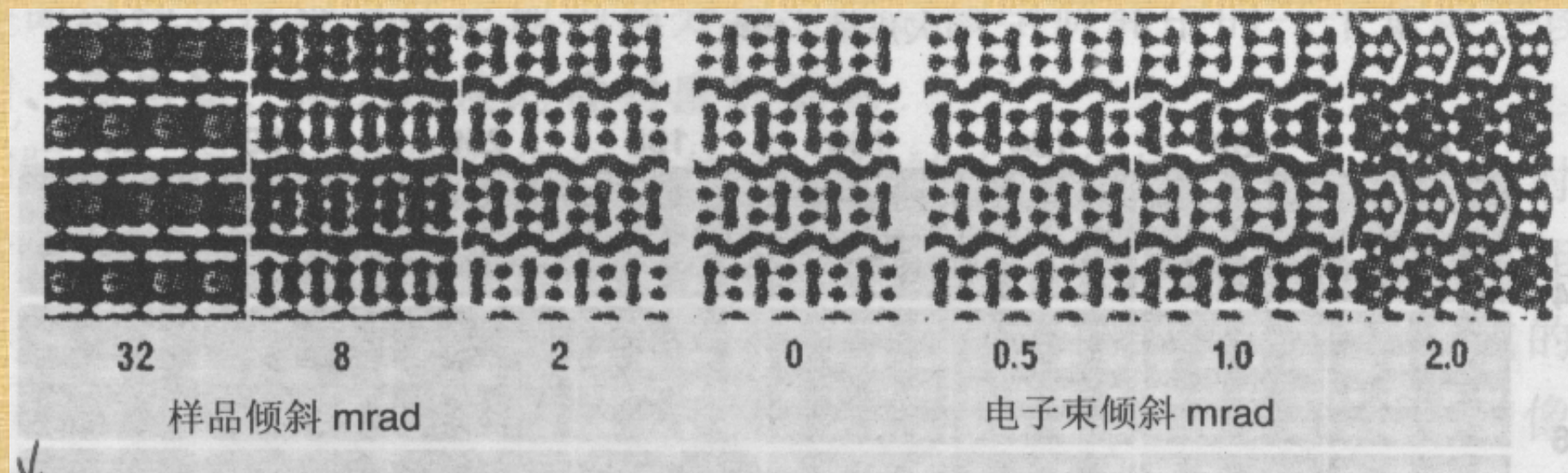
Nb_2O_5 单晶在同一欠焦量下不同试样厚度区域的高分辨像

5. 电子束倾斜、样品倾斜对相衬度的影响

◆电子束倾斜和样品倾斜均对高分辨像衬度有影响，两者的作用是相当的。

◆从前述的衬度传递理论可知，电子束轻微倾斜的主要影响是在衍射束中导入了不对称的相位移动。轻微的电子束倾斜在常规的高分辨电子显微术的分析过程中是检测不到的。

◆实际电镜操作过程中，可利用样品边缘的非晶层（或非晶支持膜）来对中电子束。如果这一区域的衍射花样非常对称，则电子束倾斜非常小。对那些抗污染的样品来说，其周边没有非晶层，这时得考虑衍射谱得晶体对称性，或者观察样品较厚区域得二级效应来获得足够精确得电子束和样品对中性能。



电子束和样品倾斜对 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 的模拟高分辨像衬度的影响

6. 高分辨像的计算机模拟

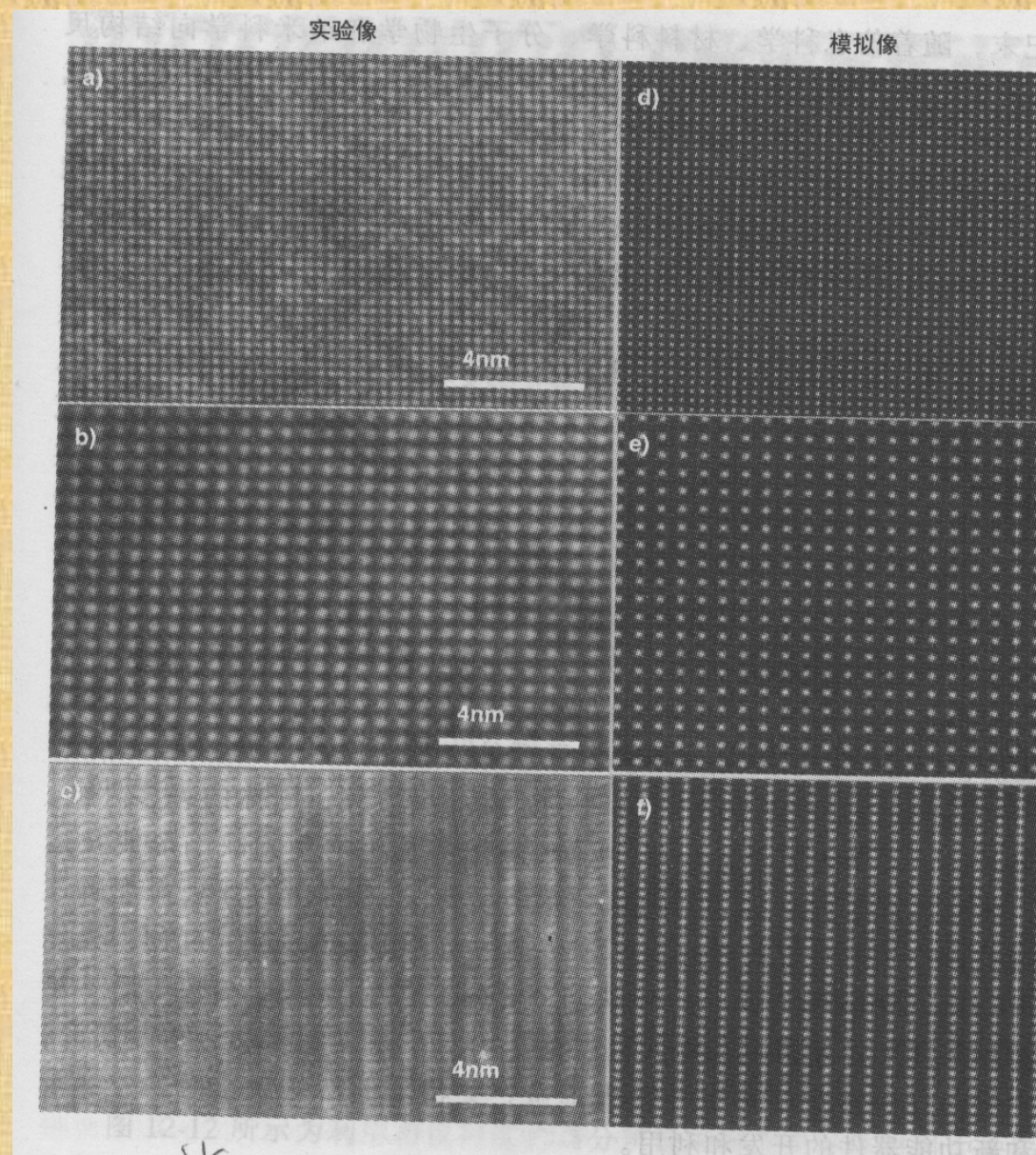
◆高分辨像模拟计算结果表明，实验像中的衬度往往比模拟像中的衬度小得多。导致这一差距的主要因素有入射电子与样品的弹性和非弹性相互作用机制、对衍射束强度和物镜聚焦作用的模拟计算以及图像记录系统的点扩展函数。这些因素的综合作用造成了高分辨模拟像与实验像之间的区别，也就是说往往不能直接解释实验所获得高分辨像。因此，高分辨像的计算机模拟技术显得非常重要。

◆高分辨像的计算机模拟技术应用很广。首先，像模拟起源于试图解释复杂氧化物的实验高分辨像，即为什么有些像中黑点代表了晶胞中重金属原子位置，而有些像中同一位置则表现为白点。因此，高分辨像计算机模拟的首要应用是帮助分析实验所获得的高分辨像，即将实验像中的衬度特征同晶体结构特征联系起来。

其次，通过像模拟，采用计算机图像处理技术中的图像冻结技术来粗略的研究一个特殊的像。这样，我们就可获得一些实验中所不能观察的信息，如样品表面出射电子波的振幅、组成像强度的每一组元的幅度和相位，甚至每一对衍射束的干涉对像强度的贡献等。最后，像模拟也能帮助确认一台已知分辨率的电镜是否能够满足揭示某一晶体的结构特征的要求。

◆高分辨像模拟计算的主要步骤：(1)建立晶体或缺陷的结构模型；(2)入射电子束穿过晶体层传播；(3)电镜光学系统对散射波的传递；(4)模拟像与实验像的定量比较。

◆常用的主要模拟计算软件：(1)Cerius；(2)Desktop Microscopist；(3)EMS；(4) EMS Online；(5)NCEM



c-ZrO₂, Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{2-x}和Y_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-y}相的实验像a)、b)、c)及模拟高分辨像d)、e)、f)